

Dual-emittierende
CdSe-Kugel/CdS-Stab/PbS-Kugel-Nanokristalle hergestellt über
eine partielle Kationenaustauschreaktion

-
Dual emitting CdSe-Dot/CdS-Rod/PbS-Dot Nanocrystals by
Partial Cation Exchange Reactions

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

vorgelegt von
Vincent Mittag

Institut für Physikalische Chemie
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Universität Hamburg

Hamburg, November 2024

Gutachter der Dissertation	Prof. Dr. Alf Mews Prof. Dr. Wolfgang Parak
Prüfungskommission der Disputation	Prof. Dr. Alf Mews Prof. Dr. Dorota Koziej Prof. Dr. Volker Abetz
Datum der Disputation	20.12.2024
Datum der Druckfreigabe	12.02.2025

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von April 2020 bis November 2024 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Alf Mews im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

As the crystal becomes small, a new regime is entered [...]
(L. Brus, 1983^[1])

Publikation

V. Mittag, S. Schüttler, C. Strelow, T. Kipp, A. Mews, *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 10813–10821.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Kurzfassung	xiii
Abstract	xv
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1. Halbleiter-Nanopartikel: Allgemeine Informationen	5
2.1.1. Optische Eigenschaften	8
2.2. Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln und ihre Voraussetzungen	9
2.2.1. Kristallstrukturen von CdSe, CdS, PbSe und PbS	11
2.2.2. Liganden	13
2.2.3. Schalenwachstum	15
2.2.4. Selektives Wachstum	16
2.2.5. Kationenaustausch	17
2.3. Halbleiter-Nanostrukturen und -Heteronanostrukturen	19
2.3.1. Bleisulfid-Nanopartikel	20
2.3.2. CdSe/CdS-DRs	26
2.3.3. Heteronanostrukturen aus CdSe, CdS, PbSe und/oder PbS	30
3. Charakterisierungsmethoden	41
3.1. Transmissionselektronenmikroskopie	41
3.1.1. Spezielle TEM-Techniken	42
3.2. Röntgenbeugung	44

3.3.	Optische Spektroskopie	45
3.3.1.	Extinktionsspektroskopie	45
3.3.2.	Emissionsspektroskopie	48
3.3.3.	Konfokale Lasermikroskopie	48
3.4.	DFT-Berechnungen	49
4.	Motivation und Zielsetzung	53
5.	Auswertung und Diskussion	55
5.1.	Synthese von CdSe/CdS-DRs	55
5.2.	Partieller Kationenaustausch an CdSe/CdS-DRs	57
5.2.1.	Verifizierung des Kationenaustauschs / Betrachtung möglicher Nebenreaktion	61
5.3.	Parametervariation	65
5.3.1.	Einfluss der Vorläufermenge	65
5.3.2.	Einfluss der Halogene in der Vorläuferverbindung	71
5.3.3.	Einfluss des Durchmessers der CdSe/CdS-DRs	77
5.4.	Mechanismus	82
5.4.1.	Modellierung der Reaktion	83
5.5.	Optische Eigenschaften	89
5.5.1.	Ensemble-Messungen	90
5.5.2.	TEM-korrelierte Spektroskopie an einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRDs	94
6.	Experimenteller Teil	103
6.1.	Materialien, Geräte und Verfahren	103
6.1.1.	Verwendete Chemikalien	103
6.1.2.	Verwendete Geräte	103
6.1.3.	Berechnungsverfahren	106
6.2.	Synthesen	107
6.2.1.	Synthese von CdSe-QPs	107
6.2.2.	Synthese von CdSe/CdS-DRs	107
6.2.3.	Synthese von CdSe/CdS/PbS-DRDs	108
6.2.4.	Vollständige Fällung zur Reinigung von NP-Lösungen	109
6.2.5.	Größenselektive Fällung zur Reinigung von NP-Lösungen	109
Literatur		111

A. Anhang	127
A.1. Einfluss des Durchmessers der CdSe/CdS-DRs	127
A.2. Berechnungen nach DFT	128
A.3. Optische Eigenschaften	129
B. Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS	131
B.1. Verwendete Chemikalien und ihre Kennzeichnung	131
B.2. Gefahrenhinweise	134
B.3. Ergänzende Gefahrenmerkmale	136
B.4. Sicherheitshinweise	136
Danksagung	139
Eidesstattliche Versicherung	143

Abkürzungsverzeichnis

<i>et al.</i>	<i>et alii</i>
<i>rs</i>	Natriumchlorid/Steinsalz (engl. <i>rock salt</i>)
<i>w</i>	Wurtzit
<i>zb</i>	Zinkblende
APD	Avalanche-Photodiode
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. <i>charge-coupled device</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DR	Stab-Kugel-Nanokristall (engl. <i>Dot-in-Rod</i>) / sphärischer Nanokristall mit einer elongierten Schale
DRD	Kugel/Stab/Kugel-Nanokristall (engl. <i>Dot-Rod-Dot</i>) / sphärischer Nanokristall mit einer elongierten Schale und einer sphärischen Spitze
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
exzit.	exzitonisch
fcc	kubisch flächenzentriert (engl. <i>face-centered cubic</i>)
FFT	schnelle Fourier-Transformation (engl. <i>Fast Fourier-Transformation</i>)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
HAADF	hochwinkliges annulares Dunkelfeld (engl. <i>high-angle annular dark field</i>)
hcp	hexagonal dicht gepackt (engl. <i>hexagonal close packed</i>)
HPA	Hexylphosphonsäure
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
HSAB	harte und weiche Säuren und Basen (engl. <i>hard and soft acids and bases</i>)
KA	Kationenaustausch
KZ	Koordinationszahl
LB	Leitungsband
MEG	mehrfach Generation von Exzitonen (engl. <i>multiple exciton generation</i>)
NIR	Nahinfrarot

Abkürzungsverzeichnis

NK	Nanokristall
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NP	Nanopartikel
NPL	Nanoplättchen
NR	Nanostab (engl. <i>nanorod</i>)
ODE	1-Octadecen
ODPA	Octadecylphosphonsäure
OLA	Oleylamin
PL	Photolumineszenz
QA	Quantenausbeute
QP	Quantenpunkt / sphärischer Nanokristall
SA	definierter Bereich (engl. <i>selected area</i>)
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung (engl. <i>small-angle neutron scattering</i>)
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>)
SCF	Selbstkonsistentes Feld (engl. <i>self-consistent-field</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>)
TBP	Tributylphosphin
TCE	Tetrachlorethylen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TOPS	Trioctylphosphinsulfid
TOPSe	Trioctylphosphinselenid
VB	Valenzband
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgenbeugung (engl. <i>X-ray diffraction</i>)

Abbildungsverzeichnis

1.1. Fotografie von Nanopartikellösungen.	3
2.1. Valenz- und Leitungsband von einem Makro- und zwei Nanokristallen.	6
2.2. Schematische Kristallstrukturen von Wurtzit, Zinkblende und Natriumchlorid.	12
2.3. Arten von Liganden.	14
2.4. Schematischer KA von AX zu BX.	17
2.5. Übersicht über die Synthesen von PbS-QPs.	21
2.6. Auftragung des ersten exzitonischen Absorptionsmaximums gegen den Durchmesser für PbS-QPs und Emission von PbS-QPs aus zwei verschiedenen Niveaus mit Größenabhängigkeit.	25
2.7. Schematische Kristallstruktur eines CdSe/CdS-DRs.	27
2.8. Beispielhafte Bandstruktur und Absorptionsspektrum von CdSe/CdS-DRs.	29
2.9. Schematische Darstellung eines PbSe/CdSe Kern-Schale-QPs und optische Eigenschaften von PbS-QPs und PbS/CdS-QPs.	32
2.10. Übersicht über CdS/PbS-Janus-Teilchen.	34
2.11. Schematische Darstellung des KAs von PbS zu CdS.	36
2.12. Optische Eigenschaften von (CdSe/CdS)/PbS-NKs	39
2.13. Optische Eigenschaften von (CdSe/CdS)/PbS-NKs	40
3.1. Strahlengang eines TEMs.	42
3.2. Veranschaulichung vom Bragg-Gesetz.	44
3.3. Schematischer Aufbau eines Extinktionsspektrometers.	46
3.4. Schematischer Aufbau eines Emissionsspektrometers.	48
5.1. Übersicht zur Darstellung von CdSe/CdS-DRs.	56
5.2. Reaktion des KAs	58
5.3. Bestätigung der Struktur von CdSe/CdS/PbS-DRD mittels verschiedener TEM-Methoden.	59

5.4. HRTEM-Aufnahme von einem Teil eines CdSe/CdS/PbS-DRDs, Histogramme von Durchmessern einer anderen Probenreihe und ihre Extinktions- und Emissionsspektren.	62
5.5. Extinktions-/Emissionsspektren, sowie Längen- und Durchmesser-Histogramme einer Reihe CdSe/CdS-DRs, die mit CdCl ₂ behandelt wurden.	64
5.6. Extinktions-/Emissionsspektren, sowie Längen- und Durchmesser-Histogramme einer Reihe CdSe/CdS-DRs, die mit einem Überschuss an CdCl ₂ , CdBr ₂ und CdI ₂ behandelt wurden.	65
5.7. Einfluss von verschiedenen PbCl ₂ -Mengen auf das Produkt.	67
5.8. Geometrische Parameter der CdSe/CdS/PbS-DRDs von der Reaktion mit 2.0 kEq PbCl ₂	68
5.9. Ausbeuten-Auftragungen, die längste Achse von jedem Partikel und geometrische Parameter der hergestellten CdSe/CdS/PbS-DRDs gegen die Menge an PbCl ₂	69
5.10. TEM-Aufnahmen (a-c) von Reaktionen mit PbCl ₂ , PbBr ₂ und PbI ₂ , sowie Ausbeute-Auftragungen.	72
5.11. Direkter Vergleich der Produkte beim Einsatz verschiedener Bleihalogenide.	73
5.12. Stabile Bleikomplexe aus DFT-Berechnungen.	76
5.13. Absorptionsspektren von drei CdSe/CdS-DR-Proben.	78
5.14. Drei Ausbeuteauftragungen von Experimenten mit unterschiedlich dicken CdSe/CdS-DR-Proben.	79
5.15. Absorptionsspektren zur Verfolgung einer größenselektiven Fällung.	80
5.16. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus.	82
5.17. Modell zur Simulation des KAs.	83
5.18. Simulationen der Ratengleichungen.	85
5.19. Anpassung der Simulation an Messwerte.	87
5.20. Simulation und Anpassung an Messwerte mit festgelegter Reaktionszeit.	88
5.21. Wiederholung der Ausbeuteauftragung aus Abbildung 5.14 (c)	90
5.22. Diverse optische Messungen von vollständig gefällten Proben.	91
5.23. Diverse optische Messungen von größenselektiv gefällten Proben.	92
5.24. Korrelation von Emissionsintensitätskarten und TEM-Aufnahmen für die Spektroskopie einzelner Nanostrukturen.	95
5.25. Zeitspuren und Zerfallskurven eines einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRDs.	96
5.26. Zeitspuren und Zerfallskurven mehrerer NKs.	99

5.27. Zeitspuren von verschiedenen untersuchten Positionen mit unterschiedlicher Anzahl von NK.	100
6.1. Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten konfokalen Laser- mikroskops.	105
A.1. Absorptionsspektren zur Verfolgung einer gröÙenselektiven Fällung mit an- derem Ausschnitt.	127
A.2. Verschiedene Mikroskopaufnahmen und Emissionsintensitätskarten zur Kor- relation.	129
A.3. Zeitspur mit ihrer Häufigkeitsverteilung und Zerfallskurve eines einzelnen CdSe/CdS-DR.	130

Tabellenverzeichnis

2.1. Raumgruppen und standardisierte Gitterparameter von CdSe, CdS, PbSe und PbS in ihren möglichen Kristallstrukturen. ^[48]	13
2.2. Auflistung optischer Eigenschaften von PbS-QPs.	23
5.1. Bestimmung von Netzebenenabständen in HRTEM-Aufnahmen.	60
5.2. Zusammenfassung der Ergebnisse aus DFT-Berechnungen von Blei- und Cadmium-Komplexen.	75
5.3. Geometrische Parameter der CdSe/CdS-DRs für die Untersuchung des Durchmesser-Einflusses.	77
5.4. Geometrische Parameter von CdSe/CdS/PbS-DRDs mit und ohne größen-selektiver Fällung	81
5.5. Wiederholung der CdSe/CdS/PbS-DRD-Maße aus Tabelle 5.4.	90
5.6. (Durchschnittliche) Fluoreszenzlebensdauern verschiedener einzelner oder mehrerer NKs.	100
A.1. Übersicht über DFT Berechnungen von Blei- und Cadmium-Komplexen. .	128
B.1. Gefahren- und Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien.	131

Kurzfassung

Komplexe halbleitende Heteronanokristalle können einzigartige optische Eigenschaften aufweisen, die in Nanokristallen der einzelnen Materialien nicht vorhanden sind. Dual-emittierende Nanostäbe mit Fluoreszenz sowohl im sichtbaren als auch im infraroten Spektralbereich werden durch eine Kombination von anisotropem Wachstum von CdS-Nanostäben auf sphärischen CdSe-Nanokristallen und einem sukzessiven partiellen Cd-zu-Pb-Kationenaustausch hergestellt. In dieser Arbeit wird deutlich, dass der Beginn der Austauschreaktion unter Beteiligung von Bleihalogenid in Oleylamin an der Spitze der CdS-Nanostäbe ist. Dies führt zur Bildung von CdSe-Kugel/CdS-Stab/PbS-Kugel-Nanokristallen (im Englischen: Dot/Rod/Dot (DRDs)). Neben diesen DRDs enthält das Reaktionsprodukt auch kürzere Nanostäbe und einzelne sphärische Nanokristalle. Ihr Anteil hängt von der Reaktionszeit, der Menge und der Art der Bleiquelle und dem Durchmesser der Nanostäbe ab. Durch die Analyse dieser Parameter konnte der Reaktionsmechanismus erfolgreich aufgedeckt, modelliert und simuliert werden. Außerdem wurden die Parameter sorgfältig angepasst, sodass DRDs mit einer Ausbeute von über 95 % synthetisiert werden konnten. Die kristallinen DRDs wurden schließlich in ersten Messungen auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Ensemble-Proben und einzelne DRDs emittierten dual im sichtbaren und nahinfraroten Bereich. Zeitkorrelierte Spektroskopie lieferte zudem erste Einblicke in die Rekombinationsdynamik.

Abstract

Complex semiconductor heteronanocrystals can exhibit unique optical properties not present in nanocrystals of individual materials. Dual-emitting nanorods with fluorescence in both the visible and infrared spectral regions are prepared by a combination of anisotropic growth of CdS nanorods on spherical CdSe nanocrystals and successive partial Cd-to-Pb cation exchange. This work demonstrates that the initial stages of the exchange reaction involving lead halide in oleylamine occur at the tips of the CdS nanorods. This leads to the formation of CdSe dot/CdS rod/PbS dot nanocrystals (DRDs). Besides these DRDs, the reaction product also contains shorter nanorods and individual spherical nanocrystals. The quantity of these products depends on the reaction time, the amount, and type of lead source and the diameter of the nanorods. By analyzing these parameters, the reaction mechanism was discovered, successfully modeled and simulated. Furthermore, the parameters were carefully adjusted so that DRDs with a yield of over 95 % were synthesized. Finally, the crystalline DRDs were investigated with regard to their optical properties in first measurements. Both ensemble samples and individual DRDs exhibit dual emission in the visible and near-infrared range. Time-correlated spectroscopy also provided the first insights into recombination dynamics.

1. Einleitung

Die Welt der Nanopartikel ist außergewöhnlich, denn auf der Größenebene von Nanopartikeln übernimmt ein neues Regelwerk mit quantenphysikalischen Gesetzmäßigkeiten die Beschreibung der Phänomene.^[1] In den makroskopischen (für uns greifbaren) Größenordnungen können wir einen Tennisball als Objekt bezeichnen, das sich zu einem definierten Zeitpunkt an einem definierten Ort befindet. Im gleichen Sinne stammt das Rauschen des Meeres von Wellen, die sich über tausende von Kilometern über die Weltmeere ausbreiten und letztlich auf die Küste treffen. Der Tennisball in seiner Beschreibung als klassisches Objekt hat dabei keine Ähnlichkeit mit einer klassischen Welle des Meeres. Unter einer populärwissenschaftlichen Betrachtung und der Voraussetzung, dass sowohl der Tennisball als auch die Welle in Größe und Gewicht um einen Faktor von 10 – 100 Billionen reduziert werden, wäre eine Klassifizierung als Quantenteilchen möglich. In diesem Fall würden sich beide Objekte nach den Gesetzmäßigkeiten der Quantenphysik ähneln, da ihnen gleiche Eigenschaften von Wellen und Teilchen zugeschrieben werden könnten. Dieses Phänomen wird als Welle-Teilchen-Dualismus bezeichnet. Folglich werden beispielsweise *Lichtteilchen*, Photonen, mit einer *Wellenlänge* λ beschrieben.

Werden makroskopische Festkörper wie Gold-Nuggets durch entsprechende Prozesse verkleinert oder werden (Salz)kristalle gezüchtet und das Wachstum wird früh genug gestoppt, können Nanopartikel (NPs) erhalten werden. Entscheidend für die Klassifizierung als NP ist, dass eine Dimension des Partikels im Nanometerbereich (100 nm = 0.000 000 100 m) liegt. Die Morphologie und Materialzusammensetzung sind für die Klassifizierung irrelevant, damit ist eine Vielzahl von diversen NPs möglich.^[2-12]

Durch die geringe Größe und die damit auftretenden quantenphysikalischen Effekte können sich Eigenschaften der Nanomaterialien von den makroskopischen Materialien unterscheiden. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind kolloidale Gold-NPs, welche bei abnehmender Größe die klassische goldene Farbe verlieren und rot werden. Bei halbleitenden Materialien kann die Farbe ebenfalls über die Größe kontrolliert werden. In Abbildung 1.1 sind Lösungen von kristallinen Halbleiter-NPs, die Cadmiumselenid-Nanokristalle (CdSe-NK) mit einer Cadmiumsulfid (CdS)-Schale enthalten, gezeigt. Die CdSe-NKs im linken

1. Einleitung

Glas sind um 4 nm kleiner als im rechten Glas, wodurch die linke Lösung ein grünes und die rechte Lösung ein rotes Licht emittiert. Die Größenabhängigkeit der Emission entspringt einem Effekt, der in der Wissenschaft als Größenquantisierungseffekt bezeichnet wird.

Halbleitende NKs zeichnen sich u. a. wie in Abbildung 1.1 gezeigt durch ihre Emission aus. Durch verschiedene Materialkombinationen und Maßstabsvergrößerung der Synthesen ist Quantentechnologie bereits in der kommerziellen Nutzung angelangt und ist in Displays von Fernsehern verbaut.^[13, 14] Dort werden Halbleiter-NKs für die Farbgebung der Bilder verwendet. In einem anderen Gebiet wird an der Gewinnung von Strom, also Photovoltaik-Anwendungen, mit halbleitenden NKs gearbeitet.^[15] Im Rahmen von Energiespeicherung werden dazu noch NKs als Katalysatoren^[16] untersucht.^[17]

Auf einer grundlegenden Ebene können halbleitende NKs aufgrund quantenphysikalischer Modelle auch als künstliche Atome betrachtet werden. Durch die Kombination von sphärischen NKs, welche als Quantenpunkte (QPs) bezeichnet werden, können somit künstliche Moleküle gebildet und untersucht werden.^[18,19] Mit der Kombination von verschiedenen emittierenden NKs oder Materialien kann es auch zur Emission verschiedener Farben (duale Emission) aus einzelnen NKs kommen. Dies ist für eine Reihe von Anwendungen wie Weißlichtdioden, optische Nanothermometrie, Sensoren und Fluoreszenzmarkierung vielversprechend.^[20-23]

Ziel dieser Arbeit war es NKs herzustellen, die dual emittieren. Der Fokus lag auf dem wesentlichen Verständnis der Herstellung und Aufklärung der Eigenschaften. Ausgangsprodukt für die dual-emittierenden NKs waren CdSe-QPs, die in elongierten Schalen aus CdS eingebettet sind. An den Spitzen dieser CdSe/CdS-DRs wurde ein Materialaustausch zu einem PbS-QP untersucht. Die erzeugten NKs bestanden dann aus CdSe-Kernen, die über CdS mit einem PbS-QPs verbunden sind, und werden als CdSe-Kugel/CdS-Stab/PbS-Kugel-Nanokristalle (engl. *Dot-Rod-Dot*, DRDs) bezeichnet. Die hergestellten CdSe/CdS/PbS-DRDs wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften analysiert und zeigten duale Emission im sichtbaren und Nahinfrarot (NIR)-Spektralbereich.



Abbildung 1.1. Zwei Lösungen von fluoreszierenden Nanopartikeln, die im mittleren Probenglas vermischt wurden. Die Nanopartikel in der linken Lösung sind dabei kleiner als die Nanopartikel in der rechten Lösung.

2. Theoretischer Hintergrund

Für das Verständnis der Synthese und der optischen Eigenschaften der CdSe/CdS/PbS-DRDs und anderen Halbleiter-NKs werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen erläutert. Zunächst werden allgemeine Informationen über Halbleiter-NKs und ihre optischen Eigenschaften für das grundlegende Verständnis eingeführt. Anschließend werden die verschiedenen Synthesemethoden von NKs betrachtet. Hier wird die allgemeine Synthese und der Kationenaustausch (KA) als postsynthetische Modifikation von NKs besprochen. Außerdem werden weitere Synthesemethoden zum Verständnis von möglichen Nebenreaktionen erläutert. Im letzten Teil werden CdSe/CdS-DRs, PbS-QPs und bekannte NKs aus CdSe, CdS, PbSe und/oder PbSe vorgestellt.

2.1. Halbleiter-Nanopartikel: Allgemeine Informationen

Halbleiter sind eine Klasse von Festkörpern, die sich *per definitionem* entsprechend ihrer elektrischen Eigenschaften von Leitern und Isolatoren differenzieren lassen. Beispielsweise steigt im Gegensatz zu reinen Leitern ihre elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur. Die Grundlage für dieses Verhalten lässt sich in den Bandstrukturen der Festkörper erkennen. Die Bandstruktur eines Festkörpers beschreibt die Energieniveaus im reziproken Raum und ermöglicht dadurch ein besseres Verständnis der elektrischen Transporteigenschaften von Halbleitern.^[24]

Die Bandstruktur eines Festkörpers wird mit der Annahme der unendlichen Periodizität des Kristalls und durch die lineare Kombination der Elektron-Wellenfunktionen beschrieben. Im kristallinen Festkörper wird dann die Bloch-Funktion zur Beschreibung der Teilchen verwendet. Die Zustände, die sich mit einer Bloch-Funktion ergeben und von den Elektronen eingenommen werden können, sind dabei quasi kontinuierlich, wodurch die Bänder entstehen.^[24,25] Vereinfacht wird dies für einen makroskopischen Kristall in Abbildung 2.1 (a) gezeigt. Bei Halbleitern befindet sich zwischen dem höchst-besetzten Zustand und dem niedrigsten unbesetzten Zustand eine Lücke, die als Bandlücke $E_{\text{Bandlücke}}$ bezeichnet wird. Zwischen den Bändern liegt die Fermi-Energie E_F . Ihre qualitative La-

2. Theoretischer Hintergrund

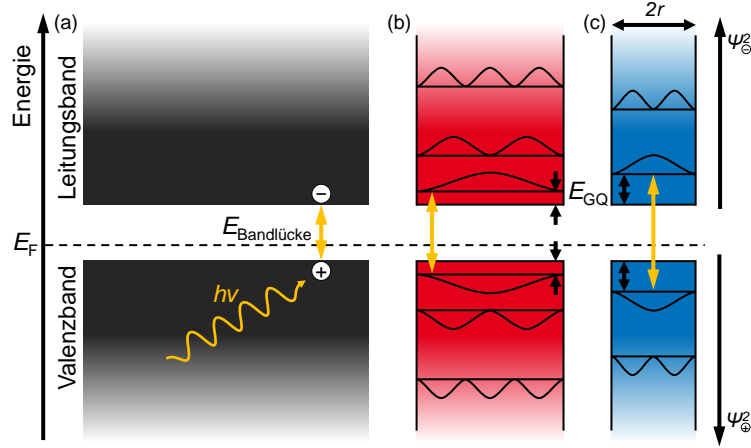


Abbildung 2.1. Bandstrukturen von einem makroskopischen Kristall (a) und zwei NKs (b/c) mit dem Fermie-Level E_F . Durch beispielsweise optische Anregung ($h\nu$) kann ein Elektron (-) aus dem VB in das LB angeregt werden, wodurch ein Loch (+) zurückgelassen wird und ein Elektron-Loch-Paar (Exziton) entsteht. Bei der Anregung muss mind. die Energie der Bandlücke $E_{\text{Bandlücke}}$ auf das Elektron übertragen werden. Bei NKs liegt kein Kontinuum für Energiezustände vor, sondern die gezeigten diskreten Zustände mit den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten $|\Psi|^2$ der jeweiligen Ladung, damit wird die effektive Bandlücke durch den Größenquantisierungseffekt größer, siehe Abb. 1.1. Der Beitrag des Effekts wird durch die Energie E_{GQ} gezeigt. Durch einen unterschiedlichen Durchmesser $d = 2r$ der NK ändert sich der Energiebetrag.

ge in Bezug auf die Bänder ist entscheidend für die Klassifizierung als Halbleiter. Durch thermische oder optische ($h\nu$) Anregung kann ein Elektron vom energetisch tieferen Valenzband (VB) in das energetisch höhere Leitungsband (LB) angehoben werden. Das angeregte Elektron lässt im VB ein Loch zurück. Gemeinsam bilden das Elektron und das Loch ein Elektron-Loch-Paar (ein (Mott-Wannier-)Exziton). Zwischen den Ladungen herrscht eine Coulomb-Wechselwirkung, die die Anziehung der Ladungen beschreibt und aus der sich der Exziton-Bohr-Radius ergibt. Mit dem Exziton-Bohr-Radius und seiner kinetischen Energie wird das Exziton beschrieben (s. u.). Die Elektronen im LB bzw. Löcher im VB sind beweglich, wodurch die Leitfähigkeit durch die voneinander unabhängige Bewegung entsteht.^[24,25]

Die Eigenschaften von Festkörpern als NKs unterscheiden sich von den Eigenschaften ihren makroskopischen Ausführungen. Bereits bei der Betrachtung der Anzahl der Oberflächenatome wird deutlich, dass deren Anteil im Verhältnis zur Gesamtanzahl der Atome im NK sehr hoch ist. Ein anderes Beispiel ist die Translationssymmetrie und quasi unendliche Größe von makroskopischen Festkörpern, welche in der Beschreibung von NKs verloren gehen bzw. die Gültigkeit verlieren. Mit dem Verlust dieser Eigenschaften können Elek-

tronen nicht mehr mit dem Modell des freien Elektronengases beschrieben werden. Durch Reduzierung der Freiheitsgrade kommt es zur Einschränkung des Exzitons und damit zu quantisierten Energieniveaus, die durch die Schrödinger-Gleichung und das Teilchen-im-Kasten-Modell beschrieben werden können. Eine exemplarische Darstellung der Energieniveaus mit den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten $|\Psi|^2$ der jeweiligen Ladung ist in Abbildung 2.1 (b/c) für zwei unterschiedliche große NKs gezeigt.^[25] Wie Abbildung 2.1 (b/c) verdeutlicht, wird die effektive Bandlücke $E_{\text{Bandlücke}}^*$ durch die Größenquantisierung E_{GQ} erhöht, indem die energetische Lage der Grundzustände der jeweiligen Bänder erhöht wird. Die effektive Bandlücke $E_{\text{Bandlücke}}^*$ eines NKs kann mit der Brus-Formel über Bandlücke $E_{\text{Bandlücke}}$ des makroskopischen Festkörpers, die Größenquantisierung und der Coloumb-Wechselwirkung beschrieben werden:

$$E_{\text{Bandlücke}}^* = E_{\text{Bandlücke}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_L} \right]}_{\text{Größenquantisierung}} - \underbrace{\frac{1.8e^2}{\epsilon r}}_{\text{Coloumb-Wechselwirkung}} + \text{kleinere Terme.} \quad (2.1)$$

Der Größenquantisierungseffekt ergibt sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung. Hier ist die reduzierte Planck-Konstante \hbar , der Radius der NKs r und die reduzierte Masse des Exzitons $\left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_L} \right]$ (reduzierte effektiven Massen des Elektrons und des Lochs $m_{e/L}$). Mit diesem Term wird deutlich, dass das Grundniveau sich nicht mehr an der Bandkante befindet, sondern sich mit $1/r^2$ von dieser entfernt. Die Coloumb-Wechselwirkung der gegenpoligen Ladungen wird mit der Elementarladung e und der Dielektrizitätskonstante ϵ beschrieben und wirkt dem Größenquantisierungseffekt entgegen, indem sie die effektive Bandlücke verkleinert. Der Beitrag ist allerdings mit $1/r$ weniger größenabhängig als der Beitrag des Größenquantisierungseffekts. Kleinere Terme können die Beschreibung der Bandlücke von NKs verfeinern, haben allerdings einen kleinen, vernachlässigbaren Anteil beim Verständnis des Verhaltens von Halbleiter-NKs. Die Größe der NKs entscheidet damit über die Größe der effektiven Bandlücke, wie es in Abbildung 2.1 (b/c) für die unterschiedlichen Größen dargestellt ist.^[26,27]

Die effektiven Massen von Elektron und Loch werden beim Term des Größenquantisierungseffekts in der reduzierten effektiven Masse zusammengefasst. Dennoch soll hier erwähnt werden, dass die effektiven Massen der Ladungen sich untereinander unterscheiden können und damit einen unterschiedlichen Beitrag zur Größenquantisierung haben. Ebenfalls variieren die effektiven Massen zwischen verschiedenen Materialien, wodurch unterschiedlich starke Größenquantisierungseffekte auftreten. In der Literatur^[28] wird die potenzielle Ausprägung des Größenquantisierungseffekts gelegentlich am Bohr-Radius des

Elektrons oder Loches betrachtet, welcher invers zur effektiven Masse der Ladungen ist. Alternativ wird auch der Exziton-Bohr-Radius als Referenz herangezogen, um abzuschätzen, ab welcher Größe der Größenquantisierungseffekt auftritt.

2.1.1. Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von Halbleiter-NKs können mit komplexeren Beschreibungen der elektronischen Energieniveaus erklärt werden. Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften können verschiedene Methoden angewendet werden. Mit Absorptionsspektroskopie werden Übergänge bzw. mögliche Anregungen durch Photonen feststellbar. Die Photolumineszenz (PL) wird mit (zeitaufgelöster) Spektroskopie untersucht. Diskrete Übergänge aus den quantisierten Energieniveaus werden bei Raumtemperatur und NK-Ensemblemessungen nicht beobachtet. Die PL kann stattdessen mit einer Gauss-Funktion beschrieben werden. Angeregte Elektronen in ihren energetisch erhöhten Zuständen bzw. Exzitonen haben zudem eine bestimmte Lebensdauer. Diese gibt die Zeitspanne an, die zwischen der Erzeugung des Exzitons, d. h. der Anregung durch einen Laserpuls, und der Rekombination, also bei einer strahlenden Rekombination der Detektion der emittierten Strahlung, vergeht. Neben der strahlenden Rekombination sind zusätzlich andere Rekombinationsprozesse möglich, die nicht-strahlend sind. Die Rekombination eines Exzitons findet strahlend mit der Rate k_s und nicht-strahlend mit der Rate k_{n-s} statt. Mit diesen Raten wird die Lebensdauer des Exzitons als

$$\tau = \frac{1}{k_s + k_{n-s}} \quad (2.2)$$

definiert. Die Raten der Rekombinationsprozesse können durch unterschiedliche Prozesse zustande kommen und sind daher komplex. Dies spiegelt sich u. a. in den Zerfallskurven der PL, die mit einfach oder mehrfach exponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst werden können, oder in dem Blinken einzeln untersuchter NKs wider.^[29–31]

Blinken ist ein Wechseln der PL-Intensität eines einzelnen NKs zwischen An- und Aus-Zuständen. Ebenfalls werden manchmal PL-Intensitäten beobachtet, die zwischen den Intensitäten von An- und Aus-Zuständen liegen und sogenannte „Grau“-Zustände zugeordnet werden. Eine Modifikation des Blinkens ist durch die Anregungsintensität^[32], die Temperatur^[33] oder der Umgebung (Verschalung^[22]) möglich. Für die Erklärung des Verhaltens werden verschiedene Mechanismen angeführt. Beispielsweise wird der Auger-Mechanismus diskutiert, der anhand geladenen/ionisierten NKs eine nicht-strahlende Rekombination wie folgt erklärt. Die Rekombination eines Exzitons in einem ionisierten

NK setzt keine Energie in Form von PL frei, sondern die Energie wird auf die einzelne/überschüssige Ladung übertragen. Diese einzelne und nun angeregte Ladung kann die Energie durch Relaxieren an das Kristallgitter abgeben. Andere Mechanismen erklären das Blinken durch Ladungen, die in energetischen Fehlstellen nahe der Bandkante gebunden sind, (engl. *band-edge carrier trapping*) oder durch Ladungen mit hoher Energie (engl. *hot carrier blinking*). Im ersten Mechanismus können die Fehlstellen aktiv oder nicht-aktiv sein und binden die Ladungsträger unterschiedlich lange. Diese Prozesse verändern ebenfalls die strahlende und nicht-strahlende Rate, wodurch die Zerfallskurven modifiziert und unterschiedliche Lebensdauern erklärt werden können.^[25,30,34,35]

2.2. **Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln und ihre Voraussetzungen**

Kolloidale NKs werden in nasschemischen Verfahren hergestellt. Die Bestandteile der NKs werden als Vorläufer in die Reaktion gegeben. Die Zugabe der Vorläufer kann zu unterschiedlichen Zeitpunkten erfolgen. Werden alle Vorläufer mit Lösungsmittel und Liganden vorgelegt und erhitzt, wird von der Aufheiz-Methode gesprochen. Bei einer weiteren Methode, der Heiß-Injektion-Methode, liegen lediglich Lösungsmittel, Liganden und ggf. ein Teil von mehreren Vorläufern vor, sodass die Reaktion nicht stattfindet. Die (restlichen) Vorläufer werden dann bei der Nukleationstemperatur zu dem Gemisch schnellstmöglich hinzugegeben. Bei der hohen Injektionstemperatur zerfallen die Vorläufer und bilden Monomere, wobei der Zerfall chemisch oder thermisch stattfindet. Aus den vorliegenden Monomeren werden dann Nukleationskeime gebildet, welche anschließend wachsen, bis das Reaktionsgemisch abgekühlt wird.^[25,36]

Diese Methode ist in der englischen Literatur als „*hot-injection method*“ bekannt. Diese Technik fand Anwendung in der Synthesemethode, die von Bawendi^[3] entwickelt wurde und ihm zusammen mit zwei weiteren Wissenschaftlern den Nobelpreis für ihre Arbeiten einbrachte.^[37] Diese Technik ist so erfolgreich, da mit ihr nahezu monodisperse NKs hergestellt werden können. Der Grund für die geringe Größenverteilung wird deutlich, wenn der Prozess von Nukleation und Wachstum der NKs untersucht wird.

Das klassische Modell zur Beschreibung der Nukleation und des Wachstums ist das LaMer-Modell.^[36,38] Im LaMer-Modell wird der Nukleation-und-Wachstum-Prozess in drei Phasen gegliedert. In Phase I steigt durch das Zersetzen der Vorläufer die Konzentration der Monomere im Reaktionsmedium an. Ab einer kritischen Übersättigungskonzentration beginnt Phase II mit der Bildung von Nukleationskeimen. Wenn die Übersättigungskon-

2. Theoretischer Hintergrund

zentration ein Maximum annimmt, ist die Keimbildungsrate ebenfalls maximal bzw. steigt nach LaMer *et al.*^[39] gegen unendlich. Allerdings sinkt die Konzentration der Monomere durch die Bildung und das Wachstum der Keime, sodass nach Unterschreiten der kritischen Übersättigungskonzentration die Konzentration wieder gegen die Sättigungskonzentration abfällt. Damit nahezu monodisperse NKs erhalten werden, muss Phase II kurz gehalten werden, da andernfalls die zuerst entstandenen Keime schon wachsen, während gleichzeitig neue entstehen. Durch die Heiß-Injektion-Methode wird dies gewährleistet. Wenn die Nukleationsrate auf einen Wert von null sinkt, setzt Phase III ein. Die Konzentration der Monomere in der Lösung ist weiterhin größer als die Sättigungskonzentration. Mit den überschüssigen Monomeren wachsen die Keime, bis ein Gleichgewicht zwischen Wachstum und Auflösen entsteht und die Ostwald-Reifung aufgrund der thermodynamischen Stabilität beginnt.^[36,38,39]

Thermodynamisch betrachtet setzt sich der Prozess der homogenen Keimbildung aus der Summe der freien Oberflächenenergie und der freien Energie des Festkörpers zusammen. Für einen sphärischen NK, also QP, mit dem Radius r , der Oberflächenenergie γ und der freien Kristallenergie des Festkörpers ΔG_F wird die totale freie Energie ΔG mit

$$\Delta G = \underbrace{4\pi r^2 \gamma}_{\text{Oberflächenenergie}} + \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_F}_{\text{Festkörperenergie}} \quad (2.3)$$

beschrieben. Die freie Kristallenergie des Festkörpers ΔG_F selbst ist abhängig von der Temperatur T , der Boltzmann-Konstante k_B , der Übersättigung der Lösung S und des Volumens einer Monomereinheit im Kristall v und in Gleichung 2.4 definiert.^[36,38,40]

$$\Delta G_F = \frac{-k_B T \ln(S)}{v} \quad (2.4)$$

Aus dieser Betrachtung zeigt sich, dass die Oberflächenenergie stets positive Werte annimmt, während die Energie des Festkörpers entgegengesetzt negative Werte aufweist. Ein Maximum erreicht die freie Energie bei $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$. Für das Maximum ergibt sich der kritische Radius r_k . Dieser Radius muss überwunden werden, damit die Keime/QPs wachsen können. Ansonsten ist ein Auflösen des Kristalls vor dem Wachstum thermodynamisch bevorzugt.^[36,38]

Neben diesem Ansatz der klassischen Nukleation- und Wachstumstheorie gibt es weitere Theorien, die den Prozess auf eine andere Art beschreiben. Diese Theorien beinhalten verschiedene Zwischenprodukte vor der Entstehung eines Kristalls. Diese Produkte können amorphe Strukturen in der Größe der künftigen NKs, amorphe Cluster oder auch definier-

te kristalline Cluster sein und sind wahrscheinlich zwingend notwendig für die Bildung eines stabilen Keims oder NKs. Diese Zwischenprodukte können zur Verringerung der Aktivierungsenergie für einen wachsenden Kristall führen und damit die thermodynamische Betrachtung des Prozesses verfeinern. Der aktuelle Stand der Forschung ist in diesem Forschungsthema sehr vielfältig. Die detaillierte Erklärung des Nukleationsprozesses ist bisher nicht abschließend geklärt.^[41,42]

Auch für die Weiterverarbeitung, wie Schalenwachstum, selektives Wachstum und KA, sind manche Eigenschaften und Konstitutionen der QPs entscheidend. Beispielsweise sind dies die Kristallstruktur oder die Liganden auf der Oberfläche, welche in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

2.2.1. Kristallstrukturen von CdSe, CdS, PbSe und PbS

Die Kristallstruktur von einem NK hat einen Einfluss auf den möglichen Ausgang einer weiterführenden Reaktion. Entscheidend ist diese Eigenschaft beispielsweise für das Aufwachsen von weiterem Material oder einem KA zu einem anderen Halbleitermaterial. Ein Schalenwachstum oder KA kann insofern nicht stattfinden oder limitiert sein, wenn die Start- und Zielkristallstrukturen sich zu sehr unterscheiden.^[43,44] Eine Betrachtung der Kristallstrukturen ist insofern notwendig.

Zunächst einmal sind Kristalle eine periodische Wiederholung von Atomen oder Molekülen, die weitestgehend ins Unendlich geht.^[45] Die kleinste Einheit, in der die zu wiederholenden Atome oder Moleküle beschrieben werden können, ist die Elementarzelle. Diese ist über Gitterparameter beschrieben. Die Symmetrie eines Kristalls wird über seine Raumgruppe beschrieben.^[24,46]

In Kristallen sind die Atome in den drei Raumrichtungen durch die wiederholte Anordnung der Elementarzelle auf bestimmten Ebenen angeordnet. Diese Ebenen werden mittels Miller-Indizes beschrieben. Miller-Indizes sind ganzzahlige und teilerfremde Zahlentripel (hkl) – in hexagonalen Systemen wird auch ein Zahlenquartett ($hkil$) mit $i = -(h + k)$ verwendet. Für die Bestimmung der hkl -Werte wird der Schnittpunkt mit den Kristallachsen in Einheiten der Gitterkonstanten a , b und c ermittelt. Von diesen wird der Kehrwert gebildet und auf drei ganzzahlige und kleinste mögliche Werte normiert. Erfolgt die Beschreibung von Kristallebenen in geschweiften Klammern $\{hkl\}$, sind damit alle symmetrisch äquivalenten Kristallebenen gemeint.^[47] Die Richtung in einem Kristall steht senkrecht auf der Ebene, die mit den hkl -Werten beschrieben wird. Allerdings werden bei der Angabe einer Richtung eckige $[hkl]$ für eine definierte Richtung oder spitze Klammern $\langle hkl \rangle$ für symmetrisch äquivalente Richtungen verwendet.^[24,46]

2. Theoretischer Hintergrund

Die Materialien dieser Arbeit kristallisieren in drei verschiedenen Kristallstrukturen. Diese Kristallstrukturen sind die Wurtzit (*w*)-, Zinkblende (*zb*)- und Natriumchlorid/Steinsalz (engl. *rock salt*) (*rs*)-Struktur. Eine schematische Darstellung dieser Kristallstrukturen ist in Abbildung 2.2 gezeigt, dabei sind die Anionen in Weiß und die Kationen in Schwarz dargestellt. In allen drei Strukturen bilden die Anionen das Kristallgitter, dessen Lücken durch die Kationen befüllt werden. Die Anionen der *w*-Struktur in Abbildung 2.2 (a) kristallisieren hexagonal dicht gepackt (engl. *hexagonal close packed*) (hcp). Die Hälfte der Tetraeder-Lücken sind bei dieser Struktur mit Kationen gefüllt. Die *zb*-Struktur in Abbildung 2.2 (b) ist eine kubisch flächenzentrierte (engl. *face-centered cubic*, fcc) Struktur. Hier sind ebenfalls die Hälfte der Tetraeder-Lücken mit Kationen gefüllt, sodass eine Koordinationszahl von 4 vorliegt. Die *rs*-Struktur in Abbildung 2.2 (c) ist ebenfalls eine fcc Struktur. Sie unterscheidet sich zur *zb*-Struktur dadurch, dass ihre Oktaeder-Lücken vollständig von Kationen gefüllt sind und sich damit eine Koordinationszahl von 6 ergibt.^[24]

In dieser Arbeit werden CdSe, CdS und PbS verwendet. Für die Diskussion ist neben diesen Materialien ebenfalls PbSe interessant, da sich PbS und PbSe nur durch die Anionen unterscheiden, welche in derselben Gruppe des Periodensystems stehen. CdSe und CdS kristallisieren in der *zb*- und *w*-Struktur. PbS und PbSe hingegen kristallisieren ausschließlich in der *rs*-Struktur, damit unterscheiden sich PbS- und PbSe-Kristalle von CdS- und CdSe-Kristallen in der Besetzung der Lücken ihrer fcc-Packung (vgl. Abb. 2.2). Die Raumgruppen und Gitterparameter von makroskopischen Kristallen sind in Tabelle 2.1 zu einem weiteren Vergleich aufgelistet.

Für eine Kombination zweier Materialien sind ähnliche Gitterparameter erforderlich. Eine Kombination von fcc-Kristallen ist mit einem geringen Gitterversatz möglich. Ein Beispiel hierfür ist eine Kombination aus *zb*-CdSe und *rs*-PbSe.^[49] Die Kombination von einer fcc- und einer hcp-Struktur ist weniger trivial und dennoch möglich. Die $(111)_{fcc}$ -

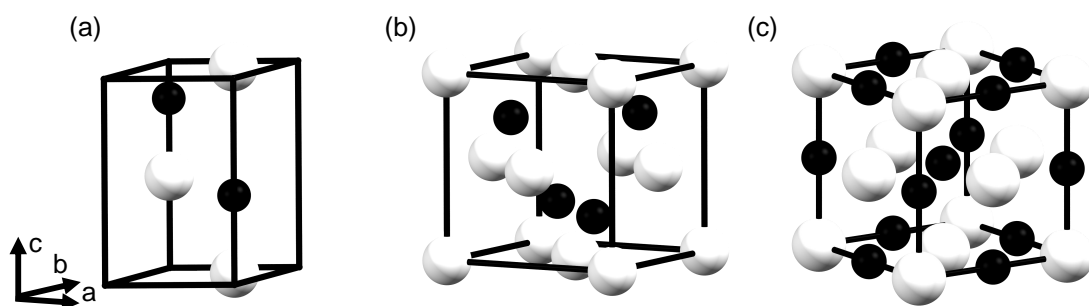


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung von Wurtzit (a), Zinkblende (b) und Natriumchlorid (c). Die weißen Kugeln stellen die Anionen des Kristallgitters dar, wohingegen die schwarzen Kugeln die Kationen des Kristalls darstellen.

Tabelle 2.1. Raumgruppen und standardisierte Gitterparameter von CdSe, CdS, PbSe und PbS in ihren möglichen Kristallstrukturen.^[48]

	<i>zb</i> -CdSe	<i>w</i> -CdSe	<i>zb</i> -CdS	<i>w</i> -CdS	<i>rs</i> -PbSe	<i>rs</i> -PbS
Raumgruppe	F $\bar{4}3m$	P6 $_3$ mc	F $\bar{4}3m$	P6 $_3$ mc	Fm $\bar{3}m$	Fm $\bar{3}m$
<i>a</i>	6.0770	4.2982	5.8100	4.1365	6.1240	5.9340
<i>b</i>	6.0770	4.2982	5.8100	4.1365	6.1240	5.9340
<i>c</i>	6.0770	7.0084	5.8100	6.7160	6.1240	5.9340

und (0001)_{hcp}-Ebenen entsprechen den Stapelungen der jeweiligen Kristallpackungen. Auf diesen Ebenen befindet sich alternierend nur eine Ionensorte. Eine Ionenschicht kann somit eine Grenzfläche bilden (siehe weitere Diskussion in Kap. 2.3.3). Dennoch bleibt der Gitterversatz *m* entscheidend. Dieser kann anhand der Gitterparameter *a*, *b* und *c* berechnet werden. Bei Vorliegen einer bestimmten Grenzfläche lässt sich der Gitterversatz in Abhängigkeit von den Kristallebenenabständen *d_i* nach

$$m = \frac{|d_1 - d_2|}{0.5 \cdot (d_1 + d_2)} \quad (2.5)$$

ermitteln. Es ist jedoch zu beachten, dass in dieser Gleichung der Versatz der Ionen in den zwei Richtungen der Ebenenausbreitung nicht berücksichtigt wird.^[46,49,50]

2.2.2. Liganden

Oberflächeneffekte sind bei NKs aufgrund des hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses von besonderem Interesse. Im Gegensatz zu den Atomen im Inneren des Kristalls weisen Oberflächenatome nicht abgesättigte Bindungen auf. Diese ungesättigten Bindungen können möglicherweise elektronische Zustände in der Bandlücke erzeugen. Diese Zustände ermöglichen das Einfangen von photogenerierten Ladungsträgern und haben einen Einfluss auf die Dynamik der Ladungsträger. Eine Absättigung dieser freien Bindungsstellen kann durch die Einführung zusätzlichen Materials oder durch den Einsatz von Liganden erreicht werden. Weitere Informationen zu anorganischen Schalen und deren Einfluss werden in den Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 an konkreten Beispielen behandelt. Die elektronische Struktur und die optischen Eigenschaften können also mit Liganden variiert werden. Zugleich werden NKs durch Liganden in ihrem Medium stabilisiert.^[51,52]

Liganden lassen sich nach der formalen Klassifikation kovalenter Verbindungen von Green^[53] in drei Typen einteilen, welche in Abbildung 2.3 gezeigt werden. Diese Typen sind die X-, L- und Z-Typen und werden nach ihren Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften

2.2.3. Schalenwachstum

Eine anorganische Schale kann, wie bereits erwähnt, zur Passivierung von NKs beitragen. Durch das zusätzliche Material werden auch die Oberflächenatome des NKs-Kerns abgesättigt, was dazu führen kann, dass die photogenerierten Ladungsträger im Kern verbleiben, anstatt zur Oberfläche der Schale zu gelangen. Schalenwachstum kann verschiedene Strukturen bzw. Formen hervorbringen. Eine einfache Struktur ist ein sphärischer Kern mit einer sphärischen Schale, sogenannte Kern-Schale-QPs.

Voraussetzung für die Synthese von Kern-Schale-QPs sind ähnliche Kristallmodifikationen der jeweiligen Materialien, die einen geringen Gitterversatz gewährleisten, wie es in Kapitel 2.2.1 erläutert wurde. Ist dies gegeben, erfolgt die Synthese von Kern-Schale-QPs üblicherweise über mehrere Stufen. Zunächst werden die Kerne hergestellt und von dem Reaktionsgemisch entfernt, bevor das Schalenwachstum in einem neuen Reaktionsgemisch eingeleitet wird. In der Literatur ist diese Methode zum Wachstum von Schalen als „*seeded growth*“ bekannt.^[59] Das Schalenwachstum führt idealerweise zu einem epitaktischen Wachstum von anorganischen Materialien auf die vorliegende Struktur. Wie in der Synthese der Kerne findet eine Nukleation und ein Wachstumsprozess statt. Allerdings ist die Nukleation heterogen, da die Nukleation auf den Kernen stattfindet. Für eine heterogene Nukleation und das anschließende Wachstum ist es erforderlich, die Syntheseparameter präzise abzustimmen. Dies umfasst die Variation von Liganden, die Auswahl und Konzentration hochreaktiver Vorläufer sowie gegebenenfalls die Verwendung eines anderen Lösungsmittels und die Anpassung der Reaktionstemperatur. Auf diese Weise können unterschiedlich dicke Schalen synthetisiert werden. Eine sehr definierte Synthese von einzelnen Lagen von Material ist ebenfalls möglich.^[52,60–62]

Die Schale kann auch wie bei DRs elongiert sein. Für die Synthese einer elongierten Schale auf bestehende QPs ist weitere Kenntnis der Kinetik und Thermodynamik des Schalenwachstums erforderlich. Das Schalenwachstum kann kinetisch oder thermodynamisch kontrolliert werden. Ein thermodynamisches Wachstum liegt vor, wenn die Reaktion bei sehr hohen Temperaturen stattfindet und die unterschiedlichen Reaktivitäten oder Oberflächenenergien der verschiedenen Kristallfacetten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Das erhaltene Produkt ist dann isotroper Natur, also sphärisch. Über kinetisch kontrolliertes Wachstum wird eine anisotrope/elongierte Schale gebildet. Diese Art des Wachstums wird entsprechend anisotropes Wachstum genannt.^[4,63]

Eine kinetische Kontrolle wird durch eine hohe Monomerkonzentration erreicht. Überdies begünstigt eine anisotrope Kristallstruktur der Keime das anisotrope Wachstum, wie es bei der *w*-Kristallstruktur von CdSe-QPs der Fall ist. Während der Synthese sind wei-

terhin das Verhältnis der Vorläuferverbindungen^[63], die verwendeten Liganden und ihr Verhältnis zueinander^[5,59] wichtige Faktoren.

