

---

# ZnSe/CdS Typ-II Nanostrukturen: Der Einfluss von Kationenaustausch und Modifizierung der optischen Eigenschaften

---

ZnSe/CdS Type-II Nanostructures:  
The Influence of Cation Exchange  
and Modification of the Optical Properties

DISSERTATION  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
**Jannik Rebmann**

November 2022

Institut für Physikalische Chemie  
Universität Hamburg

Gutachter der Dissertation	Prof. Dr. Alf Mews Prof. Dr. Tobias Beck
Prüfungskommission der Disputation	Prof. Dr. Alf Mews Prof. Dr. Dorota Koziej Dr. Jan Niehaus
Datum der Disputation	20.01.2023
Datum der Druckfreigabe	22.02.2023

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2018 bis November 2022 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Alf Mews im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg angefertigt.



*If you base medicine on science, you cure people.  
If you base the design of planes on science, they fly.  
If you base the design of rockets on science, they reach the moon.  
It works,...*

Richard Dawkins



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Abstract</b>	<b>xvii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>xix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>5</b>
2.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln . . . . .	5
2.2 Kern-Schale-Nanokristalle . . . . .	10
2.2.1 Verschiedene Typen der Bandanordnung und Verhalten . . . . .	11
2.2.2 Modifikation der optischen Eigenschaften . . . . .	13
2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen . . . . .	17
2.3.1 Kristallstruktur . . . . .	17
2.3.2 Allgemeine Synthesetheorie . . . . .	19
2.3.3 Anisotropes Wachstum . . . . .	23
2.3.4 Heterogenes Wachstum . . . . .	25
2.3.5 Vorläuferverbindungen . . . . .	26
2.3.6 Kationenaustausch . . . . .	28
2.3.7 Wachstum einer CdS Schale auf ZnSe Partikeln . . . . .	30
<b>3 Charakterisierungsmethoden</b>	<b>33</b>
3.1 Extinktions- und Emissionsspektroskopie . . . . .	33
3.2 Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	36
<b>4 Experimenteller Teil</b>	<b>41</b>
4.1 Verwendete Chemikalien . . . . .	41

4.2	Vorläuferverbindungen . . . . .	41
4.2.1	Se:TOP . . . . .	41
4.2.2	S:TOP . . . . .	41
4.2.3	Diethylzink-Stammlösung in ODE . . . . .	42
4.2.4	Zinkoleat in ODE für ZnSe Synthese . . . . .	42
4.2.5	Zinkoleat in ODE für ZnS Schalensynthese . . . . .	42
4.2.6	Schwefel in ODE für ZnS Schalensynthese . . . . .	42
4.3	Chemische Synthese . . . . .	42
4.3.1	Synthese von ZnSe Kernen mit der Größe 2.0 nm bis 3.0 nm . . . . .	42
4.3.2	Synthese von ZnSe Kernen mit der Größe 5.0 nm . . . . .	43
4.3.3	Synthese von Zinkblende CdSe Kernen . . . . .	44
4.3.4	Synthese von Wurtzit CdSe Kernen . . . . .	45
4.3.5	Synthese von ZnSe/ZnS Partikeln . . . . .	45
4.3.6	Synthese von ZnSe/CdS und CdSe/CdS Heterostrukturen . . . . .	46
4.3.7	Durchführung der Kationenaustauschreaktion an ZnSe Partikeln . . . . .	46
4.3.8	Synthese von bandstrukturmodifizierten $Zn_{1-x}Cd_xSe/CdS$ DRs . . . . .	47
4.3.9	Herstellung des Cadmiumphosphonats . . . . .	47
4.3.10	Ligandenaustausch an DRs zu 11-MUA . . . . .	47
4.4	Durchführung der Simulationen mittels COMSOL . . . . .	48
4.5	Durchführung der Charakterisierung . . . . .	49
4.5.1	Extinktionsspektroskopie . . . . .	49
4.5.2	Ensemble-Emissionsspektroskopie . . . . .	49
4.5.3	Einzelteilchen-Emissionsspektroskopie . . . . .	50
4.5.4	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	50
4.5.5	Thermogravimetrische Analyse . . . . .	51
4.5.6	FT-Infrarotspektroskopie . . . . .	51
4.5.7	Röntgendiffraktometrie . . . . .	51
4.5.8	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	52
4.5.9	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	52
4.5.10	Elementaranalyse von Nanokristallen . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
5.1	Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen . . . . .	56
5.1.1	Synthese und Charakterisierung der ZnSe Kerne . . . . .	56
5.1.2	Einfluss der Kerngröße auf die optischen und strukturellen Eigenschaften der Heterostruktur . . . . .	58
5.1.3	Strukturaufklärung von ZnSe/CdS DRs . . . . .	63
5.1.4	Einfluss des Verhältnisses der verwendeten Liganden . . . . .	68



5.1.5	Zusammenfassung Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen . . . .	75
5.2	Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS <i>dot-in-rods</i> . . . . .	76
5.2.1	Untersuchung der Größe und Struktur . . . . .	76
5.2.2	Cadmiumphosphonat . . . . .	79
5.2.3	Vergleich von Wachstums- und Kationenaustauschreaktion mittels linearer Spektroskopie . . . . .	83
5.2.4	Bestimmung des Kationenaustauschgrades . . . . .	88
5.2.5	Modell des Wachstums von anisotropen CdS Schalen auf ZnSe Kernen	91
5.2.6	Ladungsträgerdynamik mittels transienter Absorptions- spektroskopie und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	93
5.2.7	Zusammenfassung Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS <i>dot-in-rods</i> . . . . .	101
5.3	Modifizierung der Bandstruktur in $Zn_{1-x}Cd_xSe/CdS$ <i>dot-in-rods</i> . . . . .	104
5.3.1	Temperatur . . . . .	105
5.3.2	Zugabezeitpunkte der Schwefelvorläuferverbindung . . . . .	107
5.3.3	Untersuchung der Struktur . . . . .	108
5.3.4	Ensemble Spektroskopie . . . . .	110
5.3.5	Einzelteilchenspektroskopie . . . . .	112
5.3.6	Verwendung modifizierter Kerne . . . . .	115
5.3.7	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	121
5.3.8	Zusammenfassung Modifizierung der Bandstruktur in $Zn_{1-x}Cd_xSe/CdS$ <i>dot-in-rods</i> . . . . .	125
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>Sicherheit</b>	<b>129</b>
7.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	129
7.2	Gefahrenhinweise . . . . .	132
7.3	Ergänzende Gefahrenhinweise . . . . .	133
7.4	Sicherheitshinweise . . . . .	133
	<b>Literatur</b>	<b>135</b>
	<b>Anhang</b>	<b>159</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>167</b>
	<b>Eidstattliche Erklärung</b>	<b>169</b>



---

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Entwicklung der effektiven Bandlücke vom makroskopischen Kristall zum Nanopartikel . . . . .	7
2.2	Mechanismus des Auger-Blinkings . . . . .	8
2.3	Typen der Bandanordnung . . . . .	12
2.4	Bandlücke in ternären Verbindungen . . . . .	16
2.5	Vergleich der Elementarzellen der Wurtzit- und Zinkblende-Kristallstruktur	18
2.6	Vergleich der Wachstumsrichtungen in der Zinkblende- und Wurtzit-Kristallstruktur . . . . .	19
2.7	LaMer-Diagramm . . . . .	20
2.8	Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Partikelradius . . . . .	23
2.9	Formkontrolle durch Monomerkonzentration . . . . .	24
2.10	Struktur Cadmiumphosphonat . . . . .	27
2.11	Kationenaustausch über Frenkel Paare . . . . .	30
3.1	Strahlengang im TEM . . . . .	37
5.1	ZnSe Kerne verschiedener Größe . . . . .	57
5.2	ZnSe/CdS Heterostrukturen aus ZnSe Kernen verschiedener Größe . . . . .	59
5.3	Rechnungen der Heterostrukturen mit unterschiedlicher Kerngröße . . . . .	62
5.4	HRTEM, STEM und EDS Aufnahmen von DRs . . . . .	64
5.5	Einfluss des Ligandenverhältnisses auf das Wachstum von ZnSe/CdS . . . . .	69
5.6	Einfluss des Ligandenverhältnisses auf das Wachstum von zb-CdSe/CdS . . . . .	71
5.7	Einfluss des Ligandenverhältnisses auf das Wachstum von wz-CdSe/CdS . . . . .	72
5.8	TEM Aufnahmen über die Reaktionszeit der Wachstumsreaktion . . . . .	77
5.9	Analytik der Vorläuferverbindung Cd-PA . . . . .	80
5.10	Reinigungsmethoden Cadmiumphosphonat . . . . .	82
5.11	Vergleich lineare optische Daten der Wachstums- und Austauschreaktion von Probensatz 1 . . . . .	85
5.12	Vergleich lineare optische Daten der Wachstums- und Austauschreaktion von Probensatz 2 . . . . .	87
5.13	Korrelation von Rechnungen mit dem Austauschexperiment . . . . .	90

## Abbildungsverzeichnis

---

5.14	Modell zum Vergleich von Wachstum und Austausch bei der Synthese von ZnSe/CdS DRs . . . . .	92
5.15	Vergleich TA Spektren von Wachstums- und Austauschreihe . . . . .	95
5.16	Vergleich TA Kinetik von Wachstums- und Austauschreihe . . . . .	96
5.17	Vergleich Fluoreszenzzerfallskurven und Quantenausbeuten von Wachstums- und Austauschreaktion . . . . .	98
5.18	Theoretischer Vergleich von DRs mit Kernen mit verschiedener Zusammensetzung . . . . .	102
5.19	Modifizierung der Bandstruktur durch Variation der Reaktionstemperatur .	106
5.20	Schema zur Modifizierung der Bandstruktur über die Zugabereihenfolge . .	107
5.21	TEM Aufnahmen und XRDs von bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS und CdSe/CdS DRs . . . . .	109
5.22	Ensemble Spektroskopie von bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs . .	111
5.23	Zeitspur und Zerfallskurve von einzelnen bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs . . . . .	113
5.24	Einzelteilchenspektren von bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs . . .	114
5.25	Herstellung von ZnSe/ZnS Kernen Probensatz 1 . . . . .	116
5.26	ZnSe/ZnS/CdS Heterostruktur im Vergleich zu ZnSe/CdS DRs Probensatz 1 . . . . .	117
5.27	Herstellung von ZnSe/ZnS Kernen Probensatz 2 . . . . .	118
5.28	ZnSe/ZnS/CdS Heterostruktur im Vergleich zu ZnSe/CdS DRs Probensatz 2 . . . . .	119
5.29	XAS der bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs . . . . .	122
5.30	Zusammenfassung der optischen Eigenschaften von bandstrukturmodifizierten DRs . . . . .	126
A1	HRTEM Kristallfacetten entlang von ZnSe/CdS DR . . . . .	159
A2	Raman Spektren von ZnSe/CdS DRs bei verschiedenen Anregungswellenlängen . . . . .	159
A3	Histogramme der DRs bei Variation des Ligandenverhältnisses . . . . .	160
A4	Verlauf der Größen bei Variation des Ligandenverhältnisses . . . . .	161
A5	Verlauf der QY bei Variation des Ligandenverhältnisses . . . . .	161
A6	Vergleich Kationenaustausch über homogene Legierung gegen Kern-Schale	162
A7	TEM Aufnahmen und Histogramme von bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs Probensatz 1 . . . . .	163
A8	XRD ZnSe/ZnS/CdS DR . . . . .	163
A9	Spektren von bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs Probensatz 2 . . .	164
A10	EXAFS Fit von ZnSe und CdSe/CdS . . . . .	164

---

# Tabellenverzeichnis

2.1	Beugungsparameter $b$ für ternäre Verbindungen der Elemente Cd, Zn, Se und S . . . . .	15
2.2	Gitterkonstanten für ZnSe, ZnS, CdSe und CdS . . . . .	18
4.1	Parameter für Rechnungen von sphärischen Systemen . . . . .	48
4.2	Parameter für Rechnungen von Heterostrukturen . . . . .	49
5.1	Anteile der Ionen im DR mittels EDS . . . . .	66
5.2	Fluoreszenzlebensdauern von einzelnen ZnSe/CdS DRs . . . . .	113
5.3	Anteil $x$ in bandstrukturmodifizierten Zn <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> Se/CdS DRs mittels EXAFS . . . . .	124
7.1	Sicherheitsmerkmale verwendeter Gefahrstoffe . . . . .	129
A1	Individuelle Amplituden und Zerfallszeiten der exponentiellen Anpassungsfunktionen der Fluoreszenzzerfallskurven. . . . .	162
A2	Koordinationszahlen der bandstrukturmodifizierten Probenreihe und Se-Zn und Se-Cd Bindungsabstände, die mittels EXAFS bestimmt wurden. . . . .	165



---

# Abkürzungsverzeichnis

<b>b.E.</b>	beliebige Einheiten
<b>Cd-PA</b>	Cadmiumphosphonat
<b>DR</b>	Kern-in-Stäbchen (engl. <i>dot-in-rod</i> )
<b>EDS</b>	energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>EXAFS</b>	erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl. <i>extended X-ray absorption fine structure</i> )
<b>HAADF-STEM</b>	großwinklige annulare Dunkelfeld Rastertransmissions- elektronenmikroskopie (engl. <i>high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy</i> )
<b>HRTEM</b>	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
<b>HPA</b>	Hexylphosphonsäure
<b>IR</b>	Infrarot
<b>LB</b>	Leitungsband
<b>11-MUA</b>	11-Mercaptoundecansäure
<b>ODA</b>	Octadecylamin
<b>ODE</b>	Octadecen
<b>ODPA</b>	Octadecylphosphonsäure
<b>PL</b>	Photolumineszenz
<b>QY</b>	Quantenausbeute
<b>SILAR</b>	aufeinanderfolgende Adsorption und Reaktion von Ionenschichten (engl. <i>successive ion layer adsorption and reaction</i> )
<b>STEM</b>	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i> )

## Tabellenverzeichnis

---

<b>TA</b>	Transiente Absorptionsspektroskopie
<b>TCSPC</b>	zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (engl. <i>time-correlated single-photon counting</i> )
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TGA</b>	Thermogravimetrische Analyse
<b>TOP</b>	Trioctylphosphin
<b>TOPO</b>	Trioctylphosphinoxid
<b>VB</b>	Valenzband
<b>wz</b>	Wurtzit
<b>XANES</b>	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>X-ray absorption near edge spectroscopy</i> )
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie
<b>zb</b>	Zinkblende



---

# Abstract

Semiconductor nanoparticles are of great interest for application as biomarkers, in display technology or as catalysts for water splitting. They can be produced in almost any geometry and different materials can be combined with each other to change the properties. While in type-I heterostructures the charge carriers in the exciton are localized in one material, a staggered alignment of valence and conduction bands in type-II heterostructures leads to the spatial separation of electron and hole. The band alignment is determined by the specific composition of the materials. Therefore, knowledge of the composition leads to a better understanding of the optical properties.

In this work, the intrinsic type-II heteronanostructure ZnSe/CdS in the geometry of the dot-in-rod particles was synthesized and investigated. The two-step reaction showed a dependence of the morphology and optical properties on the size of the ZnSe cores and the ratio of the ligands, that were used. Further, the influence of cation exchange during shell growth was investigated. By combining transmission electron microscopy, absorption and fluorescence spectroscopy, and elemental analysis, it was demonstrated that about 50 % of the initial zinc ions of the ZnSe core were exchanged for cadmium ions before CdS shell growth began. This resulted in a change of the band alignment leading to smaller band offsets between core and shell than previously assumed in literature. In addition, a method was developed to change the ratio of zinc and cadmium ions in the core region to specifically modify the optical properties. Thus, a model system was established that enables the study of differences between type-I structures with localized charge carriers and type-II materials with spatially separated charge carriers.

The present results highlight the importance of cation exchange during anisotropic shell growth and are applicable to other material systems. The model system, that was established, can be used in the future in applied and fundamental research to investigate differences between type-I and type-II heteronanostructures.



---

# Kurzfassung

Halbleiternanopartikel sind von großem Interesse für die Anwendung als Biomarker, in der Displaytechnologie oder als Katalysator für die Wasserspaltung. Sie können in nahezu beliebiger Geometrie hergestellt werden, wobei zusätzlich verschiedene Materialien miteinander kombiniert werden können, um die Eigenschaften zu verändern. Während bei Typ-I Heterostrukturen die Ladungsträger im Exziton in einem Material lokalisiert sind, führt eine gestaffelte Anordnung von Valenz- und Leitungsband in Typ-II Heterostrukturen zur räumlichen Trennung von Elektron und Loch. Die Bandanordnung wird durch die exakte Zusammensetzung der Materialien bestimmt, weshalb Kenntnis darüber zu besserem Verständnis der optischen Eigenschaften führt.

In dieser Arbeit wurde die intrinsische Typ-II Heteronanostruktur ZnSe/CdS in der Geometrie der Kern-Stäbchen-Partikel (engl. *dot-in-rod*) synthetisiert und untersucht. In der zweistufigen Reaktion zeigte sich eine Abhängigkeit der Morphologie und der optischen Eigenschaften von der eingesetzten Größe der ZnSe Kerne und des Verhältnisses der verwendeten Liganden. Weiter wurde der Einfluss von Kationenaustausch während des Schalenwachstums untersucht. Durch eine Kombination von Transmissionselektronenmikroskopie, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Elementaranalytik konnte nachgewiesen werden, dass etwa 50 % der anfänglich im ZnSe Kern vorhandenen Zinkionen gegen Cadmiumionen ausgetauscht wurden, bevor das CdS Schalenwachstum begann. Dies resultierte in einer Verschiebung der Bänder, die zu einem kleineren Bandkantenversatz zwischen Kern und Schale führte, als bisher in der Literatur angenommen wurde. Zusätzlich wurde eine Methode entwickelt, das Verhältnis von Zink- und Cadmiumionen in der Region des Kerns zu verändern und so die optischen Eigenschaften gezielt zu modifizieren. Dadurch wurde ein Modellsystem etabliert, anhand dessen Unterschiede zwischen Typ-I Heteronanostrukturen mit lokalisierten Ladungsträgern und Typ-II Materialien mit räumlich getrennten Ladungsträgern zu untersuchen.

Die hier gezeigten Ergebnisse heben die Wichtigkeit von Kationenaustausch während anisotropen Schalenwachstums hervor und sind auf andere Materialsysteme übertragbar. Zudem kann das etablierte Modellsystem in Zukunft dazu genutzt werden, Unterschiede zwischen Typ-I und Typ-II Heteronanostrukturen in anwendungs- und grundlagenorientierter Forschung zu untersuchen.



---

# 1 Einleitung

Obwohl Nanotechnologie schon unbewusst seit Jahrhunderten beispielsweise in Form von Goldnanopartikeln als Färbemittel in Glas<sup>[1]</sup> oder Kohlenstoffnanoröhren in Damaszener-Stahl verwendet wird<sup>[2]</sup>, begründete erst Richard Feynman 1959 in seinem Vortrag „*There's Plenty of Room at the Bottom*“<sup>[3]</sup> und spätestens Norio Taniguchi 1974 mit seinem Artikel „*On the Basic Concept of Nanotechnology*“ den Begriff und das Forschungsfeld der Nanotechnologie.<sup>[4]</sup>

Der Grundbaustein der Nanotechnologie sind Nanomaterialien. Diese bestehen nach einer Definition der EU-Kommission aus dem Jahr 2011 zu mindestens 50% aus Partikeln, die im Größenbereich zwischen 1 nm und 100 nm liegen. Dabei kann es sich um ungebundene Partikel, Aggregate oder Agglomerate handeln.<sup>[5]</sup> Zusätzlich müssen Nanomaterialien definitionsgemäß mindestens eine Eigenschaft besitzen, die sich vom makroskopischen Festkörper unterscheidet. Der Unterschied resultiert meist aus dem größeren Oberflächen-Volumenverhältnis.<sup>[6,7]</sup> Die Partikel können nach ihrer Dimensionalität unterschieden werden, wobei 0D-Materialien in allen Raumrichtungen kleiner als 100 nm sind (z.B. sphärische Partikel)<sup>[8,9]</sup>, 1D-Materialien in zwei Dimensionen (z.B. Nanodrähte oder Stäbchen)<sup>[10-14]</sup> und 2D-Materialien in einer Dimension (z.B. Nanoblätter)<sup>[15,16]</sup>.

Die Einteilung von Nanomaterialien nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit erfolgt analog zu makroskopischen Materialien. So liegen die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern zwischen denen von Leitern und Isolatoren. Halbleiter zeichnen sich durch eine Lücke zwischen dem mit Elektronen besetzten Valenzband (VB) und dem unbesetzten Leitungsband (LB) aus. Durch Anregung eines Elektrons mit Licht kann ein Elektron über die Bandlücke vom VB ins LB angeregt werden und hinterlässt ein Loch. Wenn Elektron und Loch elektrostatisch aneinander gebunden, bilden sie zusammen das Exziton. Rekombiniert dieses Exziton anschließend, kann Energie in Form von Licht mit diskreter Wellenlänge freigesetzt werden.<sup>[6,17,18]</sup>

Werden zwei Materialien über eine Grenzschicht miteinander kombiniert, werden Heterostrukturen erhalten. Diese können je nach Anordnung der Bandlücken in Typ-I und Typ-II unterschieden werden, wobei bei Ersterem die Ladungsträger im selben Material lokalisiert sind und bei Letzterem eine räumliche Trennung von Elektron und Loch vorhanden ist. In Nanomaterialien werden Heterostrukturen meist in Form von Kern-Schale-

---

Geometrien realisiert, wobei ein Material zur Beschichtung eines anderen genutzt wird. Seitdem die erste Synthese von Kern-Schale-Partikeln im Jahr 1996<sup>[19]</sup> präsentiert wurde, wurde das Spektrum an zugänglichen Systemen um diverse Materialkombinationen und Geometrien erweitert.<sup>[20-25]</sup>

Eine dieser Geometrien sind die Kern-in-Stäbchen-Partikel (engl. *dot-in-rods* (DR)), bei denen ein sphärischer Partikel von einer elongierten, stäbchenförmigen Schale umgeben ist. DRs bieten gegenüber von sphärischen Kern-Schale-Partikeln den Vorteil, dass sie mit der Länge des Stäbchens einen zusätzlichen Freiheitsgrad besitzen und polarisiertes Licht emittieren.<sup>[26]</sup> Zusätzlich weisen sie durch das große Schalenvolumen einen hohen Absorptionsquerschnitt auf.<sup>[27]</sup>

Während bei klassischen Typ-I Strukturen die Schale vorwiegend dazu dient, die Oberfläche des Kerns zu passivieren, führt die Schalenbildung durch die Anordnung von VB und LB von Kern und Schale bei Typ-II Partikeln zu einer räumlichen Trennung von Elektron und Loch. Durch die räumliche Trennung der Ladungsträger steigt die Fluoreszenzlebensdauer, also die Zeit zwischen Erzeugung des Exzitons und der strahlenden Rekombination, im Vergleich zu Typ-I Partikeln mit lokalisierten Ladungsträgern.<sup>[23]</sup>

Die intrinsische Ladungstrennung führt dazu, dass durch externe Reize wie ein angelegtes elektrisches Feld die Fluoreszenz durch vollständige Trennung der Ladungsträger unterdrückbar ist. Bei schwachen elektrischen Feldern tritt der beschränkte Stark-Effekt auf, welcher zu einer Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge in Abhängigkeit der Feldstärke führt. Dies kann zur Visualisierung des Aktionspotentials in neuronalen Netzwerken genutzt werden, indem Partikel in Zellen eingebracht werden und das Aktionspotential über eine Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge messbar ist.<sup>[28-32]</sup>

Darüber hinaus können halbleitende Nanomaterialien als Katalysator zur Wasserstoffproduktion eingesetzt werden.<sup>[33,34]</sup> Da nur das photogenerierte Elektron die Protonen des umgebenden Wassers zu Wasserstoff reduzieren kann, werden räumlich getrennte Ladungsträger benötigt. In Typ-II Strukturen sind die Ladungsträger im Grundzustand getrennt, weshalb sich diese Strukturen in Kombination mit einer Platinspitze gut zur Katalyse eignen.<sup>[35]</sup>

Typ-II Strukturen sind nicht nur für anwendungsorientierte Forschungsbereiche, sondern auch als Modellsystem in der Grundlagenforschung interessant. Zur Aufklärung der Exzitonen-Feinstruktur<sup>[36,37]</sup> und um Einblicke in die Exzitonen-Phononen-Kopplung zu erhalten<sup>[38]</sup>, könnten Typ-II Strukturen mit delokalisierten Ladungsträgern eine wichtige Grundlage liefern.

Für all diese potentiellen Anwendungen von anisotropen Typ-II Strukturen ist es wichtig, die Partikelsysteme reproduzierbar sowie in definierter Größe und Zusammensetzung herstellen zu können. Dafür müssen detaillierte Kenntnisse über Synthesemechanismen

vorhanden sein. Das in dieser Arbeit verwendete Partikelsystem bestehend aus einem ZnSe Kern, der von einer elongierten CdS Schale umgeben ist, ist aus mehreren Gründen interessant. Die Anordnung der Bänder von Kern und Schale ist gestaffelt, womit intrinsisch eine Ladungstrennung zu erwarten ist. Zusätzlich besteht das Material aus unterschiedlichen Kationen und Anionen in Kern und Schale, womit eine Interdiffusion oder Austausch der Ionen zwischen Kern und Schale denkbar ist. Ein Austausch von Ionen würde direkt die Bandanordnung beeinflussen. Der Einfluss von Interdiffusion und Kationenaustausch während der Schalenbildung und dessen Einfluss auf die Bandstruktur wurde an sphärischen Systemen in der Vergangenheit gezeigt.<sup>[39–42]</sup> Für die Kombination von sphärischen ZnSe Kernen mit einer elongierten CdS Schale sind solche Einflüsse bisher jedoch nicht im Detail untersucht.

In dieser Arbeit soll nun die Synthese von ZnSe/CdS DRs auf Grundlage der in der Literatur bekannten Synthesen<sup>[23,43,44]</sup> durchgeführt und optimiert werden, um reproduzierbar, definierte Strukturen zu erhalten. Weiter soll der Einfluss von Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe während des CdS Schalenwachstums auf den ZnSe Kern untersucht werden, da dies direkt die Bandanordnung und damit die optischen Eigenschaften bestimmt. Dadurch soll die Stöchiometrie der als ZnSe/CdS DRs bezeichneten Struktur näher definiert werden. Im Anschluss soll eine Syntheseroute entwickelt werden, mit der ein Modellsystem etabliert werden kann. Dieses soll einen Übergang zwischen Typ-I Partikeln mit lokalisierten Ladungsträgern hin zu Typ-II Partikeln mit delokalisierten Ladungsträgern abbilden. Anhand dieses Modellsystems könnten in Zukunft Unterschiede zwischen den beiden Typen von Halbleiterheterostrukturen sowohl in anwendungsorientierter Forschung als auch in der Grundlagenforschung untersucht werden.

---

Im Rahmen dieser Arbeit werden im ersten Kapitel die notwendigen Grundlagen zur Erfüllung der Aufgabenstellung gelegt. Dies umfasst die Entstehung der optischen Eigenschaften in halbleitenden Nanopartikeln, deren Möglichkeiten der Modifikation und die grundlegenden Konzepte der Synthese. Außerdem wird auf Besonderheiten der Kristallstrukturen der verwendeten Materialien eingegangen.

Nach einer Erklärung der wichtigsten Charakterisierungsmethoden und der Darstellung über die Durchführung der Experimente erfolgt die Präsentation der Ergebnisse. Diese gliedert sich in drei Teile, wobei der erste die allgemeinen Ergebnisse der Synthese der ZnSe/CdS DRs beschreibt und den Einfluss der Kerngröße und des Verhältnisses der Oberflächenliganden auf die finalen Strukturen betrachtet. Im zweiten Abschnitt erfolgt die Betrachtung des CdS Schalenwachstums über die Reaktionszeit im Vergleich zu einer reinen Kationenaustauschreaktion von ZnSe zu CdSe, um den Einfluss des Kationenaustauschs während der Schalenwachstums zu untersuchen. Dies erfolgt über eine Kombination aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen und einer Vielzahl von spektroskopischen Methoden. Abschließend werden die daraus erhaltenen Erkenntnisse verwendet, um die Bandstruktur der ZnSe/CdS DRs zu modifizieren. Damit soll ein Modellsystem etabliert werden, anhand dessen Unterschiede zwischen Typ-I und Typ-II Halbleiternanostrukturen untersucht werden können.



---

## 2 Theoretischer Hintergrund

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von ZnSe/CdS DRs, das Verständnis der darin ablaufenden Prozesse sowie die Modifizierung der optischen Eigenschaften der finalen Strukturen. Grundlage dafür ist das Verständnis von den beiden möglichen Prozessen des Schalenwachstums sowie des konkurrierenden Kationenaustauschs und deren Einfluss auf die optischen und strukturellen Eigenschaften. Dafür bietet dieses Kapitel die notwendigen theoretischen Grundlagen.

Zuerst werden die in Halbleiternanopartikeln auftretenden Effekte beschrieben, die für die optischen Eigenschaften wie Absorption und Fluoreszenz (PL) verantwortlich sind. Darüber hinaus soll erklärt werden, wie die Herstellung von Kern-Schale-Partikeln und die verschiedenen Kombinationen von Halbleitermaterialien mit unterschiedlicher Bandlücke die optischen Eigenschaften beeinflusst.

Im abschließenden Kapitel wird auf die Kristallstrukturen eingegangen, in denen die verwendeten Materialien kristallisieren können. Es folgen allgemein gültige Konzepte der Nukleation und des Wachstums von Halbleiternanopartikeln und deren Vorläuferverbindungen. Abschließend wird auf die zwei möglichen Vorgänge des Kationenaustauschs von ZnSe zu CdSe und des Wachstums von CdS auf ZnSe sowie die aktuelle Literatur eingegangen.

### 2.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln

Da sich im Kristall die Atome räumlich nah sind, überlappen die Wellenfunktionen der Elektronen von den einzelnen Atomen, wodurch sie linear kombiniert werden. Daraus resultieren neue diskrete Energieniveaus, die durch die große Anzahl an Atomen im Kristall kontinuierliche Bänder bilden. Die kontinuierlichen Bänder werden in Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) unterschieden.<sup>[45]</sup> Wenn Valenz- und Leitungsband energetisch überlappen, handelt es sich um einen Leiter. Bei einem Abstand der Bänder von einem Grenzwert mit mehr als 4 eV liegt ein Isolator vor.<sup>[17]</sup> Die für diese Arbeit relevanten Halbleiter weisen definitionsgemäß eine Bandlücke  $E_g^{\text{bulk}}$  im makroskopischen Kristall auf, die unterhalb dieses Grenzwertes liegt. Im makroskopischen Kristall liegen durch die hohe Zahl an Atomen kontinuierliche Bänder vor, die durch die Bandlücke  $E_g^{\text{bulk}}$  voneinander

## 2.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln

---

getrennt sind, was in Abbildung 2.1a) gezeigt ist. Wenn elektromagnetische Strahlung mit einer Energie auf den Halbleiter trifft, die größer als die Bandlücke ist, wird Strahlung absorbiert. Dadurch wird ein Elektron vom VB ins LB angeregt und hinterlässt ein Loch im VB. Elektron und Loch sind durch die gegensätzliche Ladung elektrostatisch aneinander gebunden und werden in Kombination als Exziton bezeichnet. Die Größe dieses Exzitons kann über den Exziton-Bohr-Radius

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{\mu q^2} \quad (2.1)$$

berechnet werden.<sup>[46,47]</sup> Die Dielektrizitätskonstante ist  $\epsilon$ ,  $\hbar$  die reduzierte Planck Konstante und  $q$  die Ladung von Elektron und Loch. Die reduzierte Masse

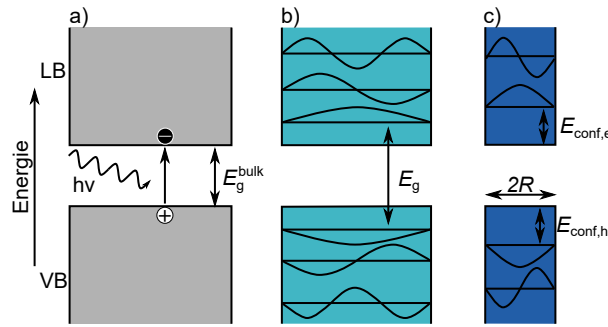
$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.2)$$

wird dabei genutzt, um die effektiven Massen von Elektron  $m_e^*$  und Loch  $m_h^*$  zusammenzufassen. Die effektiven Massen von Elektron und Loch ergeben sich daraus, dass sich beide Ladungsträger in einem Kristall befinden, der als periodisches Potential angesehen werden kann. Die Ladungsträger wechselwirken mit den Potentialen der Atomrümpfe. Um diesen Wechselwirkungen Rechnung zu tragen wird ihnen im Kristall ein Verhalten wie freien Ladungsträger im Vakuum zugeordnet. Lediglich die Masse und damit die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Elektron und Loch im Kristall unterscheiden sich vom Verhalten freier Ladungsträger.<sup>[6]</sup> Bei Verkleinerung des Kristalls in den Bereich des materialspezifischen Exziton-Bohr-Radius, der für ZnSe bei 4.5 nm<sup>[48]</sup> und für CdSe bei 5.6 nm<sup>[49,50]</sup> liegt, wird das Exziton räumlich beschränkt. Nanomaterialien können so klein sein, dass das in ihnen enthaltene Exziton diese Beschränkung erfährt.

Da Nanopartikel nur aus wenigen hundert bis tausend Atomen bestehen, spalten das VB und LB von Kontinuen in diskrete Zustände auf, was in Abbildung 2.1b) gezeigt ist.<sup>[7]</sup> Durch die räumliche Beschränkung des Exzitons im Nanokristall können die Ladungsträger des Exzitons mit dem quantenmechanischen Modell des Teilchen im Kasten mit unendlichen hohen Potentialwänden angenähert werden. Die effektive Bandlücke bzw. die Energie des Exzitons

$$E_g = E_g^{\text{bulk}} + \overbrace{\frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]}^{\text{con-}} - \overbrace{\frac{1.8q^2}{4\pi\epsilon R}}^{\text{finement Coulomb}} \quad (2.3)$$

ergibt sich durch die Beiträge der makroskopischen Bandlücke, der Summe des *confinement* von Elektron und Loch, also der Beschränkung des Exzitons, und der Coulomb-Wechselwirkung.<sup>[46]</sup> Dabei ist  $R$  der Partikelradius. Wird dieser weiter verringert, wie es



**Abbildung 2.1** a) VB und LB sind im makroskopischen Festkörper (grau) durch die Bandlücke  $E_g^{\text{bulk}}$  getrennt. Eintreffende elektromagnetische Strahlung erzeugt ein Exziton mit dem Elektron im LB und dem Loch im VB. b) Im nanoskopischen Kristall erfolgt die Aufspaltung in diskrete Energieniveaus, die effektive Bandlücke  $E_g$  steigt durch die *confinement* Energie von Elektron  $E_{\text{conf,e}}$  und Loch  $E_{\text{conf,h}}$ . c) Bei weiterer Verringerung des Partikelradius  $R$  steigt die Beschränkung des Exzitons weiter, wodurch  $E_{\text{conf}}$  größer wird. Gezeigt sind des Weiteren die Wellenfunktionen für Elektron und Loch in den verschiedenen Energieniveaus.<sup>[6,18]</sup>

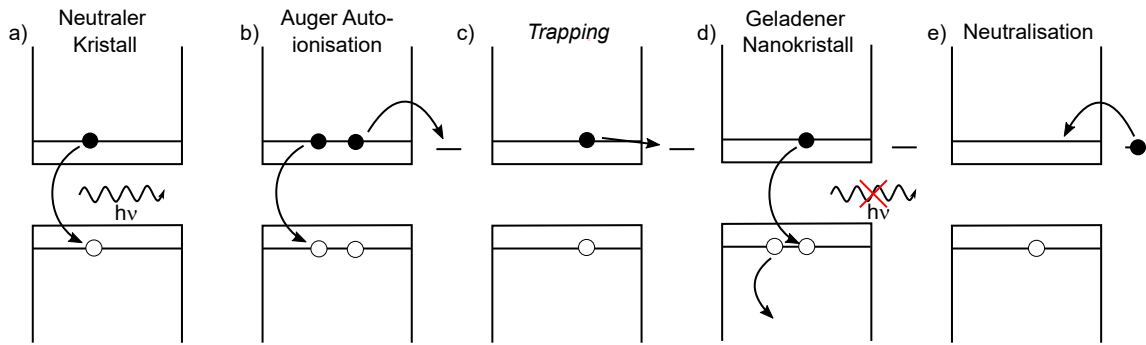
in Abbildung 2.1c) gezeigt ist, steigt durch die zunehmende Beschränkung des Exzitons die effektive Bandlücke. Dies wird oft auch als Größenquantisierungseffekt bezeichnet.<sup>[51]</sup> In Abbildung 2.1b) und c) sind außerdem die Wellenfunktionen von Elektron und Loch gezeigt, wie sie im Modell des Teilchens im Kasten und bei weiteren Rechnungen Anwendung finden. Die für die spätere Betrachtung wichtige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger ist das Betragsquadrat der Wellenfunktionen.<sup>[52]</sup>

Das durch die Absorption von Licht erzeugte Exziton kann im Anschluss rekombinieren, wobei dies strahlend, also unter der Aussendung von Photonen, oder nicht-strahlend geschehen kann.

Beim klassischen Modell des *Blinkings* in Nanokristallen, das in Abbildung 2.2 gezeigt ist, werden mögliche Rekombinationsprozesse des Exzitons in einem Nanokristall beschrieben. Zum einen wird die strahlende Rekombination betrachtet und zum anderen die nicht-strahlende Rekombination. Bei der strahlenden Rekombination rekombiniert ein einzelnes Exziton in einem ungeladenen Kristall, wodurch es zur Aussendung von Licht kommt. Dies ist in Abbildung 2.2a) gezeigt. Die dabei abgegebene Energie ist diskret und entspricht der effektiven Bandlücke  $E_g$ .

Die nicht-strahlende Rekombination kann über den Auger-Mechanismus beschrieben werden. Wird neben dem ersten Exziton ein weiteres Exziton im selben Kristall erzeugt, liegt ein Biexziton vor. Wenn dieses rekombiniert, kann über den sogenannten Auger-Autoionisationsprozess die freiwerdende Energie auf einen weiteren Ladungsträger übertragen werden, der dadurch in einen Oberflächenzustand bzw. Fallenzustand transportiert werden kann. Dies ist in Abbildung 2.2b) gezeigt. Oberflächenzustände können durch Defekte an der Oberfläche hervorgerufen werden. Zurück bleibt dabei ein geladener Nano-

## 2.1 Optische Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln



**Abbildung 2.2** Schematische Darstellung zur Beschreibung des *Blinking* Mechanismus. a) Rekombination des Exzitons im ungeladenen Kristall führt zur Emission von Licht. b) Durch Auger-Autoionisation wird ein Ladungsträger in einen Oberflächenzustand gebracht, wodurch ein geladener Nanokristall zurückbleibt. c) Einfangen (engl. *trapping*) eines Ladungsträgers in einen Oberflächenzustand führt ebenfalls zu einem geladenen Nanokristall. d) Die Rekombination eines Exzitons im geladenen Nanokristall führt zur Energieübertragung auf den verbleibenden Ladungsträger, wodurch keine Energie in Form von Licht abgegeben wird. Dies wird Auger-Rekombination genannt. e) Der im Oberflächenzustand gehaltene Ladungsträger wird wieder in den Kristall transportiert, wodurch ein ungeladener Zustand hergestellt wird und anschließend strahlende Rekombination stattfinden kann.<sup>[54]</sup>

kristall wie in Abbildung 2.2d) gezeigt ist. Der geladene Nanokristall kann auch durch Einfangen (engl. *trapping*) eines Ladungsträgers erzeugt werden, wobei dieses nur aufgrund der thermischen Energie erfolgt. Nach einer weiteren Anregung eines Exzitons wird dabei der gleiche geladene Nanokristall, wie in Abbildung 2.2d) zu sehen ist, gebildet. Die Kombination aus drei Ladungsträgern im Kristall wird auch als Trion bezeichnet.<sup>[53]</sup>

Rekombinieren in dem geladenen Nanokristall Elektron und Loch, erfolgt die Übertragung der freigewordenen Energie auf den überschüssigen Ladungsträger, der in ein höheres Energieniveau angehoben wird. Es erfolgt keine Aussendung von Licht. Diese Auger-Rekombination läuft auf einer Zeitskala von 10–100 ps ab und ist damit deutlich schneller als die strahlende Rekombination mit 10–100 ns.<sup>[54–56]</sup> Die Neutralisation des Nanokristalls erfolgt zufällig durch das Zurückkehren des Ladungsträgers aus dem Oberflächenzustand in den Kristall, wodurch wieder strahlende Rekombination stattfinden kann.

Strahlende Rekombination kann auch von einem in einem Oberflächenzustand gefangenen Ladungsträger ausgehen. Die dabei ausgesandte Energie ist nicht diskret, sondern mit niedrigerer Energie als die Rekombination der Ladungsträger von den Bandkanten. Dies wird auch als *trap*-Emission bezeichnet.<sup>[6]</sup>

Strahlende und nicht-strahlende Rekombination stehen in einer Konkurrenz, die durch die Geschwindigkeit bzw. durch die Raten der beiden ablaufenden Prozesse dominiert ist. Wird die Fluoreszenz eines einzelnen Nanopartikels über die Zeit beobachtet, sind somit diskrete „An“- und „Aus“-Zustände zu beobachten, in denen das Vorhandensein und die

Abwesenheit von Fluoreszenz statistisch und zufällig über die Zeit wechselt. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des *Blinkings* kann durch Erhöhung der Geschwindigkeit der strahlenden Rekombination verringert werden, da sich das Exziton dadurch kürzer im angeregten Grundzustand befindet, aus dem bspw. das *trapping* erfolgen kann. Wichtiger als eine Erhöhung der Geschwindigkeit der strahlenden Rekombination ist jedoch die Absättigung der Oberflächenzustände, in denen Ladungsträger gefangen werden können. Dies kann durch geeignete Liganden oder durch die Ausbildung einer passivierenden Schale um den emittierenden Nanokristall geschehen.<sup>[57]</sup> Die Auger-Autoionisation oder das *trapping* wird damit unterbunden, womit schnelle, nicht-strahlende Rekombinationskanäle unterdrückt werden. Darauf wird in Kapitel 2.2 weiter eingegangen.

Die Zeit zwischen Anregung und Rekombination des Exzitons ist von der Geschwindigkeit der Rekombinationsprozesse abhängig. Dem Exziton kann damit eine Lebensdauer

$$\tau = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_{nr}} \quad (2.4)$$

zugeordnet werden, wobei  $k_r$  die Rate der strahlenden Rekombination und  $k_{nr}$  und die Rate der nicht-strahlenden Rekombination ist.

Zur Bestimmung der Lebensdauer wird ein Histogramm der Zerfälle von einzelnen Exzitonen aufgenommen. Im einfachsten Fall, in dem nur strahlende Rekombination stattfindet, kann das Histogramm des Zerfallsprozesses über die Exponentialfunktion

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (2.5)$$

beschrieben werden. Die Population des Grundzustands zu Beginn ist dabei  $N_0$  und entspricht damit der PL-Intensität zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Im Falle von Beiträgen durch mehrere Zerfallskanäle, wie nicht-strahlende Rekombination über den Auger-Mechanismus, kann der Zerfall durch eine Addition mehrerer Exponentialfunktionen beschrieben werden.<sup>[6,52,58]</sup>

Das Modell des *Blinkings* mit definierten „An“- und „Aus“-Zuständen wurde in den letzten Jahren durch sogenannte *gray-states* erweitert, die eine niedrige Fluoreszenzintensität bei gleichbleibend hoher Fluoreszenzlebensdauer zeigen und damit nicht durch Auger-Rekombination erklärt werden können. Die *gray-states* werden durch schnelle Fluktuation der strahlenden und nicht-strahlenden Raten erklärt. Über die Zeit ändern sich also die beiden Raten, wodurch sie zeitweise in einer ähnlichen Größenordnung liegen können und so zu niedrigeren Fluoreszenzintensitäten bei hoher Fluoreszenzlebensdauer führen können.<sup>[53,59,60]</sup>

Die klare Trennung zwischen „An“- und „Aus“-Zustand wurde 2015 durch Rabouw *et al.*<sup>[61]</sup> weiter aufgehoben. Danach kann der Wechsel zwischen beiden Zuständen sehr schnell und zufällig fluktuieren. Dies führt zu einer verzögerten Emission (engl. *delayed*

## 2.2 Kern-Schale-Nanokristalle

---

*emission*), da die Exzitonen zusätzlich zum klassischen *Blinking* auch nur wenige Anregungszyklen in einem „Aus“-Zustand verweilen können, bevor sie strahlend rekombinieren. Dadurch erscheinen Exzitonen in der Fluoreszenzzerfallskurve zu späteren Zeitpunkten, wodurch sie langlebiger wirken.<sup>[61–63]</sup>

Eine aus den Rekombinationsprozessen resultierende Eigenschaft ist die Quantenausbeute

$$QY = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (2.6)$$

eines Emittiermaterials. Sie ist das Verhältnis aus vom Material emittierten Photonen  $N_{em}$  und absorbierten Photonen  $N_{abs}$ .<sup>[64]</sup> Bei einem hohen Anteil strahlender Rekombinationen ist die QY hoch. Nicht-strahlende Kanäle reduzieren entsprechend die QY.<sup>[65,66]</sup>

## 2.2 Kern-Schale-Nanokristalle

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, können Oberflächendefekte zu einer erhöhten nicht-strahlenden Rekombinationsrate und damit einhergehend niedrigen QY und kurzen Fluoreszenzlebensdauern führen, da sie Auger-Rekombination begünstigen. Die Oberflächendefekte dienen als Oberflächenzustände für Ladungsträger, wodurch sie dort gefangen werden können. Nanopartikel weisen ein hohes Oberflächen-Volumenverhältnis auf, wodurch Oberflächenzustände statistisch wahrscheinlich sind. Durch die große Oberfläche sind sie zudem oxidationsempfindlich und weisen eine schlechte Photostabilität auf.<sup>[17,67]</sup>

Auf einen Halbleiternanopartikel als Kern kann ein anderes Material als Schale aufgebracht werden. Dadurch können je nach verwendeter Materialkombination Oberflächendefekte reduziert und optische Eigenschaften des Kerns passiviert oder modifiziert werden. Das Spektrum an verwendeten Materialien und Geometrien ist dabei seit Mitte der 1990er Jahre ständig erweitert worden.<sup>[19–24]</sup>

Kern-Schale-Nanokristalle können in verschiedenen Geometrien hergestellt werden. So sind neben der Kombination aus einem sphärischen Kern, der von einer sphärischen Schale umgeben ist auch komplexere Strukturen denkbar.<sup>[21,68]</sup> Ausgehend von einem sphärischen Kern können Heterostrukturen beispielsweise auch als Tetrapod<sup>[69,70]</sup>, Oktapod<sup>[71]</sup> oder als sogenannter Kern-in-Stäbchen (engl. *dot-in-rod* (DR)) hergestellt werden, wobei bei Letzterem eine elongierte Schale den sphärischen Kern umgibt.<sup>[22,23,72,73]</sup> Weitere mögliche Geometrien können Streichholz-Formen sein, bei denen eine Verdickung am Ende des DRs vorliegt<sup>[74,75]</sup> oder Kern-in-Plättchen Strukturen, bei denen der 0-dimensionale Kern in eine zweidimensionale Struktur eingebettet ist.<sup>[76]</sup>

Im Folgenden werden die grundsätzlichen Typen der Bandanordnung von Kern- und Schalenmaterial erläutert und wie die optischen Eigenschaften durch das Aufbringen einer Schale beeinflusst werden.

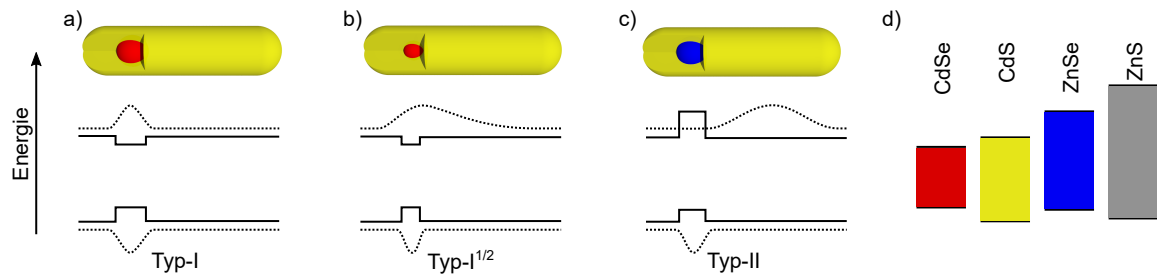
### 2.2.1 Verschiedene Typen der Bandanordnung und Verhalten

Kern-Schale-Halbleiternanopartikel werden allgemein in der Art ihrer jeweiligen Anordnung der Valenz- und Leitungsbänder und der daraus resultierenden Verteilung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch unterschieden. Abbildung 2.3 zeigt die möglichen Arten der Bandordnung und des Verhaltens in Form der Lokalisierung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch. Sie werden als Typ-I, Typ-I<sup>1/2</sup> und Typ-II bezeichnet. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen dabei die Bandkanten der Materialien, die gestrichelten Linien sind schematische Darstellungen der Wellenfunktionen von Elektron und Loch. Schematische Darstellungen von DRs sind oberhalb der Bandstrukturen gezeigt. Es wird dabei zwischen Bandanordnung und Verhalten unterschieden. Die Bandanordnung bezieht sich auf die Bandkanten des makroskopischen Materials und wird damit durch das Material bzw. dessen Zusammensetzung bestimmt. Das Verhalten bzw. die Lokalisierung der Ladungsträger wird durch die Kombination aus Bandanordnung und Größe der Materialien bestimmt.

Bei Typ-I Partikel in Abbildung 2.3a) ist die Bandlücke des einen Materials größer als die des anderen Materials. Die Bandlücke des Materials mit der größeren Bandlücke schließt die Bandlücke des Materials mit der kleineren Bandlücke ein. Typischerweise ist die Bandlücke des Materials des Kerns dabei kleiner als die des Schalenmaterials, was hier dargestellt ist. Wenn die Bandlücke der Schale kleiner als die des Kerns ist, handelt es sich um den inversen Typ-I, der jedoch eher selten Verwendung findet und hier nicht weiter betrachtet wird. Bei den typischen Typ-I Partikeln wie CdSe/CdS mit großen CdSe Kernen oder CdSe/ZnS sind beide Ladungsträger überwiegend im Kern des Partikels lokalisiert.<sup>[17]</sup>

Bei Typ-I<sup>1/2</sup> Strukturen schließt die Bandlücke des Schalenmaterials die Bandlücke des Kernmaterials weiterhin ein, weshalb die Bandanordnung dem des Typ-I entspricht. Die beiden Ladungsträger sind jedoch nicht hauptsächlich in einem Material lokalisiert, sondern mindestens ein Ladungsträger weist eine Delokalisierung über das Schalenmaterial auf. Es wird durch einen kleiner werdenden Kern erreicht, was in Abbildung 2.3b) dargestellt ist. Durch den kleinen Kern ragt die Wellenfunktion des einen Ladungsträgers aus dem Potentialtopf heraus. Ein Beispiel dafür ist ebenfalls CdSe/CdS mit kleinen Kernen oder dicker CdS Schale. Zur Bildung einer Struktur mit Typ-I<sup>1/2</sup> Verhalten ist jedoch auch eine andere Materialkombination möglich, bei der ein nahezu flaches VB oder LB zwischen Kern und Schale existiert, wodurch ein Ladungsträger delokalisiert ist. Ein Bei-

## 2.2 Kern-Schale-Nanokristalle



**Abbildung 2.3** Die Einteilung der Heterostrukturen in drei Typen erfolgt anhand der Bandordnung und des Verhaltens. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Bandkanten der Materialien, die gestrichelten Linien zeigen die daraus resultierenden Wellenfunktionen der Ladungsträger, die hier schematisch am Beispiel von DRs gezeigt sind. (a) Beim Typ-I schließt die Bandlücke des einen Materials die Bandlücke des anderen ein, was zur Lokalisierung beider Ladungsträger im Material mit der kleineren Bandlücke führt. (b) Beim Typ-I<sup>1/2</sup> liegt die gleiche makroskopische Anordnung wie bei a) vor. Das Material mit der kleineren Bandlücke ist jedoch so klein, dass mindestens ein Ladungsträger über beide Materialien delokalisiert ist. (c) Beim Typ-II liegt eine gestaffelte Bandanordnung vor, wodurch je ein Ladungsträger in einem der Materialien (de)lokalisiert ist. (d) Relative Bandanordnung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien, wobei die Bandlücken jeweils farblich markiert sind.<sup>[25,81]</sup>

spiel dafür wäre ZnSe/CdSe, wobei der Bandkantenversatz im VB so klein ist, dass das Loch teilweise delokalisiert sein kann.<sup>[77–80]</sup> Die Typ-I<sup>1/2</sup>-Strukturen werden teilweise auch als quasi-Typ-II Strukturen bezeichnet.

Bei Typ-II Partikeln, deren Bandstruktur in Abbildung 2.3c) gezeigt ist, liegt eine gestaffelte Anordnung von Valenz- und Leitungsband von Kern und Schale vor. Die gestaffelte Bandanordnung führt zu einer Ladungstrennung, bei der die Ladungsträger in jeweils einem Material lokalisiert bzw. delokalisiert sind. Typ-I<sup>1/2</sup> und Typ-II Materialkombinationen unterscheiden sich also dadurch, dass bei Typ-I<sup>1/2</sup> die Bandanordnung des makroskopischen Materials dem Typ-I entsprechen kann oder kein Versatz zwischen Kern und Schale vorliegt, die Ladungsträger aber zum Teil räumlich getrennt sein können. Bei Typ-II Materialkombinationen sorgt die intrinsisch gestaffelte Bandanordnung zu einer Trennung der Ladungsträger.

Die Schale in Typ-I Partikeln dient meistens der Passivierung des Kernmaterials und der Reduzierung von Oberflächendefekten, sodass höhere Quantenausbeuten und Photostabilität erreicht werden.<sup>[17,25]</sup> Die Quantenausbeuten können dabei abhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge sein.<sup>[82]</sup> Typische Materialkombination sind hier bspw. ZnSe/ZnS, CdSe/CdS oder CdSe/ZnS.<sup>[17,21]</sup> Je nach Höhe des Bandkantenversatzes kann durch das Aufbringen der Schale auf den Kern in der Typ-I Anordnung neben der Passivierung auch eine Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge resultieren, wenn die Wellenfunktion mindestens eines Ladungsträgers in die Schale herausragt. Der Übergang zwischen Typ-I und Typ-I<sup>1/2</sup> Partikeln ist dabei wie im Beispiel von ZnSe/CdSe



oder CdSe/CdS oft fließend und durch den Verlauf des Betragsquadrats des Wellenfunktionsüberlapp  $|\langle \Psi_e | \Psi_h \rangle|^2$  von Elektron- und Lochwellenfunktion definiert, das hin zu Typ-I<sup>1/2</sup> kleiner wird.<sup>[83]</sup>

Die in dieser Arbeit verwendete Materialkombination aus ZnSe und CdS hat die gestaffelte Typ-II Bandanordnung. Weitere Materialkombinationen mit intrinsischer Typ-II Bandanordnung sind bspw. CdTe/CdS oder ZnTe/CdS.<sup>[17]</sup>

Die Heterostruktur in Typ-II Materialien weist im Vergleich zu ihren einzelnen Materialkomponenten eine kleinere Bandlücke

$$E_{g12} = E_{g1} - U_{VB} = E_{g2} - U_{LB} \quad (2.7)$$

auf. Die Bandlücken der einzelnen Komponenten sind  $E_{g1}$  sowie  $E_{g2}$ . Der Bandkantenversatz zwischen den Materialien im Valenzband beträgt  $U_{VB}$  und Bandkantenversatz im Leitungsband  $U_{LB}$ . Somit können längere Fluoreszenzwellenlängen erreicht werden, als mit den einzelnen Komponenten möglich wäre. Darüber hinaus sind Heterostrukturen mit Typ-II Bandanordnung für niedrigen Wellenfunktionsüberlapp und daraus resultierenden langen Fluoreszenzlebensdauern bekannt.<sup>[39,40,84]</sup>

Die Bandanordnung der vier in dieser Arbeit relevanten Materialien CdSe, CdS, ZnSe und ZnS ist in Abbildung 2.3d) gezeigt. Wobei die Kombination aus CdSe und CdS eine Typ-I und die Kombination aus ZnSe und CdS eine Typ-II Bandanordnung aufweisen. Die Bandlücke von ZnS ist am größten und schließt die Bandlücke aller anderen Materialien ein.

### 2.2.2 Modifikation der optischen Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von Kern-Schale-Nanopartikeln lassen sich über mehrere Methoden modifizieren, auf die im Folgenden eingegangen wird.

**Materialkombination** Als Erstes kann die Kombination der Materialien geändert werden, um die optischen Eigenschaften der Strukturen zu verändern. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, kann bei Typ-I Partikeln durch die Bandlücke des Kernmaterials die PL-Wellenlänge eingestellt werden. Auch die Wahl des Schalenmaterials hat einen Einfluss auf die PL-Wellenlänge, sodass bspw. CdSe/ZnS Partikel bei einer höheren Energie emittieren als CdSe/CdS Partikel. Der größere Bandkantenversatz der ZnS Schale zum CdSe Kern im Vergleich zur CdS Schale sorgt dafür, dass die Wellenfunktionen der Ladungsträger weniger in die Schale ragen können. Dadurch wird das Exziton stärker beschränkt und die Emissionsenergie steigt bei der Verwendung einer ZnS Schale im Vergleich zur CdS Schale.<sup>[21]</sup>

## 2.2 Kern-Schale-Nanokristalle

---

Durch die Kombination aus Kern- und Schalenmaterial erfolgt dementsprechend, wie in Abbildung 2.3 gezeigt ist, auch die Unterscheidung zwischen Typ-I und Typ-II Bandanordnung, womit maßgeblich die optischen Eigenschaften beeinflusst werden. Dabei wird bei der Verwendung von Typ-II Bandanordnungen generell eine niedrige Fluoreszenzwellenlänge und lange Fluoreszenzlebensdauern im Vergleich zu Typ-I Strukturen erreicht. Die niedrigen Emissionsenergien können durch die Rekombination zwischen Kern und Schale und die damit verbundene kleine Bandlücke begründet werden. Lange Fluoreszenzlebensdauern in Typ-II Systemen resultieren aus einem geringen Überlapp der Wellenfunktionen von Elektron und Loch und einer damit einhergehenden kleinen Rekombinationswahrscheinlichkeit.<sup>[23,39,40,43,85]</sup>

**Größe der Materialien** Als Zweites können bei identischer Materialkombination die optischen Eigenschaften über die Größe von Kern und Schale eingestellt werden. Bei klaren Typ-I Bandanordnungen mit großem Bandkantenversatz wie in CdSe/ZnS führt die Verwendung von großen Kernen zu langen PL-Wellenlängen und umgekehrt.<sup>[21]</sup>

Bei Materialien mit kleinem Bandkantenversatz wie CdSe/CdS (siehe Abbildung 2.3a)-b)) ist bei gleichbleibender Kerngröße und steigendem Schalendurchmesser eine Rotverschiebung der PL und eine Verlängerung der PL-Lebensdauer messbar. Im Fall von gleichbleibender Schalendicke und Vergrößerung des Kerndurchmessers wird die PL ebenfalls zu längeren Wellenlängen verschoben.<sup>[86]</sup>

Bei einer Betrachtung des Übergangs von Typ-I zu Typ-I<sup>1/2</sup> Partikeln in sphärischen CdSe/CdS Partikeln wird deutlich, dass bei Verwendung von CdSe Kernen mit einer Größe zwischen 1.5 nm und 3.0 nm und Schalendicken ab 2 nm eine Typ-I<sup>1/2</sup> Struktur vorliegt. Diese haben im Vergleich einen deutlich geringeren Wellenfunktionsüberlapp und damit längere Fluoreszenzlebensdauern. Bei Kernen mit einem Durchmesser von mehr als 3 nm oder Schalendicken mit weniger als 2 nm liegt bei CdSe/CdS entsprechend eine Typ-I Bandanordnung mit lokalisierten Ladungsträgern vor.<sup>[87]</sup>

CdSe/CdS DRs, deren Kern größer als 2.8 nm ist, verhalten sich wie Typ-I Strukturen mit überwiegend lokalisierten Ladungsträgern, bei kleineren Kernen verhalten sie sich wie Typ-I<sup>1/2</sup> Strukturen mit über die Schale delokalisierten Elektronen und mit im Kern lokalisierten Löchern. Dies führt zu langen Fluoreszenzlebensdauern durch den geringen Wellenfunktionsüberlapp.<sup>[88]</sup>

**Legierungsbildung** Als Letztes kann die Bildung einer Legierung zur Modifizierung der optischen Eigenschaften genutzt werden. Diese wird durch den Austausch von Ionen des Kristalls mit Ionen in Lösung oder durch Interdiffusion im Festkörper zwischen dem Kern und dem Schalenmaterial erreicht. Auf die Prozesse im Kationenaustausch wird in Kapitel 2.3.6 näher eingegangen. Die Bandlücke in legierten Halbleitern liegt zwi-

**Tabelle 2.1** Die Beugungsparameter für ternäre Verbindungen der Elemente Zink, Cadmium, Selen und Schwefel

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$	$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$	$\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$	$\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$
0.387	0.827	0.580	0.700

schen der Bandlücke der reinen Komponenten. Dabei ist der Zusammenhang jedoch nicht linear, sondern folgt für die ternäre Legierung vom Typ  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$  dem quadratischen Zusammenhang<sup>[40,89]</sup>

$$E_g(x) = xE_{g,A} + (1-x)E_{g,B} - bx(1-x). \quad (2.8)$$

$E_{g,A}$  und  $E_{g,B}$  sind die Bandlücken der einzelnen Komponenten der Legierung,  $x$  ist der Anteil der Komponente A. Der Beugungsparameter  $b$  (engl. *bowing parameter*) beschreibt die Krümmung des quadratischen Zusammenhangs. Tabelle 2.1 zeigt die Beugungsparameter für die vier möglichen ternären Verbindungen der in dieser Arbeit verwendeten Elemente Zink, Cadmium, Selen und Schwefel.

Die Beugungsparameter hängen dabei von Vegards Gesetz der Änderung der Gitterparameter zwischen zwei Komponenten sowie der Differenz der Elektronegativitäten ab. Je größer der Unterschied in den Gitterkonstanten der einzelnen Komponenten der Legierung und je größer die Elektronegativitätsdifferenz ist, desto größer ist der Beugungsparameter  $b$ .<sup>[66,90–92]</sup> Je größer der Beugungsparameter ist, desto stärker ist die Krümmung der Kurve zwischen den Bandlücken der beiden einzelnen Komponenten. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2.4 nochmal für die vier Verbindungen grafisch veranschaulicht.

Quaternäre Verbindungen vom Typ  $\text{A}_x\text{B}_{1-y}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$  weisen dabei die Bandlücke

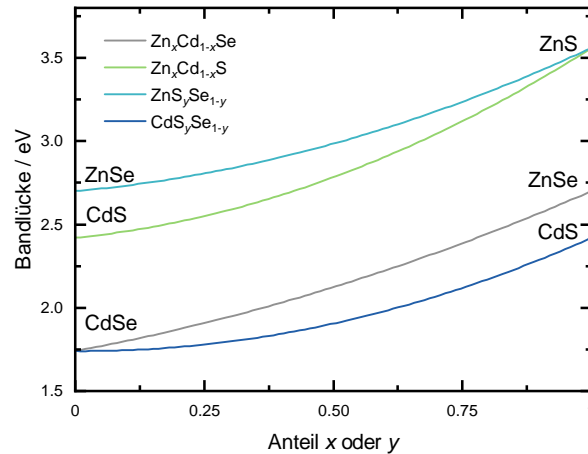
$$E_g(x, y) = \frac{(x(1-x)[yE_{g,ABC}(x) + (1-y)E_{g,ABD}(x)] + y(1-y)[xE_{g,ACD}(y) + (1-x)E_{g,BCD}(y)])}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (2.9)$$

auf, womit sie durch eine Kombination der Beugungsparameter der ternären Verbindungen gebildet wird.<sup>[89]</sup> Der Einfluss von Anionenlegierungen ist jedoch in den meisten Systemen im Verhältnis zu dem Einfluss der Kationenlegierungen klein, da die Kationen im Kristallgitter deutlich mobiler als die Anionen sind.<sup>[40,93–96]</sup>

Neben der Bildung homogener Legierungen besteht auch die Möglichkeit der Bildung von graduellen Legierungen. Durch den graduellen Übergang der Ionen vom Kern in die Schale wird eine Glättung der Potentiale erreicht. Diese führt zu verbesserten optischen Eigenschaften wie höheren Quantenausbeuten oder reduziertem *Blinking*, da Verspannungen reduziert werden können.<sup>[21,97,98]</sup> Die Fluoreszenzwellenlänge kann ebenfalls durch die

## 2.2 Kern-Schale-Nanokristalle

---



**Abbildung 2.4** Dargestellt ist der Verlauf der Bandlücke in ternären Verbindungen von  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  (grau),  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  (dunkelblau),  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}$  (hellblau) und  $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$  (grün).

graduelle Inkorporation von Ionen geändert werden. So führt das Wachstum einer ZnS Schale mit großer Bandlücke auf CdSe/CdS Partikeln zu einer Verschiebung der Fluoreszenz zu niedrigeren Wellenlänge, weil Cadmiumionen aus dem vorhandenen CdSe/CdS gegen Zinkionen ausgetauscht werden.<sup>[99]</sup> Die Bildung einer graduellen Legierung kann auch durch stufenweise oder graduelle Zugabe der Vorläuferverbindungen, lange Reaktionszeiten oder Erhöhung der Reaktionstemperatur erreicht werden.<sup>[21,87,100,101]</sup> Es ist jedoch auch möglich, dass bei niedriger Reaktionstemperatur eine graduelle Legierung und bei hoher Reaktionstemperatur eine homogene Legierung erhalten wird. Dies wurde an ZnSe/CdS durch Boldt *et al.* gezeigt und auf die Minimierung von Gitterverspannungen in der homogenen Legierung bei erhöhter Temperatur zurückgeführt.<sup>[40]</sup>

## 2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikeln handelt es sich um Kristalle. Kristalle sind Festkörper, deren Bausteine regelmäßig und periodisch angeordnet sind, womit sie sich von amorphen Strukturen unterscheiden. Die kleinste Einheit, die zur Bildung eines Kristalls durch Wiederholung benötigt wird, heißt Elementarzelle. Im Gegensatz zu makroskopischen Kristallen, die aus einer theoretisch unendlichen Anzahl an Elementarzellen bestehen, ist die Anzahl der Elementarzellen in einem Nanokristall durch die Größe des Partikels endlich.

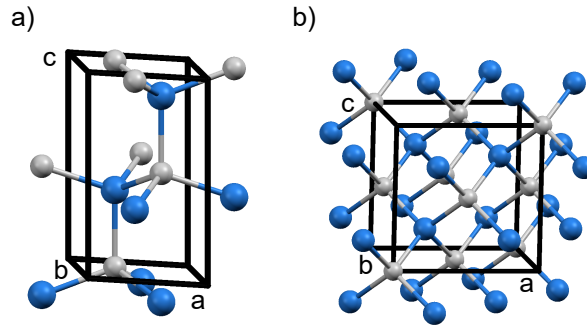
Im Folgenden wird auf verschiedene Kristallstrukturen und auf allgemeine Konzepte zur Herstellung von nanoskaligen Kristallen eingegangen. Allgemeine und materialspezifische Konzepte von Kationenaustausch werden erläutert. Abschließend werden Besonderheiten des verwendeten Materialsystems in Bezug auf das Schalenwachstum anhand der relevanten Literatur besprochen.

