

UNIVERSITÄT HAMBURG

**Synthese und Oberflächenfunktionalisierung
von III-V Halbleiternanopartikeln**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Mathematik, Informatik und
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie

vorgelegt von

SARAH WÖLPER
AUS WINSEN/LUHE

Hamburg

5. Dezember 2016

Die Disputation fand am 27.01.2017 um 15 Uhr im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg statt. Die Druckfreigabe für diese Arbeit wurde am 27.01.2017 durch das Studienbüro der Universität Hamburg erteilt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2012 bis Oktober 2016 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg erstellt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln	3
2.1.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln	7
2.1.2 Materialeigenschaften und Synthese von III-V Halbleitern	9
2.2 Synthese von Halbleiternanopartikeln	13
2.2.1 <i>Core-Shell</i> -Partikel und Mischkristalle	16
2.3 Biofunktionalisierung von Halbleiternanopartikeln	19
2.4 Charakterisierungsmethoden	21
2.4.1 Spektroskopie	21
2.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie und Energierdispersive Röntgen- spektroskopie	23
2.4.3 Röntgendiffraktometrie	25
3 Fragestellung	27

4 Ergebnisse und Diskussion	28
4.1 Synthese von Indiumphosphid	28
4.1.1 Synthese von Indiumphosphid mittels Transmetallierung	28
4.1.2 Standardsynthese	30
4.1.3 Einfluss verschiedener Liganden	35
4.1.4 Änderungen an der Syntheseführung	40
4.2 Synthese von Indiumarsenidphosphid	43
4.2.1 Variationen an der Indiumarsenidphosphid-Synthese	49
4.2.2 Versuch der Fluoreszenzsteigerung	53
4.3 Einfluss von Zink	55
4.3.1 Synthese von Zinkphosphid	59
4.4 Synthese der Nitrid-Nanopartikel	65
4.5 Phasentransfer ins wässrige Medium	68
4.5.1 Ligandensynthese	68
4.5.2 Ligandenaustausch im organischen Lösungsmittel	68
4.5.3 Phasentransfer mit tridentatem PEO-Thiol-Ligand	70
4.5.4 Phasentransfer mit PI- <i>b</i> -PEO-Liganden	71
4.5.5 Zytotoxizität	73
5 Zusammenfassung	80
6 Summary	82

7 Experimenteller Teil	84
7.1 Synthese	84
7.1.1 Angesetzte Stammlösungen	84
7.1.2 Standardsynthese für InP-, InAs- und InAsP-Nanopartikel	85
7.1.3 Variationen der InP-, InAs- und InAsP-Nanopartikel	86
7.1.4 Synthese der Indiumzinkphosphid-Nanopartikel mit verändertem Zink- <i>Precursor</i>	87
7.1.5 Synthese von Indiumphosphid-Nanopartikeln mittels Transmetallierung	88
7.1.6 Synthese der Zinkphosphid- und Zinkarsenidphosphid-Nanopartikel . .	88
7.1.7 Synthese der Nitrid-Nanopartikel	89
7.1.8 Synthese der Zinksulfid-Schale	91
7.1.9 Synthese weiterer Partikelschalen	92
7.1.10 Aufarbeitung der Partikel	93
7.1.11 Synthese von tridentaten Polyethylenoxid-Liganden	93
7.2 Phasentransfer in wässrige Medium	94
7.2.1 Ligandenaustausch im organischen Lösungsmittel	94
7.2.2 Phasentransfer mit tridentatem PEO-Thiol-Liganden	94
7.2.3 Phasentransfer mit PI- <i>b</i> -PEO-Liganden	95
7.3 Zytotoxizität	96
7.4 Charakterisierungsmethoden	97
7.4.1 Spektroskopie	97
7.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspek- troskopie	98
7.4.3 Röntgendiffraktometrie	98
7.4.4 Dynamische Lichtstreuung	98
8 Literaturverzeichnis	99

9 Anhang	108
9.1 Sicherheits- und Gefahrenhinweise der verwendeten Substanzen	108
9.2 Verwendete KMR-Stoffe	110
9.3 GHS-Piktogramme	111
9.4 Gefahrenhinweise (H-Sätze)	112
9.5 Ergänzende Gefahrenhinweise (EUH-Sätze)	114
9.6 Sicherheitshinweise (P-Sätze)	115
10 Danksagung	122
11 Erklärung	125

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Größenquantisierungseffekts nach dem LCAO-Modell.	4
2.2	Schema der Bandstrukturen eines direkten und eines indirekten Halbleiters. In Anlehnung an ^[1]	6
2.3	Schematische Darstellung des Absorptions- und Emissionsverhalten in InP-QD und die Energieniveaus von Partikeln verschiedener Größen.	8
2.4	Energiebandschema eines Halbleiters. ^[2]	9
2.5	Bilder von InP im Vergleich: Festkörper und Nanomaterial.	10
2.6	Synthese von InP-NP mit der Dehalosilylierungsreaktion.	11
2.7	Das LaMer-Diagramm als Modell für den Reaktionsverlauf einer NP-Synthese. ^[3]	14
2.8	Schema der Bandlücken in verschiedenen <i>Core-Shell</i> -Typen. Bearbeitet nach ^[4] .	16
2.9	Lage und Größe der Bandlücken verschiedener Halbleitermaterialien gegen das Vakuumniveau. Bearbeitet nach ^[5]	17
2.10	Auftragung der Bandlücken verschiedener Halbleitermaterialien gegen ihre Gitterkonstanten. ^[6]	18
2.11	Beim Phasentransfer verwendete Komponenten. a: Hexadecanthiol, b: Polyisopren, c: Polyethylenoxid.	20
2.12	Schematische Darstellung des Phasentransfers vom organischen Lösungsmittel in Wasser mit dem PEO-Thiol-Liganden.	20
2.13	Schematische Darstellung eines Spektrometers.	22
2.14	Schematische Darstellung des Strahlengangs in der TEM. ^[7]	24

2.15	Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter unter Bragg-Bedingungen.	25
4.1	Charakterisierung der mittels Transmetallierung hergestellten InP-NP.	29
4.2	Charakterisierung der InP-NP nach der Standardsynthese mittels TEM und XRD.	31
4.3	Optische Charakterisierung der InP-NP nach der Standardsynthese.	32
4.4	Absorptions- und Emissionsspektren der InP/ZnS-QD bei unterschiedlichen Reaktions- temperaturen.	32
4.5	Absorptions- und Emissionsspektren der InP/ZnS-QD nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.	33
4.6	Diffraktogramme der InP-NP nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.	34
4.7	UV/Vis-Spektren für OLA- und DDA/OT-stabilisierte InP/ZnS-QD im Vergleich mit den Partikeln der Standardsynthese.	35
4.8	UV/Vis-Spektren von DDA/Carbonsäure-stabilisierten InP/ZnS-QD im Vergleich mit DDA-stabilisierten QD der Standardsynthese.	37
4.9	UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahme Amin-stabilerter InP/ZnS-QD.	37
4.10	UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahmen TOPO-stabilerter InP/ZnS-QD.	38
4.11	UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahme HDA/TOPO-stabilerter InP/ZnS-QD.	39
4.12	Einfluss der Reaktionszeit bei HDA/TOPO-stabilisierten InP/ZnS-QD.	40
4.13	UV/Vis-Spektren DDA-stabilerter InP/ZnS-QD nach erneuter <i>Precursor</i> -Zugabe (a) und unter Verwendung von InF ₃ (b).	41
4.14	UV/Vis-Spektren DDA-stabilerter InP/ZnS-QD synthetisiert (a) in großer Ver- dünnung und (b) unter größerem In-Überschuss.	42
4.15	Charakterisierung der InAs-NP mittels (a) TEM und (b) XRD nach der Standard- synthese.	44
4.16	Optische Charakterisierung der InAs-NP und InAs _x P _{1-x} /ZnS-QD nach der Stan- dardsynthese.	45
4.17	Fluoreszenzspektren der legierten InAs _x P _{1-x} /ZnS-QD verschiedener Zusammen- setzungen.	46
4.18	Charakterisierung der InAs _x P _{1-x} /ZnS-QD verschiedener Zusammensetzung. . .	46

4.19	TEM-Aufnahmen ausgewählter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD.	47
4.20	Charakterisierung der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP verschiedener Zusammensetzung mittels XRD.	47
4.21	Absorptions- und Emissionsspektren der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	48
4.22	UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahmen TOPO-stabilsierter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD.	49
4.23	Synthesevariationen bei der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP-Synthese.	50
4.24	Vergleich einer Standardsynthese für $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP mit OLA-stabilisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP gleicher Zusammensetzung.	52
4.25	Untersuchung der Synthese der ZnS-Schale bei $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Nanopartikeln.	53
4.26	UV/Vis-Spektren zum Vergleich der Standardbeschichtung mit ZnS mit den alternativen Materialien ZnCdS und ZnSe.	54
4.27	Synthese der ZnS-Schale mit verschiedenen <i>Precursoren</i>	55
4.28	UV/Vis-Spektren der Standardsynthese für InP- und InAs-NP im Vergleich mit der jeweiligen Synthese mit Zusatz von Zn-Undecylenat.	56
4.29	UV/Vis-Spektren zu weiteren Untersuchungen zur Addition eines Zn- <i>Precursors</i> zur InP-NP-Synthese.	57
4.30	UV/Vis-Spektren Zn-stabilsierter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD.	58
4.31	Vergleich der Fluoreszenzintensitäten von $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD gegen $\text{InZnAsP}/\text{ZnS}$ -QD gleicher Verschiebung.	59
4.32	Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP mittels UV/Vis-Spektroskopie und Elektronenbeugung.	60
4.33	Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP mit Zn-Oleat als <i>Precursor</i>	61
4.34	TEM-Aufnahmen der In-stabilisierten Zn_3P_2 -NP in verschiedenen Zusammensetzungen im Vergleich mit reinen InP-NP und Zn_3P_2 -NP.	62
4.35	Rotationsprofile der Zn_3P_2 -NP in verschiedenen Zusammensetzungen.	62
4.36	Optische Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP verschiedener Zusammensetzungen.	63
4.37	Charakterisierung der Zn_3AsP -NP mittels TEM und Elektronenbeugung.	64

4.38 Charakterisierung der InN-NP mittels UV/Vis-Spektroskopie und TEM.	66
4.39 Charakterisierung der InN-NP unter DDA-Stabilisierung.	66
4.40 Charakterisierung der InN-NP aus der TOP-freien Synthese.	67
4.41 Reinigung der GaN-NP mittels Sublimation.	67
4.42 Charakterisierung des PEO-Thiol-Liganden mittels NMR.	69
4.43 Stabilitätsversuch mit verschiedenen Thiolen.	69
4.44 Phasentransfer vom organischen Lösungsmittel in Wasser mit dem PEO-Thiol-Liganden.	71
4.45 Phasentransfer vom organischen Lösungsmittel in Wasser mit den Diblockcopolymeren.	72
4.46 UV/Vis-Spektren der InP/ZnS-QD und InAs _{0,2} P _{0,8} /ZnS-QD in Toluol und nach der Dichtegradientenzentrifugation.	73
4.47 Intensität des Hoechstfarbstoffes zur Markierung der Zellkerne.	75
4.48 Intensität des MitoTrackerDeepRed zur Anfärbung der Mitochondrien.	75
4.49 Anzahl der Zellen.	76
4.50 Größe des Zellkerns.	76
4.51 Zellen nach Zugabe verschiedener Konzentrationen von PEO-Thiol-Ligand verkapselten InP/ZnS und anschließender Inkubation für 16 h.	77
4.52 Zellen nach Zugabe verschiedener Konzentrationen von PI-b-PEO verkapselten InP/ZnS P1 und anschließender Inkubation für 16 h.	77
4.53 Zellen nach Zugabe verschiedener Konzentrationen von PI-b-PEO P 2 verkapselten InP/ZnS und anschließender Inkubation für 16 h.	78

Abkürzungsverzeichnis

1,6-HDT	1,6-Hexandithiol
a.u.	<i>arbitrary unit</i> , willkürliche Einheit
As(TMS) ₃	Tris(trimethylsilyl)-arsan
DDA	Dodecylamin
DLS	Dynamische Lichtstreuung
E _g	<i>energy gap</i> , Bandlückenenergie
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FWHM	<i>full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite
HDA	Hexadecylamin
HDT	Hexadecanthiol
HL	Halbleiter
HLNP	Halbleiternanopartikel
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i> , Linearkombination von Atomorbitalen
LED	Licht-emittierende Diode
MA	<i>myristic acid</i> , Myristinsäure
NIR	Naher Infrarotbereich
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
NP	Nanopartikel
OD	optische Dichte
ODA	Octadecylamin
ODE	Octadec-1-en
ODPA	<i>octadecylphosphonic acid</i> , Octadecylphosphonsäure
ODT	Octadecanthiol

Abkürzungsverzeichnis

OLA	Oleylamin
P(TMS) ₃	Tris(trimethylsilyl)-phosphan
PEO	Polyethylenoxid
PET ₃ M	Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat)
PI	Polyisopren
PL	Photolumineszenz
QD	<i>quantum dots</i> , Quantenpunkte
QY	<i>quantum yield</i> , Quantenausbeute
SA	<i>stearic acid</i> , Stearinsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMSS	Bis(trimethylsilyl)-sulfid
TOP	Tri- <i>n</i> -octylphosphan
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphanoxid
UV/Vis	<i>ultraviolet and visible</i> , Ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

Die Nanotechnologie hat sich in den letzten 30 Jahren zu einem weit ausgedehnten Forschungsgebiet entwickelt und die vielfältigen Produkte, insbesondere in der Pharmakologie^[8-10] und im Elektronikbereich,^[11-13] sind heutzutage aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Sogar im Lebensmittel- und Kosmetiksektor sind Nanopartikel (NP) zu finden, beispielsweise in Sonnencremes.^[14] Weitere Produkte, die auf der Nanotechnologie basieren, finden sich im Bereich der Energieerzeugung in Form von Solar- und Brennstoffzellen^[15-17] oder in elektronischen Bauteilen.

Diese Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten beruht auf den besonderen Eigenschaften der Nanopartikel. Mit einer Größe zwischen 1 nm bis 100 nm können sie im Vergleich zum makroskopischen Festkörper gänzlich andere physikalische Eigenschaften aufweisen. Dies zeigt sich bei Eisenoxidnanopartikeln anhand des Superparamagnetismus, der eine Anwendung als Kontrastmittel für Magnetresonanztomographie ermöglicht,^[18,19] oder an der Oberflächenplasmonenresonanz von Goldnanopartikeln, die im Bereich der Sensorik eingesetzt werden können.^[20-22]

Nanopartikel aus halbleitenden Materialien, auch Quantenpunkte (QD, *quantum dots*) genannt, zeichnen sich durch hohe Absorptionskoeffizienten, eine größenabhängige Fluoreszenz und hohe Photostabilitäten aus, was sie für den Einsatz als biologische Markierung, in der Photovoltaik oder in LEDs qualifiziert.^[12,23,24] Cadmiumselenid (CdSe) hat sich hier als Material mit besonders hohen Fluoreszenzintensitäten im Bereich des sichtbaren Spektrums herausgestellt. Mit einer Schale aus anderen Halbleitermaterialien, in diesem Fall Cadmiumsulfid und Zinksulfid (ZnS), konnte diese Eigenschaft noch verbessert werden. Sowohl die Synthese als auch die Eigenschaften von CdSe-QD wurden fortwährend untersucht. Durch Modifizierung der Partikel konnten vielseitige Anwendungen im Bereich der biomedizinischen Bildgebung gefunden werden.^[9,25] Der große Nachteil dieses Systems besteht in der Toxizität der Cadmiumkomponente. Alternativen stellen die III-V Halbleiter dar, deren Synthese sich jedoch auf-

grund des höheren kovalenten Bindungsanteils als weitaus schwieriger erwiesen hat.^[26] Als besonders vielversprechender Vertreter der III-V Halbleiter hat sich Indiumphosphid (InP) herausgestellt, welches in Abhängigkeit der Nanopartikelgröße einen ähnlichen Spektralbereich wie CdSe abzudecken vermag.^[27-30] Auch für InP hat sich das Aufwachsen einer Schale aus einem anderen Halbleitermaterial als vorteilhaft für die optischen Eigenschaften erwiesen, in diesem Fall wird häufig ZnS verwendet.^[28,31] Darüber hinaus wurden die InP/ZnS-QD bereits ins wässrige Medium überführt und zur Bildgebung an Zellen und Kleintieren getestet.^[32-34] Für solche biologischen Anwendungen ist eine Fluoreszenz im sogenannten optischen Fenster von großem Interesse: Dies beschreibt den Spektralbereich von 700 nm bis 1300 nm, in dem die geringste Absorption durch biologisches Gewebe, Wasser und Proteine vorliegt. Aufgrund der Größe seiner Bandlücke ist es nicht möglich, den gesamten Bereich des optischen Fensters mit InP-Nanopartikeln abzudecken. Hierfür ist InAs ein geeigneteres Material. Dies erlaubt den Zugang zu Nanopartikeln mit einer Photolumineszenz (PL) zwischen 700 nm und 1000 nm.^[35-37] Nachteil hierbei ist wiederum die durch das Arsen vermittelte Toxizität. Unter den III-V Halbleitern finden sich jedoch auch noch andere vielversprechende Verbindungen wie beispielsweise die Nitride, die in Form von Nanopartikeln ein hohes Potential für vielfältige Anwendungen bieten. Zum heutigen Stand werden Nitridverbindungen als Festkörper oder Filme in LEDs oder Lasern verwendet, aber es sind auch bereits erste Synthesen für nanokristallines InN und GaN bekannt.^[38-40]

2 Theorie

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen und der wissenschaftliche Kenntnisstand der in dieser Arbeit behandelten Themen vermittelt werden. Der erste Abschnitt beinhaltet die Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln (HLNP), wobei die optischen Eigenschaften von zentraler Bedeutung sind. Des Weiteren wird auf einige materialspezifische Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten III-V Halbleiter (HL) eingegangen. Im zweiten Abschnitt wird die Synthese von Nanopartikeln beschrieben und es werden die bereits bekannten Möglichkeiten und Variationen bei der Synthese und Modifizierung vorgestellt. Ein weiteres Thema ist die Biofunktionalisierung mit den entsprechenden Anforderungen und den bisherigen Ergebnissen auf diesem Gebiet, welches im dritten Abschnitt behandelt wird. Abschließend wird im vierten Abschnitt auf die Besonderheiten bei der Charakterisierung von Halbleiternanopartikeln eingegangen.

2.1 Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln

Aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften werden Feststoffe in Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterteilt. Grundlage hierfür ist die Bandstruktur des jeweiligen Materials. Bei einem elektrischen Leiter sind die Elektronen im Material frei beweglich, was durch die Überlappung von Valenz- und Leitungsband oder einem nicht vollständig besetztem Valenzband gegeben ist. Bei Isolatoren dagegen befindet sich eine große Bandlücke (> 4 eV) zwischen Valenz- und Leitungsband, sodass eine Anregung der Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband durch thermischen Einfluss oder Absorption von UV-A/Vis-Strahlung nicht möglich ist. Bei Halbleitern ist die Bandlücke klein (0.1 - 4 eV),^[41] sodass eine Anregung erfolgen kann. Die elektrische Leitfähigkeit ist eine temperaturabhängige Eigenschaft; bei zunehmender Temperatur sinkt die Leitfähigkeit in einem Leiter, da die Atomrümpfe stärker schwingen und vermehrt mit den delokalisierten Elektronen kollidieren. In halbleitenden Materialien tritt ein gegenläufiger Effekt

auf, hier steigt die Leitfähigkeit mit höherer Temperatur, da die erhöhte thermische Energie die Anregung der Elektronen in das Leitungsband erleichtert.^[2,41]

Die Bandstruktur von Halbleitern unterliegt ebenso wie viele andere physikalische Eigenschaften dem Größenquantisierungseffekt, sie ist also abhängig von der Größe des jeweiligen Kristalls. Die Bandlücke wird umso größer, je kleiner das Nanopartikel ist. Dieser Zusammenhang kann über zwei Modelle erklärt werden; mit der Linearkombination der Atomorbitale (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*) oder mit dem Modell des Teilchens im Kasten. Bei dem LCAO-Modell werden Nanopartikel im Rahmen der Molekülorbitaltheorie als sehr große Moleküle beschrieben. Durch Linearkombination werden n Atomorbitale mit gleicher Symmetrie und ähnlicher Energie zu n Molekülorbitalen kombiniert. Diese spalten sich in bindende und antibindende Molekülorbitale auf. So entstehen aus zwei einfach besetzten Atomorbitalen ein doppelt besetztes bindendes und ein unbesetztes antibindendes Molekülorbital. Beim makroskopischen Festkörper dagegen bilden eine große Anzahl an Atomorbitalen sehr viele Molekülorbitale, die energetisch so dicht beieinander liegen, dass ein Quasikontinuum, die Energiebänder, entstehen. Das bindende Energieband wird als Valenzband und das antibindende als Leitungsband bezeichnet. Die Bildung der Energiebänder und die Abhängigkeit der Bandlücke von der Kristallgröße sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

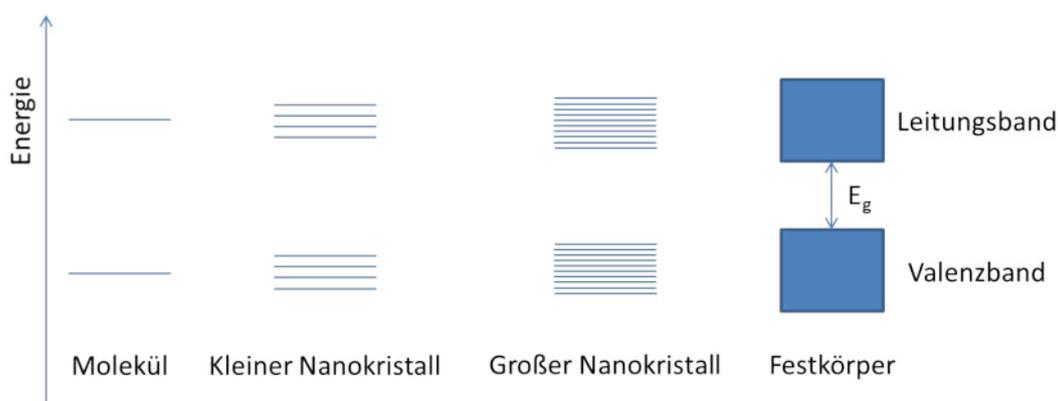


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Größenquantisierungseffekts nach dem LCAO-Modell anhand der Energieschemata eines Moleküls, zweier Nanokristalle und eines Festkörpers. Bearbeitet nach^[42]

Nanopartikel liegen in einem Größenbereich zwischen einzelnen Molekülen und dem makroskopischen Festkörper, sodass wenige Atomorbitale zur Verfügung stehen. Je kleiner der Nanokristall ist, desto weniger Molekülorbitale liegen vor und es bestehen diskrete Energieniveaus. Die Bandlücke zwischen dem Valenz- und Leitungsband wird dabei größer. Große Nanopartikel mit mehr Molekülorbitalen dagegen ähneln bereits mehr den Festkörpern und weisen

Energiebänder und kleinere Bandlücken auf.^[2,41]

Das zweite Modell zur Beschreibung des Größenquantisierungseffekts ist das quantenmechanische Modell des Teilchens im Kasten. Zur Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband ist eine Energie erforderlich, die größer oder gleich der Bandlückenenergie ist. Im Valenzband verbleibt dabei eine positive Ladung, ein Loch. Zusammen mit dem im Leitungsband befindlichen Elektron bildet das Loch einen auf der Coulomb-Anziehung beruhenden Zustand, der als Exziton bezeichnet wird und dessen Größe mit dem Exziton-Bohr-Radius beschrieben wird. Dieser ist eine materialabhängige Konstante. Elektron und Loch können näherungsweise mit den effektiven Massen beschrieben werden, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger im Kristallgitter berücksichtigen. In einem Nanokristall, der kleiner ist als der Exziton-Bohr-Radius des entsprechenden Materials, wird die Beweglichkeit von Elektron und Loch aufgrund der räumlichen Dimension beschränkt und kann mit dem Modell eines Teilchens in einem dreidimensionalen Kasten beschrieben werden, dessen Potentialwände den Ausmaßen des NP entsprechen. Das Potential der Wände ist dabei unendlich hoch und die Bewegung in den drei Dimensionen kann mit der Schrödinger-Gleichung 2.1 beschrieben werden.^[41]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) + \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) = E\Psi \quad (2.1)$$

Dabei ist \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, m die Masse der Ladungsträger und E die Energie. Eine Separation der drei Variablen ergibt drei gewöhnliche Differentialgleichungen, deren Lösungen dem eindimensionalen Fall des Teilchens im Kasten gleichen. Dementsprechend berechnen sich die Energiewerte sich nach Gleichung 2.2.

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad (2.2)$$

Hierbei sind n die Quantenzahlen und L die Ausdehnung des Kastens in die drei Raumrichtungen. Bei kleineren L steigt gemäß der Gleichung die Energie des Elektrons im angeregten Zustand und die Bandlücke wird größer. Für sphärische NP kann die Gleichung unter Verwendung des Radius R der Partikel vereinfacht werden:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mR^2} \quad (2.3)$$

Hieraus geht hervor, dass Elektron und Loch nur bestimmte Energiewerte annehmen können, die mit abnehmenden Radius weiter auseinander rücken. Zusammen mit der Effektive-Massen-Näherung kann die Abhängigkeit der Bandlücke vom Partikeldurchmesser für sphärische Partikel mit der Brus-Formel 2.4 beschrieben werden.^[43–45]

$$E_g^* = E_g + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (2.4)$$

Der erste Term beschreibt dabei die Energieeigenwerte von Elektron und Loch, während im zweiten Term die Coulomb-Energie berücksichtigt wird. Dabei sind E_g und E_g^* die Bandlücken des Festkörpers und des NP, m_e^* und m_h^* die effektiven Massen von Elektron und Loch und ϵ_0 und ϵ_r sind die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und die Hochfrequenzdielektrizitätskonstante des Materials. Durch Einsetzen der entsprechenden Materialkonstanten kann die Brus-Gleichung näherungsweise für verschiedene Halbleitermaterialien herangezogen werden.^[44]

Halbleitermaterialien werden in direkte und indirekte Halbleiter unterteilt, die sich in ihrer Bandstruktur unterscheiden. Deutlich wird dies in der Abbildung 2.2, in der die Bandstrukturen eines direkten und eines indirekten Halbleiters im reziproken Raum dargestellt sind.

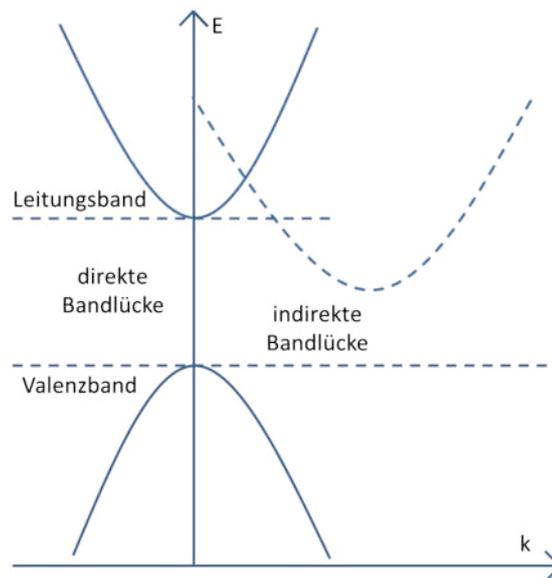


Abbildung 2.2: Schema der Bandstrukturen eines direkten und eines indirekten Halbleiters. In Anlehnung an^[1]

Zu erkennen ist, dass beim direkten Halbleiter das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes beide beim gleichen Wellenvektor k liegen. Beim indirekten Halbleiter dagegen ist das Minimum des Leitungsbandes im Verhältnis zum Maximum des Valenzban-

des verschoben, sodass für einen Übergang eine Änderung des Wellenvektors k nötig ist. Indirekte Halbleiter besitzen in der Regel niedrigere Fluoreszenzquantenausbeuten (QY, *quantum yield*) und längere Fluoreszenzlebensdauern, da die Oszillatorstärke für den Übergang geringer ist. Grund dafür ist ein quantenmechanisch verbotener optischer Übergang, der nur durch eine gleichzeitige Aufnahme von Phononen gelingt, welche die Impulserhaltung gewährleisten. Dementsprechend ist auch eine Emission nur dann möglich, sofern dabei Phononen gebildet werden. Zur Anwendung als Biomarker oder in LEDs werden vorrangig direkte Halbleiter verwendet, da sie höhere QY aufweisen. Weitere Kenntnisse zu den optischen Eigenschaften der Halbleiternanopartikel werden im nächsten Kapitel behandelt.

2.1.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für QD beruhen auf ihren herausragenden optischen Eigenschaften. Sie besitzen hohe Absorptionskoeffizienten, absorbieren Strahlung über einen großen Bereich des Spektrums, und zeigen dagegen schmale Emissionsbanden, die abhängig von der Größe des Nanokristalls innerhalb eines bestimmten Wellenlängenbereichs eingestellt werden können. Grundlage für die optischen Eigenschaften ist die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, deren Energie größer oder gleich der Bandlücke des Materials ist. Gemäß des Größenquantisierungseffekts ist bei kleineren Nanopartikeln Strahlung einer höheren Energie und damit kleinerer Wellenlänge zur Anregung erforderlich, sodass das Absorptionsmaximum bei kleineren Wellenlängen liegt. Es kommt dann zur Absorption eines Photons und ein Elektron wird ins Leitungsband angeregt. Es bildet sich ein wie bereits in Kapitel 2.1 beschriebenes Exziton.^[46] Der Zerfall des Exzitons kann über einen strahlungslosen oder strahlenden Mechanismus erfolgen. Bei der strahlenden Rekombination von Elektron und Loch, der Photolumineszenz, wird ein Photon wieder emittiert. Die Lebenszeit dieser Photolumineszenz ergibt sich dabei aus der Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination.^[5] Das Signal in der Emissionsspektroskopie ist im Vergleich zum Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschoben, was als Stokes-Shift bezeichnet wird.^[47] Dieser lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Zum einen liegen die Partikel immer in einer Größenverteilung vor, wobei kleinere Partikel bei kürzeren Wellenlängen absorbieren und die größeren Partikel bei größeren Wellenlängen emittieren. Bei Betrachtung der gesamten Probe kommt es damit zu einer Rotverschiebung in der Emission, was als nicht-resonanter Stokes-Shift bezeichnet wird.^[48] Die zweite Ursache, der resonante Stokes-Shift, kann durch selektive Anregung der großen Partikel in der Probe beobachtet werden und ist eine intrinsische Eigenschaft des Materials. Die zwei Messmethoden sowie die zu Grunde liegenden Energieniveaus am Beispiel

von InP-QD sind in der Abbildung 2.3 dargestellt. Der resonante Stokes-Shift beruht auf einer Emission von einem verbotenen Zustand E_{slow} zurück in den Grundzustand.

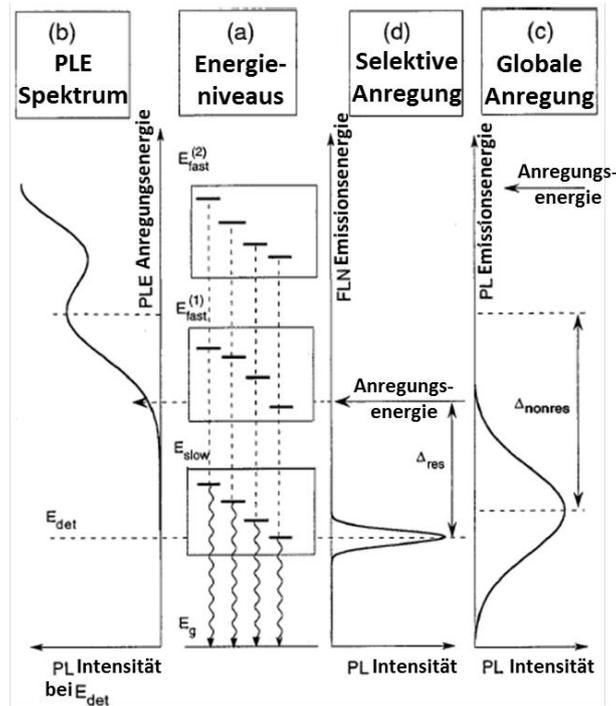


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Absorptions- und Emissionsverhalten in InP-QD und die Energieniveaus von Partikeln verschiedener Größen. (a) Energieniveaus: E_{slow} sind verbotene Übergänge, E_{fast} die erlaubten Zustände. (b) Photolumineszenz-Anregungs-Spektrum: Hierbei wird die Probe über einen Wellenlängenbereich angeregt und es wird die Intensität der Photolumineszenz bei bestimmten Energien gemessen. (c) Globale Anregung: Die Anregung der Probe erfolgt unterhalb des Absorptionsmaximums, sodass alle Partikel in der Probe emittieren. (d) Selektive Anregung: Die Anregung erfolgt bei größeren Wellenlängen, sodass nur die größeren Partikel in der Probe emittieren. Bearbeitet aus^[48]

Die strahlungslose Relaxation eines Exzitons erfolgt über Schwingungsrelaxation, Augerprozesse oder durch Wechselwirkung mit Defekten auf der Oberfläche des NP. Diese Valenzen, sogenannte Traps, sind Stellen mit Elektronenmangel oder Elektronenüberschuss und werden nicht vollständig mit organischen Molekülen, die auf der Oberfläche binden, abgesättigt. Die Elektronenmangelstellen treten dabei an den Kationen oder Anionenvakanzen des Materials auf und erzeugen ein zusätzliches Energieniveau unterhalb des Leitungsbandes, das als Haftstelle für das Elektron wirkt. Der Elektronenüberschuss dagegen tritt an den Anionen auf und das zusätzliche Energieniveau kann vom Loch besetzt werden. Dies ist anhand eines Energie-

bandschemas in Abbildung 2.4 dargestellt.

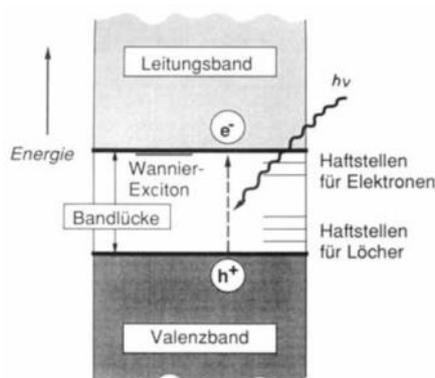


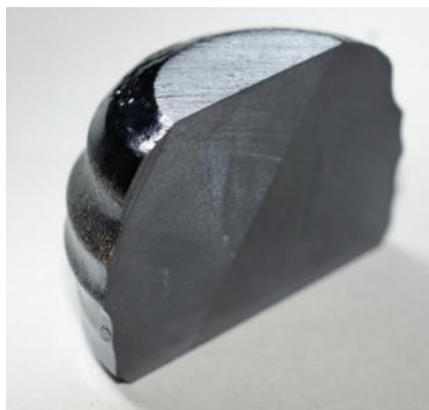
Abbildung 2.4: Energiebandschema eines Halbleiters.^[2]

Der Auger-Effekt beschreibt die Erzeugung eines zweiten Exzitons durch einen freien Ladungsträger im Partikel. Dies ist aufgrund der hohen Zustandsdichte möglich und resultiert in einer strahlungslosen Rekombination.^[49,50] Der Augermechanismus gilt als die Ursache für das Blinken von QD, das in II-VI und III-V Halbleitern auftritt und die Quantenausbeute reduziert.^[51–53] Die QY gibt das Verhältnis von absorbierten zu emittierten Photonen an und gilt als Qualitätsmerkmal für viele QD. Die QY wird häufig über einen Vergleich der Intensität der Fluoreszenz mit der eines organischen Fluorophors mit einer bekannten QY bestimmt. Ein weiteres wichtiges Merkmal der QD ist die Photostabilität. Diese ist bei den QD deutlich höher als bei organischen Fluoreszenzfarbstoffen, was besonders im Bereich der biologischen Markierung von großem Interesse ist.^[32,54]

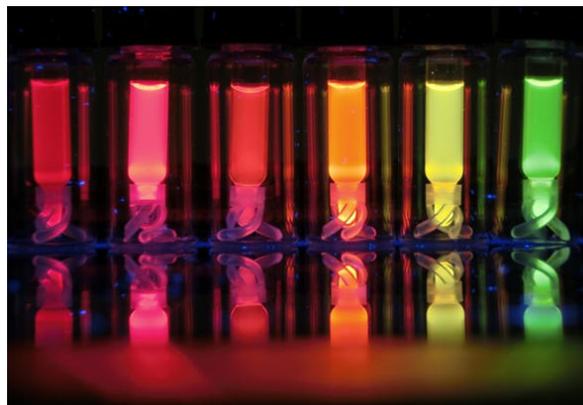
2.1.2 Materialeigenschaften und Synthese von III-V Halbleitern

In dieser Arbeit sollte Indiumphosphid als Ausgangsmaterial für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Syntheseparameter und für den Phasentransfers vom organischen Lösungsmittel ins wässrige Medium dienen. Indiumphosphid ist in der Gruppe der III-V Halbleiter die am besten untersuchte nanokristalline Verbindung und liegt als makroskopischer Feststoff als dunkelgraues Material mit einer Bandlücke von 1.35 eV vor.^[55] Als nanokristallines Material können Partikel gewonnen werden, die im Bereich des sichtbaren Lichts emittieren. InP ist ein direkter Halbleiter und kristallisiert vorrangig in der Zinkblende-Struktur mit einem Gitterparameter von 5.87 Å.^[55] Die Phosphoranionen bilden dabei eine kubisch dichteste Packung, bei der die Hälfte der Tetraederlücken mit den Indiumkationen besetzt sind. Die Wurtzitstruktur tritt bei InP sehr selten auf. Der Exziton-Bohr-Radius von InP beträgt 11 nm,

was bedeutet, dass erst unterhalb dieser Größe die NP dem Größenquantisierungseffekt unterliegen und eine größenabhängige Fluoreszenz zeigen.^[56]



(a) InP als Festkörper.^[57]



(b) InP/ZnS-QD verschiedener Größen als Lösung in Toluol unter UV-Strahlung mit $\lambda = 366$ nm.

Abbildung 2.5: Bilder von InP im Vergleich: Festkörper und Nanomaterial.

Die Komponenten der III-V HL weisen ähnliche Elektronegativitäten (In: 1.78, P:2.19) auf und haben deshalb einen höheren kovalenten und weniger ionischen Bindungscharakter im Vergleich zu den II-VI HL. Dies erschwert die Synthese in der Hinsicht, dass besonders reaktive Vorstufen, sogenannte *Precursor*, für die Synthese verwendet werden müssen.^[26] Etabliert hat sich dabei das Tris(trimethylsilyl)-phosphan ($\text{P}(\text{TMS})_3$) als Phosphor-*Precursor*. Bereits in der ersten Synthese zur Herstellung von InP-Nanopartikeln von Mićić *et al.*^[58] wurde es erfolgreich eingesetzt. In Verbindung mit einem Indiumoxalatkomplex erfolgte die Umsetzung zu 2.5 nm großen InP-NP. Andere Arbeitsgruppen haben Versuche unternommen, alternative Phosphor-Quellen zu etablieren. Green *et al.*^[59] zersetzten den Komplex $\text{In}(\text{PBU}_2)_3$ unter Erhitzen in 4-Ethylpyridin und erhielten damit 7 nm große Partikel mit einer Photolumineszenz bei 534 nm. Wei *et al.*^[60] verwendeten gelben Phosphor und Indiumtrichlorid und erhielten 15 nm große kristalline Partikel, die keine Photolumineszenz zeigen. Eine weitere Synthese beruht auf der Reaktion von weißem Phosphor mit metallischem Natrium in *N,N*-Dimethylformamid zu Natriumphosphid und der anschließenden Umsetzung mit Indiumtrichlorid.^[61] Die resultierenden Partikel zeigen abhängig von der Reaktionszeit eine Photolumineszenz bei 462 nm oder 550 nm. Die gleiche Gruppe spaltete die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung im Tri-*n*-octylphosphan unter Verwendung von metallischem Indium, das durch Reduktion von Indiumtrichlorid freigesetzt wurde.^[62] Die damit erhaltenen InP-NP sind 30 - 60 nm groß und zeigen in der strukturellen Untersuchungen Verunreinigungen von In. Auch Calciumphosphid^[63] und Phosphortrichlorid^[64] wurden schon als Phosphor-*Precursor* getes-

tet, wobei 3 - 6 nm große Partikel mit Photolumineszenz bei 580 - 650 nm und QY bis zu 22%^[63] bzw 3.5 nm große Partikel mit Photolumineszenz bei 625 nm mit einer QY von 0.25%^[64] erhalten wurden. Erst 2015 verwendeten Tessier *et al.*^[65] erfolgreich Tris(dimethylamino)-phosphan als Phosphor-*Precursor*, das nicht nur deutlich günstiger sondern auch sicherer in der Anwendung ist. Aus dieser Synthese können nach einer Beschichtung mit ZnS InP-QD mit Photolumineszenz zwischen 510 und 630 nm sowie QY bis zu 60% gewonnen werden.^[65] Keiner dieser Phosphor-*Precursor* konnte bis jetzt das P(TMS)₃ als meist verwendete Phosphorquelle ablösen. Die Reaktion geht zurück auf Healy *et al.*^[66,67], die dies zur Darstellung makroskopischen InP nutzten. Die Umsetzung erfolgt dabei mit Indium Haliden in einer Dehalosilylierungsreaktion, gezeigt in Schema 2.6.



Abbildung 2.6: Synthese von InP-NP mit der Dehalosilylierungsreaktion.

