

**Untersuchungen an II-VI und III-V
Halbleiternanostrukturen:
Einführung der Core/shell/shell-Struktur und
Darstellung von CdSe-Nanokristallen in einem
automatisierten Verfahren.**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

Vorgelegt von
Ivo Mekis
aus Dubrovnik (Kroatien)

November 2005

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller
2. Gutachter: Prof. Dr. S. Förster

Inhaltsverzeichnis

Kapitel I: Einleitung	1
Kapitel II: CdSe-Nanokristalle	6
2.1 Verwendung von Organometallen und „grünen“ Chemikalien zur Synthese von CdSe-Nanokristallen	7
2.2 Darstellung von CdSe aus Cd(CH ₃) ₂ als Organometallprecursor	7
2.3 Darstellung von CdSe-Nanokristallen unter Verwendung von Cadmiumacetat	8
2.4 Charakterisierung	9
2.5 Vergleich der Synthesewege von CdSe aus Cd(CH ₃) ₂ und Cd(Ac) ₂	12
2.6 Wachstum der Nanokristalle und Ostwald-Reifungsprozesse bei der Darstellung von CdSe aus Cd(Ac) ₂ und TOPSe	15
2.7 Darstellung von CdSe/CdS-Core/shell Nanokristallen	18
2.7.1 Bildung einer CdS-Hülle unter Verwendung von H ₂ S	18
2.7.2 Charakterisierung	20
2.7.3 CdSe/CdS-Core/shell-Nanokristalle mit unterschiedlichen Hüllenstärken	21
2.7.4 CdSe/CdS-Core/shell-Nanokristalle, dargestellt aus Cd(CH ₃) ₂ , TOPSe (core) und Cd(Ac) ₂ , H ₂ S (shell)	21
2.8 Vergleich der Photostabilitäten von CdSe-, CdSe/CdS- und CdSe/ZnS-Nanokristallen unter Bestrahlung mit UV-Licht	24
2.9 Zusammenfassung von Kapitel II	26
2.10 Literatur	27
Kapitel III: Core/shell/shell-Teilchen aus II-VI-Materialien	30
3.1. Die Core/shell/shell-Struktur und ihre Eigenschaften	31
3.2. Charakterisierung	33
3.3 Einfluss der äußeren Schichtdicke auf die optischen Eigenschaften von Core/shell/shell- Nanokristallen	36
3.4 Untersuchungen der Photostabilität von Core/shell/shell-Nanoteilchen	37
3.5 Vergleich der Photostabilitäten von CdSe/ZnSe/ZnS- und CdSe/ZnS-Nanokristallen	39

3.6 Überführung von Core/shell/shell-Nanokristallen in Wasser	40
3.7 Zusammenfassung von Kapitel III	41
3.8 Literatur	42
Kapitel IV: Automatisierte Prozesse bei der Darstellung von Halbleiternanokristallen	46
4.1 Die Idee eines Reaktors zur Synthese von Nanokristallen	47
4.2 Aufbau der Apparatur	47
4.3 Strömungsprofile in einem Rohrreaktor	48
4.4 Temperierung der Apparatur	51
4.5 Aufbau der Nukleationseinheit	53
4.6 Inbetriebnahme des Reaktors	53
4.6.1 Betrieb mit Y-förmiger Nukleationseinheit	54
4.6.2 Betrieb mit der Nukleationseinheit als Einrohr	56
4.6.3 Reproduzierbarkeit der Präparation von CdSe-Nanokristallen im Fließreaktor	57
4.7 Charakterisierung	60
4.8 Untersuchung der Reaktionskinetik	62
4.8.1 Einfluss der Komponentenzusammensetzung bei gleichbleibender Flussrate	63
4.8.2 Einfluss der Flussrate bei gleichbleibender Komponentenzusammensetzung	65
4.8.3 Abhängigkeit der Teilchengröße von den eingestellten Parametern	66
4.8.4 Abhängigkeit der Größenverteilung von den eingestellten Parametern	67
4.8.5 Diskussion der Ergebnisse	69
4.9 Zusammenfassung von Kapitel IV	71
4.10 Literatur	72
Kapitel V: Erste Schritte zur Darstellung von kolloiden GaAs-Nanokristallen	74
5.1 Versuch der Darstellung von GaAs aus GaCl ₃ und Triphenylarsan	75
5.2 Versuch der Darstellung von GaAs aus Ga(C ₂ H ₅) ₃ und Triphenylarsan	75
5.2.1 Grenzfälle: Bedingungen zur Darstellung von makrokristallinem GaAs und Bedingungen unter denen keine Reaktion erfolgte	75
5.1.2 Octadecen als Koordinierungsmittel	78
5.1.3 Benzylether, Octadecen und Adamantancarbonsäure als Koordinierungsmittel	79
5.1.4 Benzylether und TDPA als Koordinierungsmittel	79
5.1.5 Diskussion	82
5.1.6 Zusammenfassung von Kapitel V	83

5.1.7 Literatur	83
Zusammenfassung	86
Anhang	92
7.1 Experimenteller Teil	92
7.1.1 Verwendete Chemikalien und Geräte	92
7.1.2 Berechnung der Photolumineszenzquantenausbeuten	93
7.1.3 Präparation zur Untersuchung der Kinetik der Reaktionen zur Darstellung von CdSe aus Cd(Ac) ₂ /TOPSe und Cd(CH ₃) ₂ /TOPSe	93
7.1.4 Synthese von CdSe aus Cd(CH ₃) ₂ und TOPSe	94
7.1.5 Synthese von CdSe-Nanokristallen aus Cd-Stearat und TOPSe	95
7.1.6 Synthese von CdSe/ZnS-Nanokristallen aus organometallischen Precursoren	95
7.1.7 Synthese von CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristallen aus organometallische Precursoren	95
7.1.8 Synthese von CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen durch Kombination von Organometall- und Acetat-Precursoren	96
7.1.9 Synthese von CdSe-Nanokristallen aus Cd(Ac) ₂ und TOPSe	96
7.1.10 Synthese von CdSe/CdS-Core/shell Nanokristallen unter Einleitung von H ₂ S-Gas	97
7.1.11 Synthese von CdSe/CdS/ZnS-Core/shell/shell-Nanokristallen aus Zn(Ac) ₂ und unter Einleitung von H ₂ S-Gas	97
7.1.12 Synthese von CdSe/ZnSe Core/shell-Nanokristallen aus Zn(Ac) ₂	98
7.1.13 Synthese von CdSe/ZnSe/ZnS-Core/shell/shell-Nanokristallen aus Zn(Ac) ₂ und unter Einleitung von H ₂ S-Gas	98
7.1.14 Photostabilitätsmessungen von Nanokristallen	99
7.1.15 Inbetriebnahme eines Reaktors zur Darstellung von CdSe-Nanokristallen	100
7.1.16 Erste Schritte zur Darstellung von kolloiden GaAs-Nanokristallen	101
7.1.17 Literatur	102
7.2 Sicherheitsdaten der verwendeten Stoffe	103
7.2.1 R- und S-Sätze	105
7.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole	112
7.4 Danksagung	114
7.5 Lebenslauf	115
7.6 Publikationen	117