### 2.3.1 Kristallstruktur

Ein Kristall wird durch Wiederholung der Elementarzelle gebildet. Die Elementarzelle ist je nach Ionenradien und Ladungen der Elemente unterschiedlich aufgebaut. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien können in der Wurtzit- (wz) oder Zinkblende-Kristallstruktur (zb) kristallisieren, deren Elementarzellen in Abbildung 2.5 gezeigt sind. Es sind auch einige Atome außerhalb der Elementarzelle dargestellt, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

Die Elementarzelle der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur (vgl. Abbildung 2.5a)) ist dabei entlang der kristallografischen  $c$ -Richtung elongiert, die  $a$ - und  $b$ -Achsen sind gleich lang. Die Winkel zwischen der  $a$ - und  $b$ -Richtung betragen  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$ . Die  $c$ -Achse bildet mit der  $a$ - und  $b$ -Richtung jeweils einen Winkel von  $90^\circ$ . Die Wurtzit-Kristallstruktur weist eine Stapelfolge einer Atomsorte von ABAB auf, die entlang der  $\langle 002 \rangle$ -Richtung erfolgt. Bei der kubischen Zinkblende-Struktur (vgl. Abbildung 2.5b)) ist die Stapelfolge dahingegen ABCABC, wobei dies zu einer Elementarzelle führt, bei der alle Achsen gleich lang sind. Die Stapelfolge liegt im kubischen Gitter entlang der kristallografischen  $\langle 111 \rangle$ -Richtung, die der Raumdiagonalen in der kubischen Elementarzelle entspricht. Die Winkel zwischen den Achsen der Elementarzelle betragen alle  $90^\circ$ . In beiden Strukturen ist jeweils die Hälfte der Tetraederlücken der von den Anionen (blau) aufgespannten dichtesten Kugelpackung mit Kationen (grau) besetzt, womit beide Ionensorten tetraedrisch koordiniert sind.<sup>[102]</sup>

## 2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen



**Abbildung 2.5** Vergleich der Elementarzellen der a) Wurtzit- (ICSD Collection Code 415786) und b) Zinkblende-Kristallstruktur (ICSD Collection Code 41528) am Beispiel von CdSe. Dabei sind in dunkelblau die Anionen und in grau die Kationen dargestellt.

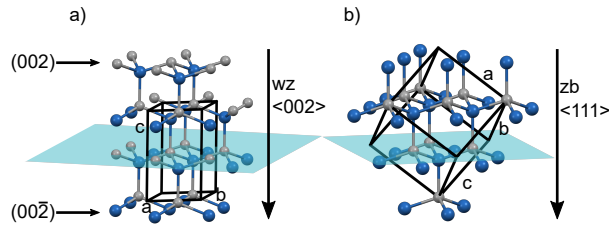
**Tabelle 2.2** Gitterkonstanten der Materialien ZnSe, ZnS, CdSe und CdS in der Zinkblende- und Wurtzit-Kristallstruktur.<sup>[89]</sup>

Material	Wurtzit a = b	Wurtzit c	Zinkblende a = b = c
ZnSe	0.399 nm	0.663 nm	0.567 nm
ZnS	0.382 nm	0.626 nm	0.541 nm
CdSe	0.430 nm	0.701 nm	0.608 nm
CdS	0.414 nm	0.672 nm	0.583 nm

Abbildung 2.6 macht die Ähnlichkeit beider Kristallstrukturen nochmal deutlich, indem die Zinkblende-Struktur gedreht ist, sodass bei beiden die Stapelfolge der Ionen erkennbar wird. In hellblau markiert ist in a) für die Wurtzit-Kristallstruktur die kristallografische (002)-Ebene und in b) für die Zinkblende-Kristallstruktur die (111)-Ebene. Senkrecht zu diesen Ebenen liegen die bevorzugten Wachstumsrichtungen. Da es sich bei der (111)-Ebene um die Raumdiagonale handelt, existieren in der Zinkblende-Struktur vier äquivalente Ebenen. In der CdSe Wurtzit-Kristallstruktur ist die (002)-Facette mit Cadmiumionen und die (00 $\bar{2}$ )-Facette ist entsprechend mit Selenionen terminiert.<sup>[7,103]</sup>

In Abhängigkeit der Ionen des Materials ergeben sich für die beide Strukturtypen Gitterkonstanten, die die Längen der Achsen der Elementarzelle sind. Diese sind in Tabelle 2.2 für ZnSe, ZnS, CdSe und CdS gezeigt.

Die Energiedifferenz zwischen der Wurtzit- und der Zinkblende-Struktur  $\Delta E_{wz-zb}$  ist bei vielen Materialien relativ klein und führt zur sogenannten Polytypie. Die entsprechenden Materialien können so je nach verwendeten Reaktionsbedingungen in beiden Strukturtypen kristallisieren. Vorhersagen darüber, welche Phase stabiler ist, kann nach Pauling über die Differenz der Elektronegativitäten getroffen werden. Demnach ist für alle hier besprochenen II-VI Halbleiter die Zinkblende-Struktur stabiler.<sup>[104]</sup> Eine weitere Methode ist die nach Phillips, bei der die effektiven Bandlücken betrachtet werden. Diese Betrachtung sagt als stabilste Konfiguration für CdSe und CdS die Wurtzit-Struktur und für ZnSe die Zinkblende-Struktur voraus.<sup>[104,105]</sup> Experimentelle Daten zeigten je-



**Abbildung 2.6** Vergleich der erweiterten Elementarzellen in der a) Wurtzit- und b) Zinkblende-Kristallstruktur zum besseren direkten Vergleich der Wachstumsrichtungen. Dabei sind in dunkelblau die Anionen und in grau die Kationen dargestellt. Die hellblaue Ebene repräsentiert die Facette, die der bevorzugten Wachstumsrichtung der Kristalle entspricht. Diese ist bei Wurtzit die  $\langle 002 \rangle$ - und bei Zinkblende die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Die Elementarzelle der Zinkblende-Struktur ist gedreht, sodass die Wachstumsrichtungen beider Strukturen in gleicher Richtung liegen. Die Selen-terminierte Facette in der Wurtzit-Kristallstruktur wird als  $(00\bar{2})$ , die Cadmium-terminierte Facette als  $(002)$  bezeichnet.

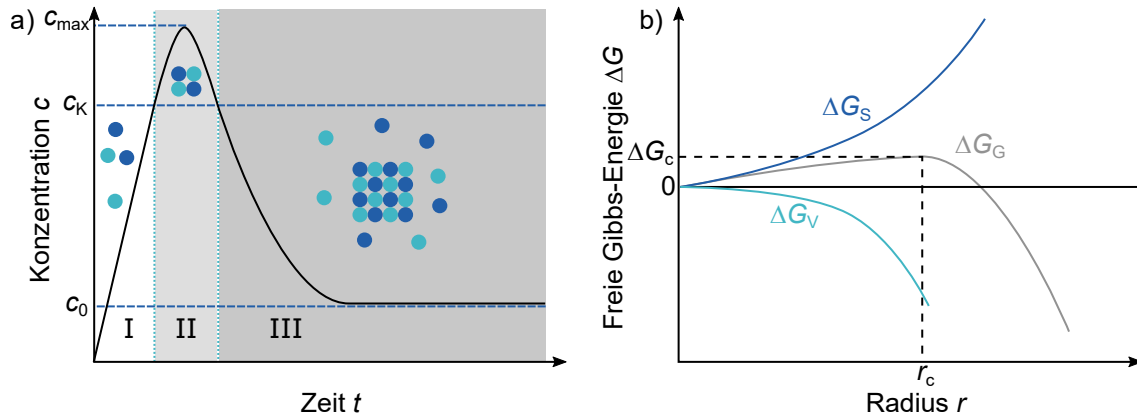
doch für CdS eine größere Stabilität für die Wurtzit-Konfiguration und für CdSe in der Zinkblende-Struktur.<sup>[104]</sup> Theoretische Rechnungen zur Energiedifferenz zwischen der Wurtzit- und Zinkblende-Kristallstruktur lieferten für die II-VI Halbleiter Werte von wenigen meV pro Atom.<sup>[106]</sup> Diese Betrachtungen erfolgten an makroskopischen Materialien. Wegen der geringen Energiedifferenz lassen sich CdSe, CdS und ZnSe in beiden Strukturen kristallisieren.<sup>[48,72,107–111]</sup> Die Energiedifferenz der beiden Konfigurationen für ZnSe ist jedoch am größten, weshalb hier fast immer die Zinkblende-Struktur erhalten wird.<sup>[48]</sup>

### 2.3.2 Allgemeine Synthesetheorie

Die Nukleation und das Wachstum von Nanopartikeln kann nach einem aus dem Jahr 1950 stammenden Modell von LaMer und Dinegar erklärt werden, welches über die Zeit immer wieder erweitert und verfeinert wurde.<sup>[112–114]</sup>

Zur Synthese von Nanopartikeln werden Vorläuferverbindungen eingesetzt, die die entsprechenden Elemente der Nanopartikel enthalten. Die Bildung der Nanopartikel erfolgt dabei meistens in sogenannten Präzipitationsreaktionen durch thermische Zersetzung der Vorläuferverbindungen.<sup>[115]</sup> Über das LaMer-Diagramm aus Abbildung 2.7a) kann die Nukleation und das Wachstum qualitativ erklärt werden. Dabei ist die Monomerkonzentration auf der y-Achse und die Reaktionszeit auf der x-Achse aufgetragen. Das Monomer bezeichnet dabei die Einheit, aus der der Kristall aufgebaut wird, also die Kombination aus Anion und Kation. Im LaMer-Dinegar-Modell steigt die Monomerkonzentration am Anfang in Phase I über die Sättigungskonzentration  $c_0$  stark bis zur kritischen Übersättigung der Lösung  $c_K$  an. Diese Phase wird auch Induktion genannt. Während der Phase II findet die Nukleation statt, wobei sich Monomer zusammenlagert und Nuklei bildet. Die Lösung ist dabei kritisch übersättigt und befindet sich in einem thermodynamisch instabi-

## 2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen



**Abbildung 2.7** a) LaMer-Diagramm zur Beschreibung des Nukleations- und Wachstumsprozesses. Dabei ist die Monomerkonzentration gegen die Reaktionszeit aufgetragen. b) Verlauf der freien Gibbs-Enthalpie  $\Delta G_G$  (grau) mit dem Partikelradius  $r$ . In hellblau ist der Beitrag durch das Partikelvolumen  $\Delta G_V$  und in dunkelblau durch die Partikeloberfläche  $\Delta G_S$  dargestellt.

len Zustand. Die maximale Konzentration wird als  $c_{\max}$  bezeichnet. Durch den Verbrauch von Monomer durch die Bildung der Nuklei sinkt die Monomerkonzentration wieder unter die Konzentration der kritischen Übersättigung. Da sich durch das Unterschreiten der kritischen Übersättigung keine Keime mehr bilden können, die Lösung aber noch übersättigt ist, folgt das Wachstum der Nuklei in Phase III durch Anlagerung von Monomer. Das Wachstum findet statt, bis die Sättigungskonzentration  $c_0$  des Monomers erreicht ist. Für schmale Größenverteilungen der Partikel muss die Nukleationsphase möglichst kurz gehalten werden.

Der Prozess von Nukleation und Wachstum kann thermodynamisch durch das in Abbildung 2.7b) gezeigte Modell der freien Energie in Bezug auf den Radius der Partikel erläutert werden. Die freie Gibbs-Energie

$$\Delta G_G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{V_{\text{Atom}}} kT \ln S + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.10)$$

beschreibt dabei den Unterschied der freien Enthalpie von gelösten Monomeren im Vergleich zu der gleichen Anzahl an Monomeren in Nanokristallen unterschiedlicher Größe. An der Oberfläche des Kristalls befinden sich nicht abgesättigte Bindungen, die durch die Oberflächenenergie  $\gamma$  ausgedrückt werden und zu einer Zunahme der freien Enthalpie  $\Delta G_S$  führen.<sup>[66,116]</sup> Der Volumenbeitrag  $\Delta G_V$  setzt sich aus dem Produkt des Volumens des Nanopartikels und dem inversen Volumen eines Atoms im Partikel  $V_{\text{Atom}}$  zusammen, was der Atomanzahl im Nanopartikel entspricht. Zusammen mit der Boltzmannkonstante  $k$  und dem Grad der Übersättigung der Lösung  $S$  ergibt sich  $\Delta G_V$ . Durch den quadratischen Zusammenhang von  $\Delta G_S$  und dem kubischen Zusammenhang von  $\Delta G_V$  vom Partikelra-



dius ergibt sich für  $\Delta G_G$  für kleine Radien ein positiver Wert mit einem Maximum bei einer Größe  $r_c$  und einer Gibbs Energie  $\Delta G_c$ . Diese Größe wird als der kritische Radius bezeichnet,  $\Delta G_c$  kann damit als Aktivierungsenergie für die Nukleation angesehen werden. Partikel, die kleiner als der kritische Radius sind, lösen sich auf. Partikel mit einem Radius größer als der kritische Radius wachsen, da  $\Delta G_G$  für diese negativ wird. Der kritische Radius kann durch Ableitung von Gleichung 2.10 berechnet werden und ergibt sich nach

$$r_c = \frac{2\gamma V_{\text{Atom}}}{kT \ln S}. \quad (2.11)$$

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, eine Erhöhung der Konzentration in Lösung und damit eine Erhöhung von  $S$  und eine Verringerung der Oberflächenspannung führt also zu kleineren kritischen Radien.<sup>[117]</sup> Darüber hinaus führt die schnelle Nukleation zu einem Absinken der Übersättigung  $S$ .

Die Gibbs-Thomson-Beziehung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Partikelradius und der Konzentration her, bei der sich Partikel auflösen. Die kritische Konzentration

$$c_r = c_0 \cdot \exp\left(\frac{2\gamma V_{\text{Atom}}}{r k_B T}\right) \quad (2.12)$$

hängt damit von der Monomerkonzentration  $c_0$  ab, die im Gleichgewicht mit dem makroskopischen Festkörper gegeben ist. Da der Faktor  $\frac{2\gamma V_{\text{Atom}}}{k_B T}$  immer positiv ist, hängt die Konzentration, bei der sich ein Partikel auflöst, von der Konzentration des Monomers in Lösung ab. Je kleiner die Konzentration ist, desto größer ist der kritische Radius  $r_c$ , bei dem sich Partikel noch auflösen.

Um deshalb die Nukleationsphase aus Abbildung 2.7a) kurz zu halten und kleine kritische Radien  $r_c$  zu erhalten, kann die *hot-injection* Methode verwendet werden. Dabei wird eine oder beide Vorläuferverbindungen zu einer heißen Lösung aus Lösungsmittel und Liganden gegeben. Bei der hohen Temperatur werden die Monomereinheiten durch thermische Zersetzung der Vorläuferverbindungen sowie anschließend die Kristallisationskeime gebildet. Wegen der raschen Abkühlung durch die Injektion der kalten Vorläuferverbindungen steigt der kritische Radius und es findet anschließend keine Nukleation, sondern nur noch Wachstum nach dem LaMer-Dinegar-Modell nach Abbildung 2.7a) Phase III statt.<sup>[6,114]</sup>

Dieses Modell der homogenen Nukleation betrachtet kristalline Nanopartikel als sphärische Partikel mit scharfen Phasengrenzen. Dabei wird jedoch die Facettierung der Oberfläche des Partikels und die damit einhergehende unterschiedliche Energie der Oberflächen nicht mit einbezogen. Auch ist  $\gamma$  in der Realität von der Größe der Partikel abhängig. Eine Veränderung von Oberflächenenergien durch auf dem Partikel gebundene Liganden wird ebenfalls nicht beachtet.<sup>[6]</sup>

## 2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen

---

Im Folgenden wird das Wachstum von Partikeln nach der Nukleation näher beschrieben. Das Wachstum durch die Addition von Monomer wird durch zwei Schritte bestimmt. Diese sind die Diffusion von Monomer an die Oberfläche des Partikels sowie der Einbau des Monomers an die Oberfläche des Kristalls. Die Wachstumsrate

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_{\text{Atom}}(c_L - c_S)}{r - \frac{D}{K_S}} \quad (2.13)$$

beschreibt die Änderung des Radius pro Zeiteinheit.  $D$  beschreibt den Diffusionskoeffizienten,  $V_{\text{Atom}}$  das Volumen eines Atoms im Kristall,  $c_L$  die Monomerkonzentration in der freien Lösung und  $c_S$  die Monomerkonzentration in der Lösung an der Partikeloberfläche. Die Reaktionskonstante  $K_S$  folgt aus dem Massenwirkungsgesetz und ist damit die Reaktionskonstante der Reaktion von Monomer zu Kristall. Sie ist proportional zur Partikeloberfläche, da Wachstum nur an der Oberfläche stattfinden kann. Je größer diese ist, desto größer ist  $K_S$ .<sup>[6,18]</sup>

Wenn die Diffusion durch niedrige Konzentration des Monomers, niedrige Temperatur oder langsam diffundierende Vorläuferverbindungen kleiner als die Reaktionskonstante ist ( $D \ll K_S$ ), handelt es sich um eine diffusionskontrollierte Reaktion. Gleichung 2.13 vereinfacht sich dann zur diffusionskontrollierten Wachstumsrate

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_{\text{Atom}}(c_L - c_S)}{r} \quad (2.14)$$

Wenn die Diffusion immer ausreichend Monomer an der Partikeloberfläche bereitstellt, sodass  $D \gg K_S$  ist, ergibt sich die reaktionskontrollierte Wachstumsrate

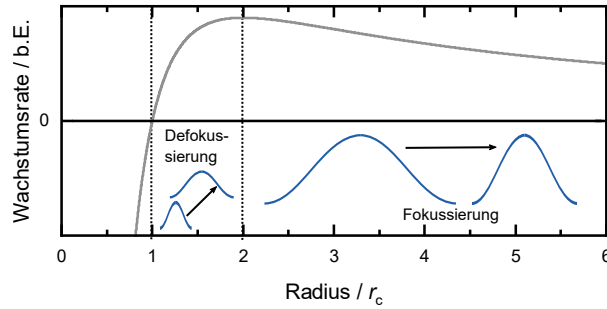
$$\frac{dr}{dt} = V_{\text{Atom}}K_S(c_L - c_S). \quad (2.15)$$

Dabei ist besonders, dass diese nicht mehr vom Radius des Partikels abhängt. Die absolute Größenverteilung  $\Delta r$  bleibt dabei konstant, wodurch die relative Größenverteilung abnimmt. Die Wachstumsrate ist aber weiterhin proportional zu der Oberfläche der Partikel, da  $K_S$  proportional zur Oberfläche ist.

In einer klassischen *hot-injection* Reaktion ist zu Beginn eine hohe Monomerkonzentration vorhanden, die dann über die Zeit abnimmt. Am Anfang ist die Reaktion damit reaktionskontrolliert, da durch die hohe Konzentration immer genug Monomer zur Reaktion zur Verfügung stehen sollte. Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Monomerkonzentration ab, wodurch die Reaktion diffusionskontrolliert wird.<sup>[6]</sup>

Partikel, die kleiner als der kritische Radius  $r_c$  aus Gleichung 2.11 sind, lösen sich mit der Geschwindigkeit

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma D c_0 V_{\text{Atom}}^2}{k_B T r} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (2.16)$$



**Abbildung 2.8** Gezeigt ist die Wachstumsrate Gleichung 2.16 in Einheiten des kritischen Radius  $r_c$ , wobei sich Partikel, die kleiner als  $r_c$  sind, auflösen. Bis zu einer Größe von  $2r_c$  findet eine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit und damit eine Defokussierung der Größenverteilung statt. Mit abnehmender Wachstumsrate bei Radien, die größer als  $2r_c$  sind, findet eine Fokussierung der Größenverteilung statt. Reproduziert nach<sup>[66]</sup>.

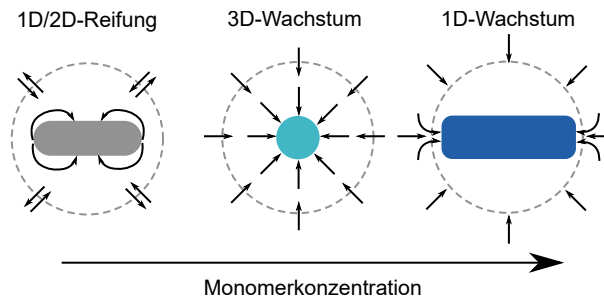
auf. In Abbildung 2.8 ist die Wachstums- und Auflösungsrate aus Gleichung 2.16 gegen den Partikelradius in Einheiten von  $r_c$  aufgetragen. Bei Radien, die kleiner als  $r_c$  sind, ist eine negative Wachstumsrate vorhanden. Die Wachstumsrate steigt bis zu einem Wert von  $2r_c$  an, woraufhin sie abnimmt. Partikel, die kleiner als  $r_c$  sind, lösen sich auf, was durch die negative Wachstumsrate deutlich wird. Ab einem Partikelradius von  $r_c$  ist eine positive Wachstumsrate vorhanden, was einer Zunahme des Radius entspricht. Bis zu einem Wert von  $2r_c$  steigt die Wachstumsrate an, was zu einer Defokussierung der Größenverteilung führt, da große Partikel schneller wachsen als kleine Partikel. Bei höheren Radien erfolgt eine Fokussierung der Größenverteilung, weil hier kleine Partikel schneller wachsen als große Partikel.

Mit sinkender Monomerkonzentration steigt der Radius  $r_c$ , unter dem sich Partikel noch auflösen. Während kleine Partikel sich auflösen, wachsen größere Partikel weiter. Dies ist auch als Ostwald-Reifung bekannt.<sup>[6,118,119]</sup>

### 2.3.3 Anisotropes Wachstum

Die bisherigen Betrachtungen basierten auf der Vereinfachung, dass ein Nanopartikel eine perfekte Kugel sei. Durch die Kristallstruktur des Partikels ist die Oberfläche jedoch facettiert, wobei sich die Oberflächenenergie der Facetten unterscheidet. Facetten mit hoher Oberflächenenergie weisen dann eine höhere Wachstumsrate im Vergleich zu Facetten mit niedriger Oberflächenenergie auf.<sup>[111]</sup> Generell wird hier zwischen der Bildung des thermodynamischen und des kinetischen Produkts unterschieden. Das thermodynamische Produkt ist jenes, bei dem die gesamte Oberflächenenergie minimiert wird. Damit entspricht es fast immer einer Kugel und wird durch hohe Reaktionstemperaturen oder lange Reaktionsdauern erreicht. Unter kinetischer Reaktionskontrolle ist die resultierende Form

## 2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen



**Abbildung 2.9** Formkontrolle beim Wachstum kann über die Monomerkonzentration erreicht werden. Hohe Monomerkonzentrationen führen zu 1D-Wachstum (dunkelblau), mittlere zu 3D-Wachstum (hellblau) und bei niedrigen Monomerkonzentration findet eine Formumwandlung von 1-dimensionalen zu 2-dimensionalen Strukturen statt (grau). Die gestrichelte Linien kennzeichnen die Grenze zwischen freier Lösung und Diffusionssphäre um den Partikel. Die Pfeile markieren die Richtung des Monomerflusses. Reproduziert nach<sup>[6,120,121]</sup>.

der Nanopartikel von der Oberflächenenergie der Facetten sowie der Monomerkonzentration abhängig.<sup>[103]</sup>

Das Wachstum ist von der Monomerkonzentration und damit vom Monomerfluss aus der freien Lösung an die Partikeloberfläche abhängig. Dadurch lassen sich anisotrope Strukturen erhalten, was in Abbildung 2.9 dargestellt ist.

Bei hohen Monomerkonzentrationen steht an der Oberfläche des Partikels immer ausreichend Monomer zur Reaktion zu Verfügung. Das chemische Potential der freien Lösung ist viel größer als an der Oberfläche, wodurch ein kontinuierlicher Monomerfluss vorhanden ist. Durch die höhere Wachstumsrate der basalen Facetten wächst der Partikel anisotrop z.B. 1-dimensional (dunkelblau).

Bei niedrigerer Monomerkonzentration nimmt das chemische Potential der Lösung ab. Der Monomerfluss zu den basalen Facetten ist kleiner als zu denen an den Seitenflächen, da das chemische Potential dort größer ist. In Summe gleichen sich langsamerer Monomerfluss zu den basalen Facetten und höhere Wachstumsrate dieser Facetten aus, sodass ein 3-dimensionales Wachstum erfolgt (hellblau).

Wird die Monomerkonzentration weiter verringert, sinkt auch das chemische Potential der Lösung bis zu dem Punkt, dass es dem gemittelten chemischen Potential der Oberfläche entspricht. Dadurch kommt der Netto-Monomerfluss von der Lösung zum Kristall zum Erliegen. Da jedoch das chemische Potential der basalen Facetten höher als das der seitlichen Facetten ist, findet ein Monomerfluss von den basalen hin zu den seitlichen Facetten statt. In Summe resultiert daraus die sogenannte 1D-zu-2D-Reifung, die zu einer Verkürzung der Partikel bei gleichzeitiger Zunahme des Durchmessers führt (grau). Bei allen drei Prozessen ist die Monomerkonzentration höher als  $c_r$ , sodass keine Netto-Auflösung des Kristalls stattfindet.<sup>[6,120,121]</sup>

Am Beispiel von CdSe ist die  $(00\bar{2})$  Facette, also die Se-terminierte Facette in der Wurtzit-Kristallstruktur, reaktiver als die Cd-terminierte  $(002)$ -Facette. Die Cd-terminierte Facette ist wiederum unreaktiver als die unpolaren Facetten  $(110)$  und  $(100)$  entlang der langen Seite der Kristallstruktur.<sup>[116]</sup>

Eine weitere Rolle beim anisotropen Wachstum spielen die verwendeten Liganden. Anionische Liganden wie Phosphonate binden bevorzugt an die unpolaren Facetten des Kristalls, welche an den Seiten der Elementarzelle liegen. Diese befinden sich bspw. in  $c$ -Richtung im Wurtzit-Kristall bzw. senkrecht zu der  $(002)$ -Ebene im Wurtzit-Kristall. Die Bindung der Liganden ist an der polaren Cd-terminierten  $(002)$ -Facette gegenüber der polaren Se-terminierten  $(00\bar{2})$ -Facette noch bevorzugt, die Bindungsenergie der anionischen Liganden ist jedoch etwa nur halb so groß wie an den unpolaren Facetten.<sup>[122]</sup> Dementsprechend begünstigen die Liganden das anisotrope Wachstum, da die polaren Facetten weniger mit Liganden gesättigt sind und so für die Vorläuferverbindungen besser zugänglich sind als die unpolaren Facetten.<sup>[85,103,122,123]</sup>

### 2.3.4 Heterogenes Wachstum

Im Gegensatz zur homogenen Nukleation wird bei der heterogenen Nukleation ein Material auf einem anderen abgeschieden. Die Aktivierungsenergie  $\Delta G_c$ , die zur Nukleation aufgebracht werden muss, wird dabei herabgesetzt. Der Anteil durch die Änderung der Oberfläche  $\Delta G_s$  aus Gleichung 2.10 ist kleiner als bei der homogenen Nukleation. Es wird im Vergleich zur homogenen Nukleation weniger Oberfläche neu gebildet, da der Kristall auf einem anderen aufwächst.

Neben potentiellm Austausch von Ionen aus Konkurrenzreaktion, Redoxreaktion oder Phasenseparationen während des Wachstums ist der wichtigste Einfluss auf das heterogene Wachstum die Größe der Gitterfehlpassung (engl. *lattice mismatch*)

$$m = \frac{\Delta a}{a} \tag{2.17}$$

zwischen den beiden Materialien. Dabei ist  $a$  die Gitterkonstante des Materials, auf das aufgewachsen wird und  $\Delta a$  die Differenz der Gitterkonstanten der beiden Materialien in Wachstumsrichtung.<sup>[89]</sup> Je kleiner die Gitterfehlpassung ist, desto eher wächst ein Material auf einem anderen auf, da die Oberflächenenergie  $\gamma$  kleiner wird. Große Gitterfehlpassungen erhöhen hingegen  $\gamma$ , wodurch die Barriere  $\Delta G_c$  der heterogenen Nukleation steigt.  $G_c$  kann dabei so weit erhöht werden, dass die homogene Nukleation des aufwachsenden Materials wieder begünstigt wird. Das Ergebnis ist Nebennukleation statt heterogenem Wachstum. Große Gitterfehlpassungen führen zudem zu Verspannungen in den Kristallgittern, die negative Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften wie

## 2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen

---

die Verringerung der QY haben können.<sup>[21]</sup> Diese Verspannungen können über die Schale abgebaut werden bzw. relaxieren, wobei dies meist über Stapelfehler erfolgt.<sup>[6,74,124]</sup> Um Gitterfehlpassungen zu reduzieren, können jedoch auch graduelle Schalen verwendet werden, auf die in Kapitel 2.2.2 schon hingewiesen wurde.<sup>[21]</sup> Für die Kombination aus hexagonalem CdS auf kubischem ZnSe ergibt sich in deren Wachstumsrichtungen eine Gitterfehlpassung von 2.6 %. Hexagonales CdS auf kubischem CdSe hat eine Gitterfehlpassung in Wachstumsrichtung von 4.3 %, wohingegen die Gitterfehlpassung von kubischem CdSe auf ZnSe bei 7.2 % liegt.<sup>[89]</sup>

### 2.3.5 Vorläuferverbindungen

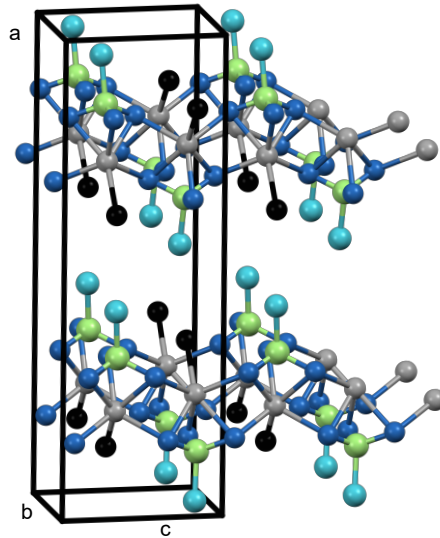
Die Vorläuferverbindungen sind die Moleküle, aus denen die Monomere gebildet werden, die dann zum Kristall nukleieren oder wachsen. Alle Vorläuferverbindungen müssen ausreichende Reaktivität besitzen, sodass Nukleation oder Wachstum stattfinden kann. Gleichzeitig müssen sie aber auch stabil genug sein, sodass nicht unkontrolliert unerwünschte Prozesse ablaufen. So müssen Nukleation und Wachstum weiter streng getrennt werden, um eine schmale Größenverteilung zu erhalten. In dieser Arbeit werden getrennte Vorläuferverbindungen für Anionen und Kationen eingesetzt. Es sind jedoch auch Moleküle oder Cluster als Vorläuferverbindungen denkbar, die beide Elemente der Halbleiterstruktur enthalten.<sup>[125–127]</sup>

Die verwendeten tertiären Phosphinchalkogenide gehören zu den ersten verwendeten Vorläuferverbindungen für Anionen.<sup>[128]</sup> Sie können durch die Zugabe des elementaren Chalkogenids E zum tertiären Phosphin  $R_3P$  mit dem organischen Rest R nach Gleichung 2.18 gebildet werden.



Es handelt sich dabei nicht um eine Lösung des Chalkogenids im Phosphin, sondern um eine Redoxreaktion, wobei das Phosphoratom eine positive Partialladung und das Chalkogenid eine negative Partialladung trägt. Elementares Chalkogenid ist nicht mehr gelöst vorhanden. Die Bindungslänge zwischen dem Phosphor- und dem Chalkogenidatom liegt zwischen der einer Einzel- und Doppelbindung. Die Reaktivität steigt in der Reihenfolge  $R_3P=S < R_3P=Se < R_3P=Te$  durch die abnehmende Stärke der P=E-Bindung.<sup>[127,129,130]</sup> Die Vorläuferverbindung für die Kationen sind häufig metallorganische Verbindungen. Diese werden verwendet, da das Metallion durch thermische Zersetzung freigegeben werden kann.

In dieser Arbeit wird unter anderem Diethylzink eingesetzt, welches eine sehr hohe Reaktivität aufweist und dadurch schnell Zinkionen freigesetzt werden. Diethylzink ist dadurch



**Abbildung 2.10** Gezeigt ist die Struktur des Cadmiummethylphosphonat nach Cao *et al.*<sup>[132]</sup>. Grau dargestellt sind Cadmiumatome, dunkelblau Sauerstoffatome, die zur Phosphonsäure zugehörig sind, schwarz Sauerstoffatome, die zum Wassermolekül zugehörig sind, grün Phosphoratome und hellblau Kohlenstoffatome. Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht dargestellt. Das Cadmiummethylphosphonat bildet eine polymere Schichtstruktur aus.

jedoch pyrophor.<sup>[66]</sup> Die hohe Reaktivität kann jedoch zur schnellen Übersättigung mit Monomer nach dem LaMer Modell nach Abbildung 2.7a) führen. Dadurch erfolgt eine stärkere Trennung der drei Phasen des LaMer-Dinegar-Modells und damit eine schmale Größenverteilung.<sup>[110]</sup>

Die verwendete Cadmiumvorläuferverbindung wird im Folgenden diskutiert. Diese wird *in-situ* vor der Reaktion aus Cadmiumoxid und Phosphonsäuren nach Gleichung 2.19 hergestellt.<sup>[127]</sup> Eingesetzt wird dieser Typ an Vorläuferverbindungen seit 2001.<sup>[131]</sup>



Die Struktur dieses Cadmiumphosphonats wurde erstmalig 1993 von Cao *et al.* mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und ist in Abbildung 2.10 gezeigt.<sup>[132]</sup> Dabei bestand der Alkylrest aus einer Methylgruppe.

Es handelt sich um einen Komplex, bei dem Lagen von  $\text{Cd}(\text{O}_2\text{POR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  entlang der a-Achse gestapelt sind. Jedes Cadmiumatom (grau) ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen (dunkelblau) koordiniert. Fünf dieser Sauerstoffatome binden direkt an das Phosphoratom der Phosphonsäure. Das sechste Sauerstoffatom gehört zu dem koordinierten Wassermolekül (schwarz). Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht dargestellt. Über die Phosphoratome wird eine Verbrückung zum nächsten Cadmiumatom hergestellt, wodurch die Kette gebildet wird. Die Alkylketten (blau) der Phosphonsäure stehen nach

## 2.3 Synthese und Struktur von halbleitenden Nanokristallen

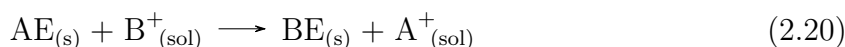
---

oben und unten aus diesen Ketten heraus. Durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen interagieren die Alkylketten miteinander und stellen eine Verbindung zwischen den Lagen aus dem Cadmiumphosphonat-Komplex her.<sup>[132]</sup> Dieses Polymer ist unlöslich und schmilzt erst bei 270 °C.<sup>[132–134]</sup> Dies führt zu einem Netzwerk aus Cadmiumphosphonat, in dem Partikel gefangen werden können, wenn das Cadmiumphosphonat als Vorläuferverbindung während der Synthese nicht vollständig aufgebraucht wird.<sup>[133,135]</sup>

Die Reaktivität der Cadmium-Vorläuferverbindungen wird durch die Kettenlänge bestimmt. Kurzkettige Vorläuferverbindungen sind durch die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit reaktiver als langkettige Vorläuferverbindungen.<sup>[136]</sup> Die Bindungsenergie sowohl an das Cadmiumion im Komplex als auch an die Oberflächen des Kristalls ist jedoch nahezu unabhängig von der Kettenlänge, da der +I-Effekt nur bis zu drei Kohlenstoffatomen in der Kette einen Einfluss hat. Bei längeren Ketten bleibt die Bindungsenergie konstant.<sup>[109,137]</sup>

### 2.3.6 Kationenaustausch

Bei einem Kationenaustausch werden Kationen aus einem Kristallgitter gegen Kationen aus dem Medium ausgetauscht, das den Kristall umgibt. Dieses Medium kann eine Lösung oder ein weiterer Kristall auf der Oberfläche sein. Im Folgenden wird der Austausch zwischen zwei Kristallen an der Grenzschicht als Interdiffusion bezeichnet. Durch Kationenaustausch können Materialien zugänglich werden, die durch direkte Synthese nicht hergestellt werden können. Auch ist die gezielte Bildung von Legierungen oder Kern-Schale-Partikeln möglich.<sup>[24,80,138,139]</sup> Das Anionengitter bleibt während des Austauschs zumeist intakt.<sup>[140]</sup> Während des Austauschs laufen insgesamt vier Reaktionen ab, die in Gleichung 2.20 zusammengefasst sind.<sup>[95,141]</sup>



Bei der beispielhaften Reaktion wird das Kation  $B^+$  aus der Lösung gegen das Kation  $A^+$  aus dem Kristall AE ausgetauscht. Die vier Teilreaktionen sind also (I) die Desolvatisierung von  $B^+$ , (II) die Dissoziation der Bindung im Kristall A–E, (III) die Assoziation des neuen Kations  $B^+$  im Gitter bzw. die Bindungsbildung B–E sowie (IV) die Solvatisierung von  $A^+$ .<sup>[95]</sup>

Ob ein Kationenaustausch möglich ist und abläuft, lässt sich anhand von fünf Kriterien abschätzen. Als erstes muss eine hohe Mobilität beider Ionen im Kristall gegeben sein, da die A-Kationen an die Oberfläche transportiert werden müssen, wo sie solvatisiert werden können und B-Kationen von der Oberfläche durch den Kristall diffundieren können müssen. Des Weiteren müssen beide Ionen im verwendeten Lösungsmittel löslich sein. Zudem



sollte das auszutauschende A-Kation eine höhere Löslichkeit im umgebenden Lösungsmittel aufweisen wie das B-Kation. Die Gitterenergie des finalen Kristalls BE sollte kleiner sein als die des ursprünglichen Kristalls AE. Zudem sollten die Gitterkonstanten von AE und BE ähnlich sein und sich bestenfalls um nicht mehr als 15 % unterscheiden.<sup>[141]</sup>

Ein detaillierter Mechanismus zum Kationenaustausch wurde am Beispiel von ZnSe zu CdSe von Groeneveld *et al.* im Jahr 2013 postuliert, welcher in Abbildung 2.11 skizziert ist.<sup>[80]</sup> Er ist vermutlich auf viele weitere Materialkombinationen übertragbar.<sup>[95]</sup>

Im ersten Schritt in Abbildung 2.11a) tauscht ein Cadmiumion aus der Lösung direkt ein Zinkion des Kristalls an der Oberfläche aus, welches dadurch solvatisiert wird. Weiterer Austausch ins Innere des Kristalls erfolgt anschließend über Frenkel Paare. Ein Frenkel Paar entsteht, wenn ein Ion auf einen Zwischengitterplatz diffundiert und eine Fehlstelle hinterlässt, die Vakanz genannt wird. Die Anzahl der Frenkel Paare

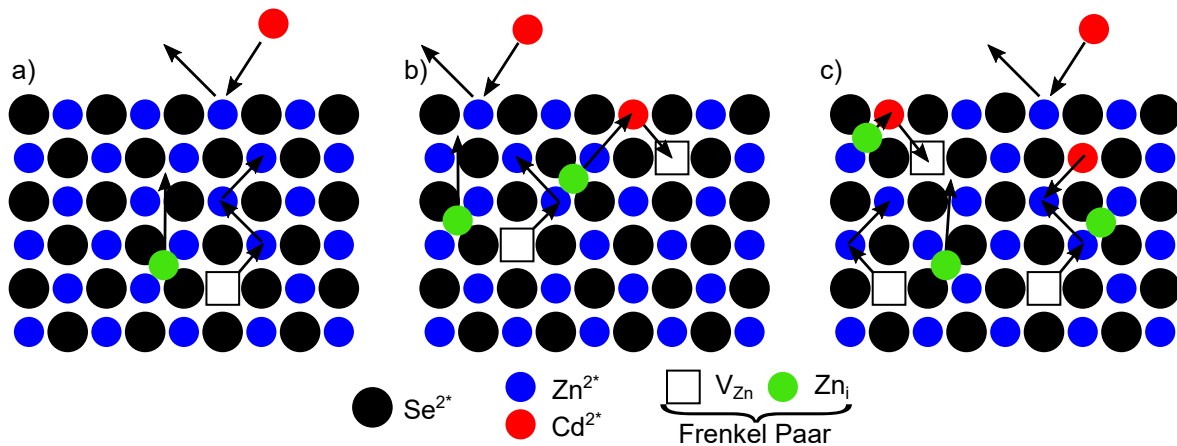
$$n_{\text{FD}} \propto \exp \frac{-\Delta H_{\text{FP}}}{2kT} \quad (2.21)$$

im Kristall ist von der Temperatur und der Bildungsenthalpie für Frenkel Paare  $\Delta H_{\text{FP}}$  abhängig, weshalb Kationenaustausch ein thermisch aktivierter Prozess ist.<sup>[80,142]</sup> Die Vakanz  $V_{\text{Zn}}$  und das Zwischengitterion  $\text{Zn}_i$  können unabhängig voneinander durch den Kristall diffundieren. Wenn sich das Frenkel Paar in der Nähe der Oberfläche befindet, kann die Vakanz durch das Cadmiumion besetzt werden, welches vorher ein Zinkion direkt an der Oberfläche ausgetauscht hat. Der dadurch freiwerdende Platz im Kristall wird durch das Zwischengitterion  $\text{Zn}_i$  aufgefüllt. Diese beiden Teilschritte sind in Abbildung 2.11b) gezeigt. Zusätzlich findet parallel Austausch eines Zinkions durch ein Cadmiumion an der Oberfläche statt. Um das Gleichgewicht wiederherzustellen, wird anschließend ein neues Frenkel Paar gebildet.

Weiterer Austausch, dargestellt in Abbildung 2.11c), erfolgt dann weiterhin ausgehend von der Oberfläche. Die Diffusion der Ionen ins Innere des Kristalls läuft anschließend wie vorher gezeigt über die Frenkel Paare ab.

Es konnte am Beispiel des Kationenaustauschs von ZnSe zu CdSe gezeigt werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Temperaturen oberhalb von 250 °C der Austausch an der Oberfläche und nicht die Diffusion durch den Kristall ist. An der Oberfläche ausgetauschte Ionen werden schnell ins Innere des Kristalls transportiert. Bei hohen Temperaturen sind also homogene Verteilungen der beiden Kationen zu erwarten, wenn diese im Kristall vollständig mischbar sind. Dies führt in Summe zu vollständigen Austauschreaktionen innerhalb von 1 min Reaktionszeit.<sup>[80,143]</sup>

Bei niedriger Temperatur um 150 °C und damit der Abwesenheit der Frenkel Paare findet Austausch nur an der Oberfläche statt, wodurch ein Kern-Schale-Partikel mit einer Schalendicke von einer Monolage gebildet. Durch Steigerung der Temperatur wird eine



**Abbildung 2.11** Gezeigt ist der über Frenkel Paare vermittelte Kationenaustausch am Beispiel von ZnSe zu CdSe. In a) findet zuerst der direkte Austausch eines Zinkions an der Oberfläche durch ein Cadmiumion statt. In b) besetzt das Cadmiumion von der Oberfläche die Vakanz des Frenkel Paares und das Zink-Zwischengitterion den freigewordenen Platz an der Oberfläche. c) Weiterer Austausch und Transport der Cadmiumionen durch den Kristall wird über die Frenkel Paare unterstützt.<sup>[80,95]</sup>

graduelle Verteilung der Ionen erreicht bis dies schließlich ab 250 °C zu einer homogenen Verteilung führt.<sup>[80]</sup>

Der Austausch von ZnSe zu CdSe im Speziellen ist thermodynamisch durch zwei Aspekte begünstigt. Zum einen ist die Bindungsenergie der Cd–Se Bindung mit 310 kJ mol<sup>-1</sup> höher als die der Zn–Se Bindung mit 136 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[80,144]</sup> Zum anderen ist der neugebildete metallorganische Zinkkomplex stabiler als der Cadmiumkomplex vor dem Austausch.<sup>[130]</sup>

### 2.3.7 Wachstum einer CdS Schale auf ZnSe Partikeln

Das Wachstum von CdS Schalen auf ZnSe Partikeln und die daraus resultierenden Veränderungen der optischen Eigenschaften wurde in der Literatur an sphärischen und elongierten Partikeln zum Teil untersucht.

Dorfs *et al.* stellte 2008 als erstes anisotrope CdS Schalen auf sphärischen ZnSe Kernen her.<sup>[23]</sup> Dabei konnte der Kern mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) am Ende des Stäbchens lokalisiert werden, was mit der Position einer Verdickung entlang des Stäbchens übereinstimmt. Veränderungen der optischen Eigenschaften nach 20 s Reaktionszeit wurden auf das Schalenwachstum zurückgeführt. Nach 40 s Reaktionszeit waren lediglich sphärische Partikel im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erkennbar, die in den darauffolgenden 80 s Reaktionszeit zu anisotropen Strukturen der finalen Größe wuchsen. Steiner *et al.*<sup>[145]</sup> konnte an diesen ZnSe/CdS DRs die Bandlücke des indirekten Übergangs mittels Rastertunnelmikroskopie auf 2 eV bestimmen, wobei diese Position etwa auf einem Viertel der Länge des Stäbchens lag.

Ein Jahr später stellten Hewa-Kasakarage *et al.*<sup>[43]</sup> eine Synthese zur Bildung von ZnSe/CdS DRs vor, bei der ZnSe Partikel erst bei 240 °C mit einer sphärischen CdS Schale beschichtet wurden und anschließend in einem zweiten Schritt die anisotrope CdS Schale abgeschieden wurde. Dabei waren über den Reaktionsverlauf bei dünnen CdS Schalen mehrere PL-Maxima erkennbar, die auf Emission aus verschiedenen Fallenzuständen zurückgeführt wurden. Diese Emission aus Fallenzuständen verschwand bei vollständiger Ausbildung der elongierten Schale. Die Fluoreszenzlebensdauer nahm über die Reaktionsdauer kontinuierlich zu. Ein potentiell stattfindender Kationenaustausch wurde jedoch nicht betrachtet.

Arbeiten zum parallel ablaufenden Kationenaustausch während des Schalenwachstums von CdS auf ZnSe stammen von Boldt *et al.* und wurden an sphärischen ZnSe/CdS Systemen durchgeführt.<sup>[39,40]</sup> So konnte in Kombination mit Vorarbeiten<sup>[146]</sup> festgestellt werden, dass bis zu einer Reaktionstemperatur von 270 °C kaum Legierungsbildung und fast ausschließlich Schalenwachstum stattfindet. Bei höheren Temperaturen findet eine schnelle Legierungsbildung im Kern statt, wodurch dieser nicht mehr nur aus ZnSe, sondern aus  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  besteht. Dies ist durch eine Absenkung der PL-Energie messbar, da durch die Legierungsbildung die Bandlücke abnimmt. Darüber hinaus führt der Austausch von  $\text{Zn}^{2+}$  zu  $\text{Cd}^{2+}$  auch zu einer Glättung des Bandkantenversatzes zwischen Kern und Schale, was in verlängerten PL-Lebensdauern und erhöhten QY resultiert.

Bei höheren Temperaturen über 290 °C tritt ein weiterer Effekt auf. Durch die Interdiffusion von  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  wird nicht nur ein legierter  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Kern, sondern auch eine  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  Zwischenschicht gebildet. Durch den großen Bandkantenversatz im Valenzband des ZnS führt dies zu einer Potentialbarriere für das Loch. Gleichzeitig wird der Bandkantenversatz im Leitungsband geglättet. Dadurch wird jedoch das Elektron in der relativ dünnen sphärischen Schale stärker eingeschränkt.

Weiterführende Arbeiten von Boldt *et al.* aus dem Jahr 2020<sup>[40]</sup> zeigten mittels Raman-Spektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie, dass bei einer Reaktionstemperatur für die CdS Schale von 260 °C eine graduelle Legierung der Kationen gebildet wird. Bei 290 °C Wachstumstemperatur für die CdS Schale wird jedoch eine homogene Legierung in der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$  im Kern gebildet. Dies wird auf Reduzierung der Gitterverspannungen durch die homogene Zusammensetzung zurückgeführt. Die Bildung einer Anionenlegierung ist dabei messbar, ihr Anteil ist jedoch wesentlich kleiner als der Einfluss der Kationenlegierung. Bei den Arbeiten zur Legierungsbildung parallel zum Schalenwachstum ist zu beachten, dass sowohl Kern als auch Schale in der Zinkblende-Kristallstruktur kristallisierten und es sich immer um sphärisches Wachstum der CdS Schale handelte. Allgemein wurden dabei niedrigere Temperaturen aber längere Reaktionsdauern als beim Wachstum von CdS Stäbchen verwendet.<sup>[23,39,40,43]</sup>



---

## 3 Charakterisierungsmethoden

Im Folgenden werden die physikalischen Hintergründe zu den wichtigsten verwendeten Charakterisierungsmethoden sowie zur Funktionsweise der verwendeten Geräte beschrieben. Die darüber hinaus verwendeten Methoden bzw. Details zur Durchführung dieser sind in Kapitel 4.5 aufgeführt.

### 3.1 Extinktions- und Emissionsspektroskopie

In der Extinktionsspektroskopie wird gemessen, in welchem Maß Licht einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  absorbiert wird.  $I_0$  ist dabei die Intensität des einfallenden Lichtstroms auf die Probe,  $I$  die Intensität an einer beliebigen Stelle  $x$  innerhalb der Probe. Die Abschwächung des Lichtstroms

$$dI \propto cI dx \quad (3.1)$$

ist proportional zur Länge der durchstrahlten Probe und der Konzentration.<sup>[147]</sup> Wird ein Proportionalitätsfaktor eingeführt, beträgt die Abschwächung des Lichtstroms

$$dI = -\alpha(\lambda)cI dx. \quad (3.2)$$

Die Abschwächung des Lichtstroms wird durch das negative Vorzeichen repräsentiert. Wird diese Differentialgleichung integriert, ergibt sich der exponentielle Zusammenhang

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)xc}, \quad (3.3)$$

wobei die Integrationskonstante  $I_0$  die oben aufgeführte Lichtintensität vor dem Auftreffen auf die Probe ist.<sup>[52]</sup> Wird Gleichung 3.3 durch  $I_0$  geteilt und anschließend der dekadische Logarithmus gebildet, ergibt sich

$$\log \frac{I}{I_0} = -\alpha(\lambda) x c \log(e). \quad (3.4)$$

Wird der wellenlängenabhängige, dekadische molare Extinktionskoeffizient

$$\epsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) 0.4343 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (3.5)$$

### 3.1 Extinktions- und Emissionsspektroskopie

---

eingeführt, ergibt sich das Gesetz nach Lambert-Beer

$$-\log \frac{I}{I_0} = E = \epsilon(\lambda) c d. \quad (3.6)$$

Die Extinktion  $E$  ist damit linear von der Konzentration abhängig.<sup>[52,147,148]</sup> Der Extinktionskoeffizient  $\epsilon(\lambda)$  ist für Nanomaterialien zusätzlich auch größenabhängig. Die entsprechenden Werte sind in Kapitel 4.3.1 (ZnSe), Kapitel 4.3.3 (zb-CdSe) und Kapitel 4.3.4 (wz-CdSe) angegeben.

Zur Messung der Extinktion wird eine polychromatische Lichtquelle verwendet. Mit Hilfe eines Monochromators wird der Spektralbereich schrittweise geändert, sodass zu jedem Zeitpunkt nur monochromatisches Licht auf die Probe trifft. Die Lichtintensität  $I$  wird hinter der Probe gemessen. Vor der Aufnahme des Spektrums der Probe wird die Basislinie  $I_0$  gemessen, bei der sich keine Probe aber das Lösungsmittel und die Küvette im Strahlengang befinden. Über Gleichung 3.6 wird dann die Extinktion  $E$  berechnet.

Zur Messung des Fluoreszenzspektrums wird die Probe mit Licht einer Energie oberhalb der Bandlücke bestrahlt, sodass ein Elektron vom VB ins LB angeregt wird und ein positives Loch im Valenzband hinterlässt. Dieses über die Coulomb-Wechselwirkung aneinandergebundene Exziton kann anschließend strahlend rekombinieren, was in der Fluoreszenzspektroskopie detektiert wird. Von Lösungen wird sie orthogonal zum Anregungslicht gemessen, um dieses nicht zu erfassen. Zur Anregung wird meistens monochromatisches Licht verwendet, wobei entweder ein Laser oder eine Weißlichtquelle Anwendung findet, deren Wellenlänge durch einen Monochromator ausgewählt wurde. Die Detektionswellenlänge wird anschließend variiert, um das Fluoreszenzspektrum zu erhalten.<sup>[58]</sup>

Die Quantenausbeute setzt sich nach Gleichung 2.6 aus dem Verhältnis der absorbierten und emittierten Photonen zusammen. Eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung der Quantenausbeute ist es, die Fluoreszenzintensität im Vergleich zu einer Referenzsubstanz zu messen, deren Quantenausbeute bekannt ist. Bei dieser sogenannten Relativmethode ergibt sich die Quantenausbeute der Probe nach

$$QY_P = \frac{F_P E_R \eta_P^2}{F_R E_P \eta_R^2} QY_R. \quad (3.7)$$

Die Summe der emittierten Photonen ist dabei das Integral des Fluoreszenzspektrums  $F$ , wobei der Index R für die Referenz und der Index P für die Probe steht. Die Emissionsspektren von Referenz und Probe werden am Schnittpunkt beider Extinktionsspektren angeregt, um die gleiche Absorption bei beiden Substanzen zu erhalten. Da eine Anregung am exakten Schnittpunkt gerätebedingt nicht unbedingt möglich ist, wird um das Verhältnis der beiden Extinktionen  $E$  an der Anregungswellenlänge korrigiert. Sind Probe und Referenz in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst, wird um das Verhältnis des

Quadrats der Brechungsindizes  $\eta$  korrigiert. Multipliziert mit der Quantenausbeute der Referenz ergibt sich anschließend  $QY_P$ .<sup>[64,65,149]</sup>

Die Fluoreszenz ist ein nach der Anregung zufällig stattfindender Prozess, dessen Geschwindigkeit über die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden kann. Ein Lichtpuls regt Exzitonen an, die statistisch nach einer Zeit  $t$  rekombinieren. Die Zeitspanne zwischen Anregung mit dem Laserpuls und Detektion des Fluoreszenzphotons wird in einem Histogramm aufgetragen, sodass über die Messdauer eine Zerfallskurve entsteht, deren Intensität exponentiell abnimmt. Die Lebensdauer  $\tau$  kann dabei als die Zeit angesehen werden, bei der die Intensität der Zerfallskurve auf  $e^{-1}$  abgefallen ist.

Wenn die Rekombination über einen einzigen physikalisch möglichen Prozess abläuft, resultiert dies in einem monoexponentiellen Zerfall wie er in Gleichung 2.5 gezeigt wurde. Wenn mehrere physikalische Zerfallsprozesse stattfinden ist die Intensität

$$I = I_0 + \sum_i A_i e^{-\frac{t-t_0}{\tau_i}} \quad (3.8)$$

und die Zerfallskurve damit über die Summe aus mehreren Exponentialfunktionen und dem Hintergrundsignal  $I_0$  anpassbar.<sup>[58]</sup> Der Zeitpunkt der maximalen Intensität ist  $t_0$  und  $t$  die Zeit.  $A_i$  ist die Amplitude der Exponentialfunktion und  $\tau_i$  die Zeitkonstante des exponentiellen Zerfalls.

Bei einem mehrfach exponentiellem Zerfall ergibt sich die intensitätsgemittelte Fluoreszenzlebensdauer

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{\sum_i A_i \cdot \tau_i^2}{\sum_i A_i \cdot \tau_i} \quad (3.9)$$

als Maßzahl für die Geschwindigkeit des Fluoreszenzzerfalls.<sup>[150]</sup>

Fluoreszenzzerfallsprozesse können über die sogenannte zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (engl. *time-correlated single-photon counting* (TCSPC)) gemessen werden. Dabei führt der Puls des Anregungslichts zur Weiterleitung eines Signals an einen Proportionalitätsdiskriminator (engl. *constant function discriminator*), welcher die Zeit exakt misst, wann der Anregungspuls stattgefunden hat. Ebenso wird das Anregungssignal an einen Zeit-zu-Amplituden-Umwandler weitergeleitet, welcher eine Spannung erzeugt, die linear mit der Zeit ansteigt. Sobald in einem zweiten Kanal das Fluoreszenzphoton detektiert wird, stoppt der Proportionalitätsdiskriminator den Anstieg der Spannung. Diese kann anschließend ausgelesen werden, wodurch die Zeit erhalten wird, die zwischen Anregungspuls und Detektion des Photons vergangen ist. Dadurch wird immer nur die Zeit gemessen, die zwischen Anregung und Detektion des ersten Photons vergangen ist. Später auftreffende Photonen werden nicht detektiert.<sup>[58]</sup>

## 3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

---

Die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung kann nicht nur zur Messung von einzelnen emittierenden Nanostrukturen verwendet werden, sondern auch für Ensembles. Dafür muss das Verhältnis aus detektierten Photonen pro Anregungspuls (engl. *pile-up rate*) möglichst klein sein und sollte 1% nicht überschreiten.<sup>[58]</sup> Ist das Verhältnis aus detektierten Photonen zur Anzahl der Anregungspulse größer, sinkt die Fluoreszenzzerfallskurve schneller ab, da bereits das erste Photon zu einer Zeitmessung zwischen Anregung und Detektion führt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Exziton in einem Ensemble von Emittieren schnell rekombiniert, wird durch die hohe Anzahl an Exzitonen bei hoher Fluoreszenzintensität größer. Bei der Messung der Fluoreszenzlebensdauer in Ensembles muss also auf niedrige Intensitäten geachtet werden.<sup>[58,151]</sup>

## 3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Das räumliche Auflösungsvermögen von Mikroskopen wird im Allgemeinen durch das Beugungslimit nach Abbe und damit von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung begrenzt. Der kleinstmögliche Abstand  $\delta$  zwischen zwei Punkten, der gerade noch aufgelöst werden kann, beträgt

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\eta \sin \alpha}. \quad (3.10)$$

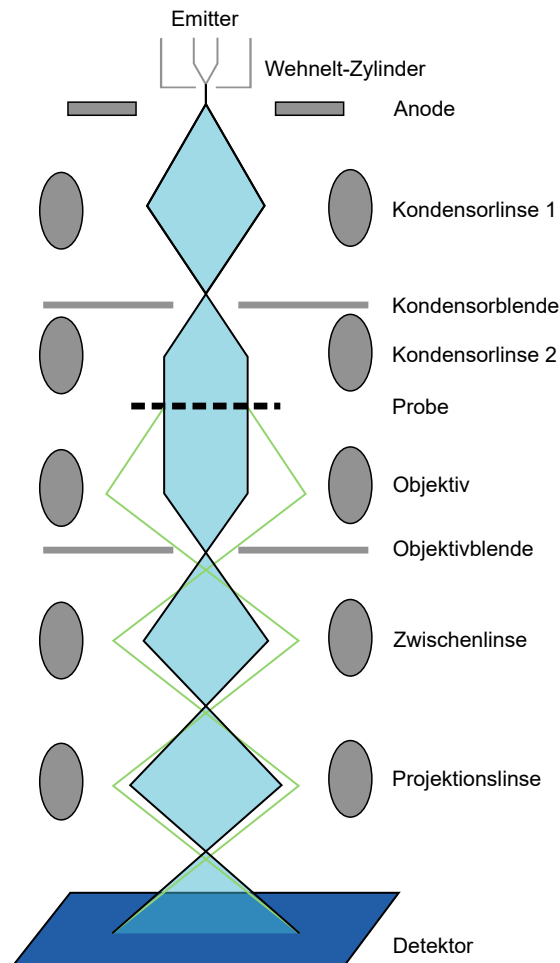
Das Auflösungsvermögen wird damit durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts  $\lambda$  begrenzt. Der Brechungsindex  $\eta$  des umgebenden Mediums und der halbe Öffnungswinkel  $\alpha$  der Vergrößerung der Linse gehen ebenfalls in die Berechnung ein. Das Produkt aus Brechungsindex und  $\sin \alpha$  bildet die Kenngröße der numerischen Apertur. Das Auflösungslimit bei der Verwendung von Licht im sichtbaren Bereich liegt je nach numerischer Apertur der optischen Linse bei etwa 300 nm bis 500 nm.<sup>[152]</sup>

Um kleinere Strukturen getrennt voneinander abzubilden, wird elektromagnetische Strahlung mit kürzerer Wellenlänge benötigt. Dafür eignen sich beschleunigte Elektronen, deren Wellenlänge

$$\lambda_{\text{el}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2em_0U_{\text{B}}}} \quad (3.11)$$

von der verwendeten Beschleunigungsspannung  $U_{\text{B}}$  abhängt. Durch Einsetzen des Plank'schen Wirkungsquantums  $h$ , der Elementarladung  $e$  und der Elektronenmasse  $m_0$  für eine typische Beschleunigungsspannung von 100 kV ergibt sich eine Geschwindigkeit der Elektronen von  $1.644 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$  mit einer Wellenlänge von etwa 3.88 pm. Daran wird erkennbar, dass mittels Elektronenmikroskopie deutlich kleinere Strukturen als mit Lichtmikroskopie abgebildet werden können. Das Auflösungslimit in einem TEM ist deshalb nicht durch die Wellenlänge der verwendeten Elektronen, sondern durch Abbildungsfehler





**Abbildung 3.1** Gezeigt ist der Strahlengang im TEM. Nach Erzeugung und Beschleunigung der Elektronen wird der Strahl durch zwei Kondensorlinsen auf die Probe gebracht. Dort tritt er entweder ohne Wechselwirkung durch (schwarzer Strahlengang, blau gefärbt) oder wird gestreut (grün). Über das Objektiv sowie eine oder mehrere Zwischenlinsen und die Projektionslinse wird das Bild auf den Detektor vergrößert. Durch Verkleinerung der Objektivblende kann der Kontrast der Aufnahme erhöht werden.<sup>[155,156]</sup>

der magnetischen Linsen bestimmt. Des Weiteren ist die numerische Apertur bei magnetischen Linsen kleiner als bei optischen Linsen.<sup>[152–156]</sup>

Der Strahlengang im TEM verläuft in einer Mikroskopsäule und ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die Funktionsweise wird anhand des Strahlengangs im Folgenden erläutert. Die Mikroskopsäule steht unter Hochvakuum, damit die freie Weglänge der beschleunigten Elektronen möglichst groß ist und sie nicht mit Gasteilchen interagieren.

Die zur Beobachtung verwendeten Elektronen werden in einem Emitter erzeugt. Dabei wird zwischen thermischen Emittoren und Feldeffekt Emittoren unterschieden. Bei thermischen Emittoren überwinden die Elektronen die Austrittsarbeit des Materials durch thermische Energie durch Heizen des Emitters. Es werden also Materialien mit niedriger Austrittsarbeit und hohem Schmelzpunkt verwendet. Heutzutage haben Lanthanhexa-

## 3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

---

borid ( $\text{LaB}_6$ ) Kristalle die Wolfram Kathoden abgelöst, da die Betriebstemperatur nur 1700 K beträgt und damit 1000 K unter der Betriebstemperatur von Wolfram Kathoden liegt.<sup>[152]</sup> Bei der Verwendung von Feldeffekt Emittern führt ein starkes elektrisches Feld an einer dünnen Spitze des Materials zum Austritt von Elektronen. Hierfür eignet sich die Kombination aus Zirkoniumoxid und Wolfram ( $\text{ZrO/W}$ ), welche besonders niedrige Austrittsarbeiten aufweist.<sup>[157,158]</sup> Diese Materialien werden jedoch auch leicht erwärmt, um eine Verunreinigung des Emitters zu verhindern.<sup>[152]</sup>

Die Helligkeit, also die Anzahl der aus dem Emitter austretenden Elektronen, wird bei beiden Emittertypen durch den Wehnelt-Zylinder gesteuert. Dieser erzeugt das elektrische Feld, durch das die Elektronen aus dem Emittmaterial gelöst werden. Bei einem starken elektrischen Feld treten entsprechend mehr Elektronen aus und die Helligkeit steigt. Durch die folgende Anode werden die Elektronen beschleunigt, wodurch sie sich mit der Wellenlänge  $\lambda_{\text{el}}$  aus Gleichung 3.11 ausbreiten.

Über ein System aus zwei magnetischen Kondensoren werden die Elektronen auf die Probe gebracht, wobei der Elektronenstrahl im Moment des Auftreffens auf die Probe annähernd parallel ist. Die Kondensorenblende vor Kondensorlinse 2 hilft, den Elektronenstrahl zu parallelisieren und reduziert den Bildfehler der sphärischen Aberration.

Die beschleunigten Elektronen wechselwirken beim Auftreffen auf die Probe auf verschiedene Art und Weise mit dieser, wodurch der Kontrast zu Stande kommt. Dabei wird zwischen drei Kontrastarten unterschieden. Beim Bragg-Kontrast wechselwirken die Elektronen mit dem periodischen Kristallgitter, wodurch die Elektronen gebeugt werden. Der Phasenkontrast ist für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) von Bedeutung. Beim sogenannten Massendickenkontrast werden Elektronen an den Atomrümpfen gestreut. Die Anzahl der Streuprozesse pro Längeneinheit

$$\sigma_{\text{total}} = N\sigma_{\text{Atom}} = \frac{N_0\sigma_{\text{Atom}}\rho}{A} \quad (3.12)$$

bietet damit die Grundlage für die Bezeichnung des Massendickenkontrasts.  $N$  ist die Anzahl der Atome in einer Volumeneinheit und  $\sigma_{\text{Atom}}$  der Wirkungsquerschnitt eines einzelnen Atoms. Dadurch hängt die Wahrscheinlichkeit für eine Streuung von der Dichte des Materials  $\rho$  und vom Atomgewicht  $A$  ab. Da  $\sigma_{\text{total}}$  ein Ausdruck für die Anzahl der Streuprozesse pro Längeneinheit ist, für den Kontrast der Probe jedoch die absolute Anzahl der Streuprozesse innerhalb der Probe entscheidend ist, ergibt sich durch Multiplikation mit der Dicke der Probe  $t$

$$\sigma_{\text{total}}t = \frac{N_0\sigma_{\text{Atom}}(\rho t)}{A}. \quad (3.13)$$

Der Massendickenkontrast beträgt damit  $\rho t$ . Ein Material streut damit umso stärker Elektronen, wodurch der Kontrast steigt, je dicker die Probe und je höher die Dichte ist.<sup>[152]</sup>

Beim für das HRTEM relevanten Phasenkontrast wechselwirkt die einfallende Elektronenwelle mit der Periodizität des Gitters bzw. der senkrechten Atomsäule der kristallinen Probe und wird dadurch in der Phase verschoben. Durch Interferenz mit weiteren Elektronenwellen, die ebenfalls durch die Wechselwirkung mit dem Gitter in der Phase verschoben wurden, bilden sich Amplitudenunterschiede aus. Diese sind dann in Kontrastunterschieden erkennbar. Dadurch kann mittels HRTEM atomare Auflösung erreicht werden.<sup>[155]</sup>

Nachdem die Elektronen auf die Probe getroffen sind, verlaufen diese anschließend weiterhin parallel, wenn sie nicht gestreut wurden (schwarzer Strahlengang, blau gefärbt) oder unter einem definierten Streuwinkel (grün). Durch das Objektiv, die Zwischen- und Projektionslinse wird das Bild vergrößert und anschließend auf dem Detektor oder Fluoreszenzschirm abgebildet. Mit Hilfe der Objektivblende kann der Kontrast erhöht werden, indem sehr stark gestreute Elektronen nicht weiter zur Bildgebung beitragen.

Eine spezielle Form der Transmissionselektronenmikroskopie ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning transmission electron microscopy*, STEM), bei der der Elektronenstrahl durch eine Verkürzung der Brennweite der Kondensorlinse 2 auf eine Stelle auf der Probe fokussiert wird.<sup>[155]</sup> Eine Ortsauflösung wird anschließend über das Rastern der Probenoberfläche durch Ablenkung der Elektronenoptik vor der Probe erreicht. STEM wird häufig mit der Dunkelfeldmikroskopie kombiniert, wobei nicht die transmittierten Elektronen, sondern nur stark gestreute Elektronen zur Bildgebung beitragen.