Die in der Abbildung 2.6 verwendeten Abkürzungen DDA und TOP bezeichnen den Liganden Dodecylamin (DDA) und das Lösungsmittel Tri-*n*-octylphosphan (TOP), die unter anderem in dieser Arbeit verwendet wurden. Für die Synthese von InP-NP haben sich insbesondere verschiedene Carbonsäuren, Amine und Phosphane als Liganden etabliert.^[68-71] Ein viel verwendetes Lösungsmittel ist neben TOP das Octadecylamin, während für den Indium-*Precursor* Indium(III)chlorid und Indium(III)acetat verwendet werden.^[58,69,72,73] Allen *et al.* schlugen einen Mechanismus basierend auf einer Reaktionsverfolgung mittels NMR-Spektroskopie vor, der von einem Amin-inhibierten S_N2-Übergang von der P-TMS-Bindung zur TMS-Cl-Bildung ausgeht.^[74] Im Folgenden soll auf einige weitere besonders bekannte und viel zitierte Synthesen eingegangen werden. Die Arbeitsgruppe von Peng berichtete bereits 2002 von einer InP-Synthese in dem nicht-koordinierenden Lösungsmittel Octadec-1-en (ODE), in der sie unterschiedliche Liganden, insbesondere Carbonsäuren, miteinander verglichen. Dabei fanden sie Palmitinsäure und Myristinsäure für die Synthese der InP-NP besonders gut geeignet.^[69] In einer ihrer folgenden Arbeiten von 2007 vertieften sie diese Ergebnisse noch und konnten durch unterschiedliche Myristinsäurekonzentrationen Partikel verschiedener Größen herstellen.^[28] Nach anschließender Beschichtung mit ZnS waren sie so in der Lage, fluoreszierende InP-QD in einem Wellenlängenbereich von 450 nm bis 750 nm zu synthetisieren.^[28] Xu *et al.* zeigten in einer Arbeit von 2006 ähnliche Untersuchungen, sie verglichen verschiedene Amine mit Stearinsäure als Ligand und stellten fest, dass durch die Verwendung von nicht- oder nur schwach- koordinierenden Lösungsmitteln in Verbindung mit stark-koordinierenden Li-

ganden besonders gezielt Einfluss auf die Größenverteilung der Partikel genommen werden konnte.^[73] Später optimierten sie diese Synthese durch die Zugabe eines Zn-Precursors und einer anschließenden ZnS-Beschichtung und konnten somit InP-QD mit Fluoreszenz zwischen 480 nm und 735 nm und bis zu 60% QY synthetisieren.^[75] Diese Partikel konnten nach einer Siliziumdioxid-Beschichtung auch bereits erfolgreich in LEDs getestet werden.^[76] Li und Reiss zeigten 2008 eine *One-Pot*-Synthese beschichteter InP/ZnS-QD ohne *Precursor*-Injektion nach dem *Heating-Up*-Schema.^[77] Das schnelle Hochheizen des Reaktionsgemisches soll die Reproduzierbarkeit und damit die Herstellung größerer Mengen an Nanopartikellösung fördern.^[77] Ein weiterer Ansatz zur Synthese größerer Mengen an QD ist der Einsatz eines Reaktors. Dieser bietet nicht nur die Möglichkeit einer schnellen reproduzierbaren Synthese von großen Mengen an NP, sondern auch eine schnellere Untersuchung variierender Syntheseparameter. Bereits drei verschiedene Gruppen haben sich mit der Fließreaktorsynthese auseinander gesetzt und konnten die vielfältigen Möglichkeiten dieses Systems anhand größenselektiver Synthesen mit reproduzierbaren Ergebnissen unter Beweis stellen.^[78–80]

Neben InP wurde in dieser Arbeit die Synthese weiterer Halbleitermaterialien untersucht, auf deren Eigenschaften in diesem Kapitel kurz eingegangen werden soll. Indiumarsenid gehört wie InP zur Gruppe der III-V Halbleiter und ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 0.36 eV.^[81] Es kristallisiert wie InP in der Zinkblende-Struktur mit einem Gitterparameter von 6.60 Å.^[55] Der Exziton-Bohr-Radius von InAs beträgt 35 nm, was die Synthese von NP mit Fluoreszenz zwischen 650 nm und 1000 nm ermöglicht.^[82–84] Wie beim InP beruhen die meisten literaturbekanntesten Synthesen auf der Dehalosilylierungsreaktion nach Healy und Wells.^[66,67,85] Im Gegensatz zum InP ist bei InAs nicht ZnS, sondern ZnSe oder eine Kombination aus InP und ZnSe das am meisten verwendete Schalenmaterial.^[36,83,84,86] Ein weiteres in dieser Arbeit behandeltes Material ist Zinkphosphid, ein direkter II-V Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.5 eV und einem Exziton-Bohr-Radius zwischen 3 und 7 nm.^[87] Es kristallisiert in der tetragonalen Struktur mit einem Gitterparameter von 8.089 Å.^[88] Zn₃P₂ ist in den letzten Jahren als vielversprechendes Material für eine Anwendung in der Photovoltaik in den Fokus der Aufmerksamkeit gerückt. Grund hierfür ist nicht nur die geeignete Lage und Größe der Bandlücke, sondern auch, im Gegensatz zu InP, die günstige Verfügbarkeit der Komponenten.^[89,90] Es wurden bereits mehrere Synthesen entwickelt, die auf der Umsetzung von Dimethylzink mit verschiedenen Phosphor-Precursoren beruhen. Dabei wurden je nach den unterschiedlichen Syntheseparametern kristalline NP mit Größen zwischen 3 nm und 9 nm und Fluoreszenz zwischen 450 nm und 600 nm erhalten.^[87,89–91] Ein allgemeiner theoretischer Hintergrund zur Synthese von NP und der Einfluss verschiedener Faktoren wird im folgenden

Kapitel gegeben.

2.2 Synthese von Halbleiternanopartikeln

Nanopartikel weisen eine thermodynamische Instabilität auf, die in dem besonders hohen Verhältnis von ihrer Oberfläche zum Volumen begründet ist. Die Oberflächenatome besitzen freie Valenzen, die nicht durch Nachbaratome besetzt sind und deswegen durch Stabilisatoren abgesättigt werden müssen, da es sonst zur Aggregation der Partikel kommen würde. Diese Instabilität ist demnach umso größer, je kleiner die Partikel sind. Die Aggregation der Partikel kann in Form einer kinetischen Stabilisierung durch Ausbildung einer sterischen oder elektrischen Schutzschicht verhindert werden. Die sterische Stabilisierung beschreibt die Wechselwirkungen von NP mit Lösungsmitteln oder Detergenzien, die sich an die Oberfläche der NP anlagern und somit Konjugate bilden, die eine Aggregation verhindern. Von einer elektrostatischen Stabilisierung wird gesprochen, wenn es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht aus elektrischen Ladungen auf der NP-Oberfläche und Ionen entgegengesetzter Ladung kommt. In diesem Fall werden die NP mit dem Scherradius beschrieben, der sich aus der Größe der NP und der Dicke der ersten Schicht an Ionen zusammensetzt. Dieser ist ein wichtiger Parameter für die Stabilität und Beweglichkeit von Partikeln in dem jeweiligen Lösungsmittel.^[41] Bei der Synthese von NP wird gezielt eine sterische Stabilisierung erzeugt, indem langkettige organische Moleküle mit funktionellen Gruppen, die in diesem Fall als Liganden oder Stabilisatoren bezeichnet werden, auf der Oberfläche der Partikel binden. Die Synthese wird deshalb auch als Fällungsreaktion beschrieben, weil sich die Liganden während der Bildung der NP aus den *Precursoren* an diese anlagern und diese Konjugate aus dem Reaktionsgemisch ausfallen. Eine Koagulation der entstehenden Partikel zu größeren Aggregaten wird dadurch verhindert. Die Bindung der Stabilisatoren an die Oberfläche der NP erfolgt dabei reversibel, sodass ein weiteres Wachstum möglich ist.^[92] Auch für spätere Modifikationen der NP ist es notwendig, dass die Liganden gegen andere Moleküle ausgetauscht werden können, beispielsweise für die Funktionalisierung zum Phasentransfer ins wässrige Medium. Die Bindung der Liganden an die NP erfolgt über elektronenreiche funktionelle Gruppen wie Carbonsäuren, Amine, Thiole, Alkylphosphanoxide oder Alkylphosphane.^[93] Die langkettigen organischen Reste vermitteln die Löslichkeit im organischen Lösungsmittel. Mit der Wahl des Liganden kann maßgeblich Einfluss auf die Qualität der entstehenden Partikel genommen werden. Dies gilt nicht nur für die Größe, sondern auch die Form der NP.^[94–96] Der Grund hierfür liegt in der Bindungsaffinität zwischen den Partikeln und dem jeweiligen Liganden. So kann beispielsweise die Bindung

an eine bestimmte Facette des Kristalls die Bildung einer bestimmten Form steuern. Auch die sterische Hinderung durch die Ligandenhülle beim Wachstum spielt dabei eine Rolle. Stabilisatoren mit hoher Bindungsaffinität zum NP und starker sterischer Hinderung hemmen das Wachstum und fördern somit die Synthese kleinerer Teilchen, während Liganden mit schwacher Bindung zu größeren NP führen. Es wird deshalb häufig eine Kombination mehrerer Liganden verwendet.^[97,98]

Die vorrangigen Ziele bei der Synthese sind stabile NP mit hoher Kristallinität in einer engen Größenverteilung herzustellen. Generell werden dabei zwei Methoden unterschieden: Das *top-down*- und das *bottom-up*-Verfahren. Ersteres geht von einer mechanischen oder chemischen Zerkleinerung eines makroskopischen Festkörpers aus, beim zweiten erfolgt der Aufbau der NP aus sogenannten Monomeren, kleinen Vorläuferverbindungen. Aufgrund der schlechten Größenkontrolle bei der *top-down*-Methode wird vorwiegend auf das *bottom-up*-Verfahren gesetzt. Der dabei angenommene Reaktionsverlauf bei der Synthese von NP wird unter Verwendung des LaMer-Diagramms in Abbildung 2.7 erklärt. Das Modell geht zurück auf LaMer *et*

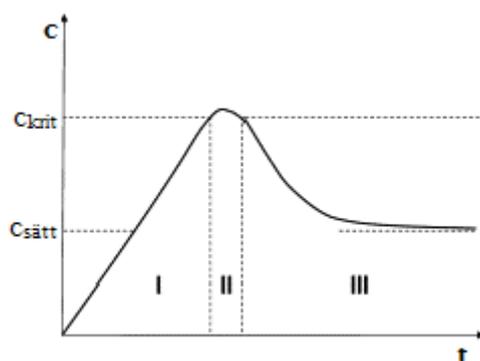


Abbildung 2.7: Das LaMer-Diagramm als Modell für den Reaktionsverlauf einer NP-Synthese.^[3]

al.^[99], die anhand der Reaktion von verdünnter Natriumthiosulfatlösung mit verdünnter Salzsäure die Bildung einer monodispersen Suspension von Schwefel beschrieben. Die Reaktion wird in drei Phasen unterteilt, welche sich in der Abhängigkeit der Konzentration an Monomeren vom Reaktionsfortschritt unterscheiden. In der Phase I kommt es zur Zersetzung der Edukte und der Bildung der Monomere, also einem starken Anstieg der Konzentration. Es folgt eine Anreicherung der Reaktionslösung mit Monomeren bis zu einer kritischen Konzentration c_{krit} . An dieser Stelle beginnt die Phase II der Reaktion, die Nukleationsphase. Bei der kritischen Konzentration weist das Reaktionsgemisch eine thermodynamische Instabilität auf, deren freie Enthalpie durch Gleichung 2.5 definiert ist.^[94]

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.5)$$

Diese gilt unter der Annahme kugelförmiger Partikel und berücksichtigt das bestehende Partikelvolumen V , die Potentialänderung aufgrund des Phasenüberganges vom gelösten *Precursor* in den Festkörper und die Oberflächenspannung γ der neu gebildeten Oberfläche. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, r der Partikelradius und S das Sättigungsverhältnis des Reaktionsgemisches. Aus der Übersättigung und Instabilität der Reaktionslösung folgt die Nukleation der Monomere zu Kristallisationskeimen, an die sich die Liganden anlagern. Anschließend beginnt die Phase III, in der das Wachstum der Partikel aus den Kristallisationskeimen erfolgt. Wie in der Abbildung 2.7 zu erkennen ist, sinkt die Monomerkonzentration dabei auf ein Sättigungsniveau. Beim Wachstum der Partikel bestimmen thermodynamische und kinetische Effekte die Größenverteilung der entstehenden Partikel. Kleinere NP haben aufgrund der relativen Größe ihrer Oberflächen und der stärkeren Krümmung hohe Oberflächenenergien, während große Partikel thermodynamisch stabiler sind. Dementsprechend wachsen die größeren Partikel und kleinere lösen sich auf. Dieser Prozess wird als Ostwaldreifung bezeichnet.^[100,101] Die kinetischen Effekte erzeugen eine gegenläufige Entwicklung. Kleinere Partikel benötigen zum Wachstum weniger Atome um ihren Radius zu vergrößern; sie wachsen somit schneller und ermöglichen eine Fokussierung auf eine schmale Größenverteilung bei hoher Monomerkonzentration. Abhängig von der Partikelkonzentration des Reaktionsgemisches gibt es eine kritische Partikelgröße, bei der weder Zerfall noch Wachstum stattfindet. Diese ist umso kleiner, je höher die Konzentration der Partikel ist. Aus einer kritischen Teilchengröße, die unter der vorliegenden Größenverteilung liegt, resultiert eine Fokussierung der Partikelgröße, während bei einer kritischen Größe innerhalb der Größenverteilung eine Defokussierung folgt.^[102]

Eine Möglichkeit bei der Synthese gezielt Einfluss auf die Größenverteilung zu nehmen ist die *Hot-Injection-Methode*. Dabei werden die jeweiligen *Precursor* zusammen oder einzeln in eine heiße Ligandenlösung injiziert. Durch schnelles Absenken der Reaktionstemperatur direkt nach der Injektion kann die Nukleationsphase von der Wachstumsphase getrennt werden. Eine andere Synthesemethode ist das *Heating-Up-Verfahren*, bei der das Reaktionsgemisch schnell auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird und die Reproduzierbarkeit der Synthesen verbessert werden soll.^[77,103] Weitere Faktoren, mit denen Einfluss auf die Qualität der entstehenden Partikel genommen werden kann, sind unter anderem die Art und die Konzentrationen der *Precursor*, das Lösungsmittel und die Reaktionszeit und -temperatur. Darüber hinaus hat sich insbesondere bei QD die Synthese einer Schale aus einem anderen anderen Halbleitermaterial

etabliert. Dieses Thema wird im folgenden Kapitel behandelt.

2.2.1 Core-Shell-Partikel und Mischkristalle

Zur Verbesserung der der QY und der Photostabilität der QD wurden bereits verschiedene Methoden entwickelt. Besonders erfolgreich ist die Beschichtung mit einem anderen Halbleitermaterial, welches die Oberflächendefekte passiviert. Solche Partikel werden als *Core-Shell*-Partikel bezeichnet und werden abhängig von der Lage und der Größe der Bandlücke der verwendeten Materialien in verschiedene Typen unterteilt. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Systeme gibt die Abbildung 2.8.

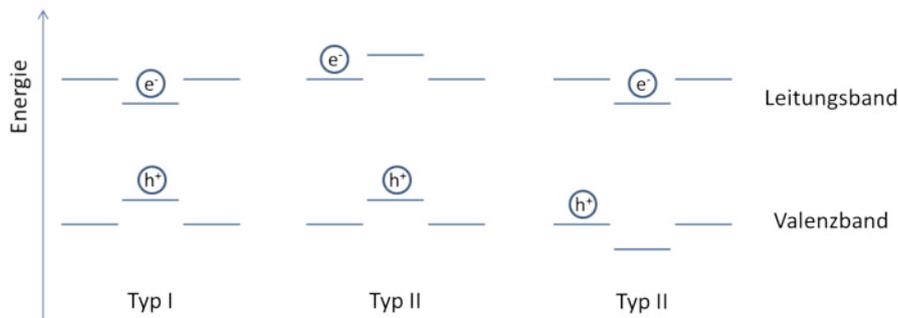


Abbildung 2.8: Schema der Bandlücken in verschiedenen *Core-Shell*-Typen. Bearbeitet nach^[4]

Bei Typ I *Core-Shell*-Partikeln ist die Bandlücke des Kernmaterials kleiner und liegt innerhalb der größeren Bandlücke des Schalenmaterials. Bei der Anregung eines Elektrons auf ein höheres Energieniveau befinden sich somit das Elektron und das Loch im Kernmaterial. Bei einem Typ II *Core-Shell*-System kommt es zu einer räumlichen Trennung von Elektron und Loch, da entweder die Valenzbandkante oder die Leitungsbandkante des Schalenmaterials innerhalb der Bandlücke des Kerns liegt. Im Gegensatz zum Typ I, der zur Erhöhung der QY führt, wird bei einem Typ II *Core-Shell*-Partikelsystem nicht die QY verbessert, sondern die Lebensdauer der Fluoreszenz verlängert, da es zu einer geringeren Überlappung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch und somit zu einer effektiveren Trennung kommt.^[5] Für die erfolgreiche Synthese von *Core-Shell*-Partikeln ist darüber hinaus die Kristallstruktur der Komponenten entscheidend; eine Schale kann nur aufwachsen, wenn die Gitterparameter nicht zu stark voneinander abweichen. Unter diesen Aspekten ist Zinksulfid ein geeignetes Schalenmaterial für das in dieser Arbeit untersuchte InP. Auch ZnS kristallisiert in der Zinkblende-Struktur mit einem Gitterparameter von 5.41 Å (InP: 5.87 Å) und besitzt im makroskopischen Festkörper eine Bandlücke von 3.61 eV. Wie in der Abbildung 2.9 zu erkennen ist, liegt die Bandlücke des InP innerhalb derer des ZnS, sodass ein *Core-Shell*-System vom Typ I gebildet wird. In der

Abbildung 2.9 sind darüber hinaus die Lage und Größe der Bandlücken weiterer Halbleitermaterialien dargestellt.

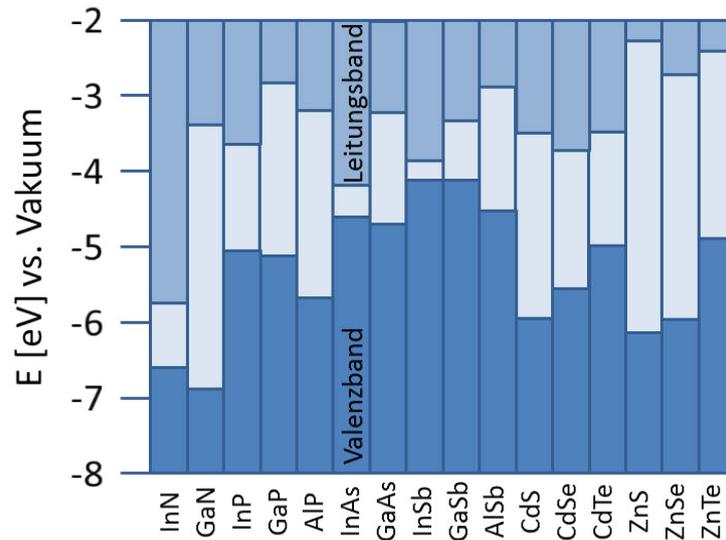


Abbildung 2.9: Lage und Größe der Bandlücken verschiedener Halbleitermaterialien gegen das Vakuumniveau. Bearbeitet nach^[5]

Für die Synthese einer ZnS-Schale auf die InP-NP sind bereits diverse Methoden bekannt, die auf verschiedenen *Precursoren*, Injektionsmechanismen und Reaktionsparametern beruhen. Typische *Precursor* sind elementarer Schwefel, Bis(trimethylsilyl)-sulfid, Cyclohexylisothiocyanat, Dodecanthiol, Diethylzink und Zinkstearat.^[28,29,31,104–106] Etabliert hat sich eine *one-pot*-Methode, bei der die Synthese der Schale ohne vorherige Aufarbeitung der Kernpartikel vorgenommen wird.^[28,75,77] Bei Li *et al.*^[77] wird sogar auf eine Injektion der Zn- und S-*Precursor* verzichtet, die Synthese der InP/ZnS Kern-Schale-Partikel erfolgt aus einem Reaktionsgemisch aller *Precursor*. Eine andere Alternative ist die Verwendung eines *single-source-Precursors* wie Zinkdiethyldithiocarbamat.^[75,107] Auch die Synthese von *Core-Shell-Shell*-Partikeln ist bereits in verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt worden.^[37,84,108–110] In erster Linie dient die Zwischenschicht dabei der Verhinderung von Gitterspannungen zwischen den Materialien und ermöglicht so das verbesserte Aufwachsen eines weiteren Halbleitermaterials mit abweichendem Gitterparameter.

Wenn nicht die QY, sondern die Wellenlänge der Photolumineszenz beeinflusst werden soll, können neben Größenveränderungen der Partikel auch Dotierungen in die Partikel eingebaut oder es können Mischkristalle synthetisiert werden. Ein Mischkristall kann aus zwei Halbleitermaterialien mit gleichem Kristallsystem gebildet werden, während bei einer Dotierung wenige Fremdatome oder Defekte in das Gitter eines Halbleiters eingebaut werden. Bei beiden Varien-

ten ist keine Änderung der Materialgröße nötig. Für InP ist die Dotierung besonders aus dem Bereich der Gasphasenabscheidung bekannt,^[111-117] aber auch mit kolloidalen InP-NP wurden bereits Dotierungen mit Kupfer- und Manganionen vorgenommen, wobei eine Verschiebung der Emissionswellenlänge bzw. magnetische NP erhalten wurden.^[118,119] Ein bekannter Mischkristall mit kolloidalem InP ist Indiumarsenidphosphid (InAsP), das von Kim *et al.* vorgestellt wurde.^[120] Die Partikel wurden in drei definierten Zusammensetzungen synthetisiert und die Probe mit dem höchsten Arsengehalt zeigt nach Beschichtung mit einer InP/ZnSe-Doppelschale Fluoreszenz bei 815 nm mit einer QY von 3.5%.^[120]

Die Fluoreszenz im optischen Fenster ist der entscheidende Vorteil des Materials und ergibt sich aus der im Gegensatz zum InP deutlich verkleinerten Bandlücke. Bei Mischkristallen verändern sich sowohl die Lage und Größe der Bandlücke als auch die Gitterkonstante des Materials in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung. Dieser Zusammenhang ist für einige Materialien in der folgenden Abbildung 2.10 dargestellt.

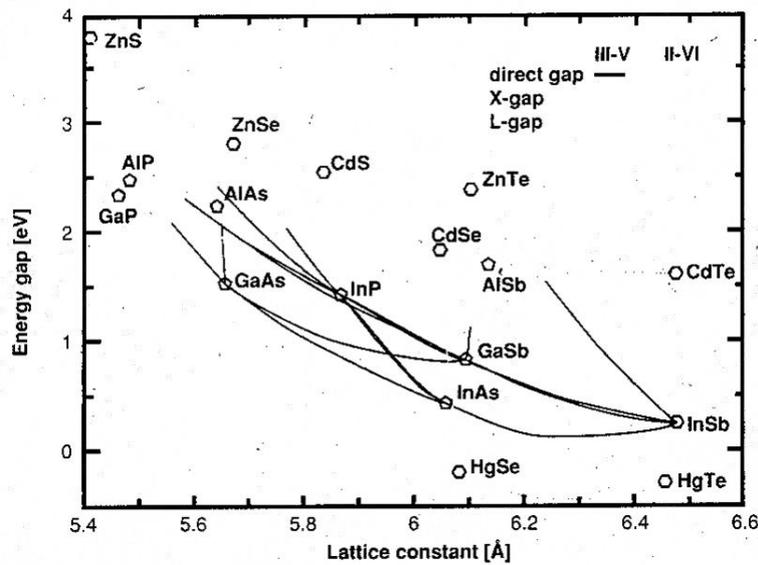


Abbildung 2.10: Auftragung der Bandlücken verschiedener Halbleitermaterialien gegen ihre Gitterkonstanten.^[6]

Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten und Bandlücken der Mischkristalle von der Zusammensetzung können mit der Vegardschen Regel in Gleichung 2.6 beschrieben werden.^[121,122]

$$a_{AB} = x_A \cdot a_A + (1 - x_A) \cdot a_B \quad (2.6)$$

Dabei ist a_{AB} die Gitterkonstante (oder Bandlücke) des Mischkristalls, x_A der Stoffmengenanteil der Komponente A, a_A und a_B sind die Gitterkonstanten (oder Bandlücken) der Materialien

A und B. Für viele HL-Mischkristalle ist die Vegardsche Regel nur eine Näherung, meist wird eine nichtlineare Abhängigkeit erhalten, die über den sogenannten *bowing parameter* korrigiert wird.^[54,55]

2.3 Biofunktionalisierung von Halbleiternanopartikeln

Eines der vielversprechenden Anwendungsgebiete für Nanopartikel ist die biomedizinische Bildgebung und Diagnostik. Im Gegensatz zu organischen Farbstoffen zeichnen sich die QD durch hohe Absorptionskoeffizienten und schmale Emissionspeaks mit hohem QY und langer Photostabilität aus. Da die meisten Synthesen von QD in organischen Lösungsmitteln erfolgen, stellt der Phasentransfer vom organischen Lösungsmittel in Wasser die Grundlage für mögliche biologische Anwendungen von QD dar. Dies kann unter anderem mit wasserlöslichen Polymeren erfolgen, welche die organischen Liganden aus der Synthese austauschen und auf der Oberfläche der Nanopartikel binden. Polymere sind Makromoleküle, die aus sich wiederholenden Einheiten von Monomeren aufgebaut sind. Dabei kann durch die Verwendung verschiedener Monomere Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers genommen werden. Der Aufbau der Polymere kann dabei unter Verwendung verschiedener Monomere blockförmig, alternierend oder ungeordnet strukturiert sein. Die in dieser Arbeit angewendete Methode wurde in der Arbeitsgruppe Weller entwickelt und basiert auf dem Diblockcopolymer Polyisopren-*block*-Polyethylenoxid (PI-*b*-PEO) in unterschiedlichen Größen als Ligand.^[123] Der hydrophobe PI-Block schirmt dabei das Nanopartikel vom wässrigen Medium ab, während das PEO die Wasserlöslichkeit vermittelt und den Anbau funktioneller Gruppen ermöglicht. Für den Transfer wird im ersten Schritt ein Ligandenaustausch mit Hexadecanthiol (HDT) vorgenommen, das gut an der Partikeloberfläche bindet. Erst danach wird das Diblockcopolymer zugegeben. Da bei der *in vivo* Anwendung mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wird, ist es sehr wichtig, stabile Konjugate herzustellen. Das Diblockcopolymer bietet den Vorteil, dass nach der Verkapselung eine Quervernetzung der Polymerketten für eine weitere Stabilisierung der Konjugate vorgenommen werden kann.^[123] Die für den Phasentransfer verwendeten Substanzen sind in Abbildung 2.11 dargestellt. Ein zweite Variante des Phasentransfer, die ebenfalls in der Arbeitsgruppe Weller entwickelt wurde, basiert auf einem PEO-Thiol-Liganden, der durch Umsetzung von PEO-Monoacrylat mit Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat) (PET₃M) erhalten wird.^[124] Der Ligand bindet über die Thiolgruppen an die Partikeloberfläche und tauscht gegen die nativen Liganden aus der Synthese aus. Dies ist schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt. Auch in der Literatur sind schon mehrere Alternativen bekannt, um wasserlösliche

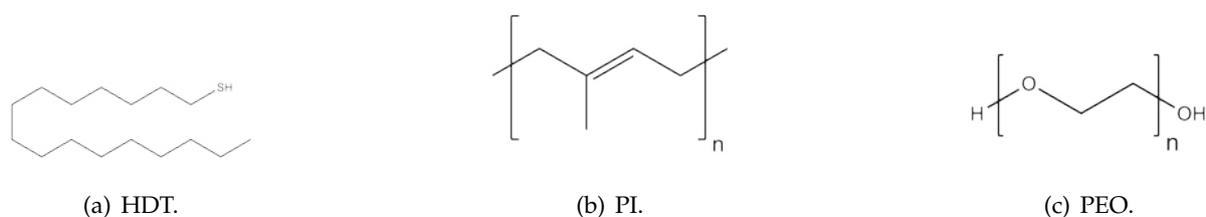


Abbildung 2.11: Beim Phasentransfer verwendete Komponenten. a: Hexadecanthiol, b: Polysopren, c: Polyethylenoxid.

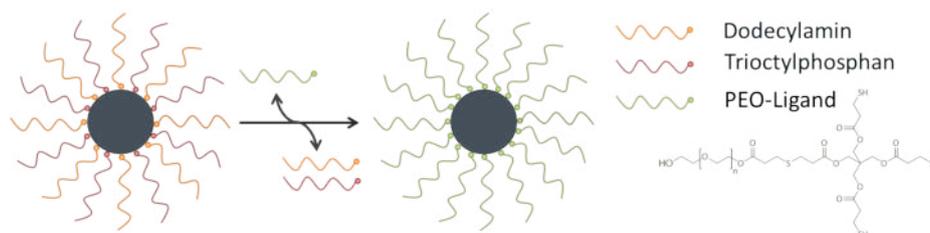


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Phasentransfers vom organischen Lösungsmittel in Wasser mit dem PEO-Thiol-Liganden.

QD zu erhalten. Wenig erfolgreich ist der Versuch einer Synthese von InP-NP direkt in dem wässrigen Medium, da die Partikel durch Laserablation hergestellt wurden und mangelnde optische Eigenschaften zeigen.^[125] Erfolgreichere Methoden sind die Verwendung wasserlöslicher Thiol-Liganden,^[28,126] Mercaptoessigsäure,^[127] PEO-Liganden,^[128] oder die Synthese einer Silica-Schale.^[107] Auch im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der biomedizinischen Bildgebung wurden die InP-NP bereits untersucht.^[76,129,130] Bharali *et al.* erzielten den Phasentransfer der InP-QD mit Mercaptoessigsäure und konjugierten die Partikel mit Folsäure. Mittels Konfokalmikroskopie konnten sie die Aufnahme in verschiedenen Zellkulturen demonstrieren.^[131] Yong *et al.* zeigten ähnliche Ergebnisse mit Mercaptobernsteinsäure und Transferrinfunktionalisierten InP-QD, mit denen sie Krebszellen der Bauchspeicheldrüse anfärbten.^[32] Bei Tamang *et al.* dagegen erfolgt der Phasentransfer mit kurzkettigen wasserlöslichen Thiolen, die über eine Einstellung des pH-Wertes eine besonders stabile Bindung an die InP-QD bilden.^[126] Wichtig für den erfolgreichen Einsatz in der biomedizinischen Bildgebung ist die Toxizität des Materials. Brunetti *et al.* konnten zeigen, dass die InP-QD gegenüber den CdSe-QD sowohl *in vitro* als auch *in vivo* eine geringere Toxizität aufweisen. Die Toxizität begründet sich hauptsächlich in der Freisetzung von Cd^{2+} . Auch bei InP kommt es zum Austritt von In^{3+} , jedoch zeigen diese Ionen einen weitaus weniger toxischen Einfluss auf die untersuchten Zellen und Tiere.^[127] Die Toxizität von InP beruht laut Chibli *et al.* auf reaktiven Sauerstoffspezies, die durch Bestrahlung auf der Oberfläche der Partikel gebildet werden. Durch die Synthese einer

dickeren ZnS-Schale kann der Bildung der Sauerstoffspezies entgegen gewirkt werden.^[34]

Auch InAs-QD konnten bereits erfolgreich *in vivo* getestet werden, wobei diese Partikel eine geringere Toxizität bei gleich guten Eigenschaften wie das Cd-haltige kommerzielle Produkt zeigten.^[83,84] Da die größte gesundheitliche Belastung von Halbleitern wie InP und InAs für die Arbeiter in den Herstellungsbetrieben ausgeht, wurden bereits viele *in vivo* Studien, auch über einen längeren Versuchszeitraum, für diese Materialien vorgenommen.^[132,133] Dabei geht es vorwiegend über die respiratorische Aufnahme und die damit verbundene Schädigung der Atemwegsorgane, aber auch um einen Zusammenhang mit einer toxischen Wirkung auf die Reproduktionsorgane.^[134–138] Die Versuche wurden an Kleintieren vorgenommen und zeigen, dass sowohl akute als auch chronische Schäden verursacht werden, wobei der Einfluss des InAs stärker ist als der des InP.^[139,140]

2.4 Charakterisierungsmethoden

Bei der Charakterisierung von Nanomaterialien sind einige Besonderheiten zu beachten, die sich aus den größenabhängigen Eigenschaften der Partikel ergeben. Die wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Halbleiternanopartikeln sind in den folgenden Abschnitten erklärt.

2.4.1 Spektroskopie

Die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen optischen Eigenschaften der Halbleiternanopartikel werden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Sowohl bei der Absorptionsspektroskopie als auch der Emissionsspektrometrie wird die Probe elektromagnetischer Strahlung in einem definierten Wellenlängenbereich ausgesetzt. Zur Messung der Absorption wird die Intensität des transmittierten Lichts mit der Intensität des eingestrahlt Lichts verglichen. Die Abschwächung unterliegt dabei dem Lambert-Beerschen Gesetz 2.7:

$$OD = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.7)$$

Die optische Dichte (OD) der Probe entspricht dem negativen Logarithmus der Transmission, dem Quotienten aus den Intensitäten des einfallenden (I_0) und transmittiertem (I) Licht. Sie ist abhängig von dem Extinktionskoeffizienten ϵ , der Stoffmengenkonzentration der Probe

c , und der Schichtdicke der Probe d . Die Spektren zeigen ein charakteristisches Absorptionsmaximum, mit dem in Abhängigkeit von der Wellenlänge über die Brus-Gleichung 2.4 näherungsweise die Größe der Nanopartikel bestimmt werden kann. Weiterhin kann anhand des Absorptionsspektrums eine Aussage über die Größenverteilung der Nanopartikel in der Probe getroffen werden. Bei stark verbreitertem oder nur schwach ausgeprägtem Maximum liegt eine polydisperse Probe vor, während bei besonders monodispersen Proben sogar ein zweites oder drittes Absorptionsmaximum eines höheren Elektronenübergangs zu beobachten ist.

Bei der Fluoreszenzspektroskopie werden die bei der Rekombination des Exzitons frei werdenden Photonen detektiert. Diese besitzen eine geringere Energie als für die Anregung erforderlich war und sind im Vergleich zum Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschoben. Die Form des Emissionsspektrums entspricht oft einer Gaußkurve. Bei einer breiten Größenverteilung der Nanopartikel ist das Spektrum verbreitert, bei einer bimodalen Verteilung kann es sogar zur Ausbildung von zwei separaten Maxima kommen. Da die Intensität der Emissionsspektren von der Konzentration der Proben abhängig ist, müssen die Proben zum Vergleich anhand der in der Absorptionsspektroskopie ermittelten optischen Dichten normiert werden. Zur Bestimmung der QY werden die Intensitäten der Emissionsspektren mit dem Spektrum von Rhodamin 6G verglichen, das eine QY von 95% besitzt.^[141]

In der Abbildung 2.13 ist der schematische Aufbau eines Fluoreszenzemissionsspektrometers dargestellt. Das von einer Xenonlampe abstrahlende Licht wird auf einen Spalt gebündelt, über einen Monochromator die gewünschte Wellenlänge selektiert und auf die Probe gelenkt. Das von der Probe emittierte Licht wird anschließend über den Emissionsmonochromator spektral zerlegt und auf den Detektor gelenkt.

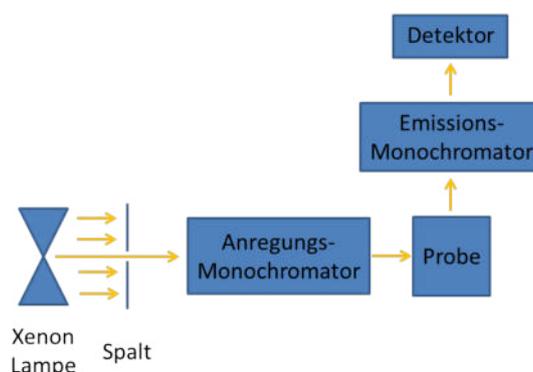


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines Spektrometers.

Ein Absorptionsspektrometer ist sehr ähnlich aufgebaut. Hier entfällt der Emissionsmonochromator und die Detektion erfolgt im 180° Winkel.

2.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie und Energierdispersive Röntgenspektroskopie

Die Bildgebung von nanokristallinen Materialien kann aufgrund der Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie nur mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgen. Der wesentliche Unterschied beim Aufbau der Mikroskope liegt in der Verwendung einer Elektronenquelle anstelle einer Lichtquelle, was den Einsatz elektromagnetischer Linsen anstatt der optischen Glaslinsen und einen Strahlengang unter Hochvakuum erfordert. Die Anordnung der Linsen ist dabei die gleiche wie im Lichtmikroskop. Die emittierten Elektronen werden mittels einer Spannung beschleunigt und somit können Wellenlängen im Bereich weniger Picometer erzeugt werden. Den Zusammenhang gibt die de-Broglie-Relation in Gleichung 2.8.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2.8)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge, p der Impuls, h das Plancksche Wirkungsquantum, m die Masse und v die Geschwindigkeit. Die Gleichung zeigt, dass Elektronen mit einem großem Impuls kleine Wellenlängen und somit hohe Energien besitzen. Dies ist die Voraussetzung dafür, kristalline Strukturen abbilden zu können. Die erreichte Wellenlänge berechnet sich im nicht relativistischen Fall nach Gleichung 2.9.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U_B}} \quad \text{mit} \quad U_B = \left(1 + \frac{eU_B}{2m_0c^2}\right) \quad (2.9)$$

Dabei ist e die Elementarladung und m_0 die Ruhemasse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und U_B die Beschleunigungsspannung. Für eine Beschleunigungsspannung von 100 kV ergibt sich damit eine Wellenlänge von 3.7 pm, die weitaus kleiner als die Atomabstände in Kristallen ist. Die Beschleunigung der Elektronen erfolgt nach Austritt aus der Kathode über ein elektrisches Feld, das von einer Anode erzeugt wird. Als Emittor wird ein LaB₆-Kristall verwendet, der durch Erhitzen auf 2000 - 3000 K Elektronen emittiert. Diese werden dann über die Kondensorlinsen auf die Probe fokussiert. Nach dem Probendurchgang wird das Zwischenbild dann über Zwischen- und Projektivlinsen vergrößert und auf einem Leuchtschirm oder einer Kamera abgebildet. Der Strahlengang in der TEM ist in Abbildung 2.14 gezeigt. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe kommt es zur elastischen und der inelastischen Streuung an der Probe. Die inelastische Streuung führt dabei zu einem diffusen Streuuntergrund, während die elastische Streuung zur Kontrastentstehung führt. Unterschieden wird dabei zwischen dem Streuabsorptionskontrast, dem Beugungskontrast und dem Phasenkontrast. Beim

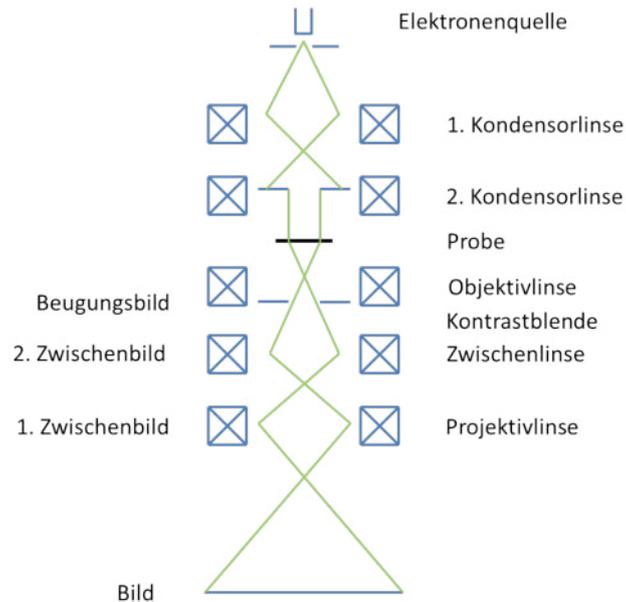


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Strahlengangs in der TEM.^[7]

Streuabsorptionskontrast erfolgt die Streuung an den Atomkernen, sodass der Kontrast mit steigender Kernladungszahl zunimmt. Bei kristallinen Proben kann Beugungskontrast auftreten, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist, siehe Gleichung 2.10. Die Elektronen werden an den Netzebenen des Kristalls gebeugt und erzeugen so den Kontrast. Über die Kontrastblende kann eingestellt werden, ob der Hintergrund oder die kristallinen Bereiche der Probe dunkel dargestellt werden sollen. Der Phasenkontrast beruht auf dem veränderten Brechungsindex beim Probendurchtritt. Die Elektronen erfahren dadurch eine Phasenverschiebung und können zusammen mit gebeugten Elektronen eine Interferenz erzeugen. Wird nur ein Beugungsreflex mit einbezogen, entsteht eine Netzebenenabbildung, bei mehreren Beugungsreflexen wird das Gitter abgebildet.^[7] Die wichtigsten Abbildungsfehler, die bei der TEM auftreten, sind die sphärische und chromatische Aberration sowie der Astigmatismus. Den stärksten Einfluss hat die sphärische Aberration, die im Öffnungsfehler des Objektivs begründet ist.

Auch die Zusammensetzung einer Probe kann mit der TEM mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, *energy dispersive X-ray*) vorgenommen werden. Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe können kernnahe Elektronen entfernt werden. Daraufhin wechselt ein Elektron höherer Energie in die niedrigere Schale und emittiert eine element-spezifische Röntgenstrahlung, die detektiert wird.

2.4.3 Röntgendiffraktometrie

Zur strukturellen Untersuchung der Nanomaterialien wird die Röntgendiffraktometrie verwendet. Kristalle werden durch ihre Basis, das Gitter und die Struktur beschrieben. Die Basis ist die kleinste Wiederholungseinheit und enthält die Atome und die Symmetrieeigenschaften des Festkörpers. Durch Verschiebung der Basis mittels Translationsvektoren wird die Struktur des Kristalls erhalten, während die Translationssymmetrie durch das Gitter bestimmt wird. Die Translationsvektoren werden durch die Gitterkonstanten a , b und c definiert, welche darüber hinaus die Elementarzelle des jeweiligen Kristalls beschreiben. Die Grundlage der Röntgendiffraktometrie (XRD, *X-ray diffraction*) ist die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit dem Gitter des Kristalls. Die Strahlen werden elastisch an den Valenzelektronen der Atome gestreut und breiten sich in Form von Kugelwellen aus. Diese können sich durch Überlagerung gegenseitig verstärken oder auslöschen, was als konstruktive oder destruktive Interferenz bezeichnet wird. Die Abbildung 2.15 zeigt die schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Gitters.

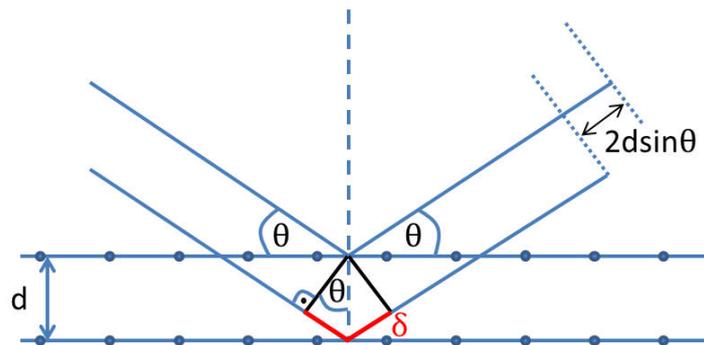


Abbildung 2.15: Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter unter Bragg-Bedingungen.

Konstruktive Interferenz führt zu einem Reflex im Diffraktogramm und wird über das Bragg-Gesetz in Gleichung 2.10 beschrieben. Die Strahlen werden im gleichen Einfallswinkel θ an zwei Gitterpunkten mit dem Abstand d gebeugt. Dabei entspricht die Wegdifferenz $n\lambda$ der Phasendifferenz 2δ :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.10)$$

Bei den Winkeln θ entstehen Reflexe im Diffraktogramm. Da Nanopartikel weniger Netzebenen aufweisen als der makroskopische Festkörper sind die Reflexe stark verbreitert. Aus der

Reflexverbreiterung kann eine Größenbestimmung der kristallinen Bereiche in den NP über die Debye-Scherrer-Gleichung 2.11 erfolgen:

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{D \cdot \cos\theta} \quad (2.11)$$

Hierbei ist H_B die Halbwertsbreite des jeweiligen Reflexes, D der Partikeldurchmesser, λ die Wellenlänge und K ein Formfaktor, der für sphärische Partikel 0.89 ist.^[142] Der Wert 57.3 ergibt sich aus der Umrechnung von Radiant zu grad. Die Wellenlänge beträgt 0.154 nm, wenn bei der Messung Kupfer- K_α -Strahlung verwendet wird.