2.2.4. Selektives Wachstum

Selektives Wachstum ist eine weitere Methode zur Modifikation bzw. Erweiterung von NKs. Durch selektives Abscheiden von anderen Materialien wie Metallen oder Halbleitern können komplexe Strukturen erhalten werden, wie elongierte Nanostäbchen mit einem an der Spitze aufgewachsenen Nanokristall.^[64–67]

Für ein selektives Wachstum muss eine Anisotropie im Ausgangsmaterial mit unterschiedlichen Kristallfacetten vorliegen, die sich beispielsweise durch unterschiedlich stark gebundene Liganden oder eine variierende Anzahl freier Bindungsstellen unterscheiden. Daraus ergeben sich unterschiedliche Oberflächenenergien. Bei dem zuvor vorgestellten Modell (Kap. 2.2, Gl. 2.3) wurde die Oberflächenenergie nicht facettenabhängig angenommen und daher wurden sphärische NKs zugrunde gelegt. Für ein selektives Wachstum wird allerdings von unterschiedlichen Oberflächenenergien ausgegangen. Letztlich wird für eine Selektivität des Wachstums diese anisotrope Eigenschaft des Ausgangsmaterials genutzt.^[63,64,67]

Mit dieser Voraussetzung ist selektives Wachstum in der Praxis nicht trivial. Es ist eine feine Einstellung von Syntheseparametern unabdingbar. Diese kontrollieren die Verfügbarkeit der Monomere. Über die Injektions- und Reaktionstemperatur kann die Geschwindigkeit der Freigabe von Monomere als auch die Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert werden. Dazu kommen die Konzentration und die Zugabegeschwindigkeit der Vorläuferverbindung, sowie deren Verhältnis zueinander. Im Verhältnis zur Synthese von einzelnen NKs muss die Konzentration der Vorläufer gesenkt werden, da ansonsten Nebennukleation oder ein Verlust der Regioselektivität beobachtet wird. Ebenfalls treten diese Effekte auf, wenn die Zugabegeschwindigkeit zu schnell oder zu langsam eingestellt ist. Es hat sich außerdem gezeigt, dass das Chalkogenid im Überschuss vorliegen sollte, damit eine Nebennukleation und gleichzeitig ein Oberflächenätzen der Kerne verhindert wird.^[64,67]

Die Herausforderung besteht darin, Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen eine Nebennukleation verhindert und gleichzeitig ein erfolgreiches Spitzenwachstum gefördert wird. Diese Bedingungen können ähnlich sein wie für die Bildung von Cluster mit einer Größe unterhalb des kritischen Radius (vgl. Kap. 2.2) entsprechen. Werden diese Cluster also ohne zusätzlich zugegebene Keime gebildet, können die Bedingungen ein Indikator für die richtigen Wachstumsbedingungen sein. Selektives Wachstum und die Clusterbildung sind also kompetitive Prozesse mit einer geringeren Aktivierungsenergie für den heteroge-

nen Reaktionspfad. Liegen die Bereiche für selektive Nukleation und Wachstum und die Clusterbildung zu weit auseinander, ist ein selektives Wachstum nicht möglich.^[67]

2.2.5. Kationenaustausch

KA ist eine weitere Methode zur post-synthetischen Modifikation von Nanomaterialien. Hierbei werden die Kationen, die in einem bestehenden Anionengitter integriert sind, gegen eine andere Sorte von Kationen ausgetauscht. Das Anionengitter und seine Morphologie bleiben bei der Festphasenreaktion weitestgehend bestehen. Die KA-Methode ist sehr vielseitig, da sie die Synthese verschiedener Varianten von Nanomaterialien ermöglicht. Beispielsweise können Legierungen oder verschaltete, segmentierte oder gestreifte Nanomaterialien hergestellt werden. Diese Strukturen können teilweise ausschließlich über einen KA gebildet werden. Durch eine komplexe Zusammensetzung weisen die Strukturen präzise eingestellte Eigenschaften auf. Aufgrund dieser Eigenschaften konnten Nanomaterialien für die nächste Generation von optoelektronischen und katalytischen Anwendungen entwickelt werden, welches den Stellenwert dieser Methode hervorhebt.^[68–70]

Generell kann die Möglichkeit eines KAs unter kinetischen und thermodynamischen Gesichtspunkten vorhergesagt werden. Zunächst einmal kann ein KA theoretisch in vier Schritte aufgeteilt werden. Wie es in Abbildung 2.4 schematisch gezeigt ist, findet im ersten Schritt eine Dissoziation der Ionen (AX) im Kristall statt. In den nächsten beiden Schritten (Solvatisierung) werden das eintretende/neue Kation (B^{n+}) aus der Lösung desolvatisiert und das austretende/alte Kation (A^{n+}) von der Lösung solvatisiert. Final findet die Assoziation des neuen Kations (A^{n+}) und des Anions (X^{n-}) statt.^[69]

Die thermodynamische Beschreibung der Dissoziation und Assoziation kann durch die Kristallenergie, die Oberflächenenergie sowie die Kristallspannung erfolgen. Bei den Sol-

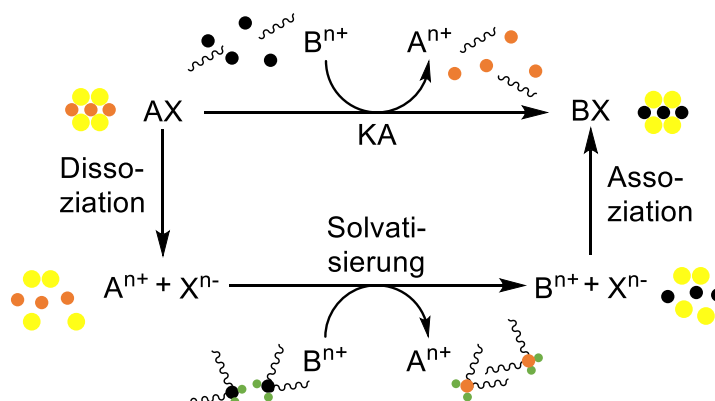


Abbildung 2.4. Schematische Darstellung eines KAs von AX zu BX.

2. Theoretischer Hintergrund

vatisierungen werden die Affinitäten der Kationen zum Lösungsmittel und eventuell vorhandene Liganden betrachtet, als Hilfsmittel wird hier meist das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (engl. *hard and soft acids and bases*, HSAB) herangezogen. Mit dem HSAB-Konzept können Stabilitäten der Bindungen vorhergesagt werden. Da die aus dem Kristall austretenden Kationen (A^{n+}) besser löslich als die eintretenden/neuen Kationen (B^{n+}) sein sollen, kann ein Ligand oder Lösungsmittel gewählt werden, das mit dem austretenden Kation (B^{n+}) nach dem HSAB-Konzept eine stabilere Bindung als mit dem eintretenden Kation (A^{n+}) bildet. Beispielsweise werden Cd^{2+} -Kationen unter Verwendung einer Lösung aus einer Cu^+ -Verbindung und Methanol ausgetauscht. Das Methanol ist eine harte Base und bildet mit den harten Cd^{2+} -Kationen eine favorisierte Verbindung aus, sodass die Cu^+ -Kationen in den Kristall eindringen können. Sollen die Cu^+ -Kationen wieder gegen Cd^{2+} - oder Pb^{2+} -Kationen ausgetauscht werden, wird Tributylphosphin (TBP) als weiche Base verwendet.^[71,72]

Der Entropieeffekt kann bei monovalenten und teilweise bivalenten KAs vernachlässigt werden, da der Entropiegewinn bei Austauschreaktionen wie Cu_2X zu CdX ohne die entsprechenden Reagenzien für einen erfolgreichen KA nicht ausreicht.^[68] Unter kinetischen Gesichtspunkten wird die Aktivierungsenergie und die Ionendiffusion für einen erfolgreichen KA entscheidend. Der KA ist im Kristall eine Festphasendiffusion von Kationen. Der Bereich, in dem diese Diffusion stattfindet, wird als Reaktionszone bezeichnet. Deckt die Reaktionszone die Oberfläche des Kristalls vollständig ab, findet ein isotroper KA statt, und Kern-Schale-Teilchen werden erhalten. Segmentierte Kristalle (z.B. Janus-Kristalle) entstehen bei einem anisotropen KA. Dafür muss die Breite der Reaktionszone kleiner als die Oberfläche sein. Ist die Reaktionszonenbreite größer als der Kristall, erfolgt eine Transformation von elongierten in sphärische Kristalle.^[68,69,73–75]

Die Diffusion der Kationen durch den Kristall kann über Zwischengitterplätze oder Vakanzen im Kristallgitter verlaufen. Die Festphasendiffusion über Zwischengitterplätze wird bei mischbaren Phasen wie $CdSe$ und $ZnSe$ beobachtet. In diesem Mechanismus entsteht zunächst ein Frenkel-Paar. Ein Frenkel-Paar ist ein Kation auf einem Zwischengitterplatz und eine Fehlstelle an der ursprünglichen Position des Kations. Das Frenkel-Paar diffundiert anschließend an die Oberfläche des Kristalls. Dort kann die Fehlstelle durch ein neues Kation besetzt werden und das Kation von einem Zwischengitterplatz an der Oberfläche solvatisiert werden.^[76] Der zweite mögliche Mechanismus wurde für ein System nicht-mischbarer Phasen beobachtet und wird über Vakanzen gesteuert. Ein Beispiel für nicht-mischbare Phasen sind CdS und PbS . Der Mechanismus eines KAs zwischen diesen Phasen wird in Kapitel 2.3.3 erläutert und veranschaulicht.^[77]

Nach Rivest *et al.*^[69] sind für einen KA folgende Punkte wichtig:

1. Hohe Mobilität beider Kationen im Kristall
2. Löslichkeit beider Kationen im Lösungsmittel
3. Löslichkeit der austretenden Kationen größer oder gleich der neuen Kationen
4. Kristallenergie des neuen Kristalls gleich oder kleiner als des ursprünglichen Kristalls
5. Gitterkonstanten beider Kristalle sollen ein durchgehendes Anionengitter erlauben oder wenig Spannung verursachen ($< 15\%$)
6. Kleine Reaktionszone im Vergleich zum NK für Form/Porositätskontrolle

2.3. Halbleiter-Nanostrukturen und -Heteronanostrukturen

Halbleiter-Nanostrukturen sind einfache Nanostrukturen wie CdSe-QPs, PbS-QPs oder CdSe-Nanoplättchen (NPLs)^[8]. Ihre Eigenschaften sind von dem Material, den quantenphysikalischen Effekten und Interaktionen mit der Umgebung über ihre Oberfläche und Liganden abhängig.

Heteronanostrukturen bestehen aus mehr als einem Material. Kombinationen verschiedener Materialklassen wie Halbleiter-Metall^[10,78], Halbleiter-Isolator^[61], Festkörper-Polymer^[79] und Festkörper-Biomolekül^[80,81] sind möglich. Alternativ werden diese Strukturen auch als Hybridnanostrukturen bezeichnet.^[61,62] Bei Halbleiter-Heteronanostrukturen sind lediglich Halbleiter-Materialien in den Strukturen enthalten. Die Kombination von Halbleiter-Materialien wird durch verschiedene Synthesemethoden wie die, die im vorherigen Kapitel erläutert wurden, erlangt. Beispiele für Strukturen, die über diese Methoden gebildet werden können, sind CdSe/CdS/ZnS-QPs^[82], CdSe/ZnSe/ZnS-QPs^[82], ZnSe/CdS-DRs^[9,83], sowie Ag₂Se-QPs, PbS-QPs oder Cu_{2-x}S-QPs auf CdS-NRs^[65], oder gestreifte Ag₂S/CdS-DRs^[84] und PbSe/PbS-DRs^[85].^[86]

Ein einfaches Beispiel für Halbleiter-Heteronanostrukturen sind sphärische NKs (QPs), die vollständig von einem weiteren Halbleitermaterial umgeben sind – Kern-Schale-QPs. Ohne diese Schale hängen die Eigenschaften der QPs von der Oberfläche und chemischen Umgebung, also den Liganden (vgl. Kapitel 2.2.2) und ggf. dem Lösungsmittel, ab. Bei

2. Theoretischer Hintergrund

Kern-Schale-QPs trennt die Schale den Kern physisch von seiner chemischen Umgebung und verändert damit die Eigenschaften des QPs.

Erklärbar wird die Veränderung der Eigenschaften bei der Betrachtung der Bandstruktur der Kern-Schale-QPs. Durch die Einführung eines anderen Materials mit anderen elektrischen Eigenschaften können verschiedene Typen von Bandstrukturen/-anordnungen entstehen. Liegt die Bandlücke des Kernmaterials vollständig in der Bandlücke des Schalenmaterials, wird die Bandstruktur als Typ I-Struktur klassifiziert. Das Exziton verbleibt also im Kern. Ein Beispiel sind CdSe/ZnS-QPs bei denen eine Verschiebung der Emissionswellenlänge und eine Verbesserung der Quantenausbeute (QA) beobachtet wurde.^[87] Liegen bei beiden Materialien beide VB oder beide LB auf einem ähnlichen Niveau, ist der entsprechende Ladungsträger über dem gesamten Partikel delokalisiert. Der konträre Ladungsträger ist hingegen in dem Material mit dem energetisch günstigeren Band lokalisiert, damit wird eine Ladungstrennung möglich (quasi Typ II, PbS/CdS^[88]). Sind die Bänder der Materialien gestaffelt, erfolgt eine Trennung der Ladungen. In diesem Fall befindet sich ein Ladungsträger im ersten Material, während der andere Ladungsträger im zweiten Material ist (Typ II, CdTe/CdSe^[89]).^[52,61,62]

Diese Erklärung verdeutlicht, dass durch die Kombination unterschiedlicher Materialien sich deren Eigenschaften zusammenführen und gleichzeitig neue Eigenschaften erzeugen lassen, die bei den einzelnen Materialien nicht möglich sind. Wenn mehr als ein Schalenmaterial auf die NKs wächst, wird dieser Effekt deutlicher. Mit einem Zwischenmaterial oder einem graduellen Übergang zwischen zwei Materialien kann etwa ein höherer Gitterversatz angeglichen werden. Durch die Einführung dieser komplexeren Strukturen können dann z. B. eine Wechselwirkung zwischen Wellenfunktionen^[90], eine Emission von zwei verschiedenen Wellenlängen^[91] oder eine Photonen-Hochkonversion^[92] ermöglicht werden. Überdies können die NKs anisotroper Natur sein. Erwähnenswert ist hier die Arbeit aus der Gruppe von U. Banin. Dort wurden CdSe/CdS Kern-Schale-QPs gekoppelt und die Bildung eines künstlichen Molekülorbitals berechnet und beobachtet.^[18]

2.3.1. Bleisulfid-Nanopartikel

In dieser Arbeit sollen PbS-QPs mit den CdSe/CdS-DRs verbunden werden. Um mögliche Nebenreaktionen bzw. die Chemie von PbS-QPs zu verstehen, werden im Folgenden die Synthesemöglichkeiten von PbS-QPs vorgestellt. Dazu wird auf die Eigenschaften des Materials und mögliche Anwendungen eingegangen. Heteronanostrukturen mit PbS werden anschließend in Kapitel 2.3.3 vorgestellt.

Synthese

Für die Synthese von PbS-QPs heben sich aus der Literatur zwei verschiedene Methoden hervor, welche teils erweitert wurden. Eine Übersicht zeigt Abbildung 2.5. Die Methoden unterscheiden sich primär durch die verwendeten Bleivorläuferverbindungen und Liganden.

Eine der Methoden ist die Methode von Hines und Scholes^[93] (vgl. Abb. 2.5 (a)). Hier wird PbO mit Ölsäure erhitzt, sodass Bleioleat als Bleivorläufer für die folgende Nukleations- und Wachstumsreaktion zur Verfügung steht. Bei der entsprechenden Nukleationstemperatur wird $(\text{TMS})_2\text{S}$ in 1-Octadecen (ODE) hinzugeben. Nach der gewünschten Wachstumsphase, die über Temperatur und Zeit eingestellt werden kann, wird die Reaktion durch Abkühlen beendet und PbS-QPs mit Oleat-Liganden erhalten. Der Durchmesser kann zwischen 2.6 und 7.2 nm eingestellt werden, wodurch die PbS-QPs eine Wellenlänge des ersten exzit. Absorptionsmaximums λ_{Abs} von 825 bis 1750 nm aufweisen. Hines und Scholes veröffentlichten dazu eine QA von 20 %. Die Herstellung des Bleioleats und die anschließende Reaktion sind vergleichsweise einfach.

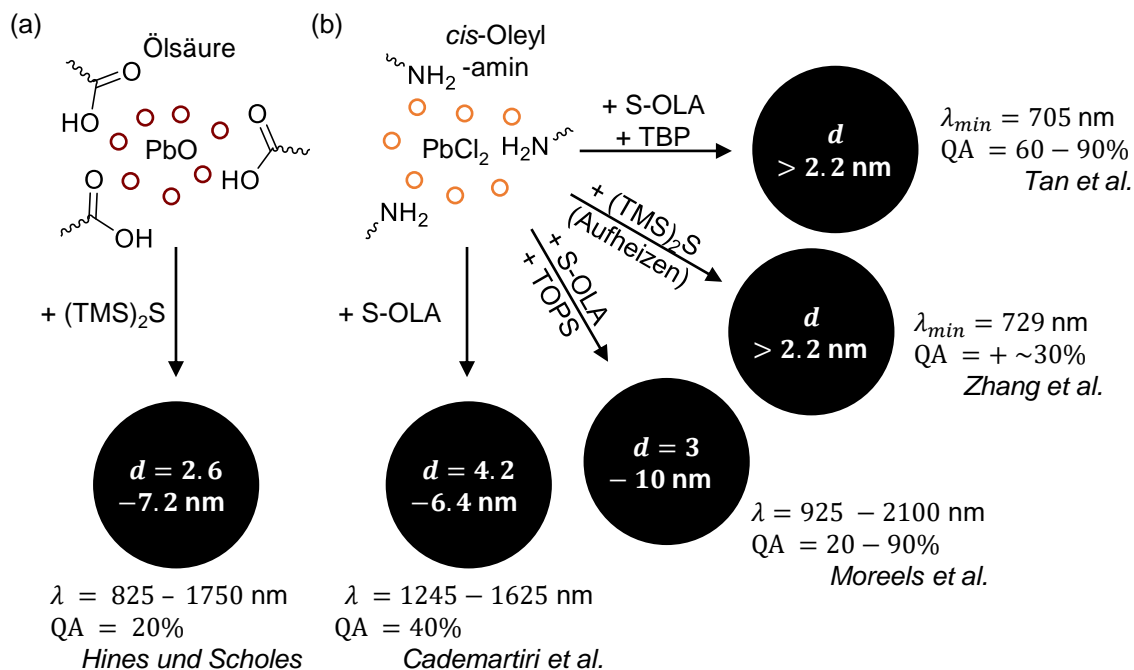


Abbildung 2.5. Übersicht über die Synthesen von PbS-QPs und die herstellbaren Durchmesser d , die Bereiche oder kleinst erreichbaren ersten exzit. Absorptionsmaxima $\lambda_{(\text{min})}$, sowie die QA. Die Synthesen von Hines und Scholes und Cademartiri *et al.* bilden (a/b) zwei verschiedene Zweige. Auf die Arbeiten von Cademartiri *et al.* wurde von Moreels, Zhang und Tan *et al.* aufgebaut und PbS-QPs, die mit Halogeniden passiviert sind, genauer untersucht.

2. Theoretischer Hintergrund

Die zweite Variante (vgl. Abb. 2.5 (b)) zur Herstellung von PbS-QPs nach Cademartiri *et al.*^[94] verwendet PbCl_2 , welches zunächst in OLA komplexiert wird. Sobald die Bleivorläuferverbindung vorbereitet ist, wird Schwefel, welches in OLA gelöst wurde, hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion liegen PbS-QPs mit einem Durchmesser von 4.2 bis 6.4 nm ($\lambda_{\text{Abs}} = 1245 - 1625$ nm) und einer QA von 40 % vor. Obwohl mit dieser Synthese der gebildete Durchmesser weniger variabel ist, profitiert die Synthese durch ihre Skalierbarkeit, wodurch mehrere Gramm mit einer Reaktionsdurchführung hergestellt werden können. Dies rührt u. a. daher, dass kein zusätzliches Lösungsmittel verwendet wird und das sehr reaktive $(\text{TMS})_2\text{S}$ ersetzt wurde.

Auf die Methode nach Cademartiri bauen weitere Synthesevorschläge auf. Ziel der neuen Synthesevorschläge war es mit der PbCl_2 -Quelle die Varianz der erhältlichen Durchmesser zu vergrößern und die Eigenschaften von Halogenid passivierten PbS-QPs zu untersuchen.

Um kleinere oder größere Durchmesser zu erhalten, wurden andere Schwefelquellen eingesetzt. Wird der S-OLA-Lösung Trioctylphosphin (TOP) hinzugesetzt, verändert sich die Farbe der Lösung. Die Farbänderung ist ein Hinweis auf die Bildung von Trioctylphosphinsulfid (TOPS), welches weniger reaktiv als S-OLA ist. Durch die Verwendung der unterschiedlich reaktiven Schwefelverbindungen wird Schwefel schrittweise der Reaktion zur Verfügung gestellt.^[95] Durch die neu regulierte Schwefelbereitstellung wird die Varianz des Durchmessers auf 3 bis 10 nm ($\lambda_{\text{Abs}} = 925 - 2100$ nm) erweitert.^[96]

Für die Synthese von PbS-QPs, die kleiner als 3 nm im Durchmesser sind, wurde auf $(\text{TMS})_2\text{S}$ zurückgegriffen. Die hohe Reaktivität dieser Schwefelquelle ermöglicht die Herstellung von PbS-QPs mit einem Durchmesser bis zu 2.2 nm ($\lambda_{\text{Abs}} = 729$ nm). Zusätzlich wurden in dieser Methode alle Vorläuferverbindungen vorgelegt und anschließend bis zur Synthesetemperatur geheizt. Auf diese Weise ist es gelungen, die Nachteile der hohen Reaktivität zu überwinden, da der hochreaktive Vorläufer nicht bei einer hohen Reaktionstemperatur zugegeben werden musste.^[97]

Das $(\text{TMS})_2\text{S}$ kann allerdings ebenfalls ersetzt werden, um ähnlich kleine PbS-QPs herzustellen. Ähnlich der ersten Methode wird TBP einer S-OLA-Lösung hinzugegeben. Mit der eingesetzten Menge wird in dieser Reaktion im Vergleich zur ersten Methode kein Tributylphosphinsulfid gebildet. Das TBP ist damit ein Ligand an der Oberfläche der entstehenden PbS-QPs. Die PbS-QPs weisen ein erstes exzites Absorptionsmaximum bei 705 nm auf und haben eine QA von 60 bis 90 %.^[98]

Wird PbCl_2 in OLA erhitzt, entsteht eine Suspension mit einer signifikanten Viskosität. Die Viskosität kann durch die Konzentration des PbCl_2 in OLA oder die Wahl eines anderen Bleihalogens eingestellt werden. Bei einer Erhöhung der Viskosität des Reakti-

onsmediums sinkt der Massentransferkoeffizient und die Diffusionskontrolle in der Wachstumsreaktion steigt. Die erhöhte Diffusionskontrolle fördert eine Größenfokussierung.^[99] Eine Größenfokussierung wird also durch eine Erhöhung der Konzentration erreicht.^[94,97]

Bei der Auswahl der Bleihalogenide wird im Vergleich eine Größenfokussierung erzielt, wenn PbCl_2 verwendet wird. Die Viskosität der Suspensionen sinkt mit der Größe des Halogenids. Die Folge ist ein höherer Diffusionskoeffizient. So kann es bei der Verwendung von PbI_2 zum vollständigen Verlust der Diffusionskontrolle kommen, wodurch ein thermodynamisch kontrolliertes Wachstum erreicht wird und keine Größenfokussierung mehr stattfindet. Auch der Durchmesser der erhaltenen PbS-QPs ist größer, wenn PbI_2 anstelle von PbCl_2 verwendet wird.^[97]

Ostwald-Reifung, die zu einer breiteren Größenverteilung führt, tritt bei PbS-QPs bei Temperaturen von über 100 °C auf. Dies muss bei der Reaktionsführung beachtet werden. Besonders, wenn PbS-QPs in einer weiteren Reaktion eingesetzt werden, sollte die Reaktionstemperatur oder -zeit gering gehalten werden. Andere Prozesse oder Operationsbedingungen können zur Oberflächenoxidation bei PbS-QPs führen. Die Folge ist eine spektrale Verschiebung des Emissionsmaximums und eine Reduzierung der QA.^[100–102]

Eigenschaften

Bleisulfid weist eine Bandlücke von 0.42 eV (2950 nm) bei 300 K auf.^[103] Durch geringere effektive Massen von Elektronen und Löchern wirkt der Größenquantisierungseffekt bei PbS-QPs stärker als bei bspw. CdSe-QPs. Damit ist Bleisulfid ein Material mit optischen Eigenschaften, die durch den Größenquantisierungseffekt vom NIR bis in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben werden können. Die erwähnten und weitere optische Eigenschaften von PbS sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.^[28,93,98,104]

Die spektrale Lage des ersten exzit. Absorptionsmaximums E_0 kann mittels des Durch-

Tabelle 2.2. Auflistung optischer Eigenschaften von PbS-QPs.

Eigenschaft	Wert
Makroskopische Bandlücke	0.42 eV (bei 300 K) ^[103]
Bohr-Exziton-Radius	18-20 nm ^[28,100,105]
QA	20-90 % ^[93,96,98] (vgl. Abb. 2.9 (c))
Fluoreszenzlebensdauer	1 – 1.8 μs ^[98,105] (vgl. Abb. 2.9 (d))
Erstes exzit. Absorptionsmaximum	siehe Gleichung 2.6
Molarer Extinktionskoeffizient	siehe Gleichung 2.7

2. Theoretischer Hintergrund

messers d der PbS-QPs gemäß

$$E_0 = 0.41 + \frac{1}{0.0252d^2 + 0.283d} \quad (2.6)$$

bestimmt werden. Gleichung 2.6 gilt dabei für Durchmesser von 3.9 nm bis 13.3 nm und ist in Abbildung 2.6 (a) mit Extrapolation außerhalb der Grenzen aufgetragen.

Mit dem Durchmesser d in Nanometern kann der molare Extinktionskoeffizient ϵ von PbS-QPs bei einer Wellenlänge $\lambda = 400$ nm über

$$\epsilon_{400} = (0.0233 \pm 0.0001)d^3 \frac{1}{\text{cm} \cdot \mu\text{mol}} \quad (2.7)$$

berechnet werden. Diese Gleichung wurde experimentell von Moreels *et al.*^[105] ermittelt. Da in diesem Energiebereich (≈ 3.10 eV/400 nm) der Größenquantisierungseffekt einen vernachlässigbaren Effekt hat, konnte die Gleichung mit dem Maxwell-Garnett-Ansatz aus der Effektiv-Medium-Theorie bestätigt werden.^[105]

Wie bereits erwähnt, fällt der Größenquantisierungseffekt für PbS-QPs stark aus. Diese Ausprägung ist auf den großen Exziton-Bohr-Radius und Bohr-Radien bzw. effektiven Massen der Ladungsträger zurückzuführen. Der Exziton-Bohr Radius liegt zwischen 18^[100,105] und 20 nm^[28] (vgl. Tab. 2.2). Zum Vergleich: CuCl hat einen Exziton-Bohr-Radius von 1 nm, CdSe von 6 nm und InSb von 54 nm. Zum weiteren Vergleich können von den einzelnen Ladungsträgern, Elektron und Loch, die Bohr-Radien betrachtet werden. In PbS sind die Bohr-Radien von Elektron und Loch ungefähr 10 nm groß. Bei InSb ist der Bohr-Radius des Lochs 2 nm klein und bei CdSe haben die Ladungsträger einen Bohr-Radius von ca. 1 nm (Loch) bzw. 3 nm (Elektron). Mit der Gleichung für Bohr-Radien

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{e^2m}, \quad (2.8)$$

die die elektrische Feldkonstante ϵ_0 , die reduzierte Planckkonstante \hbar und die Elementarladung e enthält, ergibt sich eine geringe effektive Masse der Ladungsträger in PbS-QPs. Besonders ist außerdem, dass die effektiven Massen und damit die beschreibenden Wellenfunktionen ähnlich sind. Damit werden Elektron und Loch gleichermaßen stark quantisiert. Wird der Exziton-Bohr-Radius r und die effektiven Massen für Elektron und Loch m_e/m_L in die Brus-Formel (Gl. 2.1) eingesetzt, ist die starke Größenquantisierung ersichtlich.^[28,104]

Die in PbS-QPs mögliche starke Größenquantisierung wirkt sich auf die intrinsische Linienbreite der PL aus, indem die Linienbreite aufgrund einer reduzierten Exziton-Phonon-

Kopplung schmaler wird. Dies liegt an der starken Quantisierung sowie der Ähnlichkeit der Ladungsträger. Bei einer starken Quantisierung haben die Ladungsträger ähnliche Wellenfunktionen, die örtlich übereinanderliegen. Dadurch wird die Exziton-Phonon-Kopplung mit dem Kristallgitter, die eigentlich aufgrund der Ionizität eines PbS-Kristalls stark sein sollte, annulliert und intrinsische Linienbreite wird schmaler.^[28,106]

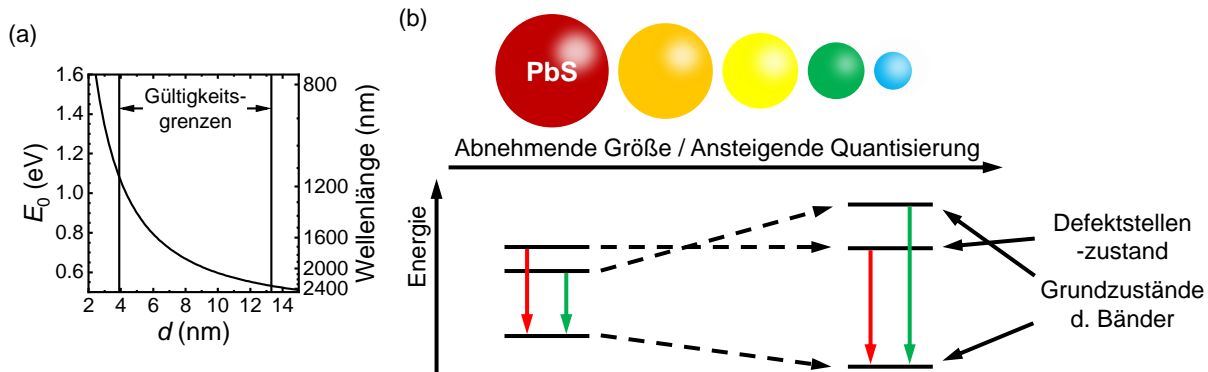


Abbildung 2.6. (a) Auftragung des ersten exzit. Absorptionsmaximums E_0 gegen den Durchmesser d von PbS-QPs nach Moreels *et al.*^[105] (vgl. Gl. 2.6) mit Extrapolation außerhalb der Gültigkeit der Gleichung. (b) PbS-QPs emittieren von einem Defektstellenzustand (Roter Pfeil) und dem Grundzustand (Grüner Pfeil) der Bänder. Bei größeren PbS-QPs hat die Emission von dem Grundzustand des LBs eine geringere Energie, während bei kleinen PbS-QPs die Emission aus dem Defektstellenzustand eine geringe Energie hat. Nachgedruckt (adaptiert) mit Genehmigung von J. R. Caram u. a., *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6070–6077, DOI 10.1021/acs.nanolett.6b02147^[106] Copyright 2024 American Chemical Society.

Dennoch weist die Emission von PbS-QPs eine charakteristische größenabhängige Linienasymmetrie auf. Die Asymmetrie entspringt zwei Zuständen, aus denen Emission stattfindet. Abbildung 2.6 (b) stellt die energetischen Zustände und die Emissionen (Pfeile aus den Zuständen auf den VB-Grundzustand) schematisch dar. Einer der Zustände ist der Grundzustand des LB und verändert sich mit der Größe, während der andere Zustand energetisch konstant ist und aus einer Ladungsdefektstelle resultiert. Die Energie der Ladungsdefektstelle liegt bei kleinen PbS-QPs unterhalb des LB-Grundzustands. Bei größeren PbS-QPs wird dieses Verhältnis umgekehrt. Die PL wird also bei kleinen PbS-QPs zu kleineren Wellenlängen verbreitert und bei großen PbS-QPs zu größeren Wellenlängen.

Der Beitrag der einzelnen Zustände ist größen- und temperaturabhängig. Die Temperatur bestimmt die Rate für den Übergang vom LB-Grundzustand zum Defektstellenzustand. Bei kleinen PbS-QPs und Raumtemperatur findet nahezu ausschließlich Emission aus dem Defektstellenzustand statt. Eine geringe Ausprägung der Temperatureffekte ist bei mittelgroßen und großen PbS-QPs zu beobachten. Bei diesem PbS-QPs ist die Re-

2. Theoretischer Hintergrund

kombination aus dem Bandkantenzustand selbst bei einem Gleichgewicht zwischen den beiden Zuständen dominant, da der Defektstellenzustand energetisch höher liegt als der Grundzustand. Letztlich kann die intrinsische Linienbreite mit zwei Gauss-Funktionen angepasst werden.^[106]

Eine weitere Eigenschaft von PbS-QPs ist die Möglichkeit, durch Absorption eines Photons mehrere Exzitonen zu generieren. Dieses Phänomen wird in der Literatur als mehrfache Generation von Exzitonen (engl. *multiple exciton generation*, MEG) bezeichnet. Das absorbierte Photon muss dabei eine Energie besitzen, die einem Vielfachen der Bandlücke entspricht. Ein inverser Auger-Prozess kann die überschüssige Energie des generierten Exzitons zur Generation eines weiteren Exzitons nutzen. Dabei ist dieser Prozess schneller als der Konkurrenzprozess, in dem die überschüssige Energie durch Elektronen-Phononen-Interaktion in Wärme umgewandelt wird. Durch diese Eigenschaft sind PbS-QPs ein potenzielles Material für Solarzellen, die die Shockley-Queisser Barriere überwinden können.^[107–110]

2.3.2. CdSe/CdS-DRs

CdSe/CdS-DRs sind eine anisotrope Halbleiter-Heteronanostruktur, bestehen aus einem sphärischen CdSe-Kern und einer elongierten CdS-Schale und das Ausgangsmaterial für den in dieser Arbeit untersuchten KA. Ihre erfolgreiche Synthese ist daher unverzichtbar für diese Arbeit und bietet bereits Erkenntnisse über die Anisotropie des Materials. Die anisotropen Eigenschaften sind somit auch von Bedeutung für einen partiellen KA, der selektiv an einer Spitze stattfindet.^[52,59,63,111–116]

Eine schematische Darstellung eines CdSe/CdS-DRs mit Veranschaulichung der Kristallstruktur ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Der rote CdSe-Kern befindet sich nicht mittig in der Schale. Ein weiteres Beispiel für die Anisotropie sind die Facetten der Spitzen, welche entweder durch Cd^{2+} -Kationen oder S^{2-} -Anionen aufgrund der Stöchiometrie gesättigt sind.^[63]

Synthese und Wachstum

In Kapitel 2.2.3 wurde erläutert, dass eine kinetische Kontrolle der Reaktion für eine anisotrope oder elongierte Schale entscheidend ist. Wichtige Parameter sind hier die Konzentration der Vorläufer, die verwendeten Liganden, ihre Verhältnisse zueinander und die Kristallstruktur des Keims. Auf den Einfluss dieser Parameter soll im Folgenden eingegangen werden.

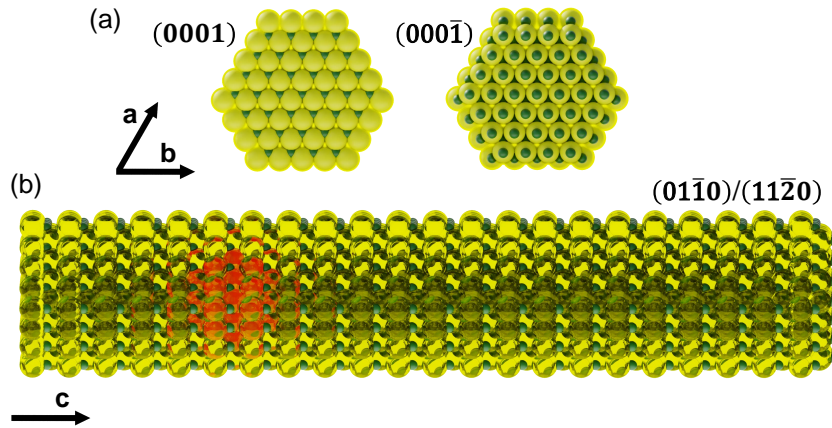


Abbildung 2.7. Schematische Kristallstruktur eines CdSe/CdS-DRs mit (a) Ansicht der Spitzen und (b) Ansicht der Seite. (Cd: grün, S: gelb, Se: rot)

Zunächst ist für elongiertes CdS beim Verhältnis der Vorläuferverbindung ein Überschuss von Sulfid-Anionen zu Cadmium-Kationen notwendig (optimal wäre 1:3-1:5).^[63] Der Cadmium-Vorläufer wird häufig *in situ* vor der Reaktion gebildet. Hierfür werden Mischungen von verschieden-langkettige Phosphorsäuren eingesetzt. Die Phosphorsäuren bilden zu Beginn mit einem Cadmiumsalz eine im Reaktionsmedium lösliche Cadmiumphosphat-Verbindung, bevor sie später als Liganden für die NKs fungieren und diese in Lösung stabilisieren. Durch die Wahl kürzerer Ketten werden die CdSe/CdS-DRs länger und verzweigter. Dies ist auf die gesteigerte Reaktivität der Vorläuferverbindungen zurückzuführen. Durch die hohe Reaktivität entstehen mehr Stapelfehler, welche eine Verzweigung verursachen. Im Kontrast zu den kurzkettingen Phosphorsäuren führt der Einsatz von langkettigen Phosphorsäuren zu einer geringeren Stabilität der CdSe/CdS-DRs in Lösung und zu einer Agglomeration der CdSe/CdS-DRs. Aufgrund dessen werden Mischungen von kurz- und langkettigen Phosphorsäuren verwendet.^[117]

Die verschieden-langkettigen Phosphate haben als Liganden einen weiteren Einfluss auf das anisotrope Wachstum. Die Liganden adsorbieren und desorbieren ständig an/von der Kristalloberfläche während der Reaktion.^[4] Mittels *ab initio* und periodischer Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen wurden die relativen Bindungsenergien der Liganden auf verschiedenen Facetten bzw. die Liganden-Oberflächen-Interaktion beim Wachstum von CdSe in der *w*-Struktur untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Liganden an Elektronen schwache Facetten bzw. die (0110) und (1120) Facette, die den Seiten eines CdSe/CdS-DRs entsprechen (vgl. Abb. 2.7 (b)), bevorzugt binden.^[118,119] Durch die Sättigung dieser Facetten wird die Wachstumsrate der Facetten verändert.^[5] Die Folge ist eine Unterstützung des anisotropen Wachstums an den {0001} und {0001̄} Facetten, wel-

2. Theoretischer Hintergrund

ches einem Wachstum entlang der c -Achse entspricht. Die $(000\bar{1})$ Facette wächst dabei schneller als die (0001) Facette, weil Cd^{2+} -Kationen auf der $(000\bar{1})$ Facette drei freie Bindungsstellen aufweisen. Diese freien Bindungsstellen lassen eine höhere Reaktivität vermuten (vgl. Abb. 2.7 (a)).^[63] Zusätzlich haben *in-situ* Reaktionsuntersuchungen gezeigt, dass die Abscheidungsrate von Sulfid-Anionen schneller als von Cd^{2+} -Kationen erfolgt. Die höhere Abscheidungsrate ist durch mangelnde Liganden für die Sulfid-Anionen zu begründen. Durch die unterschiedlichen Wachstumsraten der (0001) und $(000\bar{1})$ Facetten liegt letztlich der CdSe-Kern in der CdS Schale auf $\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$ der Länge. Es wird auch deutlich, dass die w -Struktur des CdSe-Kern notwendig ist. Ansonsten würden andere Strukturen entstehen.^[4,59,63]

Eigenschaften

Die beiden Materialien der CdSe/CdS-DRs unterscheiden sich in ihren elektrischen/optischen Eigenschaften. Die Bandlücken betragen beispielsweise 1.73 eV (717 nm) und 2.48 eV (500 nm) bei 300 K für makroskopisches CdSe bzw. CdS und liegen am Γ -Punkt.^[103] Die Verschiebung der Bänder zueinander ist dabei nicht ganz geklärt.^[116,120] Für den Versatz der LBs etwa werden Werte zwischen -0.25 eV^[121] und $+0.27$ eV angegeben.^[122,123]

Durch das Aufbringen von CdS als anorganische Schale mit einer Bandlücke, in der die Bandlücke des CdSe liegt, entsteht eine Typ I-^[120] bis quasi Typ II-Bandstruktur^[124]. Die Ladungsträger sind also entweder im Kern lokalisiert oder einer der Ladungsträger ist über den gesamten NK delokalisiert. Berechnungen haben gezeigt, dass die Wellenfunktion von angeregten Elektronen in der CdS Schale delokalisiert ist, wie Abbildung 2.8 zeigt. Durch das Potenzial vom CdS außerhalb des Kerns wird die Wellenfunktion des Lochs ebenfalls leicht verbreitert, und das Exziton kann sich im Schalenmaterial aufhalten.^[59,112,120]

Ein Absorptionsspektrum einer CdSe/CdS-DR-Probe, welches beispielhaft Abbildung 2.8 (b) gezeigt ist, zeigt entsprechend für die CdSe/CdS-Materialzusammensetzung verschiedene Merkmale. Bei Wellenlängen, die größer als die makroskopische Bandlücke von CdS also 500 nm sind, findet lediglich Absorption im CdSe statt. In diesem Bereich befindet sich das erste exzit. Absorptionsmaximum von CdSe, welches mit der CdS Schale und der einhergehenden Delokalisierung der Ladungsträger zu höheren Wellenlängen im Vergleich mit unverschalteten CdSe-QPs verschoben wird. Unter 500 nm beginnt auch eine Absorption im CdS. Der molare Extinktionskoeffizient steigt bei 340/350 nm stark an, da hier mehrere höhere Übergänge vorliegen.^[63,112,125]

Die Emission findet weiterhin durch Rekombination des Exzitons im CdSe-Kern statt.

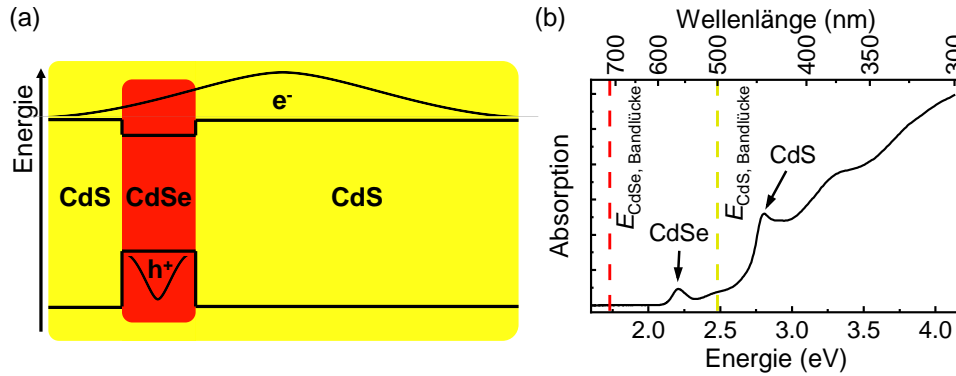


Abbildung 2.8. (a) Schematische Darstellung von einer berechneten quasi Typ II-Bandstruktur für CdSe/CdS-DRs sowie die Wellenfunktion eines angeregten Elektrons und Lochs im Grundzustand. Nachgedruckt (adaptiert) mit Genehmigung von D. Steiner u. a., *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2954–2958, DOI 10.1021/n1801848x^[120] Copyright 2024 American Chemical Society. (b) Beispielhaftes Absorptionsspektrum von CdSe/CdS-DRs mit den makroskopischen Bandlücken der Materialien und Markierungen der exzit. Maxima.

Es findet ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen im Vergleich zu den unverschalteten CdSe-QPs statt, da der Durchmesser durch die CdS Schale wächst und die Delokalisierung der Ladungsträger beobachtet wird. Die Länge der CdSe/CdS-DRs beeinflusst die Verschiebung hingegen weniger. Die Fluoreszenzlebensdauer kann ebenfalls durch die Kerngröße beeinflusst werden. Kleinere Kerne zeigen dabei eine verkürzte Lebenszeit im Vergleich zu Kernen mit einer geringeren Quantisierung. Die Länge der CdS-Schale beeinflusst ebenso die Lebensdauer, so wurden Lebensdauern von 16.8 ns bis 123 ns beobachtet. Bei Einzelteilchenmessungen konnte gezeigt werden, dass die Emissionsintensität der CdSe/CdS-DRs fluktuiert. Ebenfalls konnte bei Einzelteilchenmessungen oder geordneten Assemblaten polarisierte Emission nachgewiesen werden. Die polarisierte Emission wird durch die Polarisationsanisotropie verursacht, die durch die räumliche Orientierung der Schale hervorgerufen oder verstärkt wird. Diese Eigenschaften zeigen deutlich, wie Effekte durch Materialkombinationen und Anisotropie auftreten können.^[115,126]

Die gewichtigste Änderung der Emission durch das Aufwachsen der CdS Schale findet in der QA statt. CdSe-QPs haben eine QA um 20 %^[127], wohingegen CdSe/CdS-DRs eine QA von 70–80 %^[59,112] aufweisen. Die QA hängt dabei vom Schalenwachstum und der Anregungswellenlänge ab. Sind die CdSe/CdS-DRs kürzer als 40 nm, liegt keine Abhängigkeit zur Anregungswellenlänge vor. Bei einer Länge von über 50 nm sinkt die QA bei einer Anregung der CdS-Schale, da die im CdS generierten Exzitonen nicht vollständig zum CdSe-Kern diffundieren und andere Rekombinationsmöglichkeiten stärker hervortreten.^[115]

2.3.3. Heteronanostrukturen aus CdSe, CdS, PbSe und/oder PbS

Im folgenden Kapitel werden Materialkombinationen aus CdSe, CdS, PbSe und/oder PbS vorgestellt. Die Bandlücken liegen, wie in den vorherigen Kapiteln schon erwähnt, in unterschiedlichen Größenordnungen. Die Cadmiummaterialien besitzen Bandlücken, die in der Größenordnung von sichtbarem Licht sind, während die Bleiverbindungen wesentlich kleinere Bandlücken aufweisen, die im NIR-Bereich liegen. Die Blei-Bandlücken liegen in den Bandlücken der Cadmiummaterialien. Damit kann sich eine Typ I-Struktur bis quasi-Typ II-Struktur durch eine Kombination ergeben. Die Kombinationen aus CdS und PbS sowie CdSe und PbSe sind in ihrer Bandstruktur und den Kristallstrukturen (vgl. Kapitel 2.2.1) relativ ähnlich. Dadurch sind auch die optischen Eigenschaften und die Chemie ähnlich und können miteinander verglichen werden bzw. auf die andere Kombination leicht übertragen werden.