Kapitel I

Einleitung

Die Erforschung von Halbleitermaterialien mit Größen im Nanometerbereich zeigte in den letzten zwei Jahrzehnten große Entwicklungsschritte. Halbleiter in diesem Größenbereich unterscheiden sich signifikant von makrokristallinen Halbleitern. Die Atom- und Molekülorbitale des makrokristallinen Halbleiters sind zu kontinuierlichen Energiebändern verschmolzen. Der Übergang vom Makrokristall zum Molekül führt zur Vergrößerung der Bandlücke und Diskretisierung der quasikontinuierlichen Energiebänder. **Abb. 1** zeigt schematisch die Änderung der Energieniveaus mit der Teilchengröße. Mit höherer Anzahl der Atome wird der HOMO-LUMO-Abstand immer kleiner. Die bindenden und antibindenden Molekülorbitale im Molekül gehen über in ein Valenzband und Leitungsband im makrokristallinen Halbleiter.

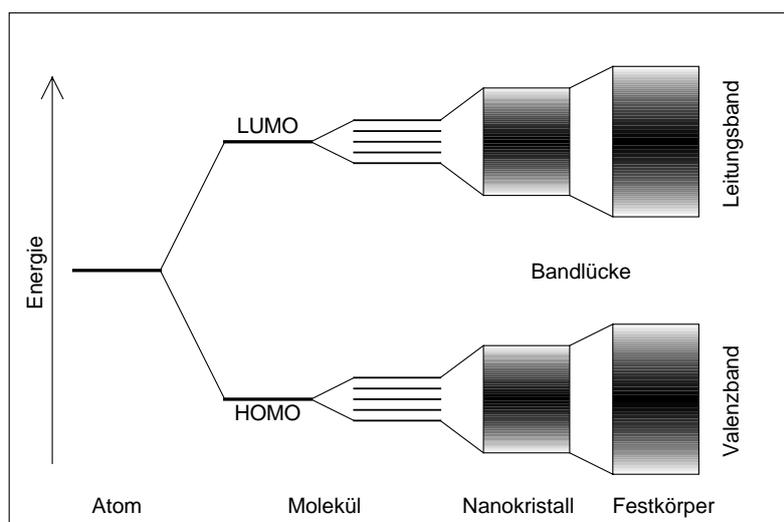


Abb. 1.1. Energieniveauschema: Der Übergang vom Atom zum Festkörper

Wenn ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt wird, verbleibt eine positive Ladung (Loch) im Valenzband. Elektron und Loch können unabhängig voneinander im Kristall wandern und begründen somit dessen elektrische Leitfähigkeit. Elektron und Loch erfahren jedoch auch Coulomb-Wechselwirkungen und können ein Exziton bilden. Dies entspricht einem Zustand ähnlich dem des Wasserstoffatoms (**Abb. 2**). Wenn die Teilchengröße geringer ist als die Größe des Exzitons im makrokristallinen Material, dann müssen die Elektron-Loch-Paare einen Zustand höherer kinetischer Energie annehmen. Daraus resultiert die Aufspaltung der Energiebänder in diskrete Eigenwerte und die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird mit abnehmender Größe der Teilchen größer. Die Folge dieses „Größenquantisierungseffektes“ und des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei Halbleiternanokristallen ist, dass sie nur durch Änderung ihrer Größe völlig unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.

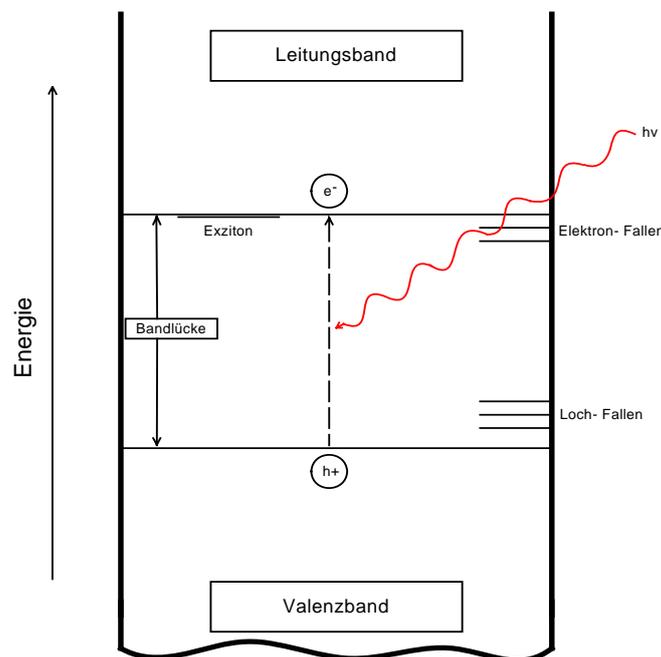


Abb. 1.2. Energieschema eines Halbleiters, Bildung des Exzitons durch Photoneneinwirkung ($h\nu$)

CdSe-Halbleiternanokristalle weckten in diesem Bereich besonders großes Interesse und wurden im letzten Jahrzehnt intensiv erforscht. Unter Bestrahlung mit UV-Licht fluoreszieren CdSe-Teilchen mit einer Wellenlänge, die von der Größe der Teilchen abhängig ist und im sichtbaren Bereich liegt (**Abb. 2**). Durch ihre starke Lumineszenz im sichtbaren Bereich und die einfache Abstimmung der Lumineszenzwellenlänge durch die Größe der Teilchen wird die Verwendung von CdSe-Kristallen als Emitter in LEDs (Light emitting device) erforscht.¹ Auch die Verwendung als Nanotransistoren im telekommunikativen Bereich² sowie als Marker in Biomolekülen³ ist Gegenstand der Forschung. Die Darstellung von qualitativ hochwertigen CdSe-Nanokristallen ist die wichtigste Voraussetzung für deren weitere praktische Nutzung in elektronisch-optischen Anwendungen. Anforderungen an qualitativ hochwertige CdSe-Teilchen sind ein weiterer Bereich an produzierbaren Teilchengrößen, gute Kristallinität, Monodispersität und eine hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz. Dazu kommt eine weitreichende Stabilität aller genannten Punkte und die Möglichkeit einer Oberflächenmodifikation zugunsten gewünschter Eigenschaften.