3 Fragestellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten cadmiumfreie fluoreszierende Nanopartikel synthetisiert und ins wässrige System überführt werden. Als Ausgangspunkt sollten dafür InP-QD dienen, deren Synthese bereits intensiv untersucht wurde und die Photolumineszenz im Bereich von 450 nm bis 750 nm zeigen.^[28,75] Anhand dieses Systems sollten verschiedene Syntheseparameter variiert und ihre Auswirkung auf die optischen Eigenschaften der entstehenden Partikel beurteilt werden. Ausgehend davon sollte eine reproduzierbare, schnelle und gröÙenselektive Synthese gefunden werden, die auch auf andere III-V Halbleiter übertragbar ist. Zusätzlich sollten durch Modifikationen der Partikeloberfläche, beispielsweise dem Aufwachsen einer ZnS-Schale, die optischen Eigenschaften verbessert werden. Da für eine mögliche Anwendung als biologische Markierung der Bereich des optischen Fensters von 700 nm bis 1000 nm besonders interessant ist, sollten größere InP-NP hergestellt werden, die in diesen Bereich hinein Photolumineszenz zeigen. Um den gesamten Bereich des optischen Fensters abzudecken, sollte auch die Synthese weiterer III-V Halbleiter untersucht werden, die eine kleinere Bandlücke aufweisen. Hierfür sollte die Synthese von InAs-NP und von Mischkristallen aus InP und InAs erfolgen. Darüber hinaus sollten mit den entsprechenden Nitriden Syntheserversuche unternommen werden. Die Erkenntnisse, die aus der Synthese und Modifikation der InP-NP gewonnen wurden, sollten dann auch bei diesen Partikeln angewendet werden. Zur Verbesserung der optischen Eigenschaften sollte die Synthese der Schale variiert werden und unterschiedliche Materialien und Kombinationen mehrerer Schalen getestet werden. Anschließend sollten die verschiedenen Partikel vom organischen Lösungsmittel ins wässrige Medium überführt werden. Der Phasentransfer sollte mit wasserlöslichen Polymeren erfolgen, wobei zwei unterschiedliche Systeme getestet werden sollen. Zum einen ein tridentater PEO-Thiol-Ligand, und zum anderen ein PI-*b*-PEO-Diblockcopolymer. Da der Phasentransfer ins wässrige Medium die Grundlage für eine mögliche biologische Anwendung ist, sollten abschließend Toxizitätstests mit den transferierten Nanopartikeln erfolgen.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird die Synthese, Modifizierung und Charakterisierung der unter Kapitel 2.1 beschriebenen Materialien untersucht. Der erste Abschnitt behandelt die Herstellung von InP-Nanopartikeln und den Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die entstehenden QD. Anschließend werden die Synthese und Modifizierung der weiteren Halbleitermaterialien diskutiert. Im letzten Abschnitt wird der Phasentransfer der Nanopartikel vom organischen ins wässrige Medium erläutert.

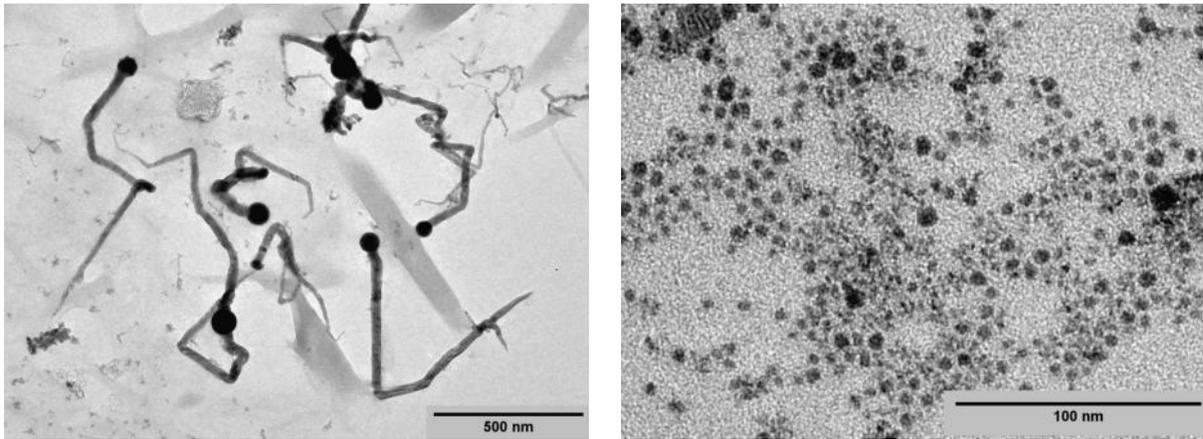
4.1 Synthese von Indiumphosphid

Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert wurde, ist InP ein attraktives Material für die Verwendung in LEDs oder als biologische Markierung. Es ist cadmiumfrei, besitzt einen hohen Absorptionskoeffizienten und zeigt in Form von Nanopartikeln Photolumineszenz im Bereich von 500 nm bis 700 nm. Im Rahmen dieser Arbeit sollten größere InP-Nanopartikel synthetisiert werden, die auch eine Fluoreszenz im optischen Fenster oberhalb von 700 nm zeigen. Darüber hinaus sollte die Beschichtung mit einer ZnS-Schale durchgeführt werden, um höhere QY zu erreichen. Mit der Synthese von Lauth *et al.*^[143] können InP-Nanopartikel in einer Größe von 8 nm bis 9 nm erzielt werden, die nach dem Ätzen mit Fluorwasserstoff Photolumineszenz bei 640 nm mit einer QY von 10% zeigen.^[143] Im folgenden Kapitel wird diese Synthese als Ausgangspunkt für die Darstellung größerer InP-Nanopartikel diskutiert.

4.1.1 Synthese von Indiumphosphid mittels Transmetallierung

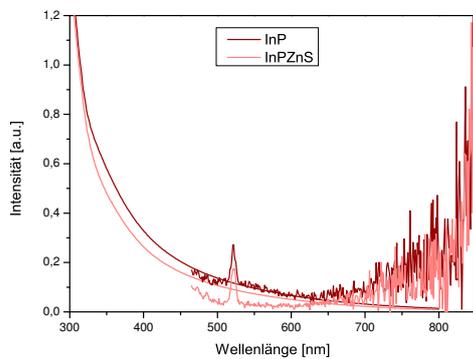
Die Synthese beruht auf der Transmetallierung von Indiumhaliden mit *n*-Butyllithium, wobei Lithiumchlorid und metallisches Indium entstehen, welches wiederum die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung im Tri-*n*-octylphosphan spalten kann. Bei der Synthese entstehen zwei Produkte, die sich durch Fällung voneinander trennen lassen. Aus Toluol fallen elongierte Strukturen

mit einem Indiumkopf aus, wie sie schon von Strupeit *et al.* beschrieben wurden.^[144] In Lösung bleiben InP-Nanopartikel, die durch Fällung mit Ethanol gereinigt werden können. Der Anteil der Nadeln konnte durch Verwendung von InF_3 anstelle von InCl_3 sowie durch den Einsatz von weniger *n*-Butyllithiumlösung und einer langsamen Injektion minimiert werden. Eine vollständige Charakterisierung der durch Transmetallierung dargestellten Partikel wird in der Abbildung 4.1 gezeigt.

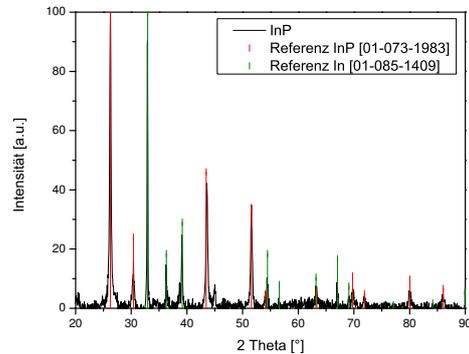


(a) TEM-Aufnahme der InP-Nadeln.

(b) TEM-Aufnahme der InP-NP.



(c) UV/Vis-Spektren der InP-NP.



(d) Diffraktogramm der InP-NP.

Abbildung 4.1: Charakterisierung der mittels Transmetallierung hergestellten InP-NP. (a) und (b) zeigen TEM-Aufnahmen der getrennten Produkte, (c) und (d) die UV/Vis-Spektren und das Diffraktogramm der Partikel.

In den TEM-Aufnahmen (a) und (b) ist zu sehen, dass die InP-Nadeln eine Länge von bis zu einem μm erreichen und die Partikel in einer breiten Größenverteilung von 2.5 nm bis 9.7 nm vorliegen. Dies zeigt sich auch in den Absorptionsspektren, die keine definierten Maxima aufweisen. Die Partikel wurden in einer *One-Pot*-Synthese mit ZnS beschichtet. Unter 4.1 (c) ist zu erkennen, dass weder die reinen InP noch die beschichteten InP/ZnS-Partikel eine mess-

bare Photolumineszenz zeigen. Die Synthese der Schale war somit nicht erfolgreich oder es liegen weitere Defekte in den Partikeln vor, die eine Photolumineszenz verhindern. Im Röntgendiffraktogramm der Partikel in 4.1 (d) ist darüber hinaus zu erkennen, dass die Partikel mit metallischem Indium verunreinigt sind. Die Synthese erlaubt wenig Variationen aufgrund des aufwendigen Syntheseablaufs mit einer Spritzenpumpe und der Verwendung der sehr reaktiven *n*-Butyllithiumlösung, deren Konzentration sich bei langer Lagerzeit verändert. Ausgehend hiervon und von den Ergebnissen der Synthese wurde zunächst eine Dehalosilylierungsreaktion entwickelt, die über einen einfachen, reproduzierbaren und schnellen Reaktionsverlauf kristalline fluoreszierende Partikel liefert. Diese Synthese erlaubt eine höhere Flexibilität bezüglich der Syntheseparameter und wird im folgenden Kapitel erörtert.

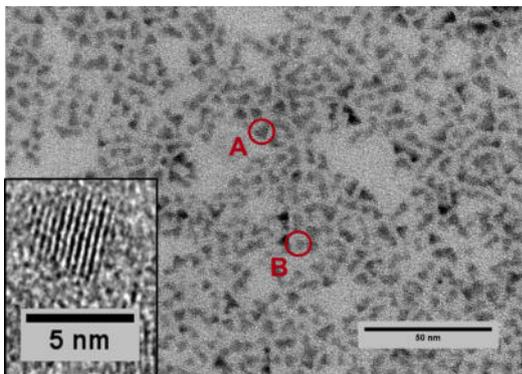
4.1.2 Standardsynthese

Die in dieser Arbeit entwickelte Standardsynthese verläuft nach der in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Dehalosilylierungsreaktion und kombiniert die Vorteile aus zwei literaturbekannten Synthesen. Die Kombination der *Precursor* mit den Liganden und dem Lösungsmittel beruht auf der von Talapin *et al.* vorgestellten Synthese,^[68] während die Reaktionszeit und -temperatur auf der von Li *et al.* entwickelten *Heating-Up*-Methode basieren.^[77] Talapin *et al.* konnten mit ihrer Methode die Synthese 1.5 nm bis 4.0 nm großer InP-NP mit einer QY von <1% demonstrieren. Die Partikel sind hoch kristallin und zeigen im Vergleich zu TOPO-stabilisierten InP-NP eine schmalere Größenverteilung.^[68] Nachteil dieser Synthese ist die lange Reaktionszeit von 52 h. Li *et al.* dagegen konnten unter Verwendung der *Heating-Up*-Methode bereits beschichtete InP/ZnS *Core-Shell*-QD innerhalb von nur 3 min synthetisieren. Die Partikel nach diesem Syntheseweg sind jedoch auf einen Größenbereich bis zu 4 nm beschränkt, da das als Zn- und S-*Precursor* verwendete Dodecanthiol das Wachstum der Partikel hemmt.^[77]

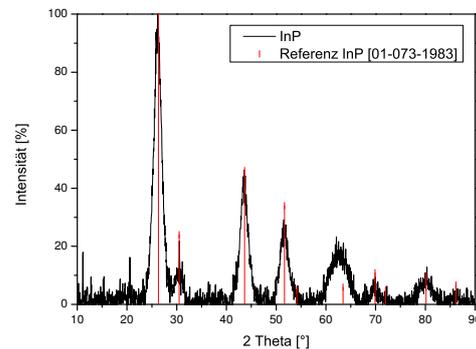
In dieser Arbeit wirkt Dodecylamin als Ligand und wird vor der Synthese unter Vakuum entgast. Anschließend wird eine Mischung aus P(TMS)₃ und InCl₃, gelöst in TOP, injiziert und innerhalb von 15 min auf 300 °C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird das Gemisch abgekühlt, eine Probe der Partikel entnommen und die ZnS-Schale als *One-Pot*-Reaktion durch Zugabe von S/TOP- und Zn-Acetat/TOP-Lösung gestartet. Es wird für 19 h auf 220 °C erhitzt. Diese Methode der Schalensynthese wurde bereits in einer vorherigen Arbeit untersucht.^[145]

Die Abbildung 4.2 zeigt die Charakterisierung der InP-Partikel mittels TEM und XRD. Unter 4.2 (a) ist zu erkennen, dass die Synthese trigonale und hoch kristalline NP in einer Größe von

4-7 nm liefert. Die EDX-Messungen haben ergeben, dass die Partikel eine Zusammensetzung von 57% In und 43% P aufweisen. In 4.2 (b) ist zu erkennen, dass die Reflexe der InP-NP sehr gut mit den Referenzreflexen für kubisches InP übereinstimmen. Der Reflex bei 43.53° 2 Theta besitzt eine Halbwertsbreite (FWHM, *full width at half maximum*) von 1.8° 2 Theta, was nach Gleichung 2.11 eine Kristallgröße von 5.4 nm ergibt. Das Diffraktogramm der beschichteten InP/ZnS-QD unterscheidet sich nur geringfügig von dem der reinen InP-NP, sodass davon ausgegangen werden kann, dass bei der Synthese der ZnS-Schale kein Einbau von Zn oder S in die Partikel erfolgt.



(a) TEM-Aufnahme der InP-NP nach der Standardsynthese. Das NP A ist 7.2 nm groß, das NP B 3.9 nm.



(b) Diffraktogramm der InP-NP nach der Standardsynthese und Vergleich mit den Referenzwerten.

Abbildung 4.2: Charakterisierung der InP-NP nach der Standardsynthese mittels TEM und XRD.

Die Untersuchung der Partikel mittels UV/Vis-Spektroskopie ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Partikel zeigen ein nur sehr schwach ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 645 nm, was auf die breite Größenverteilung zurückzuführen ist. Dargestellt in 4.3 (a) sind die Spektren der reinen InP-NP sowie der beschichteten InP/ZnS-QD. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich nach der Beschichtung nur minimal, ein Wachstum der Kernpartikel kann also ausgeschlossen werden. Die reinen InP-NP zeigen keine messbare Photolumineszenz, erst nach der Beschichtung mit ZnS fluoreszieren die Partikel bei einer Wellenlänge von 706 nm mit einer QY von 11%. Unter 4.3 (b) und (c) sind Fotos der beschichteten InP/ZnS-Partikellösungen bei Bestrahlung mit Weißlicht und mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm dargestellt. Die Partikellösungen erscheinen unter Weißlicht als klare dunkelbraune Lösung, bei Anregung mit 366 nm leuchten sie rot.

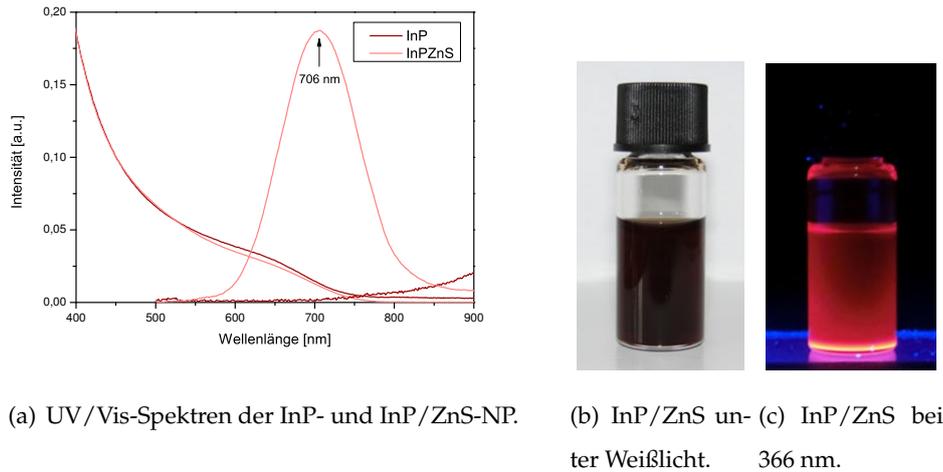


Abbildung 4.3: Optische Charakterisierung der InP-NP nach der Standardsynthese.

Es wurden der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Größe und optischen Eigenschaften der entstehenden InP-NP untersucht. Wie schon aus Arbeiten von Liu *et al.*, Lucey *et al.*, Baek *et al.* und Zhang *et al.* bekannt, spielt die Reaktionstemperatur eine entscheidende Rolle bei der Synthese von InP-QDs und kann zur Synthese größerer NP führen.^[64,78,146,147] Anhand der Standardsynthese wurden verschiedene Reaktionstemperaturen untersucht, während die Reaktionszeit von 15 min konstant gehalten wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

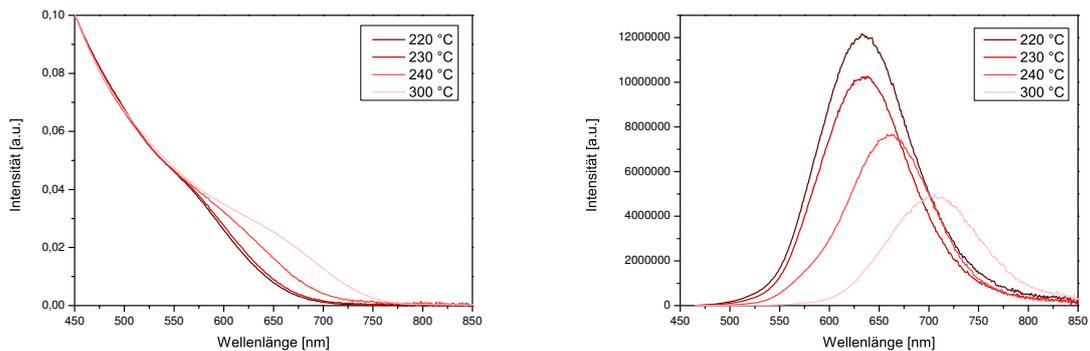
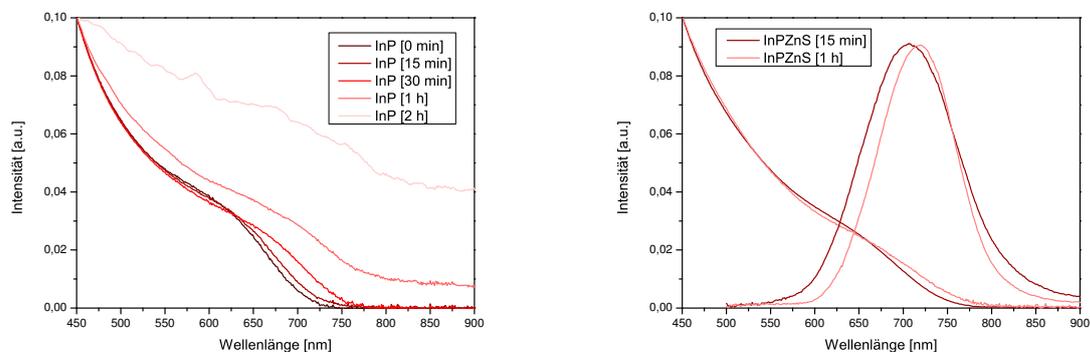


Abbildung 4.4: Absorptions- und Emissionsspektren der InP/ZnS-QD bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Mit höheren Temperaturen kommt es sowohl in den Absorptionsspektren als auch in den Emissionsspektren zu einem Shift des Kurvenmaximums zu höheren Wellenlängen, was auf das

Wachstum größerer Partikel schließen lässt. Darüber hinaus wird das Absorptionsmaximum flacher und die Halbwertsbreite des Emissionssignals größer, was auf eine breitere Größenverteilung hinweist. Auch die Intensität der Photolumineszenz wird mit steigenden Temperaturen und Partikelgrößen geringer. Die Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Partikelgröße ist bereits bekannt und wurde von Shirazi *et al.* beschrieben.^[148] Sie erklären, dass mit zunehmendem Partikelwachstum mehr Oberflächendefekte und Korngrenzen entstehen, die zu den schwächeren Photolumineszenzen führen. Auch in den XRDs ist ein stärkeres Wachstum der Partikel bei höheren Temperaturen zu erkennen, die Größe der kristallinen Bereiche steigt dabei von 4.1 nm bei 220 °C auf 5.4 nm bei 300 °C an.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Reaktionszeit untersucht. In der Vergangenheit wurde behauptet, dass für die Synthese kristalliner InP-NP lange Reaktionszeiten notwendig seien.^[58,73,92,149] Die Abbildung 4.2 zeigt jedoch deutlich in Form der TEM-Aufnahme (a) und des Diffraktogramms (b), dass auch mit kurzen Reaktionszeiten kristalline NP erhalten werden können. Auch in der Literatur sind derartige Synthesen bekannt.^[150] In Abbildung 4.5 ist das Ergebnis einer Reaktionsverfolgung der Standardsynthese mit verlängerter Reaktionszeit sowie der Vergleich zweier Synthesen nach 15 min und 1 h Reaktionszeit anhand der optischen Charakterisierung dargestellt.

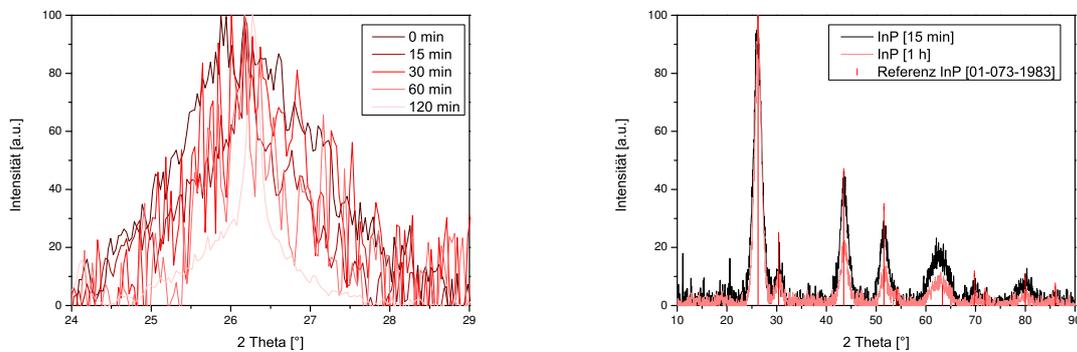


(a) Absorptionsspektren der InP-NP nach der Standard- (b) Absorptions- und Emissionsspektren der InP/ZnS-
synthese bei verschiedenen Reaktionszeiten in einer Re- QD nach der Standardsynthese bei verschiedenen Reak-
aktionsverfolgung. tionszeiten.

Abbildung 4.5: Absorptions- und Emissionsspektren der InP/ZnS-QD nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Unter 4.5 (a) sind die Absorptionsspektren der reinen InP-NP nach unterschiedlichen Reaktionszeiten dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum mit längerer Reaktionszeit zu größeren Wellenlängen verschoben wird, also die Partikel wachsen. Nach 1 h

wird die Probe trüb, die Partikel aggregieren also. Dies kann auf zu große und schlecht stabilisierte Partikel hinweisen oder auf eine Zersetzung der Partikel, die durch Verunreinigungen oder Sauerstoff im Reaktionsgemisch aufgrund der wiederholten Probennahme zu Stande gekommen ist. Unter 4.5 (b) ist ein direkter Vergleich der spektroskopischen Untersuchung von beschichteten InP/ZnS-QD dargestellt, die ohne Reaktionsverfolgung synthetisiert wurden. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass es bei verlängerter Reaktionszeit nur noch zu einem geringen weiteren Wachstum der Partikel kommt. Anscheinend ist die Entnahme der Proben und der damit verbundene Einfluss auf das Reaktionsgemisch für die Verschiebung des Absorptionsmaximums in Abbildung 4.5 verantwortlich. In der Abbildung 4.6 sind die entsprechenden Ergebnisse der XRD gezeigt.



(a) Reflex bei 26.3° 2θ der InP-NP aus der Reaktionsverfolgung nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. (b) Diffraktogramme der InP-NP nach 15 min und 2 h.

Abbildung 4.6: Diffraktogramme der InP-NP nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

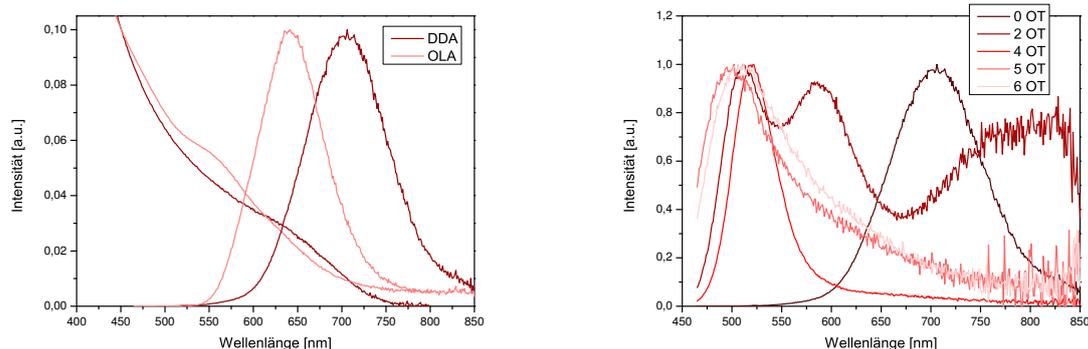
Unter 4.6 (a) wird der Reflex bei 26.3° 2θ der Diffraktogramme der Reaktionsverfolgung aufgetragen, während unter 4.6 (b) zwei Diffraktogramme der InP-NP nach 15 min und 2 h direkt miteinander verglichen werden. In der Reaktionsverfolgung ist deutlich zu erkennen, dass der Reflex mit längerer Reaktionszeit schmaler wird, die Partikel also weiter wachsen. Bei 0 min, also dem Ende der Standardreaktionszeit, zeigen die Partikel im XRD eine Größe von 5.6 nm. Mit verlängerter Reaktionszeit erfolgt ein Wachstum der kristallinen Bereiche auf bis zu 13.6 nm nach 120 min. Im Vergleich der zwei Synthesen mit den Reaktionszeiten von 15 min und 1 h fällt das Wachstum der kristallinen Bereiche deutlich geringer aus. Nach 1 h Wachstum werden kristalline Bereiche mit einer Größe von 5.7 nm gemessen im Gegensatz zu den 5.4 nm nach 15 min Reaktionszeit. Die Partikel in der Reaktionsverfolgung waren bereits nach der Standardreaktionszeit geringfügig größer und das verringerte Reaktionsvolumen durch die wiederholte Probennahme könnte ein stärkeres Wachstum begünstigt haben.

Eine weitere Möglichkeit zur Variation der Standardsynthese ist die Verwendung anderer Liganden oder Ligandenkombinationen. Diese bieten nicht nur durch andere funktionelle Gruppen veränderte Bindungsaffinitäten, sondern ermöglichen auch höhere Reaktionstemperaturen aufgrund höherer Siedepunkte. Der Einfluss verschiedener Liganden auf die Eigenschaften der InP-Nanopartikel wird im nächsten Kapitel untersucht.

4.1.3 Einfluss verschiedener Liganden

In der Literatur sind diverse verschiedene organische Verbindungen bekannt, die sich gut zur Synthese von InP-Nanopartikeln eignen. Besonders hervorzuheben hierbei sind Carbonsäuren, Amine, Alkylphosphane und Alkylphosphanoxide.^[28,58,68,73]

In der Abbildung 4.7 sind die Ergebnisse für Synthesen dargestellt, die anstelle von DDA mit Oleylamin (OLA) beziehungsweise mit einer Mischung aus DDA und Octanthiol (OT) als Liganden durchgeführt wurden. OLA ist bei Raumtemperatur flüssig und ist somit im Hinblick auf eine mögliche Übertragung der Synthese auf eine Reaktorsynthese von großem Interesse. Da Thiolgruppen an Polymeren im Bereich des Phasentransfers vom organischen ins wässrige Medium gut an die Partikel binden (siehe Kapitel 4.5) sollten sie auch als Liganden in der Synthese getestet werden. OLA wurde in der gleichen Stoffmenge und anstelle des DDA eingesetzt, während das OT zusätzlich zum DDA in Bezug auf den In-Precursor im Verhältnis 2:1, 4:1, 5:1 und 6:1 verwendet wurde. Dabei ist zu bemerken, dass bei der Synthese mit OT die Änderung des Liganden nicht die einzige Abweichung von der Standardsynthese ist. Da OT



(a) Einfluss von Oleylamin als Ligand im Vergleich mit (b) Einfluss von Octanthiol als zusätzlicher Ligand in der Standardsynthese (DDA). Vergleich mit der Standardsynthese (0 OT).

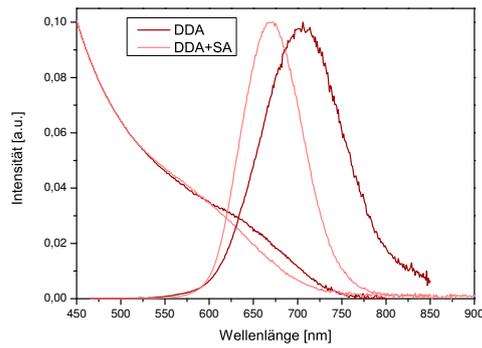
Abbildung 4.7: UV/Vis-Spektren für OLA- und DDA/OT-stabilisierte InP/ZnS-QD im Vergleich mit den Partikeln der Standardsynthese.

einen niedrigeren Siedepunkt als DDA aufweist, wurde eine geringere Reaktionstemperatur von 240 °C gewählt.

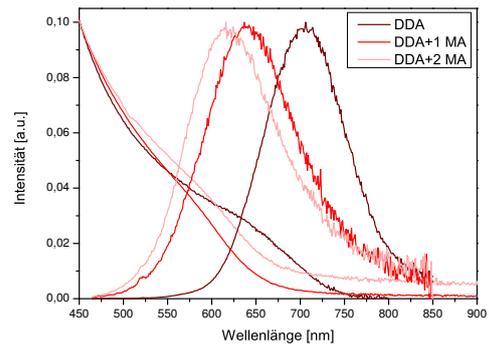
Unter 4.7 (a) ist der Vergleich der Standardsynthese mit einer OLA-stabilisierten Partikelsynthese anhand der Spektren dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Stabilisierung der InP/ZnS-QD mit OLA zu deutlich kleineren Partikeln führt; sowohl das Absorptionsmaximum als auch das Emissionsmaximum sind zu kleineren Wellenlängen verschoben. Auch im XRD ist dieser Effekt erkennbar, die kristallinen Bereiche zeigen eine Größe von 4.4 nm und sind damit um 1 nm kleiner im Vergleich zu Partikeln aus der Standardsynthese. Da die anderen Reaktionsparameter nicht verändert wurden, muss die Synthese der kleineren Partikel auf die veränderte Stabilisierung der Nukleationskerne durch das OLA zurückzuführen sein. Die Abbildung 4.7 (b) zeigt den Vergleich der Standardsynthese mit Synthesen, in denen zusätzlich zum DDA OT zugesetzt war. Dabei ist schon mit wenig OT eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenlängen zu erkennen; darüber hinaus tritt beim 2:1 Verhältnis eine bimodale Verteilung der Nanopartikel auf, zu erkennen an den zwei Maxima im Emissionsspektrum. Mit steigendem Anteil an OT wird die Verschiebung in den Spektren stärker, es werden also kleinere Partikel synthetisiert. Weiterhin zeigen die Photolumineszenzspektren starkes Rauschen und keine gleichmäßige Gausskurve, sodass davon ausgegangen werden kann, dass nicht alle Partikel in der Probe emittieren. Nur bei dem 4:1 Verhältnis wird ein gaussförmiges Photolumineszenzspektrum erhalten; die Partikel emittieren bei einer Wellenlänge von 519 nm. Die abnehmende Partikelgröße mit zunehmendem OT-Anteil zeigt sich auch im XRD, die Partikelgröße nimmt von 4.1 nm beim 2:1 Verhältnis über 3.7 nm und 2.8 nm auf 2.7 nm beim 6:1 Verhältnis ab.

Auch verschiedene Carbonsäuren wurden als Liganden in der Standardsynthese getestet. Besonders bekannt als Liganden für InP-Nanopartikel sind Myristinsäure (MA, Tetradecansäure) und Stearinsäure (SA, Octadecansäure), die schon in diversen literaturbekannten Synthesen eingesetzt wurden.^[28,30,73] Im Austausch gegen DDA konnten beide Säuren nicht erfolgreich in der Standardsynthese eingesetzt werden, hierbei konnten keine Partikel isoliert werden. Erst in einer Kombination mit DDA konnten InP-NP dargestellt werden. Die Ergebnisse solcher Synthesen sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Unter 4.8 (a) ist das Ergebnis mit SA als Ligand gezeigt, in 4.8 (b) der Einfluss der MA. SA wurde im Verhältnis 1:1 bezogen auf den In-Precursor eingesetzt, MA in den Verhältnissen 2:1 und 4:1. Beide zugesetzte Liganden führen zur Synthesen kleinerer InP-NP, wie an der Verschiebung in den Spektren zu erkennen ist. Dies zeigt sich auch in den TEM-Aufnahmen und den Diffraktogrammen; die SA/DDA stabilisierten QD werden in einem Größenbereich von 2.5 nm



(a) Einfluss von Stearinsäure als Ligand.

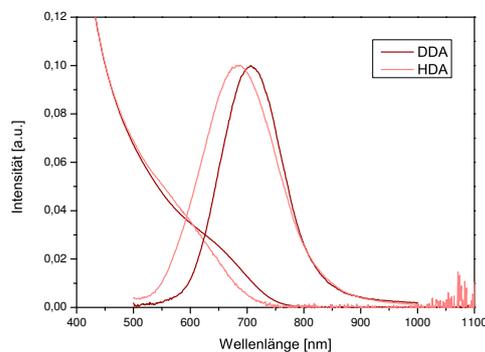


(b) Einfluss von Myristinsäure als Ligand.

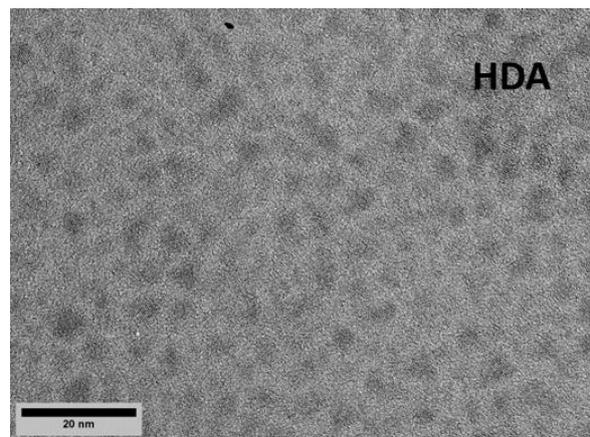
Abbildung 4.8: UV/Vis-Spektren von DDA/Carbonsäure-stabilisierten InP/ZnS-QD im Vergleich mit DDA-stabilisierten QD der Standardsynthese.

bis 5.5 nm gebildet und weisen kristalline Bereiche von 4.9 nm auf. Die MA/DDA stabilisierten QD konnten trotz zweifacher Fällung mit Ethanol nicht vollständig gereinigt werden und konnten auf den TEM-Aufnahmen nicht separiert dargestellt werden. Die Größen nach Debye-Scherrer liegen bei diesen Proben bei 3.3 nm (4:1) und 3.8 nm (2:1).

Neben DDA ist auch Hexadecylamin (HDA) ein viel verwendeter Ligand bei der Synthese von QD.^[56,151–154] HDA ermöglicht aufgrund des höheren Siedepunktes den Einsatz höherer Reaktionstemperaturen. Im Gegensatz zur Standardsynthese wurden die mit HDA stabilisierten InP-NP bei 380 °C synthetisiert. Die Ergebnisse dieser Synthese sind in Abbildung 4.9 dargestellt.



(a) UV/Vis-Spektren Amin-stabilisierter InP/ZnS-QD im Vergleich mit Partikeln der Standardsynthese.

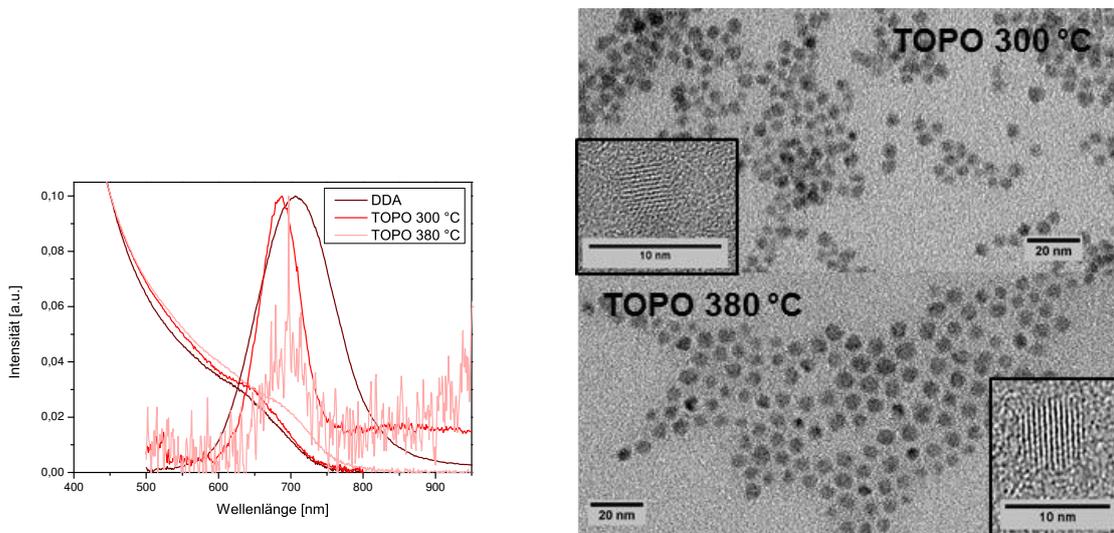


(b) TEM-Aufnahme HDA-stabilisierter InP-NP.

Abbildung 4.9: UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahme Amin-stabilisierter InP/ZnS-QD.

Unter 4.9 (a) ist die optische Charakterisierung der Partikel gezeigt, in 4.9 (b) ist ein Ausschnitt eines TEM-Bildes dargestellt. Die HDA-stabilisierten InP/ZnS-QD unterscheiden sich sowohl in der Absorption als auch in der Emission nur leicht von den NP nach der Standardsynthese. Die Maxima in den Spektren sind leicht zu kleineren Wellenlängen verschoben, 580 nm in der Absorption und 685 nm in der Emission. Die Intensität der Photolumineszenzspektren ist gleich. Die TEM-Aufnahme zeigt trigonale Partikel, die mit einer Größe von 3.5 nm bis 6.1 nm den Partikeln aus der Standardsynthese sehr ähnlich sind. Die Partikelgröße nach Debye-Scherrer beträgt 4.6 nm. Die erhöhte Reaktionstemperatur von 380 °C, die nach den Ergebnissen zur Temperaturabhängigkeit aus Abbildung 4.4 zur Synthese größerer Partikel führen sollte, liefert in Zusammenhang mit der HDA-Stabilisierung somit keine größeren InP-NP.

Als weiterer Ligand wurde Tri-*n*-octylphosphanoxid (TOPO) untersucht, da es bei der Transmetallierungsreaktion als Ligand zur Synthese großer InP-NP geführt hat. TOPO wurde bei zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen von 300 °C und 380 °C getestet. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.10 dargestellt.



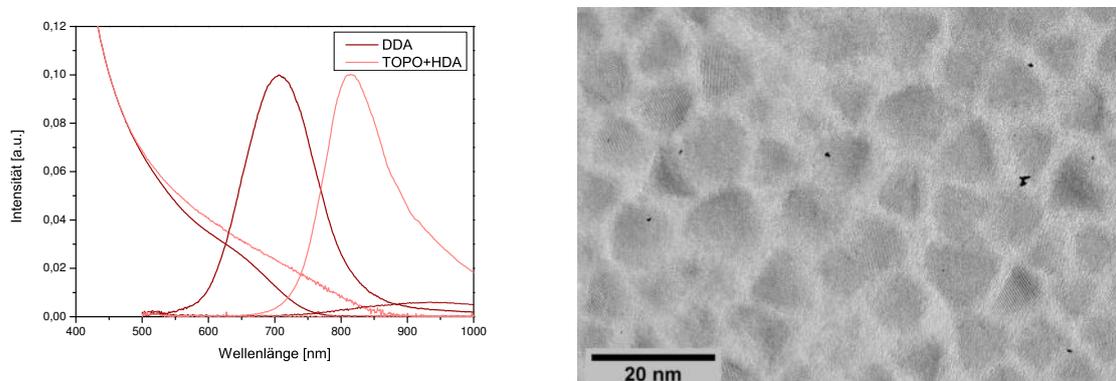
(a) UV/Vis-Spektren TOPO-stabilerter InP/ZnS-QD im Vergleich mit Partikeln der Standardsynthese. (b) TEM-Aufnahmen TOPO stabilerter InP-NP.

Abbildung 4.10: UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahmen TOPO-stabilerter InP/ZnS-QD.

In 4.10 (a) ist die optische Charakterisierung gezeigt. Die Absorptionsmaxima der DDA- und TOPO-stabilisierten QD bei 300 °C sind gleich, nur bei der Reaktionstemperatur von 380 °C kommt es zur Verschiebung des Maximums auf 700 nm, was auf die Synthese größerer QD hinweist. Die entsprechenden Emissionsspektren zeigen eine Verschiebung zu kleineren Wel-

lenlängen und schwächere Intensitäten; in der Abbildung sind die Spektren zur besseren Übersicht normiert. In Abbildung 4.10 (b) sind die entsprechenden TEM-Aufnahmen der beiden TOPO-stabilisierten NP-Proben dargestellt. TOPO als Ligand führt zu sphärischen InP-NP im Vergleich zu den trigonalen Amin-stabilisierten QD, bei 300 °C werden 3.5 nm bis 6.9 nm große Partikel erhalten, bei 380 °C sind die Partikel größer und liegen in einer Größenverteilung von 3.7 nm bis 7.4 nm vor. Nach Kim *et al.* werden in Carbonsäure-freien Synthesen die Indium-reichen [111] Facetten des Kristalls selektiv durch Halide und Amine stabilisiert, sodass tetraedische Partikel gebildet werden.^[155] Da die TEM-Aufnahmen im Vergleich zur Standardsynthese größere Partikel zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass nur die kleineren Partikel in der Probe eine Photolumineszenz zeigen und die größeren nicht. Die Partikelgrößen nach Debye-Scherrer für die Proben liegen bei 4.9 nm bei 300 °C und 7.3 nm bei 380 °C.

Da die Amin-stabilisierten Synthesen zu trigonalen fluoreszierenden Partikeln führen und die TOPO-Stabilisierung die Bildung besonders großer Partikel ermöglicht, wurde eine Kombination aus TOPO und HDA als Liganden eingesetzt. Dies ermöglicht die Synthese bei einer Reaktionstemperatur von 380 °C und sollte möglichst große InP/ZnS-QD mit Fluoreszenz über 700 nm erzeugen. Die Ergebnisse zu dieser Synthese sind in Abbildung 4.11 aufgeführt.

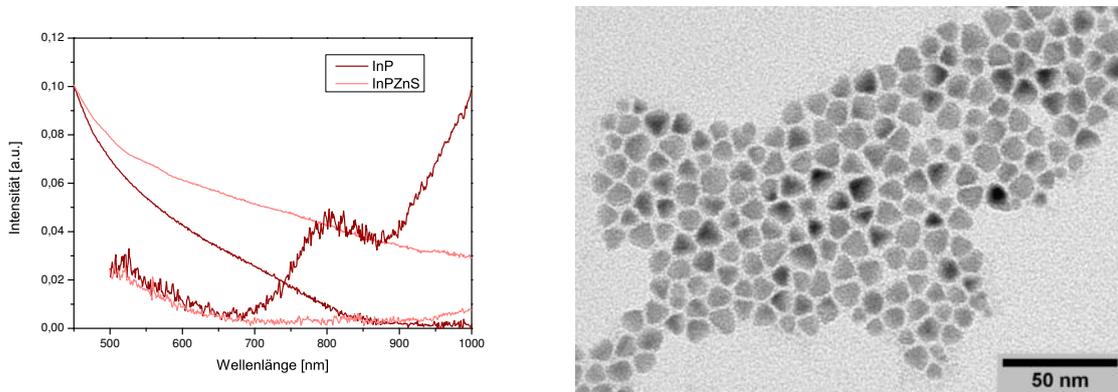


(a) UV/Vis-Spektren HDA/TOPO-stabilisierter InP/ZnS-QD im Vergleich mit Partikeln der Standardsynthese. (b) TEM-Aufnahme HDA/TOPO-stabilisierter InP-ZnS-QD.

