

Christine Buchmaier

**Synthese und Charakterisierung von lumineszierenden Zinksulfid-Polymer
Nanokompositen**

MASTER THESIS

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
der technischen Wissenschaften

erreicht an der
Technischen Universität Graz

Betreuer:

Assoc. Prof. DI Dr. Gregor Trimmel

Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM)

Christian Doppler Labor für Nanokomposit-Solarzellen

Technische Universität Graz

2012

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Für meine Familie

KURZFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lumineszierende, transparente ZnS-Polymer-Nanokomposite, die als Down-Shifting-Schichten für photovoltaische Anwendungen Einsatz finden sollten, mittels einer In-Situ-Methode hergestellt.

Bei dieser In-Situ-Methode wurden Zink-Dithiocarbonate, sogenannte Xanthate, die sich aufgrund ihrer rückstandslosen Zersetzung und ihrer niedrigen Zersetzungstemperatur gut als Nanopartikelprecursor eignen, zusammen mit dem Polymer (Polymethylmethacrylat und Ethylenvinylacetat) in Chloroform gelöst. Aus diesen Lösungen wurden mittels Spin- und Drop-Coating Precursorschichten hergestellt, die bei unterschiedlichen Bedingungen getempert wurden. In diesem Tempersschritt wurden die Zink-Dithiocarbonate direkt in der Polymermatrix zu ZnS zersetzt.

Bei dieser Methode stellt eine homogene Verteilung der Xanthate in der Precursorschicht, die von der Löslichkeit der Xanthate sowie vom Aufbringungsverfahren abhängt, eine wichtige Voraussetzung dar, da sie im folgenden Tempersschritt ausschlaggebend für die Größen- und Formverteilung der gebildeten Nanopartikel ist.

Somit wurden, um eine gute Löslichkeit der Precursorverbindungen in Chloroform zu gewährleisten, Metall-Dithiocarbonate mit einer sperrigen verzweigten Alkylgruppe hergestellt. Die Xanthate wurden zudem mit den Amin-Liganden N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Pyridin modifiziert, da von diesen modifizierten Homologen ein positiver Einfluss auf die ZnS-Partikelbildung erwartet wurde. Des Weiteren wurden auch Mangan-Xanthate für die Dotierung von Zinksulfid mit Mangan hergestellt. Die hergestellten Metall-Dithiocarbonate wurden weitreichend mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, ^1H -, ^{13}C -Kernspinresonanzspektroskopie, Thermogravimetrie, Massenspektrometrie und Kristallstrukturanalyse untersucht.

Die hergestellten ZnS-Polymer-Nanokomposite wurden vor allem hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften mittels UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Unterschiedliche Einflussfaktoren auf die ZnS-Partikelbildung wie der Precursorkonzentration, Schichtdicke, Umsetzungstemperatur und Temperzeit wurden hierbei näher untersucht. Die thermische Zersetzung der Metall-Xanthate in der Polymermatrix wurde mittels FTIR-Spektroskopie und TGA charakterisiert. Die Größen- und Formverteilung der gebildeten Nanopartikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt. Als Vergleich wurden zudem Nanokomposite mittels einer Ex-Situ-Methode durch direktes Mischen von Polymer und Nanopartikeln hergestellt.

ABSTRACT

Within this work transparent luminescent ZnS-polymer nanocomposites, which can be used as down shifting materials for photovoltaic applications, were prepared by using an in-situ formation route.

In this in-situ approach metal dithiocarbonates, also known as xanthates, were used as single source precursors, due to their clean conversion to the corresponding metal sulphide and their low decomposition temperature. Precursor layers were prepared by spin coating and drop coating from chloroform solutions comprising the polymer (polymethylmethacrylate and ethylenevinylacetate) and the precursor compound. In the subsequent annealing step, ZnS nanoparticles were obtained directly in solid polymer matrix by decomposition of the zinc dithiocarbonates.

An important prerequisite for this method is a homogenous distribution of xanthates in the precursor layer, which depends on the solubility of the xanthates and the deposition process. In the following annealing step the homogeneity is crucial for the size and shape distribution of the formed nanoparticles.

Therefore metal dithiocarbonates were synthesized with a bulky branched moiety in order to ensure a good solubility of the precursor compounds. The xanthates were also modified with the amine ligands TMEDA and pyridine, because of these modified homologous a positive impact was expected on the ZnS particles formation. Manganese xanthates were also synthesized for the doping of zinc sulphide with manganese. The resulting metal dithiocarbonates were extensively characterised by fourier transform infrared spectroscopy, ^1H - and ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermal gravimetric analysis, mass spectrometry and crystal structure analysis.

The prepared ZnS-polymer nanocomposites were characterized particularly in regard to their optical properties by UV-VIS and fluorescence spectroscopy. Different factors influencing the formation of ZnS particles as the precursor concentration, thickness, temperature and annealing time were investigated in more detail. The thermal decomposition of metal xanthates in the polymer matrix was characterized using fourier transform infrared spectroscopy and thermal gravimetric analysis. The size, shape and distribution of the in-situ formed nanoparticles were determined by transmission electron microscopy. In order to obtain comparison, nanocomposites were also prepared via an in-situ method by direct mixing of polymer and oleylamine-capped ZnS nanoparticles.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich als erstes bei meinem Betreuer **Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Gregor Trimmel**, für die Bereitstellung des interessanten Themas, und bei meinem Zweitbetreuer **Dipl.-Ing. Dr. Andreas Pein** bedanken. Bedanken möchte ich mich vor allem für die gute Betreuung und die tatkräftige Unterstützung durch die hilfreichen Hinweise, Anregungen und Vorschläge, womit sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit einen wesentlichen Beitrag geleistet haben:

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Roland Fischer und **Ph.D. Ana Torvisco Gomez** für die Durchführung und Auswertung der Kristallstrukturanalysen; **Dipl.-Ing. Wernfried Haas** und **Ing. Claudia Mayrhofer** für die TEM- und EDX-Messungen; **Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Robert Saf** und **Ing. Karin Bartl** für die MS-Analysen; **Amtsärztin Ing. Josefine Hobisch** für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen; **Dipl.-Ing. Dr. Petra Kaschnitz** für die Einführung in die NMR-Spektroskopie.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen des CD Labors für Nanokomposit-Solarzellen für die stetige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	4
ABSTRACT	5
DANKSAGUNG	6
INHALTSVERZEICHNIS	7
EINLEITUNG	9
MOTIVATION	9
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMER-NANOKOMPOSITEN	11
METALL-DITHIOCARBONATE	12
EIGENSCHAFTEN VON NANOMATERIALIEN	15
DOTIERUNG VON ZNS-NANOPARTIKELN MIT MANGAN	16
ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE	17
DIREKTES MISCHEN VON POLYMER UND NANOPARTIKEL	17
IN-SITU-POLYMERISATION	18
AUFGABENSTELLUNG	20
EXPERIMENTELLER TEIL	22
VERWENDETE CHEMIKALIEN UND MATERIALIEN	22
SYNTHESE DER METALL-DITHIOCARBONATE	23
ZINK (II) O-2,2-DIMETHYLPENTAN-3-YL DITHIOCARBONAT (ZNH _{EP})	23
ZNH _{EP} (N,N,N',N'-TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN)(ZNH _{EP} TMEDA)	24
ZNH _{EP} (PYRIDIN)(ZNH _{EP} PPYR)	25
MNH _{EP} (N,N,N',N'-TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN)(MNH _{EP} TMEDA)	26
MNH _{EP} (1,10-PHENANTHROLIN)(MNH _{EP} PHEN)	26
SYNTHESE DER ZNS-NANOPARTIKEL MIT OLEYLAMIN ALS CAPPER (ZNS-OA)	27
HERSTELLUNG DER ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE	28
CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	28
FOURIER-TRANSFORMATIONS-INFRAROT-SPEKTROSKOPIE (FTIR)	28
KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE (NMR)	28
THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA)	29
MASSENSPEKTROMETRIE (MS)	29
KRISTALLSTRUKTURANALYSE	29
FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE	30
UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	31
TRANSMISSIONS-ELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)	31
ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE (EDX)	31
PROFILOMETRIE	32

ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
HERSTELLUNG DER METALL-DITHIOCARBONATE	33
CHARAKTERISIERUNG DER METALL-DITHIOCARBONATE	34
FOURIER-TRANSFORMATIONS-INFRAROT-SPEKTROSKOPIE (FTIR)	34
KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE (NMR)	37
THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSEN (TGA)	38
MASSENSPEKTROMETRIE (MS)	40
KRISTALLSTRUKTURANALYSE	41
CHARAKTERISIERUNG DER ZNS-NANOPARTIKEL (ZNS-OA)	46
HERSTELLUNG DER ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE	50
ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE	51
THERMISCHE ZERSETZUNG DER XANTHATE IN PMMA	51
ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE MIT ZNHEP	55
ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE MIT ZNHEPTMEDA UND ZNHEPPYR	62
ZNS-EVA-NANOKOMPOSITE	64
VERGLEICH DER EX-SITU UND IN-SITU HERGESTELLTEN ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE	72
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	74
ANHANG	79
LITERATURVERZEICHNIS	87
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	95
TABELLENVERZEICHNIS	97

EINLEITUNG

MOTIVATION

Nanomaterialien haben bereits in einer Vielzahl von Technologien, einschließlich der Photovoltaik, Einzug erhalten. Ein wichtiger Forschungsschwerpunkt für Nanomaterialien im Bereich der Photovoltaik ist ihre Verwendung als spektrale Konverter. [1]

Für herkömmliche Silizium-Solarzellen ist es nicht möglich, wie man in *Abbildung 1* sehen kann, das gesamte spektrale Spektrum zu nutzen. Verluste entstehen im UV-Bereich aufgrund der Thermalisierung und im IR-Bereich aufgrund der Transmission von Photonen, die energetisch unter der Bandlückenenergie liegen. Der Bandlückenabstand des Halbleitermaterials legt somit eine fundamentale Obergrenze für die Umwandlungseffizienz von Solarzellen fest, die auch bekannt ist als Shockley-Queisser-Grenze [2] und für eine Bandlücke von 1,1 eV bei etwa 30 % liegt. Derartige Einschränkungen des Wirkungsgrades sind auch bei anderen Solarzellentechniken gegeben. Eine Erhöhung des Wirkungsgrades von Solarzellen ist somit durch Entwicklung neuer Beschichtungen, sogenannten spektralen Konvertern, möglich, die den Anteil des nutzbaren Lichts erhöhen. [3]-[5]

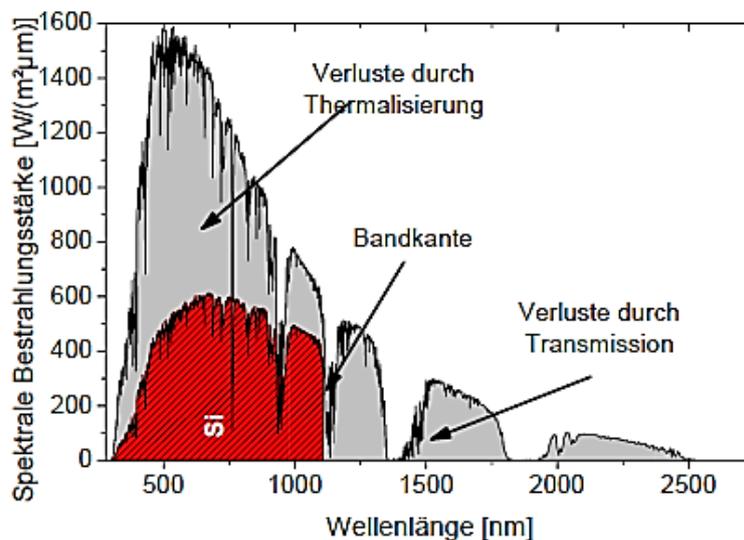


Abbildung 1: Sonnenspektrum AM1,5. Der rot straffierte Bereich kann von herkömmlichen Si-Solarzellen in Strom umgewandelt werden. [4]

Diese spektralen Konverter können an der Oberfläche oder Unterseite der Solarzellenmodule angeordnet sein, wodurch die eigentliche Solarzelle nicht modifiziert werden muss [6]. Bei Beschichtungen für die spektrale Modifizierung unterscheidet man zwischen Up-Konverter, Down-Konverter und Down-Shifter. Down-Konverter und Down-Shifter sind an der Oberfläche der Solarzelle, wie man in *Abbildung 2* sehen kann, angeordnet und sind darauf konzipiert UV-Licht in

längerwelliges Licht umzuwandeln, das die Solarzelle effizienter nutzen kann. Up-Konverter hingegen sind an der Unterseite der Solarzelle angeordnet und wandeln IR-Licht in kürzerwelliges Licht um, wodurch Verluste durch Thermalisierung verringert werden. [1], [5]

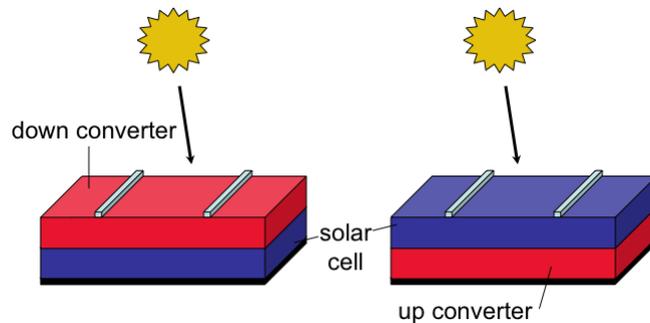


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Solarzelle mit Down-Konverter (links) und einer Solarzelle mit Up-Konverter (rechts) [1]

Im Falle der Down-Konversion wird ein energiereiches (UV) Photon in zwei energieärmere Photonen umgewandelt. Beim Down-Shifting wird dagegen die Wellenlänge des Photons verschoben, und zwar in einen längerwelligeren Bereich, in dem die Solarzelle eine höhere externe Quanteneffizienz (EQE) besitzt. Hingegen wird bei der Up-Konversion aus zwei energieärmeren Photonen (IR) ein energiereicheres Photon generiert, das von der Solarzelle absorbiert werden kann. Diese unterschiedlichen Mechanismen sind in *Abbildung 3* schematisch dargestellt. [1], [5]

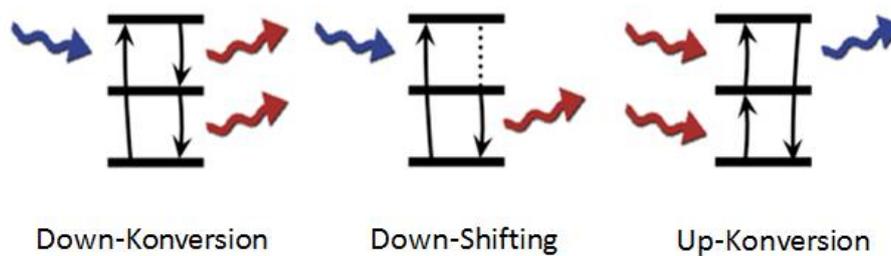


Abbildung 3: Energiediagramme für die Photonabsorption und anschließende Down-Konversion, Down-Shifting und Up-Konversion [1]

Die Grundidee für die spektrale Konvertierung, das sogenannte „Photonenmanagement“, ist schon mehrere Jahrzehnte alt und rückt durch die Entwicklung vielversprechender neuartiger Nanomaterialien verstärkt in den Forschungsblickpunkt der Photovoltaik-Technologie, was sich in zahlreichen Forschungsarbeiten widerspiegelt. Einen Überblick über eine Vielzahl verschiedener Nanomaterialien für die spektrale Konvertierung und deren Potential ist im folgenden Buchabschnitt gegeben [1].

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMER-NANOKOMPOSITEN

Eine große Herausforderung bei der Herstellung von Polymer-Nanokompositen stellt vor allem die Verringerung der Agglomerationsneigung der Nanopartikel in der Polymermatrix durch Modifizierung der Nanopartikel und Entwicklung spezieller Herstellungsverfahren dar [7]. Da die Größe der Nanopartikel sowie deren Oberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Polymer-Nanokomposite haben, ist die Wahl des Herstellungsverfahrens von großer Bedeutung [8]. In der Literatur wird eine Vielzahl von Herstellungsverfahren für Polymer-Nanokomposite diskutiert [8], wobei die Gliederung in drei Gruppen erfolgen kann [9]:

- Direktes Mischen von Polymer und Nanopartikel
- In-Situ-Bildung der Nanopartikel in der Polymermatrix
- In-Situ-Polymerisation, bei der die Nanopartikel bereits in dem Monomer enthalten sind

Die ersten beiden Methoden wurden in dieser Diplomarbeit angewandt und sind in *Abbildung 4* Schematisch dargestellt.

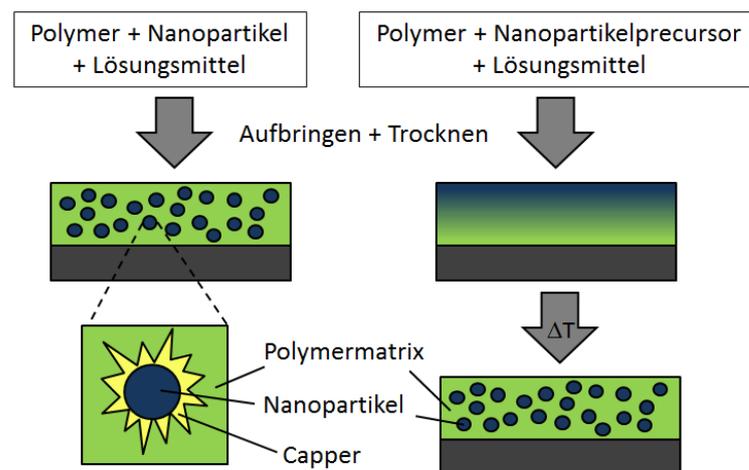


Abbildung 4: Schematische Darstellung für die Herstellung von Polymer-Nanokompositen durch direktes Mischen von Polymer und Nanopartikel (links) und durch In-Situ-Bildung (rechts) [10]

Das direkte Compoundieren von Polymerschmelzen und Nanopartikel bietet den Vorteil auf herkömmliche Verfahren der Polymerverarbeitung zurückgreifen zu können wie der Verarbeitung in einem Messkneteter oder Extruder. Nachteile sind allerdings die begünstigte thermische Degradation der Polymere sowie der begrenzte Füllstoffgrad aufgrund zunehmender Viskosität. Diese Nachteile können umgangen werden durch das gemeinsame Lösen der Nanopartikel und des Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel. Um die Löslichkeit der Nanopartikel zu gewährleisten und deren

Agglomeration zu verhindern, müssen die Nanopartikel mit organischen Tensiden, sogenannten Cappern, funktionalisiert werden. [11]

Für die In-Situ-Bildung der Nanopartikel in der Polymermatrix werden Precursorverbindungen in Polymerlösungen gemischt, die durch Zersetzung (Thermolyse, Photolyse, Radiolyse, etc.) oder durch chemische Reaktion direkt in der Polymermatrix zu Nanopartikeln umgewandelt werden. Voraussetzung für diese Methode ist eine gute Löslichkeit der Precursorverbindung sowie deren rückstandslosen Zersetzung. [8], [10]

Bei der In-Situ-Polymerisation werden die Nanopartikel in einem Monomer oder einem Monomergemisch dispergiert und anschließend mit klassischen Polymerisationsmethoden polymerisiert. Eine Schwierigkeit bei dieser Methode stellt die geeignete Dispergierung der Nanopartikel im Monomer dar. [11], [12]

METALL-DITHIOCARBONATE

Übergangsmetall-Dithiocarbonate, auch als Xanthate bekannt, haben als Precursor für die Herstellung von Metallsulfid-Halbleiter-Nanopartikel aufgrund ihrer niedrigen Zersetzungstemperatur und ihrer rückstandslosen Zersetzung großes Potential gezeigt. [10], [13]-[25]

Aufgrund ihrer guten Luft- und Feuchtigkeitsstabilität gestaltet sich ihre Synthese, Reinigung, Lagerung und Handhabung einfach. In *Abbildung 5* ist das allgemeine Reaktionsschema der zweistufigen Synthese der Metall-Dithiocarbonate dargestellt. Im ersten Schritt wird dabei das Kalium-Dithiocarbonat mit dem gewünschten Alkylrest (-R) ausgehend von einer Kaliumbase (t-BuOK), Kohlenstoffdisulfid (CS₂) und den entsprechenden Alkohol (R-OH) hergestellt. Anschließend wird in einem zweiten Schritt das Kalium-Xanthat mit dem Metallsalz umgesetzt. [10], [22]

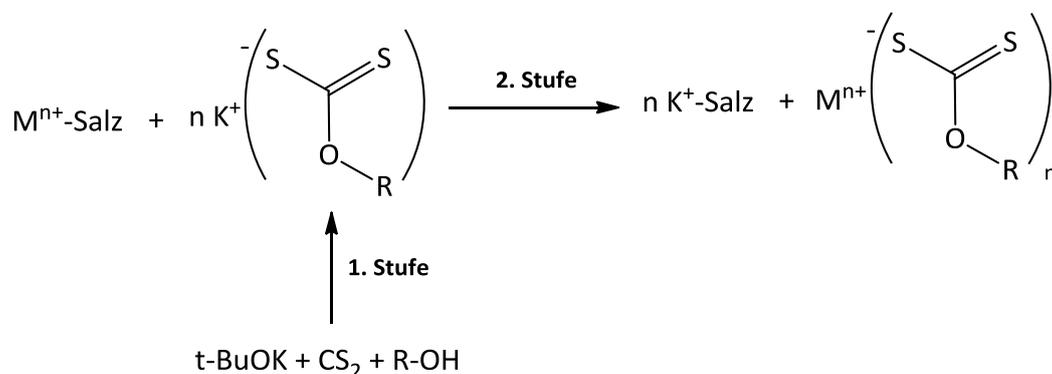


Abbildung 5: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese von Metall-Dithiocarbonaten [10]

Bereits vorhandene Metall-Schwefel-Bindungen ermöglichen eine rückstandslose Umwandlung der Metall-Dithiocarbonate zu Metallsulfiden bei niedrigen Temperaturen unterhalb 200 °C [22]. Der Zersetzungsmechanismus, der in *Abbildung 6* zu sehen ist, verläuft nach dem Reaktionsschema der Chugaev-Eliminierung [26], bei der in einer stereospezifischen syn-Eliminierung über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand das entsprechende Alken gebildet wird. Das Nebenprodukt zerfällt anschließend weiter zu Carbonylsulfid (O=C=S) und dem Metallsulfid (ZnS). [14], [17]

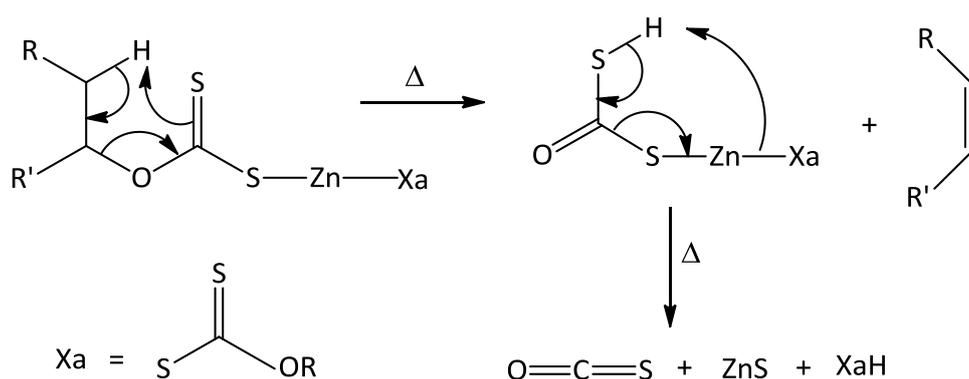


Abbildung 6: Zersetzungsmechanismus von Zink-Dithiocarbonaten nach dem Schema der Chugaev-Eliminierungsreaktion [14]

Die Koordination der Xanthat-Liganden an das Metallatom bzw. die Kristallstruktur der Metall-Xanthate kann sehr unterschiedlich sein und die Eigenschaften der Metall-Xanthate (Löslichkeit, Zersetzungsverhalten, etc.) wesentlich beeinflussen. In der Literatur diskutierte Zink-Dithiocarbonat-Komplexe wie $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CONBu})_2]$ [27], $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COiPr})_2]$ [28], $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CONPr})_2]$ [29] und $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$ [30] liegen durch die Ausbildung 16-gliedriger $[-\text{Zn}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-]_4$ Ringe vorwiegend in polymerer Form vor. Dabei ist das Zinkatom von zwei Schwefelatomen eines zweizähligen Xanthat-Liganden sowie von jeweils einem Schwefelatom zweier einzähligen Xanthat-Liganden, die jeweils ein benachbartes Zinkatom verbrücken, verzerrt tetraedrisch koordiniert. Aufgrund der unterschiedlichen starken Verzerrung der Koordinationssphäre der vier Zinkatome im 16-gliedrigen Ring zeigen sich intramolekulare Zn-O-Wechselwirkungen mit einer Länge von etwa 3 Å. Die Bindungslängen der C-S-Bindungen liegen im Bereich von 1,6 und 1,7 Å, die der Zn-S-Bindungen bei etwa 2,3 Å und die der C-O-Bindungen betragen circa 1,3 Å. [27]-[30]

Bei den Mangan-Dithiocarbonat-Komplexen $\text{Mn}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(1,10\text{-phenanthroline})$ [31], $\text{Mn}(\text{S}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3)_2(2,2'\text{-bipyridyl})$ [31] und $\text{Mn}(\text{S}_2\text{CO-n-Bu})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ [32] sind beide Xanthat-Liganden bidental an das Manganatom koordiniert. Deren Metall-Schwefel-Bindungen sind mit einer

Bindungslänge von etwa 2,6 Å [31] deutlich länger im Vergleich zu den in der Literatur diskutierten Zink-Dithiocarbonat-Komplexen.

Eine gute Löslichkeit der Metall-Dithiocarbonate in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln stellt ein wichtiges Kriterium bei der Herstellung von Metallsulfid-Dünnschichten und -Nanokompositen dar, und ist aufgrund der polymeren Struktur der Xanthate oftmals nicht gegeben [24]. Großen Einfluss auf die Löslichkeit bzw. auf die molekulare Struktur der Xanthate hat die Wahl der Alkylgruppe. Während Ethylxanthate, die vorwiegend in polymerer Form vorliegen [30], eine schlechte Löslichkeit in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln aufweisen, sind Metall-Xanthate mit verzweigten, sperrigen Alkylresten ausreichend löslich. [10], [25]

Die Synthese und Charakterisierung von modifizierten Metall-Dithiocarbonaten mit Stickstoff-Donor-Liganden wurde bereits in mehreren Forschungsarbeiten untersucht und zeigte, dass die modifizierten Metall-Dithiocarbonate veränderte Eigenschaften im Vergleich zu ihren nichtmodifizierten Homologen aufwiesen [15], [18], [24], [33], [34]. X. H. Jiang et al. [33] und H. C. Leventis et al. [18] berichteten z.B. über die bessere Löslichkeit von modifizierten Cadmium-Dithiocarbonaten mit Pyridin, die aus der Zerstörung der ursprünglichen polymeren Struktur der Xanthate infolge der Anlagerung der Pyridin-Liganden resultiert. Auch F. Todescato et al. [24] erreichten durch die Zugabe von Octylamin eine bessere Löslichkeit von Zink-Ethylxanthat in Chlorbenzol. Zudem konnte mittels TG-Messungen gezeigt werden, dass der an das Zinkatom kovalent gebundene Octylamin-Ligand die Zersetzungstemperatur des Zink-Ethylxanthates herabsetzt. N. Pradhan et al. [14] untersuchten für die Herstellung von ZnS-Nanopartikeln die Zersetzung von Metall-Dithiocarbonaten in Alkylamin, wobei sie ebenfalls eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur feststellten, für deren Erklärung sie mehrere Mechanismen vorschlugen.

Des Weiteren dürften koordinierende Stickstoff-Donor-Liganden einen positiven Einfluss auf die Metallsulfidpartikel-Bildung und das Wachstum haben. J. Cusack et al. [15] untersuchten die thermische Zersetzung von Cadmium-Ethylthiocarbonat ($[\text{Cd}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$) und eines mit N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) modifizierten Cadmium-Ethylthiocarbonat Komplexes ($[\text{Cd}(\text{S}_2\text{COEt})_2\text{TMEDA}]$) in Gegenwart des nichtionischen Tensids Brij 52 für die Herstellung von CdS-Nanopartikeln. Die Ergebnisse zeigten, dass bei der Verwendung von $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$ als Precursor Nanopartikel Agglomerate mit einem Durchmesser von 140 - 200 nm gebildet wurden. Im Gegensatz dazu konnten bei der Verwendung von $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{COEt})_2\text{TMEDA}]$ als Precursor, unabhängig von der Reaktionszeit, Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 4 - 7 nm hergestellt werden. Der Diamin-Ligand TMEDA dürfte also der Aggregation der Partikel entgegenwirken, indem er vermutlich als Capper fungiert.

EIGENSCHAFTEN VON NANOMATERIALIEN

Die ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften von nanostrukturierten-Materialien wurden bereits in zahlreichen Forschungsarbeiten untersucht. Wichtige Effekte die durch die Nanostruktur hervorgerufen werden und die Eigenschaften der Nanomaterialien wesentlich beeinflussen sind zum einen Größeneffekte, insbesondere der Größenquantisierungseffekt, der schematisch in *Abbildung 7* dargestellt ist, und zum anderen Oberflächeneffekte. [12], [35], [36]

Der Größenquantisierungseffekt bezeichnet das Phänomen, dass mit abnehmender Größe der Halbleiter-Nanopartikel die Bandlückenenergie zunimmt bzw. es zu einer Blauverschiebung der Emissionswellenlänge kommt. Die Bandlückenenergie von Halbleitern ist somit keine Stoffkonstante mehr, sondern hängt auch von der Teilchengröße ab. Ursache dafür ist die starke räumliche Beschränkung der Ladungsträger (Exzitation), die auftritt, wenn der Teilchenradius kleiner als der Exzitation-Bohr-Radius ist. Die Begrenzung des Partikels wirkt also wie eine Potentialbarriere für das Exzitation und führt zu einer Aufspaltung der Energiebänder in diskrete Energieniveaus, die mit abnehmender Partikelgröße eine stärkere Lokalisierung erfahren. [12], [35], [36]

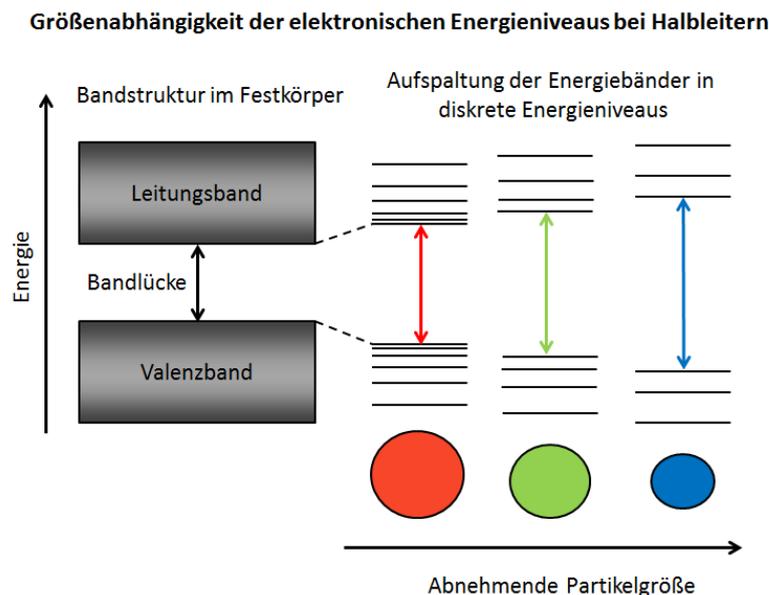


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Größenquantisierungseffekts bei Halbleiter-Nanopartikel

Oberflächeneffekte bei Nanopartikel haben aufgrund des zunehmenden Oberflächen/Volumen-Verhältnisses mit abnehmender Partikelgröße großen Einfluss auf physikalische und chemische Eigenschaften. Da Oberflächenatome fehlende Koordinationsstellen zu weiteren Nachbaratomen aufweisen, liegen sie in einen energetisch ungünstigeren Zustand vor als Atome, die sich im Inneren der Partikel befinden. Infolge der freien Valenzen (dangling bonds) sowie z.B. durch Gitterfehlstellen, Verunreinigungen und durch Oberflächenreaktionen mit Sauerstoff können sich zusätzliche

Oberflächenzustände bzw. Defektstellen ausbilden, die zu neuen Niveaus in der energetischen Struktur führen. Diese Energieniveaus können als Fangstellen für die Ladungsträger agieren, wodurch sie für eine strahlende Rekombination nicht mehr zur Verfügung stehen. Zur Erreichung hoher Quantenausbeuten ist somit die Oberflächenpassivierung von Halbleiter-Nanopartikel von großer Bedeutung. Die Passivierung der Oberfläche kann z.B. durch das Aufbringen anorganischer Schalenmaterialien (Core-Shell-Nanopartikel) oder durch die Funktionalisierung der Oberfläche mit geeigneten Liganden realisiert werden. [35], [36]

Diese neuen Eigenschaften von nanostrukturierten Materialien eröffnen nicht nur ungeahnte technologische Möglichkeiten, sondern bringen auch neue Risiken mit sich. Um diese Gefahren und Risiken einschätzen zu können, ist es wichtig die neuen Nanomaterialien bezüglich ihrer Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit genauestens zu überprüfen. [37]

DOTIERUNG VON ZNS-NANOPARTIKELN MIT MANGAN

Lumineszenzeigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln können nicht nur durch Größen- und Oberflächeneffekte, sondern auch durch Dotierstoffe beeinflusst werden. Bei Zinksulfid handelt es sich um einen binären II-VI-Halbleiter mit einer Bandlückenenergie von 3,68 eV, der in der kubischen Sphaleritstruktur kristallisiert, und durch Anregung mit UV-Licht zu einer Emission im blauen Spektralbereich führt [12], [38]. Die Dotierung von ZnS-Nanopartikeln mit Mangan ermöglicht eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge bei gleichbleibender Anregungswellenlänge. [12], [38]-[46]

In mangandotierten Zinksulfid sind die Zn^{2+} -Ionen im Kristallgitter zum Teil durch Mn^{2+} -Ionen, die eine $3d^5$ Konfiguration der d-Schale aufweisen, ersetzt [38], [39]. Die optimale Dotierstoffkonzentration, die stark von der Synthesemethode beeinflusst wird, liegt typischerweise zwischen 0,1 - 5 Mol-% bezogen auf Zink [12]. Die Lumineszenzmechanismen, die in mangandotierten ZnS-Nanopartikeln ablaufen können, sind in *Abbildung 8* schematisch dargestellt. Dabei kommt es nach Anregung der Valenzelektronen des ZnS-Wirtsgitters in das Leitungsband zu einem strahlungslosen Übergang in ein Defektlevel. Von diesem ZnS-Defektlevel kann es zu einer strahlenden Rekombination kommen, die zu einer blauen Emission (420 - 490 nm) führt, und von mehreren Einflussgrößen wie z.B. der Partikelgröße, der Oberflächenbeschaffenheit, der Kristallinität und dem Dotierungsgrad abhängig ist [40], [42]. Des Weiteren ist auch ein strahlungsloser Übergang in das Dotierungsniveau von Mangan möglich. Der ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ d-d-Übergang im Dotierstoff verursacht

schließlich die charakteristische orange Lumineszenz mit einer Emissionswellenlänge von etwa 590 nm. [38]-[42]

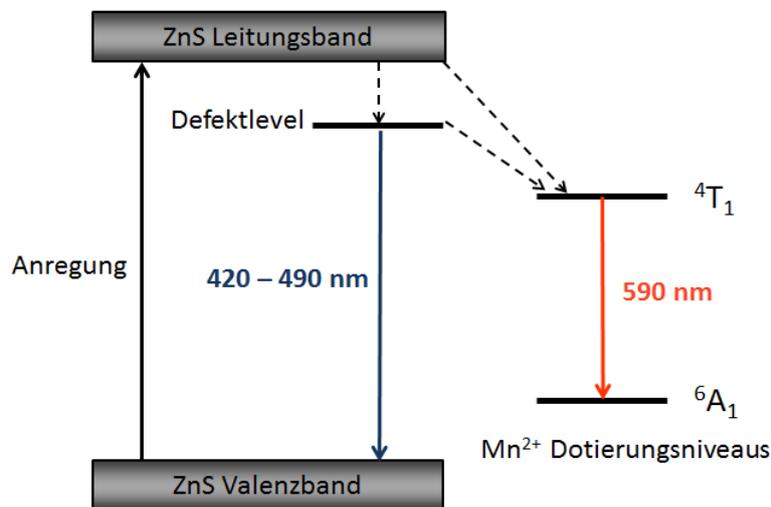


Abbildung 8: Lumineszenzmechanismen bei mangandotierten ZnS-Nanopartikeln

ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE

Literaturrecherchen zeigten, dass es bereits zahlreiche Forschungsarbeiten bezüglich der Herstellung und Charakterisierung von ZnS-Polymer-Nanokompositen gibt, wobei im Folgenden näher auf die Synthese von ZnS-PMMA-Nanokompositen eingegangen wird.

DIREKTES MISCHEN VON POLYMER UND NANOPARTIKEL

S. Agrawal et al. [47] stellten mittels Gießverfahren ZnS-PMMA-Nanokomposite her, wobei sie von einer Dispersion der zuvor synthetisierten ZnS-Nanopartikel in einer PMMA-Lösung ausgegangen sind und die Nanokomposite durch Lösungsmittelverdampfung gebildet wurden. Die ZnS-Nanopartikel wurden mittels nasschemischer Fällungsmethode unter Verwendung von Zinksulfat (ZnSO_4), Natriumsulfid (Na_2S) und Thioglycerol, welches die Funktion eines Cappers übernimmt, hergestellt. Anschließend wurden die getrockneten ZnS-Nanopartikel mit unterschiedlichen Gewichtsprozent (0, 2, 4, 6 und 8) in THF gelösten PMMA dispergiert. Für die Herstellung der Nanokompositfilme wurden die Lösungen in Petrischalen gegossen und zwei Tage bei Raumtemperatur und weitere 6 h unter Vakuum getrocknet.