Abb. 1.3. Kolloide CdSe-Lösungen unter UV- Bestrahlung, die kleinsten Teilchen (ca. 1,7 nm) fluoreszieren blau, die Größten (ca. 5 nm) fluoreszieren rot.

In Kapitel II wird auf die Synthese von CdSe unter Verwendung von Organometallen und Acetaten als Precursorquellen eingegangen und die Kinetik beider Reaktionen untersucht. Weiterhin wird die Darstellung von CdSe/CdS–Core/shell-Teilchen unter Verwendung von H₂S-Gas diskutiert sowie deren Photostabilität unter Bestrahlung mit UV-Licht untersucht. In Kapitel III wird eine neue Teilchenart, die Core/shell/shell-Struktur eingeführt und diskutiert. Kapitel IV beschäftigt sich mit dem Aufbau eines Fließreaktors zur Darstellung von CdSe-Nanokristallen, welcher tiefere Einblicke in die Reaktionskinetik und eine Optimierung der Parameter bezüglich der Teilchenqualität erlauben soll. In Kapitel V werden die Versuche zur Darstellung von kolloiden GaAs-Nanokristallen diskutiert.

Literatur

1. Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos, A. P., *Nature*, **1994**, 370, 354.
2. Harrison, M. T., Kershaw S. V., Burt M. G., Rogach A. L., Kornowski A., Eichmüller A., Weller. H., *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 295.
3. Bruchez M. P., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P., *Science*, **1998**, 281, 2013.

Kapitel II

CdSe-Nanokristalle

Unter Verwendung von $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und TOPSe in einer Mischung von TOPO/TOP/HDA/TDPA wurden monodisperse CdSe-Nanokristalle mit hoher Kristallinität dargestellt. Über die Passivierung der Teilchenoberfläche durch eine CdS-Hülle konnte die Quantenausbeute der Teilchen von $\text{QY} < 20\%$ auf bis zu $\text{QY} = 85\%$ gesteigert werden. Dies erfolgte in einer Einkolbensynthese durch Einleiten von H_2S -Gas in die frisch dargestellte CdSe-Lösung. Es konnten weitreichende Einblicke in die unterschiedliche Reaktionskinetik der Synthese über den organometallischen Cadmiumprecursor und der Reaktion über den Acetatprecursor gewonnen werden. Photostabilitätsmessungen an CdSe/CdS-Coreshell-Nanokristallen belegten die hohe Stabilität der dargestellten Nanoteilchen bezüglich ihrer optischen Eigenschaften.

2.1 Verwendung von Organometallen und „grünen“ Chemikalien zur Synthese von CdSe-Nanokristallen

Im letzten Jahrzehnt hatte sich besonders die Darstellung von CdSe-Nanokristallen über den Organometallprecursor $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ und TOPSe etabliert, ausgehend von der Vorschrift nach Murray et al.¹. In den letzten Jahren jedoch bewegte sich die Forschung immer weiter weg von solch toxischen und chemisch empfindlichen Organometallen. Cadmiumacetate- und -Oxide als Precursoren gewannen immer mehr an Bedeutung da sie den Organometallen ökologisch und ökonomisch überlegen sind. Aus diesem Grunde werden sie auch als „grüne“ Chemikalien bezeichnet, sofern Cadmiumhaltige Verbindungen überhaupt dieses Attribut tragen dürfen. Die Darstellung von qualitativ hochwertigen CdSe-Nanokristallen ist die wichtigste Voraussetzung für deren weitere praktische Nutzung in elektronisch-optischen Geräten. Anforderungen an qualitativ hochwertige CdSe-Teilchen sind ein weiter Bereich an produzierbaren Teilchengrößen, gute Kristallinität, Monodispersität und eine hohe Quantenausbeute der Photolumineszenz. Dazu kommt eine weitreichende Stabilität aller genannten Punkte und die Möglichkeit einer Oberflächenmodifikation zugunsten der gewünschten Eigenschaften.

2.2 Darstellung von CdSe aus $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ als Organometallprecursor



Die Darstellung von CdSe über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ erfolgte über die Vorschrift nach Talapin et al.². Dabei wurde eine Mischung von TOPSe und $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ in TOP schnell in eine 300 °C-heiße Lösung von TOPO und HDA bei starkem Rühren zugegeben („hot injection“). Es kam sofort zur Nukleation von CdSe-Kernen. Das weitere Wachstum der Teilchen erfolgte bei 250- 300 °C. Über diesen Syntheseweg waren CdSe-Nanokristalle bis zu einer Größe von 5 nm darstellbar. Um größere Teilchen darzustellen war eine erneute Zugabe der Precursoren zur Reaktionslösung notwendig. Die Größenverteilung der sphärischen Nanokristalle konnte über die Halbwertsbreite des aufgenommenen Fluoreszenzpeaks ermittelt werden (FWHM= „Full Width at Half Maximum“). Ein sehr schmaler Fluoreszenzpeak deutet dabei auf eine enge

Größenverteilung der Teilchen hin. Über diese Darstellungsmethode wurden Nanokristalle in enger Größenverteilung (FWHM= 27-31 nm) dargestellt.

2.3 Darstellung von CdSe–Nanokristallen unter Verwendung von Cadmiumacetat

Die Verwendung der Precursoren Cd(Ac)₂ und TOPSe erlaubte die Darstellung von qualitativ hochwertigen CdSe–Nanokristallen in einem breiten Größenbereich (2-15 nm) mit enger Größenverteilung (FWHM= 24-30 nm), (Mekis et al. ¹⁹, Peng et al. ²⁰).