Bei der großwinkligen annularen Dunkelfeld Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HAADF-STEM (engl. *high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*)) genannten Technik wird ein runder Detektor eingesetzt, der nur Elektronen erfasst, die unter einem Winkel von mindestens 50 mrad gestreut wurden. Dies entspricht einem Winkel von mindestens  $3^\circ$ .<sup>[152]</sup> Der Kontrast im HAADF-STEM wird auch als  $Z$ -Kontrast bezeichnet. Er hängt dabei näherungsweise von  $Z^2$  ab, wobei  $Z$  die Ordnungszahl des streuenden Elements ist. Bragg-Beugung trägt hier wegen des großen Detektionswinkels nicht zum Kontrast bei. Zusätzlich haben geringe Unterschiede in der Dicke der Probe keinen Einfluss auf den Kontrast. Dadurch lassen sich beispielsweise schwere Elemente innerhalb einer Probe lokalisieren.<sup>[152,159–161]</sup>

Beim STEM erfolgt durch die Fokussierung des Elektronenstrahls ein hoher Energieeintrag in die Probe. Dadurch können kernnahe Elektronen ins Kontinuum angeregt werden. Das entstandene Loch wird anschließend durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt, wobei Röntgenstrahlung mit einer für jedes Element charakteristischen Energie abgegeben wird, welche anschließend detektiert wird. Diese Methode wird energiedi-

## 3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

---

persive Röntgenspektroskopie (EDS) genannt und kann im STEM zur orts aufgelösten Kartographierung und Quantifizierung von Elementen verwendet werden.<sup>[152]</sup>

---

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Verwendete Chemikalien

Aceton ( $\geq 99.5\%$ , Th. Geyer), Cadmiumoxid (CdO, 99.9999%, ChemPur), Chloroform (99%, VWR Chemicals), Diethylzink in Hexan ( $\text{ZnEt}_2$ , 1.0 mL, Sigma-Aldrich), Hexylphosphonsäure (HPA,  $> 99\%$ , PCI Synthesis), Kaliumhydroxid (KOH,  $\geq 85\%$ , Chemsolute), 11-Mercaptoundecansäure (11-MUA, 95%, Sigma-Aldrich), Methanol (99.5%, Grüssing), Octadecen (ODE,  $\geq 89.5\%$ , Sigma-Aldrich), Octadecylamin (ODA,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), Octadecylphosphonsäure (ODPA,  $> 99\%$ , PCI Synthesis), Octylamin ( $\geq 98.5\%$ , Sigma-Aldrich), Ölsäure ( $\geq 89.5\%$ , Sigma-Aldrich), Oleylamin (70%, Sigma-Aldrich), Toluol ( $\geq 99.5\%$ , VWR), Trioctylphosphin (TOP, 97%, ABCR), Trioctylphosphinoxid (TOPO, 99%, Sigma Aldrich), Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , 65%, Chemsolute), Salzsäure (HCl, 37%, VWR), Schwefel (S, 99.98%, Sigma-Aldrich), Selen (Se, 99.5%, Acros Organics), Zinkacetat ( $\geq 98.5\%$ , Acros Organics)

### 4.2 Vorläuferverbindungen

#### 4.2.1 Se:TOP

Zur Herstellung von Se:TOP mit der Konzentration  $2 \text{ mol L}^{-1}$  wurden 3.16 g (40.0 mmol) Selenpulver in 20 mL TOP in der Glovebox gelöst und mindestens über Nacht gerührt. Die Lösung wurde bis zur Verwendung in der Glovebox aufbewahrt.

#### 4.2.2 S:TOP

Zur Herstellung von Se:TOP mit der Konzentration  $2 \text{ mol L}^{-1}$  wurden 1.28 g (40.0 mmol) Selenpulver in 20 mL TOP in der Glovebox gelöst und mindestens über Nacht gerührt. Die Lösung wurde bis zur Verwendung in der Glovebox aufbewahrt.

## 4.3 Chemische Synthese

---

### 4.2.3 Diethylzink-Stammlösung in ODE

ODE wurde im Ölpumpenvakuum bei 100 °C für 2 h getrocknet. Anschließend wurden 0.5 mL einer Diethylzink Lösung in Hexan mit der Konzentration 1 mol L<sup>-1</sup> (0.5 mmol) mit 1.25 mL des getrockneten ODE verdünnt. Die Endkonzentration betrug 0.29 mol L<sup>-1</sup>

### 4.2.4 Zinkoleat in ODE für ZnSe Synthese

Es wurden 4.5 mL einer Diethylzink Lösung in Hexan mit der Konzentration 1 mol L<sup>-1</sup> (4.5 mmol) mit 15 mL ODE und 5.1 mL (16.2 mmol) Ölsäure gemischt und unter Stickstoffatmosphäre für 30 min auf 255 °C erhitzt. Sie wurde daraufhin für 3 h auf 120 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Anschließend wurde die Lösung bei 120 °C unter Vakuum getrocknet und die Lösung (Konzentration etwa 0.23 mol L<sup>-1</sup>) bis zur Verwendung bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

### 4.2.5 Zinkoleat in ODE für ZnS Schalensynthese

Es wurden 369 mg (2.01 mmol) Zinkacetat in 1.13 g (4.00 mmol) Ölsäure und 17.5 mL ODE bei 80 °C im Vakuum für 1 h erhitzt. Anschließend wurde auf 200 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre bei 100 °C 1.07 g (4.00 mmol) Oleylamin zugegeben und anschließend 1 h im Ölpumpenvakuum bei 80 °C erhitzt. Die Zinkoleat-Lösung mit der Konzentration 0.10 mol L<sup>-1</sup> wurde anschließend abgekühlt und unter Stickstoffatmosphäre bis zur Verwendung aufbewahrt.

### 4.2.6 Schwefel in ODE für ZnS Schalensynthese

Es wurden 65.1 mg (2.03 mmol) Schwefel in 20 mL ODE bei 180 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, bis eine Lösung entstanden ist. Anschließend wurde im Ölpumpenvakuum bei 80 °C für 1 h getrocknet und die Lösung daraufhin unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert.

## 4.3 Chemische Synthese

### 4.3.1 Synthese von ZnSe Kernen mit der Größe 2.0 nm bis 3.0 nm

Für die Synthese von ZnSe Kernen mit einem Extinktionsmaximum um 350 nm (etwa 2 nm Größe) wurden 7.00 g (26.0 mmol) ODA auf 130 °C erhitzt und für 90 min im Ölpumpenvakuum getrocknet. 0.8 mL einer Diethylzink Lösung in Hexan mit der Konzentration

1 mol L<sup>-1</sup> (0.8 mmol) wurden in der Glovebox mit 0.4 mL der Se:TOP Lösung mit der Konzentration 2 mol L<sup>-1</sup> (0.8 mmol) und 2.0 mL TOP gemischt. Das ODA wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C erhitzt und die Mischung aus Diethylzink und Se:TOP unter starker Rückflusskühlung schnell injiziert. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde auf 265 °C gesenkt. Nach 30 min Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit einem Kaltluftgebläse gekühlt und bei 100 °C 10 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionslösung wurde schnell in ein Zentrifugengefäß überführt, mit 20 mL Toluol versetzt und möglichst warm in der auf 40 °C vorgeheizten Zentrifuge bei 16098 rcf für 10 min zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 20 mL Toluol aufgenommen, gelöst und noch zwei weitere Male mit Methanol gefällt. Die ZnSe Partikel wurden anschließend in TOP in der Glovebox gelöst und über Nacht gerührt.

Die Größe der ZnSe Partikel

$$D_{(\text{nm})} = \frac{215}{(459 - \lambda_{1s})} \quad (4.1)$$

wurde aus der Absorptionswellenlänge  $\lambda_{1s}$  des ersten exzitonischen Maximums erhalten.<sup>[162]</sup> Die Konzentration wurde nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz mit dem Extinktionskoeffizienten

$$\epsilon_{1s} = 35100D^{1.71} \quad (4.2)$$

berechnet.

Für die Synthese von ZnSe Partikeln mit einem Extinktionsmaximum um 390 nm (etwa 3 nm Größe) wurde mit der Ausnahme analog verfahren, dass nach der ersten Injektion der Mischung der Vorläuferverbindungen nach 30 min die Reaktion jedoch nicht abgebrochen wurde. Es wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe die Mischung aus 1.5 mL einer Diethylzink Lösung in Hexan mit der Konzentration 1 mol L<sup>-1</sup> (1.5 mmol), 0.75 mL der Se:TOP Lösung mit der Konzentration 2 mol L<sup>-1</sup> (1.5 mmol) und 3.75 mL TOP mit Hilfe einer Spritzenpumpe injiziert. Die Zugabegeschwindigkeit betrug 0.2 mL min<sup>-1</sup>. Es wurden sechs Mal jeweils 1 mL der Lösung aus S:TOP, Diethylzink und TOP hinzugegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen den Zugaben jeweils 30 min betrug. Die Reinigung und Konzentrationsbestimmung erfolgte analog zu den kleineren Kernen.

### 4.3.2 Synthese von ZnSe Kernen mit der Größe 5.0 nm

Für die Synthese von ZnSe Kernen mit einem Durchmesser von etwa 5.0 nm wurden 2.5 mL ODE und 0.55 g (2.0 mmol) ODA auf 130 °C erhitzt und im Ölpumpenvakuum für 90 min getrocknet. Bei 290 °C wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.5 mL Diethylzink-Stammlösung in ODE (Konzentration 0.29 mol L<sup>-1</sup>, 0.15 mmol) und 1.0 mL Se:TOP mit der Konzentration 1 mol L<sup>-1</sup> (1.0 mmol) zugegeben. Nach 5 min Reaktionszeit bei 270 °C wurden tropfenweise 4.5 mL (Konzentration etwa 0.29 mol L<sup>-1</sup>, 1.3 mmol) Zinkoleat in

## 4.3 Chemische Synthese

---

ODE zugegeben. Nach 15 min Reaktionszeit wurden tropfenweise 4.5 mL (Konzentration etwa  $0.29 \text{ mol L}^{-1}$ , 1.3 mmol) Zinkoleat in ODE zugegeben. Nach weiteren 10 min erfolgte die erneute tropfenweise Zugabe von 4.5 mL (Konzentration etwa  $0.29 \text{ mol L}^{-1}$ , 1.3 mmol) Zinkoleat in ODE. Nach 10 min Reaktionszeit wurde die Reaktion mit einem Kaltluftgebläse unterbrochen. Es wurde Hexan und Methanol zu der Reaktionslösung im Verhältnis 4 : 2 : 1 zugegeben. Die Partikel enthaltene obere Phase wurde abgenommen und die untere noch ein Mal durch die Zugabe von Methanol extrahiert. Die vereinigten Partikel enthaltene Phasen wurden mit der 4-fachen Menge Aceton versetzt und bei 16098 rcf für 10 min zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 10 mL Toluol aufgenommen und mit 20 mL Aceton versetzt. Es wurde erneut bei 16098 rcf für 10 min zentrifugiert. Diese Reinigung wurde noch ein Mal wiederholt und der Rückstand anschließend in 4 mL TOP in der Glovebox gelöst. Die Konzentrations- und Größenbestimmung erfolgte analog zu den kleineren Kernen nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz mit dem Extinktionskoeffizienten aus Gleichung 4.2.

### 4.3.3 Synthese von Zinkblende CdSe Kernen

Es wurden 0.170 g (0.299 mmol) Cadmiummyristat in 37 mL ODE gelöst und für 1 h bei  $10^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurden 33 mg (0.42 mmol) Selenpulver zugegeben und mit einer Heizgeschwindigkeit von  $90^\circ\text{C min}^{-1}$  auf  $240^\circ\text{C}$  erhitzt. Es wurden 1.0 mL (3.2 mmol) Ölsäure und 4.0 mL (12 mmol) Oleylamin zugegeben. Das Wachstum der Partikel wurde durch Entnahme von Aliquoten und Messung der Extinktionsinspektren verfolgt. Die Reaktion wurde hier 4 min nach Zugabe der Ölsäure und des Oleylamins durch ein Kaltluftgebläse abgebrochen. Die Reaktionslösung wurde mit Aceton versetzt und für 10 min bei 16098 rcf zentrifugiert. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt und bei gleichen Parametern zentrifugiert. Anschließend wurde der Rückstand in Toluol aufgenommen und mit Methanol gefällt und erneut zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 3.0 mL TOP aufgenommen und die Größe der Partikel aus dem ersten Extinktionsmaximum mittels

$$E_g = 1.74 + \frac{1}{0.89 - 0.36D + 0.22D^2} \quad (4.3)$$

und die Konzentration über das Lambert-Beer'sche-Gesetz aus Gleichung 3.6 mit dem Extinktionskoeffizienten

$$\epsilon = 19300(D)^3 \quad (4.4)$$

bestimmt.<sup>[72]</sup>



#### 4.3.4 Synthese von Wurtzit CdSe Kernen

Es wurden 3.0 g TOPO, 280 mg (0.837 mmol) ODPa und 60.0 mg (0.467 mmol) CdO für 1 h bei 150 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurde unter Rühren auf 300 °C erhitzt bis die Lösung klar und farblos war. Nach der langsamen Zugabe von 1.8 mL (5.8 mmol) TOP wurde die Temperatur auf 380 °C erhöht. Es wurden 0.37 mL einer Se:TOP Lösung mit der Konzentration  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (0.74 mmol) schnellstmöglich zugegeben und die Reaktionslösung nach 30 s mit einem Kaltluftgebläse abgekühlt. Nach der Zugabe von 10 mL Toluol und 20 mL Methanol wurde bei 16098 rcf für 10 min zentrifugiert. Der Rückstand wurde zwei weitere Male in Toluol gelöst, mit Methanol gefällt und anschließend zentrifugiert. Abschließend wurde der Rückstand in 3.0 mL TOP in der Glovebox aufgenommen und die Größe der Partikel über

$$D = (1.6122 \cdot 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57 \quad (4.5)$$

und anschließend die Konzentration über das Lambert-Beer'sche Gesetz aus Gleichung 3.6 mit Hilfe des Extinktionskoeffizienten

$$\epsilon = 5857(D)^{2.65} \quad (4.6)$$

bestimmt.<sup>[72,163]</sup>

#### 4.3.5 Synthese von ZnSe/ZnS Partikeln

Es wurden 6.0 mL ODE mit 2.0 g (7.5 mmol) Oleylamin bei 80 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wurden  $8 \cdot 10^{-7}$  mol ZnSe Kerne, die in Hexan gelöst waren, zugegeben und das Hexan im Ölpumpenvakuum ausgetrieben. Anschließend wurde auf 235 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Zugabe des Zinkoleats aus Zinkaceat in ODE und Schwefel in ODE wurde nach Xie *et al.*<sup>[21]</sup> berechnet und erfolgte in definierten Mengen, um genau so viel Vorläuferverbindung zuzugeben, dass daraus eine vollständige Monolage auf den ZnSe Partikeln gebildet wurde. Zwischen den Zugaben der Vorläuferverbindungen lag eine Reaktionszeit von 10 min. Beispielhaft erfolgte bei einem 2.86 nm großen Kern die Zugabe von 0.45 mL Zinkvorläuferverbindung gefolgt von 1.1 mL Schwefelvorläuferverbindung. Die zweite Monolage wurde mit 1.3 mL Zinkvorläuferverbindung gefolgt von 1.5 mL Schwefelvorläuferverbindung gewachsen. Anschließend wurde für 30 min auf 260 °C erhitzt. Nach Abkühlung erfolgte die Zugabe von 10 mL Toluol und 30 mL Aceton. Es wurde bei 16 098 rcf für 10 min zentrifugiert. Der Rückstand wurde in wenig Toluol aufgenommen und mit Aceton zwei weitere Male gefällt und zentrifugiert. Anschließend

## 4.3 Chemische Synthese

---

wurde der Rückstand in 2.0 mL TOP unter Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte analog zu den ZnSe Kernen aus Kapitel 4.3.1.

### 4.3.6 Synthese von ZnSe/CdS und CdSe/CdS Heterostrukturen

Für die Synthese der ZnSe/CdS, CdSe/CdS und ZnSe/ZnS/CdS Heterostrukturen wurde eine Mischung aus HPA und ODPA mit der Gesamtstoffmenge von 1.35 mmol, 60.0 mg (0.467 mmol) CdO und 3.0 g TOPO im Ölpumpenvakuum für 90 min auf 150 °C erhitzt. In einer Standardsynthese wurde ein Stoffmengenanteil

$$f(\text{ODPA}) = \frac{n(\text{ODPA})}{n(\text{ODPA}) + n(\text{HPA})} \quad (4.7)$$

von  $f = 0.64$  verwendet. Dies entspricht 290 mg (0.867 mmol) ODPA und 80.0 mg (0.481 mmol) HPA. Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 320 °C erhitzt, bis sie klar wurde.

Anschließend wurden 1.8 mL einer S:TOP Lösung mit der Konzentration  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (3.6 mmol) mit einer Lösung von ZnSe, ZnSe/ZnS oder CdSe Kernen, die  $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$  enthielt, gemischt und injiziert. Nach 8 min Reaktionszeit wurde die Reaktion mit einem Kaltluftgebläse unterbrochen und bei Erreichen von 100 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Nach der Zugabe von 20 mL Methanol wurde für 10 min bei 16098 rcf bei Raumtemperatur zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 10 mL Toluol aufgenommen und mit 1.0 mL Octylamin versetzt. Nach Lösen des Rückstands im Ultraschallbad, wurde die Lösung mit 20 mL Methanol versetzt und für 10 min bei 16098 rcf bei Raumtemperatur zentrifugiert. Der Rückstand wurde erneut in 10 mL Toluol aufgenommen, im Ultraschallbad gelöst und nach Zugabe von 20 mL Methanol wie zuvor zentrifugiert. Abschließend wurde der Rückstand in 3.0 mL Toluol aufgenommen.

Während der Synthese wurde zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten mit Hilfe einer Glasspritze Proben entnommen. In der Glasspritze wurden 1 mL Toluol vorgelegt. Die entnommenen Aliquote wurden nach dem gleichen Schema aufgearbeitet wie oben beschrieben.

### 4.3.7 Durchführung der Kationenaustauschreaktion an ZnSe Partikeln

Zur Durchführung der Kationenaustauschreaktion wurde wie zur Synthese der Heterostrukturen in Kapitel 4.3.6 verfahren, wobei S:TOP als Vorläuferverbindung durch TOP ersetzt wurde. TOP wurde mit den ZnSe Kernen gemischt und zusammen injiziert. Die

Reaktionstemperaturen, -zeiten, Entnahme der Aliquote und Aufreinigung waren identisch zur Synthese der Heterostrukturen.

### 4.3.8 Synthese von bandstrukturmodifizierten $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se/CdS}$ DRs

Für die Synthese der bandstrukturmodifizierten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se/CdS}$  DRs wurden 60.0 mg (0.467 mmol) CdO, 290 mg (0.867 mmol) ODPa, 80 mg (0.481 mmol) HPA und 3.0 g TOPO im Ölpumpenvakuum für 90 min auf 150 °C erhitzt. Es wurde anschließend auf 320 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt bis die Lösung klar wurde. Es erfolgte die Zugabe von 0.4 mL TOP, das  $4 \cdot 10^{-8}$  mol ZnSe Kerne enthielt. Anschließend erfolgte in einem zeitlichen Abstand  $\Delta t$  die Zugabe von 1.8 mL S:TOP mit der Konzentration  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (3.6 mmol).  $\Delta t$  wurde dabei zwischen 0 s und 60 s variiert. Bei  $\Delta t = 0$  s wurden S:TOP und ZnSe Kerne vor der Zugabe zur Reaktionslösung gemischt. Nach Zugabe des S:TOP wurde für 8 min bei 320 °C gerührt. Nach Abkühlung mit einem Kaltluftgebläse erfolgte die Reinigung der Partikel analog zu Kapitel 4.3.6.

### 4.3.9 Herstellung des Cadmiumphosphonats

Zur Herstellung des Cadmiumphosphonats wurden 1.35 mmol einer Phosphonsäure, 60.0 mg (0.467 mmol) CdO und 3.0 g TOPO im Ölpumpenvakuum bei 130 °C getrocknet und anschließend unter Stickstoffatmosphäre bei 320 °C erhitzt, bis die Lösung klar wurde. Als Anteil  $f(\text{ODPA})$  wurde dabei 0, 0.64 und 1 verwendet. Nach Abkühlen der Lösung wurde sie mit 10 mL Toluol versetzt und nach Zugabe von 20 mL Methanol bei 16098 rcf für 10 min bei Raumtemperatur zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 10 mL Toluol aufgenommen und nach Zugabe von 20 mL Methanol noch zwei weitere Male nach dem gleichen Schema zentrifugiert. Der Rückstand wurde anschließend bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### 4.3.10 Ligandenaustausch an DRs zu 11-MUA

Zum Ligandenaustausch wurden 4.0 mg (0.018 mmol) 11-MUA in 2.0 mL Chloroform gelöst. 1.0 mL DR Lösung wurden mit Methanol gefällt, zentrifugiert und anschließend in der 11-MUA Lösung in Chloroform aufgenommen. Es wurden 4 mL KOH Lösung mit der Konzentration  $0.09 \text{ mol L}^{-1}$  hinzugegeben. Es wurde gerührt und nach Phasentrennung die wässrige Phase entnommen. Es wurde zwei weitere Male KOH-Lösung hinzugegeben und die wässrigen Phasen vereinigt und mit Methanol versetzt und bei 16098 rcf für 20 min zentrifugiert. Der Rückstand wurde anschließend in 1 mL Wasser aufgenommen.

## 4.4 Durchführung der Simulationen mittels COMSOL

Die in dieser Arbeit gezeigten theoretischen Modellierungen und Simulationen wurden von Florian Johst mit der Software COMSOL Multiphysics in der effektiven Massennäherung durchgeführt. Alle Gleichungen wurden auf der Basis der Finite-Element-Methode numerisch gelöst. Die Bandlücken der Legierungen wurden  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  wurden mit einem Beugungsparameter von  $b = 0.387$  angenommen<sup>[89]</sup> und die Potentialtöpfe konstant bei 5.00 eV gehalten. Die Coulomb-Interaktion wurde mit in die Rechnungen einbezogen.

Die Parameter für die Rechnungen der sphärischen  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  Partikel sind in Tabelle 4.1 gezeigt.

**Tabelle 4.1** Effektive Massen, dielektrische Konstanten und Energien der Bandlücken sowie Bandkantenversätze für ZnSe und CdSe in der Zinkblende-Struktur. Die Energie der Bandlücken entsprechen einer Temperatur von 300 K.

	ZnSe	CdSe	Vakuum	Ref.
$m_e(m_0)$	0.137	0.119	1.00	[164]
$m_h(m_0)$	0.52	0.33	1.00	[164]
$\epsilon_r(\epsilon_0)$	8.9	9.6	1.0	[164]
$E_g(\text{eV})$	2.70	1.66	-	[164]
$V_e(\text{eV})$	0.00	0.00	5.00	[81]
$V_h(\text{eV})$	0.00	0.00	-5.00	[81]

Für die Heterostrukturen wurde um den Kern die CdS Schale in der Zinkblende Struktur angenommen, wohingegen das Stäbchen selber in der Wurtzit-Kristallstruktur berechnet wurde. Der Bandkantenversatz der Heterostrukturen mit legierten Kernen wurde durch lineare Interpolation angenommen und das Leitungsband anschließend so weit angepasst, dass die Bandlücke dem Wert entspricht, der sich über den Beugungsparameter errechnen lässt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4.2 gezeigt. Die Coulomb-Interaktion wurde für Heterostrukturen mit legierten Kernen nicht betrachtet (vgl. Abbildung 5.14 und Abbildung 5.18). Bei der Simulation von DRs mit verschiedenen Kerngrößen wurde sie beachtet (vgl. Abbildung 5.3).

**Tabelle 4.2** Effektive Massen, dielektrische Konstanten und Energien der Bandlücken sowie Bandkantenversätze für ZnSe und CdSe in der Zinkblende-Struktur sowie für CdS in der Wurtzit-Struktur. Die Energie der Bandlücken entsprechen einer Temperatur von 300 K.

	ZnSe	CdSe	zb-CdS	wz-CdS $\perp$ /	Vakuum	Ref.
$m_e(m_0)$	0.137	0.119	0.14	0.150 / 0.152	1.00	[164]
$m_h(m_0)$	0.52	0.33	0.39	0.4 / 1.82	1.00	[164]
$\epsilon_r(\epsilon_0)$	8.9	9.6	9.8	10.2 / 9.0	1.0	[164]
$E_g(\text{eV})$	2.70	1.66	2.83	2.83	-	[164]
$V_e(\text{eV})$	0.98	0.00	0.31	0.31	5.00	[81]
$V_h(\text{eV})$	-0.07	0.00	-0.42	-0.42	5.00	[81]

## 4.5 Durchführung der Charakterisierung

### 4.5.1 Extinktionsspektroskopie

Die Proben wurden für die Extinktionsspektroskopie verdünnt in einer Quarzglas-Küvette mit einer Dicke von 1 cm präpariert. Die Messungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm in einem Agilent Cary 5000 im Einstrahlbetrieb durchgeführt. Die Aufnahme der Basislinie erfolgte direkt vor dem Experiment in der selben Küvette mit dem gleichen jeweiligen Lösungsmittel.

### 4.5.2 Ensemble-Emissionsspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden von verdünnten Proben in Quarzglas-Küvetten an einem Horiba Yvon Fluoromax-4 aufgenommen. Die Quantenausbeuten der verdünnten Proben wurden relativ gegen einen Farbstoff gemessen und die Quantenausbeute nach Gleichung 3.7 bestimmt. Für DR Proben wurde Rhodamin-6G in Ethanol (95 % QY) und für

## 4.5 Durchführung der Charakterisierung

---

Aliquote während der Synthese sowie die ZnSe Kerne wurde Coumarin 153 (38 % QY) in Ethanol als Referenzfarbstoff verwendet. Die QY wurde nach Gleichung 3.7 bestimmt. Die Fluoreszenzzerfallskurven wurden an verdünnten Proben in Quartzglasküvetten an einem PicoQuant FluoTime 300 aufgenommen, wobei die Proben mit einem NKT SuperK Fianium Weißlichtlaser angeregt wurden. Die Aliquote, die während der Reaktion erhalten wurden, wurden bis 120s Reaktionszeit an ihrem ersten Extinktionsmaximum angeregt. Die Anregung aller anderen Proben erfolgte bei 460 nm. Die Repetitionsrate betrug 0.589 kHz bei einer Auflösung von 100 ps. Die Zerfallskurven wurden bei einer *pile-up rate* von nicht mehr als 1 % aufgenommen, bis eine Intensität von 10 000 Ereignissen erreicht war.

### 4.5.3 Einzelteilchen-Emissionsspektroskopie

Einzelteilchen-Emissionsspektroskopie wurde in einem Aufbau im konfokalen Prinzip durchgeführt. Die Anregung der Probe erfolgte mit einer Laserdiode PiL044X der Firma Laser Diode Systems A.L.S. GmbH mit einem Laserlinienfilter von 442 nm bei einer Leistung von 52 nW auf der Probe. Die Repetitionsrate betrug 0.5 MHz. Als Objektiv wurde ein Olympus MPlan Apo mit einer Vergrößerung von 100x und einer numerischen Apertur von 0.95 verwendet. Das Fluoreszenzlicht wurde vom reflektierten Anregungslicht durch einen Langpassfilter mit der Filterkante bei 488 nm getrennt. Über einen Spiegel wurde das Fluoreszenzlicht entweder auf einen Spektrographen der Firma ANDOR Shamrock 303i-B mit einem Gitter mit 50 gr/mm mit einer ANDOR iXon 897 CCD oder auf eine APD der Firma MPD mit 35 ps Halbwertsbreite geleitet. Die Einzelphotoenzählung erfolgte über einen Pico Harp 300 TCSPC.

Die Präparation der verdünnten Probe erfolgte durch Rotationsbeschichtung auf Glassubstraten.

### 4.5.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronischen Aufnahmen wurden an einem JEOL JEM 1011 mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV selbst durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden 5  $\mu$ L einer verdünnten Nanopartikellösung auf ein Kupfer-Grid mit 400 Maschen aufgetropft, das vorher mit einem Kohlenstofffilm beschichtet wurde. Die Auswertung der Größenverteilung erfolgte händisch mit der Software ImageJ an jeweils 200 Partikeln. Die angegebenen Partikelgröße entspricht dem Maximum der Gauss-Verteilung des Histogramms, der angegebene Fehler entspricht  $1\sigma$  der Gauss-Kurve.

Hochauflösende transmissionselektronische und rastertransmissionselektronische Aufnahmen wurden an einem JEOL JEM 2200FS Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung

von 200 kV und CESCOR und CETCOR Korrektur angefertigt. EDS Elementkarten wurden mit einer JEOL JED-2300 Analysestation mit einem 100 mm<sup>2</sup> Silicium Driftdetektor aufgenommen. Die Proben wurden für EDS Analysen auf einem kohlenstoffbeschichteten Titangrid mit 400 Maschen präpariert. HRTEM Aufnahmen wurden von Andrea Köppen angefertigt.

### 4.5.5 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrie wurde an einem Netzsch TG 209F1 in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tiegel durchgeführt. Es wurden jeweils mindestens 5 mg getrocknete Probe vermessen. Es wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 120 °C mit 10 K min<sup>-1</sup> geheizt. Nach 30 min bei dieser Temperatur wurde mit 10 K min<sup>-1</sup> auf 700 °C geheizt und diese Temperatur für 30 min gehalten. Die Abkühlung erfolgte mit 20 K min<sup>-1</sup>. Die Referenzmessung erfolgte in dem selben Tiegel vor den Analysen. Die Messungen wurden von Sebastian Hentschel durchgeführt.

### 4.5.6 FT-Infrarotspektroskopie

Die FT-Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) wurde an einem Bruker INVENIO R in einem Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 500 cm<sup>-1</sup> nach einer Hintergrundkorrektur durchgeführt. Die Probe wurde dafür als Pulver auf den Kristall gegeben und mit einem Stempel auf diesen gedrückt.

### 4.5.7 Röntgendiffraktometrie

Kristallographische Untersuchungen der Nanopartikel wurden mit Hilfe des Röntgendiffraktometers X'Pert Pro MPD der Firma Philips mit der Wellenlänge 1.5405 Å durchgeführt. Die Probe wurde dafür auf einen Si Wafer aufgetropft und eingetrocknet. Die Diffraktogramme wurden in einem Bereich zwischen 4° und 90° von Almut Barck, Charis Schlundt, Nina Schober und Stefan Werner aufgenommen. Die kristallographischen Untersuchungen des Cadmium-Phosphonsäurekomplexes wurden von Dennis Bonatz durchgeführt. Die Proben wurden getrocknet und in Glaskapillaren mit der Wandstärke 0.01 mm bei einem Außendurchmesser von 0.1 mm gefüllt. Die Diffraktogramme wurden mit einer Wellenlänge von 1.5405 Å aufgenommen. Während der Messung wurden die Glaskapillaren um 180° gedreht. Die Integrationszeit des Detektors MAR 345 der Firma Marresearch betrug 5 min.

Über die Debye-Scherrer Gleichung kann der Durchmesser

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (4.8)$$

## 4.5 Durchführung der Charakterisierung

---

eines Partikels aus der Breite und Position des Röntgendiffraktometrie (XRD) Reflexes bestimmt werden. Der Formfaktor  $K$  wird dabei als 1 angenommen,  $\lambda$  ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung. Mit der Halbwertsbreite  $\Delta(2\theta)$  und dem halben Winkel  $\theta$ , unter dem der Reflex auftritt, ergibt sich die Größe des Partikels.<sup>[165,166]</sup>

Die Kleinwinkelstreuung der Cadmium-Phosphonsäurekomplexe wurde mit einer Incoatec I $\mu$ S Röntgenquelle mit Quazar Montel Optiken durchgeführt. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug 1.54 Å mit einer fokalen Spotgröße von 0.6 mm<sup>2</sup> an der Probe. Die Proben wurden in der Transmissionsgeometrie mit einem Rayonix SX 165 CCD-Detektor bei einem Proben-Detektor-Abstand von 1.2 m gemessen. Die Messungen wurden von Dr. Andreas Meyer durchgeführt.

### 4.5.8 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption near edge spectroscopy*, XANES) und die erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl. *extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) wurde an der Selen-K-Kante (12 657.8 eV at der P64 beamline an PETRA-III am DESY von Lars Klemeyer und Dr. Jagadesh Kopula Kesavan durchgeführt.<sup>[167]</sup> Die Spektren wurden im Fluoreszenzmodus bei Raumtemperatur aufgenommen. Eine Selenfolie nach der Probe wurde zur Kalibrierung der Energie genutzt. Die Aufarbeitung und Analyse der Daten erfolgte mit dem Athena Programm des IFEFFIT Softwarepakets. Die EXAFS Spektren wurden mit dem Artemis Code durch die Simulation mittels FEFF 6.0 angepasst. Die Analyse erfolgte durch eine in der Literatur bekannte Methode, die für nanostrukturierte zweiphasen- und Multiphasensysteme optimiert wurde.<sup>[168,169]</sup>

### 4.5.9 Transiente Absorptionsspektroskopie

Für die transiente Absorptionsspektroskopie (TA) wurde ein Titan:Saphir-Laser (Spitfire-Ace, 800 nm, 1 kHz, 35 fs) als Anregungsquelle genutzt. Dieser wurde mit einem optischem parametrischen Verstärker (TOPAS-Prime) mit einem Frequenzmischer kombiniert, um die gewünschte Wellenlänge von  $330 \pm 20$  nm zu erhalten. Die Energie betrug 300  $\mu$ J cm<sup>-2</sup>. Die Absorption jeder Probe wurde mit einem Weißlichtkontinuum im Bereich zwischen 310 nm bis 900 nm gemessen, der mit einem Saphirkristall mit 2 mm Dicke generiert wurde. Der Durchmesser des Anregungslichts betrug etwa 500  $\mu$ m, während der Durchmesser des Weißlichtkontinuums bei etwa 100  $\mu$ m lag. Die Proben wurden verdünnt in Toluol in Quartzküvetten mit einer Schichtdicke von 2 mm gemessen. Die Messungen wurden von Hans Werners in der Arbeitsgruppe von Dr. Holger Lange in Zusammenarbeit mit Yannic Stächelin durchgeführt.



### 4.5.10 Elementaranalyse von Nanokristallen

Es wurden 10  $\mu\text{L}$  einer Partikel enthaltene Lösung in einem Glasgefäß gegeben, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand in 200  $\mu\text{L}$  Königswasser ([3:1 (v/v)]  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ ) über Nacht gelöst. Anschließend wurden die Proben mit 1.8 mL einer Salzsäurelösung mit der Konzentration 2 % verdünnt. Es wurde der Gehalt an Selen- und Zinkionen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma an einem Agilent Technologies Series 7000 gemessen. Die Messungen wurden von Yang Liu in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Parak durchgeführt.



---

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen untersucht werden. Im ersten Schritt wurde aufbauend auf Vorarbeiten<sup>[23,43]</sup> die Synthese der ZnSe/CdS Heterostrukturen im Hinblick auf Morphologie und optische Eigenschaften optimiert. Dabei wird in Kapitel 5.1 auf den Einfluss der verwendeten ZnSe Kerne auf die finale Heterostruktur eingegangen. Eine umfangreiche Aufklärung der Struktur der Partikel schließt sich der Beschreibung der Ergebnisse der Synthese an. Zusätzlich wurde der Einfluss des Verhältnisses der Phosphonsäureliganden mit unterschiedlich langer Kohlenstoffkette auf die Form der Partikel untersucht.

Darauf aufbauend sollen in Kapitel 5.2 Einblicke in den Wachstumsmechanismus erhalten werden. Dabei soll der Einfluss von Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe im Kern während der Wachstumsreaktion untersucht werden. Die Kenntnis über das Vorhandensein und den Grad des Kationenaustauschs ist wichtig, da dieser direkt die Bandanordnung und damit die optoelektronische Eigenschaften bestimmt.

Nach der Aufstellung eines Wachstumsmodells können die Erkenntnisse des Vorhandenseins eines Kationenaustauschs zur Modifizierung der  $Zn_{1-x}Cd_xSe/CdS$  Strukturen in Kapitel 5.3 verwendet werden, indem die Zusammensetzung des Kerns variiert wird und damit die Bandanordnung verändert wird. Zudem wird eine Methode aufgezeigt, den Anteil des Kationenaustauschs zu reduzieren, indem eine Schale aus ZnS auf die ZnSe Kerne abgeschieden wird, bevor die anisotrope CdS Schale gewachsen wird. Dadurch soll eine Reihe an Proben entstehen, die typische Charakteristika von Typ-II hin zu Typ-I Verhalten wie sinkende PL-Lebensdauer und eine Rotverschiebung der Fluoreszenzmaxima mit steigendem Cadmiumgehalt im Kern zeigen. Diese werden mit CdSe/CdS DRs verglichen, die eine Typ-I Struktur aufweisen. In Summe kann dies als Modellsystem dienen, Unterschiede zwischen Typ-II und Typ-I Systemen untersuchen zu können.

### 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

Die Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen ist eine Zweistufenreaktion, bei der im ersten Schritt ZnSe Kerne hergestellt werden. Nach Reinigung der erhaltenen Partikel erfolgt das Wachstum der elongierten CdS Schale auf sphärischen Kerne in einem zweiten Reaktionsschritt. Im Folgenden werden erste Ergebnisse der Synthese gezeigt sowie der Einfluss der Kerngröße und des Ligandenverhältnisses auf die Heterostrukturen untersucht. Zusätzlich wird das System strukturell charakterisiert.

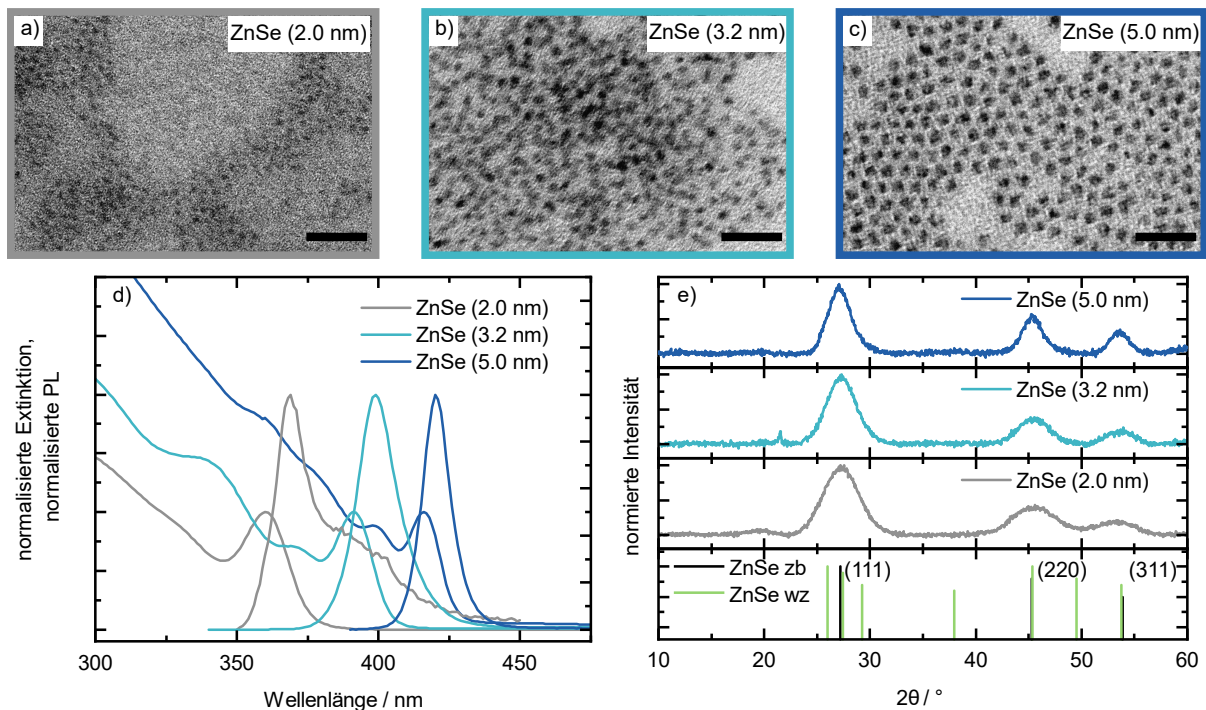
#### 5.1.1 Synthese und Charakterisierung der ZnSe Kerne

Der erste Schritt in der Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen ist die Herstellung von ZnSe Kernen. Die Herstellung verläuft nach dem *hot-injection* Verfahren mit Octadecylamin als Ligand. Als Vorläuferverbindungen dienen Se:TOP sowie das sehr reaktive Diethylzink. In Abhängigkeit der Größe findet nach der ersten Injektion der Vorläuferverbindungen noch Wachstum durch weitere Zugabe der Vorläuferverbindungen statt. In Abbildung 5.1 sind TEM Aufnahmen, Extinktions- und PL-Spektren sowie Röntgendiffraktogramme der Synthesen von ZnSe Partikeln verschiedener Größe gezeigt.

Die TEM Bilder aller Proben in Abbildung 5.1a)-c) zeigen sphärische Partikel, deren Größe und damit auch der Kontrast im TEM mit steigender Partikelgröße zunimmt. Die mittels TEM bestimmten Durchmesser betragen  $2.3 \pm 0.4$  nm,  $3.0 \pm 0.4$  nm sowie  $4.7 \pm 0.6$  nm. Im Folgenden wird der Durchmesser angegeben, der nach Toufanian *et al.*<sup>[162]</sup> mittels Extinktionsspektroskopie aus dem ersten Absorptionsmaximum  $\lambda_{1s}$  durch Gleichung 4.1 aus den Absorptionsspektren in Abbildung 5.1d) erhalten wurde. Das erste exzitonische Absorptionsmaximum liegt für kleine ZnSe Kerne (grau) bei 360 nm, was einer Größe von 2.0 nm entspricht. Für die mittlere Größe (hellblau) liegt das Absorptionsmaximum bei 391 nm (3.2 nm Partikelgröße) und für die dunkelblau dargestellten Kerne bei 416 nm (5.0 nm Partikelgröße).

Die Wellenlänge der PL steigt analog zum ersten exzitonischen Maximum von 369 nm über 399 nm hin zu 420 nm mit steigender Partikelgröße an. Die Schulter der PL bei langen Wellenlängen bei ZnSe (2.0 nm) kann mit Emission aus Fallenzuständen erklärt werden, die durch das größere Oberflächen-Volumenverhältnis bei kleinen Partikeln stärker vorhanden sind als bei großen Partikeln. Die Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima kann über den Größenquantisierungseffekt erklärt werden, bei dem mit sinkender Größe des Partikels die Beschränkung des Exzitons und damit die *confinement* Energie zunimmt, wodurch die effektive Bandlücke steigt.<sup>[162]</sup>

Abbildung 5.1e) zeigt die Röntgendiffraktogramme der drei ZnSe Proben mit einer ZnSe Referenz, die die kubische Zinkblende-Kristallstruktur aufweist. Die Position der für ZnSe



**Abbildung 5.1** a)-c) TEM Aufnahmen von ZnSe Partikeln mit Größen zwischen 2.0 nm und 5.0 nm. Die Maßstabsbalken entsprechen 25 nm. d) Extinktions- und PL-Spektren der ZnSe Kerne verschiedener Größe. e) Röntgendiffraktogramme der ZnSe Kerne, die die kubische Kristallstruktur aller ZnSe Kerne zeigen. Referenzen: ICSD-PDF-Nr. von ZnSe zb: 00-001-0690 und ICSD-PDF-Nr. von ZnSe wz: 00-015-0105.

in der Zinkblende-Kristallstruktur charakteristischen Reflexe im XRD stimmen bei allen drei Proben mit der Referenz gut überein. Die Breite des prominenten (111)-Reflexes bei  $27.2^\circ$   $2\theta$  nimmt mit steigender Partikelgröße nach der Debye-Scherrer-Gleichung ab.<sup>[170,171]</sup> Kleine Reflexe bei etwa  $20^\circ$  bzw.  $21.5^\circ$  können dem in der Synthese verwendeten Liganden und Lösungsmittel Octadecylamin zugeordnet werden, welcher bei der Reinigung der Partikel möglicherweise nicht vollständig entfernt wurde. Die Wurtzit-Kristallstruktur kann für diese erhaltenen ZnSe Partikel ausgeschlossen werden, da der charakteristische Reflex bei  $38.0^\circ$  bei den XRDs der Partikel fehlt.

Eine quantitative Analyse von einer weiteren Probe ZnSe Kernen mit einer Größe von 2.86 nm mittels Elementaranalytik ergab ein Verhältnis von Zink zu Selen von 1.23 : 1, womit ein Kationenüberschuss vorliegt. Nach Toufanian *et al.*<sup>[162]</sup> beträgt dieser Kationenüberschuss bei dem Durchmesser von 2.86 nm 1.14 : 1. Der Kationenüberschuss kann durch Zinkionen auf der Oberfläche erklärt werden, die von elektronenreichen L-Typ Liganden wie Aminen oder Phosphinen abgesättigt werden.<sup>[110,172]</sup> Der Kationenüberschuss nimmt mit zunehmender Größe der Partikel ab, da das Oberflächen-Volumenverhältnis sinkt.<sup>[162]</sup> Eine Größenabhängigkeit des Verhältnisses von Zink zu Selen wurde hier jedoch nicht weiter untersucht.

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

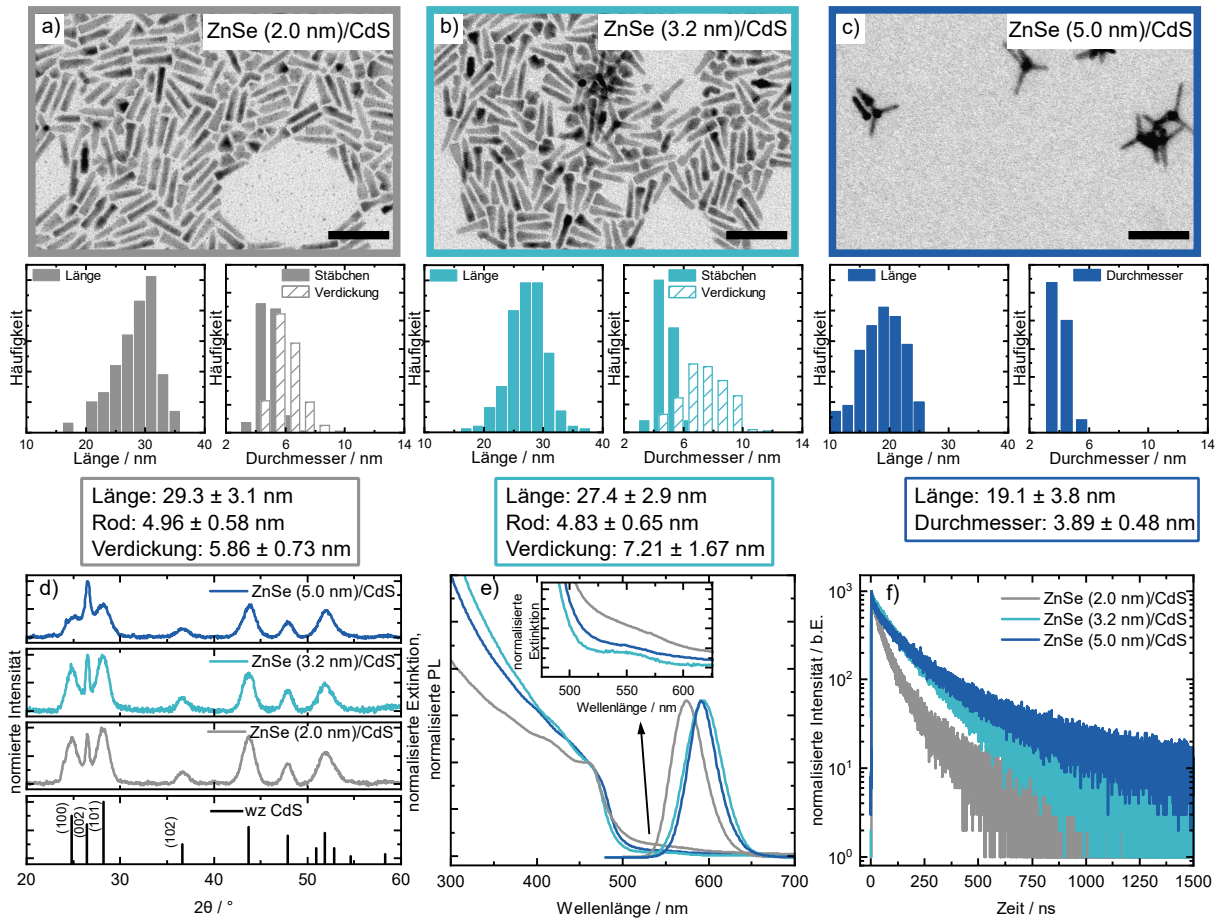
---

Die Quantenausbeute liegt für Kerne mit dem Durchmesser von 2.0 nm und 3.2 nm bei unter 1 %, für die 5.0 nm großen Kerne jedoch bei 10 %. Mit steigender Partikelgröße nimmt das Oberflächen-Volumenverhältnis ab, wodurch der Einfluss von Oberflächendefekten auf die Partikel abnimmt. Oberflächendefekte können zu einer Verringerung der Quantenausbeute führen, womit bei großen Partikeln eine höhere Quantenausbeute zu erwarten war. Bei einigen in der Literatur bekannten Studien zu CdSe nahm die Quantenausbeute jedoch nur bis zu einer Größe von 3–5 nm zu und sank mit steigender Größe wieder. Dies wurde auf ein Optimum zwischen zwei gegenläufigen Effekten zurückgeführt. Zum einen sind bei einem großen Oberflächen-Volumenverhältnis bei kleinen Partikeln vermehrt Oberflächendefekte vorhanden, wodurch kleine Partikel eine niedrige QY aufweisen.<sup>[173–175]</sup> Zum anderen findet bei großen Partikeln durch die kleinere Oberflächenspannung durch die geringere Krümmung der Oberfläche weniger Neuordnung der Oberfläche statt, wodurch Oberflächendefekte nicht entfernt werden, was ebenfalls zu niedrigen QY führt. Dadurch kommt es bei Nanopartikeln zu einem Optimum der QY bei etwa 3–5 nm.<sup>[173–175]</sup> Für ZnSe sind jedoch keine derartigen Studien bekannt.

### 5.1.2 Einfluss der Kerngröße auf die optischen und strukturellen Eigenschaften der Heterostruktur

Aus den in Kapitel 5.1.1 gezeigten Kernen wurden im Folgenden ZnSe/CdS Heterostrukturen hergestellt. In Abbildung 5.2 sind in a)-c) TEM Aufnahmen und Größenhistogramme dieser Heterostrukturen gezeigt.

Die Reaktionsparameter waren bei allen hier gezeigten Synthesen identisch. Es wurden lediglich ZnSe Kerne unterschiedlicher Größe verwendet. Bei der Verwendung von ZnSe Kernen mit der Größe von 2.0 nm und 3.2 nm großen Kernen werden zu 84 % bzw. 82 % Strukturen gebildet, die in eine Richtung elongiert sind. Zu 2 % bzw. 4 % entstehen Multipods (Dipod, Tripod oder Tetrapod) und zu jeweils 14 % sphärische Partikel. Bei der in eine Richtung elongierten Strukturen handelt es sich um *dot-in-rods*. Am Ende der Stäbchen ist in den meisten Fällen eine Verdickung erkennbar. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese mit der Position des Kerns korreliert werden kann.<sup>[23,176,177]</sup> Auf die Verdickung wird später in Abbildung 5.4 noch weiter eingegangen. Diese Verdickung ist bei der Verwendung sehr kleiner Kerne mit einer Größe von 2.0 nm weniger stark ausgeprägt als bei der Verwendung von 3.2 nm großen Kernen. Bei der Verwendung von 5.0 nm großen Kernen kommt es nur in 20 % der Fälle zur Bildung von Stäbchen und in 80 % der Fälle zur Bildung von Multipods, wie in Abbildung 5.2c) zu sehen ist. Bei den Multipods handelt es sich hauptsächlich um Tetrapods. Der Durchmesser der Tetrapod-Arme ist im Vergleich zu dem Durchmesser der Stäbchen bei den anderen beiden Proben kleiner.



**Abbildung 5.2** a)-c) TEM Aufnahmen von ZnSe/CdS Heterostrukturen mit steigender ZnSe Kerngröße mit den zugehörigen Größenhistogrammen für Länge, Durchmesser des Rods und dem Durchmesser der Verdickung um Ende des Rods. Die Maßstabsbalken entsprechen 50 nm. d) XRDs der Heterostrukturen mit der Referenz von CdS in der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur (ICDS-Nr: 00-006-0314). e) Extinktions- und PL-Spektren mit einer Vergrößerung des Bereichs des indirekten Übergangs und in f) Fluoreszenz-Zerfallskurven der Heterostrukturen. Grau ist ZnSe (2.0 nm)/CdS, hellblau ZnSe (3.2 nm)/CdS und dunkelblau ZnSe (5.0 nm)/CdS dargestellt.

Die XRDs der Strukturen sind in Abbildung 5.2d) mit der Referenz von CdS in der Wurtzit-Kristallstruktur gezeigt. Die Position der Reflexe stimmt mit denen der Referenz überein, die finalen Heterostrukturen weisen also die hexagonale Wurtzit-Struktur auf. Die relativen Intensitäten der Reflexe zeigen Abweichungen, was möglicherweise durch Textureffekte erklärt werden kann.<sup>[178]</sup> Gerade der (002)-Reflex bei der ZnSe (5.0 nm)/CdS Probe ist stärker ausgeprägt, was durch den großen Anteil an Tetrapods begründet sein kann. Während sich Stäbchen möglicherweise hauptsächlich entlang der langen Kante flach auf dem Substrat anordnen, steht ein CdS-Arm des Tetrapods immer senkrecht auf dem Substrat. Dieser kann dadurch im XRD, welches auf einem Substrat gemessen wurde, überrepräsentiert werden.

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

---

Die Bildung von Tetrapods bei der Verwendung sehr großer ZnSe Kerne kann mit der Zinkblende-Kristallstruktur der Kerne erklärt werden, bei denen aus jeder der vier vorhandenen reaktiven (111)-Facetten der Kerne ein elongierter CdS-Arm in  $\langle 002 \rangle$ -Richtung wachsen kann. Die kleinen und mittleren Kerne bestehen im Durchmesser aus etwa 7 bzw. 11 Monolagen ZnSe, wodurch die Wahrscheinlichkeit groß ist, dass die Kristallfacetten an der Oberfläche durch die geringe Atomanzahl nicht fehlerfrei ausgebildet sind. Bei dem 5.0 nm großen ZnSe Kern befinden sich etwa 18 Monolagen ZnSe im Durchmesser, wodurch die Kristallfacetten zum einen größer und zum anderen besser ausgeprägt werden können. Dies führt dazu, dass Tetrapods überwiegend bei großen Kernen und nur als Nebenprodukt bei kleinen Kernen wachsen können.

Der dominante (111)-Reflex des Zinkblende-Kerns ist in den XRDs der Heterostrukturen nicht mehr zu identifizieren, da dieser bei gleichen  $2\theta$  Winkeln wie die drei CdS Wurtzit-Reflexe (100), (002) und (101) liegt. Der Volumenanteil der Kerne am DR beträgt etwa 3%, womit Reflexe der Kerne im XRD nicht mehr unter Reflexen der CdS Schale erkennbar sind. Darüber hinaus hat ZnSe in der kubischen Kristallstruktur keine weiteren Reflexe, bei denen CdS in der hexagonalen Kristallstruktur keine Reflexe hat.

Damit kann nicht bestimmt werden, ob die Kerne weiterhin in der Zinkblende-Struktur im Inneren des DRs vorliegen oder ob eine Umwandlung der Kristallstruktur während der Synthese stattgefunden hat. Eine vollständige Umwandlung in die Wurtzit-Struktur ist jedoch unwahrscheinlich, da auch bei kleinen Kernen noch einige Tetrapods als Nebenprodukt gebildet werden. Die Bildung von Tetrapods wird durch Kerne in der Zinkblende-Kristallstruktur jedoch begünstigt.<sup>[72,109]</sup> Eine partielle Umwandlung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da ZnSe Polytypie aufweist und generell in der hexagonalen und kubischen Struktur kristallisieren kann.<sup>[48,104,106,108,110,179]</sup> Bei CdSe Nanopartikeln wurde diese Umwandlung der Kristallstruktur je nach verwendetem Ligandensystem beobachtet.<sup>[109]</sup>

Die Absorptionsspektren der Heterostrukturen in Abbildung 5.2e) sind dominiert durch Absorption unterhalb von 475 nm, was der CdS Schale zuzuordnen ist. Zusätzlich kann bei allen Proben eine kleine Schulter bei etwa 550 nm identifiziert werden, die dem indirekten Übergang von ZnSe zu CdS in der Typ-II Struktur zuzuordnen ist.<sup>[23]</sup>

Die PL-Spektren können Abbildung 5.2e) entnommen werden. Das Maximum der PL ist bei allen Proben um etwa 190 nm zu längeren Wellenlängen im Vergleich zum PL-Maximum der ZnSe Kerne verschoben, was durch die Bildung der Heterostruktur und die Typ-II Bandanordnung erklärt werden kann. Die Rekombination des Exzitons findet an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale statt. Das Maximum der PL-Spektren verschiebt bei der Verwendung von 2.0 nm zu 3.2 nm großen Kernen wegen des Größenquantisierungseffekts von 575 nm zu 593 nm zu höheren Wellenlängen. Dies ist auch durch



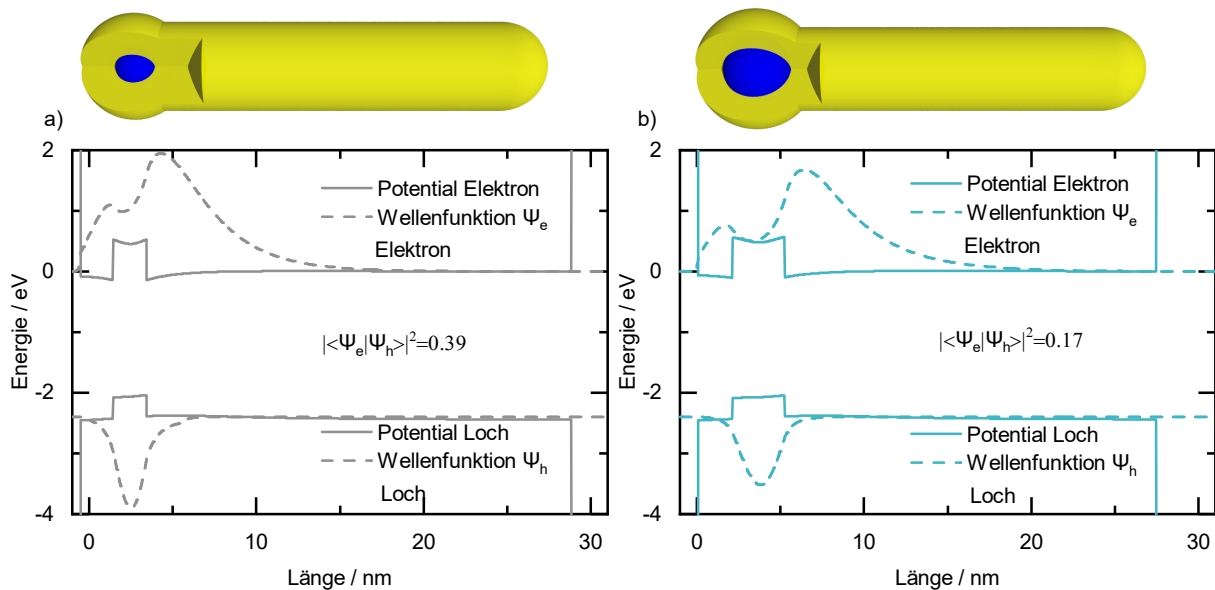
weniger *confinement* des Exzitons durch eine größere Verdickung bei der Verwendung der größeren ZnSe Kerne zu erklären. Eine weitere Verschiebung bei der Verwendung der Kerne mit der Größe 5.0 nm ist nicht erkennbar. Möglicherweise sorgt der dünnere Durchmesser der CdS Arme im Tetrapod im Vergleich zu den DRs für mehr *confinement*.

Die Quantenausbeuten für die Heterostrukturen bei der Verwendung von kleinen und mittleren Kerne liegt konstant bei 26 % bzw. 28 % und fällt für die hauptsächlich Tetrapod enthaltende Probe ZnSe (5.0 nm)/CdS auf 12 % ab. Obwohl das Elektron vorwiegend in der Schale delokalisiert ist und sich damit prinzipiell auch an der Oberfläche befinden kann, ist die QY bei der Verwendung der beiden kleineren Kerne zum Wachstum der Schale höher als bei den Kernen. Das Elektron ist im Bereich der Grenzfläche durch Coulomb Wechselwirkung an das Loch gebunden. Dadurch ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche geringer und die QY weist höhere Werte auf. Die QY der Heterostrukturen, bei denen 5.0 nm große ZnSe Kerne verwendet wurden, liegt nur 2 % über der QY der Kerne. Dies kann möglicherweise durch eine sehr starke Delokalisierung und damit geringem Überlapp von Elektron und Loch erklärt werden, da das Elektron in allen vier CdS Armen delokalisiert sein kann.

Die Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung 5.2f) fallen mit zunehmender Kerngröße langsamer ab. Zur einfachen Vergleichbarkeit der Zerfallskurven wurde die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer ermittelt. Dafür wurden die Kurven mit einer triexponentiellen Zerfallsfunktion nach Gleichung 3.8 angepasst und anschließend die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer nach Gleichung 3.9 ermittelt. Wenn die Anpassungsfunktion aus der Summe mehrerer Exponentialfunktionen zusammengesetzt ist, repräsentiert diese die gemessene Kurve besser. Die einzelnen Zerfallskomponenten können so jedoch nicht mehr einzelnen physikalischen Zerfallsprozessen zugeordnet werden, was für diesen qualitativen Vergleich auch nicht nötig ist. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{ave}}$  steigt von 101 ns über 171 ns zu 228 ns mit steigender Kerngröße an. Damit liegen die durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauern deutlich über denen von CdSe/CdS DRs mit einer Typ-I Bandanordnung. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer liegt für CdSe/CdS DRs bei ähnlicher Geometrie bei 20–40 ns.<sup>[82,88,180]</sup>

Bei gleichbleibender Quantenausbeute korreliert die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer unter anderem mit dem Betragsquadrat des Wellenfunktionsüberlapps von Elektron und Loch  $|\langle \Psi_e | \Psi_h \rangle|^2$ .<sup>[39,181]</sup> Dadurch können unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauern erklärt werden, was im Folgenden für die ZnSe/CdS Heterostrukturen gemacht werden soll, bei denen Kerne mit der Größe 2.0 nm und 3.2 nm verwendet wurden. Der Wellenfunktionsüberlapp kann aus Rechnungen erhalten werden. Alle in dieser Arbeit gezeigten Rechnungen wurden von Florian Johst in COMSOL durchgeführt und basieren auf der

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen



**Abbildung 5.3** Berechnungen der Potentiale für Elektron und Loch und daraus resultierende Wellenfunktionen für a) ZnSe(2.0 nm)/CdS und b) ZnSe(3.2 nm)/CdS. Die aus dem TEM erhaltenen Geometrien sind schematisch dargestellt, wobei die Verdickung als Sphäre um den Kern am Ende des Stäbchens angenommen wurde. Das Betragsquadrat des Wellenfunktionsüberlapps sinkt mit steigender Kerngröße von 0.39 auf 0.17.

effektiven Massennäherung durch die iterative Lösung der Schrödinger und Poisson Gleichungen.

Abbildung 5.3 zeigt einen Querschnitt der 3D-Rechnungen, wobei die Potentiale von Elektron und Loch sowie deren Wellenfunktionen in den ZnSe/CdS Heterostrukturen bei der Verwendung von 2.0 nm großen Kernen (a) und 3.2 nm großen Kernen (b) dargestellt sind. Dafür wurden die tatsächlichen Geometrien der Schale verwendet, die aus dem TEM erhalten wurden. Die Verdickung wurde als Kugel am Ende des Stäbchens angenommen, in deren Mitte sich der ZnSe Kern befindet. Dies basiert auf der Literatur und den eigenen HRTEM Aufnahmen, auf die in Abbildung 5.4 eingegangen wird.<sup>[23]</sup>

In den Potentialen für Elektron und Loch ist für beide Geometrien die in Abbildung 2.3 gezeigte gestaffelte Bandanordnung wiederzufinden. Die Wellenfunktion des Lochs befindet sich bei beiden Proben hauptsächlich in der Kernregion. Die Wellenfunktion des Elektrons hat an der Position des Kerns ein lokales Minimum und liegt hauptsächlich auf der Seite des elongierten CdS Rods. Zu einem kleinen Teil liegt sie jedoch auch auf der kurzen Seite und somit in der Verdickung. Bei der Verwendung des größeren ZnSe Kerns mit dem Durchmesser von 3.2 nm ist das lokale Minimum der Elektronenwellenfunktion stärker ausgeprägt. Daraus resultiert eine stärkere Ladungstrennung bei der Verwendung des größeren ZnSe Kerns, der sich im Betragsquadrat des Wellenfunktionsüberlapps  $|\langle \Psi_e | \Psi_h \rangle|^2$  widerspiegelt. Dieser liegt für ZnSe(2.0 nm)/CdS bei 0.39 und für ZnSe(3.2 nm)/CdS bei

0.17. Dies zeigt, dass hier auch die Fluoreszenzlebensdauer mit sinkendem Wellenfunktionsüberlapp steigt, da die Rekombinationswahrscheinlichkeit sinkt. Die Rekombination der Ladungsträger ist wahrscheinlicher und damit schneller, wenn sie räumlich nicht getrennt sind. Die Ladungsträger sind bei der Verwendung größerer Kerne räumlich stärker getrennt.

Die Struktur zeigt also sowohl in der Bandanordnung des makroskopischen Kristalls, in den Potentialen für Elektron und Loch als auch in der berechneten Lokalisierung der Ladungsträger Typ-II Verhalten. Die berechnete Energie des Exzitons weicht absolut mit etwa 0.5 eV vom Experiment zu höheren Energien ab, was durch getroffene Annahmen in der Rechnung begründet werden kann. So hat die absolute Wahl des Bandkantenversatzes und die Lage des umgebenden Vakuums eine große Auswirkung auf die absolut berechnete Energie. Deshalb werden hier und im Folgenden nur relative Verschiebungen innerhalb von Probenreihen auf der Energieskala in Elektronenvolt und keine absoluten Zahlen verglichen. Die Verschiebung der PL im Experiment zwischen diesen beiden Proben betrug 65.3 meV, wobei die Heterostruktur mit Kernen von 3.2 nm Größe bei niedriger Energie emittierten. Die Rechnung lieferte eine Verschiebung der Energie des Exzitons zwischen beiden Proben von 67.5 meV und zeigt damit große Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung.