Abbildung 4.11: UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahme HDA/TOPO-stabilisierter InP/ZnS-QD.

In 4.11 (a) sind die UV/Vis-Spektren der HDA/TOPO stabilisierten QD im Vergleich zu Partikeln der Standardsynthese gezeigt, wobei sowohl in der Absorption als auch in der Emission eine deutliche Verschiebung zu größeren Wellenlängen zu erkennen ist. Das Absorptionsmaximum ist aufgrund der breiten Größenverteilung nicht genau zu bestimmen, und das Emissi-

onsmaximum liegt bei 813 nm. Die Fluoreszenzkurve liegt nicht als Gausskurve vor, sondern ist unsymmetrisch. Dies ist eine Anzeichen dafür, dass unterschiedlich große Partikel in der Probe mit verschiedenen Intensitäten zum Fluoreszenzspektrum beitragen oder Trapzustände an der Emission beteiligt sind. Die TEM-Aufnahme unter 4.11 (b) bestätigt die Synthese größerer Partikel, in der trigonale kristalline Partikel mit Größen zwischen 5.7 nm und 11.4 nm zu sehen sind. Die Größe der Partikel nach Debye-Scherrer beträgt 6.7 nm. Die Kombination aus TOPO und HDA wurde auch bei einer verlängerten Reaktionszeit von 4 h angewendet, um zu testen, ob ein weiteres Wachstum der Partikel beobachtet werden kann. Die Synthese wurde ebenfalls bei 380 °C durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt.



(a) UV/Vis-Spektren HDA/TOPO-stabilisierter InP/ ZnS-QD nach 4 h Reaktionszeit. (b) TEM-Aufnahme HDA/TOPO-stabilisierter InP-NP nach 4 h Reaktionszeit.

Abbildung 4.12: Einfluss der Reaktionszeit bei HDA/TOPO-stabilisierten InP/ZnS-QD.

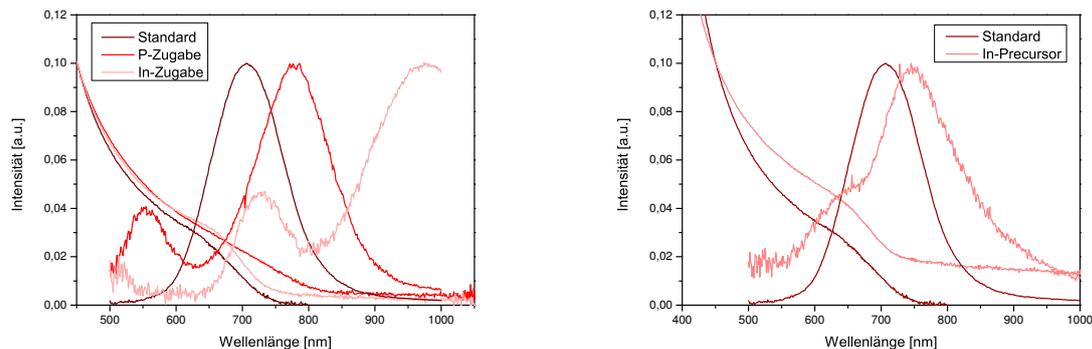
Die Abbildung 4.12 (a) zeigt die UV/Vis-Spektren der HDA/TOPO stabilisierten Partikel nach einer Reaktionszeit von 4 h. Die Partikel zeigen vor Beschichtung mit ZnS eine schwache Fluoreszenz bei 819 nm, die nach der Schalensynthese verschwindet. Die beschichteten InP/ZnS-QD zeigen keine Emission und im Absorptionsspektrum eine deutliche Trübung der Probe, was auf eine Aggregation der Partikel hinweist. Unter 4.12 (b) ist eine TEM-Aufnahme der beschichteten InP/ZnS-QD gezeigt. Die Partikel sind bis zu 13 nm groß und liegen in einer breiten Größenverteilung von 6.3-13.0 nm vor. Auch in ihrer Form sind die Partikel nicht homogen; es sind trigonale, sphärische und unregelmäßig geformte Partikel zu erkennen. Die Größe der kristallinen Bereiche liegt bei 9.7 nm.

4.1.4 Änderungen an der Syntheseführung

Neben der Untersuchung verschiedener Reaktionszeiten und -temperaturen sowie unterschiedlicher Liganden können anhand der Standardsynthese noch weitere Variationen der Parameter

getestet werden. Durch eine getrennte Injektion der *Precursor* bei hohen Temperaturen wurde eine *Hot-Injection* Synthese durchgeführt, die in der Theorie eine verbesserte Trennung von Nukleation und Wachstum der Partikel bewirkt. Bei den hier synthetisierten InP/ZnS-QD zeigte sich keine Verbesserung der Größenverteilung. Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung anderer *Precursor*, die nachträgliche Injektion eines *Precursors*, die Änderung der Konzentration oder Varianten in den Verhältnissen der *Precursor*.

In der Abbildung 4.13 wird zunächst die nachträgliche Injektion einer der *Precursor* sowie die Verwendung eines anderen In-*Precursors* untersucht. Der Gedanke dabei ist die Absättigung freier Valenzen auf der Oberfläche der Partikel und somit einer Steigerung der Photolumineszenz. Die Verwendung von InF_3 anstelle von InCl_3 führte bei der Transmetallierungsreaktion zur Synthese größerer Partikel und sollte deshalb auch mit der Standardsynthese getestet werden.



(a) UV/Vis-Spektren DDA-stablisierter InP/ZnS-QD (b) UV/Vis-Spektren DDA-stablisierter InP/ZnS-QD nach erneuter *Precursor*-Zugabe und nach der Standard- unter Verwendung von InF_3 und nach der Standardsynthese.

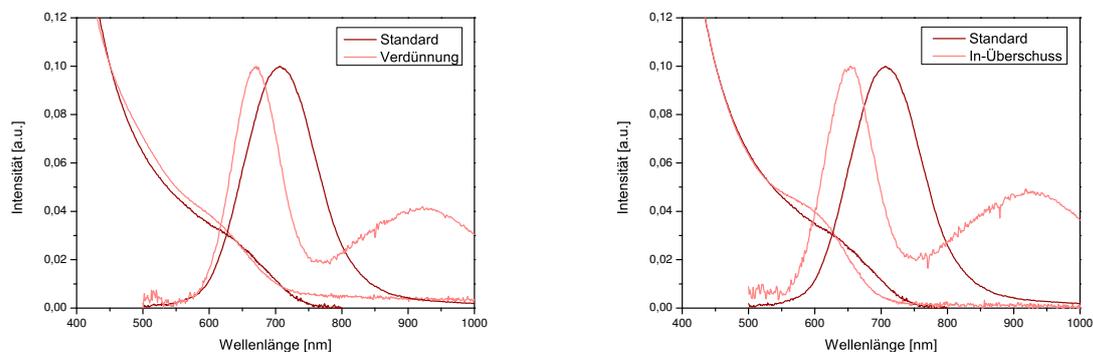
Abbildung 4.13: UV/Vis-Spektren DDA-stablisierter InP/ZnS-QD nach erneuter *Precursor*-Zugabe (a) und unter Verwendung von InF_3 (b).

In Abbildung 4.13 (a) ist die nachträgliche *Precursor*-Injektion beider Komponenten dargestellt. Bei beiden Varianten kommt es zur Nebennukleation einer zweiten Partikelfraktion, zu erkennen am zweiten Maximum im Fluoreszenzspektrum bei kleineren Wellenlängen. Da die Absorptionskurven eher flach sind und keine ausgeprägten Maxima zeigen, ist hier kein zweites Maximum zu sehen. Auffällig ist, dass es bei beiden Proben zu einer deutlichen Verschiebung des intensiveren Fluoreszenzmaximums von 706 nm auf 777 nm und 977 nm kommt. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Fluoreszenz ab. Da bei der nachträglichen In-Zugabe das Photolumineszenzmaximum sehr weit verschoben ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich in diesem

Fall um eine Fluoreszenz aus Trap-Zuständen handelt und nicht um eine Emission von größeren Partikeln. In den TEM-Aufnahmen lässt sich die Nebennukleation nur schwer nachweisen, da die InP-NP in einer breiten Größenverteilung vorliegen. Bei der nachträglichen P-Zugabe ist ein Wachstum der Partikel zu erkennen, nach der *Precursor*-Injektion sind die Partikel 4.0 nm bis 8.2 nm groß, vorher 2.8 nm bis 5.8 nm. Die Zusammensetzung der Partikel ändert sich dabei kaum. Vor der erneuten Injektion des *P-Precursors* zeigen die InP-NP eine Zusammensetzung von 42.6% P und 57.4% In, danach 40.7% P und 59.3% In.

In 4.13 (b) ist die Verwendung von InF_3 anstelle von InCl_3 dargestellt. Wie aus den Ergebnissen der Transmetallierungsreaktion bekannt, kommt es zur Synthese größerer Partikel, was an den zu größeren Wellenlängen verschobenen Maxima von 655 nm in der Absorption und 745 nm in der Emission zu erkennen ist. Gezeigt sind normierte Spektren, jedoch nimmt die Intensität der Fluoreszenz bei den größeren Partikeln stark ab. In den TEM-Aufnahmen wurden Partikel in einem Größenbereich zwischen 3.9 nm und 10.9 nm gemessen.

In Abbildung 4.14 ist zum einen der Einfluss der Konzentration und zum anderen der Einfluss des In/P-Verhältnisses gezeigt. Unter 4.14 (a) wurden anstelle der 2 mL Lösungsmittel 26 mL zugefügt, um eine mögliche Übertragung der Synthese auf einen Reaktor zu überprüfen. Unter 4.14 (b) wurden die In- und *P-Precursor* nicht im Verhältnis von 1.2:1 sondern 3.7:1 eingesetzt.



(a) UV/Vis-Spektren DDA-stabilsierter InP/ZnS-QD synthetisiert in großer Verdünnung. (b) UV/Vis-Spektren DDA-stabilsierter InP/ZnS-QD synthetisiert mit höherem In-Überschuss.

Abbildung 4.14: UV/Vis-Spektren DDA-stabilsierter InP/ZnS-QD synthetisiert (a) in großer Verdünnung und (b) unter größerem In-Überschuss.

Bei beiden Synthesen zeigt sich neben dem zu kleineren Wellenlängen von 670 nm und 655 nm verschobenen Emissionsmaximum eine breite zweite Emissionsbande, die auf Trapzustände auf der Partikeloberfläche zurückzuführen ist. Auch das Absorptionsmaximum ist in beiden

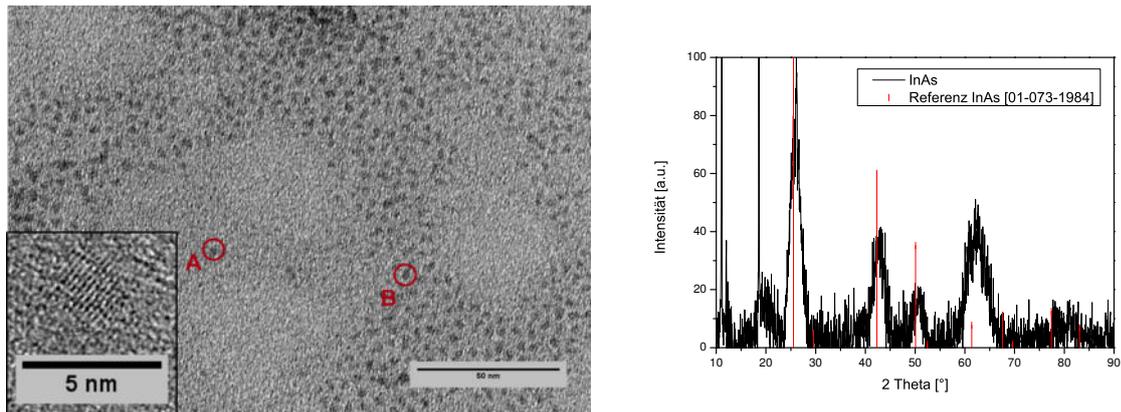
Fällen zu kleineren Wellenlängen verschoben. Beide Syntheseverarianten führen somit zu kleineren Partikeln und einer schlechteren Absättigung der Oberflächenfehlstellen. Dies stimmt mit dem in Abbildung 4.13 gezeigten Ergebnis zur nachträglichen Injektion des *In-Precursors* überein. Ein hoher Überschuss des *In-Precursors* in der Synthese führt zu mehr Trap-Zuständen auf der Partikeloberfläche und damit einer geringeren Photolumineszenzintensität. Dieser Effekt wurde auch bereits bei anderen Synthesen beschrieben.^[75] Viele andere bekannte Synthesen werden dennoch mit einem In-Überschuss durchgeführt.^[28,69,72,78,146] Bei der größeren Verdünnung des Reaktionsgemisches kann es sein, dass eine schlechtere Absättigung der Oberflächendefekte durch Liganden erfolgt. Da die Liganden reversibel an die Partikeloberfläche binden, könnte bei der größeren Verdünnung ein größerer Anteil der Liganden gelöst im Reaktionsgemisch vorliegen.

Die in dieser Arbeit entwickelte Standardsynthese für InP-NP stellt eine schnelle und zuverlässige Methode dar um kristalline InP-NP herzustellen. Nach der Beschichtung mit ZnS werden QD mit einer Fluoreszenz nahe des optischen Fensters bei 706 nm und einer QY von 11% erhalten. In der Literatur finden sich keine vergleichbaren Werte, da die QY generell für die am besten fluoreszierenden Proben, die bei kleineren Wellenlängen liegen, angegeben wird. Des Weiteren wurden mehrere Möglichkeiten gezeigt um das Wachstum größerer Partikel mit Fluoreszenz im optischen Fenster zu erreichen. Sowohl eine nachträgliche Injektion des *P-Precursors* als auch eine Ligandenkombination von TOPO und HDA führt zu größeren Partikeln von bis zu 8.2 nm und 11.4 nm, die bei 777 nm und 813 nm fluoreszieren. Auch ein weiteres Wachstum auf bis zu 13.0 nm konnte bei verlängerter Reaktionszeit der HDA/TOPO-stabilisierten InP/ZnS-QD gezeigt werden, jedoch zeigen diese Partikel keine Fluoreszenz mehr.

4.2 Synthese von Indiumarsenidphosphid

Da mit den reinen InP-QD nur ein geringer Teil des optischen Fensters abgedeckt werden kann, sollten auch andere Halbleitermaterialien untersucht werden, die aufgrund ihrer kleineren Bandlücke Nanopartikel bilden, die bei größeren Wellenlängen fluoreszieren. Analog zum InP sollten mit der Standardsynthese InAs-Nanopartikel sowie Mischkristalle aus InP und InAs hergestellt werden. Hierfür wurde anstelle des $P(\text{TMS})_3$ $\text{As}(\text{TMS})_3$ beziehungsweise eine Mischung der beiden *Precursor* verwendet. Die Abbildung 4.15 zeigt zunächst die Charakterisierung der reinen InAs-NP mittels TEM und XRD.

Die Partikel in Abbildung 4.15 (a) sind 2-4 nm groß und nicht perfekt sphärisch, sondern leicht

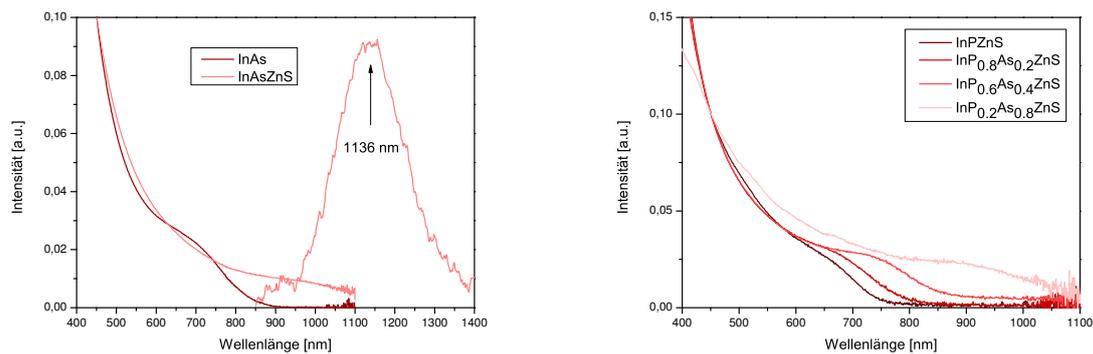


(a) TEM-Aufnahme der InAs-NP. Das Partikel A ist 2.4 nm groß, das Partikel B 3.9 nm. (b) Diffraktogramm der InAs-NP nach der Standardsynthese.

Abbildung 4.15: Charakterisierung der InAs-NP mittels (a) TEM und (b) XRD nach der Standardsynthese.

elongiert und zeigen eine Zusammensetzung von 35% In und 65% As. Darüber hinaus wird auch immer ein geringer Anteil P detektiert, der auf das TOP auf der Oberfläche der NP zurückzuführen ist. Wie in Abbildung 4.15 (b) zu sehen ist, sind die Partikel kristallin und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Referenzsignalen des kubischen InAs. Der Reflex bei 42.4° 2 Theta weist eine Halbwertsbreite von 2.2° 2 Theta auf, was nach Gleichung 2.11 eine Kristallgröße von 4.3 nm ergibt. Die optische Charakterisierung der InAs-NP in Abbildung 4.16 (a) zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der InAs-NP sowie der beschichteten InAs/ZnS-QD. Wie die InP-NP zeigen auch die InAs-NP ohne die Beschichtung mit einer ZnS-Schale keine messbare Fluoreszenz. Erst nach der Synthese der *Core-Shell*-Partikel ist eine Photolumineszenz bei 1136 nm zu erkennen.

Um den gesamten Spektralbereich des optischen Fensters abzudecken, wurden legierte NP aus InP und InAs synthetisiert. Dabei wurden verschiedene Verhältnisse der *Precursor* $P(TMS)_3$ und $As(TMS)_3$ in der Standardsynthese eingesetzt. Einige Absorptionsspektren solcher bereits mit ZnS beschichteten Partikel sind in der Abbildung 4.16 (b) dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum mit steigendem Arsen-Gehalt zu höheren Wellenlängen verschoben wird. Die Angabe der Partikelzusammensetzung bezieht sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Verhältnis des P- und As-*Precursors*, das in der Synthese eingesetzt wurde. $InAs_xP_{1-x}$ -QD sind bereits in der Literatur bekannt. Kim *et al.* publizierten 2005 die Synthese kolloidaler $InAs_xP_{1-x}$ -QD in drei verschiedenen Zusammensetzungen von $InAs_{0.33}P_{0.66}$, $InAs_{0.66}P_{0.33}$ und $InAs_{0.82}P_{0.18}$.^[120] Die Partikel zeigten Fluoreszenz bei 652 nm, 699 nm und 738 nm. Nach der Beschichtung mit einer InP/ZnSe-Doppelschale konnte eine



(a) UV/Vis- und NIR-Spektren der InAs/ZnS-QD nach (b) Absorption ausgewählter InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD nach der Standardsynthese.

Abbildung 4.16: Optische Charakterisierung der InAs-NP und Absorptionsspektren der InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD nach der Standardsynthese.

Verschiebung zu höheren Wellenlängen beobachtet werden und für die Partikel der Zusammensetzung InAs_{0,82}P_{0,18} wurde eine Photolumineszenz bei 815 nm mit einer QY von 3.5% erreicht.^[120] Weiterhin konnte ein zunehmender As-Gehalt vom Partikelinneren zur Oberfläche nachgewiesen werden, was auf eine schnellere Reaktionskinetik des Phosphor-*Precursors* sowie auf einen Anionenaustausch von Phosphor zu Arsen hinweist. Die Partikel konnten erfolgreich zur Anfärbung von Lymphknoten an Mäusen getestet werden.^[120]

In dieser Arbeit wurden die legierten InAs_xP_{1-x}-NP in diversen Verhältnissen synthetisiert. Im Gegensatz zur Synthese von Kim *et al.* wurden mit der Standardsynthese große Partikel erhalten, sodass die Photolumineszenz der Proben über einen größeren Bereich des Spektrums reicht. In der Abbildung 4.17 sind die Emissionsspektren von neun InPAs Mischkristallen im Vergleich zum reinen InP und InAs dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass mit den InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD der gesamte spektrale Bereich zwischen 709 nm bis 1063 nm abgedeckt werden kann und die Fluoreszenz der QD sich in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung zu größeren Wellenlängen verschiebt. Das reine InP/ZnS sowie die InAs_{0,1}P_{0,9}/ZnS mit dem Maximum bei 740 nm besitzen eine QY von 11%; mit zunehmendem As-Anteil sinkt die QY der legierten NP. Die InAs_{0,2}P_{0,8}/ZnS mit einem Fluoreszenzmaximum bei 788 nm zeigen 9% QY, die InAs_{0,3}P_{0,7}/ZnS, die bei 884 nm emittieren, zeigen 4% QY und die InAs_{0,4}P_{0,6}/ZnS mit dem Maximum bei 840 nm weisen eine QY von 8% auf. Die theoretische Zusammensetzung der in Abbildung 4.17 dargestellten Proben wurde in 10% Schritten vom reinen InP zum reinen InAs verändert. Die Verschiebung des Emissionsmaximums in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Probe ist in Abbildung 4.18 (a) gezeigt. Dabei ist anhand des eingezeichneten Fits eine na-

hezu lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzverschiebung von der Partikelzusammensetzung zu erkennen.

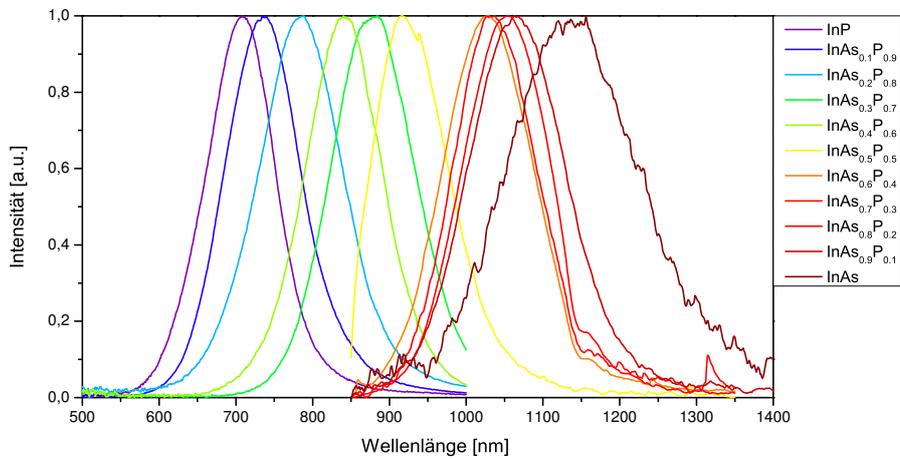
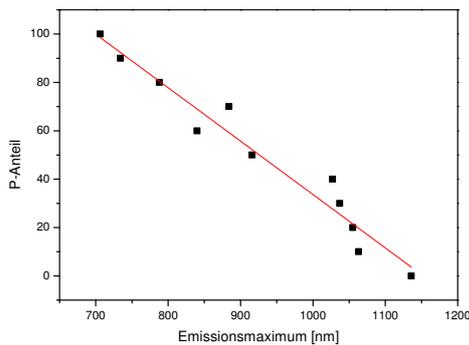
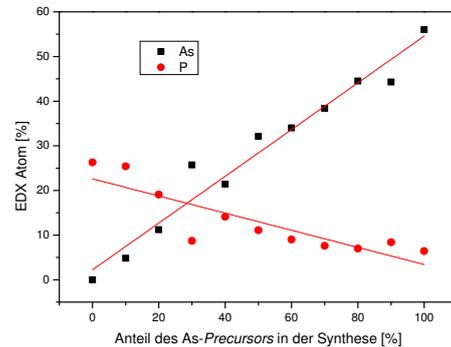


Abbildung 4.17: Fluoreszenzspektren der legierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS-QD}$ verschiedener Zusammensetzungen.



(a) Emissionsmaxima der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS-QD}$ verschiedener Zusammensetzungen.



(b) P- und As-Gehalt nach EDX.

Abbildung 4.18: Charakterisierung der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS-QD}$ verschiedener Zusammensetzung.

In 4.18 (b) sind die in der EDX bestimmten P- und As-Anteile der Partikel gegen die jeweils in der Synthese eingesetzten *Precursor*-Anteile aufgetragen. Gemäß der veränderten *Precursor*-Verhältnisse von $\text{P}(\text{TMS})_3$ und $\text{As}(\text{TMS})_3$ in 10% Schritten ist auch eine annähernd lineare Änderung der in der EDX bestimmten Atom-% zu erkennen. Durch das in der Synthese als Lösungsmittel und Ligand eingesetzte TOP wird auch bei den reinen InAs-NP ein kleiner Anteil P detektiert. In Abbildung 4.19 sind TEM-Aufnahmen ausgewählter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Proben dargestellt, wobei der As-Gehalt von links nach rechts zunimmt. Ganz links sind Partikel mit einer

Precursor-Zusammensetzung von $\text{InAs}_{0.1}\text{P}_{0.9}$ dargestellt, die wie die reinen InP -NP eine trigonale Form mit einer Größe von 2.8 nm bis 5.3 nm zeigen. Mit zunehmendem As-Anteil verändern sich die NP von den vermehrt trigonalen Partikeln zu kleineren elongierten Strukturen von 2-4 nm bei einer Zusammensetzung von $\text{InAs}_{0.9}\text{P}_{0.1}$.

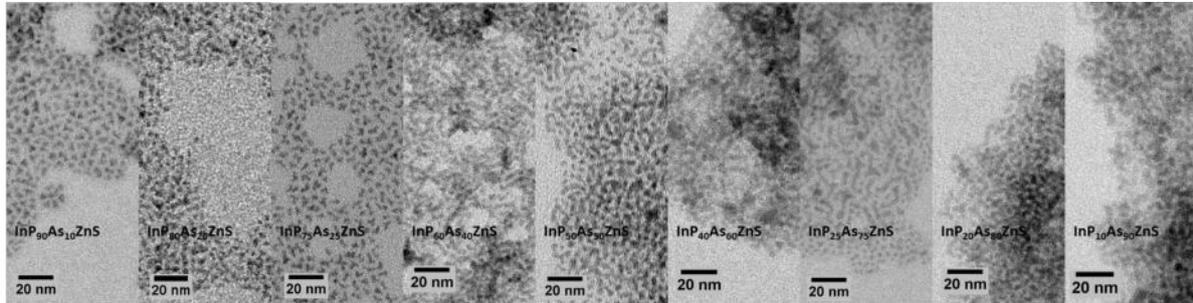
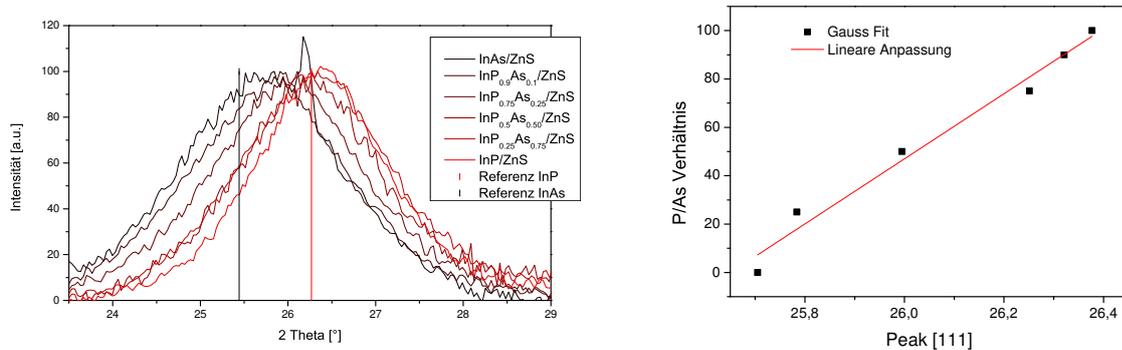


Abbildung 4.19: TEM-Aufnahmen ausgewählter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD.

Eine Veränderung der Partikel in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung ist auch in der XRD zu erkennen. In Abbildung 4.20 ist die strukturelle Charakterisierung der Partikel gezeigt. Unter 4.20 (a) ist der Reflex [111] bei 26.27° Theta für InP und 25.44° Theta für InAs im Vergleich zu den Diffraktogrammen der reinen InPZnS -QD und InAsZnS -QD sowie der legierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}\text{ZnS}$ -QD mit Zusammensetzungen von $\text{InAs}_{0.1}\text{P}_{0.9}$, $\text{InAs}_{0.25}\text{P}_{0.75}$, $\text{InAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ und $\text{InAs}_{0.75}\text{P}_{0.25}$ dargestellt.



(a) Verschiebung des [111] Reflexes in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

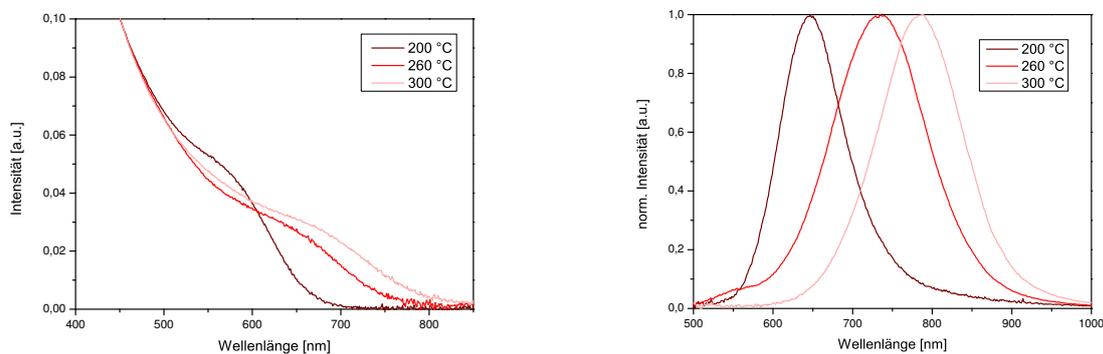
(b) Linearer Fit zur Verschiebung des [111] Reflexes in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Abbildung 4.20: Charakterisierung der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP verschiedener Zusammensetzung mittels XRD.

Dabei ist deutlich die Verschiebung des Reflexes in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Nanopartikel zu erkennen. In 4.20 (b) ist das Maximum des Reflexes [111] gegen das in der Synthese eingesetzte Verhältnis von P- und As-*Precursor* aufgetragen, wobei anhand der ein-

gezeichneten linearen Anpassung die Abhängigkeit der Reflexverschiebung von der Partikelzusammensetzung beobachtet werden kann.

Auch die Synthese der legierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP wurde hinsichtlich der Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen untersucht. In 4.21 ist die Temperaturabhängigkeit der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Synthese in Form der Absorptions- und Emissionsspektren dargestellt. Hierfür wurden Synthesen mit der gleichen Zusammensetzung an P- und As-Precursor, 80% P zu 20% As, bei Temperaturen von 200 °C, 260 °C und 300 °C synthetisiert. Wie in 4.21 (b) zu erkennen ist, führt die Standardsynthese bei 300 °C zu Partikeln mit einer Photolumineszenz bei 785 nm, während bei den anderen beiden Proben eine deutliche Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen von 734 nm bei 260 °C und 647 nm bei 200 °C zu beobachten ist. Dieser Effekt ist auch in 4.21 (a) in den Absorptionsspektren zu erkennen, bei denen ebenfalls mit höheren Temperaturen ein Absorptionsmaximum bei höheren Wellenlängen erreicht wird. Interessant bei diesen Proben sind aber besonders die EDX-Ergebnisse, die zeigen, dass die Verschiebung der Maxima in der optischen Charakterisierung nicht auf eine Veränderung der Größe der Partikel zurückzuführen ist, sondern auf die Zusammensetzung der Partikel. Obwohl in den drei Synthesen das gleiche Ver-



(a) Absorptionsspektren der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD nach der Standardsynthese bei verschiedenen Temperaturen. (b) Emissionsspektren der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD nach der Standardsynthese bei verschiedenen Temperaturen.

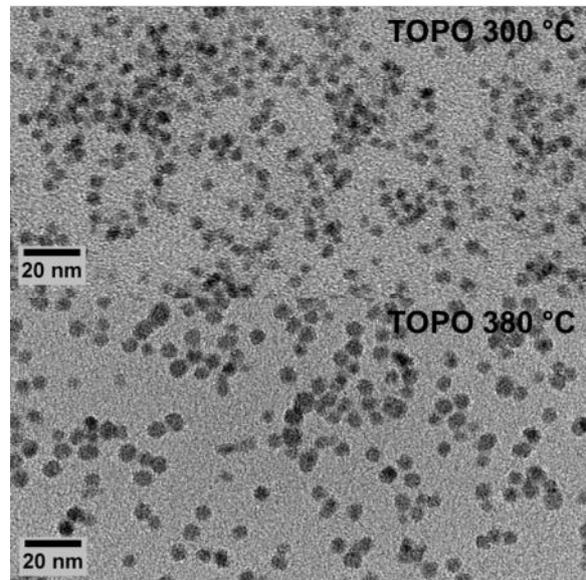
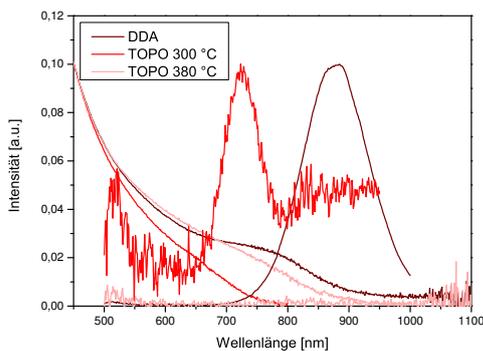
Abbildung 4.21: Absorptions- und Emissionsspektren der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

hältnis an P- und As-Precursor eingesetzt wurde, kann durch EDX ein Verhältnis von 1.7/1 für die Standardsynthese bei 300 °C nachgewiesen werden, während bei 260 °C 2.3/1 und bei 200 °C 5.2/1 erhalten wird. Es werden also für den vermehrten Einbau an As in die Partikel höhere Reaktionstemperaturen benötigt. Dies deckt sich mit dem Befund von Kim *et al.*, dass das $\text{As}(\text{TMS})_3$ eine langsamere Reaktionskinetik als das $\text{P}(\text{TMS})_3$ aufweist.

Bei einer Reaktionsverfolgung einer $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Synthese bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ wurde dagegen festgestellt, dass eine längere Reaktionszeit nicht zu höheren As-Anteilen führt. Es wurden Proben nach 15 min, 30 min, 45 min und 60 min genommen. Das Verhältnis von P und As blieb dabei nahezu konstant; bei 15 min 1.8/1, nach 30 min 1.5/1, nach 45 min 1.7/1 und nach 60 min 1.8/1. Weitere Untersuchungen an der Synthese der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP werden im folgenden Kapitel erläutert.

4.2.1 Variationen an der Indiumarsenidphosphid-Synthese

Die Erkenntnisse, die durch die Variationen an der Standardsynthese von InP-Nanopartikeln gewonnen wurden, sollten auch auf die $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD übertragen werden. Zunächst wurde der Einfluss von TOPO als Ligand bei der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Synthese untersucht. Dabei werden vergleichbare Ergebnisse erzielt wie bei der Synthese der InP-NP. Untersucht wurden wiederum zwei unterschiedliche Reaktionstemperaturen. Es wurden sphärische kristalline Partikel erhalten, die schlechter leuchten als vergleichbar synthetisierte DDA-stabilisierte Nanopartikel. In der Abbildung 4.22 sind die entsprechenden UV/Vis-Spektren sowie die TEM-Aufnahmen dargestellt.

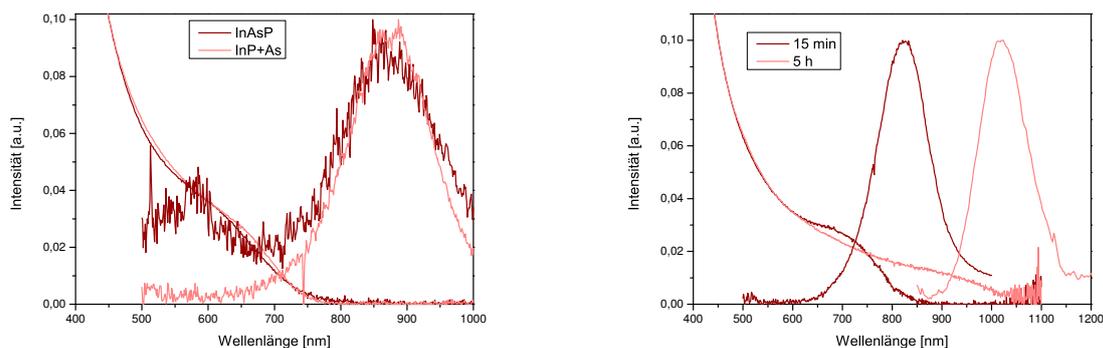


(a) UV/Vis-Spektren TOPO-stabilisierter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD im Vergleich mit Partikeln der NP-Standardsynthese. (b) TEM-Aufnahmen TOPO-stabilisierter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD.

Abbildung 4.22: UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahmen TOPO-stabilisierter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD.

Unter 4.22 (a) ist zu erkennen, dass die Stabilisierung mit TOPO sowohl in der Absorption als auch in der Emission zu einer deutlichen Verschiebung des Maximums zu kleineren Wellenlängen führt. Dies liegt in diesem Fall sowohl an der Größe der gebildeten Partikel als auch an ihrer Zusammensetzung. Die bei 300 °C synthetisierten TOPO-stabilisierten QD sind mit 2.9 nm bis 5.4 nm größer als die DDA-stabilisierten QD mit 2.1 nm bis 4.1 nm; die bei 380 °C erhaltenen Partikel erreichen Größen zwischen 4.5 nm und 7.9 nm. Die Proben unterscheiden sich darüber hinaus stark in ihrer Zusammensetzung, obwohl gleiche Verhältnisse von P- und As-Precursor eingesetzt wurden. Die nach der Standardsynthese dargestellten QD zeigen eine Zusammensetzung von 54.5% In, 24.5%P und 20.9% As, während die TOPO stabilisierten Partikel aus 54.2% In, 35.3% P und 10.5% As bestehen. Auch die Synthese mit TOPO bei 380 °C führt mit 57.4% In, 30.0% P und 12.6% As zum Einbau von deutlich weniger As. Die Stabilisierung mit TOPO scheint somit den Einbau von As oder die Reaktivität des $\text{As}(\text{TMS})_3$ zu hemmen und erklärt die Verschiebung der Spektren. Auch die Intensität der Photolumineszenz ist deutlich vermindert. Die bei 380 °C synthetisierten QD zeigen keine Emission mehr. Dieser Effekt konnte auch bei den TOPO-stabilisierten InP/ZnS-QD beobachtet werden.

Der Einbau der Arsenkomponente sollte aufgrund dieser Beobachtungen weiter untersucht werden. Zum einen sollte die nachträgliche Zugabe des As-Precursors getestet werden, zum anderen eine verlängerte Reaktionszeit. Beide Varianten sind in Abbildung 4.23 im Vergleich mit einer Standardsynthese für $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP der gleichen Zusammensetzung gezeigt.



(a) Nachträgliche Injektion des As-Precursors im Vergleich mit einer Standardsynthese für $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP mit gleichem Stoffmengenverhältnis. (b) UV/Vis-Spektren DDA-stabilisierter $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Abbildung 4.23: Synthesevariationen bei der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP-Synthese.

In 4.23 (a) ist der Vergleich einer $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Synthese mit einer InP-Synthese, bei der nachträglich As zugegeben wurde, dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sowohl in der

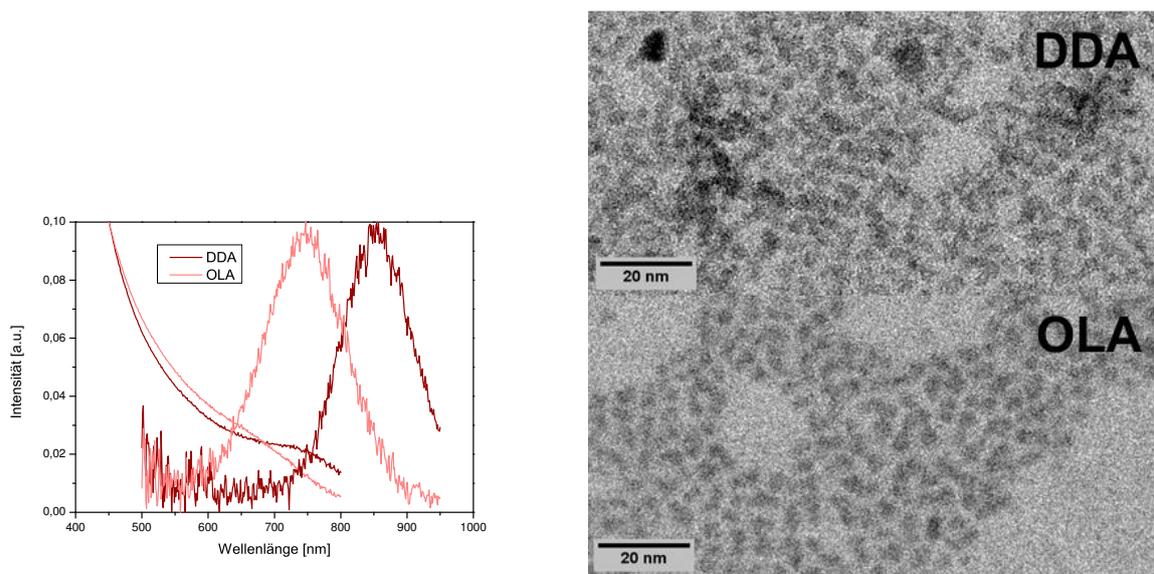
Absorption als auch in der Emission keine Verschiebung des Maximums erfolgt. Beide Synthesen wurden mit den gleichen Verhältnissen von P zu As durchgeführt, wobei die Synthese mit der nachträglichen As-Injektion für 15 min länger bei 300 °C gerührt wurde. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, hat eine verlängerte Reaktionszeit von 15 min keinen Einfluss auf die Partikel. Eine Nebennukleation durch die nachträgliche As-Injektion kann ausgeschlossen werden, da reine InAs-NP, wie in Abbildung 4.16 zu erkennen ist, sowohl in der Absorption als auch in der Emission ein Maximum bei größeren Wellenlängen von 1000 nm und 1136 nm zeigen würden. Somit muss das nachträglich injizierte As in die Partikel eingebaut worden sein, da die Proben sonst keine Photolumineszenz bei der gleichen Wellenlänge zeigen würden. Reine InP/ZnS-QD würden in diesem Bereich des Spektrums keine Fluoreszenz mehr zeigen.