Bei den historisch ersten KA-Reaktionen wurde bei CdS-QPs eine PbS-Monolage aufgebracht. CdS-QPs, die in wässriger Lösung hergestellt wurden und durch den Überschuss von Cd^{2+} -Kationen in der Synthese eine Cd-gesättigte Oberfläche hatten, wurden einer Pb^{2+} -Kationen-Lösung ausgesetzt. Mit der Reaktionszeit wurden die Oberflächeatome (Cd^{2+}) durch Pb^{2+} -Kationen ausgetauscht, sodass die CdS-QPs eine Monolage PbS als Schale hatten. Dies QPs wurden mit Absorptionsspektroskopie und Elektronenbeugung untersucht. Das PbS absorbierte im NIR-Bereich, wodurch im Spektrum das CdS-Maximum überdeckt wurde.^[128]

PbS/CdS und PbSe/CdSe Kern-Schale-NKs

Ähnlich wie bei CdSe-QPs, weisen PbS-QPs Eigenschaften auf, die durch eine passivierende Schale verändert werden können. Beispielsweise weisen PbS-QPs, die lediglich durch Liganden stabilisiert sind, eine Emission auf, die mit der Zeit an Intensität verliert und zu größeren Energien verschoben werden kann. Begründet ist dies durch eine Oxidation der Oberfläche. Ebenfalls ist ein Schalenwachstum aufgrund einer Ostwald-Reifung, die ab einer Temperatur von 100 °C auftritt, erschwert.^[129]

Für die Aufbringung einer Schale kann ein isotroper partieller KA von PbS zu CdS verwendet werden. Pietryga *et al.* publizierte diesen KA, der an PbS-QPs als auch PbSe-QPs funktioniert.^[129] In diesem Ansatz wird eine Lösung aus Cadmiumoleat und Biphenylether vorbereitet, die einer nur kurzzeitig auf 100 °C erhitzten PbS-QP-Lösung hinzugefügt wird. Der Grad des KAs kann über die Reaktionszeit gesteuert werden. Nach Pietryga *et al.*^[129] ist die Schalendicke auf 1.5 nm limitiert. Durch ein Erhöhen der Reaktionstemperatur, nachdem der KA begonnen hat, konnte die Limitierung aufgehoben werden.^[100]

Ein weiterer Ansatz zum Überwinden dieser Grenze ist eine geringere Menge von Cd^{2+} -Kationen in der Reaktion. Damit ist die Oberfläche nicht durch Kationen gesättigt. Da dieser KA über Fehlstellen im Kristall abläuft (vgl. Kap. 2.2.5 und 2.3.3), werden die Fehlstellen an der Oberfläche nicht gesättigt und die Reaktion nicht abgebrochen. Deutlich wurde dies u. a. bei einem Vergleich von Oleat und Chlorid/OLA passivierten PbS-QPs. Unter diesen Bedingungen wurde gezeigt, dass ein höherer Austauschgrad mit den Chlorid/OLA passivierten PbS-QPs möglich ist. Die Begründung ist die schlechtere Bindung der Liganden und damit erhöhte Anzahl an Oberflächendefekten.^[130]

Eine Verdickung der Schale durch Wachstum bzw. sukzessiver Adsorption von Lagen einzelner Ionen und einer anschließenden Reaktion der adsorbierten Ionen war möglich, allerdings eröffneten sich dadurch im Strahlungsprozess eine nicht-strahlenden Rekombinationsmöglichkeit.^[88] Dennoch zeigte sich, dass PbS/CdS Kern-Schale-QPs einem weiteren Schalenwachstum ausgesetzt werden können. Ein Beispiel sind erfolgreich dargestellte PbS/CdS/ ZnS-QPs.^[129]

Detaillierte Untersuchungen mittels verschiedener hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM)-Techniken und Röntgenexperimenten konnten die Struktur von PbSe/CdSe-QPs, die ebenfalls mittels eines KAs gebildet wurden, aufklären. Eine schematische Darstellung des Ergebnisses ist in Abbildung 2.9 (a) dargestellt. Über verschiedene HRTEM-Techniken wurde gezeigt, dass die Partikel aus einem PbSe-Kern, der mittig im QP liegt, und einer reinen CdSe-Schale bestehen. Die Grenzfläche ($\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$) zwischen dem Kern und der Schale wurde mittels hochauflösender XPS untersucht. Hier zeigte sich eine scharfe Grenze, die sich strukturell und/oder chemisch von den anderen Materialien unterscheidet. Die Oberfläche ist mit Cd^{2+} -Kationen passiviert und von Oleat-Liganden stabilisiert. Mittels SAXS und SANS wurde für die Oleat-Ligandenhülle eine Dicke von 1.8 ± 0.1 nm ermittelt. Andere Liganden wurden nicht detektiert. Die gezeigten Messwerte sind Richtwerte, die aus den verschiedenen Analysemethoden erhoben wurden und unter anderen Reaktionsbedingungen variieren können.^[131]

Die Absorption von PbS-QPs beginnt im NIR-Bereich, was bedeutet, dass auch die Emission in diesem Bereich erfolgt. Absorptions- und Emissionsspektren einer PbS-QPs-Probe (rot) und zwei PbS/CdS-QPs mit 0.5 nm (grün) und 0.8 nm (blau) dicken Schale, die aus der PbS-QP-Probe (rot) hergestellt wurden, sind in Abbildung 2.9 (b) gezeigt. Mit einer CdS-Schale, die durch einen KA aufgebracht wurde, ist der PbS-Kern im Vergleich mit dem Ausgangspartikel verkleinert. Die Verkleinerung des PbS-Kerns ist in den Spektren durch eine Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums zu kleine-

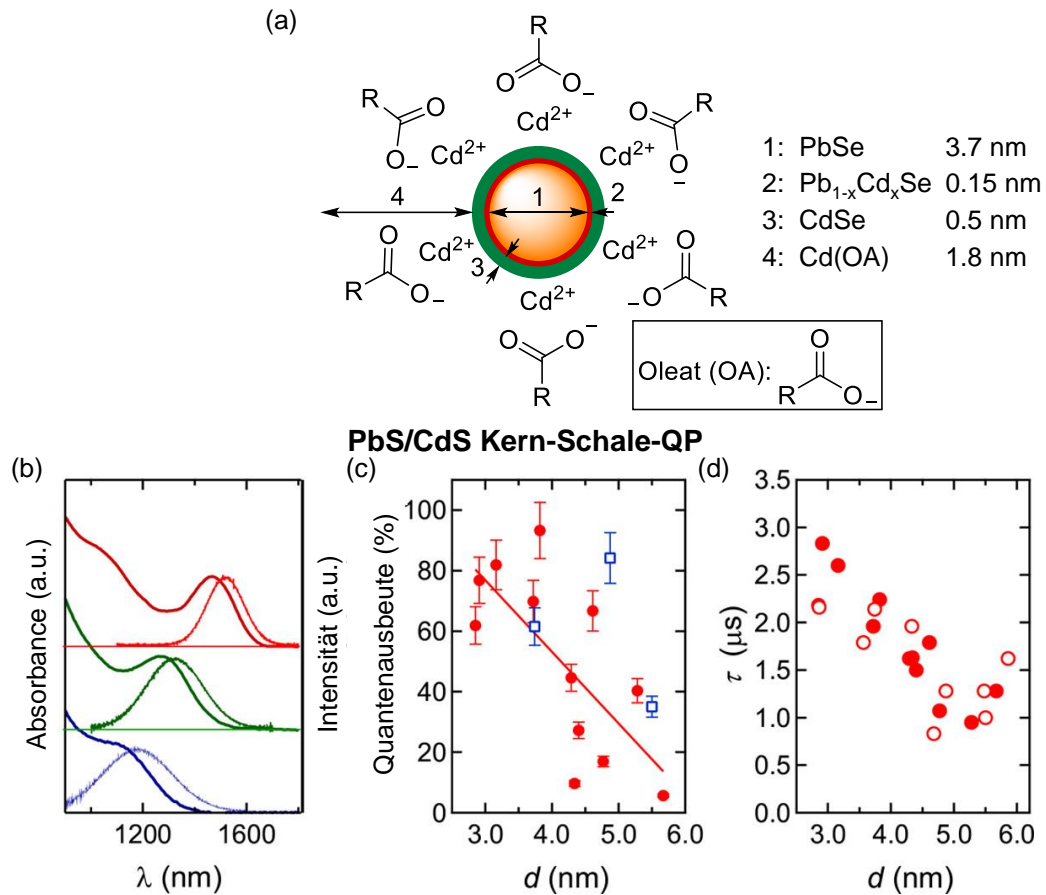


Abbildung 2.9. (a) Schematische Darstellung eines PbSe/CdSe Kern-Schale-QP nach Untersuchungen mit verschiedenen Analysemethoden. Nachgedruckt (adaptiert) mit Genehmigung von K. A. Abel u. a., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3968–3978, DOI 10.1021/jp2112928^[131] Copyright 2024 American Chemical Society. (b) Absorptions- und Emissionsspektren eines PbS-QPs mit 5.7 nm Durchmesser (rot), sowie eines PbS/CdS Kern-Schale-QPs mit einer 0.5 nm dicken Schale (grün) und mit einer 0.7 nm dicken Schale, die aus den 5.7 nm PbS-QPs hergestellt wurden. (c) QA und (d) Lebensdauer τ gegen den PbS-Kern-Durchmesser d von PbS/CdS Kern-Schale-QPs (roten Kreise/gefüllte rote Kreise) und PbS-QPs (blaue Quadrate/leere rote Kreise). Nachgedruckt (adaptiert) mit Genehmigung von Y. Justo u. a., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20171–20177, DOI 10.1021/jp406774p^[132] Copyright 2024 American Chemical Society.

ren Wellenlängen erkennbar. Außerdem lassen die Spektren eine Verbreiterung erkennen. Dies lässt auf eine breitere Größenverteilung der PbS-Kern schließen. Die Durchmesser der PbS-Kerne und die Oszillationsstärke des ersten exzit. Übergangs können nach Justo *et al.*^[132] berechnet werden. Ebenfalls konnte diese Gruppe wie bei unverschalteten PbS-QPs die intrinsischen Absorptionskoeffizienten bei 350 und 400 nm mit dem Maxwell-Garnett-Modell beschrieben werden und Gleichungen aufstellen, die die Materialgrößen

berücksichtigen.^[132]

Die Photostabilität wird durch die CdS-Schale ebenfalls verbessert. Wie im CdSe/CdS Beispiel wirkt die CdS-Schale als passivierende Barriere, die eine Oberflächenoxidation des Kerns verhindert. Die QA nimmt bei einem KA scheinbar zu. In Abbildung 2.9 (c) ist die QA für PbS-QPs (blaue Quadrate) und PbS/CdS Kern-Schale-QPs (rote Kreise) gegen den PbS-Kerndurchmesser d aufgetragen. Die Auftragung zeigt eine sinkende QA bei steigendem Kerndurchmesser. Da bei einem KA die Kerngröße verringert wird, steigt die QA scheinbar. Beim Vergleich gleich großer PbS-QPs und PbS-Kernen von Kern-Schale-QPs zeigt die Abbildung allerdings uneindeutige Ergebnisse. Die QA ist außerdem durch die Beleuchtungsintensität beeinflussbar.^[88,132]

Die Fluoreszenzlebensdauer τ wird ebenfalls wie die QA durch die Schale scheinbar verlängert.^[88,100] In Abbildung 2.9 (d) ist die Größenabhängigkeit der Lebensdauer für PbS-QPs (leere rote Kreise) und PbS/CdS Kern-Schale-QPs (gefüllte rote Kreise) gezeigt. Bei abnehmendem Kerndurchmesser steigt die Lebensdauer an. Also nimmt die Lebensdauer scheinbar durch einen KA zu. Hier ist allerdings deutlicher zu erkennen, dass sich die Lebensdauer bei gleichem Anteil von PbS nicht verändert. Die hier ermittelten Fluoreszenzlebensdauern lagen zwischen 0.5 und 3.0 μs für entsprechende Kerndurchmesser von 3.0 – 6.0 nm.^[132]

In den PbS/CdS Kern-Schale-QPs liegen zwei Kristallstrukturen vor. Der Kern kann lediglich als rs -PbS-Kern vorliegen. Durch das gegebene kubische Anionengitter wird nach dem KA zb -CdS gebildet. Bei rs -PbSe-Kernen wurde als Intermediat auch rs -CdSe beobachtet. Mit einer rs -CdSe-Schale sind die optischen Eigenschaften anders als mit einer zb -CdSe-Schale, welche allerdings favorisiert vorliegt und wahrscheinlicher erzeugt wird.^[133] Dadurch, dass die Natriumchlorid- und die Zinkblende-Struktur beide fcc gepackt sind, liegen die Reflexe der beiden Phasen in einem Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*) (XRD)-Diffraktogramm dicht beieinander. In den Diffraktogrammen treten dann verbreiterte bzw. verschobene Reflexe auf.^[88,129,131,133]

CdS/PbS Janus-Nanopartikel

Es besteht auch die Möglichkeit, einen KA von CdX zu PbX (X: S, Se, Te) durchzuführen, ähnlich wie der historische KA, jedoch mit der Bildung von mehr als einer Monolage PbS. Zunächst wurde der KA von CdSe zu PbSe an CdSe-QPs durchgeführt. Hierfür wurde PbCl_2 in OLA verwendet und die CdSe-QPs vollständig ausgetauscht. Die erhaltenen PbSe-QPs waren stabiler unter Luft als direkt hergestellte PbSe-QPs, hatten Cd- und Cl-Atome auf der Oberfläche und konnten erfolgreich in einer Prototyp- Solarzelle getestet

2. Theoretischer Hintergrund

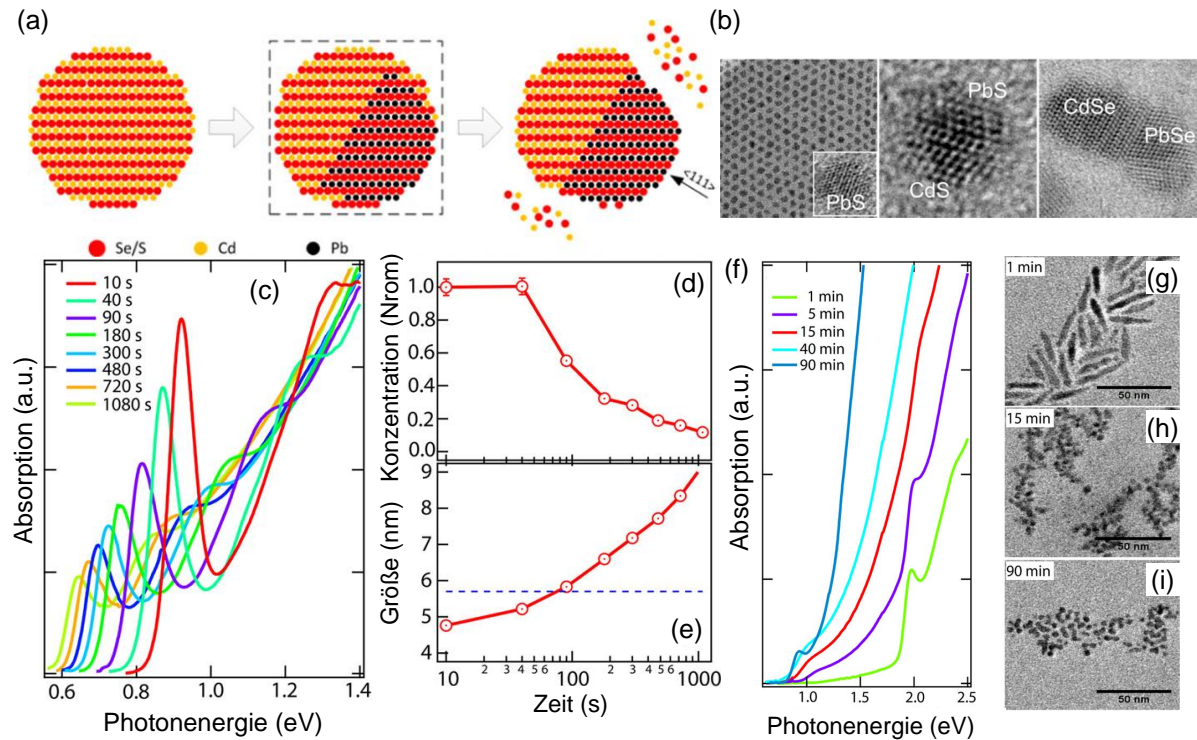


Abbildung 2.10. (a) Schematische Darstellung der Bildung von Janus-Teilchen. (b) Verschiedene TEM-Aufnahmen von PbS-QPs, sowie CdS/PbS und CdSe/PbSe Janus-Teilchen. (c-e) Auftragungen von Absorptionen, Konzentration und Größe von Proben mit zeitlichem Versatz eines KA an CdS-QPs über CdS/PbS-Janus-Teilchen zu PbS-QPs. (f-i) Absorptionsspektren und TEM-Aufnahmen eines KAs an CdSe-NR. Nachgedruckt (adaptiert) mit Genehmigung von J. Zhang u. a., *ACS Nano* **2015**, *9*, 7151–7163, DOI 10.1021/acsnano.5b01859^[73] Copyright 2024 American Chemical Society.

werden.^[134]

Der KA von CdSe zu PbSe konnte ebenfalls auf CdS-QPs angewandt werden. Durch ein Einstellen der Reaktionstemperatur und -zeit ist der KA nicht vollständig und findet anisotrop statt. Die erhaltenen CdS/PbS-QPs sind Janus-Teilchen. Abbildung 2.10 (a) zeigt schematisch ein Janus-Teilchen. Der KA findet entlang der $\langle 111 \rangle$ Achse des fcc Gitters statt. Die Grenzfläche wird entsprechend an einer $\{111\}$ -Ebene gebildet.^[73]

Durch die thermische Aktivierung dieses KAs konnten Intermediate während der Reaktion extrahiert und mittels Absorptionsspektroskopie (vgl. Abb. 2.10 (c)) untersucht werden. Bei 190 °C wurden 5.7 nm große CdS-QPs in die Reaktion gegeben und anschließend wurde die Reaktionstemperatur sofort auf 180 °C gesenkt. Der partielle KA fand in den ersten 50 – 90 s statt. Nach 90 s konnte aus dem ersten exzit. Absorptionsmaximum ein Durchmesser von 5.7 nm für PbS-QPs bestimmt werden. Damit hatten die PbS-QPs die Größe der zugegebenen CdS-QPs erreicht und der vollständige KA war beendet. Anschlie-

ßend wuchsen die PbS-QPs allerdings weiter (vgl. Abb. 2.10 (e)), obwohl keine weiteren Monomere für ein Wachstum hinzugegeben wurden. Die Monomere stammen vermutlich von QPs, die aufgelöst wurden. Abbildung 2.10 (d) zeigt die Konzentration von QPs in der Reaktionslösung gegen die Zeit. Ein Sinken der Konzentration findet bereits nach 40 s statt. Diese Beobachtung stärkt die Vermutung, dass die zusätzlichen Monomere durch ein Auflösen von kleineren QPs dem Wachstum über die Originalgröße hinaus zur Verfügung gestellt werden.^[73]

CdS/PbS Janus-Teilchen sind interessant, da sie eine bessere MEG als in einzelnen PbS- oder PbS/CdS Kern-Schale-QPs ermöglichen,^[135] und können ebenfalls in elongierten Strukturen also NRs auftreten. Werden die Reaktionsbedingungen von Zhang *et al.*^[73] auf CdSe- und CdS-NRs angewendet, wird allerdings kein erfolgreicher KA durchgeführt. Absorptionsspektren sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen von Proben aus einer Reaktion mit CdSe-NRs, die in Abbildung 2.10 (f-i) gezeigt sind, zeigen eine Entwicklung von PbSe und eine Transformation der elongierten Strukturen zu sphärischen NKs. Bei der Transformation wurde beobachtet, dass aus einem elongierten NR mehrere QPs entstehen. Dieser Prozess fand bei 80 °C zwischen einer und 15 Minuten statt. Die erhaltenen Partikel wiesen zusätzlich eine breite Größenverteilung auf.

Andere KAs sollen keine Transformation von elongierten zu sphärischen NKs verursachen. Nach Lee *et al.*^[50] wird ebenfalls ein direkter KA von CdSe zu PbSe durchgeführt. Dafür wird PbO in Ölsäure und ODE gelöst und anschließend CdSe-NRs mit einem Durchmesser von mind. 6.6 nm mit OLA hinzugegeben. Werden CdSe-NRs mit einem Durchmesser, der kleiner als 6.6 nm ist, verwendet, findet ansonsten auch eine Transformation statt.^[50] Vollständig erhalten bleibt die elongierte Struktur von CdS-NRs, wenn zunächst ein vollständiger KA zu Cu₂S durchgeführt wird. Anschließend können die Cu⁺-Kationen durch Pb²⁺-Kationen ausgetauscht werden, um PbS-NRs herzustellen. Der erste KA zu Cu₂S ist zwar auch eine anisotroper KA, dennoch findet der KA an beiden Spitzen eines CdS-NRs statt. Dadurch werden bei einem partiellen KA zu Cu₂S und dem zweiten KA zu PbS CdS-NRs hergestellt, die an beiden Spitzen mit PbS versehen.^[71,72]

Ein Modell zur Erklärung der Transformation, das bereits im Kapitel 2.2.5 angesprochen wurde, ist die Reaktionszonenbreite. Im KA mit PbO/Ölsäure/OLA zeigte sich, dass dicke NRs verwendet werden müssen, damit keine Transformation stattfindet. Mit PbCl₂/OLA ist die Reaktionszone noch etwas breiter, denn bei einem Vergleich der Methoden fand eine Transformation mit PbCl₂/OLA statt.^[50] Für einen erfolgreichen KA müssen demnach die Parameter entsprechend angepasst werden, sodass die Reaktionszonenbreite kleiner wird und keine Transformation auch bei schmalen NRs verursacht wird.

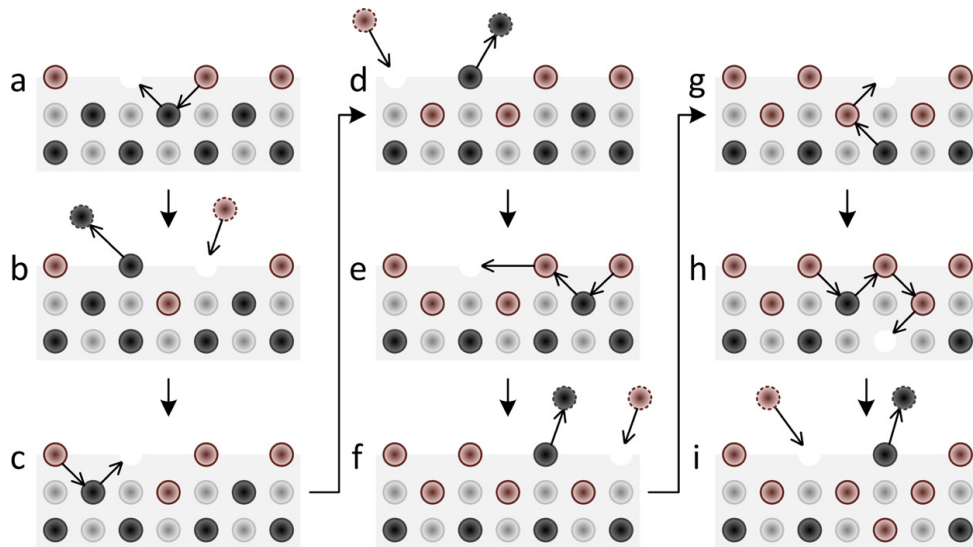


Abbildung 2.11. Schematische Darstellung des KAS, der über Vakanzen im Kristallgitter moderiert wird, mit individuellen Schritten (a-i) von PbS zu CdS auf atomarer Ebene (Pb²⁺: Schwarz, Cd²⁺: Braun, S²⁻: Hellgrau). Nachgedruckt mit Genehmigung von Y. Justo u. a., *ACS Nano* **2014**, *8*, 7948–7957, DOI 10.1021/nn5037812^[130] Copyright 2024 American Chemical Society.

Unter Zuhilfenahme des HSAB-Konzepts kann ebenfalls erklärt werden, weshalb beim Einsatz von PbO und Ölsäure gemäß der Studie von Lee *et al.*^[50] in erster Linie keine Transformation während des direkten KAS stattfindet. Nach dem HSAB-Konzept sind Cd²⁺ und Pb²⁺ Lewis-Säuren, wobei Cd²⁺ härter als Pb²⁺ ist. OLA und Oleat sind hier die Lewis-Basen. Von den Basen ist OLA härter. Wird keine Ölsäure in das Reaktionsgemisch gegeben, wie es mit der PbCl₂/OLA-Mischung der Fall ist, werden die Kationen in der Lösung nur durch OLA stabilisiert. Es liegen also eine weich-hart (Pb-OLA) und eine hart-hart (Cd-OLA) Verbindung vor. Mit Ölsäure liegen in der Reaktion eine weich-weich (Pb-Oleat) und eine hart-hart (Cd-OLA) Verbindung vor, welche favorisiert sind. Durch die stärkere Bindung von Cd-OLA im Gegensatz zu Pb-Oleat wird die Reaktion ermöglicht, allerdings ist die Differenz zwischen den Reaktanden geringer und die Reaktion läuft weniger stark ab.^[50]

Eine Betrachtung des Mechanismus und der verwendeten Liganden liefert weitere Argumente für die Transformation. Der Mechanismus von Cd²⁺ zu Pb²⁺ auf atomarer Ebene wurde bisher nicht aufgeklärt, hingegen der Mechanismus der inversen Reaktion schon. Beide Mechanismen laufen in der Festphase mit hoher Wahrscheinlichkeit gleich ab, da die Phasen nicht mischbar sind und die Triebkräfte an der Oberfläche umgekehrt werden.

Die Mechanismen des KAS von PbS zu CdS^[130] und von PbSe zu CdSe^[77] verlaufen über Vakanzen im Kristallgitter, wie es in Kapitel 2.2.5 erwähnt wurde. Abbildung 2.11

zeigt eine schematische Darstellung auf atomarer Ebene. Für den Beginn wird eine Vakanz oder Fehlstelle an der Oberfläche des Kristalls benötigt. Im ersten Schritt (a) wird die Oberflächenvakanz von einem Bleikation (Schwarz) aufgefüllt. Gleichzeitig wird die neue in der tieferen Ebene liegende entstehende Vakanz von einem Cadmiumkation (Braun) direkt gefüllt. Das Bleikation auf der Oberfläche wird anschließend solvatisiert und ein neues Cadmiumkation an der Oberfläche adsorbiert (Schritt b). Über mehrere Schritte (c-f) wird so der Cadmiumanteil in den ersten beiden Monolagen erhöht. Sequentieller Transport (Schritte g-i) von Bleikationen zur Oberfläche und Auffüllen von Vakanz durch Cadmiumatomen an der Reaktionsfront führt zum weiteren schrittweisen KA in tieferen Ebenen. Dies verursacht eine Grenzschicht zwischen CdS und PbS. Entscheidend bleiben die Oberflächendefekte, die bei einer Sättigung einen weiteren KA verhindern.^[130]

Die Ligandenhülle wird bei der Reaktion mit der PbCl_2/OLA -Mischung sehr wahrscheinlich durch Chlorid-Liganden ausgetauscht.^[56] Durch L-Liganden (OLA) getriebenes Ablösen von Z-Liganden (CdCl_2) wird dann die Oberfläche geätzt und Vakanz entstehen. Da der KA über Vakanz abläuft, können die zusätzlichen Vakanz den KA beschleunigen und weitere Vakanz zu der Reaktionsfront/Grenzfläche leiten. Die Grenzfläche wird dadurch instabiler. Mit dem Gitterversatz der beiden Kristallstrukturen kann die Trennung der Materialien und damit die Morphologieänderung zu einer geringen Grenzflächen- und Oberflächenenergie führen. In Verbindung mit der Aufteilung der elongierten Strukturen zu mehreren QPs sollte eine stabilere Grenzfläche zwischen PbS und CdS demnach die Transformation verhindern.^[50]

Als Grenzflächen zwischen Bleichalcogeniden und Cadmiumchalcogeniden konnten in der Literatur verschiedene Orientierungen beobachtet werden. Diese sind im Grunde zwei verschiedene Ausrichtungen des fcc-Gitters auf das hcp-Gitter. Die $\{111\}_{\text{fcc}}$ Ebenen entsprechen nach der Stapelung den $\{0001\}_{\text{hcp}}$ Ebenen, wie es in Kapitel 2.2.1 erläutert wurde.^[136] Diese Ausrichtung wurde für $rs\text{-PbSe}/w\text{-CdSe}$ ^[50,137] und $rs\text{-PbS}/w\text{-CdS}$ ^[71,78] beobachtet. Die Orientierung von $\{200\}_{\text{fcc}}/\{0001\}_{\text{hcp}}$ wurden ebenfalls in verschiedenen Kombinationen wie $rs\text{-PbSe}/w\text{-CdSe}$ ^[137], $rs\text{-PbSe}/w\text{-CdS}$ ^[64] und $rs\text{-PbS}/w\text{-CdS}$ ^[78] beobachtet.

Kraftfeldbasierte Monte-Carlo Simulationen wurden zusätzlich zur Untersuchung der Grenzfläche an PbSe/CdSe -Nanohanteln durchgeführt. Es zeigte sich, dass die $(111)_{rs\text{-PbSe}}/(0002)_{w\text{-CdSe}}$ Grenzfläche geordneter ist als die $(200)_{rs\text{-PbSe}}/(0002)_{w\text{-CdSe}}$ Grenzfläche, wobei die größere Unordnung in dem CdSe-Gitter vorliegt. Deutlich wird dies bei der Betrachtung der Polarität. Die geordnete Grenzfläche ist eine polar/polar-Grenzfläche und die ungeordnete Grenzfläche eine nicht-polar/polar-Grenzfläche.^[137]

CdSe/CdS-DRs und CdS-NRs mit PbS-Spitze

Durch selektives Wachstum kann PbS auch als sphärische Spitze auf CdS-NRs oder CdSe/CdS-DRs hergestellt werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 2.12 zwei TEM-Aufnahmen von CdSe/CdS-DRs ohne (a, blau) und mit PbS-Spitze (b, rot). Dafür wird Bleidiethyldithiocarbamat thermisch zersetzt. Da die Verbindung beide Ionen enthält, wird durch die Zersetzung ein festes Pb-S-Ionenverhältnis von 1:4 freigesetzt und dem Wachstum zur Verfügung gestellt. Die erhaltenen Spitzen weisen mindestens einen Durchmesser von 10 nm auf.^[65] Im Vergleich mit reinen PbS-QPs (Abb. 2.6 (a)) liegt bei diesem Durchmesser noch keine starke Quantisierung der Zustände vor und eine Emission ist bei über 1800 nm^[138] zu erwarten. Selektives Wachstum von PbSe auf CdS-NRs ist ebenfalls möglich. Hierfür werden andere Vorläuferverbindungen verwendet, die in eine heiße CdS-NR-Lösung gegeben werden. Entscheidend für ein selektives Wachstum sind allerdings u. a. die Zugabegeschwindigkeit und Verhältnisse zwischen den Reagenzien, da ansonsten freie PbSe-QPs entstehen oder PbSe auf beiden Spitzen des NRs aufwächst.^[64]

Die optischen Eigenschaften von CdS-NRs oder CdSe/CdS-DRs mit einer PbS-Spitze verändern sich offensichtlich durch das PbS. Abbildung 2.12 zeigt (c) Absorptions- und (d) Emissionsspektren. Das Absorptionsspektrum der CdSe/CdS-DRs (blau, Abb. 2.12 (c)) zeigt eine Absorptionsschulter bei 500 nm, welche dem Übergang im CdS zuzuordnen ist. Das Absorptionsspektrum der CdSe/CdS-DRs mit PbS-Spitzen (rot, Abb. 2.12 (c)) zeigt diese CdS-Schulter ebenso. Bei größeren Wellenlängen ist im Vergleich zum anderen Absorptionsspektrum auch noch eine Absorption zu beobachten. Diese Absorption kann Übergängen in den PbS-Spitzen zugeordnet werden. Die sichtbare Emission (Abb. 2.12 (d)) der CdSe/CdS-DRs mit PbS-Spitzen ist um wenige Nanometer zu kleineren Wellenlängen verschoben worden. Des Weiteren wurde in der Literatur im Verhalten des Blinken der sichtbaren Emission von einzelnen CdSe/CdS-DRs mit PbS-Spitze ein erhöhtes Aufkommen von Grau-Zuständen beobachtet, die aufgrund einer überschüssigen Ladung in dem Partikel beobachtet werden.^[138]

Transiente-Absorptionsuntersuchungen wurden an CdS-NRs ohne Spitze, mit PbS-Spitze und anderen Spitzen, die hier nicht relevant sind, durchgeführt und in Abbildung 2.13 gezeigt. In den Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Wellenlängen von 400 nm und 500 nm angeregt.^[78]

Die Lokalisierung des Loches im PbS zeigte sich durch die Anregung im CdS und PbS mit 400 nm. Die Spektren der transienten Absorption in Abbildung 2.13 (a) zeigen ein Ausbleichen der Absorption bei 475 nm für CdS-NRs (rot) ohne Spitze und mit PbS-Spitze (blau). Hier liegt also ein besetzter Zustand im CdS vor. Das transiente Verhalten

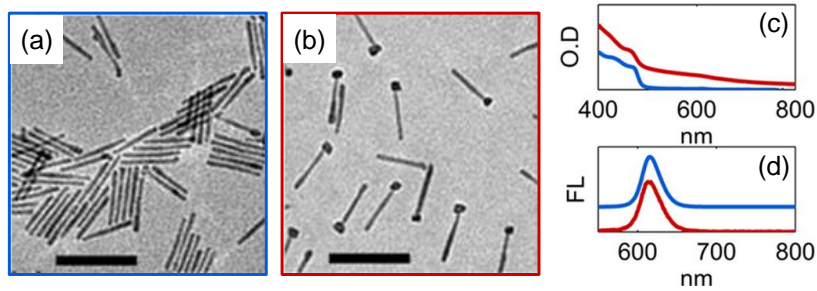


Abbildung 2.12. TEM-Aufnahmen von (a) CdSe/CdS-DRs und (b) CdSe/CdS-DRs mit PbS-Spitze, sowie deren (c) Absorptions- und (d) Emissionsspektren. Die Emissionsspektren wurde für die Lesbarkeit in der Höhe verschoben. Nachgedruckt (adaptiert) mit Genehmigung von R. Tenne u. a., *ACS Nano* **2013**, 7, 5084–5090, DOI 10.1021/nn4017845^[138] Copyright 2024 American Chemical Society.

der Besetzung ist in Abbildung 2.13 (b) für beide NKs gezeigt. Im CdS-NRs ohne Spitze ist der Zustand kürzer besetzt als in CdS-NRs mit PbS-Spitze. Daraus kann angenommen werden, dass bei CdS-NRs mit PbS-Spitze das Loch räumlich vom Elektron getrennt wird, indem das Loch in der PbS-Spitze lokalisiert wird. Statt einer schnellen Rekombination verbleibt das Elektron längere Zeit im CdS (vgl. Abb. 2.13 (c)).^[78]

Mit der Anregung von 520 nm wurde bei den CdS-NRs ohne Spitze kein Ausbleichen der Absorption beobachtet (vgl. rot, Abb. 2.13 (d)). Die CdS-NRs mit PbS-Spitze zeigten hingegen erneut ein Ausbleichen der Absorption bei 475 nm. Das transiente Verhalten dieser Besetzung (Abb. 2.13 (e)) ist kürzer als bei einer Anregung mit 400 nm. Das Ausbleichen bei 475 nm zeigt, dass das im PbS angeregte Elektron sich ebenfalls im CdS aufgehalten hat. Das transiente Verhalten zeigt, dass die Verweildauer allerdings sehr kurz ist, bevor es zu einer Rekombination der angeregten Ladungsträger kommt, wie es in Abbildung 2.13 (f) schematisch dargestellt ist.^[78]

2. Theoretischer Hintergrund

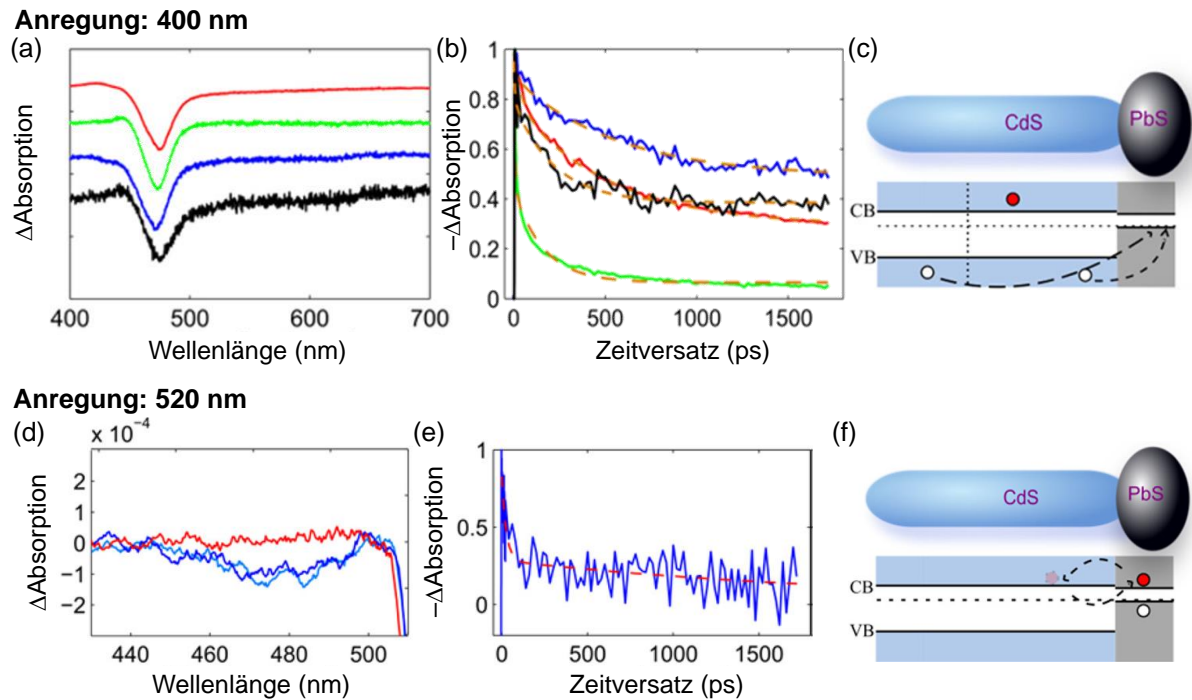


Abbildung 2.13. (a) Normalisierte Spektren transienter Absorption bei einer Verzugszeit von 8.9 ps und einer Anregung von 400 nm und (b) deren Zerfallskurven bei 475 nm von CdS-NRs (rot) ohne Spitze und mit PbS-Spitze (blau), sowie anderen Partikeln mit einer Metallspitze (grün, schwarz). In den Spektren wurde für eine bessere Klarheit eine horizontale Verschiebung vorgenommen. Die gestrichelte orange Linie stellt die jeweilige angepasste Funktion der Zerfalls dar. (d) Weitere normalisierte Spektren von CdS-NRs ohne PbS-Spitze (rot, 1.9 ps) und mit PbS-Spitze (dunkelblau, 0.1 ps/hellblau, 5.3 ps) bei einer Anregung von 520 nm und (e) deren Zerfallskurve bei 475 nm von den Partikeln mit PbS-Spitze. (c/f) Schematische Darstellungen der Ergebnisse. Nachgedruckt (adaptiert) mit Genehmigung von P. Rukenstein u. a., *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15453–15459, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b04151^[78] Copyright 2024 American Chemical Society.

3. Charakterisierungsmethoden

Die Eigenschaften von Nanopartikeln können mittels Spektroskopie- und Mikroskopiemethoden charakterisiert werden. Zu diesem Zweck werden neben sichtbaren Lichtquellen auch Elektronquellen und Röntgenquellen verwendet. Im folgenden Kapitel sollen die für diese Arbeit relevanten Charakterisierungsmethoden vorgestellt und erläutert werden.

3.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Die räumliche Auflösung beschreibt die Fähigkeit, zwei verschiedene Objekte voneinander zu unterscheiden. Die mit einem Mikroskop erzielbare Auflösung δ ist eine Funktion der Wellenlänge λ und der numerischen Apertur NA des Aufbaus:^[139]

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (3.1)$$

Lichtmikroskope sind demnach durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts und die numerische Apertur NA in ihrer Auflösung limitiert, wobei die Wellenlänge die erreichbare Auflösung stärker einschränkt. Elektronen zeigen einen Wellencharakter und können durch eine Beschleunigung Wellenlängen annehmen, die klein genug für die Auflösung von Atomen sind. Die Auflösung eines Mikroskops für TEM ist deswegen durch die numerische Apertur, die sich hauptsächlich durch Linsenfehler ergibt, limitiert.^[139]

Ein TEM besteht aus einer Elektronenquelle, magnetischen Linsen, Blenden, Probenhalter und Detektionsapparaturen. Ein Strahlengang ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Im Beleuchtungssystem beschleunigt die Elektronenquelle, die etwa eine LaB₆-Kathode sein kann, mit einer Spannung von bis zu 400 kV Elektronen in das Kondensorsystem. Das Kondensorsystem leitet die Elektronen auf die Probe. Genauer stellt das Kondensorsystem die Bestrahlungsbedingungen ein und besteht häufig aus zwei verschiedenen Linsen und einer Blende. Die verwendeten Linsen sind elektrisch einstellbar, sodass sie unterschiedlich stark auf die Elektronen durch ihr Magnetfeld einwirken können. Nachdem der Elektronenstrahl die Probe transmittiert hat, wird im Abbildungssystem ein Bild durch mehrere Linsen und Blenden erzeugt. Zunächst wird mit dem Objektiv und der Kontrastblende

3. Charakterisierungsmethoden

das erste Zwischenbild erzeugt. Über eine weitere Intermediatlinse oder die Projektivlinse 1 wird das zweite Zwischenbild erzeugt. Bevor die letzte Linse, Projektivlinse 2, das Endbild auf dem Detektor/Schirm abbildet. Soll ein Beugungsbild erzeugt werden, muss die Kontrastblende entfernt und eine Blende für die Untersuchung eines definierten Bereichs (engl. *selected area*, SA), kurz SA-Blende, eingeführt werden.^[139, 140]

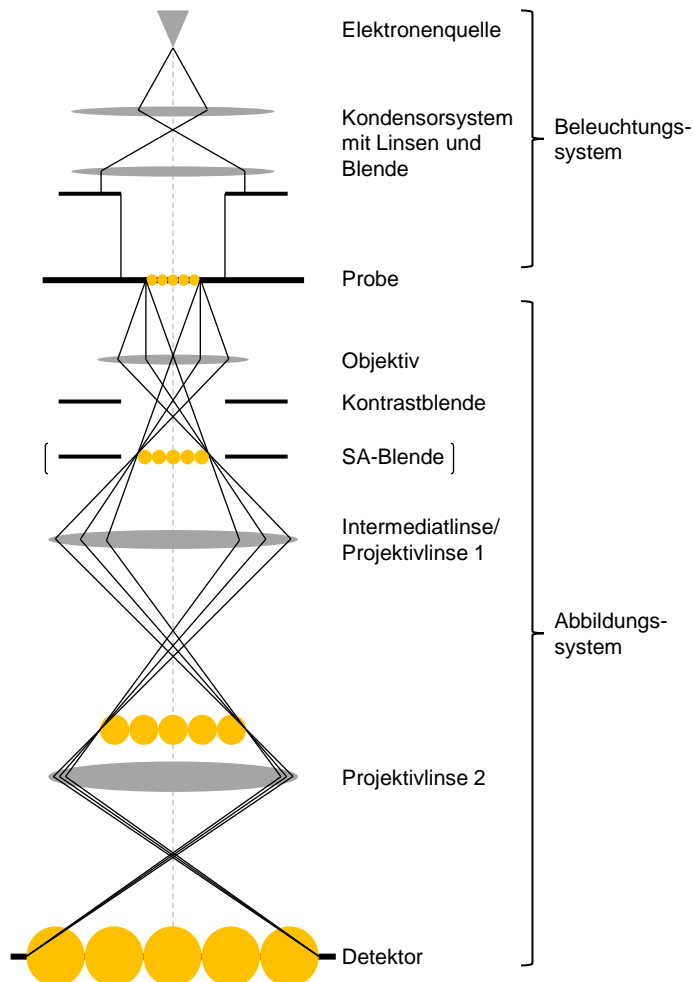


Abbildung 3.1. Strahlengang eines TEM mit dem Beleuchtungs- und Abbildungssystem. Reproduziert von Williams *et al.*^[139] und Thomas *et al.*^[140].

3.1.1. Spezielle TEM-Techniken

Durch die hohe Beschleunigung der Elektronen und damit hohe Energie wechselwirken die Elektronen mit der Probe. Die Elektronen können elastisch oder inelastisch gestreut werden oder die Probe ionisieren. Durch das Entfernen von Elektronen, die in den Atomen der Probe energetisch tief liegen, können energetisch höherliegende Elektronen diese Energie-

zustände auffüllen. In diesem Prozess geben die Elektronen Energie in Form von element-spezifischen Röntgenstrahlen ab, welche detektiert werden können. Diese Effekte ermöglichen weitere Methoden und Techniken, die über die reine Bildgebung hinausgehen.^[139]

Bereits mit normalen Mikroskopen für TEM lässt sich die Beugung des Elektronenstrahls beobachten. Das Beugungsbild liefert Informationen über die Kristallstruktur und Materialzusammensetzung im beleuchteten Bereich.^[139, 140]

Leistungsfähigere Mikroskope ermöglichen HRTEM. Mit der HRTEM können kristalline Bereiche von Materialien identifiziert und Kristallgitterebenen beobachtet werden. Die abgebildeten Ebenen lassen sich mit verschiedenen Techniken ausmessen und zuordnen. In einer Methode können die Abstände einzeln oder über mehrere Ebenen gemittelt direkt aus HRTEM-Aufnahmen bestimmt werden. In einer anderen Methode wird die Periodizität, also die Gitterebenenabstände, aus einer schnellen Fourier-Transformation (engl. *Fast Fourier-Transformation*, FFT)-Abbildung, die aus einem interessanten Bereich der HRTEM-Aufnahme erstellt wird, ermittelt. Bei Nanopartikeln aus verschiedenen Materialien lässt sich also in den einzelnen Bereichen die Kristallinität verifizieren und das Material bestimmen.^[139]

Eine weitere Technik in der TEM ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning transmission electron microscopy*) (STEM). Abbildung 3.1 zeigt, wie die Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl beleuchtet wird. Komplexere Beleuchtungssysteme können den Elektronenstrahl auch auf die Probe fokussieren und dann parallel zur optischen Achse über die Probe rastern. Dies ist STEM. Werden Dunkelfeld-Aufnahmen in der STEM aufgenommen, kann deutlicher der Massen- und Dickenkontrast der Probe erkannt werden, wobei durch die Verwendung eines hochwinkligen annularen Dunkelfeld (engl. *high-angle annular dark field*, HAADF)-Detektors der Dickenkontrast minimiert wird. Das erhaltene Bild ist dann lediglich abhängig von der Masse bzw. der Ordnungszahl z der Atome, weshalb in der Literatur häufig vom z -Kontrast gesprochen wird.^[139]

Außerdem wird, wie bereits oben erwähnt, Röntgenstrahlung erzeugt, sobald der Elektronenstrahl mit der Probe interagiert. Der Elektronenstrahl entfernt Elektronen aus den inneren Schalen der Atome. Die entstandenen Löcher werden durch Elektronen höherer Energieniveaus durch Emission von Röntgenstrahlung oder von Auger-Elektronen besetzt. Die quantisierten Energieniveaus eines Atoms sind charakteristisch für ihre Elemente, wodurch der Übergang und die Röntgenemission zur Aufklärung der Elementverteilung einer Probe genutzt werden. Über einen fokussierten Elektronenstrahl wie im STEM-Modus lässt sich die Probe abrastern. Für jedes Pixel wird ein Röntgenemissionsspektrum aufgenommen und eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray*

spectroscopy, EDX)-Karte erstellt.^[139]

3.2. Röntgenbeugung

XRD ist eine weitere Methode zur Untersuchung von NKs. Hierbei wird auf eine kristalline Substanz oder Probe ein Röntgenstrahl geleitet und die Beugung bzw. Streuung des Röntgenstrahls untersucht. Durch eine Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit den Elektronen der Atome findet die Streuung statt. Die kristalline Anordnung der Atome verursacht eine Interferenzbildung der gestreuten Strahlung in bestimmten Winkeln zwischen der Strahlung und der Kristallausrichtung. Die Interferenzbildung lässt sich durch das Bragg-Gesetz beschreiben.^[141]

XRD-Diffraktogramme können in verschiedenen Experimenten gemessen werden. In einem Verfahren liegt etwa ein kristallines Pulver auf einem Substrat. Eine Röntgenquelle, die monochromatische Strahlung auf die Probe emittiert, und ein Detektor untersuchen in verschiedenen Winkeln die Röntgenbeugung. Ob eine konstruktive Interferenz beobachtet wird, wird durch das Bragg-Gesetz (in Abbildung 3.2 veranschaulicht) mit der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, dem Abstand der Atomebenen d_{hkl} und dem Beugungswinkel 2θ beschrieben:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}. \quad (3.2)$$

Die sich aus den Verfahren ergebenden XRD-Diffraktogramme unterscheiden sich zwi-

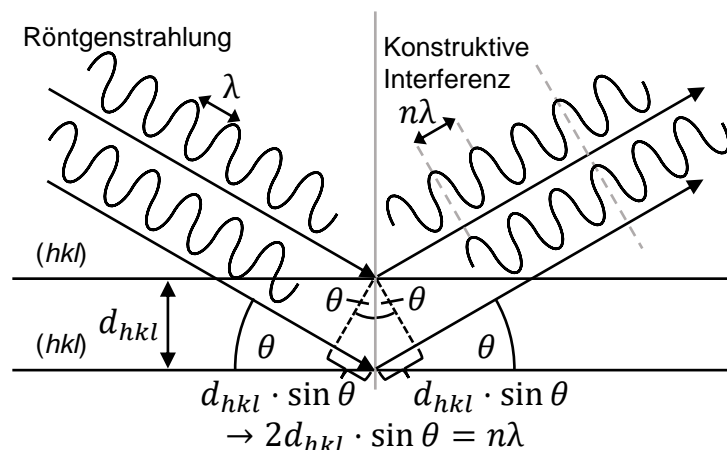


Abbildung 3.2. Veranschaulichung vom Bragg-Gesetz. Röntgenstrahlung mit einer definierten Wellenlänge λ trifft auf (hkl) -Ebenen mit einem Abstand d_{hkl} eines Kristalls. Dort wird die Strahlung durch die periodische Anordnung der Atome elastisch gestreut. Trifft die Strahlung mit einem korrekten Winkel θ auf den Kristall, findet nach der Streuung/Reflexion eine konstruktive Interferenz statt.

schen makroskopischen Kristallen und NKs. In einem makroskopischen Kristall liegt eine nahezu unendliche Anzahl jeder Kristallebene vor. Durch diese Eigenschaft finden für jeden Winkel destruktive Interferenzen statt, wenn keine konstruktive Interferenz vorliegt, und es sind scharfe Reflexe im XRD-Diffraktogramm zu erkennen. In Nanopartikeln ist die Anzahl der Kristallebenen kleiner, sodass es zu einer Reflexverbreiterung kommt. Die Scherrer-Gleichung gibt den Zusammenhang über die Reflexbreite (Halbwertsbreite) B_{hkl} , die Kristallgröße d_{hkl} senkrecht zum untersuchten Reflex hkl , dem Kristallformfaktor K , der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ und dem Braggwinkel θ über

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (3.3)$$

an. Bei genauerer Diskussion wird deutlich, dass die Scherrer-Gleichung und das damit verbundene Verfahren zur Größenbestimmung von Nanopartikeln Schwierigkeiten aufweisen.^[142, 143]

Kleine Abweichungen (ab 0.001°) von der Reflexhalbwidthbreite B_{hkl} können bereits zu signifikanten Abweichungen in der Berechnung der Kristallgröße führen. Ebenfalls kann der Kristallformfaktor, der die Form der Kristallausdehnung beschreibt, Werte zwischen 0 und 1 annehmen.^[142, 143] Die Literatur zeigt, dass bei der Größenbestimmung mittels der Scherrer-Gleichung beispielsweise für CdSe-^[144, 145] und CdS-NKs^[146] kleinere Kristallgrößen ergeben als solche, die durch TEM oder andere Verfahren bestimmt werden.^[147] Diese Abweichung kommt durch die unterschiedlichen beobachteten Grenzen zustande. Während bei der Analyse über XRD die kristalline Phase untersucht wird, wird in der TEM die Korngrenze der Partikel ausgewertet.^[146]

3.3. Optische Spektroskopie

Die optische Spektroskopie bietet verschiedene Methoden zur Charakterisierung von Nanomaterialien. Hierfür werden beispielsweise Extinktions- und Emissionsspektren aufgenommen oder zeitkorrelierte Untersuchungen der Fluoreszenz durchgeführt.

3.3.1. Extinktionsspektroskopie

Extinktion beschreibt die Abschwächung von Licht durch drei physikalische Prozesse. Diese Prozesse sind Absorption, Streuung und Reflexion von Licht. In einem Extinktionsspektrometer wird somit das einfallende Licht mit der Intensität I_0 im Verhältnis zum transmittierten Licht mit der Intensität I_1 als Transmissionsgrad $T = \frac{I_1}{I_0}$ untersucht. Ein

3. Charakterisierungsmethoden

schematischer Aufbau dieses Instruments ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Strahlengang beginnt mit polychromatischem Licht $f h \nu_1$. Der Wellenlängenbereich kann durch die Nutzung verschiedener Lampen einen großen Bereich abdecken. In der Abbildung 3.3 ist der für diese Arbeit relevante Bereich ($\lambda_1 = [200 - 2000]$ nm) angegeben. Mittels eines Monochromators wird Licht mit einer definierten Wellenlänge $h \nu_2$ aus dem polychromatischen Licht extrahiert. Für die Aufnahme eines Extinktionsspektrums wird an dieser Stelle der relevante Wellenlängenbereich abgerastert. Das monochromatische Licht $h \nu_2$ wird auf die Probe geleitet und hinter der Probe detektiert. Spektrometer können noch mit weiteren Spiegeln, Referenzproben und Bauteilen wie einer Ulbricht-Kugel ausgestattet sein, um etwa die Transmission ohne die Streuungs- und Reflexionseffekte zumessen.^[148]

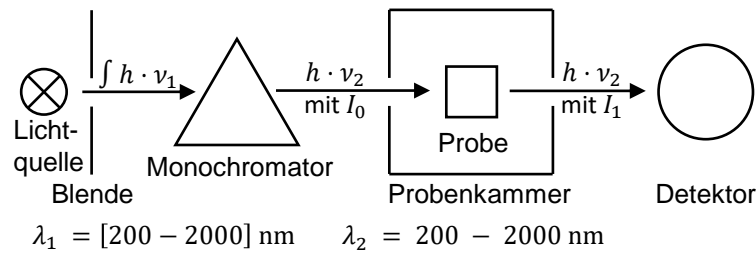


Abbildung 3.3. Schematischer Aufbau eines Extinktionsspektrometers. Das Spektrometer besteht aus einer Lichtquelle, Blenden, einem Monochromator, einer Probenkammer mit Probe sowie einem Detektor.

Soll ausschließlich die Absorption von NKs untersucht und keine Streuung oder Reflexion gemessen werden, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Das einfallende Licht ist monochromatisch und kollimiert.
2. Die untersuchten Nanopartikel sind in einer stabilen Lösung, haben keine Wechselwirkung untereinander und streuen nicht.
3. Streuung und Reflexion an der Probenoberfläche werden ausgeschlossen.

Sind die Bedingungen erfüllt, ist die Minderung der Lichtintensität dI durch Absorption während der Transmission, proportional zur Konzentration c , der detektierten Lichtintensität I_1 und der Dicke der Probe dx :^[149, 150]

$$dI \propto c \cdot I_1 \cdot dx \quad (3.4)$$

Mit der Proportionalitätskonstante ϵ , die als Extinktionskoeffizient bezeichnet wird, und

einer Integration ergibt sich das Lambert-Beer-Gesetz:

$$I_1 = I_0 \exp(-\epsilon xc) \quad (3.5)$$

Eine Umstellung ergibt ein Ausdruck für die Extinktion E :^[148]

$$E = \log \frac{I_1}{I_0} = -\epsilon xc \quad (3.6)$$

Der Absorptionsgrad $A_{\%}$ steht dann mit der Extinktion über

$$A_{\%} = 1 - 10^{-E} \quad (3.7)$$

in Verbindung.

Die Struktur von Extinktionsspektren von Halbleitenden-NKs wird durch Übergänge zwischen den quantisierten Energieniveaus in den Bändern für die Elektronen e und Löcher l erzeugt. Eine detaillierte Beschreibung der quantisierten Energieniveaus und eine Auflistung der ersten möglichen Übergänge sind in der Arbeit von Klimov *et al.*^[151] zu finden. Trotz einer Auflistung ist meist nur der erste Übergang im Extinktionsspektrum von Wichtigkeit. Die weiteren Übergänge sind abhängig ihrer relativen Intensität mehr oder weniger stark ausgeprägt und deswegen nur durch zur Hilfenahme von Berechnungen zuweisbar.^[151–153]

Das erste Extinktionsmaximum (das erste exzit. Maximum) kann durch die Zuordnung des ersten Übergangs ausgewertet werden. Über die spektrale Lage lässt sich die Größe von sphärischen Partikeln bestimmen. Beispielsweise geht dies für CdS^[154]-, CdSe^[154, 155]-, CdTe^[154]-, InP^[156]-, InAs^[157]-, PbS^[105]- und PbSe^[158]-QPs und PbSe/CdSe^[159]-Kern-Schale-QPs. Ebenfalls kann der wellenlängen- und materialspezifische Extinktionskoeffizient $\epsilon(\lambda)$ für das erste Extinktionsmaximum bestimmt werden. Mit dem Extinktionskoeffizienten und der gemessenen Extinktion lässt sich letztlich die Konzentration der NP-Lösungen bestimmen.

Eine Unterscheidung von Übergängen mit leichten und schweren Löchern ist beispielsweise bei stark quantisierten Strukturen wie CdSe Clustern einer bestimmten Größe^[160] oder CdSe-NPLs^[8] zu beobachten. Bei Materialkombinationen wie CdSe/CdS-DRs besteht die Möglichkeit, aus den Extinktionsspektren Informationen über die Morphologie zu bekommen. Mittels bestimmter Charakteristika lassen sich für NRs grobe Aussagen über die Struktur treffen.^[161]

3.3.2. Emissionsspektroskopie

Nach der Anregung von Elektronen in das LB kann eine Rekombination des Elektron-Loch-Paares die Emission von Photonen bewirken (vgl. Kap. 2.1.1). Dieses Phänomen kann mittels der Emissionsspektroskopie charakterisiert werden. Einen schematischen Aufbau eines Emissionsspektrometers zeigt Abbildung 3.4. Zunächst wird monochromatisches Licht $h\nu_2$ aus einer polychromatischen Lichtquelle $\int h\nu_1$ gefiltert, womit die Probe angeregt wird. In einem Winkel von 90° wird das emittierte Licht $\int h\nu_3$ über einen Monochromator aufgespalten und auf einen Detektor geleitet. Die Detektoren sind allerdings spezifisch für bestimmte spektrale Bereiche. Im sichtbaren Bereich werden Si-Detektoren oder Photovervielfältiger eingesetzt. Ein Si-Detektor kann beispielsweise Licht mit einer Wellenlänge von bis zu 1100 nm messen. Für größere Wellenlängen im NIR-Bereich kann ein Ge-Detektor eingesetzt werden, der einen Bereich von 800-1800 nm abdeckt.