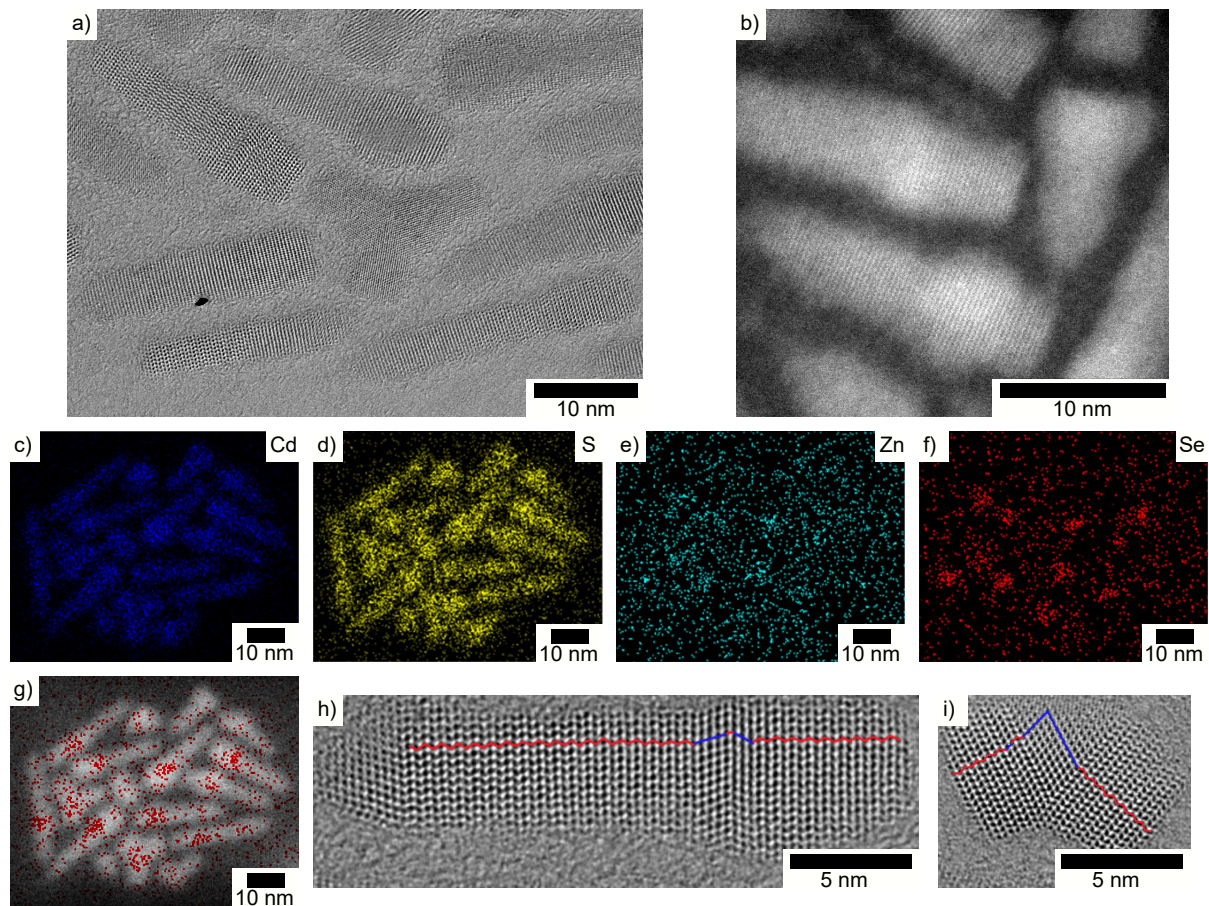
Für die weitere Betrachtung in dieser Arbeit sind eine elongierte Form der Partikel sowie starkes Typ-II Verhalten mit delokalisierten Ladungsträgern Voraussetzung. Damit können die ZnSe Kerne mit einem Durchmesser 5.0 nm nicht verwendet werden, da diese hauptsächlich Tetrapods liefern. Die Heterostrukturen, für die eine Kerngröße von 3.2 nm verwendet wurde, zeigten längere Fluoreszenzlebensdauern und in den Rechnungen einen kleinen Wellenfunktionsüberlapp und damit stärkeres Typ-II Verhalten als die Heterostrukturen mit Kernen mit einer Größe von 2.0 nm. Es werden also in dieser Arbeit möglichst große Kerne verwendet, die noch hauptsächlich elongierte DRs liefern.

Im Folgenden wird daher mit Kernen mit einer Größe um die 3 nm gearbeitet. Es wurde dabei Wert darauf gelegt, dass die verwendeten Kerne größer als 2.8 nm sind. Im Falle eines quantitativen Kationenaustauschs von ZnSe zu CdSe, würde CdSe/CdS vorliegen, das unterhalb einer Kerngröße von 2.8 nm eine Typ-I<sup>1/2</sup> Struktur ausbildet.<sup>[88]</sup> Um Unterschiede zwischen Typ-I und Typ-II Strukturen untersuchen zu können, sollte die CdSe/CdS Struktur unbedingt einem Typ-I System entsprechen, also die Kerngröße über 2.8 nm liegen.

### 5.1.3 Strukturaufklärung von ZnSe/CdS DRs

Wie bereits erwähnt, kristallisieren die ZnSe Kerne in der kubischen Zinkblende-Struktur und die finalen DRs vorwiegend in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. Darüber hinaus

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen



**Abbildung 5.4** Gezeigt sind verschiedene Aufnahmen aus dem HRTEM von ZnSe/CdS Heterostrukturen mit 2.86 nm großen ZnSe Kernen. a) zeigt eine Übersichtsaufnahme aus dem HRTEM mit mehreren DRs sowie einem Tetrapod. In b) ist eine HAADF-STEM Aufnahme der Heterostrukturen gezeigt. c)-f) zeigen ortsaufgelöste EDS Aufnahmen für die Elemente Cadmium (c), Schwefel (d), Zink (e) sowie Selen (f). In g) ist die ortsaufgelöste EDS Aufnahme mit der entsprechenden HAADF-STEM Aufnahme überlagert, um die Position des Kerns zuordnen zu können. h) zeigt die Vergrößerung des Stäbchens, an dem die Wurtzit-Kristallebenen (rot) und Zinkblende-Ebenen (blau) markiert sind. i) zeigt die Vergrößerung eines Dipods mit der farblichen Markierung der Wurtzit- und Zinkblende-Ebenen.

zeigt sich am Ende der DRs eine Verdickung, die in der Literatur mit der Position des Kerns korreliert wurde und so auch für die gezeigte Rechnung angenommen wurde.<sup>[23]</sup> Um dies zu verifizieren und weitere Einblicke in die Struktur der Partikel zu erhalten, wurde hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt, deren Aufnahmen in Abbildung 5.4 gezeigt sind. Die verwendeten Kerne für diese Heterostrukturen waren 2.86 nm groß.

Abbildung 5.4a) zeigt eine Übersichtsaufnahme mehrerer DRs sowie eines Tetrapods. Alle dargestellten Strukturen zeigen hohe Kristallinität entlang der gesamten Heterostruktur.

Die HAADF-STEM Aufnahme in Abbildung 5.4b) zeigt die unter großem Winkel an der Probe gestreuten Elektronen an einem anderen Bildausschnitt als in a). Es wird dabei ebenfalls das hohe Maß an Kristallinität deutlich. Zusätzlich sind Kontrastunterschiede innerhalb des Stäbchens erkennbar, wobei dunklere Bereichen entlang des Stäbchens und jeweils einem helleren Bereich in dem Bereich der Verdickung zu sehen ist. Kontrastunterschiede im HAADF-STEM resultieren aus der Fähigkeit Elektronen zu streuen, die mit der Masse der Atome in der Probe korreliert.<sup>[152]</sup> Zusätzlich führen jedoch auch große Unterschiede in der Dicke des elektronenstreuenden Materials zu Kontrastunterschieden. Die helleren Bereiche können also nicht direkt mit Materialunterschieden und damit mit der Position des Kerns korreliert werden. Da an dieser Stelle auch die Verdickung lokalisiert ist, kann auch das zusätzliche Material zu mehr Kontrast führen.

Abbildung 5.4c)-f) zeigen orts aufgelöste EDS-Karten aller vorhandenen Elemente der ZnSe/CdS DRs. Cadmium (c) und Schwefel (d) befinden sich dabei entlang des gesamten Stäbchens. Dies entspricht der Erwartung, da diese Ionen die Schale bilden, damit auch den Kern umgeben und so über den ganzen DR verteilt sind. Der Kontrast für Cadmium ist an den verdickten Stellen zum Teil höher als entlang des Stäbchens, was durch mehr Material hervorgerufen wird. In der EDS-Karte für die in den Kernen enthaltenen Zinkionen (Abbildung 5.4e) ist nur wenig Kontrast vorhanden, wodurch kaum eine Lokalisation des Kerns möglich ist. Lediglich einige wenige Stellen weisen erhöhten Kontrast auf. Die Lokalisation der im Kern enthaltenen Selenionen ist über die EDS-Karte in Abbildung 5.4f) hingegen besser möglich, wobei die kontrastreicheren Bereiche aus der Zinkkarte hier ebenfalls Kontrast aufweisen. Wird die Selenkarte mit der entsprechenden STEM-Aufnahme wie in Abbildung 5.4g) überlagert, wird deutlich, dass die Selenionen im Bereich der Verdickung lokalisiert sind. Da die Anionen im Gitter vorwiegend ihre Position beibehalten<sup>[40]</sup>, kann durch die Position der Selenionen die Position der Kerne bestimmt werden. Dieser befindet sich also in allen DRs im Bereich der Verdickung am Ende des DRs.

Eine quantitative Analyse der Elemente mittels EDS ist hier schwierig, da der Gehalt sowohl für Zink als auch für Selen sehr niedrig ist. Wird jedoch kein Schwellenwert als minimaler Gehalt für alle Elemente festgelegt, ergeben sich über vier Messungen an unterschiedlichen Stellen die in Tabelle 5.1 gezeigten Mittelwerte der Anteile der Ionen. Allgemein ist dabei ein Kationenüberschuss sowohl im Schalenmaterial CdS als auch im Kernmaterial ZnSe identifizierbar. Für eine exakte Quantifizierung ist EDS hier nicht geeignet, da das Untergrundsignal zu stark ist. Der Anteil des Kerns am Gesamtpartikel entspricht jedoch etwa den erwarteten 3%, die mit einer geometrischen Betrachtung aus Verhältnis der Kern- und Schalengröße errechnet werden.

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

---

**Tabelle 5.1** Mittelwerte der mittels EDS im HRTEM bestimmten Anteile der Ionen in den ZnSe/CdS DRs mit Kernen mit einer Größe von 2.86 nm.

Cd	S	Zn	Se
54.4 %	41.4 %	2.43 %	0.83 %

Abbildung 5.4h) zeigt die HRTEM Aufnahme eines einzelnen DRs, wobei die Länge und Sequenz der Wurtzit- und Zinkblende-Facetten sichtbar ist. Damit diese sichtbar sind, muss der Elektronenstrahl parallel zu einer der sechs Facetten sein, die der Wurtzit  $\langle 100 \rangle$  Richtung entspricht.<sup>[107]</sup> Dies ist ein statistischer Prozess und nur bei wenigen Partikeln in den vorhandenen Aufnahmen der Fall. In rot sind dabei Bereiche markiert, die in der Wurtzit-Struktur kristallisierten und in blau sind Bereiche markiert, die in der Zinkblende-Struktur kristallisierten. Von links aus gesehen sind in diesem Stäbchen die Kristallfacetten zuerst nicht zuordenbar, obwohl er auch hier kristallin ist. Die Ausrichtung der Facetten zum Elektronenstrahl ist hier also nicht mehr so, dass die Unterscheidung zwischen Zinkblende und Wurtzit möglich ist. Es folgt ein langer Bereich mit insgesamt 37 Wurtzit-Facetten. Danach liegt ein Stapelfehler vor, woraufhin vier Zinkblende-Facetten folgen. Unterbrochen von einer Wurtzit-Facette folgen drei weitere Zinkblende-Ebenen, woraufhin bis zum Ende des Stäbchens 18 Wurtzit-Facetten vorhanden sind.

Diese Auswertung konnte an insgesamt fünf DRs durchgeführt werden, wobei die Aufnahmen der weiteren Partikel in Abbildung A1 gezeigt sind. Dabei kristallisierte ein DR vollständig in der Wurtzit-Kristallstruktur, die anderen vier zeigten Stapelfehler, wobei der hier exemplarisch gezeigte DR mit seinem mehrfachen Wechsel zwischen Wurtzit und Zinkblende typisch war. Der letzte Stapelfehler lag dabei im Durchschnitt 20 Monolagen vom Ende des DRs entfernt, was etwa 7 nm entspricht. Des Weiteren waren die Stapelfehler immer im Bereich der Verdickung vorhanden, womit sie im Bereich der Kerne lagen. Stapelfehler im Bereich des Kerns wurden für ZnSe/CdS in der Literatur beschrieben.<sup>[23]</sup> Auch für CdSe/CdS DRs, die Kerne in der Wurtzit-Struktur enthielten, sind Stapelfehler an der Grenze zwischen Kern und Schale erkennbar, die mit zunehmender Größe des Kerns zunehmen, da es dort zu Gitterverspannungen kommt.<sup>[182]</sup> Im Bereich der Kerne kommt es bei ZnSe/CdS DRs also vermehrt zu Stapelfehlern, was durch die ursprünglich vorhandene Zinkblende-Kristallstruktur der Kerne begründet werden kann, die von der Wurtzit-Struktur der Schale umgeben sind.

Abbildung 5.4i) zeigt schließlich die HRTEM Aufnahme eines Nebenprodukts aus der selben Probe im Vergleich. Dabei handelt es sich um einen Dipod, bei dem also vom Kern aus zwei CdS Arme gewachsen sind. Dieser kann als Derivat eines Tetrapods angesehen werden, bei dem zwei der vier Arme nicht gewachsen sind. Dadurch ist die Kristallstruktur im Kern besser erkennbar, die hier vollständig Zinkblende ist. Der eine Arm weist ausschließlich Wurtzit-Ebenen und keine Defekte auf, der andere besitzt eine Zinkblende-

Ebene zwischen den Wurtzit-Ebenen. Damit kann gut der Unterschied zwischen DRs und Tetra- bzw. Tri- oder Dipods gezeigt werden. Während DRs lediglich einige wenige Stapelfehler aufweisen und hauptsächlich, auch im Bereich der Kerne, aus der Wurtzit-Kristallstruktur bestehen, bestehen die Dipods hier im Bereich des Kerns ausschließlich aus der Zinkblende-Struktur und die CdS Arme aus der Wurtzit-Struktur.

Dies unterstützt auch die Erklärung, dass bei der Verwendung von großen ZnSe Kernen hauptsächlich Tetrapods wachsen. Bei großen Kernen sind die vier (111)-Facetten der Kerne stärker ausgeprägt, sodass ein Tetrapod resultiert. Dieser wächst bei kleineren Kernen nicht vorwiegend, lediglich wenige Stapelfehler im Bereich des Kerns sind hier die Folge.

Zur weiteren Strukturuntersuchung von Halbleiternanopartikeln wird in der Literatur oft Raman Spektroskopie eingesetzt. Bei dieser Spektroskopie werden Gitterschwingungen untersucht, deren Energie vom Materialsystem und -zusammensetzung, Kristalldefekten und weiteren Einflussfaktoren abhängig sind.<sup>[40,183]</sup> Da weder XRD noch HRTEM Aufschluss auf die genaue Zusammensetzung der Kerne geben kann, könnte die Raman-Spektroskopie eine Methode sein, um weitere Informationen über die Zusammensetzung zu erhalten. Die Raman Banden der makroskopischen Materialien liegen für ZnSe bei  $250\text{ cm}^{-1}$  und für CdS bei  $302\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[164,184,185]</sup> Raman-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit an einer ZnSe/CdS DR Probe mit Kernen mit einem Durchmesser von  $3.0\text{ nm}$  von Roman Kusterer durchgeführt. Die entsprechenden Spektren sind im Anhang unter Abbildung A2 gezeigt.

Bei einer Anregungswellenlänge von  $442\text{ nm}$  ist ein Raman Signal bei  $302\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Raman Signal für makroskopisches CdS in der Literatur und hier sichtbar, da mit einer Anregungswellenlänge von  $442\text{ nm}$  die CdS Schale resonant angeregt wird.<sup>[184]</sup> Darüber hinaus ist die zweite Ordnung bei doppelter Wellenzahl erkennbar sowie ein ansteigender Untergrund zu höheren Wellenzahlen. Dieser ist durch das darunter liegende sehr breite Fluoreszenzspektrum erklärbar.

Wird das Raman Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von  $633\text{ nm}$  gemessen, ist die Raman Bande bei  $302\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr sichtbar. Da dieses Spektrum auf einem Siliciumsubstrat gemessen wurde, tritt ein Signal bei etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  auf, welches dem Silicium zuzuordnen ist.<sup>[186]</sup> Das im Hintergrund liegende Fluoreszenzspektrum fällt hier mit steigender Wellenzahl ab, da es sich auf der langwelligen Seite des Spektrums befindet. Die Bande des CdS ist hier nicht zu erkennen, da im Vergleich zur Anregung bei  $442\text{ nm}$  nicht resonant zum CdS angeregt wurde.

Bei der Verwendung einer Anregungswellenlänge von  $785\text{ nm}$  auf einem Glassubstrat ist ebenfalls keine Bande der CdS Schale erkennbar, sondern nur eine abnehmende Intensität mit nicht zuordenbaren wenig intensiven Signalen. Eine Raman Bande der ZnSe Kerne

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

---

oder der Grenzfläche ist in keinem der Spektren erkennbar, da die Kerne nur etwa 3 % des DRs einnimmt und so von Raman Schwingungen der Schale oder Liganden überlagert wird.

Zusammenfassend konnte der Einfluss der Kerngröße auf die Heterostruktur gezeigt werden, wobei die Verwendung von sehr großen Kernen zur Bildung von Multipods, meist Tetrapods, führte. Bei der Verwendung von etwa 3 nm großen Kernen werden noch DRs erhalten, die starkes Typ-II Verhalten durch ein delokalisiertes Elektron zeigen, wodurch das Betragsquadrat des Wellenfunktionsüberlapps klein ist.

Strukturelle Aufklärung mittels HRTEM zeigte, dass die ZnSe Kerne im Bereich der Verdickung am Ende des DRs lokalisiert sind und Stapelfehler im Bereich der Kerne häufig auftreten. Ein Dipod im Vergleich zu einem DR zeigte im HRTEM überwiegend die kubische Zinkblende-Struktur im Bereich der Kerne, wodurch aus mehr als einer Facette ein CdS Arm wachsen konnte.

### 5.1.4 Einfluss des Verhältnisses der verwendeten Liganden

Die Synthese von elongierten CdS Schalen auf sphärische Kerne findet in einer Mischung aus kurz- und langkettigen Phosphonsäuren als Liganden statt, wobei die Kombination aus diesen die Morphologie der Heterostrukturen beeinflussen kann.<sup>[73,103,109,136]</sup>

Im Folgenden wird der Einfluss des Verhältnisses des kurz-kettigen Ligands Hexylphosphonsäure (HPA) und des langkettigen Ligands Octadecylphosphonsäure (ODPA) untersucht. Das Verhältnis der Liganden wird als Anteil der langkettigen Phosphonsäure

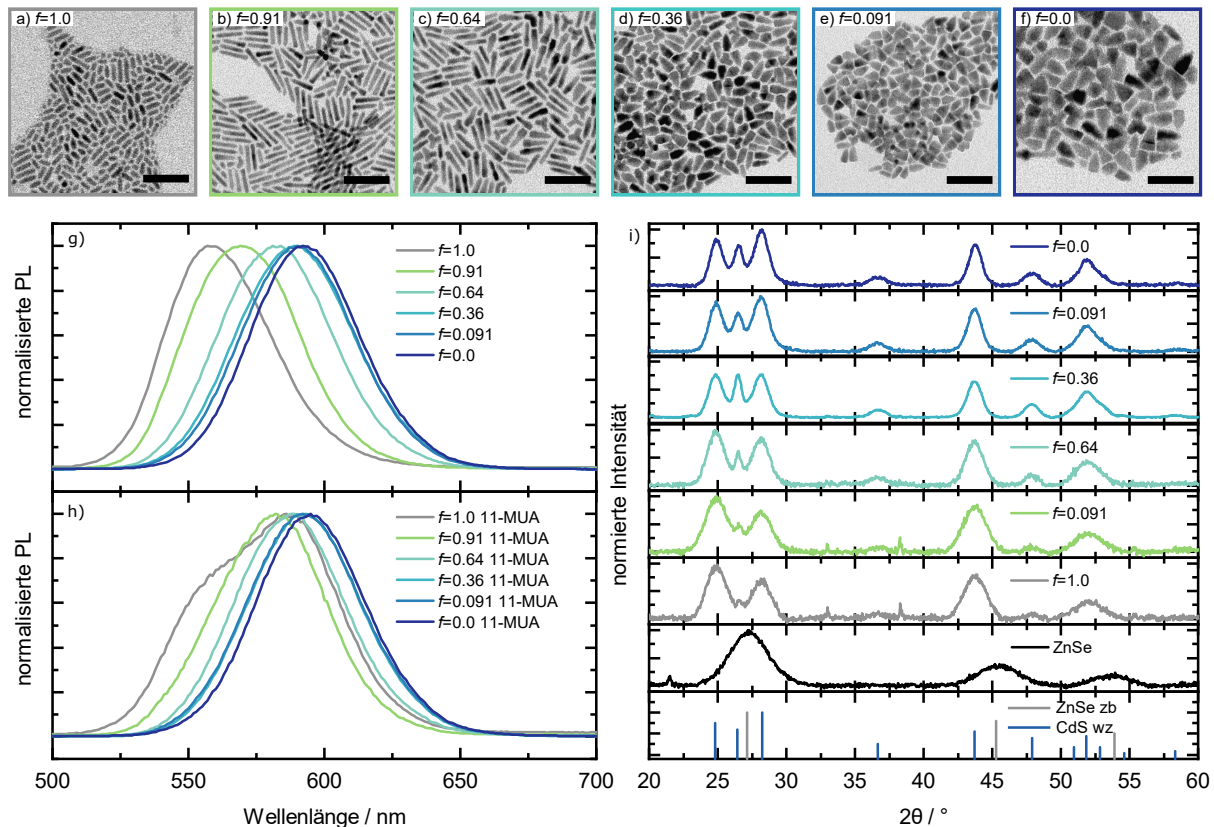
$$f(\text{ODPA}) = \frac{n(\text{ODPA})}{n(\text{ODPA}) + n(\text{HPA})} \quad (5.1)$$

an der Gesamtstoffmenge des Liganden ausgedrückt. Ein großer Anteil  $f(\text{ODPA})$  steht dabei für einen hohen Anteil an ODPA mit dem Maximum  $f = 1.0$ , bei  $f = 0.0$  ist kein ODPA, sondern nur HPA als Komplexbildner und Ligand vorhanden. Wird beispielsweise die Stoffmenge von ODPA erhöht, wird gleichzeitig die Stoffmenge von HPA verringert.

Die Summe der Stoffmenge der Liganden sowie alle weiteren Reaktionsparameter wurden nicht geändert. Wie in Kapitel 2.3.5 beschrieben sind die Phosphonsäuren nicht nur Ligand, sondern auch Komplexbildner für das Cadmiumion und damit Vorläuferverbindung, womit das Verhältnis aus verwendeten Liganden auch die Reaktivität der Vorläuferverbindung beeinflussen kann. Kurz-kettige Cadmiumphosphonate gelten dabei durch die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit verglichen mit langkettigen Cadmiumphosphonaten als reaktiver.<sup>[136]</sup>

Abbildung 5.5 zeigt TEM Aufnahmen, PL-Spektren und XRDs von ZnSe/CdS Heterostrukturen, die mit sechs verschiedenen Anteilen  $f(\text{ODPA})$  hergestellt wurden. Abbil-





**Abbildung 5.5** a)-f) TEM Aufnahmen von ZnSe/CdS Heterostrukturen bei denen der Anteil der langkettigen Phosphonsäure  $f(\text{ODPA})$  verändert wurde. Die Maßstabsbalken entsprechen 50 nm. g) PL-Spektren der Strukturen direkt nach der Synthese sowie in h) nach einem Ligandenaustausch gegen 11-MUA. i) XRDs der verwendeten ZnSe Kerne sowie aller gezeigten Heterostrukturen mit Referenzen der kubischen ZnSe (ICSD-Nr.: 00-001-0690) und hexagonalen CdS Struktur (ICSD-Nr.: 00-006-0314).

dung 5.5a)-f) zeigen dabei die TEM Aufnahmen, wobei der Anteil  $f(\text{ODPA})$  von links nach rechts abnimmt. Die erste Probe wurde dabei ausschließlich mit ODPA hergestellt, in der Herstellung der letzten Probe war entsprechend kein ODPA, sondern nur HPA vorhanden. Größenverteilungen sind in Abbildung A3a) und der Verlauf der Größe in Abbildung A4 gezeigt. In der Standardsynthese, wie sie im vorherigen Kapitel verwendet wurde, war  $f(\text{ODPA}) = 0.64$  (vgl. Abbildung 5.5c)). Mit steigendem ODPA Anteil nimmt die Ausprägung der Verdickung am Ende des Stäbchens ab. Bei ausschließlicher Verwendung von ODPA als Ligand tritt vermehrt die Bildung sphärischer Nebenprodukte auf und die Stäbchen sind insgesamt kürzer. Die Löslichkeit der Syntheseprodukte nach der Standardaufreinigung war jedoch schlechter im Vergleich zu Synthesen mit  $f(\text{ODPA}) = 0.64$ . Bei Verkleinerung von  $f(\text{ODPA})$  werden die Strukturen ebenfalls kürzer, verlieren jedoch ihre stabartige Form und zeigen eher dreieckige bzw. konusartige Formen.

Die PL-Spektren in Abbildung 5.5g) zeigen eine Rotverschiebung des Maximums von 557 nm für  $f(\text{ODPA}) = 1.0$  zu 592 nm für  $f(\text{ODPA}) = 0.0$ . Diese Rotverschiebung könn-

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

---

te mit kleineren Strukturen bei hohen Anteilen ODPA erklärt werden, wodurch mehr Beschränkung des Exzitons vorhanden wäre. Da die Art des Liganden Einfluss auf die Emissionsenergie haben kann<sup>[187]</sup> und sich die eingesetzten und damit vermutlich auch die Liganden auf der Oberfläche der Partikel voneinander unterscheiden, wurden die Liganden im nächsten Schritt angeglichen. Dafür wurden die Phosphonsäureliganden auf der Oberfläche nach der Synthese gegen 11-MUA ausgetauscht.

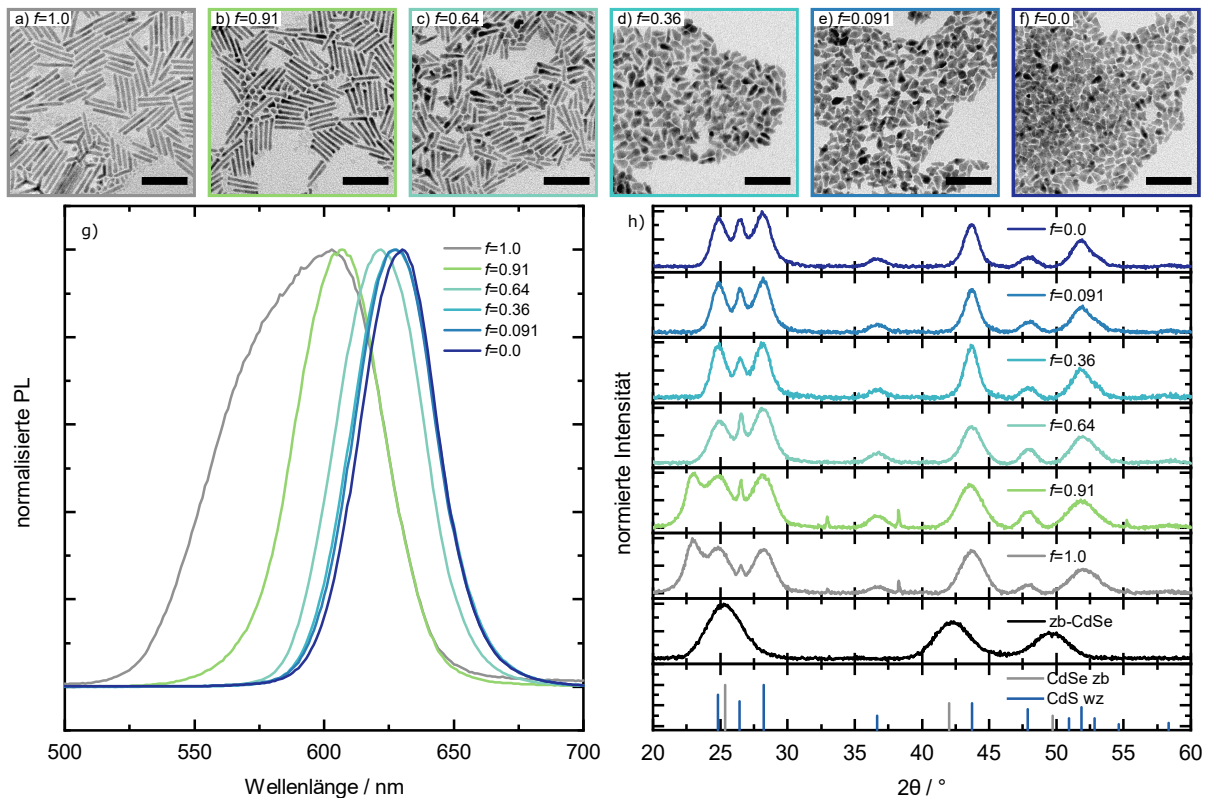
Es werden die PL-Spektren erhalten, die in Abbildung 5.5h) gezeigt sind. Dabei zeigt das Produkt der Synthese mit  $f(\text{ODPA}) = 1.0$  ein Hauptmaximum bei 586 nm und eine Schulter mit einem Maximum bei 552 nm. Das Hauptmaximum ist also durch den Ligandenaustausch von 557 nm vor dem Austausch zu 586 nm stark ins Rote verschoben. Die Schulter kann durch die im TEM sichtbaren kleinen sphärischen Partikel erklärt werden, die entsprechend mehr *confinement* aufweisen. Die Rotverschiebung der PL mit sinkendem Anteil  $f(\text{ODPA})$  beträgt nach dem Ligandenaustausch also maximal 13 nm im Vergleich zu 35 nm vor dem Ligandenaustausch. Ein Großteil der Verschiebung des PL-Maximums ist damit auf die auf der Oberfläche befindliche Ligandenkombination aus ODPA und HPA zurückzuführen. Diese ändert je nach Zusammensetzung die Potentialbarriere vom Partikel zum umgebenden Medium und damit das *confinement* des Exzitons.<sup>[187–190]</sup> Eine Rotverschiebung für die dickeren, konusartigen Strukturen bei kleinen Anteilen von ODPA ist aber wegen weniger *confinement* des Exzitons durch den größeren Durchmesser der Partikel zu erwarten.

Der Verlauf der QY ist in Abbildung A5 in grau gezeigt und zeigt Minima bei kleinen und großen Anteilen an ODPA mit einem Maximum bei  $f(\text{ODPA}) = 0.091$  von 45 %. Mit steigendem  $f(\text{ODPA})$  nimmt die QY wieder ab.

In den XRDs in Abbildung 5.5i) ist zu erkennen, dass unabhängig von  $f(\text{ODPA})$  und der äußeren Form alle Heterostrukturen in der Wurtzit-Struktur kristallisierten. Lediglich der (002)-Reflex ist bei hohen Anteilen an ODPA nur schwach ausgeprägt. In der Synthese kann das Anhydrid der Phosphonsäure gebildet werden. Dies kann verbrückend sein, sodass eine Kette aus Anhydriden entsteht, die einen polymeren Charakter hat. Bei großen Anteilen an ODPA führt dies zu einer schlechten Löslichkeit der Partikel. Zusätzlich ist vorstellbar, dass die Partikel sich vorwiegend flach auf dem Substrat zur Messung des XRDs anlagern und dadurch der (002)-Reflex weniger stark ausgeprägt ist.<sup>[130,172,178,191,192]</sup>

Auf die Änderung der Form der Partikel wird abschließend in diesem Kapitel weiter eingegangen.

Werden statt ZnSe Kernen, die in der Zinkblende-Struktur kristallisierten, CdSe Kerne in der Zinkblende-Kristallstruktur verwendet und das Verhältnis der Liganden variiert, werden die in Abbildung 5.6 gezeigten Partikel erhalten. Der Verlauf der Morphologie der Heterostrukturen im TEM in a)-f) ist sehr ähnlich wie bei der Verwendung von ZnSe



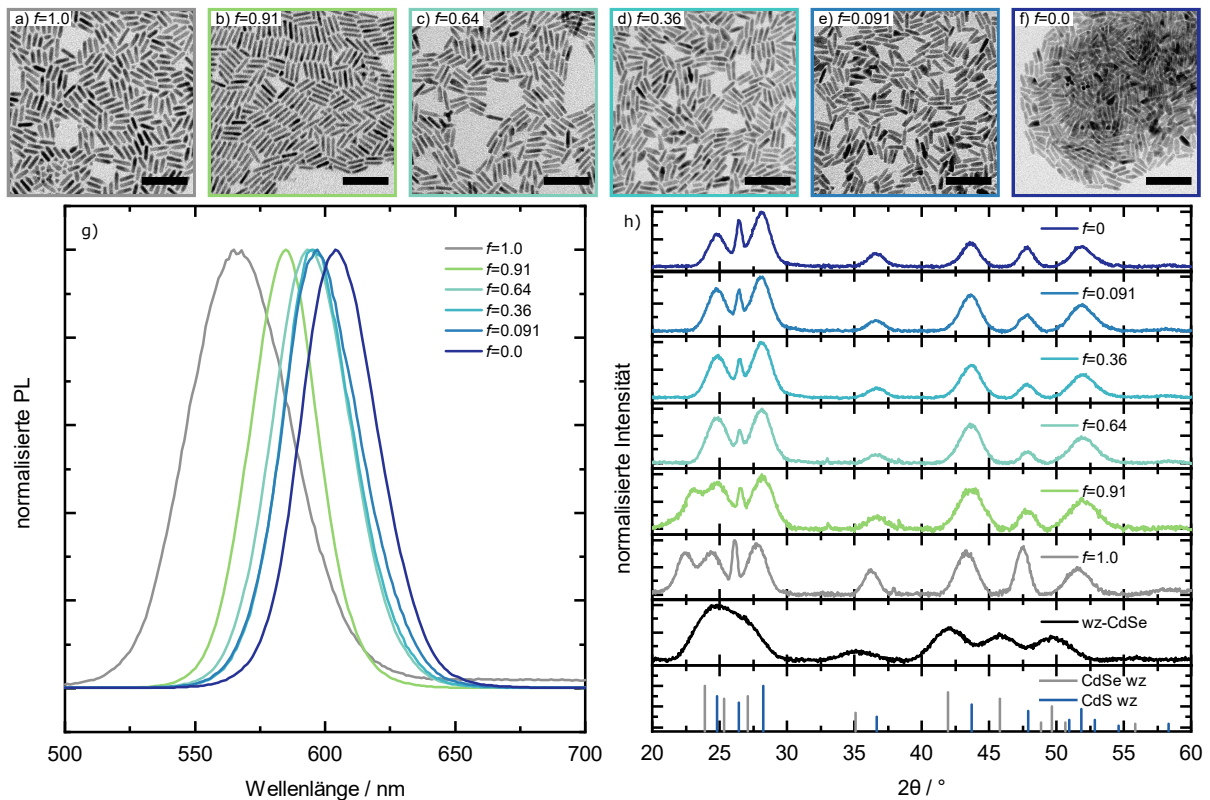
**Abbildung 5.6** a)-f) TEM Aufnahmen von CdSe/CdS Heterostrukturen bei denen der Anteil der langkettigen Phosphonsäure  $f(\text{ODPA})$  verändert wurde. Die CdSe Kerne kristallisierten in der Zinkblende-Kristallstruktur. Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. g) PL Spektren der Strukturen direkt nach der Synthese. h) XRDs der verwendeten CdSe Kerne sowie aller gezeigten Heterostrukturen mit Referenzen der kubischen CdSe (ICSD-PDF-Nr.: 00-019-0191) und hexagonalen CdS Struktur (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0314). Die verwendete Kerngröße betrug 3.18 nm.

Kernen. Die Histogramme sind in Abbildung A3b) und der Verlauf der Größe in Abbildung A4 dargestellt. So weisen die Strukturen bei  $f(\text{ODPA}) = 0.64$  eine Verdickung am Ende der Stäbchen auf, die mit zunehmendem  $f(\text{ODPA})$  abnimmt. Dafür nimmt der Anteil sphärischer Partikel zu. Mit sinkendem Anteil  $f(\text{ODPA})$  entstehen wie auch schon bei der Verwendung von ZnSe Kernen kurze, dreieckige, konusartige Strukturen.

Die PL-Maxima der Spektren, die in Abbildung 5.6g) gezeigt sind, verschieben ebenfalls mit sinkendem Anteil  $f(\text{ODPA})$  zu längeren Wellenlängen. Der Verlauf der QY (vgl. Abbildung A5) ist ähnlich wie bei ZnSe/CdS Strukturen. Die minimalen QY sind bei hohen und niedrigen Anteilen ODPA vorhanden. Dazwischen steigt die QY auf bis zu 37% an.

Die XRDs der Heterostrukturen und der verwendeten Kerne ist in Abbildung 5.6h) gezeigt. Auch hier kristallisierten alle Strukturen in der Wurtzit-Struktur, obwohl die CdSe Kerne in der Zinkblende-Kristallstruktur vorlagen. Lediglich bei hohen ODPA Anteilen ist ein zusätzliches Signal im XRD bei  $23^\circ$  erkennbar. Bei hohen Anteilen von ODPA in

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen



**Abbildung 5.7** a)-f) TEM Aufnahmen von CdSe/CdS Heterostrukturen bei denen der Anteil der langkettigen Phosphonsäure  $f$ (ODPA) verändert wurde. Die CdSe Kerne kristallisierten in der Wurtzit-Kristallstruktur. Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. g) PL Spektren der Strukturen direkt nach der Synthese. h) XRDs der verwendeten CdSe Kerne sowie aller gezeigten Heterostrukturen mit Referenzen der hexagonalen CdSe (ICSD-PDF-Nr.: 00-008-0459) und CdS Struktur (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0314).

der Synthese ist die Bildung eines ODPA-Anhydrids denkbar,<sup>[130,191,192]</sup> das für Signale im XRD sorgen könnte.

Abbildung 5.7 zeigt die Ergebnisse bei der Verwendung von CdSe Kernen, die in der Wurtzit Struktur kristallisierten. Hierbei handelt es sich um die Kristallstruktur, die normalerweise in der Literatur für die Herstellung von DRs genutzt wird.<sup>[22,72]</sup> Die in den TEM Aufnahmen erkennbaren Formen in a)-f) unterscheiden sich grundsätzlich im Vergleich zu den beiden vorher gezeigten Probenreihen, die Kerne in der Zinkblende-Struktur enthielten. So weisen alle Heterostrukturen unabhängig von  $f$ (ODPA) eine elongierte Form. Bei niedrigen Anteilen von ODPA ist vereinzelt eine Verdickung am Ende des Stäbchens erkennbar. Bei hohen Anteilen von ODPA treten auch hier sphärische Partikel auf. Homogene Formen der Heterostrukturen in Stäbchenform ohne Verdickung sind bei der Verwendung von Wurtzit-Kernen in der Literatur weit bekannt, da es das Standardverfahren zu Herstellung von DRs darstellt. Die Kerne haben dabei bereits die anisotrope Kristallstruktur, wodurch die CdS Schale mit nur kleiner Gitterverspannung in der glei-

chen Kristallstruktur aufwachsen kann.<sup>[22,69,72]</sup> Die erhaltenen Strukturen sind dann wie gezeigt nahezu unabhängig von der Kettenlänge der verwendeten Liganden. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung A3c) und der Verlauf der Größe ist in Abbildung A4 gezeigt.

In den PL-Spektren in Abbildung 5.7g) ist jedoch auch hier wie bei den beiden vorherigen Probenreihen eine starke Verschiebung des Maximums in Abhängig des verwendeten Ligandenverhältnisses zu erkennen. Hier verschiebt die PL-Wellenlänge von 566 nm für  $f(\text{ODPA}) = 1.0$  zu 604 nm bei  $f(\text{ODPA}) = 0.0$ . Ein Ligandenaustausch wurde hier nicht durchgeführt. Es ist jedoch wie bei den ZnSe/CdS Strukturen zu erwarten, dass die Verschiebung hauptsächlich durch den sich auf der Oberfläche befindenden Liganden hervorgerufen wird.<sup>[187–190]</sup>

Alle Strukturen kristallisierten in der Wurtzit-Kristallstruktur, wobei ebenfalls bei hohen ODPA Anteilen ein zusätzliches Signal bei  $23^\circ$  erkennbar ist. Wie zuvor wird dies auf die Bildung des ODPA-Anhydrids zurückgeführt.

Im Folgenden soll noch einmal zusammenfassend auf die Formänderung der Partikel bei Verringerung des Anteils an ODPA eingegangen werden. Bei der Verwendung von Kernen in der Zinkblende-Kristallstruktur kommt es bei kleinen Anteilen ODPA und damit großen Anteilen HPA zur Ausbildung von kurzen, konusförmigen Strukturen. Dies tritt bei der Verwendung von CdSe Kernen in der Wurtzit-Kristallstruktur nicht auf.

Die Änderung der Form bei hohen Anteilen an HPA wurde 2000 durch Manna *et al.*<sup>[123]</sup> an reinen CdSe Kristallen gezeigt. Es wurde durch eine mögliche Ersetzung der am schnellsten wachsenden (002)-Facette an der Endseite der Stäbchen durch sechs Äquivalente (101)-Facetten erklärt, die eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Dadurch wird das anisotrope Wachstum verlangsamt und unidirektionales Wachstum könnte stattfinden. Dies könnte in der konusartigen Form enden.

Zusätzlich ist auch eine Erklärung über die Dichte der Liganden an der Oberfläche der Partikel möglich. Die Phosphonat-Kopfgruppe bindet an den Kristall während die Kohlenstoffkette vom Kristall abgewandt ist. Je länger die Kohlenstoffkette des Ligands ist, desto stärker sind die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ligandenmolekülen.<sup>[193]</sup> Dadurch können Vorläuferverbindungen oder Monomere schlechter durch die Ligandenhülle diffundieren. An den Seiten des Stäbchens sind die Liganden dichter gepackt als an den Endseiten, da sie durch die Krümmung am Ende des Stäbchens weiter auseinander stehen.<sup>[73]</sup> Entsprechend ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung der Ligandenmoleküle untereinander an den Endseiten durch die Krümmung des Partikels deutlich kleiner, da die Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Abstand  $R^5$  skaliert.<sup>[193]</sup>

Werden nun ausschließlich kurz-kettige Liganden verwendet, kann die Vorläuferverbindung auch an den langen Seiten des Stäbchen besser durch die Ligandenhülle diffundieren und

## 5.1 Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

---

Wachstum findet auch dort statt. Dies führt zu unidirektionalem Wachstum. Wachstum an der Se-terminierten  $(00\bar{2})$ -Facette ist dennoch durch die bessere Zugänglichkeit und erhöhte Reaktivität der Facette bevorzugt, wodurch die konusartige Struktur entsteht.

Bei dem Wachstum der CdS Schale auf die ZnSe und CdSe Zinkblende-Kerne muss ein Übergang der Kristallstruktur vom Kern zur Schale stattfinden, wodurch das beschriebene Wachstum zu Stande kommt. Dies tritt bei der Verwendung von CdSe Wurtzit-Kernen nicht auf. Die Heterostrukturen zeigen dabei unabhängig vom verwendeten Anteil des ODPA immer eine Stäbchenform. Es lässt sich vermuten, dass durch die bereits vorhandene hexagonale Kristallstruktur der Kerne das Wachstum der Schale deutlich besser unterstützt wird und damit unabhängiger von dem verwendeten Ligandenverhältnis ist. Begünstigt wird dies durch die kleine Gitterfehlpassung von 4.1 %.<sup>[89]</sup>

Eine abschließende mechanistische Betrachtung davon kann auf Grundlage der vorhandenen Daten jedoch nicht vorgenommen werden. Möglicherweise könnte eine Reaktionsverfolgung über die Zeit weiteren Aufschluss über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Ligandenverhältnissen geben. Dies ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass unabhängig von  $f(\text{ODPA})$  die Heterostrukturen immer in der Wurtzit-Struktur kristallisierten. Während die Form der Heterostrukturen bei der Verwendung von wz-CdSe Kernen nahezu unabhängig von dem verwendeten Anteil  $f(\text{ODPA})$  während der Synthese ist, führt ein hoher Anteil ODPA bei Zinkblende-Kernen zu homogeneren Strukturen ohne Verdickung am Ende des Stäbchens. Es wird dadurch allerdings die Löslichkeit gesenkt und die Anzahl von sphärischen Partikeln nimmt zu. Sehr kleine Anteile ODPA führen zur Bildung von konusartigen Strukturen. Durch die hohe Wachstumsgeschwindigkeit kann es dazu kommen, dass die  $(001)$ -Facette durch sechs äquivalente  $(101)$ -Facetten ersetzt wird, die in ihrer Reaktivität zwischen der  $(001)$ -Facette und den  $(100)$ -Facetten an den langen Seiten des Stäbchens liegen.<sup>[123]</sup>

Kleine Anteile ODPA führen zu Partikeln mit einem rotverschobenen PL-Maximum im Vergleich zu Partikeln, die mit großen ODPA Anteilen hergestellt wurden. Diese Verschiebung ist teilweise auf die Liganden auf der Oberfläche der Partikel zurückzuführen, da sie reversibel ist, wenn der Ligand durch einen Ligandenaustausch auf allen Proben identisch ist.

Der ODPA Anteil  $f(\text{ODPA})$  in der Synthese der ZnSe/CdS Heterostrukturen kann also zum Teil dazu verwendet werden, die Form der entstehenden Heterostrukturen zu beeinflussen. Gerade eine Erhöhung des Anteils  $f(\text{ODPA})$  kann verwendet werden, um homogenere Strukturen auf Kosten der Löslichkeit zu erhalten.

### 5.1.5 Zusammenfassung Synthese von ZnSe/CdS Heterostrukturen

In diesem Kapitel konnte die erfolgreiche Synthese von ZnSe Kernen verschiedener Größe gezeigt werden, die in der Zinkblende-Kristallstruktur kristallisierten. Aufbauend auf diesen Kernen wurden ZnSe/CdS Heterostrukturen hergestellt, die in Abhängigkeit der Kerngröße überwiegend entweder als DR oder als Tetrapod wuchsen. Die Wurtzit-Kristallstruktur war dabei in der Heterostruktur dominierend. Neben der Verschiebung der Fluoreszenz zu längeren Wellenlängen wurde außerdem eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer mit steigender Kerngröße festgestellt, die auf den Wellenfunktionsüberlapp zurückgeführt wurde.

Mittels HRTEM konnte gezeigt werden, dass die DRs hohe Kristallinität aufweisen und die Kerne im Bereich der Verdickung am Ende der Stäbchen lokalisiert waren. Stapelfehler und damit verbundene Wechsel zwischen der Wurtzit- und Zinkblende-Kristallstruktur waren im Bereich der Verdickung vorhanden.

Mit Hilfe des Anteils an ODPA in der Synthese konnte die Form der Partikel modifiziert werden, wobei höhere Anteile zu homogeneren Strukturen ohne Verdickung führten. Dies resultierte aber in einer geringeren Löslichkeit der Partikel und der vermehrten Bildung sphärischer Partikel.

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

Das Verständnis für während der Reaktion ablaufender Prozesse ist von großem Interesse, um allgemeine Konzepte des Nanopartikelwachstums besser zu verstehen. Zudem können optische und strukturelle Eigenschaften der finalen Struktur besser an die Anforderungen einer potentiellen Anwendung angepasst werden, wenn Wachstumsmechanismen bekannt sind.

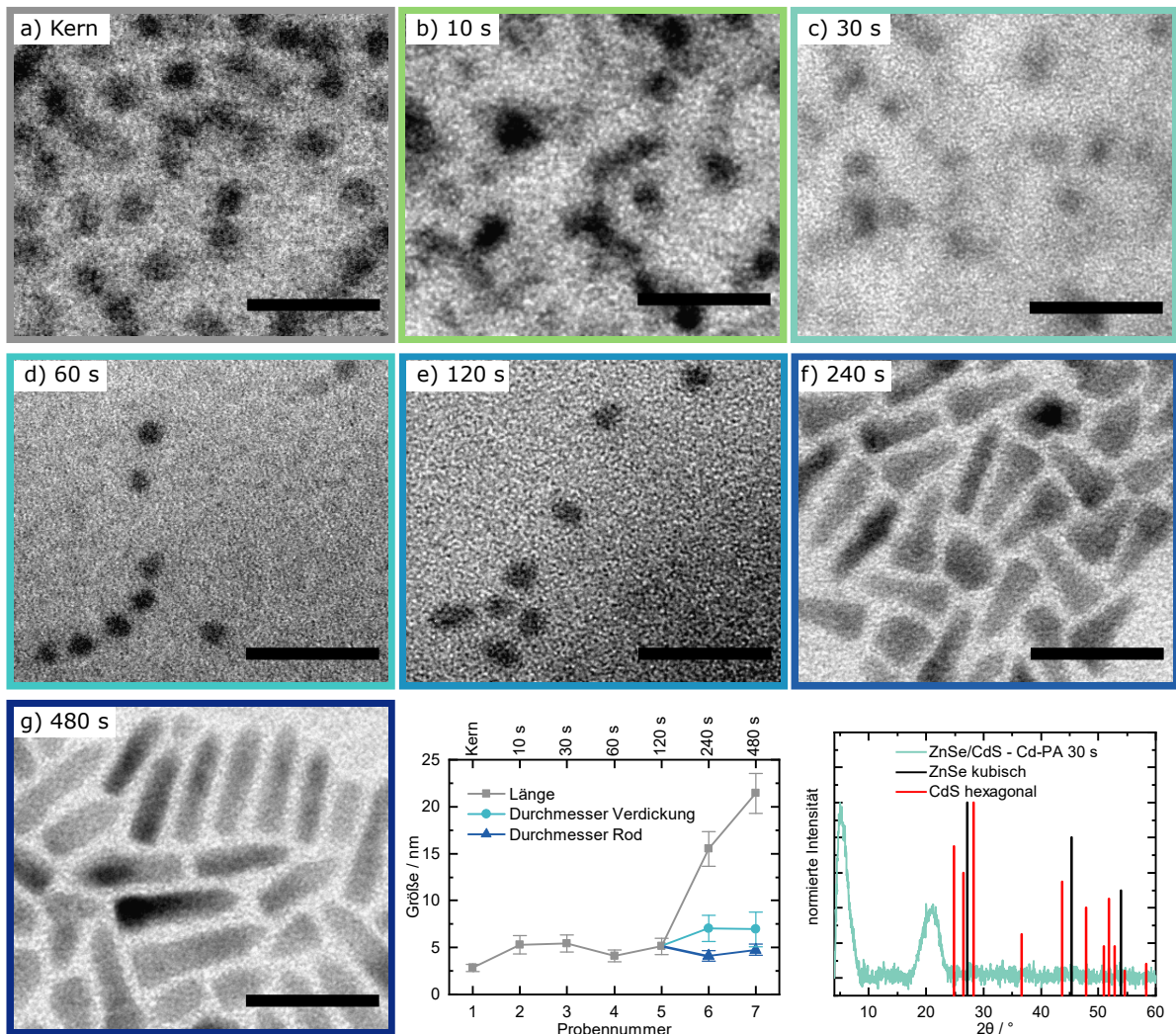
Obwohl die Synthese von ZnSe/CdS DRs seit dem Jahr 2008 bekannt ist,<sup>[23]</sup> gibt es wenig Erkenntnisse über den genauen Reaktionsverlauf. Es ist lediglich bekannt, dass das Wachstum in den ersten 40 s der Reaktion langsam abläuft<sup>[23]</sup> und eine kontinuierliche Rotverschiebung der PL und Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer über die Reaktionszeit beobachtet wurde.<sup>[23,43]</sup> Dies wurde in den Studien auf die sofortige Bildung der Typ-II Bandanordnung durch das Schalenwachstum zurückgeführt. Ein möglicher Kationenaustausch in den Kernen von ZnSe zu CdSe wurde dabei nicht in Betracht gezogen. Dieser ist jedoch prinzipiell möglich, da die ternären Systeme vollständig mischbar sind.<sup>[80,194]</sup> Zudem ist der Austausch durch die höhere Gitterenergie des CdSe und die höhere Stabilität der zinkorganischen Verbindung gegenüber der cadmiumorganischen Verbindung begünstigt.<sup>[80]</sup> Der Kationenaustausch sollte also parallel zur Wachstumsreaktion in Betracht gezogen werden und wurde bei sphärischen System an ZnSe/CdS<sup>[40]</sup> oder ZnTe/CdSe<sup>[41]</sup> bereits beobachtet. Im Folgenden Kapitel soll also eine detaillierte Betrachtung der Prozesse während des CdS Schalenwachstums durchgeführt werden, wobei diese immer mit einer Reaktion verglichen werden, bei der kein Schalenwachstum, sondern nur Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe stattfinden kann.

Der Inhalt dieses Kapitels ist in Teilen im Rahmen einer Publikation unter dem Titel *Cation Exchange during the Synthesis of Colloidal Type-II ZnSe-Dot/CdS-Rod Nanocrystals* von den Autoren Jannik Rebmann, Hans Werners, Florian Johst, Marcel Dohrmann, Yannic U. Staechelin, Christian Strelow, Alf Mews und Tobias Kipp bei der Zeitschrift *Chemistry of Materials* erschienen.<sup>[195]</sup>

### 5.2.1 Untersuchung der Größe und Struktur

Um die Wachstumsreaktion der CdS Schale auf die ZnSe Kerne zu untersuchen, wurden während der Reaktion zu definierten Zeitpunkten (Reaktionszeiten: 10 s, 30 s, 60 s, 120 s, 240 s und 480 s) Aliquote entnommen. Nach Reinigung mittels Fällung und anschließender Zentrifugation wurden diese im TEM untersucht. Die entsprechenden TEM Aufnahmen sind in Abbildung 5.8 zusätzlich mit den Kernen vor der Injektion gezeigt. Dabei handelt es sich um die besten Aufnahmen, die während der Anfertigung dieser Arbeit erhalten





**Abbildung 5.8** TEM Aufnahmen der a) Kerne sowie b)-g) zu verschiedenen Zeitpunkten während der CdS Wachstumsreaktion. Die Partikel sind bis 120 s Reaktionszeit sphärisch und anschließend elongiert mit einer Verdickung an einem Ende. Der Maßstabsbalken entspricht in allen Aufnahmen 25 nm. h) Aus den TEM Aufnahmen bestimmte Größen über die Reaktionszeit. i) Exemplarisches XRD einer Probe nach 30 s Reaktionszeit mit Referenzen der kubischen ZnSe (ICSD-PDF-Nr.: 00-001-0690) und der hexagonalen CdS Modifikation (ICSD-PDF-Nr.: 00-006-0314).

wurden. Zusätzlich ist in Abbildung 5.8h) der Verlauf der Durchmesser bei sphärischen Partikeln bzw. die Länge, der Durchmesser der Verdickung sowie der Durchmesser des Stäbchens über die Reaktionszeit dargestellt. Als Abszisse ist die Probennummer gezeigt, die eine nicht-lineare Repräsentation der Reaktionszeit ist.

Bei der ersten Probe sind sphärische Partikel erkennbar, die einen Durchmesser von 2.83 nm nach Messungen mittels TEM aufweisen (Durchmesser nach UV-vis 3.16 nm). Die Aufnahme ist von ZnSe Partikeln vor der Injektion angefertigt worden. Nach der Injektion der ZnSe Kerne und 10 s Reaktionszeit sind ebenfalls annähernd sphärische Partikel zu

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

---

erkennen, deren Durchmesser auf 5.28 nm gestiegen ist. Der Kontrast ist jedoch niedrig und Verunreinigungen dominieren die Aufnahme. Durch den großen Unterschied, kann davon ausgegangen werden, dass die Größenzunahme hier nicht real ist und durch die starke Verunreinigung und das diffuse Bild entsteht. Diese Partikelgröße und Qualität der TEM Aufnahmen bleibt annähernd konstant für die Probe nach 30 s Reaktionszeit. Nach 60 s Reaktionszeit ist die Qualität der Aufnahmen besser, der Partikeldurchmesser hat jedoch nicht weiter zugenommen. Auch nach 120 s sind noch fast ausschließlich sphärische Partikel zu erkennen, die dann nach 240 s Reaktionszeit deutlich elongiert und mit einer Verdickung am Ende des Stäbchens gewachsen sind. Dabei nimmt der Kontrast der TEM Bilder deutlich zu und Verunreinigungen waren bei der Anfertigung der TEM Bilder kaum aufzufinden. Bis zum Ende der Reaktion bei 480 s findet dann weiteres Wachstum in der Länge statt. Dabei kommt es auch zu einer Verringerung des Durchmessers der Verdickung und einer Zunahme des Durchmessers des Stäbchens. Dies lässt sich durch intrapartikuläre Reifungsprozesse erklären, wobei Monomer in Form von Cadmium- und Schwefelionen von reaktiven Facetten an weniger reaktive Facetten umgelagert wird. Dies ist in der Literatur als 1D-zu-2D-Reifung bekannt und wurde in Kapitel 2.3.2 und in Abbildung 2.9 diskutiert.<sup>[6,120,121]</sup> Abbildung 5.8i) zeigt ein exemplarisches XRD nach 30 s Reaktionszeit zusammen mit Referenzen für kubisches ZnSe sowie hexagonales CdS. Im XRD nach 30 s Reaktionszeit sind zwei Signale bei 5° sowie 21° erkennbar, die jedoch keiner der Referenzen zugeordnet werden können. Signale vom ZnSe und CdS sind in der Probe nicht zu erkennen.

Die vorliegenden TEM-Daten zeigen, dass zu Anfang der Reaktion kaum signifikantes Schalenwachstum stattfindet. Sobald das Wachstum begonnen hat, findet dieses jedoch schnell anisotrop statt. Daten zur Kristallstruktur lassen sich nicht extrahieren.

In der Synthese wird die Cadmiumvorläuferverbindung *in-situ* aus CdO und einer Mischung aus Phosphonsäuren hergestellt. Dabei bildet sich Cadmiumphosphonat (Cd-PA), was der Komplex aus Cadmium und dem Anion der Phosphonsäure ist.<sup>[196]</sup> Die starken Verunreinigungen für frühe Proben nach der Injektion im TEM können durch das Cd-PA erklärt werden, dessen Trennung von den kleinen Partikeln durch die polymere Struktur in der Literatur als problematisch beschrieben wurde.<sup>[127,132–135]</sup> Diese Organometallverbindung sorgt für den starken Hintergrund in den TEM Aufnahmen sowie im XRD.

Bevor auf die während der Schalenwachstumsreaktion stattfindenden Prozesse weiter eingegangen wird, erfolgt eine Analyse des Cd-PA. Zudem werden Experimente dargestellt, die angewandt wurden, um die Partikel zu frühen Reaktionszeitpunkten von dem Cd-PA zu trennen.

## 5.2.2 Cadmiumphosphonat

Um den Aufbau und Struktur des in der Synthese gebildeten und verwendeten Cd-PA näher zu verstehen, sind in Abbildung 5.9 Röntgendiffraktogramme, TGA Analysen sowie IR-Spektren des Cd-PA mit Vergleichsproben gezeigt. Dafür wurde das Cd-PA isoliert hergestellt und anschließend mittels Fällung und Zentrifugation gereinigt. Als Vergleichssubstanzen wurden entweder die reinen Phosphonsäuren in der TGA und IR-Spektroskopie oder die aus ODPA (Cd-ODPA) bzw. HPA (Cd-HPA) hergestellten Cadmiumphosphonate für die Diffraktogramme verwendet.

Das XRD in Abbildung 5.9a) zeigt die Reflexe bei etwa  $4^\circ$  und  $21^\circ$ , die auch schon im Aliquot nach 30s Reaktionszeit in Abbildung 5.8h) zu sehen waren, womit diese Reflexe eindeutig dem Cd-PA zugeordnet werden können.

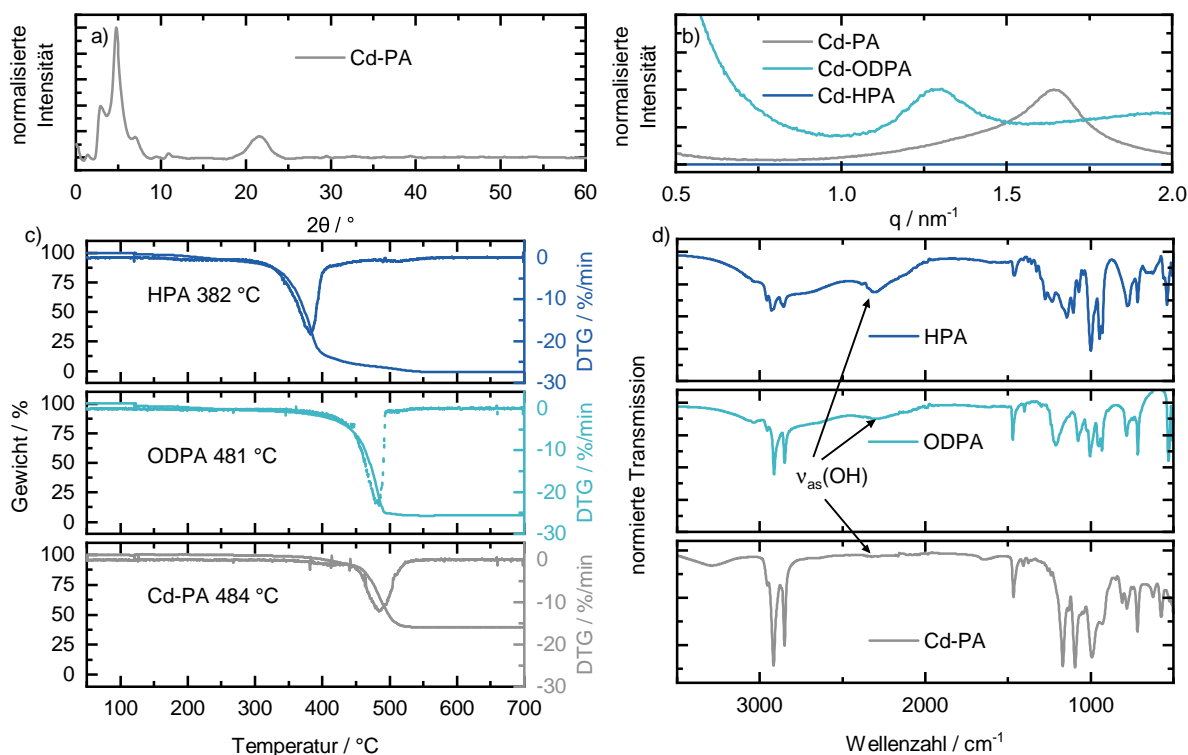
Die SAXS Daten in Abbildung 5.9b) von Cd-PA zeigen einen Reflex bei einem  $q$  von  $1.64 \text{ nm}^{-1}$ , was einem Abstand von  $3.8 \text{ nm}$  entspricht. Cd-ODPA weist einen Reflex bei  $1.29 \text{ nm}^{-1}$  auf, was einem Abstand von  $4.9 \text{ nm}$  entspricht. Cd-HPA weist keinen derartigen Schichtreflex auf. Wie in Kapitel 2.3.5 für Cadmiumphosphonate mit kurzen Alkylketten beschrieben wurde, bilden diese Schichtstrukturen aus, bei denen die Cadmiumionen und Phosphonsäuregruppe eine Kette bilden. Die Alkylketten von zwei Ketten ragen dann zueinander, wodurch sich eine polymere Schichtstruktur ausbildet. Diese Schichtstruktur tritt auch hier für das Cd-PA und Cd-ODPA auf und wurde kürzlich in der Literatur im kontinuierlichen Flussreaktor bei der Synthese von CdSe beobachtet.<sup>[134]</sup>

Der Abstand der Schichten beträgt nach dem SAXS für das Cd-PA  $3.8 \text{ nm}$  und für Cd-ODPA  $4.9 \text{ nm}$ . Die Länge eines ODPA Moleküls vom Sauerstoffatom bis zum letzten Kohlenstoffatom beträgt  $2.46 \text{ nm}$ . Dies wurde mit der Software Chem3D 19.0 berechnet, wobei MM2 Minimize ohne Berücksichtigung von MM2 Dynamics verwendet wurde. Der Schichtabstand von Cd-ODPA entspricht also ziemlich genau der zweifachen Länge der ODPA Moleküle. Der kürzere Abstand bei Cd-PA deutet auf eine Mischung aus HPA und ODPA als Phosphonsäuren hin.

In Abbildung 5.9c) sind die TGA von Cd-PA und den beiden Phosphonsäuren ODPA und HPA gezeigt. Das Maximum der Ableitung des Massenverlusts liegt bei ODPA und Cd-PA bei fast der gleichen Temperatur von  $481^\circ\text{C}$  bzw.  $484^\circ\text{C}$ . HPA verdampft bei deutlich geringerer Temperatur. Dies deutet darauf hin, dass hauptsächlich ODPA als Komplexbildner in Cd-PA vorhanden ist. Des Weiteren tritt bei den reinen Phosphonsäuren ein fast vollständiger Massenverlust auf. Bei Cd-PA ist der Massenverlust deutlich kleiner bis zu einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$ . Bei der thermischen Zersetzung der Organometallverbindung verbleibt das Metall in der Probe und wird nicht zersetzt bzw. verdampft.

Die IR-Spektren von Cd-PA, ODPA und HPA in Abbildung 5.9d) zeigen neben starken Unterschieden im charakteristischen Bereich unterhalb von  $1300 \text{ cm}^{-1}$  vor allem Unter-

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS dot-in-rods



**Abbildung 5.9** a) Röntgendiffraktogramm von Cd-PA. b) SAXS von Cd-PA und deren Äquivalente aus reinem ODPA und HPA hergestellten Phosphonaten. c) TGA und in d) IR-Spektren des Cd-PA sowie der Phosphonsäuren HPA und ODPA.

schiede in der asymmetrischen O-H-Deformationsschwingung bei etwa  $2280 \text{ cm}^{-1}$ . Während bei beiden Phosphonsäuren diese Schwingung vorhanden ist, zeigt die Abwesenheit dieser Bande bei Cd-PA, dass die Säuregruppen vollständig deprotoniert wurden und so stöchiometrisch die Phosphonsäure die Cadmiumionen komplexiert.<sup>[197]</sup>

Die stöchiometrische Umsetzung der Cadmiumionen mit Phosphonsäuremolekülen konnte darüber hinaus über Elementaranalytik bestätigt werden, da das Verhältnis von Phosphor zu Cadmium in allen drei Proben Cd-PA, Cd-ODPA und Cd-HPA 2:1 betrug. Durch Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Cadmium in diesen Proben konnte ermittelt werden, dass die Phosphonsäuren in Cd-PA etwa 80% ODPA und 20% HPA sind.

Zusammenfassend konnte bestätigt werden, dass es sich bei der vorliegenden Vorläuferverbindung um die in der Literatur beschriebene Schichtstruktur aus Cadmiumionen und Phosphonsäureanionen handelt. Die Cadmiumionen werden vollständig umgesetzt, was über IR-Spektroskopie und Elementaranalytik gezeigt werden konnte. Obwohl in der Synthese der eingesetzte Anteil an ODPA nach Gleichung 4.7  $f(\text{ODPA}) = 0.64$  ist, beträgt im Cd-PA  $f(\text{ODPA}) = 0.80$ . Dies konnte über Elementaranalytik gezeigt werden. Der Komplex aus Cadmium und Phosphonsäure bildet sich also bevorzugt aus der langkettigeren Phosphonsäure ODPA.

Im weiteren Verlauf wird auf verschiedene Reinigungsmethoden eingegangen, die während der Anfertigung dieser Arbeit genutzt wurden, um die Partikel zu frühen Reaktionszeitpunkten von dem Cd-PA zu trennen. Abbildung 5.10 zeigt schematisch die acht verschiedenen Methoden, mit denen die Reinigung der Partikel von dem Cadmiumphosphonat versucht wurde.

Es ist in der Literatur bekannt, dass Cd-PA Netzwerke ausbildet, die schlecht löslich sind.<sup>[127,132,133,136,197]</sup> Wenn sich die Probe trotz Reinigung über Nacht verfestigte, wurde diese nicht weiter untersucht, da es für die Anwesenheit dieses Netzwerks sprach. Das Netzwerk ließ sich nicht wieder aufbrechen.

Die Standardreinigung von Partikeln nach der vollständigen Synthese erfolgt über die Zentrifugation in Kombinationen aus Lösungsmittel und Antilösungsmittel aus einem unpolaren und einem polaren Lösungsmittel. Dabei präzipitieren die Partikel durch die Zugabe des polaren Lösungsmittels und können durch Zentrifugation von dem Überstand getrennt werden, der die Verunreinigungen enthält. Es wurden während der Arbeit verschiedene Kombinationen aus Lösungsmitteln getestet (Toluol/Methanol, Toluol/Aceton, Toluol/Isopropanol) sowie auch auf das polare Lösungsmittel verzichtet. Des Weiteren wurde die Rotationsgeschwindigkeit während der Zentrifugation schrittweise erhöht. Dabei wurde keine Kombination gefunden, bei der die Partikel von dem Cd-PA getrennt werden konnten.

Weiter wurde die Konzentration in der Synthese verringert, indem die Menge des Lösungsmittels TOPO erhöht wurde, um anschließend die Partikel aus dem Cd-PA Netzwerk lösen zu können. Wurde die zehnfache Menge unpolares Lösungsmittel während der Reinigung mittels Zentrifugation genutzt, um die Partikel aus dem Cd-PA Netzwerk zu lösen, verfestigte sich die Probe ebenfalls innerhalb weniger Minuten nach der Zentrifugation.