Auch hier kam die „Hot Injection“-Methode zur Anwendung, in welcher eine Lösung von Cd(Ac)₂ in TOP in eine 300 °C-heiße TOPSe/TOPO/HDA/TDPA Mischung eingespritzt wurde. Dabei kam es zur Nukleation und Ausbildung von CdSe-Kernen. Das weitere Wachstum der Teilchen erfolgte zwischen 250 und 280 °C. Ein hoher Überschuss an Se-Precursor war hierbei bedeutend für das kontrollierte Größenwachstum und eine enge Größenverteilung der dargestellten Teilchen.^{3,4} Der TDPA-Zusatz bewirkte durch die starke Bindung an die Teilchenoberfläche eine Verlangsamung des Kristallwachstums und führte letztendlich zu einer besseren Kristallbildung der Nanoteilchen.⁵ Nach dem Erreichen der gewünschten Teilchengröße wurde die Reaktion abgebrochen. Die frisch dargestellte Reaktionslösung konnte entweder zur weiteren Charakterisierung mit Methanol gefällt, filtriert und wieder in Chloroform aufgenommen werden, oder direkt ohne weitere Aufreinigung im Rahmen einer Einkolbensynthese mit einer CdS-Hülle passiviert werden.

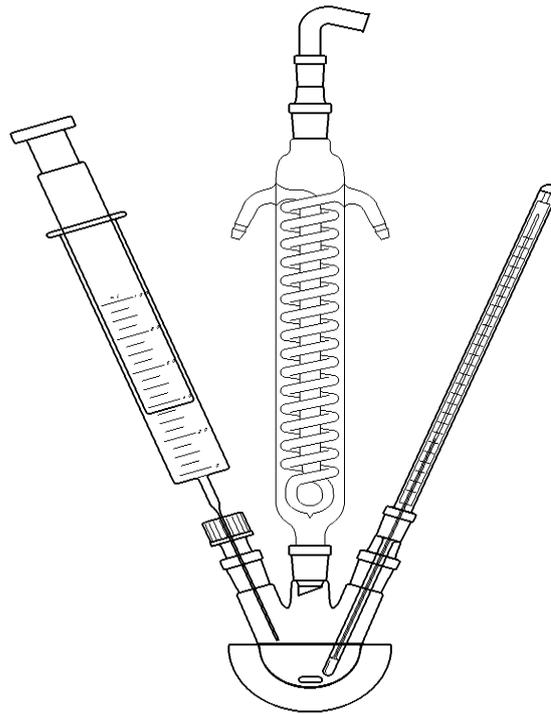


Abb. 2.1. Reaktionsapparatur mit Dreihalskolben, Temperaturfühler, Rückflusskühler und Injektionsspritze

2.4 Charakterisierung

Das Wachstum der Nanokristalle wurde über die Verschiebung der Absorptionskante im UV-Vis Spektrum und des PL-Peaks im Fluoreszenzspektrum zu größeren Wellenlängen hin verfolgt. Auf der linken Seite von **Abb. 2.4.** sind die Absorptionskanten entsprechender Teilchengrößen bei verschiedenen Reaktionszeiten aufgezeigt. Nach Einspritzen der Cadmiumprecursor-Lösung bei 300 °C kam es zur Nukleation und die Teilchen wuchsen bei einer Temperatur von 260 °C innerhalb einer Stunde bis zu einer Größe von ca. 5 nm. Ein Reaktionsabbruch war hierbei jederzeit durch Abkühlen der Reaktionslösung (Wasserbad) möglich, um die gewünschte Teilchengröße zu erhalten. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der CdSe-Probe (**Abb. 2.2.**) entspricht der hexagonalen Wurtzitstruktur und weist durch seine Ausprägung auf eine hohe Kristallinität der CdSe-Nanoteilchen. TEM- und HRTEM-

Aufnahmen (**Abb. 2.3.** links oben, links mittig) zeigen sphärische CdSe-Nanoteilchen in enger Größenverteilung (Standardabweichung unter 10%). Die Gitterebenen sind bei den HRTEM- Aufnahmen gut zu erkennen. Photolumineszenzmessungen der dargestellten CdSe-Nano-kristalle zeigten einen schmalbandigen, symmetrischen PL-Peak (FWHM=24-35 nm), der sich bei wachsender Teilchengröße zu größeren Wellenlängen hin verschob. Die Farbe der Lumineszenz der verschiedenen Teilchengrößen unter UV-Bestrahlung (366 nm) erstreckte sich von blaugrün bis tiefrot. Die Quantenausbeuten der frisch hergestellten Proben erreichten bei Raumtemperatur Werte zwischen 10% und 30%. Es wurde beobachtet, dass die Quantenausbeute der Proben bei Lagerung anstieg, einige Proben erreichten nach drei Wochen Lagerung eine Quantenausbeute von 55%. Oxidationsprozesse sind dafür nicht verantwortlich zu machen, da vergleichbare Ergebnisse auch bei Lagerung unter inerten Bedingungen erhalten wurden. Der Grund dafür waren wahrscheinlich langsame Rekombinationsprozesse der Liganden an der Teilchenoberfläche, welche mit der Zeit Fehlstellen der Kristalle besser passivierten.⁶

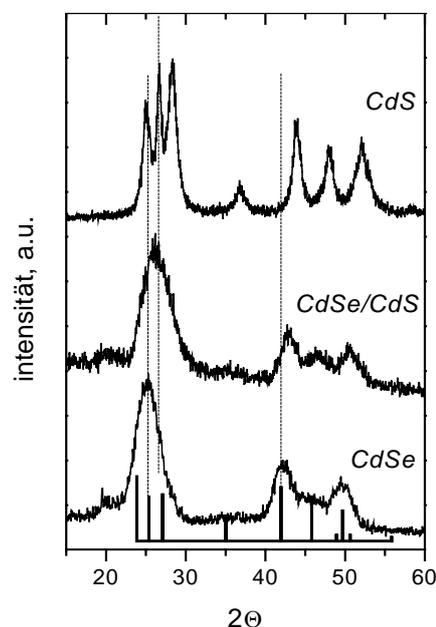


Abb. 2.2. Röntgenpulverdiffraktogramm von CdSe vor und nach Zugabe von H_2S . Das XRD von CdS-Teilchen, dargestellt über HDA/TOP/TOPO ist zum Vergleich aufgeführt. Zum Vergleich ist auch das XRD des CdSe -Festkörpers unterlegt.