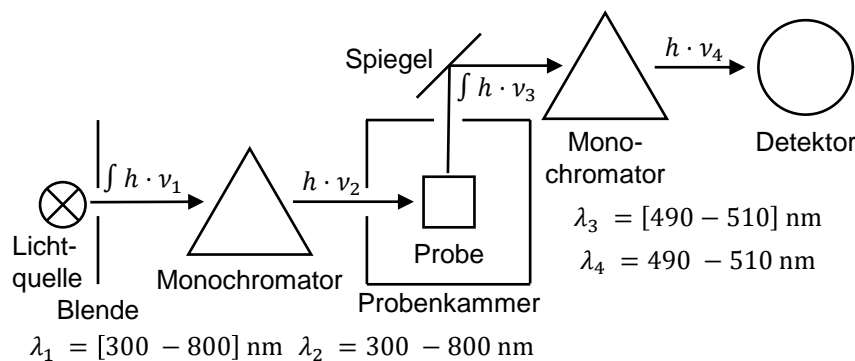


Abbildung 3.4. Schematischer Aufbau eines Emissionsspektrometers für eine Untersuchung einer Emission im sichtbaren Wellenlängenbereich ($\lambda = 300 - 800 \text{ nm}$). Das Spektrometer besteht aus einer Lichtquelle, Blenden, zwei Monochromatoren, einer Probenkammer mit Probe, sowie einem Detektor.

3.3.3. Konfokale Lasermikroskopie

In der konfokalen Lasermikroskopie wird ein Laser als Anregungslicht verwendet und auf die zu untersuchende Probe, die beispielsweise auf einem Substrat ist, fokussiert. Dadurch können ausgewählte Bereiche beleuchtet bzw. angeregt und spektroskopisch untersucht werden. Die Auflösung ist dabei beugungslimitiert und über Beugungsringe definiert.^[162,163]

Ein Konfokalmikroskop besteht ähnlich wie ein TEM-Mikroskop aus diversen Teilen wie einem Anregungsmodul, einem Detektionsmodul, Filtern und einem Objektiv. Monochromatisches Licht aus dem Anregungsmodul wird über einen dichroischen Spiegel, der

einfallendes Licht entsprechend seiner Wellenlänge transmittieren lässt oder reflektieren kann, zum Objektiv geleitet. Das Objektiv fokussiert das Anregungslicht auf die Probe, welche sich mittels eines beweglichen Probenträgers positionieren lässt. Alternativ kann der zu untersuchende Bereich/Pixel über bewegliche Spiegel ausgewählt werden. Das von der Probe in dem Bereich/Pixel emittierte Licht wird von dem Objektiv wieder aufgefangen und auf den dichroischen Spiegel zurückgeleitet. Nun transmittiert das Licht durch den dichroischen Spiegel. Daraufhin erfolgt durch eine Lochblende die Trennung von zusätzlichem Emissionslicht, das sich nicht im Fokus befindet. Die Lochblende befindet sich in der konjugierten Brennebene. Dies ist namensgebend für das Mikroskop als Konfokalmikroskop. Reflektiertes Anregungslicht wird als Nächstes durch einen Filter abgetrennt. Nach der Abtrennung von Anregungslicht und dem unfokussierten Emissionslicht wird das emittierte Licht im Detektionsmodul untersucht.^[162,163]

Das Detektionssystem kann aus verschiedenen Bauteilen bestehen. Die Lichtintensität der Probe wird mit einer oder mehreren Avalanche-Photodioden (APDs) gemessen. Für eine Abbildung der gesamten Probe wird die Probe abgerastert und die Intensität der Emission mit einer APD gemessen. Wird ein gepulster Laser als Lichtquelle verwendet und ist dieser sowie die APD an ein System für zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung angeschlossen, kann die Lebensdauer der Emission untersucht werden. Eine zweite Möglichkeit ist die Untersuchung mittels eines Spektrographen und eines ladungsgekoppelten Bauteils (engl. *charge-coupled device*, CCD). Wie in der Emissionsspektroskopie kann damit das Spektrum des detektierten Lichts untersucht werden.^[162,163]

Für TEM-korrelierte Einzelteilchenspektroskopie wird zunächst die untersuchte Probe stark verdünnt, sodass sich bei einer Aufbringung auf ein Substrat einzelne NPs im Konfokalmikroskop mit seiner Auflösung unterscheiden lassen. Das verwendete Substrat muss gleichzeitig in einem TEM verwendbar sein und ggf. mittels größeren Strukturen detaillierter markiert werden. Mittels Aufnahmen aus dem Konfokalmikroskop, ggf. einem weiteren Lichtmikroskop mit geringerer Auflösung und einem TEM werden die spektroskopisch erhobenen Daten mit Abbildungen der untersuchten Strukturen korreliert.

3.4. DFT-Berechnungen

Die Schrödinger-Gleichung liefert theoretisch eine exakte Lösung für Elektronensysteme. Allerdings ist sie nicht für Mehrelektronensysteme lösbar. Es wird also ein anderer Ansatz für diese Systeme benötigt. Mittels Computerberechnungen können die Eigenschaften von Systemen (näherungsweise) vorhergesagt werden. Gute Ergebnisse für komplexere Systeme

3. Charakterisierungsmethoden

me wie u. a. Moleküle mit Übergangsmetallen liefern DFT-Berechnungen. Grundlage für *ab initio*-Methoden wie die DFT ist die Möglichkeit mittels der Zustandsfunktion Ψ eines Systems verschiedene Aussagen über das System abstrahieren zu können.^[164]

Die Zustandsfunktion eines Mehrelektronensystems mit N Elektronen ist eine Funktion, die $3N$ Variablen des Ortsvektors \vec{r} enthält. Mit ihr kann die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines Elektrons an einem Raumpunkt \vec{r}_1 im Volumenelement $d\vec{r}_1$ als

$$d\vec{r}_1 \int \Psi^* \Psi d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \quad (3.8)$$

definiert werden, während die anderen Elektronen nicht „gesucht“ werden. Wird die Wahrscheinlichkeit durch das Volumenelement $d\vec{r}_1$ dividiert, resultiert die Wahrscheinlichkeitsdichte und folglich die Elektronendichte ρ . Durch Integration über den gesamten Raum mit $\langle \Psi, \Psi \rangle = 1$ und dem Entfallen des Indexes für den Raumpunkt, da dieser beliebig gewählt wurde, ergibt sich für die Gesamtelektronenzahl

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.9)$$

Die Energie des Systems kann aus der Elektronendichte durch das Funktional der Energie berechnet werden:

$$E = E[\rho(\vec{r})]. \quad (3.10)$$

Im Gegensatz zu anderen, wellenfunktionsbasierten *ab initio*-Methoden bildet das Energiedichte-Funktional den Startpunkt bzw. die Basis der DFT. Die Bestimmung der Grundzustandsenergie kann aus der Elektronendichte des Grundzustandes des Systems iterativ, ohne Kenntnis der Grundzustandsfunktion mittels eines Variationsverfahrens ermittelt werden. Das Problem liegt allerdings darin, dass die exakte Elektronendichte sowie die Abhängigkeit zur Energie unbekannt sind. Abhilfe wird hier mit dem Hohenberg-Kohn-Theorem für inhomogene Dichteverteilungen und dem Kohn-Sham-Formalismus geschaffen.^[164]

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem beschreibt die Beziehung zwischen der Grundzustandsdichte, der Grundzustandsfunktion und dem externen Potenzial, während das zweite Theorem beschreibt, dass die Grundzustandsenergie durch die Minimierung des Energiefunktional erhalten werden kann und mit allen Zustandsdichten das Energiefunktional größer oder gleich der Grundzustandsenergie sein muss.^[164]

Für den Kohn-Sham-Formalismus wird das Energiefunktional in die systemunabhängigen Anteile aufgeteilt, also die kinetische Energie und die gesamte Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Coulomb-, Austausch- und Korrelationsanteile) sowie die systemspezi-

fischen Anteile, die vom Potenzial abhängig sind. Diese Terme werden einzeln mit dem Formalismus versucht zu lösen. Grundlage ist die Verwendung des Einelektronenbildes (Orbitalbild) aus der allgemeinen Mehrteilchentheorie. Zur Beschreibung eines spezifischen Systems wird ein Referenzsystem nicht-wechselwirkender Elektronen mit analoger Grundzustandsdichte eingeführt. Dieses sogenannte Kohn-Sham-System hat als Grundzustandsfunktion lediglich eine Slater-Determinante aus Einelektronenfunktionen, welche die Kohn-Sham-Orbitale bilden. Die Summe der Elektronendichten dieser Kohn-Sham-Orbitale ergibt die Elektronendichte des Gesamtsystems, dadurch wird eine Berechnung der kinetischen Energie sowie des Coulomb-Anteils möglich. Die Fehler dieser Näherung, wie die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen, werden mittels des Austausch-Korrelation-Funktional ausgeglichen. Für dieses werden passende Näherungen benötigt. Aus den Funktionalen kann dann die Kohn-Sham-Gleichung erstellt werden.^[164]

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung liefert die Kohn-Sham-Orbitale, aus denen die Grundzustandsdeterminante abgeleitet werden kann. Diese Lösung wird durch ein iteratives Verfahren erzielt. Mit einem Satz an Variationsfunktionen wird das Potenzial ermittelt und die Gleichungen gelöst. Von den erhaltenen Funktionen werden die mit den niedrigsten Orbitalenergien ausgewählt, und die Berechnung wird erneut durchgeführt. Dies wird bis zur Selbstkonsistenz wiederholt. Entsprechend wird das Verfahren auch als selbstkonsistentes Feld (engl. *self-consistent-field*, SCF)-Verfahren bezeichnet.^[164]

Die Voraussetzung der Lösung ist die Funktionale. Die Funktionale sind für die kinetische Energie und den Coulomb-Anteil exakt bekannt. Das Austausch-Korrelation-Funktional wird durch unterschiedlich komplexe Näherungen beschrieben. Sehr gute Ergebnisse für eine Vielzahl an Systemen bietet hierbei das Hybridfunktional B3LYP.^[164]

4. Motivation und Zielsetzung

Ziele dieser Arbeit sind die Synthese von dual-emittierenden CdSe-Kugel/CdS-Stab/PbS-Kugel-Nanokristallen (engl. *Dot-Rod-Dot*, DRDs) mittels eines KAs, Charakterisierungen der CdSe/CdS/PbS-DRD-Eigenschaften und die Aufklärung des KA-Mechanismus.

Grundlage zur Aufklärung des Mechanismus ist ein Syntheseprotokoll nach Zhang *et al.*^[73], das sukzessive variiert und optimiert werden soll. Die resultierenden Erkenntnisse sollen zu einem tieferen Verständnis des KA-Mechanismus führen. Denn durch die Aufklärung von Mechanismen können beispielsweise ausgewählte Kristallstrukturen^[59], die Morphologie der synthetisierten NKs^[59] oder die Größe^[112] von NKs eingestellt werden.

Synthesen von Halbleiter-Heteronanostrukturen führen zu Materialien mit interessanten Eigenschaften. Die optischen und elektrischen Eigenschaften der NKs lassen sich aus den Wellenfunktionen ihrer photogenerierten Ladungsträger ableiten. Die Wellenfunktionen der positiven und negativen Ladungsträger in VB und LB der NKs werden über die Lösung der Schrödinger-Gleichungen beschrieben. Ein QP ist damit einem Wasserstoffatom ähnlich und kann als künstliches Atom betrachtet werden. Die Verbindung von zwei CdSe/CdS-Kern-Schale-QPs führt analog zu einem homogenen künstlichen Molekül wie H₂. Heterogene künstliche Moleküle können mit einer Kerndurchmesser-Variation erforscht werden.^[18,165] Werden hingegen Kerne verschiedener Materialien wie CdSe und PbS aus den CdSe/CdS/PbS-DRDs verwendet, wird ein heterogeneres System gebildet.^[165]

Die zu erwartenden Eigenschaften von CdSe/CdS/PbS-DRDs können über ihre Bandstruktur hergeleitet werden. Diese kann über eine Kombination der Bandstrukturen von CdSe/CdS-DRs und CdS-NRs mit PbS-Spitzen erläutert werden. CdSe/CdS-DRs bilden eine quasi Typ II- bis Typ I-Bandstruktur.^[120] CdS-NRs mit PbS-Spitzen bilden eine quasi Typ II-Bandstruktur.^[78,138] In einem CdSe/CdS/PbS-DRD wird also eine Bandstruktur erzeugt, in der die Löcher eines Exzitons im CdSe-Kern oder in der PbS-Spitze lokalisiert werden. Die Elektronen dieses Systems können sich im Gegensatz zu den Löchern außerhalb des Kerns oder der Spitze aufhalten. Eine Bewegung der Elektronen durch den gesamten CdSe/CdS/PbS-DRD ist jedoch nicht möglich, wenn die Spitzen größer als 7 nm sind.^[78]

4. Motivation und Zielsetzung

Die vollständige Delokalisierung eines Elektrons in einem CdSe/CdS/PbS-DRD würde zur partiellen Aufladung eines Teils des NKs führen.^[138] Durch das Anlegen eines elektrischen Potenzials oder die Verwendung spezifischer Liganden könnte die Ladungsträgerlokalisierung stärker kontrolliert werden.^[19,166] Damit bieten CdSe/CdS/PbS-DRDs ein System, mit dem die partielle Aufladung von Partikelteilen gezielt untersucht werden kann. Zudem lassen sich Effekte wie die Bildung von Exzitonen mit zusätzlicher Ladung beobachten.^[167] Durch eine erfolgreiche Kontrolle der Ladungstrennung können auch chemische Reaktionen mit der Umgebung initiiert werden. Diese Reaktionen können koordinierte Liganden oxidieren oder reduzieren. Der Prozess dieser chemischen Reaktion ist von Interesse für eine heterogene Katalyse an verschiedenen Molekülen und kann z. B. die Produktion von Wasserstoff ermöglichen.^[168,169] Mit der oben erklärten Bandstruktur von CdSe/CdS/PbS-DRDs wird deutlich, dass diese NKs Redoxreaktionen an ihrer Oberfläche ermöglichen.

Der CdSe-Kern und die PbS-Spitze sind außerdem potenzielle Rekombinationsorte von Exzitonen und können damit theoretisch zwei verschiedene Banden mit unterschiedlichen Wellenlängen emittieren. Die Kombination von zwei emittierenden Systemen wurde beispielsweise an verschiedenen Systemen aus CdSe und anderen II-IV-Halbleitern untersucht.^[91,170] NKs, die bei zwei verschiedenen Wellenlängen emittieren, sind für Fluoreszenzmikroskopie^[171], andere bildgebende Verfahren^[171], ratiometrische Sensoren^[21,23] oder Technologien^[171] und weißes Licht emittierende Dioden^[20,172] interessant.

Es gab bereits Versuche, diese potenziellen Fragestellungen oder Anwendungen mit CdSe/CdS/PbS-DRDs anzugehen. Mittels eines selektiven Wachstums konnten allerdings bisher keine PbS-Spitzen mit einer Emission von 1800 nm und der benötigten Selektivität hergestellt werden.^[64,65] Ein zweiter Ansatz war ein anisotroper KA. Dennoch wurde mit diesem KA an Cadmiumchalkogenid-NRs entweder eine Transformation der Morphologie verursacht oder es wurden NRs mit einem dicken Durchmesser benötigt.^[50,73] Für kleine PbS-Spitzen, in denen die Quantisierung eine Emission unterhalb von 1800 nm erzeugt, sollte der NR-Durchmesser allerdings unter 6 nm gehalten und die Transformation kontrolliert werden. In dieser Arbeit sollten also CdSe/CdS/PbS-DRDs, die diese Anforderungen erfüllen, hergestellt und untersucht werden. Um CdSe/CdS/PbS-DRDs mit definierten Eigenschaften herstellen zu können, war ebenfalls die Untersuchung des Mechanismus ein Ziel dieser Arbeit.

5. Auswertung und Diskussion

In dieser Arbeit wurden die Synthese und die Eigenschaften von CdSe/CdS/PbS-DRDs untersucht. Zunächst wird das Ausgangsprodukt (CdSe/CdS-DRs) vorgestellt. Anschließend wird die untersuchte Reaktion beschrieben und als KA validiert. Von der erfolgreichen Synthese wurden verschiedene Parameter variiert, um die Ausbeute zu optimieren und den Mechanismus des KAs aufzustellen. Mithilfe des Mechanismus wurde die Reaktion simuliert. Abschließend wurden von ausgewählten Proben die optischen Eigenschaften in Ensemble- und Einzelteilchenmessungen charakterisiert.

5.1. Synthese von CdSe/CdS-DRs

CdSe/CdS-DRs sind neben den Bleihalogeniden das Ausgangsmaterial für diese Arbeit. Sie sind mit einer zweistufigen Synthesemethode herstellbar, wobei die Größe der Kerne sowie die Länge und Dicke der Schale variabel eingestellt werden kann, was wiederum zu unterschiedlichen optischen Eigenschaften führt. In dieser Arbeit wurden verschiedene CdSe-QPs, das Edukt für die CdSe/CdS-DRs, und CdSe/CdS-DRs verwendet. Im Folgenden werden beispielhaft eine CdSe-QP- und eine CdSe/CdS-DR-Synthesemethode vorgestellt.

Die Synthese von CdSe/CdS-DRs (siehe Abbildung 5.1) erfolgt nach Carbone *et al.*^[112] in zwei Stufen. Im ersten Schritt werden CdSe-QPs aus CdO und Trioctylphosphinselenid (TOPSe) hergestellt. Der zweite Schritt ist eine anisotrope Verschalung mit elongiertem CdS. Es wird ebenfalls CdO als Cd²⁺-Quelle verwendet. Als S²⁻-Quelle wird analog TOPS eingesetzt. TOP mit Hexylphosphonsäure (HPA) und Octadecylphosphonsäure (ODPA) werden außerdem als Liganden eingesetzt. Beide Synthesen werden nach dem Heiz-Injektion-Verfahren^[3] durchgeführt, also wird die Cd²⁺-Quelle im Kolben vorbereitet und die Chalkogenid-Quelle bei einer Temperatur von über 300 °C injiziert. Beendet wird der (Nukleations- und) Wachstumsprozess über Abkühlen der Reaktionslösung. Die Eigenschaften der hergestellten NKs werden über die Injektionstemperatur, Reaktionszeit und Menge des Chalkogenid-Vorläufers^[63] eingestellt. Zusätzlich ist für die Eigenschaften

5. Auswertung und Diskussion

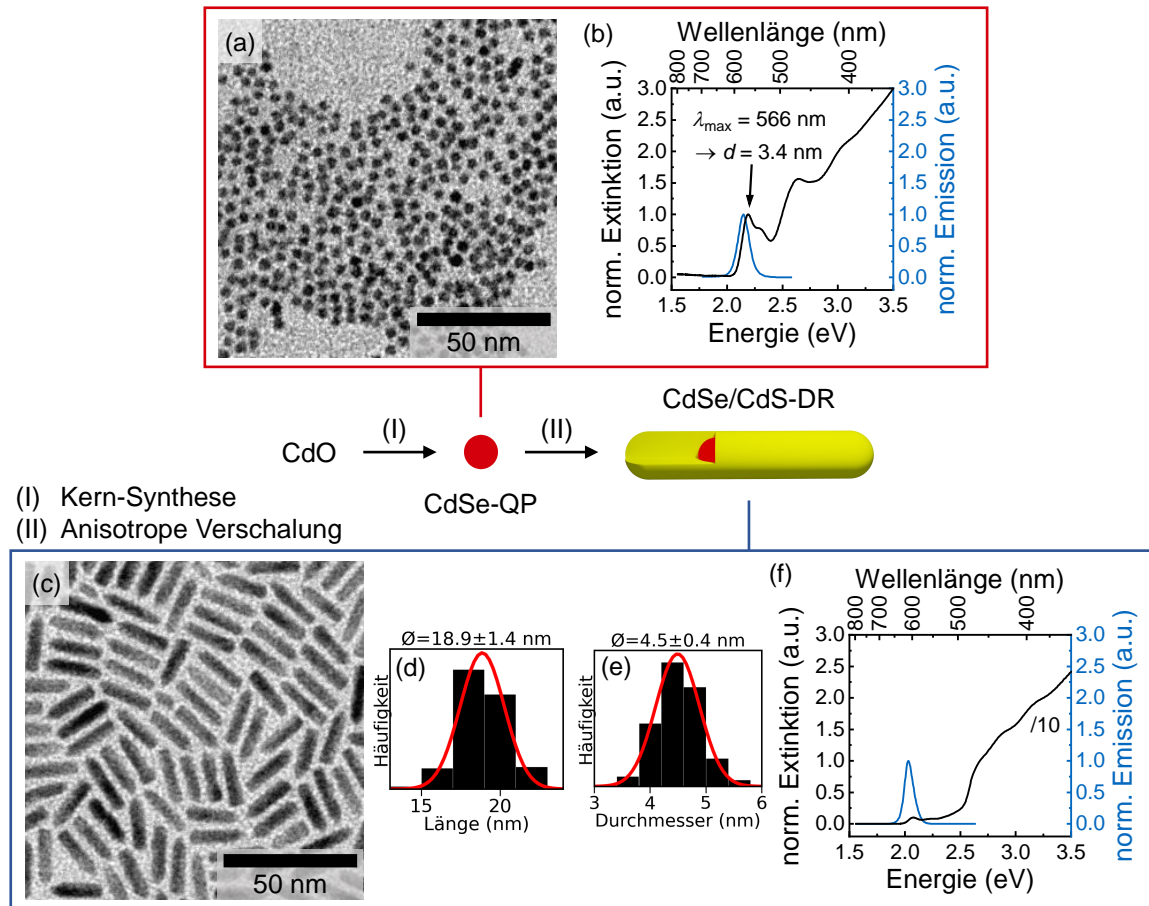


Abbildung 5.1. Reaktionsschema und Ergebnisse einer zweistufigen Synthese von CdSe/CdS-DRs. Die Synthese startet (I) mit CdO, welches zu CdSe-QPs umgesetzt wird. Die hergestellten CdSe-QPs werden im nächsten Schritt (II) mit CdS elongiert verschalt, damit werden CdSe/CdS-DRs hergestellt. TEM-Aufnahmen (a)/(c), Größenhistogramme (d)-(e) und Absorptions-/Emissionsspektren (b)/(f) der NKs sind in den entsprechenden Kästen gezeigt.

der CdSe/CdS-DRs die Größe und Menge der CdSe-QPs bestimmend.^[63]

Abbildung 5.1 zeigt schematisch die zweistufige Synthese mit beispielhaften TEM-Aufnahmen, einer TEM-Analyse sowie Extinktions- und Emissionsspektren. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 5.1 (a) zeigt sphärische NKs. Das Extinktionsspektrum in Abbildung 5.1 (b) zeigt das erste exzite. Maximum bei 2.19 eV/566 nm, das dem ersten Übergang in quantisierten CdSe-QPs zugeordnet werden kann.^[154] Wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, wurde nach Yu *et al.*^[154] aus der spektralen Lage des Maximums ein Durchmesser von 3.4 nm für CdSe-QPs berechnet. Außerdem ist in der Abbildung 5.1 (b) das Emissionsspektrum abgebildet, dessen Maximum bei 2.15 eV/578 nm ist. Abbildung 5.1 (c) zeigt eine TEM-Aufnahme der hergestellten CdSe/CdS-DRs, welche eine elongierte Struktur haben.

Mehrere TEM-Aufnahmen wurden ausgewertet und die Länge und der Durchmesser der CdSe/CdS-DRs bestimmt. Die Größenhistogramme sind in Abbildung 5.1 (d/e) gezeigt und ergeben eine durchschnittliche Länge von 18.9 ± 1.4 nm und einen durchschnittlichen Durchmesser von 4.5 ± 0.4 nm. Das Extinktionsspektrum in Abbildung 5.1 (f) zeigt ein Maximum bei 2.08 eV/598 nm, das dem ersten exzit. Übergang im CdSe-Kern zugeordnet werden kann. Ab ca. 2.53 eV/490 nm steigt die Extinktion stark an. Dies ist auf weitere Übergänge im CdSe-Kern als auch Übergänge in der CdS-Schale zurückzuführen. Ebenfalls ist das Emissionsspektrum abgebildet. Das Maximum des Emissionsspektrums ist bei 2.03 eV/611 nm.

TEM wurde für die Durchmesserbestimmung der CdSe-QPs nicht verwendet, da Kontrastprobleme und die Erkennung der Korngrenze der CdSe-QPs zu signifikanten Fehlern in der Größenbestimmung führen können. Es wurde dennoch eine Vergrößerung des Durchmessers von den CdSe-QPs zu den CdSe/CdS-DRs beobachtet. Es ist also Material lateral auf den CdSe-Kern gewachsen. Der Durchmesser könnte durch eine weitere Reaktion vergrößert werden.^[173] Allerdings ist das Einstellen des Durchmessers über den Kern-Durchmesser einfacher zu kontrollieren. Beim Vergleich zwischen den CdSe-Maxima ist das CdSe-Maximum der CdSe/CdS-DRs zu einer kleineren Energie bzw. zu einer höheren Wellenlänge verschoben worden. Dieser Effekt kommt durch eine erweiterte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronenwellenfunktion in den CdSe/CdS-DRs, damit erfährt das Exziton einen geringeren Größenquantisierungseffekt.^[63]

Für die Verwendung der CdSe/CdS-DRs als Edukt für eine Reaktion ist die Menge der enthaltenen CdSe/CdS-DRs in einer Lösung von Relevanz. Zur Bestimmung der Konzentration sind Methoden wie eine quantitative Elementaranalyse oder Thermogravimetrie möglich, erfordern allerdings einen signifikanten Anteil der hergestellten Probe. Demzufolge wurde in dieser Arbeit die Konzentration nach Yu *et al.*^[154] über das Extinktionsmaximum des CdSe bestimmt. Diese Bestimmung wurde für unverschaltete CdSe-QPs entwickelt. Die Verschiebung des CdSe-Merkmals durch die CdS-Schale verfälscht damit die bestimmte Konzentration. In dieser Arbeit wurde diese Verfälschung als systematischer Fehler angenommen und die Berechnung anhand des CdSe-Merkmals der CdSe/CdS-DR-Absorption nach Yu *et al.*^[154] durchgeführt.

5.2. Partieller Kationenaustausch an CdSe/CdS-DRs

Mit den so hergestellten CdSe/CdS-DRs konnte der partielle KA von CdS zu PbS untersucht werden. Als Grundlage wurde die Methode von Zhang *et al.*^[73] verwendet, welche in

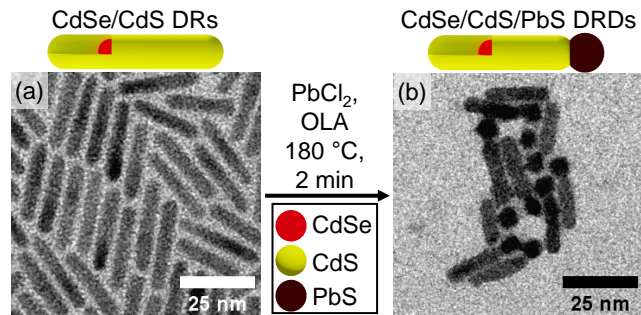


Abbildung 5.2. Reaktion des KAs mit beispielhaften TEM-Aufnahmen (a) des Edukts und (b) Produkts, sowie schematische Darstellungen der Partikel und einer Legende.

Kapitel 2.3.3 vorgestellt wurde. Diese Vorschrift wurde in dieser Arbeit auf die elongierten CdSe/CdS-DRs angepasst.

In Abbildung 5.2 ist das Schema der Reaktion mit TEM-Aufnahmen gezeigt. Die beispielhaft in Abbildung 5.2 (a) gezeigten CdSe/CdS-DRs weisen eine elongierte und homogene Form auf. In ODE gelöst wurden die CdSe/CdS-DRs einer PbCl_2 /OLA-Mischung bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Nach zwei Minuten wurde die Reaktion durch Abkühlen beendet. Auf der Produktseite wird mit Abbildung 5.2 (b) eine TEM-Aufnahme des Produkts gezeigt. Auf der TEM-Aufnahme ist eine Mischung aus drei verschiedenen NKs zu erkennen: sphärische, elongierte und elongierte NKs mit einer sphärischen Spitze. Bei den sphärischen und elongierten NKs handelt es sich um PbS-QPs bzw. CdSe/CdS-DRs. Die elongierten NKs mit einer sphärischen Spitze sind CdSe/CdS/PbS-DRDs. Die elongierte und homogene Morphologie der CdSe/CdS-DRs hat sich demnach für die Bildung der CdSe/CdS/PbS-DRDs verändert.

Die Morphologie und Zusammensetzung der CdSe/CdS/PbS-DRDs konnte durch eine Charakterisierung mittels verschiedener analytischer TEM-Techniken aufgeklärt werden. HRTEM-Aufnahmen lieferten klare visuelle Beweise für die erzielte Morphologie. Abbildung 5.3 (a) zeigt beispielhaft eine HRTEM-Aufnahme, in der zwei CdSe/CdS/PbS-DRDs erkennbar sind. Auf den elongierten Stäben sind jeweils eine sphärische Spitze zu beobachten, wobei die Verbindungen zwischen den Stäben und den Kugeln eingeschnürt sind. Über eine Bestimmung der Kristallgitterebenenabstände konnten die Materialien und ihre kristallografische Orientierung bestimmt werden. Im elongierten Teil konnten die $(0002)_{w\text{-CdS}}$ -Ebenen festgestellt werden. In den Spitzen hingegen wurden zwei verschiedene Kristallgitterebenenabstände erfasst. Im oberen NK sind $(200)_{rs\text{-PbS}}$ -Ebenen mit einem Abstand von 2.96 \AA nahezu in der gleichen Richtung orientiert wie die $(0002)_{w\text{-CdS}}$ -Ebenen des Stabes. Im unteren NK lag ebenfalls die $(0002)_{w\text{-CdS}}/(200)_{rs\text{-PbS}}$ -Grenzfläche vor. Zusätzlich wurden die $(111)_{rs\text{-PbS}}$ -Ebenen mit einem Abstand von 3.48 \AA und einem Winkel von 60°

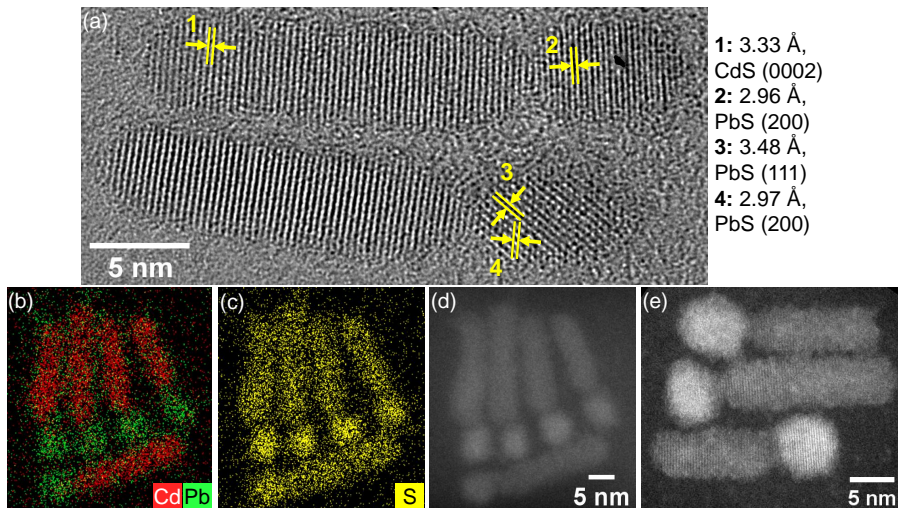


Abbildung 5.3. Bestätigung der Struktur von CdSe/CdS/PbS-DRDs mittels (a) HRTEM-Aufnahme von zwei CdSe/CdS/PbS-DRDs mit eingezeichneten Kristallgitterabständen nach der FFT-Methode, (b-c) EDX-Karten von Cadmium, Blei und Schwefel sowie das dazugehörige Elektronenbild (d) und eine STEM-Aufnahme von mehreren CdSe/CdS/PbS-DRDs.

zum CdS-Stab gedreht beobachtet. Dies ist ein Hinweis auf die erfolgreiche Synthese der CdSe/CdS/PbS-DRDs.

Weitere Bestätigung der erfolgreichen Synthese geben die EDX-Karten in Abbildung 5.3 (b/c), ihr Elektronenbild in (d) und die STEM-Aufnahme in (e). Die EDX-Karte (b) zeigt eine klare Verteilung von Cadmium und Blei in den erwarteten Bereichen für mehrere NKs. Im elongierten Bereich ist Cadmium in Rot zu sehen und in den sphärischen Kugeln ist Blei in Grün feststellbar. Schwefel ist in Gelb in der EDX-Karte (c) und über den gesamten Bereich der NKs verteilt. Die STEM-Aufnahme zeigt NKs mit helleren und dunkleren Bereichen. Die sphärischen Spitzen sind dabei heller als der stäbchenförmige Teil der NKs. Wie in Kapitel 3.1 erläutert wurde, skaliert die Helligkeit in STEM-Aufnahmen mit der Ordnungszahl z . Die STEM-Aufnahme ist also ein weiterer Hinweis darauf, dass sich im sphärischen Teil PbS und im elongierten Teil CdS befindet. Die Ergebnisse unterstützen damit die Ergebnisse aus der HRTEM-Analyse und beweisen die erfolgreiche Bildung von CdSe/CdS/PbS-DRDs.

Die $(0002)_{w\text{-CdS}}/(200)_{rs\text{-PbS}}$ -Grenzflächen, die in Abbildung 5.3 (a) beobachtet wurden, wurden auch ausschließlich in weiteren Messungen festgestellt. Nach Kapitel 2.3.3 ist bekannt, dass auf die $(0002)_{w\text{-CdSe}}$ -Ebene die $(111)_{rs\text{-PbS}}$ -Ebene aufwachsen kann. Die $(200)_{rs\text{-PbS}}$ -Ebene wurde allerdings auch in der Literatur^[64,78,137] auf der $(0002)_{w\text{-CdS}}$ -Ebene beobachtet, wobei bei diesen Strukturen das PbS oder PbSe aufgewachsen ist. Die hier

5. Auswertung und Diskussion

Tabelle 5.1. Bestimmung von Netzebenenabständen anhand von drei verschiedenen Verfahren in HRTEM-Aufnahmen. Die Ergebnisse der Bestimmung wurden mit Literaturwerten^[48] verglichen, sodass das Material und die Netzebenenschar der unbekannt kristallinen Bereiche (4-7) der HRTEM-Aufnahmen zugeordnet und die Abweichung bestimmt werden konnte.

Kristalliner Bereich	Bestimmter Netzebenenabstand in Å			Ermittelte Netzebenenschar	Abweichung zum Literaturwert in Å		
	Direkt	Helligkeitsprofil (HP)	FFT		Direkt	HP	FFT
1	3.35	3.39	3.35	(0002) _{w-CdS}	0.01	0.03	0.01
2	3.39	3.45	3.37	(0002) _{w-CdS}	0.03	0.09	0.01
	—	—	1.37	(21 $\bar{3}$ 0) _{w-CdS}	—	—	0.01
3	3.33	3.34	3.32	(0002) _{w-CdS}	0.03	0.02	0.04
4	2.97	3.00	3.03	(200) _{rs-PbS}	0.01	0.03	0.06
5	2.96	3.07	2.96	(200) _{rs-PbS}	0.01	0.10	0.01
	2.98	3.00	3.05	(200) _{rs-PbS}	0.01	0.03	0.08
6	—	—	3.49	(111) _{rs-PbS}	—	—	0.06
	—	—	2.23	(220) _{rs-PbS}	—	—	0.14
7	3.48	3.46	3.48	(111) _{rs-PbS}	0.05	0.03	0.05
	—	—	2.97	(200) _{rs-PbS}	—	—	0.01

bestimmte (0002)_{w-CdS}/(200)_{rs-PbS}-Orientierung spricht demnach für eine Transformation des Anionengitters im frühen Stadium der Reaktion, da sie nicht epitaktisch ist. Die Transformation verursacht sehr wahrscheinlich die Einschnürung an der CdS/PbS-Grenzfläche. Die Rekonstruktion des Kristallgitters kann durch eine zu große Reaktionszonenbreite erläutert werden (vgl. Kap. 2.2.5). Eine genauere Untersuchung des Prozesses wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Zusätzlich wurde in den Ergebnissen deutlich, dass der KA von einer Spitze in Richtung der anderen Spitze verläuft. Es wurden mittels EDX-Spektroskopie und STEM-Aufnahmen keine CdSe/CdS-DRs, die an beiden Spitzen PbS-Material hatten, beobachtet. Mit der Synthese kann also ein partieller und anisotroper KA an CdSe/CdS-DRs ausgeführt und CdSe/CdS/PbS-DRDs mit kleinen PbS-Spitzen hergestellt werden.

Die Bestimmung der Kristallgitterebenenabstände wurde mit verschiedenen Verfahren durchgeführt. Aus den HRTEM-Aufnahmen wurde im ersten Ansatz direkt der Kristallgitterebenenabstand d_{hkl} bestimmt. Hierfür wurde die Distanz über mehrere Kristallgitterebenen d_n (Anzahl n der ausgemessenen Ebenen) hinweg gemessen, sodass ein Mittel über $d_{hkl} = \frac{d_n}{n}$ berechnet werden konnte. Als weitere Möglichkeit wurden Helligkeitsprofile perpendicular zu den Kristallgitterebenen aus den HRTEM-Aufnahmen ausgelesen. Die Helligkeitsprofile wiesen eine Ähnlichkeit mit einer Sinus-Funktion auf. Die Maxima

dieser Profile wurden mit Gauß-Funktionen angepasst, sodass sich die Maxima der Gauß-Funktionen wie in der direkten Methode auswerten ließen. In dem letzten verwendeten Verfahren wurde von einem Teil eines NKs eine FFT durchgeführt. In der FFT-Abbildung wurde dann der Abstand der Helligkeitsmaxima zum Zentrum der FFT-Abbildung bestimmt. Der reziproke Wert entsprach den Kristallgitterebenenabständen.

Die drei Verfahren wurden auf verschiedene HRTEM-Aufnahmen an diversen kristallinen Bereichen angewendet. Eine Auswahl der Ergebnisse ist in Tabelle 5.1 aufgeführt. Als Referenz wurde der w -CdS-Stab der CdSe/CdS/PbS-DRDs gewählt, da die Wachstumsrichtung des w -CdS entlang der $[0002]$ -Richtung literaturbekannt ist (vgl. Kap. 2.3.2).^[5] Die gemessenen Kristallgitterebenenabstände für alle Verfahren stimmten mit den Literaturwerten^[48] für CdS und PbS überein. Die Ergebnisse für das FFT-Verfahren zeigten die besten Übereinstimmungen mit der $(0002)_{w\text{-CdS}}$ -Referenz. In den sphärischen PbS-Spitzen war das direkte Verfahren dichter an den Literaturwerten. Allerdings konnten über das FFT-Verfahren für einzelne Bereiche leicht mehrere Netzebenen bestimmt und somit eine bessere Orientierung der Kristallphasen erkannt werden. Aufgrund dessen wurden die Kristallgitterebenenabstände in Abbildung 5.3 (a) nach dem FFT-Verfahren bestimmt. Letztlich konnte mit allen Verfahren im elongierten Teil das CdS und in der sphärischen Spitze das PbS in der rs -Struktur festgestellt werden.

5.2.1. Verifizierung des Kationenaustauschs / Betrachtung möglicher Nebenreaktion

Weitere HRTEM-Untersuchungen sowie Auswertungen von TEM-Aufnahmen, Extinktions- und Emissionsmessungen von NKs, die mit verschiedenen Bleihalogeniden hergestellt wurden, wiesen unerwartete Veränderungen im Vergleich zu ihren Ausgangsstoffen auf. In Abbildung 5.4 (a) zeigt eine HRTEM-Aufnahme den CdS-Stab eines CdSe/CdS/PbS-DRDs, der unter Verwendung von PbBr_2 hergestellt wurde. Die Oberfläche ist beschädigt und nicht, wie erwartet, homogen und glatt. In einer anderen Versuchsreihe wurden CdSe/CdS/PbS-DRDs mittels PbCl_2 hergestellt. Ihre Stab-Durchmesser werden mit dem Durchmesser des Edukts in Abbildung 5.4 (b) verglichen. Die Durchmesser der erhaltenen CdSe/CdS/PbS-DRDs sind größer als der Durchmesser der Vorläufer-CdSe/CdS-DRs. Die Extinktions- und Emissionsspektren im sichtbaren Wellenlängenbereich der CdSe/CdS/PbS-DRDs zeigt Abbildung 5.4 (c). Auch hier ist eine Veränderung zu beobachten. Die CdS-Absorption und die Emission zeigen eine Verschiebung um wenige Nanometer hin zu höheren Energien bzw. zu kürzeren Wellenlängen.

Bei der beschädigten Oberfläche in der HRTEM-Aufnahme ist zu erwarten, dass die

5. Auswertung und Diskussion

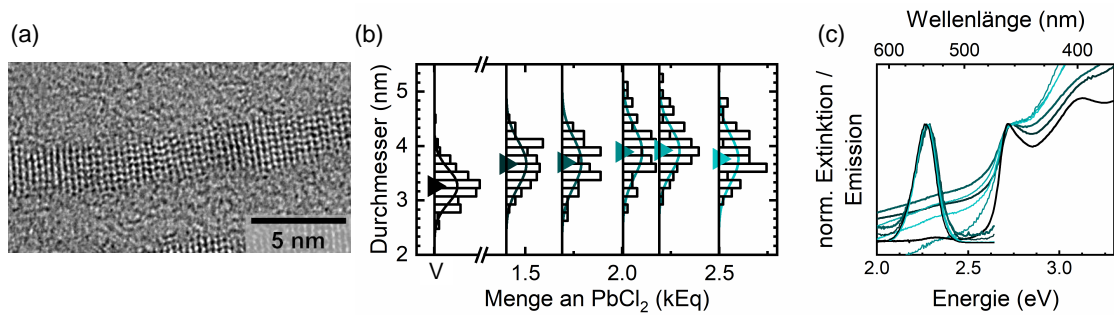


Abbildung 5.4. (a) HRTEM-Aufnahme des elongierten CdS Teils eines CdSe/CdS/PbS-DRDs, der mit PbCl_2 hergestellt wurde. (b) Histogramme der Durchmesser einer Reihe von CdSe/CdS/PbS-DRDs, die mit PbCl_2 hergestellt wurden, und ihren Vorläufer (V)-CdSe/CdS-DRs mit ihrem Mittelwert (Dreieck). (c) Extinktions- und Emissionsspektren der Proben aus (b).

gemessenen Durchmesser der zweiten Versuchsreihe kleiner werden. Die unerwartet größeren Durchmesser, die mittels normaler TEM bestimmt wurden, können vermutlich über ein „Aufweichen“ der Kristallstruktur durch Ätzen oder eine Verdrängung von Z-Typ Liganden durch L-Typ Liganden (vgl. Kap. 2.2.2) begründet werden. Durch das Aufweichen der Kristallstruktur liegt ggf. noch amorphes Material vor, das in normalen TEM-Aufnahmen durch Kontrastprobleme nicht differenziert werden kann. Lediglich durch HRTEM wird der kristalline Bereich deutlich. Das Aufweichen von kristallinem Material und die Beobachtung in den HRTEM-Aufnahmen von einem geringeren Durchmesser des kristallinen Material deckt sich mit der Verschiebung der Spektren.

Diese Oberflächenveränderung sowie die Orientierung der PbS-Spitze auf dem elongierten CdS-Teil der CdSe/CdS/PbS-DRDs eröffnet die Fragestellung nach dem Prozess, der die Oberflächenveränderung und das Umkristallisieren des Anionengitters verursacht. Nach Zhang *et al.*^[73] ist die verwendete Reaktion ein KA. Die Veränderung von einem Kristallgitter durch einen KA wurde bereits an CdSe-NR mit einem Austausch zu Ag_2Se gezeigt, wie es in Kapitel 2.2.5 beschrieben wurde.^[74] Es sollte allerdings in Betracht gezogen werden, dass auch andere Reaktionen möglich wären. Beispielsweise könnte das Ätzen mit einer chlorhaltigen Lösung stattfinden, was insbesondere zu einem Materialabtrag in Längsrichtung führen könnte. Das OLA in der Reaktion sollte das Ätzen allerdings verhindern.^[174] Andere, denkbare Möglichkeiten wären die Verdrängung von Z-Typ Liganden durch L-Typ Liganden (vgl. Kap. 2.2.2) oder ein Auflösen und Rekrystallisieren von Material.^[58,174,175]

Das Auflösen und Rekrystallisieren wurde in der Literatur an *zb*-NPLs beobachtet. Mit Ölsäure stabilisierte Cadmiumchalkogenid-NPLs wurden mit CdCl_2 , das in Phosphinen

gelöst wurde, behandelt. Bei ähnlichen Temperaturen (160 °C) und in einem Zeitraum von 5 min hat sich die laterale Ausdehnung der NPLs verkleinert, und das gelöste Material ist auf den Basalflächen aufgewachsen. Nach der Reaktion sind die NPLs dicker geworden. Bereits die Zugabe des CdCl₂ hat dazu geführt, dass die Ölsäure-Liganden ausgetauscht wurden und die Oberfläche mit CdCl₂ passiviert wurde. Die Rekristallisation des Monomers beruht auf der Bildung von Inselkeimen. Diese Keimbildung hängt von der Oberflächenenergie und der Übersättigung ab. Der Ligandenaustausch, der die Oberflächenenergie verringert hat, sowie die Zugabe von CdCl₂ haben diesen Prozess begünstigt.^[175]

Ein direkter Vergleich zwischen dem Auflösen und Rekristallisieren an *zb*-NPLs und an den hier verwendeten Strukturen ist nicht möglich, da sich die Kristallstrukturen der *w*-CdSe/CdS-DRs und den *zb*-NPLs unterscheiden. Die lateralen Flächen der *zb*-NPLs bestehen aus einer Ionenart, hingegen ist die lateralen Flächen der *w*-CdSe/CdS-DRs zu gleichen Teilen aus Cadmium- und Sulfid-Ionen aufgebaut (siehe Kap. 2.3.2 bzw. Abb. 2.7). Daher sind die Oberflächenenergien der lateralen Flächen nicht vergleichbar, und eine materialabtragende Reaktion an den lateralen CdSe/CdS-DR-Flächen wäre ggf. erschwert. Die Spitzen der CdS-Stäbe hingegen ähneln den Basalflächen der NPLs, wodurch an den Spitzen Material abgelöst werden kann.^[63,175]

Die Reaktionszeit für das Auflösen und Rekristallisieren an *zb*-NPLs ist mit 5 min um 3 min länger als die Reaktionszeit der CdSe/CdS/PbS-DRD-Synthese mit 2 min. Demnach findet der Ligandenaustausch sehr wahrscheinlich statt. Ob nach dem Ligandenaustausch auch ein Rekristallisieren von Material stattfindet, wurde mit zwei Experimentserien untersucht.

In der ersten Experimentserie wurden verschiedene Stoffmengen von CdCl₂ eingesetzt, wobei die Größenordnung der CdCl₂-Stoffmengen der PbCl₂-Stoffmengen für die CdSe/CdS/PbS-DRD-Synthese entsprach. Die Produkte wurden auf ihr Absorptions- und Emissionseigenschaften und mittels TEM untersucht. Die Extinktions- und Emissionsspektren zeigt Abbildung 5.5 (a). Wie in den Proben aus Abb. 5.4 (c) ist eine Verschiebung der Emissionsmaxima um 4 nm zu kleineren Energien/größeren Wellenlängen zu beobachten. Der Durchmesser *d* in Abbildung 5.5 (b) zeigt eine Verkleinerung. Die Länge der Partikel verändert sich nicht signifikant. Die Verschiebung der Emissionsspektren lässt einen geringen Größenquantisierungseffekt und einen größeren Durchmesser vermuten. Die Verkleinerung des Durchmessers spricht allerdings nicht dafür. Die Verschiebung der Emissionsspektren kann allerdings auch durch den Ligandenaustausch verursacht sein. Obwohl mit den Messungen der Durchmesser ein Abtragen von Material beobachtet wird, konnte

5. Auswertung und Diskussion

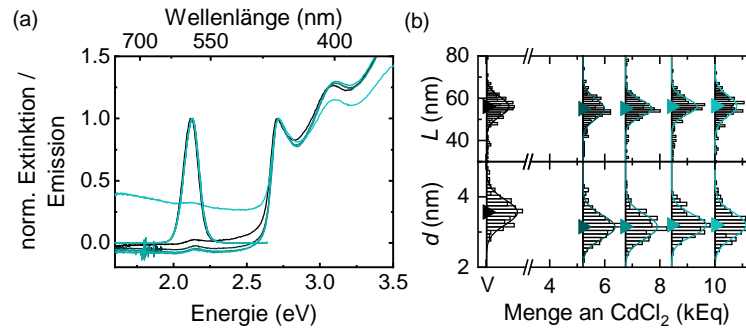


Abbildung 5.5. (a) Extinktions- und Emissionsspektren einer Reihe von CdSe/CdS-DRs, die mit CdCl_2 behandelt wurden. (b) Längen L und Durchmesser d Histogramme dieser Probenreihe mit ihrem Mittelwert (Dreieck).

eine Rekristallisation an der Spitze aufgrund der Größenverteilung der NKs nicht festgestellt werden. Ein Einfluss der Chlorid-Anionen in der Reaktion liegt also vor, allerdings ist der Effekt nur gering und ein signifikantes Rekristallisieren konnte nicht beobachtet werden.

In der zweiten Experimentserie wurden größere Stoffmengen von CdCl_2 , CdBr_2 und CdI_2 eingesetzt, um erneut einen Effekt des Halogenids zu untersuchen. Abbildung 5.6 zeigt die Spektren (a) und TEM-Analysen (b) mit beispielhaften TEM-Aufnahmen (c-f) der hergestellten Proben. Wie in der ersten Experimentserie sind wenige signifikante Unterschiede zu beobachten. Die Spektren zeigen keine große Veränderung. Die TEM-Aufnahmen (d-f) machen deutlich, dass die elongierte Form erhalten bleibt. Lediglich in den Ergebnissen aus den TEM-Analysen zeigen die NKs, die mit CdCl_2 modifiziert wurden, eine kürzere Länge und schmalere Durchmesser als die Vorläufer-CdSe/CdS-DRs und die anderen NKs. Dies deutet auf eine erhöhte Reaktivität von CdCl_2 hin. Die Reaktivität von CdBr_2 und CdI_2 ist geringer und konnte in diesem Rahmen nicht gemessen werden. In späteren Kapiteln (Kap. 5.3.2) wird allerdings gezeigt, dass die Halogenide einen Einfluss auf die Produktbildung haben.

Zusammenfassend zeigen die Experimente, dass ein geringes Auflösen von Material durch CdCl_2 stattfindet, wobei ein Abscheiden oder Rekristallisieren des aufgelösten Materials an anderer Stelle nicht beobachtet werden kann. Die Reaktion, die zur Bildung einer PbS-Spitze auf CdSe/CdS-DRs führt, ist demnach ein anisotroper und partieller KA. Die Umformung des Kristallgitters in der Spitze muss durch die große Reaktionszonenbreite hervorgerufen werden.^[74] Die Beschädigung des CdS-Teils kann die Folge eines Ligandenaustausches und anschließendem Abtragen von Material durch das OLA (vgl. Kap. 2.2.2) sein.