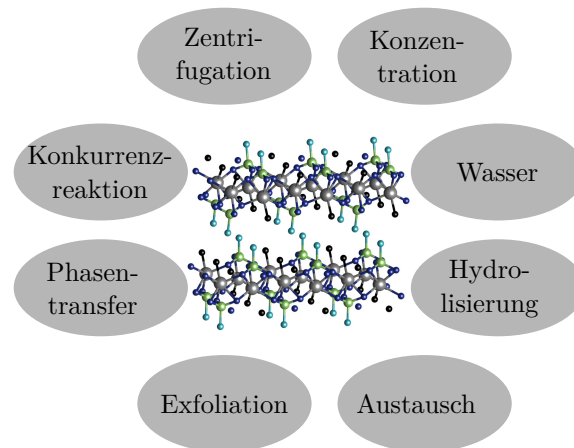
Da Wasser bei der Herstellung des Cd-PA nach Gleichung 2.19 freigesetzt wird, wurde zum einen das Trocknen unter Vakuum kürzer durchgeführt und damit der Wassergehalt erhöht. Zum anderen wurde, nachdem das Cd-PA hergestellt wurde, die Temperatur wieder erniedrigt und erneut unter Vakuum getrocknet, um das entstandene Wasser zu entfernen. Die erhaltenen Aliquote verfestigten sich jedoch ebenfalls. Der Wassergehalt scheint also keinen signifikanten Einfluss auf das Vorhandensein des Netzwerks zu haben.

Des Weiteren wurde versucht, das Cd-PA nachträglich in den Aliquoten zu hydrolisieren, indem Salzsäure mit der Konzentration  $1 \text{ mol L}^{-1}$  zugegeben wurde. Dies hatte lediglich zur Folge, dass die Fluoreszenz der Partikel vollständig unterdrückt wurde.

Ölsäure wurde zum Reaktionsabbruch zu der noch heißen Reaktionslösung gegeben, um das quervernetzende Phosphonat als Komplexbildner durch das nicht quervernetzende Oleat zu ersetzen. Um das Cadmiumion zu binden, wurde stark komplexierendes Ace-

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

---



**Abbildung 5.10** Gezeigt ist eine Übersicht an Reinigungsmethoden, die verwendet wurden, um in den Aliquoten die Partikel von der Vorläuferverbindung Cadmiumphosphonat zu trennen.

tylacetonat verwendet, dass die Phosphonsäure als Komplexbildner ersetzen sollte. Beide Methoden führten nicht zu einer Auflösung des Cd-PA.

In der Literatur ist bekannt, dass Cd-PA mit kurzkettigen Liganden in Schichtstrukturen auftritt, die durch die Zugabe von Aminen exfoliiert werden können.<sup>[132]</sup> Deshalb wurde hier Dodecylamin zu der heißen Reaktionslösung gegeben, wodurch die CdS Wachstumsreaktion durch die Abkühlung durch das zugegebene Dodecylamin abgebrochen wurde. Nach anschließender Reinigung mittels Zentrifugation verfestigte sich die Probe jedoch ebenfalls. Eine mögliche Exfoliation führte nicht dazu, dass die Partikel von dem Cd-PA Netzwerk getrennt werden konnten.

Bei den Experimenten zum Phasentransfer sollte der Ligand auf der Oberfläche der Partikel dahingehend verändert werden, dass die Partikel wasserlöslich wurden, wohingegen das Cd-PA weiterhin nur schlecht in unpolaren Lösungsmitteln und nicht in polaren Lösungsmitteln löslich sein sollte. Dafür wurden Sulfidionen sowie 11-MUA als Liganden verwendet, wodurch sich jedoch sowohl die wässrige Phase als auch die organische Phase verfestigte.

Das Cd-PA wird während der Reaktion des Schalenwachstums von CdS als Vorläuferverbindung verbraucht, weshalb es zu frühen Reaktionszeitpunkten die Analytik in Form von TEM und XRD stört, zu späteren Reaktionszeitpunkten aber durch den Verbrauch nicht mehr vorhanden ist. Es wurde versucht, parallel zum Wachstum der CdS Schale auf ZnSe Kernen eine Konkurrenzreaktion durchzuführen, die schnell das Cd-PA verbraucht und so die Reaktion unterbricht. Dafür wurde das Wachstum von CdS Nanodrähten verwendet, das durch Bi-Nanopartikel katalysiert wird. Die Synthese von CdSe Nanodrähten ist bekannt dafür, innerhalb von wenigen Sekunden abzulaufen.<sup>[10,49,198]</sup> Für die Experimente wurden in eine Standard DR Synthese nach 30 s etwa 3 nm große Bismutpartikel

injiziert.<sup>[198]</sup> Nach 3 min Reaktionszeit waren nur wenige Nanodrähte gewachsen, die Bismutpartikel aggregierten jedoch und es kam zu starker Nebennukleation von elongierten Strukturen. Weiterhin wurden Bismutpartikel verwendet, die in einer Polymerhülle stabilisiert waren.<sup>[199]</sup> Dabei zeigte sich, dass die Bismut Partikel zwar nicht aggregierten, die Reaktion jedoch auch nach 3 min Reaktionszeit neben Nanodrähten viele Nebenprodukte wie Stäbchen beinhaltete. In der Literatur wird hauptsächlich die Synthese von CdSe aber nicht von CdS als besonders schnell beschrieben.<sup>[10,198,200]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeit für CdS Drähte aus den für die Synthese von ZnSe/CdS DRs vorhandenen Vorläuferverbindungen S:TOP und Cd-PA ist jedoch nicht schnell genug, um das Cd-PA innerhalb von wenigen Sekunden zu verbrauchen.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass während dieser Arbeit keine Methode gefunden wurde, um Partikel zu frühen Reaktionszeitpunkten von der Vorläuferverbindung Cd-PA zu trennen und so detaillierte Analysen der Aliquote früher Reaktionszeitpunkte beispielsweise über HRTEM, Raman oder XRD zu ermöglichen. Bei der vorliegenden Cd-PA Vorläuferverbindung handelt es sich um eine Schichtstruktur, die Netzwerke ausbildet.<sup>[132,196]</sup> Obwohl der Anteil der langkettigen Phosphonsäure ODPA in der Herstellung des Cd-PA  $f = 0.64$  beträgt, ist der Anteil an ODPA in Cd-PA 0.80. Cd-PA bildet sich also vorwiegend aus der längerkettigen Phosphonsäure.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll nun eine Methode aufgezeigt werden, mittels optischer Spektroskopie und unter Zuhilfenahme der oben gezeigten TEM-Aufnahmen ein Modell des Wachstums der CdS Schale auf die ZnSe Kerne zu entwickeln.

### 5.2.3 Vergleich von Wachstums- und Kationenaustauschreaktion mittels linearer Spektroskopie

Für das Wachstum einer elongierten CdS Schale auf sphärische ZnSe Kerne werden die ZnSe Kerne zusammen mit der Schwefelvorläuferverbindung in eine Lösung des in Kapitel 5.2.2 beschriebenen Cd-PA injiziert und so das Wachstum der CdS Schale induziert. In den TEM Aufnahmen in Abbildung 5.8 war erkennbar, dass zu Beginn der Reaktion bis etwa 120s kaum Wachstum stattfindet. Aus der Literatur ist des Weiteren bekannt, dass ternäre Kombinationen aus Zn, Cd, S und Se vollständig mischbar sind, weshalb ein Kationenaustausch der Kerne von ZnSe zu  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  möglich ist.<sup>[40,80,194,201]</sup>

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs mit Hilfe spektroskopischer Methoden wurden jeweils Paare von zwei Reaktionstypen miteinander verglichen. Der eine Teil des Paares stellt die Reaktion dar, bei der die Schwefel- und Cadmiumvorläuferverbindungen in der Reaktionslösung vorhanden sind, wodurch das Wachstum der CdS Schale auf ZnSe Kerne stattfinden kann. Diese Reaktion wird im Folgenden als Wachstumsreaktion bezeichnet.

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

---

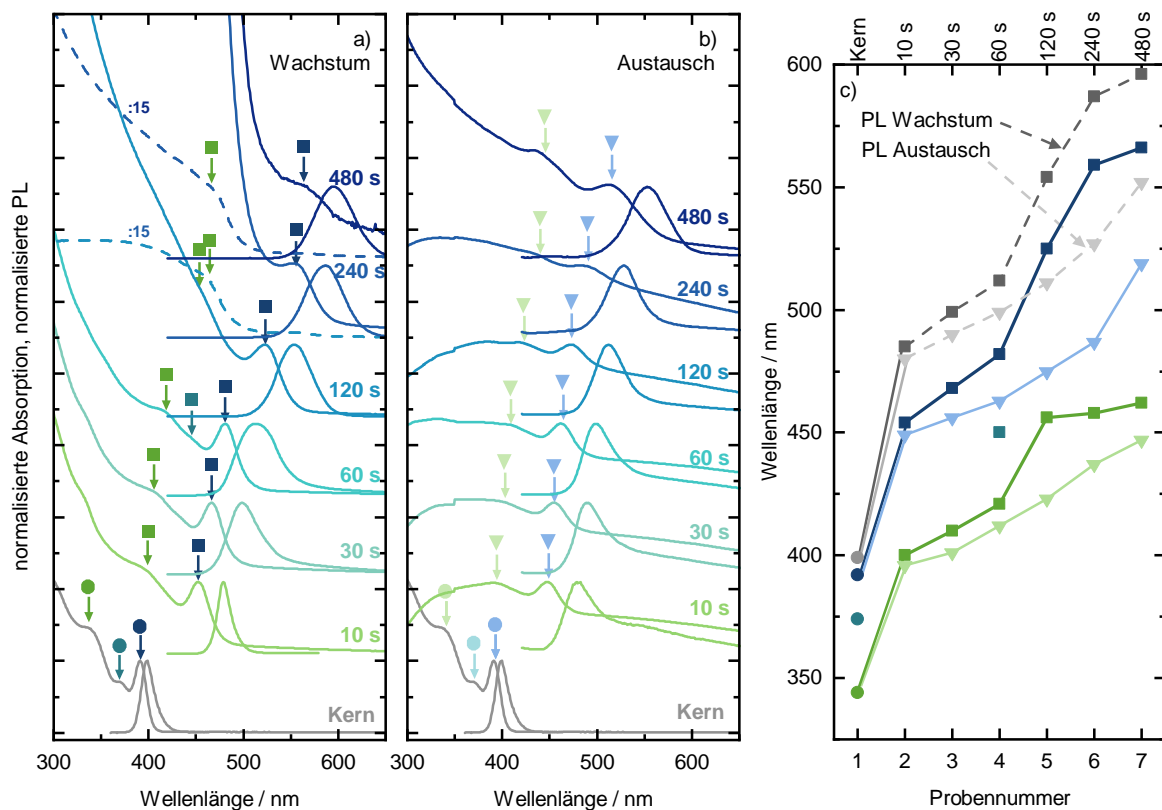
Der zweite Teil des Paares unterscheidet sich von der Wachstumsreaktion dadurch, dass die Schwefelvorläuferverbindung S:TOP durch TOP ersetzt wurde, wodurch kein Wachstum der CdS Schale stattfinden konnte. Die Cadmiumvorläuferverbindung ist dadurch nur in der Lage, ZnSe zu CdSe auszutauschen, wie es in Kapitel 2.3.6 beschrieben wurde. Diese Reaktion wird im Folgenden als Austauschreaktion bezeichnet. Bei beiden Probenreihen wurden Aliquote zu verschiedenen Reaktionszeitpunkten entnommen und diese *ex-situ* untersucht. Es werden jeweils zwei Paare von Probenreihen miteinander verglichen. Beim ersten Probensatz wurden ZnSe Kerne mit der Größe 3.16 nm verwendet, beim zweiten Probensatz betrug die Kerngröße 2.79 nm, wobei beide Größen über die Lage des ersten Absorptionsmaximums bestimmt wurden. Probensatz 1 wurde für lineare Absorptions- und PL-Spektroskopie sowie transiente Absorptionsspektroskopie und die in Abbildung 5.8 gezeigten TEM Aufnahmen verwendet. Probensatz 2 wurde ebenso für lineare Absorptions- und PL-Spektroskopie sowie für Messungen der Quantenausbeute und der zeitaufgelösten PL-Spektroskopie verwendet.

In Abbildung 5.11 sind lineare Absorptions- sowie PL-Spektren der Wachstums- und Austauschreihe sowie ein Vergleich der jeweiligen Merkmale der Spektren von Probensatz 1 gezeigt. Abbildung 5.11a) zeigt die Spektren der Wachstumsreihe, Abbildung 5.11b) zeigt die Spektren der Austauschreihe. Die Absorptionsspektren sind auf das erste exzitonische Maximum normiert und zusammen mit den PL-Spektren gegeneinander auf der Ordinateachse zur besseren Sichtbarkeit verschoben.

Das Spektrum der Kerne (grau) zeigt das erste Maximum in der Absorption bei 392 nm und das Emissionsmaximum bei 399 nm, was einer Stokes Verschiebung von 56 meV entspricht. Das Absorptionsmaximum ist mit einem dunkelblauen Pfeil markiert. Zwei weitere Maxima bei höheren Energien in der Absorption sind mit petrolfarbenen und grünen Pfeilen markiert.

Nach 10 s Reaktionszeit in der Wachstumsreihe ähnelt der Verlauf des Absorptionsspektrums dem Spektrum der Kerne. Das erste exzitonische Maximum ist jedoch um 62 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Stokes Verschiebung ist stark auf 175 meV angestiegen. Bis zu einer Reaktionszeit von 60 s ähneln die Absorptionsspektren dem der Kerne von der Form, es findet lediglich eine kontinuierliche Rotverschiebung der Maxima statt. Bei 120 s Reaktionszeit ist eine leichte und ab 240 s Reaktionszeit eine starke Zunahme der Absorption unterhalb von 475 nm vorhanden, woraufhin das erste Absorptionsmaximum nur noch als Schulter zu erkennen ist. Bei den gestrichelten Linien handelt es sich um die Absorptionsspektren über den gesamten Intensitätsbereich, die entsprechend skaliert wurden. Die Zunahme der Extinktion unterhalb von 475 nm kann mit dem Wachstum der CdS Schale erklärt werden, dessen makroskopische Bandlücke bei 2.42 eV (512 nm) liegt.<sup>[202]</sup>





**Abbildung 5.11** a) und b) Lineare Absorptions- und Fluoreszenzspektren der a) Wachstums- und b) Austauschprobenreihe. Die Absorptionsspektren sind normalisiert auf ihr erstes Maximum und versetzt auf der y-Achse gegeneinander verschoben. Exzitoniche Absorptionsmaxima sind mit Pfeilen markiert. c) Position aller Absorptions- und Emissionsmaxima, die in a) für die Wachstumsreihe (Quadrate) und in b) für die Austauschreihe (Dreiecke) markiert wurden. Die Abszisse entspricht der Probennummer und ist eine nicht-lineare Repräsentation der Reaktionszeit. Es handelt sich um Probensatz 1, an dem die hier gezeigten Daten sowie TEM und transiente Absorptionsspektroskopie gemessen wurde. Die Kerngröße betrug 3.16 nm.

Die Verschiebung aller Absorptions- und PL-Maxima könnte generell durch Schalenwachstum durch die größere Bandlücke des CdS im Vergleich zu ZnSe und die damit verbundene Typ-II Bandanordnung erklärt werden. Ein Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe mit einer Bandlücke des makroskopischen Materials von 1.74 eV<sup>[202,203]</sup> würde jedoch ebenfalls zu einer Rotverschiebung von Absorptions- und PL-Maxima führen, da ZnSe mit 2.75 eV<sup>[23]</sup> eine größere Bandlücke aufweist. Da die Partikel den TEM Aufnahmen nach kaum Wachstum nach den ersten Reaktionszeitpunkten aufweisen, muss ein Kationenaustausch zu Beginn der Reaktion in Betracht gezogen werden.

Analog zur Wachstumsreihe sind in Abbildung 5.11b) die Absorptions- und PL-Spektren der Austauschreihe gezeigt. Die Proben dieser Reihe waren trüb, was durch das polymere Cd-PA, welches in Kapitel 5.2.2 beschrieben wurde, ausgelöst wurde. Diese Proben streuen das eingestrahlte Licht stark, was mit kleinerer Wellenlänge zunimmt. Dadurch

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

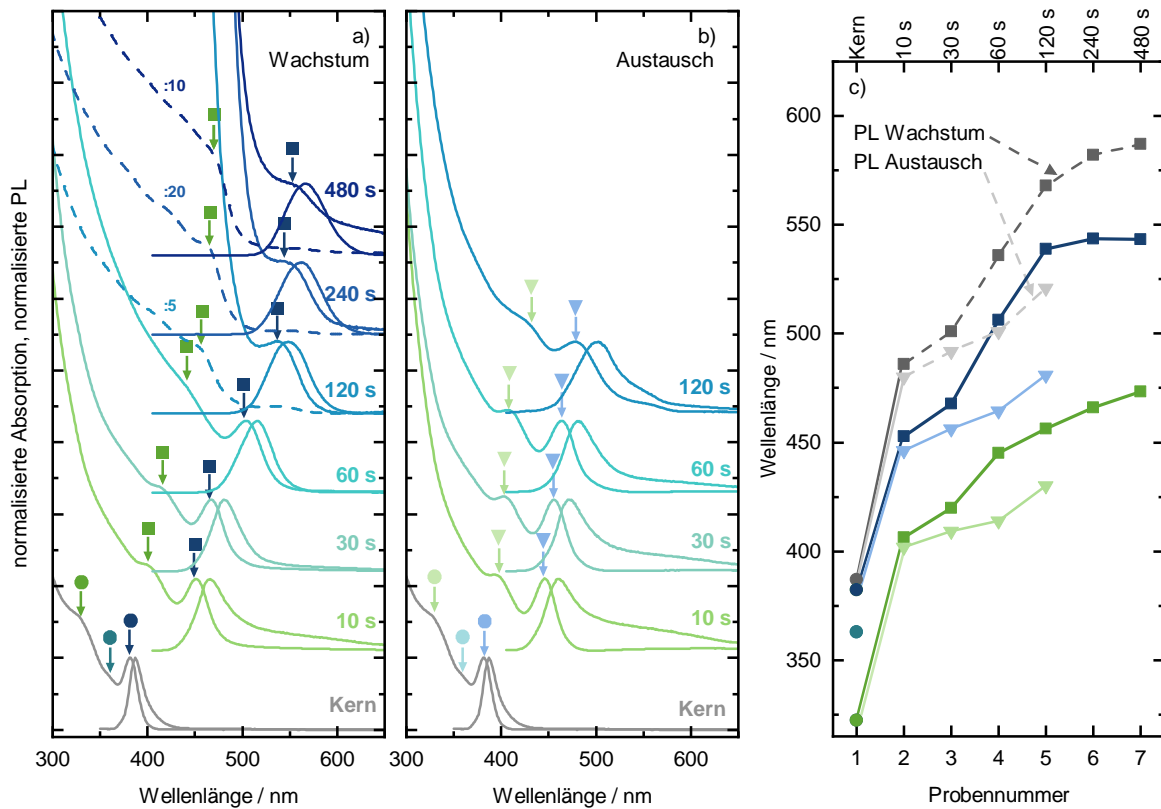
---

kommt es je nach Konzentration zu einer sehr hohen optischen Dichte, die aufgrund von wenig Lichtintensität am Detektor nicht verlässlich detektiert werden kann. Die Konzentration der Proben war während der Durchführung des Experiments willkürlich. Von der Streuung und der absinkenden optischen Dichte bei kleinen Wellenlängen wird die energetische Lage der Absorptionsmaxima nicht beeinflusst, weshalb diese dennoch ermittelt und interpretiert werden können.

Nach 10 s Reaktionszeit in der Austauschreihe liegt das 1. exzitronische Absorptionsmaximum bei 449 nm und ist somit um 57 nm zu längeren Wellenlängen im Vergleich zu den Kernen verschoben. Das PL-Spektrum zeigt eine breite Emissionsbande, die durch die Rekombination aus Fallenzuständen stammt (*trap-emission*). Die Stokes-Verschiebung beträgt 178 meV. Mit längerer Reaktionszeit findet auch in der Austauschreihe eine kontinuierliche Rotverschiebung aller Absorptions- und PL-Maxima statt. Da hier jedoch keine Schwefelvorläuferverbindung in der Reaktion vorhanden war, kann diese nur durch den Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe erklärt werden, wobei die Bandlücke der makroskopischen Materialien von 2.75 eV für ZnSe<sup>[23]</sup> zu 1.74 eV für CdSe<sup>[202,203]</sup> abnimmt.

Abbildung 5.11c) zeigt den Vergleich aller in a) und b) mit Pfeilen markierten Maxima der Absorptionsspektren sowie die Maxima aller PL Spektren. Als x-Achse wurde hier die Probennummer aufgetragen, die eine nicht-lineare Repräsentation der Reaktionszeit ist. Diese Art der Auftragung wurde gewählt, damit Datenpunkte zu frühen Reaktionszeitpunkten im Gegensatz zu einer linearen Darstellung der Zeit besser getrennt voneinander abgebildet werden können. In beiden Probenreihen ist eine starke Verschiebung aller Maxima in den ersten Sekunden der Reaktion zu beobachten. Die Positionen aller Maxima verhalten sich in der Wachstums- und Austauschreihe in den ersten 30 s sehr ähnlich. Ab 60 s Reaktionszeit ist ein deutlicher Unterschied in der Position der Maxima beider Proben erkennbar, der bis zu einer Reaktionszeit von 240 s größer wird und danach wieder leicht abnimmt. In der Austauschreihe kann nur Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe und kein Wachstum stattfinden. Da sich beide Probenreihen aber sehr stark ähneln und aus dem TEM kein signifikantes Schalenwachstum in der Wachstumsreihe ersichtlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass auch in der Wachstumsreihe zu Beginn der Reaktion Kationenaustausch der dominante Prozess ist. Ab 60 s Reaktionszeit tritt dann jedoch ein fundamental anderer Prozess in der Wachstumsreihe auf, der auf das Wachstum der CdS Schale auf den ZnSe Partikeln zurückgeführt werden kann.

Es wurde zur Sicherung der Erkenntnisse ein zweiter Probensatz angefertigt, wobei die ZnSe Kerne hier mit 2.79 nm etwas kleiner als bei Probensatz 1 waren. Die linearen Absorptions- und PL-Spektren und die Verschiebung der Maxima im Vergleich ist in Abbildung 5.12 gezeigt.



**Abbildung 5.12** a) und b) Lineare Absorptions- und Fluoreszenzspektren der a) Wachstums- und b) Austauschprobenreihe. Die Absorptionsspektren sind normalisiert auf ihr erstes Maximum und versetzt auf der y-Achse gegeneinander verschoben. Exzitoniche Absorptionsmaxima sind mit Pfeilen markiert. Die Spektren bei der Reaktionszeit von 240 s und 480 s bei der Austauschreihe sind nicht dargestellt, da eine starke Verbreiterung der Maxima stattgefunden hat, was auf eine Degradierung der Partikel hinweist. c) Position aller Absorptions- und Emissionsmaxima, die in a) für die Wachstumsreihe (Quadrate, dunklere Farbe) und in b) für die Austauschreihe (Dreiecke, hellere Farbe) markiert wurden. Die x-Achse entspricht der Probennummer und ist eine nicht-lineare Repräsentation der Reaktionszeit. Es handelt sich um Probenatz 2, an dem die hier gezeigten Daten, Fluoreszenzzerfallskurven und Quantenausbeuten gemessen wurde. Die Kerngröße betrug 2.79 nm.

Die Wachstumsreihe zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei den größeren Kernen im 1. Probenatz. Die starke Ähnlichkeit der Form der Absorptionsspektren bleibt hier bis 60 s erhalten, ein Anstieg der Absorption unterhalb von 475 nm ist jedoch schon ab 120 s Reaktionszeit erkennbar. Dies kann auch hier auf Wachstum der CdS Schale zurückgeführt werden und tritt damit einen Zeitschritt früher als bei den etwas größeren Kernen auf, die für das Probenpaar aus Abbildung 5.11 verwendet wurden. Auffallend ist zudem eine stärkere Emissionsbande bei langen Wellenlängen nach 10 s Reaktionszeit in der Wachstumsphase aus Fallenzuständen, die durch die geringere Größe der Kerne und damit größeres Oberflächen-Volumenverhältnis erklärt werden kann.

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

---

Die Austauschreihe für 2.79 nm große Kerne in Abbildung 5.12b) zeigt keine Abnahme der Absorption bei kleinen Wellenlängen, da hier die Konzentration der Probe im Vergleich zu Probensatz 1 stark verringert wurde und so keine hohen optischen Dichten erreicht wurden. Dadurch ähneln die Absorptionsspektren zu verschiedenen Reaktionszeiten im Verlauf dem Spektrum der Kerne. Die Maxima der Absorption und PL sind aber zu längeren Wellenlängen verschoben. Eine breite Emissionsbande bei langen Wellenlängen ist für alle Proben erkennbar. Diese tritt für Proben bei frühen Zeitpunkten jedoch noch verstärkt auf. Für die beiden letzten Zeitschritte von 240 s und 480 s sind keine Spektren der Austauschreihe dargestellt, da diese eine sehr starke Verbreiterung der Absorptionsbanden aufwiesen. Zusätzlich waren mehrere Emissionsmaxima erkennbar, was auf Degradierung oder Agglomeration und damit mehrere Partikelgrößen innerhalb der Probe zurückzuführen ist. In der Literatur ist bekannt, dass ZnSe eine starke Plastizität aufweist. Zudem sind Cadmiumionen mit 0.78 Å deutlich größer als Zinkionen mit 0.60 Å. Durch die schnelle Austauschreaktion kann der Größenunterschied der Ionen zu ungleicher Expansion der Kristalle führen, was im nächsten Schritt zu intrapartikulären Kristallreifungsprozessen führen kann.<sup>[80]</sup> Zusätzlich ist aber auch Ostwald-Reifung denkbar, da die im Vergleich zu Probensatz 1 kleineren Kerne entsprechend der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Wachstumstheorie schneller aufgelöst werden könnten.

Im Vergleich zwischen Wachstums- und Austauschreihe in Abbildung 5.12c) fällt auf, dass sich alle Maxima in der Wachstums- und Austauschreihe bis 30 s in der Position sehr stark ähneln. Bei 60 s Reaktionszeit sind die Maxima der Wachstumsreihe im Vergleich zur Austauschreihe rotverschoben, was mit dem Beginn des Schalenwachstums erklärt werden kann. Bis 30 s Reaktionszeit scheint der Kationenaustausch hier jedoch auch in der Wachstumsreihe der dominante Prozess zu sein.

Es ist jedoch zu erwähnen, dass trotz der großen Ähnlichkeit zwischen Wachstums- und Austauschreaktion in den ersten Zeitschritten der Reaktionen auch schon nach 10 s eine leichte Rotverschiebung (kleiner als 5 nm) aller Absorptions- und Emissionssignale in der Wachstumsreihe im Vergleich zur Austauschreihe erkennbar ist. Dies ist in den beiden hier gezeigten Probensätzen der Fall, wurde jedoch auch in drei weiteren Probenpaaren zur Reproduktion gefunden, die hier nicht weiter dargestellt sind.

### 5.2.4 Bestimmung des Kationenaustauschgrades

Da sich der Verlauf der Absorptions- und PL-Spektren in den ersten Stufen der Reaktion sehr stark ähneln, kann angenommen werden, dass auch in der Wachstumsreihe Kationenaustausch zu Beginn der dominante Prozess ist. Der Grad des Kationenaustauschs soll nun im Folgenden quantifiziert werden. Dies erfolgt über zwei Methoden.

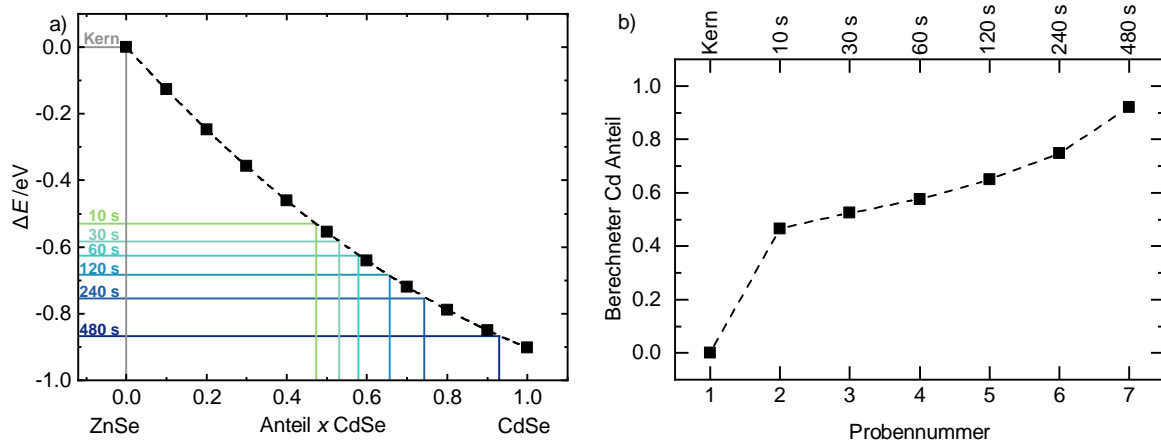
Zum einen wurde Elementaranalytik an einer finalen DR Probe nach 480s Reaktionszeit durchgeführt. Es wurde eine finale DR Probe dafür verwendet, da das verwendete Cd-PA die Probenpräparation für die Elementaranalytik stört und deshalb Aliquote der Synthese nicht verwendet werden können. Nach abgeschlossenem Schalenwachstum ist das Cd-PA verbraucht, weshalb die Probenpräparation für die Elementaranalytik erfolgen kann. Es wurde das Verhältnis aus den in den Kernen vorhanden Ionen Zink und Selen in der finalen DR Probe ermittelt. Die zu Grunde liegenden ZnSe Kerne wiesen ein Verhältnis von Zink zu Selen von 1.23 : 1 auf. Nach dem abgeschlossenen Wachstum der elongierten CdS Schale nach 480s Reaktionszeit betrug dieses Verhältnis 0.51 : 1. Ohne das Vorhandensein von Kationenaustausch, müsste das Zink zu Selen Verhältnis bei 1 oder höher sein. Damit der Wert deutlich kleiner als 1 ist, müssen Zinkionen aus den Kernen in Lösung gehen und entlang der Stäbchen nicht wieder in das Gitter eingebaut worden sein. Das bedeutet, dass mindestens 50 % der Zinkionen aus den ursprünglichen ZnSe Kernen ausgetauscht wurden. Das einzige dafür zur Verfügung stehende Ion ist das Cadmiumion aus dem Cd-PA.

Zum anderen wurde eine Kombination aus den experimentellen PL-Spektren und Rechnungen zur Quantifizierung genutzt. Die Rechnungen wurden von Florian Johst mit der Software COMSOL in der effektiven Massennäherung durchgeführt.

Wie bereits gezeigt wurde, findet in den ersten 30s der Wachstumsreaktion überwiegend Kationenaustausch statt. Um diesen zu quantifizieren, wurde ausgehend von einem sphärischen ZnSe Kern mit dem Durchmesser des ZnSe Kerns aus Probensatz 1 von 3.16 nm der Anteil an CdSe in den Rechnungen erhöht. Dabei wurde in den Legierungen  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  eine homogene Verteilung der Kationen angenommen. Die homogene Verteilung der Kationen wurde durch Groeneveld *et al.*<sup>[80]</sup> für Reaktionstemperaturen über 240 °C bei kurzen Reaktionszeiten von unter 1 min gezeigt. Dies wurde damit erklärt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Austauschreaktion an der Oberfläche des Partikels stattfindet. Die Bindungsbrüche (Cadmium-Phosphonat- und Zn-Se-Bindung) sowie die Neubildung von Bindungen (Zink-Phosphonat- und Cd-Se-Bindung) an der Partikeloberfläche sind dabei langsamer als die Diffusion der Cadmiumionen über Frenkel-Paare durch den Kristall. Bei hoher Temperatur führt dies auch schon bei Reaktionszeiten von 1 min zu einer homogenen Legierung.<sup>[80,143]</sup>

Abbildung 5.13 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen. Aufgetragen ist dabei die Energiedifferenz  $\Delta E$ , die auf die zu Grunde liegenden theoretischen Exzitonenenergien der ZnSe Kerne berechnet wurde. Durch den Austausch von ZnSe zu CdSe sinkt die Exzitonenenergie durch die abnehmende Bandlücke, weshalb  $\Delta E$  negative Werte annimmt. Rechnungen sind gut in der Lage Trends und Verschiebungen innerhalb einer Reihe abzubilden, die absoluten Energiewerte hängen jedoch von weiteren Faktoren wie der Höhe der Energiebarriere an der Potentialwand, dielektrischen Konstanten an der Partikeloberfläche oder

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS dot-in-rods



**Abbildung 5.13** a) Verschiebung der Emissionsenergie in Referenz zum ZnSe Partikel mit steigendem Anteil CdSe in einer homogenen Legierung auf Basis von COMSOL-Simulationen. Die Daten wurden durch Berechnungen nach der effektiven Massennäherung erhalten. Die horizontalen Linien markieren die Verschiebung der Emissionsenergie aus dem Austauschexperiment des Probensatzes 1. Die vertikalen Linien verweisen auf den Anteil CdSe, dem die Verschiebung dieser Emissionsenergie entspricht. Dieser berechnete Anteil ist in b) gegen die Probennummer aufgetragen.

der Wahl der exakten Werte für die Bandlücke ab. Deshalb weichen die Rechnungen hier etwa um 0.8 eV von den experimentell bestimmten Werten ab, weshalb die relative Verschiebung der Energie im Vergleich zu den ZnSe Kernen in der Rechnung und dem Experiment genutzt wird. Mit steigendem Anteil CdSe nimmt die Energie des Exzitons in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  ab. Aus den Emissionswellenlängen der Aliquote der Austauschreihe aus Abbildung 5.11b) bzw. c) wurde ebenso die Energiedifferenz  $\Delta E$  zum ZnSe Partikel zu Beginn berechnet.

Die horizontalen Linien in Abbildung 5.13 stellen die Energieverschiebungen  $\Delta E$  der einzelnen Aliquote der Austauschreaktion dar. Diese Linie hat einen Schnittpunkt mit der Verbindungslinie der berechneten Werte. Die von diesem Punkt ausgehenden vertikalen Linien haben einen Schnittpunkt mit der x-Achse und zeigen dann den daraus berechneten Anteil an Cadmium in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  an. Nach 10 s Reaktionszeit beträgt der Anteil CdSe hier 0.47, nach 30 s 0.52 und nach 60 s 0.58. Nach 480 s Reaktionszeit ist ein fast vollständiger Austausch erreicht. Abbildung 5.13b) zeigt die aus a) erhaltenen Cadmiumanteile gegen die Probennummer. Dabei ist hervorzuheben, dass in den ersten 10 s schon 47 % des Austauschs stattgefunden hat, in den folgenden 470 s noch 45 %. Die Geschwindigkeit des Austauschs ist zu Beginn also deutlich schneller als am Ende. Ergebnisse von Rechnungen zum Kationenaustausch in der ZnSe-Kern/CdSe-Schale Geometrie im Vergleich zur homogenen Verteilung der Kationen sind im Anhang unter Abbildung A6 zum Vergleich gezeigt. Dabei entspricht 30 s Reaktionszeit bereits einem Anteil CdSe von etwa 80 %. Dies ist nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elementaranalytik.

Da in den ersten 30 s bis 60 s der Reaktion der dominante Prozess in der Wachstumsreaktion auch Kationenaustausch ist und dieser bei etwa 50 % liegt, kann daraus abgeleitet werden, dass in einer als ZnSe/CdS DR bezeichneten Struktur die Stöchiometrie der Kerne gerundet bei etwa  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$  liegt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Werten der Elementaranalytik eines finalen DRs, bei der das Verhältnis aus Zink- zu Selenionen bei 0.51 : 1 lag.

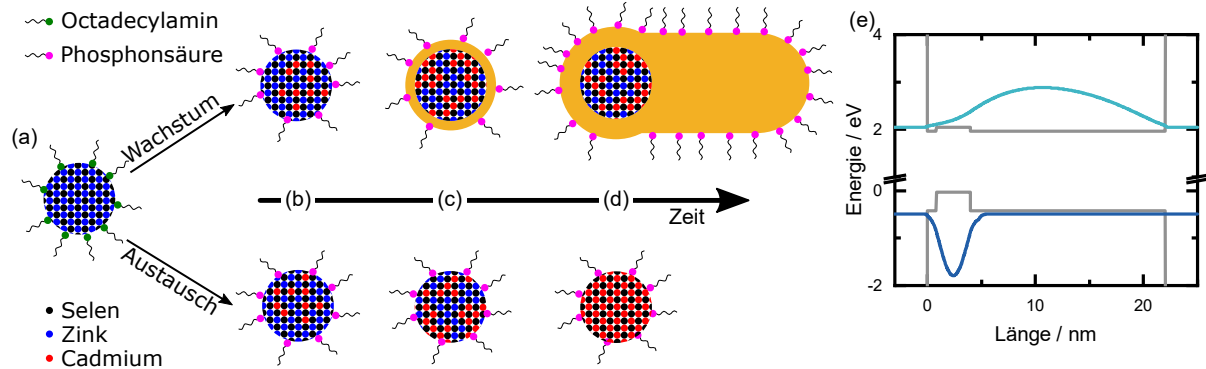
### 5.2.5 Modell des Wachstums von anisotropen CdS Schalen auf ZnSe Kernen

Abbildung 5.14 zeigt den Reaktionsverlauf für beide gezeigten Probenreihen der Wachstums- und Austauschreihe. Startpunkt für Wachstums- und Austauschreihe sind sphärische ZnSe Kerne mit Octadecylamin Liganden (vgl. Abbildung 5.14a)). Eine Lösung der ZnSe Kerne in TOP wird dann entweder mit (Wachstumsreihe) oder ohne (Austauschreihe) Schwefelvorläuferverbindung in die Cadmiumvorläuferverbindung gegeben, die die Phosphonsäureliganden enthält. Im ersten Schritt ist also ein Ligandenaustausch zu erwarten,<sup>[7,48,194]</sup> auf den im folgenden Kapitel 5.2.6 noch weiter eingegangen wird.

Der einzige Prozess, der die bei der Austauschreihe beobachtete Rotverschiebung in den Absorptions- und PL-Spektren erklären kann, ist Kationenaustausch von ZnSe über  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  zu CdSe, da keine weitere Anionen vorhanden sind, die eine Schale bilden würden und damit zu einer Verringerung der Beschränkung des Exzitons führen könnte. Ein Vergleich der Verschiebung des PL-Maximums mit Rechnungen zeigte, dass bereits nach 10 s etwa 45 % der Zinkkationen gegen Cadmiumkationen ausgetauscht wurden. Ein vollständiger Kationenaustausch ist nach einigen Minuten erreicht. Der Grad des Kationenaustauschs wird in Abbildung 5.14b) durch die Farbänderung von blau nach rot dargestellt. Die Verteilung der Ionen wird als homogen angenommen, da aus der Literatur bekannt ist, dass Kationenaustausch an der Oberfläche des Partikels und die Diffusion innerhalb des Kristalls sehr schnell abläuft.<sup>[80,143]</sup>

TEM Aufnahmen der Wachstumsreihe zeigten, dass der Durchmesser der Partikel in den ersten Stufen der Reaktion kaum zunimmt. Durch die starke Ähnlichkeit der Verschiebung aller Absorptions- und PL-Maxima der Wachstums- und der Austauschreihe kann angenommen werden, dass Kationenaustausch auch in der Wachstumsreihe zu Beginn der dominante Prozess ist (vgl. Abbildung 5.14b)). Stäbchenförmige Strukturen werden erst ab Reaktionszeiten von 4 min erhalten. Ab 60 s Reaktionszeit weichen die Positionen der Absorptions- und PL-Maxima der Wachstumsreihe von denen der Austauschreihe ab, was darauf schließen lässt, dass ab hier in der Wachstumsreihe fundamental andere Prozesse ablaufen, die auf das Wachstum der CdS Schale auf den teilweise ausgetauschten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Kern zurückgeführt werden. Dies ist in Abbildung 5.14c) durch das Aufbrin-

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*



**Abbildung 5.14** a)-d) Gezeigt ist eine schematische Darstellung zum Vergleich von Wachstums- und Austauschreaktion. Kationenaustausch ist in beiden Reaktionen der dominante Prozess zu frühen Reaktionszeitpunkten. Im zweiten Schritt wird bei der Wachstumsreihe zuerst eine dünne CdS Schale gebildet, die anschließend elongiert wächst. Bei der Austauschreihe findet über die Zeit ein weiterführender Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe statt. e) Potentiallandschaft (grau) und Ein-Teilchen Wellenfunktion von Elektron (hellblau) und Loch (dunkelblau) eines DRs mit teilweise ausgetauschten  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Kern mit  $x = 0.5$ .

gen der gelben Schale dargestellt. Die Rotverschiebung der exzitonischen Maxima in der Wachstumsreihe ab 120 s sind auf das CdS Schalenwachstum auf die partiell ausgetauschten  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Kerne. Das Wachstum der CdS Schale für lange Reaktionszeiten ist nicht nur durch die zunehmende Partikelgröße im TEM, sondern auch durch die Zunahme der Absorption im Bereich von 475 nm zu erkennen. Dies entspricht der Summe der Bandlücke von CdS und der *confinement* Energie. Die Ausbildung der anisotropen Schale ist in Abbildung 5.14d) dargestellt.

Das Wachstum der CdS Schale auf die ZnSe Kerne beginnt nicht direkt zu Reaktionsbeginn. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Cadmiumionen aus der Lösung an der Oberfläche des Kristalls zuerst für den Kationenaustausch verbraucht werden, da diese Reaktion schneller als das Wachstum der CdS Schale ist. Mit zunehmendem Austauschgrad in den  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Kernen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit des Kationenaustauschs und das Wachstum der Schale wird wahrscheinlicher.

Der Grad des Kationenaustauschs konnte über Elementaranalytik einer finalen DR Probe nach 480 s Wachstum auf 50 % quantifiziert werden. Ein Vergleich von Rechnungen und der PL-Maxima der Austauschreihe nach 30 s ergab ebenso einen Austausch von etwa 50 % der Zinkionen durch Cadmiumionen.

Bei der Verwendung etwas kleinerer ZnSe Kerne wie in Probensatz 2 unterliegen die Partikel in der Austauschreihe Degradierungsprozessen. Dies kann durch den sehr schnellen Austausch der Zinkionen durch Cadmiumionen erklärt werden. Die Cadmiumionen sind mit  $0.78 \text{ \AA}$  deutlich größer als die Zinkionen mit  $0.60 \text{ \AA}$ , wodurch es in Kombination mit dem sehr schnellen Austausch zu einer ungleichen Expansion des Kristallgitters kom-



men kann.<sup>[80]</sup> Intrapartikuläre Reifungsprozesse oder Auflösungsprozesse durch Defekte könnten dadurch begünstigt werden. Eine detaillierte Betrachtung dieser Prozesse ist hier jedoch nicht vorgesehen, da die Austauschreihe als Kontrollexperiment dient und die Degradierung auch erst bei späten Reaktionszeitpunkten auftritt, an denen sich Wachstums- und Austauschreihe schon deutlich unterscheiden.

Es ist darüber hinaus bemerkenswert, dass in allen Kontrollexperimenten die Absorptions- und PL-Maxima der Wachstumsreihe auch zu sehr frühen Reaktionszeitpunkten leicht rotverschoben sind, was auf eine leichte Passivierung der Oberfläche durch CdS hindeuten könnte.

Abbildung 5.14e) zeigt die Potentiallandschaft und Ein-Teilchen Wellenfunktionen von Elektron und Loch eines DRs bei der Verwendung eines  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Kerns mit  $x = 0.5$  mit der Größe 3.16 nm. Die Länge des CdS Stäbchens beträgt 22 nm bei einem Durchmesser von 4.77 nm, was den Maßen nach 480 s Reaktionszeit ohne Verdickung entspricht. Die Potentiallandschaft der finalen Struktur zeigt auch trotz des Kationenaustauschs eine Typ-II Anordnung, wobei die beiden Ladungsträger räumlich getrennt sind. Das Elektron ist weitgehend in der Schale delokalisiert und das Loch befindet sich im Kern. Trotz des partiellen Kationenaustauschs zeigen die erhaltenen finalen DRs Typ-II Eigenschaften in der Potentiallandschaft und im elektronischen Verhalten. Ein Vergleich zu DRs mit gleicher Geometrie, bei denen ZnSe und CdSe Kerne verwendet wurden, ist in Abbildung 5.18 gezeigt.

Es sei hier noch einmal auf die Unterscheidung zwischen Bandanordnung und Verhalten aus Kapitel 2.2.1 hingewiesen. Während die Bandanordnung durch die Materialkombination und Zusammensetzung bestimmt wird, resultiert das Verhalten von Elektron und Loch aus der Kombination von Bandanordnung und Größe von Kern und Schale. So liegt eine Typ-II Bandanordnung bei dünnen CdS Schalen auf ZnSe Kernen vor, bei denen das Loch im Kern eingeschlossen ist. Die Schale kann jedoch zu dünn sein, um zu einer vollständigen Ladungstrennung zu führen, bei der das Elektron in der Schale eingeschlossen ist. Das Elektron ist in diesem Fall über den gesamten Partikel delokalisiert. Dies kann zu einem quasi-Typ-II Verhalten führen. Mit zunehmendem Schalenvolumen kann die vollständige Ladungstrennung erfolgen, was zu Typ-II Verhalten führt.

### 5.2.6 Ladungsträgerdynamik mittels transientser Absorptionsspektroskopie und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird auf die Dynamik der Ladungsträger der gezeigten Probenreihe weiter eingegangen, um das Modell des Wachstums der CdS Schale und des zu Beginn dominanten Kationenaustauschs zu erweitern.

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

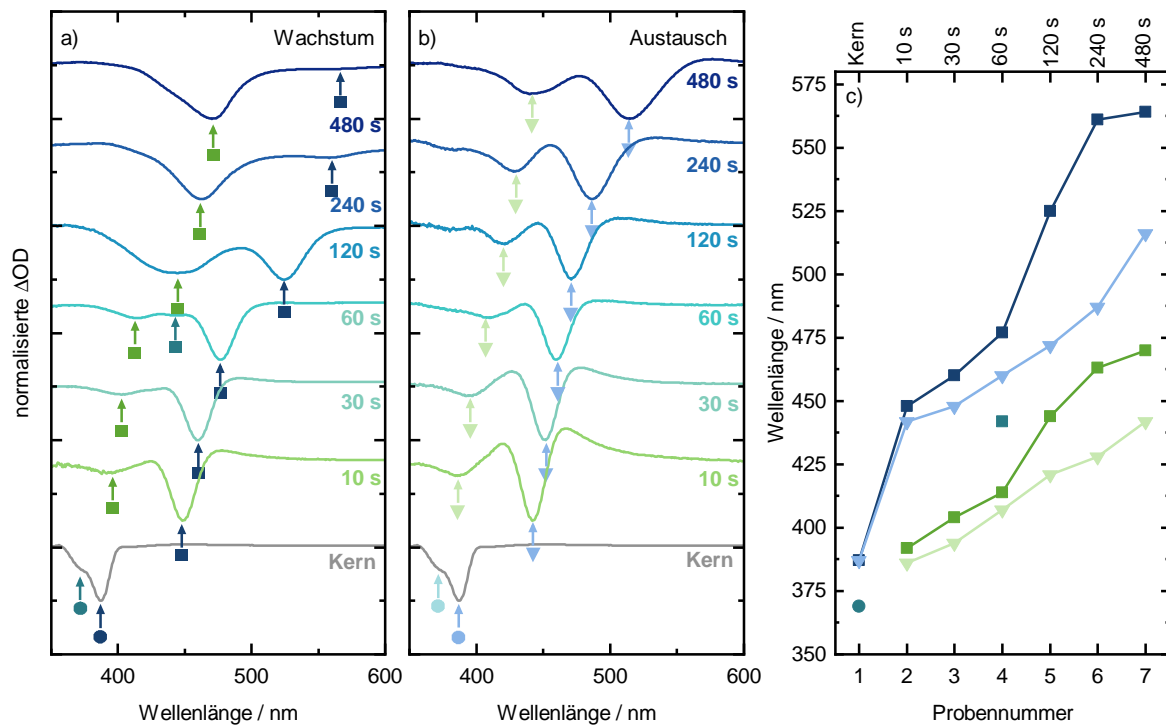
---

Transiente Absorptionsspektroskopie wurde an Probensatz 1 durchgeführt, um Einblick in die sehr schnellen Ladungsträgerdynamiken in der Wachstums- und Austauschreihe zu erhalten. Die Daten wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Holger Lange von Hans Werners in Zusammenarbeit mit Yannic Stächelin von Probensatz 1 aufgenommen, dessen lineare Absorptions- und PL-Spektren in Abbildung 5.11 gezeigt sind. Die Auswertung der Daten erfolgte durch Hans Werners.

Abbildung 5.15 zeigt die Spektren der Wachstums- und Austauschreihe. Maxima können in der transienten Absorption besser als in der linearen Absorption erkannt werden, da das finale Spektrum weniger durch Streuprozesse beeinflusst ist. Das finale Spektrum wird durch die Differenz der Spektren des nicht angeregten und des angeregten Systems gebildet. Streuung, die in beiden Spektren auftritt, hat damit im finalen Differenzspektrum verglichen mit der linearen Absorption weniger Relevanz. Die Spektren entsprechen einem Abstand zwischen Anregung der Partikel und Aufnahme des Spektrums (*pump-probe time-delay*) von 1 ps bis 3 ps, an dem der jeweilige Grundzustandsübergang seine maximale Intensität erreicht hatte. Die Spektren sind auf ihr jeweiliges Maximum normiert und gegeneinander verschoben dargestellt.

In Abbildung 5.15a) sind die Spektren der Wachstums- und in b) die der Austauschreihe gezeigt. Alle Absorptionsmerkmale sind mit Pfeilen markiert. Generell findet hier analog zur linearen Absorptionsspektroskopie eine Verschiebung aller Absorptionsmerkmale in der Wachstums- und Austauschreihe über die Reaktionszeit statt. Abbildung 5.15c) zeigt den Vergleich der mit Pfeilen markierten Absorptionsmerkmale beider Probenreihen. Auch hier ist erkennbar, dass sich die Position beider Probenreihen bis zu einer Reaktionszeit von 30 s stark ähneln und es danach zu größeren Unterschieden kommt. Vor allem das zusätzliche Absorptionsmerkmal bei 442 nm für 60 s Reaktionszeit tritt nur in der Wachstumsreihe auf. Bei der Austauschreihe findet eine kontinuierliche Verschiebung zu höheren Wellenlängen statt, das Verhältnis beider Signale bleibt aber annähernd konstant, wobei das niederenergetische Signal das Intensivere ist. In der Wachstumsreihe hingegen ist ab einer Reaktionszeit von 240 s das höherenergetische Signal das Intensivere. Dies ist auf den elektronischen Übergang in der CdS Schale zurückzuführen, deren Volumen zugenommen hat.

Die TA Kinetiken des Übergangs mit der niedrigsten Energie (blaue Pfeile in Abbildung 5.15a) und b)) sind in Abbildung 5.16 gezeigt, wobei in a) die TA Kinetiken der Wachstums- und in b) die der Austauschreihe gezeigt sind. Aus den Kurven wurden zwei Parameter extrahiert. Dies ist zum einen die Zeit  $t_0$ , die benötigt wird, um das Maximum des Ausbleichens des Absorptionsmerkmals des Grundzustands zu erreichen (siehe Abbildung 5.16c)). Der Grundzustand ist das blau markierte Absorptionsmerkmal in Abbildung 5.15. Das Maximum  $t_0$  ist erreicht, sobald alle erzeugten Exzitonen zu ihrem

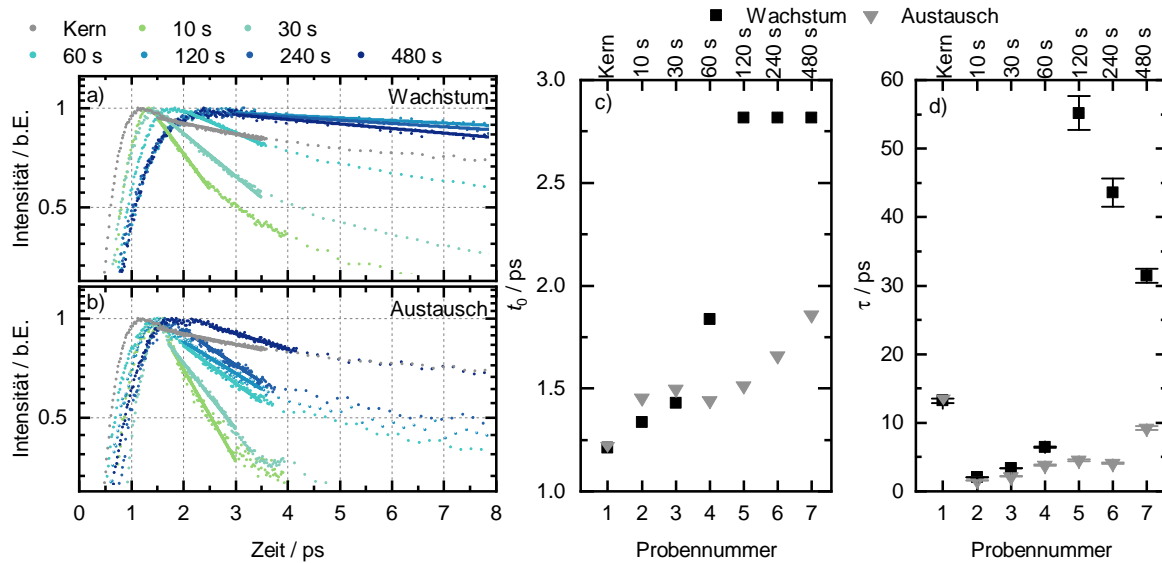


**Abbildung 5.15** Spektren der transienten Absorption der a) Wachstums- und b) Austauschreihe. Alle Spektren sind normalisiert auf das Intensitätsmaximum. c) Vergleich der Positionen der Absorptionsmerkmale der Wachstums- (Quadrate) und Austauschreihe (Dreiecke).

Grundzustand an die Bandkante relaxiert sind. Zum anderen wurde die Zerfallszeit  $\tau$  extrahiert, die durch einen monoexponentiellen Fit direkt nach dem Erreichen des Maximums bestimmt wurde. Der Verlauf von  $\tau$  ist in Abbildung 5.16d) dargestellt. Die Zerfallszeit  $\tau$  repräsentiert hier Auger-Rekombinationsprozesse von erzeugten Multiexzitonen. Je kürzer  $\tau$  ist, desto höher ist die Auger-Rekombinationsrate bzw. desto schneller die Auger-Rekombination.

Die Zeit  $t_0$  steigt in der Wachstums- und Austauschreihe bis 30 s etwa gleich an. Anschließend steigt  $t_0$  der Wachstumsreihe bis 120 s stärker an als das  $t_0$  der Austauschreihe und bleibt danach auf einem konstanten Niveau. Der Anstieg von  $t_0$  ab 60 s Reaktionszeit in der Wachstumsreihe verglichen mit der Austauschreihe kann durch die Bildung der CdS Schale auf den ZnSe Kern erklärt werden. Durch das CdS Schalenwachstum wird die Typ-II Bandanordnung gebildet. Bei der verwendeten Anregungswellenlänge von  $330 \pm 20$  nm werden die Ladungsträger auch in der CdS Schale angeregt, sobald diese gewachsen ist. Die photogenerierten Ladungsträger müssen sich dann erst zur Grenzfläche zwischen Kern und Schale bewegen, wo anschließend das Loch vorwiegend im Kern und das Elektron überwiegend im Bereich der Schale lokalisiert ist. Nachdem die Ladungs-

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS dot-in-rods



**Abbildung 5.16** TA Kinetik an den Positionen des Grundzustandsexzitons (blaue Pfeile in Abbildung 5.15 der a) Wachstums- und b) Austauschreihe. c) Zeit bis zum Erreichen der Maximalen Intensität  $t_0$  sowie in d) die Lebensdauer  $\tau$  gegen die Probennummer. Die Daten wurden aus a) und b) erhalten. Die Wachstumsreihe wird in c) und d) durch Quadrate, die Austauschreihe durch Dreiecke repräsentiert.

träger dort zu dem Grundzustand an die Bandkante relaxiert sind, ist das Maximum des Ausbleichens des TA Signals erreicht, was  $t_0$  entspricht. Der Prozess des Erreichens des Grundzustands dauert entsprechend bei Proben mit vorhandener CdS Schale (späte Proben der Wachstumsreihe) länger als bei Proben ohne Schale (alle Proben der Austauschreihe und frühe Proben der Wachstumsreihe).

Abbildung 5.16d) zeigt den Verlauf der Zerfallszeit  $\tau$  der Aliquote beider Probenreihen, die durch eine monoexponentielle Zerfallsfunktion kurz nach dem Maximum erhalten wurde. Diese repräsentiert Zerfallsprozesse von Multiexzitonen. Bei der Rekombination eines Multiexzitons wird die Energie auf einen weiteren vorhandenen Ladungsträger übertragen, der dadurch in einen höheren Zustand angeregt wird. Dies wird auch Auger-Rekombination genannt und ist ein schneller Prozess auf der Skala weniger Pikosekunden.<sup>[204]</sup>

Frühe Aliquote der Wachstums- und Austauschreihe zeigen ein kürzeres  $\tau$  vergleichen mit den ZnSe Kernen. In der Austauschreihe steigt  $\tau$  kontinuierlich anschließend leicht über die Reaktionszeit an.

Die Abnahme von  $\tau$  zu Beginn der Reaktion im Vergleich zu den Kernen kann in beiden Probenreihen durch unterschiedliche Liganden auf der Oberfläche der Kristalle ausgelöst werden. Die verwendeten Kerne sind mit Octadecylamin terminiert und werden in einen großen Überschuss von Phosphonsäureliganden gegeben, die stärker an Zink- und Cadmiumionen binden als Aminliganden.<sup>[7,48,194]</sup> In der Literatur wurde gezeigt, dass die

Zerfallszeit  $\tau$  bei mit Phosphonsäure terminierten Partikeln kürzer ist im Vergleich zu Partikeln, bei denen sich Aminliganden auf der Oberfläche befinden.<sup>[205]</sup>

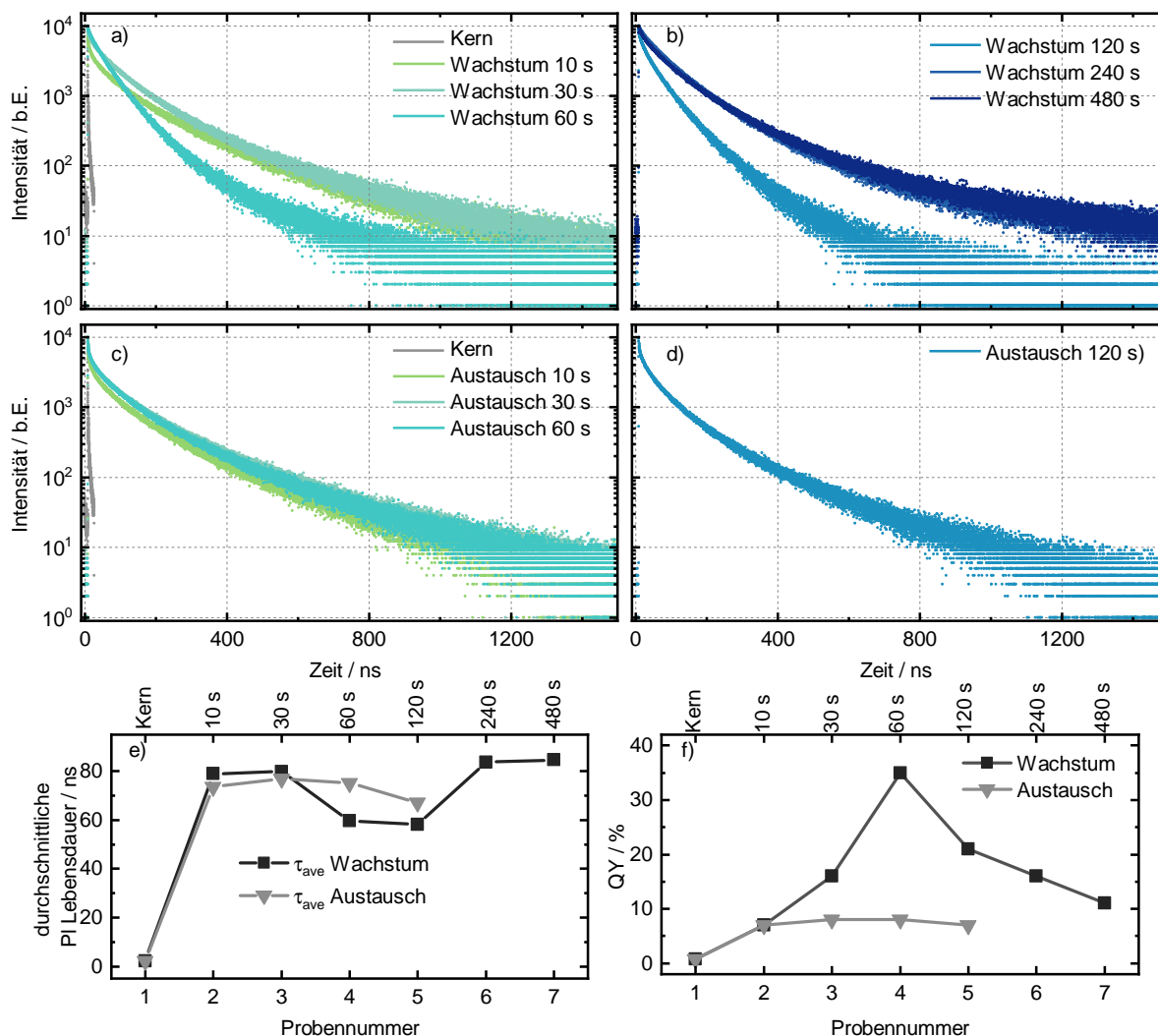
In der Wachstumsreihe hingegen steigt  $\tau$  bei 120 s Reaktionszeit deutlich im Vergleich zu der Austauschreihe an. Mit fortschreitender Reaktionsdauer erfolgt wieder eine leichte Abnahme bis zum Endpunkt der Reaktion. Der Anstieg von  $\tau$  bei 120 s Reaktionszeit kann ebenfalls mit dem beginnenden Schalenwachstum erklärt werden. Es wurde in der Literatur gezeigt, dass eine Zunahme des Partikelvolumens zu einer Abnahme der Auger-Rekombinationsrate führt.<sup>[206–210]</sup> Zusätzlich führt das CdS Schalenwachstum hier zur Ausbildung der Typ-II Bandanordnung und des Typ-II Verhaltens und damit geringem Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch. Dieser geringe Wellenfunktionsüberlapp sorgt für eine geringe Rekombinationswahrscheinlichkeit von Elektron und Loch und damit zu einer niedrigen Auger-Rekombinationsrate.<sup>[85,211]</sup> Die niedrige Auger-Rekombinationsrate ist über ein langes  $\tau$  messbar. Diese Effekte dominieren vermutlich die Dynamik bis 120 s Reaktionszeit.

Mit zunehmender Reaktionszeit über 120 s nimmt  $\tau$  anschließend wieder ab. Durch die zunehmende CdS Schalenlänge nimmt nicht nur die Absorption durch die Schale zu, sondern die Wahrscheinlichkeit steigt, dass Ladungsträger nach der Anregung in Oberflächenzuständen gefangen werden (*charge-carrier trapping*).<sup>[27,82,177]</sup> Das *charge-carrier trapping* und die durch die Oberflächenzustände unterstützte Auger-Rekombination können für eine Steigerung der Auger-Rekombinationsrate und damit für eine Abnahme von  $\tau$  verantwortlich sein.<sup>[204,212–215]</sup> Dieser Effekt ist wahrscheinlich für die Abnahme von  $\tau$  zu späten Reaktionszeitpunkten in der Wachstumsreihe verantwortlich.

Zusätzlich zu den linearen Absorptions- und PL-Spektren sowie TA Messungen wurden Fluoreszenzzerfallskurven an Probensatz 2 gemessen, dessen lineare Absorption- und PL-Spektren in Abbildung 5.12 gezeigt wurden. Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie liefert Aufschlüsse über die Ladungsträgerdynamiken im Bereich von Nanosekunden und ergänzt damit die TA. Die Zerfallskurven sind in Abbildung 5.17 gezeigt, wobei in a) und b) die Kurven für die Wachstumsreihe und in c) und d) die Kurven für die Austauschreihe zu sehen sind.

Die verwendeten ZnSe Kerne zeigen einen sehr schnellen Fluoreszenzzerfall verglichen mit allen anderen Aliquoten der Wachstums- und Austauschreihe. Nach 10 s Reaktion findet eine starke Verlängerung des Fluoreszenzzerfalls in der Wachstumsreihe statt. Die Kurve steigt anschließend für 30 s Reaktionszeit noch an. Für 60 s und 120 s Reaktionszeit findet jedoch eine Verkürzung der Fluoreszenzzerfallskurve statt. Anschließend wird die Fluoreszenzzerfallskurve für 240 s und 480 s Reaktionszeit wieder länger, wobei sie für die letzten beiden Proben nahezu deckungsgleich ist.

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS dot-in-rods



**Abbildung 5.17** a)-d) Fluoreszenzzerfallskurven von ZnSe Kernen sowie der Wachstumsreihe in a) und b) und der Austauschreihe in c) und d). Vergleich von Wachstums- und Austauschreihe hinsichtlich der e) durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauer und f) Quantenausbeute.

In der Austauschreihe in Abbildung 5.17c) und d) ist der Fluoreszenzzerfall ebenfalls von den ZnSe Kernen zu 10s Reaktionszeit stark verlängert und steigt zu 30s Reaktionszeit nur wenig an. Mit fortlaufender Reaktionszeit bleibt der Kurvenverlauf anschließend annähernd konstant. Es sind aus den oben für die linearen Absorptions- und PL Spektren genannten Gründen auch hier keine Daten für die letzten beiden Zeitschritte für die Austauschreihe gezeigt.

Alle Fluoreszenzzerfallskurven zeigen einen multiexponentiellen Verlauf. Die Zuordnung einzelner physikalischer Zerfallsprozesse in einem solchen multiexponentiellen Kurvenverlauf ist schwierig.<sup>[62,216,217]</sup> Deshalb wurde hier ein phänomenologischer Ansatz gewählt, um die Kurven miteinander vergleichen zu können. Dafür wurden durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauern nach Gleichung 3.9 verwendet, um die Komplexität einer Zerfalls-

kurve auf eine Zahl zu reduzieren. Die Zerfallskurve wurde in zwei Schritten mit einer Funktion angepasst. Im ersten Schritt wurde ein monoexponentieller Zerfall ab 500 ns durchgeführt. Die Amplitude und Zeitkomponente daraus wurde anschließend in einem 4-fach exponentiellen Zerfall über die gesamte Zerfallskurve als fester Wert angenommen. Dies wurde gemacht, um sehr lange Zerfallsprozesse aus der Betrachtung auszuschließen, die bei der gewählten Repetitionsrate nicht mit aufgelöst werden konnten. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer wurde anschließend aus den ersten drei Zerfallskomponenten bestimmt. Die Amplituden und Zeitkonstanten sind in Tabelle A1 aufgeführt, wobei die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer aus allen Zerfallskomponenten der Vollständigkeit halber mit aufgeführt sind.

Der Verlauf der durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauern für Wachstums- und Austauschreihe ist in Abbildung 5.17e) gegen die Probennummer gezeigt. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer nimmt für Aliquote verglichen mit den ZnSe Kernen stark zu. Während die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer der Austauschreihe über die Zeit nahezu konstant bleibt, nimmt sie bei der Wachstumsreihe bei 60 s und 120 s ab, bevor sie danach wieder ansteigt.