Tatsächlich zeigen die Proben in der EDX unterschiedliche Verhältnisse von In zu As von 3.3:1 und 9.6:1. Es wird somit bei der nachträglichen *Precursor*-Injektion deutlich weniger As eingebaut. Dies zeigt sich auch im Vergleich der Diffraktogramme der beiden Proben, in dem eine Verschiebung der Reflexe in Richtung der InP-Referenzreflexe für die Synthese mit dem nachträglich zugefügten *As-Precursor* zu erkennen ist. In den TEM-Aufnahmen zeigt sich ein Größenunterschied für die Partikel von etwa 1 nm. Auch dies bestätigt sich in der XRD. Für die direkt synthetisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP wird eine Größe von 4.6 nm berechnet, während die durch nachträglichen As-Einbau gebildeten Partikel 6.0 nm groß sind. Die in Abbildung 4.23 (a) gezeigten Spektren sind normiert, bei den nicht normierten Spektren fällt auf, dass die nachträglich mit As versetzten Partikel eine um den Faktor 2 höhere Photolumineszenz aufweisen. Die Photolumineszenz der beiden Proben bei der gleichen Wellenlänge ergibt sich somit aus dem Zusammenhang der Größe und der Zusammensetzung der Partikel. Bei der nachträglichen As-Injektion ist es nicht nur zu einem Einbau des As in die Partikel gekommen, sondern zusätzlich zu einem Wachstum der Partikel. Möglich ist auch, dass ein *Core-Shell*-System gebildet wird. Ein solches sogenanntes *reverse* Typ I System kann zu einer Verschiebung der Emission zu größeren Wellenlängen führen.^[5]

In 4.23 (b) ist der Einfluss der Reaktionszeit auf die Synthese der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP gezeigt. Verglichen wurden eine Standardsynthese für die $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP mit einer theoretischen Zusammensetzung von $\text{InAs}_{0.3}\text{P}_{0.7}$ und einer Synthese der gleichen Zusammensetzung bei einer Reaktionszeit von 5 h. Dabei ist in der Absorption eine Verschiebung des Maximums von 730 nm auf 929 nm zu beobachten, in der Emission verschiebt es sich von 824 nm auf 1019 nm. In diesem Fall liegt die Verschiebung der Maxima nicht in einer veränderten Zusammensetzung begründet, sondern in dem weiteren Wachstum der Partikel. Nach den 15 min Standardreaktionszeit wird eine Partikelzusammensetzung von 20.98% As, 24.51% P und 54.52% In erreicht. Nach der

verlängerten Reaktionszeit von 5 h wurden mittels EDX Werte von 23.03% As, 23.38% P und 53.58% In gefunden. Es kommt also mit verlängerter Reaktionszeit nur zu einem sehr geringen weiteren Einbau von As in die Partikel. Dies bestätigt die in Kapitel 4.2 beschriebenen Ergebnisse der Reaktionsverfolgung über 60 min, in der keine Änderung des As/P-Verhältnisses gemessen wurde. Die Verschiebung der Maxima in den UV/Vis-Spektren ist somit auf die Größe der Partikel zurückzuführen. Das Wachstum der Partikel wird im Gegensatz zur Standardreaktionszeit sowohl in den TEM-Aufnahmen als auch in den Diffraktogrammen deutlich; die Partikel weisen Größen von 3.3 nm bis 6.5 nm (TEM) und 4.6 nm (XRD) auf. Die Partikel der Standardsynthese der gleichen theoretischen Zusammensetzung sind dagegen nur 2.1 nm bis 3.3 nm (TEM) und 2.7 nm (XRD) groß.

Des Weiteren sollte wie schon für die InP-Nanopartikel eine Synthese mit OLA als Ligand im Hinblick auf eine Reaktorsynthese durchgeführt werden. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.24 in Form der UV/Vis-Spektren und TEM-Aufnahmen dargestellt.



(a) UV/Vis-Spektren von DDA- und OLA-stabilisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD gleicher Zusammensetzungen. (b) TEM-Aufnahmen von DDA- und OLA-stabilisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD gleicher Zusammensetzungen.

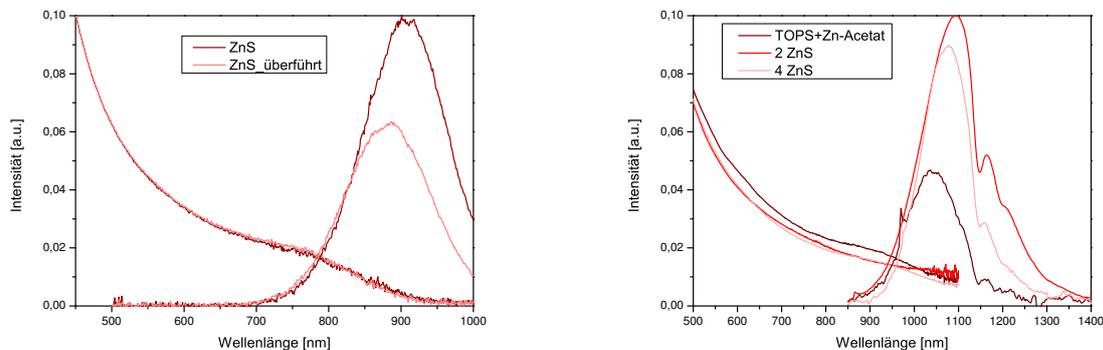
Abbildung 4.24: Vergleich einer Standardsynthese für $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP mit OLA-stabilisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP gleicher Zusammensetzung anhand ihrer UV/Vis-Spektren (a) und der TEM-Aufnahmen (b).

In 4.24 (a) sind die Spektren der OLA-stabilisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD im Vergleich mit den DDA-stabilisierten Partikeln gleicher Zusammensetzung aufgetragen. Wie schon bei den InP-Partikeln in Abbildung 4.7 zu sehen, führt die Synthese mit OLA als Ligand zur Bildung kleinerer Nanopartikel, wie sich in den zu kleineren Wellenlängen verschobenen Maxima von Ab-

sorption und Emission widerspiegelt. Dies zeigt sich auch in den TEM-Aufnahmen in 4.24 (b). Die DDA-stabilisierten Partikel im oberen Bereich der TEM-Aufnahmen sind mit 3.15 nm bis 7.17 nm größer als die OLA-stabilisierten Partikel mit 1.91 nm bis 6.61 nm. Auffällig ist, dass die OLA-stabilisierten Partikel leicht elongiert vorliegen. Hinzu kommt, dass bei den OLA-stabilisierten Partikeln trotz gleicher Reaktionsbedingungen deutlich weniger As in die Partikel eingebaut wird, was zusätzlich zu einer Verschiebung der Maxima zu kleineren Wellenlängen führt.

4.2.2 Versuch der Fluoreszenzsteigerung

Da insbesondere die legierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD mit höherem As-Anteil geringere Fluoreszenzintensitäten zeigen, sollten verschiedene Variationen bei der Schalensynthese untersucht werden. Zunächst wurde getestet, ob nach der Kernpartikelsynthese ein Teil der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Partikel in eine zweite Apparatur überführt werden kann, um zwei Schalensynthesen an den gleichen Kernpartikeln untersuchen zu können. Hierfür wurden $\text{InAs}_{0.3}\text{P}_{0.7}$ -NP hergestellt und die Hälfte des Reaktionsansatzes in eine evakuierte Apparatur überführt. Anschließend wurde bei beiden Ansätzen die Standard-ZnS-Beschichtung durchgeführt. Das Ergebnis ist anhand der UV/Vis-Spektren in 4.25 (a) gezeigt.

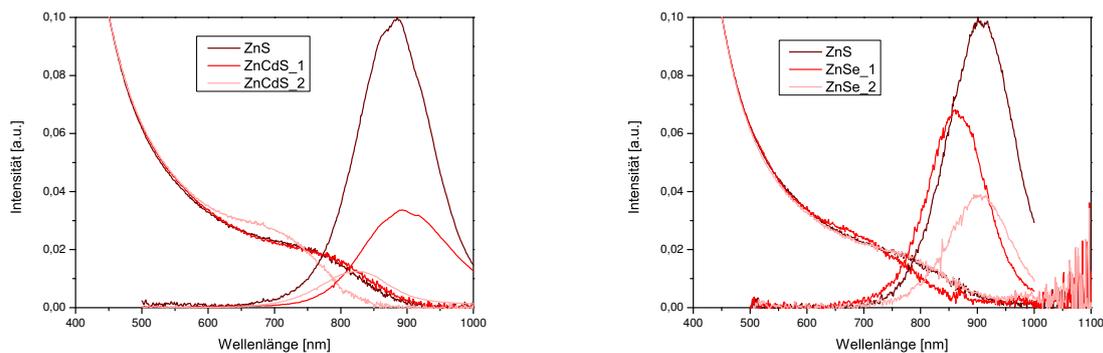


(a) Beschichtung von $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP mit ZnS nach Überführung der Kerne in eine neue Apparatur. (b) Synthese der ZnS-Schale mit einfacher, zweifacher und vierfacher Precursor-Menge.

Abbildung 4.25: Untersuchung der Synthese der ZnS-Schale bei $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Nanopartikeln.

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Absorption der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD gleich bleibt, während die überführten Partikel eine deutlich schwächere Fluoreszenzintensität zeigen. Darüber hinaus ist das Emissionsmaximum von 908 nm zu kleineren Wellenlängen von 886 nm verschoben. Dies könnte auf eine Oxidation der Oberfläche zurückzuführen sein, die das Auf-

wachsen der Schale erschwert und zu geringeren Fluoreszenzintensitäten führt. Für die Untersuchung einer anderen Schalensynthese wurde in dieser Arbeit somit auch immer eine neue Kernsynthese durchgeführt. In Abbildung 4.25 (b) ist der Versuch einer Synthese für eine dickere ZnS-Schale mit zweifachen und vierfachen *Precursor*-Mengen dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass eine deutliche Steigerung der Photolumineszenz erreicht wird. Mit der zweifachen *Precursor*-Menge ist die Photolumineszenz mehr als doppelt so hoch wie bei der einfachen *Precursor*-Menge. Eine weitere Erhöhung der Zn- und S-*Precursor* führt jedoch nicht zu einer weiteren Steigerung der QY. Als weitere Möglichkeit wurde die Synthese anderer Schalenmaterialien getestet. Da besonders die Mischkristalle mit hohem As-Anteil schwache QY aufweisen, sollten ZnCdS und ZnSe getestet werden, welche bereits erfolgreich als Schalenmaterial für InAs-Partikel eingesetzt wurden.^[37,84,156] Die Ergebnisse dieser Synthesen sind in Abbildung 4.26 dargestellt.



(a) Synthese einer ZnCdS-Schale mit unterschiedlichen *Precursoren* im Vergleich mit einer ZnS-Beschichtung. (b) Synthese einer ZnSe-Schale mit unterschiedlichen *Precursoren* im Vergleich mit einer ZnS-Beschichtung.

Abbildung 4.26: UV/Vis-Spektren zum Vergleich der Standardbeschichtung mit ZnS mit den alternativen Materialien ZnCdS und ZnSe.

Beide Materialien wurden mit je zwei verschiedenen *Precursor*-Varianten synthetisiert. Die unter Abbildung 4.26 (a) gezeigten ZnCdS-Schalen wurden zum einen analog zur ZnS-Synthese mit Zinkacetat und Schwefel, jeweils gelöst in TOP, und Cadmiumacetat, gelöst in TOP, (ZnCdS_1) synthetisiert. Die andere Synthese (ZnCdS_2) beruht auf der Verwendung der reaktiven *Precursor* Bis(trimethylsilyl)-sulfid (TMSS) und Diethylzink (Et₂Zn) sowie Cadmiumacetat, gelöst in TOP. Beide Synthesevarianten erzeugen nur schwache Photolumineszenzen und sind damit keine Alternative zur ZnS-Schale. Ein ähnliches Ergebnis ist in Abbildung 4.26 (b) für die Synthese der ZnSe-Schale dargestellt. Auch hier wurden unterschiedliche *Precursor*-Kombinationen getestet und analog zur ZnS-Schale eine Kombination aus Zinkacetat und Se-

len, gelöst in TOP, verwendet (ZnSe_1). Die andere Synthese wurde mit Et_2Zn und Selenlösung mittels einer Spritzenpumpe durchgeführt (ZnSe_2). Auch ZnSe kann mit keiner der beiden Synthesen eine höhere QY bei den $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -QD erzeugen, wobei ebenso wie bei der ZnCdS-Schale die Synthese mit den reaktiveren *Precursoren* die schwächste Photolumineszenz zeigt. Abschließend sollte die Synthese der ZnS-Schale mit anderen *Precursoren* untersucht werden. Die Abbildung 4.27 zeigt den Vergleich der Standardsynthese für ZnS im Vergleich zu zwei Synthesen, bei denen Et_2Zn mit TMSS oder Schwefellösung als *Precursor* verwendet wurden. Die Synthese mit den beiden reaktiven *Precursoren* führt dabei zu den Partikeln mit der höchsten Photolumineszenz, die etwa doppelt so hoch wie die der Standardsynthese ist.

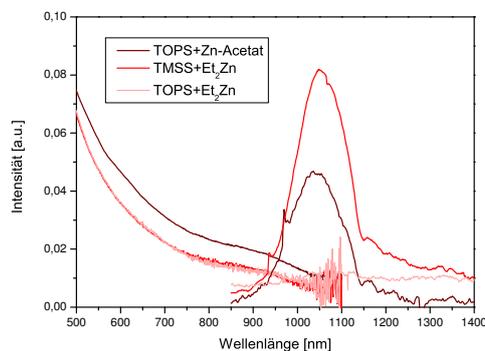


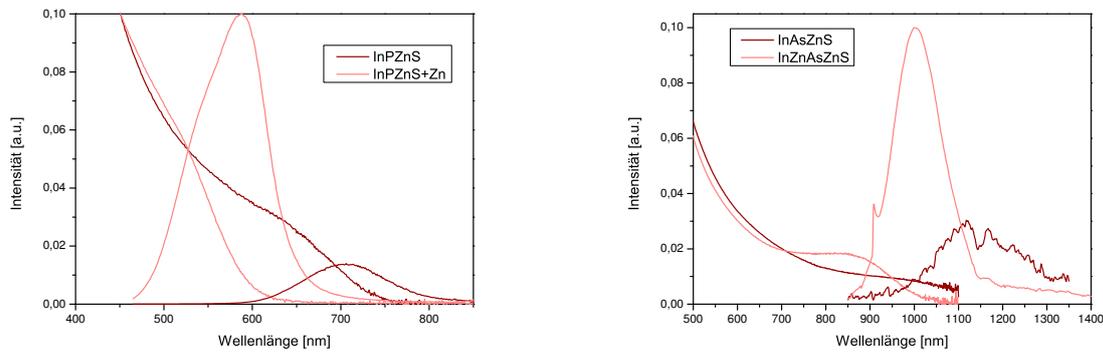
Abbildung 4.27: Synthese der ZnS-Schale mit verschiedenen *Precursoren*.

Die Standardsynthese für InP-NP kann durch Verwendung des entsprechenden *As-Precursor* auch für die Herstellung von InAs-NP sowie Mischkristallen aus InP und InAs herangezogen werden. Abhängig vom Verhältnis des P- und *As-Precursors* in den Mischkristallen werden nach der Beschichtung mit ZnS Partikel erhalten, die zwischen 709 nm und 1063 nm fluoreszieren. Diese Partikel decken damit einen weitaus größeren Bereich des optischen Fensters ab als die von Kim *et al.* synthetisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP.^[120] Die Fluoreszenzwellenlänge der hier vorgestellten QD kann dabei sowohl über die Zusammensetzung als auch die Größe der Partikel beeinflusst werden.

4.3 Einfluss von Zink

Zur Verbesserung der optischen Eigenschaften von QD, insbesondere der QY, sind in der Literatur verschiedene Ansätze bekannt. Bei der Synthese von InP-Nanopartikeln hat sich der Zusatz eines Zn-*Precursors* etabliert.^[30] Xu *et al.* verwenden Zinkcarboxylat, das an die Oberfläche der Partikel bindet, Tranzustände absättigt und die Partikel stabilisiert. Es wird dabei

ein erheblicher Anstieg der QY beobachtet. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit anhand verschiedener Synthesen untersucht. Zunächst ist in Abbildung 4.28 die Zugabe eines Zn-Precursors zur reinen InP- und InAs-Synthese gezeigt. Wie in der Arbeit von Xu *et al.* wurde Zn-Undecylenat verwendet und in einem 1:1 Verhältnis in Bezug auf den In-Precursor eingesetzt.

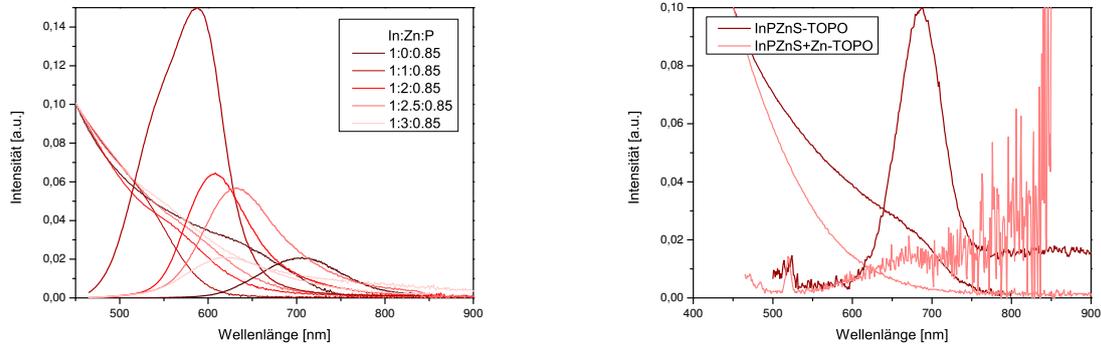


(a) Vergleich der Standardsynthese für InP/ZnS-QD mit einer Synthese mit Addition von Zn-Undecylenat. (b) Vergleich der Standardsynthese für InAs/ZnS-QD mit einer Synthese mit Addition von Zn-Undecylenat.

Abbildung 4.28: UV/Vis-Spektren der Standardsynthese für InP- und InAs-NP im Vergleich mit der jeweiligen Synthese mit Zusatz von Zn-Undecylenat.

Bei beiden Synthesen ist deutlich zu erkennen, dass es sowohl in der Absorption als auch in der Emission zu einer Verschiebung der Maxima zu kleineren Wellenlängen kommt. Bei den InP/ZnS-QD in 4.28 (a) verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 645 nm auf 515 nm und das Emissionsmaximum von 706 nm auf 588 nm. Gleichzeitig wird ein enormer Anstieg der QY beobachtet. Bei den InP/ZnS-QD ist die QY der Zn-stabilisierten Partikel 6x höher als bei den Standardpartikeln. Auch bei den InAs/ZnS-QD in 4.28 (b) kommt es zur Verschiebung der Maxima auf 885 nm in der Absorption und von 1136 nm auf 971 nm in der Emission sowie zu einem 2.5-fachen Anstieg der QY. In der Arbeit von Xu *et al.* wird beschrieben, dass das Zinkcarboxylat die kritische Keimgröße senkt und somit kleinere Partikel gebildet werden. Die Absättigung der Tranzustände auf der Oberfläche führt zu höheren QY.^[30] Dies bestätigt sich auch in der Untersuchung der Partikel mittels XRD. Die Zn-stabilisierten InP sind mit 2.5 nm deutlich kleiner als die InP-NP nach der Standardsynthese mit 5.4 nm. Bei den InAs-NP fällt der Unterschied geringer aus, die Zn-stabilisierten Partikel sind mit 3.3 nm nur geringfügig kleiner als die Standardpartikel mit 3.6 nm. Nach Xu *et al.* kann die Größe der Partikel über das Verhältnis von In, P, und Zn eingestellt werden.^[30] Dies ist in der folgenden Abbildung 4.29 (a) gezeigt. Des Weiteren ist in 4.29 (b) die Zugabe von Zn-Undecylenat zu einer Synthese

von TOPO-stabilisierten InP/ZnS-QD gezeigt, die schwache Photolumineszenzen bei großen Partikeln gezeigt haben.



(a) Untersuchung des In/Zn-Verhältnisses in der InP-NP-Synthese. (b) UV/Vis-Spektren TOPO-stabilisierter InP/ZnS-QD mit und ohne zusätzlichen Zn-Precursor.

Abbildung 4.29: UV/Vis-Spektren zu weiteren Untersuchungen zur Addition eines Zn-Precursors zur InP-NP-Synthese.

Im Gegensatz zur Arbeit von Xu *et al.* wurden in dieser Arbeit Verhältnisse von In zu Zn von 1:1 bis 1:3 untersucht. Bei Xu *et al.* lagen die Verhältnisse bei 1:0.75 bis 1:2. Entgegen der Ergebnisse aus der Literatur^[30] und der Annahme, dass mit zunehmendem Zn-Anteil eine weitere Verschiebung zu kleineren Wellenlängen und höheren QY erfolgen müsste, ist in Abbildung 4.29 (a) zu erkennen, dass mit zunehmendem Zn-Anteil in der Synthese sowohl in der Absorption als auch in der Emission eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen erreicht wird. Darüber hinaus sind die in der Abbildung 4.29 (a) gezeigten Spektren normiert, sodass der Zusammenhang zwischen der abnehmenden QY und zunehmender Partikelgröße deutlich wird. Dieser Effekt ist bereits aus der Abbildung 4.4 (b) zur Temperaturabhängigkeit der InP-Synthesen bekannt und kann auch durch die Zn-Stabilisierung nicht verhindert werden.

In 4.29 (b) ist der Effekt der Zn-Addition auf die TOPO-stabilisierten InP/ZnS-QD dargestellt. Auch hier führt die Zn-Stabilisierung zur Synthese kleinerer Partikel; die TOPO-stabilisierten Partikel zeigen in der TEM eine Größe von 4.5 nm, während bei der Zn-Addition Partikel mit einer Größe von 3.1 nm erhalten werden. Wie erwünscht kommt es auch zu einer Steigerung der QY; die Partikel zeigen nun Photolumineszenz bei einer Wellenlänge von 688 nm.

Als nächstes sollte die Zugabe von Zn-Undecylenat bei den legierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP untersucht werden. Dies wurde in den gleichen Verhältnissen von P zu As in 10%-Schritten durchgeführt wie die Synthese der reinen $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP in Abbildung 4.17. Das In:Zn-Verhältnis von 1:1

wurde beibehalten. Die resultierenden Photolumineszenz-Spektren der Partikel sind in Abbildung 4.30 gezeigt. Auch mit der Zn-Stabilisierung bleibt der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Partikel und ihrer Photolumineszenzwellenlänge bestehen, die Spektren aller legierten Partikel sind zu kleineren Wellenlängen verschoben. Auch die sinkende QY mit zunehmendem As-Anteil bleibt; in 4.30 sind die auf 1 normierten Spektren gezeigt. Die Verschiebung des Photolumineszenz-Maximums der legierten Proben der Zn-freien Proben zu den Zn-stabilisierten Partikeln nimmt dabei leicht zu. Beim reinen InP beträgt die Verschiebung 102 nm und steigt zum reinen InAs auf 220 nm an. Bei den As-reichen NP scheint es also zu einer stärkeren Absenkung der kritischen Keimgröße zu kommen, sodass kleinere Partikel gebildet werden.

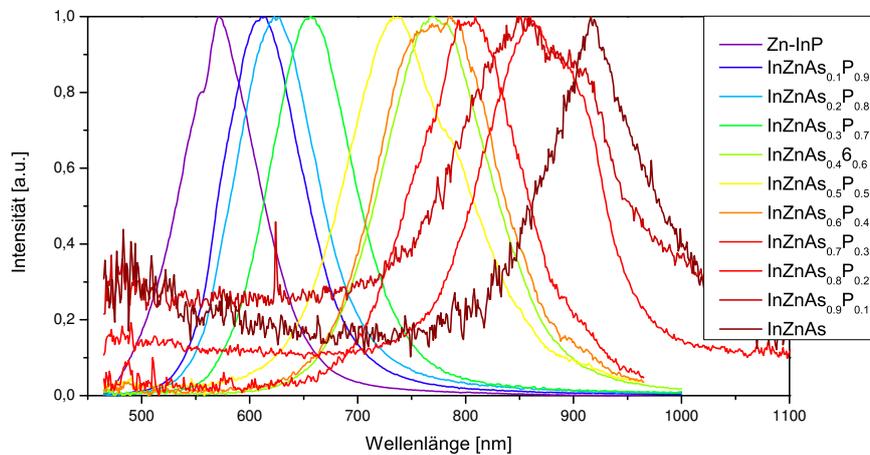
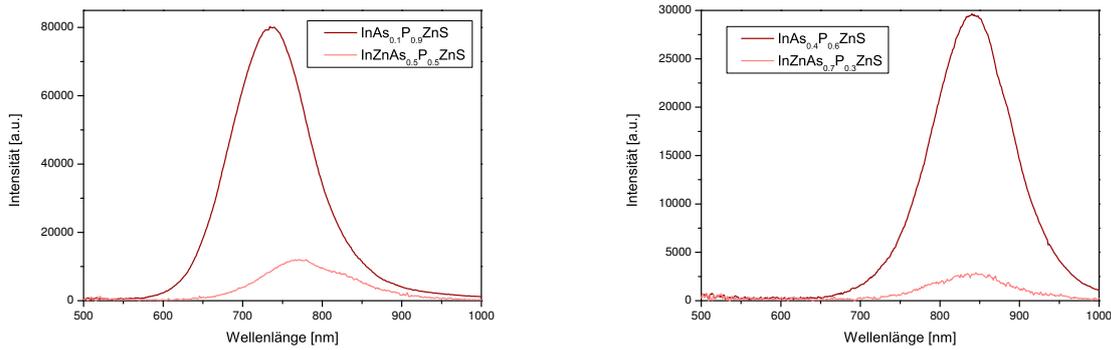


Abbildung 4.30: UV/Vis-Spektren Zn-stabilsierter InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD.

Da das Ziel dieser Arbeit die Synthese cadmiumfreier QD mit hoher QY im biologischen Fenster ist, sollten Proben gleicher Emissionswellenlänge hinsichtlich ihrer Fluoreszenzintensität verglichen werden. Die Abbildung 4.31 zeigt den Vergleich von Zn-stabilisierten InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD mit rein DDA-stabilisierten Proben. Dabei wurden Proben gewählt, die trotz unterschiedlicher Zusammensetzung das Photolumineszenzmaximum bei nahezu gleicher Wellenlänge zeigen.

Die Zn-Stabilisierung führt im Vergleich zweier Proben mit dem gleichen P zu As Verhältnis zu einem deutlichen Anstieg der QY. Wenn jedoch wie in Abbildung 4.31 Proben verglichen werden, die eine unterschiedliche Zusammensetzung bei gleicher Photolumineszenzwellenlänge zeigen, fällt auf, dass die Zn-stabilisierten Partikel deutlich schwächere QY zeigen. Beispielphaft sind in 4.31 (a) und (b) zwei Vergleiche von Proben gezeigt, die bei 734 nm (a) und bei 840 nm (b) emittieren. Dieser Vergleich wurde auch mit anderen Proben, soweit möglich, vorgenom-



(a) Vergleich der normierten Emissionsspektren von $\text{InAs}_{0.1}\text{P}_{0.9}\text{ZnS}$ und $\text{InZnAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{ZnS}$.
 (b) Vergleich der normierten Emissionsspektren von $\text{InAs}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{ZnS}$ und $\text{InZnAs}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{ZnS}$.

Abbildung 4.31: Vergleich der Fluoreszenzintensitäten von $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD gegen $\text{InZnAsP}/\text{ZnS}$ -QD gleicher Verschiebung.

men und zeigt durchgehend, dass die rein DDA-stabilisierten $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QD höhere QY aufweisen. Hierbei spielen mehrere Effekte eine Rolle: Im Vergleich bei gleichem Emissionsmaximum weisen die Zn-stabilisierten Partikel einen höheren As-Anteil auf, was zu geringeren QY führt, wie aus Kapitel 4.2 bekannt ist. Des weiteren könnte die Zn-Stabilisierung das Aufwachsen der ZnS-Schale hemmen und somit zu geringeren QY führen.

4.3.1 Synthese von Zinkphosphid

Da, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, der *Zn-Precursor* als Stabilisator in der InP- und $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Synthese Einfluss auf das Wachstum der Partikel genommen hat, sollte die Möglichkeit einer Zn_3P_2 -Synthese untersucht werden. Zinkphosphid ist in den letzten 10 Jahren vielfältig untersucht worden, da es hervorragende Voraussetzungen für den Einsatz in der Photovoltaik bietet. Zn_3P_2 besitzt eine direkte Bandlücke von 1.50 eV, hat einen hohen Absorptionskoeffizienten und einen Exziton-Bohr-Radius zwischen 3 und 7 nm.^[87,157] Bisher konnten Zn_3P_2 -NP in Größen zwischen 3 nm und 9 nm mit Photolumineszenz zwischen 450 nm und 600 nm synthetisiert werden.^[87,89,90] Analog zur Standardsynthese sollten auch Zn_3P_2 -NP synthetisiert werden. Anstelle einer Indium(III)-chloridlösung wurde Zinkacetat gelöst in TOP eingesetzt und die Synthese nach dem Protokoll der Standardsynthese, siehe Kapitel 7.1.6, durchgeführt. Wie auch bei der Synthese von InP-NP wurde ein Farbverlauf von farblos über gelb und orange beobachtet, am Ende eine braune Lösung erhalten und in einer *One-Pot*-Synthese eine ZnS-Beschichtung vorgenommen. Die braune Verfärbung des Reaktionsgemi-

ches muss auf eine Umsetzung des Zn-Precursors zurückgeführt werden, da ein Blindversuch gezeigt hat, dass beim Erhitzen einer Mischung aus DDA, $P(TMS)_3$ und TOP keine Verfärbung erfolgt. Während der Schalensynthese ist das Reaktionsgemisch trüb geworden, sodass bei der Reinigung ausschließlich eine schwach braun gefärbte klare Lösung isoliert werden konnte. In der XRD wurde dabei nur Zinkoxid nachgewiesen. Die Reaktion und die Reinigung der Partikel wurden daraufhin unter Luftausschluss in der *Glovebox* durchgeführt. Auch hierbei kam es zu einer Trübung des Reaktionsgemisches und zur Detektion von ZnO. Auch durch den Einsatz eines großen Zn-Überschusses konnte die Synthese nicht verbessert werden. Ein Versuch ohne anschließende ZnS-Beschichtung hat gezeigt, dass auch beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur eine Trübung des Reaktionsgemisches auftritt. Daraufhin wurde die Reaktionstemperatur von 300 °C auf 160 °C gesenkt und die Reaktionszeit von 15 min auf 20 min erhöht. Die Partikel wurden, soweit möglich, unter Luftausschluss für die Messungen präpariert und erst kurz vor der Messung aus der *Glovebox* ausgeschleust. Die Charakterisierung dieser Partikel ist in Abbildung 4.32 dargestellt.

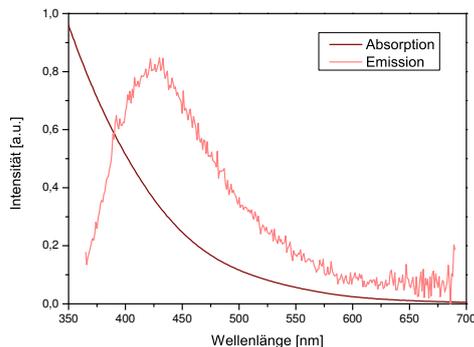
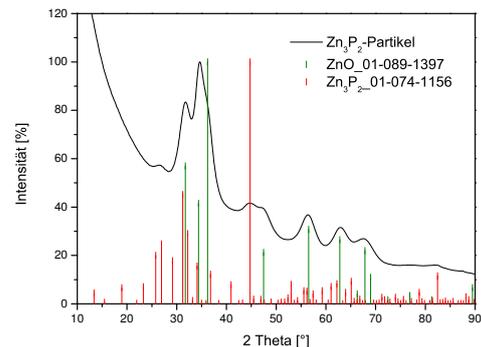
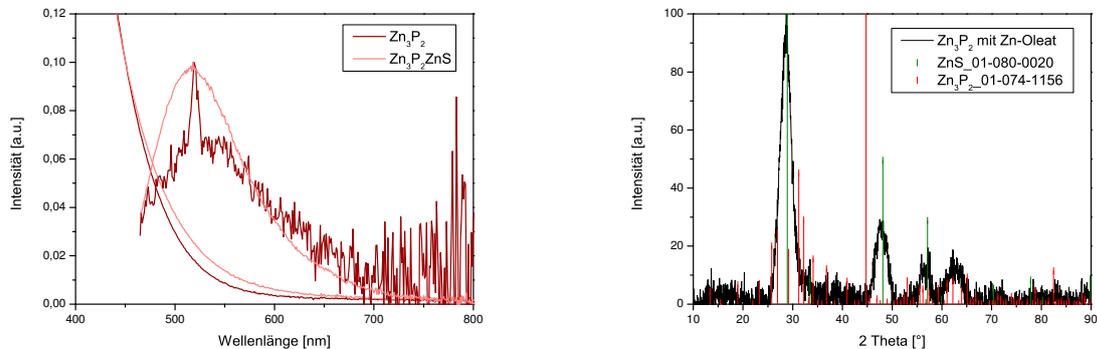
(a) Optische Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP.(b) Rotationsprofil der Zn_3P_2 -NP und Referenzen von Zn_3P_2 und ZnO.

Abbildung 4.32: Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP mittels UV/Vis-Spektroskopie und Elektronenbeugung.

In 4.32 (a) ist die optische Charakterisierung gezeigt; die Nanopartikel zeigen kein ausgeprägtes Absorptionsmaximum und eine schwache Photolumineszenz bei 422 nm. Das Rotationsprofil in 4.32 (b) zeigt im Vergleich zu den Reflexen von Zn_3P_2 und ZnO, dass auch in dieser Probe größtenteils ZnO vorliegt, es sind aber auch die Reflexe von Zn_3P_2 zu erkennen. In der TEM zeigen die Partikel eine Größe von 4.4 nm bis 6.2 nm mit einer Zusammensetzung von 71.8% P und 28.2% Zn.

Als alternativer Zn-Precursor wurde Zn-Oleat getestet, das durch Umsetzung von Zn-Acetat und Ölsäure in ODE hergestellt wurde. Das Reaktionsgemisch zur Synthese der Zn_3P_2 -NP wurde innerhalb von 1.5 h auf 180 °C erhitzt. Die Ergebnisse dieser Synthese sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Die Photolumineszenzspektren der Zn_3P_2 -NP in Abbildung 4.33 (a) zeigen eine schwache Photolumineszenz bei 519 nm, die durch die ZnS-Beschichtung verstärkt werden konnte. Die hier dargestellten Spektren sind auf 1 normiert, die ZnS-beschichteten Partikel zeigen eine 32-fach stärkere Fluoreszenz als die reinen Zn_3P_2 -Kerne. Es kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass die hier gemessene Photolumineszenz von Zn_3P_2 -Kernen emittiert wird. Das Diffraktogramm in 4.33 (b) zeigt deutlich eine Übereinstimmung mit den Referenzreflexen von ZnS, aber nicht Zn_3P_2 .



(a) Optische Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP mit Zn-Oleat als Precursor. (b) Diffraktogramm der Zn_3P_2 -NP mit Zn-Oleat als Precursor.

Abbildung 4.33: Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP mit Zn-Oleat als Precursor.

Die Synthese der Zn_3P_2 -NP sollte daraufhin weiter untersucht werden. Da die Zn-Stabilisierung bei den InP-NP so erfolgreich war, sollte eine mögliche In-Stabilisierung der Zn_3P_2 -NP getestet werden. Die Synthesen wurden analog zur Zn_3P_2 -Synthese mit verlängerter Reaktionszeit von 1.5 h in der *Glovebox* durchgeführt, wobei unterschiedliche Verhältnisse von Zn zu In untersucht wurden. In der Abbildung 4.34 sind die TEM-Aufnahmen dieser Partikel dargestellt.

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel abhängig von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches stark in ihrer Form und Größe unterscheiden. Neben den reinen Zn_3P_2 -NP und InP-NP sind unter 4.34 Verhältnisse von Zn:In von 90:10, 75:25, 66:33 und 25:75 dargestellt. Die Größe der Partikel ändert sich dabei von den reinen Zn_3P_2 -NP mit 4.0-6.0 nm auf 5.0-8.0 nm bei dem 90:10 Verhältnis. Bei der nächsten Probe 4.34 C liegt eine bimodale Verteilung der Partikel mit Größen von 1.5-2.0 nm und 5.5-8.0 nm vor. Diese konnten durch größenselective Fällung getrennt und in der UV/Vis-Spektroskopie (siehe Abbildung 4.36) separat gemessen

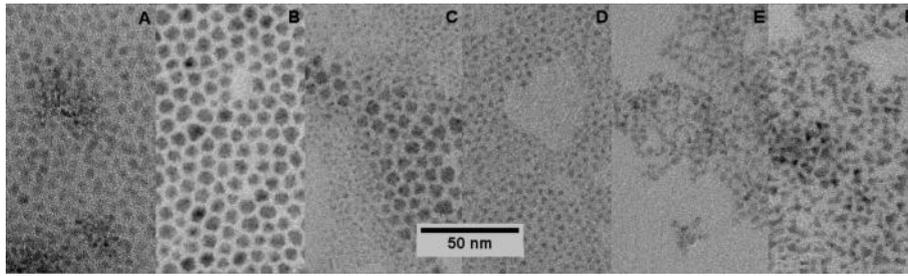


Abbildung 4.34: TEM-Aufnahmen der In-stabilisierten Zn_3P_2 -NP in verschiedenen Zusammensetzungen im Vergleich mit reinen InP-NP und Zn_3P_2 -NP. A: Zn_3P_2 , B: Zn:In 90:10, C: Zn:In 75:25, D: Zn:In 66:33, E: Zn:In 25:75, F: InP.

werden. Mit zunehmendem In-Anteil in den Proben D und E werden kleinere Partikel von 2.0-3.5 nm und 2.0-4.0 nm erhalten. Unter 4.34 F sind die InP-NP nach der Standardsynthese mit einer Größe von 3.9-7.2 nm gezeigt. Diese sind im Gegensatz zu den In-stabilisierten Zn_3P_2 -NP eher trigonal als sphärisch. Mittels EDX wurden die Zusammensetzungen der Partikel bestimmt. Mit 28.2% Zn und 71.8% P weisen die reinen Zn_3P_2 -NP einen deutlichen P-Überschuss auf, was in der Stabilisierung durch TOP auf der Partikeloberfläche begründet liegt. Die ZnInP-NP mit Zn:In von 90:10 zeigen in der EDX Werte von 45.7% Zn und 14.7% In. Es wird somit verhältnismäßig mehr In in die Partikel eingebaut, was sich auch in den Proben der anderen Zusammensetzungen von 75:25 (38.9% Zn, 21.9% In), 66:33 (25.7% Zn, 39.4% In), und 25:75 (8.2% Zn, 52.9% In) fortsetzt.

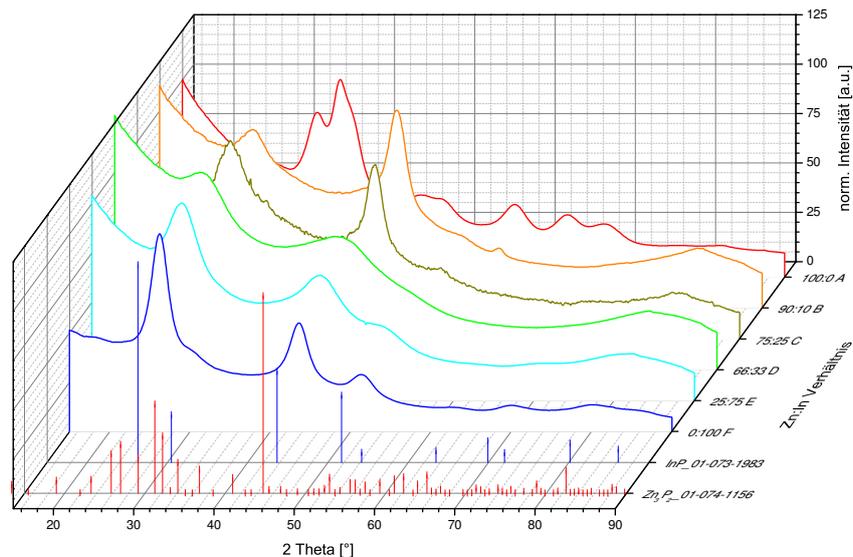


Abbildung 4.35: Rotationsprofile der Zn_3P_2 -NP in verschiedenen Zusammensetzungen.

Des Weiteren wurde mittels Elektronenbeugung die Struktur der Proben untersucht. Dies ist in der Abbildung 4.35 im Vergleich mit den Reflexen von Zn_3P_2 und InP gezeigt. In 4.35 ist zu erkennen, dass die In-stabilisierten Zn_3P_2 -NP im Gegensatz zu den reinen Zn_3P_2 -NP keine Reflexe von ZnO mehr zeigen. In den Proben **B** und **C** sind die Reflexe [220] und [400] bei 31.2° Theta und 44.7° Theta des tetragonalen Zn_3P_2 stark ausgeprägt. Mit höherem In-Anteil in den Proben **D** und **E** kommen dagegen deutlicher die Reflexe [111], [220] und [311] bei 26.3° Theta, 43.7° Theta und 51.7° Theta hervor. Mit höherem In-Anteil wird somit zunehmend kubisches InP gebildet. Eine Nebennukleation kann dabei ausgeschlossen werden. In den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.34 zeigen die Proben **D** und **E** monodisperse Partikel in Bezug auf Größe und Form. Auch in den Absorptionsspektren in Abbildung 4.36 kann jeweils nur ein Absorptionsmaximum beobachtet werden. Ein Mischkristall der beiden Materialien ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Kristallsysteme sehr unwahrscheinlich. Da die Bildung von InP beobachtet werden kann, wird es nicht nur zu einer reinen Oberflächenstabilisierung durch den In-Precursor gekommen sein. Es kann eher von einer Kern-Schale-Bildung der beiden Materialien ausgegangen werden. Die optische Charakterisierung dieser Proben ist in Abbildung 4.36 gezeigt. Eine Photolumineszenz kann nur bei zwei der Proben beobachtet werden.

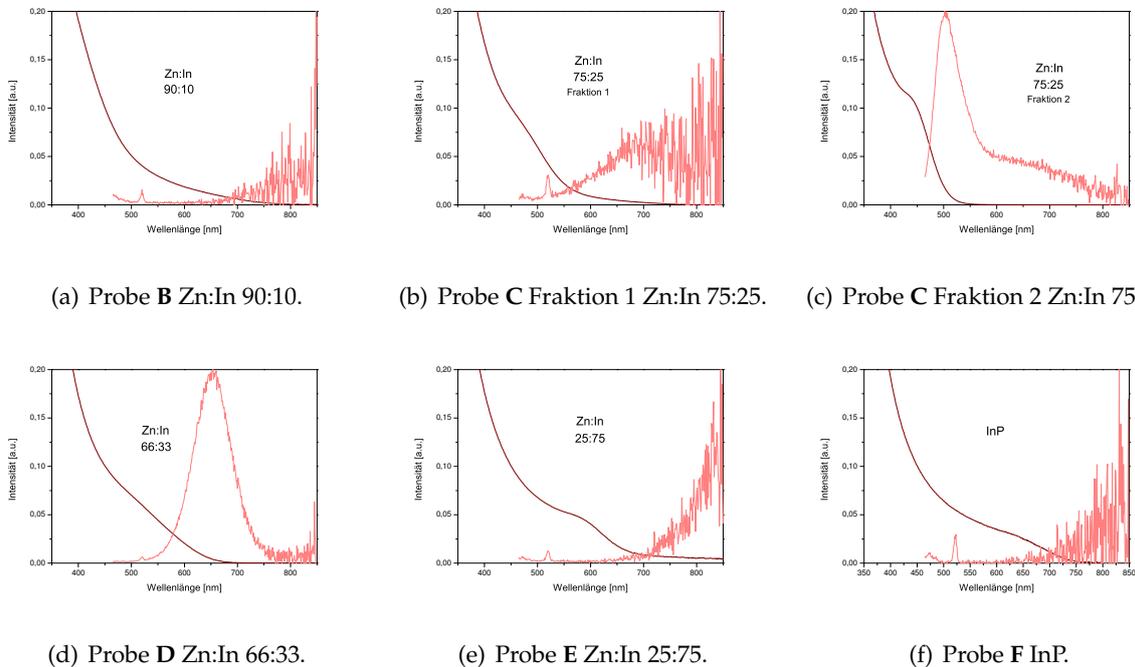
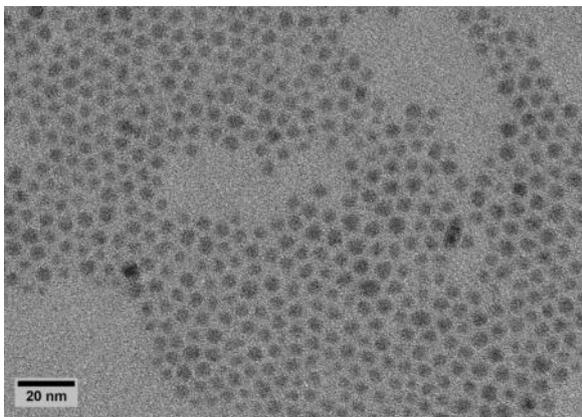


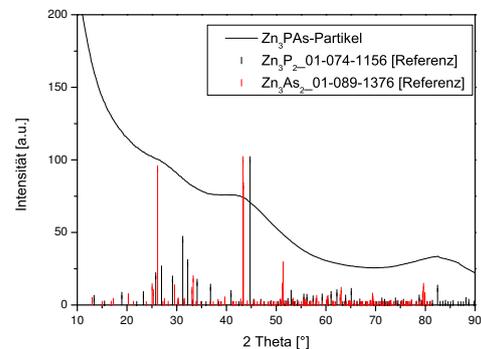
Abbildung 4.36: Optische Charakterisierung der Zn_3P_2 -NP verschiedener Zusammensetzungen.