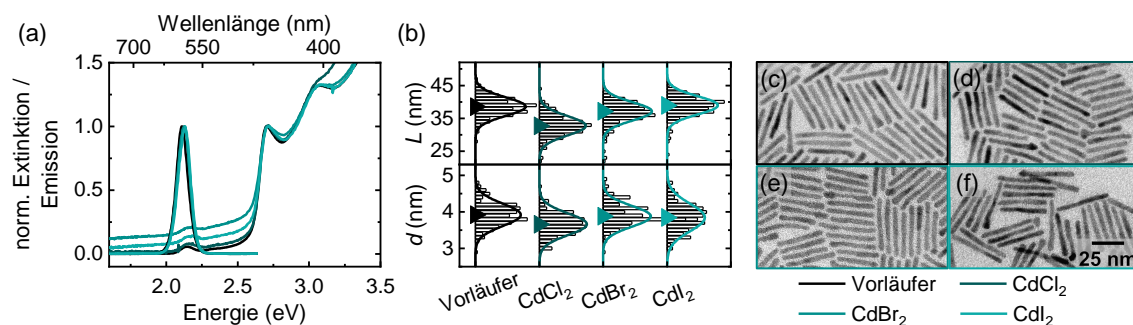


Abbildung 5.6. (a) Extinktions- und Emissionsspektren einer Reihe von CdSe/CdS-DRs, die mit einem Überschuss (118 kEq) an CdCl₂, CdBr₂ und CdI₂ behandelt wurden. (b) Längen L und Durchmesser d Histogramme dieser Probenreihe mit ihrem Mittelwert (Dreieck) und beispielhaften TEM-Aufnahmen (c-f).

5.3. Parametervariation

Im vorherigen Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese von CdSe/CdS/PbS-DRDs mittels eines KAs gezeigt. Bei der Synthese entstehen zusätzlich zu den CdSe/CdS/PbS-DRDs Nebenprodukte. Bei diesen Nebenprodukten handelt es sich um sphärische NKs und elongierte NKs ohne eine sphärische Spitze wobei es sich vermutlich um PbS-QPs und CdSe/CdS-DRs handelt.

Die unerwünschten Nebenprodukte konnten, wie im folgenden Kapitel beschrieben, erfolgreich minimiert werden. Hierfür wurde die Menge der Vorläuferverbindung variiert, das Anion des Bleivorläufers ausgetauscht und die Dicke der CdSe/CdS-DRs verändert.

Für die Quantifizierung der Nebenprodukte wurde ihr relativer Anteil, im Folgenden Ausbeute genannt, bestimmt. Hierfür wurden TEM-Aufnahmen ausgewertet, indem etwa 500–600 NKs gezählt und den drei Nanopartikelarten zugeordnet wurden.

5.3.1. Einfluss der Vorläufermenge

Der erste untersuchte Parameter von der KA-Reaktion ist die zugegebene Stoffmenge der Blei-Vorläuferverbindung. Es wurde von Zhang *et al.* gezeigt, dass ein Überschuss von PbCl₂ zur vollständigen Transformation von elongierten CdSe- oder CdS-NRs zu den korrespondierenden Blei-QPs führt.^[73] Auch in eigenen Vorarbeiten wurde gezeigt, dass durch Einstellen der PbCl₂-Menge die vollständige Transformation verhindert und CdSe/CdS/PbS-DRDs hergestellt werden können. Im Folgenden wird diese Mengenvariation detaillierter analysiert. Dabei wird die Produktentwicklung über die Reaktionszeit untersucht.

Zunächst wurden drei Experimente mit unterschiedlichen Stoffmengen PbCl₂ durchge-

5. Auswertung und Diskussion

führt. Die eingesetzten PbCl_2 -Stoffmengen waren 1.1 kEq, 2.0 kEq und 30 kEq in Bezug auf die eingesetzte CdSe/CdS-DR-Stoffmenge. Stöchiometrisch entsprechen die eingesetzten Pb^{2+} -Kationen ungefähr 14 %, 25 % bzw. 396 % den eingesetzten Cd^{2+} -Kationen. Den Experimenten wurde zu verschiedenen Zeitpunkten (60 s, 120 s, 300 s) Proben entnommen, welche mittels TEM analysiert wurden. Die Produkte (nach 600 s Reaktionszeit) wurden mittels TEM und XRD untersucht. In Abbildung 5.7 sind beispielhafte TEM-Aufnahmen der Produkte mit ihren XRD-Diffraktogrammen und die Auftragungen der Ausbeute gegen die Zeit abgebildet.

Beim Experiment mit der kleinsten Stoffmenge PbCl_2 (1.1 kEq) zeigten die Analysen, dass hauptsächlich CdSe/CdS-DRs nach der Reaktion vorlagen. Die TEM-Aufnahme (vgl. Abb. 5.7 (a)) zeigt dies exemplarisch mit wenigen elongierten NKs mit sphärischer Spitze. Im XRD-Diffraktogramm (vgl. Abb. 5.7 (d)) sind hauptsächlich Reflexe von w -CdS aus den CdSe/CdS-DRs zu sehen. Allerdings sind Verbreiterungen und Überlagerungen durch rs -PbS-Reflexe zu beobachten, ähnlich wie bei Luther und Kollegen.^[71] Zwischen 22.8° und 26.3° befindet sich ein breiter Reflex, der sich aus einer Überlagerung des $(10\bar{1}0)_{w\text{-CdS}}$ (24.8°) und des $(111)_{rs\text{-PbS}}$ -Reflexes (26.0°) ergibt. Ebenfalls wurde der $(10\bar{1}1)_{w\text{-CdS}}$ -Reflex (28.2°) durch den $(200)_{rs\text{-PbS}}$ -Reflex (30.1°) bei höheren Beugungswinkeln 2Θ verbreitert. Mit anderen Reflexen sind ähnliche Beobachtungen festzustellen. Es ist also neben CdS der CdSe/CdS-DRs PbS in den Proben zu beobachten. Diese Beobachtung spiegelt sich in der Ausbeuteauftragung (vgl. Abb. 5.7 (g)) wider. Die CdSe/CdS-DRs wurden wenig verbraucht, und es stellte sich ein konstanter Wert von ca. 80 % ein. Die Ausbeute der CdSe/CdS/PbS-DRDs stieg entsprechend und nahm auch einen konstanten Wert von ca. 20 % ein. PbS-QPs waren erst nach 600 s zu beobachten.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann vermutet werden, dass ab einem Zeitpunkt, der aufgrund der zeitlichen Auflösung zwischen 120 s und 300 s liegt, das eingesetzte PbCl_2 vollständig verbraucht wurde. Der Ursprung der PbS-QPs nach dem PbCl_2 -Verbrauch kann eine Reaktion mit Pb^{2+} -Atomen, die auf der NK-Oberfläche als Liganden fungierten, oder ein Prozess der Energieminimierung (Bildung von thermodynamisch stabilen sphärischen QPs im Vergleich zu der eingeschnürten Grenzfläche der CdSe/CdS/PbS-DRDs mit möglichen Defekten) gewesen sein.^[137]

In dem Experiment mit einer PbCl_2 -Stoffmenge von 30 kEq konnte die Beobachtungen von Zhang *et al.*^[73] wiederholt werden. Die TEM-Aufnahme zeigt in Abbildung 5.7 (c) lediglich sphärische NKs, welche anhand des XRD-Diffraktogramms in Abbildung 5.7 (f) als PbS-QPs in der rs -Struktur identifiziert werden konnten. Reflexe, die von w -CdS stammen könnten, wurden nicht beobachtet. In Abbildung 5.7 (i), der Ausbeuteauftragung,

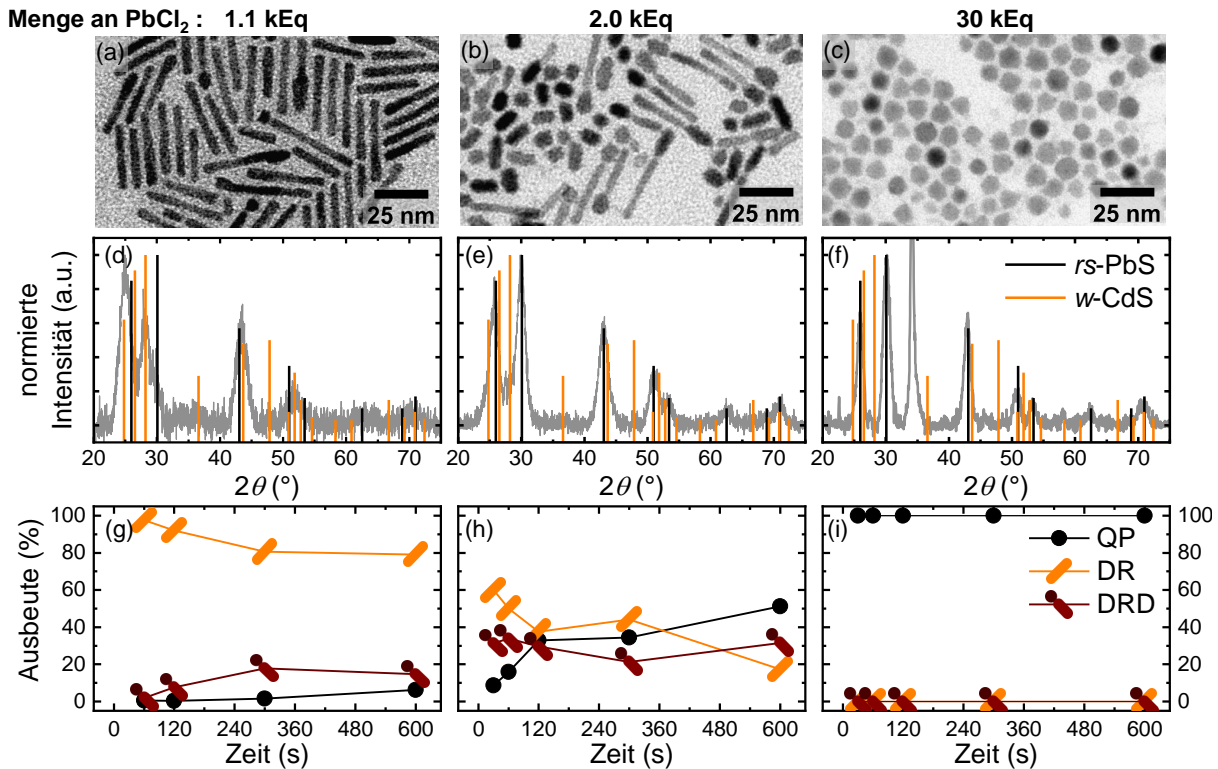


Abbildung 5.7. Ergebnisse von drei Experimenten mit einem Einsatz von (a/d/g) 1.1 kEq PbCl_2 , (b/e/h) 2.0 kEq PbCl_2 und (c/f/i) 30 kEq PbCl_2 in der KA-Reaktion. Die Ergebnisse der Experimente werden durch exemplarische TEM-Aufnahmen (a-c) und XRD-Diffraktogramme (d-f) veranschaulicht. Während der Experimente wurden Proben entnommen. Mittels TEM wurden die Proben und das Produkt auf ihre Ausbeute hinsichtlich PbS-QPs (QP), CdSe/CdS-DRs (DR) und CdSe/CdS/PbS-DRDs (DRD) untersucht und in den Abbildungen (g-i) für das jeweilige Experiment aufgetragen.

wurden bereits in der ersten Probe ausschließlich PbS-QPs beobachtet. Die Transformation von den elongierten CdSe/CdS-DRs zu den sphärischen PbS-QPs war also schneller als in der Arbeit von Zhang und Kollegen^[73]. Dies ist vermutlich auf die erhöhte Reaktionstemperatur (hier: 180 °C Zhang *et al.*: 80 °C) zurückzuführen.

Beim Einsatz einer PbCl_2 -Stoffmenge von 2.0 kEq entstand eine Mischung aus CdSe/CdS/PbS-DRDs, CdSe/CdS-DRs und PbS-QPs (vgl. Abb. 5.7 (b)). Im XRD-Diffraktogramm (vgl. Abb. 5.7 (e)) sind die $rs\text{-PbS}$ -Reflexe dominanter als die $w\text{-CdS}$ -Reflexe. Zwischen 22° und 33° wurde der $(111)_{rs\text{-PbS}}$ - (26.0°) und der $(200)_{rs\text{-PbS}}$ -Reflex (30.1°) durch den $(10\bar{1}0)_{w\text{-CdS}}$ - (24.8°), den $(0002)_{w\text{-CdS}}$ - (26.5°) und den $(10\bar{1}1)_{w\text{-CdS}}$ -Reflex (28.2°) erweitert. Ebenfalls konnte der $(10\bar{1}2)_{w\text{-CdS}}$ -Reflex (36.6°) mit einer geringen Intensität neben weiteren $rs\text{-PbS}$ -Reflexen bei höheren Beugungswinkeln beobachtet werden. Bei der Analyse der Ausbeute (vgl. Abb. 5.7 (h)) wurden bereits in Proben nach kur-

5. Auswertung und Diskussion

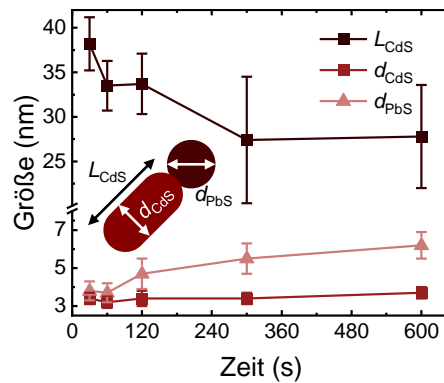


Abbildung 5.8. Mittels TEM bestimmte geometrische Parameter (Länge des CdS-Stabes L_{CdS} , Durchmesser des CdS-Stabes d_{CdS} , Durchmesser der PbS-Spitze d_{PbS}) der CdSe/CdS/PbS-DRDs von der Reaktion mit 2.0 kEq $PbCl_2$.

zer Reaktionszeit CdSe/CdS/PbS-DRDs beobachtet. Die Ausbeute der CdSe/CdS/PbS-DRDs blieb im gesamten Zeitraum zwischen 20 und 40 %. Entsprechend der frühen Entwicklung von CdSe/CdS/PbS-DRDs war der relative CdSe/CdS-DR-Anteil in der ersten Probe bereits gesunken. Mit der Zeit sank die CdSe/CdS-DR-Ausbeute weiter. Umgekehrtes Verhalten zeigten die PbS-QPs, die mit der Zeit einen größeren Anteil einnahmen.

Zusätzlich wurden die CdSe/CdS/PbS-DRDs aus dem Experiment mit 2.0 kEq $PbCl_2$ in Hinblick auf ihre Größe untersucht. Dafür wurden die Länge der Stäbe L_{CdS} , der Durchmesser der Stäbe d_{CdS} und der Durchmesser der Spitzen d_{PbS} mittels TEM analysiert. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 5.8.

Die Länge L_{CdS} verringerte sich in den ersten 300 s und veränderte sich in der letzten TEM-Analyse nicht mehr. Der Durchmesser der Spitzen vergrößert sich während der Beobachtungsdauer, wobei der Durchmesser des Stabes sich nicht signifikant verändert. Aus diesen Beobachtungen können verschiedene Prozesse abgeleitet werden. Die Längenreduktion deutet auf Materialabtrag hin, das Maß der Verkürzung (ungefähr zwei Spitzendurchmesser) deutet auf ein Abfallen der PbS-Spitze hin. Dies wird durch die Einschnürung zwischen dem CdS und PbS, die in Kapitel 5.3.1/Abbildung 5.3 gezeigt wird, gestärkt. Die Einschnürung kann demnach brechen oder enger werden, bis die PbS-QPs von den CdSe/CdS-DRs abfallen. Zusätzlich kann anhand der letzten beiden Messungen (300 s, 600 s) von der Länge, die nicht weiter abnimmt, auf einen vollständigen Verbrauch des $PbCl_2$ geschlossen werden. Diese Annahme wird durch die PbS-QP-Ausbeute bestätigt. Die Ausbeute der PbS-QPs (Abb. 5.7 (h)) steigt in den letzten beiden Datenpunkten nämlich nicht mehr wesentlich an. Im Wachstum des Spitzendurchmessers ist erkennbar, dass die Spitze mit der Zeit also dem $PbCl_2$ -Verbrauch und über den vollständigen Verbrauch hinaus wachsen. Das $PbCl_2$, das nach dem vollständigen Verbrauch genutzt wird,

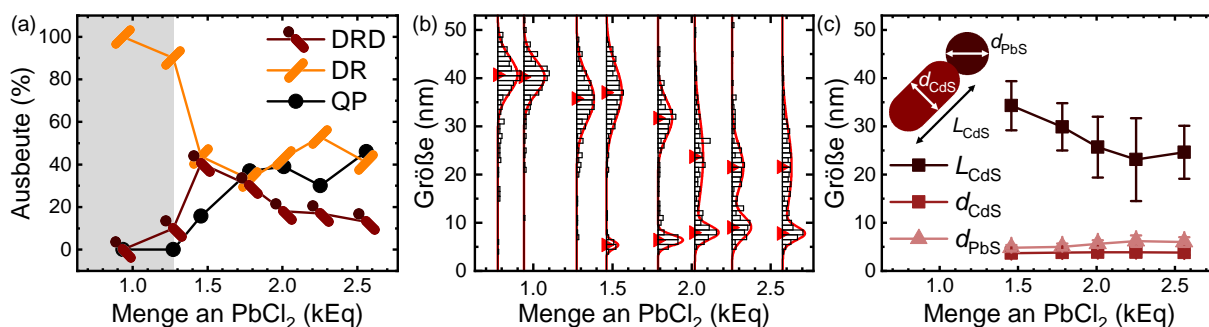


Abbildung 5.9. (a) Ausbeuten von PbS-QPs (QP), CdSe/CdS-DRs (DR) und CdSe/CdS/PbS-DRDs (DRD) gegen die eingesetzte PbCl₂-Stoffmenge (b) die längste Achse von jedem Partikel, der auf den TEM-Aufnahmen erkennbar war, und (c) geometrische Parameter der hergestellten CdSe/CdS/PbS-DRDs gegen die Menge an PbCl₂. Der graue Bereich in (a) markiert die Produkte bei denen eine Differenzierung zwischen DR und DRD mittels TEM nicht oder nur schwer möglich war.

kann etwa zuvor als Ligand adsorbiert worden sein.^[137] Im vorherigen Kapitel (Kap. 5.2.1) wurde bereits vermutet, dass ein Ligandenaustausch zu Beginn der Reaktion stattfindet. Die adsorbierten PbCl₂-Liganden stehen dann nach dem Verbrauch des restlichen PbCl₂ aus der Lösung dem KA zur Verfügung.

Aus den Ergebnissen der Ausbeuten kann abgeleitet werden, dass die Reaktionszeit von 2 min ein Optimum für eine maximale CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute darstellt. Wird eine kürzere Reaktionszeit gewählt, ist die CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute hauptsächlich bei Verwendung geringer PbCl₂-Stoffmengen zu gering. Bei einer längeren Reaktionszeit und einer höheren PbCl₂-Stoffmenge steigert sich die PbS-QP-Ausbeute.

Weitere Experimente wurden mit einer Reaktionszeit von 2 min und kleinen bis mittleren Stoffmengen von PbCl₂ durchgeführt und die Produkte erneut mit TEM untersucht. Die Ausbeute, die längste Achse von jedem untersuchten NK und die Größe der hergestellten CdSe/CdS/PbS-DRDs zeigt Abbildung 5.9.

Bei der Bestimmung der Ausbeute für die Experimente, in denen geringen Stoffmengen PbCl₂ (0.9 kEq, 1.3 kEq) eingesetzt wurden, konnte mit den TEM-Aufnahmen kaum ein Unterschied zwischen CdSe/CdS-DRs und CdSe/CdS/PbS-DRDs erkannt werden. Es hatten sich bei diesen NKs noch keine sphärischen Spitzen gebildet, und ein Materialunterschied ist nicht messbar. Die Ergebnisse der Ausbeute in diesem Bereich sind in Abbildung 5.9 (a) mit einem grauen Hintergrund gekennzeichnet und entsprechend bei der Interpretation zu beachten.

Ab der PbCl₂-Stoffmenge, bei der CdSe/CdS/PbS-DRDs in den TEM-Aufnahmen klar erkennbar waren, zeigte sich auch eine Abnahme des CdSe/CdS-DRs-Anteils, wobei die

5. Auswertung und Diskussion

Ausbeute der CdSe/CdS-DRs mit steigender PbCl₂-Stoffmenge einen konstanten Wert einnahm. Die Ausbeute der CdSe/CdS/PbS-DRDs stieg zunächst an, bis ein Maximum von ca. 40 % bei ca. 1.5 kEq erreicht wurde. Anschließend nahm die Ausbeute von CdSe/CdS/PbS-DRDs wieder ab, bis sie schließlich geringer war als die Ausbeute von PbS-QPs. Letztere stieg kontinuierlich an. Demnach gibt es eine optimale Menge für die Synthese von CdSe/CdS/PbS-DRDs.

Die Analyse der jeweiligen NK-Längen zeigt Abbildung 5.9 (b). Die Gauß-Verteilungen wurden dazu aufgetragen und ihre Mittelwerte mit einem roten Dreieck gekennzeichnet. Aus dieser Auswertung geht eine Abnahme der Partikellänge mit der PbCl₂-Stoffmenge deutlich hervor. Ab einer Menge von mehr als 1.3 kEq wurde eine zweite Verteilung bei kleineren Längen festgestellt. Diese Verteilung ist den PbS-QPs zuzuschreiben, die auch in Abbildung 5.9 (a) ab dieser PbCl₂-Stoffmenge beobachtet wurden. Diese kleinere Länge bzw. der Durchmesser der sphärischen Partikel stieg mit der Stoffmenge des zugegebenen PbCl₂. Bei größeren Stoffmengen von PbCl₂ gingen die Verteilungen ineinander über. Für eine Unterscheidung dieser Partikel ist folglich eine Korrelation mit der Form bzw. dem Aspektverhältnis notwendig.

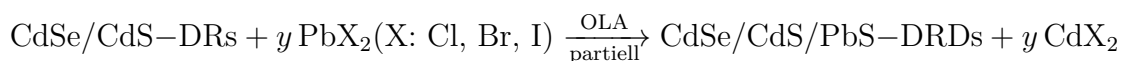
Die geometrischen Parameter, außer dem Stab-Durchmesser in Abbildung 5.9 (c), zeigten ebenfalls Veränderungen mit der Erhöhung der PbCl₂-Stoffmenge. Die Länge L_{CdS} der CdS-Schale nahm mit der PbCl₂-Stoffmenge ab. Im Vergleich mit Abbildung 5.7 zeigte sich, dass die Abnahme der Stablänge größer als der Spitzendurchmesser ist. Diese Beobachtung zeigt demnach einen Verlust von Material durch Abfallen von einer oder mehreren PbS-Spitzen eines CdSe/CdS/PbS-DRDs. Während dieses Prozesses stieg gleichermaßen der Durchmesser d_{PbS} der PbS-Spitzen an. Der PbS-Spitzendurchmesser konnte als Folge dessen durch die Stoffmenge der Vorläuferverbindung eingestellt werden. Eine weitere Erkenntnis für die PbS-Spitzen aus einem Vergleich mit Abbildung 5.9 (b) ist, dass die PbS-Spitzen im Durchmesser kleiner als die einzelnen PbS-QPs waren.

Zusammenfassend wurden folgende Erkenntnisse gewonnen: Das Verhältnis zwischen CdSe/CdS/PbS-DRDs, CdSe/CdS-DRs und PbS-QPs kann über die Zeit und die Stoffmenge der Blei-Vorläuferverbindung eingestellt werden. Die optimale Zeit für eine maximale Ausbeute an CdSe/CdS/PbS-DRDs beträgt 2 min. Bei der Stoffmenge der Vorläuferverbindung muss eine mittlere Stoffmenge (ca. 2 kEq) eingesetzt werden. Diese variiert allerdings mit der Ausgangs-CdSe/CdS-DR-Probe. Der PbS-Spitzendurchmesser lässt sich ebenfalls über die Zeit und die Menge der Vorläuferverbindung einstellen, wobei mit einer größeren Menge größere Spitzendurchmesser erhalten werden. Die Länge des CdS-Stabes der CdSe/CdS/PbS-DRDs, also auch die gesamte Länge aller NKs, nimmt ebenfalls mit

der Zeit und steigender PbCl_2 -Stoffmenge ab. Die Abnahme der Stablänge ist in jeder Beobachtung größer als der PbS-Spitzendurchmesser. Aufgrund dessen wird mit der steigenden PbS-QP-Ausbeute vermutet, dass die PbS-Spitzen von den CdSe/CdS/PbS-DRDs abfallen. Aus diesen Ergebnissen konnte ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden. Dieser ist in Kapitel 5.4 erläutert.

5.3.2. Einfluss der Halogene in der Vorläuferverbindung

Nach der Untersuchung des Einflusses der Reaktionszeit und der relativen Stoffmenge von PbCl_2 auf die Reaktionsprodukte sollte nun das PbCl_2 gegen PbBr_2 und PbI_2 ausgetauscht werden, wie es folgende Gleichung zeigt. Damit sollte ein möglicher Einfluss des Halogens in der Vorläuferverbindung auf die Reaktionsprodukte eruiert werden.



Erste Untersuchungen dazu wurden in Zusammenarbeit mit Luis-Felipe Mochalski, die zum Teil bereits in seiner Bachelorarbeit mit dem Titel „*Investigation of cation exchanges for the synthesis of CdSe/CdS/PbS double quantum dots in regard to the precursor*“ veröffentlicht sind, durchgeführt. Die Untersuchungen der Bachelorarbeit zeigten, dass ein Austausch des PbCl_2 einen Einfluss auf die Produkte hat. Bei Verwendung gleicher Stoffmengen der Bleihalogenide ergab sich die größte Menge PbS (unabhängig, ob es frei oder an CdS war) mit PbI_2 , gefolgt von PbBr_2 und PbCl_2 . Die Länge der CdSe/CdS-DRs wurde am stärksten mit PbCl_2 verkürzt, wobei zusätzlich die höchste Produktion von PbS-QPs beobachtet wurde. Entsprechend wurde PbCl_2 als am reaktivsten eingestuft. Die Ausbeuten wurden in der Bachelorarbeit als Verhältnisse zwischen immer zwei Produktarten untersucht. Außerdem wurden optische Untersuchungen durchgeführt. Diese zeigten, dass die hergestellten Proben im NIR- sowie im sichtbaren Wellenlängenbereich emittierten.^[176]

Da Ensemblemessungen aufgenommen wurden, konnte die Emission von allen Partikelarten stammen. Die Ergebnisse aus der Bachelorarbeit wurden ohne die optischen Untersuchungen reproduziert, die Ausbeuteauswertung überarbeitet, durch weitere Experimente erweitert und werden im Folgenden vorgestellt.

Mit PbCl_2 , PbBr_2 und PbI_2 wurden verschiedene Experimentserien durchgeführt. Abbildung 5.10 (a-c) zeigt beispielhafte TEM-Aufnahmen von Reaktionsprodukten, die mit PbCl_2 , PbBr_2 und PbI_2 hergestellt wurden. Auf allen TEM-Aufnahmen sind CdSe/CdS/

5. Auswertung und Diskussion

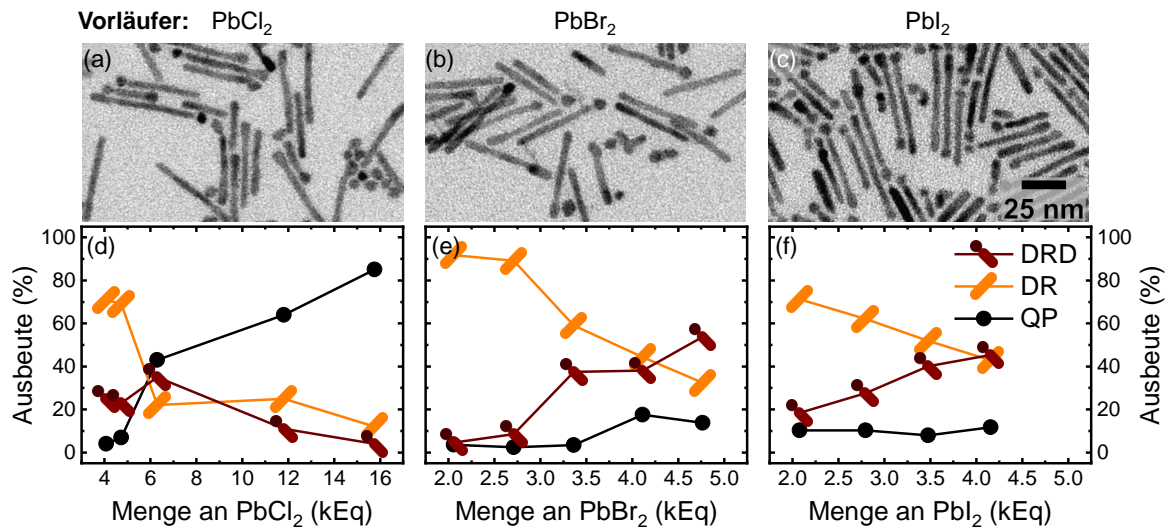


Abbildung 5.10. TEM-Aufnahmen (a-c) von Reaktionen mit PbCl_2 , PbBr_2 und PbI_2 , sowie (d-f) Ausbeuten von PbS-QPs (QP), CdSe/CdS-DRs (DR) und CdSe/CdS/PbS-DRDs (DRD) gegen die eingesetzte Menge des jeweiligen Bleihalogenids.

PbS-DRDs, CdSe/CdS-DRs und PbS-QPs abgebildet. Im Gegensatz zu den Reaktionen in den vorherigen Kapitel wurden in diese Experimente CdSe/CdS-DRs eingesetzt, die bis zu 16 nm länger waren. Demnach lassen sich CdSe/CdS/PbS-DRDs ebenfalls mit PbBr_2 und PbI_2 und unabhängig von der CdSe/CdS-DR-Länge herstellen.

In Abbildung 5.10 (d-f) sind die Ausbeute gegen die Stoffmengen für drei Experimentserien aufgetragen. Die eingesetzten Stoffmengen der Bleihalogenide betragen 2–16 kEq. Die Reaktionen mit PbBr_2 und PbI_2 zeigen, wie die CdSe/CdS-DRs mit steigender Stoffmenge des Bleivorläufers verbraucht wird und CdSe/CdS/PbS-DRDs entstehen, wohingegen die Produktion der PbS-QPs nicht anstieg. Bei der Experimentserie mit PbCl_2 wurden größere Stoffmengen eingesetzt als in den Reaktionen mit PbBr_2 und PbI_2 . Hier wurden bei der geringsten eingesetzten Stoffmenge bereits CdSe/CdS/PbS-DRDs beobachtet. Mit steigendem Einsatz von PbCl_2 sank die Menge der CdSe/CdS-DRs und die Menge der PbS-QPs stieg an.

Eine Vergleichbarkeit zwischen Reaktionsreihen mit verschiedenen CdSe/CdS-DR-Proben sollte mit der Wahl der relativen Einheit für die Stoffmenge (kEq) geschaffen werden. Dennoch ist die Konzentrationsbestimmung der CdSe/CdS-DRs fehlerbehaftet (siehe Kap. 2.3.2). Obwohl die Vergleichbarkeit zwischen den Reaktionsreihen aus Abbildung 5.10 erschwert war, wurden ähnliche Tendenzen gezeigt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den drei Bleiverbindungen zu schaffen, wurden weitere Reaktionen mit einer CdSe/CdS-DR-Probe durchgeführt. Es wurden von jedem Bleihalogenid je zwei Stoff-

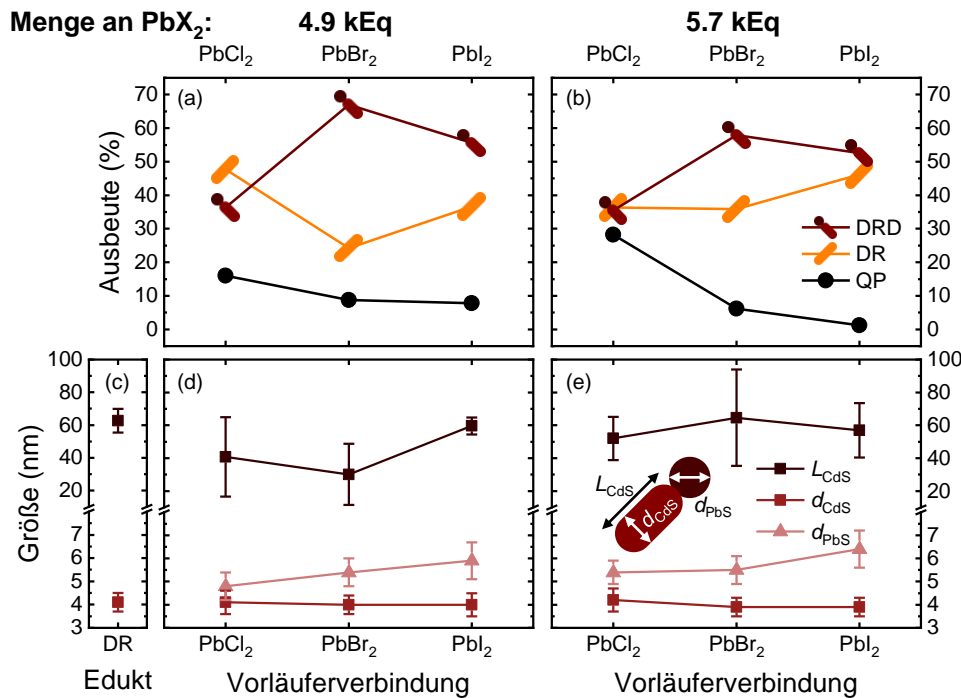


Abbildung 5.11. Direkter Vergleich der Produkte beim Einsatz verschiedener Bleihalogenide. (a/b) Ausbeute-Auftragungen gegen das eingesetzte Bleihalogenid mit unterschiedlichen Mengen des Vorläufers und die geometrischen Parameter (c) der eingesetzten CdSe/CdS-DRs und (d/e) der erhaltenen CdSe/CdS/PbS-DRDs für die jeweilige Reaktion.

mengen (4.9 und 5.7 kEq) eingesetzt, sodass zwei Datensätze mit jedem Bleihalogenid erhoben wurden. In diesen Datensätzen konnten dann die Effekte der Halogene direkt verglichen werden.

Die Ausbeute-Auftragungen in Abb. 5.11 (a/b) zeigen einen direkten Vergleich der Verwendung von den drei Bleivorläufern. Mit PbBr₂ gefolgt von PbI₂ bildete sich die höchste Ausbeute von CdSe/CdS/PbS-DRDs. Wohingegen mit PbI₂ am wenigsten PbS-QPs und mit PbCl₂ am meisten PbS-QPs erzeugt wurden. Diese Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss der Wahl des Vorläufers.

Die als CdSe/CdS/PbS-DRDs erkannten Nanokristalle wurden hinsichtlich ihrer Größe untersucht. Abbildung 5.11 (c-e) zeigt, dass die Stablänge der CdSe/CdS/PbS-DRDs abgenommen und die Verteilung der Länge zugenommen hat. Der Durchmesser blieb konstant. Bei der Betrachtung der Spitzendurchmesser zeichnet sich ein Wachstum mit steigender Ordnungszahl des Halogens ab. Die kleinsten Spitzen wurden mit PbCl₂ und die größten Spitzen mit PbI₂ hergestellt.

In der Literatur^[97] (vgl. Kap. 2.3.1) wurden ähnliche Ergebnisse für die Synthese von PbS-QPs aus Bleihalogeniden und Schwefel in OLA gelöst erzielt. Mit PbI₂ bildeten sich

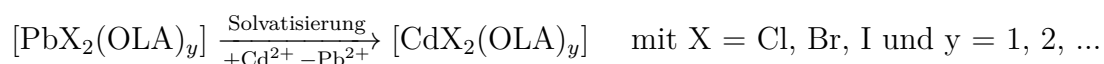
5. Auswertung und Diskussion

im Vergleich zu PbBr_2 und PbCl_2 aufgrund der verschiedenen Reaktivität und Viskosität die größten PbS-QPs.^[97] In dieser Arbeit bilden sich die unterschiedlich großen PbS-Spitzendurchmesser jedoch nur aufgrund der Reaktivität, denn die Viskosität der Reaktionsmischung kann infolge einer niedrigen Konzentration (Hier: 2.0 mM bzw. 2.4 mM, Literatur: 300 mM^[97]) vernachlässigt werden.

Zusammenfassend erbringen die Experimente wie in der Arbeit von Luis Felipe-Mochalski den Nachweis, dass die Auswahl des Bleivorläufers die Produkte maßgeblich beeinflussen kann. Entsprechend kann bei gewünschten Zielparametern der Probe die entsprechende Bleiverbindung verwendet werden. Die kleineren Spitzen, die sich im Einsatz mit PbCl_2 bilden, und die gleichzeitige erhöhte Produktion von Nebenprodukten deuten auf eine höhere Reaktivität des PbCl_2 hin. PbBr_2 und PbI_2 sind weniger reaktiv, was zu einer geringeren PbS-QP-Ausbeute und höheren CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute führt. Die geringste Produktion von PbS-QPs und der geringere Verbrauch von CdSe/CdS-DRs mit PbI_2 spricht für die geringste Reaktivität. Im Gegenzug können die erhaltenen CdSe/CdS/PbS-DRDs größere Spitzen bilden.

Berechnung nach DFT

Die Tendenzen, die sich im vorherigen Kapitel für die verschiedenen Bleihalogenide ergeben haben, wurden in der Literatur über die thermodynamische Stabilität der Edukte und Produkte erklärt. Lee *et al.*^[50] beschrieb die Triebkraft des KA mittels des HSAB-Konzepts (vgl. Kap. 2.3.3). In Kapitel 2.2.5 wurde mit Abbildung 2.4 ebenfalls gezeigt, dass Liganden der Vorläuferverbindungen an der Solvatisierung des KAs beteiligt sind. Die folgende Reaktionsgleichung zeigt diesen Sachverhalt erneut.



Das eingesetzte Bleihalogenid wird durch OLA-Liganden komplexiert der Reaktion zur Verfügung gestellt. Durch die Solvatisierung bildet das ausgetauschte Cadmium(II)-Kation mit den Chlorido- und den OLA-Liganden erneut einen Komplex. Die Liganden haben also einen thermodynamischen Einfluss auf den KA. Die Triebkraft für den KA ist also durch die Liganden gegeben.

Im folgenden Kapitel wurde der Versuch gemacht, über das HSAB-Konzept hinaus die Stabilität verschiedener Blei(II)- und Cadmium(II)-Komplexen zu berechnen. Hierfür wurde die DFT genutzt und die totalen Energien verschiedener Komplexe bestimmt. Die DFT-Berechnungen wurden von Karen Schaefer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Car-

men Herrmann im Rahmen einer Kooperation durch das Graduiertenkolleg Nanohybrid durchgeführt.

Zur Vereinfachung der DFT-Berechnungen wurde angenommen, dass die Energie bzw. die Energiedifferenz der Komplexe nicht durch die ungesättigte Alkylkette des OLAs beeinflusst wird.^[177] Außerdem wurde gezeigt, dass sich Ketten-Ketten-Van-der-Waals-Wechselwirkungen unter den Liganden mit den freien OLA bzw. dem Lösungsmittel ausgleichen.^[178] Aufgrund dessen wurde OLA durch Methylamin in den Berechnungen ausgetauscht.

In den DFT-Berechnungen wurden verschiedene Kombinationen von Blei(II)- und Cadmium(II)halogenido-Komplexen mit Methylamin optimiert. Ausgehend von literaturbekannten^[179,180] Bleikomplexen wurden bei den Eingabestrukturen zwei Halogenido-Liganden angenommen und die Anzahl der Zentralatome von 1 bis 2 und der Methylamin-Liganden von 1 bis 4 variiert, sodass die Zentralatome eine Koordinationszahl (KZ) von 3 bis 6 hatten. Bei möglichen Isomeren wurden jeweils die Eingabestrukturen der verschiedenen Isomere optimiert. Eine vollständige Liste mit Ein- und Ausgabestrukturen zeigt Tabelle A.1 im Anhang. Viele der modellierten Komplexe sind bei der Optimierung dissoziiert. Die Komplexe, die während der Optimierung stabil blieben, sind in Tabelle 5.2 mit den nach der SCF-Methode minimalen totalen Energien aufgelistet.

Tabelle 5.2. Übersicht über Ergebnisse von DFT-Berechnungen von Blei(II)- und Cadmium(II)-Komplexen mit Halogeniden und Methylamin. Zu beachten ist, dass die *cis*- und *trans*-Angaben sich auf die Halogenido-Liganden beziehen.

	Blei(II)-Komplexe		Cadmium(II)-Komplexe	
	Summenformel	Energie in GJ/mol	Summenformel	Energie in GJ/mol
Chlorido	[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂)]	-3.1758	[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂)]	-3.1097
	[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	-3.4277	[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	-3.3616
	Keine weiteren stabilen Komplexe		<i>trans</i> -[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	-3.6134
			<i>cis</i> -[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	-3.8652
Bromido	[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂)]	-14.2774	[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂)]	-14.2113
	[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	-14.5292	[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	-14.4631
	Keine weiteren stabilen Komplexe		<i>trans</i> -[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	-14.7150
			<i>cis</i> -[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	-14.9668
Iodido	[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂)]	-2.3230	[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂)]	-2.2569
	[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	-2.5749	[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	-2.5088
	Keine weiteren stabilen Komplexe		<i>trans</i> -[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	-2.7606
			<i>cis</i> -[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	-3.0125

5. Auswertung und Diskussion

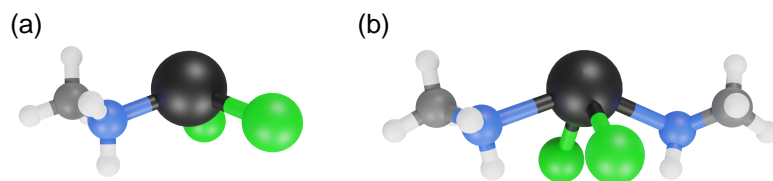


Abbildung 5.12. Stabile Bleikomplexe aus den DFT-Berechnungen, mit zwei Chlorido- und (a) einem bzw. (b) zwei Methylamin-Liganden (Pb: schwarz, Cl: grün, N: blau, C: grau, H: hellgrau).

Aus den Tabellen geht hervor, dass Cadmium(II) mit allen KZs stabile Komplexe bilden konnte. Die Stabilität der Komplexe innerhalb der Halogenido-Liganden ordnet sich dabei nach $\text{Br}^- \gg \text{Cl}^- > \text{I}^-$. Die gleiche Tendenz zeigen die Blei(II)-Komplexe. Allerdings bildet Blei(II) nur stabile Komplexe mit einer KZ von 3 oder 4 aus, also mit ein bis zwei Methylamin-Liganden. Die ausgebildeten Komplexe sind entweder pyramidal (KZ = 3, vgl. Abb. 5.12 (a)), oder bilden eine verzerrte Struktur zwischen einer wippenartigen und quadratisch-planaren Struktur (vgl. Abb. 5.12 (b)) aus.

Die Ausbildung dieser Strukturen kann durch die Betrachtung der Elektronenkonfiguration begründet werden. Pb^{2+} -Kationen haben eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, während Cd^{2+} -Kationen eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Kr}] 4d^{10}$ aufweisen. Die d-Orbitale bilden eine vollständig gefüllte Schale, die gleichverteilt um die Atomkerne vorliegt. Die s-Elektronen von den Pb^{2+} -Kationen hingegen bilden ein freies Elektronenpaar an der Spitze der Pyramiden, wodurch keine planaren Strukturen möglich sind. Die Verzerrung entsteht dann im weiteren Sinne durch sterische und elektronische Effekte der unterschiedlichen Donoratome.

Ein direkter Vergleich zwischen den Blei(II)- und Cadmium(II)-Komplexen bzw. ihren totalen Energien ist nicht möglich, da die totale Energie bestimmt wurde und der Beitrag des Zentralatoms dominiert. Ebenfalls können die stabilsten Blei(II)-Komplexe nicht mit den Cadmium(II)-Komplexen verglichen werden, da die Ligandenanzahl variiert und dies ebenfalls einen Effekt auf die Energie hat. Dennoch kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, dass die Cadmium(II)-Komplexe favorisiert sind. Dies ergibt sich aus der Anzahl der Liganden mit denen die Komplexe stabilisiert werden. Cadmium(II) bildet stabilere Komplexe mit mehr koordinierten Methylamin-Liganden (bis zu 4) im Gegensatz zu Blei(ii) (bis zu 2 Liganden). Dadurch liegt das Gleichgewicht des KAs auf der Seite des Cadmiums(II), also einer Bildung von PbS.

Diese Ergebnisse erklären damit die Ergebnisse der Laborexperimente nicht vollständig. Durch die hohe Stabilität der Bromido-Isomere kann eine langsamere Reaktion ver-

mutet werden. Dies kann also für eine höhere CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute sprechen. Nach dieser Argumentation müsste mit PbCl₂ die nächstbessere CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute erlangt werden. Da allerdings mit PbI₂ dieses Ergebnis erzielt wurde, müssen weitere Faktoren relevant sein. Dies könnte etwa eine geringe Verfügbarkeit von Blei-Kationen für die Reaktion sein, da die Komplexierung des PbI₂ nicht oder schwer stattfindet.^[97] Dadurch reagiert PbCl₂ im Umkehrschluss besser. Zu beachten ist auch die Vernachlässigung des Amins als Lösungsmittel in den DFT-Rechnungen, denn das Amin liegt in der Reaktion im Überschuss vor. Die Umgebungsfaktoren der Komplexe sind damit in der DFT-Rechnung signifikant anders als in der Reaktion. Ebenfalls können die Ergebnisse der DFT-Berechnungen nur ein lokales Minimum sein, und das globale Minimum wurde nicht erreicht. Dies würde ebenfalls weitere Einflüsse auf die Auswertung der Berechnungen haben. Dennoch haben die Berechnungen gezeigt, dass die Halogenide in der Vorläuferverbindung einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der Komplexe haben und damit auch die Reaktion beeinflussen.

5.3.3. Einfluss des Durchmessers der CdSe/CdS-DRs

Der letzte Parameter, der untersucht wurde und hier erörtert wird, war der Durchmesser der in die Reaktion eingesetzten CdSe/CdS-DRs. Die Reaktionszonenbreite ist verantwortlich für die Umformung der Spitze, wie es in der Literatur^[73,74] und Kapitel 5.2.1 festgestellt wurde. Die Beobachtungen haben gezeigt, dass durch Gitterverspannungen die Spitze der CdSe/CdS/PbS-DRDs letztlich abgetrennt wird. Dickere NRs zeigten mit anderen Bleiverbindungen, dass sie ein Abtrennen oder Umformen nicht eingehen müssen.^[50] Dieser Effekt sollte für die hier verwendete Reaktion untersucht werden.

Für die Untersuchung wurden drei unterschiedliche CdSe/CdS-DR-Proben verwendet. Die verwendeten CdSe/CdS-DRs hatten die mittels TEM ermittelten und in Tabelle 5.3 aufgelisteten geometrischen Parameter. Abbildung 5.13 zeigt die Absorptionsspektren dieser Proben.

Für diese drei Proben wurden zwei verschiedene CdSe-Kerne verwendet. Entsprechend

Tabelle 5.3. Geometrische Parameter der CdSe/CdS-DRs für die Untersuchung des Durchmesser-Einflusses.

Länge (nm)	Durchmesser (nm)
45.1 ± 2.9	3.3 ± 0.3
51.4 ± 10.8	3.8 ± 0.5
20.7 ± 1.3	4.6 ± 0.4

5. Auswertung und Diskussion

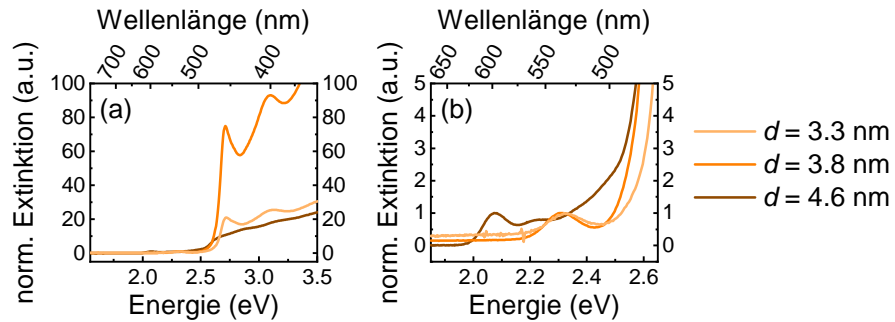


Abbildung 5.13. (a) Absorptionsspektren und (b) ein vergrößerter Ausschnitt der Spektren von drei verschiedenen CdSe/CdS-DRs-Proben mit unterschiedlichem Durchmesser d , der mittels TEM-Aufnahmen bestimmt wurde.

unterschiedlich sind die ersten exzit. Maxima bei verschiedenen Absorptionswellenlängen. Während die CdS-Absorptionsmaxima wenig verschoben sind, liegen die CdSe-Absorptionsmaxima für die beiden dünneren CdSe/CdS-DR-Proben bei 2.32 eV (533 nm) und 2.30 eV (538 nm). Das Maximum für die 4.6 nm dicken CdSe/CdS-DRs ist bei höheren Wellenlängen (2.07 eV/598 nm). Der Einsatz der gleichen Kerne zeigt, dass der Durchmesser sich geringfügig durch Variation der Syntheseparameter einstellen lässt. Gezielter kann ein breiteres Durchmesserspektrum mittels verschiedener Kerne erzielt werden.

Mit diesen drei CdSe/CdS-DR-Proben wurden KA-Experimente mit unterschiedlichen Mengen PbCl_2 durchgeführt. Die Ergebnisse für die dünneren Proben wurden bereits in den Abbildungen 5.9 und 5.10 gezeigt. Zur Veranschaulichung und zum besseren Vergleich wurden die Ausbeuteauftragungen nochmals in Abbildung 5.14 (a/b) abgebildet. Ebenfalls wurden in Abbildung 5.14 (c, Volls. Fäll.) die Ausbeuten für die Experimente mit den dicksten ($d = 4.6$ nm) CdSe/CdS-DRs aufgetragen. Die Bereiche, in denen die CdSe/CdS-DRs von CdSe/CdS/PbS-DRDs mittels TEM nicht differenziert werden konnten, sind mit einem grauen Hintergrund markiert. Damit können auch die variierenden Stoffmengen an PbCl_2 besser verglichen werden.

Der direkte Vergleich zeigt, dass mit den dicksten CdSe/CdS-DRs der größte (mehr als 70 %) CdSe/CdS/PbS-DRD-Anteil erhalten wurde. Die PbS-QPs-Ausbeute liegt entsprechend unter 20 %. Der Anstieg der CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute und die geringe PbS-QP-Ausbeute konnten mit den anderen CdSe/CdS-DRs nicht beobachtet werden. Mit den 3.3 nm dicken CdSe/CdS-DRs wurde lediglich eine CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute von knapp 40 % erreicht. Mit den 3.8 nm dicken CdSe/CdS-DRs wurde kein signifikantes Maximum erreicht. Zusätzlich stieg die Ausbeute der PbS-QPs über 80 % an.

Mit dickeren CdSe/CdS-DRs können demnach mehr CdSe/CdS/PbS-DRDs hergestellt werden, die eine stabilere Verbindung des CdS und PbS aufweisen. Dies steht im Einklang

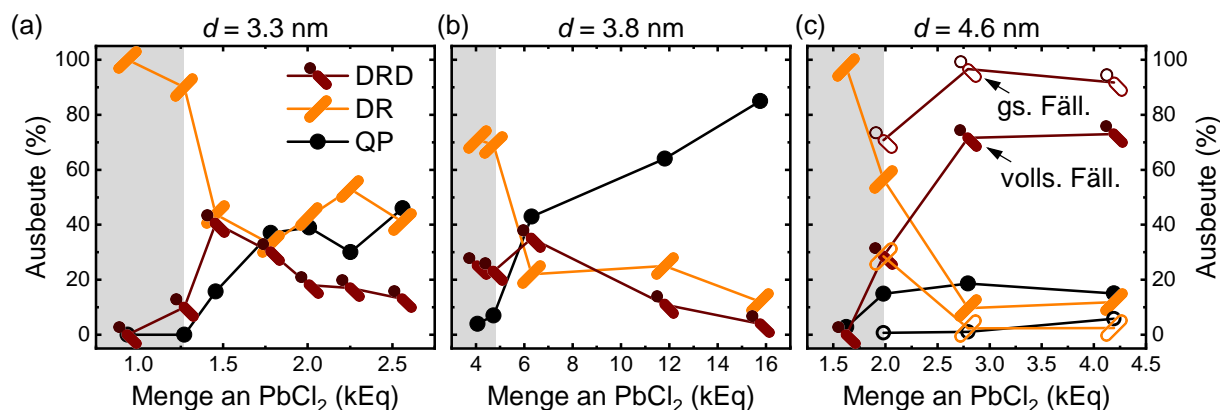


Abbildung 5.14. Drei Ausbeuteauftragungen von Experimenten mit unterschiedlich dicken CdSe/CdS-DRs-Proben. Die Probe mit einem Durchmesser von 4.6 nm wurden einer vollständigen Fällung (volls. Fäll.) und einer größenselektiven Fällung (gs. Fäll.) unterzogen. Die Produkte aus beiden Methoden wurden analysiert und aufgetragen. Die grau markierten Bereiche beinhalten Daten, bei denen mittels TEM CdSe/CdS-DRs und CdSe/CdS/PbS-DRDs nicht unterschieden werden konnten.

mit der Theorie der Reaktionszonenbreite^[74] und der Ergebnisse von Lee *et al.*^[50]. Eine Verwendung von dünneren CdSe/CdS-DRs für möglichst kleine Spitzen ist demnach nicht empfehlenswert, wenn die Nebenprodukte unerwünscht sind.