Es wird deutlich, dass auch hier Wachstums- und Austauschreaktion in den ersten 30 s Reaktion ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen. Bei 60 s und 120 s Reaktionszeit sinkt die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer in der Wachstumsreihe ab, was ebenfalls auf andere Prozesse im Vergleich zum Austausch hinweist und deshalb mit Schalenwachstum des CdS korreliert werden kann. Der Abfall der durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauer in der Wachstumsreihe für 60 s und 120 s ist in der Zerfallskurve durch schnellere Zerfallsprozesse mit großen Zeitkonstanten zu erklären. (vgl. Tabelle A1) Zerfallsprozesse mit kleinen Zeitkonstanten haben weniger Anteil. Eine genaue Zuordnung zu den zu Grunde liegenden physikalischen Prozessen ist hier jedoch nicht möglich. Durch die dünne CdS Schale liegt vermutlich eine quasi-Typ-II Struktur vor. Die Zunahme der durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauer für lange Reaktionszeiten (240 s und 480 s) kann jedoch durch das in dieser Zeitspanne der Reaktion schnelle Schalenwachstum erklärt werden, da dadurch die räumliche Trennung der Ladungsträger erfolgt. Das Elektron ist dann überwiegend in der Schale und das Loch im Kern lokalisiert, wodurch ein kleiner Wellenfunktionsüberlapp vorliegt und die Rekombinationswahrscheinlichkeit gering ist. Die langen Fluoreszenzlebensdauern bei 10 s und 30 s Reaktionszeit bei der Wachstumsreihe und von allen Proben bei der Austauschreihe können hingegen nicht mit geringem Wellenfunktionsüberlapp begründet werden. Eine alternative Erklärung könnte das Konzept der verzögerten Emission nach Rabouw *et al.*<sup>[61]</sup> und Hinterding *et al.*<sup>[63]</sup> bieten. Dabei fluktuiert die Emission eines Partikels schneller als im konventionellen Modell der Auger-Rekombination zwischen

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

---

„An“- und „Aus“-Zustand. Die Rekombination kann dadurch verzögert auftreten, was in verlängerten Fluoreszenzlebensdauern messbar ist.

Da die Fluoreszenzzerfallsprozesse mit der QY eines Materials korrelieren,<sup>[59,61]</sup> sind in Abbildung 5.17f) die QY für beide Probenreihen gezeigt. Die verwendeten Kerne haben eine QY unter 1 %. In beiden Probenreihen steigt die QY nach 10 s Reaktionszeit auf 7 %. Während die Proben der Austauschreihe anschließend eine etwa konstante QY über die Reaktionszeit aufweisen, verdoppelt sich die QY für die Proben der Wachstumsreihe bis 60 s Reaktionszeit auf etwa 35 % zwei Mal und verringert sich danach kontinuierlich. Der Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer zu Beginn in beiden Probenreihen kann durch thermisches Heilen von Defekten (engl. *Annealing*) erklärt werden, da die Reaktionstemperatur während der Wachstums- und Austauschreaktion deutlich über der Reaktionstemperatur für das Wachstum der ZnSe Kerne liegt (320 °C im Vergleich zu 265 °C). Durch den hohen Überschuss an Cadmiumionen in Lösung ist auch eine Anlagerung der Cadmiumionen an der Oberfläche der Partikel denkbar. Zusätzlich kann auch der Ligandenaustausch von Octadecylamin zu Phosphonsäuren zu einer besseren Passivierung der Oberfläche und damit zu einer Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer führen. Die Phosphonsäure kann im Gegensatz zum Octadecylamin als Anion vorliegen und damit positive Ladungen durch Kationen auf der Oberfläche besser ausgleichen.<sup>[7,48,194]</sup>

Das Maximum der QY in der Wachstumsreihe geht einher mit der Verkürzung der durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauer. Dort war zu erkennen, dass schnelle Zerfallsprozesse ihren Einfluss verlieren, also wenig schnelle nicht-strahlende Rekombination auftritt. Dies kann durch die vollständige Passivierung der Kerne nach 60 s Reaktionszeit durch die CdS Schale erklärt werden, womit schnelle nicht-strahlende Rekombination kaum stattfinden kann. Dies bestätigt, dass in allen gezeigten Experimenten deutlich wurde, dass zwischen 30 s und 60 s Reaktionszeit in der Wachstums- und Austauschreihe fundamental andere Prozesse stattfinden.

Das Modell aus Abbildung 5.14 kann durch die Ergebnisse der transienten Absorptionsspektroskopie und zeitaufgelösten PL-Spektroskopie sowie QY Messungen erweitert werden. So findet zu Beginn der Reaktion thermisches Heilen von Defekten statt, was die QY bei beiden Probenreihen steigen lässt. Auch eine bessere Passivierung der Oberfläche ausgelöst durch einen Ligandenaustausch von Octadecylamin Molekülen der ZnSe Partikel zu Phosphonsäure Molekülen auf allen weiteren Proben kann den Anstieg der QY erklären. Der Ligandenaustausch findet statt, da die Bindungsstärke von Phosphonsäuren an ZnSe größer ist als die von Aminen.<sup>[7,48,194]</sup> Auch die Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer, kann durch das thermische Heilen von Defekten und die bessere Passivierung der Oberfläche durch den Austausch der Liganden erklärt werden.



Die Spektren der transienten Absorptionsspektroskopie konnten die Ergebnisse der linearen Absorptionsspektroskopie bestätigen und zeigten große Ähnlichkeit zwischen Wachstums- und Austauschreihe in frühen Stadien der Reaktion. Die Kinetiken lieferten weitere Hinweise auf das CdS Schalenwachstum ab 60 s Reaktionszeit durch einen Anstieg bis das Maximum des Ausbleichens erreicht wurde, was  $t_0$  entspricht. Der Anstieg von  $\tau$ , also der Zerfallszeit direkt nach Erreichen des Maximums, bis 120 s Reaktionszeit spricht für Verlangsamung der Auger-Rekombination durch das gestiegene Partikelvolumen. Eine Abnahme von  $\tau$  für lange Reaktionsdauern in der Wachstumsreihe kann durch *charge-carrier trapping* begründet werden, welches Auger-Rekombination begünstigt. Dadurch wird die Zerfallszeit  $\tau$  wieder kürzer. Die Annahme eines Ligandenaustausch von Octadecylamin zu Phosphonsäuren für alle Proben direkt zu Beginn ist auf Grundlage der Bindungsstärke der Liganden an die Materialien wahrscheinlich und wird durch die Abnahme der Zerfallszeit  $\tau$  bei allen frühen Proben gestützt.<sup>[205]</sup>

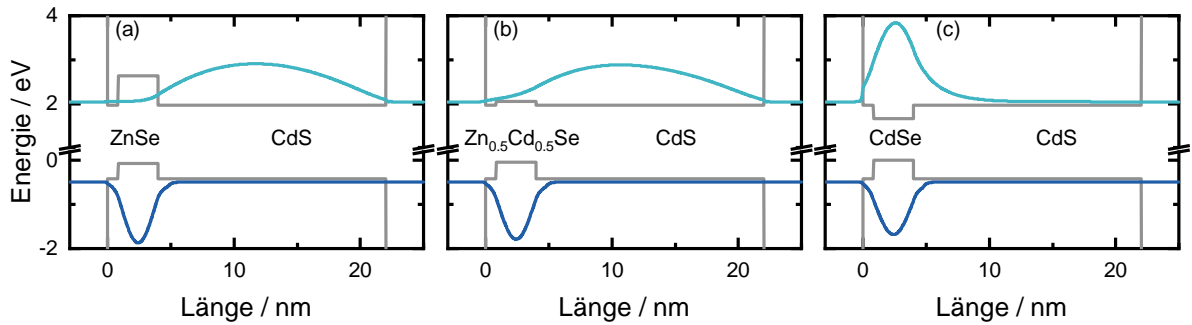
### 5.2.7 Zusammenfassung Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS *dot-in-rods*

In diesem Kapitel wurde eine detaillierte Studie des Wachstums einer anisotropen CdS Schale auf sphärischen ZnSe Kernen dargestellt. Dafür wurde TEM sowie lineare und zeitaufgelöste Absorptions- und PL-Spektroskopie an Aliquoten durchgeführt, die während der Synthese erhalten wurde. Dies wurde mit Rechnungen und Elementaranalytik finaler DR Proben kombiniert. Als Vergleich diente eine Reaktion, bei der keine Schwefelvorläuferverbindung vorhanden war, sodass nur Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe und kein CdS Schalenwachstum stattfinden konnte.

Die TEM Aufnahmen zeigten, dass zu frühen Reaktionszeitpunkten kein oder nur sehr langsames Wachstum der CdS Schale stattfindet. Durch den Vergleich der linearen optischen Spektren der Wachstums- und Austauschreaktion konnte gezeigt werden, dass zu Beginn beider Reaktionen Kationenaustausch dominant ist. Bevor signifikantes Schalenwachstum einsetzt, sind bereits etwa 50% der Zinkionen gegen Cadmiumionen ausgetauscht worden. Dies wurde durch Elementaranalytik einer finalen DR Probe und Vergleich der PL-Spektren der Austauschreaktion mit Rechnungen bestimmt.

Zeitaufgelöste Spektroskopie konnte diese Ergebnisse bestätigen. Eine gestiegene Zeit  $t_0$  in der TA, die kennzeichnet, wann die maximale Signalintensität erreicht wurde, konnte der Bildung des Typ-II Übergangs zugeordnet werden. Dieser wird erst durch die Bildung der Schale möglich. Ein Anstieg der TA Lebensdauer  $\tau$  kann durch den Übergang der sphärischen Kerne zu den elongierten DRs begründet werden. Eine leichte Abnahme dieser Lebensdauer bei späten Proben wird durch das *trapping* der Ladungsträger nach Anregung bei großen Schalenvolumina hervorgerufen. Drastische Änderungen in der TA- und

## 5.2 Einfluss des Kationenaustauschs während des Wachstums von ZnSe/CdS dot-in-rods



**Abbildung 5.18** Potentiellandschaft (grau) und Ein-Teilchen Wellenfunktionen von Elektron (hellblau) und Loch (dunkelblau) von a) ZnSe/CdS, b)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$  mit  $x = 0.5$  und c) CdSe/CdS DRs. Der Kerndurchmesser betrug 3.16 nm bei einer Schalenlänge von 22 nm mit einem Schalendurchmesser von 4.77 nm. Die Partikel wurden als homogen elongierte Stäbchen ohne Verdickung angenommen.

PL-Lebensdauer zu Beginn beider Reaktionstypen wird Änderungen der Oberfläche der Partikel wie z.B. durch einen Ligandenaustausch von Octadecylamin zu einer Mischung aus Phosphonsäuren zugeordnet. Der Zeitpunkt der Abnahme der PL-Lebensdauer korreliert mit dem Maximum der Quantenausbeute und kann damit der vollständigen Passivierung der Kerne durch die Schale zugeordnet werden.

Um die Wichtigkeit der Betrachtung von Kationenaustausch beim Schalenwachstum zu verdeutlichen, ist in Abbildung 5.18 ein Vergleich mittels Rechnungen eines idealisierten ZnSe/CdS DRs (siehe Abbildung 5.18a)) mit einem CdSe/CdS DR (vgl. Abbildung 5.18c) gezeigt. Zusätzlich ist die Rechnung eines DR dargestellt, der auf dem legierten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Kern mit  $x = 0.5$  aufgebaut ist (vgl. Abbildung 5.18b)). Es handelt sich um die Potentiellandschaften und die Ein-Teilchen Wellenfunktionen von Elektron und Loch ohne Coulomb-Wechselwirkung. Die DRs mit ZnSe Kernen zeigen dabei eine gestaffelte Bandanordnung und räumlich getrennte Ladungsträger. Durch den zunehmenden Anteil an Cadmium im legierten Kern in Abbildung 5.18b) sinkt die Bandkante des Leitungsbandes im Kern ab. Eine gestaffelte Bandanordnung mit delokalisierten Ladungsträgern bleibt jedoch erhalten. Bei einem DR mit einem CdSe Kern wird das Leitungsband im Kern im Vergleich zu den anderen beiden Strukturen weiter abgesenkt, sodass die Bandlücke der Schale die Bandlücke des Kerns einschließt. Dadurch wird die Typ-I Bandanordnung erhalten, bei der beide Ladungsträger primär im Bereich der Kerne lokalisiert sind.

In Summe zeigt dies nochmal den Einfluss des Kationenaustauschs auf die Potentiellandschaft. Nichtsdestotrotz wird auch bei dem hier bestimmten Austauschgrad von  $x = 0.5$  eine Typ-II Bandanordnung mit räumlich getrennten Ladungsträgern erhalten.

Um mittels HRTEM oder XRD Einblick in die Reaktion zu bekommen, müssten die Partikel wie beschrieben von der Vorläuferverbindung getrennt werden. Dies ist bei der Verwen-

dung von Cadmiumoxid mit Phosphonsäuren durch die quervernetzenden Eigenschaften nicht möglich. Eine Möglichkeit könnte hier die Verwendung von alternativen aber sehr ähnlichen Liganden wie Monoalkylphosphinsäuren sein, die keine Quervernetzung bei der Bildung der Organometallkomplexe aufweisen. Diese Liganden und die daraus hergestellten Organometallkomplexe als Vorläuferverbindungen zeigten in einer kürzlich erschienenen ersten Studie vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich des anisotropen Wachstums von CdS und CdSe Stäbchen. Die Trennung von Partikeln und der Vorläuferverbindung sollte dabei einfacher als bei der Verwendung von Phosphonsäuren sein.<sup>[172]</sup>

## 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ *dot-in-rods*

Wie im vorherigen Kapitel 5.2 gezeigt werden konnte, findet in der Synthese der  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  Strukturen ein Kationenaustausch statt, wodurch die Bandlücke im Bereich der Kerne verringert wird und die Energie des Exzitons abnimmt. Im Folgenden sollen verschiedene mögliche Methoden aufgezeigt werden, die Bandstruktur von anisotropen Heterostrukturen ausgehend von  $\text{ZnSe}$  Kernen mit einer  $\text{CdS}$ -Schale weiter zu modifizieren. Das Ziel ist ein Probensystem, das einen Übergang von Typ-II zu Typ-I Strukturen darstellt. Durch die Modifikation der Bandstruktur wird vor allem die Trennung der Ladungsträger und die Emissionsenergie beeinflusst. Dies könnte in Folgearbeiten dazu dienen, Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen beiden Systemen und deren Übergängen zu untersuchen. Dafür kommt beispielsweise die Grundlagenforschung in Form von der Exzitonen Phononen Kopplung,<sup>[38]</sup> Exzitonen-Feinstruktur<sup>[36,37]</sup> oder spektrale Diffusion<sup>[202,203]</sup> in Frage. Aber auch für anwendungsorientierte Forschung wie für den *Quantum-confined Stark effect* zur Detektion von Aktionspotentialen in Zellen<sup>[28-32]</sup> oder die Anwendung als Photokatalysator<sup>[33-35]</sup> ist solch ein Probensystem interessant.

Eine Möglichkeit der Modifizierung der Bandstruktur kann auf Grundlage des vorherigen Kapitels also sein, die Menge an Cadmiumionen in den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Kernen zu verändern. Mit steigender Cadmiummenge wird dabei nach Abbildung 2.3 die Energie des Leitungsbandes abgesenkt und die Exzitonenenergie sinkt. So wird bei einem niedrigen Gehalt an Cadmium eine Typ-II Bandanordnung und bei einem hohen Gehalt an Cadmium eine Typ-I Bandanordnung erhalten.

Beim Vergleich mehrerer Strukturen ist die Erhaltung der Partikelgröße zwischen mehreren Synthesen wichtig, da sie ebenfalls die optischen Eigenschaften beeinflusst. Diese optischen Eigenschaften sollen im Anschluss in Abhängigkeit der Bandanordnung untersucht werden.

Die Menge an Cadmiumionen in den Kernen kann durch Kationenaustausch von  $\text{ZnSe}$  zu  $\text{CdSe}$  erhöht werden. Dies kann durch Kationenaustausch zwischen Festkörper und Lösung erfolgen, wie in Kapitel 2.3.6 beschrieben wurde. Dafür sind die Parameter Reaktionszeit, Konzentration der Vorläuferverbindung und Temperatur allgemein denkbar.

Der Faktor Reaktionszeit kann in der hier verwendeten Synthese nicht als Parameter zur Modifizierung der Bandstruktur verwendet werden, da es zwischen vier und acht Minuten Reaktionszeit benötigt, bis die gesamte Cadmiumvorläuferverbindung aufgebraucht ist (vgl. Abbildung 5.8). Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt anschließend nach dem Modell der 1D-zu-2D-Reifung<sup>[120,121,123]</sup> zu Umlagerungs- und Auflösungs-

Rekristallisationsprozessen, wodurch die Größe der Partikel verändert wird, was in einer Masterarbeit gezeigt wurde.<sup>[218]</sup>

Die Konzentration der Cadmiumvorläuferverbindung könnte nur in einem begrenzten Maß angepasst werden, da diese in der Synthese vorliegt und im Unterschuss im Vergleich zur Schwefelvorläuferverbindung vorhanden ist. Es ist also zu erwarten, dass eine Veränderung der Konzentration bzw. Stoffmenge die Partikelgröße beeinflusst. Dies wurde ebenfalls in einer Masterarbeit gezeigt.<sup>[218]</sup> Zusätzlich ist die Cadmiumvorläuferverbindung im Vergleich zu den Zinkionen der ZnSe Kerne im großen Überschuss vorhanden, wodurch eine weitere Erhöhung nicht wesentlich zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des Kationenaustauschs führen sollte.

Die Variation der Reaktionstemperatur könnte eine Methode sein, die Bandstruktur zu modifizieren und ist im folgenden Abschnitt gezeigt.

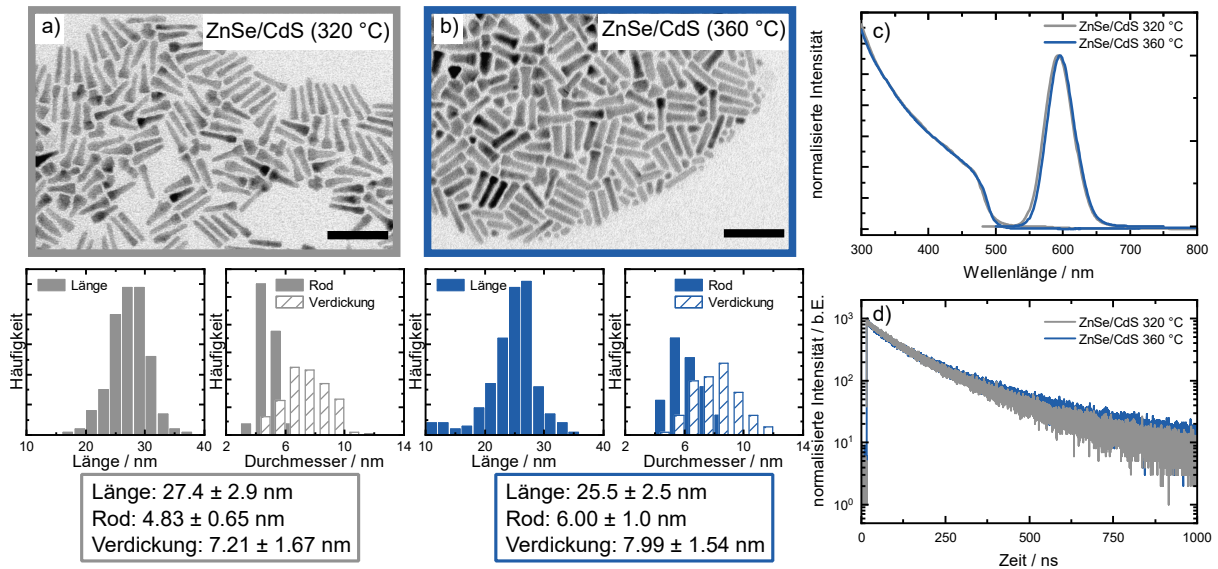
### 5.3.1 Temperatur

Durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten<sup>[219]</sup> und der Anzahl an Frenkel-Paaren, über die der Austausch abläuft,<sup>[80]</sup> sollte mit steigender Temperatur der Austausch von ZnSe zu  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  schneller ablaufen. Durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit des Kationenaustauschs sollte der Cadmiumgehalt in den Kernen erhöht werden. Dies sollte in einer Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge zu kleineren Energien sowie einer Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer durch eine Erhöhung des Wellenfunktionsüberlapps messbar sein. Die TEM-Aufnahmen, Absorptions-, PL-Spektren und PL-Zerfallskurven von Synthesen bei 320 °C (a, grau) und 360 °C (b, blau) sind in Abbildung 5.19 gezeigt.

Sowohl bei einer Synthesetemperatur von 320 °C als auch bei 360 °C werden elongierte Partikel gebildet, wie aus den TEM-Aufnahmen (a) und b)) ersichtlich ist. Eine erhöhte Temperatur führt hier zur Bildung von Strukturen mit einer Länge von 25.5 nm im Vergleich zu 27.4 nm bei niedriger Temperatur. Der Durchmesser des Stäbchens hat bei der erhöhten Synthesetemperatur von 4.83 nm zu 6.00 nm und der Durchmesser der Verdickung von 7.21 nm zu 7.99 nm zugenommen. Zusätzlich sind in der TEM Aufnahme der höheren Synthesetemperatur in Abbildung 5.19b) sphärische Strukturen erkennbar.

Beide Strukturen zeigen ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten, welches in Abbildung 5.19c) gezeigt ist. Die Fluoreszenzwellenlänge ist bei höherer Synthesetemperatur um 3 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung 5.19d) zeigen einen untereinander ähnlichen Verlauf. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer, die aus den Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung 5.19d) berechnet wurde, liegen für 320 °C bei 155 ns und für 360 °C bei 171 ns.

### 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ dot-in-rods



**Abbildung 5.19** TEM Aufnahmen sowie zugehörige Größenverteilungen einer Synthese bei a) 320 °C (grau) sowie in b) bei 360 °C (blau). Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. Die verwendete Kerngröße betrug 3.16 nm. c) Fluoreszenz- und Absorptionsspektren und d) Fluoreszenzzerfallskurven der Partikel bei beiden Synthesetemperaturen.

Die Änderung der Partikelform bei erhöhter Synthesetemperatur kann ebenfalls durch die 1D-zu-2D-Reifung erklärt werden und ist im Einklang mit Ergebnissen von eigenen Vorarbeiten<sup>[218]</sup>, da eine erhöhte Temperatur für eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit sorgt. Damit sind ähnliche Effekte wie bei einer längeren Reaktionsdauer zu erwarten.

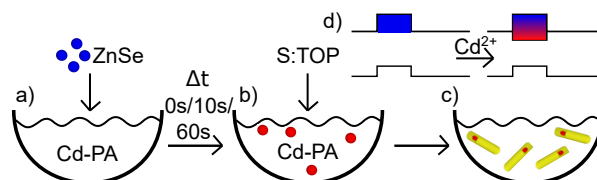
Die Rotverschiebung der PL-Wellenlänge bei höherer Reaktionstemperatur kann durch die Zunahme des Durchmesser und der damit einhergehenden Abnahme des *confinements* des Elektrons in der Schale erklärt werden. Die Zunahme der PL-Lebensdauer spricht nicht für ein erhöhtes Maß an Kationenaustausch, da durch einen höheren Cadmiumgehalt verstärkt lokalisierte Ladungsträger und damit kürzere PL-Lebensdauern zu messen sein sollten. Eine Erklärung für die sehr ähnlichen optischen Eigenschaften trotz veränderter Synthesetemperatur kann möglicherweise durch Boldt *et al.*<sup>[40]</sup> geliefert werden. Hier wurde beobachtet, dass bei einer Synthesetemperatur von 290 °C bei sphärischen ZnSe/CdS Strukturen eine homogene Legierung mit der Stöchiometrie  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}/\text{CdS}$  gebildet wird. Als Triebkraft zur Bildung der homogenen Legierung wird dabei die Minimierung von Gitterverspannungen in den Kernen angegeben.

Die Variation der Reaktionstemperatur ist durch die Änderung der Partikelgröße nicht geeignet, um mit ihr die Bandstruktur gezielt zu modifizieren.

### 5.3.2 Zugabezeitpunkte der Schwefelvorläuferverbindung

Da die Variation der Synthesetemperatur nicht geeignet ist, um die Bandstruktur unter Erhaltung der Partikelgröße und Form zu modifizieren, wird im Folgenden das in dieser Arbeit verwendete Konzept gezeigt, um den Cadmiumgehalt in den Kernen zu erhöhen. Es handelt sich dabei um die Variation der Zugabereihenfolge der Vorläuferverbindungen. Da die Cadmiumvorläuferverbindung *in-situ* gebildet wird und der Synthese vorliegt, werden die ZnSe Kerne und die anionische Schwefelvorläuferverbindung zu der Cadmiumvorläuferverbindung zugegeben. Ein konzeptionelles Schema zum Syntheseablauf ist in Abbildung 5.20 gezeigt. Die Zugabe der ZnSe Kerne und der Schwefelverbindung kann also zeitgleich erfolgen ( $\Delta t$  0s) oder ein zeitlicher Abstand  $\Delta t$  zwischen der Zugabe der Kerne und der späteren Zugabe der Schwefelvorläuferverbindung eingeführt werden.

Bei  $\Delta t$  0s ist theoretisch direkt ein Schalenwachstum denkbar. Auch dabei tritt jedoch wie in Kapitel 5.2 gezeigt wurde Kationenaustausch auf. Bei gestaffelter Zugabe von ZnSe Partikeln und der Schwefelvorläuferverbindung kann während der Zeit  $\Delta t$  ausschließlich Kationenaustausch von ZnSe zu  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  erfolgen. Dies ist durch die Farbänderung der Kerne von a) blau zu b) rot dargestellt. Mit Zugabe der Schwefelvorläuferverbindung, was in Abbildung 5.20b) gezeigt ist, kann dann das Schalenwachstum induziert werden, wobei DRs erhalten werden (vgl. Abbildung 5.20c)). Je länger  $\Delta t$  ist, also je mehr Zeit besteht, Zinkionen des ZnSe gegen Cadmiumionen auszutauschen, desto kleiner sollte die Bandlücke im Bereich des Kerns des finalen DRs sein. Dies ist in der Bandstruktur in Abbildung 5.20d) gezeigt. Die Bandkante des Leitungsbandes des Kerns wird dabei abgesenkt, die Veränderung der Position der Bandkante des Valenzbandes ist dagegen vernachlässigbar klein. Die Farbe im Kern entspricht dem Grad des Kationenaustauschs, wobei blau dem ZnSe Kern und rot einem voll ausgetauschten CdSe Kern entspricht.



**Abbildung 5.20** Schema zur Modifizierung der Bandstruktur durch Änderung der Zugabezeitpunkte. ZnSe Kerne (blau) werden zu der Cadmiumvorläuferverbindung (Cd-PA) gegeben. Die Zugabe der Schwefel Vorläuferverbindung S:TOP erfolgt entweder zeitgleich ( $\Delta t$  0s) oder verzögert ( $\Delta t$  10s oder  $\Delta t$  60s), wodurch zusätzlicher Kationenaustausch vor dem Schalenwachstum von ZnSe zu  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  im Kern erfolgen kann.

### 5.3.3 Untersuchung der Struktur

Die TEM Bilder und XRDs von  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  DRs, die mit der Methode der zeitversetzten Zugabe der  $\text{ZnSe}$  Kerne und der Schwefelvorläuferverbindung hergestellt wurden, sind in Abbildung 5.21 gezeigt. Zusätzlich sind Daten von  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  abgebildet, die mit  $\text{CdSe}$  Kernen hergestellt wurden, die in der kubischen Kristallstruktur kristallisierten. Diese dienen als Referenz für die Typ-I Bandanordnung.

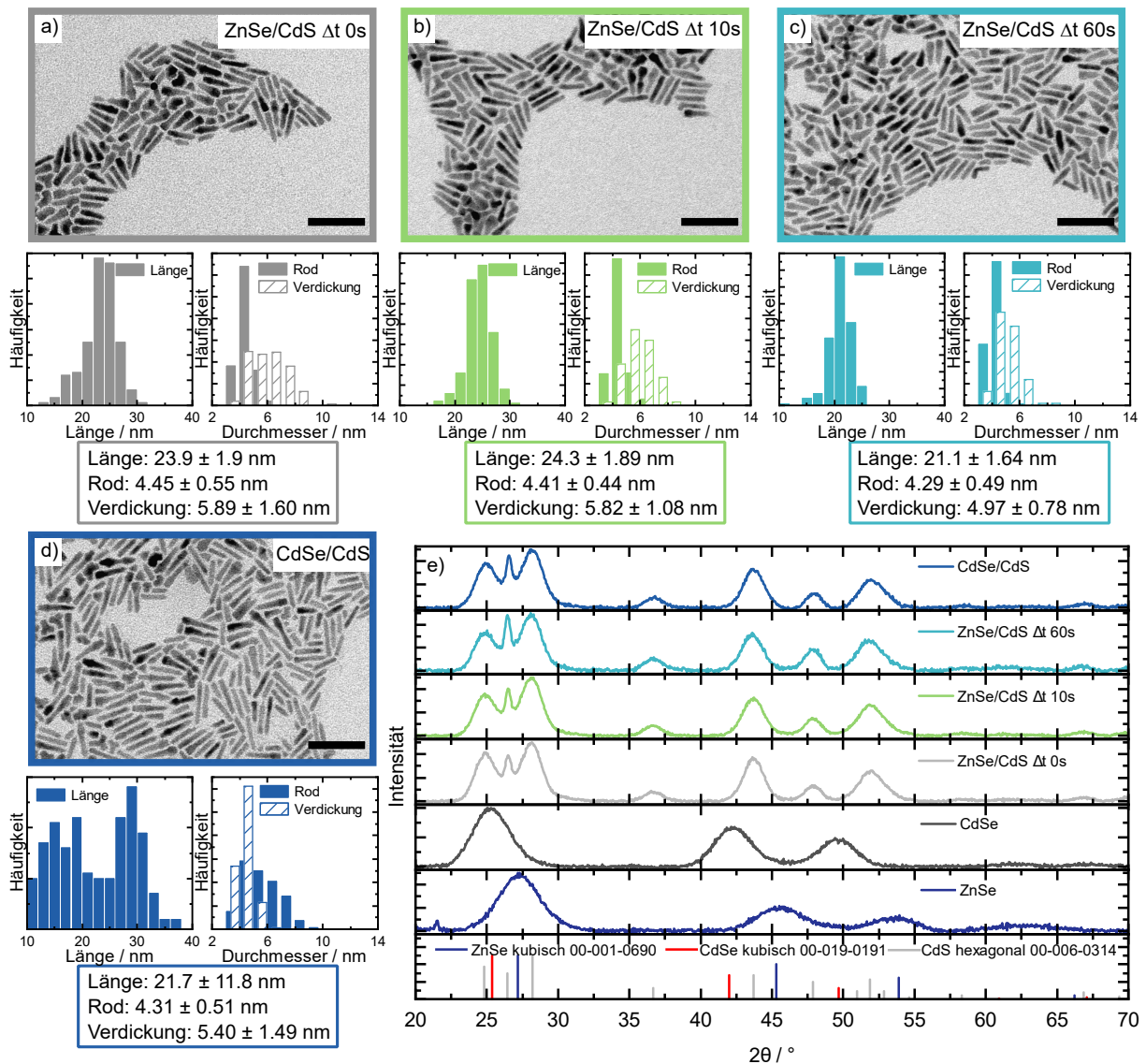
Sowohl bei gleichzeitiger Zugabe ( $\Delta t$  0 s, gezeigt in a), als auch bei gestaffelter Zugabe mit  $\Delta t$  10 s und  $\Delta t$  60 s, gezeigt in b) und c), entstehen elongierte Partikel, die an einem Ende eine Verdickung aufweisen. Die verwendete Kerngröße für diese Proben betrug 2.86 nm. Alle Proben weisen sehr ähnliche Dimensionen auf, lediglich der Durchmesser der Verdickung bei  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s ist kleiner als bei den anderen Proben. Die  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  DRs, deren TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.21d) dargestellt sind, zeigen ebenso anisotrope Form. Die Kerngröße betrug hier 3.18 nm.

Die Größenverteilung der Länge der  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  Probe ist im Vergleich zu den  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  Proben deutlich schlechter, die Durchmesser des Stäbchens und der Verdickung liegen aber ebenfalls in einem ähnlichen Bereich. Da die Energie des Exzitons hauptsächlich durch den Durchmesser und nicht durch die Länge bestimmt wird, sind diese Proben dennoch miteinander vergleichbar.<sup>[82]</sup>

Eine weitere Verlängerung der Zeit  $\Delta t$  bei den  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  Proben war nicht möglich, da es dann zur Bildung sehr inhomogener Strukturen kam, die vermutlich auf Degradierung der  $\text{ZnSe}$  Kerne durch den schnellen Austauschprozess durch Cadmiumionen zurückzuführen ist.<sup>[80]</sup> Durch den in Kapitel 5.2 beschriebenen großen Unterschied der Ionenradien von Zink und Cadmium (0.60 Å vs. 0.78 Å) kann der schnelle Kationenaustausch bei den hohen Temperaturen zu einer ungleichen Expansion des Gitters führen. Dies kann im Anschluss zu einer Auflösung durch die Induktion von Defekten an der Oberfläche führen. Durch sehr lange Austauschzeiten vor dem Schalenwachstum kann es so zu Degradierung der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Partikel kommen. Sie können dann nicht mehr als Keime für das anisotrope  $\text{CdS}$  Schalenwachstum dienen.

Die XRDs in Abbildung 5.21e) zeigen, dass die  $\text{ZnSe}$  Kerne in der kubischen Zinkblende-Kristallstruktur kristallisieren, die Heterostruktur jedoch ausschließlich Signale der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur aufweisen. Dies wurde exemplarisch in Kapitel 5.1 bereits gezeigt. Kubisches  $\text{ZnSe}$  besitzt keine Signale bei Winkeln, bei denen hexagonales  $\text{CdS}$  keine Reflexe aufweist, weshalb etwaig auftretende Unterschiede des  $\text{ZnSe}$  Kerns innerhalb der  $\text{CdS}$  Schale auch hier nicht erkannt werden können. Dies ist auch auf die  $\text{CdSe}$  Kerne übertragbar, deren Kristallstruktur im XRD in der Heterostruktur ebenso nicht mehr erkennbar ist. Alle Heterostrukturen weisen jedoch die hexagonale Wurtzit-





**Abbildung 5.21** TEM Aufnahmen und Histogramme von a) ZnSe/CdS  $\Delta t$  0s, b) ZnSe/CdS  $\Delta t$  10s, c) ZnSe/CdS  $\Delta t$  60s und d) CdSe/CdS DRs. Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. e) Röntgendiffraktogramme der Heterostrukturen und der zugrunde liegenden ZnSe und CdSe Kerne mit ihren Referenzen. Es handelt sich um den Probensatz, bei dem ZnSe Kerne mit einer Größe von 2.86 nm verwendet wurden. Die verwendeten CdSe Kerne wiesen eine Größe von 3.18 nm auf.

Struktur auf und sind aus Kernen hergestellt worden, die die Zinkblende-Struktur aufwiesen.

Die ZnSe/CdS Proben wurden in Königswasser gelöst, an der Lösung Elementaranalytik durchgeführt und das Verhältnis aus Zink- zu Selenionen bestimmt. Während die verwendeten Kerne ein Verhältnis von Zink- zu Selenionen von  $1.23 \pm 0.02 : 1$  aufwiesen, betrug dies für ZnSe/CdS  $\Delta t$  0s  $0.51 \pm 0.11 : 1$ . Der Fehler entspricht der Standardabweichung einer Doppelbestimmung. Es fand also auch bei gleichzeitiger Zugabe der ZnSe

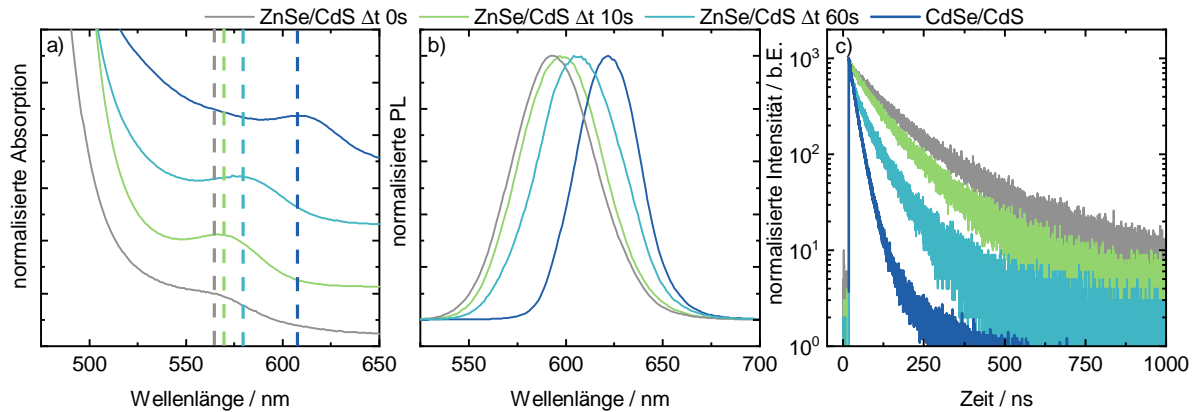
Kerne mit der Schwefelvorläuferverbindung ein signifikanter Anteil Kationenaustausch statt (vgl. Kapitel 5.2). Das Verhältnis aus Zink- zu Selenionen betrug für  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  10 s  $0.39 \pm 0.10 : 1$  und für  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s  $0.46 \pm 0.09 : 1$ . Der Anteil an Zinkionen wird also über die Zeit etwas kleiner, der Fehler aus der Doppelbestimmung ist jedoch so groß, dass kein eindeutiger Trend in der Probenreihe erkennbar ist.

#### 5.3.4 Ensemble Spektroskopie

Die hier gezeigten optischen Daten der  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  Strukturen stammen von einem anderen Probensatz als im vorherigen Kapitel 5.3.3. Die Proben wurden jedoch identisch hergestellt, lediglich die verwendeten  $\text{ZnSe}$  und  $\text{CdSe}$  Kerne sind mit 3.16 nm bzw. 3.18 nm etwas größer. TEM Aufnahmen und die zugehörige Histogramme der  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  Proben sind im Anhang unter Abbildung A7 zu finden. Als  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  Referenz dient die oben gezeigte Probe, da diese den gleichen Kerndurchmesser wie die verwendeten  $\text{ZnSe}$  Kerne aufwies. Die Heterostrukturen zeigen sehr ähnliche Dimensionen, lediglich die Verdickung ist für  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  10 s und  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s etwa 1 nm kleiner als für  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  0 s. In Abbildung 5.22 sind die Ensemble Absorptions- und PL-Spektren sowie Fluoreszenzzerfallskurven der drei Proben  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  0 s (grau),  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  10 s (grün),  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s (hellblau) sowie der  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  Referenz (dunkelblau) gezeigt. In Abbildung 5.22a) ist das indirekte Absorptionsmaximum der drei Strukturen gezeigt, welches durch Absorption von Licht an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale entsteht. Mit steigender Zeitdifferenz  $\Delta t$ , mit der die Schwefelvorläuferverbindung zu den  $\text{ZnSe}$  Kernen und der Cadmiumvorläuferverbindung gegeben wird, verschiebt das indirekte Absorptionsmaximum von 566 nm zu 580 nm bzw. um 53 meV. Das Absorptionsmaximum der  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  Referenz liegt bei 608 nm. Die Maxima sind jeweils farblich markiert (gepunktete Linie). Die Spektren sind gegeneinander zur besseren Sichtbarkeit auf der Ordinatenachse verschoben.

Äquivalent zur Absorption verschiebt auch die Emissionswellenlänge zu höheren Werten bei längerer Zeit  $\Delta t$ , wie Abbildung 5.22c) entnommen werden kann. Die Verschiebung erfolgt hier von 594 nm zu 607 nm, also um 45 meV. Die Emission von  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  liegt bei noch höheren Wellenlängen mit ihrem Maximum bei 622 nm.

Die Stokes-Verschiebung sinkt innerhalb der zinkhaltigen Proben von 105 meV auf 96 meV mit zunehmender Zeit  $\Delta t$ . Die Stokes-Verschiebung der  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  Probe beträgt nur 43 meV. Sowohl die Werte für die  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  Proben als auch für die  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  liegen in der Größenordnung von in der Literatur genannten Werten.<sup>[22,39,100,220]</sup> Die Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren aller zinkhaltigen Proben liegt bei 50 nm, die der  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  Probe ist etwas schmaler mit 40 nm. Die Quantenausbeuten aller Proben liegen zwischen 20 % bis 30 %, wodurch gute Vergleichbarkeit gegeben ist.



**Abbildung 5.22** Ensemble Spektroskopie von ZnSe/CdS DRs, deren Bandstruktur durch die verzögerte Zugabe der Schwefelvorläuferverbindung modifiziert wurde mit einer CdSe/CdS DR Probe als Referenz. Die verwendete ZnSe Kerngröße betrug 3.16 nm und die CdSe Kerngröße betrug 3.18 nm. a) Absorptionsspektren des indirekten Übergang, die auf der y-Achse gegeneinander verschoben sind. b) PL-Spektren und c) Fluoreszenzzerfallskurven der Probenreihe.

Die Fluoreszenzzerfallskurven in c) zeigen einen schnelleren Abfall mit zunehmender Zeitdifferenz  $\Delta t$ . Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer sinkt von 155 ns über 111 ns auf 62 ns ab. CdSe/CdS als Referenz hat hier eine Lebensdauer von 30 ns.

Mit zunehmender Zeit  $\Delta t$  steigt die Zeit, in der Cadmiumionen aus der Lösung Zinkionen im ZnSe Gitter austauschen können. Dadurch entsteht  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  bevor die CdS Schale aufwachsen kann. Mit zunehmender Zeit  $\Delta t$  nimmt  $x$  entsprechend zu, wie durch die theoretischen Rechnungen in Abbildung 5.13 gezeigt werden konnte. Durch den Austausch sinkt die Energie des Leitungsbands im Bereich der Kerne ab, wodurch die Gesamtenergie des Exzitons sinkt. Dies wird anhand der Emissionswellenlänge gemessen. Es tritt hier eine Rotverschiebung der PL auf, obwohl der Durchmesser der Verdickung und damit an der Position der Kerne mit zunehmender Zeit  $\Delta t$  abnimmt. Die Abnahme des Durchmessers würde zu einer Blauverschiebung durch stärkeres *confinement* führen. Der Effekt durch das Absinken des Leitungsbandes in den Kernen durch den Kationenaustausch ist jedoch stärker, wodurch in Summe eine Rotverschiebung resultiert.

Die Fluoreszenzlebensdauer repräsentiert bei ähnlicher Quantenausbeute das Überlappintegral von Elektron- und Lochwellenfunktion. Eine kurze Fluoreszenzlebensdauer entspricht also einem stärkeren Überlapp von Elektron- und Lochwellenfunktion und damit stärkerer Lokalisation der Ladungsträger in den Kernen. Die Fluoreszenzlebensdauer nimmt mit steigender Zeit  $\Delta t$  ab. Die CdSe/CdS Probe hat eine noch kürzere Fluoreszenzlebensdauer. Dies entspricht den Erwartungen, da die Ladungsträger mit zunehmender Zeit  $\Delta t$  durch das Absinken des Leitungsbandes in den Kernen stärker in den Kernen lokalisiert sein sollten. Reine CdSe/CdS DRs weisen in ähnlicher Geometrie Lebensdauern von etwa 30 ns auf,<sup>[82]</sup> was auch durch eigene Experimente bestätigt werden konnte.

Mit zunehmender Zeit  $\Delta t$  zeigt sich also eine Tendenz von Typ-II Verhalten hin zu Eigenschaften eines klassischen Typ-I  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  DRs, die Exzitonenergie ist jedoch höher und die Fluoreszenzlebensdauer länger als bei der  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  Referenz mit gleicher Kerngröße.

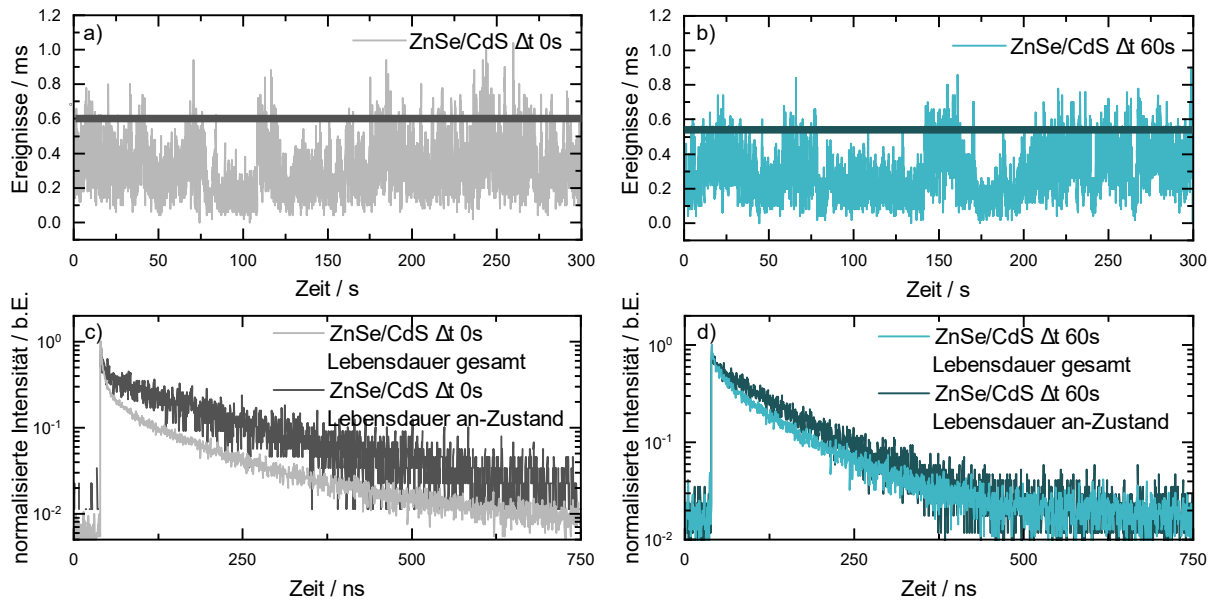
#### 5.3.5 Einzelteilchenspektroskopie

An zwei der im vorherigen Kapitel 5.3.4 gezeigten Proben wurde Einzelteilchen-PL-Spektroskopie durchgeführt, um *Blinking* Verhalten, Fluoreszenzlebensdauern im „An“-Zustand und Spektren auf Einzelteilchenniveau miteinander vergleichen zu können. Dabei handelt es sich um die Proben  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  0 s und  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s.  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  wurde nicht vermessen, da diese Struktur ausreichend literaturbekannt ist.<sup>[82,221,222]</sup> Fluoreszenzzeitspuren und zugehörige -zerfälle sind in Abbildung 5.23 gezeigt. In Grautönen sind die Daten der Probe  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  0 s und in Blautönen die der Probe  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s dargestellt.

Die Daten wurden mit einer Leistung von 52 nW bei einer Repetitionsrate von 500 kHz und einer Anregungswellenlänge von 442 nm aufgenommen. Die numerische Apertur betrug 0.95 bei einer Vergrößerung von 100x. Die Auflösung in den Zeitspuren beträgt 50 ms.

In beiden Zeitspuren in Abbildung 5.23a) und b) ist eine schnelle Fluktuation zwischen hoher und niedriger Fluoreszenzintensität erkennbar, wobei sich die Proben nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Trotz schneller Fluktuation zwischen niedriger und hoher Intensität sind auch Bereiche erkennbar, in denen die Intensität konstant auf niedrigem Niveau ist. Dies ist in a) beispielsweise zwischen 75 s und 110 s und in b) zwischen 80 s und 130 s der Fall. In diesen Zeiträumen sind die Partikel vorwiegend in einem „Aus“-Zustand. Dieser wird in der Literatur auf Fallenzustände zurückgeführt, in denen Ladungsträger gefangen gehalten werden und so nicht strahlend rekombinieren können.<sup>[54,56]</sup> Die starken Intensitätsfluktuationen können darin begründet sein, dass bei der verwendeten Leistung von 52 nW bei 500 kHz Repetitionsrate mehrere Exzitonen pro Puls erzeugt werden können.<sup>[27,53]</sup> Eine Verringerung der Anregungsleistung sorgte jedoch für eine Verringerung der PL-Intensität unterhalb der messbarer Grenzen. Eine Erhöhung der Repetitionsrate war ebenfalls nicht möglich, da dann der Fluoreszenzzerfall nicht vollständig aufgelöst werden konnte.

Abbildung 5.23c) und d) zeigen die extrahierten Fluoreszenzzerfallskurven. In helleren Farbtönen sind jeweils die Zerfallskurven über den gesamten Intensitätsbereich dargestellt. In dem dunkleren Farbton ist die Zerfallskurve gezeigt, die aus Zeitpunkten resultiert, an denen eine hohe Intensität vorlag. Dafür wurde willkürlich im oberen Drittel der Intensität in der Zeitspur ein Grenzwert festgelegt.



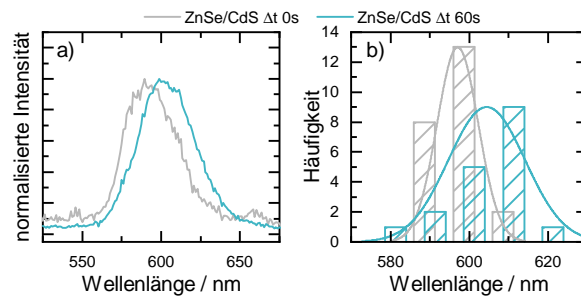
**Abbildung 5.23** Gezeigt sind je eine exemplarische Zeitspur und daraus extrahierte Fluoreszenzzerfallskurven von bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs. a) und b) zeigen die Zeitspuren über eine Dauer von 5 min für die Proben ZnSe/CdS  $\Delta t$  0 s (grau) und ZnSe/CdS  $\Delta t$  60 s (blau). Daraus wurden je zwei Fluoreszenzzerfallskurven extrahiert, die in c) und d) gezeigt sind. Die hellere Kurve stellt den Fluoreszenzzerfall über die gesamte Zeitspur dar, die dunklere nur oberhalb eines willkürlichen gelegten Schwellenwertes im oberen Drittel der Intensität der Zeitspur. Der Schwellenwert ist in a) und b) durch eine horizontale Linie markiert.

**Tabelle 5.2** Mittelwerte der Fluoreszenzlebensdauern auf Niveau von Einzelteilchen zweier bandstrukturmodifizierter ZnSe/CdS Strukturen. Es sind Werte über den gesamten Intensitätsbereich sowie nur im „An“-Zustand gezeigt.

Lebensdauer gesamt ZnSe/CdS $\Delta t$ 0 s	Lebensdauer „An“ ZnSe/CdS $\Delta t$ 0 s	Lebensdauer gesamt ZnSe/CdS $\Delta t$ 60 s	Lebensdauer „An“ ZnSe/CdS $\Delta t$ 60 s
156 ns	191 ns	87 ns	94 ns

Die Zerfallskurven wurden mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion angepasst, aus der im Anschluss die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer errechnet wurde. Zerfallskurven, die aus der gesamten Zeitspur extrahiert wurden, sind mit einer mehrfach exponentiellen Zerfallsfunktion angepasst worden. Die Zerfallskurven aus dem oberen Intensitätsbereich konnte hingegen mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion angepasst werden. Dies entspricht der Erwartung, da im „An“-Zustand nur ein Zerfallsprozess, die strahlende Rekombination, zum PL-Signal beitragen sollte.<sup>[60]</sup> Es wurden 26 bzw. 24 Partikel für die Proben gemessen. Die Mittelwerte der durchschnittlichen Lebensdauern über den gesamten Intensitätsbereich sowie die Mittelwerte im „An“-Zustand sind in Tabelle 5.2 gezeigt. Die gemittelten Lebensdauern der Proben von der gesamten Zeitspur nehmen hin zum „An“-Zustand zu, wobei die Zunahme beim weniger stark ausgetauschten ZnSe/CdS  $\Delta t$  0 s

### 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ dot-in-rods



**Abbildung 5.24** a) Repräsentative Einzelteilchenfluoreszenzspektren der zwei bandstrukturmodifizierten  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  Proben mit  $\Delta t$  0 s (grau) und  $\Delta t$  60 s (hellblau). b) Histogramm der Maxima der Spektren mehrerer einzelner DRs zeigen eine Rotverschiebung der PL mit zunehmender Zeit  $\Delta t$ .

kleiner ist als beim stärker ausgetauschten  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s. Die Mittelwerte der Fluoreszenzlebensdauern von einzelnen DRs über die gesamte Beobachtungszeit der Zeitspur decken sich mit den Lebensdauern, die im Ensemble in der Küvette in Lösung bestimmt wurden (155 ns und 62 ns, siehe Abbildung 5.22). Wird nur der „An“-Zustand betrachtet, zeigt sich auch statistisch eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer. Zusätzlich handelt es sich bei den meisten Zerfallskurven des „An“-Zustands um monoexponentielle Zerfallskurven, da nur strahlende Rekombination zu dieser beiträgt. Da es nur einen physikalischen Prozess der Rekombination gibt, folgt dieser dem Verlauf einer monoexponentiellen Zerfallskurve.<sup>[60]</sup>

Des Weiteren wurden Spektren von Einzelteilchen aufgenommen, die exemplarisch in Abbildung 5.24a) gezeigt sind. Zusätzlich sind Histogramme dargestellt, die die Verteilung der PL-Maxima der beiden Proben zeigt. Dies dient zur Überprüfung, ob die im Ensemble gefundene Rotverschiebung mit steigender Zeit  $\Delta t$  auch auf Einzelteilchenniveau auftritt.

Die PL-Spektren auf Einzelteilchenniveau von  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  weisen wie auch im Ensemble eine Gauß-Form auf. Die exemplarischen Beispiele hier zeigen wie auch im Ensemble eine Rotverschiebung mit zunehmender Zeit  $\Delta t$ . Die Position der Maxima sind in einem Histogramm in Abbildung 5.24b) gezeigt. Das Maximum der Verteilung der Emissionsmaxima für  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  0 s liegt bei 597 nm und für  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  60 s bei 607 nm. Im Ensemble in Lösung gemessen betragen die Maxima 594 nm bzw. 604 nm. Leichte Abweichungen in der PL-Wellenlänge zwischen Einzelteilchenexperiment auf Glassubstraten und in Lösung können durch die unterschiedliche Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums erklärt werden.<sup>[223]</sup>

Trotz der kleinen Stichprobe von etwa 25 Partikeln pro Probe, können auf Einzelteilchenniveau die gleichen Trends wie im Ensemble erkannt werden, dass mit steigender Zeit  $\Delta t$  die Fluoreszenzwellenlänge zunimmt sowie die Fluoreszenzlebensdauer abnimmt. Dies kann

durch das Absinken des Leitungsbandes im Bereich der Kerne durch den Austausch von Zinkionen aus dem Kern gegen Cadmiumionen erklärt werden. Dadurch werden außerdem beide Ladungsträger stärker in den Kernen lokalisiert, wodurch der Wellenfunktionsüberlapp steigt und die Rekombinationswahrscheinlichkeit größer wird. Dies ist dann in der kleineren Fluoreszenzlebensdauer messbar.

### 5.3.6 Verwendung modifizierter Kerne

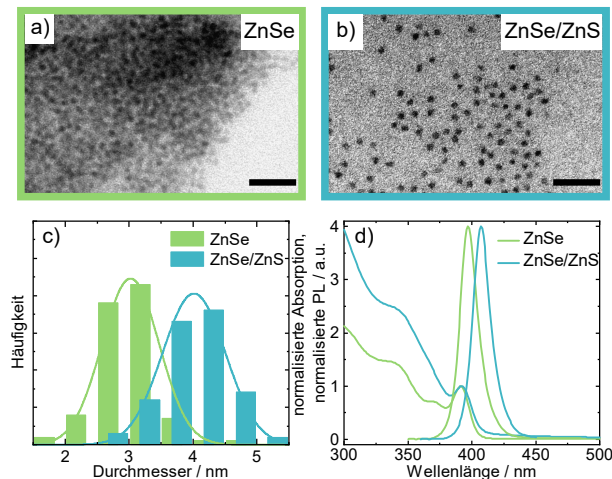
Es konnte gezeigt werden, dass am Anfang der Schalenwachstumsreaktion von CdS auf ZnSe Kernen Kationenaustausch von ZnSe zu  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  zu signifikanten Anteilen stattfindet. Dieser Kationenaustausch konnte zusätzlich vor dem Schalenwachstum induziert werden, um den Cadmiumgehalt weiter zu erhöhen. So konnte ein Modellsystem geschaffen werden, dass vom Standard Typ-II ZnSe/CdS DRs hin zu Typ-I CdSe/CdS führt.

Um den Grad des Kationenaustauschs nun nicht nur zu erhöhen, sondern im Vergleich zur Standardsynthese ZnSe/CdS  $\Delta t = 0$  s auch zu verringern, könnte eine zusätzliche Schicht ZnS auf die ZnSe Partikel vor dem Schalenwachstum aufgebracht werden. ZnS bildet zusammen mit ZnSe durch die große Bandlücke ein Typ-I System (vgl. Abbildung 2.3). Dies kann theoretisch durch zwei Effekte die Legierungsbildung in den Kernen verringern. Zum einen wird die Wegstrecke vergrößert, durch die Cadmiumionen diffundieren müssen, um Zinkionen aus dem ZnSe auszutauschen. Zum anderen führt ein Austausch der Zinkionen in ZnS durch Cadmiumionen zur Bildung von CdS. Da die Schale auch aus CdS besteht, wird durch Kationenaustausch in der ZnS Zwischenschicht weiteres Schalenmaterial des DRs gebildet.

Abbildung 5.25 zeigt TEM Aufnahmen der ZnSe Partikel (a) sowie der ZnSe/ZnS Partikel (b). Die ZnS Schale wurde dabei mit der Methode der aufeinanderfolgenden Adsorption und Reaktion von Ionenschichten (engl. *successive ion layer adsorption and reaction* (SILAR)) hergestellt, wobei zwei Monolagen ZnS gewachsen wurde. Die verwendeten Kerne hatten eine Größe von 3.16 nm, die mittels Extinktionsspektroskopie bestimmt wurde. Die mittels TEM ermittelte Größe betrug 3.0 nm. Nach dem ZnS Schalenwachstum betrug die Größe 4.0 nm. Die theoretisch zu erwartende Zunahme der Dicke beträgt 1.24 nm, also 0.31 nm pro Monolage ZnS.<sup>[21]</sup> Da zwei Monolagen auf den sphärischen Partikeln abgeschieden wurden, beträgt die theoretische Dickenzunahme dem Vierfachen der Monolage ZnS. Aufgrund der Zunahme des Durchmessers kann von einer erfolgreichen Abscheidung des ZnS ausgegangen werden.

Das Aufwachsen der Schale ist auch in den Absorptionsspektren in Abbildung 5.25d) zu erkennen. Die Spektren sind auf das erste Absorptionsmaximum normiert. Das Maximum liegt bei einer Wellenlänge von 391 nm bzw. 392 nm. Das Wachstum der ZnS Schale wird hier durch die Zunahme der Absorption bei kleineren Wellenlängen deutlich. Da ZnS eine

### 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ dot-in-rods



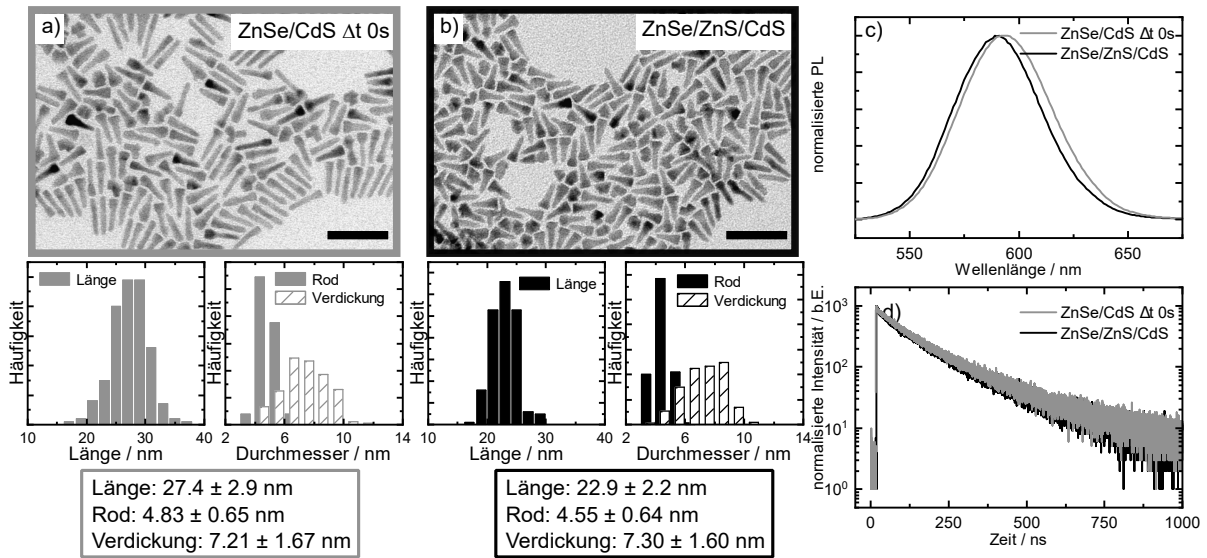
**Abbildung 5.25** Gezeigt sind in a) eine TEM-Aufnahme von ZnSe Kernen, aus denen mittels SILAR ZnSe/ZnS Partikel hergestellt wurden, deren TEM-Aufnahme in b) zu sehen ist. Der Maßstabsbalken entspricht 25 nm. c) zeigt die zugehörigen Histogramme und d) die Absorptions- und PL-Spektren beider Proben. Es handelt sich um Probensatz 1, bei dem ZnSe Kerne mit einer nach Absorptionsspektroskopie bestimmten Größe von 3.16 nm verwendet wurden.

größere Bandlücke mit 3.61 eV als ZnSe mit 2.75 eV aufweist,<sup>[66]</sup> absorbiert das Material entsprechend bei kleineren Wellenlängen. Eine Zunahme der Absorption ist somit ein Hinweis auf das ZnS Schalenwachstum. Die ZnSe Partikel haben ihr PL-Maximum bei 397 nm, die daraus erhaltenen ZnSe/ZnS Partikel bei 407 nm, womit die PL um 10 nm verschoben ist. Dies entspricht den Erwartungen, da durch das Typ-I System des ZnSe/ZnS die Wellenfunktionen der Ladungsträger des Exzitons in die Schale herausragen kann. Dies kann zu einer Verringerung der Energie des Exzitons führen. Zusätzlich sind die erhaltenen Partikel im TEM deutlich besser voneinander separiert. Für das Wachstum der ZnSe Partikel ist Octadecylamin der Ligand, für das Schalenwachstum eine Mischung aus Ölsäure und Oleylamin, was möglicherweise zu einer besseren Separation der Partikel führt.

Auf den in Abbildung 5.25 gezeigten ZnSe/ZnS Partikeln wurden anisotrope CdS Schalen gewachsen. Dafür wurde die gleiche Syntheseroute wie für ZnSe/CdS  $\Delta t 0$ s verwendet. Statt ZnSe Kernen wurden jedoch ZnSe/ZnS Partikel injiziert. Die Schwefelvorläuferverbindung wurde also zeitgleich mit den ZnSe/ZnS Kernen zu der Cadmiumvorläuferverbindung gegeben. TEM Aufnahmen, Größenhistogramme, PL-Spektren und Fluoreszenzzerfallskurven der erhaltenen ZnSe/ZnS/CdS Heterostrukturen sowie der im Vergleich genutzten ZnSe/CdS  $\Delta t 0$ s DRs sind in Abbildung 5.26 gezeigt. Es wurden für die ZnSe/CdS  $\Delta t 0$ s DRs die gleichen Kerne verwendet wie für die ZnSe/ZnS/CdS Strukturen.

Es wurden auch bei den in Abbildung 5.26b) gezeigten ZnSe/ZnS/CdS Strukturen elongierte DRs erhalten, die an einem Ende eine Verdickung aufwiesen. Die Größe der Strukturen liegt in einem vergleichbaren Bereich wie die der Vergleichsprobe ZnSe/CdS  $\Delta t 0$ s,

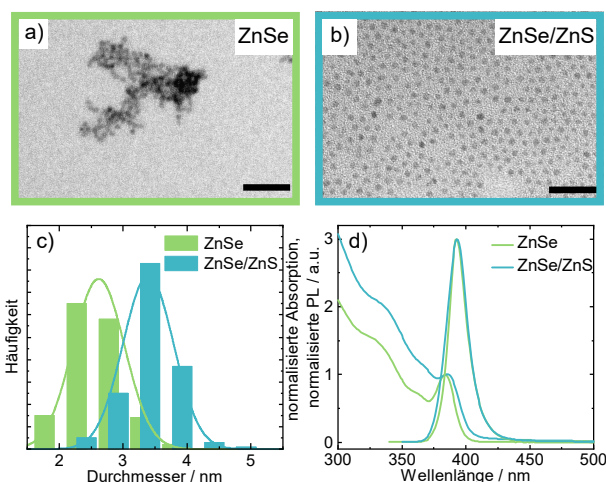




**Abbildung 5.26** Gezeigt ist ein Vergleich eines Standard ZnSe/CdS DRs (grau) mit einem DR, bei dem ZnSe/ZnS Partikel als Kerne verwendet wurden (schwarz). Die ZnSe Kerngröße betrug 3.16 nm. Die TEM-Aufnahmen sind in a) und b) mit den zugehörigen Größenhistogrammen gezeigt. Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. Die PL-Spektren sind c) und die Fluoreszenzzerfallskurven in d) gezeigt. Es handelt sich hier um Probenatz 1, bei dem ZnSe Kerne mit einer Größe von 3.16 nm verwendet wurden.

die aus den identischen ZnSe Kernen hergestellt wurde. Die ZnSe/ZnS/CdS Strukturen sind etwas kürzer als die Vergleichsprobe mit  $\Delta t 0s$ , Durchmesser des Stäbchens und der Verdickung sind jedoch sehr ähnlich mit 4.83 nm zu 4.55 nm bzw. 7.21 nm zu 7.30 nm, weshalb diese Proben miteinander vergleichbar sind. Die ZnSe/ZnS/CdS Heterostrukturen kristallisierten ebenso vorwiegend in der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur, was in Abbildung A8 gezeigt ist.

Die PL der ZnSe/ZnS/CdS DRs ist im Vergleich zur Referenz um 4 nm zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die Quantenausbeuten beider Proben liegen mit 28 % für ZnSe/CdS  $\Delta t 0s$  und 33 % für ZnSe/ZnS/CdS in einem sehr ähnlichen Bereich. In Abbildung 5.26d) sind die Fluoreszenzzerfallskurven gezeigt. Der Verlauf ist bei beiden Kurven nahezu deckungsgleich, die berechnete durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer nimmt mit dem Einfügen der ZnS Zwischenschicht von 155 ns auf 143 ns ab. Die Abnahme der Fluoreszenzwellenlänge der ZnSe/ZnS/CdS im Vergleich zur  $\Delta t 0s$  Probe ist durch den Anteil des ZnS erklärbar, welches eine große Bandlücke aufweist und damit die Gesamtenergie des Exzitons erhöht. Die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer entspricht nicht der Erwartung. Es wäre eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer zu erwarten gewesen, da die ZnS Zwischenschicht die Diffusion von Cadmiumionen in die Kerne im Vergleich zur Referenz geringer sein sollte. Dadurch sollte das Leitungsband in den Kernen durch den Kationenaustausch weniger stark abgesenkt werden und Elektron und Loch weiterhin



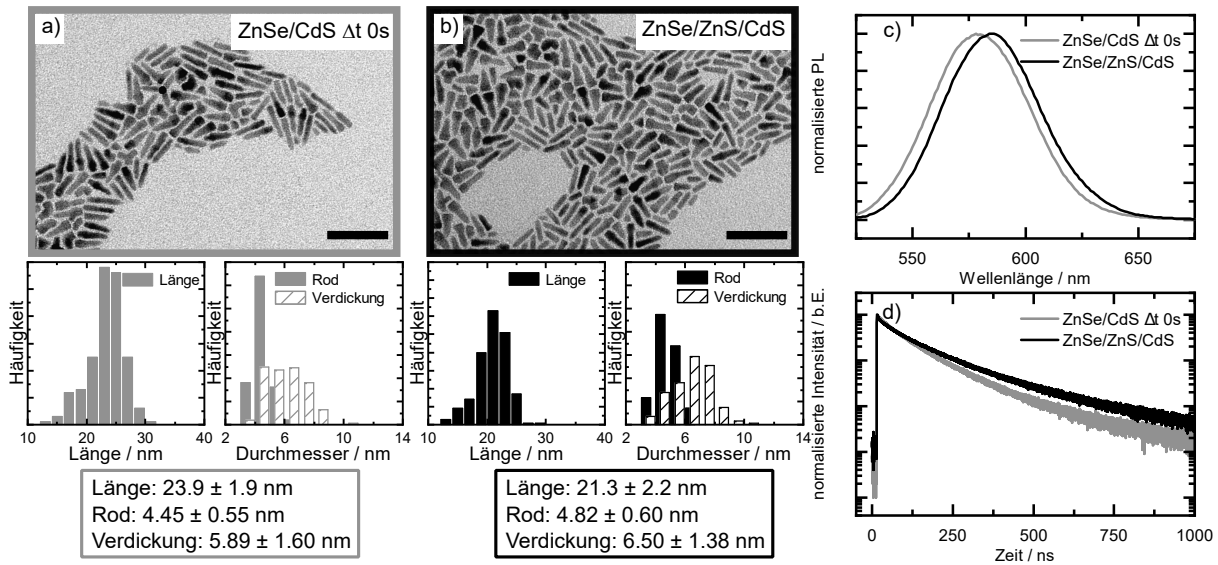
**Abbildung 5.27** Gezeigt sind in a) eine TEM-Aufnahme von ZnSe Kernen, aus denen mittels SILAR ZnSe/ZnS Partikel hergestellt wurden, deren TEM-Aufnahme in b) zu sehen ist. Der Maßstabsbalken entspricht 25 nm. c) zeigt die zugehörigen Histogramme und d) die Absorptions- und PL-Spektren beider Proben. Es handelt sich um Probensatz 2, bei dem ZnSe Kerne mit einer nach Absorptionsspektroskopie bestimmten Größe von 2.86 nm verwendet wurden.

räumlich getrennt sein. Dies würde mit weniger Wellenfunktionsüberlapp und damit einer längeren Fluoreszenzlebensdauer einhergehen.