Die Probe **D** mit einem Verhältnis von 66:33 von Zn:In zeigt eine Photolumineszenz bei 653 nm. Die Probe **C**, die in einer bimodalen Verteilung vorlag, wurde durch größenselective Fällung in zwei Fraktionen geteilt und getrennt gemessen. Die Fraktion 1 mit den größeren Partikeln zeigt keine Photolumineszenz, während die Fraktion 2 bei 502 nm emittiert. Anhand der Ergebnisse der EDX und der Rotationsprofile liegt die Vermutung nahe, dass die Fluoreszenz von InP-NP stammt, die durch das Zn in der Probe stabilisiert werden und somit ohne ZnS-Beschichtung fluoreszieren.

Auch die Synthese eines Zn_3AsP -Mischkristalls wurde getestet, wobei ein Verhältnis von 50:50 der P- und As-Komponente gewählt wurde. Die Synthese und Reinigung wurde wie auch bei den Zn_3P_2 -Synthesen in der *Glovebox* durchgeführt. Die Ergebnisse der TEM und der Elektronenbeugung sind in Abbildung 4.37 dargestellt. In der XRD wurde auch für diese Partikel nur ZnO nachgewiesen. Die TEM-Aufnahme zeigt, dass sphärische Partikel mit einer Größe von 3.5 nm bis 6.9 nm und einer Zusammensetzung von 60.9% Zn, 28.6% As und 10.5% P erhalten werden. In der Elektronenbeugung in 4.37 (b) ist zu erkennen, dass eine Übereinstimmung mit den Referenzreflexen des Zn_3As_2 besteht. Die Reflexe des InP liegen daneben oder darunter, sodass eine Zuordnung nicht eindeutig vorgenommen werden kann.



(a) TEM-Aufnahme der Zn_3AsP -NP.



(b) Rotationsprofil der Zn_3AsP -NP.

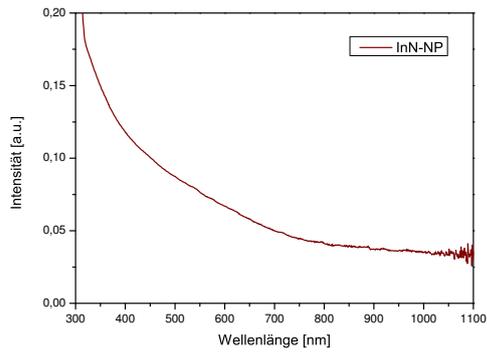
Abbildung 4.37: Charakterisierung der Zn_3AsP -NP mittels TEM und Elektronenbeugung.

Die Zugabe eines *Zn-Precursors* zu einer InP- oder $InAs_xP_{1-x}$ -Synthese hat sich als wirkungsvolle Methode erwiesen, um die QY der Partikel zu erhöhen. Der Nachteil daran ist, dass kleinere Partikel gebildet werden und die Fluoreszenz damit zu kleineren Wellenlängen verschoben wird. Im Vergleich bei ähnlicher Emissionswellenlänge zeigen die Zn-freien Partikel höhere QY. Die Synthese von Zn_3P_2 -NP ist nur unter Sauerstoffausschluss erfolgreich und liefert 4.4 nm bis 6.2 nm große Partikel mit Emission bei 422 nm.

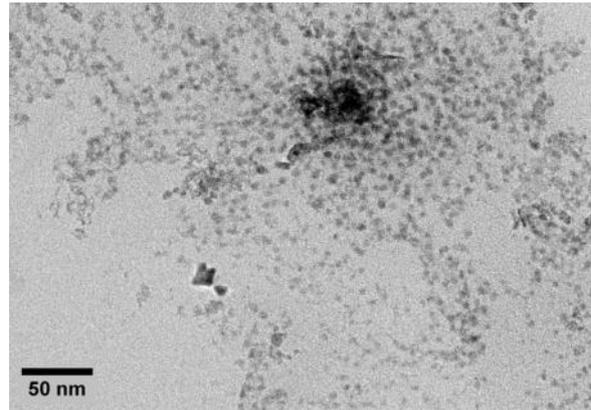
4.4 Synthese der Nitrid-Nanopartikel

Die Standardsynthese der InP-, InAs- und $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP sollte auch auf Nitride erweitert werden. Diese zählen in der Halbleiterforschung zu den vielfältig untersuchten Festkörpern und bieten das Potential, auch als nanokristallines Material Anwendung zu finden. Indiumnitrid kann bei einer erfolgreichen Synthese mit einem Exziton-Bohr-Radius von 8 nm und einer kleinen Bandlücke von 0.7 eV theoretisch Partikel mit Photolumineszenz im NIR-Bereich aufweisen. Ein möglicher Mischkristall mit GaN, das eine große Bandlücke von 3.4 eV aufweist, kann dann analog zum Mischkristall der $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP zu Partikeln mit einer Photolumineszenz führen, die durch Änderung der Zusammensetzung über einen großen Bereich des Spektrums reicht. Eine Adaption der Standardsynthese für die Herstellung der InP-NP und $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP unter Verwendung des äquivalenten N-Precursors Tris(trimethylsilyl)-amin ($\text{N}(\text{TMS})_3$) war jedoch nicht erfolgreich. Es konnte weder eine Verfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet, noch bei einem Versuch der Reinigung der Probe Material isoliert werden. Dementsprechend wurde ein anderer Syntheseansatz verfolgt, der auf der Arbeit von Chen und Liang beruht.^[39] Diese verwenden Lithiumnitrid mit Gallium(III)chlorid und TOPO als Ligand zur Synthese von GaN-NP. Die Besonderheit bei dieser Synthese ist die Verwendung des polaren aromatischen Lösungsmittels Dibenzofuran. Die Größe der Partikel kann dabei über das Verhältnis von TOPO und Dibenzofuran gesteuert werden.^[39] Ausgehend von dieser Publikation wurde für die Synthese der InN-NP in dieser Arbeit Indium(III)chlorid mit einer Suspension von Lithiumnitrid in TOP in Gegenwart von Dibenzofuran in einem Zeitraum von 18 min von 60 °C auf 290 °C erhitzt. Die Ergebnisse dieser Synthese sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Wie in 4.38 (a) zu erkennen ist, verfügen die Partikel über kein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, sondern absorbieren in einem Bereich von 500 nm bis 700 nm. Die Partikel zeigen keine Photolumineszenz. In der TEM-Aufnahme in 4.38 (b) sind sphärische Partikel in einer Größe von 2.6 nm bis 6.1 nm zu erkennen. Mittels EDX ergibt sich eine Zusammensetzung von 42.7% In, 53.0% N und 4.3% Cl, welches der Literatur nach mit dem Lithiumnitrid zu Lithiumchlorid als Nebenprodukt reagiert. Mit der XRD konnte für diese Partikel nur metallisches Indium nachgewiesen werden.

Aus diesem Grund sollte die Synthese optimiert werden und es wurde DDA als Ligand zugegeben. Die Ergebnisse dieser Synthese sind in Abbildung 4.39 gezeigt. Die Absorption der Partikel in 4.39 (a) ist dabei im Vergleich zu den InN-NP in 4.38 zu kleineren Wellenlängen von 300 nm bis 400 nm verschoben. Dies stimmt auch mit den in der TEM-Aufnahme in 4.39 (b) gezeigten Partikeln überein; diese sind mit 1.6 nm bis 3.0 nm deutlich kleiner als die rein TOP-



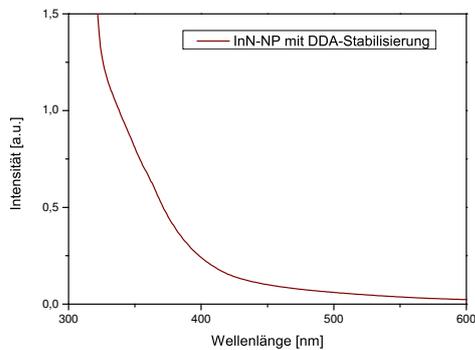
(a) Absorptionsspektrum der InN-NP.



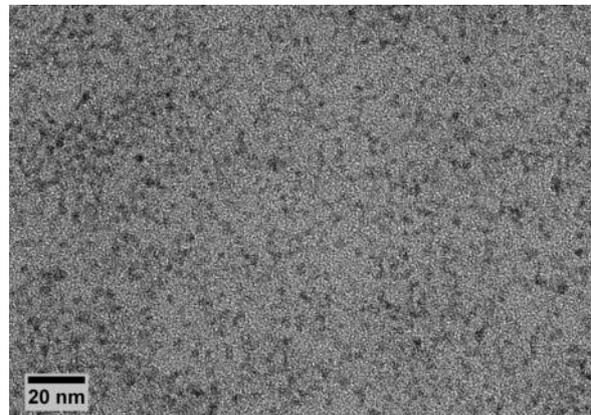
(b) TEM-Aufnahme der InN-NP.

Abbildung 4.38: Charakterisierung der InN-NP mittels UV/Vis-Spektroskopie und TEM.

stabilisierten InN-NP. Die Partikel zeigen eine Zusammensetzung von 31,6% In und 68,4% P, was auf das in der Synthese verwendete TOP zurückgeführt werden kann. Auch für diese Partikel konnte mit der XRD metallisches Indium sowie Indiumoxid eindeutig nachgewiesen werden. Aus der Transmetallierungsreaktion zur Herstellung der InP-NP ist bekannt, dass das Indium eine Spaltung der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung im TOP erzeugen kann und somit InP-NP gebildet werden.^[144] Diese Reaktion könnte auch in dieser Synthese stattgefunden haben.



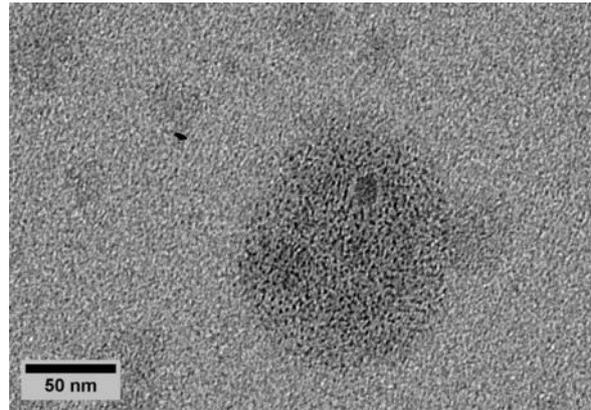
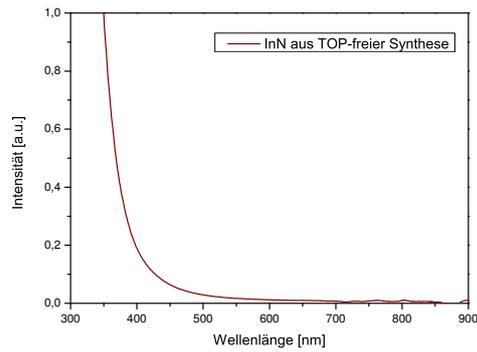
(a) Absorptionsspektrum der InN-NP unter DDA-Stabilisierung.



(b) TEM-Aufnahme der InN-NP unter DDA-Stabilisierung.

Abbildung 4.39: Charakterisierung der InN-NP unter DDA-Stabilisierung.

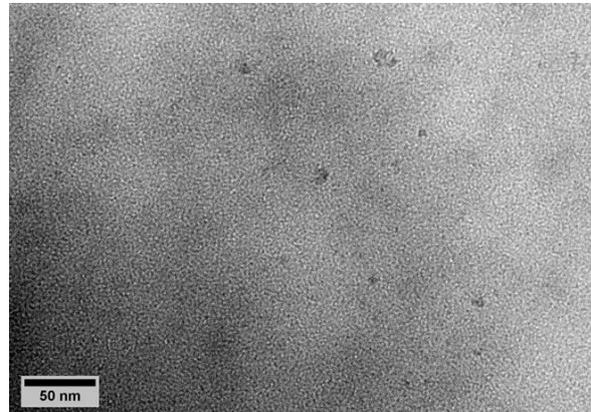
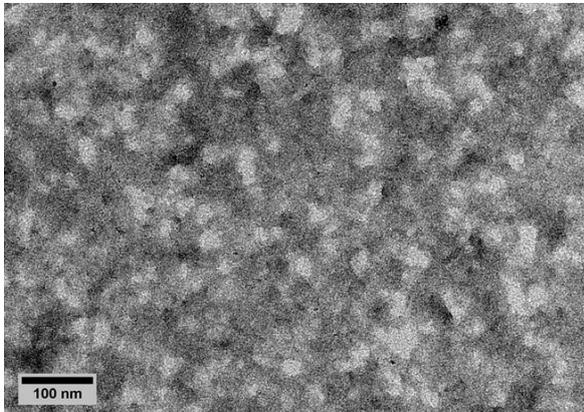
Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde zu einer TOP-freien Synthese gewechselt, bei der Oleylamin und Dibenzofuran als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Die Ergebnisse dieser Synthese sind in Abbildung 4.40 gezeigt.



(a) Absorptionsspektrum der InN-NP aus der TOP-freien Synthese. (b) TEM-Aufnahme der InN-NP aus der TOP-freien Synthese.

Abbildung 4.40: Charakterisierung der InN-NP aus der TOP-freien Synthese.

Wie in 4.40 (a) zu erkennen ist, zeigen die Partikel kein ausgeprägtes Absorptionsmaximum, sondern die Kurve steigt ab 450 nm steil an. In der TEM-Aufnahme in 4.40 (b) wurde eine Partikelgröße von 1,6 nm bis 3,8 nm bestimmt. Da weder die EDX noch die XRD eindeutige Ergebnisse liefern konnten, kann die Zusammensetzung des Materials nicht genau bestimmt werden.



(a) TEM-Aufnahme der GaN-NP vor der Sublimation. (b) TEM-Aufnahme der GaN-NP nach der Sublimation.

Abbildung 4.41: Reinigung der GaN-NP mittels Sublimation.

Ein weiterer Versuch wurde mit Phenanthren als Lösungsmittel in der Synthese durchgeführt. Dadurch wurden starke Verunreinigungen in der Synthese hervorgerufen, die durch Fällung der Partikel nicht entfernt werden konnten. Anstatt dessen wurde eine Reinigung mittels Sublimation durchgeführt, um das überschüssige Phenanthren aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Das Ergebnis dieses Reinigungsschrittes ist in Abbildung 4.41 anhand einer TEM-Aufnahme

gezeigt. Auch nach der Reinigung sind keine Partikel in der TEM-Aufnahme zu erkennen. Die Nitrid-Synthesen wurden zu großen Teilen jeweils auch mit Gallium(III)chlorid als *Precursor* durchgeführt um GaN herzustellen. Diese Synthesen zeigten jedoch ähnlich wie die durchgeführten InN-Synthesen keine eindeutigen Ergebnisse in Bezug auf die Materialzusammensetzung.

4.5 Phasentransfer ins wässrige Medium

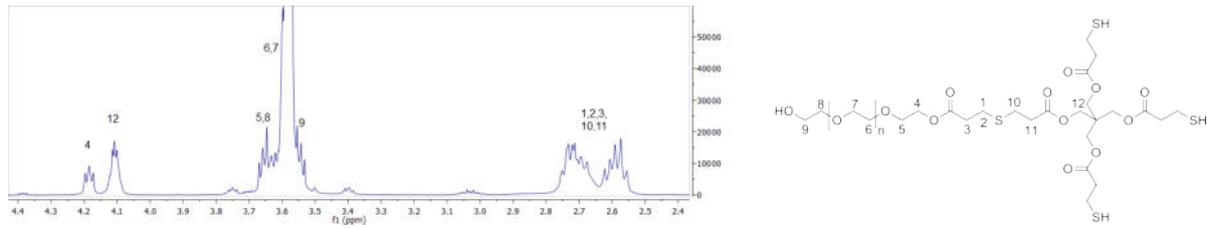
Der erfolgreiche Phasentransfer der NP vom organischen Reaktionsmedium in wässrige Lösungen ist essentiell für eine mögliche Anwendung im biomedizinischen Bereich. Die Verwendung wasserlöslicher Polymere hat sich hierbei als vielversprechend herausgestellt. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Systeme untersucht, die beide in der Arbeitsgruppe Weller bereits erfolgreich getestet wurden. Der Phasentransfer mit dem tridentaten PEO-Thiol-Ligand wurde von Andjana Panicker für InP/ZnS-QD optimiert.^[158] Die Verkapselung mit dem PI-*b*-PEO-Liganden wurde bisher nur an Cd-haltigen QD erfolgreich durchgeführt.^[123]

4.5.1 Ligandensynthese

Die Synthese des tridentaten PEO-Thiol-Liganden wurde nach der Vorschrift von Thiry *et al.*^[124,159] durchgeführt. Dabei wird das PEO-Monoacrylat mit Pentaerythritol-tetrakis(3-mercapto-propionat) (PET₃M) und *N*-Ethyl-diisopropylamin als Katalysator umgesetzt. Abhängig von der Wahl der Reaktionsbedingungen werden dabei eine, zwei oder drei PEO-Ketten an das PET₃M addiert, allerdings treten dabei häufig Nebenprodukte auf.^[159] Zu erkennen ist dies an den Signalen im NMR, wie beispielhaft in der Abbildung 4.42 (a) gezeigt ist. In 4.42 (b) ist die Struktur des Liganden mit Nummerierung der Wasserstoffatome zur Zuordnung der Signale im NMR gezeigt. In diesem Fall wurden zwei PEO-Ketten an das PET₃M addiert, wie am Verhältnis von 2:1 der Signale 12 und 4 im NMR zu erkennen ist. Durchgeführt wurde die Synthese mit PEO-Monoacrylat der Molmassen 1000 g/mol und 4000 g/mol.

4.5.2 Ligandenaustausch im organischen Lösungsmittel

Die Phasentransferversuche mit dem PEO-Thiol-Liganden haben gezeigt, dass die Partikel durch diese Stabilisierung einen deutlichen Anstieg der QY erhalten. Es sollte deshalb untersucht werden, ob auch andere Thiole die Partikel im organischen Lösungsmittel gut stabilisieren und höhere QY erzeugen. Wie in Kapitel 4.1.3 gezeigt wurde, ist eine Synthese mit Thiolen

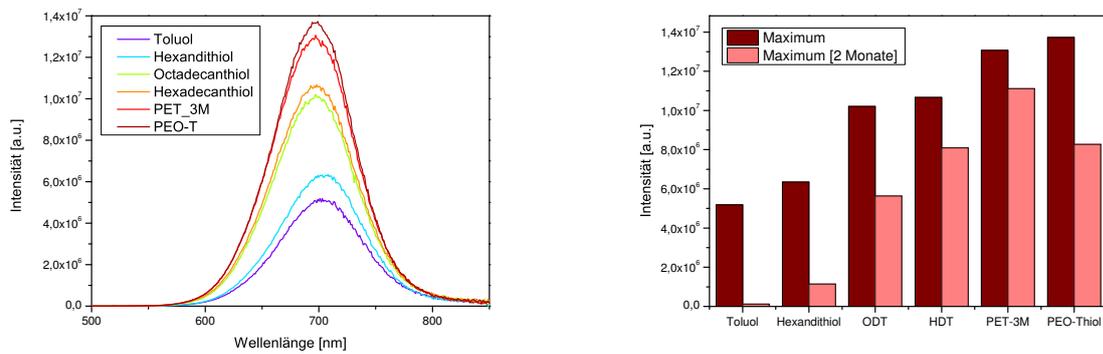


(a) NMR-Spektrum eines tridentaten PEO-Thiol-Liganden.

(b) Struktur des PEO-Thiol-Liganden.

Abbildung 4.42: Charakterisierung des PEO-Thiol-Liganden mittels NMR.

als Ligand nicht erfolgreich. Für diesen Stabilitätsversuch wurden die gereinigten InP/ZnS-QD mit Ethanol gefällt und in Chloroform resuspendiert. Die Partikel wurden jeweils mit den Thiolen Hexandithiol, Hexadecanthiol, Octadecanthiol (ODT), PET₃M und dem PEO-Thiol-Liganden (PEO-Monoacrylat M=1000 g/mol) in Chloroform gemischt und über Nacht geschüttelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.43 gezeigt. In 4.43 (a) sind die Fluoreszenzspektren nach dem Schütteln über Nacht gezeigt. Alle Thiole führen zu einer signifikanten Verbesserung der QY im Vergleich zu Toluol. Am stärksten ist dabei der Einfluss des PEO-Thiol-Liganden, das Hexandithiol dagegen zeigt nur eine leichte Verbesserung der Fluoreszenzintensität. Auffällig ist dabei, dass die mehrzähligen Liganden PET₃M und der PEO-Thiol-Ligand sowie die einzähligen Liganden HDT und ODT jeweils fast gleiche Fluoreszenzintensitäten in Verbindung mit den NP erzeugen. In 4.43 (b) ist die Fluoreszenzintensität der Proben nach zwei Mo-



(a) UV/Vis-Spektren zum Stabilitätsversuch.

(b) Ergebnis des Stabilitätsversuches nach zwei Monaten.

Abbildung 4.43: Stabilitätsversuch mit verschiedenen Thiolen.

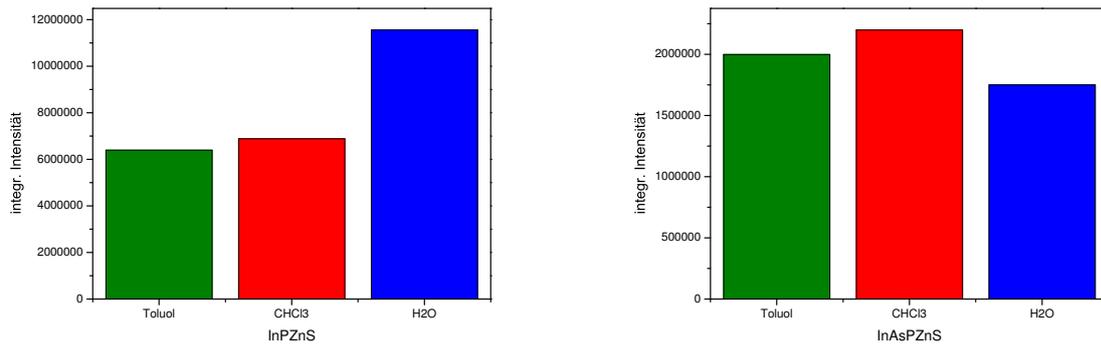
naten Lagerung unter Lichtausschluss dargestellt. Hier zeigt sich, dass das PET₃M und das HDT die Partikel über einen langen Zeitraum am besten stabilisieren, es kommt nur zu einer geringen Verminderung der QY. Mit dem PEO-Thiol-Liganden und dem ODT bleiben etwa

60% der ursprünglichen QY erhalten, bei Hexandithiol und in Toluol kommt es zum starken Einbruch der QY.

Mit Triethylamin wurde ein ähnlicher Versuch durchgeführt. Die gereinigten InP/ZnS-QD wurden nach der Fällung in Gemischen aus Toluol und Triethylamin in verschiedenen Verhältnissen aufgenommen. Hierbei kam es jedoch zur Absenkung der QY bei den Partikeln mit der Amin-Stabilisierung im Vergleich zur Lösung in Toluol, was möglicherweise auf die Basizität des Triethylamin zurückzuführen ist.

4.5.3 Phasentransfer mit tridentatem PEO-Thiol-Ligand

Für den Phasentransfer mit dem tridentaten PEO-Thiol-Liganden wurden die gereinigten Partikel und der Ligand in Chloroform gemischt und das Lösungsmittel wurde anschließend verdampft. Die Konjugate wurden in Reinstwasser aufgenommen und mittels Spritzenfiltration gereinigt. Dieser Phasentransfer konnte sowohl mit den InP/ZnS-QD und InAs/ZnS-QD als auch mit den Mischkristallen $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS-QD}$ verschiedener Zusammensetzungen erfolgreich durchgeführt werden. Weder die Absorptionswellenlänge noch die Fluoreszenzwellenlänge zeigen dabei signifikante Änderungen. In der Abbildung 4.44 sind die Fluoreszenzintensitäten der QD vor, während und nach dem Phasentransfer im Vergleich dargestellt. In diesem Fall wurde ein PEO-Thiol-Ligand mit einer Molmasse von 1000 g/mol in einem 10000-fachen Überschuss verwendet. In 4.44 (a) ist der Phasentransfer für die InP/ZnS-QD mit einem Fluoreszenzmaximum von 703 nm gezeigt, in 4.44 (b) sind $\text{InAs}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{ZnS-QD}$ mit dem Fluoreszenzmaximum bei 902 nm dargestellt. Bei den InP/ZnS-QD kommt es dabei zur Verstärkung der QY, mit der Stabilisierung durch den PEO-Thiol-Liganden in Wasser wird die QY nahezu verdoppelt. Bei den $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS-QD}$ bleibt QY bei den einzelnen Schritten des Phasentransfers konstant. Für die InP/ZnS-QD konnten nach dem Phasentransfer QY bis zu 26% gemessen werden. Für die $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS}$ mit den Zusammensetzungen $\text{InAs}_{0.1}\text{P}_{0.9}/\text{ZnS}$ und $\text{InAs}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{ZnS}$ wurden 18% und 14% erreicht. Der Phasentransfer mit dem PEO-Thiol-Liganden wurde auch mit einem 30000-fachen Überschuss an Polymer sowie mit einem PEO-Thiol-Ligand der Molmasse 4000 g/mol in einem 10000-fachen Überschuss getestet. In beiden Fällen konnte kein erfolgreicher Transfer der Partikel vom organische Lösungsmittel in Wasser erfolgen, da das Gemisch aus Partikeln und Polymer ausfällt und sich auch in größeren Mengen des Lösungsmittels nicht lösen ließ.



(a) Fluoreszenzintensität der InP/ZnS-QD bei den einzelnen Schritten des Phasentransfers mit dem PEO-Thiol-Liganden.

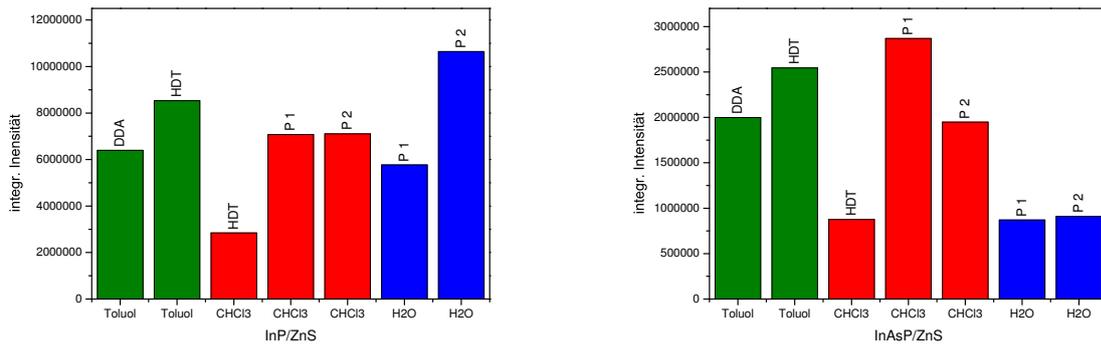
(b) Fluoreszenzintensität der InAs_{0.4}P_{0.6}/ZnS-QD bei den einzelnen Schritten des Phasentransfers mit dem PEO-Thiol-Liganden

Abbildung 4.44: Phasentransfer vom organischen Lösungsmittel in Wasser mit dem PEO-Thiol-Liganden.

4.5.4 Phasentransfer mit PI-*b*-PEO-Liganden

Der Phasentransfer mit dem Diblockcopolymer PI-*b*-PEO wurde an CdSe/CdS/ZnS-QD untersucht und weiterentwickelt. Dabei hat sich eine Methode etabliert, die auf der Mischung der Partikel mit dem Polymer in Tetrahydrofuran basiert.^[160-162] Diese Methode konnte nicht auf die InP/ZnS-QD übertragen werden, weil es dabei zur irreversiblen Löschung der Fluoreszenz kam. Stattdessen wurde bei den InP/ZnS-QD zunächst ein Ligandenaustausch mit Hexadecanethiol durchgeführt. Die Partikel sind damit weiterhin in Chloroform löslich und werden dann mit dem Diblockcopolymer, das ebenfalls in Chloroform gelöst wurde, vermischt. Untersucht wurden zwei verschiedene Diblockcopolymeren mit unterschiedlichen Molmassen. Das Polymer 1 (P 1) hat eine Molmasse von 9000 g/mol und setzt sich aus 5850 g/mol PEO und 3150 g/mol PI zusammen, das Polymer 2 (P 2) besteht mit einer Molmasse von 13700 g/mol aus 8900 g/mol PEO und 4800 g/mol PI. Die Proben wurden eingeeengt und in Methanol injiziert. Nach erneutem Einengen wurden die Proben dann in Wasser überführt. In Abbildung 4.45 sind Ergebnisse des Phasentransfers mit den gleichen Proben, die für den Phasentransfer mit dem PEO-Thiol-Liganden verwendet wurden, gezeigt. Hierbei wurde ein 3000-facher Überschuss an HDT und ein 500-facher Überschuss des Diblockcopolymeren verwendet.

Die Abbildung 4.45 gibt die integrierten Fluoreszenzintensitäten der Partikel bei den einzelnen Schritten des Phasentransfers mit zwei Diblockcopolymeren an. Wie in schon Abbildung 4.43 dargestellt, führt der Ligandenaustausch mit HDT in Toluol bei beiden Proben bereits zu



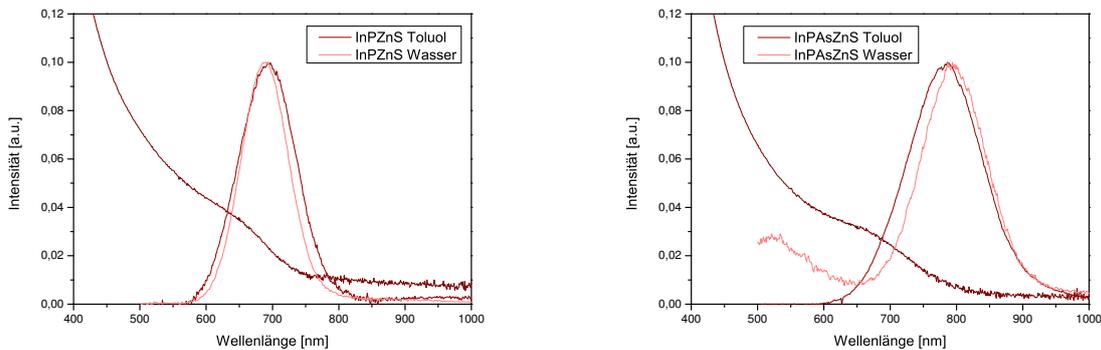
(a) Fluoreszenzintensität der InP/ZnS-QD bei den einzelnen Schritten des Phasentransfers mit dem PI-*b*-PEO-Liganden. (b) Fluoreszenzintensität der InAs_{0.4}P_{0.6}/ZnS-QD bei den einzelnen Schritten des Phasentransfers mit dem PI-*b*-PEO-Liganden.

Abbildung 4.45: Phasentransfer vom organischen Lösungsmittel in Wasser mit den Diblockcopolymeren.

einer Steigerung der QY. Bei beiden Partikelproben ist eine deutliche Verminderung der QY bei der Überführung der HDT-stabilisierten QD von Toluol in Chloroform zu erkennen. Durch Mischung mit den Polymeren steigt die QY bei beiden Proben auf den ursprünglichen Wert wieder an, allein bei den InAs_{0.4}P_{0.6}/ZnS-QD mit dem Polymer 1 kommt es weiteren Steigerung der QY. Diese gute Stabilisierung bleibt hingegen bei der Überführung der Proben von Methanol in Wasser nicht erhalten, es kommt bei beiden Konjugaten der InAs_{0.4}P_{0.6}/ZnS-QD zu einer deutlichen Verminderung der QY. Bei den InP/ZnS-QD bleibt mit dem Polymer 1 die QY nahezu konstant, während das Polymer 2 mit der größeren Molmasse zu einer besseren Stabilisierung führt und einen weiteren Anstieg der QY bewirkt.

Zur weiteren Stabilisierung der wasserlöslichen Konjugate aus Partikeln und Polymeren wurde eine Dithiolvernetzung mit 1,6-Hexandithiol getestet. Das Dithiol wurde nach der Überführung in Methanol zu den Proben gegeben und diese wurden für 45 min mit UV-Licht bestrahlt. Bei diesem Schritt wurde wiederholt eine starke Trübung der Proben beobachtet, sodass ein zusätzlicher Reinigungsschritt in Form einer Dichtegradientenzentrifugation erforderlich war. Anschließend erfolgte die Überführung in Wasser. Auch die Dichtegradientenzentrifugation konnte nur bedingt zur Reinigung der Proben beitragen. Mittels dynamischer Lichtstreuung konnten unterschiedlich große Konjugate in den einzelnen Fraktionen nachgewiesen werden, jedoch konnte die Trübung der Proben nicht vollständig entfernt werden. Die Abbildung 4.46 zeigt die UV/Vis-Spektren der mit dem Polymer 2 verkapselte Proben von InP/ZnS-QD in 4.46 (a) und InAs_{0.2}P_{0.8}/ZnS-QD in 4.46 (b) nach der Dithiolvernetzung und der Dichtegradienten-

zentrifugation. Für beide Proben zeigt sich in den Fluoreszenzspektren kaum eine Änderung des Kurvenverlaufs, nur bei den $\text{InAs}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{ZnS-QD}$ ist ein kleiner Peak im Spektrum hinzugekommen, der auf Verunreinigungen durch sehr kleine Partikel zurückzuführen werden kann. Ein Vergleich der QY vor und nach dem Phasentransfer ist bei diesen Proben nicht möglich, da durch die Trübung der Proben keine Normierung der Spektren erfolgen konnte.



(a) $\text{InP}/\text{ZnS-QD}$ vor und nach dem Phasentransfer mit dem $\text{PI-}b\text{-PEO}$ -Liganden mit Dithiolvernetzung und anschließender Dichtegradientenzentrifugation. (b) $\text{InAs}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{ZnS-QD}$ vor und nach dem Phasentransfer mit dem $\text{PI-}b\text{-PEO}$ -Liganden mit Dithiolvernetzung und anschließender Dichtegradientenzentrifugation.

Abbildung 4.46: UV/Vis-Spektren der $\text{InP}/\text{ZnS-QD}$ und $\text{InAs}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{ZnS-QD}$ in Toluol und nach der Dichtegradientenzentrifugation.

Der Phasentransfer vom organischen Lösungsmittel in Wasser konnte für die $\text{InP}/\text{ZnS-QD}$ und die $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS-QD}$ sowohl mit dem $\text{PEO-Thiol-Liganden}$ als auch mit den Diblockcopolymeren erfolgreich durchgeführt werden. Der PEO-Thiol-Ligand führt dabei sogar zu einer Steigerung der QY, was im Hinblick auf den Ligandenaustausch im organischen Lösungsmittel auf die Stabilisierung mit der Thiol-Gruppe zurückzuführen ist. Mit dem $\text{PI-}b\text{-PEO}$ kommt es bei der Überführung von Chloroform ins Wasser bei den $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{ZnS-QD}$ zu einer Verminderung der QY, während bei den $\text{InP}/\text{ZnS-QD}$ die QY bei den einzelnen Schritten des Phasentransfers nahezu konstant bleibt.

4.5.5 Zytotoxizität

Für eine mögliche biomedizinische Anwendung der wasserlöslichen Konjugate aus Partikeln und Polymeren ist eine möglichst geringe Toxizität essentiell. Die Untersuchungen zur toxischen Wirkung auf lebende Zellen wurden von Charis Schlundt in der CAN GmbH durchgeführt. Die Beurteilung erfolgte aufgrund der Zellzahl, Zellkerngröße, Intensität der Zellkerne

und des Mitochondrienpotentials von humanen Lungenkarzinomzellen (A549) nach Inkubation mit den verkapselten QD in verschiedenen Konzentrationen. Die Messungen erfolgten am Cellomics Array Scan, das mikroskopische Aufnahmen der Zellen sowie quantifizierte Messwerte zur Zellkernintensität, Mitochondrienpotential, Zellzahl und Zellkernintensität liefert. Über zwei verschiedene Kanäle werden darüber hinaus die Intensitäten der Farbstoffe für die Markierung der Zellkerne und der Mitochondrien aufgenommen. Bei einer toxischen Wirkung sterben die Zellen ab, was sich in einer verminderten Anzahl der Zellen und einem schrumpfenden Zellkern äußert. Zuvor kommt es jedoch zur Kondensation der Zellkerne. Dies kann durch die Steigerung der Intensität des Hoechstfarbstoffes Hoechst33342 nachgewiesen werden, der zur Markierung der Zellkerne eingesetzt wurde. Ähnlich verhält es sich mit den Mitochondrien. Auch diese wurden für den Test mit einem Farbstoff, dem MitoTracker DeepRed, angefärbt. Durch den Einfluss eines Toxins steigt die Aktivität der Mitochondrien (Mitochondrienpotential), sodass auch hierbei die Färbung intensiver wird. Bei stärkerem Einfluss des Toxins sterben die Zellen ab und das Mitochondrienpotential sinkt. Für den Toxizitätstest wurden die Proben für ca. 16 h auf die A549-Zellen gegeben, anschließend gefärbt, fixiert und am Cellomics Array Scan IV analysiert. Als Positivkontrolle wurde eine CdCl_2 -Lösung verwendet, als Negativkontrolle das Kultivierungsmedium der A549-Zellen. Getestet wurden die in den Abbildungen 4.44 und 4.45 gezeigten Konjugate, also die InP/ZnS-QD und die $\text{InAs}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{ZnS-QD}$ jeweils mit dem PEO-Thiol-Liganden sowie mit dem PI-*b*-PEO-Liganden zwei verschiedener Molmassen. Nach Inkubation der Zellen mit den Partikellösungen, der CdCl_2 -Lösung und dem Medium folgt eine Inkubation mit einer Farblösung. Diese enthält den MitoTracker-DeepRed zur Anfärbung der Mitochondrien (rot) und den Farbstoff Hoechst33342, der an die DNA bindet und damit den Zellkern anfärbt (blau). Das anschließende Fixieren der Zellen basiert auf der Inkubation mit einer Fixierlösung, die 3.7% Formaldehyd enthält. Dies denaturiert die Proteine in der Zellmembran, sodass die Zellen an der Well-Platte haften. Nach einem abschließenden Abwaschen konnten die Zellen am Cellomics Array Scan IV vermessen werden. Die Beurteilung der Toxizität der Proben ergibt sich aus der kombinierten Bewertung der Bilder und aus der Quantifizierung der Färbung durch die Software.

Die Abbildungen 4.47, 4.48, 4.49 und 4.50 zeigen zunächst die Quantifizierungen des Toxizitätstests. In 4.47 ist die Intensität des Hoechstfarbstoffes zur Markierung der Zellkerne gezeigt, in 4.48 die Intensität des MitoTrackers zur Beurteilung des Mitochondrienpotentials, in 4.49 die Anzahl der Zellkerne und in 4.50 die Größe der Zellkerne.

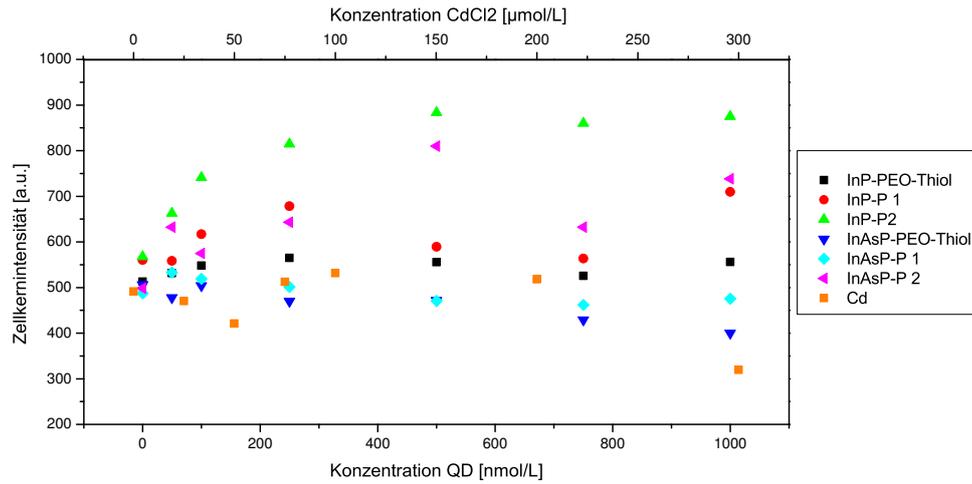


Abbildung 4.47: Intensität des Hoechstfarbstoffes zur Markierung der Zellkerne.

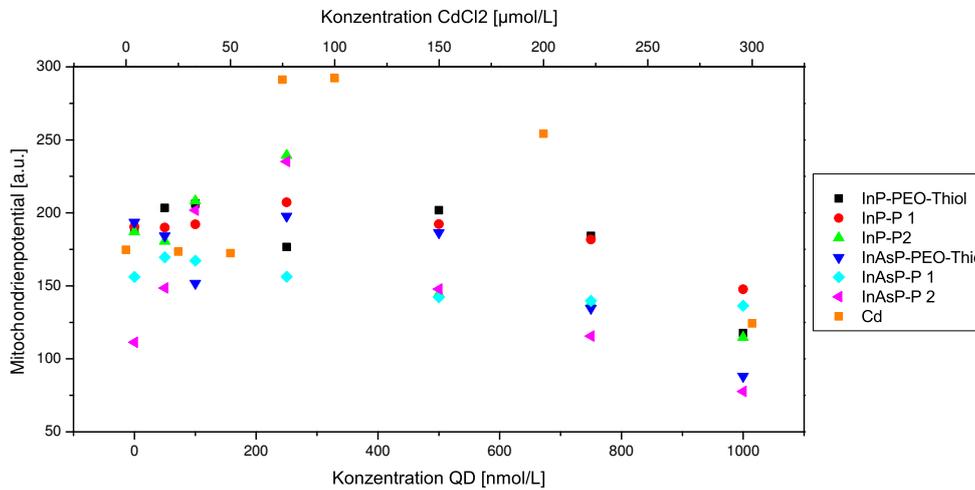


Abbildung 4.48: Intensität des MitoTrackerDeepRed zur Anfärbung der Mitochondrien.

Die Bilder der Zellen in den Abbildungen 4.51, 4.52 und 4.53 zeigen beispielhaft den Einfluss der mit dem PEO-Thiol-Liganden verkapselten InP/ZnS-QD (4.51), der mit dem Polymer 1 verkapselten InP/ZnS-QD (4.52) und der mit dem Polymer 2 verkapselten InAs_{0,4}P_{0,6}/ZnS-QD (4.53). Dabei ist eine Überlagerung der Kanäle für den Mitochondrienfarbstoff (rot) und den Zellkernfarbstoff (blau) gezeigt. Die Ergebnisse des Toxizitätstests werden erst für die mit dem PEO-Thiol-Liganden verkapselten Partikel und anschließend für die PI-*b*-PEO-Liganden Polymer 1 und Polymer 2 diskutiert.