Die somit hergestellten Nanokompositfilme hatten eine Dicke zwischen 0,1 - 0,2 mm und laut XRD-Messungen betrug die durchschnittliche ZnS-Partikelgröße etwa 5 nm. TEM-Messungen zeigten

allerdings, dass mit zunehmenden ZnS-Nanopartikel-Gehalt die Agglomerationsneigung zunimmt. Während in den Polymerfilmen mit 2 und 4 Gew.-% ZnS-Nanopartikel-Gehalt die Nanopartikeln noch gut verteilt in der PMMA-Matrix vorlagen, waren in den Polymerfilm mit 8 Gew.-% ZnS-Nanopartikel-Gehalt vorwiegend ZnS-Agglomerate zu erkennen. Zudem konnten die Autoren mittels dynamisch mechanischer Analyse zeigen, dass die Glasübergangstemperatur, der Speichermodul sowie die thermische Stabilität der Nanokomposite im Vergleich zu reinem PMMA zunimmt, wobei Nanokomposite mit 6 Gew.-% ZnS-Nanopartikel-Gehalt die höchste thermische Stabilität aufwiesen.

Auf ähnliche Art und Weise wie S. Agrawal et al. [47] stellten auch T. Kezuka et al. [48] und M. Elango et al. [49] mit mangandotierten ZnS-Nanopartikeln (ZnS:Mn), die mittels nasschemischer Co-Fällungsmethode unter Verwendung eines Zinksalzes, Mangansalzes und Natriumsulfid synthetisiert wurden, ZnS:Mn-PMMA-Nanokomposite her.

IN-SITU-POLYMERISATION

H. Althues et al. [50] berichteten über eine effektive Methode zur Herstellung von transparenten, lumineszierenden ZnS:Mn-PMMA-Nanokompositen mittels In-Situ-Polymerisation. Die mittels nasschemischer Co-Fällungsmethode hergestellten mangandotierten ZnS-Nanopartikeln (ZnS:Mn) wurden dazu in Acrylsäure dispergiert. Unter Hitzeeinwirkung (90 °C) und durch Zugabe von Zinkacetat konnte somit eine stabile transparente Dispersion hergestellt werden, die mit Methylmethacrylat verdünnt und im folgenden Schritt mit Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator polymerisiert wurde.

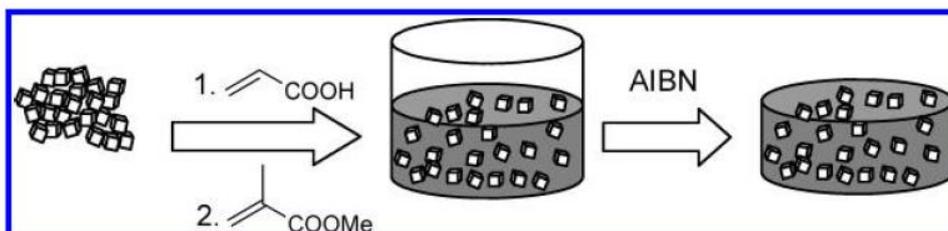


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Syntheseprozesses für die Herstellung von ZnS:Mn-PMMA-Nanokompositen mittels In-Situ-Polymerisation [50]

Ausschlaggebend für den Erfolg dieser Methode ist die Verwendung von Acrylsäure für die Herstellung einer Nanopartikel-Dispersion. Die Acrylsäure gewährleistet durch die Koordination der Carboxylatfunktion an der ZnS-Oberfläche eine hohe Stabilität der Dispersion und kann des Weiteren durch ihre Vinylfunktion mittels radikalischer Polymerisationsreaktion polymerisiert werden. Zudem führt die adsorbierte Acrylsäure zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität. Somit konnten ZnS:Mn-

PMMA-Nanokomposite mit hoher Transparenz (Transmission = 87 % bei 600 nm) hergestellt werden. Die Polymerfilme zeigten bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 590 nm mit einer relativ hohen Quantenausbeute von 29,8 %.

L. Guo et al. [51] berichteten über die Herstellung von ZnS-PMMA-Nanokompositen mittels Ligandenaustausch und In-Situ-Polymerisation. Wie in *Abbildung 10* zu sehen ist, wurden zuerst ZnS-Nanokristalle durch Reaktion von Zinkchlorid (ZnCl_2) und Natriumsulfid (Na_2S) in Gegenwart von 2-Mercaptoethanol, welches als organischer Ligand fungiert, hergestellt. Anschließend wurden die ZnS-Nanokristalle mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS) funktionalisiert und im darauffolgenden Schritt mit Methylmethacrylat (MMA) als Monomer und AIBN als Initiator mittels freier radikalischer Polymerisation copolymerisiert.

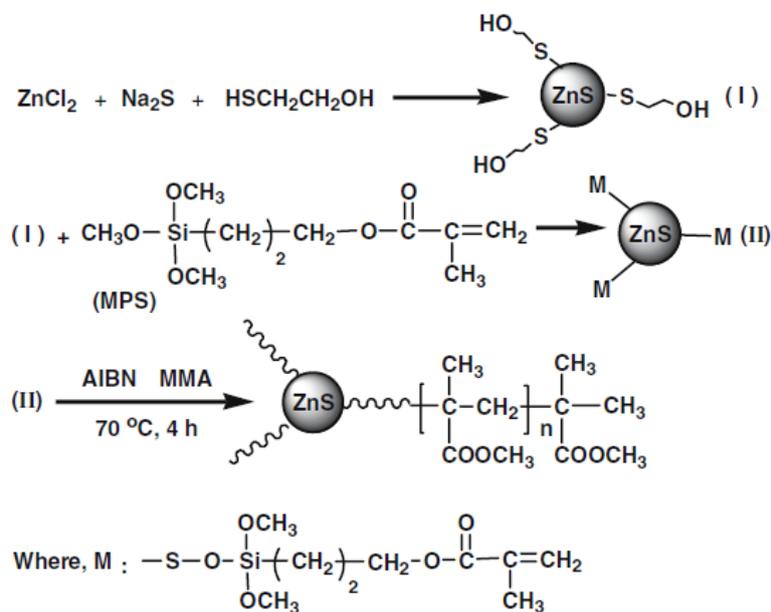


Abbildung 10: Reaktionsschema für die Synthese von ZnS-PMMA-Nanokomposite mittels Ligandenaustausch und In-Situ-Polymerisation [51]

Die Vinylgruppen der MPS-Liganden ermöglichen kovalente Bindungen zwischen den Polymersträngen und den funktionalisierten Nanopartikeln. Somit gewährleistet der MPS-Ligand eine gute Verteilung der Nanopartikel in der PMMA-Matrix, was die Autoren auch mittels TEM-Messungen bestätigen konnten. Die hergestellten ZnS-Nanopartikeln hatten eine durchschnittliche Größe von etwa 2,6 nm und zeigten auch nach Einbettung in die PMMA-Matrix gute optische Eigenschaften. In DMF dispergierte ZnS-PMMA-Nanokomposite zeigten bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm eine starke Emissionsbande bei 360 nm. Zudem konnten die Autoren mittels TG-Messungen eine erhöhte thermische Stabilität der ZnS-PMMA-Nanokomposite im Vergleich zu reinem PMMA feststellen.

Von L. Chen et al. [52] wurden mittels katalytischer Kettentransfer-Polymerisation (Catalytic Chain Transfer Polymerisation CCTP) fluoreszierende, transparente ZnS/PMAA/PMMA-Nanokomposite In-Situ hergestellt. Dabei wurden für die Synthese, die in *Abbildung 11* schematisch dargestellt ist, zuerst aus Methacrylsäure (MAA) mittels CCTP unter Verwendung eines Kobalt-Katalysators PMAA-Makromonomere (PMAA) mit funktionellen Carboxylgruppen (-COOH) und terminalen Vinylgruppen (-C=CH₂) hergestellt. Anschließend wurden durch Zugabe von Zinkchlorid (ZnCl₂) und Natriumsulfid (Na₂S) zu den gelösten PMAA-Makromonomeren, die als Liganden agieren, ZnS-Nanokristalle hergestellt. Die mit PMAA funktionalisierten ZnS-Nanopartikel wurden letztendlich mit Methylmethacrylat (MMA) unter Verwendung von AIBN als Initiator mittels freier radikalischer Polymerisation copolymerisiert.

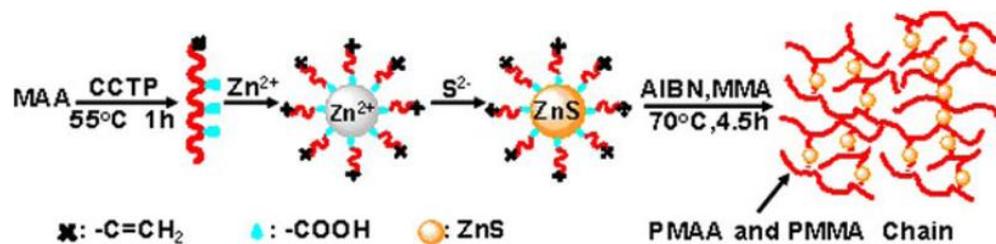


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Syntheseprozesses für ZnS/PMAA/PMMA-Nanokomposite [52]

Der hergestellte multifunktionelle PMAA-Ligand fungiert einerseits durch die gute Bindung der Carboxylgruppen an die ZnS-Nanokristalloberfläche als Stabilisator, und andererseits als Linker zwischen Polymer und Nanokristallen, wodurch die Agglomeration der Partikel verhindert wird. Somit konnten mit dieser Methode gut stabilisierte, transparente ZnS-Polymer-Nanokomposite mit einer durchschnittlichen ZnS-Kristallgröße von etwa 2,5 - 3,0 nm hergestellt werden, die bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm Licht mit einer Wellenlänge von 414 nm emittieren und eine gute Photolumineszenz-Stabilität aufweisen.

AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen dieser Arbeit sollen lumineszierende, transparente ZnS-Polymer-Nanokomposite, die im Bereich der Photovoltaik als Down-Shifting-Schichten Anwendung finden, mittels einer In-Situ-Methode hergestellt werden. Für die In-Situ-Herstellung der Nanokomposite sollen Zink-Dithiocarbonate als Precursorverbindungen eingesetzt werden, die direkt in der Polymermatrix (PMMA und EVA) durch thermische Behandlung zu ZnS zersetzt werden. Eine schematische Darstellung dieser In-Situ-Methode ist in *Abbildung 12* gegeben. Die hergestellten ZnS-Polymer-Nanokomposite sollen vor allem hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften charakterisiert werden.

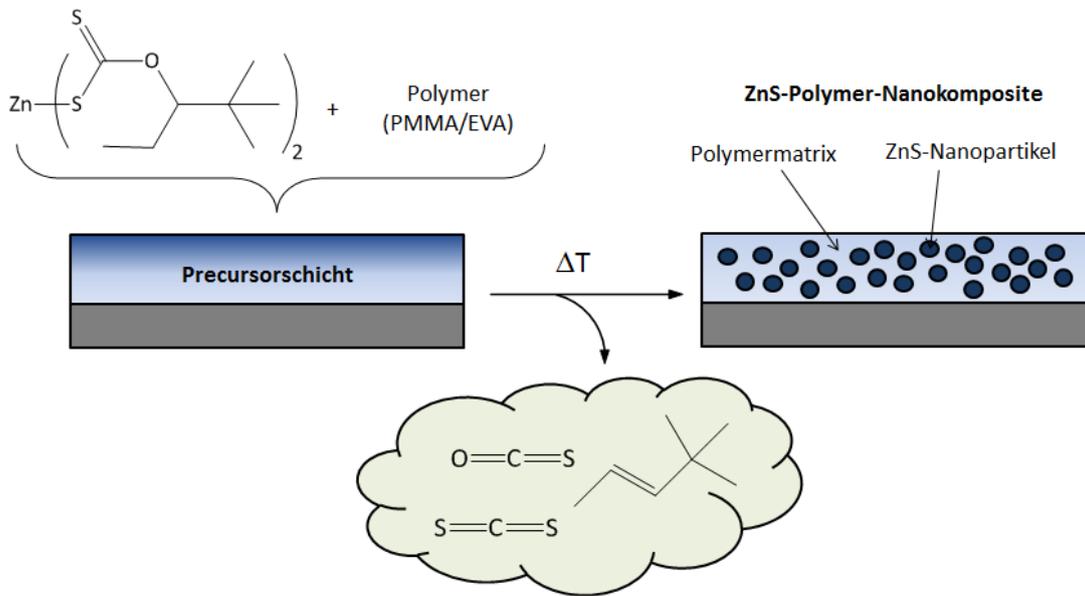


Abbildung 12: Schematische Darstellung der In-Situ-Herstellung von ZnS-Polymer-Nanokompositen mit Zink (II) O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat als Precursorverbindung [21]

EXPERIMENTELLER TEIL

VERWENDETE CHEMIKALIEN UND MATERIALIEN

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden ohne zusätzliche Reinigung verwendet und sind mit den verwendeten Materialien in *Tabelle 1* zusammengefasst.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien und Materialien

Chemikalien/Materialien	Reinheit/Eigenschaften	Bezugsquelle
Chloroform (CHCl ₃)	puriss. p.a.	Sigma-Aldrich
Ethanol (EtOH)	puriss. p.a., absolute, ≥ 99,8%	Sigma-Aldrich
Methanol (MeOH)	puriss., ≥ 99,7 %	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran (THF)	absolute, ≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
Deuteriertes Chloroform (CDCl ₃)	isotopic purity: 99,8 atom % D contains: 0,03 % (v/v) TMS	Aldrich
Natriumsulfat (Na ₂ SO ₄)	98 %	Aldrich
Mangan(II)-sulfat Monohydrat (MnSO ₄ · H ₂ O)	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Zinkchlorid (ZnCl ₂)	puriss. p.a., ≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Schwefel	reagent grade, purified by sublimation	Sigma-Aldrich
Pyridin (Pyr)	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
1,10-Phenanthrolin (Phen)	≥ 99 %	Aldrich
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin (TMEDA)	≥ 99,5 %	Aldrich
Oleylamin (OA)	technical, ≥70 %	Fluka
1,4-Diaminobutan (DAB)	purum, ≥ 98,0 %	Fluka
Hexadecylamin (HDA)	puriss., ≥99,0 %	Fluka
Polymethylmethacrylat (PMMA)	average M _w ~ 350.000 by GPC	Aldrich
Ethylvinylacetat (EVA)	-	Isovoltaic
Kalium O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat (KHep)	-	ICTM (Ing. Kathrin Bohnmann)
Silizium-Wafer	-	AMS
Quarzküvetten	Schichtdicke: 10 x 10 mm Volumen: 3500 µL	Hellma
Substrat aus Quarzglas in UV- Qualität	Beidseitig poliert Abm.: 25 mm (+/- 0,25) x 25 mm (+/- 0,25) Dicke: 1 mm (+/- 0,1) CNC-geschnitten, ungefasst	Präzision Glas & Optik GmbH Pgo
CaF ₂	diam. x thickness: 25 mm x 2 mm	Aldrich
Spritzenfilter	Filtermaterial: Nylon Porengröße: 0,2 µm	Roth

SYNTHESE DER METALL-DITHIOCARBONATE

ZINK (II) O-2,2-DIMETHYLPENTAN-3-YL DITHIOCARBONAT (ZnHEP)

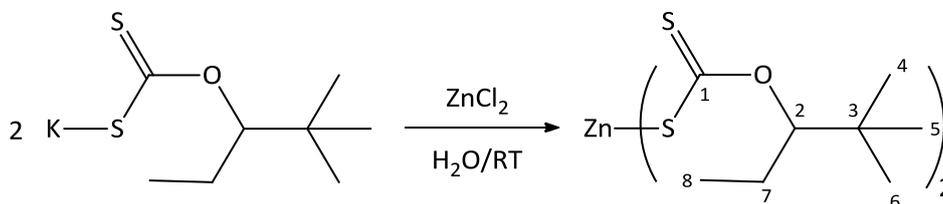


Abbildung 13: Reaktionsschema für die Synthese von ZnHep

Die Synthese von ZnHep wurde nach der Vorschrift von A. Schenk [22] durchgeführt, bei der es sich um eine modifizierte Vorschrift von D. Barecca et al. [53] und C. G. Sceney et al. [54] handelt. Die Reaktion erfolgte im wässrigen Medium bei Raumtemperatur. Dazu wurde ZnCl_2 (1,0 Äq.) in destilliertem Wasser (4 mL/mmol ZnCl_2) gelöst und unter Rühren eine Lösung von Kalium O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat (2,1 Äq.) in destilliertem Wasser (2 mL/mmol KHep) langsam zugetropft. Nach Zugabe vom KHep bildete sich sofort ein weißer voluminöser Niederschlag, der nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde mehrmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen und unter Vakuum im Exsikkator getrocknet.

Für die Reinigung wurde das Zink-Xanthat in Chloroform gelöst und mit einem Methanol/Wasser-Gemisch ausgefällt. Der Niederschlag wurde erneut abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und unter Vakuum im Exsikkator getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} /ppm: 5.09 – 4.80 (t, 2H, C₂), 1.90 – 1.57 (p, 4H, C₇), 1.14 – 0.81 (m, 24H, C₄, C₅, C₆, C₈)

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ_{C} /ppm: 231.1 (C₁), 101.0 (C₂), 36.0 (C₃), 26.1 (C₄, C₅, C₆), 23.3 (C₇), 11.1 (C₈)

IR (auf Si-Wafer): ν/cm^{-1} : 2970, 2876, 1478, 1457, 1397, 1368, 1345, 1237, 1213, 1130, 1082, 1060, 1038, 951

EI-MS: m/z : 55.1, 57.1, 60.0, 69.1, 75.9, 83.1, 98.1, 132.5, 156.9, 179.0, 230.9, 257.0, 253.1, 448.0 ($[\text{M}]^+$)

Thermogravimetrische Analyse: $T_{\text{d}} = 135,8 \text{ }^\circ\text{C}$, Massenverlust = 77,9 % (theor. = 78,2 %)

ZnHep(N,N,N',N'-TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN)(ZnHepTMEDA)

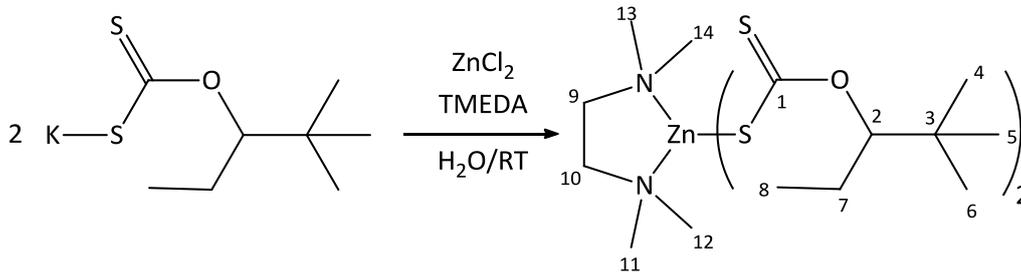


Abbildung 14: Reaktionsschema für die Synthese von ZnHepTMEDA

Die Synthese von Metall-Xanthaten mit einem Amin-Liganden wie z.B. dem N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) kann entweder mittels „einstufiger“ oder mittels „zweistufiger-Synthese“ erfolgen [15], [34], [55].

„Einstufige Synthese“:

Bei der einstufigen Synthese wurde ZnCl_2 (1,0 Äq.) in destilliertem Wasser oder THF (4 mL/mmol ZnCl_2) gelöst und anschließend unter Rühren bei Raumtemperatur der Diamin-Ligand TMEDA (1,1 Äq.) zugegeben, wobei sich eine Trübung der Reaktionslösung zeigte. Nach etwa 5 min Rühren wurde eine Lösung von KHep (2,2 Äq.) in destilliertem Wasser oder THF (2 mL/mmol KHep) langsam zugetropft. Der sich dabei bildende weiße Niederschlag wurde nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h abfiltriert, mit destilliertem Wasser mehrmals nachgewaschen und unter Vakuum im Exsikkator getrocknet.

„Zweistufige Synthese“:

Für die zweistufige Synthese wurde ZnHep (1,0 Äq.) in THF oder Methanol (20 mL/mmol ZnHep) gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur der Diamin-Ligand TMEDA (1,2 Äq.) zugegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete, der nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und unter Vakuum im Exsikkator getrocknet wurde.

Für die Reinigung wurde das Zink-Xanthat in Chloroform gelöst und mit einem Methanol/Wasser-Gemisch ausgefällt. Zeigte sich keine gute Löslichkeit des Zink-Xanthaten in Chloroform, so wurde das in Chloroform gelöste Zink-Xanthat vor der Fällung mit destilliertem Wasser mehrmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde anschließend mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und am Rotavapor eingengt. Nach der Fällung wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und unter Vakuum im Exsikkator getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 5.21 – 5.05 (t, 2H, C_2), 2.67 (br. s, 4H, C_9 , C_{10}), 2.60 (s, 12H, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14}), 1.74 – 1.58 (p, 4H, C_7), 1.00 – 0.88 (m, 24H, C_4 , C_5 , C_6 , C_8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 229.1 (C_1), 95.6 (C_2), 56.9 (C_9 , C_{10}), 46.72 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14}), 35.8 (C_3), 26.2 (C_4 , C_5 , C_6), 23.4 (C_7), 11.1 (C_8)

IR (auf Si-Wafer): ν/cm^{-1} : 2968, 2876, 2803, 1466, 1396, 1366, 1340, 1287, 1228, 1187, 1126, 1083, 1060, 1042, 952

EI-MS: m/z : 55.1, 57.1, 58.1, 60.0, 69.1, 75.9, 83.1, 98.1, 116.1, 132.5, 156.9, 179.0, 230.9, 257.0, 253.1, 448.0 ($[\text{M} - \text{TMEDA}]^+$)

Thermogravimetrische Analyse: $T_{\text{d}} = 152,8\text{ }^\circ\text{C}$, Massenverlust = 82,6 % (theor. = 82,7 %)

ZNHEP(PYRIDIN)(ZNHEPPYR)

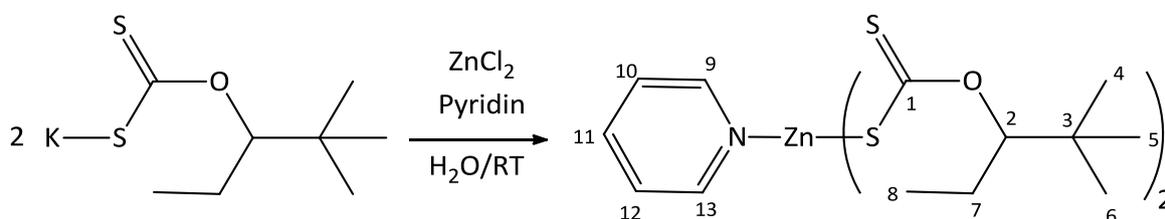


Abbildung 15: Reaktionsschema für die Synthese von ZnHepPyr

Die Synthese von ZnHepPyr erfolgte analog der zuvor beschriebenen Vorschrift von ZnHepTMEDA, wobei bei der „einstufigen Synthese“ anstelle der 1,1 Äq. TMEDA 2,1 Äq. Pyridin und bei der „zweistufigen Synthese“ anstelle der 1,2 Äq. TMEDA 2,2 Äq. Pyridin zugegeben wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$: 9.00 – 8.86 (d, 2H, C_9 , C_{13}), 8.05 – 7.92 (dd, 1H, C_{11}), 7.64 – 7.50 (dd, 2H, C_{10} , C_{11}), 5.10 – 4.95 (t, 2H, C_2), 1.83 – 1.62 (p, 4H, C_7), 1.10 – 0.90 (m, 24H, C_4 , C_5 , C_6 , C_8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$: 230.9 (C_1), 149.1 (C_9 , C_{13}), 139.9 (C_{11}), 125.5 (C_{10} , C_{12}), 98.3 (C_2), 36.0 (C_3), 26.1 (C_4 , C_5 , C_6), 23.4 (C_7), 11.1 (C_8)

IR (auf Si-Wafer): ν/cm^{-1} : 2964, 2875, 1608, 1483, 1477, 1462, 1446, 1396, 1366, 1341, 1233, 1200, 1127, 1080, 1065, 1045, 948

EI-MS: m/z : 52.1, 55.1, 57.1, 60.0, 69.1, 75.9, 79.0, 83.1, 98.1, 132.5, 156.9, 179.0, 230.9, 257.0, 253.1, 448.0 ($[\text{M} - \text{Pyridin}]^+$)

Thermogravimetrische Analyse: $T_{\text{d}} = 158,0\text{ }^\circ\text{C}$, Massenverlust = 67,6 % (theor. = 81,5 %)

MNHEP(N,N,N',N'-TETRAMETHYLETHYLENDIAMIN)(MNHepTMEDA)

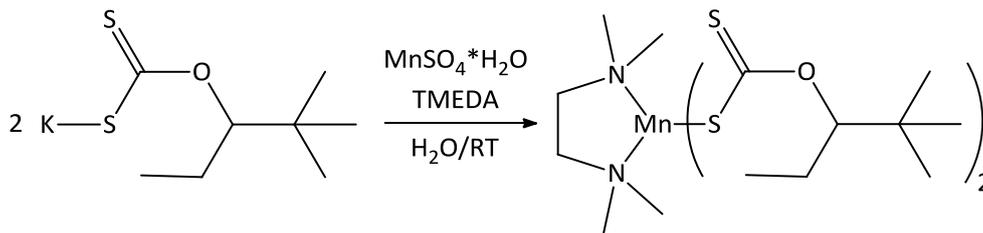


Abbildung 16: Reaktionsschema für die Synthese von MnHepTMEDA

Die Synthese von MnHepTMEDA erfolgte nach einer modifizierten Synthesevorschrift von M. V. Câmpian et al. [31]. Die Reaktion wurde im wässrigen Medium unter Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,0 Äq.) in destilliertem Wasser (56 mL/mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) hergestellt, die vor Beginn der Reaktion entgast wurde. Anschließend wurde unter Rühren der Diamin-Ligand TMEDA (1,2 Äq.) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung milchig trüb verfärbte. Nach einer Reaktionszeit von etwa 5 min wurde eine zuvor entgaste Lösung von KHep (2,2 Äq.) in destilliertem Wasser (2 mL/mmol KHep) zugegeben. Dabei bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Das Mangan-Xanthat wurde unter Vakuum im Exsikkator getrocknet und hatte eine gelblich-braune Farbe.

IR (auf Si-Wafer): ν/cm^{-1} : 2970, 2873, 2797, 1465, 1396, 1366, 1336, 1286, 1227, 1192, 1125, 1082, 1059, 1037, 951

Thermogravimetrische Analyse: $T_d = 143,8 \text{ }^\circ\text{C}$, Massenverlust = 81,2 % (theor. = 84,3 %)

MNHEP(1,10-PHENANTHROLIN)(MNHepPHEN)

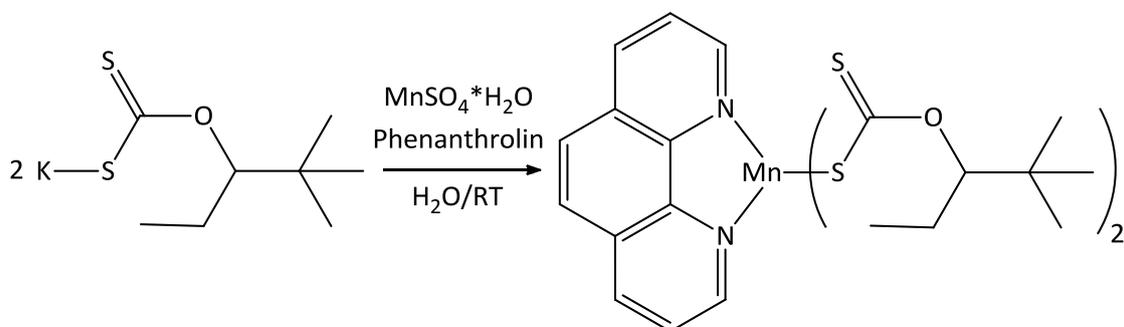


Abbildung 17: Reaktionsschema für die Synthese von MnHepPhen

Die Synthese von MnHepPhen wurde ebenfalls nach einer modifizierten Synthesevorschrift von M. V. Cămpian et al. durchgeführt [31]. Die Reaktion erfolgte im wässrigen Medium unter Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemperatur. Dazu wurde $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,0 Äq.) in destilliertem Wasser (56 mL/mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) gelöst und die Lösung vor Beginn der Reaktion entgast. Anschließend wurde 1,10-Phenanthrolin (1,2 Äq.) zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung gelb verfärbte. Nach einer Reaktionszeit von etwa 5 min wurde eine zuvor entgaste Lösung von KHep (2,2 Äq.) in destilliertem Wasser (2 mL/mmol KHep) zugegeben. Dabei bildete sich ein oranger Niederschlag, der nach einer Reaktionszeit von etwa 2 h abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Das Mangan-Xanthat wurde unter Vakuum im Exsikkator getrocknet und hatte eine orange Farbe.

IR (auf Si-Wafer): ν/cm^{-1} : 2965, 2874, 1624, 1591, 1577, 1515, 1479, 1455, 1421, 1396, 1366, 1342, 1225, 1187, 1128, 1083, 1057, 1037, 942

Thermogravimetrische Analyse: $T_d = 129,6 \text{ }^\circ\text{C}$, Massenverlust = 77,3 % (theor. = 85,9 %)

SYNTHESE DER ZNS-NANOPARTIKEL MIT OLEYLAMIN ALS CAPPER (ZNS-OA)

Die Synthese der ZnS-Nanopartikel mit Oleylamin als Capper (ZnS-OA) erfolgte nach der von G. Kremser et al. [56] beschriebener Synthesevorschrift. Dafür wurden 570 mg ZnCl_2 (4,18 mmol/ 1,0 Äq.) in 20 mL Oleylamin (60,8 mmol/ 14,5 Äq.) unter Rühren und durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf $170 \text{ }^\circ\text{C}$ für 45 min gelöst. Währenddessen wurde eine Lösung von 395 mg Schwefel (12,32 mmol/ 3,0 Äq.) in 6 mL Oleylamin (18,24 mmol/ 4,4 Äq.) unter Rühren bei erhöhter Temperatur hergestellt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung (ZnCl_2 -Lösung) auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde der zuvor gelöste Schwefel zugegeben und das Reaktionsgemisch auf $210 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 1 h wurde das Reaktionsgemisch auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit etwa 100 mL kaltem Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugieren (5 min/ 3000 rpm) abgetrennt und zur Reinigung erneut in Methanol suspendiert, abzentrifugiert und unter Vakuum im Exsikkator getrocknet. Die somit hergestellten ZnS-Nanopartikel zeigten eine gute Löslichkeit in Chloroform und hatten eine braune Farbe.

IR (auf Si-Wafer): ν/cm^{-1} : 3218, 3131, 2918, 2853, 1634, 1602, 1466, 1377, 1168, 1113, 1018

Thermogravimetrische Analyse: $T_d = 219 \text{ }^\circ\text{C}$, Massenverlust = 33,8 %

HERSTELLUNG DER ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE

ZnS-Polymer-Nanokomposite wurden mit den Polymeren Polymethylmethacrylat (PMMA) und Ethylenvinylacetat (EVA) hergestellt.

Für die In-Situ-Formation der ZnS-Nanopartikel in der Polymermatrix wurden Precursurlösungen mit dem Polymer und der Precursorverbindung, dem Metall-Xanthat, in Chloroform hergestellt. Dabei wurden unterschiedliche Polymerkonzentrationen verwendet sowie die Konzentration der Metall-Xanthate variiert. Die Konzentration der Precursorverbindungen wurde dabei, unter Annahme einer vollständigen Zersetzung der Zink-Xanthate zu ZnS, in Gew.-% ZnS bezogen auf die Polymermatrix angegeben. Für die Herstellung der Polymerfilme wurden die Precursurlösungen mittels Drop- und Spin-Coating auf die Substrate aufgebracht. Unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox erfolgte schließlich bei unterschiedlichen Temperaturen und Temperzeiten die thermische Umsetzung der Precursorverbindungen zum ZnS.

Bei der Ex-Situ-Herstellung der ZnS-Polymer-Nanokomposite wurde das Polymer zusammen mit den synthetisierten ZnS-Nanopartikeln in Chloroform gelöst. Anschließend wurden aus dieser Lösung mittels Drop- und Spin-Coating Polymerfilme hergestellt.

CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

FOURIER-TRANSFORMATIONS-INFRAROT-SPEKTROSKOPIE (FTIR)

FTIR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spektrometer aufgenommen. Dazu wurden die Xanthate in Chloroform gelöst und die Lösung auf Silizium-Wafer-Substrate aufgebracht. Die Polymerfilme wurden ebenfalls mittels Drop-Coating der Precursurlösungen auf Silizium-Wafer-Substrate hergestellt und vor sowie nach thermischer Umwandlung vermessen. Alle Spektren wurden über einen Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 450 cm^{-1} im Transmissionsmodus mit 10 Scans pro Spektrum und einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgezeichnet. Der Background wurde dabei gegen Luft aufgenommen.

KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE (NMR)

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Ultrashield 300-NMR-Spektrometer (Bruker BioSpin GmbH) aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei einer Messfrequenz von 300 MHz und die ^{13}C -

NMR-Spektren bei einer Messfrequenz von 76 MHz in deuteriertem Chloroform mit Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova. Dabei wurden die chemischen Verschiebungen in Einheiten der δ -Skala in parts per million (ppm) angegeben, und zwar für die ^1H -NMR-Spektren relativ zum Singulett von CDCl_3 bei 7,260 ppm und für die ^{13}C -NMR-Spektren relativ zum Triplett von CDCl_3 bei 77,160 ppm.

THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE (TGA)

Für die TG-Messungen wurden Polymerfilme mit einem Xanthat-Gehalt entsprechend 20 Gew.-% ZnS bzw. 20 Gew.-% MnS mittels Drop-Coating der Precursorlösungen auf Quarzglas hergestellt. Die Messungen der Polymerfilme bzw. der reinen Xanthatproben, die am ICTM von Amtsrätin Ing. Josefine Hobisch ausgeführt wurden, erfolgten auf einem Netzsch Jupiter STA 449C Thermoanalysator in Al_2O_3 -Tiegeln unter Helium-Atmosphäre (Flussrate = 50 mL/min) bei einer Heizrate von 10 °C/min in einem Temperaturbereich von 20 bis 550 °C. Die Bestimmung der Zersetzungstemperatur T_d erfolgte bei einem Massenverlust von 5 %.

MASSENSPEKTROMETRIE (MS)

Massenspektren wurden am ICTM von Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Robert Saf auf einem Waters GCT Premier Massenspektrometer mit einem Flugzeitmassenanalysator (orthogonal acceleration time-of-flight) aufgenommen. Die Probeneinführung erfolgte mittels direkter Insertion (DI-MS) bei einer angelegten Heizrampe. Als Ionisierungstechnik wurde die Elektronstoß Ionisation (EI, 70 eV) verwendet.

KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Für die Züchtung von Einkristallen wurden die aufgereinigten Xanthate in Chloroform gelöst, und zur Abtrennung eventuell vorhandener Verunreinigungen, durch einen 0,2 μm Filter filtriert. Die filtrierte Lösung wurde in ein Glasvial gefüllt und mit einem Paraffinfilm, der mit einer Nadel durchstochen wurde, überdeckt. Das Glasvial wurde in ein verschließbares Schraubgefäß gestellt, welches zuvor bodenbedeckend mit Fällungsmittel (Ethanol) gefüllt wurde. Die Kristallisation von ZnHepTMEDA erfolgte bei Raumtemperatur und die von ZnHepPyr bei etwa 4 °C im Kühlschrank.

Die Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie von Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Roland Fischer und Ph.D. Ana Torvisco Gomez durchgeführt. Dafür wurden die Kristalle auf einen Objekt-

träger mit Silikonöl aufgebracht. Unter einem Mikroskop wurde anschließend ein geeigneter Einkristall ausgewählt, der an der Spitze einer Glaskapillare an einem Goniometerkopf befestigt wurde. Zur Fixierung des Kristalles wurde dieser sofort in den zur Kühlung verwendeten kalten Stickstoffstrom gebracht. Die Kühlvorrichtung stammt von der Firma Oxford Cryosystems.

Die Strukturbestimmungen erfolgten auf einem Bruker Apex II Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und einem CCD Flächenzähler. Die empirischen Absorptionskorrekturen erfolgten mit dem Programm SADABS [57], [58]. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden oder durch Pattersonsynthesen in SHELXS gelöst und durch *full-matrix least-squares* Prozeduren in SHELXL verfeinert [59]. Die Zuordnung der Raumgruppen und die Validierung der Strukturen erfolgten mit dem Programm PLATON [60]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome in den berechneten Positionen eingefügt.

FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE

Emissions- und Anregungsspektren wurden auf einem F-7000 Fluoreszenz-Spektralphotometer der Firma Hitachi, welches mit einer 150 W Xenonlampe und einem blausensitivem Photomultiplier ausgestattet ist, aufgenommen. Für die Charakterisierung der ZnS-Polymer-Nanokomposite wurde als Substrat Quarzglas oder Calciumfluorid verwendet, das wie in *Abbildung 18* zu sehen ist, in einem Probenhalter positioniert wurde. Die ZnS-Nanopartikel wurden für die Aufnahme der Emissionsspektren in Chloroform gelöst und in Quarzküvetten vermessen. Alle Messungen wurden bei einer Exzitations- und Emissions-Spaltbreite von 5 nm und einer Scangeschwindigkeit von 1200 nm/min bei Raumtemperatur durchgeführt.