Die erhaltenen Produkte aus den Reaktionen mit den dicksten CdSe/CdS-DRs wurden vor der üblichen Reinigung mittels vollständiger Zentrifugation aufgeteilt. Eine Hälfte wurde der vollständigen Fällung unterzogen, während bei der anderen Hälfte eine größenselektive Fällung angelehnt an Murray *et al.*^[3] durchgeführt wurde. Doch bevor eine größenselektive Fällung durchgeführt wurde, wurde zunächst eine vollständige Fällung zum Entfernen von überschüssigen Chemikalien aus dem Reaktionsgemisch durchgeführt. Der Verlauf der größenselektiven Fällung erfolgte dann über eine schrittweise Zugabe eines Fällungsmittels (hier: Isopropanol) zu der NK-Lösung. Nach jeder Zugabe des Fällungsmittels wurde das Gemisch bei einer niedrigen Drehzahl zentrifugiert. Falls ein Niederschlag zu beobachten war und der Überstand weiterhin farbig erschien, wurden die Phasen getrennt. Der Überstand wurde verworfen und der Niederschlag erneut gelöst, sodass mehrere Durchläufe (Erhalten von Niederschlag und farbigem Überstand) durchgeführt wurden (für Details über die Mengen der Lösungsmittel vgl. Kapitel 6.2.5). Abbildung 5.14 (c) zeigt die erfolgreiche Abtrennung der CdSe/CdS-DRs und PbS-QPs von den CdSe/CdS/PbS-DRDs. Im Endergebnis konnte die CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute auf über 95 % gesteigert werden.

Von dem Reaktionsgemisch, in dem 2.8 kEq PbCl₂ eingesetzt wurden, wurden nach der

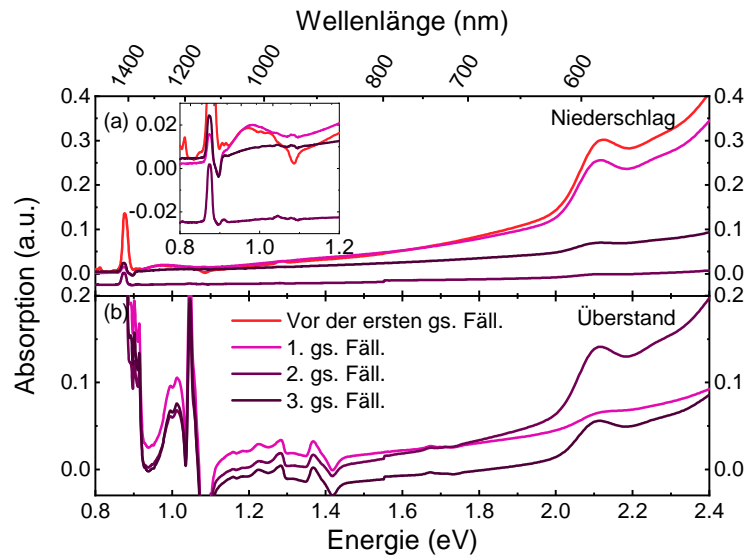


Abbildung 5.15. Absorptionsspektren von (a) gelöstem Niederschlägen und (b) Überständen aus der gröÙenselektiven Fällung der CdSe/CdS-DRs mit einem Durchmesser von 4.8 nm und 2.8 kEq PbCl₂ zur Verfolgung dieser Fällung.

gröÙenselektiven Fällungen Absorptionsspektren aufgenommen. Als Hintergrund wurde für diese Messungen Toluol gemessen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.15 aufgetragen.

Das markanteste Charakteristikum der gezeigten Absorptionsspektren bei 2.1 eV / 590 nm ist die Absorption im CdSe. In den Spektren der Niederschläge ist die Absorption des CdSe zunächst als Maximum ausgeprägt. Mit jeder weiteren erfolgreichen Fällung tritt die Absorption deutlicher hervor. In den Spektren des Überstandes erscheint dieser Trend hingegen umgekehrt. Die Spektren der letzten Fällungen zeigen ein ausgeprägtes Maximum, das einem Übergang CdSe zuzuordnen ist. Die Absorption im CdS (vgl. Abb. A.1) zeigt ein ähnliches Verhalten. Dies deutet auf die erfolgreiche Abtrennung von CdSe/CdS-DRs hin.

Bei der Analyse der Absorption im NIR-Wellenlängenbereich zeigt sich im Spektrum des Niederschlags, der vor der ersten gröÙenselektiven Fällung erhalten wurde, eine Bande sowie eine erhöhte Absorption vor dem CdSe-Maximum. Diese Bande ist für einen Übergang im PbS charakteristisch, die weitere Absorption entspricht entsprechend höheren Übergängen im PbS. Nach der ersten erfolgreichen Fällung konnte das Maximum nicht mehr in den Spektren des Niederschlags beobachtet werden. In den Absorptionsspektren der Überstände wurde das verschwundene Maximum ebenso nicht erfasst, da in diesem Bereich das Fällungsmittel (Isopropanol) absorbierte. (Von einer weiteren vollständigen Fällung des Überstands wurde aufgrund des Aufwands der gröÙenselektiven Fällung ab-

Tabelle 5.4. Geometrische Parameter (Stab-Länge L_{Stab} , Stab-Durchmesser d_{Stab} , Spitzendurchmesser d_{Spitze}) der CdSe/CdS/PbS-DRDs aus den Experimenten mit den dicksten ($d = 4.6$ nm) CdSe/CdS-DRs im Vergleich zwischen vollständiger und gröbenselektiver Fällung.

$n(\text{PbCl}_2)$ (kEq)	Volls. Fäll.			Gs. Fäll.		
	L_{Stab} (nm)	d_{Stab} (nm)	d_{Spitze} (nm)	L_{Stab} (nm)	d_{Stab} (nm)	d_{Spitze} (nm)
1.6	19.6 ± 1.5	4.7 ± 0.5	–	Keine Größ.-sel. Fäll. durchgeführt		
2.0	17.9 ± 1.3	4.5 ± 0.4	4.1 ± 0.6	18.5 ± 1.5	4.5 ± 0.5	4.8 ± 0.6
2.8	16.5 ± 1.4	4.7 ± 0.5	5.2 ± 0.7	17.0 ± 1.2	4.7 ± 0.4	5.5 ± 0.6
4.2	14.7 ± 2.0	4.5 ± 0.4	5.4 ± 0.6	15.3 ± 1.6	4.6 ± 0.5	5.5 ± 0.7

gesehen.) Allerdings zeigten die Absorptionsspektren der Überstände auch bei größeren Wellenlängen eine zunehmende Absorption. Das Verschwinden des Maximums und die zunehmende Absorption deuten auf die Abtrennung von PbS-QPs hin.

Die aus der vollständigen und gröbenselektiven Fällung erhaltenen CdSe/CdS/PbS-DRDs wurden mittels TEM zusätzlich hinsichtlich ihrer Größe untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. In den Ergebnissen ist die Verringerung der Länge, der gleichbleibende Stabdurchmesser und der steigende Spitzendurchmesser durch die Zunahme der PbCl_2 -Stoffmenge wieder erkennbar und hat demnach auch Gültigkeit für dickere CdSe/CdS-DRs. Im Vergleich zwischen den Fällungsmethoden wird deutlich, dass auch kürzere bzw. kleinere CdSe/CdS/PbS-DRDs entfernt wurden. Damit wurden drei CdSe/CdS/PbS-DRD-Proben hergestellt, die sich wesentlich in ihrer Länge unterscheiden. Die Spitzendurchmesser, die sich in der Reaktion mit 2.8 kEq und 4.2 kEq PbCl_2 bildeten, sind laut den Ergebnissen gleich. In den optischen Untersuchungen wird allerdings deutlich, dass doch ein signifikanter Unterschied vorliegt. Diese Daten werden in Kapitel 5.5 vorgestellt.

Zusammenfassend wurde demonstriert, dass stabilere CdSe/CdS/PbS-DRDs mit dickeren CdSe/CdS-DRs hergestellt werden können und die CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute optimiert werden kann. Eine Verwendung von dünneren CdSe/CdS-DRs für kleine PbS-spitzen ist nicht empfehlenswert, da die Ausbeute der Nebenprodukte erhöht wird. Abhilfe kann gröbenselektive Fällung schaffen, die Nebenprodukte entfernt und mittels Absorptionsspektroskopie verfolgt werden kann. Durch gröbenselektive Fällung wurde die CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute weiter verbessert. Somit wurde eine CdSe/CdS/PbS-DRD-Probe erhalten, die zu über 95 % aus CdSe/CdS/PbS-DRDs besteht.

5.4. Mechanismus

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln lassen es zu, an dieser Stelle einen Mechanismus für den KA an CdSe/CdS-DRs vorzuschlagen. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 5.16 dargestellt und beinhaltet mehrere Schritte von KA-Reaktionen und Ablösen von Spitzen, die die Transformation von CdSe/CdS-DRs zu PbS-QPs beschreiben.

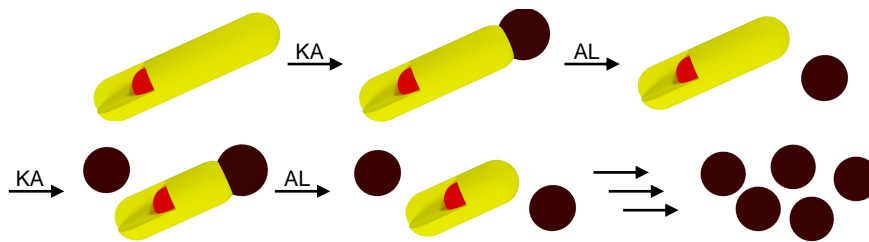


Abbildung 5.16. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus. Der Mechanismus zeigt die sukzessive Reihenfolge von KA-Reaktionen und das Ablösen (AL) von PbS-Spitzen zur Umwandlung von CdSe/CdS-DRs zu PbS-QPs.

Die Reaktion startet mit einem anisotropen KA an der Spitze eines CdSe/CdS-DRs. Dieser KA wird durch die Komplexbildung von Cadmiumhalogenid mit OLA getrieben. Während dieser ersten Reaktion wird die Kristallstruktur der Stabspitze von hexagonalem Wurtzit zu kubischem Natriumchlorid verändert. Ab einer entsprechenden Ausbildung der *rs*-PbS-Spitze entsteht eine Einschnürung zwischen dem CdS und dem PbS. Der vorliegende Partikel ist dann der erste CdSe/CdS/PbS-DRD. Durch weiteres Voranschreiten der Reaktion kann ein Ablösen der PbS-Spitze auftreten. Durch diese Reaktion entstehen freie PbS-QPs und verkürzte CdSe/CdS-DRs. Die verkürzten CdSe/CdS-DRs können mit ihrer Spitze erneut einem KA unterzogen werden, sofern noch ausreichend Bleivorläufer zur Verfügung stehen. Sollte dies der Fall sein, können der KA und das Spitzenablösen sukzessiv stattfinden, bis letztlich der CdSe/CdS-DR vollständig aufgebraucht ist.

Der Mechanismus zeigt die entscheidenden Parameter, die den Ausgang der Reaktion beeinflussen. Diese Parameter sind das Verhältnis zwischen den CdSe/CdS-DRs und dem Bleivorläufer, die Reaktionszeit sowie die Stabilität der Grenzfläche. Eine Optimierung dieser Parameter kann entsprechend zu einer maximalen Ausbeute der CdSe/CdS/PbS-DRDs führen, wie in Kapitel 5.3.3 gezeigt wurde.

5.4.1. Modellierung der Reaktion

Zur Analyse des vorgestellten Mechanismus wurde ein Modell, mit dem der Anteil der verschiedenen Spezies zu unterschiedlichen Reaktionszeiten simuliert werden kann, entwickelt und der KA simuliert. Mit der Simulation soll das Verständnis des KAs vertieft und das Modell validiert werden. Letztlich sollen mit dem Modell Vorschläge für zukünftige Reaktionen gemacht werden können.

Die Grundlage für das Modell bildete der im vorherigen Abschnitt beschriebene Mechanismus. Für eine detailreichere Simulation wurden zusätzliche Zwischenschritte und Intermediate integriert. Diese berücksichtigen den chemischen Ablauf der Festphasenreaktion, die kleinschrittiger stattfindet. Das Modell umfasst damit 18 verschiedene NKs und das PbCl_2 . Abbildung 5.17 zeigt das Modell mit allen Schritten und NKs. Der KA von einem CdSe/CdS-DR zu einem CdSe/CdS/PbS-DRD wurde in drei Schritte aufgeteilt.

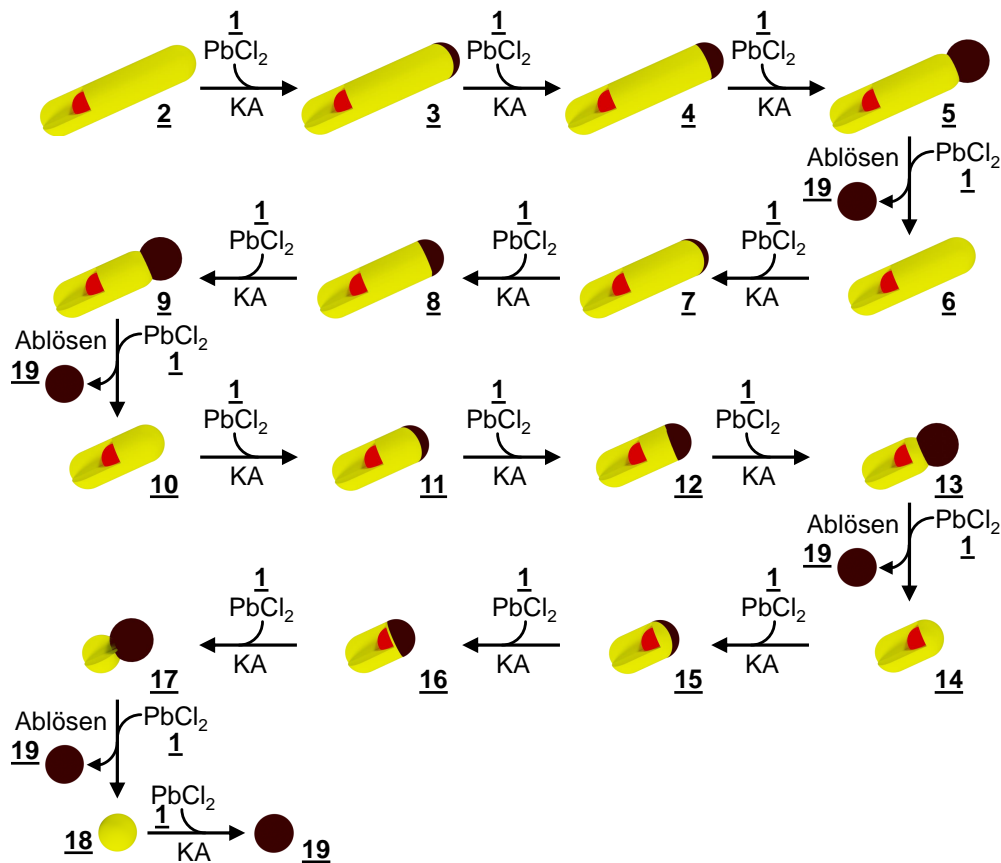


Abbildung 5.17. Kleinschrittiges Modell zur Simulation des KAs. Für die Simulation wurden die Teilchen $i = 2, 3, 4$ und 6 (bzw. $i+4$ und $i+8$) als CdSe/CdS-DR und die Teilchen $i = 5$ (bzw. $i+4$ und $i+8$) als CdSe/CdS/PbS-DRD und Teilchen 18 und 19 als PbS-QPs klassifiziert.

5. Auswertung und Diskussion

Im ersten Schritt (**2** → **3**) beginnt zunächst die Festphasenreaktion an einer Spitze eines CdSe/CdS-DRs (**2**). Die Festphasenreaktion setzt sich dann fort (**3** → **4**), sodass ein größerer Teil des Materials ausgetauscht wird, bevor die sphärische Spitze für den KA final geformt wird (**4** → **5**). Letztlich löst sich die geformte sphärische Spitze ab (**5** → **6**). In allen Prozessen wird angenommen, dass PbCl₂ (komplexiert mit Oleylamin) benötigt wird.

Da nicht alle unterschiedlichen Spezies in den TEM-Aufnahmen voneinander unterscheiden werden können, soll zunächst der Detailreichtum dieser einzelnen Schritte den Verlauf der Reaktion besser widerspiegeln. In einem weiteren Gesichtspunkt geht es um den Verbrauch des PbCl₂, welcher im KA höher ist als beim Ablösen. Für die Simulation wurde angenommen, dass aus einem CdSe/CdS-DR fünf PbS-QPs entstehen können. Des Weiteren wurde davon ausgegangen, dass die Teilchen 2, 3, 4 und 6 (bzw. i+4 und i+8) aus Abbildung 5.17 in TEM-Aufnahmen als CdSe/CdS-DR identifiziert werden. Die Teilchensorte 5 (bzw. i+4 und i+8) wurde dagegen als CdSe/CdS/PbS-DRD klassifiziert, während die Teilchensorte 18 und 19 als PbS-QPs erkannt wurden. Die Zuordnung eines NKs zu einer Klasse lässt sich im Programmcode anpassen, sodass eine Variation in der TEM-Identifizierung simuliert werden kann.

Zur Quantifizierung der Reaktionsabläufe und damit der Bestimmung von Ausbeuten der jeweiligen Teilchensorte wurden folgende Geschwindigkeitsgleichungen mit den Reaktionskonstanten des KAs k_{KA} und des Ablöses k_{AL} formuliert. Die Gleichungen wurden für jede Teilchensorte aufgestellt und numerisch gelöst.

$$\frac{d[DR]}{dt} = -k_{KA} \cdot [DR] \cdot [PbCl_2] \left(+k_{AL} \cdot [DRD] \cdot [PbCl_2] \right) \text{Nicht für Teilchensorte 2} \quad (5.1)$$

$$\frac{d[DRD]}{dt} = k_{KA} \cdot [DRD] \cdot [PbCl_2] - k_{AL} \cdot [DRD] \cdot [PbCl_2] \quad (5.2)$$

$$\frac{d[QP]}{dt} = k_{AL} \cdot [DRD] \cdot [PbCl_2] \quad (5.3)$$

In den Gleichungen wird die zeitliche Veränderung der Teilchensortenmenge $\frac{d[DR]}{dt}$ (als Beispiel aus Gleichung 5.1 die Veränderung der CdSe/CdS-DR-Menge) durch Terme beschrieben, die die Bildung (positives Vorzeichen) oder den Verbrauch (negatives Vorzeichen) mit den jeweiligen Reaktionskonstanten (k_{KA} , k_{AL}) und den Reaktionsteilnehmern ($[PbCl_2]$, $[DR]$, $[DRD]$) ausdrücken. Die CdSe/CdS-DR-Menge, die PbCl₂-Menge sowie die Reaktionskonstanten sind für die Simulation notwendige Startparameter. Grundsätzlich sind die eingesetzten Startparameter und Ergebnisse der Simulation nur qualitativ, so-

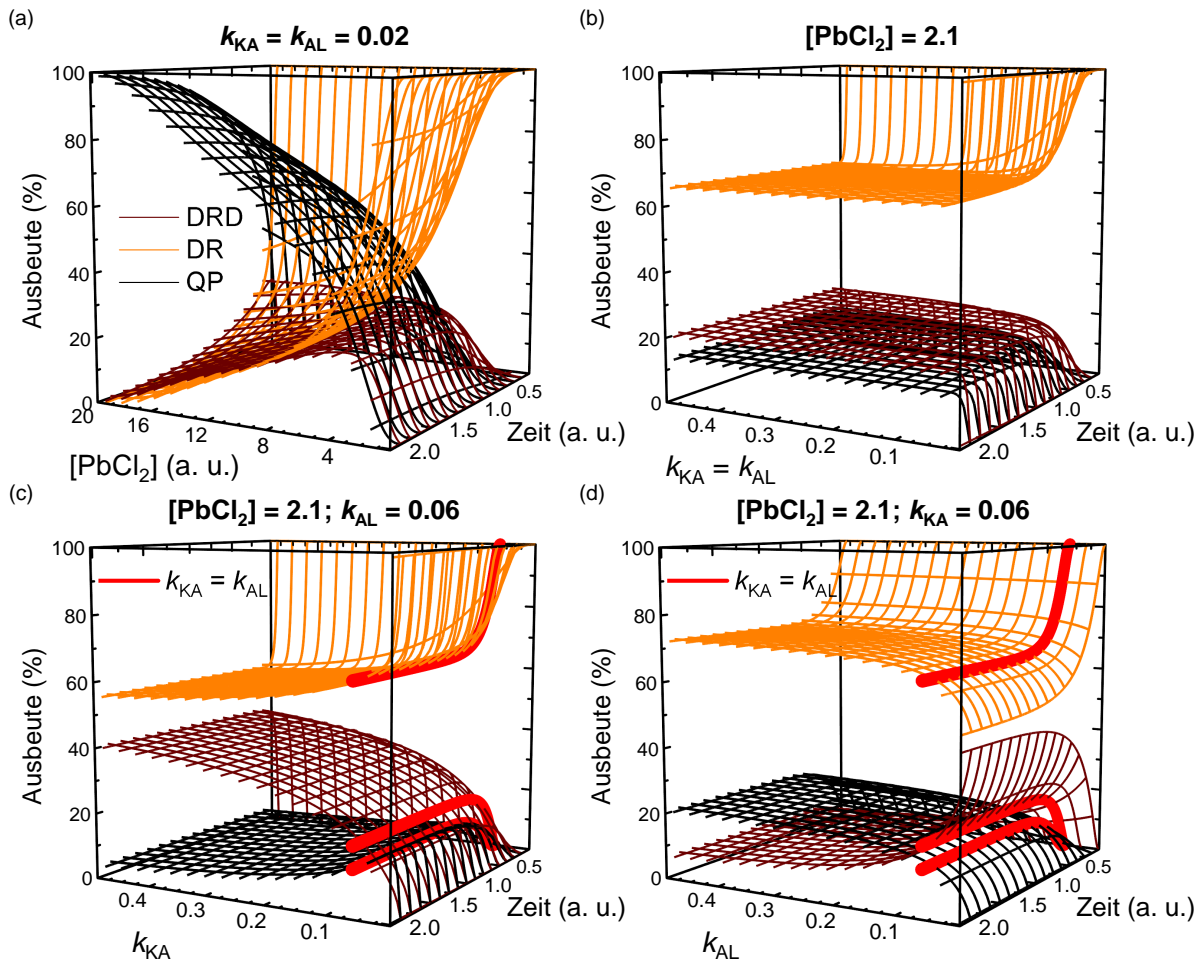


Abbildung 5.18. Simulationen der Ratengleichungen. In vier Experimenten wurden (a) die PbCl_2 -Menge $[\text{PbCl}_2]$, (b) die Konstanten k_{KA} und k_{AL} gemeinsam und jeweils einzeln (c bzw. d) variiert und die Ausbeuten der jeweiligen Partikeltypen berechnet. Bei den einzelnen Variationen der Konstanten (c) und (d) wurde das Ergebnis für $k_{\text{KA}} = k_{\text{AL}}$ in Rot dargestellt.

dass ein Trend für die zeitliche Entwicklung der jeweiligen Teilchensorten für ausgewählte Parameter bestimmt wird.

Zur Untersuchung des Modells und des KAs wurden die Mengen von PbCl_2 $[\text{PbCl}_2]$, sowie die Konstanten k_{KA} und k_{AL} variiert. Dabei wurde in keiner Berechnung der Startwert für die CdSe/CdS -DRs-Menge $[\text{DR}]$ verändert. Die Variationen der Parameter mit der Entwicklung der Teilchenmengen über die Zeit sind als 3D-Auftragungen dargestellt. Die Abbildung 5.18 zeigt die Ergebnisse verschiedener Simulationen.

In der ersten Simulation (Abb. 5.18 (a)) wurde die PbCl_2 -Menge variiert und die Reaktionskonstanten nicht verändert. Die CdSe/CdS -DR-Ausbeute sinkt, sofern PbCl_2 in der Reaktion ist. Die CdSe/CdS/PbS -DRD-Ausbeute nimmt mit der Zeit ein Maximum an.

5. Auswertung und Diskussion

Wenn ausreichend PbCl_2 in der Reaktion ist, nimmt die CdSe/CdS/PbS-DRD -Ausbeute wieder ab. Die Ausbeute der PbS-QPs steigt mit der Zeit und Menge des PbCl_2 bis zu 100 % an.

In der nächsten Simulation (Abb. 5.18 (b)) blieb die PbCl_2 -Menge konstant, während beide Reaktionskonstanten gleich variiert wurden. Die Ausbeuten der CdSe/CdS/PbS-DRDs und PbS-QPs stiegen mit der Zeit und den Konstanten zu einem konstanten Wert an, während die CdSe/CdS-DR -Ausbeute entsprechend zu einem konstanten Wert sank.

In der dritten Simulation (Abb. 5.18 (c)) blieb die PbCl_2 -Menge und die Reaktionskonstante des Ablösens k_{AL} konstant und die Reaktionskonstante des KAs k_{KA} wurde variiert. Die rote Linie markiert die Reaktion, bei der beide Reaktionskonstanten gleich waren. Hier stellt sich kein konstanter Wert für eine Ausbeute ein. Bei $k_{\text{KA}} < k_{\text{AL}}$ steigen die Ausbeuten der CdSe/CdS/PbS-DRDs und PbS-QPs , wobei die PbS-QP -Ausbeute ein Maximum erreicht. Die CdSe/CdS-DR -Ausbeute sinkt unter diesen Bedingungen. Nachdem $k_{\text{KA}} > k_{\text{AL}}$ ist, steigt die CdSe/CdS/PbS-DRD -Ausbeute weiter an und die CdSe/CdS-DR - sowie PbS-QP -Ausbeute sinken.

In der letzten Simulation (Abb. 5.18 (d)) wurde die Reaktionskonstante des Ablösens anstelle die des KAs variiert. Die rote Linie markiert erneut die Reaktion, bei der beide Reaktionskonstanten gleich waren. Bei $k_{\text{AL}} < k_{\text{KA}}$ ist zunächst der Verbrauch der CdSe/CdS-DRs und die Produktion der CdSe/CdS/PbS-DRDs hoch. Die Produktion der PbS-QPs bleibt mit der Zeit hingegen niedrig. Mit dem Annähern an $k_{\text{AL}} = k_{\text{KA}}$ werden weniger CdSe/CdS-DRs verbraucht und CdSe/CdS/PbS-DRDs hergestellt. Die Ausbeute der PbS-QPs steigt hingegen an. Nachdem $k_{\text{AL}} > k_{\text{KA}}$ nehmen die Ausbeuten mit der steigenden Konstante einen konstanten Wert an, sodass die Reaktion gestoppt scheint.

Zusammenfassend zeigen die Variationen folgende signifikante Erkenntnisse:

- (a) Eine Erhöhung der PbCl_2 -Menge führt zur vollständigen Umwandlung aller CdSe/CdS-DRs über CdSe/CdS/PbS-DRDs zu PbS-QPs .
- (b) Eine Erhöhung beider Reaktionskonstanten zugleich zeigt eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit, sodass das Maximum der Produktbildung schneller erreicht wurde.
- (c/d) Eine Veränderung des Verhältnisses zwischen den Reaktionskonstanten führt für $k_{\text{KA}} > k_{\text{AL}}$ zu einer Erhöhung der Ausbeute von CdSe/CdS/PbS-DRDs bzw. bei $k_{\text{KA}} < k_{\text{AL}}$ zu einer niedrigeren CdSe/CdS/PbS-DRD -Ausbeute.

Durch diese systematische Parameterrasterung und folgenden Erkenntnissen war es möglich, das Modell bzw. die variablen Parameter auf die in Kapitel 5.3.1 erhobenen Werte

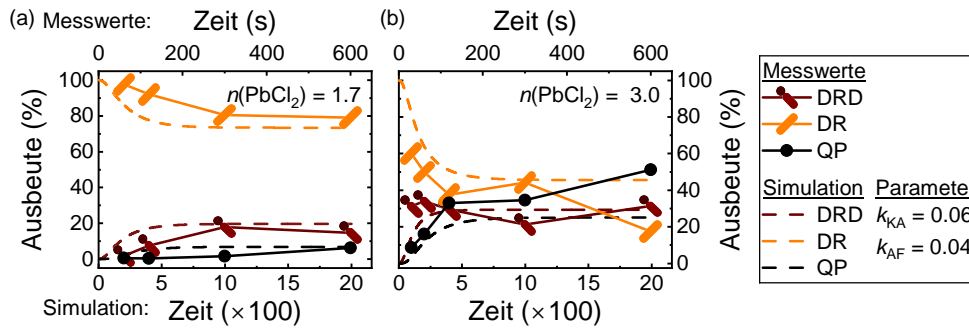


Abbildung 5.19. Anpassung der Simulation an die Messwerte aus Abbildung 5.7 mit dem gleichen Verhältnis, der dort eingesetzten Mengen von PbCl_2 .

anzupassen. Zunächst wurden die zwei Datensätze mit den 1.1 kEq und 2.0 kEq PbCl_2 -Mengen aus Abbildung 5.7 mittels des entwickelten Modells simuliert. Das Verhältnis der PbCl_2 -Mengen aus den Datensätzen wurde dabei in den Simulationen berücksichtigt.

Die Messergebnisse sowie Resultate der Simulationen sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Es konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten Ergebnissen und den gemessenen Daten festgestellt werden. Geringfügige Abweichungen der Messwerte lassen sich möglicherweise durch Fehler während der Datenauswertung erklären.

Wie bereits diskutiert und in Abbildung 5.18 (a) ersichtlich ist, ist die Menge des PbCl_2 entscheidend für den Verlauf der Ausbeuten. Die Abweichungen zwischen den aus den Messungen eingesetzten PbCl_2 -Stoffmengen und den Simulationsergebnissen könnten darauf hinweisen, dass in dem Modell weitere Schritte des KAs benötigt werden. Damit verändert sich das Verhältnis zwischen benötigtem PbCl_2 für einen KA zur Bildung einer PbS-Spitze und der CdSe/CdS-DRs bzw. dem PbCl_2 für das Ablösen. Von der Einführung weiterer NKs wurde allerdings abgesehen, da die Übereinstimmung in erster Näherung ausreichend für die Bestätigung des Modells ist.

Die Reaktionsraten zeigen nur minimale Unterschiede, was darauf schließen lässt, dass die Festphasenreaktion konstant bleibt. Die leicht geringere Reaktionskonstante k_{AL} deutet darauf hin, dass die Grenzfläche zwischen dem CdS und PbS eine stabile Bindung ist, welche der Kristallverspannung und der Oberflächenenergie freier sphärischer Teilchen thermodynamisch entgegenwirkt.

Experimentserien, bei denen die Stoffmenge des Bleihalogenids variiert wurde, konnten ebenfalls mit dem Modell untersucht werden. Die Reaktionszeit bei diesen Reaktionen betrug 2 min. In den Abbildungen 5.19 (a) und (b) entspricht eine Zeit von 2 min 400 Zeiteinheiten in der Simulation. Für die Untersuchung der Experimentserien wurden entsprechend mehrere Simulationen durchgeführt und die Ausbeuten bei $t = 400$ ausgelesen,

5. Auswertung und Diskussion

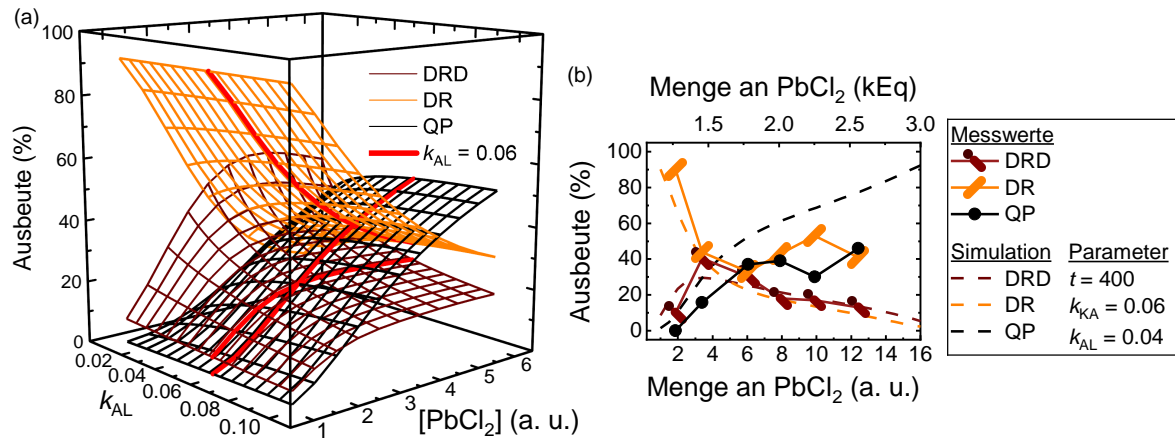


Abbildung 5.20. (a) Simulation von Ausbeuten gegen die Menge von PbCl_2 und der Reaktionskonstante des Ablösens k_{AL} mit einer Reaktionszeit von 400 Zeiteinheiten und $k_{\text{KA}} = 0,06$. (b) Anpassung einer Simulation an die Ergebnisse aus Abbildung 5.9.

während die Reaktionskonstanten k_{KA} und k_{AL} , sowie die Mengen von PbCl_2 $[\text{PbCl}_2]$ weiterhin als Variablen behandelt wurden.

Zunächst wurden Simulationen ohne Messdaten durchgeführt und die Parametervariation getestet. Beispielhaft für eine Parametervariation wurde in Abbildung 5.20 (a) die Reaktionskonstante des Ablösens k_{AL} mit der Menge der PbCl_2 variiert. Die Reaktionskonstante des KAs k_{KA} wurde der Wert aus den vorherigen Simulationen von 0,06 zugewiesen. Die Simulationen zeigten mit den vorherigen Ergebnissen konsistente Tendenzen, wie eine steigende CdSe/CdS/PbS-DRD-Ausbeute mit $k_{\text{KA}} > k_{\text{AL}}$. Weitere Simulationen verdeutlichen, dass bei kleiner werdenden Reaktionskonstanten die Funktionen so gestreckt wurden, dass gleiche Ausbeuten nur mit höheren Mengen an PbCl_2 erreicht werden können. Außerdem zeigte sich, dass ab $k_{\text{KA}} > 0,1$ und bei einem konstanten Verhältnis $k_{\text{KA}}/k_{\text{AL}}$ keine Veränderung der Funktionen auftritt.

Mit der Möglichkeit, die Ausbeute gegen die Vorläufermenge zu simulieren, wurde das Modell auf das Experiment in Abbildung 5.9 (a) angepasst. Die Ergebnisse konnten, ohne die bereits ermittelten Reaktionskonstanten $k_{\text{KA}} = 0,06$ und $k_{\text{AL}} = 0,04$ zu verändern, hinreichend simuliert werden (vgl. Abb. 5.20 (b)). Ein Vergleich zwischen den eingesetzten Stoffmengen an PbCl_2 , den simulierten Mengen aus Abbildung 5.19 und hier ermittelten Mengen ergibt einen Faktor von 1,5 für das Verhältnis der eingesetzten und simulierten Stoffmengen in Abbildung 5.19. Das Verhältnis zwischen den Daten in Abbildung 5.20 (b) beträgt 5,3. Diese Abweichung ist auf die fehlerbehaftete Berechnung der CdSe/CdS-DR-Konzentration in Lösung zurückzuführen.

Es war weiterhin möglich, das Modell an weitere Datensätze, wie bei der Halogen-

variation aus Abbildung 5.10, anzupassen. Der Faktor zur Umrechnung der eingesetzten Stoffmenge PbX_2 musste hier allerdings weniger variiert werden. Die Reaktionskonstanten wurden ebenfalls modifiziert. Die signifikanteste Änderung wurde in der Reaktionskonstante des Ablösens k_{AL} vorgenommen. Erforderlich war dies durch die erhöhten Ausbeuten der CdSe/CdS/PbS-DRDs. Evident ist, dass die erhöhte Ausbeute auf eine gesteigerte Stabilität zurückzuführen ist. In der Simulation wird dies durch eine deutlich kleinere Reaktionskonstante des Ablösens erreicht bzw. durch ein größeres Verhältnis zwischen den Konstanten ($k_{\text{KA}} \gg k_{\text{AL}}$).

Die Erkenntnisse zeigen eine erfolgreiche Aufstellung eines Modells für die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion. Das Modell wurde mit entsprechenden Simulationen von Experimentergebnissen verifiziert und teilweise quantifiziert. Die Quantifizierung brachte einen tieferen Einblick in die zeitliche Entwicklung der verschiedenen Reaktionsprodukte und die dafür maßgeblichen Reaktionsparameter. Durch die Variation der Parameter konnten verschiedene Simulationen durchgeführt werden. Dies macht u. a. deutlich, dass die Stabilität durch die Konstante des Ablösens k_{AL} entscheidend beeinflusst wird. Entsprechend können zukünftige Experimente ausgerichtet werden.

Mögliche Verbesserungen oder Erweiterungen für das Modell kann die Erweiterung durch weitere Intermediate sein, dass das Verhältnis des verbrauchten PbCl_2 für einen KA und das Ablösen untersucht werden. Außerdem könnte die Verkürzung der CdSe/CdS-DRs mittels des Modells und Simulationen untersucht werden.

5.5. Optische Eigenschaften

Nach der Vorstellung der Einflüsse verschiedener Syntheseparameter wird im folgenden Kapitel auf die optischen Eigenschaften der CdSe/CdS/PbS-DRDs eingegangen. Hierfür wurden die Proben untersucht, die mit den 4.5 nm dicken CdSe/CdS-DRs synthetisiert wurden und in Kapitel 5.3.3 (vgl. Abb. 5.14/5.15, Tab. 5.4) vorgestellt wurden. Die Ausbeuteauftragung und die Maße der CdSe/CdS/PbS-DRDs zeigen abermals Abbildung 5.21 und Tabelle 5.5. Zunächst werden Ensemble-Messungen (Kap. 5.5.1) der Proben, die durch vollständige Fällung gereinigt wurden, präsentiert und diskutiert, bevor die Ergebnisse der größenselektiv gefällten Proben behandelt werden. Anschließend werden Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen an Einzelteilchen in Kapitel 5.5.2 vorgestellt, wobei diese Daten im Rahmen eines Praktikums von Sebastian Schüttler unter Anleitung von Dr. Christian Strelow und mir gewonnen wurden.

5. Auswertung und Diskussion

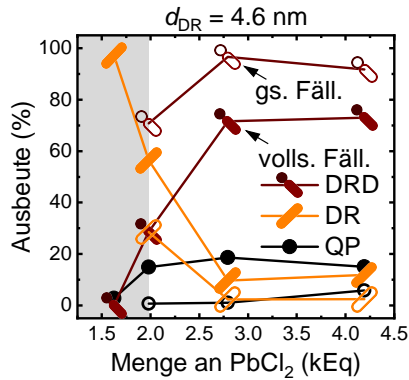


Abbildung 5.21. Wiederholung der Ausbeuteauftragung aus Abbildung 5.14 (c).

Tabelle 5.5. Wiederholung der CdSe/CdS/PbS-DRD-Maße aus Tabelle 5.4.

$n(\text{PbCl}_2)$ (kEq)	Volls. Fäll.			Größ.-sel. Fäll.		
	L_{Stab} (nm)	d_{Stab} (nm)	d_{Spitze} (nm)	L_{Stab} (nm)	d_{Stab} (nm)	d_{Spitze} (nm)
1.6	19.6 ± 1.5	4.7 ± 0.5	–	–	–	–
2.0	17.9 ± 1.3	4.5 ± 0.4	4.1 ± 0.6	18.5 ± 1.5	4.5 ± 0.5	4.8 ± 0.6
2.8	16.5 ± 1.4	4.7 ± 0.5	5.2 ± 0.7	17.0 ± 1.2	4.7 ± 0.4	5.5 ± 0.6
4.2	14.7 ± 2.0	4.5 ± 0.4	5.4 ± 0.6	15.3 ± 1.6	4.6 ± 0.5	5.5 ± 0.7

5.5.1. Ensemble-Messungen

Die CdSe/CdS/PbS-DRDs, die durch vollständige Fällung gereinigt wurden, wurden mittels Absorptions- und zeitkorrelierter Emissionsspektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren und Fluoreszenz-Zerfallskurven zeigt Abbildung 5.22. In den Daten sind die materialspezifischen Eigenschaften der mittels TEM aufgeklärten CdSe/CdS/PbS-DRDs identifizierbar.

Die Absorptionsspektren (Abb. 5.22 (a)) zeigen die PbS-Bildung durch eine Bande bei ≈ 1.0 eV/1200 nm, die mit steigender PbCl_2 -Stoffmenge und der korrelierenden PbS-Spitzengröße verschiebt. Nach Moreels *et al.*^[105] entspricht eine Absorptionsbande bei 1.0 eV einem Durchmesser von 4.3 nm. Für die größte Menge PbCl_2 konnte nach der Absorptionsbande ein Durchmesser von 4.8 nm berechnet werden. Dieser berechnete Durchmesser liegt unter dem durchschnittlich mit TEM ermittelten Durchmesser der Spitzen. Die spektrale Lage kann allerdings durch PbS-QPs beeinflusst werden und die Verbindung mit dem CdS-Stab ist ebenfalls in der Gleichungen von Moreels nicht berücksichtigt.

Zusätzlich findet Absorption in allen Proben von kleineren Energien bis zum CdSe-Übergang statt, wie es in Kapitel 2.3.3 diskutiert wurde und Abbildung 2.12 (c) zeigt. Das bedeutet, dass vermutlich auch kleine, im TEM nicht erkennbare PbS-Spitzen auf den CdSe/CdS-DRs, die mit 1.6 kEq und 2.0 kEq PbCl_2 reagiert haben, gebildet wurden. Weiterhin zeigen die Spektren Merkmale für Absorptionen von CdSe und CdS (vgl. Markierungen in Abb. 5.22 (a)). Mit Zunahme der eingesetzten PbCl_2 -Menge werden die CdSe- und CdS-Übergänge von höheren PbS-Übergängen überlagert.

Mittels zeitkorrelierter Emissionsspektroskopie wurden der NIR- und sichtbare Energie-

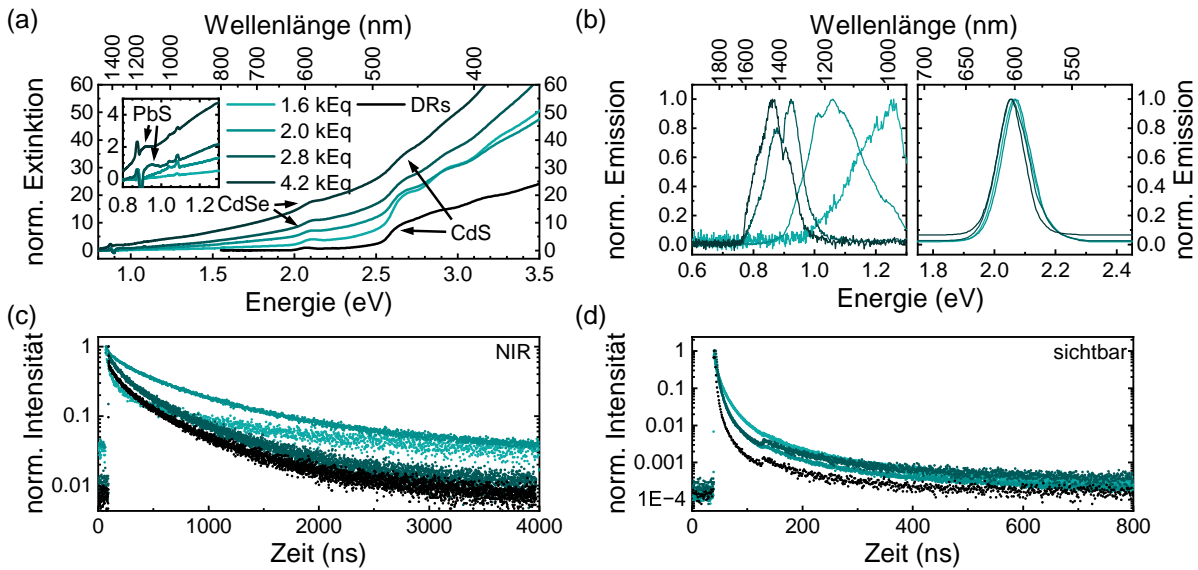


Abbildung 5.22. Ensemble-Messungen an den vollständig gefällten Proben der Experimente mit dem CdSe/CdS-DRs, die einen Durchmesser von 4.6 nm hatten. (a) Absorptionsmessungen mit Vergrößerung der Absorption im NIR-Bereich und Normierung auf die Höhe des CdSe-Merkmals, (b) Emissionsspektren im NIR- und sichtbaren Bereich, Zerfallskurven im (c) NIR- und (d) sichtbaren Bereich.

/Wellenlängenbereich untersucht. Abbildung 5.22 (b) zeigt die Emissionsspektren dieser Bereiche. In beiden Bereichen konnte eine Emission von jeder Probe detektiert werden. Im sichtbaren Bereich sind lediglich geringe Verschiebungen zu beobachten, welche über Prozesse aus Kapitel 5.2.1 erklärbar sind. Die NIR-Emission verschiebt sich mit steigender Stoffmenge von PbCl₂ zu kleineren Energien. Die Proben zeigen also erste Hinweise für duale Emission, welche aus der PbS-Spitze bzw. dem CdSe-Kern entspringen können.

Die Fluoreszenz-Zerfallskurven der NIR-Emission in Abbildung 5.22 (c) sind nicht einfach exponentiell. Die Probe, die mit 1.6 kEq PbCl₂ hergestellt wurde, zeigt im Vergleich einen schnellen Zerfallsanteil. Bei den anderen Proben zeichnet sich ab, dass der durchschnittliche Zerfall mit steigendem Einsatz von PbCl₂ schneller wird. Der gleiche Effekt ist bei den Fluoreszenz-Zerfallskurven zu erkennen, die von der Emission im sichtbaren Spektralbereich erhoben wurden und Abbildung 5.22 (d) zeigt.

Die Fluoreszenz-Zerfälle, Emissionen und Absorptionen deuten darauf hin, dass CdSe, CdS und PbS in der Probe vorliegen. Die Messungen sind allerdings durch die Gesamtheit der Proben bestimmt. Die Ausbeuteauftragung in Abbildung 5.21 zeigt in allen Proben Nebenprodukte. Durch die größenselektive Fällung konnten die Nebenprodukte weitestgehend entfernt und die isolierten CdSe/CdS/PbS-DRDs in Ensemble-Messungen untersucht werden. Die Spektren und Zerfallskurven sind für die drei größenselektiv gefällten

5. Auswertung und Diskussion

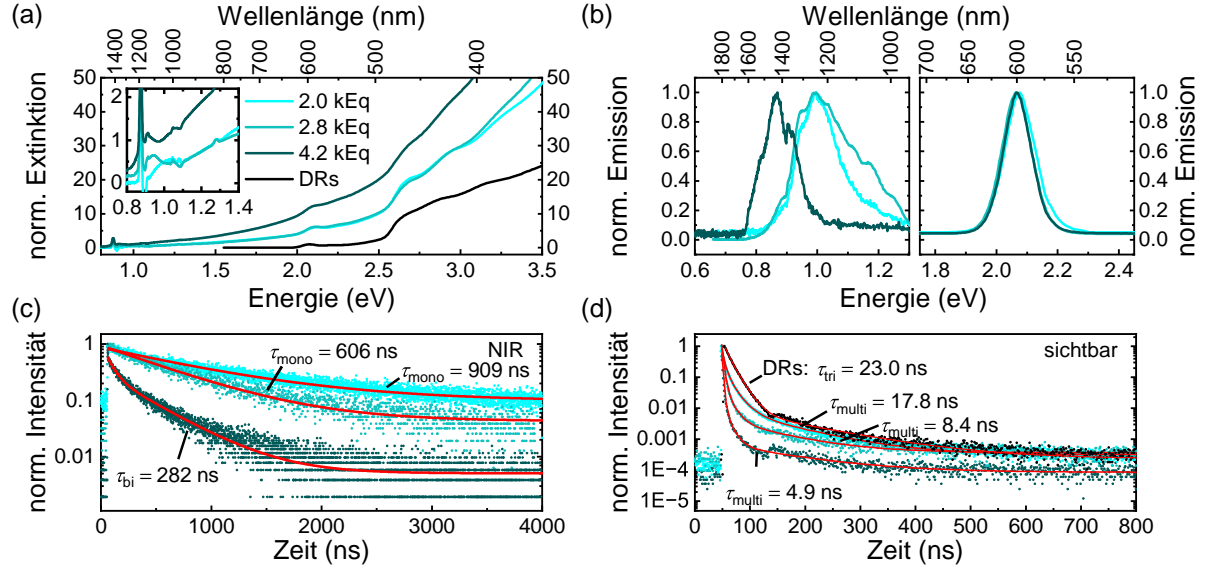


Abbildung 5.23. Ensemble-Messungen an den gröÙenselektiv gefällten Proben der Experimente mit dem CdSe/CdS-DRs, die einen Durchmesser von 4.6 nm hatten. (a) Absorptionsmessungen mit Vergrößerung der Absorption im NIR-Bereich und Normierung auf die Höhe des CdSe-Merkmals, (b) Emissionsspektren im NIR- und sichtbaren Bereich, Zerfallskurven im (c) NIR- und (d) sichtbaren Bereich mit angepassten Zerfallsfunktionen.

Proben in Abbildung 5.23 aufgetragen. Qualitativ zeigen die Ergebnisse gleiche Merkmale und Tendenzen wie bei den vollständig gefällten Proben.

Die Absorptionsspektren in Abbildung 5.23 (a) zeigen Unterschiede in der Verschiebung des ersten exzit. PbS-Übergangs. Die spektrale Lage der Absorptionsbande der Probe, die mit der größten PbCl₂-Stoffmenge hergestellt wurde, konnte an dieser Stelle durch das Artefakt bei 0.87 eV/1400 nm nicht klar bestimmt werden. Für die Probe, die mit 2.0 kEq PbCl₂ hergestellt wurde, konnte allerdings ein PbS-Durchmesser nach Moreels *et al.*^[105] von 4.2 nm bestimmt werden. Erneut ist der Durchmesser kleiner als der mittels TEM bestimmte Durchmesser. Die Verschiebung muss also nicht unbedingt von Nebenprodukten stammen, da diese nun abwesend sind, sondern kann durch den CdS-Stab oder die Grenzfläche zustande kommen.

Die Emissionsspektren in Abbildung 5.23 (b) zeigen im NIR-Bereich mit einer steigenden PbCl₂-Stoffmenge eine Verschiebung zu kleineren Energien, wie Abbildung 5.22 (b). Die hier abgetrennten PbS-QPs hatten also keinen Einfluss auf die spektrale Lage der Emissionsbanden. Im sichtbaren Spektralbereich wurde auch von den gröÙenselektiv gefällten Proben Emission detektiert. Die Emissionsbanden weisen ebenfalls kaum Veränderungen mit der PbCl₂-Stoffmenge auf. Die Emissionsspektren im NIR- und sichtbaren Energie-/Wellenlängenbereich der isolierten CdSe/CdS/PbS-DRDs erhärten den Beweis

für die dual-emittierende Eigenschaft der CdSe/CdS/PbS-Materialkombination.

Zu dem NIR-Spektrum der Probe, die mit 2.8 kEq PbCl₂ hergestellt wurde, ist zu erwähnen, dass dieses im Vergleich mit dem NIR-Spektrum der korrespondierenden, vollständig gefällten Probe (vgl. Abb. 5.22 (b)) eine größere Verschiebung zu größeren Energien zeigt. Dieses Spektrum wurde allerdings 2.5 Monate nach den anderen Spektren aufgezeichnet. Durch die Bildung einer PbO-Schicht kann es zu dieser Verschiebung gekommen sein.^[88]

Die Isolation der CdSe/CdS/PbS-DRDs von den Nebenprodukten ist besonders deutlich in den Fluoreszenz-Zerfallskurven. Die NIR-Zerfallskurven aus Abbildung 5.23 (c) konnten mittels einfach (mono) und zweifach (bi) exponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst werden. Die Fluoreszenz-Zerfallskurven der Proben, die mit 2.0 kEq und 2.8 kEq PbCl₂ hergestellt wurden, waren einfach exponentiell. Lediglich die Fluoreszenz-Zerfallskurve der Probe, die mit 4.2 kEq PbCl₂ hergestellt wurde, konnte nur mit einer zweifach exponentiellen Zerfallsfunktion angepasst werden. Der zweifach exponentielle Zerfall kann über die in Abbildung 2.6 (Kap. 2.3.1) gezeigten Energieniveaus (Defektstelle und Bandkante), aus denen die Emission stattfinden kann, erklärt werden.^[106] Sollten beide Energieniveaus immer vorhanden sein, dann können die einfach exponentiellen Zerfälle über eine Überlagerung der Energieniveaus erklärt werden. Dies kann eintreten, da die Emission aus der Defektstelle unabhängig von der NK-Größe ist.