Es wurde ein Reproduktionsexperiment mit ZnSe Kernen mit einer Größe von 2.86 nm durchgeführt, wobei diese Größe mittels UV-vis Spektroskopie bestimmt wurde. Die Ergebnisse für die Herstellung der ZnSe/ZnS Partikel sind in Abbildung 5.27 gezeigt. Der mit TEM ermittelte Durchmesser betrug für die ZnSe Kerne 2.6 nm, welcher durch das Schalenwachstum auf 3.4 nm angewachsen ist. Die Zunahme des Durchmessers ist mit 0.8 nm kleiner als die theoretisch zu erwartende Zunahme des Durchmessers. Durch das Schalenwachstum ist hier jedoch auch eine deutlich bessere Separation der Partikel im TEM erkennbar, was auf die Liganden Oleylamin und Ölsäure während des SILAR Schalenwachstums zurückgeführt werden könnte. Durch die schlechte Separation der ZnSe Kerne und den schlechten Kontrast im TEM kann die Größe jedoch nicht so exakt bestimmt werden.

Die Absorptionsspektren in Abbildung 5.27 sind hier auch auf das erste exzitonische Absorptionsmaximum bei 384 nm normiert. Es ist ebenfalls eine Zunahme der Absorption unterhalb von 350 nm erkennbar, was durch das ZnS Schalenwachstum erklärt wird. Weder das erste Absorptionsmaximum noch das PL-Maximum sind hier durch das Wachstum der ZnS-Schale zu niedrigeren Energien verschoben.

Aus diesem zweiten Probensatz ZnSe/ZnS Kernen wurden ebenfalls Heterostrukturen durch das Wachstum der anisotropen CdS Schale hergestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.28 gezeigt. Die Maße der ZnSe/ZnS/CdS DRs sind ähnlich mit denen der



**Abbildung 5.28** Gezeigt ist ein Vergleich eines Standard ZnSe/CdS DRs (grau) mit einem DR, bei dem ZnSe/ZnS Partikel als Kerne verwendet wurden (schwarz). Die ZnSe Kerngröße betrug 2.86 nm. Die TEM-Aufnahmen sind in a) und b) mit den zugehörigen Größenhistogrammen gezeigt. Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. Die PL-Spektren sind c) und die Fluoreszenzzerfallskurven in d) gezeigt. Es handelt sich hier um Probenatz 2, bei dem ZnSe Kerne mit einer Größe von 2.86 nm verwendet wurden.

ZnSe/CdS  $\Delta t 0s$  DRs, die mit den identischen ZnSe Kernen hergestellt wurden. Der Durchmesser der Verdickung ist jedoch bei den ZnSe/ZnS/CdS DRs mit 6.50 nm verglichen mit 5.89 nm bei den ZnSe/CdS  $\Delta t 0s$  DRs etwas größer.

Das PL-Maximum der ZnSe/ZnS/CdS Strukturen ist im Vergleich zur Referenz 5 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Dies steht im Widerspruch zu Probenatz 1, bei dem die PL blauverschoben war. Das ZnS mit seiner großen Bandlücke sollte zu einer Vergrößerung der Gesamtenergie des Exzitons führen. Gleichzeitig kann der größere Durchmesser der Verdickung des ZnSe/ZnS/CdS DRs, an der die Kerne lokalisiert sind, zu weniger Beschränkung des Exzitons führen. Diese beiden gegenläufigen Effekte spielen bei diesem Probenatz eine Rolle und führen zu einer Rotverschiebung der PL im Vergleich zu ZnSe/CdS  $\Delta t 0s$ .

In Abbildung 5.28d) sind die Zerfallskurven der beiden Proben gezeigt. Hierbei zeigen ZnSe/ZnS/CdS DRs einen deutlich längeren Zerfall mit einer durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauer von 148 ns im Vergleich zu ZnSe/CdS  $\Delta t 0s$  mit 110 ns. Dies steht auch im Widerspruch zu Probenatz 1. Dahingegen entspricht dies aber den oben aufgeführten Erwartungen, da die Ladungsträger stärker voneinander separiert zu sein scheinen. Eine stärkere räumliche Trennung der Ladungsträger sollte zu einer Verlängerung der PL-Lebensdauer führen.

### 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ *dot-in-rods*

---

Es wurde auch bei der  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}/\text{CdS}$  Probe über Elementaranalytik das Verhältnis aus Zink- zu Selenionen bestimmt. Dieses betrug im finalen  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}/\text{CdS}$  DR 1.4 : 1. Daraus lässt sich jedoch nicht direkt schließen, dass weniger Kationenaustausch stattgefunden hat. Eine Beurteilung über den Grad des Kationenaustausches mittels Elementaranalytik, wie er für die Proben mit verzögerter Zugabe der Schwefelvorläuferverbindung durchgeführt wurde, ist hier nicht sinnvoll. Als Maß galt das Verhältnis aus Zink zu Selen, da sich diese Materialien am Anfang der Synthese in den Kernen befinden. Dieses Verhältnis beträgt bei den  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}/\text{CdS}$  DRs aus Probensatz 2 1.4 : 1. Es ist größer als das der verwendeten Kerne mit 1.2, da die verwendeten  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}$  Kerne durch die  $\text{ZnS}$  Schale mehr Zinkionen als reine  $\text{ZnSe}$  Kerne enthalten. Über Elementaranalytik lässt sich also keine Aussage auf den Grad des Kationenaustauschs bei  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}/\text{CdS}$  DRs treffen. Ein Verhältnis, dass die anderen Ionen des DRs, also Cadmium- und Schwefelionen, kann jedoch nicht verwendet werden, da diese im starken Überschuss in der Schale vorhanden sind. Änderungen in den Kernen wären dann kaum oder nicht messbar, da die Menge der Ionen in den Kernen im Vergleich zur Menge der Ionen der Schale klein ist.

Die beiden Probensätze zeigen jeweils Anzeichen für eine zusätzliche  $\text{ZnS}$  Schicht zwischen dem  $\text{ZnSe}$  Kern und der  $\text{CdS}$  Schale. Dies ist bei Probensatz 1 die Blauverschiebung der PL-Wellenlänge und bei Probensatz 2 die Verlängerung der PL-Lebensdauer. Es werden jedoch jeweils nicht beide Kriterien erfüllt, die auf weniger Kationenaustausch der  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}/\text{CdS}$  Proben im Vergleich zu  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$   $\Delta t$  0s DRs hindeuten.

Für die nicht eindeutigen Ergebnisse der beiden Probenreihen mit  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}/\text{CdS}$  DRs kann es mehrere Gründe geben. Zum einen unterscheiden sich die Größe der beiden Heterostrukturen, die miteinander verglichen werden, etwas voneinander. Bei Probensatz 2 vergrößert sich durch das Einfügen der  $\text{ZnS}$  Zwischenschicht der Durchmesser der Verdickung, was einen direkten Einfluss auf die Beschränkung des Exzitons und damit auf die PL-Energie hat. Die Verschiebung der PL-Wellenlänge zu längeren Wellenlängen könnte dadurch begründet sein.

Zum anderen findet nach dem in Kapitel 5.2 aufgestellten Modell des Wachstums von anisotropen  $\text{CdS}$  Schalen auf  $\text{ZnSe}$  Kernen der Kationenaustausch zu Beginn sehr schnell statt. Es kann also sein, dass die zusätzliche Wegstrecke in Form der  $\text{ZnS}$  Zwischenschicht, durch die Cadmiumionen diffundieren müssen bevor sie die  $\text{ZnSe}$  Kerne erreichen, kaum einen Einfluss auf den Grad des Austausches im Kern haben.

Das Einfügen einer  $\text{ZnS}$  Zwischenschicht könnte jedoch auf Grundlage der vorliegenden Daten zu einer stärkeren Ladungstrennung zwischen Elektron und Loch durch ein geringeres Maß an Kationenaustausch verhelfen. Die angefertigten Probensätze unterscheiden sich jedoch teilweise, wobei beide Probensätze Hinweise auf ein stärkeres Typ-II Verhalten liefern.

### 5.3.7 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine Methode, bei der die Absorptionsfähigkeit von Röntgenstrahlung eines Materials untersucht wird. Sie bietet den Vorteil, dass einzelne Elemente in Heterostrukturen gezielt untersucht werden können, da die in einer Heterostruktur enthaltenen Elemente in stark unterschiedlichen Energien Röntgenstrahlung absorbieren können.

Die Messungen und Analyse der Röntgenabsorptionsspektroskopie wurden von Lars Klemyer und Dr. Jagadesh Kopula Kesavan in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dorota Koziej am Center for Hybrid Nanostructures durchgeführt. Die Messungen erfolgten am DESY an P64 an der Se-K-Kante. Sie wurden an dem Probensatz durchgeführt, der in Abbildung 5.21 bzw. Abbildung 5.28 und zusammenfassend in Abbildung 5.30 gezeigt. Die ZnSe Kerne waren 2.86 nm groß. Die Größe der CdSe Kerne betrug 3.18 nm.

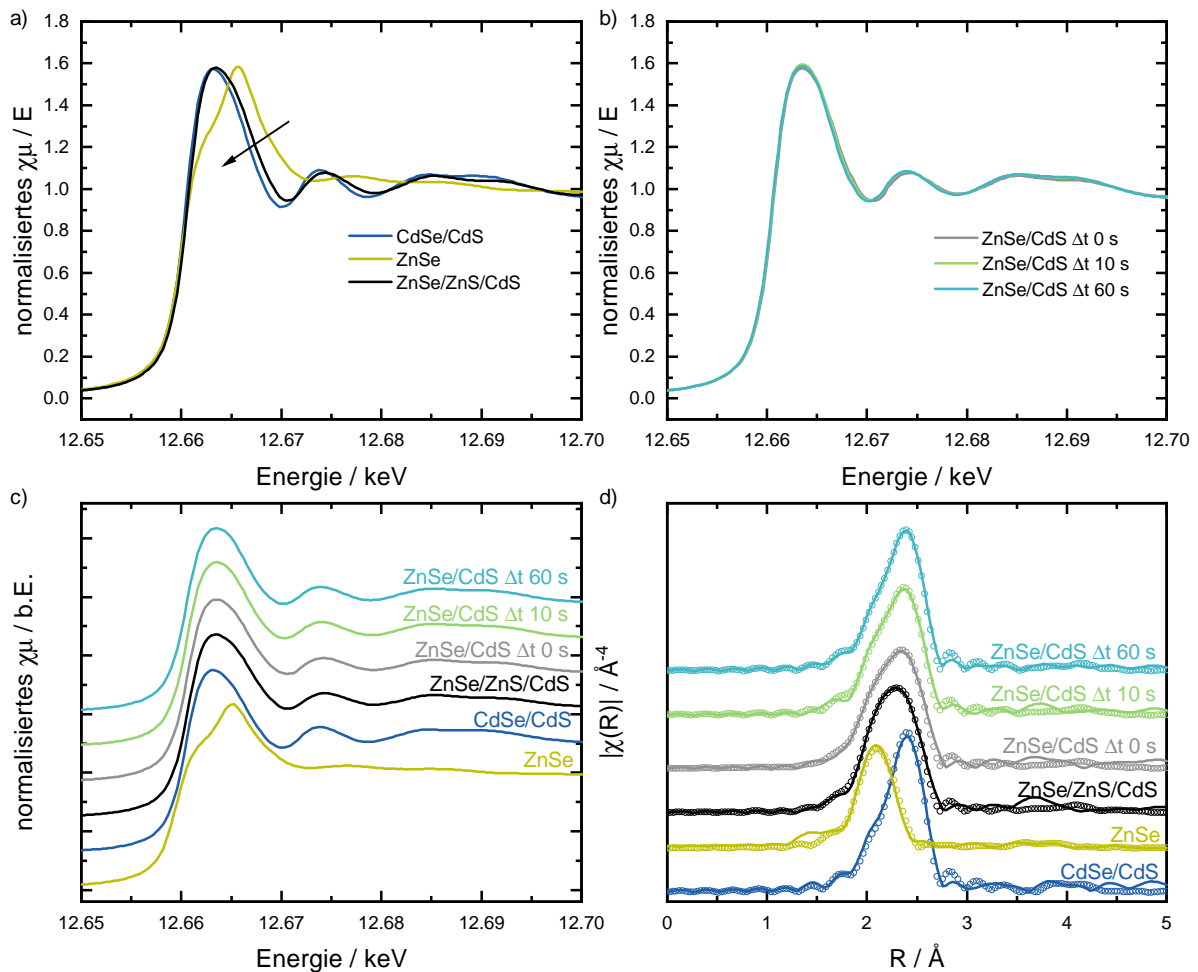
Es wurde an der Se-K-Kante angeregt, da die Kerne der Heterostrukturen untersucht werden sollten. Die Anionen sind in einem Kristall weniger mobil als die Kationen,<sup>[40]</sup> weshalb die Kerne aus Selenionen und einer Mischung aus Zink- und Cadmiumionen bestehen, was im vorherigen Kapitel 5.2 gezeigt werden konnte. Um die Kerne zu untersuchen, bietet sich deshalb die Energie der Se-K-Kante im Vergleich zu einer Zn-Kante durch die geringere Mobilität der Anionen an.

Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-Ray absorption near edge spectroscopy*, XANES) ist sensibel auf die Oxidationsstufe und damit auf die lokale Umgebung eines spezifischen Elements bzw. Atoms. Je elektronegativer das Element ist, das das untersuchte Element koordiniert, desto höher ist die Oxidationsstufe des untersuchten Atoms.<sup>[224]</sup> Zur Anregung eines 1s Elektrons, was der K-Kante entspricht, wird demzufolge mehr Energie benötigt, wenn die Oxidationsstufe des untersuchten Elements positiver ist.<sup>[225]</sup>

In Abbildung 5.29a)-b) sind die Nahkantenabsorptionsspektren der bandstrukturmodifizierten Probenreihe mit zinkhaltigen Kernen gezeigt. Zusätzlich sind CdSe/CdS DRs sowie ZnSe Kerne als Referenz dargestellt. Die Normierung der Spektren erfolgte dabei auf den Wert von null vor der Absorptionskante und auf den Wert von eins nach der Absorptionskante. In Abbildung 5.29c) sind die Röntgenabsorptionsspektren gegeneinander verschoben dargestellt. Dadurch geht die Information der Intensität verloren, Unterschiede auf der Energieskala sind aber besser erkennbar. Es ist bei allen Proben ein starker Anstieg der Absorption bei einer Energie von etwa 12 660 eV zu sehen, die der Energie der Se-K-Kante entspricht. Die Absorption der ZnSe Probe tritt bei etwas höheren Energien als die Absorption der CdSe/CdS Probe auf, was durch einen Pfeil markiert ist.

Die Elektronegativität von Zink ist höher als von Cadmium, was in einer Zn–Se-Bindung zu einer leicht höheren Oxidationsstufe des Selenions verglichen mit dem Selenion in der

### 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ dot-in-rods



**Abbildung 5.29** a) und b) Gezeigt sind die Messungen der Röntgenabsorptionsspektroskopie der drei bandstrukturmodifizierten  $\text{ZnSe}/\text{CdS}$  DRs sowie der DRs, bei denen  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}$  Kerne verwendet wurden. Als Referenz dienen  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  DRs sowie die verwendeten  $\text{ZnSe}$  Kerne. Gemessen wurde die Absorption an der Selen-K-Kante. c) Gezeigt sind die selben Röntgenabsorptionsspektren, die gegeneinander verschoben wurden, wodurch die Information der Intensität verloren geht, Unterschiede in der Energie aber besser erkennbar werden. d) Fourier-transformierte Spektren der Röntgenabsorption aller Proben (durchgezogene Linie) mit den besten Fits (gepunktete Linie).

$\text{Cd}-\text{Se}$ -Bindung führt.<sup>[102]</sup> Durch die höhere partielle Ladung wird mehr Energie benötigt, um ein Elektron aus dem  $1s$  Orbital zu lösen.<sup>[224,226]</sup> Dies führt dazu, dass die Absorptionskante für  $\text{ZnSe}$  bei höherer Energie als die Absorptionskante für  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  liegt.

Die untersuchte Probenreihe der DRs mit zinkhaltigen Kernen liegt fast bei gleicher energetischer Lage wie die  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  DR Referenz. Die Koordination des Selenions an das Cadmiumionen scheint für die Röntgennahkantenabsorption dominant zu sein. Eine leichte Verschiebung der Probenreihe mit zinkhaltigen Kernen hin zu höheren Energien ist jedoch erkennbar. Eine Unterscheidung dieser Proben untereinander ist jedoch nicht möglich.

Um Informationen über die lokale Umgebung der in den Kernen befindlichen Selenionen zu erhalten, wurde die erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl. *extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) gemessen und analysiert. Diese liegt energetisch oberhalb der Absorptionskante. Anhand von EXAFS können lokale Bindungspartner und Koordinationen um das Selenion identifiziert werden. Die Signalgebung entsteht durch Streuprozesse des angeregten 1s Elektrons mit benachbarten Atomen, weshalb EXAFS direkt Rückschlüsse auf die lokale Koordinationsumgebung eines spezifischen Elements geben kann.<sup>[225]</sup>

CdSe/CdS DRs und ZnSe Kerne dienen auch hier als Referenz, bei denen alle Selenionen entweder von Cadmium- oder von Selenionen koordiniert sind. Durch Fourier-Transformation der Röntgenabsorptionsspektren werden radiale Verteilungsfunktionen erhalten, die in Abbildung 5.29d) gezeigt sind. Die Anpassung der EXAFS Spektren erfolgte im Realraum im Bereich von 1.5 Å bis 4.7 Å. Der R-Wert der Fits war bei allen Funktionen kleiner als 0.02. Es wurde für den Fit der sogenannte Vielkörper Amplituden Abschwächungsfaktor (engl. *many-body amplitude reduction factor*)  $s_0^2$  genutzt, dessen Summe für die Fits bei  $s_0^2 = 0.88$  lag. Dieser Faktor wurde aus einer Referenzmessung einer Selenfolie erhalten.

Zum Fit des EXAFS Spektrums der CdSe/CdS DR Probe wurde die kubische Zinkblende-Kristallstruktur in den Kernen angenommen. Der Fit und die einzelnen Beiträge sind im Anhang in Abbildung A10a) gezeigt. Das Spektrum konnte angenähert werden, indem in der Umgebung des Selenions vier Cadmiumatome im Abstand von 2.60 Å (Se-Cd1-Se) angenommen wurde. Zwölf Selenatome befanden sich im Abstand von 4.30 Å (Se-Se1-Se). Dies entspricht den ersten beiden Koordinationssphären im kubischen CdSe Gitter um das Selenion.

Das Spektrum der ZnSe Kerne (siehe Abbildung A10b)) wurde ebenfalls mit der kubischen Zinkblende-Kristallstruktur angenähert. Es befanden sich vier Zinkatome in einem Abstand von 2.45 Å (Se-Zn1-Se), zwölf Selenatome in einem Abstand von 4.00 Å (Se-Se1-Se) und zwölf Zinkatome in einem Abstand von 4.68 Å (Se-Zn2-Se) um ein zentrales Selenatom.

Die Spektren der DRs, die auf zinkhaltigen Kernen aufgebaut sind, wurden durch Linearkombination der beiden Referenzstrukturen angepasst. Der *many-body amplitude reduction factor*  $s_0^2$  wurde als Parameter genutzt, um das Verhältnis aus ZnSe und CdSe in den Kernen zu bestimmen. Das Verhältnis aus ZnSe und CdSe entspricht dem Austauschgrad  $x$  in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , wie er in Kapitel 5.2 verwendet wurde. Die entsprechenden EXAFS-Spektren und die verwendeten Fits sind in Abbildung 5.29d) gezeigt. Die erhaltenen Anteile an ZnSe und CdSe für die Probenreihe sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

### 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ *dot-in-rods*

---

**Tabelle 5.3** Gezeigt sind die mittels EXAFS bestimmten Anteile an Zink- und Cadmiumionen.

Probe	Anteil Zn in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$	Anteil Cd in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$
ZnSe/ZnS/CdS	$0.47 \pm 0.04$	$0.53 \pm 0.04$
ZnSe/CdS $\Delta t$ 0 s	$0.37 \pm 0.04$	$0.63 \pm 0.04$
ZnSe/CdS $\Delta t$ 10 s	$0.28 \pm 0.04$	$0.72 \pm 0.04$
ZnSe/CdS $\Delta t$ 60 s	$0.23 \pm 0.04$	$0.77 \pm 0.04$

Der Anteil  $x$  und damit der Anteil an Cadmiumionen in den Kernen steigt von den ZnSe/ZnS/CdS DRs über ZnSe/CdS  $\Delta t$  0 s, ZnSe/CdS  $\Delta t$  10 s nach ZnSe/CdS  $\Delta t$  60 s an. Er deckt dabei einen Bereich von 53 % bis 77 % ab. Die bestimmten Anteile sind in Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.30 dargestellten optischen Eigenschaften der hier untersuchten Probenreihe. Mit der aus den Synthesebedingungen erwarteten Zunahme des Anteils an Cadmiumionen sank die PL-Lebensdauer ab, was durch eine Verringerung des Bandkantenversatzes im Leitungsband erklärt wurde. Die Erhöhung des Cadmiumanteils ist auch in EXAFS messbar.

Die Werte der Koordinationszahlen und Bindungsabstände sind in Tabelle A2 im Anhang aufgeführt. Die Koordinationszahlen der Metall-Selen Bindungen der Referenzen sind kleiner als die zu erwartende Koordinationszahl für die Zinkblende-Struktur von vier. Durch freie Bindungen an der Oberfläche, sind nicht alle Selenionen vollständig durch Kationen abgesättigt. In der bandstrukturmodifizierten Probenreihe nehmen die Koordinationszahlen für die Se–Zn-Bindung mit sinkendem Gehalt an Zink ab, wobei die Koordinationszahlen für die Se–Cd-Bindung zunehmen. Die Summe der Koordinationszahlen bleibt dabei kleiner als vier.

Die Probe ZnSe/CdS  $\Delta t$  0 s wurde analog zu der in Kapitel 5.2 untersuchten Synthese hergestellt. Dabei wurde ein Anteil von Cadmium in den Kernen von 50 % bestimmt. Dafür wurde eine Kombination aus Rechnungen und PL-Spektren sowie Elementaranalytik einer finalen DR Probe genutzt. Es zeigte sich, dass nach 30 s Reaktionszeit der Anteil an Cadmiumionen in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  bei etwa 0.5 lag und nach 60 s eine vollständige Monolage CdS die Kerne passivierte, wodurch kein direkter Austausch zwischen Kristall und Lösung mehr stattfinden konnte. Der mittels EXAFS ermittelte Anteil an Cadmiumionen in den Kernen liegt mit 63 % leicht darüber. Dies könnte durch den etwas kleineren Durchmesser der Kerne in diesem Experiment verglichen mit dem in Kapitel 5.2 dargestellten Ergebnissen begründet sein. Zusätzlich könnte es auch durch Interdiffusion zwischen den partiell ausgetauschten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Kernen und der CdS Schale zu erklären sein, nachdem eine vollständige Monolage abgeschieden wurde. Mittels Elementaranalytik eines finalen DR wäre Interdiffusion der Ionen zwischen Kern und Schale nicht zu erkennen, da die Zinkionen noch im Schalenmaterial des DRs enthalten wären.



Ein Großteil des Austauschs der Zinkionen durch Cadmiumionen erfolgt wie in Kapitel 5.2 gezeigt zu etwa 50 % in den ersten 30 s Reaktionszeit. Die Erhöhung der Zeit, die zwischen der Zugabe der ZnSe Kerne und der Schwefel-Vorläuferbindung liegt ( $\Delta t$ ), führte zu einer Zunahme des Cadmiumgehaltes in den Kernen. Da jedoch schon ein Großteil der Zinkionen ausgetauscht wurde, liegt die Erhöhung der Cadmiumanteils nur im Bereich von 14 %.

Durch die Beschichtung der ZnSe Kerne mit zwei Monolagen ZnS konnte der Zinkgehalt in den Kernen um 10 % im Vergleich zu den Standard DRs mit  $\Delta t$  0 s gesteigert werden, was in einer verlängerten Fluoreszenzlebensdauer resultierte, wie es in Abbildung 5.28d) gezeigt wurde.

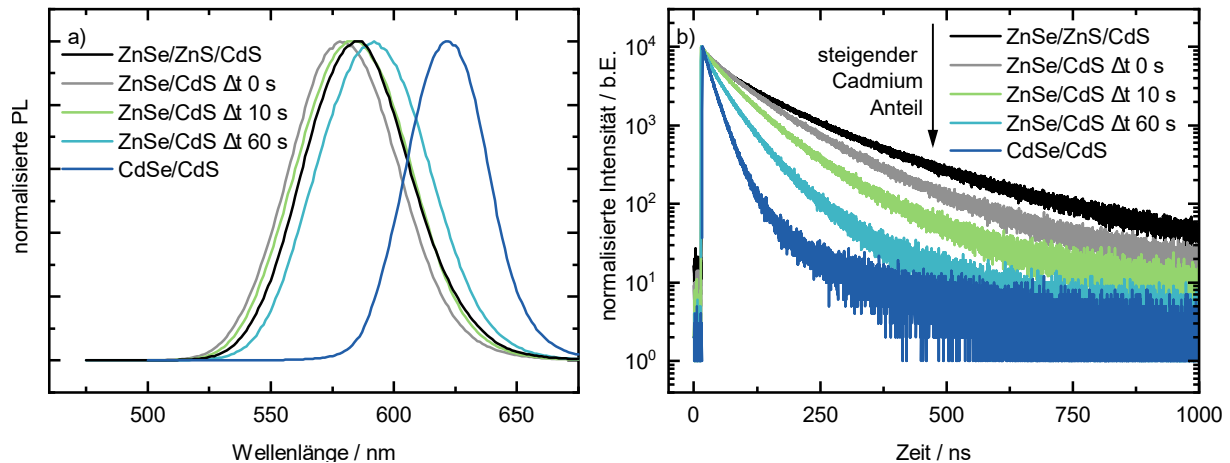
Es war mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie nach aktuellem Stand nicht möglich, zwischen einer homogenen Legierung und einer ZnSe/CdSe Geometrie in den Kernen zu unterscheiden. Dafür könnte die *pair distribution function* genutzt werden. Dabei können durch Fourier-Transformation der Röntgenstreuung interatomare Abstände erhalten werden.<sup>[227–229]</sup>

### 5.3.8 Zusammenfassung Modifizierung der Bandstruktur in

#### **Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se/CdS dot-in-rods**

In diesem Kapitel konnte eine Methode entwickelt werden, mit der der Gehalt an Cadmiumionen in Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se/CdS dot-in-rods modifiziert werden kann. Die Modifikation erfolgte entweder durch Aufbringen einer zusätzlichen Schicht ZnS auf die ZnSe Kerne, bevor das CdS Schalenwachstum durchgeführt wurde, oder es wurde eine Zeit zwischen der Zugabe der ZnSe Kerne und der Schwefelvorläuferverbindung  $\Delta t$  zur Cadmiumvorläuferverbindung eingeführt. Durch Verlängerung der Zeit zwischen der Zugabe der ZnSe Kerne und der Schwefelvorläuferverbindung können Zink- gegen Cadmiumionen aus den Kernen ausgetauscht werden, bevor durch die Zugabe der Schwefelvorläuferverbindung das Wachstum der CdS Schale induziert werden kann. Zur Beurteilung des Kationenaustauschgrades dienten die optischen Eigenschaften, die in Abbildung 5.30 zusammengefasst dargestellt sind. Bei dem gezeigten Probensatz wurden ZnSe Kerne mit einer Größe von 2.86 nm verwendet, die Größe der CdSe Kerne betrug 3.18 nm. Durch eine Verlängerung der Zeit  $\Delta t$  wurde im Vergleich zur Referenz mit gleichzeitiger Zugabe von Kernen und Schwefelvorläuferverbindung eine Rotverschiebung der PL (siehe Abbildung 5.30a)) und eine Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer (siehe Abbildung 5.30b)) erreicht. Das PL-Maximum der CdSe/CdS Probe liegt bei niedrigerer Energie mit kürzerer Fluoreszenzlebensdauer. Die Abnahme der PL-Energie und PL-Lebensdauer wurde durch ein Absenken des Leitungsbandes in den Kernen und damit stärkerer Lokalisation der Ladungsträger erklärt.

### 5.3 Modifizierung der Bandstruktur in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}/\text{CdS}$ dot-in-rods



**Abbildung 5.30** Zusammenfassung der a) Ensemble-PL-Spektren und b) Zerfallskurven der DRs von Probenatz 2 (ZnSe Kerngröße: 2.86 nm) zusammen mit CdSe/CdS DRs (Kerngröße 3.18 nm) zum Vergleich. Mit Ausnahme der ZnSe/ZnS/CdS DRs tritt eine Rotverschiebung der PL mit steigendem anzunehmenden Anteil an Cadmium in den Kernen auf. Die PL-Lebensdauer wird mit steigendem Cadmiumgehalt in den Kernen kürzer.

Eine Erhöhung des Zinkgehaltes und damit eine Verringerung des Kationenaustauschs während der Synthese konnte durch das Einfügen von zwei Monolagen ZnS auf die ZnSe Kerne vor dem CdS Schalenwachstum erreicht werden. Obwohl die PL wegen etwas größerer Heterostrukturen und damit weniger *confinement* nicht rotverschoben ist, zeigte sich eine Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer, was auf ein weniger stark abgesenktes Leitungsband in den Kernen hindeutet.

Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie konnte der Gehalt an Zink- und Cadmiumionen in den Kernen bestimmt werden. Während bei gleichzeitiger Zugabe von ZnSe Kernen und Schwefelvorläuferverbindung der Zinkgehalt in den Kernen bei 37% liegt, nimmt dieser durch eine Erhöhung von  $\Delta t$  auf 60s auf 23% ab. Durch das Einfügen der ZnS Zwischenschicht konnte der Anteil an Zink auf 47% gesteigert werden.

Der mittels EXAFS bestimmte Gehalt an Zinkionen in den Kernen bei einem Zeitversatz von  $\Delta t = 0$  s liegt etwas niedriger als der in Kapitel 5.2 mit Elementaranalytik und Rechnungen ermittelte Anteil. Dies könnte durch die etwas kleinere ZnSe Kerngröße der mit EXAFS vermessenen Probe oder durch Interdiffusion zwischen Kern und Schale erklärt werden, nachdem eine passivierende Schicht CdS auf den Kernen abgeschieden wurde.

---

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ZnSe/CdS Typ-II Kern-Stäbchen-Partikel (engl. *dot-in-rods* (DRs)) synthetisiert und im Hinblick auf ihre optischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Da die Zusammensetzung der Kerne die optischen Eigenschaften des Partikels bestimmt, wurde weitergehend die Reaktion *ex-situ* verfolgt. Dadurch wurde der Einfluss der zwei möglichen Teilreaktion des CdS Schalenwachstums und des Kationenaustauschs von ZnSe zu CdSe auf die finale Struktur definiert. Abschließend wurde der Cadmiumgehalt in den Kernen der Heterostrukturen direkt während des Schalenwachstums verändert, wodurch ein Modellsystem etabliert wurde, anhand dessen Unterschiede der optischen Eigenschaften in anisotropen Typ-II und Typ-I Strukturen untersucht werden können.

Die Heterostrukturen wurden zunächst im Hinblick auf die während der Synthese verwendete ZnSe Kerngröße untersucht. Dafür wurden ZnSe Kerne mit Größen von 2.0 nm bis 5.0 nm hergestellt, die in der Zinkblende-Struktur kristallisierten. Anschließend wurden diese Kerne für das CdS Schalenwachstum eingesetzt. Während die Verwendung von 5.0 nm großen ZnSe Kernen hauptsächlich zur Bildung von Tetrapods führte, wurden bei der Verwendung von ZnSe Kernen mit einer Größe von 2.0 nm bis 3.2 nm hauptsächlich DRs gebildet. Dabei stieg durch die Synthese der Schale die Quantenausbeute von < 1 % auf etwa 30 %. Durch die Typ-II Bandanordnung erfolgte eine Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge von etwa 400 nm auf 600 nm von den Kernen zur Heterostruktur. Durch die räumlich getrennten Ladungsträger wurden Fluoreszenzlebensdauern von bis zu 170 ns erreicht. Während die Kerne in der Zinkblende Struktur kristallisierten, lagen die Heterostrukturen hauptsächlich in der CdS Wurtzit-Kristallstruktur vor. Die Kerne konnten mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie am Ende der Stäbchens innerhalb einer Verdickung lokalisiert werden.

Mit Hilfe von *ex-situ* Reaktionsverfolgung im Transmissionselektronenmikroskop konnte gezeigt werden, dass in frühen Stadien der CdS Schalenwachstumsreaktion kaum eine Zunahme des Partikeldurchmessers stattfand. Damit konnte CdS Schalenwachstum und damit eine Typ-II Bandanordnung nicht die gleichzeitig beobachtete Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima zu frühen Reaktionszeitpunkten erklären. Eine Erklärung dafür gelang durch den Vergleich der Wachstumsreaktion mit einer Reaktion,

---

bei der ausschließlich Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe stattfinden konnte. Es zeigte sich, dass die Änderungen in allen durchgeführten optischen Experimenten in den ersten 30 s Reaktionszeit auf Kationenaustausch zurückzuführen waren. Kationenaustausch war also sowohl in der Kontroll- als auch in der CdS Schalenwachstumsreaktion der dominante Prozess zu frühen Zeitpunkten der Reaktion. Nach 60 s Reaktionszeit fand eine vollständige Passivierung der Kerne mit CdS statt, was in einer hohen Quantenausbeute und wenig nicht-strahlender Rekombination messbar war. Anisotropes Wachstum erfolgte schließlich erst ab 120 s Reaktionszeit. Der Anteil an Cadmiumionen in den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Kernen konnte durch die Kombination aus Rechnungen und den optischen Experimenten sowie durch Elementaranalyse einer finalen DR Probe auf 50 % bestimmt werden. Dies ist von großer Bedeutung, da dadurch das Leitungsband in den Kernen abgesenkt wird und so die Bandstruktur direkt beeinflusst wird. Es lag jedoch nach theoretischen Modellierungen weiterhin eine Typ-II Bandanordnung vor, bei der das Loch im Kern und das Elektron in der Schale lokalisiert war. Die Ausbildung des Typ-II Verhaltens durch das anisotrope Schalenwachstum konnte schließlich für späte Reaktionszeitpunkte durch zeitaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie gezeigt werden.





Im letzten Abschnitt wurde die Bandstruktur des finalen DRs gezielt modifiziert. Durch eine gestaffelte Zugabe der Vorläuferverbindungen konnte zusätzlicher Kationenaustausch von ZnSe zu CdSe induziert werden, bevor das Schalenwachstum begann. Dadurch wurde das Leitungsband in den Kernen abgesenkt, was zu einer kleineren effektiven Bandlücke und damit einer Rotverschiebung der Fluoreszenz führte. Noch deutlicher zeigte sich der erhöhte Cadmiumanteil in den Kernen durch die Verkürzung der Fluoreszenzlebensdauer, was bei gleichbleibender Quantenausbeute auf stärker lokalisierte Ladungsträger hinwies. Wurden die ZnSe Kerne vor dem Wachstum der CdS Schale mit zwei Monolagen ZnS beschichtet, zeigte sich die Tendenz zu weniger Kationenaustausch. Der Anteil an Cadmium in den Kernen der Probenreihe wurde mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt und lag zwischen 53 % und 77 %. Die Proben können zur Untersuchung der optischen Eigenschaften in Bezug auf die Lokalisierung der Ladungsträger in DRs dienen. So konnte in dieser Arbeit ein Modellsystem etabliert werden, dass bei gleichbleibender Geometrie und Kerngröße Typ-I und Typ-II Verhalten abdeckt.

Diese Arbeit erweitert die Kenntnisse über die Synthese und Struktur von ZnSe/CdS Typ-II DRs. Kationenaustausch findet während der Synthese der Schale statt und hat direkten Einfluss auf die Bandanordnung, die die optischen Eigenschaften bestimmt. Beim Schalenwachstum von Materialien, die nicht in den Kernen vorhanden sind, sollte Kationenaustausch damit als Nebenreaktion immer mit in Betracht gezogen werden. Das etablierte Modellsystem kann für Untersuchungen der Unterschiede zwischen elongierten Typ-I und Typ-II Kern-Schale-Heterostrukturen genutzt werden.

# 7 Sicherheit







## 7.1 Verwendete Chemikalien

**Tabelle 7.1** Auflistung verwendeter Gefahrstoffe, deren Gefahrensymbolen und Signalwörtern sowie deren H- und P-Sätze.<sup>[230]</sup>







Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	 Gefahr	H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338
Cadmiumoxid	 Gefahr	H330, H341, H350, H361d, H372, H410	P202, P260, P264, P270, P273, P304+P340+P310
Chloroform	 Gefahr	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372, H412	P201, P273, P301+P312+P330, P302+P352, P304+P340+P311, P308+P313
Diethylzink in Hexan (1.0 M)	 Gefahr	H225, H260, H304, H314, H336, H361f, H411, EUH014	P210, P231+P232, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338, P370+P378

## 7.1 Verwendete Chemikalien

**Tabelle 7.1** Auflistung verwendeter Gefahrstoffe, deren Gefahrensymbolen und Signalwörtern sowie deren H- und P-Sätze.<sup>[230]</sup>

Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Hexylphosphonsäure	 Achtung	H315, H319	P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313, P337+P313
11-Mercapto- undecansäure	 Achtung	H315, H319, H335	P261, P264, P271, P280, P302+P352, P305+P351+P338
Methanol	 Gefahr	H225, H301, H311, H331, H370	P210, P233, P280, P301+P310, P303+P361+P353, P304+P340+P311
Octadecen	 Gefahr	H304, EUH066	P301+P310+P331
Octadecylamin	 Gefahr	H304, H315, H318, H373, H410	P273, P280, P301+P310, P305+P351+P338, P310, P331, P501
Octadecylphosphonsäure	 Achtung	H315, H319	P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313, P337+P313




**Tabelle 7.1** Auflistung verwendeter Gefahrstoffe, deren Gefahrensymbolen und Signalwörtern sowie deren H- und P-Sätze.<sup>[230]</sup>

Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Octylamin	 Gefahr	H226, H301, H311, H314, H332, H335, H410	P210, P273, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P304+P340+P310
Ölsäure		kein gefährlicher Stoff nach GHS	
Salpetersäure	 Gefahr	H272, H290, H314, H331	P210, P220, P280, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
Salzsäure	 Gefahr	H290, H314, H335	P234, P261, P271, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338
Schwefel	 Achtung	H315	P264, P280, P302+P352, P332+P313, P362+P364
Selen	 Gefahr	H301, H331, H373, H413	P260, P264, P273, P301+P310, P304+P340+P311, P314
Triöctylphosphin	 Gefahr	H314	P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338

## 7.2 Gefahrenhinweise

---

**Tabelle 7.1** Auflistung verwendeter Gefahrstoffe, deren Gefahrensymbolen und Signalwörtern sowie deren H- und P-Sätze.<sup>[230]</sup>

Chemikalie	Symbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Toluol	 Gefahr	H225, H304, H315, H336, H361d, H373, H412	P201, P210, P273, P301+P310+P331, P302+P352, P308+P313
Triäthylphosphin-oxid	 Gefahr	H315, H318, H412	P273, P280, P305+P351+ P338+P310
Zinkacetat	 Gefahr	H302, H318, H411	P264, P270, P273, P280, P301+P312, P305+P351+P338

## 7.2 Gefahrenhinweise

H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar.

H260: In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.

H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.

H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H301: Giftig bei Verschlucken.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.

H311: Giftig bei Hautkontakt.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H315: Verursacht Hautreizungen.

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H319: Verursacht schwere Augenreizung.



H330: Lebensgefahr bei Einatmen.  
H331: Giftig bei Einatmen.  
H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.  
H335: Kann die Atemwege reizen.  
H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.  
H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.  
H350: Kann Krebs erzeugen.  
H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.  
H361d: Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.  
H361f: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.  
H370: Schädigt die Organe.  
H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.  
H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.  
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.

### **7.3 Ergänzende Gefahrenhinweise**

EUH014: Reagiert heftig mit Wasser.  
EUH066: Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

### **7.4 Sicherheitshinweise**

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.  
P220: Von Kleidung/.../brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.  
P231 + P232: Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.  
P233: Behälter dicht verschlossen halten.  
P234: Nur im Originalbehälter aufbewahren.  
P240: Behälter und zu befüllende Anlage erden.  
P241: Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel/Lüftungsanlagen/Beleuchtung/... verwenden.  
P242: Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.  
P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

## 7.4 Sicherheitshinweise

---

P261: Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.

P264: Nach Gebrauch . . . gründlich waschen.

P270: Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.

P271: Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.

P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

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 + 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.

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P308 + P313: BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P310: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P314: Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P331: KEIN Erbrechen herbeiführen.

P332 + P313: Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P337 + P313: Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P370 + P378: Bei Brand: . . . zum Löschen verwenden.

---

# Literatur

- [1] Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax und Catherine Higgitt. “The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology”. In: *Gold Bulletin* 40.4 **2007**, S. 270–277. DOI: 10.1007/BF03215599.
- [2] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke und D. C. Meyer. “Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre”. In: *Nature* 444.7117 **2006**, S. 286–286. DOI: 10.1038/444286a.
- [3] Richard Phillips Feynman. *There’s Plenty of Room at the Bottom*. **1959**. URL: <https://calteches.library.caltech.edu/1976/> (besucht am 23. Aug. 2022).
- [4] Sylvia Leydecker, Harold Kroto, Michael Veith, Marius Kölbl und Sascha Peters. *Nanomaterialien*. Basel: Birkhäuser Verlag AG, **2008**. DOI: 10.1515/9783764382292.
- [5] EU-Kommission. “Empfehlungen der Kommission zur Definition von Nanomaterialien L 275/38”. In: 2011/696/E.4 **2011**, S. 38–40.
- [6] Celso De Mello Donegá. *Nanoparticles*. Hrsg. von Celso de Mello Donegá. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2014**, S. 1–299. DOI: 10.1007/978-3-662-44823-6.
- [7] Celso de Mello Donegá. “Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals”. In: *Chem. Soc. Rev.* 40.3 **2011**, S. 1512–1546. DOI: 10.1039/C0CS00055H.
- [8] Jacek Jasieniak, Lisa Smith, Joel Van Embden, Paul Mulvaney und Marco Califano. “Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots”. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113.45 **2009**, S. 19468–19474. DOI: 10.1021/jp906827m.
- [9] Jiajia Ning, Jing Liu, Yael Levi-Kalisman, Anatoly I. Frenkel und Uri Banin. “Controlling Anisotropic Growth of Colloidal ZnSe Nanostructures”. In: *Journal of the American Chemical Society* **2018**. DOI: 10.1021/jacs.8b05941.
- [10] Zhen Li, Özgül Kurtulus, Nan Fu, Zhe Wang, Andreas Kornowski, Ullrich Pietsch und Alf Mews. “Controlled-Synthesis of CdSe Nanowires by Solution-Liquid-Solid Method”. In: *Advanced Functional Materials* 19.22 **2009**, S. 3650–3661. DOI: 10.1002/adfm.200900569.

- [11] Maximilian Schwarz, Alf Mews und August Dorn. "Superionic phase transition in individual silver selenide nanowires". In: *Nanoscale* 13.17 **2021**, S. 8017–8023. DOI: 10.1039/D1NR00491C.
- [12] Eyal Yoskovitz, Gabi Menagen, Amit Sitt, Ella Lachman und Uri Banin. "Nanoscale near-field imaging of excitons in single heterostructured nanorods". In: *Nano Letters* 10.8 **2010**, S. 3068–3072. DOI: 10.1021/nl101614s.
- [13] Kaifeng Wu und Tianquan Lian. "Quantum confined colloidal nanorod heterostructures for solar-to-fuel conversion". In: *Chemical Society Reviews* 45.14 **2016**, S. 3781–3810. DOI: 10.1039/c5cs00472a.
- [14] Roman Kusterer, Charlotte Ruhmlieb, Christian Strelow, Tobias Kipp und Alf Mews. "Reversible and Irreversible Effects of Oxygen on the Optical Properties of CdSe Quantum Wires". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 126.45 **2022**, S. 19240–19249. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05379.
- [15] Monika Marta Kobylinski, Charlotte Ruhmlieb, Andreas Kornowski und Alf Mews. "Hexagonally Shaped Two-Dimensional Tin(II)sulfide Nanosheets: Growth Model and Controlled Structure Formation". In: *Journal of Physical Chemistry C* 122.10 **2018**, S. 5784–5795. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12567.
- [16] Rostyslav Lesyuk, Eugen Klein, Iryna Yaremchuk und Christian Klinke. "Copper sulfide nanosheets with shape-tunable plasmonic properties in the NIR region". In: *Nanoscale* 10.44 **2018**, S. 20640–20651. DOI: 10.1039/C8NR06738D.
- [17] Rajib Ghosh Chaudhuri und Santanu Paria. "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications". In: *Chemical Reviews* 112.4 **2012**, S. 2373–2433. DOI: 10.1021/cr100449n.
- [18] Gunter Schmid. *Nanoparticles*. Hrsg. von Gunter Schmid. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag, **2003**. DOI: 10.1002/3527602399.
- [19] Margaret A. Hines und Philippe Guyot-Sionnest. "Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals". In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.2 **1996**, S. 468–471. DOI: 10.1021/jp9530562.
- [20] A. Eychmüller, A. Mews und H. Weller. "A quantum dot quantum well: CdS/HgS/CdS". In: *Chemical Physics Letters* 208.1-2 **1993**, S. 59–62. DOI: 10.1016/0009-2614(93)80076-2.
- [21] Renguo Xie, Ute Kolb, Jixue Li, Thomas Basché und Alf Mews. "Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/ZnS Multishell Nanocrystals". In: *Journal of the American Chemical Society* 127.20 **2005**, S. 7480–7488. DOI: 10.1021/ja042939g.
- [22] Luigi Carbone, Concetta Nobile, Milena De Giorgi, Fabio Della Sala, Giovanni Morello, Pierpaolo Pompa, Martin Hytch, Etienne Snoeck, Angela Fiore, Isabella

- R. Franchini, Monica Nadasan, Albert F. Silvestre, Letizia Chiodo, Stefan Kuderer, Roberto Cingolani, Roman Krahné und Liberato Manna. “Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach”. In: *Nano Letters* 7.10 **2007**, S. 2942–2950. DOI: 10.1021/nl0717661.
- [23] Dirk Dorfs, Asaf Salant, Inna Popov und Uri Banin. “ZnSe Quantum Dots Within CdS Nanorods: A Seeded-Growth Type-II System”. In: *Small* 4.9 **2008**, S. 1319–1323. DOI: 10.1002/smll.200800084.
- [24] Hongbo Li, Rosaria Brescia, Roman Krahné, Giovanni Bertoni, Marcelo J. P. Alcocer, Cosimo D’Andrea, Francesco Scotognella, Francesco Tassone, Marco Zanella, Milena De Giorgi und Liberato Manna. “Blue-UV-Emitting ZnSe(Dot)/ZnS(Rod) Core/Shell Nanocrystals Prepared from CdSe/CdS Nanocrystals by Sequential Cation Exchange”. In: *ACS Nano* 6.2 **2012**, S. 1637–1647. DOI: 10.1021/nn204601n.
- [25] Peter Reiss, Myriam Protière und Liang Li. “Core/Shell Semiconductor Nanocrystals”. In: *Small* 5.2 **2009**, S. 154–168. DOI: 10.1002/smll.200800841.
- [26] Dmitri V. Talapin, Robert Koeppé, Stephan Götzinger, Andreas Kornowski, John M. Lupton, Andrey L. Rogach, Oliver Benson, Jochen Feldmann und Horst Weller. “Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality”. In: *Nano Letters* 3.12 **2003**, S. 1677–1681. DOI: 10.1021/nl034815s.
- [27] Alexander W. Achtstein, Jonas Hennig, Anatol Prudnikau, Mikhail V. Artemyev und Ulrike Woggon. “Linear and Two-Photon Absorption in Zero- and One-Dimensional CdS Nanocrystals: Influence of Size and Shape”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.48 **2013**, S. 25756–25760. DOI: 10.1021/jp407453e.
- [28] Kyoungwon Park, Zvicka Deutsch, J. Jack Li, Dan Oron und Shimon Weiss. “Single Molecule Quantum-Confined Stark Effect Measurements of Semiconductor Nanoparticles at Room Temperature”. In: *ACS Nano* 6.11 **2012**, S. 10013–10023. DOI: 10.1021/nn303719m.
- [29] Kyoungwon Park und Shimon Weiss. “Design Rules for Membrane-Embedded Voltage-Sensing Nanoparticles”. In: *Biophysical Journal* 112.4 **2017**, S. 703–713. DOI: 10.1016/j.bpj.2016.12.047.
- [30] Yung Kuo, Jack Li, Xavier Michalet, Alexey Chizhik, Noga Meir, Omri Bar-Elli, Emory Chan, Dan Oron, Joerg Enderlein und Shimon Weiss. “Characterizing the Quantum-Confined Stark Effect in Semiconductor Quantum Dots and Nanorods for Single-Molecule Electrophysiology”. In: *ACS Photonics* 5.12 **2018**, S. 4788–4800. DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00617.
- [31] Omri Bar-Elli, Dan Steinitz, Gaoling Yang, Ron Tenne, Anastasia Ludwig, Yung Kuo, Antoine Triller, Shimon Weiss und Dan Oron. “Rapid Voltage Sensing with

- Single Nanorods via the Quantum Confined Stark Effect”. In: *ACS Photonics* 5.7 **2018**, S. 2860–2867. DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00206.
- [32] Joonhyuck Park, Yung Kuo, Jack Li, Yi-Lin Lin Huang, Evan W. Miller und Simon Weiss. “Improved Surface Functionalization and Characterization of Membrane-Targeted Semiconductor Voltage Nanosensors”. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 10.14 **2019**, S. 3906–3913. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b01258.
- [33] Lilac Amirav und A. Paul Alivisatos. “Luminescence studies of individual quantum dot photocatalysts”. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.35 **2013**, S. 13049–13053. DOI: 10.1021/ja404918z.
- [34] Yifat Nakibli, Yair Mazal, Yonatan Dubi, Maria Wächtler und Lilac Amirav. “Size Matters: Cocatalyst Size Effect on Charge Transfer and Photocatalytic Activity”. In: *Nano Letters* 18.1 **2018**, S. 357–364. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04210.
- [35] Krishna P Acharya, Rony S Khnayzer, Timothy O’Connor, Geoffrey Diederich, Maria Kirsanova, Anna Klinkova, Daniel Roth, Erich Kinder, Martene Imboden und Mikhail Zamkov. “The Role of Hole Localization in Sacrificial Hydrogen Production by Semiconductor–Metal Heterostructured Nanocrystals”. In: *Nano Letters* 11.7 **2011**, S. 2919–2926. DOI: 10.1021/nl201388c.
- [36] S. Brovelli, R.D. Schaller, S.A. Crooker, F. García-Santamaría, Y. Chen, R. Viswanatha, J.A. Hollingsworth, H. Htoon und V.I. Klimov. “Nano-engineered electron–hole exchange interaction controls exciton dynamics in core–shell semiconductor nanocrystals”. In: *Nature Communications* 2.1 **2011**, S. 280. DOI: 10.1038/ncomms1281.
- [37] Al L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris und M. Bawendi. “Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states”. In: *Physical Review B* 54.7 **1996**, S. 4843–4856. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.4843.
- [38] Esther Groeneveld und Celso de Mello Donegá. “Enhanced Exciton–Phonon Coupling in Colloidal Type-II CdTe–CdSe Heteronanocrystals”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116.30 **2012**, S. 16240–16250. DOI: 10.1021/jp303216w.
- [39] Klaus Boldt, Kyra N. Schwarz, Nicholas Kirkwood, Trevor A. Smith und Paul Mulvaney. “Electronic Structure Engineering in ZnSe/CdS Type-II Nanoparticles by Interface Alloying”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.24 **2014**, S. 13276–13284. DOI: 10.1021/jp503609f.
- [40] Klaus Boldt, Stuart Bartlett, Nicholas Kirkwood und Bernt Johannessen. “Quantification of Material Gradients in Core/Shell Nanocrystals Using EXAFS Spectroscopy”. In: *Nano Letters* 20.2 **2020**, S. 1009–1017. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b04143.

- 
- [41] Cecilia M. Gentle, Yuanheng Wang, Tyler N. Haddock, Conner P. Dykstra und Renske M. van der Veen. “Internal Atomic-Scale Structure Determination and Band Alignment of II–VI Quantum Dot Heterostructures”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124.6 **2020**, S. 3895–3904. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11443.
- [42] Ja-jung Koo, Kwang Hwan Jung, Kyungsu Park, Won Ja Min, Kyu-sang Yu, Zee Hwan Kim und Jin-kyu Lee. “Characterization of the Interfacial Structures of Core/Shell CdSe/ZnS QDs”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, S. 7220–7227. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.2c01923.
- [43] Nishshanka N. Hewa-Kasakarage, Maria Kirsanova, Alexander Nemchinov, Nickolas Schmall, Patrick Z El-Khoury, Alexander N Tarnovsky und Mikhail Zamkov. “Radiative Recombination of Spatially Extended Excitons in (ZnSe/CdS)/CdS Heterostructured Nanorods”. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.3 **2009**, S. 1328–1334. DOI: 10.1021/ja8082895.
- [44] Subhabrata Ghosh, Anna M. Chizhik, Gaoling Yang, Narain Karedla, Ingo Gregor, Dan Oron, Shimon Weiss, Jörg Enderlein und Alexey I. Chizhik. “Excitation and Emission Transition Dipoles of Type-II Semiconductor Nanorods”. In: *Nano Letters* 19.3 **2019**, S. 1695–1700. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04695.
- [45] C. M. Goringe, D. R. Bowler und E. Hernandez. “Tight-binding modelling of materials”. In: *Rep. Prog. Phys* 60 **1997**.
- [46] Louis Brus. “Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90.12 **1986**, S. 2555–2560. DOI: 10.1021/j100403a003.
- [47] Peter Y. Yu und Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. 4. Aufl. Graduate Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2010**. DOI: 10.1007/978-3-642-00710-1.
- [48] Peter Reiss. “ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems”. In: *New Journal of Chemistry* 31.11 **2007**, S. 1843. DOI: 10.1039/b712086a.
- [49] James Puthussery, Thomas H. Kosel und Masaru Kuno. “Facile Synthesis and Size Control of II-VI Nanowires Using Bismuth Salts”. In: *Small* 5.10 **2009**, S. 1112–1116. DOI: 10.1002/sm11.200801838.
- [50] Shalini Singh, Ajay Singh, Kumaranand Palaniappan und Kevin M. Ryan. “Colloidal synthesis of homogeneously alloyed CdSexS1-x nanorods with compositionally tunable photoluminescence”. In: *Chemical Communications* 49.87 **2013**, S. 10293. DOI: 10.1039/c3cc45497e.
-

- [51] Horst Weller. “Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül”. In: *Angewandte Chemie* 105.1 **1993**, S. 43–55. DOI: 10.1002/ange.19931050106.
- [52] Gerd Wedler und Hans-Joachim Freud. *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. 7. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, **2018**.
- [53] Jing Zhao, Gautham Nair, Brent R. Fisher und Mounji G. Bawendi. “Challenge to the Charging Model of Semiconductor-Nanocrystal Fluorescence Intermittency from Off-State Quantum Yields and Multiexciton Blinking”. In: *Physical Review Letters* 104.15 **2010**, S. 157403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.157403.
- [54] Alexander L. Efros. “Almost always bright”. In: *Nature Materials* 7.8 **2008**, S. 612–613. DOI: 10.1038/nmat2239.
- [55] D.I. Chepic, Al.L. Efros, A.I. Ekimov, M.G. Ivanov, V.A. Kharchenko, I.A. Kudriavtsev und T.V. Yazeva. “Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix”. In: *Journal of Luminescence* 47.3 **1990**, S. 113–127. DOI: 10.1016/0022-2313(90)90007-X.
- [56] Alexander L. Efros und David J. Nesbitt. “Origin and control of blinking in quantum dots”. In: *Nature Nanotechnology* 11.8 **2016**, S. 661–671. DOI: 10.1038/nnano.2016.140.
- [57] Benoit Mahler, Piernicola Spinicelli, Stéphanie Buil, Xavier Quelin, Jean-Pierre Hermier und Benoit Dubertret. “Towards non-blinking colloidal quantum dots”. In: *Nature Materials* 7.8 **2008**, S. 659–664. DOI: 10.1038/nmat2222.
- [58] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Hrsg. von Joseph R. Lakowicz. Boston, MA: Springer US, **2006**. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [59] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Milan Sykora, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov und Han Htoon. “Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots”. In: *Nature* 479.7372 **2011**, S. 203–207. DOI: 10.1038/nature10569.
- [60] Gangcheng Yuan, Daniel E. Gómez, Nicholas Kirkwood, Klaus Boldt und Paul Mulvaney. “Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking”. In: *ACS Nano* 12.4 **2018**, S. 3397–3405. DOI: 10.1021/acsnano.7b09052.
- [61] Freddy T. Rabouw, Marko Kamp, Relinde J. A. van Dijk-Moes, Daniel R. Gamelin, A. Femius Koenderink, Andries Meijerink und Daniël Vanmaekelbergh. “Delayed Exciton Emission and Its Relation to Blinking in CdSe Quantum Dots”. In: *Nano Letters* 15.11 **2015**, S. 7718–7725. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03818.
- [62] Freddy T. Rabouw, Johanna C. Van Der Bok, Piernicola Spinicelli, Benoît Mahler, Michel Nasilowski, Silvia Pedetti, Benoît Dubertret und Daniël Vanmaekelbergh. “Temporary Charge Carrier Separation Dominates the Photoluminescence Decay



- Dynamics of Colloidal CdSe Nanoplatelets”. In: *Nano Letters* 16.3 **2016**, S. 2047–2053. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00053.
- [63] Stijn O. M. Hinterding, Sander J. W. Vonk, Elleke J. van Harten und Freddy T. Rabouw. “Dynamics of Intermittent Delayed Emission in Single CdSe/CdS Quantum Dots”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.12 **2020**, S. 4755–4761. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c01250.
- [64] Albert M. Brouwer. “Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)”. In: *Pure and Applied Chemistry* 83.12 **2011**, S. 2213–2228. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-09-31.
- [65] C. Würth, D. Geißler, T. Behnke, M. Kaiser und U. Resch-Genger. “Critical review of the determination of photoluminescence quantum yields of luminescent reporters”. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407.1 **2015**, S. 59–78. DOI: 10.1007/s00216-014-8130-z.
- [66] Andrey L Rogach. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Hrsg. von Andrey L. Rogach. Vienna: Springer Vienna, **2008**, S. 1–4. DOI: 10.1007/978-3-211-75237-1.
- [67] Xiaogang Peng, Michael C. Schlamp, Andreas V. Kadavanich und A. P. Alivisatos. “Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility”. In: *Journal of the American Chemical Society* 119.30 **1997**, S. 7019–7029. DOI: 10.1021/ja970754m.
- [68] Youngjin Jang, Arthur Shapiro, Maya Isarov, Anna Rubin-Brusilovski, Aron Saffran, Adam K. Budniak, Faris Horani, Joanna Dehnel, Aldona Sashchiuk und Efrat Lifshitz. “Interface control of electronic and optical properties in IV–VI and II–VI core/shell colloidal quantum dots: a review”. In: *Chemical Communications* 53.6 **2017**, S. 1002–1024. DOI: 10.1039/C6CC08742F.
- [69] Dmitri V. Talapin, James H. Nelson, Elena V. Shevchenko, Shaul Aloni, Bryce Sadtler und A. Paul Alivisatos. “Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies”. In: *Nano Letters* 7.10 **2007**, S. 2951–2959. DOI: 10.1021/nl072003g.
- [70] Michael J. Enright, Florence Y. Dou, Shenwei Wu, Emily J. Rabe, Madison Monahan, Max R. Friedfeld, Cody W. Schlenker und Brandi M. Cossairt. “Seeded Growth of Nanoscale Semiconductor Tetrapods: Generality and the Role of Cation Exchange”. In: *Chemistry of Materials* 32.11 **2020**, S. 4774–4784. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01407.
- [71] Anna Corrias, Erika Conca, Giannantonio Cibin, Gavin Mountjoy, Diego Gianolio, Francesco De Donato, Liberato Manna und Maria Francesca Casula. “Insights into the Structure of Dot@Rod and Dot@Octapod CdSe@CdS Heterostructures”. In:

- The Journal of Physical Chemistry C* 119.28 **2015**, S. 16338–16348. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04593.
- [72] Karthish Manthiram, Brandon J. Beberwyck, Dmitri V. Talapin und A. Paul Alivisatos. “Seeded Synthesis of CdSe/CdS Rod and Tetrapod Nanocrystals”. In: *Journal of Visualized Experiments* 82 **2013**, S. 1–8. DOI: 10.3791/50731.
- [73] Dahin Kim, Young Kuk Lee, Dongkyu Doh C. Lee, Whi Dong Kim, Wan Ki Bae und Dongkyu Doh C. Lee. “Colloidal Dual-Diameter and Core-Position-Controlled Core/Shell Cadmium Chalcogenide Nanorods”. In: *ACS Nano* 11.12 **2017**, S. 12461–12472. DOI: 10.1021/acsnano.7b06542.
- [74] Luigi Carbone und P. Davide Cozzoli. “Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms”. In: *Nano Today* 5.5 **2010**, S. 449–493. DOI: 10.1016/j.nantod.2010.08.006.
- [75] Luigi Carbone, Stefan Kudera, Elvio Carlino, Wolfgang J. Parak, Cinzia Giannini, Roberto Cingolani und Liberato Manna. “Multiple wurtzite twinning in CdTe nanocrystals induced by methylphosphonic acid”. In: *Journal of the American Chemical Society* 128.3 **2006**, S. 748–755. DOI: 10.1021/ja054893c.
- [76] Elsa Cassette, Benoît Mahler, Jean-Michel Guigner, Gilles Patriarche, Benoît Dubertret und Thomas Pons. “Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission”. In: *ACS Nano* 6.8 **2012**, S. 6741–6750. DOI: 10.1021/nn3024255.
- [77] Andrei Piryatinski, Sergei A. Ivanov, Sergei Tretiak und Victor I. Klimov. “Effect of Quantum and Dielectric Confinement on the Exciton-Exciton Interaction Energy in Type II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals”. In: *Nano Letters* 7.1 **2007**, S. 108–115. DOI: 10.1021/nl0622404.
- [78] Sergei A. Ivanov, Andrei Piryatinski, Jagjit Nanda, Sergei Tretiak, Kevin R. Zavadil, William O. Wallace, Don Werder und Victor I. Klimov. “Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties”. In: *Journal of the American Chemical Society* 129.38 **2007**, S. 11708–11719. DOI: 10.1021/ja068351m.
- [79] Freddy T. Rabouw und Celso de Mello Donega. “Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals”. In: *Topics in Current Chemistry* 374.5 **2016**, S. 58. DOI: 10.1007/s41061-016-0060-0.
- [80] Esther Groeneveld, Leon Witteman, Merel Lefferts, Xiaoxing Ke, Sara Bals, Gustaaf Van Tendeloo und Celso de Mello Donega. “Tailoring ZnSe–CdSe Colloidal Quantum Dots via Cation Exchange: From Core/Shell to Alloy Nanocrystals”. In: *ACS Nano* 7.9 **2013**, S. 7913–7930. DOI: 10.1021/nn402931y.