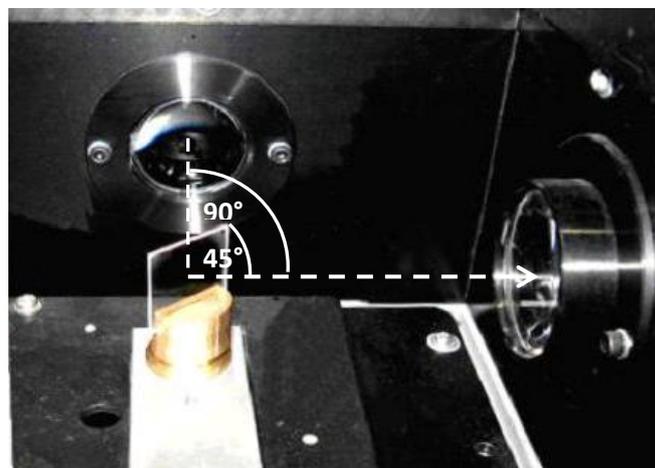


Abbildung 18: Positionierung des Probenträgers im Fluorimeter

UV/VIS-SPEKTROSKOPIE

Die Aufnahme von Absorptions- und Transmissionsspektren erfolgten auf einem Perkin Elmer Lambda 900 Spektrometer mit einer integrierten Ulbricht-Kugel (PELA1000). Die Spektren wurden über einen Wellenlängenbereich von 800 bis 200 nm mit 1 nm-Schritten und einer Geschwindigkeit von 266,75 nm/min aufgezeichnet. Als Referenz wurde für die ZnS-Polymer-Nanokomposite reines Quarzglas bzw. Calciumfluorid und für die ZnS-Nanopartikel reines Chloroform in einer Quarzküvette verwendet.

TRANSMISSIONS-ELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)

TEM- und EDX-Messungen wurden am Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik von Dipl.-Ing. Wernfried Haas und Ing. Claudia Mayrhofer durchgeführt.

TEM-Aufnahmen der Polymerfilme wurden auf einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI Typ Tecnai 12, das mit einem LaB₆ Filament ausgestattet ist, aufgenommen. Hier aufgeführte Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer Multiscan Kamera der Firma Gatan (Model 794) aufgenommen.

TEM-Aufnahmen, zur Bestimmung der Größe der ZnS-Nanopartikel, erfolgten auf einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI Typ Tecnai F20, das mit einer Feldemissions-Elektronenquelle (FEG) ausgestattet ist. Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und mit einem GIF Tridium Energiefilter der Firma GATAN zero loss gefiltert aufgenommen. Für die Probenpräparation wurden die Nanopartikel in Chloroform gelöst und die Lösung auf ein mit Kohlenstofffilm überzogenes Nickel-Netzchen aufgebracht. Die Nanopartikel konnten somit nach Verdampfen des Lösungsmittels vermessen werden.

ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE (EDX)

EDX-Spektren wurden auf einem Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI Typ Tecnai F20, das mit einer Feldemissions-Elektronenquelle (FEG) und einem EDAX Sapphire Si(Li)-Detektor ausgestattet ist, bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen.

PROFILOMETRIE

Die Schichtdicken sowie die Rauigkeit der Polymerfilme wurden auf einem DektakXT Profilometer der Firma Bruker gemessen. Für die Messungen wurde eine Auflagekraft der Messspitze von 3 mg gewählt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

HERSTELLUNG DER METALL-DITHIOCARBONATE

Eine Übersicht der hergestellten Metall-Dithiocarbonate ist in *Tabelle 2* gegeben.

Tabelle 2: Übersicht der hergestellten Metall-Dithiocarbonate

Abkürzung	Vollständiger Name	Struktur
ZnHep	Zink(II) O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat	
ZnHepTMEDA	Zink(II) (O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat)(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)	
ZnHepPyr	Zink(II) (O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat)(Pyridin)	
MnHepTMEDA	Mangan(II) (O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat)(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)	
MnHepPhen	Mangan(II) (O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonat)(1,10-Phenanthrolin)	

Um eine gute Löslichkeit der Metall-Dithiocarbonate in Chloroform zu gewährleisten, wurden Xanthate mit einer sperrigen, verzweigten Alkylgruppe (Zink(II) O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonate) hergestellt. Zudem wurden Mit den Amin-Liganden TMEDA und Pyridin modifizierte Zink(II) O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonate (ZnHepTMEDA und ZnHepPyr) wurden ebenfalls

hergestellt, da von diesen modifizierten Xanthaten ein positiver Einfluss auf die ZnS-Partikelbildung erwartet wurde (siehe Kapitel *Metall-Dithiocarbonate*).

Die Synthese aller Zink-Xanthate nach den obig beschriebenen Synthesevorschriften gestaltete sich unproblematisch, wobei auch sehr hohe Rohausbeuten erzielt werden konnten. Die Wahl der Synthesemethode sowie des Lösungsmittels bei der Synthese von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr zeigten keinen wesentlichen Einfluss auf den Erfolg der Synthese. Schwierigkeiten traten allerdings bei der Reinigung von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr aufgrund ihrer unzureichenden Löslichkeit in Chloroform auf. Als Hilfreich erwies sich dabei das Ausschütteln mit destilliertem Wasser sowie die Filtration durch einen 0,2 µm Filter zur Abtrennung der in Chloroform unlöslichen Bestandteile vor der Fällung.

Für die Dotierung von Zinksulfid mit Mangan wurden zudem Mangan-Dithiocarbonate hergestellt. Aufgrund ihrer hohen Oxidationsbereitschaft erfolgte deren Synthese unter Schutzgasatmosphäre. Stickstoff-Donor-Liganden wie TMEDA und Phenanthrolin sollten die Stabilität von Mangan-Dithiocarbonaten erhöhen [31].

CHARAKTERISIERUNG DER METALL-DITHIOCARBONATE

FOURIER-TRANSFORMATIONS-INFRAROT-SPEKTROSKOPIE (FTIR)

Die FTIR-Spektren der Metall-Dithiocarbonate, die in *Abbildung 19* zu sehen sind, zeigen die charakteristischen „Xanthat-Banden“, die bei einer Wellenzahl von etwa 1200 cm^{-1} (2 Banden), 1130 cm^{-1} und 1070 cm^{-1} (3 Banden) zu sehen sind. Diese Banden sind der asym. und sym. COC-, der (S)CO-, der asym. SCS- sowie der C=S-Streckschwingung zuzuordnen. Eine Auflistung aller Peaks bis zu einer Wellenzahl von 1000 cm^{-1} und deren Zuordnung ist in *Tabelle 3* zu finden und erfolgte mit folgender Literatur. [16], [22], [61]-[64]

Die Kennzeichnung der Schwingungen erfolgte mittels ν für die Streckschwingung und δ für die Deformationsschwingung. Dabei steht der Index s und as für symmetrisch und asymmetrisch. Spezielle Schwingungsformen sind wie die Wiegeschwingung mittels ω (wagging), die Kipp-schwingung mittels ρ (rocking) und die Scherschwingung mittels δ (scissor) gekennzeichnet.

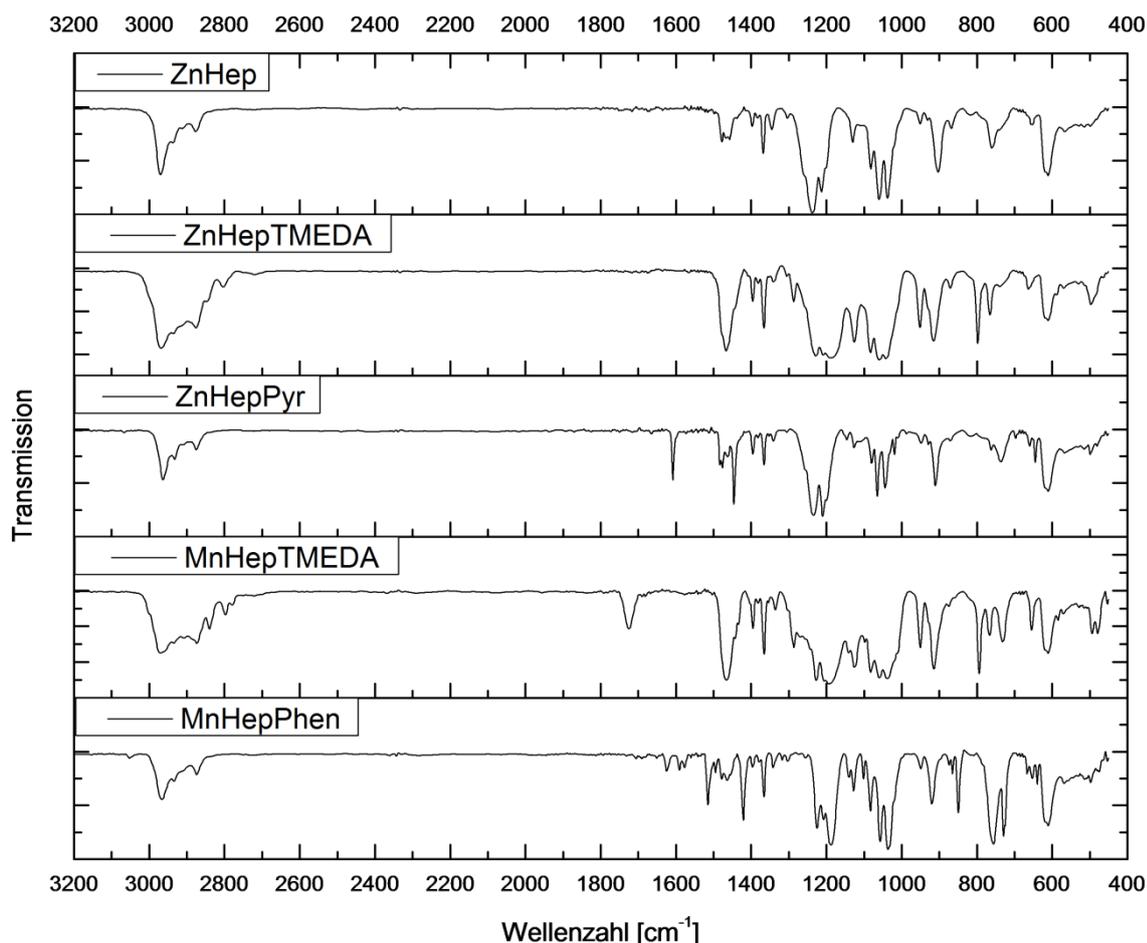


Abbildung 19: FTIR-Spektren der Metall-Dithiocarbonate

Die FTIR-Spektren der Metall-Dithiocarbonate mit einem Amin-Liganden zeigen noch zusätzliche Banden wie beim ZnHepPyr die Banden bei einer Wellenzahl von 1608 cm^{-1} , 1483 cm^{-1} und 1446 cm^{-1} , die der C=C und C=N in plane Schwingung des Pyridin-Liganden zuzuordnen sind [33], [64]. Ebenfalls diesen Schwingungen sind die Banden bei einer Wellenzahl von 1624 cm^{-1} , 1591 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} , 1515 cm^{-1} und 1421 cm^{-1} des Phenanthrolin-Liganden beim MnHepPhen zuzordnen [65]-[67]. Durch die Koordination der Stickstoffatome an das Metallatom ist die C=N-Streckschwingung im Vergleich zu den freien Pyridin-Liganden (1590 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1436 cm^{-1}) [68] und den freien Phenanthrolin-Liganden (1560 cm^{-1} , 1503 cm^{-1} , 1420 cm^{-1}) [65] zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Bei den Metall-Xanthaten mit den Diamin-Liganden TMEDA zeigen sich noch weitere Banden bei $2803\text{ cm}^{-1}/2797\text{ cm}^{-1}$ (ZnHepTMEDA/MnHepTMEDA), die der CH- und der sym. CH_3 -Streckschwingung (N- CH_3 , N- CH_2), sowie bei $1466\text{ cm}^{-1}/1465\text{ cm}^{-1}$, die der sym. CH-Deformationsschwingung, und der Bande bei $1287\text{ cm}^{-1}/1286\text{ cm}^{-1}$, die der CN-Streckschwingung zuzuordnen sind [64], [69]. Infolge der Koordination der Stickstoffatome an das Metallatom zeigt sich auch hier eine Verschiebung der

Schwingungen im Vergleich zu den freien TMEDA-Liganden (1454 cm^{-1} , 1267 cm^{-1}) [69] zu höheren Wellenzahlen.

Tabelle 3: Zuordnung der Schwingungsbanden der FTIR-Spektren der Metall-Dithiocarbonate

Wellenzahl [cm^{-1}]					Zuordnung der Schwingungsbanden
ZnHep	ZnHepTMEDA	ZnHepPyr	MnHepTMEDA	MnHepPhen	
2970	2968	2964	2970	2965	$\nu_{\text{as}}\text{ CH (R-CH}_3\text{)}$
2876	2876	2875	2873	2874	$\nu_{\text{s}}\text{ CH (R-CH}_3\text{)}$
-	2803	-	2797	-	$\nu_{\text{s}}\text{ CH, CH}_3\text{ (N-CH}_3\text{, N-CH}_2\text{)}$
-	-	1608	-	1624	$\nu\text{ C=C}$ $\nu\text{ C=N}$
-	-	-	-	1591	
-	-	-	-	1577	
-	-	1483	-	1515	
1478	1466	1477	1465	1479	$\delta_{\text{as}}\text{ CH (R-CH}_3\text{)}, \delta\text{ CH (-CH}_2\text{-)}$
1457	1466	1462	1465	1455	$\delta_{\text{s}}\text{ CH (N-CH}_3\text{, N-CH}_2\text{)}$
-	-	1446	-	1421	$\nu\text{ C=N}$
1397	1396	1396	1396	1396	$\delta_{\text{s}}\text{ CH (R-CH}_3\text{)}$
1368	1366	1366	1366	1366	$\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3\text{ (R(CH}_3\text{)}_3\text{)}$
1345	1340	1341	1336	1342	$\omega\text{ CH (-CH}_2\text{-)}$
-	1287	-	1286	-	$\nu\text{ CN}$
1237	1228	1233	1227	1225	$\nu_{\text{as}}\text{ COC (ROCS}_2\text{)}$
1213	1187	1200	1192	1187	
1130	1126	1127	1125	1128	$\rho\text{ CH}_3, \nu\text{ (S)CO, } \nu_{\text{s}}\text{ COC}$
1082	1083	1080	1082	1083	$\nu_{\text{as}}\text{ CCC}$
1060	1060	1065	1059	1057	$\nu_{\text{as}}\text{ SCS (ROCS}_2\text{)}$
1038	1042	1045	1037	1037	$\nu\text{ C=S (ROCS}_2\text{)}$

Ein stärkerer Elektronenfluss von den Schwefelatomen zum Metallatom bei zweizähliger Koordination des Xanthat-Liganden würde zu einer Stärkung der $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung führen und somit die asymmetrische COC-Streckschwingung ($\nu_{\text{as}}\text{ COC}$) zu höheren Wellenzahlen verschieben. Anhand der Lage der $\nu_{\text{as}}\text{ COC}$ der Metall-Xanthate können somit wesentliche Informationen über den Bindungscharakter der Metall-Schwefel-Bindung sowie über die Koordination des Xanthat-Liganden an das Metallatom gewonnen werden. [34], [61], [62], [70]

Im Gegensatz zu den Kalium- und Natrium-Xanthaten, deren $\nu_{\text{as}}\text{ COC}$ bei einer Wellenzahl von 1100 cm^{-1} [61] liegt, zeigte sich bei den synthetisierten Metall-Xanthaten eine Verschiebung dieser Schwingung um 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Somit kann angenommen werden, dass die Metall-Schwefel-Bindung der synthetisierten Metall-Xanthate einen stärkeren kovalenten Charakter aufweist als die der Kalium- und Natrium-Xanthate.

Wie man in *Tabelle 3* sehen kann, liegt die ν_{as} COC bei ZnHepTMEDA, MnHepTMEDA und MnHepPhen bei niedrigeren Wellenzahlen als bei ZnHep und ZnHepPyr. Der Grund dafür ist bei den Zink-Xanthaten wahrscheinlich die unterschiedliche Koordination der Xanthat-Liganden an das Metallatom. Während vermutlich bei ZnHep [16], [27] und ZnHepPyr [34] die Xanthat-Liganden zweizählig koordiniert sind, sind bei ZnHepTMEDA [15] die Xanthat-Liganden einzählig koordiniert. Die unterschiedliche Koordination ist wahrscheinlich auf sterische und elektronische Effekte des zweizählig koordinierten Diamin-Liganden TMEDA zurückzuführen und wird im Kapitel *Kristallstrukturanalyse* näher diskutiert. Im Gegensatz zu den Zink-Xanthaten ist der Grund für die Verschiebung der ν_{as} COC bei den Mangan-Xanthaten [31], bei denen die Xanthat-Liganden vermutlich zweizählig koordiniert sind, deren schwächeren Metall-Schwefel-Bindungen (siehe Kapitel *Metall-Dithiocarbonate*).

KERNSPINRESONANZSPEKTROSKOPIE (NMR)

Die Zuordnung der Resonanzsignale erfolgte mit folgender Literatur [16], [22], [33], [69]-[72]. Dabei zeigen alle drei Zink-Xanthaten aufgrund der umgebenen Heteroatomen die typisch hohe chemische Verschiebung des C_1 - und C_2 -Kohlenstoffs in den ^{13}C -NMR-Spektren sowie die hohe chemische Verschiebung des Protons am C_2 -Kohlenstoff (H-C_2) in den ^1H -NMR-Spektren, die in *Tabelle 4* zusammengefasst sind. Die Resonanzsignale des C_1 - und C_2 -Kohlenstoff von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr sind im Vergleich zu ZnHep zu niedrigeren Resonanzfrequenzen verschoben. Diese Hochfeldverschiebung lässt sich durch die schwächeren Zink-Schwefel-Bindungen erklären, die aus der unterschiedlichen Koordination der Xanthat-Liganden an das Zinkatom resultieren (siehe Kapitel *Metall-Dithiocarbonate* und *Kristallstrukturanalyse*), wodurch die Elektronendichte am CS_2 -Kohlenstoff (C_1) bei ZnHepTMEDA und ZnHepPyr erhöht wird. Im Gegensatz dazu zeigen die Resonanzsignale der Protonen am C_2 -Kohlenstoff eine Tieffeldverschiebung.

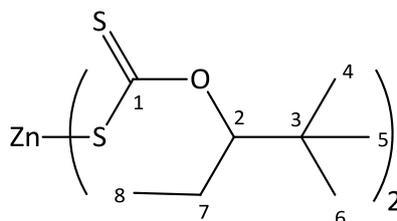


Abbildung 20: Struktur von ZnHep

Tabelle 4: Chemische Verschiebung des C₁- und C₂-Kohlenstoffs und des Protons am C₂-Kohlenstoff (H-C₂) der Xanthate

Zink-Xanthat	Chemische Verschiebung [ppm]		
	H-C ₂ (¹ H-NMR)	C ₁ (¹³ C-NMR)	C ₂ (¹³ C-NMR)
ZnHep	4,93	231,1	101,0
ZnHepTMEDA	5,13	229,1	95,6
ZnHepPyr	5,03	230,9	98,3

Die Resonanzsignale der ¹H-NMR-Spektren von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr, die dem Pyridin-Liganden ($\delta_H = 8.94, 7.99, 7.50$ ppm) bzw. dem TMEDA-Liganden ($\delta_H = 2.67, 2.60$ ppm) zuzuordnen sind, zeigen im Vergleich zu den freien Pyridin-Liganden ($\delta_H = 8.52, 7.55, 7.16$ ppm) [33] bzw. den freien TMEDA-Liganden ($\delta_H = 2.38, 2.24$ ppm) [69] eine Tieffeldverschiebung. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die Stickstoffatome der Amin-Liganden an das Metallatom koordinieren, wodurch es zu einer verminderten Elektronendichte am Stickstoffatom kommt, welche eine stärkere Abschirmung der Wasserstoffatome verursacht.

Die quantitative Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums von ZnHepPyr zeigte, dass nur ein Pyridin-Ligand an das Zinkatom gebunden ist. Der Grund dafür ist vermutlich vorwiegend sterischen Faktoren zuzuschreiben.

THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSEN (TGA)

Mittels thermogravimetrischen Analysen wurde die Zersetzungstemperatur T_d bei einem Massenverlust von 5 % und der gesamte Massenverlust der Metall-Xanthate bestimmt, die in *Tabelle 5* zusammengefasst sind. Zudem wurden für eine bessere Unterscheidung der einzelnen Massenabnahmen die Thermogramme differenziert und die erste Ableitung des Messsignals (dm/dT) gegen die Temperatur aufgetragen. Die somit erhaltenen differenzierten thermogravimetrischen Kurven (DTG-Kurven) sind zusammen mit den Thermogrammen in *Abbildung 21* und *Abbildung 22* dargestellt.

Tabelle 5: Massenverlust und Zersetzungstemperatur T_d der Metall-Xanthate

Metall-Xanthat	Theoretischer Massenverlust [%]	Tatsächlicher Massenverlust [%]	Zersetzungstemperatur T_d [°C]
ZnHep	78,2 (ZnS)	77,9	135,8
ZnHepTMEDA	82,7 (ZnS)	82,6	152,8
ZnHepPyr	81,5 (ZnS)	67,6	158,0
MnHepTMEDA	84,3 (MnS)	81,2	143,8
MnHepPhen	85,9 (MnS)	77,3	129,6

ZnHepTMEDA und ZnHepPyr weisen aufgrund der koordinierten Amin-Liganden, die einen wesentlichen Einfluss auf die Koordinationsform der Xanthat-Liganden haben (siehe Kapitel *Kristallstrukturanalyse*), eine etwas höhere Zersetzungstemperatur als ZnHep auf.

Bei den Zink-Xanthaten mit einem Amin-Liganden ist zudem eine zweistufige Massenabnahme zu beobachten. Die zwei eindeutig erkennbaren Zersetzungspeaks in den DTG-Kurven von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr können jedoch aufgrund ihrer Überlagerung nicht quantitativ ausgewertet werden. Die Integration der ersten Peaks von der Anfangszersetzungstemperatur bis zum Peakminimum liefert etwa den prozentuellen Gewichtsanteil der Amin-Liganden. Somit wird vermutet, dass der Amin-Ligand vor der Zersetzung der Xanthat-Liganden vollständig abgespalten wird, und zwar am Peakminimum, also am Wendepunkt der ersten TG-Stufe, an dem bereits die Zersetzung der Xanthat-Liganden beginnt. Die MS-Daten (siehe Kapitel *Massenspektrometrie (MS)*) liefern ebenfalls einen Hinweis darauf.

Auch bei den Mangan-Xanthaten (siehe *Abbildung 22*) ist eine mehrstufige Massenabnahme infolge der Amin-Liganden TMEDA und Phenanthrolin zu beobachten. Eine Zuordnung der Stufen ist auch mit den DTG-Kurven aufgrund der starken Überlagerung nicht möglich. Im Vergleich zu den Zink-Xanthaten zeigen die Mangan-Xanthate aufgrund ihrer schwächeren Metall-Schwefel-Bindungen (siehe Kapitel *Metall-Dithiocarbonate*) eine niedrigere Zersetzungstemperatur. Deren Zersetzungsgeschwindigkeit ist jedoch bei weitem niedriger als die der Zink-Xanthate.

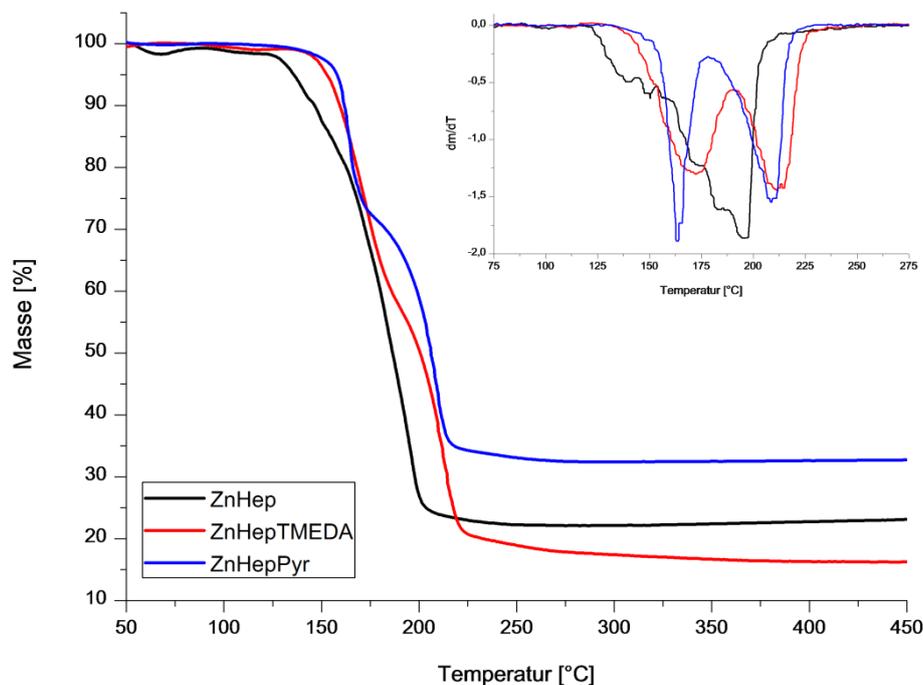


Abbildung 21: Thermogramme und DTG-Kurven der Zink-Dithiocarbonate

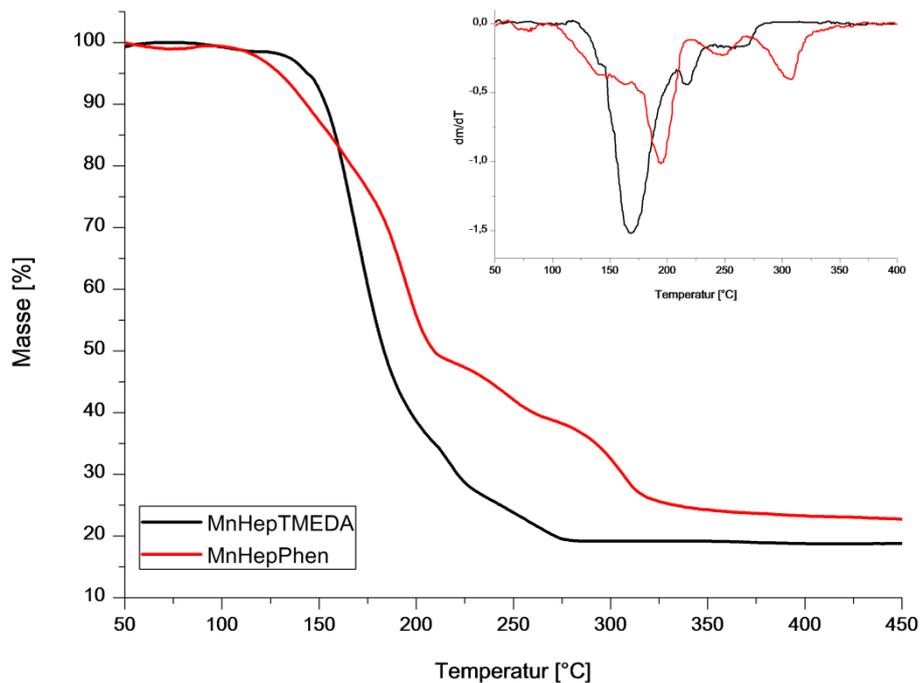


Abbildung 22: Thermogramme und DTG-Kurven der Mangan-Dithiocarbonate

MASSENSPEKTROMETRIE (MS)

Ein besseres Verständnis über die Zersetzung der Zink-Xanthate sollte das Fragmentierungsmuster der MS-Spektren der Zink-Xanthate, das in *Abbildung 23* zu sehen ist, liefern. Für die Zuordnung der Massenpeaks wurde folgende Literatur zu Hilfe genommen [16], [17], [24], [26], [53], [54], [73]-[75].

Bei allen drei Xanthaten zeigen sich typische Fragmente, wie Carbonylsulfid bei $m/z = 60,0$, Kohlenstoffdisulfid bei $m/z = 75,9$ sowie der entsprechende Alkenylrest 4,4-Dimethyl-2-penten bei $m/z = 98,1$, die aus der Zersetzung nach dem Chugaev-Mechanismus resultieren. Die MS-Spektren zeigen zudem weitere typische Fragmente bei $m/z = 257,0$ ($\text{ZnS}_2\text{OC}_8\text{H}_{15}$) und bei $m/z = 190,9$ ($\text{S}_2\text{OC}_8\text{H}_{15}$), die durch die Abspaltung eines Xanthat-Liganden entstanden sind, sowie bei $m/z = 156,9$ (ZnS_2OC), das einem Zwischenprodukt der Chugaev-Reaktion zuzuordnen ist. Die Massenpeaks bei m/z von 55,1 (C_4H_7), 57,1 (C_4H_9), 69,1 (C_5H_{10}) und 83,1 (C_6H_{11}) resultieren aus der Fragmentierung des Alkenylrestes [76]. Zudem können auch Thiole und Thioester nachgewiesen werden wie z.B. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}$ bei $m/z = 132,5$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{S}$ bei $m/z = 230,9$. Der Molekülpeak ist nur bei ZnHep bei $m/z = 448,0$ deutlich zu sehen, und zeigt das charakteristische Isotopenmuster aufgrund der vier Zink-Isotope.

Bei ZnHepPyr zeigen sich durch den Pyridin-Liganden noch zusätzliche Massenpeaks bei $m/z = 79,0$ und bei $m/z = 52,0$ durch die Abspaltung von Blausäure [77]. Auch bei ZnHepTMEDA zeigen sich zusätzliche Massenpeaks bei $m/z = 116,1$ und $m/z = 58,1$, die dem TMEDA-Ligand zuzuordnen sind

[78]. Da in den MS-Spektren von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr keine weiteren Massenpeaks zu sehen sind, die den Amin-Liganden bzw. dessen Fragmente beinhalten, kann man davon ausgehen, dass sich die Amin-Liganden vor der Zersetzung der Xanthat-Liganden abspalten und keinen wesentlichen Einfluss auf den Zersetzungsmechanismus der Zink-Xanthate haben.

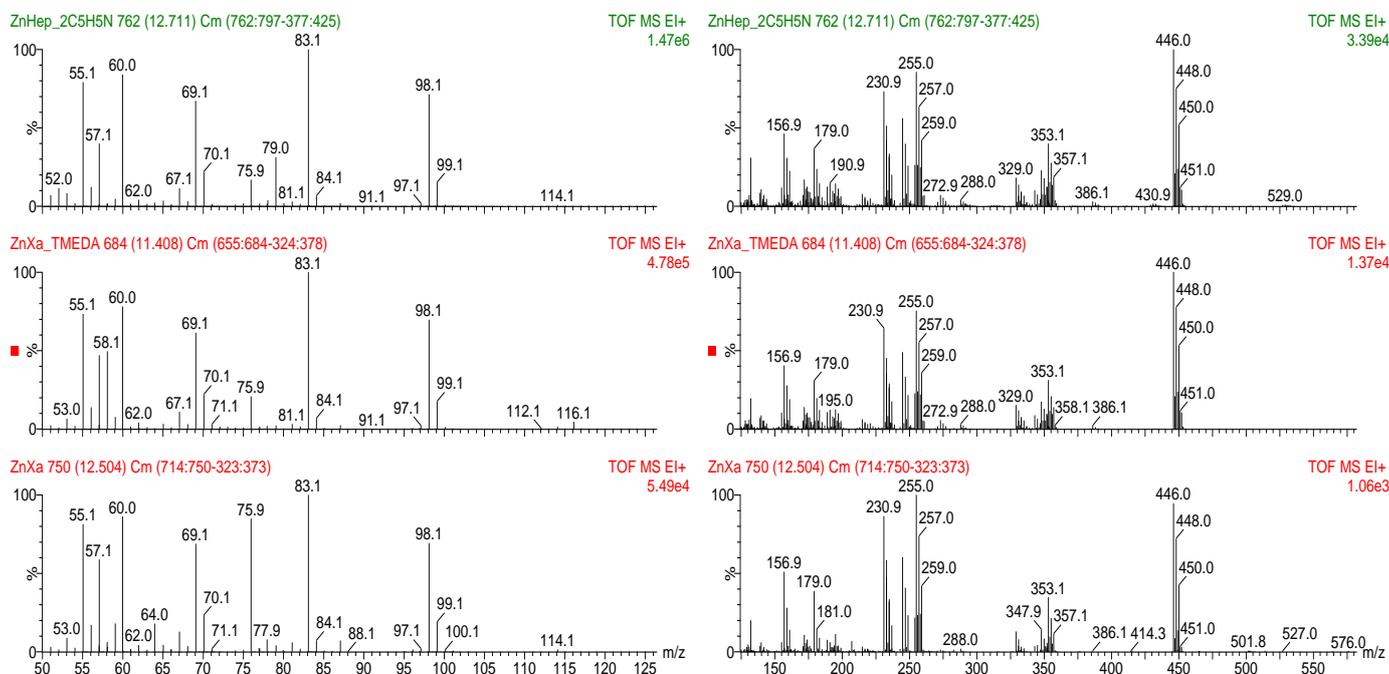


Abbildung 23: Massenspektren von ZnHepPyr (ZnHep_2C5H5N), ZnHepTMEDA (ZnXa_TMEDA) und ZnHep (ZnXa)

KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr konnten Einkristalle gezüchtet werden. Bei den Mangan-Xanthaten stellte deren Instabilität in organischen Lösungsmitteln eine große Schwierigkeit bei der Züchtung von Einkristallen dar. Detaillierte Mess- und Verfeinerungsdaten für ZnHepTMEDA und ZnHepPyr sowie alle Bindungslängen und Bindungswinkel befinden sich im Anhang in *Tabelle 10 - Tabelle 18*. Ausgewählte kristallographische Daten und Bindungslängen sind in *Tabelle 6* und *Tabelle 7* zusammengefasst. Die geschätzte Standardabweichung ist dabei in runder Klammer angegeben.

Wie man anhand der Kristallstrukturen in *Abbildung 24* und *Abbildung 25* sehen kann, ist die Koordination der Xanthat-Liganden an das Zinkatom bei ZnHepTMEDA und ZnHepPyr aufgrund elektronischer und sterischer Effekte der verschiedenen Amin-Liganden unterschiedlich. Der Einfluss verschiedener N-Donor-Liganden auf die Koordinationsform der Xanthat-Liganden in Zink-Dithiocarbonat-Komplexen wurde auch von Ara et al. untersucht [34].

Tabelle 6: Kristallographische Daten von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr

	ZnHepTMEDA	ZnHepPyr
Summenformel	C ₂₂ H ₄₆ N ₂ O ₂ S ₄ Zn	C ₂₁ H ₃₅ NO ₂ S ₄ Zn
Molmasse	564.22 g/mol	527.11 g/mol
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	Pbcn	C2/c
Gitterkonstanten	a = 11.1922(3) Å α = 90° b = 11.5319(3) Å β = 90° c = 22.9826(6) Å γ = 90°	a = 23.5378(9) Å α = 90° b = 8.6847(3) Å β = 101.548(2)° c = 13.8053(5) Å γ = 90°
Elementarzellvolumen	2966.30(14) Å ³	2764.94(17) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	4
berechnete Dichte	1.263 mg/m ³	1.266 mg/m ³

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr

	ZnHepTMEDA	ZnHepPyr
Zn1-N1,N1A	2.137(3)	2.019(4)
Zn1-S2,S2A bzw. Zn1-S1,S1A	2.301(7)	2.329(7)
Zn1-S2,S2A	-	2.634(8)
C1-S2, C1A-S2A	1,714(3)	1.683(3)
C1-S1, C1A-S1A	1.661(3)	1.710(3)
C1-O1, C1A-O1A	1.340(3)	1.329(3)
O1-C4/O1A-C4A bzw. O1-C2/O1A-C2A	1.459(3)	1,475(4)

Bei ZnHepTMEDA ist das Zinkatom verzerrt tetraedrisch koordiniert von zwei Stickstoffatomen des nicht planar vorliegenden Diamin-Liganden TMEDA und von jeweils einem Schwefelatom der zwei symmetrischen Xanthat-Liganden. Die Zn-N- und Zn-S-Bindungslängen mit 2.137(3) Å und 2.301(7) Å passen sehr gut zu den in der Literatur gefundenen Werten des Zn(S₂COEt)₂TMEDA Komplexes und liegen damit im typischen Bereich für Zn-N- und Zn-S-Einfachbindungen [15]. Die C1-S2- bzw. die C1A-S2A-Bindung weist eine Bindungslänge von 1.714(3) Å auf, die typisch für eine C-S-Einfachbindung ist. Im Gegensatz dazu sind die nicht an das Zinkatom koordinierenden Schwefelatome (S1, S1A) durch eine Doppelbindung mit einer Bindungslänge von 1.661(3) Å an das Kohlenstoffatom gebunden [15], [79]. Die C1-O1- bzw. die C1A-O1A-Bindung liegt mit 1.340(3) Å im typischen Bereich für eine C-O-Einfachbindung [79].