Die bestimmten (durchschnittlichen) NIR-Fluoreszenzlebensdauern können mit den Spitzendurchmessern der CdSe/CdS/PbS-DRDs in Bezug gesetzt werden. Dadurch können die NIR-Fluoreszenzlebensdauern der CdSe/CdS/PbS-DRDs mit NIR-Fluoreszenzlebensdauern von PbS-QPs oder Varianten mit einer CdS-Schale (vgl. Abb. 2.9) verglichen werden. Der Vergleich zeigt, dass die NIR-Fluoreszenzlebensdauern der CdSe/CdS/PbS-DRDs zu NIR-Fluoreszenzlebensdauern der korrespondierenden NKs-Varianten kürzer sind. Die kürzeren Fluoreszenzlebensdauern können durch Defekte in der Kristallstruktur oder den Grenzflächen entstehen.

Die Zerfallskurven der sichtbaren Fluoreszenz in Abbildung 5.23 (d) konnten nur mit mehrfach (multi) exponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst werden, während der Zerfall des Edukts dreifach (tri) exponentieller Natur war. Dies lässt auf mehrere Rekombinationsmöglichkeiten schließen, die komplexe Modelle zur Beschreibung der Emission erfordern. Die durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauern, die aus den angepassten Funktionen bestimmt wurden, waren kleiner als die des Edukts. Diese Abnahme kann ein Hinweis auf einen Transfer von Ladungen zu den PbS-Spitzen sein, die mit größeren PbS-Spitzen bevorzugt wird.^[138]

Zusammenfassend konnten optische Eigenschaften anhand von Ensemble-Messungen

die duale Emission der CdSe/CdS/PbS-DRDs nahelegen. Ebenfalls konnten die Zerfallskurven mit exponentiellen Funktionen angepasst und erste Möglichkeiten für die Dynamik vorgeschlagen werden.

5.5.2. TEM-korrelierte Spektroskopie an einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRDs

Die Ensemble-Messungen zeigten mit der gröbenselektiven Fällung erste Hinweise von dualer Emission der CdSe/CdS/PbS-DRDs. Allerdings muss für den absoluten Beweis der Emission von zwei Banden mit verschiedenen Energien/Wellenlängen der CdSe/CdS/PbS-DRDs die Spektroskopie eines einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRDs vorgenommen werden. Im Folgenden werden erste Messungen von TEM-korrelierter Konfokalspektroskopie, die im folgenden Absatz erklärt wird, an einer verdünnten Lösung der gröbenselektiv gefällten Probe, die mit einem PbCl₂-Stoffmenge von 2.8 kEq erzeugt wurde, vorgestellt und mit ihnen die duale Emission der CdSe/CdS/PbS-DRDs im sichtbaren und NIR-Wellenlängenbereich bewiesen.

Für die Korrelation wurden markierte Substrate verwendet, die für spektroskopische und TEM-Untersuchungen geeignet sind. Zunächst wurden Lichtmikroskop-Aufnahmen und Emissionsintensitätskarten mit einer geringen Vergrößerung aufgenommen (vgl. Abb. A.2). Emissionsintensitätskarten mit einer erhöhten Vergrößerung, wie sie in Abbildung 5.24 (a/b) zu sehen sind, wurden dann verwendet, um interessante Positionen auf dem Substrat zu finden. Diese Positionen wurden aufgrund einer geringen Emissionsintensität ausgewählt, da die Wahrscheinlichkeit von einzelnen Strukturen an diesen Positionen erhöht war. In den spektroskopischen Untersuchungen wurden Zeitspuren mit einem System für zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung aufgenommen, sodass aus den Daten zusätzlich Fluoreszenz-Zerfallskurven erstellt werden konnten. Nach den Untersuchungen wurden TEM-Aufnahmen erhoben. Durch die verschiedenen vorher aufgenommenen Emissionsintensitätskarten und Lichtmikroskopaufnahmen konnte eine Korrelation mit den TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 5.24 (c)) vorgenommen werden. Jedoch wurde zur Bestimmung der Anzahl der Strukturen in den untersuchten Positionen weitere TEM-Aufnahmen mit wesentlich größerer Vergrößerung, wie Abbildungen 5.24 (d/e) zeigen, benötigt. Obwohl bereits Nanodrähte zur Markierung verwendet wurden, war die Dichte der Markierungen relativ gering. Die Korrelation mit der Vergrößerung um mehrere Größenordnungen wurde dadurch erschwert. Bei einer Wiederholung ist es zu empfehlen, weitere Partikel, die in der Größenordnung zwischen Nanodrähten und Nanostäbchen liegen, zu verwenden.

Durch die erschwerte Korrelation konnten nicht für alle Positionen im TEM die emittie-

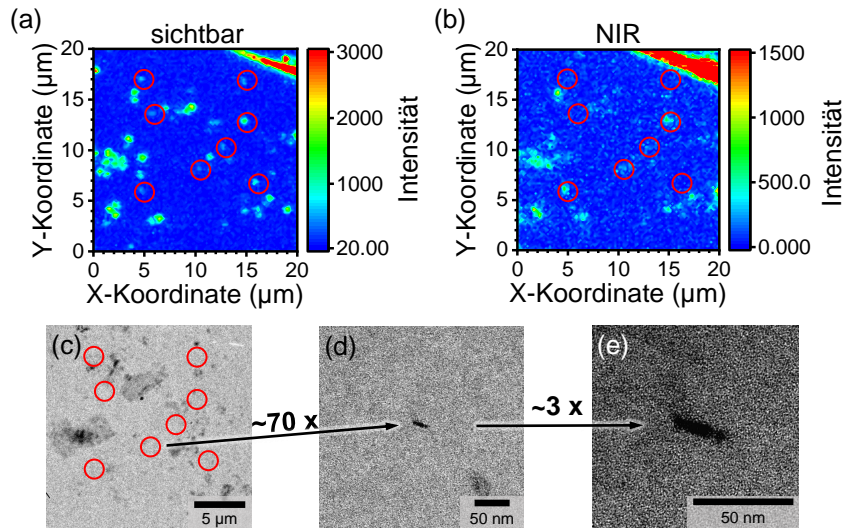


Abbildung 5.24. Korrelation der (a) sichtbaren und (b) NIR-Emissionsintensitätskarten mit den (c-e) TEM-Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen zur Feststellung der Anzahl untersuchter CdSe/CdS/PbS-DRDs in der jeweiligen Position (roter Kreis). Die untersuchten CdSe/CdS/PbS-DRDs wurden mit 2.8 kEq PbCl₂ hergestellt und gröbenselektiv gefällt.

rende NKs gefunden werden. Ebenfalls fehlten auch Nanodrähte, die in den Lichtmikroskop-Aufnahmen und größeren Emissionsintensitätskarten beobachtet wurden. Dennoch wurden einzelne CdSe/CdS/PbS-DRDs erhobenen Spektroskopie-Daten erfolgreich zugeordnet.

Die Ergebnisse für den in Abbildung 5.24 (e) gezeigten CdSe/CdS/PbS-DRD sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.25 (e/f) bilden den untersuchten CdSe/CdS/PbS-DRD erneut ab und beweisen, dass keine anderen NKs im Umkreis des Anregungsspots mit der Größe des optimalen beugungslimitierten Beleuchtungsorts (innere Kreis) und dem doppelten Durchmesser dessen (äußerer Kreis) sind. Die Zeitspuren und Zerfallskurven erbringen deutlich den Beweis einer Emission im sichtbaren und NIR-Bereich von CdSe/CdS/PbS-DRDs. Dieser finale Beweis bestätigt, dass CdSe/CdS/PbS-DRDs aus ihrem CdSe-Kern und ihrer PbS-Spitze gleichzeitig emittieren.

Bei einer genaueren Betrachtung der Zeitspuren in Abbildung 5.25 (a/c) zeigen beide ein Blinken der Emissionen vom Kern und der Spitze. Zwischen dem Blinken der Emissionen deutet sich keine Korrelation an, wie ein An-Zustand während eines Aus-Zustands in der anderen Emission. Sollte dieses Verhalten auch bei einer erhöhten Auflösung der Messungen zu beobachten sein, scheint die Emission des Kerns und der Spitze unabhängig von der jeweils anderen abzulaufen. Durch die Länge des CdS-Stabes ist dies Verhalten erwartbar.^[18,78,138]

Des Weiteren wurden die fluktuierenden Emissionsintensitäten An-, (Grau-) und Aus-

5. Auswertung und Diskussion

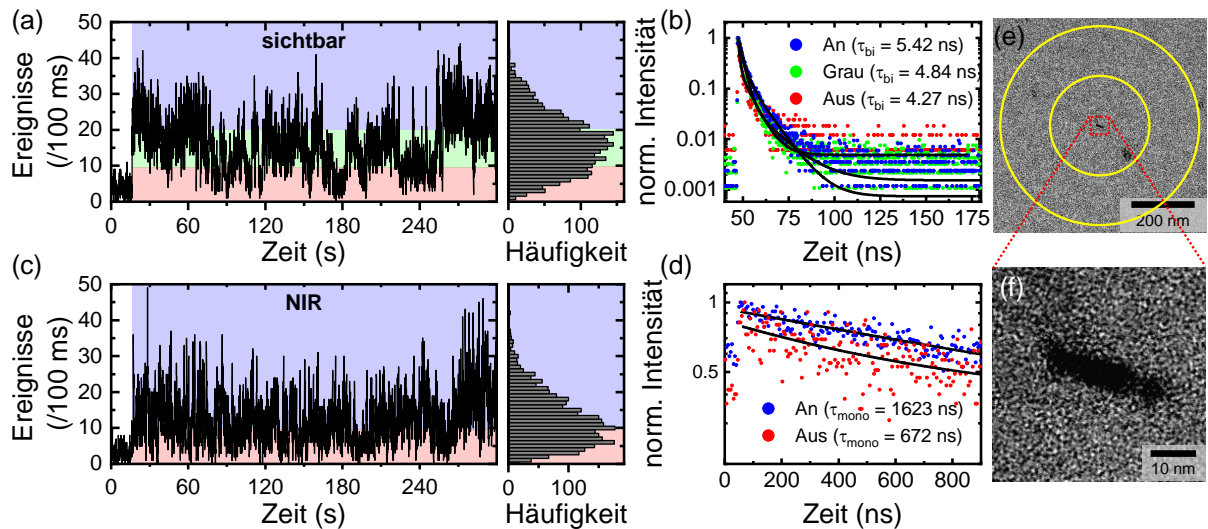


Abbildung 5.25. (a/c) Zeitspuren mit ihrer Häufigkeitsverteilung und (b/d) Zerfallskurven im sichtbaren bzw. NIR Energie-/Wellenlängenbereich von einem einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRD, welcher mit 2.8 kEq PbCl₂ hergestellt wurde und in den (e/f) TEM-Aufnahmen gezeigt wird. Die Zerfallskurven wurden aus den Zeitspuren gewonnen, welche in An- (Grün), Grau- (Orange) und Aus-Zustände (Rot) eingeteilt wurden. Der graue Bereich wurde nicht berücksichtigt, da dort keine Anregung stattfand und als Referenz für das Rauschen verwendet wurde. Aus den Zerfallskurven wurde durch das Anpassen (einfach oder mehrfach) exponentieller Zerfallsfunktionen (durchschnittliche) Fluoreszenzlebensdauern erhalten. Der in (e) mit einem Kasten markierte Bereich wird in (f) vergrößert, damit der einzelne CdSe/CdS/PbS-DRD erkennbar ist. Die Kreise in (e) stellen eine Schätzung der Größe des Anregungslaserspots dar, wobei der innere Kreis dem optimalen Beugungslimit entspricht und der äußere Kreis den doppelten Durchmesser besitzt.

Zustände (Hintergrund in der Zeitspur und der Häufigkeitsverteilung) zugewiesen. Die Daten aus der Zeitspur der Emission im sichtbaren Spektralbereich wurden dabei allen drei Zuständen zugeordnet. Zum Vergleich wurden einzelne CdSe/CdS-DRs, die für die Synthese verwendet wurden, ebenfalls untersucht. Abbildung A.3 im Anhang zeigt die Zeitspur mit ihrer Häufigkeitsverteilung und eine Zerfallskurve. Im Vergleich der Anzahl der gemessenen Emissionsintensitäten wird deutlich, dass die Grau-Zustände deutlich zugenommen haben. Eine Zunahme von Grau-Zuständen in Zeitspuren von Emission im sichtbaren Spektralbereich aus CdSe/CdS-DRs mit wesentlich größeren PbS-Spitzen wurde ebenfalls in der Literatur^[138] beobachtet.

Aus den unterschiedlich starken Signalen konnten Zerfallskurven für die jeweiligen Zustände erhoben werden. Die Zerfälle der Emission im sichtbaren Spektralbereich zeigt Abbildung 5.25 (b). Die Zerfallskurven konnten mit zweifach exponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst und die durchschnittliche Zerfallsdauer bestimmt werden. Zum Vergleich wurden die verwendeten CdSe/CdS-DRs ebenfalls einzeln untersucht (vgl. Abb. A.3). Die

Zerfallskurve der CdSe/CdS-DRs konnte mit einer einfachen exponentiellen Zerfallsfunktion angepasst werden. Da die zweifach exponentielle Zerfall und die drei Zustände des CdSe/CdS/PbS-DRDs sich von den Ergebnissen der CdSe/CdS-DRs unterscheiden, können mehrere Rekombinationsmöglichkeiten im CdSe-Kern vermutet werden. Die mehreren Rekombinationsmöglichkeiten werden ebenfalls durch die Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer des An-Zustands von 19.0 ns auf 5.42 ns und durch die Beobachtungen in den Ensemble-Messungen (vgl. Abb. 5.23 (d)) gestützt. Im Vergleich zu den Ensemble-Messungen konnten die Zerfälle nun mit einer geringeren Term-Anzahl angepasst werden und ermöglichen damit die Aufstellungen leichter Modelle zur Erklärung der Emission.

Die Fluoreszenzlebensdauern der Grau-Zustände waren mit 4.84 ns kürzer als die Fluoreszenzlebensdauern der An-Zustände (5.42 ns). Dieser Trend wurde ebenfalls in der Literatur^[138] beobachtet. Allerdings lag in der Literatur die durchschnittliche An-Lebensdauer bei 10 ns und die Grau-Lebensdauer bei 2 ns. Diese Fluoreszenzlebensdauer und die erhöhte Häufigkeit von Grau-Zuständen wurden in der Literatur über einen negativen Trion-Auger-Prozess mit der damit verbundenen Delokalisierung des Lochs und der negativen Aufladung des CdSe-Kerns erklärt.^[138] Die variierenden Fluoreszenzlebensdauern sind ein Hinweis darauf, dass hier andere Prozesse vorliegen. Andere Prozesse können möglich sein, da unter anderem die chemische Umgebung bei der Messung eine andere war und die PbS-Spitzen kleiner waren.

Die Zeitspur der NIR-Emission (vgl. Abb. 5.25 (c)) wurde lediglich in An- und Aus-Zustände eingeteilt und die Zerfallskurven (vgl. Abb. 5.25 (d)) mit einfach exponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst. Erneut zeigte sich, dass die Aus-Zustände eine kürzere Fluoreszenzlebensdauer als die An-Zustände hatten. Durch die individuelle Untersuchung der Fluoreszenzlebensdauern ließ sich in diesem Zusammenhang eine Fluoreszenzlebensdauer für den An-Zustand, die ähnlich für PbS-QPs ist, beobachten.^[105]

Durch einen Vergleich der sichtbaren und NIR-Zeitspur aus Abbildung 5.25 (a) und (c) kann das Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten Photonen im sichtbaren und NIR-Energie-/Wellenlängenbereich abgeschätzt werden. Hierfür wurde angenommen, dass sich die Detektionseffizienz des Aufbaus nur in der sichtbaren APD und NIR-APD unterscheiden und Verluste aufgrund anderer Komponenten ähnlich sind. Mit der Anzahl gezählter Photonen in 100 ms während der Anregung n_{Anregung} (sichtbar: 16.2; NIR: 12.3) und ohne Anregung $n_{\text{keine Anregung}}$ (sichtbar: 3.9; NIR: 3.1), sowie der Detektoreffizienz η

5. Auswertung und Diskussion

(sichtbar: 45 %; NIR: 11 %) wird über

$$\frac{\left(\frac{n_{\text{Anregung}} - n_{\text{keine Anregung}}}{\eta}\right)_{\text{NIR}}}{\left(\frac{n_{\text{Anregung}} - n_{\text{keine Anregung}}}{\eta}\right)_{\text{sichtbar}}} \quad (5.4)$$

das Verhältnis zwischen den emittierten Photonen gebildet. Das Verhältnis ergibt, dass CdSe/CdS/PbS-DRDs dreimal mehr Photonen aus der PbS-Spitze als aus dem CdSe-Kern emittieren. Wird die stärkste Intensität einer Zeitspur eingesetzt (sichtbar: 29; NIR: 26), wird das Verhältnis der An-Zustände verglichen und es zeigt sich, dass die PbS-Spitzen im An-Zustand 3.7-mal stärker emittieren.

Diese Verhältnisse können mit den Absorptionsquerschnitten der CdSe/CdS/PbS-DRDs und CdSe/CdS-DRs bei der Wellenlänge der Anregung verglichen werden. Abbildung 5.23 (a) zeigt die Absorptionsspektren der NKs. Die Spektren wurden nach der Höhe des CdSe-Übergangs bei 2.1 eV (≈ 600 nm) normiert. Die Absorption der CdSe/CdS/PbS-DRDs ist bei 2.82 eV (≈ 440 nm) 2.75-mal höher als die CdSe/CdS-DR-Absorption. In einem CdSe/CdS/PbS-DRD macht der CdSe/CdS-Teil ungefähr 3/4 des gesamten NKs aus. Folglich kann das Verhältnis zwischen der PbS-Absorption und der CdSe/CdS-Absorption mit den Absorptionsquerschnitten σ und

$$\frac{\sigma_{\text{PbS}}}{\sigma_{\text{CdSe/CdS}}} \approx \frac{2.75}{0.75} - 1 = 2.6 \quad (5.5)$$

geschätzt werden. Dieser Betrag ist etwas kleiner als das Verhältnis der emittierten Photonen aus PbS-Spitze und CdSe-Kern. Dies kann über einen Transport von angeregten Ladungsträgern aus dem CdSe/CdS-Teil zur PbS-Spitze begründet werden.

TEM-Prüfungen der anderen spektroskopisch untersuchten Bereiche brachten hervor, dass in manchen Bereichen mehrere NKs lagen, die zusammen als Gruppe untersucht wurden. Für eine untersuchte Gruppe sind Zeitspuren, Zerfallskurven, die ebenfalls mit Zerfallsfunktionen angepasst wurden, und TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.26 abgebildet. Die Gruppe besteht nach den TEM-Aufnahmen (e/f) aus 3–4 CdSe/CdS/PbS-DRDs und 2–3 CdSe/CdS-DRs, also CdSe/CdS/PbS-DRDs, bei denen eventuell durch die Probenvorbereitung PbS-Spitzen abgefallen sind.

Ein klarer Unterschied ließ sich in der Zeitspur der Emission im sichtbaren Spektralbereich (vgl. Abb. 5.25 (a)) erkennen, die mehr detektierte Photonen (Ereignisse in 100 ms) zeigt als bei den Messungen an dem einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRD. Bei der Einteilung in An-, Grau- und Aus-Zustände wurden alle gemessenen Photonen dem An-Zustand zugeordnet. Die Zerfallskurve (vgl. Abb. 5.25 (b)) ist in diesem Fall durch die verschiedenen

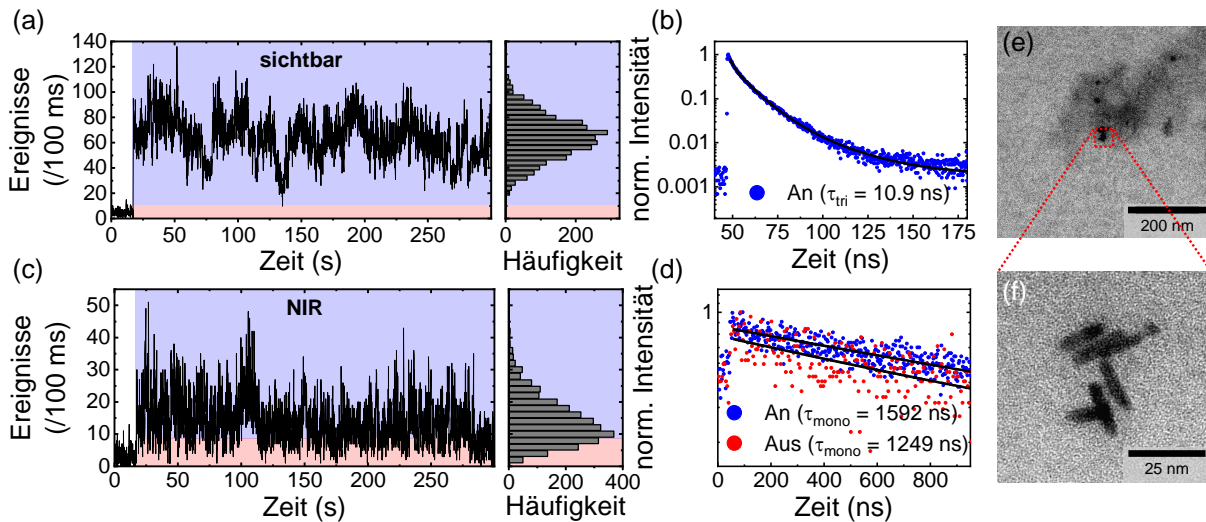


Abbildung 5.26. (a/c) Zeitspuren mit ihrer Häufigkeitsverteilung und (b/d) Zerfallskurven im sichtbaren bzw. NIR Energie-/Wellenlängenbereich von mehreren NKs, die in den (e/f) TEM-Aufnahmen zu sehen sind. Die Zerfallskurven wurden wie in Abbildung 5.25 aus den Zeitspuren gewonnen und mit einfach oder mehrfach exponentiellen Zerfallsfunktionen angepasst.

Partikel dreifach exponentiell. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer war länger als des einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRDs. In der NIR-Zeitspur (vgl. Abb. 5.25 (b)) wurden ebenfalls weniger Photonen dem Aus-Zustand zugeordnet. Die Zerfälle (vgl. Abb. 5.25 (d)) waren allerdings einfach exponentiell, wobei die Fluoreszenzlebensdauer des Aus-Zustands länger geworden war.

Zum weiteren Vergleich wurden von anderen Positionen weitere erhobene Daten wie die (durchschnittlichen) Fluoreszenzlebensdauern der verschiedenen Zustände mit Ordnung des Zerfalls in Tabelle 5.6 aufgelistet und Zeitspuren in Abbildung 5.27 aufgetragen. Dazu wurde die Anzahl mittels TEM gefundener NKs angegeben. Für einen einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRDs und mehrere NKs sind jeweils ein weiterer Datensatz aufgeführt. Im Vergleich überschneiden sich die durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauern der Emission im sichtbaren Spektralbereich dieser Datensätze. Eine Differenzierung über die Fluoreszenzlebensdauer war also nicht möglich. Die Anzahl benötigter Terme für das Anpassen der Zerfallskurven kann hingegen ein Hinweis sein, denn für mehrere NKs schien es häufiger einen dreifach exponentiellen Zerfall zu geben. Mehr Aufschluss konnte auch die NIR-Fluoreszenzlebensdauer nicht geben. Obwohl alle Zerfälle scheinbar einfach exponentiell waren, wirkte die Differenz zwischen dem An- und Aus-Zustand für einzelne CdSe/CdS/PbS-DRDs größer.

In Abbildung 5.27 sind die Zeitspuren der zusätzlichen Datensätze aus Tabelle 5.6

5. Auswertung und Diskussion

Tabelle 5.6. Fluoreszenzlebensdauern τ in Nanosekunden (Durchschnittliche, wenn der Zerfall nicht einfach exponentiell angepasst werden konnte) und Grad des Zerfalls von verschiedenen Positionen der spektroskopischen Untersuchung von vereinzelt NKs.

sichtbar			NIR		Anzahl gefunder NK
An	Grau	Aus	An	Aus	
5.4 / Bi	4.8 / Bi	4.3 / Bi	1623.1 / Mono	672.3 / Mono	1
12.7 / Bi	10.4 / Bi	5.3 / Bi	2396.9 / Mono	–	1
16.8 / Bi	13.5 / Bi	10.2 / Bi	2064.5 / Mono	–	0
18.2 / Bi	–	8.0 / Bi	–	–	0
10.9 / Tri	–	–	1592.6 / Mono	1249.2 / Mono	>1
11.0 / Tri	–	–	1253.5 / Mono	–	>1

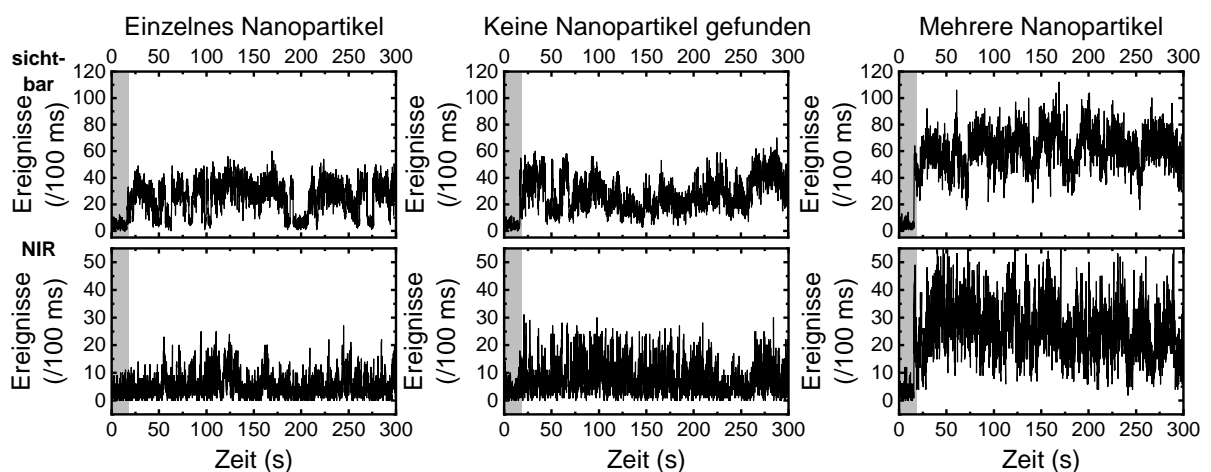


Abbildung 5.27. Sichtbare und NIR-Zeitspuren von einem einzelnen CdSe/CdS/PbS-DRD, mehreren Nanopartikeln und einer Position, bei der die Anzahl der NKs nicht mittels TEM bestimmt werden konnte. Im Grauen-Bereich fand keine Anregung statt.

und eine Zeitspur, bei der keine NKs gefunden werden konnten, aufgetragen. Die Anzahl der detektierten Photonen war ein Hinweis für die Anzahl emittierende NKs. Hier kann dementsprechend vermutet werden, dass die Zeitspuren, für die keine NKs gefunden wurden, lediglich von einem CdSe/CdS/PbS-DRD aufgenommen wurden.

Die hier untersuchten Daten sind nicht statistisch repräsentativ, da zu wenig Positionen bzw. CdSe/CdS/PbS-DRDs untersucht wurden, bei den mittels TEM die Anzahl der emittierenden NKs bestimmt werden konnte. Dennoch konnte die Emission aus dem CdSe-Kern und der PbS-Spitze von CdSe/CdS/PbS-DRDs zweifelsfrei nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden erste beispielhafte Daten über das Emissionsverhalten erhoben. Für weitere Messungen sollten zusätzliche Strukturen zur Markierung verwendet werden. Außerdem können weitere Fragen behandelt werden. Es kann zum Beispiel mit unter-

schiedlichen Energien angeregt werden, dass eine Anregung nur in den PbS-Spitzen vorgenommen wird und die Unterschiede untersucht werden. Damit können eventuell Hinweise über Wechselwirkungen wie eine Energieübertragung von der PbS-Spitze in den CdSe-Kern wahrgenommen werden. Mit Untersuchungen zwischen dem Wechsel der An-, Grau- und Aus-Zustände und/oder temperaturabhängigen Messungen könnten auch die Rekombinationsmöglichkeiten der Exzitonen bestimmt werden. Die eröffneten Fragestellungen bieten damit die Möglichkeit für weitere Arbeit im Rahmen von einer Promotion oder Masterarbeiten.

6. Experimenteller Teil

6.1. Materialien, Geräte und Verfahren

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Chemikalien, Geräte und Berechnungsverfahren aufgelistet und beschrieben.

6.1.1. Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden wie geliefert ohne weitere Verarbeitung verwendet.

Blei(II)bromid (PbBr_2 , 99.999%), Blei(II)chlorid (PbCl_2 , 99.999%), Blei(II)iodid (PbI_2 , 99.999%), Cadmium(II)chlorid (CdCl_2 , 99.99%), ODE (90%), OLA (70%), Schwefelpulver (S, 99.98%) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) (99%) wurden von Sigma-Aldrich bezogen, Selen (Se, 99.5% powder mesh 200) von Acros Organics, Cadmium(II)bromid (CdBr_2 , 99%), Cadmium(II)iodid (CdI_2 , 99.999%) und TOP (97%) von ABCR, Cadmium(II)oxid (CdO , 99.9999%) von ChemPur, HPA (>99%) und ODPA (>99%) von PCI Synthesis, Isopropanol (99.7%) von VWR, Toluol ($\geq 99.8\%$) und Methanol ($\geq 99.8\%$) von fischer chemical, Tetrachlorethylen (TCE) (99+%) von thermo scientific.

6.1.2. Verwendete Geräte

In dieser Arbeit wurden synthetisierte Produkte und Aliquote mit den folgenden Geräten untersucht und wie beschrieben ausgewertet.

TEM: TEM-Untersuchungen wurden an einem JEOL JEM-1011 mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV von Stefan Werner und mir durchgeführt. HRTEM, STEM und andere TEM-Aufnahmen wurden mit einem JEM-2200FS mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV von Andrea Köppen durchgeführt.

In der Auswertung von TEM-Aufnahmen wurden geometrische Parameter und Anteile von verschiedenen NK bestimmt. Für geometrische Parameter wurden mind. 200 NK von verschiedenen Bereichen des TEM-Substrats und -Aufnahmen mit der Software ImageJ

6. Experimenteller Teil

vermessen. Aus den Ergebnissen wurden Histogramme erstellt und ein Mittelwert gebildet. Für die Bestimmung der relativen Anteile bzw. Ausbeuten, wie sie in der Arbeit genannt wurde, von verschiedenen NK, wurden 500-600 NK von verschiedenen Bereichen des TEM-Substrats und -Aufnahmen gezählt und entsprechend ausgewertet.

XRD: XRD-Diffraktogramme wurden an einem Philips X'Pert PRO MPD von Nina Schober und Charis Schlundt aufgenommen. Das Anodenmaterial war Kupfer. Der Aufnahmewinkelbereich betrug bis zu $4 - 90^\circ$.

Extinktions- und Emissionsspektrometer: Extinktionsspektren wurden mit einem Varian Cary 5000 aufgenommen. Jede Messung wurde mit einer vorab aufgenommenen Basislinie korrigiert. Die Proben wurden in Quarzküvetten mit 1 cm Kantenlänge präpariert. Für Messung bis 800 nm wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Messungen, die über 800 nm hinausgingen, wurden mit TCE als Lösungsmittel durchgeführt, wenn es nicht anders gekennzeichnet wurde.

Die Fluoreszenzspektroskopie wurde im Messbereich von 300 – 800 nm mit einem FluoroMax-4 von Horiba Jobin Yvon durchgeführt. Die Anregungsquelle war eine Xenon Lampe. Die Proben wurden in Quarzküvetten mit 1 cm Kantenlänge präpariert.

Mittels Extinktionsspektren von verdünnten CdSe-QP- und CdSe/CdS-DR-Lösungen und der Arbeit von Yu *et al.*^[154] wurde die Konzentration c der CdSe-QP- oder CdSe/CdS-DR-Stammlösung bestimmt. Hierfür wurde zunächst der Durchmesser der NKs über

$$d = 1.6122 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda^4 - 2.6575 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda^3 + 1.6242 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda^2 - 0.4277 \cdot \lambda + 41.57 \quad (6.1)$$

mit der Wellenlänge des ersten exzit. Übergangs λ bestimmt. Dieser konnte dann mit der Extinktion $E_{\text{Extinktion}}$ des Übergangs und der Verdünnungsfaktor f über

$$c = \frac{E_{\text{Extinktion}} \cdot f}{5857 \cdot d^{2.65} \cdot 1\text{cm}} \quad (6.2)$$

berechnet werden.

Konfokales Lasermikroskop: Lebenszeiten und PL wurden mit einem konfokalen Lasermikroskop, das von der Arbeitsgruppe Mews in Eigenarbeit aufgebaut wurde, aufgenommen. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Als Lichtquelle wurde eine fasergekoppelte, gepulste Laser-Diode (PicoQuant, LDH-440-P-C-440) mit einer Emissionswellenlänge von 440 nm und einer Pulslänge von ungefähr 80 ps, die mit einem Steu-

ergerät (PicoQuant, PDL 800-D) eingestellt wurde, verwendet. Mit der Lichtquelle wurde die Probe, die sich auf einem Piezotisch (Physikinstrumente) mit einem $100 \times 100 \text{ mm}^2$ Messbereich befand, über einen Strahlteiler (92/8 Transmission/Reflexion) und ein Mikroskopobjektiv (Mitutoyo NIR APO 100XHR, NA.= 0.7) beleuchtet. Das emittierte und gestreute Licht wurden mit demselben Objektiv gesammelt und durch einen Langpassfilter (532 nm) in das Detektionssystem geleitet.

Im Detektionssystem wurde das Fluoreszenzlicht mittels eines dichroischen Strahlenteiler (Kurzpass 950 nm) in sichtbares und NIR-Licht aufgeteilt. Der NIR-Anteil wurde in eine Faser mit geringer Dunkelmessung einkoppelt. Die Faser war mit einem InGaAs/InP APD-Detektor (ID Quantique ID 230) verbunden. Der sichtbare Anteil wurde währenddessen auf den aktiven Bereich eines Si APD-Detektors (Micro Photonics Devices, PDM series, PD-50-CTD) fokussiert. Die elektrischen Signale der APD-Detektoren wurden mit einem System für zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung verarbeitet. Dieses System bestand aus einem Router (Picoquant, PHR 800) und einer Zeiteinheit (Picoquant, PicoHarp300), welche gleichzeitig die Zerfallskurven der beiden Anteile messen konnte.

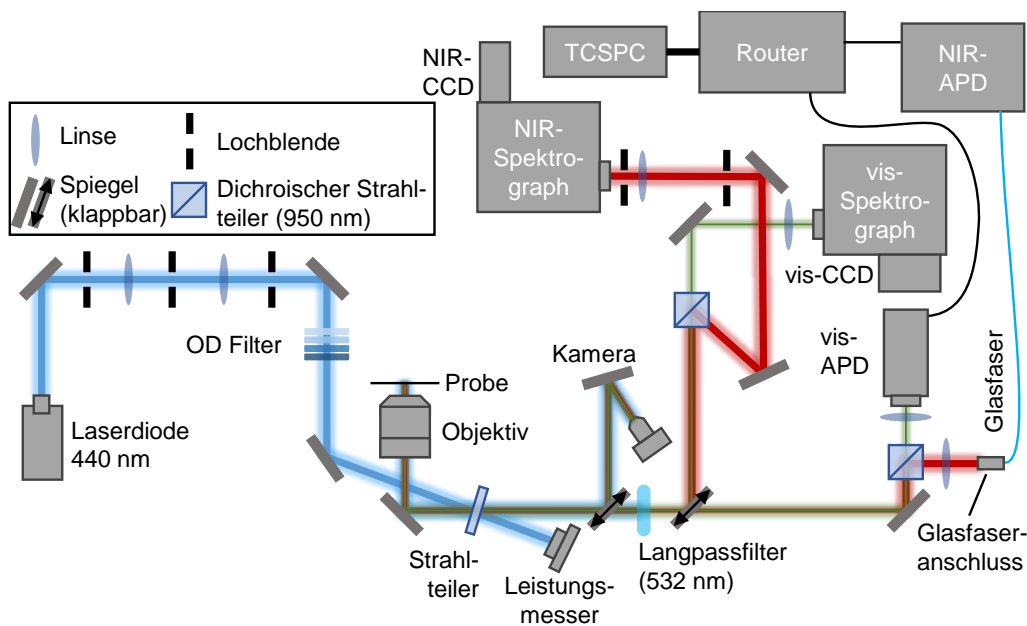


Abbildung 6.1. Schematischer Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten konfokalen Lasermikroskops.

Wenn das Fluoreszenzlicht nicht auf die APD-Detektoren geleitet wurde, wurde das Fluoreszenzlicht mit einem klappbaren Spiegel erneut über einen dichroischen Strahlenteiler (Kurzpass 950 nm) aufgeteilt. In diesem Fall wurde der NIR-Anteil mit einem Spektrometer (Princeton Instruments, Acton SP2300i mit einem 30 gr/mm Beugungsgitter und

6. Experimenteller Teil

einer Blaze-Wellenlänge von 1200 nm) und einer InGaAs CCD-Kamera (Princeton Instruments, NIRvana 640) untersucht. Der sichtbare Anteil wurde ebenfalls zur gleichen Zeit in einem zweiten Spektrometer (Andor Shamrock 303 mit einem 50 gr/mm Beugungsgitter und einer Blaze-Wellenlänge von 600 nm) auf eine Si Elektron-Multiplikator-CCD-Kamera (Andor iXon 897) gerichtet.

Proben und Markierungen wurden mit Toluol verdünnt und entweder auf gereinigte Glas-Substrate getropft oder auf ein rotierendes TEM-Substrate aufgetropft. Die für diese Messungen verwendeten TEM-Substrate hatten acht 100 μm x 100 μm und ein 100 μm x 200 μm Fenster, welche mit einer Siliziumdioxid-Membran (40 nm) bedeckt waren.

Zerfallskurven bzw. die Intensität I der Histogramme wurden mittels

$$I(t) = I_0 + \sum_{n=1}^x A_n \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_n}\right) \quad (6.3)$$

mit den gemessenen Intensität ohne Anregung I_0 , dem Zeitpunkt des Laserpulses t_0 , der Amplitude A , der Zeit t und der Lebensdauer τ angepasst, wobei der Grad des Zerfalls x möglichst gering gehalten wurde. Durchschnittliche Lebensdauern $\tau_{\text{bi,tri,multi}}$ mit bi: $x = 2$, tri: $x = 3$, multi $x > 3$ wurden über

$$\tau_x = \frac{\sum_{n=1}^x A_n \cdot \tau_n^2}{\sum_{n=1}^x A_n \cdot \tau_n} \quad (6.4)$$

bestimmt.

6.1.3. Berechnungsverfahren

Mit der Kohn-Sham-DFT, die im Programmpaket Gaussian 16^[181] implementiert ist, wurden alle Molekülstrukturen optimiert. Das BP86^[182, 183]-Austauschkorrelationsfunktional wurde in Kombination mit der D3-Version der empirischen Grimme'schen Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung^[184] und dem def2-TZVP-Basissatz^[185, 186] verwendet. Die Dichteanpassung für das BP86-Austauschkorrelationsfunktional wurde mit dem Anpassungssatz W06^[185, 186] durchgeführt. Für die Dichtematrix bzw. die Energie wurden SCF-Konvergenzkriterien von 10^{-8} bzw. 10^{-6} a.u. angewendet.

Zur Visualisierung der Molekülstrukturen wurden Avogadro 1.2.0 und Blender 3.1.2 verwendet.

Für die Simulationen der Ratengleichungen wurde ein Skript zur numerischen Integration dieser Gleichung in Matlab geschrieben und mit Matlab R2022a Update 4 berechnet.

6.2. Synthesen

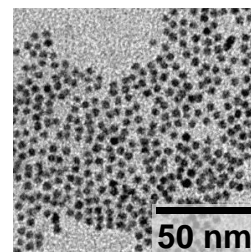
Im Folgenden werden beispielhaft Synthesestufen für eine CdSe/CdS/PbS-DRD-Probe und die Fällungsverfahren vorgestellt. Andere CdSe-Kerne, CdSe/CdS-DRs, CdSe/CdS/PbS-DRDs und weitere Ergebnisse entstanden durch Variationen dieser Vorschriften etwa durch Änderung der Zugabemenge von PbCl₂ oder dem Austausch von PbCl₂ zu PbBr₂.

6.2.1. Synthese von CdSe-QPs

Als Ausgangsprodukt für die Synthese von CdSe/CdS-DRs wurden CdSe-QPs nach Carbone *et al.*^[112] hergestellt.

Es wurden TOPO (3.00 g, 7.76 mmol), ODPA (280 mg, 0.837 mmol) und Cadmium(II)-oxid (60.1 mg, 0.468 mmol) vorgelegt und für 1 h bei 160 °C unter Vakuum gerührt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Gemisch für 50 min auf 310 °C erhitzt. Anschließend wurde TOP (3.0 mL, 6.7 µmol) hinzugefügt und die Temperatur auf 370 °C erhöht. Eine TOPSe/TOP-Lösung (0.37 mL, 2 M, 0.74 mmol) wurde schnellstmöglich (wenige Sekunden) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde nach 3 min abgekühlt und nach der Durchführung in Kapitel 6.2.4 gereinigt. Das Produkt wurde in TOP (3.5 mL) gelöst und in einer Glovebox/Stickstoffatmosphäre gelagert.

1. exzit. Extinktionsmax.:	$E_{\text{Ex}}^{\text{max}} = 2.19 \text{ eV (566 nm)}$
Emissionsmaximum:	$E_{\text{Em}}^{\text{max}} = 2.15 \text{ eV (578 nm)}$
Konzentration^[154]:	$c = 0.343 \text{ mmol/L}$
Durchmesser	
nach Extinktionsdaten^[154]:	$d_{\text{Ex}} = 3.4 \text{ nm}$
XRD:	$2\theta = 24.1, 26.1, 27.6, 35.2,$ $42.1, 45.9, 49.8, 64.2, 72.2 \text{ }^\circ$
Abgel. Kristallstruktur:	Wurtzit-CdSe



6.2.2. Synthese von CdSe/CdS-DRs

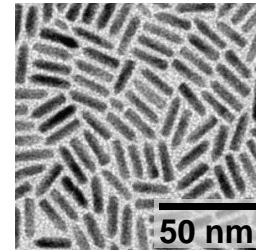
Wie die Synthese des Ausgangsprodukts wurden die CdSe/CdS-DRs nach Carbone *et al.*^[112] hergestellt.

Es wurden TOPO (3.00 g, 7.76 mmol), ODPA (580 mg, 1.73 mmol), HPA (160 mg, 0.963 mmol) und Cadmium(II)oxid (160 mg, 1.25 mmol) vorgelegt und für 1 h bei 150 °C unter Vakuum gerührt. Anschließend wurde die Temperatur unter Stickstoffatmosphäre auf 350 °C erhöht und TOP (3.6 mL, 8.1 µmol) hinzugegeben. Nachdem die Temperatur

6. Experimenteller Teil

wieder 350 °C erreicht hatte, wurden eine TOPS/TOP-Lösung (2.2 mL, 2 M, 4.4 mmol) und CdSe-QPs in TOP (942 µL, 0.343 mmol) schnellstmöglich hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde nach 8 min abgekühlt und gemäß Kapitel 6.2.4 gereinigt. Das Produkt wurde an Luft in Toluol (2.50 mL) gelagert.

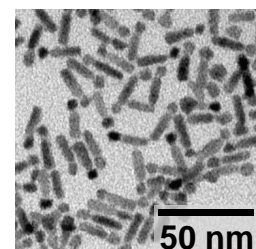
1. exzit. Extinktionsmax.:	$E_{\text{Ex}}^{\text{max}} = 2.07 \text{ eV (598 nm)}$
Emissionsmaximum:	$\lambda_{\text{Em}}^{\text{max}} = 2.03 \text{ eV (611 nm)}$
Konzentration^[154]:	$c = 0.0517 \text{ mmol/L}$
Länge:	$l = 18.9 \pm 1.4 \text{ nm}$
Durchmesser:	$d = 4.5 \pm 0.4 \text{ nm}$
XRD:	$2\Theta = 24.8, 26.3, 28.0, 36.6,$ $43.5, 47.8, 51.8, 58.2, 66.8,$ $70.5 \text{ } 75.6^\circ$
Abgel. Kristallstruktur:	Wurtzit (CdS)



6.2.3. Synthese von CdSe/CdS/PbS-DRDs

Es wurde Blei(II)chlorid (8.03 mg, 28.9 µmol, 2.8 kEq) in OLA (5.00 mL, 70 %) vorgelegt und 30 min unter Vakuum auf 140 °C erhitzt. Anschließend wurde die Suspension auf 180 °C für 1 h erhitzt. CdSe/CdS-DRs (200 µL, 0.0517 mmol/L, 10.3 nmol, 1 Eq) gelöst in ODE (1 mL) wurden schnellstmöglich hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde nach 2 min abgekühlt und nach der Durchführung gemäß Kapitel 6.2.5 gröbenselektiv gereinigt. Das Produkt wurde in Toluol (2.50 mL) gelagert.

Exzit. Extinktionsmax.	
von PbS:	$E_{\text{PbS-Ex}}^{\text{max}} \approx 1.05 \text{ eV (1180 nm)}$
von CdSe:	$E_{\text{CdSe-Ex}}^{\text{max}} \approx 2.13 \text{ eV (584 nm)}$
Emissionsmaximum	
von PbS:	$E_{\text{PbS-Em}}^{\text{max}} = 0.92 \text{ eV (1345 nm)}$
von CdSe:	$E_{\text{CdSe-Em}}^{\text{max}} = 2.06 \text{ eV (603 nm)}$
Stab-Länge:	$l_{\text{Stab}} = 17.0 \pm 1.2 \text{ nm}$
Stab-Durchmesser:	$d_{\text{Stab}} = 4.7 \pm 0.4 \text{ nm}$
Spitzen-Durchmesser:	$d_{\text{Spitze}} = 5.5 \pm 0.6 \text{ nm}$



6.2.4. Vollständige Fällung zur Reinigung von NP-Lösungen

Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit Toluol (10 mL) verdünnt, und Methanol (10 mL) wurde als Fällungsmittel hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 10 min bei 16 095 RCF zentrifugiert. Der farblose Überstand wurde entfernt und der Rückstand wurde in Toluol (5 mL) aufgenommen, sodass die Fällung insgesamt dreimal durchgeführt wurde, bevor der Niederschlag im Lösungsmittel zur Lagerung aufgenommen wurde.

6.2.5. Größenselektive Fällung zur Reinigung von NP-Lösungen

Für eine Aufreinigung durch größenselektive Fällung wurde die abgekühlte Reaktionslösung mit Toluol auf ein Volumen von 20 mL verdünnt. Eine Hälfte der Lösung wurde als Referenz nach der Standardmethode (vgl. Kapitel 6.2.4) gereinigt. Die andere Hälfte wurde im ersten Schritt mit Isopropanol (10 mL) versetzt und vollständig (Zentrifugieren bei 16,095 RCF für 10 min) gefällt, damit alle überschüssigen Chemikalien entfernt wurden. Nach dem Zentrifugieren wurde der Überstand entfernt und der Niederschlag in Toluol (10 mL) aufgenommen. Zu der Lösung wurde schrittweise Isopropanol (1–4 mL) hinzugefügt. Nach jeder Zugabe wurde das Gemisch bei 986 RCF für 10 min zentrifugiert. Sobald Niederschlag zu beobachten war, wurde der Überstand entfernt. War der Überstand nicht farblos, war dies ein Hinweis auf eine größenselektive Trennung. Der Niederschlag wurde erneut in Toluol (10 mL) aufgenommen, und der Vorgang wurde vorsichtig mit der Zugabe von Isopropanol wiederholt.

Insgesamt wurde die größenselektive Fällung dreimal durchgeführt bevor der Niederschlag in Lösungsmittel zur Lagerung aufgenommen wurde.

Literatur

- [1] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566–5571, DOI 10.1063/1.445676 (siehe S. 1).
- [2] A. I. Ekimov, A. A. Onushcheko, *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett.* **1984**, *40* (siehe S. 1).
- [3] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715, DOI 10.1021/ja00072a025 (siehe S. 1, 9, 55, 79).
- [4] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59–61, DOI 10.1038/35003535 (siehe S. 1, 15, 27, 28).
- [5] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700–12706, DOI 10.1021/ja003055+ (siehe S. 1, 16, 27, 61).
- [6] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 382–385, DOI 10.1038/nmat902 (siehe S. 1).
- [7] F. Wang, A. Dong, W. E. Buhro, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10888–10933, DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00701 (siehe S. 1).
- [8] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. Lobo, B. Dubertret, A. L. Efros, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 936–941, DOI 10.1038/nmat3145 (siehe S. 1, 19, 47).
- [9] J. Rebmann, H. Werners, F. Johst, M. Dohrmann, Y. U. Staechelin, C. Strehlow, A. Mews, T. Kipp, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 1238–1248, DOI 10.1021/acs.chemmater.2c03278 (siehe S. 1, 19).
- [10] T. Tsangas, C. Ruhmlieb, S. Hentschel, H. Noei, A. Stierle, T. Kipp, A. Mews, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 1157–1166, DOI 10.1021/acs.chemmater.1c03631 (siehe S. 1, 19).
- [11] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656, DOI 10.1039/C39950001655 (siehe S. 1).

- [12] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692–3696, DOI 10.1021/nl15048779 (siehe S. 1).
- [13] Hisense Gorenje Germany GmbH, https://hisense.de/tvs/alle-tvs/?tv_features=quantum-dot, Letzter Zugriff: 23.06.2023 (siehe S. 2).
- [14] Samsung Electronics GmbH, <https://www.samsung.com/de/tvs/qled-tv/>, Letzter Zugriff: 23.06.2023 (siehe S. 2).
- [15] G. Chen, J. Seo, C. Yang, P. N. Prasad, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8304–8338, DOI 10.1039/c3cs60054h (siehe S. 2).
- [16] L. Amirav, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1051–1054, DOI 10.1021/jz100075c (siehe S. 2).
- [17] M. A. Cotta, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 4920–4924, DOI 10.1021/acsanm.0c01386 (siehe S. 2).
- [18] J. Cui, Y. E. Panfil, S. Koley, D. Shamalia, N. Waiskopf, S. Remennik, I. Popov, M. Oded, U. Banin, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5401, DOI 10.1038/s41467-019-13349-1 (siehe S. 2, 20, 53, 95).
- [19] Y. E. Panfil, A. Levi, S. Koley, E. Scharf, Y. Ossia, U. Banin, *Nano Res.* **2024**, DOI 10.1007/s12274-024-6835-7 (siehe S. 2, 54).
- [20] Z. Zhang, D. Liu, D. Li, K. Huang, Y. Zhang, Z. Shi, R. Xie, M. Y. Han, Y. Wang, W. Yang, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1405–1411, DOI 10.1021/cm5047269 (siehe S. 2, 54).
- [21] L. Jethi, M. M. Krause, P. Kambhampati, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 718–721, DOI 10.1021/acs.jpcllett.5b00024 (siehe S. 2, 54).
- [22] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, V. I. Klimov, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, DOI 10.1038/ncomms1916 (siehe S. 2, 8).
- [23] Q. Lin, N. S. Makarov, W.-k. Koh, K. A. Velizhanin, C. M. Cirloganu, H. Luo, V. I. Klimov, J. M. Pietryga, *ACS Nano* **2015**, *9*, 539–547, DOI 10.1021/nn505793y (siehe S. 2, 54).
- [24] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, 3. Auflage, De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston, **2018** (siehe S. 5, 6, 11, 12).
- [25] G. Schmid, *Nanoparticles*, 2nd Editio, (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**, S. 5–22, DOI 10.1002/9783527631544 (siehe S. 5–7, 9).