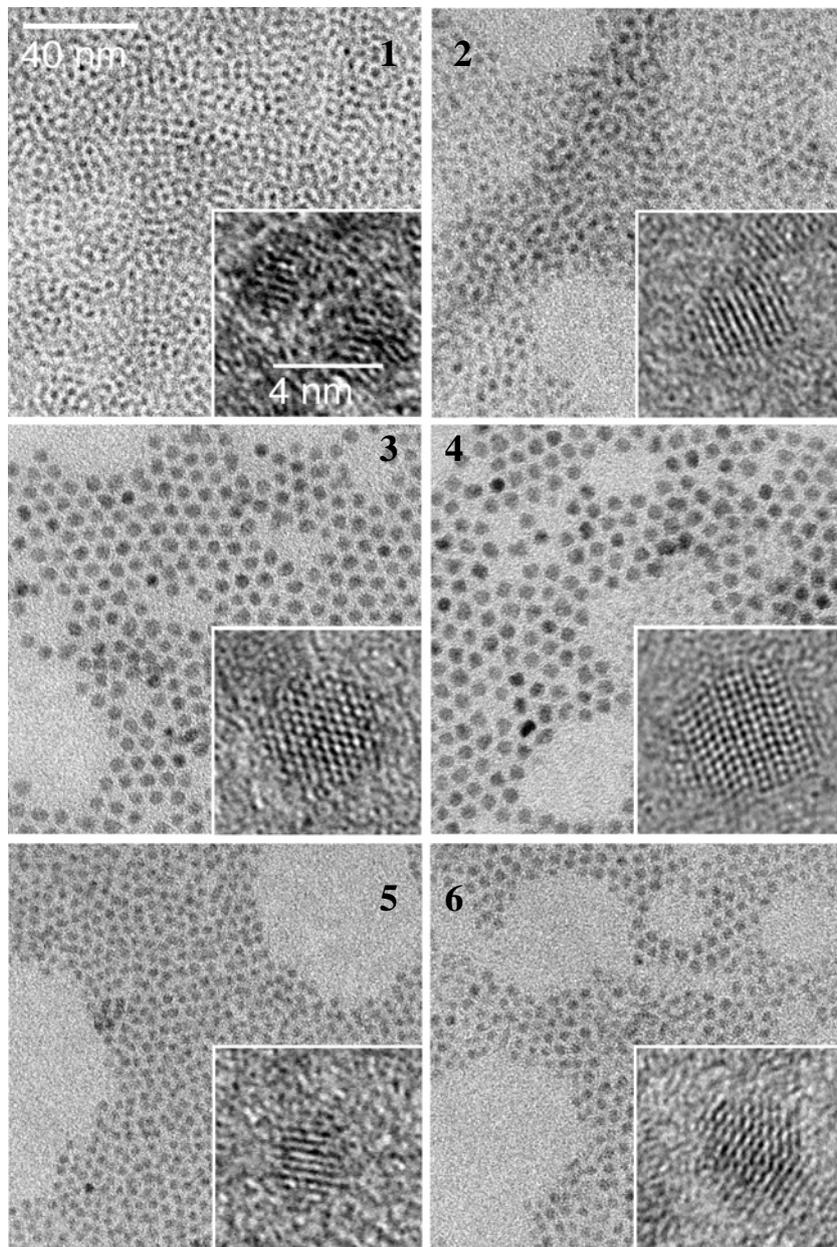


Abb. 2.3. TEM- und HRTEM-Aufnahmen von CdSe-Nanokristallen (links) und aus ihnen dargestellte CdSe/CdS- core/shells (rechts) Bild 1 und 3: CdSe, dargestellt unter Verwendung von $\text{Cd}(\text{Ac})_2$. Kern-Teilchengröße in Bild 1: 3 nm, in Bild 3: 4.8 nm. Bild 2 und 4: Core/shells, unter Verwendung von H_2S dargestellt. Bild 5: CdSe, dargestellt unter Verwendung von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, Bild 6: Core/shells, dargestellt unter Verwendung von Bistrimethylsilylsulfid.

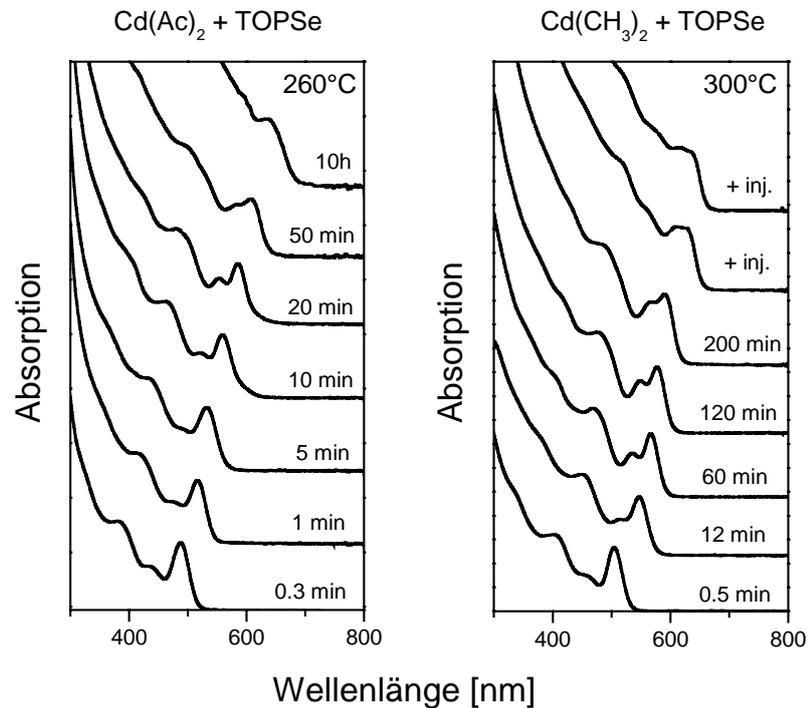


Abb. 2.4. Zeitlicher Verlauf des Absorptionsspektrums während der Synthese. Links: Synthese unter Verwendung von $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und TOPSe bei 260 °C. Rechts: Synthese unter Verwendung von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ und TOPSe bei 300 °C. Zur Darstellung von Teilchengrößen über 5 nm wurden zusätzliche Precursorinjektionen (+ inj.) durchgeführt.