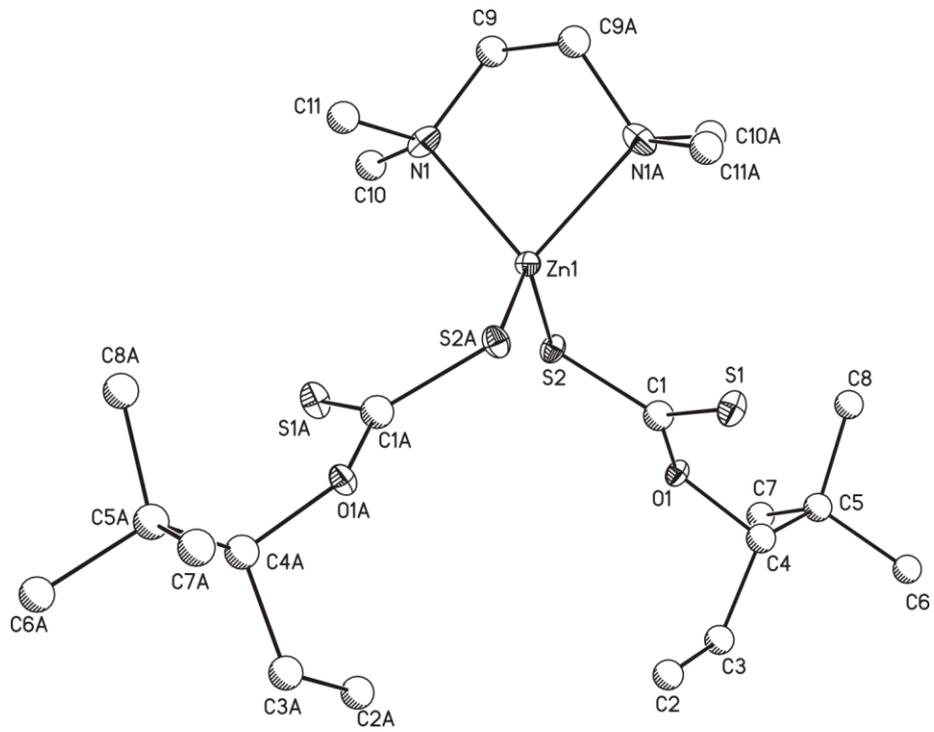


Abbildung 24: Kristallstruktur von ZnHepTMEDA

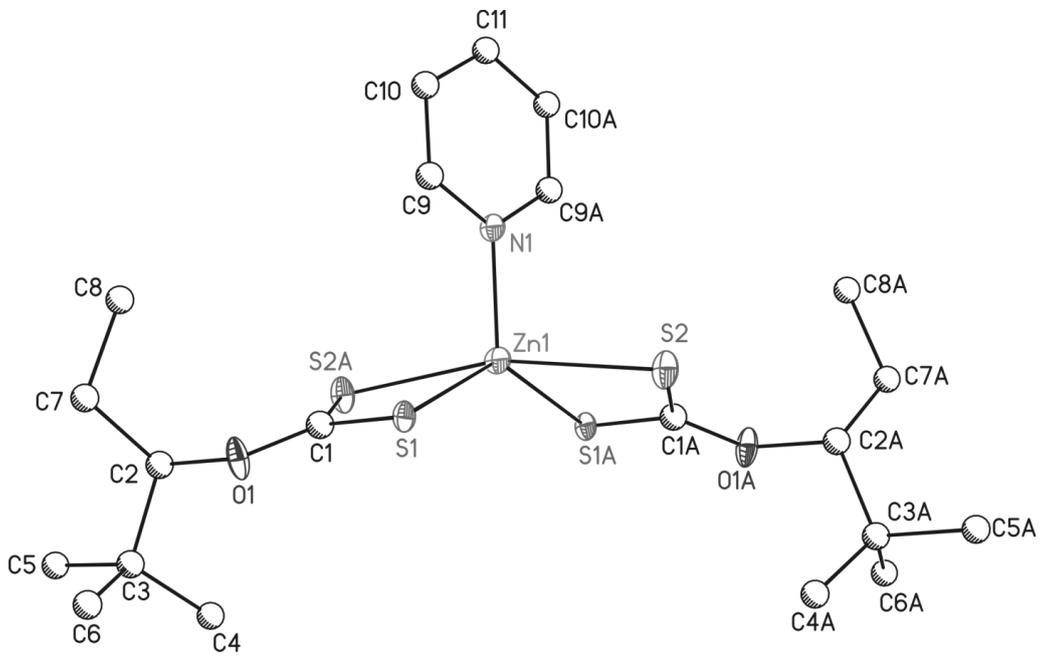


Abbildung 25: Kristallstruktur von ZnHepPyr

Bei ZnHepPyr dagegen ist das Zinkatom verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert von einem Stickstoffatom des Pyridin-Liganden und von jeweils zwei Schwefelatomen der zwei Xanthat-Liganden. Die zwei symmetrisch, zweizähligen Xanthat-Liganden sind durch eine stärkere Zn-S-Bindung mit 2.329(7) Å und einer schwächeren Zn-S-Bindung mit 2.634(8) Å an das Zinkatom koordiniert. Die Zn1-N1-Bindungslänge ist mit 2.019(4) Å aufgrund des einzähnig koordinierten Amin-Liganden etwas kürzer als bei ZnHepTMEDA, bei dem der Amin-Ligand zweizähnig koordiniert ist. Die C1-S2- bzw. die C1A-S2A-Bindung sowie die C1-S1- bzw. C1A-S1A-Bindung liegen mit einer Bindungslänge von 1.683(3) Å und 1.710(3) Å etwa im gleichen Bereich wie beim ZnHepTMEDA-Komplex. Aufgrund des elektrophileren Charakters des C1- bzw. C1A-Kohlenstoffs durch die zweizählige Koordination der Xanthat-Liganden ist die C1-O1- bzw. die C1A-O1A-Bindung mit einer Bindungslänge von 1.329(3) Å etwas stärker als die C-O-Bindung im ZnHepTMEDA-Komplex.

ZnHepTMEDA und ZnHepPyr liegen vorwiegend in monomerer Form [15] vor, wobei die Packung in der Kristallstruktur (siehe *Abbildung 26* und *Abbildung 27*) durch intermolekulare schwache S-H-Wechselwirkungen erfolgt. Die S-H-Abstände sind bei ZnHepTMEDA mit 2,929 Å aufgrund der monodentaten Koordination der Xanthat-Liganden kleiner als bei ZnHepPyr, bei dem die S-H-Abstände 2,943 Å und 2,958 Å betragen.

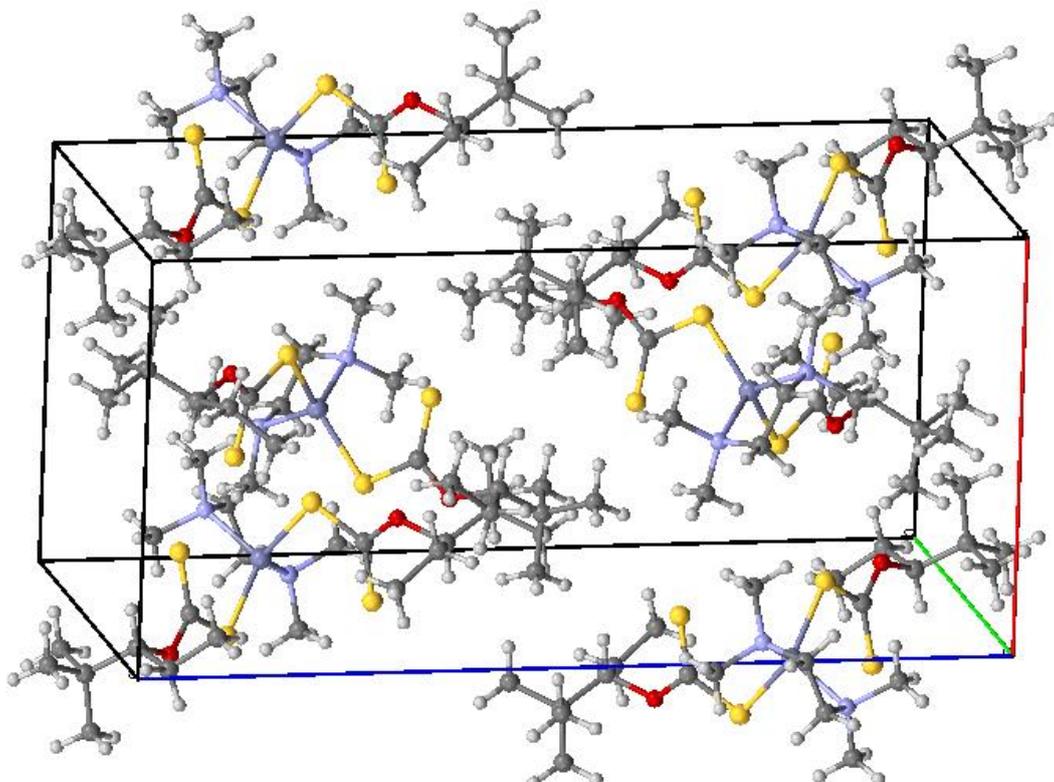


Abbildung 26: Räumliche Darstellung der Kristallpackung von ZnHepTMEDA

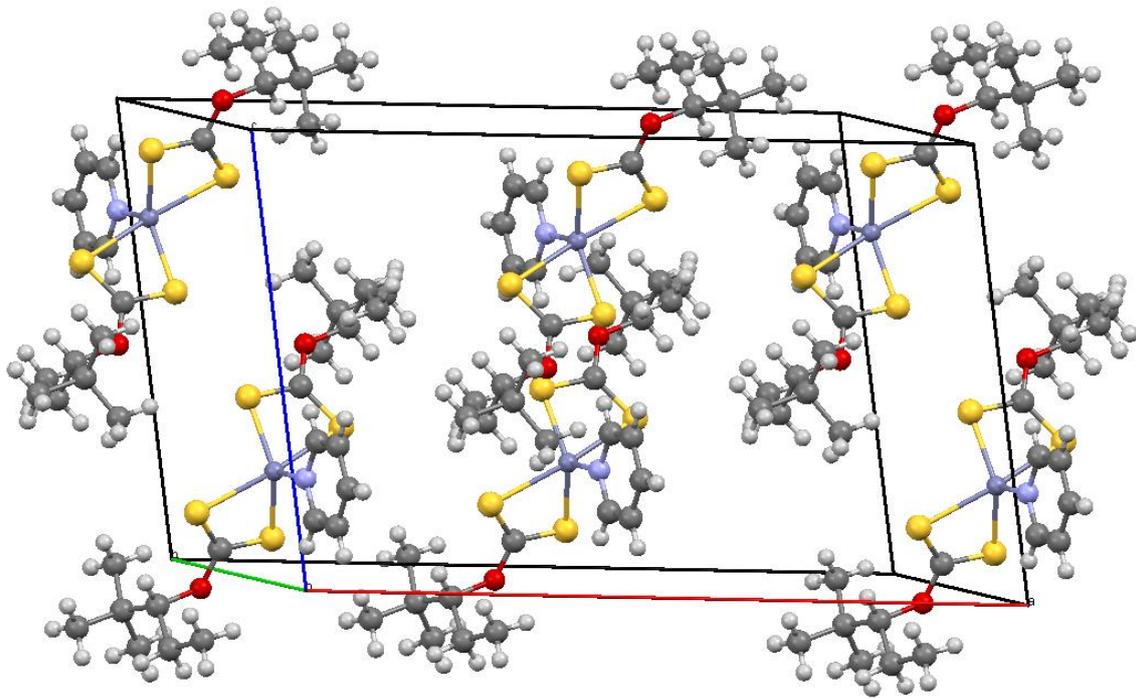


Abbildung 27: Räumliche Darstellung der Kristallpackung von ZnHepPyr

CHARAKTERISIERUNG DER ZNS-NANOPARTIKEL (ZNS-OA)

Die Synthesevorschrift von G. Kremser [56] eignete sich gut für die Synthese der mit Oleylamin funktionalisierten ZnS-Nanopartikeln. Als hilfreich erwies sich das Zentrifugieren des Reaktionsgemisches nach beendeter Reaktion zur Abtrennung der Oxidationsprodukte des Oleylamins, die nach der Fällung mit Methanol nur noch schwer entfernbar waren.

Das FTIR-Spektrum (siehe *Abbildung 28*) zeigt deutlich anhand der charakteristischen Schwingungen des Oleylamins, dass die ZnS-Nanopartikel mit Oleylamin funktionalisiert sind. Für die Zuordnung der Schwingungsbanden wurde folgende Literatur zu Hilfe genommen [80]-[82], wobei die Kennzeichnung der verschiedenen Schwingungsarten wie im Kapitel *Charakterisierung der Metall-Dithiocarbonate* erfolgte.

Anhand des IR-Spektrums zeigt sich, dass die symmetrische sowie die asymmetrische N-H-Streckschwingung, die sich bei primären Aminen durch 2 Banden mit einem Abstand von 70 cm^{-1} nahe einer Wellenzahl von 3335 cm^{-1} [80] zeigen, zu niedrigeren Wellenzahlen ($3218\text{ cm}^{-1}/3131\text{ cm}^{-1}$) verschoben sind. Diese Verschiebung deutet auf eine Koordination der Oleylamin-Liganden an die Partikeloberfläche durch das Stickstoffatom hin.

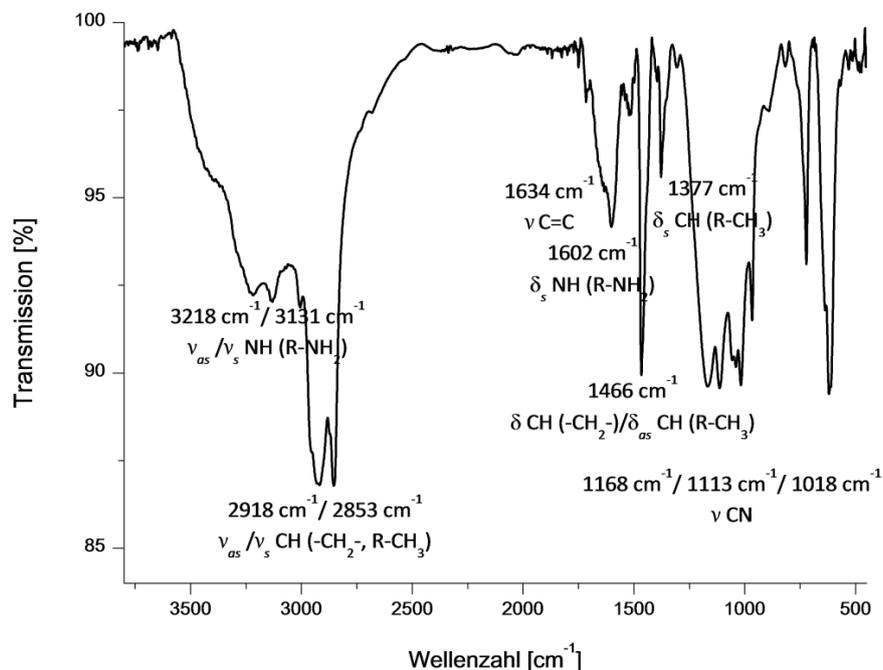


Abbildung 28: FTIR-Spektrum der ZnS-Nanopartikel und Zuordnung der Schwingungsbanden

Mittels TGA zeigt sich, dass die ZnS-Nanopartikel einen Oleylamin-Gehalt von etwa 33,8 Gew.-% aufweisen. Die Zersetzungstemperatur, die bei einem Massenverlust von 2 % bestimmt wurde, beträgt $219\text{ }^\circ\text{C}$. Wie man Anhand der geringen Steigung im Thermogramm der ZnS-Nanopartikel

sehen kann, erfolgt die Abspaltung bzw. die Zersetzung des Oleylamin-Liganden sehr langsam über einen Temperaturbereich von 250 °C.

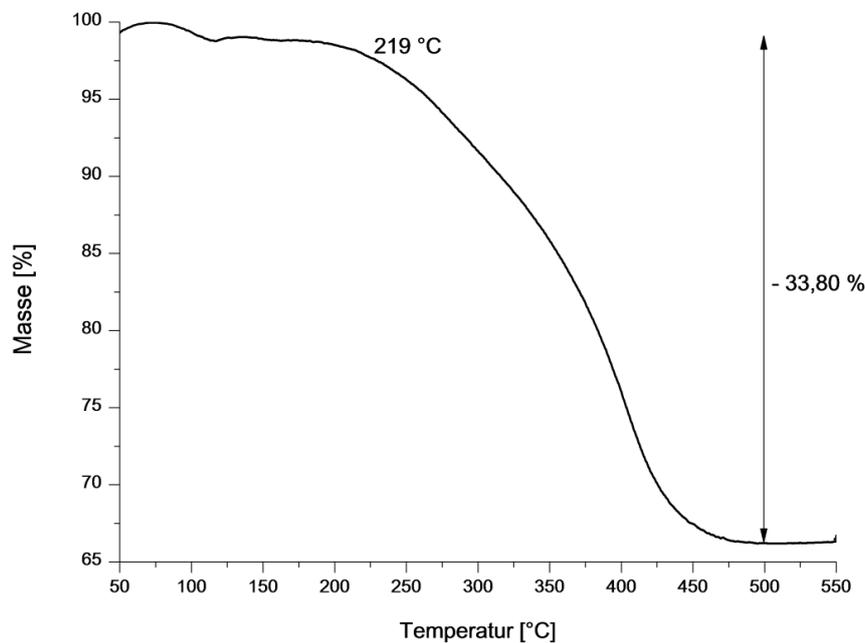


Abbildung 29: Thermogramm der ZnS-Nanopartikel

Im UV/VIS-Absorptionsspektrum der ZnS-Nanopartikel, das in *Abbildung 30* dargestellt ist, kann man sehen, dass die gelösten Nanopartikel ab einer Wellenlänge von 360 nm leicht zu absorbieren beginnen und ab 340 nm die Absorption stärker ansteigt. Unbehandeltes Oleylamin beginnt dagegen erst ab einer Wellenlänge von 320 nm stärker zu absorbieren.

Emissionsspektren (siehe *Abbildung 31*) der ZnS-Nanopartikel- und der Oleylaminlösung wurden bei einer Anregungswellenlänge von 360, 340, 320 und 300 nm aufgenommen. Dabei zeigte sich, dass die Emission der Oleylaminlösung mit zunehmender Anregungswellenlänge abnimmt und das Emissionsmaximum sich zu höheren Wellenlängen verschiebt. Im Gegensatz dazu steigt die Emission der Nanopartikel mit zunehmender Anregungswellenlänge, wobei sich das Maximum kaum verschiebt. Die hergestellten ZnS-Nanopartikel zeigen eine maximale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm mit einem Emissionsmaximum bei 430 nm, die ganz deutlich den Nanopartikeln und nicht dem Oleylamin-Liganden zuzuschreiben ist. Die breite Emissionsbande (Full Width Half Maximum Fwhm = 100 nm) weist auf eine breite Größen- und Formverteilung der Partikel hin, die sich anhand von TEM-Aufnahmen bestätigte [35].

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität mit abnehmender Anregungswellenlänge lässt sich einerseits durch eine niedrigere Quantenausbeute der größeren Nanopartikel, bei denen die Quantenenergie der Anregungswellenlänge größer als die Bandlückenenergie ist, erklären.

Zum anderen kommt es bei den kleineren Nanopartikel infolge des größer werdenden Oberflächen/Volumen-Verhältnisses zur Bildung neuer Oberflächenzustände bzw. Defektstellen aufgrund fehlender Koordinationsstellen der Oberflächenatome. Diese neuen Oberflächenzustände bzw. Defektstellen verringern die Rekombinationswahrscheinlichkeit des Exzitons, indem sie als Fangstellen für die Ladungsträger agieren, womit es zu Verlusten in der Quantenausbeute kommt. [35], [83]

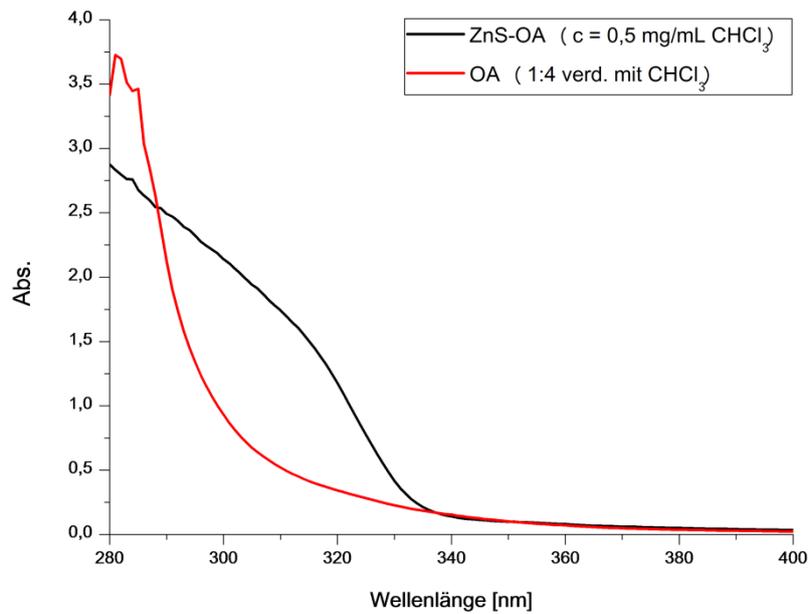


Abbildung 30: UV/VIS-Absorptionsspektrum der ZnS-Nanopartikel (ZnS-OA) und des Oleylamins(OA)

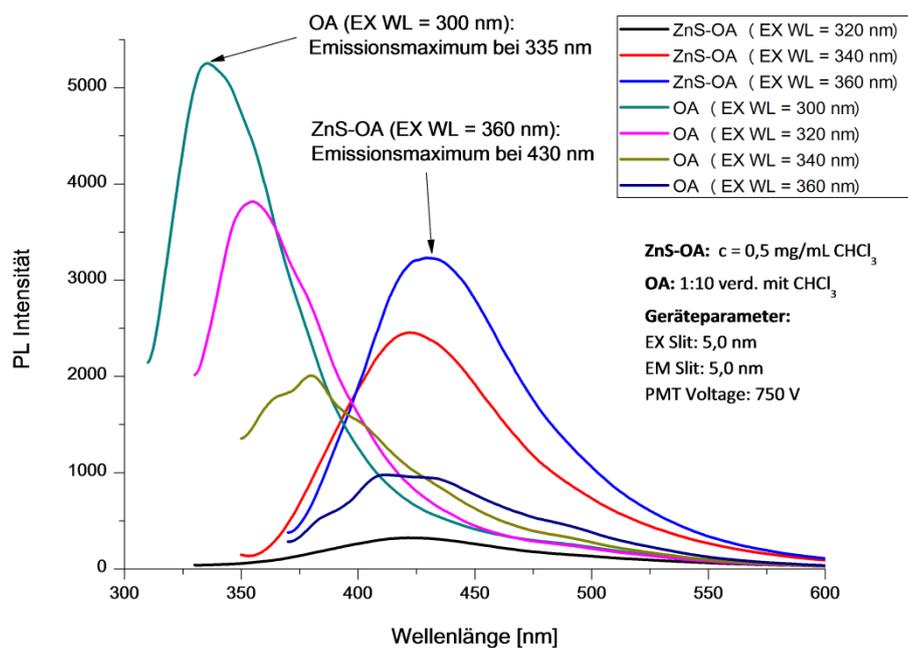


Abbildung 31: Emissionsspektren der ZnS-Nanopartikel (ZnS-OA) und des Oleylamins (OA) bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen(EX WL)

Die TEM-Aufnahmen, die in *Abbildung 32* zu sehen sind, lassen unregelmäßig geformte, gut voneinander separierte Nanopartikel mit einem Durchmesser von 5-9 nm erkennen. Das EDX-Spektrum, das in *Abbildung 33* zu sehen ist, zeigt, dass es sich bei den synthetisierten Nanopartikeln um ZnS handelt.

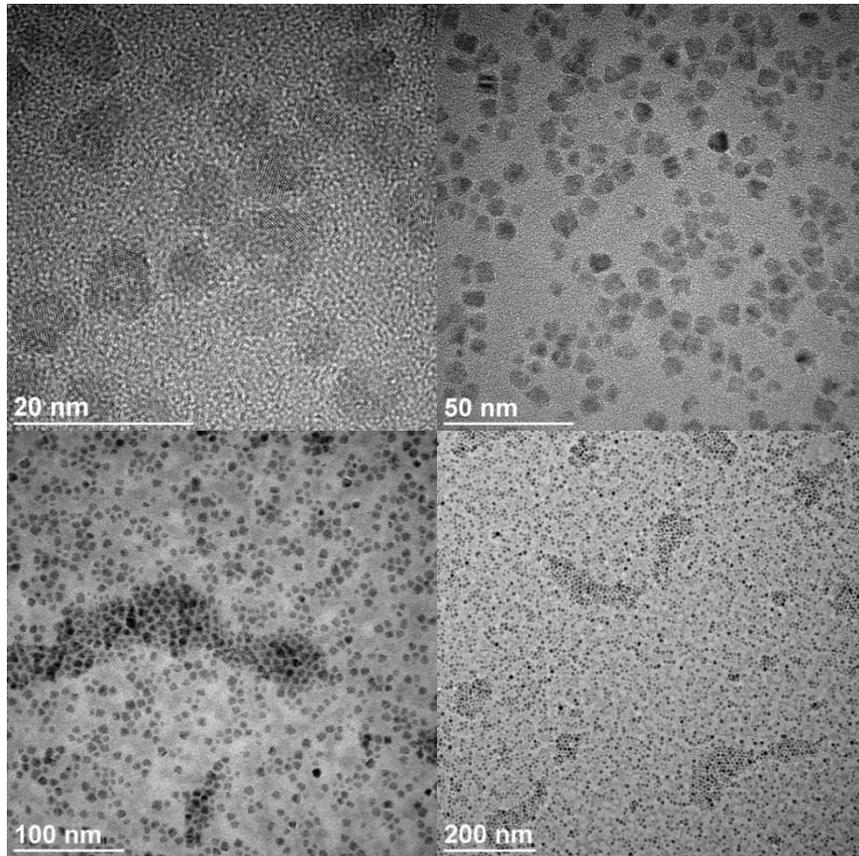


Abbildung 32: TEM-Bilder der ZnS-Nanopartikel bei unterschiedlichen Vergrößerungen

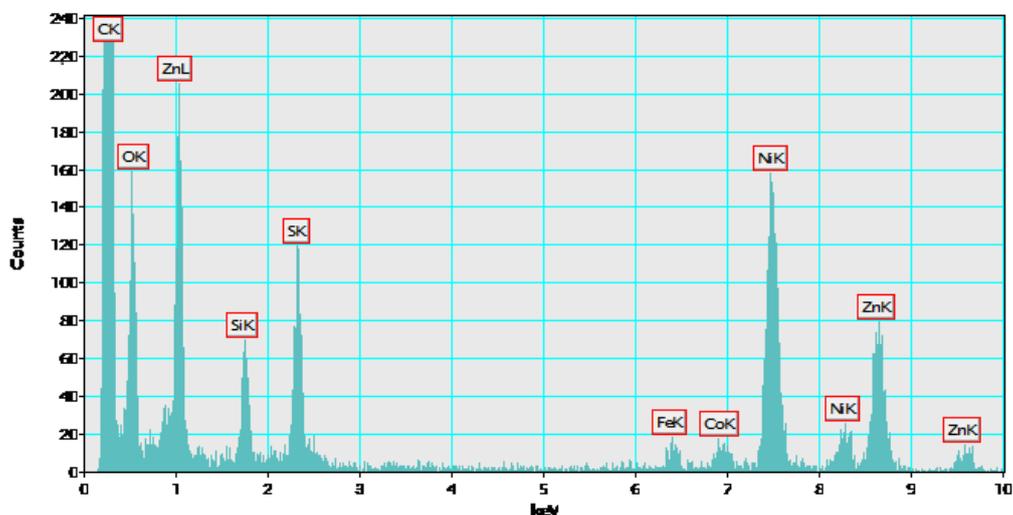


Abbildung 33: EDX-Spektrum der ZnS-Nanopartikel

HERSTELLUNG DER ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE

Für die Herstellung der ZnS-Polymer-Nanokomposite ist eine gute Löslichkeit der Precursorverbindung (Nanopartikel bzw. Xanthate) und des Polymers in der Precursurlösung wichtig, um eine Separation bei der Herstellung der Polymerfilme zu vermeiden. Da sowohl die Xanthate bzw. die Nanopartikel als auch die Polymere PMMA und EVA eine gute Löslichkeit in Chloroform zeigten, wurden mit diesem Lösungsmittel die Precursurlösungen hergestellt.

Auch das Aufbringungsverfahren der Precursurlösungen auf die Substrate hat einen wesentlichen Einfluss auf die Homogenität der Nanokomposite. Die Polymerschichten, die mittels Drop-Coating hergestellt wurden, zeigten eine deutliche Inhomogenität in Bezug auf die Schichtdicke und der Konzentration der Precursorverbindung. Hingegen konnten mittels Spin-Coating Polymerschichten mit hoher Homogenität hergestellt werden. Die Homogenität ist im folgenden Tempersschritt ausschlaggebend für die Größen- und Formverteilung der gebildeten Nanopartikel (siehe Kapitel *Einfluss der Xanthat-Konzentration und der Schichtdicke*).

Die thermische Umsetzung der Xanthate zu ZnS erfolgte unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox, um die Bildung von ZnO zu unterbinden. Auch die Wahl einer geeigneten Temperzeit und Umsetzungstemperatur ist von Bedeutung, da sie ebenfalls Einfluss auf die Größe und Form der gebildeten Nanopartikel haben (siehe Kapitel *Einfluss der Xanthat-Konzentration und der Schichtdicke*).

ZnS-PMMA-NANOKOMPOSITE

THERMISCHE ZERSETZUNG DER XANTHATE IN PMMA

Anhand der Thermogramme, die in *Abbildung 34* und in *Abbildung 35* dargestellt sind, sieht man, dass nur bei den Mangan-Xanthaten und bei ZnHep ein Massenverlust von 80 % erreicht wurde. Der höhere Massenverlust bei ZnHepTMEDA und ZnHepPyr ist wahrscheinlich auf eingeschlossene Lösungsmittelrückstände in der Polymermatrix und/oder auf die Inhomogenität bezüglich der Xanthat-Konzentration in den Polymerschichten rückzuführen.

Aus den Thermogrammen wurden zudem die Zersetzungstemperaturen der Xanthate in PMMA bestimmt, die zusammen mit den Zersetzungstemperaturen der reinen Xanthate in *Tabelle 8* zusammengefasst sind. Dabei kann man deutlich sehen, dass es zu einer Erniedrigung der Zersetzungstemperatur der Xanthate in PMMA kommt. Die höheren Zersetzungstemperaturen der reinen Xanthate sind vermutlich vorwiegend auf Kristallisationseffekte rückzuführen.

Tabelle 8: Zersetzungstemperatur T_d der reinen Xanthate und der Xanthate in PMMA

Metall-Xanthat	Zersetzungstemperatur T_d [°C] der reinen Xanthate	Zersetzungstemperatur T_d [°C] der Xanthate in PMMA
ZnHep	136	115
ZnHepTMEDA	153	120
ZnHepPyr	158	124
MnHepTMEDA	144	119
MnHepPhen	130	102

Der Hauptzersetzungspeak der Polymermatrix der verschiedenen Nanokomposite, welcher aus den differenzierten thermogravimetrischen Kurven bestimmt wurde, liegt bei ZnHep, ZnHepPyr und MnHepPhen bei einer Temperatur von etwa 373 °C, bei ZnHepTMEDA und MnHepTMEDA bei etwa 398 °C. Dieser Zersetzungspeak, der dem statistischen Kettenabbruch zuzuordnen ist, tritt bei reinem PMMA nach T. Kashiwagi et al. [84] bei einer Temperatur von etwa 360 °C auf. Somit wird angenommen, dass es zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität von PMMA durch die ZnS- bzw. MnS-Partikeln kommt.

Die Erhöhung der thermischen Stabilität von PMMA in verschiedenen PMMA-Nanokompositen wurde bereits in der Literatur beschrieben. Diese wurde zum einen durch die Absorption der während der Zersetzung gebildeten freien Radikale durch die Nanopartikel [85]-[88], und zum anderen durch die zunehmende Bildung von Agglomeraten, die zu einer eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten führen [85], [89], erklärt.

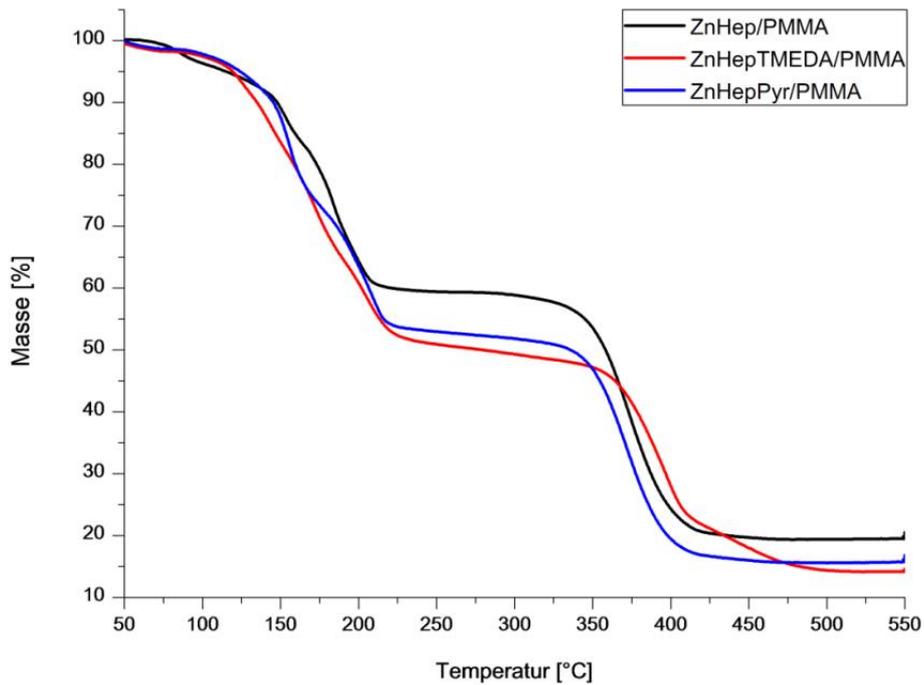


Abbildung 34: Thermogramme der Polymerfilme mit einem Zink-Xanthat-Gehalt entsprechend 20 Gew.-% ZnS

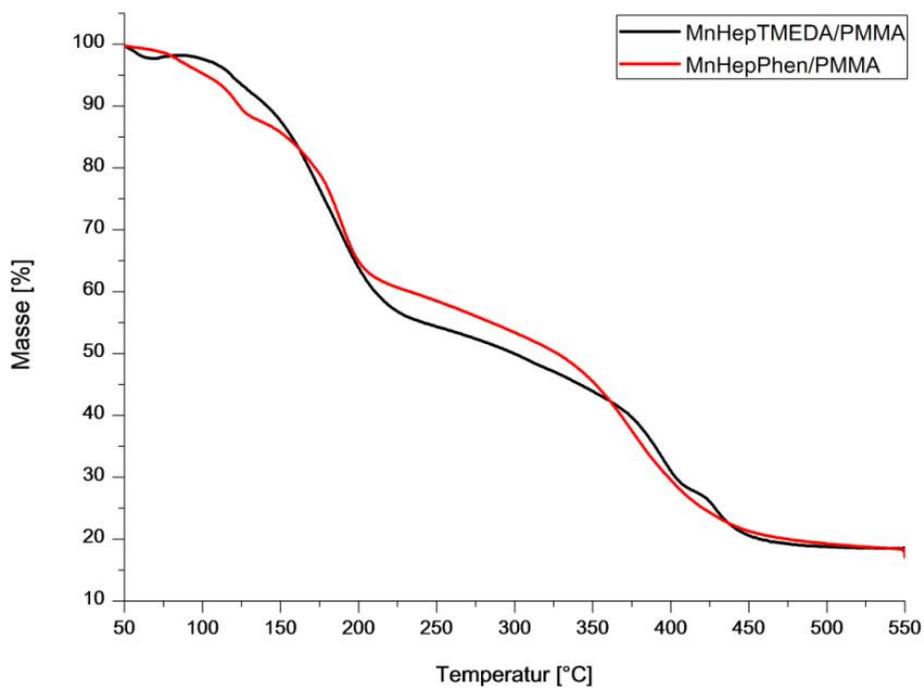


Abbildung 35: Thermogramme der Polymerfilme mit einem Mangan-Xanthat-Gehalt entsprechend 20 Gew.-% MnS

FTIR-Spektren der Polymerfilme wurden mit ZnHep und ZnHepTMEDA als Precursorverbindung mit einem Gehalt entsprechend 50 Gew.-% ZnS vor und nach 20-minütigen Tempern bei 140 °C und weiteren 20-minütigen Tempren bei 180 °C aufgenommen. Die Messungen zeigten, dass sich ZnHepTMEDA im Gegensatz zu ZnHep aufgrund seiner höheren Zersetzungsgeschwindigkeit bereits bei 140 °C vollständig zersetzt hat. Auch der Amin-Ligand bei ZnHepTMEDA wird bei 140 °C Tempren vollständig abgespalten bzw. zersetzt.

Da keine neuen Banden und auch keine Verschiebungen der Banden nach dem Tempren im Vergleich zu reinem PMMA [90] zu sehen sind (siehe *Abbildung 38*), kann man davon ausgehen, dass sich keine Nebenprodukte gebildet haben und sich die Zink-Xanthate vollständig zu ZnS zersetzt haben. Dass es sich bei den gebildeten Partikeln tatsächlich um ZnS handelt, konnte auch mittels EDX-Messungen bestätigt werden.