- 
- [81] Su-Huai Wei und Alex Zunger. “Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals”. In: *Applied Physics Letters* 72.16 **1998**, S. 2011–2013. DOI: 10.1063/1.121249.
- [82] Alexandra Hinsch, Sven Hendrik Lohmann, Christian Strelow, Tobias Kipp, Christian Würth, Daniel Geißler, Andreas Kornowski, Christopher Wolter, Horst Weller, Ute Resch-Genger und Alf Mews. “Fluorescence Quantum Yield and Single-Particle Emission of CdSe Dot/CdS Rod Nanocrystals”. In: *Journal of Physical Chemistry C* 123.39 **2019**, S. 24338–24346. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07957.
- [83] L. P. Balet, S. A. Ivanov, A. Piryatinski, M. Achermann und V. I. Klimov. “Inverted Core/Shell Nanocrystals Continuously Tunable between Type-I and Type-II Localization Regimes”. In: *Nano Letters* 4.8 **2004**, S. 1485–1488. DOI: 10.1021/nl049146c.
- [84] Maria Kirsanova, Alexander Nemchinov, Nishshanka N. Hewa-Kasakarage, Nicholas Schmall und Mikhail Zamkov. “Synthesis of ZnSe/CdS/ZnSe Nanobells Showing Photoinduced Charge Separation”. In: *Chemistry of Materials* 21.18 **2009**, S. 4305–4309. DOI: 10.1021/cm901615n.
- [85] Shun S. Lo, Tihana Mirkovic, Chi-Hung Chuang, Clemens Burda und Gregory D. Scholes. “Emergent Properties Resulting from Type-II Band Alignment in Semiconductor Nanoheterostructures”. In: *Advanced Materials* 23.2 **2011**, S. 180–197. DOI: 10.1002/adma.201002290.
- [86] Joel van Embden, Jacek Jasieniak und Paul Mulvaney. “Mapping the Optical Properties of CdSe/CdS Heterostructure Nanocrystals: The Effects of Core Size and Shell Thickness”. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.40 **2009**, S. 14299–14309. DOI: 10.1021/ja9030209.
- [87] Florencio García-Santamaría, Yongfen Chen, Javier Vela, Richard D. Schaller, Jennifer A. Hollingsworth und Victor I. Klimov. “Suppressed Auger Recombination in “Giant” Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance”. In: *Nano Letters* 9.10 **2009**, S. 3482–3488. DOI: 10.1021/nl901681d.
- [88] Amit Sitt, Fabio Della Sala, Gabi Menagen und Uri Banin. “Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods: Transfer from Type-I to Quasi-Type-II Regimes”. In: *Nano Letters* 9.10 **2009**, S. 3470–3476. DOI: 10.1021/nl901679q.
- [89] Sadao Adachi. *Properties of Semiconductor Alloys*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, **2009**, S. 1–400. DOI: 10.1002/9780470744383.
- [90] James E. Bernard und Alex Zunger. “Optical Bowing in Zinc Chalcogenide Semiconductor Alloys”. In: *Physical Review B* 34.8 **1986**, S. 5992–5995. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.5992.
-

- [91] James E. Bernard und Alex Zunger. “Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys”. In: *Physical Review B* 36.6 **1987**, S. 3199–3228. DOI: 10.1103/PhysRevB.36.3199.
- [92] Nacir Tit, Nouredine Amrane und Ali Hussain Reshak. “Electronegativity Effect On The bandgap Bowing Characters in Compound-Semiconductor Ternary Alloys”. In: *International Journal of Nanoscience* 09.06 **2010**, S. 609–617. DOI: 10.1142/S0219581X10007356.
- [93] Florian D. Ott, Leo L. Spiegel, David J. Norris und Steven C. Erwin. “Microscopic Theory of Cation Exchange in CdSe Nanocrystals”. In: *Physical Review Letters* 113.15 **2014**, S. 156803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.156803.
- [94] Richard D. Robinson, Bryce Sadtler, Denis O. Demchenko, Can K. Erdonmez, Lin Wang Wang und A. Paul Alivisatos. “Spontaneous superlattice formation in nanorods through partial cation exchange”. In: *Science* 317.5836 **2007**, S. 355–358. DOI: 10.1126/science.1142593.
- [95] Luca De Trizio und Liberato Manna. “Forging Colloidal Nanostructures via Cation Exchange Reactions”. In: *Chemical Reviews* 116.18 **2016**, S. 10852–10887. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00739.
- [96] Hongbo Li, Marco Zanella, Alessandro Genovese, Mauro Povia, Andrea Falqui, Cinzia Giannini und Liberato Manna. “Sequential cation exchange in nanocrystals: Preservation of crystal phase and formation of metastable phases”. In: *Nano Letters* 11.11 **2011**, S. 4964–4970. DOI: 10.1021/nl202927a.
- [97] Wenli Guo, Jialun Tang, Guofeng Zhang, Bin Li, Changgang Yang, Ruiyun Chen, Chengbing Qin, Jianyong Hu, Haizheng Zhong, Liantuan Xiao und Suotang Jia. “Photoluminescence Blinking and Biexciton Auger Recombination in Single Colloidal Quantum Dots with Sharp and Smooth Core/Shell Interfaces”. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 12.1 **2021**, S. 405–412. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.0c03065.
- [98] Wan Ki Bae, Lazaro A. Padilha, Young Shin Park, Hunter McDaniel, Istvan Robel, Jeffrey M. Pietryga und Victor I. Klimov. “Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of auger recombination”. In: *ACS Nano* 7.4 **2013**, S. 3411–3419. DOI: 10.1021/nn4002825.
- [99] Xiongbing Wang, Jiahao Yu und Rui Chen. “Optical Characteristics of ZnS Passivated CdSe/CdS Quantum Dots for High Photostability and Lasing”. In: *Scientific Reports* 8.1 **2018**, S. 17323. DOI: 10.1038/s41598-018-35768-8.
- [100] Klaus Boldt, Nicholas Kirkwood, Gary A. Beane und Paul Mulvaney. “Synthesis of Highly Luminescent and Photo-Stable, Graded Shell CdSe/Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S Nanopar-

- ticles by In Situ Alloying”. In: *Chemistry of Materials* 25.23 **2013**, S. 4731–4738. DOI: 10.1021/cm402645r.
- [101] Krishna P. Acharya, Hue M. Nguyen, Melissa Paulite, Andrei Piryatinski, Jun Zhang, Joanna L. Casson, Hongwu Xu, Han Htoon und Jennifer A. Hollingsworth. “Elucidation of Two Giants: Challenges to Thick-Shell Synthesis in CdSe/ZnSe and ZnSe/CdS Core/Shell Quantum Dots”. In: *Journal of the American Chemical Society* 137.11 **2015**, S. 3755–3758. DOI: 10.1021/jacs.5b00313.
- [102] Erwin Riedel und Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*. 10. Auflag. Berlin • New York: De Gruyter, **2022**. DOI: 10.1515/9783110694444.
- [103] Guohua Jia, Shiqing Xu und Aixiang Wang. “Emerging strategies for the synthesis of monodisperse colloidal semiconductor quantum rods”. In: *Journal of Materials Chemistry C* 3.32 **2015**, S. 8284–8293. DOI: 10.1039/c5tc01234a.
- [104] Tomonori Ito. “Simple Criterion for Wurtzite-Zinc-Blende Polytypism in Semiconductors”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 37.Part 2, No. 10B **1998**, S. L1217–L1220. DOI: 10.1143/JJAP.37.L1217.
- [105] Takehiko Hidaka. “Pauling’s Ionicity and Phillips’ Ionicity”. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 44.4 **1978**, S. 1204–1207. DOI: 10.1143/JPSJ.44.1204.
- [106] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen und Alex Zunger. “Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors”. In: *Physical Review B* 46.16 **1992**, S. 10086–10097. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.10086.
- [107] Philip Harder, Andreas Nielsen, Ann-Katrin Sassnau, Dennis Bonatz, Markus Perbandt, Tobias Kipp und Alf Mews. “Determination of the Wurtzite and Zincblende Fractions in II–VI Semiconductor Nanowires”. In: *Chemistry of Materials* 33.3 **2021**, S. 1061–1069. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c04689.
- [108] P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon und A. Pron. “Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity”. In: *Materials Chemistry and Physics* 84.1 **2004**, S. 10–13. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.11.002.
- [109] Jing Huang, Maksym V. Kovalenko und Dmitri V. Talapin. “Alkyl Chains of Surface Ligands Affect Polytypism of CdSe Nanocrystals and Play an Important Role in the Synthesis of Anisotropic Nanoheterostructures”. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.45 **2010**, S. 15866–15868. DOI: 10.1021/ja105132u.
- [110] P. Davide Cozzoli, Liberato Manna, M. Lucia Curri, Stefan Kudera, Cinzia Giannini, Marinella Striccoli und Angela Agostiano. “Shape and Phase Control of Colloidal ZnSe Nanocrystals”. In: *Chemistry of Materials* 17.6 **2005**, S. 1296–1306. DOI: 10.1021/cm047874v.

- [111] Yadong Yin und A. Paul Alivisatos. “Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface”. In: *Nature* 437.7059 **2005**, S. 664–670. DOI: 10.1038/nature04165.
- [112] Victor K. Lamer und Robert H. Dinegar. “Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols”. In: *Journal of the American Chemical Society* 72.11 **1950**, S. 4847–4854. DOI: 10.1021/ja01167a001.
- [113] Tadao Sugimoto. “Preparation of monodispersed colloidal particles”. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 28 **1987**, S. 65–108. DOI: 10.1016/0001-8686(87)80009-X.
- [114] Eric E. Finney und Richard G. Finke. “Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 317.2 **2008**, S. 351–374. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.05.092.
- [115] Jonathan S. Owen, Emory M. Chan, Haitao Liu und A. Paul Alivisatos. “Precursor conversion kinetics and the nucleation of cadmium selenide nanocrystals”. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.51 **2010**, S. 18206–18213. DOI: 10.1021/ja106777j.
- [116] Liberato Manna, Lin Wang Wang, Roberto Cingolani und A. Paul Alivisatos. “First-principles modeling of unpassivated and surfactant-passivated bulk facets of wurtzite CdSe: A model system for studying the anisotropic growth of CdSe nanocrystals”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109.13 **2005**, S. 6183–6192. DOI: 10.1021/jp0445573.
- [117] Craig R. Bullen und Paul Mulvaney. “Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene”. In: *Nano Letters* 4.12 **2004**, S. 2303–2307. DOI: 10.1021/nl0496724.
- [118] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean und S. Mahiddine. “Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution”. In: *Chemical Reviews* 114.15 **2014**, S. 7610–7630. DOI: 10.1021/cr400544s.
- [119] W. Ostwald. “Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper”. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 22U.1 **1897**, S. 289–330. DOI: 10.1515/zpch-1897-2233.
- [120] Z. Adam Peng und Xiaogang Peng. “Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals”. In: *Journal of the American Chemical Society* 123.7 **2001**, S. 1389–1395. DOI: 10.1021/ja0027766.
- [121] Xiaogang Peng. “Mechanisms for the Shape-Control and Shape-Evolution of Colloidal Semiconductor Nanocrystals”. In: *Advanced Materials* 15.5 **2003**, S. 459–463. DOI: 10.1002/adma.200390107.

- 
- [122] Aaron Puzder, Andrew J. Williamson, Natalia Zaitseva, Giulia Galli, Liberato Manna und A. Paul Alivisatos. “The Effect of Organic Ligand Binding on the Growth of CdSe Nanoparticles Probed by Ab Initio Calculations”. In: *Nano Letters* 4.12 **2004**, S. 2361–2365. DOI: 10.1021/nl0485861.
- [123] L. Manna, E. C. Scher und A. P. Alivisatos. “Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals”. In: *Journal of the American Chemical Society* 122.51 **2000**, S. 12700–12706. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja003055>.
- [124] Delia J. Milliron, Steven M. Hughes, Yi Cui, Liberato Manna, Jingbo Li, Lin-Wang Wang und A. Paul Alivisatos. “Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology”. In: *Nature* 430.6996 **2004**, S. 190–195. DOI: 10.1038/nature02695.
- [125] M. Azad Malik, Macpherson M. Zulu, Paul O’Brien und (the late) Gareth Wakefield. “Single-source molecular precursors for the deposition of zinc selenide quantum dots”. In: *Journal of Materials Chemistry* 8.8 **1998**, S. 1885–1888. DOI: 10.1039/a802705f.
- [126] Zhe Wang, Zhen Li, Andreas Kornowski, Xuedan Ma, Anton Myalitsin und Alf Mews. “Solution-Liquid-Solid Synthesis of Semiconductor Nanowires Using Clusters as Single-Source Precursors”. In: *Small* 7.17 **2011**, n/a–n/a. DOI: 10.1002/smll.201100343.
- [127] Raúl García-Rodríguez, Mark P. Hendricks, Brandi M. Cossairt, Haitao Liu und Jonathan S. Owen. “Conversion Reactions of Cadmium Chalcogenide Nanocrystal Precursors”. In: *Chemistry of Materials* 25.8 **2013**, S. 1233–1249. DOI: 10.1021/cm3035642.
- [128] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi. “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites”. In: *Journal of the American Chemical Society* 115.19 **1993**, S. 8706–8715. DOI: 10.1021/ja00072a025.
- [129] Kenneth B. Capps, Bodo Wixmerten, Andreas Bauer und Carl D. Hoff. “Thermochemistry of Sulfur Atom Transfer. Enthalpies of Reaction of Phosphines with Sulfur, Selenium, and Tellurium, and of Desulfurization of Triphenylarsenic Sulfide, Triphenylantimony Sulfide, and Benzyl Trisulfide”. In: *Inorganic Chemistry* 37.12 **1998**, S. 2861–2864. DOI: 10.1021/ic9715862.
- [130] Haitao Liu, Jonathan S. Owen und A. Paul Alivisatos. “Mechanistic Study of Precursor Evolution in Colloidal Group II-VI Semiconductor Nanocrystal Synthesis”. In: *Journal of the American Chemical Society* 129.2 **2007**, S. 305–312. DOI: 10.1021/ja0656696.
-

- [131] Z. A. Peng und X. Peng. “Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor”. In: *Journal of the American Chemical Society* 123.1 **2001**, S. 183–184. DOI: 10.1021/ja003633m.
- [132] Guang Cao, Vincent M. Lynch und Leonard N. Yacullo. “Synthesis, structural characterization, and intercalation chemistry of two layered cadmium organophosphonates”. In: *Chemistry of Materials* 5.7 **1993**, S. 1000–1006. DOI: 10.1021/cm00031a021.
- [133] Fen Qiao, Wen Xu, Mao Liu, Jian Yang, Xuejun Cui, Qian Wang, Jiming Bian und Dong Hwan Kim. “Effect of Cd-phosphonate complex on the self-assembly structure of colloidal nanorods”. In: *Materials Letters* 180 **2016**, S. 85–88. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.05.106.
- [134] Cristina Palencia, Robert Seher, Jan Krohn, Felix Thiel, Felix Lehmkuhler und Horst Weller. “An in situ and real time study of the formation of CdSe NCs”. In: *Nanoscale* 12.45 **2020**, S. 22928–22934. DOI: 10.1039/D0NR05879C.
- [135] Guoqing Wang, Yoshitsugu Akiyama, Naoki Kanayama, Tohru Takarada und Mizuo Maeda. “Directed Assembly of Gold Nanorods by Terminal-Base Pairing of Surface-Grafted DNA”. In: *Small* 13.44 **2017**, S. 1–8. DOI: 10.1002/smll.201702137.
- [136] Wei Wang, Sarbajit Banerjee, Shengguo Jia, Michael L. Steigerwald und Irving P. Herman. “Ligand Control of Growth, Morphology, and Capping Structure of Colloidal CdSe Nanorods”. In: *Chemistry of Materials* 19.10 **2007**, S. 2573–2580. DOI: 10.1021/cm0705791.
- [137] N. C. Baird und M. A. Whitehead. “Charge density distributions and sigma bond inductive effects in hydrocarbons and hydrocarbon ions”. In: *Theoretica Chimica Acta* 6.2 **1966**, S. 167–185. DOI: 10.1007/BF00526947.
- [138] Shuchi Gupta, Stephen V. Kershaw und Andrey L. Rogach. “25th anniversary article: Ion exchange in colloidal nanocrystals”. In: *Advanced Materials* 25.48 **2013**, S. 6923–6944. DOI: 10.1002/adma.201302400.
- [139] Patrick Adel, Andreas Wolf, Torben Kodanek und Dirk Dorfs. “Segmented CdSe@CdS/ZnS Nanorods Synthesized via a Partial Ion Exchange Sequence”. In: *Chemistry of Materials* 26.10 **2014**, S. 3121–3127. DOI: 10.1021/cm500431m.
- [140] Prashant K. Jain, Lilac Amirav, Shaul Aloni und A. Paul Alivisatos. “Nanoheterostructure Cation Exchange: Anionic Framework Conservation”. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.29 **2010**, S. 9997–9999. DOI: 10.1021/ja104126u.
- [141] Jessy B. Rivest und Prashant K. Jain. “Cation exchange on the nanoscale: An emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemi-



- cal sensing”. In: *Chemical Society Reviews* 42.1 **2013**, S. 89–96. DOI: 10.1039/c2cs35241a.
- [142] D. Shaw. “Diffusion mechanisms in II-VI materials”. In: *Journal of Crystal Growth* 86.1-4 **1988**, S. 778–796. DOI: 10.1016/0022-0248(90)90806-V.
- [143] Xinhua Zhong, Yaoyu Feng, Yuliang Zhang, Zhenyu Gu und Lei Zou. “A facile route to violet- to orange-emitting  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  alloy nanocrystals via cation exchange reaction”. In: *Nanotechnology* 18.38 **2007**, S. 385606. DOI: 10.1088/0957-4484/18/38/385606.
- [144] James G. Speight. *Lange’s Handbook of Chemistry*. 17. Auflag. New York: McGraw-Hill Education, **2017**.
- [145] Dov Steiner, Dirk Dorfs, Uri Banin, Fabio Della Sala, Liberato Manna und Oded Millo. “Determination of Band Offsets in Heterostructured Colloidal Nanorods Using Scanning Tunneling Spectroscopy”. In: *Nano Letters* 8.9 **2008**, S. 2954–2958. DOI: 10.1021/nl801848x.
- [146] Xinhua Zhong, Mingyong Han, Zhili Dong, Timothy J. White und Wolfgang Knoll. “Composition-tunable  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$  nanocrystals with high luminescence and stability”. In: *Journal of the American Chemical Society* 125.28 **2003**, S. 8589–8594. DOI: 10.1021/ja035096m.
- [147] Werner Schmidt. *Optische Spektroskopie*. 2. Auflage. D-69451 Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, **2000**, S. 383. DOI: 10.1002/9783527663323.
- [148] Douglas A. Skoog und James J. Leary. *Auswertung analytischer Daten*. 4. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, **1996**, S. 537.
- [149] D. Geißler, C. Würth, C. Wolter, H. Weller und U. Resch-Genger. “Excitation wavelength dependence of the photoluminescence quantum yield and decay behavior of  $\text{CdSe/CdS}$  quantum dot/quantum rods with different aspect ratios”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19.19 **2017**, S. 12509–12516. DOI: 10.1039/C7CP02142A.
- [150] Yahui Li, Sapermsap Natakorn, Yu Chen, Mohammed Safar, Margaret Cunningham, Jinshou Tian und David Day-Uei Li. “Investigations on Average Fluorescence Lifetimes for Visualizing Multi-Exponential Decays”. In: *Frontiers in Physics* 8. October **2020**. DOI: 10.3389/fphy.2020.576862.
- [151] J. N. Demas. *Excited State Lifetime Measurements*. New York: Academic Press, Inc., **1983**. DOI: 10.1016/b978-0-12-208920-6.x5001-0.
- [152] David B. Williams und C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy*. 2. Auflage. Bd. 32. 6. Boston, MA: Springer New York, NY, **2009**, S. 845–853. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3.
- [153] Rudolf Gross und Achim Marx. *Festkörperphysik*. München: Oldenburg Wissenschaftsverlag, **2014**, S. 659–737. DOI: 10.1524/9783110358704.

- [154] Susanne Kühl Alexander Linnemann. *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*. 1. Auflage. Stuttgart: Verlag Eugen Ulmer Stuttgart, **2018**, S. 397.
- [155] Jürgen Thomas und Thomas Gemming. *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*. 1. Auflage. Vienna: Springer Vienna, **2013**. DOI: 10.1007/978-3-7091-1440-7.
- [156] R.F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*. 2. Auflage. Bd. 8. 12. Cham: Springer International Publishing, **2016**, S. 49. DOI: 10.1007/978-3-319-39877-8.
- [157] Satoru Kawata, Masayoshi Oka, Taichi Takami, Seigi Mizuno, Hideaki Nakane und Hiroshi Adachi. “Atomic arrangement on ZrO/W(100) cathode surface—Models for LEED intensity vs. voltage analysis”. In: *Applied Surface Science* 146.1-4 **1999**, S. 408–411. DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00069-0.
- [158] *JEM-2200FS Field Emission Electron Microscope Product Page*. URL: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2200FS.html> (besucht am 29. Juni 2022).
- [159] Stephen J. Pennycook und Peter D. Nellist. *Scanning Transmission Electron Microscopy*. Hrsg. von Stephen J. Pennycook und Peter D. Nellist. New York, NY: Springer New York, **2011**. DOI: 10.1007/978-1-4419-7200-2.
- [160] Spence Hawkes. *Springer Handbook of Microscopy*. Hrsg. von Peter W. Hawkes und John C. H. Spence. 1. Auflage. Springer Handbooks. Cham: Springer International Publishing, **2019**, S. 1–1561. DOI: 10.1007/978-3-030-00069-1.
- [161] Stephen J. Pennycook. “Scanning Transmission Electron Microscopy: Z -Contrast Imaging”. In: *Characterization of Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., **2012**, S. 1736–1763. DOI: 10.1002/0471266965.com083.pub2. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471266965.com083.pub2>.
- [162] Reyhaneh Toufanian, Xingjian Zhong, Joshua C. Kays, Alexander M. Saeboe und Allison M. Dennis. “Correlating ZnSe Quantum Dot Absorption with Particle Size and Concentration”. In: *Chemistry of Materials* 33.18 **2021**, S. 7527–7536. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02501.
- [163] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo und Xiaogang Peng. “Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals”. In: *Chemistry of Materials* 15.14 **2003**, S. 2854–2860. DOI: 10.1021/cm034081k.
- [164] Sadeo Adachi. *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*. Bd. 3. April. Southern Gate, Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd, **2005**, S. 406.

- 
- [165] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken und Christoph Genzel. “Röntgenographische Spannungsanalyse”. In: *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, **2009**, S. 305–382. DOI: 10.1007/978-3-8349-9434-9\_10. URL: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-8349-9434-9\\_10](http://link.springer.com/10.1007/978-3-8349-9434-9_10).
- [166] Vitalij K Pecharsky und Peter Y Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer-Verlag, **2005**. DOI: 10.1007/b106242.
- [167] Wolfgang A. Caliebe, Vadim Murzin, Aleksandr Kalinko und Marcel Görlitz. “High-flux XAFS-beamline P64 at PETRA III”. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 2054. January. **2019**, S. 060031. DOI: 10.1063/1.5084662. URL: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5084662>.
- [168] Jagadesh Kopula Kesavan, Igor Luisetto, Simonetta Tuti, Carlo Meneghini, Chiara Battocchio und Giovanna Iucci. “Ni supported on YSZ: XAS and XPS characterization and catalytic activity for CO<sub>2</sub> methanation”. In: *Journal of Materials Science* 52.17 **2017**, S. 10331–10340. DOI: 10.1007/s10853-017-1179-2.
- [169] C. Battocchio, I. Fratoddi, L. Fontana, E. Bodo, F. Porcaro, C. Meneghini, I. Pis, S. Nappini, S. Mobilio, M. V. Russo und G. Polzonetti. “Silver nanoparticles linked by a Pt-containing organometallic dithiol bridge: Study of local structure and interface by XAFS and SR-XPS”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.23 **2014**, S. 11719–11728. DOI: 10.1039/c4cp01264j.
- [170] P. Scherrer und P. Debye. “Determination of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles using X-Rays”. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 2 **1918**, S. 98–100.
- [171] Uwe Holzwarth und Neil Gibson. “The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation’”. In: *Nature Nanotechnology* 6.9 **2011**, S. 534–534. DOI: 10.1038/nnano.2011.145.
- [172] Evert Dhaene, Rohan Pokratath, Olivia Aalling-Frederiksen, Kirsten M. Ø. Jensen, Philippe F. Smet, Klaartje De Buysser und Jonathan De Roo. “Monoalkyl Phosphinic Acids as Ligands in Nanocrystal Synthesis”. In: *ACS Nano* 16.5 **2022**, S. 7361–7372. DOI: 10.1021/acsnano.1c08966.
- [173] Celso de Mello Donegá, Stephen G. Hickey, Sander F. Wuister, Daniel Vanmaekelbergh und Andries Meijerink. “Single-Step Synthesis to Control the Photoluminescence Quantum Yield and Size Dispersion of CdSe Nanocrystals”. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107.2 **2003**, S. 489–496. DOI: 10.1021/jp027160c.
-

- [174] Jiaming Zhang, Xuke Zhang und J. Y. Zhang. “Size-Dependent Time-Resolved Photoluminescence of Colloidal CdSe Nanocrystals”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.22 **2009**, S. 9512–9515. DOI: 10.1021/jp9026354.
- [175] Lianhua Qu und Xiaogang Peng. “Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth”. In: *Journal of the American Chemical Society* 124.9 **2002**, S. 2049–2055. DOI: 10.1021/ja017002j.
- [176] Haiming Zhu, Zheyuan Chen, Kaifeng Wu und Tianquan Lian. “Wavelength dependent efficient photoreduction of redox mediators using type II ZnSe/CdS nanorod heterostructures”. In: *Chem. Sci.* 5.10 **2014**, S. 3905–3914. DOI: 10.1039/C4SC01549E.
- [177] Amanda N. Grennell, James K. Utterback, Orion M. Pearce, Molly B. Wilker und Gordana Dukovic. “Relationships between Exciton Dissociation and Slow Recombination within ZnSe/CdS and CdSe/CdS Dot-in-Rod Heterostructures”. In: *Nano Letters* 17.6 **2017**, S. 3764–3774. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01101.
- [178] Werner Massa. *Kristallstrukturbestimmung*. 8. Auflage. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**. DOI: 10.1007/978-3-658-09412-6.
- [179] Hsueh-Shih Chen, Bertrand Lo, Jen-Yu Hwang, Gwo-Yang Chang, Chien-Ming Chen, Shih-Jung Tasi und Shian-Jy Jassy Wang. “Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS Quantum Dots Synthesized from ZnO”. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108.44 **2004**, S. 17119–17123. DOI: 10.1021/jp047035w.
- [180] Pascal Rusch, Björn Schremmer, Christian Strelow, Alf Mews, Dirk Dorfs und Nadja C. Bigall. “Nanocrystal Aerogels with Coupled or Decoupled Building Blocks”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.24 **2019**, S. 7804–7810. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b02695.
- [181] J. Muller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin und H. Weller. “Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement”. In: *Nano Letters* 5.10 **2005**, S. 2043–2049. DOI: 10.1021/nl051596x.
- [182] Benjamin T. Diroll, Natalie Gogotsi und Christopher B. Murray. “Statistical Description of CdSe/CdS Dot-in-Rod Heterostructures Using Scanning Transmission Electron Microscopy”. In: *Chemistry of Materials* 28.10 **2016**, S. 3345–3351. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00376.
- [183] Norman Tschirner, Holger Lange, Andrei Schliwa, Amelie Biermann, Christian Thomsen, Karel Lambert, Raquel Gomes und Zeger Hens. “Interfacial alloying in CdSe/CdS heteronanocrystals: A Raman spectroscopy analysis”. In: *Chemistry of Materials* 24.2 **2012**, S. 311–318. DOI: 10.1021/cm202947n.

- 
- [184] E. S. Freitas Neto, S. W. Da Silva, P. C. Morais, M. I. Vasilevskiy, M. A. Pereira-Da-Silva und N. O. Dantas. “Resonant Raman scattering in CdS xSe 1-x nanocrystals: Effects of phonon confinement, composition, and elastic strain”. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 42.8 **2011**, S. 1660–1669. DOI: 10.1002/jrs.2918.
- [185] Willes H. Weber und Roberto Merlin. *Raman Scattering in Materials Science*. 1. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, **2010**.
- [186] Kunimitsu Uchinokura, Tomoyuki Sekine und Etsuyuki Matsuura. “Raman scattering by silicon”. In: *Solid State Communications* 11.1 **1972**, S. 47–49. DOI: 10.1016/0038-1098(72)91127-1.
- [187] Zhaoling Huang, Qi Zeng, Zhongchen Bai und Shuijie Qin. “Regulating the Fluorescence Emission of CdSe Quantum Dots Based on the Surface Ligand Exchange with MAA”. In: *Polymers for Advanced Technologies* 31.11 **2020**, S. 2667–2675. DOI: 10.1002/pat.4993.
- [188] Torben Kodanek, Hadeel M. Banbela, Suraj Naskar, Patrick Adel, Nadja C. Bigall und Dirk Dorfs. “Phase transfer of 1- and 2-dimensional Cd-based nanocrystals”. In: *Nanoscale* 7.45 **2015**, S. 19300–19309. DOI: 10.1039/C5NR06221G.
- [189] Victor A. Amin, Kenneth O. Aruda, Bryan Lau, Andrew M. Rasmussen, Kedy Edme und Emily A. Weiss. “Dependence of the Band Gap of CdSe Quantum Dots on the Surface Coverage and Binding Mode of an Exciton-Delocalizing Ligand, Methylthiophenolate”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.33 **2015**, S. 19423–19429. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04306.
- [190] Yuval Ben-Shahar, Francesco Scotognella, Nir Waiskopf, Ilka Kriegel, Stefano Dal Conte, Giulio Cerullo und Uri Banin. “Effect of Surface Coating on the Photocatalytic Function of Hybrid CdS-Au Nanorods”. In: *Small* 11.4 **2015**, S. 462–471. DOI: 10.1002/sm11.201402262.
- [191] Raquel Gomes, Antti Hassinen, Agnieszka Szczygiel, Qiang Zhao, Andre Vantomme, Jose C. Martins und Zeger Hens. “Binding of phosphonic acids to CdSe quantum dots: A solution NMR study”. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 2.3 **2011**, S. 145–152. DOI: 10.1021/jz1016729.
- [192] Zeger Hens und José C. Martins. “A Solution NMR Toolbox for Characterizing the Surface Chemistry of Colloidal Nanocrystals”. In: *Chemistry of Materials* 25.8 **2013**, S. 1211–1221. DOI: 10.1021/cm303361s.
- [193] Dahin Kim und Doh C. Lee. “Surface Ligands as Permeation Barrier in the Growth and Assembly of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11.7 **2020**, S. 2647–2657. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b03052.
-

- [194] Sooho Lee, Da Eun Yoon, Dahin Kim, Do Joong Shin, Byeong Guk Jeong, Dongkyu Lee, Jaehoon Lim, Wan Ki Bae, Hyung Kyu Lim und Doh C. Lee. “Direct cation exchange of CdSe nanocrystals into ZnSe enabled by controlled binding between guest cations and organic ligands”. In: *Nanoscale* 11.32 **2019**, S. 15072–15082. DOI: 10.1039/c9nr05195c.
- [195] Jannik Rebmann, Hans Werners, Florian Johst, Marcel Dohrmann, Yannic U. Staechelin, Christian Strelow, Alf Mews und Tobias Kipp. “Cation Exchange during the Synthesis of Colloidal Type-II ZnSe-Dot/CdS-Rod Nanocrystals”. In: *Chemistry of Materials* 35.3 **2023**, S. 1238–1248. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03278.
- [196] Emile Drijvers, Jonathan De Roo, Pieter Geiregat, Krisztina Fehér, Zeger Hens und Tangi Aubert. “Revisited Wurtzite CdSe Synthesis: A Gateway for the Versatile Flash Synthesis of Multishell Quantum Dots and Rods”. In: *Chemistry of Materials* 28.20 **2016**, S. 7311–7323. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02666.
- [197] Danja Fischli, Florian Enders und Klaus Boldt. “Kinetically Driven Cadmium Chalcogenide Nanorod Growth Fed by Local Cluster Aggregates”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124.23 **2020**, S. 12774–12783. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02730.
- [198] Zhen Li, Andreas Kornowski, Anton Myalitsin und Alf Mews. “Formation and Function of Bismuth Nanocatalysts for the Solution-Liquid-Solid Synthesis of CdSe Nanowires”. In: *Small* 4.10 **2008**, S. 1698–1702. DOI: 10.1002/smll.200800858.
- [199] Fudong Wang, Rui Tang, Heng Yu, Patrick C. Gibbons und William E. Buhro. “Size- and shape-controlled synthesis of bismuth nanoparticles”. In: *Chemistry of Materials* 20.11 **2008**, S. 3656–3662. DOI: 10.1021/cm8004425.
- [200] Fudong Wang und William E. Buhro. “An Easy Shortcut Synthesis of Size-Controlled Bismuth Nanoparticles and Their Use in the SLS Growth of High-Quality Colloidal Cadmium Selenide Quantum Wires”. In: *Small* 6.4 **2010**, S. 573–581. DOI: 10.1002/smll.200902077.
- [201] H. Ohtani, K. Kojima, K. Ishida und T. Nishizawa. “Miscibility gap in II–VI alloy semiconductor systems”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 182.1 **1992**, S. 103–114. DOI: 10.1016/0925-8388(92)90579-X.
- [202] Sven-Hendrik Lohmann, Philip Harder, Felix Bourier, Christian Strelow, Alf Mews und Tobias Kipp. “Influence of Interface-Driven Strain on the Spectral Diffusion Properties of Core/Shell CdSe/CdS Dot/Rod Nanoparticles”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.8 **2019**, S. 5099–5109. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b12253.
- [203] Sven-Hendrik Lohmann, Christian Strelow, Alf Mews und Tobias Kipp. “Surface Charges on CdSe-Dot/CdS-Rod Nanocrystals: Measuring and Modeling the Dif-

- fusion of Exciton-Fluorescence Rates and Energies”. In: *ACS Nano* 11.12 **2017**, S. 12185–12192. DOI: 10.1021/acsnano.7b05303.
- [204] Patanjali Kambhampati. “Hot Exciton Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Dots: Radiationless Transitions on the Nanoscale”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.45 **2011**, S. 22089–22109. DOI: 10.1021/jp2058673.
- [205] Philippe Guyot-Sionnest, Brian Wehrenberg und Dong Yu. “Intraband relaxation in CdSe nanocrystals and the strong influence of the surface ligands”. In: *The Journal of Chemical Physics* 123.7 **2005**, S. 074709. DOI: 10.1063/1.2004818.
- [206] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale und M. G. Bawendi. “Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots”. In: *Science* 287.5455 **2000**, S. 1011–1013. DOI: 10.1126/science.287.5455.1011.
- [207] Victor I. Klimov. “Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals”. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 58.1 **2007**, S. 635–673. DOI: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104537.
- [208] Marco Califano, Alex Zunger und Alberto Franceschetti. “Direct carrier multiplication due to inverse auger scattering in CdSe quantum dots”. In: *Applied Physics Letters* 84.13 **2004**, S. 2409–2411. DOI: 10.1063/1.1690104.
- [209] R. D. Schaller und V. I. Klimov. “High Efficiency Carrier Multiplication in Pb-Se Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion”. In: *Physical Review Letters* 92.18 **2004**, S. 186601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.186601.
- [210] Guichuan Xing, Yile Liao, Xiangyang Wu, Sabyasachi Chakraborty, Xinfeng Liu, Edwin K. L. Yeow, Yinthal Chan und Tze Chien Sum. “Ultralow-Threshold Two-Photon Pumped Amplified Spontaneous Emission and Lasing from Seeded CdSe/CdS Nanorod Heterostructures”. In: *ACS Nano* 6.12 **2012**, S. 10835–10844. DOI: 10.1021/nn304200a.
- [211] Dan Oron, Miri Kazes und Uri Banin. “Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots”. In: *Physical Review B* 75.3 **2007**, S. 035330. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.035330.
- [212] David P. Morgan und David F. Kelley. “What Does the Transient Absorption Spectrum of CdSe Quantum Dots Measure?” In: *Journal of Physical Chemistry C* 124.15 **2020**, S. 8448–8455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02566.
- [213] Alicia W. Cohn, Alina M. Schimpf, Carolyn E. Gunthardt und Daniel R. Gamelin. “Size-dependent trap-assisted auger recombination in semiconductor nanocrystals”. In: *Nano Letters* 13.4 **2013**, S. 1810–1815. DOI: 10.1021/nl400503s.
- [214] Pooja Tyagi und Patanjali Kambhampati. “False multiple exciton recombination and multiple exciton generation signals in semiconductor quantum dots arise from

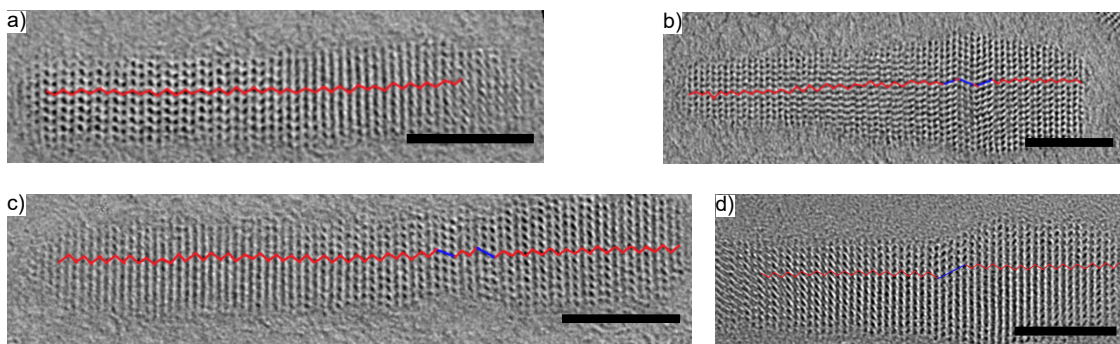
- surface charge trapping”. In: *Journal of Chemical Physics* 134.9 **2011**. DOI: 10.1063/1.3561063.
- [215] Victor I. Klimov. “Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals”. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104.26 **2000**, S. 6112–6123. DOI: 10.1021/jp9944132.
- [216] Esther Groeneveld, Susanne Van Berkum, Matti M. Van Schooneveld, Alexandre Gloter, Johannes D. Meeldijk, Dave J. Van Den Heuvel, Hans C. Gerritsen und Celso De Mello Donega. “Highly luminescent (Zn,Cd)Te/CdSe colloidal heteronanowires with tunable electron-hole overlap”. In: *Nano Letters* 12.2 **2012**, S. 749–757. DOI: 10.1021/nl203695m.
- [217] Celso de Mello Donegá. “Formation of nanoscale spatially indirect excitons: Evolution of the type-II optical character of CdTe/CdSe heteronanocrystals”. In: *Physical Review B* 81.16 **2010**, S. 165303. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.165303.
- [218] Jannik Rebmann. “Synthese, Charakterisierung und Modifizierung von Typ-II ZnSe/CdS-Halbleiternanokristallen”. Masterarbeit. Universität Hamburg, **2018**.
- [219] A. Rosenauer, T. Reisinger, E. Steinkirchner, J. Zweck und W. Gebhardt. “High resolution transmission electron microscopy determination of Cd diffusion in CdSe ZnSe single quantum well structures”. In: *Journal of Crystal Growth* 152.1-2 **1995**, S. 42–50. DOI: 10.1016/0022-0248(95)00083-6.
- [220] Nishshanka N. Hewa-Kasakarage, Patrick Z. El-Khoury, Alexander N. Tarnovsky, Maria Kirsanova, Ian Nemitz, Alexander Nemchinov und Mikhail Zamkov. “Ultrafast Carrier Dynamics in Type II ZnSe/CdS/ZnSe Nanobarbells”. In: *ACS Nano* 4.4 **2010**, S. 1837–1844. DOI: 10.1021/nn100229x.
- [221] Chi-Tsu Yuan, Yong-Gang Wang, Kuo-Yen Huang, Ting-Yu Chen, Pyng Yu, Jau Tang, Amit Sitt, Uri Banin und Oded Millo. “Single-Particle Studies of Band Alignment Effects on Electron Transfer Dynamics from Semiconductor Heterostructures to Single-Walled Carbon Nanotubes”. In: *ACS Nano* 6.1 **2012**, S. 176–182. DOI: 10.1021/nn2036957.
- [222] Xiuqing Bai, Huiyu Li, Yonggang Peng, Guofeng Zhang, Changgang Yang, Wenli Guo, Xue Han, Jialu Li, Ruiyun Chen, Chengbing Qin, Jianyong Hu, Gaoling Yang, Haizheng Zhong, Liantuan Xiao und Suotang Jia. “Role of Aspect Ratio in the Photoluminescence of Single CdSe/CdS Dot-in-Rods”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 126.5 **2022**, S. 2699–2707. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10377.
- [223] M. G. Spirin, S. B. Brichkin und V. F. Razumov. “Luminescent properties of CdSe quantum dots in dispersion media with different polarity”. In: *High Energy Chemistry* 49.6 **2015**, S. 426–432. DOI: 10.1134/S0018143915060144.



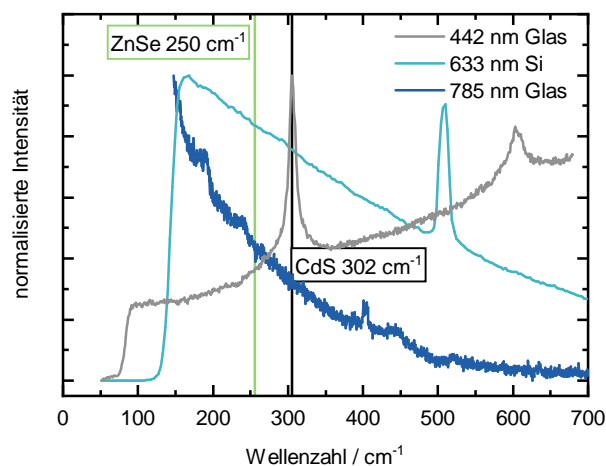
- 
- [224] Jeroen A. van Bokhoven und Carlo Lamberti. *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*. Bd. 1-2. **2015**, S. 1–845. DOI: 10.1002/9781118844243.
- [225] Scott Calvin. *XAFS for Everyone*. 1. Auflage. Taylor & Francis Ltd, **2018**.
- [226] Murielle Roux, Geraldine Sarret, Isabelle Pignot-Paintrand, Marc Fontecave und Jacques Coves. “Mobilization of Selenite by *Ralstonia metallidurans* CH34”. In: *Applied and Environmental Microbiology* 67.2 **2001**, S. 769–773. DOI: 10.1128/AEM.67.2.769-773.2001.
- [227] Soham Banerjee, Chia-Hao Liu, Jennifer D. Lee, Anton Kovyakh, Viktoria Grasmik, Oleg Prymak, Christopher Koenigsmann, Haiqing Liu, Lei Wang, A. M. Milinda Abeykoon, Stanislaus S. Wong, Matthias Epple, Christopher B. Murray und Simon J. L. Billinge. “Improved Models for Metallic Nanoparticle Cores from Atomic Pair Distribution Function (PDF) Analysis”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.51 **2018**, S. 29498–29506. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05897.
- [228] Vicky V. T. Doan-Nguyen, Simon A. J. Kimber, Diego Pontoni, Danielle Reifsnnyder Hickey, Benjamin T. Diroll, Xiaohao Yang, Marcel Miglierini, Christopher B. Murray und Simon J. L. Billinge. “Bulk Metallic Glass-like Scattering Signal in Small Metallic Nanoparticles”. In: *ACS Nano* 8.6 **2014**, S. 6163–6170. DOI: 10.1021/nn501591g.
- [229] Selim Alayoglu, Peter Zavalij, Bryan Eichhorn, Qi Wang, Anatoly I Frenkel und Peter Chupas. “Structural and Architectural Evaluation of Bimetallic Nanoparticles: A Case Study of Pt-Ru Core-Shell and Alloy Nanoparticles”. In: *ACS Nano* 3.10 **2009**, S. 3127–3137. DOI: 10.1021/nn900242v.
- [230] *Sigma-Aldrich Produktkatalog*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de> (besucht am 17. Juni 2022).



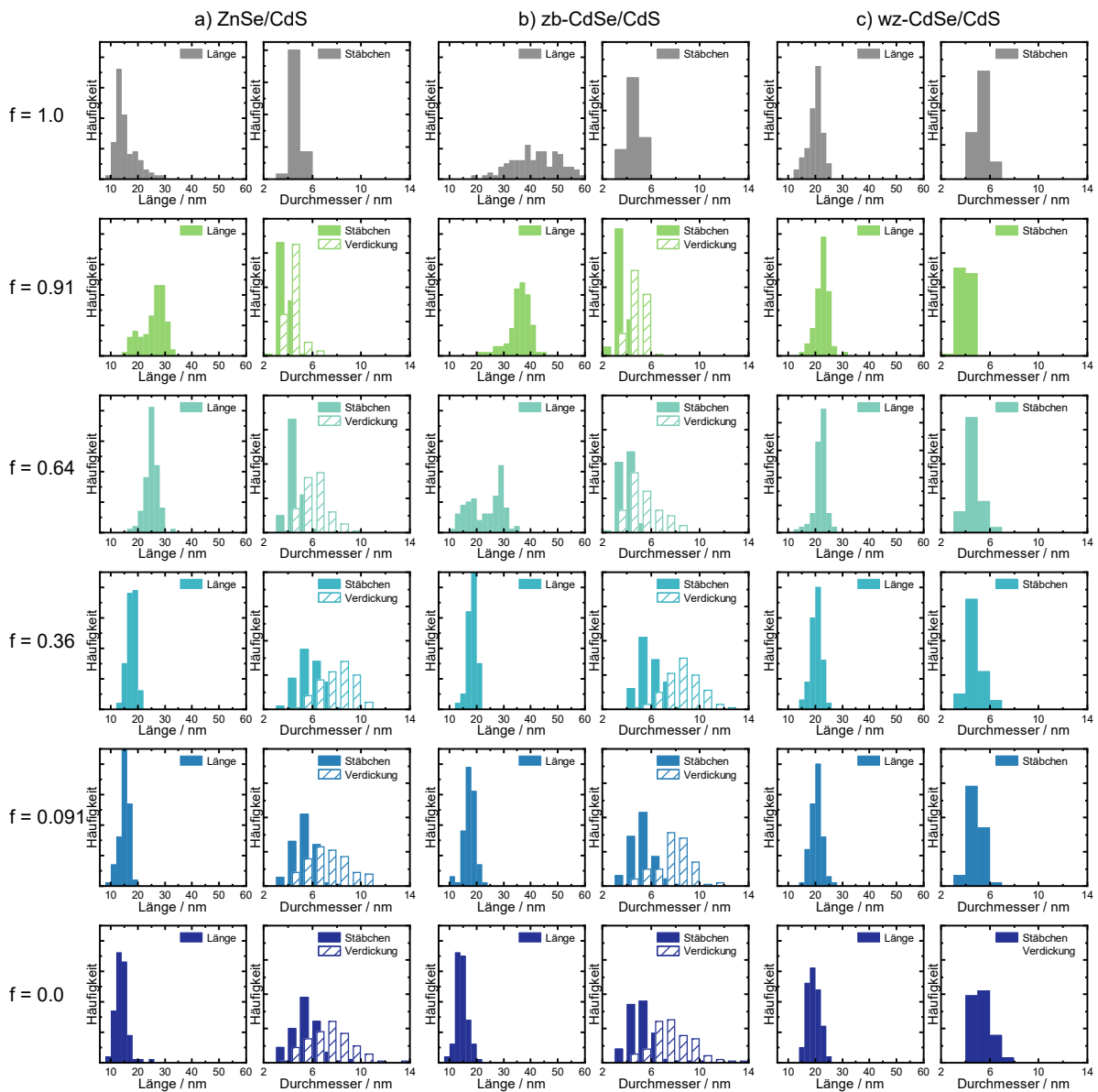
# Anhang



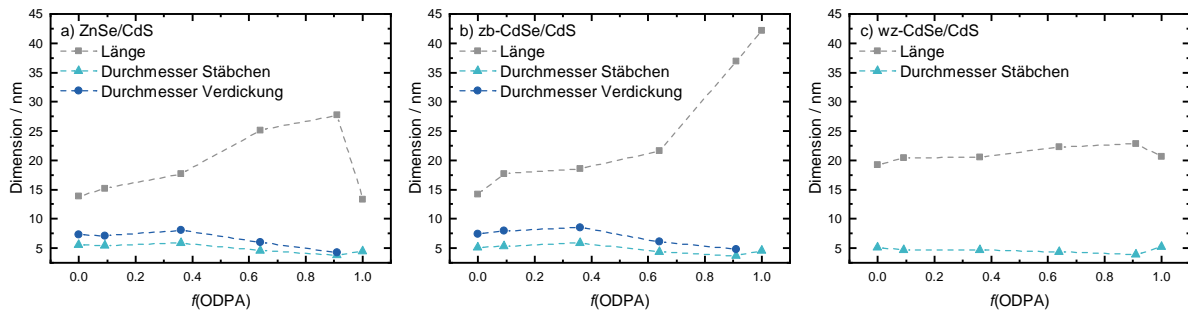
**Abbildung A1** HRTEM Aufnahmen von ZnSe/CdS DRs, bei denen die Zuordnung von Wurtzit- und Zinkblendefacetten entlang des Rods erfolgen konnte. Der in a) gezeigte Partikel kristallisierte ausschließlich in der Wurtzit-Kristallstruktur, bei den in b)-d) gezeigten Partikeln findet ein Wechsel zwischen Wurtzit und Zinkblende statt. Rot markiert sind Wurtzit-Facetten, blau markiert sind Zinkblende-Facetten. Maßstabsbalken: 5 nm



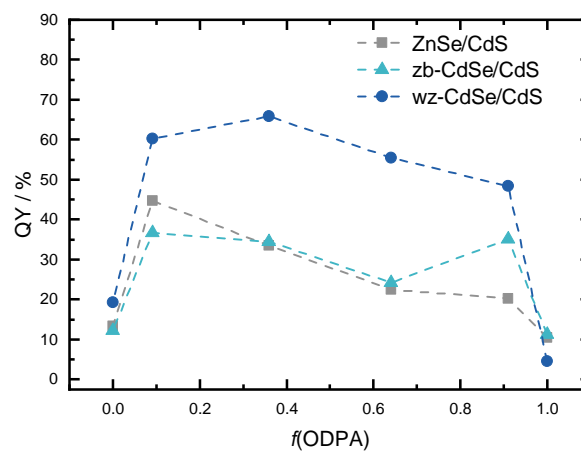
**Abbildung A2** Raman Spektren einer ZnSe/CdS DR Probe bei 442 nm (grau), 633 nm (hellblau) und 785 nm (dunkelblau) Anregungswellenlänge. Die für CdS charakteristische Bande ist nur bei einer Anregung von mit 442 nm zu erkennen. Signale vom ZnSe sind bei keiner Anregungswellenlänge detektierbar.



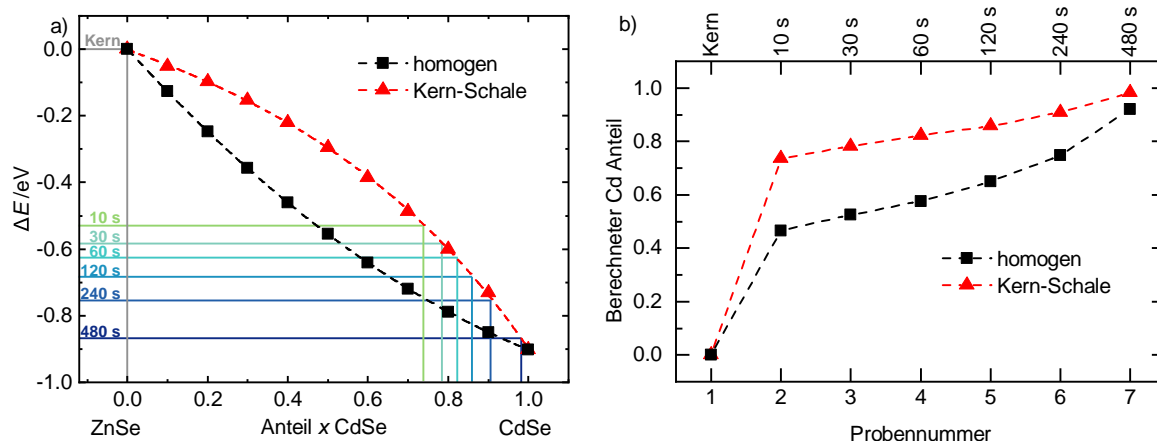
**Abbildung A3** Gezeigt sind die Größenverteilungen bei Variation des Anteils ODPA in der Synthese. In a) sind ZnSe/CdS Strukturen, in b) zb-CdSe/CdS und in c) wz-CdSe/CdS gezeigt. Von oben nach unten nimmt der Anteil ODPA ab.



**Abbildung A4** Gezeigt ist der Verlauf der Länge, des Durchmessers des Stäbchens und wenn vorhanden der Durchmesser der Verdickung am Ende der Struktur für a) ZnSe/CdS, b) zb-CdSe/CdS und c) wz-CdSe/CdS bei Variation von  $f(\text{ODPA})$ .



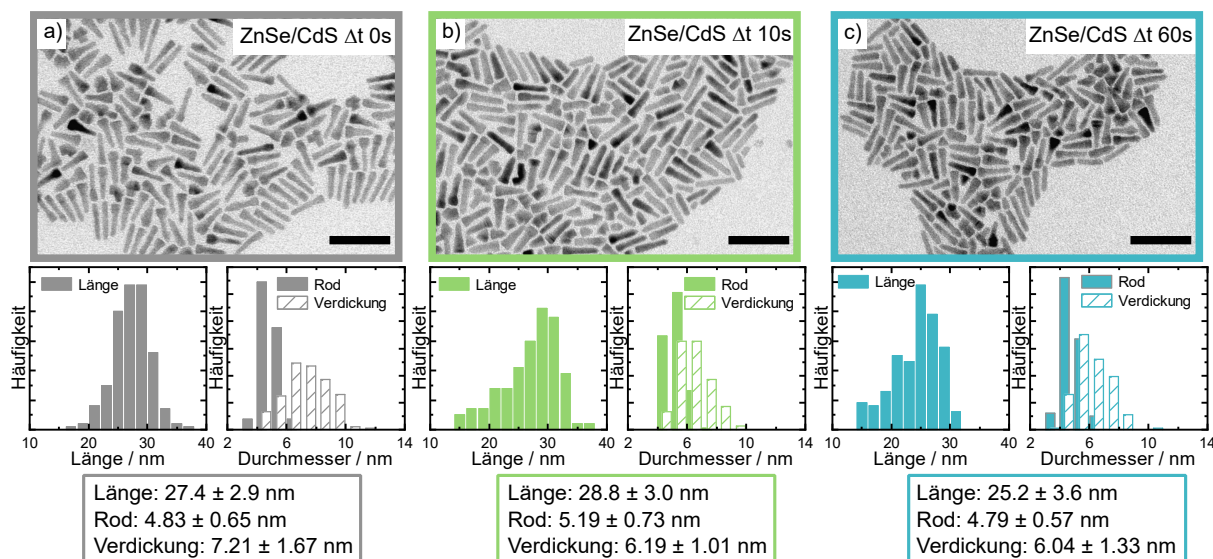
**Abbildung A5** Verlauf der QY für ZnSe/CdS (grau), b) zb-CdSe/CdS (hellblau) und c) wz-CdSe/CdS (dunkelblau) bei Variation von  $f(\text{ODPA})$ .



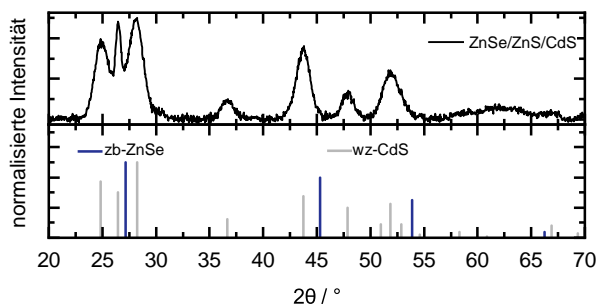
**Abbildung A6** a) Verschiebung der Emissionsenergie in Referenz zum ZnSe Partikel mit steigendem Anteil CdSe in einer homogenen Legierung (schwarz) und einer ZnSe-Kern/CdSe-Schale Geometrie (rot) auf Basis von COMSOL-Simulationen. Die Daten wurden durch theoretische Berechnungen nach der effektiven Massennäherung erhalten. Die horizontalen Linien markieren die Verschiebung der Emissionsenergie aus dem Austauschexperiment des Probensatzes 1. Die vertikalen Linien verweisen auf den Anteil CdSe im Falle der Kern-Schale-Geometrie, dem die Verschiebung dieser Emissionsenergie entspricht. Die berechneten Anteil für beide Fälle ist in b) gegen die Probennummer aufgetragen.

**Tabelle A1** Individuelle Amplituden und Zerfallszeiten der exponentiellen Anpassungsfunktionen der Fluoreszenzzerfallskurven.

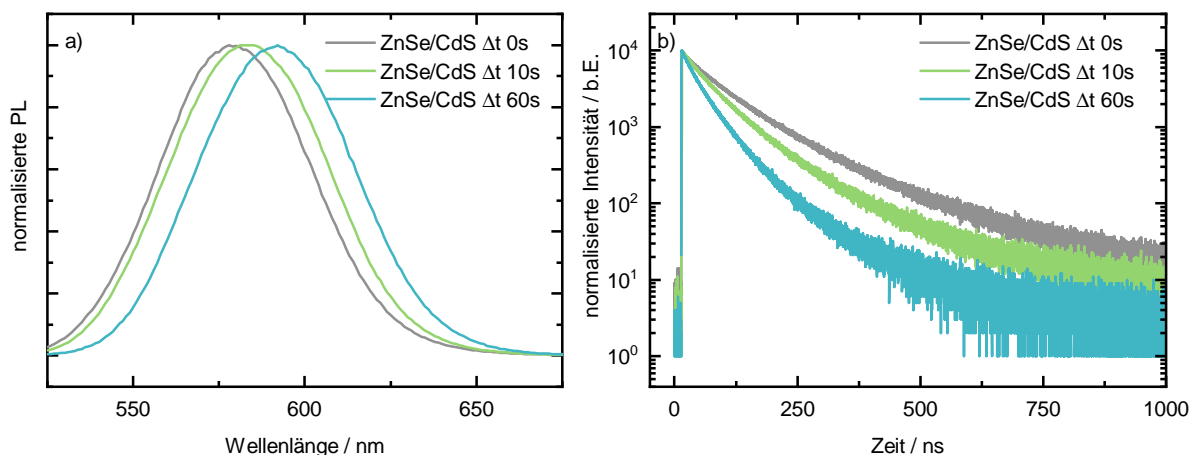
Probe	$A_1$	$\tau_1$ (ns)	$A_2$	$\tau_2$ (ns)	$A_3$	$\tau_3$ (ns)	$A_4$	$\tau_4$ (ns)	$\tau_{ave,\tau_1-\tau_3}$ (ns)	$\tau_{ave,\tau_1-\tau_4}$ (ns)
Kern	1200	0.495	2522	0.563	521	3.77			2.14	
Wachstum 10 s	1899	2.63	1663	19.8	2475	89.6	670	279	79.1	162
Wachstum 30 s	1482	3.11	1836	23.6	4511	86.8	798	281	79.7	148
Wachstum 60 s	960	5.57	4019	35.4	4058	72.3	119	312	59.6	79.3
Wachstum 120 s	1870	3.85	2963	24.2	3806	69.0	124	244	58.2	73.4
Wachstum 240 s	743	3.86	2100	28.0	6508	89.6	634	312	83.5	137
Wachstum 480 s	1265	4.56	2400	26.9	5435	92.8	690	320	84.5	150
Austausch 10 s	2498	1.96	1779	17.0	2300	84.1	576	261	73.5	147
Austausch 30 s	3165	1.69	2069	16.9	2964	86.8	807	265	77.0	156
Austausch 60 s	2816	2.08	2176	17.7	3094	85.1	733	262	75.0	147
Austausch 120 s	2608	2.45	2643	19.9	3120	79.0	478	255	67.3	120



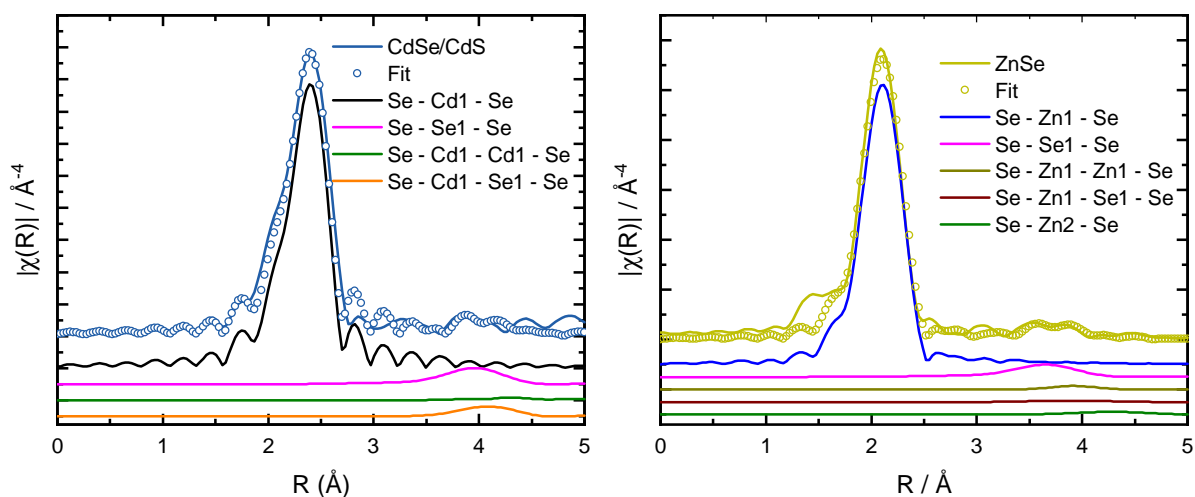
**Abbildung A7** TEM Aufnahmen und Histogramme von a) ZnSe/CdS  $\Delta t$  0 s, b) ZnSe/CdS  $\Delta t$  10 s und c) ZnSe/CdS  $\Delta t$  60 s. Der Maßstabsbalken entspricht 50 nm. Es handelt sich um den Probenatz, bei dem Kerne mit einer Größe von 3.16 nm verwendet wurden.



**Abbildung A8** Gezeigt ist das XRD eines ZnSe/ZnS/CdS mit der Referenz für kubisches ZnSe und hexagonales CdS. Die Heterostruktur kristallisierte vorwiegend in der hexagonalen CdS Wurtzit Kristallstruktur. ICSD-PDF-Nr. zb-ZnSe: 00-001-0690, ICSD-PDF-Nr. wz-CdS: 00-006-0314.



**Abbildung A9** Ensemble Spektroskopie an bandstrukturmodifizierten ZnSe/CdS DRs. Es handelt sich um Probensatz 2, bei dem ZnSe Kerne mit einem Durchmesser von 2.86 nm verwendet wurden. a) zeigt die PL Spektren, die mit zunehmender Zeit  $\Delta t$  eine Rotverschiebung zeigen. Die Fluoreszenzzerfallskurven zeigen mit zunehmender Zeit  $\Delta t$  eine Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer.



**Abbildung A10** Gezeigt sind die EXAFS Spektren und die verwendete Fit-Funktion sowie die Anteile der einzelnen Koordinationssphären von a) CdSe/CdS und b) ZnSe, die beide als Referenz für die bandstrukturmodifizierte Probenreihe dienen.



**Tabelle A2** Koordinationszahlen der bandstrukturmodifizierten Probenreihe und Se-Zn und Se-Cd Bindungsabstände, die mittels EXAFS bestimmt wurden.

Probe	$N_{\text{Zn}}$	$N_{\text{Cd}}$	$N_{\text{Se}}$	$R_{\text{Se-Zn}}$	$R_{\text{Se-Cd}}$
ZnSe	3.376 $\pm 0.119$		10.676 $\pm 5.110$	2.420 $\pm 0.01$	
CdSe/CdS		3.655 $\pm 0.202$	10.160 $\pm 4.796$		2.603 $\pm 0.01$
ZnSe/ZnS/CdS	1.715 $\pm 0.152$	2.068 $\pm 0.145$	8.366 $\pm 3.683$	2.450 $\pm 0.01$	2.614 $\pm 0.01$
ZnSe/CdS $\Delta t$ 0 s	1.322 $\pm 0.164$	2.229 $\pm 0.158$	7.500 $\pm 3.631$	2.448 $\pm 0.01$	2.627 $\pm 0.01$
ZnSe/CdS $\Delta t$ 10 s	0.922 $\pm 0.162$	2.580 $\pm 0.146$	6.728 $\pm 3.738$	2.451 $\pm 0.01$	2.618 $\pm 0.01$
ZnSe/CdS $\Delta t$ 60 s	0.576 $\pm 0.129$	2.946 $\pm 0.122$	7.000 $\pm 4.205$	2.445 $\pm 0.01$	2.616 $\pm 0.01$

---

## Publikation

1. Jannik Rebmann, Hans Werners, Florian Johst, Marcel Dohrmann, Yannic U. Staechelin, Christian Strelow, Alf Mews, Tobias Kipp, Cation Exchange during the Synthesis of Colloidal Type-II ZnSe-Dot/CdS-Rod Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 35, 3, 2023.

## Beiträge zu Tagungen

- |         |   |
|---------|---|
| 05/2019 | Bunsentagung, Jena (Deutschland)<br><b>Poster:</b> Synthesis and Characterization of Elongated Type-II ZnSe/CdS Core-Shell Particles  |
| 07/2019 | DPG Physics School, Bad Honnef Deutschland)<br><b>Poster:</b> Synthesis and Characterization of Elongated Type-II ZnSe/CdS Core-Shell Particles   |
| 09/2019 | NaNaX 9, Hamburg (Deutschland).<br><b>Poster:</b> Synthesis and Characterization of Elongated Type-II ZnSe/CdS Core-Shell Particles   |
| 02/2020 | 714. WE-Heraeus-Seminar, Bad Honnef (Deutschland)<br><b>Poster:</b> Synthesis and bandgap engineering of anisotropic ZnSe/CdS heterostructured colloidal nanoparticles                                |
| 07/2022 | Gordon Research Conference, Les Diablerets (Schweiz)<br><b>Poster:</b> Synthesis and Bandgap Engineering of Anisotropic ZnSe/CdS Heterostructured Colloidal Nanoparticles                             |
| 10/2022 | NANOHYBRID - Hamburg Conference on Complex Nanostructures, Hamburg (Deutschland)<br><b>Poster:</b> Synthesis and Bandgap Engineering of Anisotropic ZnSe/CdS Heterostructured Colloidal Nanoparticles |

---

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben und ohne die es diese Arbeit sicher nie gegeben hätte. Mein Dank gilt

- Prof. Dr. Alf Mews für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für das in mich gesetzte Vertrauen und die Freiheit, Dinge auszuprobieren,
- Prof. Dr. Tobias Beck für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation,
- Prof. Dr. Dorota Koziej für die Betreuung im Rahmen des Graduiertenkollegs und die Kooperation zum Thema der Röntgenabsorptionsspektroskopie,
- PD Dr. Tobias Kipp für die vielen Erklärungen aller physikalischen Themen, die unermüdliche Unterstützung im Rahmen der Veröffentlichung und dafür, detailliert und wirklich genau hinzugucken,
- Dr. Christian Strelow für die Diskussionen zu allen spektroskopischen Themen,
- Hans Werners für die Zusammenarbeit an unserem Materialsystem, für die unermüdliche Beantwortung aller Fragen zur Spektroskopie und Exzitonendynamiken, die gründliche Auswertung der TA Daten und das Korrekturlesen,
- Florian Johst für alle Rechnungen, die detaillierten Messungen, Auswertungen und das Korrekturlesen,
- Yannic U. Stächelin und Marcel Dohrmann für ihre Beiträge für die Veröffentlichung,
- Dennis Bonatz für XRD Messungen am Schleim und vor allem jegliche Hilfe zum Thema Kristallstrukturen, auch wenn die geplante Zeit dafür (fast) nie ausreichte,
- Stefan Werner und Andrea Köppen für die vielen (HR)TEM Aufnahmen,
- Yang Liu und dem ZEA-Team für die Elementaranalytik,
- Almut Barck, Stefan Werner, Charis Schlundt und Nina Schober für die XRD Messungen,
- Dr. Andreas Meyer für die SAXS Messungen,
- Lars Klemeyer und Dr. Jagadesh Kopula Kesavan für die Messungen und Auswertungen der Röntgenabsorptionsspektroskopie,

- Sebastian Hentschel für die TGA Messungen, viele Mittagspausen und das Vertrauen bei Problemen meinen Rat zu suchen,
- Dr. Phillip Plumeyer dafür, mich damals wieder in die Arbeitsgruppe geholt zu haben und die Zeit gemeinsam im Büro zu Beginn der Promotion,
- Dr. Charlotte Ruhmlied für die offene Tür bei allen wissenschaftlichen und organisatorischen Fragen,
- dem gesamten Graduiertenkolleg für die schöne Zeit bei der Konferenz und beim Workshop und insbesondere Andreas Kolditz für die Organisation,
- Roman Kusterer für unzählige Versuche, doch noch ein gutes Raman Spektrum zu messen,
- Dr. Maximilian Schwarz für viele Ablenkungen und Gespräche während, zwischen und nach der Arbeit,
- Thomas Tsangas für die schöne Zeit im Labor, die gemeinsame Zeit beim Schreiben, das Korrekturlesen und für das ‚Überlassen‘ des Gesamtsieges beim Dart,
- Vincent Mittag für sein Vertrauen, seine Masterarbeit bei mir zu schreiben, unendlich viele lustige Stunden im Büro, seine Hilfsbereitschaft und die Freundschaft,
- Mareike Dittmar ebenfalls für ihr Vertrauen, ihre Masterarbeit bei mir zu schreiben, das Korrekturlesen, die vielen Gespräche, die wunderbare Zeit im Büro und insgesamt die Freundschaft,
- dem gesamten ehemaligen und aktuellen Arbeitskreis für die kritischen Fragen, die Ideen, die Zeiten bei Konferenzen, Klassenfahrten, Weihnachtsfeiern, Sommerfesten, Gruppenabenden und damit für die Zeit innerhalb und außerhalb der Forschung,
- Dr. Sonja Zeller für die lange und tolle Freundschaft innerhalb aber vor allem außerhalb aller Bildungseinrichtungen.

Mein besonderer und ganz persönlicher Dank geht an meine Eltern für die kontinuierliche Unterstützung und dafür, dass ihr alles überhaupt erst möglich gehabt habt. Danke, dass ihr mich zu dem Menschen gemacht habt, der ich bin.

Vielen Dank an meine Schwester Melli dafür, dass ich mit allem zu dir kommen kann und du immer ein offenes Ohr für mich hast.

Als letztes möchte ich Lena danken. Vielen Dank, dass du an meiner Seite bist, mich in den Arm nimmst, wenn es mal nicht läuft und für die unzähligen Momente, in denen du mich zum Lachen bringst. Ich bin dankbar für die vergangene und kommende Zeit!

---

# Eidstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

---

Datum

---

Unterschrift