2.5 Vergleich der Synthesewege von CdSe aus $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cd}(\text{Ac})_2$

Im Vergleich der beiden Syntheserouten wurde ersichtlich, dass die Reaktion über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ eine deutlich höhere Geschwindigkeit aufwies als die Reaktion über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$. In **Abb. 2.4.** sind die Absorptionsspektren einzelner Proben aufgezeigt, links die Methode über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, rechts das Verfahren über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$. Die Reaktionstemperatur für die $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ -Methode lag zwischen 250 °C und 270 °C; hier wurde die Synthese bei 260 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur wurde das Optimum im Bezug auf eine enge Größenverteilung der Teilchen erreicht. Bei diesen Temperaturen war die Reaktion über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ zu langsam, deren Optimum lag bei 300 °C.

Trotz der höheren Reaktionstemperatur bei der $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ -Syntheseroute zeigte sich ein schnelleres Wachstum der Nanokristalle bei der Reaktion unter Verwendung von $\text{Cd}(\text{Ac})_2$. Bemerkenswert ist auch, dass bei der $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ -Methode zu Anfang der Selenprecursor im starken Überschuss eingesetzt wurde, während bei der Synthese über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ der Cadmiumprecursor im Überschuss vorlag.

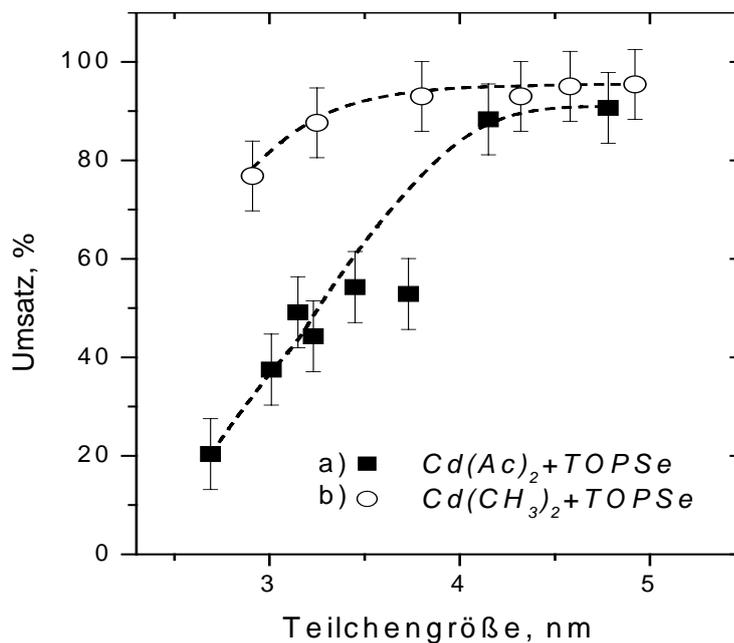


Abb. 2.5. Verlauf der Umsätze der Precursoren während der Synthesen von CdSe über a) $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und über b) $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$

Um einen Einblick in die Kinetik der beiden Synthesen zu gewinnen, wurde der Umsatz des Precursors für die jeweilige Syntheseroute berechnet. Dazu wurden während der Reaktion Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen, mit Chloroform verdünnt und deren Absorptionsspektren gemessen. Die Teilchengröße und die molare Konzentration der Nanokristalle in den Proben wurde über die in der Literatur beschriebene Größenkorrelationskurve^{4,7,8} und über den größenabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten am ersten Absorptionsmaximum⁷ ermittelt. Der Umsatz wurde auf den Precursor bezogen, welcher im Überschuss vorlag, bei der $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ -Methode war dies der Selenprecursor,

beim $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ -Verfahren der Cadmiumprecursor. Die CdSe-Reaktionslösung, dargestellt über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ zeigte eine gewisse Trübung, welche von nicht umgesetztem $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ herrührte. Deshalb wurden entsprechende Proben vor den Messungen filtriert. **Abb. 2.5.** zeigt den Umsatz der Edukte im Verhältnis zu der erreichten Teilchengröße für die jeweilige Syntheseroute. Es fällt auf, dass die Reaktion über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ am Anfang über einen sehr hohen Umsatz des Precursors erfolgt, so dass nach einigen Minuten fast 80% des Selenprecursors zu CdSe umgesetzt worden sind. Im weiteren Verlauf der Reaktion steigt der Umsatz nur noch leicht auf $> 90\%$. Die Synthese unter Verwendung von $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ zeigt ein anderes Verhalten. Nach der Nukleation sind nur 20% des Cadmiumprecursors umgesetzt worden. Der Umsatz steigt kontinuierlich an und erreicht dann sein Maximum von ca. 90%.

Das gegensätzliche Verhalten der beiden Synthesewege ist mit einer unterschiedlichen Reaktionskinetik zu begründen: $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ als Precursor ist extrem reaktiv und setzt sich nach der Injektion sehr schnell zu CdSe um.^{9,10} Dies bedeutet, dass schon in einer frühen Phase der Reaktion fast keine Precursormonomere mehr vorhanden sind, ein weiteres Wachstum kann nur noch durch Ostwald-Reifung erfolgen, d.h. größere Teilchen wachsen durch die Auflösung kleinerer Teilchen.¹¹ Dadurch sinkt wiederum die mittlere Konzentration an Teilchen, der Umsatz bleibt während der weiteren Reaktion konstant.

Der weit weniger reaktive $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ -Precursor wird zu Anfang der Reaktion nur zu einem geringen Teil zu CdSe umgesetzt. Nach der Nukleation befindet sich noch etwa 80% des Cadmiumprecursors in Lösung. Durch Abkühlen des Reaktionsgefäßes von 300 °C auf 260 °C wird die Separation von Nukleation und Wachstum erreicht. In der Wachstumsphase wachsen nun die gebildeten Nuclei durch Anlagerung freier Monomere in Lösung. In dieser Phase der Reaktion wird die Größenverteilung immer enger, es handelt sich um den „fokussierten Bereich“¹². Die mittlere Teilchenkonzentration bleibt gleich und der Umsatz nimmt mit der Größe der Teilchen zu. Erst wenn die Monomere in Lösung fast verbraucht sind kann bei fortgesetzter Reaktionsdauer ein weiteres Wachstum durch Ostwald-Reifung erfolgen.