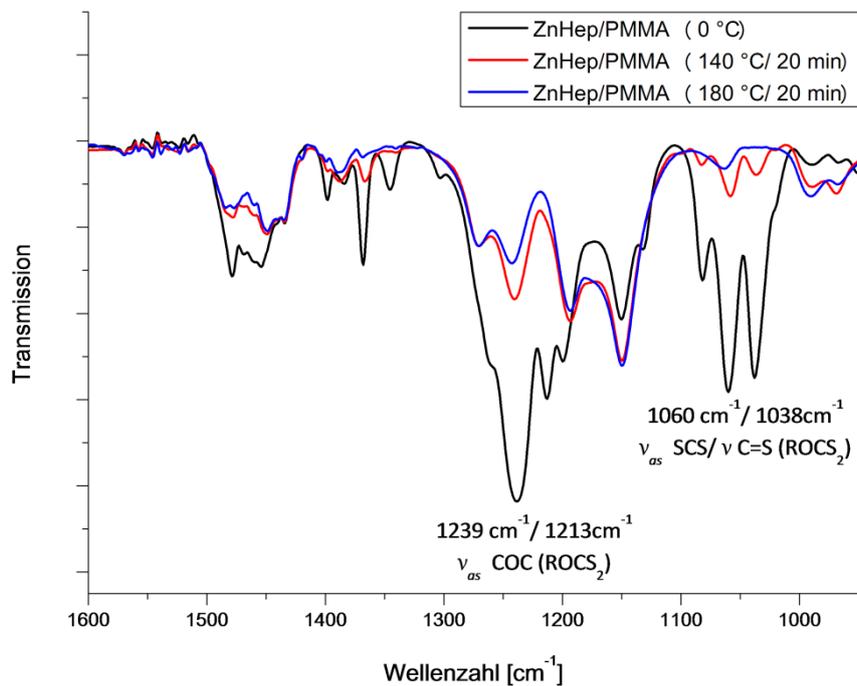


Abbildung 36: FTIR-Spektren der Polymerfilme mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 50 Gew.-% ZnS vor (0 °C) und nach 20-minütigen Tempren bei 140 °C und weiteren 20-minütigen Tempren bei 180 °C

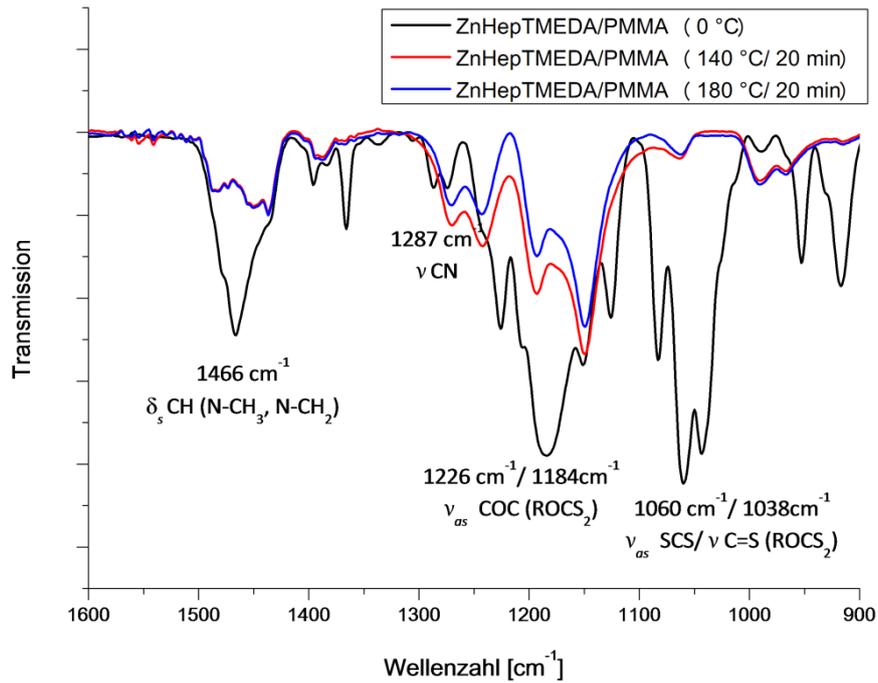


Abbildung 37: FTIR-Spektren der Polymerfilme mit einem ZnHepTMEDA-Gehalt entsprechend 50 Gew.-% ZnS vor (0 °C) und nach 20-minütigen Tempern bei 140 °C und weiteren 20-minütigen Tempern bei 180 °C

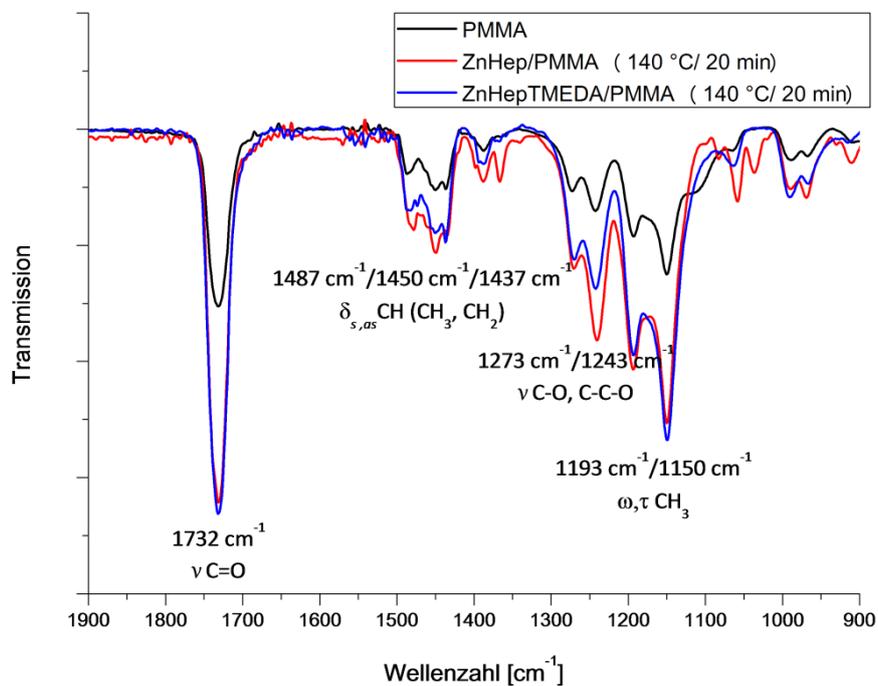


Abbildung 38: FTIR-Spektren von reinem PMMA und von den Polymerfilmen mit einem ZnHep- bzw. ZnHepTMEDA-Gehalt entsprechend 50 Gew.-% ZnS nach 20-minütigen Tempern bei 140 °C [90]

ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE MIT ZNHEP

ZnS-PMMA-Nanokomposite, die durch thermische Umwandlung von ZnHep hergestellt wurden, wurden hinsichtlich unterschiedlicher Einflussfaktoren wie der Xanthat-Konzentration, der Schichtdicke, der Temperatur und der Temperzeit untersucht. Zudem wurde auch der Einfluss eines koordinierenden Stickstoff-Donor-Liganden (1,4-Diaminobutan), der als Stabilisator fungiert, untersucht.

Einfluss der Xanthat-Konzentration und der Schichtdicke

In *Abbildung 39* sind TEM-Bilder von ZnS-PMMA-Nanokomposite mit unterschiedlichem ZnS-Gehalt, die unter gleichen Bedingungen bei 160 °C (C) und bei 180 °C (A und B) für 20 min getempert wurden, zu sehen. Man sieht, dass bei den Filmen mit 7,5 Gew.-% ZnS (C) und einer Schichtdicke von etwa 1 µm sich Nanopartikel in einem Größenbereich von etwa 15 - 40 nm ausgebildet haben. Bei den Filmen mit 10 (B) und 50 Gew.-% ZnS (A) und einer Schichtdicke von etwa 5 µm bildeten sich dagegen hauptsächlich ZnS-Agglomerate aus.

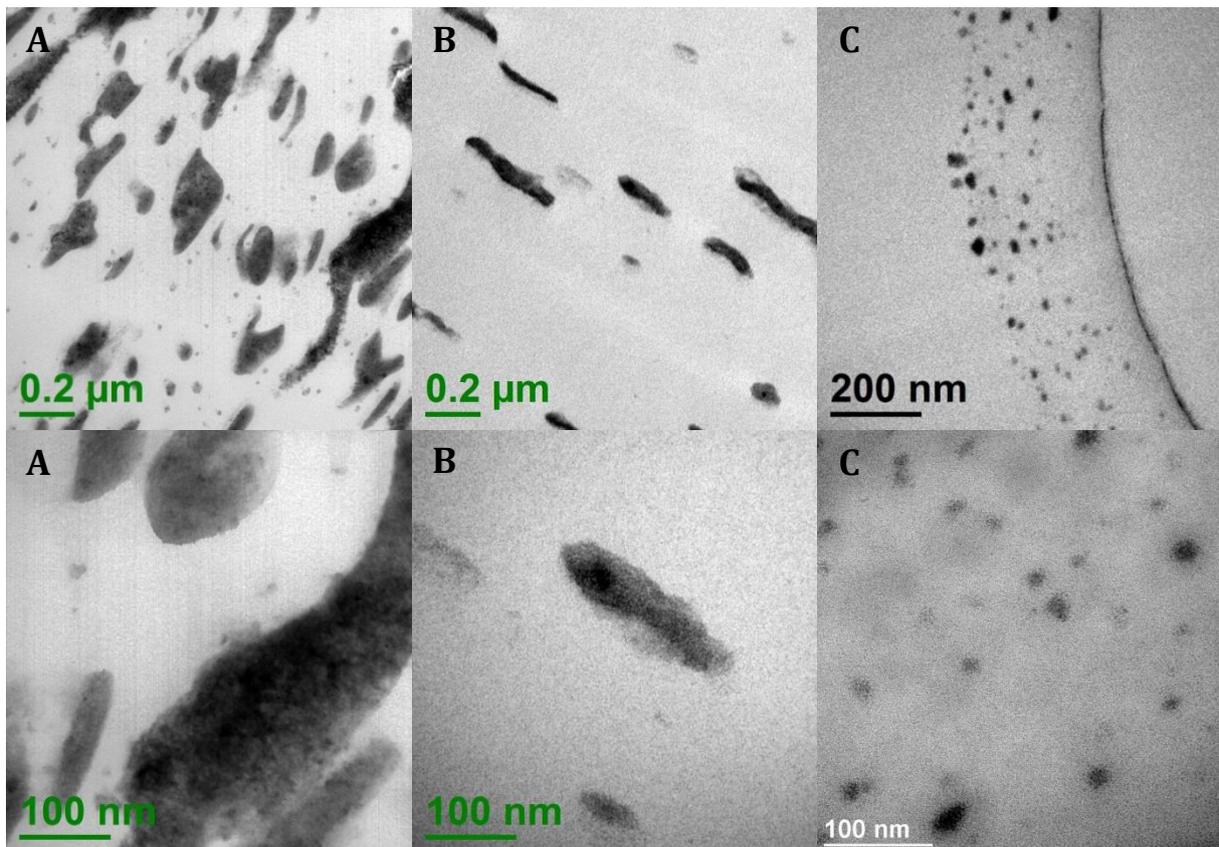


Abbildung 39: TEM-Aufnahmen von ZnS-PMMA-Nanokomposite mit unterschiedlichem ZnS-Gehalt:
A: 50 Gew.-% ZnS, B: 10 Gew.-% ZnS, C: 7,5 Gew.-% ZnS

Ähnliche Ergebnisse in Bezug auf den Einfluss der Xanthat-Konzentration lieferten Fluoreszenzmessungen bei einer Anregungswellenlänge (EX WL) von 360 nm. In *Abbildung 40* ist zu sehen, dass es bei Polymerschichten mit Schichtdicken von 1 μm , deren Umsetzung bei 160 °C und einer Temperzeit von 20 min erfolgte, ab einer Xanthat-Konzentration entsprechend 10 Gew.-% ZnS es zu keiner weiteren Zunahme bzw. es bei Schichtdicken von 400 nm zu einer Abnahme (siehe *Abbildung 41*) der Fluoreszenzemission kommt. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich an der erhöhten Agglomerationsneigung, die bei dünneren Schichten infolge ihrer schnelleren Umsetzung sich stärker bemerkbar macht.

In *Abbildung 42* wird der Einfluss der Schichtdicke anhand der Emissionsspektren einer dünnen (hergestellt mittels Spin-Coating) und einer dicken (hergestellt mittels Drop-Coating) Polymerschicht mit einem ZnS-Gehalt von 7,5 Gew.-% dargestellt. Dabei zeigte sich, dass die Emissionsbande der dickeren Schicht im Vergleich zu der dünneren Schicht um 11 nm in den längerwelligeren Bereich verschoben ist und deren Breite deutlich zunimmt. Daraus kann man schließen, dass sich in der dickeren Schicht größere Nanopartikel mit einer breiteren Größen- und Formverteilung ausgebildet haben. Eine Ursache dafür könnte die inhomogene Verteilung des Xanthats in der Polymerschicht infolge des Drop-Coatings sein.

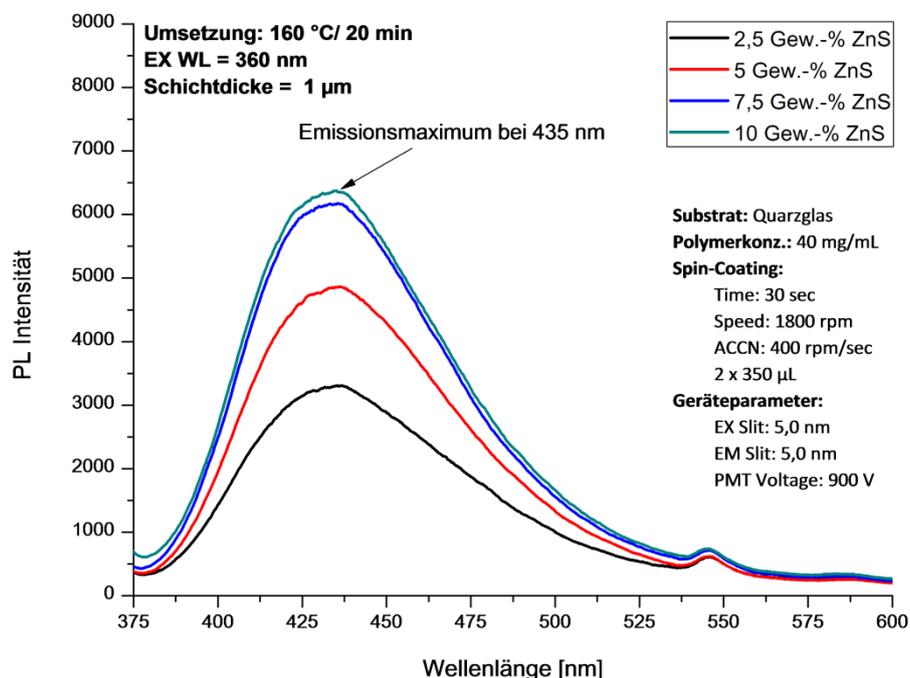


Abbildung 40: Emissionsspektren von 1 μm dicken PMMA-Filmen mit unterschiedlichem ZnS-Gehalt

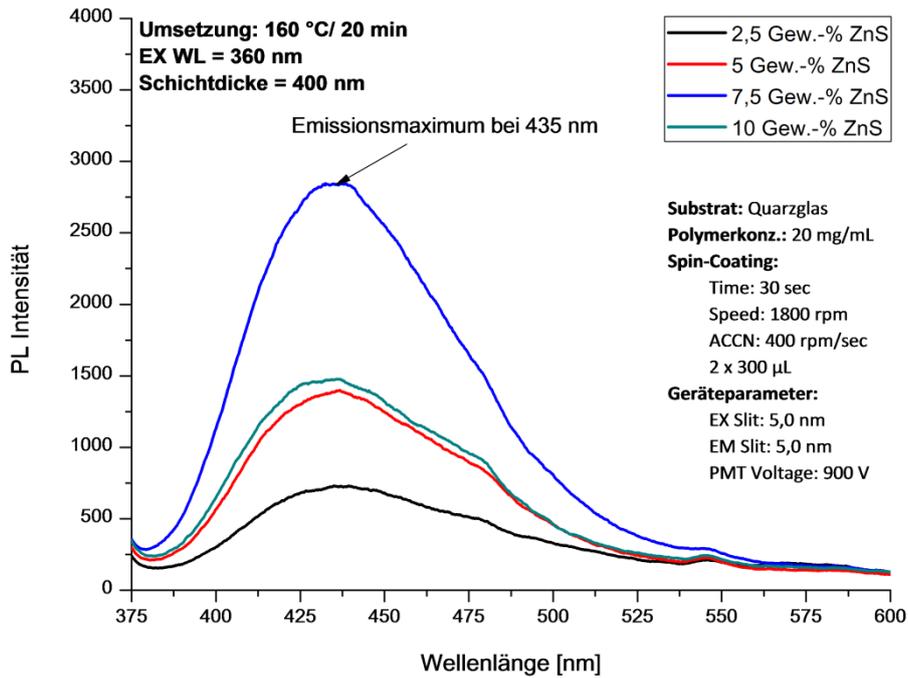


Abbildung 41: Emissionsspektren von 400 nm dicken PMMA-Filmen mit unterschiedlichem ZnS-Gehalt

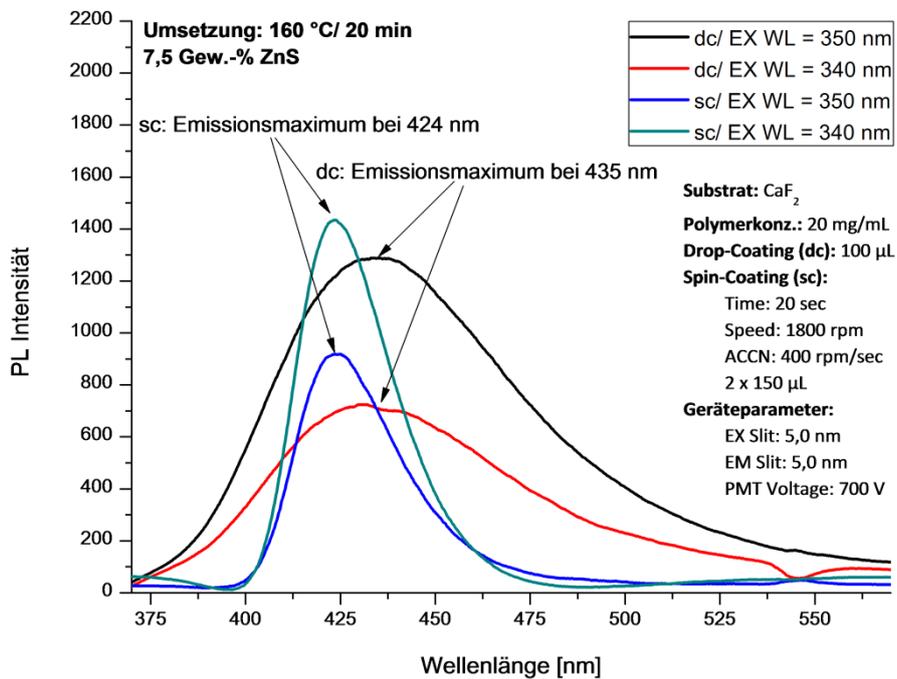


Abbildung 42: Emissionsspektren von PMMA-Filmen mit 7,5 Gew.-% ZnS, die mittels Drop-Coating (dc) und mittels Spin-Coating (sc) hergestellt wurden

Einfluss der Temperzeit und der Temperatur

Für die Untersuchung des Einflusses der Temperzeit und der Temperatur wurde ein ZnS-Gehalt von 7,5 Gew.-% gewählt. Dabei zeigte sich, dass die Fluoreszenzemission (siehe *Abbildung 43*) nach einer Temperzeit von 20 min nur noch wenig zunimmt und nach 30 min, vermutlich aufgrund zunehmender Agglomeration der ZnS-Nanopartikel und/oder zunehmender Bildung von Fehlstellen im Kristallgitter an der Teilchenoberfläche, stark abnimmt.

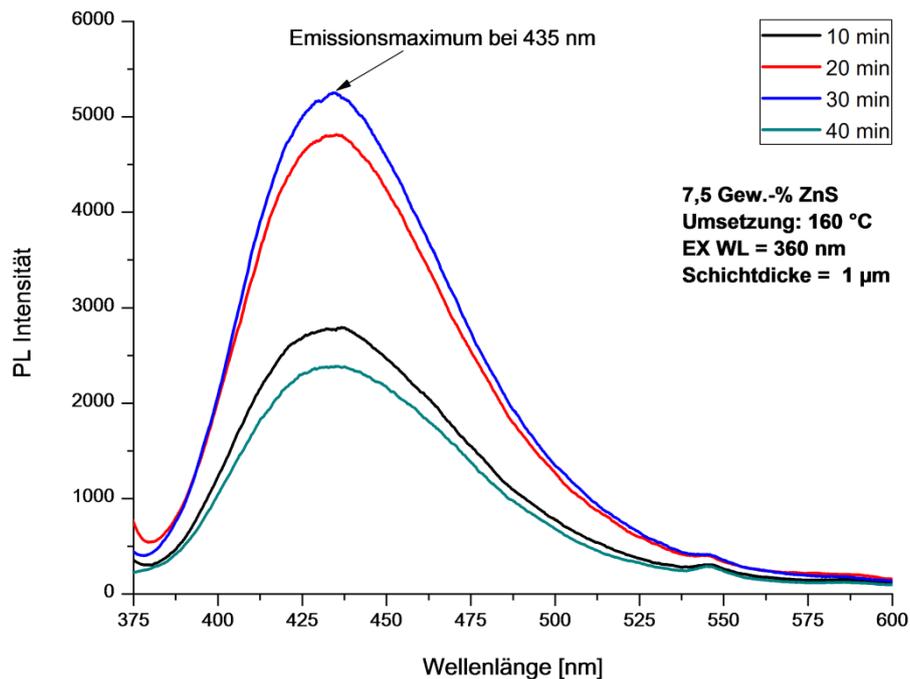


Abbildung 43: Emissionsspektren von 1 µm dicken PMMA-Filmen mit 7,5 Gew.-% ZnS nach unterschiedlichen Temperzeiten

Wie man in *Abbildung 44* sehen kann, hat auch die Zersetzungstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der gebildeten ZnS-Nanopartikel. Bei einer Erhöhung der Zersetzungstemperatur von 140 auf 160 °C verschiebt sich das Emissionsmaximum um 5 nm in den längerwelligeren Bereich und die Intensität nimmt um mehr als das Doppelte zu. Vermutlich werden bei 140 °C noch vorwiegend kleinere Partikel als bei 160 °C gebildet, die aufgrund der vermehrten Bildung von Oberflächenzuständen bzw. Defektstellen, wie bereits im Kapitel *Charakterisierung der ZnS-Nanopartikel (ZnS-OA)* beschrieben, eine niedrigere Quantenausbeute aufweisen.

Des Weiteren kann man sehen, dass sich bei Erhöhung der Zersetzungstemperatur über 160 °C die Emissionsbande nicht mehr verschiebt, jedoch die Fluoreszenzintensität aufgrund zunehmender Agglomerationsneigung und/oder zunehmender Bildung von Fehlstellen abnimmt.

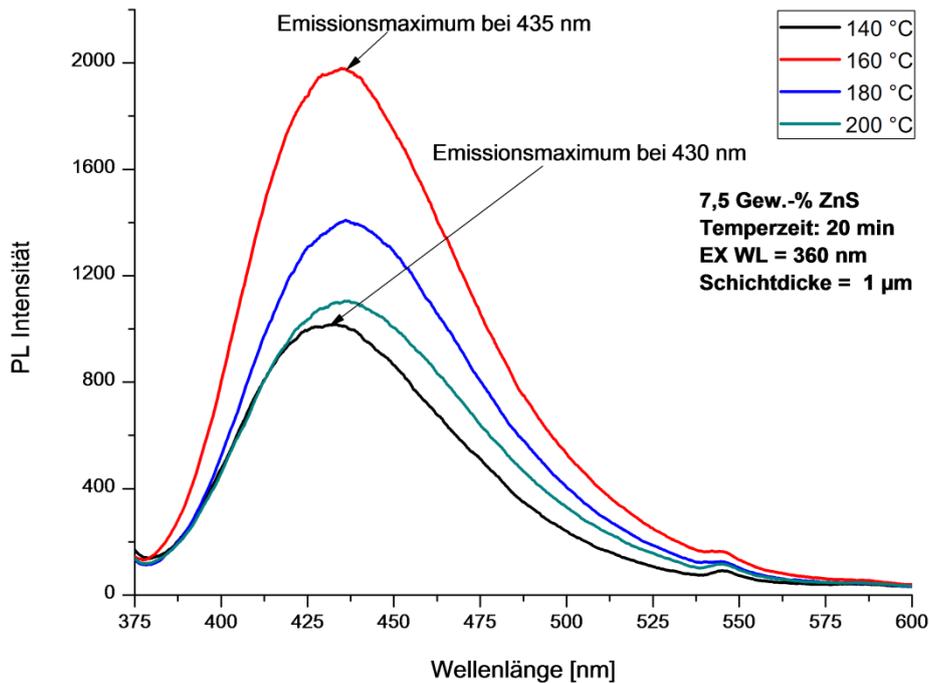


Abbildung 44: Emissionsspektren von 1 µm dicken PMMA-Filmen mit 7,5 Gew.-% ZnS nach 20-mühtigen Temporen bei unterschiedlichen Temperaturen

Einfluss von Stabilisatoren wie Aminen

Da PMMA die während der thermischen Zersetzung gebildeten ZnS-Nanopartikel nicht wesentlich stabilisieren kann, wurde zu den Precursurlösungen der koordinierende Stickstoff-Donor-Ligand 1,4-Diaminobutan (DAB) zugegeben. Von diesem Diamin-Ligand wurde sich ein positiver Einfluss auf die Zinksulfidpartikel-Bildung und das Wachstum erhofft. Dabei sollte der Diamin-Ligand als Capper bzw. Stabilisator wirken, indem er an die ZnS-Partikeloberfläche koordiniert und durch sterische Behinderung der Agglomeration der Partikel entgegenwirkt. Zudem sollte der Diamin-Ligand zu einer besseren Oberflächenpassivierung und somit zu einer höheren Quantenausbeute der Nanopartikel beitragen (siehe Kapitel *Metall-Dithiocarbonate*).

In *Abbildung 45* sind die Emissionsspektren von 0,8 µm dicken PMMA-Filmen mit unterschiedlichem ZnS-Gehalt, deren Umsetzung bei 160 °C für 20 min erfolgte, zu sehen. Die Filme wurden aus Precursurlösungen hergestellt, die 0,7 Äquivalente DAB bezogen auf ZnHep enthielten. Im Vergleich zu den PMMA-Filmen ohne DAB (siehe *Abbildung 40* und *Abbildung 41*) ist eine Verschiebung der Anregungswellenlänge sowie der Emissionswellenlänge um 5 nm in den kürzerwelligeren Bereich zu erkennen. Daraus kann man schließen, dass der Diamin-Ligand die Ausbildung kleinerer Partikel begünstigt, indem er vermutlich als Capper wirkt. Allerdings kann der Diamin-Ligand auch bei einer ZnHep-Konzentration entsprechend 10 Gew.-% ZnS der Partikelagglomeration nicht mehr

entgegenwirken, womit eine Abnahme der Fluoreszenzintensität ab 7,5 Gew.-% ZnS zu beobachten ist.

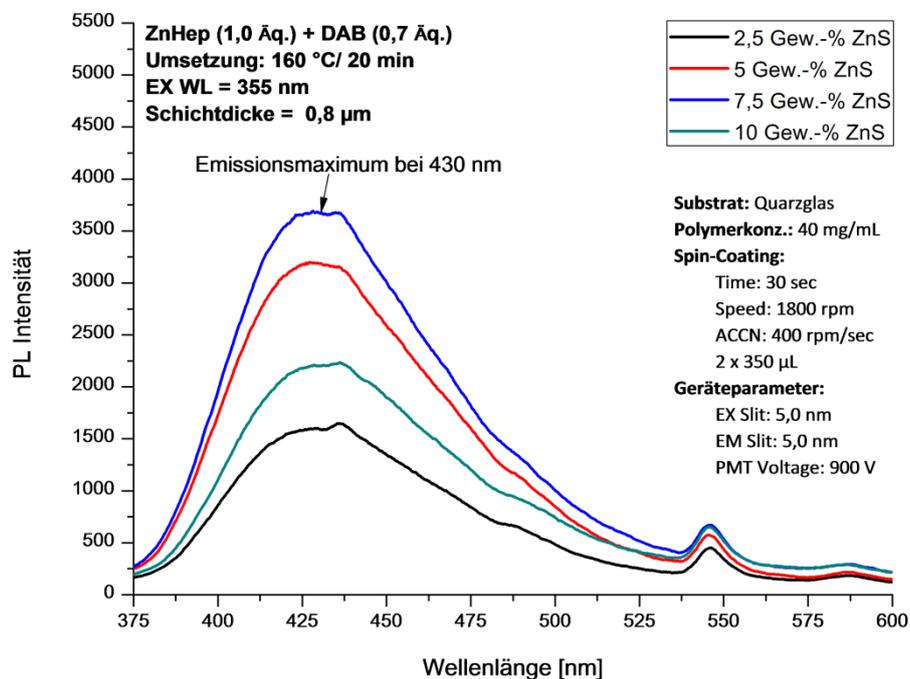


Abbildung 45: Emissionsspektren von 0,8 µm dicken PMMA-Filmen hergestellt aus Precursurlösungen mit ZnHep und DAB mit unterschiedlichem ZnS-Gehalt

Für die Untersuchung des Einflusses der Temperzeit bei einer Umsetzungstemperatur von 160 °C (siehe *Abbildung 46*) und 180 °C (siehe *Abbildung 47*) wurde ein ZnS-Gehalt von 7,5 Gew.-% gewählt. Wie man in *Abbildung 46* sehen kann, zeigen die Emissionsspektren der PMMA-Filme, deren Umsetzung bei 160 °C erfolgte, eine Zunahme der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Temperzeit. Im Vergleich dazu weisen die Emissionsspektren der PMMA-Filme, deren Umsetzung bei 180 °C erfolgte (siehe *Abbildung 47*), eine etwas höhere Fluoreszenzintensität auf. Deren Intensitätsmaximum wird bereits nach einer Temperzeit von 30 min erreicht und zeigt keine Abnahme bei Erhöhung der Temperzeit auf 40 min.

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den Emissionsspektren der PMMA-Filme ohne DAB (siehe Kapitel *Einfluss der Temperzeit und der Temperatur*) lässt vermuten, dass der Diamin-Ligand DAB der Partikelagglomeration entgegenwirkt und zu einer besseren Oberflächenpassivierung der ZnS-Nanopartikel beiträgt. Höhere Umsetzungstemperaturen sowie längere Temperzeiten dürften dabei die Oberflächenpassivierung bzw. die Reduzierung von Fehlstellen im Kristallgitter an der Teilchenoberfläche begünstigen.

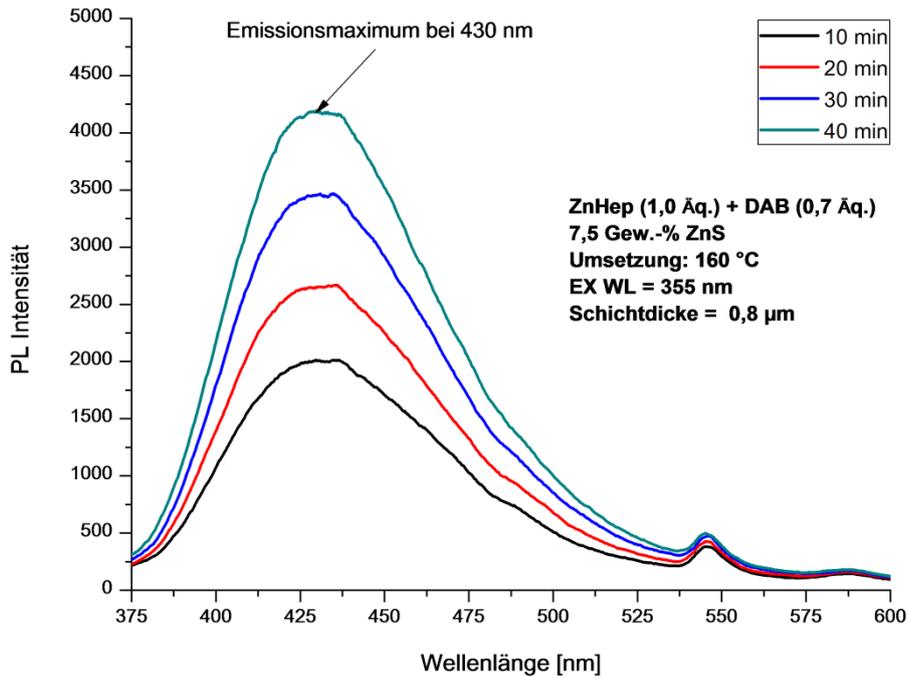


Abbildung 46: Emissionsspektren von 0,8 μm dicken PMMA-Filmen hergestellt aus Precursurlösungen mit ZnHep und DAB mit 7,5 Gew.-% ZnS bei einer Temperatur von 160 °C nach unterschiedlichen Zeiten

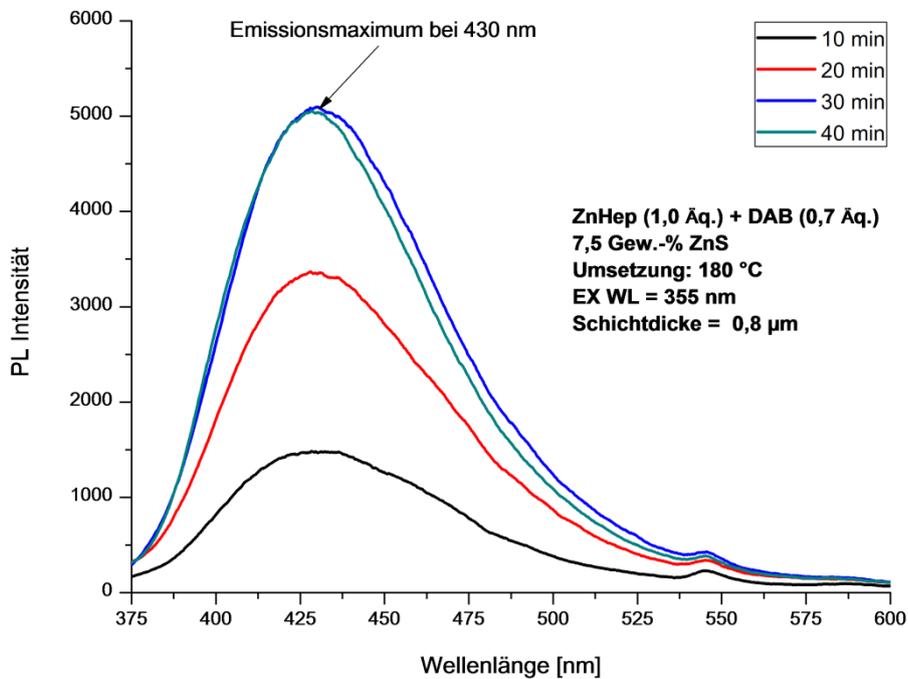


Abbildung 47: Emissionsspektren von 0,8 μm dicken PMMA-Filmen hergestellt aus Precursurlösungen mit ZnHep und DAB mit 7,5 Gew.-% ZnS bei einer Temperatur von 180 °C nach unterschiedlichen Zeiten

ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE MIT ZNHPTMEDA UND ZNHPPYR

Die mit Amin-Liganden modifizierten Zink-Xanthate ZnHepTMEDA und ZnHepPyr sollten wie der koordinierende Stickstoff-Donor-Ligand DAB (siehe Kapitel *Einfluss von Stabilisatoren wie Aminen*) einen positiven Einfluss auf die Zinksulfidpartikel-Bildung haben.

Die Emissions- und Absorptionsspektren der mit ZnHepTMEDA und ZnHepPyr hergestellten ZnS-PMMA-Nanokomposite, die in *Abbildung 48 und Abbildung 49* zu sehen sind, zeigen allerdings nur geringe Unterschiede zu den mit ZnHep hergestellten Nanokompositen.

Das Emissionsmaximum der PMMA-Filme mit einem ZnS-Gehalt von 7,5 Gew.-%, die mit den Precursorverbindungen ZnHepTMEDA und ZnHepPyr hergestellt wurden, liegt bei einer Wellenlänge von 432 nm (EX WL = 355 nm) und ist im Vergleich zu den aus ZnHep hergestellten PMMA-Filmen, die eine maximale Fluoreszenz bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm zeigen, um 3 nm in den kürzerwelligeren Bereich verschoben. Daraus kann man schließen, dass bei der Zersetzung der Precursorverbindungen ZnHepTMEDA und ZnHepPyr in PMMA etwas kleinere Partikel gebildet werden als bei ZnHep.

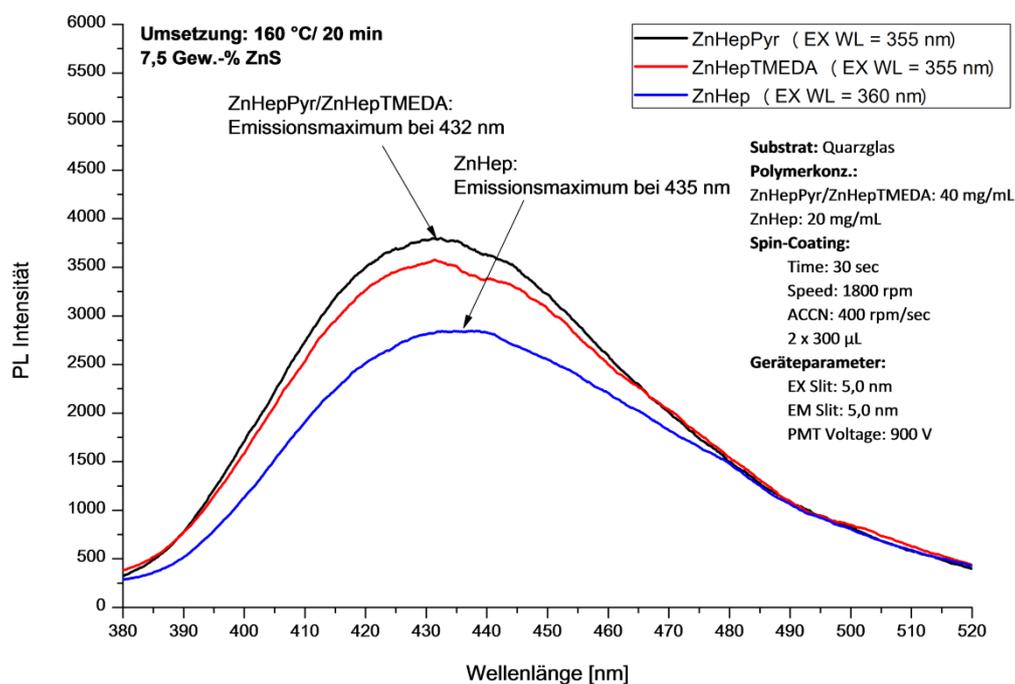


Abbildung 48: Emissionsspektren von PMMA-Filmen mit 7,5 Gew.-% ZnS hergestellt aus den Precursorverbindungen ZnHep, ZnHepTMEDA und ZnHepPyr

Die UV/VIS-Absorptionsspektren der PMMA-Filme mit 7,5 Gew.-% ZnS, die mit den Precursorverbindungen ZnHep und ZnHepPyr hergestellt wurden, sind fast identisch und zeigen, dass die sich

in den PMMA-Filmen gebildeten ZnS-Nanopartikel ab einer Wellenlänge von etwa 360 nm zu absorbieren beginnen. Die aus den Precursurlösungen mit ZnHep (1,0 Äq.) und DAB (0,7 Äq.) hergestellten PMMA-Filme zeigen dagegen, durch die Ausbildung kleinerer Partikel, erst ab einer Wellenlänge von etwa 300 nm einen stärkeren Anstieg der Absorption. Zudem zeigt die Absorptionskurve eine größere Steigung, die auf eine schmalere Größen- und Formverteilung der Partikel hinweist.

Der koordinierende Stickstoff-Donor-Ligand DAB, wie auch die Emissionsspektren zeigen (siehe Kapitel *Einfluss von Stabilisatoren wie Amin*en), hat also einen stärkeren Einfluss auf die Zinksulfidpartikel-Bildung als die mit den Amin-Liganden TMEDA und Pyridin modifizierten Zink-Xanthate. Der Grund dafür liegt vermutlich in der geringeren Flüchtigkeit bzw. der länger-kettigeren Struktur von DAB gegenüber TMEDA und Pyridin.