- [26] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560, DOI 10.1021/j100403a003 (siehe S. 7).
- [27] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409, DOI 10.1063/1.447218 (siehe S. 7).
- [28] F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773–780, DOI 10.1021/ar970220q (siehe S. 7, 23–25).
- [29] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, A. Mews, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 137401, DOI 10.1103/PhysRevLett.88.137401 (siehe S. 8).
- [30] G. Yuan, D. E. Gómez, N. Kirkwood, K. Boldt, P. Mulvaney, *ACS Nano* **2018**, *12*, 3397–3405, DOI 10.1021/acsnano.7b09052 (siehe S. 8, 9).
- [31] *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (Hrsg.: J. R. Lakowicz), Springer US, Boston, MA, **2006**, DOI 10.1007/978-0-387-46312-4 (siehe S. 8).
- [32] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Nature* **1996**, *383*, 802–804, DOI 10.1038/383802a0 (siehe S. 8).
- [33] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1195–1201, DOI 10.1063/1.478161 (siehe S. 8).
- [34] S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1826–1830, DOI 10.1021/jp983305x (siehe S. 9).
- [35] M. Nirmal, L. Brus, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 407–414, DOI 10.1021/ar9700320 (siehe S. 9).
- [36] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Small* **2011**, *7*, 2685–2702, DOI 10.1002/sm11.201002022 (siehe S. 9, 10).
- [37] N. P. O. A. 2023, Pressemitteilung: The Nobel Prize in Chemistry 2023, **2023**, DOI 10.1142/9789814635660_0003 (siehe S. 9).
- [38] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630, DOI 10.1021/cr400544s (siehe S. 9, 10).
- [39] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854, DOI 10.1021/ja01167a001 (siehe S. 10).
- [40] Z. Chen, S. P. Russo, P. Mulvaney, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 21600–21611, DOI 10.1021/jacs.4c05361 (siehe S. 10).

- [41] J. Lee, J. Yang, S. G. Kwon, T. Hyeon, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, DOI 10.1038/natrevmats.2016.34 (siehe S. 11).
- [42] S. M. Harrell, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1199–1210, DOI 10.1021/cm303318f (siehe S. 11).
- [43] S. Gupta, S. V. Kershaw, A. S. Susha, T. L. Wong, K. Higashimine, S. Maenoso, A. L. Rogach, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2853–2858, DOI 10.1002/cphc.201300084 (siehe S. 11).
- [44] L. De Trizio, H. Li, A. Casu, A. Genovese, A. Sathya, G. C. Messina, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16277–16284, DOI 10.1021/ja508161c (siehe S. 11).
- [45] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Ann. Phys.* **1913**, *346*, 971–988, DOI 10.1002/andp.19133461004 (siehe S. 11).
- [46] F. Hoffmann, *Faszination Kristalle und Symmetrie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2016**, DOI 10.1007/978-3-658-09581-9 (siehe S. 11, 13).
- [47] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14., überarb., Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2006** (siehe S. 11).
- [48] XRD-Referenzen wurden aus der International Centre for Diffraction Data (ICDD) Datenbank (PDF2) entnommen und können ebenfalls in der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) eingesehen werden. (<https://icsd.fiz-karlsruhe.de>) Verwendete XRD-Referenzen: *w*-CdS: ICDD-PDF: 00-041-1049; ICSD-Code: 31074. *zb*-CdS: ICDD-PDF: 00-010-0454; ICSD-Code: 29278/25373. *w*-CdSe: ICDD-PDF: 00-008-0459; ICSD-Code: 60630. *zb*-CdSe: ICDD-PDF: 00-019-0191; ICSD-Code: 41528. *rs*-PbS: ICDD-PDF: 00-005-0592; ICSD-Code: 62910. *rs*-PbSe: ICDD-PDF: 00-006-0354; ICSD-Code: 38294. (Siehe S. 13, 60, 61).
- [49] C. Bothe, A. Kornowski, H. Tornatzky, C. Schmidtke, H. Lange, J. Maultzsch, H. Weller, *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 14389–14393, DOI 10.1002/ange.201507263 (siehe S. 12, 13).
- [50] D. Lee, W. D. Kim, S. Lee, W. K. Bae, S. Lee, D. C. Lee, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5295–5304, DOI 10.1021/acs.chemmater.5b01548 (siehe S. 13, 35–37, 54, 74, 77, 79).
- [51] J. Owen, *Science (80-.)*. **2015**, *347*, 615–616, DOI 10.1126/science.1259924 (siehe S. 13).
- [52] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458, DOI 10.1021/cr900137k (siehe S. 13–15, 20, 26).

- [53] M. L. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148, DOI 10.1016/0022-328X(95)00508-N (siehe S. 13, 14).
- [54] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, J. S. Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18536–18548, DOI 10.1021/ja4086758 (siehe S. 14).
- [55] Z. Hens, J. C. Martins, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1211–1221, DOI 10.1021/cm303361s (siehe S. 14).
- [56] J. S. Owen, J. Park, P. E. Trudeau, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12279–12281, DOI 10.1021/ja804414f (siehe S. 14, 37).
- [57] M. P. Weir, D. T. Toolan, R. C. Kilbride, N. J. Penfold, A. L. Washington, S. M. King, J. Xiao, Z. Zhang, V. Gray, S. Dowland, J. Winkel, N. C. Greenham, R. H. Friend, A. Rao, A. J. Ryan, R. A. Jones, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4713–4719, DOI 10.1021/acs.jpcllett.9b01008 (siehe S. 14).
- [58] E. Drijvers, J. De Roo, J. C. Martins, I. Infante, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 1178–1186, DOI 10.1021/acs.chemmater.7b05362 (siehe S. 14, 62).
- [59] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2951–2959, DOI 10.1021/n1072003g (siehe S. 15, 16, 26, 28, 29, 53).
- [60] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567–12575, DOI 10.1021/ja0363563 (siehe S. 15).
- [61] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–168, DOI 10.1002/smll.200800841 (siehe S. 15, 19, 20).
- [62] D. Dorfs, A. Eychmüller, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2006**, *220*, 1539–1552, DOI 10.1524/zpch.2006.220.12.1539 (siehe S. 15, 19, 20).
- [63] D. V. Talapin, R. Koeppel, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, H. Weller, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1677–1681, DOI 10.1021/n1034815s (siehe S. 15, 16, 26–28, 55–57, 63).
- [64] S. Kudera, L. Carbone, M. F. Casula, R. Cingolani, A. Falqui, E. Snoeck, W. J. Parak, L. Manna, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 445–449, DOI 10.1021/n1048060g (siehe S. 16, 37, 38, 54, 59).
- [65] P. Rukenstein, I. Jen-La Plante, M. Diab, E. Chockler, K. Flomin, B. Moshofsky, T. Mokari, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7590, DOI 10.1039/c2ce25795e (siehe S. 16, 19, 38, 54).

- [66] F. Shieh, A. E. Saunders, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8538–8542, DOI 10.1021/jp0509008 (siehe S. 16).
- [67] F. Enders, S. Sutter, D. Fischli, R. Köser, S. Monter, S. Cardinal, K. Boldt, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 10566–10574, DOI 10.1021/acs.chemmater.0c03636 (siehe S. 16, 17).
- [68] L. De Trizio, L. Manna, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10852–10887, DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00739 (siehe S. 17, 18).
- [69] J. B. Rivest, P. K. Jain, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 89–96, DOI 10.1039/C2CS35241A (siehe S. 17–19).
- [70] B. J. Beberwyck, Y. Surendranath, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19759–19770, DOI 10.1021/jp405989z (siehe S. 17).
- [71] J. M. Luther, H. Zheng, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16851–16857, DOI 10.1021/ja906503w (siehe S. 18, 35, 37, 66).
- [72] Y. Justo, B. Goris, J. S. Kamal, P. Geiregat, S. Bals, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5484–5487, DOI 10.1021/ja300337d (siehe S. 18, 35).
- [73] J. Zhang, B. D. Chernomordik, R. W. Crisp, D. M. Kroupa, J. M. Luther, E. M. Miller, J. Gao, M. C. Beard, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7151–7163, DOI 10.1021/acsnano.5b01859 (siehe S. 18, 34, 35, 53, 54, 57, 62, 65–67, 77).
- [74] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, P. A. Alivisatos, *Science (80-.)*. **2004**, *306*, 1009–1012, DOI 10.1126/science.1103755 (siehe S. 18, 62, 64, 77, 79).
- [75] G. Cho, Y. Park, Y. K. Hong, D. H. Ha, *Nano Converg.* **2019**, *6*, DOI 10.1186/s40580-019-0187-0 (siehe S. 18).
- [76] E. Groeneveld, L. Witteman, M. Lefferts, X. Ke, S. Bals, G. Van Tendeloo, C. de Mello Donega, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7913–7930, DOI 10.1021/nn402931y (siehe S. 18).
- [77] M. Casavola, M. A. van Huis, S. Bals, K. Lambert, Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 294–302, DOI 10.1021/cm202796s (siehe S. 18, 36).
- [78] P. Rukenstein, A. Teitelboim, M. Volokh, M. Diab, D. Oron, T. Mokari, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15453–15459, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b04151 (siehe S. 19, 37–40, 53, 59, 95).
- [79] S. B. Lemich, N. Sobania, N. F. Meyer, P. Schütz, B. Hankiewicz, V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, *224*, 1–10, DOI 10.1002/macp.202200355 (siehe S. 19).

- [80] C. Sanchez-Cano, R. A. Alvarez-Puebla, J. M. Abendroth, T. Beck, R. Blick, Y. Cao, F. Caruso, I. Chakraborty, H. N. Chapman, C. Chen, B. E. Cohen, A. L. Conceição, D. P. Cormode, D. Cui, K. A. Dawson, G. Falkenberg, C. Fan, N. Feliu, M. Gao, E. Gargioni, C. C. Glüer, F. Grüner, M. Hassan, Y. Hu, Y. Huang, S. Huber, N. Huse, Y. Kang, A. Khademhosseini, T. F. Keller, C. Körnig, N. A. Kotov, D. Koziej, X. J. Liang, B. Liu, S. Liu, Y. Liu, Z. Liu, L. M. Liz-Marzán, X. Ma, A. Machicote, W. Maison, A. P. Mancuso, S. Megahed, B. Nickel, F. Otto, C. Palencia, S. Pascarelli, A. Pearson, O. Peñate-Medina, B. Qi, J. Rädler, J. J. Richardson, A. Rosenhahn, K. Rothkamm, M. Rübhausen, M. K. Sanyal, R. E. Schaak, H. P. Schlemmer, M. Schmidt, O. Schmutzler, T. Schotten, F. Schulz, A. K. Sood, K. M. Spiers, T. Staufer, D. M. Stemer, A. Stierle, X. Sun, G. Tsakanova, P. S. Weiss, H. Weller, F. Westermeier, M. Xu, H. Yan, Y. Zeng, Y. Zhao, Y. Zhao, D. Zhu, Y. Zhu, W. J. Parak, *ACS Nano* **2021**, *15*, 3754–3807, DOI 10.1021/acsnano.0c09563 (siehe S. 19).
- [81] M. Lach, C. Strelow, A. Meyer, A. Mews, T. Beck, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 10656–10668, DOI 10.1021/acсами.1c20520 (siehe S. 19).
- [82] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18826–18831, DOI 10.1021/jp046481g (siehe S. 19).
- [83] D. Dorfs, A. Salant, I. Popov, U. Banin, *Small* **2008**, *4*, 1319–1323, DOI 10.1002/smll.200800084 (siehe S. 19).
- [84] B. Sadtler, D. O. Demchenko, H. Zheng, S. M. Hughes, M. G. Merkle, U. Dahmen, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5285–5293, DOI 10.1021/ja809854q (siehe S. 19).
- [85] P. K. Jain, L. Amirav, S. Aloni, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9997–9999, DOI 10.1021/ja104126u (siehe S. 19).
- [86] J. L. Fenton, B. C. Steimle, R. E. Schaak, *Science (80-.)*. **2018**, *360*, 513–517, DOI 10.1126/science.aar5597 (siehe S. 19).
- [87] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468–471, DOI 10.1021/jp9530562 (siehe S. 20).
- [88] S. Krishnamurthy, A. Singh, Z. Hu, A. V. Blake, Y. Kim, A. Singh, E. A. Dolgoplova, D. J. Williams, A. Piryatinski, A. V. Malko, H. Htoon, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, *ACS Nano* **2021**, *15*, 575–587, DOI 10.1021/acsnano.0c05907 (siehe S. 20, 31, 33, 93).

- [89] S. Itzhakov, H. Shen, S. Buhbut, H. Lin, D. Oron, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22203–22210, DOI 10.1021/jp312190x (siehe S. 20).
- [90] M. Braun, C. Burda, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5548–5551, DOI 10.1021/jp0100021 (siehe S. 20).
- [91] D. Battaglia, B. Blackman, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10889–10897, DOI 10.1021/ja0437297 (siehe S. 20, 54).
- [92] A. Teitelboim, N. Meir, M. Kazes, D. Oron, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 902–910, DOI 10.1021/acs.accounts.5b00554 (siehe S. 20).
- [93] M. Hines, G. Scholes, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844–1849, DOI 10.1002/adma.200305395 (siehe S. 21, 23).
- [94] L. Cademartiri, J. Bertolotti, R. Sapienza, D. S. Wiersma, G. von Freymann, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 671–673, DOI 10.1021/jp0563585 (siehe S. 22, 23).
- [95] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343–5344, DOI 10.1021/ja9805425 (siehe S. 22).
- [96] I. Moreels, Y. Justo, B. De Geyter, K. Haustraete, J. C. Martins, Z. Hens, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2004–2012, DOI 10.1021/nn103050w (siehe S. 22, 23).
- [97] J. Zhang, J. Gao, E. M. Miller, J. M. Luther, M. C. Beard, *ACS Nano* **2014**, *8*, 614–622, DOI 10.1021/nn405236k (siehe S. 22, 23, 73, 74, 77).
- [98] L. Tan, Y. Zhou, F. Ren, D. Benetti, F. Yang, H. Zhao, F. Rosei, M. Chaker, D. Ma, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10250–10260, DOI 10.1039/C7TA01372H (siehe S. 22, 23).
- [99] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278–12285, DOI 10.1021/jp012229m (siehe S. 23).
- [100] H. Zhao, M. Chaker, N. Wu, D. Ma, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8898, DOI 10.1039/c1jm11205h (siehe S. 23, 24, 30, 33).
- [101] E. J. Klem, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3433–3439, DOI 10.1002/adma.200800326 (siehe S. 23).
- [102] S. Sapra, J. Nanda, J. M. Pietryga, J. A. Hollingsworth, D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15244–15250, DOI 10.1021/jp061885p (siehe S. 23).
- [103] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, DOI 10.1007/978-3-642-18865-7 (siehe S. 23, 28).

- [104] I. Kang, F. W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, *14*, 1632, DOI 10.1364/josab.14.001632 (siehe S. 23, 24).
- [105] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, Z. Hens, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3023–3030, DOI 10.1021/nm900863a (siehe S. 23–25, 47, 90, 92, 97).
- [106] J. R. Caram, S. N. Bertram, H. Utzat, W. R. Hess, J. A. Carr, T. S. Bischof, A. P. Beyler, M. W. B. Wilson, M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6070–6077, DOI 10.1021/acs.nanolett.6b02147 (siehe S. 25, 26, 93).
- [107] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873–6890, DOI 10.1021/cr900289f (siehe S. 26).
- [108] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 865–871, DOI 10.1021/n10502672 (siehe S. 26).
- [109] V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, E. H. Sargent, *Science (80-.)*. **2009**, *324*, 1542–1544, DOI 10.1126/science.1173812 (siehe S. 26).
- [110] Z. Huang, M. C. Beard, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15855–15861, DOI 10.1021/jacs.2c07109 (siehe S. 26).
- [111] L. Manna, E. C. Scher, L.-S. Li, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7136–7145, DOI 10.1021/ja025946i (siehe S. 26).
- [112] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942–2950, DOI 10.1021/n10717661 (siehe S. 26, 28, 29, 53, 55, 107).
- [113] J. Huang, M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15866–15868, DOI 10.1021/ja105132u (siehe S. 26).
- [114] E. Drijvers, J. De Roo, P. Geiregat, K. Fehér, Z. Hens, T. Aubert, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7311–7323, DOI 10.1021/acs.chemmater.6b02666 (siehe S. 26).
- [115] A. Hinsch, S.-H. Lohmann, C. Strelow, T. Kipp, C. Würth, D. Geißler, A. Kornowski, C. Wolter, H. Weller, U. Resch-Genger, A. Mews, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24338–24346, DOI 10.1021/acs.jpcc.9b07957 (siehe S. 26, 29).
- [116] S.-H. Lohmann, P. Harder, F. Bourier, C. Strelow, A. Mews, T. Kipp, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 5099–5109, DOI 10.1021/acs.jpcc.8b12253 (siehe S. 26, 28).

- [117] W. Wang, S. Banerjee, S. Jia, M. L. Steigerwald, I. P. Herman, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2573–2580, DOI 10.1021/cm0705791 (siehe S. 27).
- [118] A. Puzder, A. J. Williamson, N. Zaitseva, G. Galli, L. Manna, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2361–2365, DOI 10.1021/nl0485861 (siehe S. 27).
- [119] J. Y. Rempel, B. L. Trout, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18007–18016, DOI 10.1021/jp064051f (siehe S. 27).
- [120] D. Steiner, D. Dorfs, U. Banin, F. Della Sala, L. Manna, O. Millo, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2954–2958, DOI 10.1021/nl801848x (siehe S. 28, 29, 53).
- [121] C. Trager-Cowan, P. J. Parbrook, B. Henderson, K. P. O'Donnell, *Semicond. Sci. Technol.* **1992**, *7*, 536–541, DOI 10.1088/0268-1242/7/4/016 (siehe S. 28).
- [122] A. H. Nethercot, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *33*, 1088–1091, DOI 10.1103/PhysRevLett.33.1088 (siehe S. 28).
- [123] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019–7029, DOI 10.1021/ja970754m (siehe S. 28).
- [124] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 2–5, DOI 10.1103/PhysRevLett.93.167402 (siehe S. 28).
- [125] J. van Embden, J. Jasieniak, P. Mulvaney, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14299–14309, DOI 10.1021/ja9030209 (siehe S. 28).
- [126] S. Vezzoli, M. Manceau, G. Leménager, Q. Glorieux, E. Giacobino, L. Carbone, M. De Vittorio, A. Bramati, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7992–8003, DOI 10.1021/acsnano.5b01354 (siehe S. 29).
- [127] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basché, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7480–7488, DOI 10.1021/ja042939g (siehe S. 29).
- [128] H. S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama, J. W. Haus, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 895–901, DOI 10.1021/j100106a015 (siehe S. 30).
- [129] J. M. Pietryga, D. J. Werder, D. J. Williams, J. L. Casson, R. D. Schaller, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4879–4885, DOI 10.1021/ja710437r (siehe S. 30, 31, 33).
- [130] Y. Justo, L. K. Sagar, S. Flamee, Q. Zhao, A. Vantomme, Z. Hens, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7948–7957, DOI 10.1021/nn5037812 (siehe S. 31, 36, 37).

- [131] K. A. Abel, P. A. FitzGerald, T.-Y. Wang, T. Z. Regier, M. Raudsepp, S. P. Ringer, G. G. Warr, F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3968–3978, DOI 10.1021/jp2112928 (siehe S. 31–33).
- [132] Y. Justo, P. Geiregat, K. van Hoecke, F. Vanhaecke, C. De Mello Donega, Z. Hens, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20171–20177, DOI 10.1021/jp406774p (siehe S. 32, 33).
- [133] R. T. Lechner, G. Fritz-Popovski, M. Yarema, W. Heiss, A. Hoell, T. U. Schüllli, D. Primetzhofer, M. Eibelhuber, O. Paris, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5914–5922, DOI 10.1021/cm502521q (siehe S. 33).
- [134] J. Zhang, J. Gao, C. P. Church, E. M. Miller, J. M. Luther, V. I. Klimov, M. C. Beard, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6010–6015, DOI 10.1021/nl503085v (siehe S. 34).
- [135] D. M. Kroupa, G. F. Pach, M. Vörös, F. Giberti, B. D. Chernomordik, R. W. Crisp, A. J. Nozik, J. C. Johnson, R. Singh, V. I. Klimov, G. Galli, M. C. Beard, *ACS Nano* **2018**, *12*, 10084–10094, DOI 10.1021/acsnano.8b04850 (siehe S. 35).
- [136] S. Bals, M. Casavola, M. A. van Huis, S. Van Aert, K. J. Batenburg, G. Van Tendeloo, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3420–3424, DOI 10.1021/nl201826e (siehe S. 37).
- [137] A. O. Yalcin, Z. Fan, B. Goris, W.-F. Li, R. S. Koster, C.-M. Fang, A. van Blaaderen, M. Casavola, F. D. Tichelaar, S. Bals, G. Van Tendeloo, T. J. H. Vlugt, D. Vanmaekelbergh, H. W. Zandbergen, M. A. van Huis, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3661–3667, DOI 10.1021/nl501441w (siehe S. 37, 59, 66, 69).
- [138] R. Tenne, A. Teitelboim, P. Rukenstein, M. Dyshel, T. Mokari, D. Oron, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5084–5090, DOI 10.1021/nn4017845 (siehe S. 38, 39, 53, 54, 93, 95–97).
- [139] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission electron microscopy : A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York und London, **1996** (siehe S. 41–44).
- [140] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer Vienna, Vienna, **2013**, DOI 10.1007/978-3-7091-1440-7 (siehe S. 42, 43).
- [141] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2., Springer US, Boston, MA, **2009**, DOI 10.1007/978-0-387-09579-0 (siehe S. 44).

- [142] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**, S. 5, 41, 90, 264, DOI 10.1007/978-3-8349-9434-9 (siehe S. 45).
- [143] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 534–534, DOI 10.1038/nnano.2011.145 (siehe S. 45).
- [144] Y. Wang, N. Herron, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 7253–7255, DOI 10.1103/PhysRevB.42.7253 (siehe S. 45).
- [145] M. G. Bawendi, A. R. Kortan, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7282–7290, DOI 10.1063/1.457295 (siehe S. 45).
- [146] F. Antolini, E. Burrelli, L. Stroea, V. Morandi, L. Ortolani, G. Accorsi, M. Blosi, *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, DOI 10.1155/2012/815696 (siehe S. 45).
- [147] H. Weller, *Angew. Chemie* **1993**, *105*, 43–55, DOI 10.1002/ange.19931050106 (siehe S. 45).
- [148] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, Germany, **2000**, S. 63–64, 95–97, 123–127, DOI 10.1002/9783527663323 (siehe S. 46, 47).
- [149] A. Beer, *Ann. der Phys. und Chemie* **1852**, *162*, 78–88, DOI 10.1002/andp.18521620505 (siehe S. 46).
- [150] J. H. Lambert, *Photometrie - Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, (Hrsg.: E. Anding), Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1892** (siehe S. 46).
- [151] V. I. Klimov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 635–673, DOI 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104537 (siehe S. 47).
- [152] A. I. Ekimov, I. A. Kudryavtsev, A. L. Efros, T. V. Yazeva, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, A. V. Rodina, D. Ricard, C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 100, DOI 10.1364/JOSAB.10.000100 (siehe S. 47).
- [153] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2612–2615, DOI 10.1103/PhysRevLett.72.2612 (siehe S. 47).
- [154] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854–2860, DOI 10.1021/cm034081k (siehe S. 47, 56, 57, 104, 107, 108).
- [155] J. Jasieniak, L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney, M. Califano, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468–19474, DOI 10.1021/jp906827m (siehe S. 47).

- [156] D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12659–12663, DOI 10.1021/jp026380n (siehe S. 47).
- [157] P. Yu, M. C. Beard, R. J. Ellingson, S. Fernere, C. Curtis, J. Drexler, F. Luiszer, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7084–7087, DOI 10.1021/jp046127i (siehe S. 47).
- [158] I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, F. Vanhaecke, D. Poelman, J. C. Martins, G. Allan, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6101–6106, DOI 10.1021/cm071410q (siehe S. 47).
- [159] B. De Geyter, Z. Hens, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 161908, DOI 10.1063/1.3499754 (siehe S. 47).
- [160] J. Ouyang, M. B. Zaman, F. J. Yan, D. Johnston, G. Li, X. Wu, D. Leek, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13805–13811, DOI 10.1021/jp803845n (siehe S. 47).
- [161] P. Adel, J. Bloh, D. Hinrichs, T. Kodanek, D. Dorfs, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2017**, *231*, 93–106, DOI 10.1515/zpch-2016-0887 (siehe S. 47).
- [162] V. Prasad, D. Semwogerere, E. R. Weeks, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, DOI 10.1088/0953-8984/19/11/113102 (siehe S. 48, 49).
- [163] R. Rachid in *Princ. Light Microsc. From Basic to Adv.* (Hrsg.: V. Nechyporuk-Zloy), Springer International Publishing, Cham, **2022**, S. 57–75, DOI 10.1007/978-3-031-04477-9_3 (siehe S. 48, 49).
- [164] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**, DOI 10.1007/978-3-658-09410-2 (siehe S. 50, 51).
- [165] S. Koley, J. Cui, Y. E. Panfil, U. Banin, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1178–1188, DOI 10.1021/acs.accounts.0c00691 (siehe S. 53).
- [166] J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2044–2049, DOI 10.1021/nl051596x (siehe S. 54).
- [167] Y. S. Park, W. K. Bae, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7288–7296, DOI 10.1021/nm5023473 (siehe S. 54).
- [168] S. Wengler-Rust, Y. U. Staechelin, H. Lange, H. Weller, *Small* **2024**, *2401388*, 1–10, DOI 10.1002/smll.202401388 (siehe S. 54).

- [169] Q. Wang, K. Domen, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 919–985, DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00201 (siehe S. 54).
- [170] Z. Deutsch, O. Schwartz, R. Tenne, R. Popovitz-Biro, D. Oron, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2948–2952, DOI 10.1021/nl300638t (siehe S. 54).
- [171] A. A. Lutich, C. Mauser, E. Da Como, J. Huang, A. Vaneski, D. V. Talapin, A. L. Rogach, J. Feldmann, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4646–4650, DOI 10.1021/nl1028057 (siehe S. 54).
- [172] X. Liu, X. Xu, B. Li, L. Yang, Q. Li, H. Jiang, D. Xu, *Small* **2020**, *16*, 1–7, DOI 10.1002/smll.202002547 (siehe S. 54).
- [173] I. Coropceanu, A. Rossinelli, J. R. Caram, F. S. Freyria, M. G. Bawendi, *ACS Nano* **2016**, *10*, 3295–3301, DOI 10.1021/acsnano.5b06772 (siehe S. 57).
- [174] S. J. Lim, W. Kim, S. Jung, J. Seo, S. K. Shin, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5029–5036, DOI 10.1021/cm202514a (siehe S. 62).
- [175] N. Moghaddam, C. Dabard, M. Dufour, H. Po, X. Xu, T. Pons, E. Lhuillier, S. Ithurria, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1863–1872, DOI 10.1021/jacs.0c10336 (siehe S. 62, 63).
- [176] L.-F. Mochalski, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2020** (siehe S. 71).
- [177] J. Yang, Z. Zeng, J. Kang, S. Betzler, C. Czarnik, X. Zhang, C. Ophus, C. Yu, K. Bustillo, M. Pan, J. Qiu, L. W. Wang, H. Zheng, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 970–976, DOI 10.1038/s41563-019-0415-3 (siehe S. 75).
- [178] J. S. Son, J. H. Yu, S. G. Kwon, J. Lee, J. Joo, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3214–3219, DOI 10.1002/adma.201101334 (siehe S. 75).
- [179] C. Platas-Iglesias, D. Esteban-Gómez, T. Enríquez-Pérez, F. Avecilla, A. De Blas, T. Rodríguez-Blas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2224–2233, DOI 10.1021/ic048768y (siehe S. 75).
- [180] M. Krummer, M. Daub, H. Hillebrecht, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2022**, *648*, DOI 10.1002/zaac.202100176 (siehe S. 75).
- [181] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara,

K Toyota, R Fukuda, J Hasegawa, M Ishida, T Nakajima, Y Honda, O Kitao, H Nakai, T Vreven, K Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R Kobayashi, J Normand, K Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J Tomasi, M Cossi, J. M. Millam, M Klene, C Adamo, R Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K Morokuma, O Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16 Revision C.01, **2016** (siehe S. 106).

[182] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100, DOI 10.1103/PhysRevA.38.3098 (siehe S. 106).

[183] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824, DOI 10.1103/PhysRevB.33.8822 (siehe S. 106).

[184] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465, DOI 10.1002/jcc.21759 (siehe S. 106).

[185] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297, DOI 10.1039/b508541a (siehe S. 106).

[186] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057, DOI 10.1039/b515623h (siehe S. 106).

[187] Die Sicherheitsdatenblätter wurden auf den Webseiten der jeweiligen Hersteller (vgl. Kap. 6.1.1) heruntergeladen (letzter Zugriff: 03.09.2024) oder direkt von den Herstellern geliefert. (Siehe S. 131).

A. Anhang

A.1. Einfluss des Durchmessers der CdSe/CdS-DRs

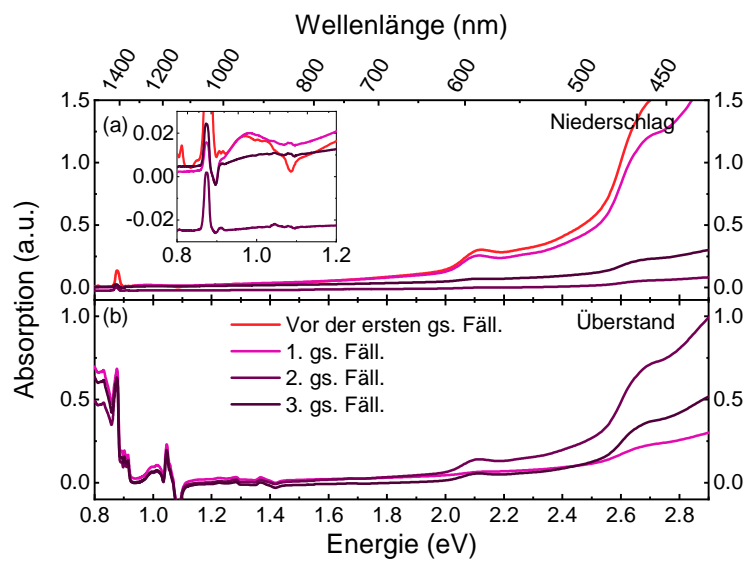


Abbildung A.1. Größerer Ausschnitt der Abbildung 5.15. (Absorptionsspektren von (a) gelösten Niederschlägen und (b) Überständen aus der größenselektiven Fällung der CdSe/CdS-DRs mit einem Durchmesser von 4.8 nm und 2.8 kEq PbCl₂ zur Verfolgung dieser Fällung.)

A.2. Berechnungen nach DFT

Tabelle A.1. Übersicht über DFT Berechnungen von Blei- und Cadmium-Komplexen.

		Blei(II)-Komplexe					Cadmium(II)-Komplexe						
		Eingabe in Berechnung			Ergebnis der Berechnung		Eingabe in Berechnung			Ergebnis der Berechnung			
		Summenformel	KZ	Koordinationsgeometrie	KZ	Koordinationsgeometrie	Energie in GJ/mol	Summenformel	KZ	Koordinationsgeometrie	KZ	Koordinationsgeometrie	Energie in GJ/mol
Chlorido	<i>cis</i> -[Pb ₂ Cl ₄ (CH ₃ NH ₂) ₆]	6	quadratisch-bipyramidal	2 & 3	dissoziiert, gewinkelt & trigonal pyramidal	-7.3592	<i>cis</i> -[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	6	verzerrt, quadratisch-bipyramidal	-3.8652	
	<i>trans</i> -[Pb ₂ Cl ₄ (CH ₃ NH ₂) ₆]	6	quadratisch-bipyramidal	3	dissoziiert, gewinkelt	-7.3591	[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	5	trigonal-bipyramidal	5	trigonal-bipyramidal	-3.6134	
	<i>cis</i> -[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-3.9314	[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	tetraedrisch	4	tetraedrisch verzerrt	-3.3616	
	<i>trans</i> -[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	4	dissoziiert, verzerrt wippenartig /quadratisch-pyramidal	-3.9314	[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	wippenartig	4	tetraedrisch verzerrt	-3.3616	
	<i>trans</i> -[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	5	trigonal-bipyramidal	4	dissoziiert, verzerrt wippenartig /quadratisch-pyramidal	-3.6795	<i>cis</i> -[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	4	tetraedrisch verzerrt	-3.3616	
	<i>cis</i> -[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-3.4277	[CdCl ₂ (CH ₃ NH ₂)]	3	trigonal-pyramidal	3	planar	-3.1097	
	<i>trans</i> -[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	2	dissoziiert, gewinkelt	-3.4277							
	[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	tetraedrisch	4	verzerrt wippenartig /quadratisch-pyramidal	-3.4277							
	[PbCl ₂ (CH ₃ NH ₂)]	3	trigonalpyramidal	3	trigonalpyramidal	-3.1758							
Bromido	<i>cis</i> -[Pb ₂ Br ₄ (CH ₃ NH ₂) ₆]	6	quadratisch-bipyramidal	2 & 3	dissoziiert, gewinkelt & trigonal pyramidal	-29.5623	<i>cis</i> -[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	6	verzerrt quadratisch-bipyramidal	-14.9668	
	<i>trans</i> -[Pb ₂ Br ₄ (CH ₃ NH ₂) ₆]	6	quadratisch-bipyramidal	2	dissoziiert, gewinkelt	-29.5623	[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	5	verzerrt trigonal-bipyramidal	5	trans, trigonal-bipyramidal	-14.7150	
	<i>cis</i> -[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-15.0329	<i>cis</i> -[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	4	tetraedrisch	-14.4631	
	<i>trans</i> -[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	4	dissoziiert, verzerrt wippenartig /quadratisch-pyramidal	-15.0329	<i>trans</i> -[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	wippenartig	4	verzerrt tetraedrisch	-14.4631	
	[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	5	trigonal-bipyramidal	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-14.7811	[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	tetraedrisch	4	verzerrt tetraedrisch	-14.4631	
	<i>cis</i> -[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-14.5292	[CdBr ₂ (CH ₃ NH ₂)]	3	trigonal pyramidal	3	planar	-14.2113	
	[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	tetraedrisch	2	dissoziiert, gewinkelt	-14.5293							
	<i>trans</i> -[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	4	verzerrt quadratisch pyramidal	-14.5293							
	[PbBr ₂ (CH ₃ NH ₂)]	3	trigonal pyramidal	3	verzerrt trigonal pyramidal	-14.2774							
Iodido	<i>cis</i> -[Pb ₂ I ₄ (CH ₃ NH ₂) ₆]	6	quadratisch-bipyramidal	1 & 3	dissoziiert, linear & trigonal pyramidal	-5.6536	<i>cis</i> -[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	6	verzerrt quadratisch-bipyramidal	-3.0125	
	<i>trans</i> -[Pb ₂ I ₄ (CH ₃ NH ₂) ₆]	6	quadratisch-bipyramidal	2 & 3	dissoziiert, gewinkelt & trigonal pyramidal	-5.6536	[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	5	trigonal-bipyramidal	5	trans, trigonal-bipyramidal	-2.7606	
	<i>cis</i> -[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-3.0785	<i>cis</i> -[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	4	verzerrt tetraedrisch /wippenartig	-2.5088	
	<i>trans</i> -[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₄]	6	quadratisch-bipyramidal	4	dissoziiert, verzerrt quadratisch pyramidal	-3.0786	<i>trans</i> -[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	wippenartig	4	verzerrt tetraedrisch / wippenartig	-2.5088	
	[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₃]	5	trigonal-bipyramidal	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-2.8267	[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	tetraedrisch	4	verzerrt tetraedrisch /wippenartig	-2.5088	
	<i>cis</i> -[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	3	dissoziiert, verzerrt trigonal pyramidal	-2.5749	[CdI ₂ (CH ₃ NH ₂)]	3	trigonal pyramidal	3	planar	-2.2569	
	[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	tetraedrisch	2	dissoziiert, gewinkelt								
	<i>trans</i> -[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂) ₂]	4	quadratisch-planar	4	verzerrt quadratisch pyramidal	-2.5749							
	[PbI ₂ (CH ₃ NH ₂)]	3	trigonal pyramidal	3	trigonal pyramidal	-2.3230							

A.3. Optische Eigenschaften

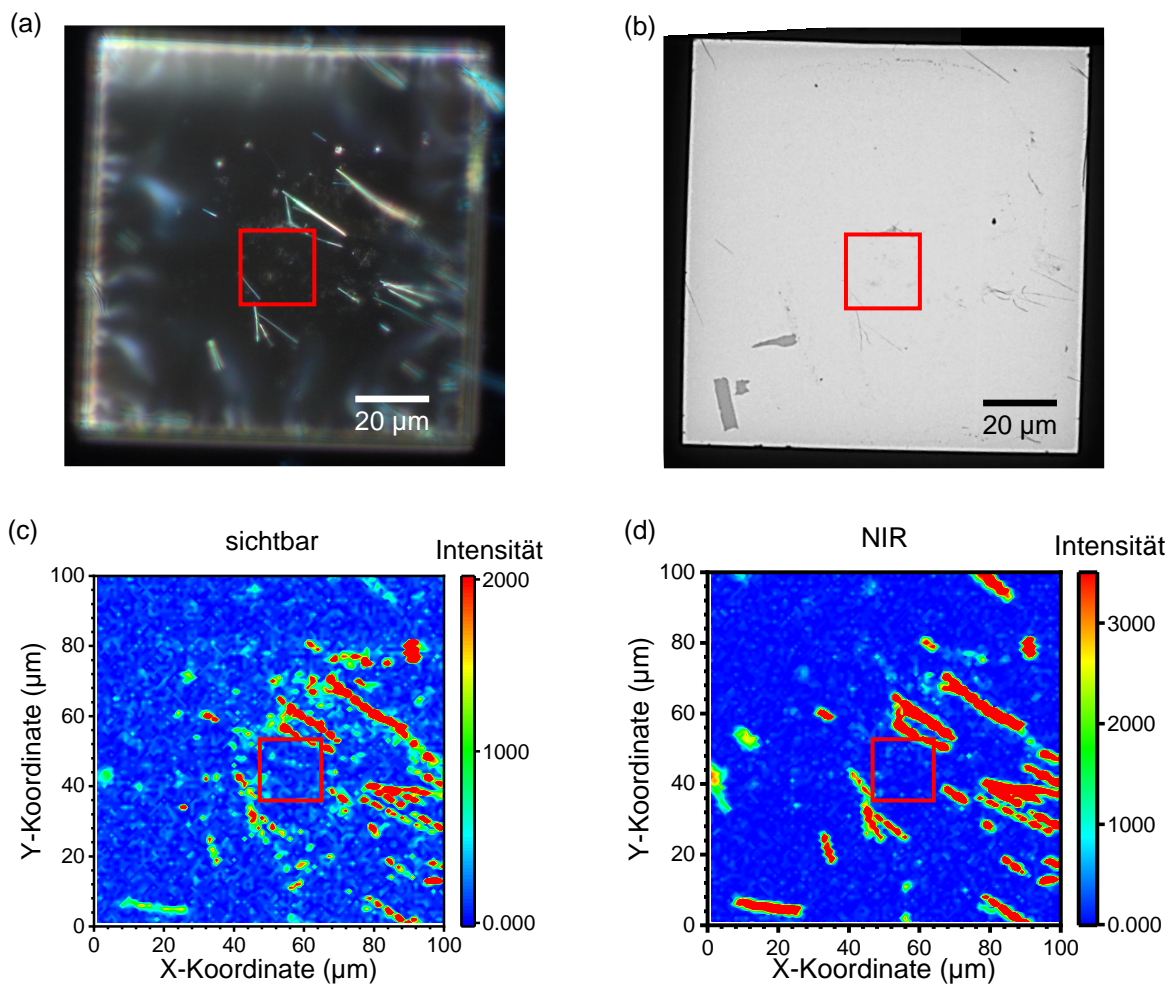


Abbildung A.2. Zur Korrelation der Emissionsintensitätskarten und TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.24: (a) eine Lichtmikroskopaufnahmen vor den spektroskopischen Untersuchung, (b) Übersichts-TEM-Aufnahme nach der spektroskopischen Untersuchung, (c) sichtbare und (d) NIR-Emissionsintensitätskarte mit einem roten Kasten, der den Bereich der Emissionsintensitätskarte aus Abbildung 5.24 markiert.

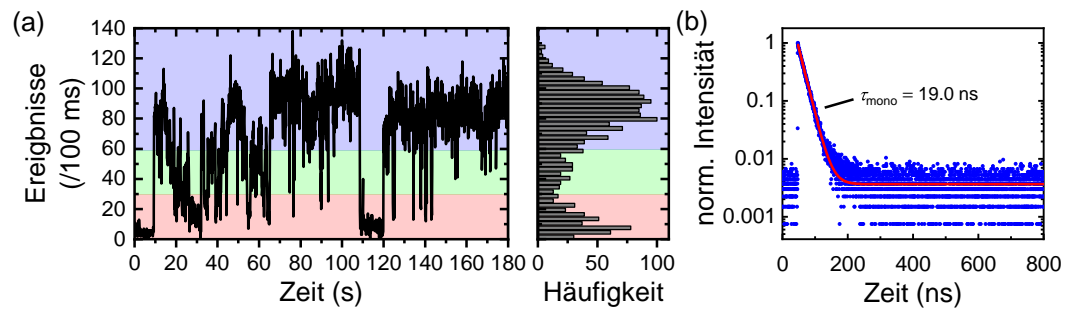





Abbildung A.3. (a) Zeitspur mit ihrer Häufigkeitsverteilung und (b) Zerfallskurve eines einzelnen CdSe/CdS-DR.

B. Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS

Chemikalien, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in der folgenden Tabelle mit Gefahrensymbol, Gefahren- und Sicherheitshinweisen aufgelistet.^[187]

B.1. Verwendete Chemikalien und ihre Kennzeichnung

Tabelle B.1. Verwendete Chemikalien mit Warnsymbol, Gefahren- und Sicherheitshinweisen.







Chemikalie	Piktogramme Signalwort	Gefahren- hinweise	Sicherheits- hinweise
Blei(II)bromid		H302, H332, H360FD, H373, H410	P202, P260, P273, P301+P312, P304+P340+P312, P308+P313
Blei(II)chlorid		H302, H332, H351, H360Df, H372, H410	P202, P260, P273, P301+P312, P304+P340+P312, P308+P313
Blei(II)iodid		H302, H332, H360Df, H373, H410	P202, P260, P273, P301+P312, P304+P340+P312, P308+P313

B. Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS

Tabelle B.1. (Fortsetzung) Verwendete Chemikalien mit Warnsymbol, Gefahren- und Sicherheitshinweisen.






Chemikalie	Piktogramme Signalwort	Gefahren- hinweise	Sicherheits- hinweise
Cadmium(II)bromid	 Achtung	H302, H312, H332, H410	P261, P273, P280, P301+P330, P302+P330, P304+P340
Cadmium(II)chlorid	 Gefahr	H301, H330, H340, H350, H360, H372, H410	P202, P260, P264, P271, P273, P304+P340+P310
Cadmium(II)iodid	 Gefahr	H301, H331, H351, H373, H410	P261, P273, P280, P310, P301+P330, P304+P340
Cadmium(II)oxid	 Gefahr	H330, H341, H350, H361fd, H372, H410	P201, P202, P260, P264, P270, P271, P273, P281, P284, P304+P340+P310, P308+P313, P314, P320, P391, P403+P233, P405, P501
HPA	 Achtung	H315, H319	P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313, P337+P313

Tabelle B.1. (Fortsetzung) Verwendete Chemikalien mit Warnsymbol, Gefahren- und Sicherheitshinweisen.

Chemikalie	Piktogramme Signalwort	Gefahren- hinweise	Sicherheits- hinweise
Isopropanol	 Gefahr	H225, H319, H336	P210, P280, P305+P351+P338
Methanol	 Gefahr	H225, H370, H301+H311+H331	P210, P240, P280, P301+P310, P302+P350 P304+P340
Schwefel	 Achtung	H315	P264, P280, P302+P352, P332+P313, P362 P260, P264, P273,
Selen	 Gefahr	H301, H331, H373, H413	P301+P310, P304+P340, P311, P403+P233
TCE	 Achtung	H315, H317, H319, H336, H351, H411	P280, P312 P302+P352, P304+340, P305+P351+P338
Toluol	 Gefahr	H225, H304, H315, H336, H361d, H373, H412	P210, P264, P280, P301+P310, P303+P361+P353, P304+P340

B. Auflistung der verwendeten Gefahrenstoffe nach GHS

Tabelle B.1. (Fortsetzung) Verwendete Chemikalien mit Warnsymbol, Gefahren- und Sicherheitshinweisen.

Chemikalie	Piktogramme Signalwort	Gefahren- hinweise	Sicherheits- hinweise
TOP	 Gefahr	H314, H410	P280, P310, P301+P330+P331, P303+PP361+P353, P304+P340, P305+P351+P338 P264, P273,
TOPO	 Gefahr	H315, H318, H412	P280, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313
ODE	 Gefahr	H304, EUH066	P301+P310, P331, P405, P501 P264, P280,
ODPA	 Achtung	H315, H319	P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313, P337+P313 P273, P280,
OLA	 Gefahr	H302, H304, H314, H335, H373, H410	P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338

B.2. Gefahrenhinweise

H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H301: Giftig bei Verschlucken.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

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

- H311: Giftig bei Hautkontakt.
- H312: Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315: Verursacht Hautreizungen.
- H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318: Verursacht schwere Augenschäden.
- H319: Verursacht schwere Augenreizung.
- H330: Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331: Giftig bei Einatmen.
- H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H335: Kann die Atemwege reizen.
- H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340: Kann genetische Defekte verursachen.
- H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
- H350: Kann Krebs erzeugen.
- H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.
- H360: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
- H360Df: Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H360FD: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361d: Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361fd: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H370: Schädigt Sehnerv und Zentrales Nervensystem.
- 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.

B.3. Ergänzende Gefahrenmerkmale

EUH066: Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

B.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.

P240: Behälter und zu befüllende Anlage erden.

P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

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

P264: Nach Gebrauch Gesicht, Hände und exponierte Haut 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.

P281: Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.

P284: Atemschutz 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 + P350: BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.

P302 + P352: BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.

P303 + P361 + P353: BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.

P304 + P340: BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.

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.

P311: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

P312: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

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

P320: Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe auf diesem Kennzeichnungsetikett).

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.

P362: Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.

P391: Verschüttete Mengen aufnehmen.

P403 + P233: Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

P405: Unter Verschluss aufbewahren.

P501: Inhalt/Behälter einer anerkannten Abfallentsorgungsanlage zuführen.

Danksagung

Die Promotion war mein großes Ziel, seit ich die Schule verlassen habe und mit dem Abitur mir die Welt der Möglichkeiten offen stand. Mit der Fertigstellung dieser Arbeit und die folgende Disputation habe ich das Ziel fast erreicht. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben.

Mein erster Dank geht an Alf Mews für die Möglichkeit die Welt der Nanopartikel in seiner Gruppe zu entdecken, die Arbeit anzufertigen, die Freiheiten viele Dinge auszuprobieren, Auslandsreisen zu machen und das Vertrauen, das er mir für all das geschenkt hat. Ebenfalls geht mein Dank an Gabriel Bester und Wolfgang Parak für die vielen Ratschläge in verschiedenen Meetings und bei Wolfgang für die Übernahme des zweiten Gutachtens. Ein weiterer Dank geht an Dorota Koziej und Volker Abetz für die Teilnahme als Mitglieder der Prüfungskommission meiner Disputation. Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich mich ebenfalls für die Finanzierung des Graduiertenkollegs 2536 NANOHYBRID (GRK, Projektnummer 406076438) bedanken.

Aus wissenschaftlicher und kollegialer Seite möchte ich Tobias Kipp und Christian Strewlow nennen. Vielen Dank für die vielen wertvollen Gespräche über wissenschaftliche Themen oder Fahrräder, Unterstützungen bei der Betreuung mancher Praktikanten und Messungen im Laserlabor sowie die intensive Zusammenarbeit für die Erstellung meiner Publikation. Auch geht ein großer Dank an Stefan Werner vom TEM-Service für die unzähligen Messungen und das große Verständnis, falls ich das TEM mal nicht ordnungsgemäß (vollständig) ausgeschaltet habe. Bei Andrea Köppen und Charlotte Ruhmlied möchte ich für HRTEM-Messung und die neue Priorisierung von HRTEM-Proben bedanken. Vielen Dank an Charis Schlundt, Nina Schober und Stefan Werner (nochmal) für die XRD-Messungen, Florian Johst für verschiedene Berechnungen und Beantwortung von Fragen zu Bandlücken, Offsets und was da noch dabei war, sowie Karen Schaefer für die DFT-Berechnungen, die anschließenden Diskussionen und die Übernahme der Sprecherrolle im GRK. Im GRK möchte ich mich noch bei Corinna Flügge und Andreas Kolditz für die Koordination bedanken. Besonderer Dank geht dabei an Andreas für die tolle Zusammenarbeit, als ich Sprecher war, und die guten Meme-Vorlagen.

Danksagung

Die ganze Arbeit wäre wahrscheinlich weniger gut geworden ohne die hilfreiche Arbeit meiner Praktikanten und Studierenden, die ihre Abschlussarbeit unter meiner Betreuung angefertigt haben. Vielen Dank, Luis, Theresa, Patrick, Cornelius, Janika, Cora und Sebastian für euer Vertrauen und Engagement bei eurer Arbeit. Ein besonders großer Dank geht dabei an Sebastian Schüttler, meinem letzten Praktikanten und besten Freund. Ich bin überaus froh, glücklich und stolz, dass wir uns nun schon so lange kennen, zusammen unsere Wege gegangen sind, damit uns nie aus den Augen verloren haben, die duale Emission meiner Partikel beweisen konnten und zusammen veröffentlicht haben. Ich wünsche euch allen weiterhin viel Erfolg in eurem Studium und Leben, dass ihr alle eure Ziele erreicht. Ebenfalls möchte ich mich bei meinem Mentor, Jannik Rebmann, bedanken. Vielen Dank, Jannik, dass ich dein erster Praktikant sein durfte, du meine Masterarbeit betreut hast, mich in meiner Promotion unterstützt hast und jetzt immer noch für mich da bist. Es freut mich, dass aus dieser Zusammenarbeit unsere Freundschaft entstanden ist und wir so viel Spaß in unserem Livestreambüro hatten. Zum Livestreambüro gehört natürlich auch Mareike Dittmar. Vielen Dank, Mareike, für die tolle und lustige Zeit, all die Erlebnisse, die wir gemeinsam gemacht haben, unsere Freundschaft und dass das immer noch irgendwie hält, obwohl du doch manchmal sehr von mir genervt bist. Für gute Laune hat auch immer das Büro 247a gesorgt. Daniel hat immer gute Laune, ist ein Meister darin, diese an andere zu übertragen und kann auf jeden Stein klettern. (Wer es nicht glaubt, kann Beweisfotos bekommen.) Vielen Dank, dass du nicht aufgehört hast, mich mit deiner guten Laune zu nerven, auch wenn ich zum Schluss immer abweisender und eigenbrötlicher wurde. Zum Team gute Laune gehören natürlich auch Moritz Wehrmeister und Carlo Höhmann. Vielen Dank für die tollen (Malle-)Erlebnisse und Erinnerungen. Eine besonders inspirierende Freundschaft ist mit Sanjay Jatav, der in der Gruppe von Eric Hill promoviert hat, entstanden. Sanjay, thank you so much for all our inspiring and explaining conversations and the introduction to the art of Indian cuisine! Leider kann ich nicht alle Mitglieder unserer Gruppe und des GRKs erwähnen. Vielen Dank an alle anderen vom AK Mews und des GRKs. Vielen Dank für die Gespräche, Unterstützung, das Lesen und Diskutieren meiner Arbeit und alles!

Der Weg hierhin war lang und nicht immer einfach. Umso glücklicher bin ich, dass ich immer meine Familie und Freunde an meiner Seite hatte. Vielen Dank, Mama und Papa, dass ihr mir dieses Studium ermöglicht habt und immer für mich da seid! Genauso glücklich bin ich, dass ich Sabrina während meiner Promotion kennengelernt habe, jetzt schon so viel Schönes mit ihr erlebt habe und noch so viel gemeinsame Zeit vor uns liegt. Danke, dass du da bist und mein Leben bereicherst.

Vielen Dank, dass Ihr alle mich so sehr unterstützt habt!

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Sofern im Zuge der Erstellung der vorliegenden Dissertationsschrift generative Künstliche Intelligenz (gKI) basierte elektronische Hilfsmittel verwendet wurden, versichere ich, dass meine eigene Leistung im Vordergrund stand und dass eine vollständige Dokumentation aller verwendeten Hilfsmittel gemäß der Guten wissenschaftlichen Praxis vorliegt. Ich trage die Verantwortung für eventuell durch die gKI generierte fehlerhafte oder verzerrte Inhalte, fehlerhafte Referenzen, Verstöße gegen das Datenschutz- und Urheberrecht oder Plagiate.

Hamburg, der _____

Datum

Unterschrift