2.6 Wachstum der Nanokristalle und Ostwald- Reifungsprozesse bei der Darstellung von CdSe aus Cd(Ac)₂ und TOPSe

Bei einer Synthese von CdSe über den Cd(Ac)₂-Precursor und TOPSe nach 2.3 wurde der Wachstumsprozess der Teilchen näher untersucht. Die Formen und Halbwertsbreiten der dabei aufgenommenen Fluoreszenzspektren geben Auskünfte über die Größenverteilung der dargestellten Teilchen und bei Auftreten von mehreren Maxima den Hinweis, dass es sich um mehrere Teilchen in stark unterschiedlichen Größen handelte. Der Verlauf der Spektren lässt Rückschlüsse auf Entwicklung der Teilchengrößen zu. **Abb. 2.6.** zeigt den Verlauf des Fluoreszenzspektrums während einer Synthese von CdSe. Um einen vollständigen Umsatz des Cadmiumprecursors bei der Reaktion zu erreichen, erfolgte die Reaktion bei 250 °C über Nacht (24h). Das Fluoreszenzspektrum (1) zeigt diesen Zustand. Der Peak hat eine Halbwertsbreite von 40 nm und ein Maximum bei 631 nm. Nach Zugabe von zusätzlich 0,1 g Cd(Ac)₂ (0.5 mmol) und 2 ml einer 1M TOPSe Lösung war im Spektrum (2) nach weiteren zwei Stunden bei 250 °C eine Rotverschiebung im Fluoreszenzspektrum von ca. 5 nm zu erkennen, dies entspricht dem Wachstum der vorhandenen CdSe-Kerne. Weiterhin ist bei 578 nm ein weiterer PL-Peak zu erkennen, der auf neu entstandene, kleinere CdSe-Kerne hinweist. Nach weiteren drei Stunden bei 250 °C zeigt sich im Spektrum eine Rotverschiebung beider Peaks, und zwar um ca. 5 nm für die größeren und um ca. 18 nm für die kleineren CdSe-Kerne (3). Die kleineren Kerne waren in der gleichen Zeit stärker gewachsen als die zuvor vorhandenen größeren Teilchen, das Wachstum in dieser Phase erfolgte durch Anlagerung freier Monomere der eingesetzten Precursoren in Lösung. Bei der weiteren Reaktion übernacht (24h) änderten sich die Reaktionsbedingungen. Nachdem alle freien Monomere verbraucht waren setzte nun die Ostwald-Reifung ein, d.h. die größeren Teilchen wuchsen unter Auflösung der kleineren Kerne. Im Fluoreszenzspektrum (4) wird dies deutlich, die Rotverschiebung im Spektrum der kleineren Teilchen betrug nach der Reaktion übernacht 18 nm, bei den größeren Kernen 30 nm. Nach weiteren zwei Stunden bei 270 °C (5) und einer weiteren Stunde bei 300 °C (6) war im Fluoreszenzspektrum nur noch ein schmalbandiger Peak (FWHM= 36 nm) zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass hier nur noch eine mittlere Teilchengröße (im Rahmen der gegebenen Größenverteilung) vorliegt. Die kleineren Kerne hatten sich vollständig aufgelöst und so über die gelösten Monomere das Wachstum der größeren Teilchen bewirkt.

Nach Zugabe von zusätzlich 0.12 g $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0.6 mmol) und 2 ml einer 1M TOPSe Lösung zeigt sich im Spektrum (7) neben dem Hauptpeak bei 673 nm (FWHM= 40 nm) ein weiterer Peak bei 563 nm. Auch hier waren durch erneute Nukleation kleinere CdSe-Teilchen (ca. 3- 4 nm) entstanden. Nach weiterer Reaktion über Nacht (24 h) war im Spektrum nur noch ein schmalbandiger Peak zu erkennen, welcher von einer mittleren Teilchengröße mit relativ enger Größenverteilung (FWHM= 37 nm) herrührte und ein Maximum bei 689 nm hat. Die Rotverschiebung des Hauptmaximums in Spektrum (7) zum Maximum in Spektrum (8) beläuft sich auf 16 nm. Auch hier fand ein Ostwald-Reifungsprozess statt, in welchem sich die kleineren CdSe-Teilchen auflösten und somit das weitere Wachstum der größeren Teilchen bewirkten. Die Rotverschiebung zwischen dem ersten (1) und letzten (8) Fluoreszenzpeak beträgt Insgesamt 58 nm, dabei belief sich das Wachstum der CdSe-Teilchen ausgehend von einer Größe von ca. 6 nm auf eine Größe von über 15 nm.

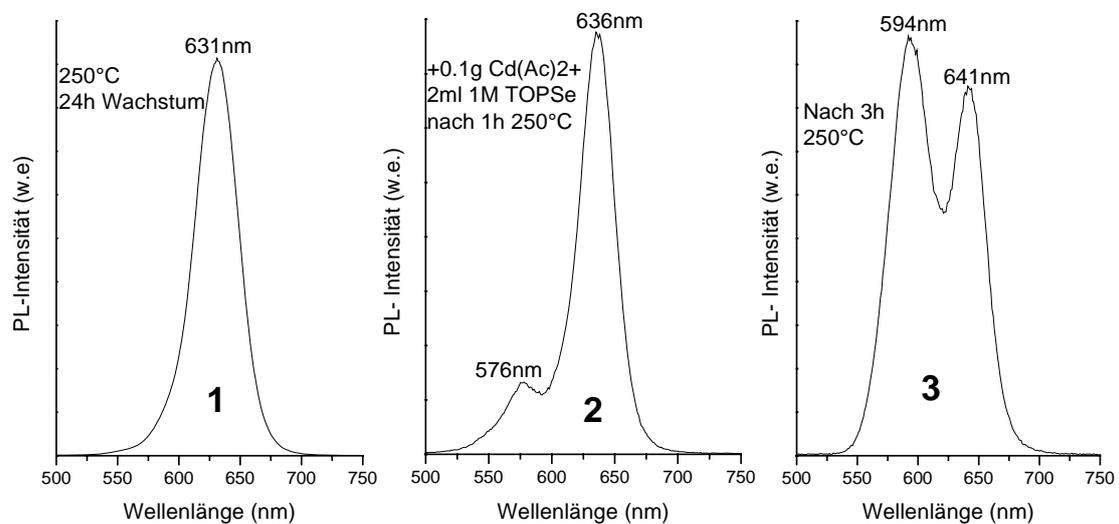


Abb. 2.6. Zeitlicher Verlauf des Fluoreszenzspektrums während einer CdSe-Synthese, 1) nach 24 h bei 250 °C (FWHM= 40 nm), 2) 1 h nach Zugabe zusätzlicher Cd/Se-Precursoren (FWHM des Hauptpeaks= 32 nm, 3) nach 3 h 250 °C.