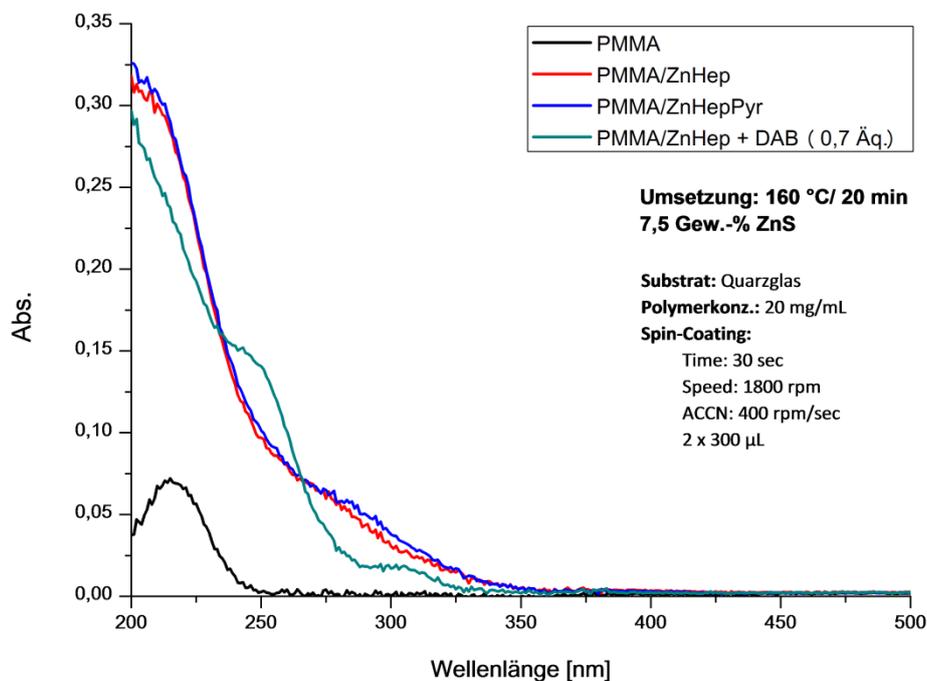


Abbildung 49: UV/VIS-Absorptionsspektren von PMMA-Filmen mit 7,5 Gew.-% ZnS hergestellt aus Precursurlösungen mit ZnHep, ZnHepPyr und ZnHep (1,0 Äq.) + DAB (0,7 Äq.)

ZnS-EVA-NANOKOMPOSITE

Für die Untersuchung der thermischen Zersetzung von ZnHep in EVA wurden FTIR-Spektren der EVA-Filme, die in *Abbildung 50* zu sehen sind, mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 10 Gew.-% ZnS vor und nach 20-minütigen Tempnern bei 160 °C und weiteren 20-minütigen Tempnern bei 180 °C aufgenommen. Die Zuordnung der Banden zu verschiedenen Schwingungsarten, die wie im Kapitel *Charakterisierung der Metall-Dithiocarbonate* abgekürzt wurden, erfolgte mit Hilfe folgender Literatur [64], [91]-[97].

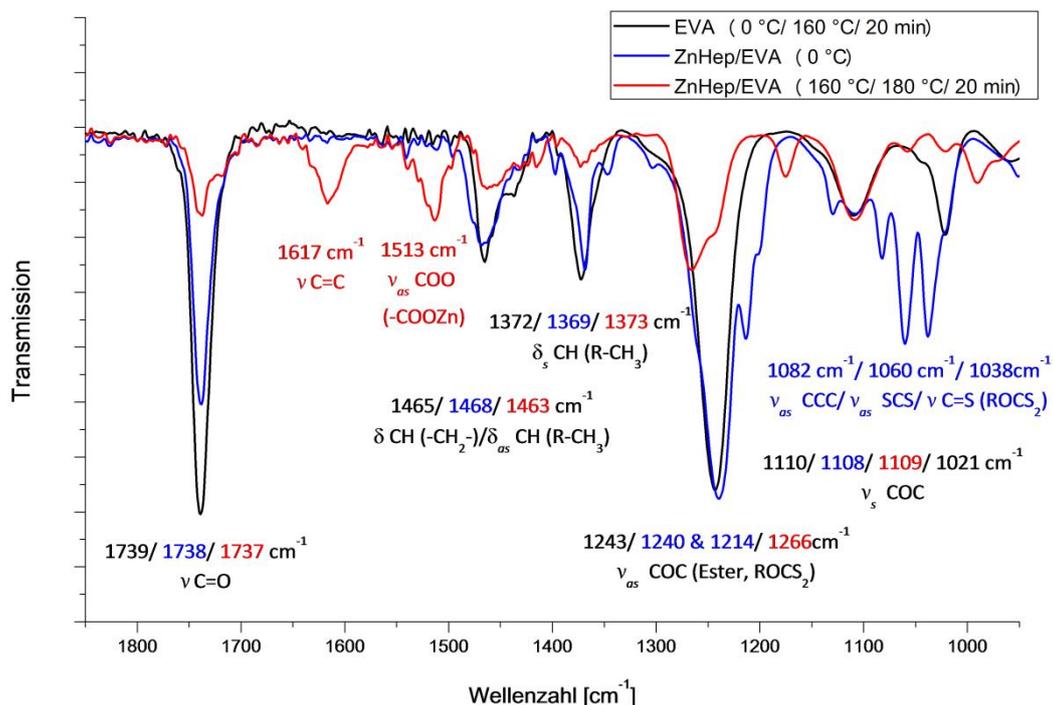


Abbildung 50: FTIR-Spektren von reinem EVA und von EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 10 Gew.-% ZnS vor (0 °C) und nach 20-minütigen Tempnern bei 160 °C und weiteren 20-minütigen Tempnern bei 180 °C

Die FTIR-Spektren der reinen EVA-Filme weisen charakteristische Schwingungsbanden der Acetatester-Gruppe, die der C=O-Streckschwingung (1739 cm^{-1}) sowie der asymmetrischen und symmetrischen COC-Streckschwingung (1243 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1021 cm^{-1}) zuzuordnen sind, auf [93], [94], [96]. Diese Schwingungsbanden zeigen auch nach 20-minütigen Tempnern bei 160 °C keine Veränderung bezüglich der Lage und der Intensität.

Die FTIR-Spektren der EVA-Filme mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 10 Gew.-% ZnS zeigen anhand des Verschwindens der charakteristischen „Xanthat-Banden“ (1082 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1038 cm^{-1}), dass sich ZnHep nach 20-minütigen Tempnern bei 160 °C vollständig in der EVA-Matrix zersetzt hat.

Im Gegensatz zu den reinen EVA-Filmen ist zudem infolge einer Deacetoxylierungs-Reaktion, bei der Essigsäure eliminiert und es zur Ausbildung von Doppelbindungen kommt, eine Abnahme der „Ester-Banden“ (1738 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1021 cm^{-1}) zu beobachten [92], [94], [95]. Das Vorhandensein von trans-konfigurierten Kohlenstoff-Doppelbindungen in konjugierter Form macht sich in den FTIR-Spektren durch die neu gebildeten Banden bei einer Wellenzahl von 1617 cm^{-1} und 990 cm^{-1} , die der C=C-Streckschwingung und der asymmetrischen C-H-Deformationsschwingung zuzuordnen sind, bemerkbar [64], [92], [95].

Zudem ist eine neue Bande bei einer Wellenzahl von 1513 cm^{-1} zu erkennen, die vermutlich der asymmetrischen COO-Streckschwingung der Acetatgruppen, die an die Zinkatome koordinieren, zuzuordnen ist [64], [97].

Die bei der thermischen Zersetzung von EVA stattfindenden Deacylierungs-Reaktionen treten bei reinem EVA erst ab Temperaturen zwischen 300 °C und 350 °C auf [92], [95], [98]. Folglich katalysiert ZnHep bzw. die gebildeten ZnS-Nanopartikel die Deacylierungs-Reaktionen in EVA. Weiteres 20-minütiges Tempern bei 180 °C zeigt keine weitere Veränderung des FTIR-Spektrums.

Die Ausbildung von konjugierten Doppelbindungen hat eine Veränderung der optischen Eigenschaften von EVA zur Folge, die sich bereits durch eine Gelbfärbung der ZnS-EVA-Nanokomposite bemerkbar macht. In *Abbildung 51* und *Abbildung 52* sind Anregungs- und Emissionsspektren von EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 15 Gew.-% ZnS nach 20-minütigen Tempern bei 160 °C und weiteren 20-minütigen Tempern bei 180 °C zu sehen. Die Spektren zeigen große Ähnlichkeiten mit den in der Literatur gezeigten Fluoreszenzspektren von degradierten EVA-Filmen, womit vermutet wird, dass die beim Tempern gebildeten C=C Chromophore zur Fluoreszenzemission beitragen [92], [95], [99].

Die bei 160 °C getemperten Filme zeigen bei einer Emissionswellenlänge von 370 nm zwei Anregungsmaxima bei einer Wellenlänge von etwa 230 nm und 308 nm , die vermutlich den $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergängen konjugierter C=C Chromophore zuzuordnen sind [92].

Weiteres Tempern bei 180 °C führt zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums von 370 nm zu 490 nm bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm . Zudem zeigt sich bei einer Emissionswellenlänge von 460 nm und 490 nm ein weiteres Anregungsmaxima bei einer Wellenlänge von 374 nm . Die Verschiebung der Anregungs- und Emissionsmaxima zu höheren Wellenlängen ist vermutlich nicht nur der zunehmenden ZnS-Partikelgröße, sondern auch der Ausdehnung des konjugierten Systems zuzuschreiben [92], [95].

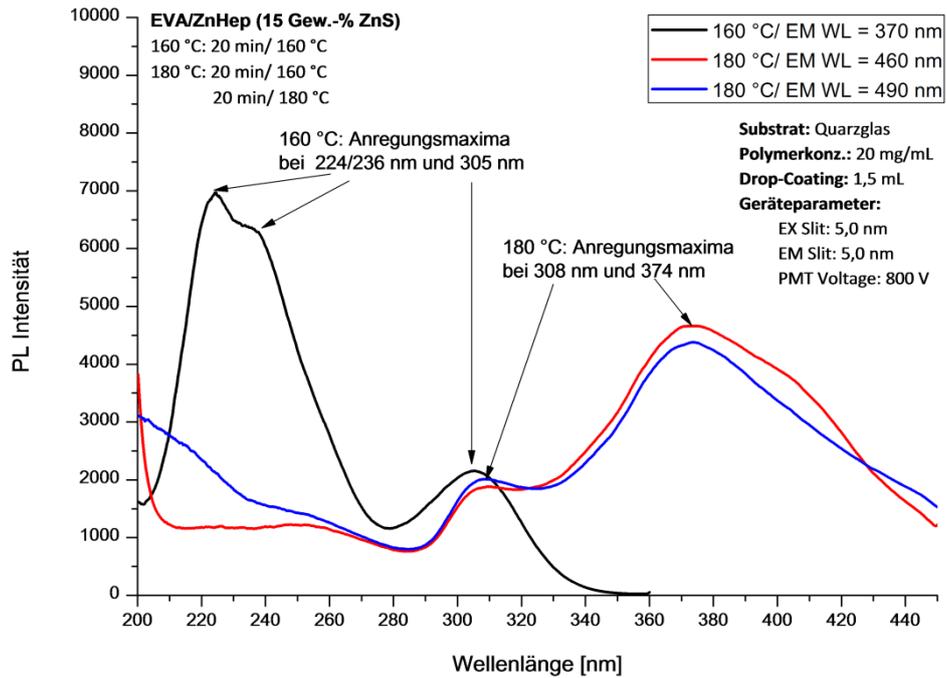


Abbildung 51: Anregungsspektren von EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 15 Gew.-% ZnS nach 20-minütigen Tempnen bei 160 °C und weiteren 20-minütigen Tempnen bei 180 °C

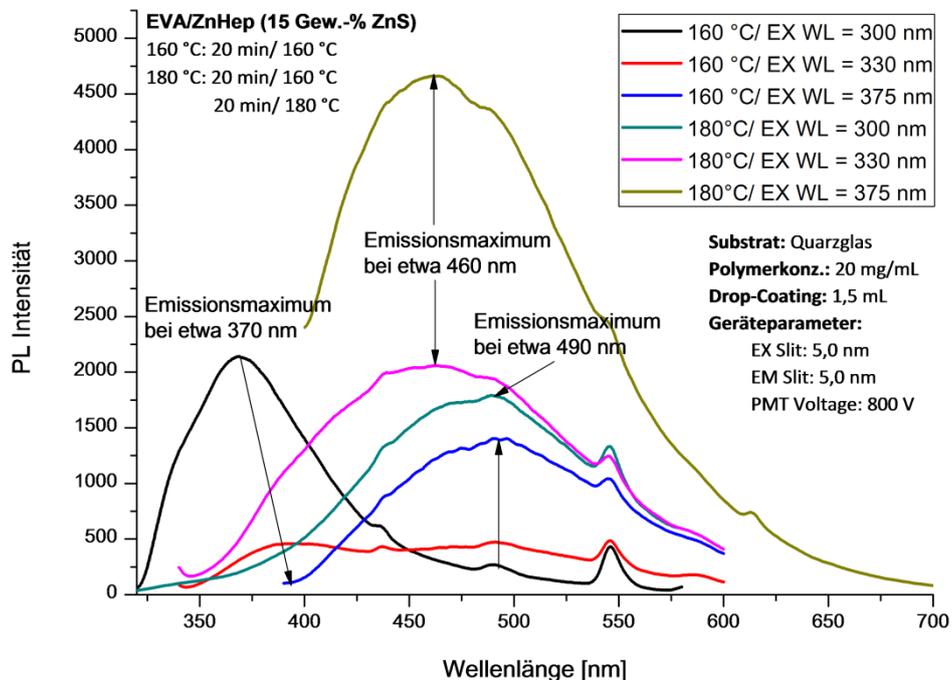


Abbildung 52: Emissionsspektren von EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 15 Gew.-% ZnS nach 20-minütigen Tempnen bei 160 °C und weiteren 20-minütigen Tempnen bei 180 °C

Aufgrund der fluoreszierenden, konjugierten C=C Chromophore ist es schwierig Aussagen über die Fluoreszenzeigenschaften der in der EVA-Matrix gebildeten ZnS-Nanopartikel zu treffen. Zudem wird angenommen, dass durch die Wechselwirkung der elektronischen Niveaus der Nanopartikel mit denen der Acetat-Liganden es zur Ausbildung neuer Energiezustände kommt, die zu einer Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften der ZnS-Nanopartikel führen. Es wird allerdings vermutet, dass die ZnS-Nanopartikel in EVA infolge der Koordination der Acetatgruppen an die Zinkatome im Vergleich zu PMMA einer niedrigeren Agglomerationsneigung unterliegen sowie verbesserte Oberflächeneigenschaften durch eine bessere Absättigung der freien Valenzen der Zinkatome an der Oberfläche aufweisen.

Diese Vermutung bestätigen auch UV/VIS-Absorptionsspektren von PMMA- und EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 10 Gew.-% ZnS, die in *Abbildung 53* zu sehen sind. Während die PMMA-Nanokomposite bereits ab einer Wellenlänge von 335 nm einen stärkeren Anstieg der Absorption zeigen, beginnen die EVA-Nanokomposite, durch die Ausbildung kleinerer Partikel, erst ab einer Wellenlänge von etwa 305 nm stärker zu absorbieren. Die Absorption zwischen 470 und 325 nm ist vermutlich den konjugierten Doppelbindungen zuzuschreiben.

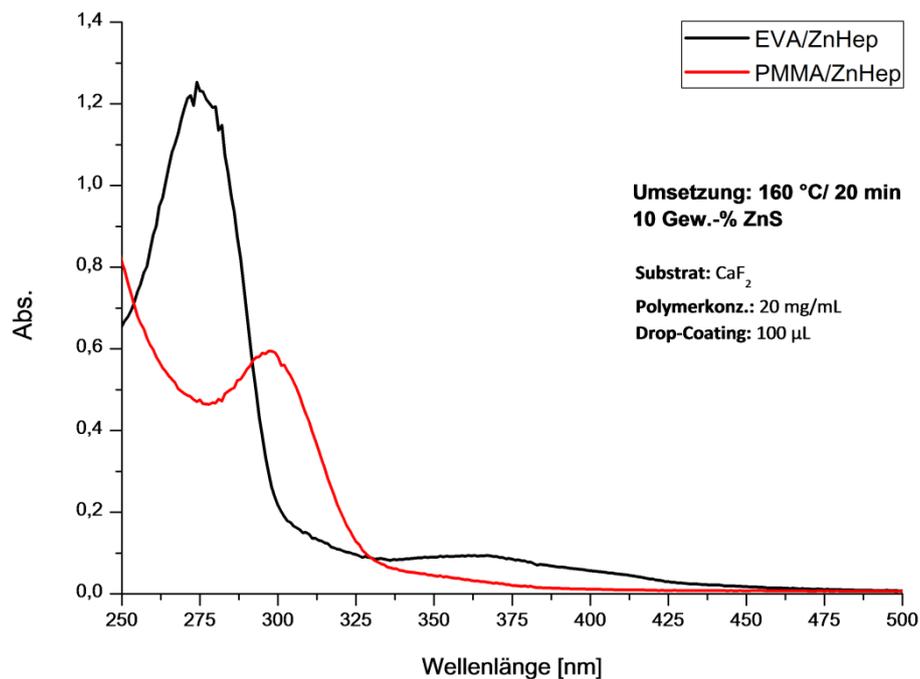


Abbildung 53: UV/VIS-Absorptionsspektren von PMMA- und EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 10 Gew.-% ZnS

In *Abbildung 54* sind Emissionsspektren von EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 7,5 Gew.-% ZnS, die mittels Spin- und Drop-Coating hergestellt wurden, nach 20-minütigen Tempern bei 160 °C zu sehen. Die EVA-Filme die mittels Spin-Coating hergestellt wurden, zeigen wie bei PMMA

(siehe *Abbildung 42*) eine Emissionsbande mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 424 nm (bei EX WL = 340 nm), deren Intensität im Vergleich zu PMMA etwa doppelt so hoch ist. Die höhere Intensität ist vermutlich zum einen den fluoreszierenden konjugierten Doppelbindungen und zum anderen der besseren Oberflächenpassivierung zuzuschreiben. Eine Erhöhung der Schichtdicke hat wie bei PMMA eine Rotverschiebung der Emissionsbande zur Folge.

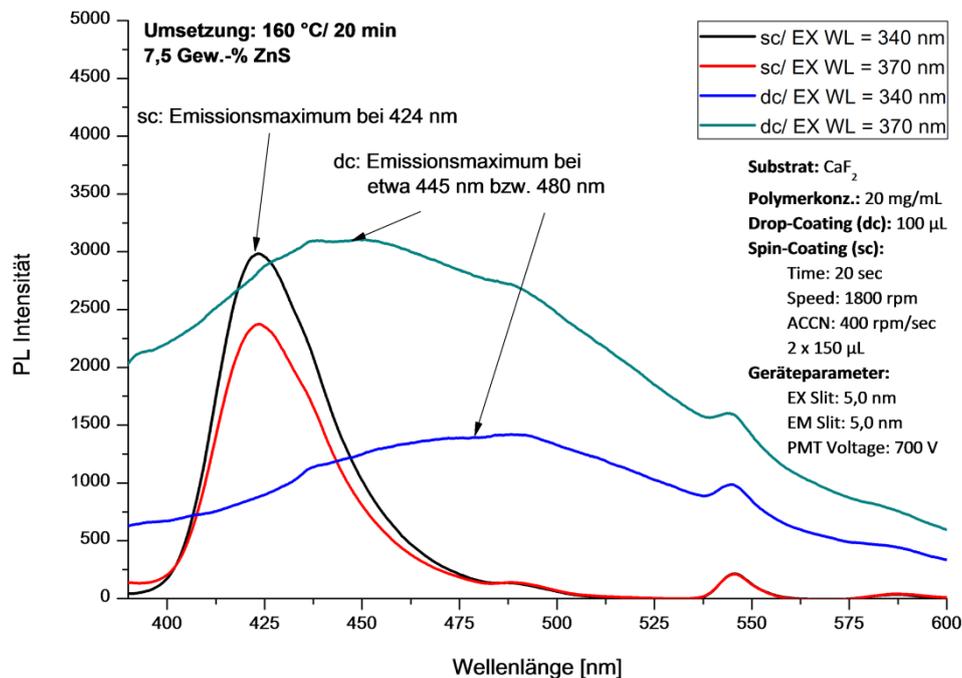


Abbildung 54: Emissionsspektren von EVA-Filmen mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 7,5 Gew.-% ZnS die mittels Drop-Coating (dc) und mittels Spin-Coating (sc) hergestellt wurden

ZnHepPyr wurde ebenfalls als Precursorverbindung für die Herstellung von ZnS-EVA-Nanokomposite eingesetzt. Die Emissions- und Anregungsspektren dieser Filme, die in *Abbildung 55* zu sehen sind, sind fast identisch mit den Spektren der Nanokomposite für deren Herstellung ZnHep als Precursorverbindung verwendet wurde. Somit wird vermutet, dass bei den aus ZnHepPyr hergestellten Nanokompositen ebenfalls konjugierte Doppelbindungen ausgebildet werden, die zur Fluoreszenzemission beitragen. Da bereits nach 20-minütigen Tempern bei 160 °C das Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 460 nm (EX WL = 375 nm) bzw. 490 nm (EX WL = 315 nm) liegt, wird zudem vermutet, dass auch der Pyridin-Ligand zu einer Beschleunigung der Deacetoxylierungs-Reaktion in EVA beiträgt.

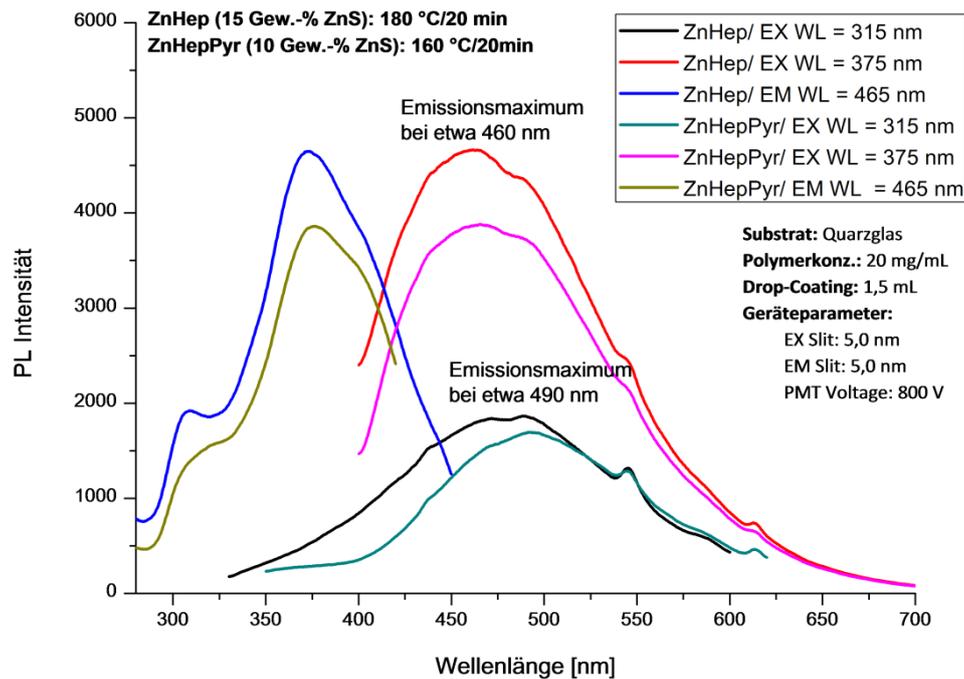


Abbildung 55: Emissions- und Anregungsspektren von EVA-Filmen mit ZnHep (15 Gew.-% ZnS) und ZnHepPyr (10 Gew.-% ZnS) als Precursorverbindung

Wie bei den ZnS-PMMA-Nanokompositen wurde auch der Einfluss eines Amin-Liganden auf die Zersetzung bzw. auf die Zinksulfidpartikel-Bildung untersucht (siehe Kapitel *Einfluss von Stabilisatoren wie Aminen*). Dazu wurden zu den Precursurlösungen 1,4 Äquivalente Hexadecylamin (HDA) bezogen auf ZnHep zugegeben.

Aus diesen Precursurlösungen wurden EVA-Filme mit einem ZnHep-Gehalt entsprechend 10 Gew.-% ZnS hergestellt, deren FTIR-Spektren vor und nach 20-minütigen Tempern bei 160 °C in *Abbildung 56* dargestellt sind. Wie man anhand der FTIR-Spektren sehen kann, ist nach dem Tempern keine Abnahme der „Ester-Banden“ (1739 cm^{-1} , 1243 cm^{-1} , 1021 cm^{-1}) zu beobachten. Folglich verhindert HDA die von ZnHep bzw. von den gebildeten ZnS-Nanopartikeln katalysierten Deacetoxylierungs-Reaktion in EVA. Der Grund dafür ist vermutlich die Koordination des Amins an das Zinkatom, womit das Zink-Xanthat bzw. die gebildeten ZnS-Nanopartikel durch sterische Behinderung nicht mehr mit den Acetatgruppen des Polymers interagieren können.

Die Bande bei einer Wellenzahl von 1580 cm^{-1} , die von der symmetrischen NH-Deformationsschwingung des Amins stammt, zeigt nach dem Tempern eine Verschiebung zu einer höheren Wellenzahl, die vermutlich durch die Koordination des Amins an die ZnS-Partikeloberfläche hervorgerufen wird.

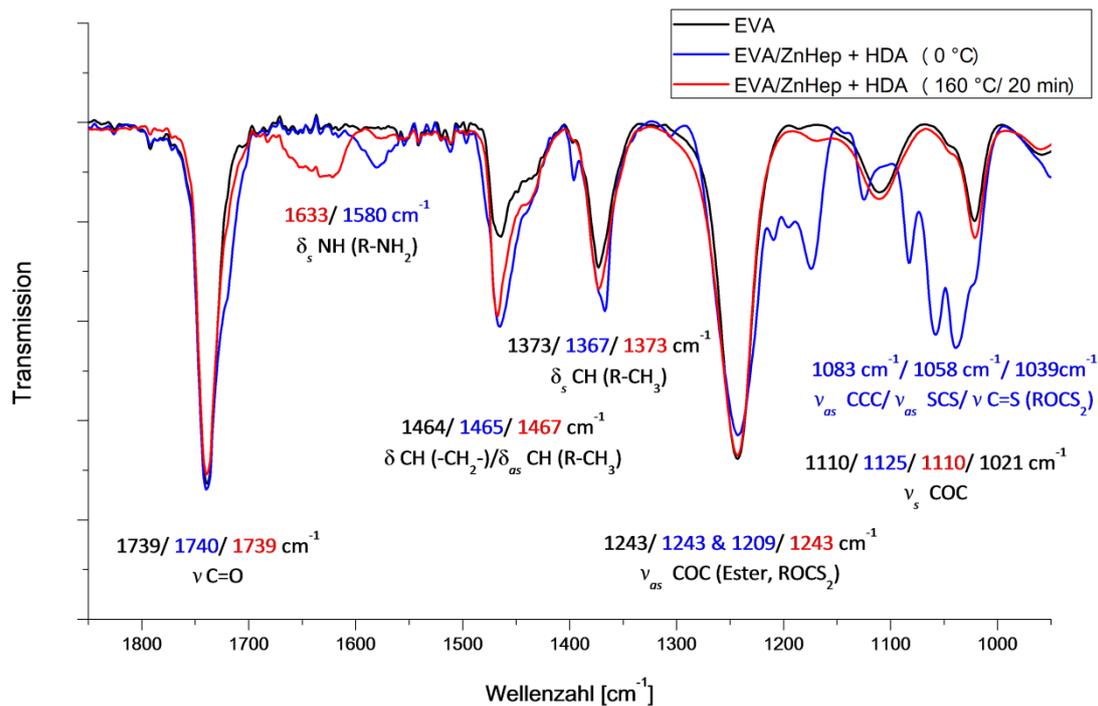


Abbildung 56: FTIR-Spektren von reinem EVA und von EVA-Filmen hergestellt aus Precursorlösungen mit ZnHep (1,0 Äq.) und HDA (1,4 Äq.) vor (0 °C) und nach 20-minütigen Tempern bei 160 °C

Fluoreszenzmessungen weisen ebenfalls darauf hin, dass durch die Zugabe von HDA zu den Precursorlösungen die Deacetoxylierung von EVA verhindert wird. Wie man in *Abbildung 57* sehen kann, zeigen die Emissionsspektren der EVA-Filme, die aus Precursorlösungen mit ZnHep und HDA hergestellt wurden, eine maximale Fluoreszenz bei 411 nm (7 Gew.-% ZnS) bzw., durch die vermutlich mit steigender ZnHep-Konzentration zunehmender Partikelgröße, bei 425 nm (10 Gew.-% ZnS). Im Gegensatz dazu zeigen die EVA-Filme mit einem ZnHep- und ZnHepPyr-Gehalt entsprechend 10 Gew.-% ZnS, vermutlich infolge der Ausbildung fluoreszierender konjugierter Doppelbindungen und der Wechselwirkung der elektronischen Niveaus der Nanopartikel mit denen der Acetat-Liganden, ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von etwa 475 nm.

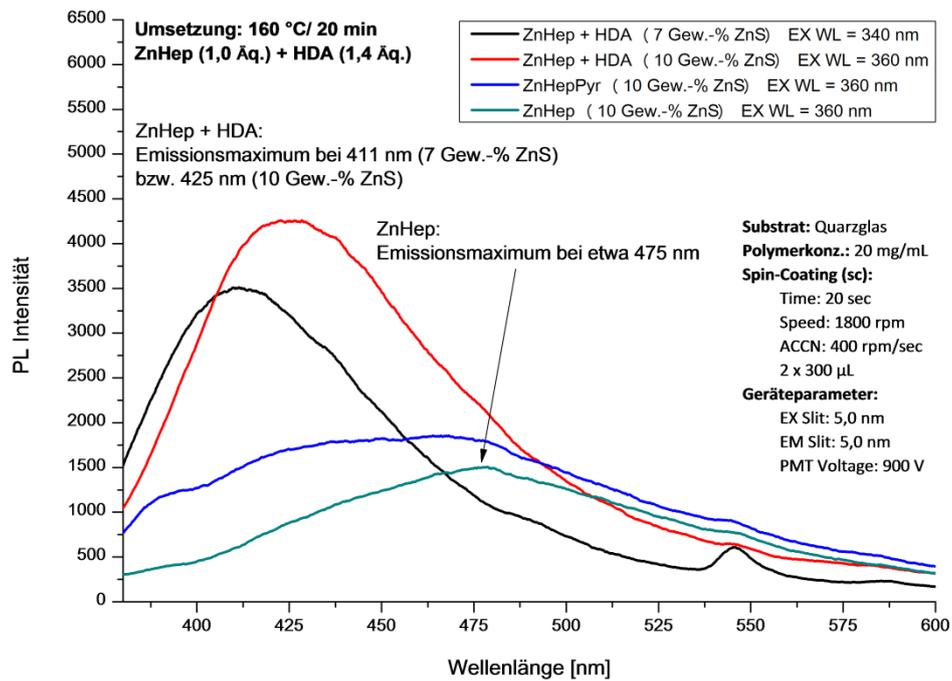


Abbildung 57: Emissionsspektren von EVA-Filmen hergestellt aus Precursorlösungen mit ZnHep, ZnHepPyr und ZnHep(1,0 Äq.) + HDA(1,4 Äq.)

VERGLEICH DER EX-SITU UND IN-SITU HERGESTELLTEN ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE

Für die Ex-Situ-Herstellung der ZnS-Polymer-Nanokomposite wurden Polymerlösungen mit einem ZnS-Nanopartikel-Gehalt von 15 Gew.-% bezogen auf die Polymermatrix verwendet. Die Polymerfilme enthalten somit einen ZnS-Gehalt von etwa 10 Gew.-%. Die Emissionsspektren der Ex-Situ hergestellten ZnS-Polymer-Nanokomposite, die in *Abbildung 58* dargestellt sind, zeigen eine maximale Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von etwa 424 nm (EX WL = 360 nm).

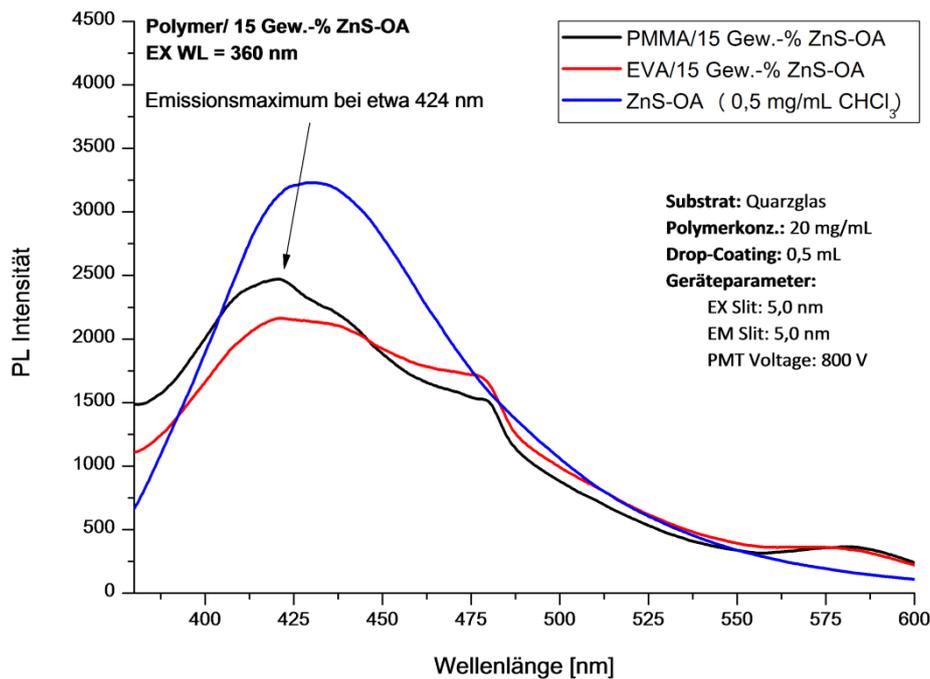


Abbildung 58: Emissionsspektren der Ex-Situ hergestellten ZnS-Polymer-Nanokomposite

In *Abbildung 59* sind Emissionsspektren von Ex-Situ und In-Situ hergestellten ZnS-PMMA-Nanokomposite zu sehen. Die beiden Spektren sind fast identisch und zeigen bei einer Anregungswellenlänge von 340 nm ein Emissionsmaximum bei einer Wellenlänge von 424 nm.

Allerdings zeigen UV/VIS-Messungen (siehe *Abbildung 60*), dass die Ex-Situ hergestellten ZnS-PMMA-Nanokomposite eine deutlich geringere Transparenz aufweisen als die In-Situ hergestellten Nanokomposite. Während die In-Situ hergestellten Nanokomposite bis zu einer Wellenlänge von etwa 420 nm noch dieselbe hohe Transparenz wie reine PMMA-Filme aufweisen, zeigen die Ex-Situ hergestellten Nanokomposite bereits im sichtbaren Bereich (800 - 420 nm) Transmissionsverluste von etwa 10 %.

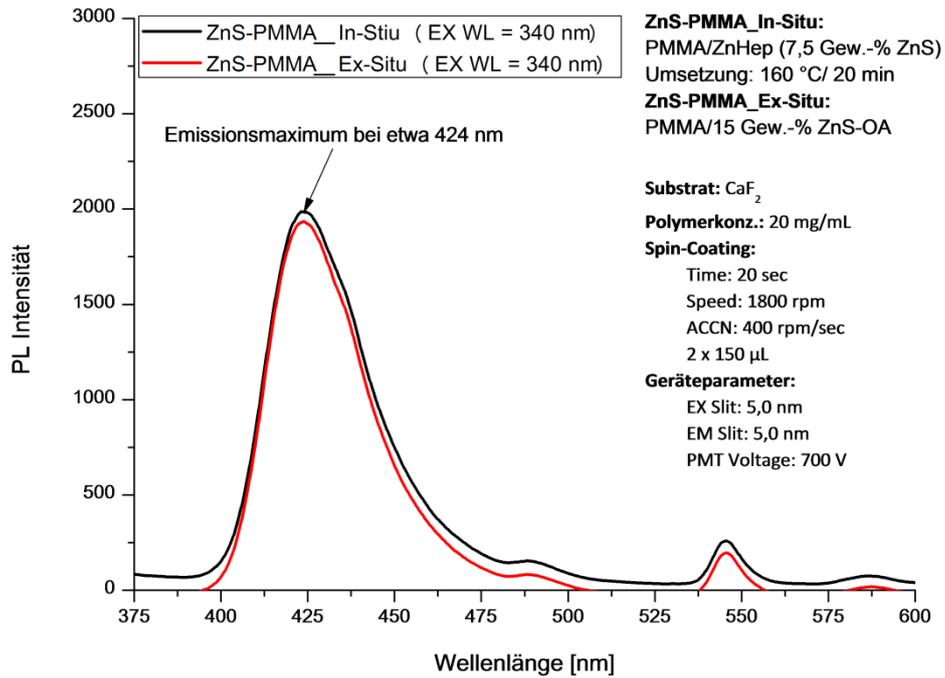


Abbildung 59: Emissionsspektren der Ex-Situ und In-Situ hergestellten ZnS-PMMA-Nanokomposite

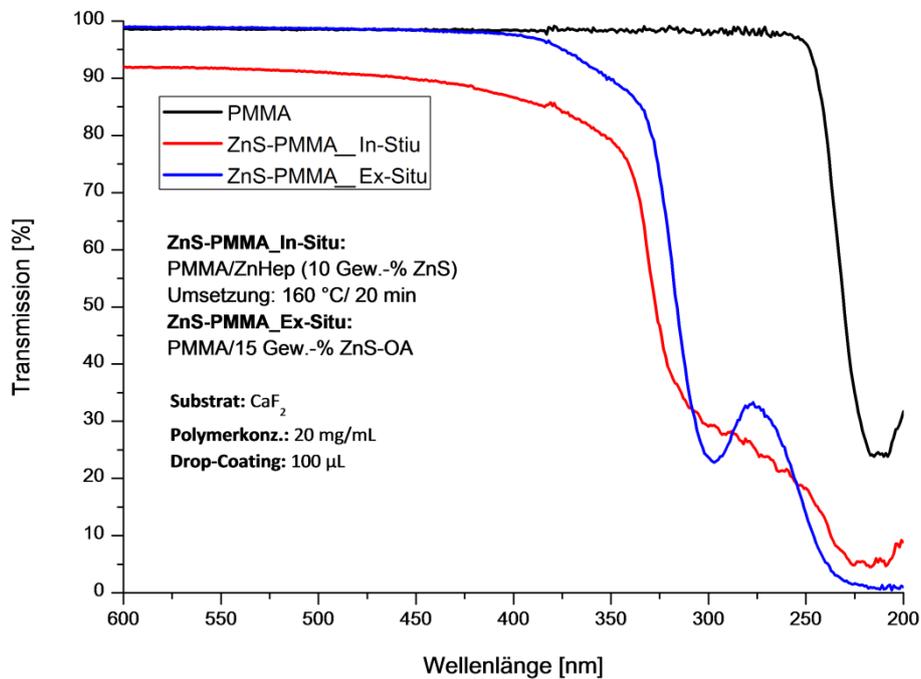


Abbildung 60: Transmissionsspektren der Ex-Situ und In-Situ hergestellten ZnS-PMMA-Nanokomposite

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lumineszierende, transparente ZnS-Polymer-Nanokomposite, die als Down-Shifting-Schichten für photovoltaische Anwendungen Einsatz finden sollten, mittels einer In-Situ-Methode hergestellt. Diese spektralen Konverter können an der Oberfläche von Solarzellenmodule aufgebracht werden und sind darauf konzipiert UV-Licht in längerwelliges Licht umzuwandeln, womit sie eine Erhöhung des Wirkungsgrades dieser Module ermöglichen, ohne dass die eigentliche Solarzelle modifiziert werden muss.