Für die mit dem PEO-Thiol-Liganden (PEO-Monoacrylat M=1000 g/mol) verkapselten InP/ZnS-QD in Abbildung 4.51 sind schon bei einer Konzentration von 100 nmol/L deutliche morphologische Veränderungen an den Zellen zu erkennen. Im Vergleich zu der Positivkontrolle KO wird die Zellzahl geringer und es sind mehr Zellkerne ohne Mitochondrien vorhanden, was

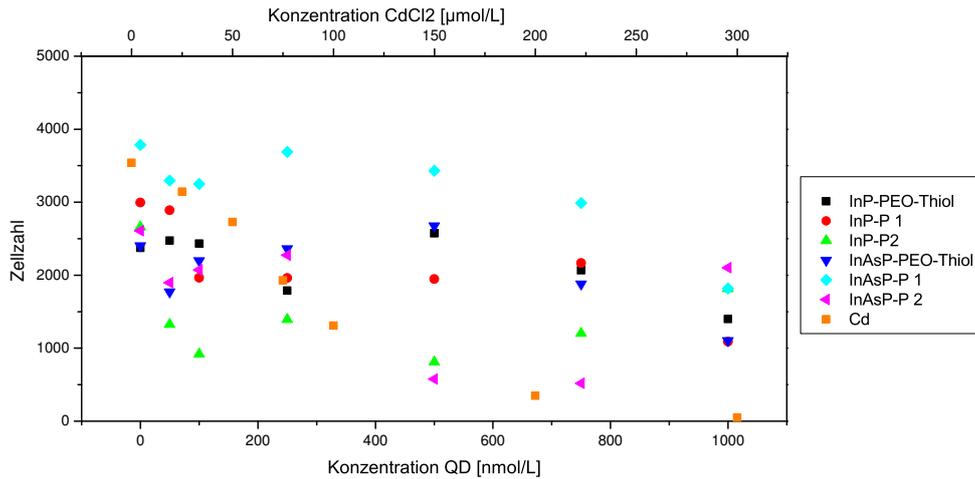


Abbildung 4.49: Anzahl der Zellen.

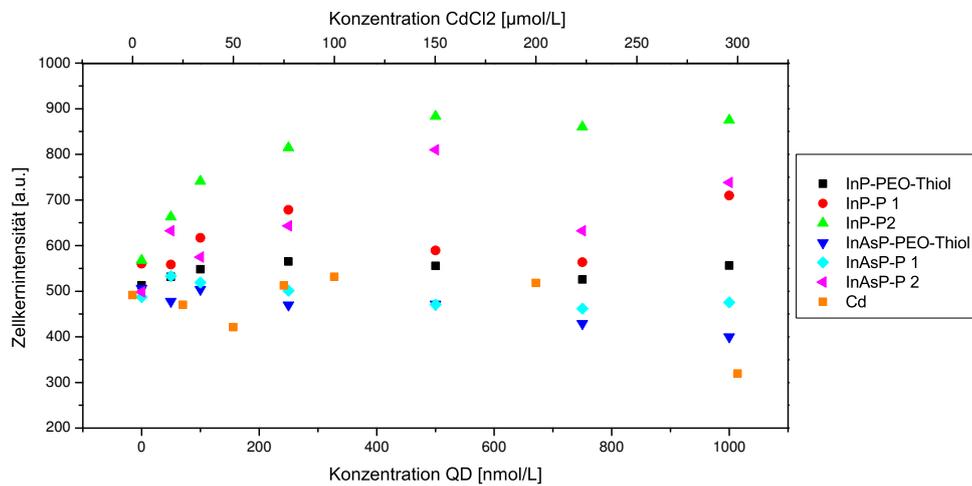


Abbildung 4.50: Größe des Zellkerns.

auf ein Absterben der Zellen hinweist.

Die Quantifizierungen der Toxizitätstest in den Abbildungen 4.47, 4.48, 4.49 und 4.50 zeigen, dass sowohl die Intensität des Farbstoffes in den Zellkernen als auch das Mitochondrienpotential konstant bleiben. Ab einer Konzentration von 750 nmol/L nimmt die Zellkerngröße leicht ab und die Zellzahl sinkt deutlich.

Bei den InAs_{0,4}P_{0,6}ZnS-QD, die mit dem PEO-Thiol-Liganden in Wasser überführt wurden, sind schon bei einer Konzentration von 50 nmol/L deutliche morphologische Veränderungen an den Zellen zu erkennen (hier nicht gezeigt). Die Zellzahl ist deutlich verringert und es sind vermehrt Zellkerne ohne Mitochondrien sehen. Die Quantifizierungen in den Abbildungen 4.47, 4.48, 4.49 und 4.50 zeigen auch hier eine konstante Kernintensität und ein nahezu

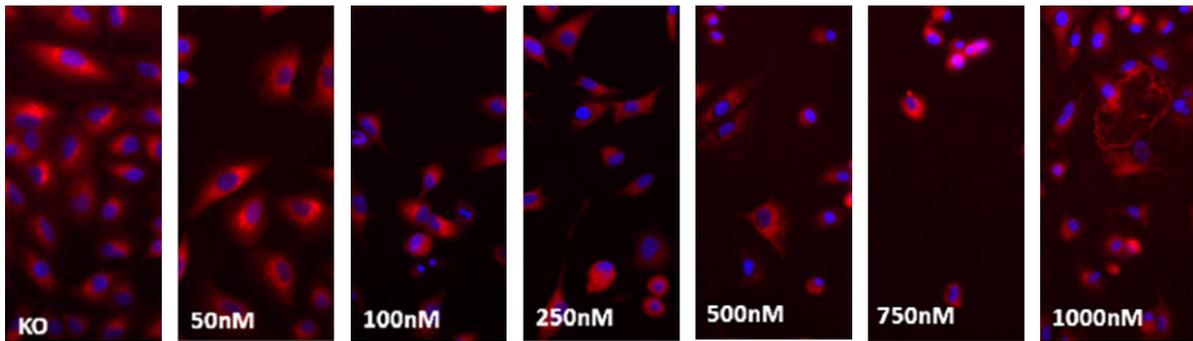


Abbildung 4.51: Zellen nach Zugabe verschiedener Konzentrationen von PEO-Thiol-Ligand verkapseltem InP/ZnS-QD und anschließender Inkubation für 16 h. Dargestellt ist die Überlagerung aus den in beiden Kanälen aufgenommenen Bildern.

konstantes Mitochondrienpotential. Ab einer Konzentration von 750 nmol/L nimmt die Zellkerngröße leicht ab und die Zellzahl sinkt deutlich. Der PEO-Thiol-Ligand bietet somit keine gute Abschirmung der Partikel gegenüber den Zellen.

Für das Polymer 1 mit einer Molmasse von 9000 g/mol werden deutlich bessere Ergebnisse erzielt. In Abbildung 4.52 sind die mit dem Polymer 1 verkapselten InP/ZnS-QD und ihre Wechselwirkung mit den Zellen gezeigt. Erst bei einer Konzentration von 1000 nmol/L zeigen die Zellen deutlich morphologische Veränderungen in Form einer verringerten Zellzahl. Die Quantifizierungen in den Abbildungen 4.47 und 4.48 zeigen eine leicht abnehmende Kernintensität ab 250 nmol/L, das Mitochondrienpotential nimmt erst ab einer Konzentration von 750 nmol/L leicht ab. In 4.49 ist zu erkennen, dass die Zellzahl bei einer Konzentration von 100 nmol/L deutlich absinkt, während die Zellkerngröße konstant bleibt.

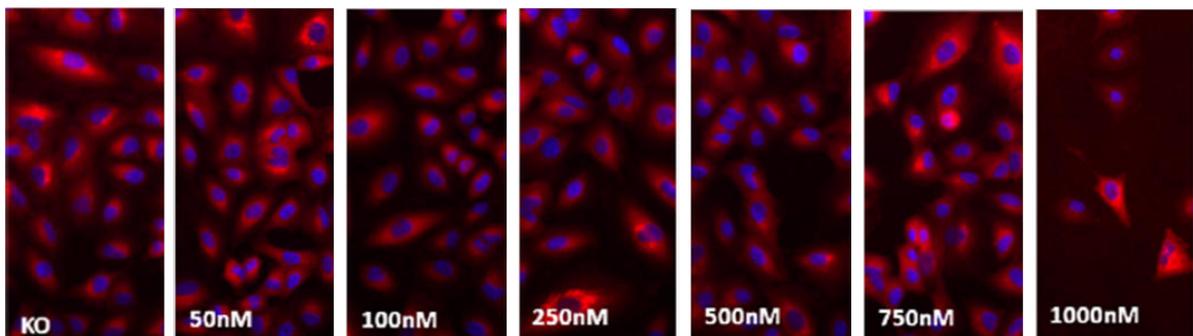


Abbildung 4.52: Zellen nach Zugabe verschiedener Konzentrationen von PI-*b*-PEO P 1 verkapseltem InP/ZnS-QD und anschließender Inkubation für 16 h. Dargestellt ist die Überlagerung aus den in beiden Kanälen aufgenommenen Bildern.

Für die mit dem Polymer 1 verkapselten $\text{InAs}_{0.4}\text{P}_{0.6}/\text{ZnS-QD}$ werden noch bessere Ergebnisse erzielt (Bilder hier nicht gezeigt). Wie in den Abbildungen 4.47 und 4.48 zu sehen ist, bleiben sowohl die Zellkernintensität als auch das Mitochondrienpotenzial bei allen Konzentrationen konstant. Allein die Zellzahl in 4.49 nimmt ab einer Konzentration von 750 nmol/L leicht ab, während die Zellkerngröße in 4.50 konstant bleibt. Das Polymer 1 bewirkt somit eine sehr gute Abschirmung der Partikel vom umgebenden Medium.

Die mit dem Polymer 2 verkapselten $\text{InP}/\text{ZnS-QD}$ zeigen bereits ab einer Konzentration von 50 nmol/L erste Veränderungen an den Zellen (hier nicht gezeigt). Die Zellzahl sowie die Zellkerngröße in 4.49 und 4.50 nehmen bei 50 nmol/L ab und bleiben dann bei den weiteren Konzentrationen konstant. Die Kernintensität dagegen steigt ab der Konzentration von 50 nmol/L an, während das Mitochondrienpotential zunächst ansteigt und ab einer Konzentration von 500 nmol/L abfällt. Somit kann bereits ab einer Konzentration von 50 nmol/L eine deutliche toxische Wirkung erkannt werden.

Die $\text{InAs}_{0.4}\text{P}_{0.6}/\text{ZnS-QD}$ werden durch das Polymer 2 deutlich besser gegen das umgebende Medium abgeschirmt. Wie in Abbildung 4.53 zu erkennen ist, sind erst ab einer Konzentration von 1000 nmol/L leichte morphologische Veränderungen auf den A549-Zellen zu erkennen. Die Zellzahl wird geringer und es sind mehr Zellkerne ohne Mitochondrien vorhanden. Aus der Quantifizierung in 4.47 geht hervor, dass die Kernintensität ab einer Konzentration von 750 nmol/L leicht abnimmt. Das Mitochondrienpotential in 4.48 nimmt ab einer Konzentration von 50 nmol/L erst zu und ab 500 nmol/L wieder ab. Wie in 4.49 zu sehen ist, nehmen sowohl die Zellzahl als auch die Zellkerngröße ab einer Konzentration von 500 nmol/L leicht ab.

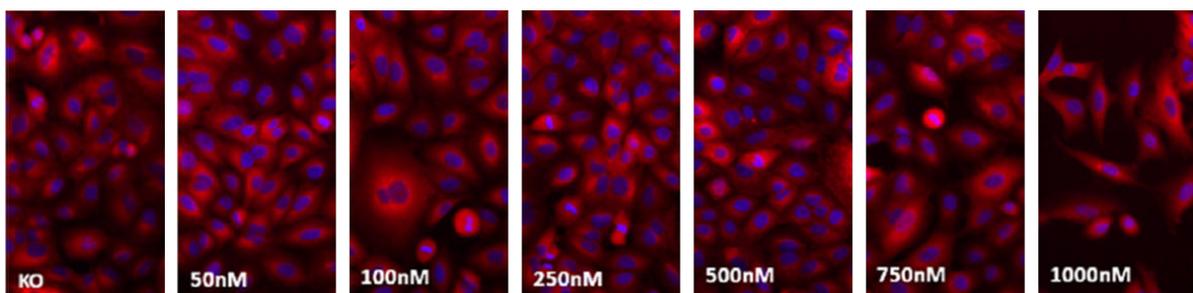


Abbildung 4.53: Zellen nach Zugabe verschiedener Konzentrationen von PI-*b*-PEO verkapselten $\text{InAs}_{0.4}\text{P}_{0.6}/\text{ZnS-QD}$ und anschließender Inkubation für 16 h. Dargestellt ist die Überlagerung aus den in beiden Kanälen aufgenommenen Bildern.

Dies stimmt mit den von Ostermann *et al.* beschriebenen Ergebnissen zum Zusammenhang zwischen der Molmasse der Blockcopolymeren und der Durchlässigkeit der Polymerhülle gut überein.^[163] Anhand von Fluoreszenzlöschexperimenten mit Kupfer-Ionen und CdSe-QD konnten

sie zeigen, dass mit zunehmender Blocklänge der Polymere eine geringere Löschung der Fluoreszenz bewirkt wurde.^[163] Ebenso wie die Polymere die Partikeloberfläche gegen die Kupferionen abschirmen, kann auch davon ausgegangen werden, dass ein Austreten von Ionen des QD vermindert wird, die eine toxische Wirkung bei den Zellen auslösen.

Für die InP/ZnS-QD und die InAs_{0,4}P_{0,6}/ZnS-QD zeigen sich unterschiedliche Ergebnisse bei der Abschirmung vom wässrigen Medium. Obwohl der PEO-Thiol-Ligand eine gute Stabilisierung der Partikel in Wasser und eine deutliche Steigerung der QY bewirkt, wird für diese Methode der Verkapselung eine hohe toxische Wirkung bereits ab einer Konzentration von 50 nmol/L für die InAs_{0,4}P_{0,6}/ZnS-QD und ab 100 nmol/L für die InP/ZnS-QD beobachtet. Die PI-*b*-PEO Diblockcopolymerer zeigten deutlich bessere Ergebnisse, die Konjugate sind deutlich weniger toxisch. Für die InAs_{0,4}P_{0,6}/ZnS-QD wurden mit dem Polymer 2 erst ab einer Konzentration von 500 nmol/L Veränderungen an den Zellen beobachtet, bei den InP/ZnS-Q konnte das Polymer 1 bis zu einer Konzentration von 750 nmol/L einen Einfluss auf die Zellen verhindern.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene nanokristalline Halbleitermaterialien synthetisiert, modifiziert und charakterisiert. Ziel dieser Arbeit war es, kristalline Cd-freie QD mit Fluoreszenz im optischen Fenster herzustellen und für eine mögliche Anwendung in der medizinischen Bildgebung in Wasser zu überführen.

Hierfür wurde eine schnelle und reproduzierbare Synthese entwickelt, mit der InP, InAs und $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ hergestellt werden können. Nach der Beschichtung durch ZnS wurden dabei fluoreszierende QD erhalten. Anhand der InP-Synthesen wurde der Einfluss verschiedener Syntheseparameter wie Reaktionszeit und -temperatur sowie der Liganden untersucht. Es konnten dabei Partikel mit Größen zwischen 2.5 nm bis 13.0 nm und Fluoreszenz zwischen 625 nm und 813 nm isoliert werden. Für eine Fluoreszenz bei größeren Wellenlängen wurden Mischkristalle aus InP und InAs synthetisiert. Die Fluoreszenz dieser Partikel kann über nahezu den gesamten Bereich des optischen Fensters von 709 nm bis 1063 nm variiert werden. Die Fluoreszenzwellenlänge hängt dabei von der jeweiligen Zusammensetzung und der Größe der Partikel ab.

Zur Steigerung der QY wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurde die Synthese der Schale variiert, zum anderen wurde die Stabilisierung mit einem *Zn-Precursor* in der Synthese getestet. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit einem Überschuss an Zn- und S-*Precursor* erreicht, ZnSe und ZnCdS konnten als Schalenmaterial nicht zu besseren QY führen. Die Addition eines *Zn-Precursors* führt schon vor der Schalensynthese zu fluoreszierenden Partikeln und kann sowohl bei den InP-NP als auch bei den $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP angewendet werden. Nachteil ist, dass das Wachstum der Partikel gehemmt wird und die Fluoreszenz zu kleineren Wellenlängen verschoben wird.

Weiterhin sollte die Synthese auf Zn_3P_2 -NP und Nitrid-NP übertragen werden, was sich als schwierig herausgestellt hat. Die Zn_3P_2 -NP oxidieren an der Luft und können nur unter Luftausschluss in der *Glovebox* synthetisiert werden. Die InN-NP und GaN-NP können unter Ver-

wendung des entsprechenden N-Precursors $N(\text{TMS})_3$ nicht gebildet werden und auch die Verwendung von Li_3N als *Precursor* liefert keine eindeutigen Ergebnisse.

Abschließend wurde der Phasentransfer vom organischen Lösungsmittel in Wasser mit drei verschiedenen Liganden untersucht. Sowohl mit dem PEO-Thiol-Liganden als auch mit dem PI-*b*-PEO Diblockcopolymer konnten die InP/ZnS-QD und die $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ /ZnS-QD erfolgreich ins wässrige Medium überführt werden. Für die InP/ZnS-QD wurde dabei sogar ein Anstieg der QY beobachtet. Die $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ /ZnS-QD konnten unter Erhalt der optischen Eigenschaften mit dem PEO-Thiol-Liganden ins Wasser überführt werden, mit dem PI-*b*-PEO kam es zu einer Verminderung der QY. Die Toxizitätstests haben ergeben, dass die Diblockcopolymer eine deutlich bessere Abschirmung der Partikel vom wässrigen Medium bewirken. Für die InP/ZnS-QD zeigte das Polymer 1 mit einer Molmasse von 9000 g/mol die besten Ergebnisse, für die $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ /ZnS-QD war die Abschirmung mit dem Polymer 2 der Molmasse 13700 g/mol am erfolgreichsten.

6 Summary

In the course of this work, the synthesis, characterization and modification of nanocrystalline semiconductor materials was examined. The main purpose was the preparation of crystalline, Cd-free QD with fluorescence in the optical window. Furthermore, the phase transfer from the organic solvent to water for a potential application in biomedical imaging was accomplished.

A facile and reproducible synthesis for the preparation of InP, InAs and the alloyed $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ was developed. Coating with ZnS resulted in fluorescent QD. Synthetic parameters such as reaction time and temperature and the ligands were examined by means of the InP-syntheses. Particles with diameters of 2.5 nm and 13.0 nm and fluorescence between 625 nm and 813 nm were prepared. Alloyed crystals from InP and InAs were synthesized in order to achieve fluorescence at greater wavelengths. The fluorescence of these particles can be varied throughout nearly the complete range of the optical window from 709 nm to 1063 nm. The fluorescent wavelength depends on the respective composition and the particles' size.

To achieve the QY's increase, two different approaches were chosen. For one part, the shell's synthesis was modified; also, stabilization with a Zn-Precursor was tested during the synthesis. Here, an excess of Zn- and S-Precursors provided the best results, while ZnSe and Zn-CdS did not lead to a higher QY when used as shell material. Adding a Zn-Precursor triggers fluorescent particles even before the shell's synthesis and can be applied for both In-NP and $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -NP. However, the particles' growth is reduced during this method, and concerning the fluorescence, a shift occurs towards smaller wavelengths.

Furthermore, the synthesis was supposed to be conveyed to Zn_3P_2 -NP and Nitride-NP, which turned out to be rather difficult. The Zn_3P_2 -NP oxidate when exposed to air and can therefore only be synthesized in the glovebox without such exposure. Developing InN-NP and GaN-NP was unsuccessful, using the respective N-Precursor $\text{N}(\text{TMS})_3$, and neither did the use of Li_3N provide any unambiguous results.

Finally, the phase transfer from the organic solvent to water with the help of three different ligands was examined. Both the PEO-Thiol-ligand and the PI-*b*-PEO Diblockpolymer served as a successful conveyer to the liquid medium for the InP/ZnS-QD and the InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD. Moreover, an increase of QY could be detected when using InP/ZnS-QD. With the help of the PEO-Thiol-ligand, it was possible to transfer the InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD into water while preserving its optical features; meanwhile, using PI-*b*-PEO lead to a reduced QY. Toxicity tests have revealed that the Diblockcopolymers provide a much better shielding of the particles from the liquid medium. Best results for the InP/ZnS-QD were yielded by the Polymer 1 with a molar mass of 9000 g/mol, while shielding for InAs_xP_{1-x}/ZnS-QD was most successful with Polymer 2 with a respective molar mass of 13700 g/mol.

7 Experimenteller Teil

7.1 Synthese

Die Synthesen der Nanopartikellösungen und Liganden erfolgten, wenn nicht anders beschrieben, unter Schlenkbedingungen. Hierfür wurden 25 mL Dreihalskolben mit einem Septum, einem Temperaturfühler und einem Rückflusskühler verwendet. Die benötigten Stammlösungen wurden in einer mit Stickstoff gefüllten *Glovebox* hergestellt, aufbewahrt und erst direkt zu Beginn der Synthesen ausgeschleust. Die Synthese einer Schale um die Kernpartikel erfolgte in Form einer *One-Pot*-Synthese. Hierfür wurde die Hälfte der Kernpartikel aus dem Reaktionskolben entnommen und die *Precursor* für die Schalensynthese wurden ohne vorherige Reinigung der Kerne zugefügt. Die in den folgenden Abschnitten angegebenen Informationen in eckigen Klammern geben jeweils alternativ durchgeführte Syntheseparameter an.

7.1.1 Angesetzte Stammlösungen

Die für die Synthese der Partikel und ihrer Schalen benötigten Stammlösungen sind unter Angabe der Konzentrationen und Präparationen in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Präparation der Stammlösungen.

Substanz	Lösungsmittel	Konzentration [mol/L]	Präparation
Cadmiumacetat	TOP	0.17	1 h Rühren bei 100 °C
Indium(III)chlorid	TOP	0.63	2 h Rühren bei 100 °C
Indium(III)fluorid	TOP	0.63	4 h Rühren bei 150 °C
Schwefel	TOP	1.00	1 h Rühren bei 50 °C
Selen	TOP	1.00	1 h Rühren bei 50 °C

Tabelle 7.1: Präparation der Stammlösungen.

Substanz	Lösungsmittel	Konzentration [mol/L]	Präparation
Zinkacetat+Ölsäure	ODE	0.2	2 h Rühren bei 200 °C unter Vakuum
Zinkacetat	TOP	0.20	0.5 h Rühren bei 200 °C

7.1.2 Standardsynthese für Indiumphosphid-, Indiumarsenid- und Indiumarsenidphosphid-Nanopartikel

Für die Standardsynthese von DDA/TOP-stabilisierten InP-, InAs- und InAs_xP_{1-x}-Partikeln wurden 1.27 g (6.85 mmol) DDA bei 50 °C für 1 h evakuiert. In der *Glovebox* wurden 630 µL InCl₃ in TOP 0.63 M (0.4 mmol) mit 2 mL TOP und den entsprechenden Mengen an P(TMS)₃ und As(TMS)₃ (zusammen 0.34 mmol) vermischt und in das DDA injiziert. Das Gemisch wurde innerhalb von 15 min auf 300 °C erhitzt und danach für die Entnahme einer Probe und die Synthese einer Schale (siehe Kapitel 7.1.8 und 7.1.9) abgekühlt. Für die Synthese von InZnP, InZnAs und InZnAsP wurde zusätzlich zum DDA Zink-Undecylenat im Reaktionskolben vorgelegt. Dabei wurden Mengen von 0.145 g (0.34 mmol), 0.175 g (0.41 mmol), 0.357 g (0.83 mmol), 0.522 g (1.21 mmol) und 0.175 g (0.41 mmol) getestet. In der Tabelle 7.2 sind die Stoffmengenangaben von P(TMS)₃ und As(TMS)₃ für die jeweils erwünschte theoretische Zusammensetzung der InAs_xP_{1-x}-Partikel in Spalte 1 aufgelistet.

Tabelle 7.2: Syntheseparameter für InP-, InAs- und InAs_xP_{1-x}-Partikel.

Partikel	P(TMS) ₃ [µL]	P(TMS) ₃ [mmol]	As(TMS) ₃ [µL]	As(TMS) ₃ [mmol]
InP	99	0.34	–	–
InAs _{0.1} P _{0.9}	90	0.31	9.1	0.03
InAs _{0.2} P _{0.8}	80	0.27	19	0.06
InAs _{0.25} P _{0.75}	75	0.255	24.1	0.085
InAs _{0.3} P _{0.7}	70	0.24	29.2	0.1
InAs _{0.4} P _{0.6}	60	0.21	39.6	0.13
InAs _{0.5} P _{0.5}	50	0.17	49.8	0.17
InAs _{0.6} P _{0.4}	40	0.13	60	0.21

Tabelle 7.2: Syntheseparameter für InP-, InAs- und InAs_xP_{1-x}-Partikel.

Partikel	P(TMS) ₃ [μL]	P(TMS) ₃	As(TMS) ₃	As(TMS) ₃
		[mmol]	[μL]	[mmol]
InAs _{0.7} P _{0.3}	30	0.1	70.2	0.24
InAs _{0.75} P _{0.25}	25	0.085	75.2	0.255
InAs _{0.8} P _{0.2}	20	0.06	80.3	0.27
InAs _{0.9} P _{0.1}	10	0.03	90.5	0.31
InAs	–	–	100.7	0.34

7.1.3 Variationen der Indiumphosphid-, Indiumarsenid- und Indiumarsenidphosphid-Nanopartikel

Ausgehend von der Standardsynthese wurden diverse Syntheseparameter variiert, um die Darstellung der InP-, InAs- und InAs_xP_{1-x}-Nanopartikel genauer zu untersuchen. Dabei wurden nicht alle Syntheseparameter mit allen Zusammensetzungen der Partikel untersucht und teilweise wurden mehrere Parameter in Kombination variiert. Im Folgenden sind die Veränderungen im Vergleich zur Standardsynthese aufgelistet:

- Wechsel des Liganden: 5 mL ODE, 2.3 mL OLA, 1.5769 g (6.90 mmol) Myristinsäure, 1.9397 g (6.82 mmol) Stearinsäure, 1.66 g (6.87 mmol) HDA, 2.65 g (6.85 mmol) TOPO
- Wechsel des Liganden: 2.65 g (6.85 mmol) TOPO + 0.78 g/1.66 g (3.23/6.87 mmol) HDA
- zusätzliche Liganden: 1.27 g (6.85 mmol) DDA + 137 μL/274 μL/343 μL/411 μL (0.79/1.57/1.97/2.36 mmol) Octanthiol
- zusätzliche Liganden: 1.27 g (6.85 mmol) DDA + 186 mg/361 mg (0.81/1.63 mmol) Myristinsäure
- zusätzliche Liganden: 1.27 g (6.85 mmol) DDA + 114 mg (0.40 mmol) Stearinsäure
- Verdünnung der Reaktionslösung: 26 mL TOP, 4 mL TOP, 5 mL TOP
- Wechsel des Lösungsmittels: TOP dest., ODE, TOP 90%
- Reaktionszeit: 2:40 min, 4 min, 10 min, 20 min, 24 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 5 h, 48 h (bei Reaktionszeiten >25 min Reaktionstemperatur gehalten, sonst *Heating-Up*)

- Reaktionstemperatur: 200 °C, 215 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C, 250 °C, 260 °C, 280 °C, 380 °C, 410 °C
- Temperaturverlauf: Injektion bei 280 °C + 20 min bei 240 °C, Injektion bei 300 °C + 1 h bei 270 °C
- getrennte Injektion von In- und P-Precursor: In-Precursor vorgelegt, P-Precursor injiziert und umgekehrt
- nachträgliche As-Zugabe: InP Synthese mit 80 µL (0.27 mmol) P(TMS)₃, danach Zugabe von 19 µL (0.06 mmol) As(TMS)₃ in 1 mL TOP, 50 → 300 °C in 15 min
- Wechsel des In-Precursors: 630 µL InBr₃/TOP 0.63 M (0.40 mmol); 630 µL InF₃/TOP 0.63 M (0.40 mmol), 0.022 g (0.10 mmol) InCl₃, 0.044 g (0.15 mmol) In-Acetat
- Variation der Precursor-Verhältnisse: In/P: 1.26 mL InCl₃/TOP 0.63 M (0.80 mmol) + 99 µL (0.34 mmol) P(TMS)₃
- Variation der Precursor-Verhältnisse: As/P: 50 µL (0.17 mmol) P(TMS)₃ + 31.5 µL (0.11 mmol) As(TMS)₃
- Variation der Precursor-Verhältnisse: As/P: 25 µL (0.09 mmol) P(TMS)₃ + 47.7 µL (0.17 mmol) As(TMS)₃
- Variation der Precursor-Verhältnisse: As/P: 75 µL (0.26 mmol) P(TMS)₃ + 15.8 µL (0.06 mmol) As(TMS)₃

7.1.4 Synthese der Indiumzinkphosphid-Nanopartikel mit verändertem

Zink-Precursor

Abweichend von der Standardsynthese wurden einige InZnP-Partikel in der *Glovebox* mit einem anderen Zink-Precursor hergestellt. Hierfür wurden 1.27 g DDA (6.85 mmol) in die Box eingeschleust, evakuiert und folgende Synthesen durchgeführt:

- 2 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (0.4 mmol) + 99 µL (0.34 mmol) P(TMS)₃ + 315 µL InCl₃ 0.63 M/TOP (0.20 mmol) + 2.5 mL TOP, 30 → 300 °C stufenweise in 1.5 h
- 1.8 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (0.36 mmol) + 99 µL (0.34 mmol) P(TMS)₃ + 63 µL InCl₃ 0.63 M/TOP (0.04 mmol) + 2.5 mL TOP, 30 → 300 °C stufenweise in 2 h
- 1.5 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (0.3 mmol) + 99 µL (0.34 mmol) P(TMS)₃ + 157.5 µL InCl₃ 0.63 M/TOP (0.10 mmol) + 2 mL TOP, 35 → 285 °C stufenweise in 1.5 h

- 0.5 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (0.1 mmol) + 99 μL (0.34 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 473 μL InCl_3 0.63 M/TOP (0.30 mmol) + 2 mL TOP, 40 \rightarrow 295 $^\circ\text{C}$ stufenweise in 1.5 h

7.1.5 Synthese von Indiumphosphid-Nanopartikeln mittels Transmetallierung

Diese Synthese wurde nach der Vorschrift von Lauth *et al.*^[143] durchgeführt. Es wurden 1 g (2.58 mmol) TOPO mit 10 mL TOP und 28 mg (0.13 mmol) InCl_3 oder 22 mg (0.13 mmol) InF_3 vorgelegt und für eine Stunde bei 120 $^\circ\text{C}$ evakuiert. Danach wurde auf 300 $^\circ\text{C}$ erhitzt. In der *Glovebox* wurden 0.25 mL (0.25 mmol) *n*-Butyllithiumlösung 1.0 M mit 4 mL ODE vermischt und anschließend über eine Spritzenpumpe über eine Stunde in das Reaktionsgemisch injiziert. Nach Beenden der Zugabe wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

7.1.6 Synthese der Zinkphosphid- und Zinkarsenidphosphid-Nanopartikel

Analog zur Standardsynthese von DDA/TOP-stabilisierten InP -, InAs - und $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Partikeln wurden 1.27 g (6.85 mmol) DDA bei 50 $^\circ\text{C}$ für 1 h evakuiert und anschließend mit einem Gemisch aus 2 mL Zink-Acetat-Lösung in TOP 0.2 M (0.4 mmol), TOP und den entsprechenden Mengen an $\text{P}(\text{TMS})_3$ und $\text{As}(\text{TMS})_3$ versetzt. Anschließend wurde stufenweise auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Folgende Reaktionsvarianten wurden getestet:

- Zn_3P_2 : 99 μL (0.34 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 630 μL TOP, Erhitzen von 55 auf 300 $^\circ\text{C}$ in 15 min
- Zn_3P_2 : 99 μL (0.34 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 2 mL TOP, Erhitzen von 55 auf 300 $^\circ\text{C}$ in 15 min, Durchführung in der *Glovebox*
- Zn_3P_2 : 99 μL (0.34 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 2 mL TOP, Erhitzen von 55 auf 160 $^\circ\text{C}$ in 20 min, Durchführung in der *Glovebox*
- Zn_3P_2 : 99 μL (0.34 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 2 mL TOP, Erhitzen von 55 auf 200 $^\circ\text{C}$ in 24 h mit Probenentnahme zur Reaktionsverfolgung, Durchführung in der *Glovebox*
- Zn_3P_2 : 5.5 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (1.1 mmol) + 64 μL (0.23 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$, Erhitzen von 55 auf 240 $^\circ\text{C}$ in 25 min, Durchführung in der *Glovebox*
- Zn_3P_2 : 2 mL Zink-Oleat 0.2 M in ODE (0.4 mmol) + 99 μL (0.34 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 630 μL TOP, Erhitzen von 25 $^\circ\text{C}$ auf 180 $^\circ\text{C}$ in 2 h, Durchführung in der *Glovebox*
- ZnAsP : 50 μL (0.17 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 49.8 μL (0.17 mmol) $\text{As}(\text{TMS})_3$ + 2 mL TOP, Erhitzen von 30 auf 300 $^\circ\text{C}$ in 20 min, Durchführung in der *Glovebox*

- ZnAsP: 50 μL (0.17 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ + 49.8 μL (0.17 mmol) $\text{As}(\text{TMS})_3$ + 2 mL TOP, Erhitzen von 30 auf 110 $^\circ\text{C}$ in 35 min mit Probenentnahme zur Reaktionsverfolgung, Durchführung in der *Glovebox*

Alternativ wurde eine DDA- und TOP-freie Synthese getestet, in der 2 mL Zink-Oleat in ODE 0.2 M (0.4 mmol) mit 99 μL (0.34 mmol) $\text{P}(\text{TMS})_3$ und 4 mL ODE über 2 h stufenweise auf 180 $^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Diese Synthese wurde in der *Glovebox* durchgeführt.

7.1.7 Synthese der Nitrid-Nanopartikel

Bei der Synthese der Indium- und Galliumnitrid-Nanopartikel wurden die Stickstoff-Quelle, die Lösungsmittel, die Liganden, die Reaktionszeiten und -temperaturen sowie der Temperaturverlauf variiert. In Anlehnung an die Standardsynthese für InP-, InAs- und $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ -Partikel wurden die Liganden und teilweise die Stickstoff-Quelle im Reaktionskolben vorgelegt und bei 60 $^\circ\text{C}$ für eine Stunde evakuiert. Anschließend wurde eine Mischung aus den weiteren *Precursoren* und dem Lösungsmittel injiziert und es wurde erhitzt. In Tabelle 7.3 sind die Parameter der einzelnen Synthesen aufgelistet. Zur besseren Übersicht sind die Stoffmengenangaben jeweils nur einmal in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7.3: Synthese der Nitrid-Nanopartikel.

Im Kolben vorgelegte Liganden	In der <i>Glovebox</i> vorbereitete <i>Precursor</i>	Syntheseparameter
1.27 g (6.85 mmol) DDA	630 μL InCl_3/TOP (0.4 mmol) + 0.079 g (0.34 mmol) $\text{N}(\text{TMS})_3$ + 2 mL TOP	0.63 M 50 \rightarrow 265 $^\circ\text{C}$ in 8 min
1.27 g DDA	630 μL InCl_3/TOP (0.34 mmol) $\text{Li}(\text{TMS})_2\text{N}$ + 2 mL TOP	0.63 M + 0.057 g 50 \rightarrow 245 $^\circ\text{C}$ in 8 min
1.27 g DDA + 1.18 g (7.0 mmol) DBF	2 mg (0.06 mmol) Li_3N + 9 mg (0.04 mmol) InCl_3 + 5 mL OLA	50 \rightarrow 290 $^\circ\text{C}$ in 26 min
1.27 g DDA + 1.18 g DBF	3 mg (0.09 mmol) Li_3N + 18 mg (0.08 mmol) InCl_3 + 5 mL OLA	50 \rightarrow 200 $^\circ\text{C}$ in 72 min
1.27 g DDA + 1.18 g DBF	6 mg (0.17 mmol) Li_3N + 36 mg (0.16 mmol) InCl_3 + 5 mL OLA	50 \rightarrow 300 $^\circ\text{C}$ stufenweise in 26 h

Tabelle 7.3: Synthese der Nitrid-Nanopartikel.

Im Kolben vorgelegte Liganden	In der Glovebox vorbereitete Precursor	Syntheseparameter
1.27 g DDA + 1.18 g DBF	6 mg Li ₃ N + 36 mg InCl ₃ + 5 mL OLA	50 → 300 °C stufenweise in 28 h
1.27 g DDA + 1.18 g DBF + 14 mg (0.4 mmol) Li ₃ N	630 µL InCl ₃ /TOP 0.63 M [630 µL GaCl ₃ /TOP 0.63 M (0.4 mmol)] + 2 mL TOP	50 → 290 °C in 20 min
1.27 g DDA + 1.18 g DBF+2.25 g (5.82 mmol) TOPO	88 mg (0.4 mmol) InCl ₃ + 14 mg Li ₃ N + 5 mL OLA	50 → 290 °C in 26 min
1.27 g DDA + 1.18 g DBF + 14 mg Li ₃ N	88 mg InCl ₃ + 5 mL OLA	50 → 290 °C in 15 min
1.56 g (6.46 mmol) HDA + 1.18 g DBF + 14 mg Li ₃ N	88 mg InCl ₃ + 5 mL OLA	50 → 290 °C in 20 min
1.18 g DBF + 14 mg Li ₃ N in 2 mL TOP	630 µL InCl ₃ /TOP 0.63 M [630 µL GaCl ₃ /TOP 0.63 M (0.4 mmol)]	60 → 290 °C in 18 min
1.18 g DBF + 14 mg Li ₃ N	630 µL InCl ₃ /TOP 0.63 M [630 µL GaCl ₃ /TOP 0.63 M (0.4 mmol)] + 2 mL TOP	50 → 290 °C in 20 min
2.65 g (6.85 mmol) TOPO + 1.18 g DBF	6 mg Li ₃ N + 30 mg (0.17 mmol) GaCl ₃	65 → 290 °C in 24 min, dann 1 h bei 290 °C
2.65 g TOPO + 0.59 g (3.51 mmol) DBF	6 mg Li ₃ N + 38 mg (0.17 mmol) InCl ₃ [30 mg GaCl ₃]	65 → 290 °C in 33 min, dann 1 h bei 290 °C
2.65 g TOPO + 0.29 g (1.72 mmol) DBF	6 mg Li ₃ N + 38 mg InCl ₃ [30 mg GaCl ₃]	65 → 290 °C in 24 min, dann 1 h bei 290 °C
2.65 g TOPO + 0.15 g (0.89 mmol) DBF	6 mg Li ₃ N + 30 mg GaCl ₃	65 → 290 °C in 33 min, dann 1 h bei 290 °C
1.18 g DBF + 5 mL ODE	14 mg Li ₃ N + 18 mg InCl ₃	50 → 290 °C in 33 min, dann 19 h bei 290 °C

Tabelle 7.3: Synthese der Nitrid-Nanopartikel.

Im Kolben vorgelegte Liganden	In der Glovebox vorbereitete Precursor	Syntheseparameter
1.53 g (3.96 mmol) TO-PO + 0.59 g DBF + 5.1 g (28.6 mmol) Phenanthren	6 mg Li ₃ N+38 mg InCl ₃ [30 mg GaCl ₃]	100 → 290 °C in 20 min, dann 1 h bei 290 °C
2.1 g (5.43 mmol) TO-PO + 0.59 g DBF + 5.1 g Phenanthren	6 mg Li ₃ N + 38 mg InCl ₃ [30 mg GaCl ₃]	100 → 290 °C in 17 min, dann 1 h bei 290 °C
2.65 g TOPO + 6 mg Li ₃ N	2 mL InCl ₃ /OLA 0.1 M (0.2 mmol)	schnelle Injektion, 290 °C für 20 min
2.65 g TOPO + 6 mg Li ₃ N+0.59 g DBF	2 mL InCl ₃ /OLA 0.1 M	langsame Injektion bei 290 °C für 20 min

7.1.8 Synthese der Zinksulfid-Schale

Die Standardsynthese der Zinksulfid-Schale wurde mit S/TOP und Zn-Ac/TOP als *Precursoren* durchgeführt. Zunächst wurde das Reaktionsgemisch der Kernsynthese auf 220 °C erhitzt und anschließend wurden 450 µL S/TOP 1 M (0.45 mmol) und 2.5 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (0.5 mmol) in das Reaktionsgemisch injiziert. Nun wurde für 19 h bei 220 °C gerührt. Abweichend von dieser Synthese wurden auch die folgenden Variationen getestet:

- Mengen der *Precursor*: 900 µL/1.8 mL S/TOP 1 M (0.9 mmol/1.8 mmol) und 5 mL/10 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (1 mmol/2 mmol)
- Konzentrationen der *Precursor*: 4.5 mL/6.75 mL S/TOP 0.1 M (0.45 mmol/0.68 mmol) + 5 mL/7.5 ml Zn-Ac/TOP 0.1 M (0.5 mmol/0.75 mmol), bei verschiedenen Temperaturen: 220 °C 19 h, 180 °C 19 h und 19 h 150 °C + 7 h 220 °C
- Variation des *Precursor*-Verhältnisses: 4.5 mL S/TOP 0.1 M (0.45 mmol) und 9 mL Zn-Ac/TOP 0.1 M (0.9 mmol)
- Erhöhung der Reaktionszeit auf 42 h

- Erniedrigung der Reaktionszeit und Änderung der *Precursor*-Mengem: 150 μL S/TOP 1 M (0.15 mmol) + 1.5 mL Zn-Ac/TOP 0.1 M (0.15 mmol) 230 °C 20 min
- Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 300 °C
- Wechsel der *Precursor*: 55 mg Zn-Diethyldithiocarbamat (0.15 mmol) in 2 mL ODE, 230 °C, 20 min^[30]
- Wechsel der *Precursor*: 4.81 mg S (0.15 mmol) + 2 mL ODE + 95 mg Zn-Stearat (0.15 mmol) 230 °C, 20 min

Des weiteren wurde getestet, ob das bereits zur Kernsynthese zugegebene Zn-Undecylenat (0.145 g, 0.34 mmol) zur ZnS-Synthese ausreicht. Hierfür wurden nach der Kernsynthese 450 μL TOPS 1 M zugegeben und für 19 h bei 220 °C gerührt.