Die Vorgehensweise der verwendeten In-Situ-Methode ist in *Abbildung 61* schematisch dargestellt. Dazu wurden Zink-Dithiocarbonate, auch Xanthate genannt, als Nanopartikelprecursor eingesetzt, die zusammen mit dem Polymer (Polymethylmethacrylat und Ethylenvinylacetat) in Chloroform gelöst und anschließend mittels Drop- und Spin-Coating auf die Substrate aufgebracht wurden. Die Xanthate, die sich aufgrund ihrer rückstandslosen Zersetzung und ihrer niedrigen Zersetzungstemperatur gut als Precursorverbindungen eignen, wurden direkt in der Polymermatrix durch thermische Behandlung zu Zinksulfid zersetzt.

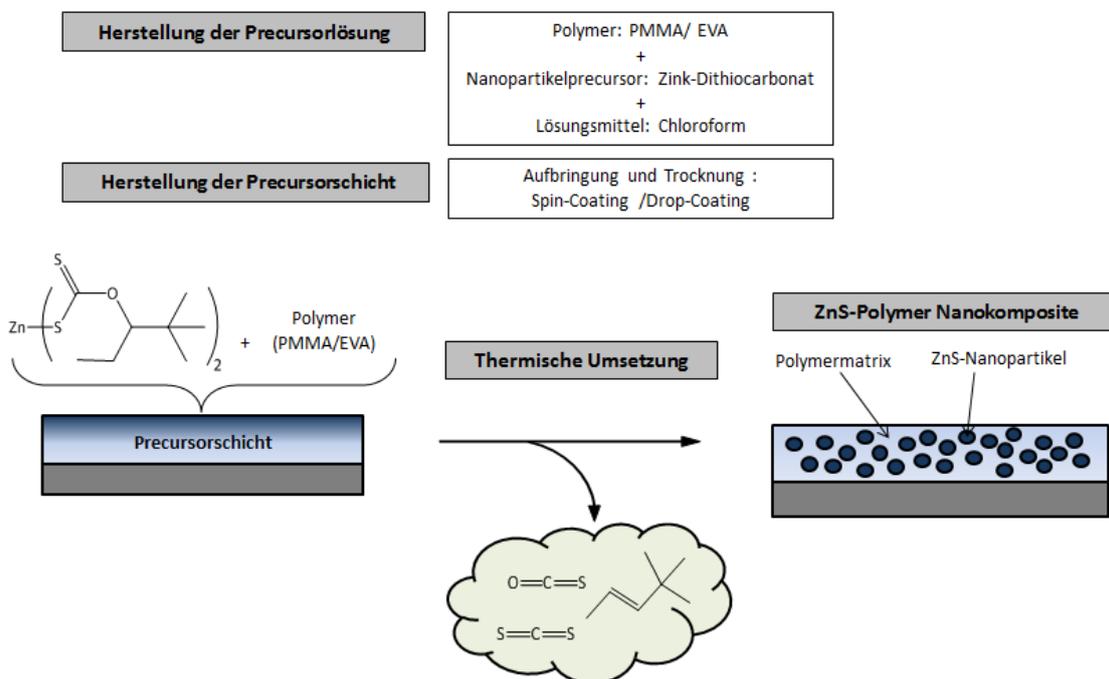


Abbildung 61: Schematische Darstellung der In-Situ-Methode für die Herstellung von ZnS-Polymer-Nanokompositen

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Herstellung der Metall-Dithiocarbonate sowie deren Charakterisierung mittels FTIR-, NMR-Spektroskopie, TGA, MS und Kristallstrukturanalyse.

Metall-Dithiocarbonate wurden mit einer sperrigen, verzweigten Alkylgruppe (Zink(II) O-2,2-Dimethylpentan-3-yl Dithiocarbonate) hergestellt, da diese eine gute Löslichkeit in Chloroform aufweisen, die für eine homogene Verteilung der Xanthate in den Precursorschichten Voraussetzung ist. Die Xanthate wurden zudem mit den Amin-Liganden N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und Pyridin modifiziert, da von diesen modifizierten Xanthaten ein positiver Einfluss auf die ZnS-Partikelbildung erwartet wurde. Des Weiteren wurden auch Mangan-Xanthate für die Dotierung von Zinksulfid mit Mangan hergestellt. Einen Überblick über die hergestellten Metall-Dithiocarbonate liefert *Tabelle 9*.

Tabelle 9: Struktur der hergestellten Metall-Dithiocarbonate

ZnHep	ZnHepTMEDA	ZnHepPyr
MnHepTMEDA	MnHepPhen	

Die FTIR-Spektren der Zink- sowie der Mangan-Dithiocarbonate zeigten die charakteristischen „Xanthat-Banden“ bei einer Wellenzahl von etwa 1200 cm^{-1} (2 Banden), 1130 cm^{-1} und 1070 cm^{-1} (3 Banden). Auch die hohe chemische Verschiebung des C_1 - und C_2 -Kohlenstoffs in den ^{13}C -NMR-Spektren sowie die hohe chemische Verschiebung des Protons am C_2 -Kohlenstoff (H-C_2) in den ^1H -NMR-Spektren der Zink-Dithiocarbonate, die für Xanthate aufgrund der umgebenen Heteroatome typisch sind, weisen auf eine erfolgreiche Synthese hin.

Des Weiteren zeigten FTIR- und NMR-Spektren der modifizierten Xanthate, dass die Amin-Liganden an das Metallatom koordinieren. Die unterschiedliche Lage der asym. COC-Streckschwingung sowie der Resonanzsignale des C_1 - und C_2 -Kohlenstoffs weisen zudem auf eine unterschiedliche Koordination der Xanthat-Liganden bzw. auf eine unterschiedlich starke Metall-Schwefel-Bindung hin. Diese Vermutung konnte mittels der Kristallstrukturanalyse von ZnHepTMEDA und ZnHepPyr bestätigt werden. Während bei ZnHepTMEDA beide Xanthat-Liganden monodentat an das Zinkatom koordinieren, sind sie bei ZnHepPyr bidentat koordiniert.

TG- und MS-Messungen lieferten einen Hinweis darauf, dass der Amin-Ligand bereits vor der Zersetzung der Xanthat-Liganden abgespalten wird und keinen wesentlichen Einfluss auf die Zersetzung der Xanthate hat.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die In-Situ-Herstellung der ZnS-PMMA- und ZnS-EVA-Nanokomposite, die vorwiegend hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften mittels UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie charakterisiert wurden. Als Vergleich wurden zudem Nanokomposite mittels einer Ex-Situ-Methode durch direktes Mischen von Polymer und ZnS-Nanopartikeln, die mit Oleylamin funktionalisiert wurden, hergestellt.

Die thermische Zersetzung der Precursorverbindungen in der PMMA-Matrix wurde mittels FTIR-Spektroskopie und TGA charakterisiert. Anhand der FTIR-Spektren zeigte sich, dass sich ZnHep sowie ZnHepTMEDA vollständig zu ZnS zersetzt haben und keine Nebenprodukte gebildet wurden. Dass es sich bei den gebildeten Partikeln tatsächlich um ZnS handelt, konnte auch mittels EDX-Messungen bestätigt werden.

Die mit der Precursorverbindung ZnHep hergestellten ZnS-PMMA-Nanokomposite wurden hinsichtlich unterschiedlicher Einflussfaktoren wie der Xanthat-Konzentration, der Schichtdicke, der Temperatur und der Temperzeit untersucht. Diese Einflussfaktoren sind in Abhängigkeit von der relativen Fluoreszenzintensität in *Abbildung 62* graphisch dargestellt.

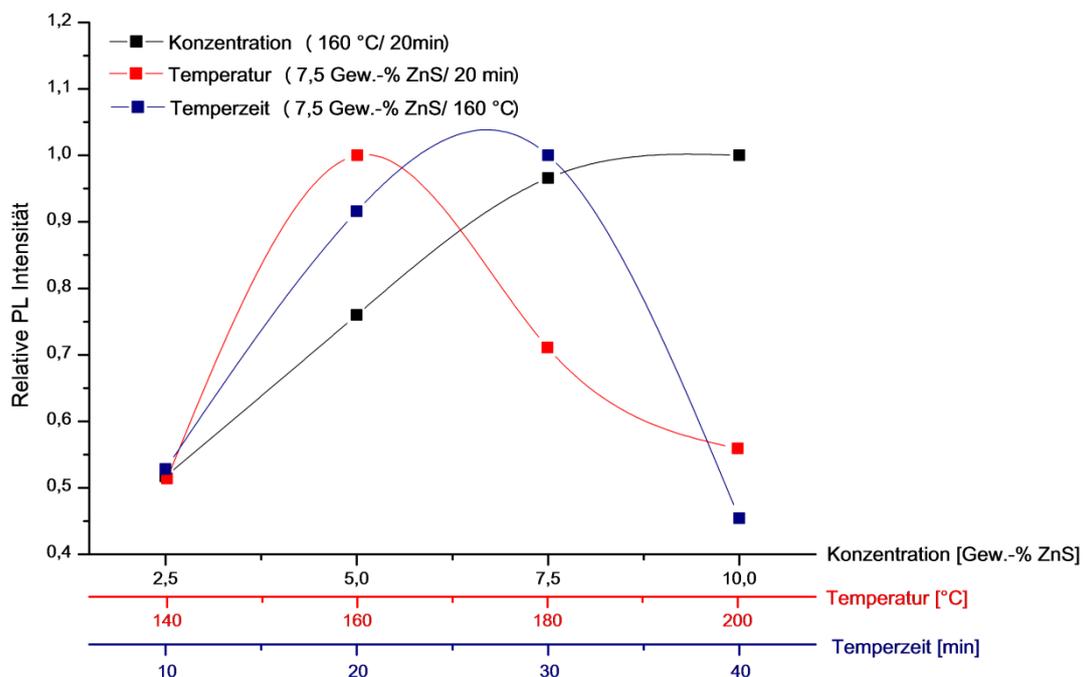


Abbildung 62: Relative Emissionsintensitäten bei 435 nm (EX WL = 360 nm) von 1 µm dicken ZnS-PMMA-Nanokompositen in Abhängigkeit von der Konzentration, Temperatur und Temperzeit

Wie man in *Abbildung 62* sehen kann, ist ab einer Xanthat-Konzentration entsprechend 7,5 Gew.-% ZnS keine wesentliche Zunahme der Fluoreszenzintensität zu erkennen. Auch eine zu hohe Temperatur und Umsetzungstemperatur führen zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität, die vermutlich der zunehmenden Agglomeration der Nanopartikel und/oder der zunehmenden Bildung von Fehlstellen im Kristallgitter an der Teilchenoberfläche zuzuschreiben ist.

Auch das Aufbringungsverfahren der Precursorlösungen auf die Substrate bzw. die Schichtdicke hat einen wesentlichen Einfluss auf die Größen- und Formverteilung der gebildeten Nanopartikel. Die mittels Drop-Coating hergestellten Polymerfilme zeigten eine deutlich höhere Inhomogenität bezüglich der Schichtdicke und der Konzentration der Precursorverbindung als die mittels Spin-Coating hergestellten Polymerfilme und begünstigten somit die Ausbildung größerer Partikel mit einer breiteren Größen- und Formverteilung.

Da PMMA die In-Situ gebildeten ZnS-Nanopartikel nicht ausreichend stabilisieren kann, wurde zu den Precursorlösungen der koordinierende Stickstoff-Donor-Ligand 1,4-Diaminobutan (DAB) zugegeben. Dieser Amin-Ligand sollte wie die Amin-Liganden TMEDA und Pyridin der modifizierten Xanthate als Capper bzw. Stabilisator wirken, indem er an die ZnS-Partikeloberfläche koordiniert und durch sterische Behinderung der Agglomeration der Partikel entgegenwirkt. Anhand der Fluoreszenzmessungen zeigte sich auch, dass die Amin-Liganden die Ausbildung kleinerer Partikel begünstigen. Wie UV/VIS-Messungen zeigten, hat der Amin-Ligand DAB allerdings einen stärkeren Einfluss auf die Zinksulfidpartikel-Bildung als die Amin-Liganden TMEDA und Pyridin.

Die Untersuchung der thermischen Zersetzung von ZnHep in EVA mittels FTIR-Spektroskopie zeigte, dass ZnHep bzw. die gebildeten ZnS-Nanopartikel die Deacetoxylierung von EVA katalysiert, womit es zur Ausbildung konjugierter Doppelbindungen kommt. Diese konjugierten C=C Chromophore führen zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften von EVA, die sich bereits durch eine Gelbfärbung der ZnS-EVA-Nanokomposite bemerkbar macht.

FTIR-Spektren lieferten zudem einen Hinweis darauf, dass es zu einer Koordination der abgespaltenen Acetatgruppen an die Zinkatome kommt. Somit wird vermutet, dass EVA im Vergleich zu PMMA zu einer Stabilisierung der In-Situ gebildeten ZnS-Nanopartikel beiträgt, womit die Agglomerationsneigung der Partikel vermindert wird. Allerdings können aufgrund der fluoreszierenden konjugierten C=C Chromophore sowie durch die vermutliche Wechselwirkung der Energieniveaus der Nanopartikel mit denen der Acetat-Liganden keine eindeutigen Aussagen über die Fluoreszenzeigenschaften der Nanopartikel getroffen werden. Mittels FTIR- und Fluoreszenzmessungen konnte zudem gezeigt werden, dass Hexadecylamin die von ZnHep katalysierte Deacetoxylierung von EVA verhindert.

Die Ex-Situ hergestellten Nanokomposite zeigten bezüglich der Emissionsspektren, wie man in *Abbildung 63* sehen kann, keine wesentlichen Unterschiede zu den In-Situ hergestellten Nanokompositen. UV/VIS-Messungen zeigten allerdings, dass die Ex-Situ hergestellten Nanokomposite eine deutlich geringere Transparenz aufweisen.

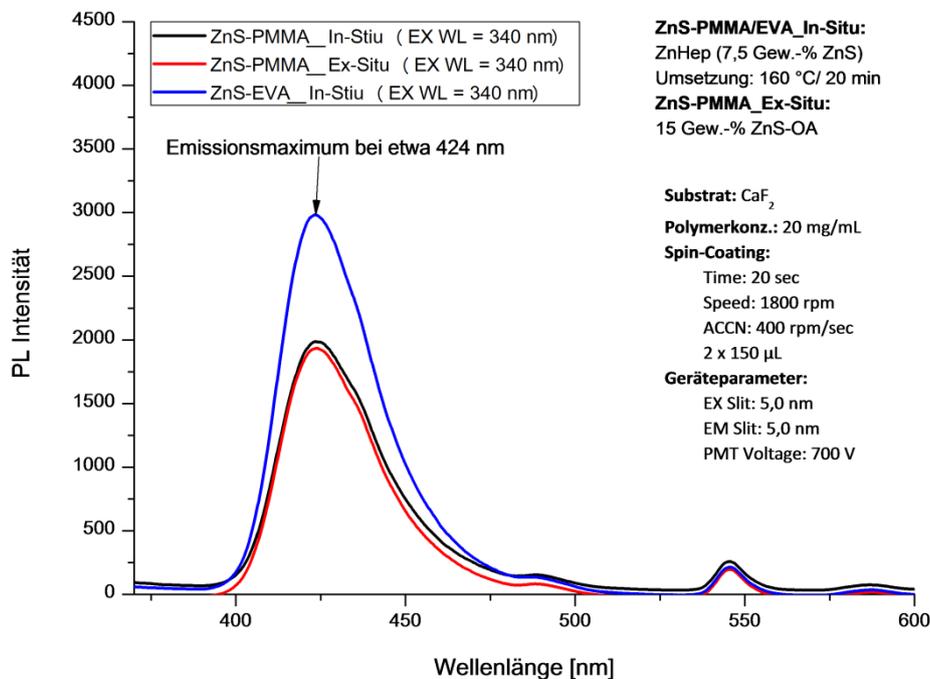


Abbildung 63: Emissionsspektren der Ex-Situ und In-Situ hergestellten ZnS-PMMA und ZnS-EVA-Nanokomposite

Die Dotierung der ZnS-Nanopartikel mit Mangan bewirkt eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge bei gleichbleibender Anregungswellenlänge und stellt somit eine vielversprechende Möglichkeit dar die Effektivität der Down-Shifting-Schichten zu erhöhen. Die ersten Dotierungsversuche, bei denen die Mangan-Dithiocarbonate zu den Precursorlösungen zugegeben wurden, zeigten allerdings noch keine Erfolge. Dabei stellte die Instabilität der Mangan-Dithiocarbonate in organischen Lösungsmitteln bzw. ihre hohe Oxidationsbereitschaft ein wesentliches Problem dar.

Die mittels dieser In-Situ-Methode hergestellten ZnS-Polymer-Nanokomposite zeigten zwar eine hohe Transparenz, konnten allerdings keine zufriedenstellende Quantenausbeute aufweisen. Um sie als Down-Shifting-Schichten einsetzen zu können, müsste somit diese Herstellungsmethode noch weiter optimiert werden, wie zum Beispiel durch die Zugabe von Stabilisatoren, die zu einer besseren Oberflächenpassivierung der In-Situ gebildeten Nanopartikel beitragen sowie die Partikelagglomeration verringern.

ANHANG

Tabelle 10: Kristallographische Mess- und Verfeinerungsdaten für ZnHepTMEDA und ZnHepPyr

	ZnHepTMEDA	ZnHepPyr
Identifikationscode	wp44_0m	at782
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K	100(2) K
F(000)	1208	1112
Kristallgröße	0.342 x 0.265 x 0.221 mm ³	0.20 x 0.15 x 0.05 mm ³
gemessener θ -Bereich	1.77° bis 29.00°	2.51° bis 26.90°
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -31 ≤ l ≤ 31	-29 ≤ h ≤ 27 -11 ≤ k ≤ 11 -17 ≤ l ≤ 17
Anzahl gemessener Reflexe	86560	59566
unabhängige Reflexe	3942 [R(int) = 0.0427]	2955 [R(int) = 0.0464]
Vollständigkeit zu Theta = 29.00° (für ZnHepTMEDA) bzw. 26.90° (für ZnHepPyr)	100.0 %	98.9 %
Absorptionskoeffizient	1.129 mm ⁻¹	1.206 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch durch Äquivalente	Semi-empirisch durch Äquivalente
max. und min. Transmission	0.7485 und 0.6703	0.74 und 0.65
Methode der Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²	Methode der kleinsten Fehlerquadrate F ²
Reflexe / unterdrückt / Parameter	3942 / 0 / 147	2955 / 0 / 137
Güte der Annäherung für F ²	1.137	1.056
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1309	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1122
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1323	R1 = 0.0616, wR2 = 0.1254
größte und kleinste Restelektronendichte	2.292 und -0.556 e.Å ⁻³	1.027 und -0.528 e.Å ⁻³

Tabelle 11: Atomkoordination ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für ZnHepTMEDA. $U(\text{eq})$ ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U^{ij} Tensors

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	0	264(1)	2500	16(1)
S(2)	1570(1)	1172(1)	2041(1)	21(1)
S(1)	-649(1)	1826(1)	1387(1)	27(1)
C(1)	806(2)	1931(2)	1519(1)	19(1)
O(1)	1560(2)	2623(2)	1228(1)	20(1)

C(4)	1161(2)	3383(2)	759(1)	19(1)
C(5)	1847(2)	3040(2)	212(1)	17(1)
C(8)	1604(3)	1760(2)	73(1)	23(1)
C(7)	3197(3)	3212(3)	280(1)	25(1)
N(1)	798(3)	-1106(2)	2991(1)	29(1)
C(3)	1333(3)	4607(3)	981(1)	24(1)
C(6)	1405(3)	3779(3)	-300(1)	28(1)
C(2)	523(3)	4921(3)	1487(2)	32(1)
C(9)	619(4)	-2153(3)	2628(2)	36(1)

Tabelle 12: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für ZnHepTMEDA. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Zn(1)	18(1)	17(1)	15(1)	0	5(1)	0
S(2)	18(1)	26(1)	19(1)	6(1)	1(1)	-2(1)
S(1)	17(1)	37(1)	26(1)	8(1)	-1(1)	-4(1)
C(1)	19(1)	22(1)	15(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
O(1)	17(1)	23(1)	19(1)	6(1)	-1(1)	-1(1)
C(4)	16(1)	20(1)	21(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(5)	16(1)	19(1)	17(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(8)	25(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
C(7)	17(1)	38(2)	20(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
N(1)	30(1)	28(1)	29(1)	9(1)	3(1)	6(1)
C(3)	23(1)	19(1)	28(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C(6)	35(2)	27(2)	23(1)	7(1)	-6(1)	0(1)
C(2)	32(2)	31(2)	34(2)	-8(1)	3(1)	3(1)
C(9)	46(2)	20(1)	42(2)	7(1)	18(2)	9(1)
C(11)	48(2)	38(2)	28(2)	14(1)	6(2)	6(2)
C(10)	31(2)	47(2)	54(2)	14(2)	-5(2)	12(2)

Tabelle 13: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für ZnHepTMEDA

	x	y	z	U(eq)
H(4)	290	3248	691	22
H(8A)	2060	1532	-273	34
H(8B)	749	1651	-2	34
H(8C)	1846	1279	404	34
H(7A)	3488	2737	604	38

H(7B)	3365	4031	359	38
H(7C)	3601	2978	-80	38
H(3A)	1183	5155	658	28
H(3B)	2174	4704	1104	28
H(6A)	1598	4595	-228	43
H(6B)	538	3691	-340	43
H(6C)	1797	3522	-659	43
H(2A)	-313	4815	1372	48
H(2B)	657	5732	1596	48
H(2C)	703	4417	1819	48
H(9A)	730	-2856	2870	43
H(9B)	1219	-2167	2312	43
H(11A)	470	-1958	3752	57
H(11B)	-691	-1341	3488	57
H(11C)	314	-583	3805	57
H(10A)	2400	-1581	3325	66

Tabelle 14: Atomkoordination ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für ZnHepPyr. $U(\text{eq})$ ist definiert als $1/3$ des orthogonalisierten U^{ij} Tensors

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	10000	1360(1)	2500	29(1)
S(1)	10048(1)	2422(1)	969(1)	24(1)
C(1)	9306(1)	2405(4)	710(2)	27(1)
O(1)	9075(1)	2954(3)	-181(2)	37(1)
C(2)	8444(2)	2959(5)	-578(2)	44(1)
C(3)	8251(2)	4619(6)	-800(3)	57(1)
C(4)	8389(3)	5552(7)	138(5)	87(2)
C(5)	7589(2)	4579(8)	-1188(5)	93(2)
C(6)	8539(3)	5263(8)	-1624(5)	100(2)
C(7)	8340(2)	1843(6)	-1444(3)	62(1)
C(8)	8516(2)	214(7)	-1138(3)	70(1)
S(2)	11075(1)	1750(1)	3466(1)	33(1)
N(1)	10000	-964(4)	2500	25(1)
C(9)	9922(2)	-1756(3)	1646(2)	30(1)
C(10)	9926(2)	-3328(4)	1621(2)	44(1)

Tabelle 15: Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für ZnHepPyr. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	51(1)	28(1)	9(1)	0	4(1)	0
S(1)	28(1)	33(1)	10(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(1)	34(2)	35(2)	12(1)	1(1)	4(1)	0(1)
O(1)	26(1)	65(2)	18(1)	15(1)	1(1)	0(1)
C(2)	26(2)	79(3)	25(2)	16(2)	0(1)	-4(2)
C(3)	36(2)	80(3)	53(2)	29(2)	3(2)	5(2)
C(4)	82(4)	68(3)	98(4)	11(3)	-16(3)	12(3)
C(5)	55(4)	123(5)	95(4)	48(4)	1(3)	-6(3)
C(6)	79(4)	117(5)	103(5)	62(4)	12(3)	-15(4)
C(7)	47(3)	113(4)	24(2)	-1(2)	-1(2)	-19(3)
C(8)	60(3)	104(4)	43(2)	-28(3)	4(2)	2(3)
S(2)	29(1)	54(1)	16(1)	-6(1)	7(1)	1(1)
N(1)	34(2)	29(2)	14(2)	0	6(1)	0
C(9)	46(2)	32(2)	13(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(10)	83(3)	36(2)	17(2)	-4(1)	19(2)	-7(2)
C(11)	119(6)	27(2)	28(2)	0	35(3)	0

Tabelle 16: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für ZnHepPyr

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8244	2551	-57	53
H(55A)	8198	5091	637	131
H(55B)	8250	6609	3	131
H(55C)	8810	5563	386	131
H(60A)	7402	4080	-698	139
H(60B)	7503	3999	-1809	139
H(60C)	7443	5633	-1303	139
H(61A)	8341	6210	-1889	150
H(61B)	8512	4499	-2154	150
H(61C)	8948	5488	-1352	150
H(56A)	7924	1858	-1759	75
H(56B)	8562	2191	-1941	75
H(57A)	8938	161	-922	105
H(57B)	8393	-480	-1700	105
H(57C)	8331	-96	-592	105
H(11)	9862	-1203	1040	36

Tabelle 17: Bindungslängen [Å] für ZnHepTMEDA und ZnHepPyr

ZnHepTMEDA		ZnHepPyr	
Zn(1)-N(1)#1	2.137(3)	Zn(1)-N(1)	2.019(4)
Zn(1)-N(1)	2.137(3)	Zn(1)-S(1)	2.3293(7)
Zn(1)-S(2)	2.3017(7)	Zn(1)-S(1)#1	2.3293(7)
Zn(1)-S(2)#1	2.3017(7)	Zn(1)-S(2)	2.6344(8)
S(2)-C(1)	1.714(3)	Zn(1)-S(2)#1	2.6344(8)
S(1)-C(1)	1.661(3)	S(1)-C(1)	1.710(3)
C(1)-O(1)	1.340(3)	C(1)-O(1)	1.329(3)
O(1)-C(4)	1.459(3)	C(1)-S(2)#1	1.683(3)
C(4)-C(3)	1.513(4)	O(1)-C(2)	1.475(4)
C(4)-C(5)	1.526(4)	C(2)-C(7)	1.519(6)
C(4)-H(4)	1.0000	C(2)-C(3)	1.525(6)
C(5)-C(7)	1.531(4)	C(2)-H(2)	1.0000
C(5)-C(6)	1.535(4)	C(3)-C(4)	1.507(8)
C(5)-C(8)	1.535(4)	C(3)-C(6)	1.541(7)
C(8)-H(8A)	0.9800	C(3)-C(5)	1.543(7)
C(8)-H(8B)	0.9800	C(4)-H(55A)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(4)-H(55B)	0.9800
C(7)-H(7A)	0.9800	C(4)-H(55C)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800	C(5)-H(60A)	0.9800
C(7)-H(7C)	0.9800	C(5)-H(60B)	0.9800
N(1)-C(9)	1.480(5)	C(5)-H(60C)	0.9800
N(1)-C(10)	1.477(5)	C(6)-H(61A)	0.9800
N(1)-C(11)	1.491(4)	C(6)-H(61B)	0.9800
C(3)-C(2)	1.518(4)	C(6)-H(61C)	0.9800
C(3)-H(3A)	0.9900	C(7)-C(8)	1.511(7)
C(3)-H(3B)	0.9900	C(7)-H(56A)	0.9900
C(6)-H(6A)	0.9800	C(7)-H(56B)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9800	C(8)-H(57A)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(8)-H(57B)	0.9800
C(2)-H(2A)	0.9800	C(8)-H(57C)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9800	S(2)-C(1)#1	1.683(3)
C(2)-H(2C)	0.9800	N(1)-C(9)	1.345(3)
C(9)-C(9)#1	1.506(8)	N(1)-C(9)#1	1.345(3)
C(9)-H(9A)	0.9900	C(9)-C(10)	1.366(5)
C(9)-H(9B)	0.9900	C(9)-H(11)	0.9500
C(11)-H(11A)	0.9800	C(10)-C(11)	1.381(4)

C(11)-H(11B)	0.9800	C(10)-H(12)	0.9500
C(11)-H(11C)	0.9800	C(11)-C(10)#1	1.381(4)
C(10)-H(10A)	0.9800	C(11)-H(13)	0.9500
C(10)-H(10B)	0.9800		
C(10)-H(10C)	0.9800		

Symmetrietransformation um äquivalente Atome für ZnHepTMEDA zu erzeugen: #1 -x,y,-z+1/2

Symmetrietransformation um äquivalente Atome für ZnHepPyr zu erzeugen: #1 -x+2,y,-z+1/2

Tabelle 18: Bindungswinkel [°] für ZnHepTMEDA und ZnHepPyr

ZnHepTMEDA		ZnHepPyr	
N(1)#1-Zn(1)-N(1)	84.64(16)	N(1)-Zn(1)-S(1)	113.32(2)
N(1)#1-Zn(1)-S(2)	114.43(8)	N(1)-Zn(1)-S(1)#1	113.32(2)
N(1)-Zn(1)-S(2)	105.02(8)	S(1)-Zn(1)-S(1)#1	133.37(4)
N(1)#1-Zn(1)-S(2)#1	105.02(8)	N(1)-Zn(1)-S(2)	97.37(2)
N(1)-Zn(1)-S(2)#1	114.43(8)	S(1)-Zn(1)-S(2)	101.11(3)
S(2)-Zn(1)-S(2)#1	125.87(4)	S(1)#1-Zn(1)-S(2)	72.89(3)
C(1)-S(2)-Zn(1)	99.91(10)	N(1)-Zn(1)-S(2)#1	97.37(2)
O(1)-C(1)-S(1)	124.7(2)	S(1)-Zn(1)-S(2)#1	72.89(3)
O(1)-C(1)-S(2)	109.84(19)	S(1)#1-Zn(1)-S(2)#1	101.11(3)
S(1)-C(1)-S(2)	125.44(17)	S(2)-Zn(1)-S(2)#1	165.26(5)
C(1)-O(1)-C(4)	122.3(2)	C(1)-S(1)-Zn(1)	87.37(10)
O(1)-C(4)-C(3)	105.8(2)	O(1)-C(1)-S(2)#1	124.9(3)
O(1)-C(4)-C(5)	107.5(2)	O(1)-C(1)-S(1)	113.7(2)
C(3)-C(4)-C(5)	117.1(2)	S(2)#1-C(1)-S(1)	121.37(17)
O(1)-C(4)-H(4)	108.7	C(1)-O(1)-C(2)	122.7(3)
C(3)-C(4)-H(4)	108.7	O(1)-C(2)-C(7)	106.4(3)
C(5)-C(4)-H(4)	108.7	O(1)-C(2)-C(3)	108.3(3)
C(4)-C(5)-C(7)	112.2(2)	C(7)-C(2)-C(3)	116.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	109.0(2)	O(1)-C(2)-H(2)	108.3
C(7)-C(5)-C(6)	108.9(2)	C(7)-C(2)-H(2)	108.3
C(4)-C(5)-C(8)	109.4(2)	C(3)-C(2)-H(2)	108.3
C(7)-C(5)-C(8)	108.8(2)	C(4)-C(3)-C(2)	109.4(3)
C(6)-C(5)-C(8)	108.5(2)	C(4)-C(3)-C(6)	112.9(5)
C(5)-C(8)-H(8A)	109.5	C(2)-C(3)-C(6)	109.5(4)
C(5)-C(8)-H(8B)	109.5	C(4)-C(3)-C(5)	109.8(5)
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(2)-C(3)-C(5)	106.7(4)
C(5)-C(8)-H(8C)	109.5	C(6)-C(3)-C(5)	108.4(4)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(3)-C(4)-H(55A)	109.5

H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(3)-C(4)-H(55B)	109.5
C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	H(55A)-C(4)-H(55B)	109.5
C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	C(3)-C(4)-H(55C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	H(55A)-C(4)-H(55C)	109.5
C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	H(55B)-C(4)-H(55C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(3)-C(5)-H(60A)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(3)-C(5)-H(60B)	109.5
C(9)-N(1)-C(10)	110.3(3)	H(60A)-C(5)-H(60B)	109.5
C(9)-N(1)-C(11)	109.3(3)	C(3)-C(5)-H(60C)	109.5
C(10)-N(1)-C(11)	108.9(3)	H(60A)-C(5)-H(60C)	109.5
C(9)-N(1)-Zn(1)	104.4(2)	H(60B)-C(5)-H(60C)	109.5
C(10)-N(1)-Zn(1)	113.2(2)	C(3)-C(6)-H(61A)	109.5
C(11)-N(1)-Zn(1)	110.6(2)	C(3)-C(6)-H(61B)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	113.9(3)	H(61A)-C(6)-H(61B)	109.5
C(4)-C(3)-H(3A)	108.8	C(3)-C(6)-H(61C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3A)	108.8	H(61A)-C(6)-H(61C)	109.5
C(4)-C(3)-H(3B)	108.8	H(61B)-C(6)-H(61C)	109.5
C(2)-C(3)-H(3B)	108.8	C(8)-C(7)-C(2)	112.7(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.7	C(8)-C(7)-H(56A)	109.1
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(2)-C(7)-H(56A)	109.1
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(8)-C(7)-H(56B)	109.1
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(2)-C(7)-H(56B)	109.1
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	H(56A)-C(7)-H(56B)	107.8
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	C(7)-C(8)-H(57A)	109.5
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(7)-C(8)-H(57B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2A)	109.5	H(57A)-C(8)-H(57B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2B)	109.5	C(7)-C(8)-H(57C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5	H(57A)-C(8)-H(57C)	109.5
C(3)-C(2)-H(2C)	109.5	H(57B)-C(8)-H(57C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5	C(1)#1-S(2)-Zn(1)	78.37(11)
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5	C(9)-N(1)-C(9)#1	118.5(4)
N(1)-C(9)-C(9)#1	110.2(2)	C(9)-N(1)-Zn(1)	120.75(18)
N(1)-C(9)-H(9A)	109.6	C(9)#1-N(1)-Zn(1)	120.74(18)
C(9)#1-C(9)-H(9A)	109.6	N(1)-C(9)-C(10)	122.2(3)
N(1)-C(9)-H(9B)	109.6	N(1)-C(9)-H(11)	118.9
C(9)#1-C(9)-H(9B)	109.6	C(10)-C(9)-H(11)	118.9
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.1	C(9)-C(10)-C(11)	118.9(3)
N(1)-C(11)-H(11A)	109.5	C(9)-C(10)-H(12)	120.6
N(1)-C(11)-H(11B)	109.5	C(11)-C(10)-H(12)	120.6

H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(10)#1-C(11)-C(10)	119.3(5)
N(1)-C(11)-H(11C)	109.5	C(10)#1-C(11)-H(13)	120.3
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(10)-C(11)-H(13)	120.3
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5		
N(1)-C(10)-H(10A)	109.5		
N(1)-C(10)-H(10B)	109.5		
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5		
N(1)-C(10)-H(10C)	109.5		
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5		
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5		

Symmetrietransformation um äquivalente Atome für ZnHepTMEDA zu erzeugen: #1 -x,y,-z+1/2

Symmetrietransformation um äquivalente Atome für ZnHepPyr zu erzeugen: #1 -x+2,y,-z+1/2

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. G. J. H. M. van Sark, A. Meijerink und R. E. I. Schropp, „Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles,“ in *Third Generation Photovoltaics*, V. Fthenakis, Hrsg., InTech, 2012.
- [2] W. Shockley und H. J. Queisser, „Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 32, Nr. 3, pp. 510-519, 1961.
- [3] B. Ahrens, „Down- and up-conversion in fluorozirconate-based glasses and glass ceramics for photovoltaic application,“ Universität Paderborn, 2009.
- [4] G. Siefer, „Analyse des Leistungsverhaltens von Mehrfachsolarzellen unter realen Einsatzbedingungen,“ Universität Konstanz, 2008.
- [5] D. Chen, Y. Wang und M. Hong, „Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application,“ *Nano Energy*, Bd. 1, Nr. 1, pp. 73-90, 2012.
- [6] Bericht des Kompetenznetzwerks für Angewandte und Transferorientierte Forschung (KAT) 2010, „Forschung für die Regionale Wirtschaft,“ *Schriftenreihe des WZW*, Nr. 6, p. 9, 2011.
- [7] F. Schwager, „Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite,“ Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2009.
- [8] A. Alonso, J. Macanás, G.-L. Davies, Y. K. Gounko, M. Muñoz und D. N. Muraviev, „Environmentally-safe catalytically active and biocide polymer-metal nanocomposites with enhanced structural parameters,“ in *Advances in Nanocomposite Technology*, A. Hashim, Hrsg., InTech, 2011.
- [9] P. M. Ajayan, L. S. Schadler und P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, 2006.
- [10] A. Fischereeder, „Synthesis and characterization of metal sulfides for photovoltaic applications,“ Technische Universität Graz, 2011.
- [11] E. Ritzhaupt-Kleissl, „Transparente Polymer-Nanokomposite für Anwendungen in der Mikrooptik,“ Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2007.
- [12] H. Althues, „Lumineszierende, transparente Nanokomposite: Synthese und Charakterisierung,“ Technische Universität Dresden, 2007.
- [13] N. Pradhan und S. Efrima, „Single-precursor, one-pot versatile synthesis under near ambient conditions of tunable, single and dual band fluorescing metal sulfide nanoparticles,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 125, Nr. 8, pp. 2050-2051, 2003.
- [14] N. Pradhan, B. Katz und S. Efrima, „Synthesis of high-quality metal sulfide nanoparticles from alkyl xanthate single precursors in alkylamine solvents,“ *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 107, Nr. 50, pp. 13843-13854, 2003.

- [15] J. Cusack, M. G. B. Drew und T. R. Spalding, „Syntheses and spectroscopy of diamine complexes of Zn(II) and Cd(II) ethylxanthates and the molecular structures of [M(S₂COEt)₂TMEDA]: formation of CdS nanoparticles from [Cd(S₂COEt)₂] and [Cd(S₂COEt)₂TMEDA],“ *Polyhedron*, Bd. 23, Nr. 14, pp. 2315-2321, 2004.
- [16] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, R. Seraglia, E. Tondello, A. Venzo, V. Krishnan und H. Bertagnolli, „Synthesis and characterization of zinc bis(O-isopropylxanthate) as a single-source chemical vapor deposition precursor for ZnS,“ *Applied Organometallic Chemistry*, Bd. 19, Nr. 9, p. 1002–1009, 2005.
- [17] N. Alam, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, M. Zeller, M. Mazhar und K. C. Molloy, „Pyridine adducts of nickel(II) xanthates as single-source precursors for the aerosol-assisted chemical vapor deposition of nickel sulfide,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 20, Nr. 19, p. 6157–6162, 2008.
- [18] H. C. Leventis, S. P. King, A. Sudlow, M. S. Hill, K. C. Molloy und S. A. Haque, „Nanostructured hybrid polymer-inorganic solar cell active layers formed by controllable in situ growth of semiconducting sulfide networks,“ *Nano Letters*, Bd. 10, Nr. 4, pp. 1253-1258, 2010.
- [19] J. Akhtar, M. Afzaal, M. A. Vincent, N. A. Burton, I. H. Hillier und P. O’Brien, „Low temperature CVD growth of PbS films on plastic substrates,“ *Chemical Communications*, Bd. 47, Nr. 7, pp. 1991-1993, 2011.
- [20] E. Maier, A. Fischereeder, W. Haas, G. Mauthner, J. Albering, T. Rath, F. Hofer, E. J. W. List und G. Trimmel, „Metal sulfide–polymer nanocomposite thin films prepared by a direct formation route for photovoltaic applications,“ *Thin Solid Films*, Bd. 519, Nr. 13, pp. 4201-4206, 2011.
- [21] T. Rath, M. Edler, W. Haas, A. Fischereeder, S. Moscher, A. Schenk, R. Trattnig, M. Sezen, G. Mauthner, A. Pein, D. Meischler, K. Bartl, R. Saf, N. Bansal, S. A. Haque, F. Hofer, E. J. W. List und G. Trimmel, „A direct route towards polymer/copper indium sulfide nanocomposite solar cells,“ *Advanced Energy Materials*, Bd. 1, Nr. 6, pp. 1046-1050, 2011.
- [22] A. Schenk, „Novel metal-xanthates for preparation of metal sulphides for photovoltaic applications,“ Technische Universität Graz, 2011.
- [23] S. Dowland, T. Lutz, A. Ward, S. P. King, A. Sudlow, M. S. Hill, K. C. Molloy und S. A. Haque, „Direct growth of metal sulfide nanoparticle networks in solid-state polymer films for hybrid inorganic-organic solar cells,“ *Advanced Materials*, Bd. 23, Nr. 24, p. 2739–2744, 2011.
- [24] F. Todescato, A. S. R. Chesman, A. Martucci, R. Signorini und J. J. Jasieniak, „Highly luminescent and temperature stable quantum dot thin films based on a ZnS composite,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 24, Nr. 11, p. 2117–2126, 2012.
- [25] A. Piquette, „The fabrication of nanometric metal sulfides from xanthate precursors,“ Oklahoma State University, 2007.
- [26] L. Tschugaeff, „Ueber eine neue Methode zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe,“ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Bd. 32, Nr. 3, pp. 3332-3335, 1899.

- [27] M. J. Cox und E. R. T. Tiekink, „Structural features of zinc(II) bis(O-alkyldithiocarbonate) and zinc(II) bis(N,N-dialkyldithiocarbamate) compounds,“ *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 214, Nr. 3, pp. 184-190, 1999.
- [28] T. Ito, „The crystal structure of zinc isopropylxanthate,“ *Acta Crystallographica Section B*, Bd. 28, Nr. 6, pp. 1697-1704, 1972.
- [29] C. S. Lai, Y. X. Lim, T. C. Yap und E. R. T. Tiekink, „Molecular paving with zinc thiolates,“ *CrystEngComm*, Bd. 4, Nr. 99, pp. 596-600, 2002.
- [30] T. Ikeda und H. Hagihara, „The crystal structure of zinc ethylxanthate,“ *Acta Crystallographica*, Bd. 21, Nr. 6, pp. 919-927, 1966.
- [31] M. V. Câmpian, I. Haiduc und E. R. T. Tiekink, „Crystal and molecular structures of two 1:1 adducts of bis(O-ethyl dithiocarbonato-S,S')manganese(II): Mn(S₂COCH₂CH₃)₂ (1,10-phenanthroline) and Mn(S₂COCH₂CH₃)₂ (2,2'-bipyridyl),“ *Journal of Chemical Crystallography*, Bd. 40, Nr. 11, pp. 1029-1034, 2010.
- [32] N. Alam, M. A. Ehsan, M. Zeller, M. Mazhar und Z. Arifin, „Bis(O-n-butyl dithiocarbonato-κ² S,S')bis(pyridine-κN)manganese(II),“ *Acta Crystallographica Section E*, Bd. 67, Nr. 8, p. 1064, 2011.
- [33] X. H. Jiang, W. G. Zhang, Y. Zhong und S. L. Wang, „Synthesis and structure of the cadmium (II) complex:[Cd(C₅H₅N)₂(S₂CO-n-C₄H₉)₂],“ *Molecules*, Bd. 7, Nr. 7, pp. 549-553, 2002.
- [34] I. Ara, F. El Bahij und M. Lachkar, „Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of new ethylxanthato complexes of zinc(II) with N-donor ligands,“ *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Bd. 36, Nr. 5, pp. 399-406, 2006.
- [35] J. B. Völker, „Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften oberflächenmodifizierter Halbleiter-Nanopartikel,“ Universität Hamburg, 2011.
- [36] F. Stowasser, „Strukturelle Charakterisierung von Galliumnitrid-Nanopartikeln,“ Ruhr-Universität Bochum, 2004.
- [37] B. Orthen, M. Rappolder und R. Zimmer, „Nanotechnologie: Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanomaterialien,“ Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Umweltbundesamt (UBA), Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Deutschland, 2007.
- [38] S. Nazerdeylami, E. Saievar-Iranizad, Z. Dehghani und M. Molaei, „Synthesis and photoluminescent and nonlinear optical properties of manganese doped ZnS nanoparticles,“ *Physica B: Condensed Matter*, Bd. 406, Nr. 1, pp. 108-111, 2011.
- [39] J. F. Suyver, S. F. Wuister, J. J. Kelly und A. Meijerink, „Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline ZnS:Mn²⁺,“ *Nano Letters*, Bd. 1, Nr. 8, pp. 429-433, 2001.
- [40] S. Sen, C. S. Solanki und P. Sharma, „Fabrication and characterization of ZnS:Mn nanoparticles for spectral shifting,“ *Journal of Trends in Chemistry*, Bd. 1, Nr. 1, pp. 14-17, 2010.

- [41] E. Sotelo-Gonzalez, M. T. Fernandez-Argüelles, J. M. Costa-Fernandez und A. Sanz-Medel, „Mn-doped ZnS quantum dots for the determination of acetone by phosphorescence attenuation,“ *Analytica Chimica Acta*, Bd. 712, pp. 120-126, 2012.
- [42] B. Dong, L. Cao, G. Su und W. Liu, „Synthesis and characterization of Mn doped ZnS d-dots with controllable dual-color emissions,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 367, Nr. 1, pp. 178-182, 2012.
- [43] N. Karar, S. Raj und F. Singh, „Properties of nanocrystalline ZnS:Mn,“ *Journal of Crystal Growth*, Bd. 268, Nr. 3-4, pp. 585-589, 2004.
- [44] X. Ma, J. Song und Z. Yu, „The light emission properties of ZnS:Mn nanoparticles,“ *Thin Solid Films*, Bd. 519, Nr. 15, pp. 5043-5045, 2011.
- [45] A. Divya, B. K. Reddy, S. Sambasivam, K. Siva Kumar und P. Sreedhara Reddy, „Structural and optical characterization of ZnS nanoparticles co-doped with Mn and Te,“ *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Bd. 44, Nr. 3, pp. 541-545, 2011.
- [46] G. Murugadoss, „Synthesis, optical, structural and thermal characterization of Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles using reverse micelle method,“ *Journal of Luminescence*, Bd. 131, Nr. 10, p. 2216–2223, 2011.
- [47] S. Agrawal, D. Patidar und N. S. Saxena, „Glass transition temperature and thermal stability of ZnS/PMMA nanocomposites,“ *Phase Transitions: A Multinational Journal*, Bd. 84, Nr. 11-12, p. 888–900, 2011.
- [48] T. Kezuka, M. Konishi, T. Isobe und M. Senna, „Preparation and properties of nanocrystalline ZnS : Mn-polymer composite films,“ *Journal of Luminescence*, Bd. 87, pp. 418-420, 2000.
- [49] M. K. Elango, M. Thamilselvan, V. Hemalatha und Sangameswari, „Structural and optical characterization on ZnS: Mn filled PMMA nanocomposites,“ *Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET), 2011 International Conference on 28-30 Nov. 2011*, pp. 11 - 13, 2011.
- [50] H. Althues, R. Palkovits, A. Ruplecker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast und S. Kaskel, „Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS:Mn/PMMA nanocomposites,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 18, Nr. 4, pp. 1068-1072, 2006.
- [51] L. Guo, S. Chen und L. Chen, „Controllable synthesis of ZnS/PMMA nanocomposite hybrids generated from functionalized ZnS quantum dots nanocrystals,“ *Colloid and Polymer Science*, Bd. 285, Nr. 14, pp. 1593-1600, 2007.
- [52] L. Chen, C. Wang, Q. Li, S. Yang, L. Hou und S. Chen, „In situ synthesis of transparent fluorescent ZnS-polymer nanocomposite hybrids through catalytic chain transfer polymerization technique,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 44, Nr. 13, pp. 3413-3419, 2009.
- [53] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, R. Seraglia, E. Tondello, A. Venzo, V. Krishnan und H. Bertagnolli, „Cadmium O-alkylxanthates as CVD precursors of CdS: a chemical characterization,“ *Applied Organometallic Chemistry*, Bd. 19, Nr. 1, pp. 59-67, 2005.

- [54] C. G. Sceney, J. O. Hill und R. J. Magee, „Thermal studies on palladium alkyl xanthates,“ *Thermochimica Acta*, Bd. 6, Nr. 1, pp. 111-117, 1973.
- [55] S. V. Larionov, L. A. Glinskaya, T. G. Leonova und R. F. Klevtsova, „Synthesis and crystal and molecular structure of mixed-ligand complexes Cd(2,2'-Bipy)(i-PrOCS₂)₂ and (2,2'-Bipy)(i-BuOCS₂)₂,“ *Journal of Structural Chemistry*, Bd. 46, Nr. 6, pp. 1023-1030, 2005.
- [56] G. Kremser, T. Rath, B. Kunert, M. Edler, G. Fritz-Popovski, R. Resel, I. Letofsky-Papst, W. Grogger und G. Trimmel, „Structural characterisation of alkyl amine-capped zinc sulphide nanoparticles,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 369, Nr. 1, pp. 154-159, 2012.
- [57] R. H. Blessing, „An empirical correction for absorption anisotropy,“ *Acta Crystallographica Section A*, Bd. 51, Nr. 1, pp. 33-38, 1995.
- [58] G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2.10*, Siemens Area Detector Correction, Universität Göttingen: Germany, 2003.
- [59] G. M. Sheldrick, *SHELXTL, Version 6.1*, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, 2002.
- [60] A. L. Spek, „Single-crystal structure validation with the program PLATON,“ *Journal of Applied Crystallography*, Bd. 36, Nr. 1, pp. 7-13, 2003.
- [61] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova und V. A. Skryshevsky, „Interaction of xanthate with sulfides,“ in *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, Wiley-VCH, 2003.
- [62] D. N. Sathyanarayana, „Dithiocarbamate and related complexes,“ in *Vibrational Spectroscopy: Theory And Applications*, New Age International, 2004.
- [63] M. L. Larsson, A. Holmgren und W. Forsling, „Xanthate adsorbed on ZnS studied by polarized FTIR-ATR spectroscopy,“ *Langmuir*, Bd. 16, Nr. 21, pp. 8129-8133, 2000.
- [64] „Spectroscopic Tools - Science & Fun,“ April 2013. [Online]. Available: <http://www.science-and-fun.de/tools/>.
- [65] F.-F. Jian, Y. Li, H.-X. Wang und K. Jiao, „Investigations on preparation, crystal structure and thermal stability of bis (O-ethylcarbonodithiolato-S, S') (1,10-phenanthroline-N1, N10) cobalt(II) complex: [Co(Et-XA)₂·phen] ± H₂O (XA = xanthate),“ *Chinese Journal of Chemistry*, Bd. 21, Nr. 10, pp. 1320-1324, 2003.
- [66] H. Chen, X.-Y. Xu, J. Gao, X.-J. Yang, L.-D. Lu und X. Wang, „Study on crystal structure of [Ni(phen)₃](ClO₄)₂,“ *Acta Physico-Chimica Sinica*, Bd. 22, Nr. 7, pp. 856-859, 2006.
- [67] J.-R. Zheng, N. Ren, J.-J. Zhang, D.-H. Zhang, L.-Z. Yan und Y. Li, „Crystal structures and luminescent and thermal properties of lanthanide complexes with 3,5-diisopropylsalicylic acid and 1,10-phenanthroline,“ *Journal of Chemical & Engineering Data*, Bd. 57, Nr. 9, p. 2503-2512, 2012.
- [68] Coblenz Society, „Evaluated Infrared Reference Spectra,“ in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P. J. Linstrom und W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (Pyridine):

- <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110861&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>, April 2013.
- [69] A. M. A. Adam, M. S. Refat, T. Sharshar und Z. K. Heiba, „Synthesis and characterization of highly conductive charge-transfer complexes using positron annihilation spectroscopy,“ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Bd. 95, pp. 458-477, 2012.
- [70] E. P. Cullen, J. Doherty und A. R. Manning, „Preparation, spectra, and fluxional behaviour of cyclopentadienylcobalt(III) complexes with dithiocarbamate and xanthate ligands. The crystal structure of $[\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})(\text{S}_2\text{CNET}_2)]$,“ *Journal of Organometallic Chemistry*, Bd. 348, Nr. 1, pp. 109-122, 1988.
- [71] H. W. Lee, C. S. Lai und E. R. T. Tiekink, „Synthesis and characterization of antimony thiolates,“ National University of Singapore.
- [72] G. Malandrino, M. Blandino, L. M. Perdicaro, I. L. Fragalà, P. Rossi und P. Dapporto, „A novel diamine adduct of zinc bis(2-thenoyl-trifluoroacetate) as a promising precursor for MOCVD of zinc oxide films,“ *Inorganic Chemistry*, Bd. 44, Nr. 26, p. 9684–9689, 2005.
- [73] A. J. Vreugdenhil, S. H. R. Brienne, I. S. Butler, J. A. Finch und R. D. Markwell, „Infrared spectroscopic determination of the gas-phase thermal decomposition products of metal-ethylthiocarbonate complexes,“ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Bd. 53, Nr. 12, pp. 2139-2151, 1997.
- [74] K. J. Cavell, C. G. Sceney, J. O. Hill und R. J. Magee, „Thermal studies on nickel alkyl xanthate complexes,“ *Thermochimica Acta*, Bd. 5, Nr. 3, pp. 319-328, 1973.
- [75] M. A. Khwaja, T. J. Cardwell und R. J. Magee, „Thermal studies on arsenic, antimony and bismuth alkylxanthate complexes,“ *Analytica Chimica Acta*, Bd. 64, Nr. 1, pp. 9-17, 1973.
- [76] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, „Mass Spectra,“ in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P.J. Linstrom und W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (2-Pentene, 4,4-dimethyl-, (E)-: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C690084&Mask=200#Mass-Spec>), April 2013.
- [77] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, „Mass Spectra,“ in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P.J. Linstrom und W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (Pyridine: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110861&Mask=200#Mass-Spec>), April 2013.
- [78] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, „Mass Spectra,“ in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P.J. Linstrom und W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (1,2-Ethanediamine, N,N,N',N'-tetramethyl-: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C110189&Mask=200#Mass-Spec>), April 2013.
- [79] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, „Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds,“ *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, Bd. 12, pp. 1-19, 1987.

- [80] H. Günzler und H.-U. Gremlich, IR-Spektroskopie, Wiley-VCH, 2003, pp. 221-224.
- [81] K. Ahrenstorf, „Nukleations- und Wachstumsmechanismus von NiPt_{1-x}-Nanopartikeln und ihren charakteristischen Eigenschaften,“ Universität Hamburg, 2008.
- [82] N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones und D. Weller, „FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles,“ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Bd. 266, Nr. 1-2, p. 178–184, 2003.
- [83] A. Panicker, „Synthese und Charakterisierung sowie Biofunktionalisierung von III-V-Halbleiter-Nanopartikeln,“ Universität Hamburg, 2011.
- [84] T. Kashiwagi, A. Inaba, J. E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama und E. Masuda, „Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates),“ *Macromolecules*, Bd. 19, Nr. 8, pp. 2160-2168, 1986.
- [85] H. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen und Q. Du, „Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities,“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 87, Nr. 2, pp. 319-327, 2005.
- [86] D. Sun, N. Miyatake und H.-J. Sue, „Transparent PMMA/ZnO nanocomposite films based on colloidal ZnO quantum dots,“ *Nanotechnology*, Bd. 18, Nr. 21, pp. 1-6, 2007.
- [87] S. Wei, J. Sampathi, Z. Guo, N. Anumandla, D. Rutman, A. Kucknoor, L. James und A. Wang, „Nanoporous poly(methyl methacrylate)-quantum dots nanocomposite fibers toward biomedical applications,“ *Polymer*, Bd. 52, Nr. 25, pp. 5817-5829, 2011.
- [88] B. B. Troitskii, L. S. Troitskaya, A. S. Yakhnov, M. A. Lopatin und M. A. Novikova, „Retardation of thermal degradation of PMMA and PVC by C60,“ *European Polymer Journal*, Bd. 33, Nr. 10-12, pp. 1587-1590, 1997.
- [89] S. Kirchberg, M. Rudolph, G. Ziegmann und U. A. Peuker, „Nanocomposites based on technical polymers and sterically functionalized soft magnetic magnetite nanoparticles: synthesis, processing, and characterization,“ *Journal of Nanomaterials*, Bd. 2012, pp. 1-8, 2012.
- [90] M. R. H. Mas Haris, S. Kathiresan und S. Mohan, „FT-IR and FT-Raman spectra and normal coordinate analysis of poly methyl methacrylate,“ *Der Pharma Chemica*, Bd. 2, Nr. 4, pp. 316-323, 2010.
- [91] N. S. Allen, M. Edge, M. Rodriguez, C. M. Liauw und E. Fontan, „Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer,“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 68, Nr. 3, pp. 363-371, 2000.
- [92] N. S. Allen, M. Edge, M. Rodriguez, C. M. Liauw und E. Fontan, „Aspects of the thermal oxidation, yellowing and stabilisation of ethylene vinyl acetate copolymer,“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 71, Nr. 1, pp. 1-14, 2000.
- [93] D. A. Silva, H. R. Roman und P. J. P. Gleize, „Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 32, Nr. 9, pp. 1383-1390, 2002.

- [94] M. Zanetti, P. Bracco und L. Costa, „Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites,“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 85, Nr. 1, pp. 657-665, 2004.
- [95] M. Rodríguez-Vázquez, C. M. Liauw, N. S. Allen, M. Edge und E. Fontan, „Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 – Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms,“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 91, Nr. 1, pp. 154-164, 2006.
- [96] S. Morlat-Therias, E. Fanton, J.-L. Gardette, S. Peeterbroeck, M. Alexandre und P. Dubois, „Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation,“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 92, Nr. 10, pp. 1873-1882, 2007.
- [97] Y. Wang, Y. Li, Z. Zhou, X. Zu und Y. Deng, „Evolution of the zinc compound nanostructures in zinc acetate single-source solution,“ *Journal of Nanoparticle Research*, Bd. 13, Nr. 10, p. 5193–5202, 2011.
- [98] M. C. Costache, D. D. Jiang und C. A. Wilkie, „Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites,“ *Polymer*, Bd. 46, Nr. 18, p. 6947–6958, 2005.
- [99] F. J. Pern und S. H. Glick, „Photothermal stability of encapsulated Si solar cells and encapsulation materials upon accelerated exposures,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 61, Nr. 2, pp. 153-188, 2000.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1: SONNENSPEKTRUM AM1,5. DER ROT STRAFFIERTE BEREICH KANN VON HERKÖMMLICHEN SI-SOLARZELLEN IN STROM UMGEWANDELT WERDEN. [4]	9
ABBILDUNG 2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER SOLARZELLE MIT DOWN-KONVERTER (LINKS) UND EINER SOLARZELLE MIT UP-KONVERTER (RECHTS) [1]	10
ABBILDUNG 3: ENERGIEDIAGRAMME FÜR DIE PHOTONABSORPTION UND ANSCHLIEßENDE DOWN-KONVERSION, DOWN-SHIFTING UND UP-KONVERSION [1]	10
ABBILDUNG 4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYMER-NANOKOMPOSITEN DURCH DIREKTES MISCHEN VON POLYMER UND NANOPARTIKEL (LINKS) UND DURCH IN-SITU-BILDUNG (RECHTS) [10].....	11
ABBILDUNG 5: ALLGEMEINES REAKTIONSSCHEMA FÜR DIE SYNTHESE VON METALL-DITHIOCARBONATEN [10].....	12
ABBILDUNG 6: ZERSETZUNGSMCHANISMUS VON ZINK-DITHIOCARBONATEN NACH DEM SCHEMA DER CHUGAEV-ELIMINIERUNGSREAKTION [14]	13
ABBILDUNG 7: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES GRÖßENQUANTISIERUNGSEFFEKTS BEI HALBLEITER-NANOPARTIKEL	15
ABBILDUNG 8: LUMINESZENZMECHANISMEN BEI MANGANDOTIERTEN ZNS-NANOPARTIKELN.....	17
ABBILDUNG 9: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SYNTHESPROZESSES FÜR DIE HERSTELLUNG VON ZNS:Mn-PMMA-NANOKOMPOSITEN MITTELS IN-SITU-POLYMERISATION [50].....	18
ABBILDUNG 10: REAKTIONSSCHEMA FÜR DIE SYNTHESE VON ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE MITTELS LIGANDENAUSTAUSCH UND IN-SITU-POLYMERISATION [51].....	19
ABBILDUNG 11: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SYNTHESPROZESSES FÜR ZNS/PMAA/PMMA-NANOKOMPOSITE [52]	20
ABBILDUNG 12: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER IN-SITU-HERSTELLUNG VON ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITEN MIT ZINK (II) O-2,2-DIMETHYLPENTAN-3-YL DITHIOCARBONAT ALS PRECURSORVERBINDUNG [21].....	21
ABBILDUNG 13: REAKTIONSSCHEMA FÜR DIE SYNTHESE VON ZNHEP	23
ABBILDUNG 14: REAKTIONSSCHEMA FÜR DIE SYNTHESE VON ZNHEPTMEDA	24
ABBILDUNG 15: REAKTIONSSCHEMA FÜR DIE SYNTHESE VON ZNHEPPYR	25
ABBILDUNG 16: REAKTIONSSCHEMA FÜR DIE SYNTHESE VON MNHEPTMEDA	26
ABBILDUNG 17: REAKTIONSSCHEMA FÜR DIE SYNTHESE VON MNHEPPHEN	26
ABBILDUNG 18: POSITIONIERUNG DES PROBENTRÄGERS IM FLUORIMETER.....	30
ABBILDUNG 19: FTIR-SPEKTREN DER METALL-DITHIOCARBONATE.....	35
ABBILDUNG 20: STRUKTUR VON ZNHEP	37
ABBILDUNG 21: THERMOGRAMME UND DTG-KURVEN DER ZINK-DITHIOCARBONATE.....	39
ABBILDUNG 22: THERMOGRAMME UND DTG-KURVEN DER MANGAN-DITHIOCARBONATE.....	40
ABBILDUNG 23: MASSENSPEKTREN VON ZNHEPPYR (ZNHEP_2C5H5N), ZNHEPTMEDA (ZNXA_TMEDA) UND ZNHEP (ZNXA).	41
ABBILDUNG 24: KRISTALLSTRUKTUR VON ZNHEPTMEDA	43
ABBILDUNG 25: KRISTALLSTRUKTUR VON ZNHEPPYR.....	43
ABBILDUNG 26: RÄUMLICHE DARSTELLUNG DER KRISTALLPACKUNG VON ZNHEPTMEDA	44
ABBILDUNG 27: RÄUMLICHE DARSTELLUNG DER KRISTALLPACKUNG VON ZNHEPPYR.....	45
ABBILDUNG 28: FTIR-SPEKTRUM DER ZNS-NANOPARTIKEL UND ZUORDNUNG DER SCHWINGUNGSBANDEN	46
ABBILDUNG 29: THERMOGRAMM DER ZNS-NANOPARTIKEL.....	47
ABBILDUNG 30: UV/VIS-ABSORPTIONSSPEKTRUM DER ZNS-NANOPARTIKEL (ZNS-OA) UND DES OLEYLAMINS(OA)	48
ABBILDUNG 31: EMISSIONSSPKETREN DER ZNS-NANOPARTIKEL (ZNS-OA) UND DES OLEYLAMINS (OA) BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANREGUNGSWELLENLÄNGEN(EX WL).....	48
ABBILDUNG 32: TEM-BILDER DER ZNS-NANOPARTIKEL BEI UNTERSCHIEDLICHEN VERGRÖßERUNGEN.....	49
ABBILDUNG 33: EDX-SPEKTRUM DER ZNS-NANOPARTIKEL	49
ABBILDUNG 34: THERMOGRAMME DER POLYMERFILME MIT EINEM ZINK-XANTHAT-GEHALT ENTSPRECHEND 20 GEW.-% ZNS	52
ABBILDUNG 35: THERMOGRAMME DER POLYMERFILME MIT EINEM MANGAN-XANTHAT-GEHALT ENTSPRECHEND 20 GEW.-% MNS	52
ABBILDUNG 36: FTIR-SPEKTREN DER POLYMERFILME MIT EINEM ZNHEP-GEHALT ENTSPRECHEND 50 GEW.-% ZNS VOR (0 °C) UND NACH 20-MINÜTIGENTEMPERN BEI 140 °C UND WEITEREN 20-MINÜTIGEN TEMPERN BEI 180 °C.....	53

ABBILDUNG 37: FTIR-SPEKTREN DER POLYMERFILME MIT EINEM ZNHEPTMEDA-GEHALT ENTSPRECHEND 50 GEW.-% ZNS VOR (0 °C) UND NACH 20-MINÜTIGENTEMPERN BEI 140 °C UND WEITEREN 20-MINÜTIGEN TEMPERN BEI 180 °C	54
ABBILDUNG 38: FTIR-SPEKTREN VON REINEM PMMA UND VON DEN POLYMERFILMEN MIT EINEM ZNHEP- BZW. ZNHEPTMEDA-GEHALT ENTSPRECHEND 50 GEW.-% ZNS NACH 20-MINÜTIGENTEMPERN BEI 140 °C [90]	54
ABBILDUNG 39: TEM-AUFNAHMEN VON ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE MIT UNTERSCHIEDLICHEM ZNS-GEHALT: A: 50 GEW.-% ZNS, B: 10 GEW.-% ZNS, C: 7,5 GEW.-% ZNS.....	55
ABBILDUNG 40: EMISSIONSSPEKTREN VON 1 µM DICKEN PMMA-FILMEN MIT UNTERSCHIEDLICHEM ZNS-GEHALT	56
ABBILDUNG 41: EMISSIONSSPEKTREN VON 400 NM DICKEN PMMA-FILMEN MIT UNTERSCHIEDLICHEM ZNS-GEHALT	57
ABBILDUNG 42: EMISSIONSSPEKTREN VON PMMA-FILMEN MIT 7,5 GEW.-% ZNS, DIE MITTELS DROP-COATING (DC) UND MITTELS SPIN-COATING (SC) HERGESTELLT WURDEN	57
ABBILDUNG 43: EMISSIONSSPEKTREN VON 1 µM DICKEN PMMA-FILMEN MIT 7,5 GEW.-% ZNS NACH UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERZEITEN.....	58
ABBILDUNG 44: EMISSIONSSPEKTREN VON 1 µM DICKEN PMMA-FILMEN MIT 7,5 GEW.-% ZNS NACH 20-MÜNTIGEN TEMPERN BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN	59
ABBILDUNG 45: EMISSIONSSPEKTREN VON 0,8 µM DICKEN PMMA-FILMEN HERGESTELLT AUS PRECURSORLÖSUNGEN MIT ZNHEP UND DAB MIT UNTERSCHIEDLICHEM ZNS-GEHALT.....	60
ABBILDUNG 46: EMISSIONSSPEKTREN VON 0,8 µM DICKEN PMMA-FILMEN HERGESTELLT AUS PRECURSORLÖSUNGEN MIT ZNHEP UND DAB MIT 7,5 GEW.-% ZNS BEI EINER TEMPERATUR VON 160 °C NACH UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERZEITEN	61
ABBILDUNG 47: EMISSIONSSPEKTREN VON 0,8 µM DICKEN PMMA-FILMEN HERGESTELLT AUS PRECURSORLÖSUNGEN MIT ZNHEP UND DAB MIT 7,5 GEW.-% ZNS BEI EINER TEMPERATUR VON 180 °C NACH UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERZEITEN	61
ABBILDUNG 48: EMISSIONSSPEKTREN VON PMMA-FILMEN MIT 7,5 GEW.-% ZNS HERGESTELLT AUS DEN PRECURSORVERBINDUNGEN ZNHEP, ZNHEPTMEDA UND ZNHEPPYR.....	62
ABBILDUNG 49: UV/VIS-ABSORPTIONSSPEKTREN VON PMMA-FILMEN MIT 7,5 GEW.-% ZNS HERGESTELLT AUS PRECURSORLÖSUNGEN MIT ZNHEP, ZNHEPPYR UND ZNHEP (1,0 ÄQ.) + DAB (0,7 ÄQ.)	63
ABBILDUNG 50: FTIR-SPEKTREN VON REINEM EVA UND VON EVA-FILMEN MIT EINEM ZNHEP-GEHALT ENTSPRECHEND 10 GEW.-% ZNS VOR (0 °C) UND NACH 20-MINÜTIGENTEMPERN BEI 160 °C UND WEITEREN 20-MINÜTIGEN TEMPERN BEI 180 °C.....	64
ABBILDUNG 51: ANREGUNGSSPEKTREN VON EVA-FILMEN MIT EINEM ZNHEP-GEHALT ENTSPRECHEND 15 GEW.-% ZNS NACH 20-MINÜTIGEN TEMPERN BEI 160 °C UND WEITEREN 20-MINÜTIGEN TEMPERN BEI 180 °C	66
ABBILDUNG 52: EMISSIONSSPEKTREN VON EVA-FILMEN MIT EINEM ZNHEP-GEHALT ENTSPRECHEND 15 GEW.-% ZNS NACH 20-MINÜTIGEN TEMPERN BEI 160 °C UND WEITEREN 20-MINÜTIGEN TEMPERN BEI 180 °C	66
ABBILDUNG 53: UV/VIS-ABSORPTIONSSPEKTREN VON PMMA- UND EVA-FILMEN MIT EINEM ZNHEP-GEHALT ENTSPRECHEND 10 GEW.-% ZNS	67
ABBILDUNG 54: EMISSIONSSPEKTREN VON EVA-FILMEN MIT EINEM ZNHEP-GEHALT ENTSPRECHEND 7,5 GEW.-% ZNS DIE MITTELS DROP-COATING (DC) UND MITTELS SPIN-COATING (SC) HERGESTELLT WURDEN.....	68
ABBILDUNG 55: EMISSIONS- UND ANREGUNGSSPEKTREN VON EVA-FILMEN MIT ZNHEP (15 GEW.-% ZNS) UND ZNHEPPYR (10 GEW.-% ZNS) ALS PRECURSORVERBINDUNG	69
ABBILDUNG 56: FTIR-SPEKTREN VON REINEM EVA UND VON EVA-FILMEN HERGESTELLT AUS PRECURSORLÖSUNGEN MIT ZNHEP (1,0 ÄQ.) UND HDA (1,4 ÄQ.) VOR (0 °C) UND NACH 20-MINÜTIGENTEMPERN BEI 160 °C	70
ABBILDUNG 57: EMISSIONSSPEKTREN VON EVA-FILMEN HERGESTELLT AUS PRECURSORLÖSUNGEN MIT ZNHEP, ZNHEPPYR UND ZNHEP(1,0 ÄQ.) + HDA(1,4 ÄQ.)	71
ABBILDUNG 58: EMISSIONSSPEKTREN DER EX-SITU HERGESTELLTEN ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITE	72
ABBILDUNG 59: EMISSIONSSPEKTREN DER EX-SITU UND IN-SITU HERGESTELLTEN ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE	73
ABBILDUNG 60: TRANSMISSIONSSPEKTREN DER EX-SITU UND IN-SITU HERGESTELLTEN ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITE	73
ABBILDUNG 61: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER IN-SITU-METHODE FÜR DIE HERSTELLUNG VON ZNS-POLYMER-NANOKOMPOSITEN.....	74
ABBILDUNG 62: RELATIVE EMISSIONSINTENSITÄTEN BEI 435 NM (EX WL = 360 NM) VON 1 µM DICKEN ZNS-PMMA-NANOKOMPOSITEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONZENTRATION, TEMPERATUR UND TEMPERZEIT	76
ABBILDUNG 63: EMISSIONSSPEKTREN DER EX-SITU UND IN-SITU HERGESTELLTEN ZNS-PMMA UND ZNS-EVA-NANOKOMPOSITE .	78

TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1: VERWENDETE CHEMIKALIEN UND MATERIALIEN	22
TABELLE 2: ÜBERSICHT DER HERGESTELLTEN METALL-DITHIOCARBONATE	33
TABELLE 3: ZUORDNUNG DER SCHWINGUNGSBANDEN DER FTIR-SPEKTREN DER METALL-DITHIOCARBONATE	36
TABELLE 4: CHEMISCHE VERSCHIEBUNG DES C ₁ - UND C ₂ -KOHLENSTOFFS UND DES PROTONS AM C ₂ -KOHLENSTOFF (H-C ₂) DER XANTHATE	38
TABELLE 5: MASSENVERLUST UND ZERSETZUNGSTEMPERATUR T _D DER METALL-XANTHATE	38
TABELLE 6: KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON ZNHEPTMEDA UND ZNHEPPYR	42
TABELLE 7: AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN [Å] VON ZNHEPTMEDA UND ZNHEPPYR	42
TABELLE 8: ZERSETZUNGSTEMPERATUR T _D DER REINEN XANTHATE UND DER XANTHATE IN PMMA.....	51
TABELLE 9: STRUKTUR DER HERGESTELLTEN METALL-DITHIOCARBONATE	75
TABELLE 10: KRISTALLOGRAPHISCHE MESS- UND VERFEINERUNGSDATEN FÜR ZNHEPTMEDA UND ZNHEPPYR.....	79
TABELLE 11: ATOMKOORDINATION (x 10 ⁴) UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (Å ² x 10 ³) FÜR ZNHEPTMEDA. U(EQ) IST DEFINIERT ALS 1/3 DES ORTHOGONALISIERTEN U ^{II} TENSORS.....	79
TABELLE 12: ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (Å ² x 10 ³) FÜR ZNHEPTMEDA. DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR HAT DIE FORM: -2π ² [H ² A* ² U ¹¹ + ... + 2 H K A* B* U ¹²]	80
TABELLE 13: WASSERSTOFFKOORDINATEN (x 10 ⁴) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (Å ² x 10 ³) FÜR ZNHEPTMEDA	80
TABELLE 14: ATOMKOORDINATION (x 10 ⁴) UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (Å ² x 10 ³) FÜR ZNHEPPYR. U(EQ) IST DEFINIERT ALS 1/3 DES ORTHOGONALISIERTEN U ^{II} TENSORS	81
TABELLE 15: ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (Å ² x 10 ³) FÜR ZNHEPPYR. DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR HAT DIE FORM: -2π ² [H ² A* ² U ¹¹ + ... + 2 H K A* B* U ¹²]	82
TABELLE 16: WASSERSTOFFKOORDINATEN (x 10 ⁴) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN (Å ² x 10 ³) FÜR ZNHEPPYR.....	82
TABELLE 17: BINDUNGSLÄNGEN [Å] FÜR ZNHEPTMEDA UND ZNHEPPYR	83
TABELLE 18: BINDUNGSWINKEL [°] FÜR ZNHEPTMEDA UND ZNHEPPYR.....	84