Bei der Verwendung von reaktiven Chemikalien für die ZnS-Schale wurde für die Injektion der *Precursor* eine Spritzenpumpe verwendet. Es wurden folgende Synthesen durchgeführt:

- 169 μL Bis(trimethylsilyl)sulfid (TMSS) (0.9 mmol) + 172 μL Et_2Zn (1 mmol) in 4.7 mL TOP bei 5 mL/h und 200 °C, danach 220 °C 17.5 h
- 172 μL Et_2Zn (1 mmol) + 900 μL S/TOP (0.9 mmol) in 4 mL TOP bei 5 mL/h und 200 °C, danach 220 °C 17.5 h
- 2.5 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (0.5 mmol) + 0.08 mL Octanthiol (0.45 mmol) in 1.7 mL TOP bei 3 mL/h und 300 °C, danach 1 h bei 300 °C
- 2.5 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M (0.5 mmol) + 0.08 mL Octanthiol (0.45 mmol) in 1.7 mL TOP bei 3 mL/h und 300 °C, danach 19 h bei 300 °C

7.1.9 Synthese weiterer Partikelschalen

Die Synthese einer ZnSe-Schale wurde analog zur ZnS-Schale mit der aufeinanderfolgenden Injektion von 450 μL Se/TOP 1 M (0.45 mmol) und 2.5 mL Zn-Acetat/TOP 0.2 M (0.5 mmol) und anschließendem Heizen auf 220 °C für 19 h erzielt. Als alternativer Zink-*Precursor* wurde Diethylzink in zwei Synthesevarianten getestet:

- 450 μL Se in TOP 1 M (0.45 mmol) und 500 μL Et_2Zn 1 M (0.5 mmol) in 2 mL TOP, dann 30 min bei 180 °C
- 46 μL Et_2Zn (0.27 mmol) + 267 μL Se/TOP 1 M (0.27 mmol) + 2 mL TOP über Spritzenpumpe 2.2 mL/h bei 200 °C

Für die Synthese einer InP-Schale wurde das Reaktionsgemisch auf 140 °C geheizt und es wurden 420 µL InCl₃/TOP 0.63 M [210 µL] (0.27 mmol [0.13 mmol]) und 66 µL P(TMS)₃ [19.2 µL] (0.23 mmol [0.07 mmol]) in 2 mL TOP injiziert. Anschließend wurde für 1 h auf 180 °C erhitzt. Wahlweise wurde die Zugabe der beiden *Precursor* ein- bis zweimal wiederholt.

Eine Zn₃P₂-Zwischenschale wurde durch Injektion einer Mischung aus 25 µL (0.085 mmol) P(TMS)₃ in 1 mL TOP und 0.4 mL Zn-Acetat/TOP 0.2 M (0.08 mmol) bei 240 °C erreicht. Es wurde für 15 min auf 300 °C erhitzt.

Die Synthese einer ZnCdS-Schale wurde mit unterschiedlichen *Precursoren* getestet. Bei Verwendung von 450 µL TOPS 1 M (0.45 mmol), 1.65 mL Zn-Ac/TOP 0.2 M [2.5 mL] (0.33 mmol [0.5 mmol]) und 1 mL Cd-Ac/TOP 0.17 M [170 µL] (0.17 mmol [0.03 mmol]) wurde für 19 h auf 220 °C geheizt. Alternativ wurden 85 µL (0.45 mmol) TMSS in 5 mL TOP und 51.2 µL Et₂Zn (0.3 mmol) mit 1 mL Cd-Ac 0.17 M [170 µL] (0.17 mmol [0.03 mmol]) in 5 mL TOP über eine Spritzenpumpe über 3.5 h bei 220 °C [170 °C über 80 min] injiziert.

7.1.10 Aufarbeitung der Partikel

Zur Reinigung der hergestellten Nanopartikel wurden die jeweiligen Proben nach Beenden der Reaktion mit Toluol verdünnt und mit Ethanol versetzt, bis eine starke Trübung zu erkennen war. Anschließend wurde für 5 min bei 3260 xg zentrifugiert. Der farblose oder wenig gefärbte Überstand wurde entsorgt. Der Niederschlag wurde in wenig Toluol resuspendiert und die Fällung wurde ein- bis dreimal wiederholt. Nach dem letzten Fällungsschritt wurden die Partikel in 2 mL Toluol aufgenommen und lichtgeschützt aufbewahrt.

7.1.11 Synthese von tridentaten Polyethylenoxid-Liganden

Die Synthese der tridentaten Polyethylenoxid Liganden erfolgte nach der von Thiry *et al.*^[124] entwickelten Synthese. Es wurden 2.0 g (2.0 mmol) Polyethylenoxid-Monoacrylat (1000 g/mol) mit 0.50 g (1.0 mmol) PET₃M und 0.50 g (4.0 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin in 10 mL Chloroform gelöst. Das Gemisch wurde mehrfach kurz evakuiert, auf 50 °C erhitzt und für 72 h gerührt. Bei der Synthese mit Polyethylenoxid-Monoacrylat mit einer Molmasse von 4000 g/mol wurden 4.0 g (1.0 mmol) mit 0.50 g (1.0 mmol) PET₃M und 0.50 g (4.0 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin in 15 mL Chloroform umgesetzt. Hierbei wurde für 72 h auf 60 °C erhitzt.

Nach Beenden der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf -20 °C abgekühlt und unter Rühren in kalten (-20 °C) Diethylether getropft. Der entstehende farblose Niederschlag wurde über Vakuumfiltration abgetrennt und mit kaltem Diethylether gewaschen. Anschließend wurde am Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.2 Phasentransfer in wässrige Medium

7.2.1 Ligandenaustausch im organischen Lösungsmittel

Für den Vorversuch des Phasentransfers wurden 10 nmol Partikel mit 300 µL Ethanol versetzt und für 5 min bei 3260 xg zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Rückstand in 150 µL Chloroform aufgenommen. Folgende Substanzen wurden eingewogen (jeweils 0.03 mmol) und in jeweils 150 µL Chloroform gelöst.

- 0.0075 g Hexadecanthiol
- 0.0516 g PEG-Thiol-Ligand
- 0.0095 g Octadecanthiol
- 0.0201 g Pentaerythritol-tetrakis-3-mercaptopropionat
- 0.0045 mL 1,6-Hexandithiol

Die Lösungen wurden mit jeweils 10 µL der Partikellösung vermischt, für 16 h geschüttelt und anschließend charakterisiert.

7.2.2 Phasentransfer mit tridentatem PEO-Thiol-Liganden

Für den Phasentransfer mit dem tridentatem PEO-Thiol-Liganden wurden die Partikelproben mit Ethanol für 5 min bei 3260 xg gefällt, der Überstand wurde dekantiert und die Partikel in Chloroform aufgenommen. Der Ligand wurde in wenig Chloroform gelöst und mit den Partikeln vermischt. Im Stickstoff-Strom wurde das Lösungsmittel verdampft und der trockene Rückstand wurde in Reinstwasser (18.2 MΩcm, Milli-Q Anlage der Millipore GmbH) aufgenommen. Die Reinigung erfolgte mit Nylon-Spritzenfiltern mit Porengrößen von 0.45 µm und 0.2 µm. Der Phasentransfer wurde mit unterschiedlichen Verhältnissen von Partikeln zu Ligand getestet, die in Tabelle 7.4 aufgelistet sind.

Tabelle 7.4: Phasentransfer mit PEO-Thiol-Liganden.

Verhältnis Ligand/Partikel	Menge Partikel [$\mu\text{L}/\text{nmol}$]	Menge Ligand [g/mmol]
10000	96/10	0.149/0.1
*10000	96/10	0.037/0.1
30000	30/3	0.148/0.1
*mit PEG-Thiol 4000		

7.2.3 Phasentransfer mit PI-*b*-PEO-Liganden

Für den Phasentransfer mit den PI-PEO-Liganden wurde zunächst ein Ligandenaustausch mit Hexadecanthiol durchgeführt. Hierfür wurden 10 nmol der Partikel mit 8 mg (0.03 mmol), 4.3 mg (0.015 mmol) oder 12.3 mg (0.05 mmol) Hexadecanthiol versetzt und mindestens für zwei Stunden geschüttelt. Anschließend wurden die Partikel mit Ethanol für 5 min bei 3260 xg gefällt und nach Dekantieren des Überstandes im Stickstoff-Strom getrocknet. Die Partikel und der Ligand wurden jeweils in Chloroform gelöst und vermischt. Verwendet wurden zwei verschiedene Blockcopolymere mit Molmassen von 13700 g/mol (8900 g/mol PEO, 4800 g/mol PI) und 9000 g/mol (5850 g/mol PEO, 3150 g/mol PI). Es wurden 300-, 500- und 700-fache Überschüsse des 13700 g/mol PI-*b*-PEO eingesetzt, was Einwaagen von 41.9 mg (3.06 μmol), 68.7 mg (5.02 μmol) und 137.0 mg (9.98 μmol) entspricht. Das 9000 g/mol PI-*b*-PEO wurde im 500-fachen Überschuss mit einer Einwaage von 44.8 mg (4.98 mmol) getestet. Die Proben wurden auf ein Volumen von 500 μL eingengt und unter starkem Rühren in 5 mL Methanol injiziert. Dieses Gemisch wurde wiederum auf 500 μL eingengt und unter starkem Rühren in 5 mL Reinstwasser injiziert.

Für die Dithiolvernetzung wurden zum Gemisch der Partikel mit den Polymeren in Methanol 52.8 μL (0.35 mmol) 1,6-Hexandithiol zugegeben und die Probe wurde für 45 min in den UV-Reaktor gestellt. Anschließend wurden auch diese Proben im Stickstoff-Strom auf ein Volumen von 500 μL eingengt und unter starkem Rühren in 5 mL Reinstwasser injiziert.

Zur Reinigung einiger Proben mittels Dichtegradientenzentrifugation wurden Lösungsmittel in verschiedenen Mischverhältnissen in Zentrifugenröhrchen übereinander geschichtet:

- 14 mL Chloroform
- 12 mL Chloroform/Methanol 80:20
- 12 mL Chloroform/Methanol 60:40

- 24 mL Dichlormethan/Methanol 45:55

Die Proben wurden auf den Lösungsmittelgradienten aufgetragen und für eine Stunde bei 15 °C und 50000 xg zentrifugiert. Anschließend wurde die Phase, in der sich die Partikel angesammelt haben, mit einer Pipette vorsichtig von den anderen Phasen separiert und zusätzlich mittels Spritzenfiltration (Nylon, 0.45 µm) gereinigt.

7.3 Zytotoxizität

Die Toxizität der in Wasser überführten QD Proben wurden von Charis Schlundt in der CAN GmbH am Cellomics Array Scan IV von ThermoFisher untersucht. Hierfür wurden jeweils 100 µL der verdünnten Zellsuspension (10000 Zellen/100 µL) pro Well in eine 96-Well Platte überführt und für 24 h bei 37 °C und 5% CO₂ inkubiert. Die zu untersuchenden QD Proben wurden auf Konzentrationen von 1 µM, 750 nM, 500 nM, 250 nM, 100 nM und 50 nM verdünnt und nach Entfernen des überstehenden Kultivierungsmediums auf die Zellen gegeben. Als Positivkontrolle wurden Verdünnungen einer CdCl₂-Lösung mit Konzentrationen von 300 µM, 200 µM, 100 µM, 75 µM, 50 µM und 25 µM verwendet, als Negativkontrolle das Kultivierungsmedium. Anschließend wurden die Zellen für 24 h bei 37 °C und 5% CO₂ inkubiert. Für die Färbung der Zellen wurde das überstehende Medium entfernt und je 100 µL Färbelösung, bestehend aus 0.78 µL MitoTrackerDeepRed, 2.6 µL Hoechst33342 und 10.396 mL Medium, zugegeben. Es wurde für 30 min erneut bei 37 °C und 5% CO₂ inkubiert. Anschließend wurde die Farblösung entfernt und es wurden je 100 µL auf 37 °C erwärmte Fixierlösung (3.7% Formaldehyd in Dulbeccos-Phosphat-Puffer-Salzlösung) zugegeben und für 20 min bei Raumtemperatur im Dunkeln inkubiert. Abschließend wurde die Fixierlösung entfernt und die Wells wurden zweimal mit D-PBS (100 µL und 200 µL) gespült.

Die Messungen der Proben erfolgten am Cellomics Array Scan IV von Thermo Fisher. Über den Kanal 1 wurde die Intensität des Hoechstfarbstoffes gemessen, über Kanal 2 die Intensität des MitoTrackerDeepRed. Pro Well wurden an 50 verschiedenen Punkten Bilder aufgenommen. Anhand der Hoechstfärbung kann die Zahl und Größe der vorhandenen Zellkerne beurteilt werden, die Intensität gibt dabei Aufschluss über eine mögliche Kondensation der Zellkerne. Über die Färbung des MitoTrackerDeepRed kann die Bestimmung des Mitochondrienpotentials erfolgen.

7.4 Charakterisierungsmethoden

7.4.1 Spektroskopie

Für die Messungen der Absorptions- und Emissionsspektren wurden Quartz-Küvetten der Firma Hellma mit einem Strahlengang von 1 cm verwendet. Die Proben wurden soweit verdünnt, dass bei einer Wellenlänge von 450 nm optische Dichten von 0.08 bis 0.1 erreicht wurden. Die Messung der Absorptionsspektren erfolgte am Varian Cary 50 UV/Vis-Spektrophotometer in einem Bereich von 300-1100 nm.

Die Emissionsspektren wurden abhängig vom Emissionsmaximum der Proben an einem FluoroMax-4 Spektrofluorometer von Horiba Jobin Yvon oder am Fluorolog-3 von Horiba Jobin Yvon gemessen. In beiden Geräten wird als Lichtquelle eine 450 W Xenon Lampe verwendet und die Anregungsmonochromatoren enthalten Gitter mit 1200 Linien/mm, die für eine Wellenlänge von 300 nm optimiert sind. Im FluoroMax-4 ist der Detektor ein Photomultiplier. Auch der Emissionsmonochromator für diesen Detektor enthält ein Gitter mit 1200 Linien/mm, die für eine Wellenlänge von 300 nm optimiert sind. Die Korrekturlinie des Photonen Zählers steigt ab 700 nm stark an, sodass für die Messung bei größeren Wellenlängen das Fluorolog-3 verwendet wurde. Dieses kann mit zwei unterschiedlichen Detektoren verwendet werden. Der unter Peltier-Kühlung betriebene Siliziumdetektor deckt den Wellenlängenbereich von 300 bis 1200 nm ab und beinhaltet einen Emissionsmonochromator mit einem Gitter mit 1200 Linien/mm, das für eine Wellenlänge von 500 nm optimiert ist. Für noch größere Wellenlängen wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germaniumdetektor verwendet, mit dem im Bereich von 800 bis 1700 nm gemessen werden kann. Der Emissionsmonochromator für diesen Detektor enthält ein Gitter mit 600 Linien/mm, das für eine Wellenlänge von 1000 nm optimiert ist. Die über die Detektoren ermittelten Signale werden über einen Lock-In-Verstärker prozessiert und an einen Computer übermittelt. Abhängig vom verwendeten Detektor mussten dabei die Sensitivität, die Phasenmodulation und die Zeitkonstante für die Integrationsphase eingestellt werden.

Um vergleichbare Emissionsspektren zu erhalten, wurden alle Proben bei einer Anregungswellenlänge von 450 nm unter Verwendung eines 475 Gelbglasfilters und gleichen Spaltbreiten gemessen. Die Lampe wurde zum Vorwärmen bereits ein Stunde vor der Messung eingeschaltet. Nur die Sensitivität am Fluorolog-3 konnte für verschiedene Proben variiert und anschließend mathematisch normiert werden. Für die Bestimmung von Quantenausbeuten wurde eine verdünnte Lösung von Rhodamin 6G in Ethanol als Referenz angesetzt und gemessen.

7.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Jeol JEM-2200 FS mit C_s -Korrektor (Cetcorr, Cescorr) vorgenommen. Die Proben wurden hierfür in Toluol stark verdünnt, auf ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz aufgetragen und für mindestens 12 h im Exsikkator getrocknet. An diesem Gerät wurden zusätzlich die EDX-Messungen mit einer Jeol JED-2300 Analyse Station durchgeführt.

7.4.3 Röntgendiffraktometrie

Für die XRD-Messungen wurden konzentrierte Lösungen der Partikel in Toluol mittig auf einen einkristallinen Silizium-Träger aufgetragen. Die Diffraktogramme wurden am Philips X'Pert Diffraktometer mit Kupfer- K_α -Strahlung ($\lambda = 154$ nm) gemessen. Die Bearbeitung der Diffraktogramme erfolgte mit den Softwares *PANalyticalX'PertHighScorePlus* für die Untergrundkorrektur und den Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen sowie *fityk* für die Bestimmung der Halbwertsbreiten mittels Voigt-Fit.

7.4.4 Dynamische Lichtstreuung

Der hydrodynamische Radius der in Wasser überführten und gereinigten Nanopartikelproben wurde mittels DLS-Messungen am Zetasizer Nano-ZS der Firma Malvern Instruments ermittelt. Die Proben wurden in Quartz-Küvetten der Firma Hellma bei 20 °C dreimal mit je 40 Wiederholungen gemessen. Die Konzentrationen der Proben wurden wie für die UV/Vis-Messungen auf eine OD von 0.08 bis 0.1 bei einer Wellenlänge von 450 nm eingestellt. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der *DispersionTechnologySoftwareVersion5.10*.

8 Literaturverzeichnis

- [1] T. Trindade, P. O. Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843–3858.
- [2] H. Weller, *Angew. Chemie* **1993**, 43–55.
- [3] T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 106–118.
- [4] C. Wolter, PhD thesis, **2015**.
- [5] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–168.
- [6] A.-B. Chen, A. Sher, *Semiconductor Alloys*, Springer, New York, 1st ed., **1995**.
- [7] H. Bethge, J. Heydenreich, *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*, Springer, Berlin, 1st ed., **1982**.
- [8] P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47–52.
- [9] L.-D. Chen, J. Liu, X.-F. Yu, M. He, X.-F. Pei, Z.-Y. Tang, Q.-Q. Wang, D.-W. Pang, Y. Li, *Biomaterials* **2008**, *29*, 4170–4176.
- [10] M. De, P. S. Ghosh, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225–4241.
- [11] A. L. Rogach, A. Eychmüller, S. G. Hickey, S. V. Kershaw, *Small* **2007**, *3*, 536–557.
- [12] T. Nann, W. M. Skinner, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5291–5295.
- [13] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66–69.
- [14] K. Tiede, A. B. A. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David, M. Hassellöv, *Food Addit. Contam.* **2008**, *25*, 795–821.
- [15] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2003**, *11*, 437–443.
- [16] T. Nann, S. K. Ibrahim, P.-M. Woi, S. Xu, J. Ziegler, C. J. Pickett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1574–1577.

- [17] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* (80-.). **2002**, 295, 2425–2427.
- [18] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, 26, 3995–4021.
- [19] R. Qiao, C. Yang, M. Gao, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 6274–6293.
- [20] M. C. M. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293–346.
- [21] K. Saha, S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. Rotello, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2739–2779.
- [22] C. C. Huang, Z. Yang, K. H. Lee, H. T. Chang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46, 6824–6828.
- [23] T. J. Macdonald, T. Nann, *Nanomaterials* **2011**, 1, 79–88.
- [24] A. J. Nozik, *Phys. E* **2002**, 14, 115–120.
- [25] M. S. Nikolic, M. Krack, V. T. Aleksandrovic, A. Kornowski, S. Förster, H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 6577–6580.
- [26] J. R. Heath, J. J. Shiang, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 65–71.
- [27] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7212–7219.
- [28] R. Xie, D. Battaglia, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15432–15433.
- [29] S. Hussain, N. Won, J. Nam, J. Bang, H. Chung, S. Kim, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 1466–1470.
- [30] S. Xu, J. Ziegler, T. Nann, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2653–2656.
- [31] S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski, H. Weller, *ChemPhysChem* **2001**, 5, 331–334.
- [32] K.-T. Yong, H. Ding, I. Roy, W.-C. Law, E. J. Bergey, A. Maitra, P. N. Prasad, *ACS Nano* **2009**, 3, 502–510.
- [33] G. J. Stasiuk, S. Tamang, D. Imbert, C. Poillot, M. Giardiello, C. Tisseyre, E. L. Barbier, P. H. Fries, M. de Waard, P. Reiss, M. Mazzanti, *ACS Nano* **2011**, 5, 8193–8201.
- [34] H. Chibli, L. Carlini, S. Park, N. M. Dimitrijevic, J. L. Nadeau, *Nanoscale* **2011**, 3, 2552–2559.
- [35] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1432–1434.
- [36] Y. Cao, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9692–9702.
- [37] A. Aharoni, T. Mokari, I. Popov, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 257–264.

- [38] A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2779–2808.
- [39] C.-C. Chen, C.-H. Liang, *Tamkang J. Sci. Eng.* **2002**, *5*, 223–226.
- [40] J. Choi, E. G. Gillan, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3774–3784.
- [41] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 4th ed., **2006**.
- [42] A. P. Alivisatos, *Endeavour* **1997**, *21*, 56–60.
- [43] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566–5571.
- [44] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409.
- [45] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560.
- [46] Z. Hens, I. Moreels, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10406–10415.
- [47] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nat. Methods* **2008**, *5*, 763–775.
- [48] H. Fu, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 1496–1508.
- [49] D. E. Gómez, M. Califano, P. Mulvaney, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4989–5011.
- [50] A. F. Efros, M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1110–1113.
- [51] F. Zan, C. Dong, H. Liu, J. Ren, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3944–3950.
- [52] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3117–3120.
- [53] M. Kuno, D. P. Fromm, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, O. I. Micic, A. J. Nozik, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 557–564.
- [54] R. E. Bailey, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100–7106.
- [55] Diverse, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer Science + Business Media, New York, **2006**, pp. 735–752.
- [56] F. Wang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14381–14387.
- [57] [Http://onyxmet.com](http://onyxmet.com), Zugriff am 20.06.2016.
- [58] O. I. Mičić, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4966–4969.

- [59] M. Green, P. O'Brien, *Chem. Comm.* **1998**, 2459–2460.
- [60] S. Wei, J. Lu, L. Zeng, W. Yu, Y. Qian, *Chem. Lett.* **2002**, 1034–1035.
- [61] P. Khanna, M.-S. Eum, K.-W. Jun, J.-O. Baeg, S. I. Seok, *Mater. Lett.* **2003**, 57, 4617–4621.
- [62] P. Khanna, K.-W. Jun, K. B. Hong, J.-O. Baeg, G. Mehrotra, *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 92, 54–58.
- [63] L. Li, M. Protière, P. Reiss, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 2621–2623.
- [64] Z. Liu, A. Kumbhar, D. Xu, J. Zhang, Z. Sun, J. Fang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3540–3542.
- [65] M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2015**, 4893–4898.
- [66] M. D. Healy, E. Paul, A. R. Barron, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, 131, 83–87.
- [67] M. D. Healy, P. E. Laibinis, P. D. Stupik, A. R. Barron, *J. Chem. Soc.* **1989**, 6, 359–360.
- [68] D. V. Talapin, A. L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Colloids Surf. A* **2002**, 202, 145–154.
- [69] D. Battaglia, X. Peng, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1027–1030.
- [70] H. Borchert, S. Haubold, M. Haase, H. Weller, C. Mcginley, M. Riedler, T. Mo, *Nano* **2002**, 10–13.
- [71] O. I. Micic, S. P. Ahrenkiel, A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 4022–4024.
- [72] S. Kumar, R. Thomann, T. Nann, *J. Mater. Res.* **2006**, 21, 543–546.
- [73] S. Xu, S. Kumar, T. Nann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1054–1055.
- [74] P. M. Allen, B. J. Walker, M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 760–762.
- [75] S. Xu, J. Ziegler, T. Nann, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2653–2656.
- [76] J. Ziegler, S. Xu, E. Kucur, F. Meister, M. Batentschuk, F. Gindele, T. Nann, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4068–4073.
- [77] L. Li, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11588–11589.
- [78] J. Baek, P. M. Allen, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 627–630.
- [79] A. M. Nightingale, J. C. de Mello, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 2612–2614.

- [80] C. Ippen, B. Schneider, C. Pries, S. Kröpke, T. Greco, A. Holländer, *Nanotechnology* **2015**, 26, 1–7.
- [81] G. Guisbiers, M. Wautelet, L. Buchailot, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 79, 17–19.
- [82] F. Wang, H. Yu, S. Jeong, J. M. Pietryga, J. A. Hollingsworth, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *ACS Nano* **2008**, 2, 1903–1913.
- [83] J. P. Zimmer, S.-W. Kim, S. Ohnishi, E. Tanaka, J. V. Frangioni, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2526–2527.
- [84] R. Xie, K. Chen, X. Chen, X. Peng, *Nano Res.* **2008**, 1, 457–464.
- [85] R. L. Wells, C. G. Pitt, A. T. McPhail, A. P. Purdy, S. Shafieezad, R. B. Hallock, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 4–6.
- [86] J. Zhang, D. Zhang, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1579–1584.
- [87] B. A. Glassy, B. M. Cossairt, *J. Mater. Chem.* **2012**, 2, 5283–5286.
- [88] D. Stepanchikov, G. Chuiko, *Condens. Matter Phys.* **2009**, 12, 239–248.
- [89] E. J. Luber, H. Mobarok, J. M. Buriak, *ACS Nano* **2013**, 7, 8136–8146.
- [90] M. H. Mobarok, E. J. Luber, G. M. Bernard, L. Peng, R. E. Wasylshen, J. M. Buriak, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1925–1935.
- [91] M. Green, P. O'Brien, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4500–4505.
- [92] Diverse, *Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2nd ed., **2010**.
- [93] A. Cros-Gagneux, F. Delpech, C. Nayral, A. Cornejo, Y. Coppel, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18147–18157.
- [94] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025–1102.
- [95] S. Kim, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14652–14653.
- [96] H. Li, A. G. Kanaras, L. Manna, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1387–1396.
- [97] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2942–2950.
- [98] W. W. Yu, Y. A. Wang, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4300–4308.

- [99] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [100] B. A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 653–664.
- [101] P. Dagtepe, V. Chikan, *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 16263–16269.
- [102] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664–670.
- [103] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4630–4660.
- [104] C. Ippen, T. Greco, A. Wedel, *J. Inf. Disp.* **2012**, *13*, 91–95.
- [105] E. Ryu, S. Kim, E. Jang, S. Jun, H. Jang, B. Kim, S.-w. Kim, *Communications* **2009**, *21*, 2425–2427.
- [106] S. J. Yang, J. H. Oh, S. Kim, H. Yang, Y. R. Do, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3582–3591.
- [107] S. Massadeh, S. Xu, T. Nann, *Proc. SPIE* **2009**, *7189*, 718902–1–11.
- [108] T. Greco, C. Ippen, A. Wedel, *Proc. SPIE* **2012**, *8424*, 842439–1–9.
- [109] S. Kim, J. Park, T. Kim, E. Jang, S. Jun, H. Jang, B. Kim, S.-W. Kim, *Small* **2011**, *7*, 70–73.
- [110] J. Lim, W. K. Bae, D. Lee, M. K. Nam, J. Jung, C. Lee, K. Char, S. Lee, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4459–4463.
- [111] R. Bhat, C. Caneau, C. Zah, M. Koza, W. Bonner, D. Hwang, S. Schwarz, S. Menocal, F. Favire, *J. Cryst. Growth* **1991**, *107*, 772–778.
- [112] C. Blaauw, B. Emmerstorfer, A. Springthorpe, *J. Cryst. Growth* **1987**, *84*, 431–435.
- [113] M. T. Borgström, E. Norberg, P. Wickert, H. A. Nilsson, J. Trägårdh, K. A. Dick, G. Statkute, P. Ramvall, K. Deppert, L. Samuelson, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 1–6.
- [114] C. C. Hsu, J. S. Yuan, R. M. Cohen, G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **1986**, *74*, 535–542.
- [115] A. Molassioti, F. Scholz, Y. Gao, *J. Cryst. Growth* **1990**, *102*, 974–978.
- [116] K. M. Yu, M. C. Ridgway, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B* **2000**, *168*, 65–71.
- [117] J. Wallentin, K. Mergenthaler, M. Ek, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, K. Deppert, M.-E. Pistol, M. T. Borgström, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2286–2290.
- [118] R. Xie, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10645–10651.
- [119] K. Somaskandan, G. M. Tsoi, L. E. Wenger, S. L. Brock, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1190–1198.

- [120] S.-W. Kim, J. P. Zimmer, S. Ohnishi, J. B. Tracy, J. V. Frangioni, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10526–10532.
- [121] L. Vegard, H. Schjelderup, *Phys. Z.* **1917**, *18*, 93–96.
- [122] U. Hotje, C. Rose, M. Binnewies, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1259–1262.
- [123] J. Ostermann, C. Schmidtke, C. Wolter, J.-P. Merkl, H. Kloust, H. Weller, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 232–242.
- [124] M. Thiry, K. Boldt, M. S. Nikolic, F. Schulz, M. Ijeh, A. Panicker, T. Vossmeier, H. Weller, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4965–4973.
- [125] O. Musaev, J. Wrobel, D. Wieliczka, V. Dusevich, M. Kruger, *Phys. E* **2008**, *40*, 3147–3150.
- [126] S. Tamang, G. Beaune, I. Texier, P. Reiss, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9392–9402.
- [127] V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengo, A. Galeone, M. A. Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, J. L. Nadeau, P. P. Pompa, *Nanoscale* **2013**, *5*, 307–317.
- [128] G. Beaune, S. Tamang, A. Bernardin, P. Bayle-Guillemaud, D. Fenel, G. Schoehn, F. Vinet, P. Reiss, I. Texier, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2247–2254.
- [129] J. Lim, M. Park, W. K. Bae, D. Lee, S. Lee, C. Lee, K. Char, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9019–9026.
- [130] X. Yang, D. Zhao, K. S. Leck, S. T. Tan, Y. X. Tang, J. Zhao, H. V. Demir, X. W. Sun, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4180–4185.
- [131] D. J. Bharali, D. W. Lucey, H. Jayakumar, H. E. Pudavar, P. N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11364–11371.
- [132] H. W. Chen, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, *78*, 5–9.
- [133] K. Yamazaki, A. Tanaka, M. Hirata, M. Omura, Y. Makita, N. Inoue, K. Sugio, K. Sugimachi, *J. Occup. Heal.* **2000**, *42*, 169–178.
- [134] A. Tanaka, A. Hisanaga, M. Hirata, M. Omura, *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 265–271.
- [135] M. Omura, K. Yamazaki, A. Tanaka, M. Hirata, Y. Makita, N. Inoue, *J. Occup. Heal.* **2000**, *42*, 196–204.
- [136] S. Sarkar, J. Hazra, A. R. O. Y. Chowdhury, *Indian J. Physiol. Pharmacol.* **2008**, *52*, 84–90.
- [137] M. Omura, M. Hirata, A. Tanaka, M. Zhao, Y. Makita, N. Inoue, K. Gotoh, N. Ishinishi, *Toxicol. Lett.* **1996**, *89*, 123–129.

- [138] M. Omura, a. Tanaka, M. Hirata, M. Zhao, Y. Makita, N. Inoue, K. Gotoh, N. Ishinishi, *Fundam. Appl. Toxicol.* **1996**, *32*, 72–78.
- [139] A. Tanaka, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2004**, *198*, 405–411.
- [140] A. Tanaka, M. Hirata, Y. Kiyohara, M. Nakano, K. Omae, M. Shiratani, K. Koga, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2934–2936.
- [141] R. Kubin, A. Fletcher, *J. Lumin.* **1982**, *27*, 455–462.
- [142] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1st ed., **1956**.
- [143] J. Lauth, T. Strupeit, A. Kornowski, H. Weller, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1377–1383.
- [144] T. Strupeit, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *ACS Nano* **2009**, *3*, 668–672.
- [145] S. Wölper, *Master Thesis*, **2012**.
- [146] D. W. Lucey, D. J. MacRae, M. Furis, Y. Sahoo, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3754–3762.
- [147] J. Zhang, D. Zhang, L. Yuan, Y. Hu, *Nano/Micro Eng. Mol. Sys.* **2008**, 510–514.
- [148] R. Shirazi, A. Kovacs, D. Dan Corell, C. Gritti, A. Thorseth, C. Dam-Hansen, P. Michael Petersen, B. Kardynal, *J. Lumin.* **2014**, *145*, 936–939.
- [149] O. I. Mičić, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754–7759.
- [150] S. Joung, S. Yoon, C.-S. Han, Y. Kim, S. Jeong, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–8.
- [151] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207–211.
- [152] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 7454–7462.
- [153] K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 2824–2828.
- [154] M. A. Malik, P. O'Brien, M. Helliwell, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1463–1467.
- [155] K. Kim, D. Yoo, H. Choi, S. Tamang, J.-H. Ko, S. Kim, Y.-H. Kim, S. Jeong, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *34113*, 3778–3782.

- [156] P. M. Allen, W. Liu, V. P. Chauhan, J. Lee, A. Y. Ting, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 470–471.
- [157] E. A. Fagen, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 6505–6515.
- [158] A. Panicker, PhD thesis, Universität Hamburg, **2011**.
- [159] M. Thiry, PhD thesis, Universität Hamburg, **2010**.
- [160] C. Schmidtke, E. Poselt, J. Ostermann, A. Pietsch, H. Kloust, H. Tran, T. Schotten, N. G. Bastus, R. Eggers, H. Weller, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7433–7444.
- [161] C. Schmidtke, A. M. Kreuziger, D. Alpers, A. Jacobsen, Y. Leshch, R. Eggers, H. Kloust, H. Tran, J. Ostermann, T. Schotten, J. Thiem, J. Thimm, H. Weller, *Langmuir* **2013**, *29*, 12593–12600.
- [162] C. Schmidtke, H. Lange, H. Tran, J. Ostermann, H. Kloust, N. G. Bastús, J. P. Merkl, C. Thomsen, H. Weller, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8570–8578.
- [163] J. Ostermann, J.-P. Merkl, S. Flessau, C. Wolter, A. Kornowski, C. Schmidtke, A. Pietsch, H. Kloust, A. Feld, H. Weller, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9156–9167.

9 Anhang

9.1 Sicherheits- und Gefahrenhinweise der verwendeten Substanzen

Substanz	GHS- Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Butyllithium- Lösung	02, 05, 07, 08, 09 Gefahr	225, 250, 261, 304, 314, 336, 361f, 373, 411	210, 222, 231+232, 261, 273, 422, EUH 014
Cadmiumacetat	06, 08, 09 Gefahr	301, 312, 330, 340, 350, 360FD, 372, 410	201, 260, 273, 280, 284, 304+340+310
Chloroform	07, 08 Achtung	302, 315, 351, 373	281
Dichlormethan	07, 08 Achtung	315, 319, 335, 336, 351, 373	261, 281, 305+351+338
Diethylether	02, 07 Gefahr	224, 302, 336	210, 261, EUH019, EUH066
Diethylzink-Lösung 1 M in Hexan	02, 05, 07, 08, 09 Gefahr	225, 250, 260, 304, 314, 336, 361f, 373, 410	210, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422, EUH014
Dodecylamin	05, 07, 09 Gefahr	302, 314, 410	273, 280, 305+351+338, 310, 501
Ethanol	02 Gefahr	225	210
N- Ethyl-diisopropylamin	02, 05, 06 Gefahr	225, 302, 318, 331, 335	210, 261, 280, 305+351+338, 311
Hexadecanthiol	07 Achtung	319, 413	305+351+338
Hexadecylamin	05, 09 Gefahr	314, 400	273, 280, 305+351+338, 310

Substanz	GHS- Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Hexamethyl- disilathian	02, 06 Gefahr	226, 301, 311, 331	261, 280, 301+310, 311
1, 6-Hexandithiol	---	---	---
Indium(III)chlorid	05, 07 Gefahr	302, 314	280, 305+351+338, 310
Indium(III)fluorid	07 Achtung	315, 319, 335	261, 305+351+338, EUH 029
Methanol	02, 06, 08 Gefahr	225, 301+311+331, 370	210, 280, 302+352+312, 304+340+311, 370+378, 403+235
Myristinsäure	07 Achtung	315	
Octadecanthiol	07 Achtung	315, 319, 335	261, 305+351+338
Octadecylamin	05, 08, 09 Gefahr	304, 315, 318, 373, 410	273, 280, 301+310, 305+351+338+310
Octanthiol	07 Achtung	315, 317, 319, 335	261, 280, 305+351+338
Oleylamin	05, 09 Gefahr	314, 400	273, 280, 305+351+338, 310
Pentaerythritol- tetrakis-3- mercaptopropionat	07, 09 Gefahr	302, 317, 410	273, 280, 501
Polyethylenoxid- Monoacrylat	07, 09 Achtung	315, 319, 335, 411	261, 264, 273, 280, 302+352, 304+340, 305+351+338, 312, 321, 332+313, 337+313, 362, 391
Rhodamin 6 G	07 Achtung	302	
Schwefel	07 Achtung	315	
Selen	06, 08 Gefahr	301, 331, 373, 413	260, 264, 273, 301+310, 304+340, 314, 321, 330, 403+233, 405, 501
Stearinsäure	07 Achtung	315, 319, 335	261, 280, 304+340, 305+351+338, 405, 501

Substanz	GHS- Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Toluol	02,07, 08 Gefahr	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 261, 281, 301+310, 331
Tri- <i>n</i> -octylphosphan	05 Gefahr	314	280, 305+351+338, 310
Tri- <i>n</i> - octylphophanoxid	05 Gefahr	315, 318	280, 305+351+338
Tris(trimethylsilyl)- arsan	06, 09 Gefahr	301, 331, 410	261, 264, 273, 301+310, 304+340, 321, 330, 391, 403+233, 405, 501
Tris(trimethylsilyl)- phosphan	02, 07 Gefahr	250, 315, 319, 335	222, 231, 261, 305+351+338, 422
Zinkacetat	07, 09 Achtung	302, 319, 410	273, 305+351+338, 501
Zinkundecylenat	---	---	---

9.2 Verwendete KMR-Stoffe

CAS-Nummer	Substanz	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie
67-66-3	Chloroform	Lösungsmittel, 10 mL	2
108-88-3	Toluol	Lösungsmittel, 100 mL	2

9.3 GHS-Piktogramme



GHS 01: Explosivstoffe



GHS 02: Entzündlich



GHS 03: Brandfördernde Stoffe und org. Peroxide



GHS 04: Gase unter Druck



GHS 05: Korrosive Stoffe



GHS 06: Giftige Stoffe



GHS 07: Reizende oder sensibilisierende Stoffe (Haut, Augen)



GHS 08: Reizende oder sensibilisierende Stoffe (Einatmung), Krebserregende, mutagene, teratogene Stoffe



GHS 09: Umweltgefährdende Stoffe

9.4 Gefahrenhinweise (H-Sätze)

H 200-Reihe: Physikalische Gefahren

H200	Instabil, explosiv.
H201	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefkaltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H 300-Reihe: Gesundheitsgefahren

H300	Lebensgefahr bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
H350	Kann Krebs erzeugen.
H350i	Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen.
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H360F	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360Fd	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.

H360Df	Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen < konkrete Wirkung angebe, n sofern bekannt > <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>.
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
H370	Schädigt die Organe.
H371	Kann die Organe schädigen.
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H373	Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.

H 400-Reihe: Umweltgefahren

H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

9.5 Ergänzende Gefahrenhinweise (EUH-Sätze)

EUH001	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
EUH006	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
EUH014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH018	Kann bei Verwendung explosionsfähige/entzündbare Dampf/Luft-Gemische bilden.
EUH019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
EUH029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.

EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
EUH070	Giftig bei Berührung mit den Augen.
EUH071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.
EUH059	Die Ozonschicht schädigend.
EUH201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
EUH201A	Achtung! Enthält Blei.
EUH202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
EUH208	Enthält <Name des sensibilisierenden Stoffes>. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
EUH209A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

9.6 Sicherheitshinweise (P-Sätze)

P 100-Reihe: Allgemeines

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P 200-Reihe: Prävention

- P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
- P210 Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
- P211 Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
- P220 Von Kleidung/.../brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
- P221 Mischen mit brennbaren Stoffen/... unbedingt verhindern.
- P222 Kontakt mit Luft nicht zulassen.
- P223 Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
- P230 Feucht halten mit ...
- P231 Unter inertem Gas handhaben.
- P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- P235 Kühl halten.
- P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel/Lüftungsanlagen/Beleuchtung/... verwenden.
- P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250 Nicht schleifen/stoßen/.../reiben.
- P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263 Kontakt während der Schwangerschaft/und der Stillzeit vermeiden.
- P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

- P280 Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
- P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- P282 Schutzhandschuhe/Gesichtsschild/Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283 Schwer entflammbare/flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 Atemschutz tragen.
- P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
- P231 + P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
- P235 + P410 Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

P 300-Reihe: Reaktion

- P301 BEI VERSCHLUCKEN:
- P302 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
- P303 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
- P304 BEI EINATMEN:
- P305 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
- P306 BEI KONTAMINIERTER KLEIDUNG:
- P307 BEI Exposition:
- P308 BEI Exposition oder falls betroffen
- P309 BEI Exposition oder Unwohlsein:
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P311 GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.

- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische/Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.

- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P312 BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P330 + P331 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P302 + P334 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
- P302 + P350 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P302 + P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P303 + P361 + P353 BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P304 + P340 BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P304 + P341 BEI EINATMEN: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P306 + P360 BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307 + P311 BEI Exposition: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P308 + P313 BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P309 + P311 BEI Exposition oder Unwohlsein: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P332 + P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P333 + P313 Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P335 + P334 Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
- P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

- P342 + P311 Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P370 + P376 Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P370 + P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
- P370 + P380 Bei Brand: Umgebung räumen.
- P370 + P380 + P375 Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P371 + P380 + P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

P 400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem/... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln/Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C/... aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50°C aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.
- P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
- P422 Inhalt in/unter ... aufbewahren
- P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 + P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403 + P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50°C aussetzen.
- P411 + P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

P 500-Reihe: Entsorgung

P501 Inhalt/Behälter ... zuführen.

10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben und mich während dieser aufregenden Zeit unterstützt haben.

Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Vergabe dieses spannenden und abwechslungsreichen Themas. Die Freiheit bei der Gestaltung des Themas und die hilfreichen Diskussionen haben mir bei der Anfertigung dieser Arbeit sehr geholfen. Vielen Dank an Prof. Dr. Alf Mews für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit. Bei Andreas Kornowski bedanke ich mich für die vielfältigen Diskussionen und Unterstützung in allen fachlichen Fragen sowie die Messung vieler TEM-Proben. Ein besonderer Dank geht an Frau Kreuzer für ihre Hilfsbereitschaft in allen organisatorischen Fragen und Problemen. Almut Barck danke ich für die Messung von unzähligen XRD-Proben. Vielen Dank auch an Daniela Weinert und Stefan Werner für die TEM-Messungen.

Bei dem gesamten AK Weller bedanke ich mich für die positive und entspannte Arbeitsatmosphäre und die tolle Zeit! Ganz besonders danke ich natürlich meinen lieben Kollegen im Büro 353, die immer für Motivation und gute Laune gesorgt haben. An dieser Stelle ein besonderer Dank an Sunhild Salmen, Friederieke Gorris, Robert Seher, Christopher Wolter und Daniela Weinert, für all die schönen Gespräche, aufbauenden und motivierenden Worte und die häufig damit verbundenen Delikatessen. Meinen Praktikanten Malte Holzapfel, Svetlana Koschke, Roman Korneev und Julian Petry danke ich für ihre tolle Mitarbeit im Labor. Vielen Dank auch an meine Freunde, insbesondere an Kiki und Elaine, die mich zwischendurch auch immer wieder auf andere Gedanken gebracht haben. Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie, insbesondere an meine Eltern und meine Schwester, die mich schon während des Studiums immer in allen Lebenslagen unterstützt haben.

Lebenslauf

Entfällt aus datenschutzrechtlichen Gründen.

Tagungen und Seminare

Zeitraum	Veranstaltung	Beitrag
08/2015	Workshop - Gute Wissenschaftliche Praxis	Teilnahme
07/2015	DPG - School on Physics: Physical properties of nanoparticles: Characterization and applications	Poster: Preparation of Cd-free Semiconductor Nanoparticles
05/2015	EMRS Spring Meeting	Vortrag: Preparation of Luminescent Cd-Free Semiconductor Nanocrystals
12/2014	MRS Fall Meeting	Vortrag: Synthesis and Characterization of Alloy InPAs/ZnS Core-Shell Nanoparticles with Tunable Emission in the Near-Infrared
10/2014	PIER Graduate Week	Poster: Synthesis, Characterization and Surface Modification of III-V Nanocrystals for Biomedical Applications
05/2014	Bunsentagung	Vortrag: Synthesis and Characterization of Alloy InPAs/ZnS Core-Shell Nanoparticles with Tunable Emission in the Near-Infrared
05/2013	Bunsentagung	Poster: Synthesis, Characterization and Surface Modification of III-V Nanocrystals for Biomedical Applications

11 Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 5. Dezember 2016

Sarah Wölper