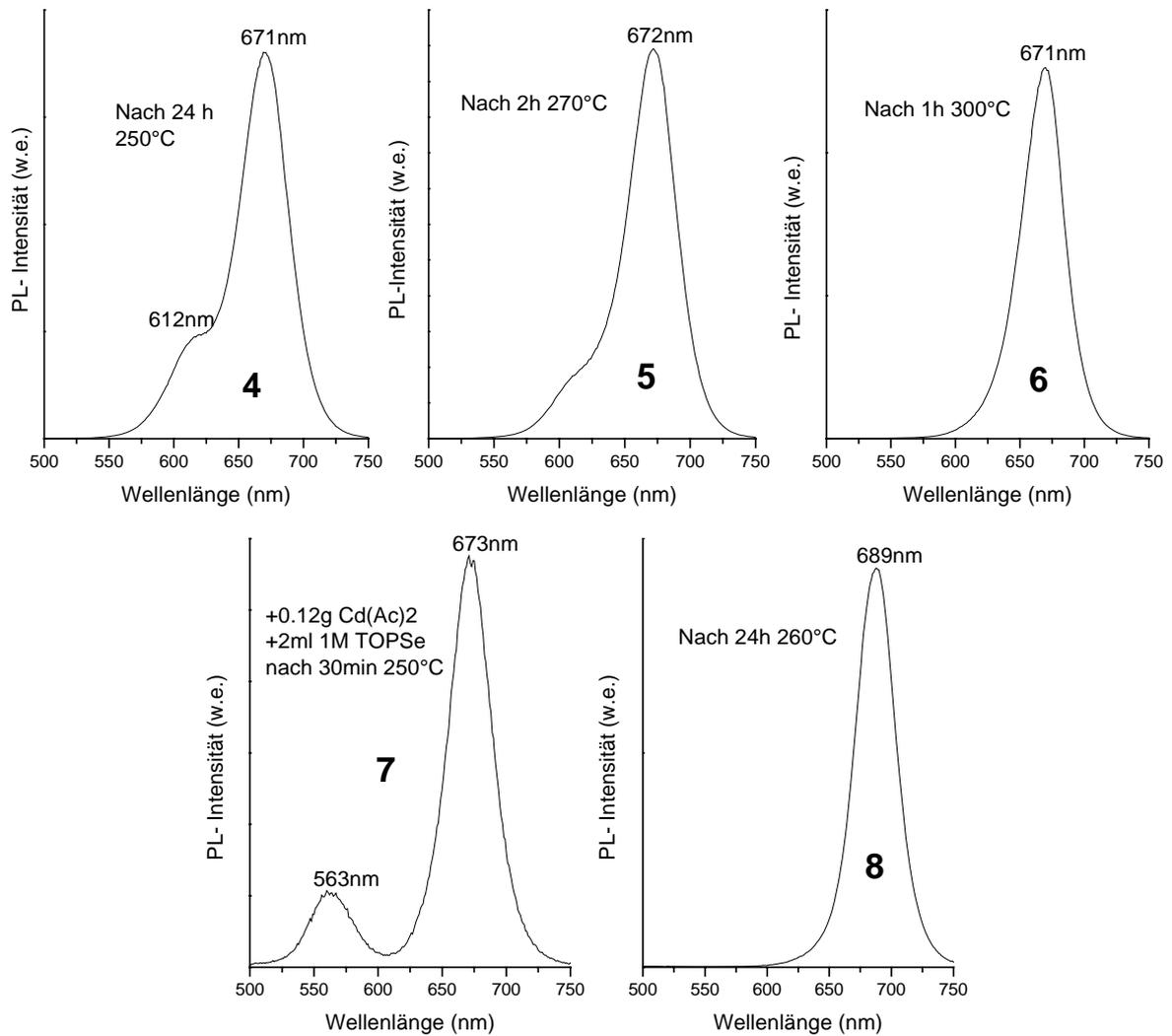


Abb. 2.6. Fortsetzung, Zeitlicher Verlauf des Fluoreszenzspektrums während einer CdSe-Synthese, 4) nach 24 h bei 250 °C (FWHM=42 nm), 5) nach 2 h 270 °C (FWHM= 41 nm), 6) nach 1 h 300 °C (FWHM= 36 nm), 7) nach 30 min bei 250 °C nach Zugabe zusätzlicher Cd/Se-Precursoren (FWHM= 40 nm), 8) nach 24 h bei 260 °C (FWHM= 37 nm).

2.7 Darstellung von CdSe/CdS- Core/shell-Nanokristallen

Die Lumineszenzquantenausbeute von CdSe-Nanokristallen ist stark abhängig von der Passivierung der Teilchenoberfläche. Durch Fehlstellen im Kristall kommt es zu strahlungsloser Rekombination der Ladungsträger, so dass im Mittel die Quantenausbeute stark sinkt. Diese Fehlstellen können durch Liganden, wie TOP, TOPO, TDPA und vor allem das HDA besetzt werden. Die weniger sterisch gehinderten HDA-Moleküle können eine größere Bedeckungsdichte an der Oberfläche vorweisen und somit eine bessere Passivierung der Oberfläche bewirken^{13,14,15,6}. Die Photostabilität von CdSe-Teilchen, welche durch organische Liganden passiviert wurden, ist jedoch gering, da chemisch- oder photochemisch initiierte Zersetzungsprozesse an den Liganden auftreten können. Unter Einfluss von stärkerer UV-Strahlung nimmt die Photostabilität in besonderem Maße ab (Siehe **Abb. 2.10**).

Eine Teilchensorte die eine deutlich höhere Stabilität bezüglich der Photolumineszenz aufweist, ist die Core/Shell-Struktur. Die CdSe-Nanokristalle werden hierbei mit einem Material beschichtet, welches eine größere Bandlücke aufweist als die Kerne selbst. Diese anorganische Hülle ist in der Lage Fehlstellen an der Kristalloberfläche zu passivieren und damit stärkere Fluoreszenz zu ermöglichen. Die Photostabilität unter Einfluss von UV-Licht ist durch den starren, anorganischen Aufbau deutlich höher als bei Teilchen, die durch Liganden passiviert sind.

2.7.1 Bildung einer CdS-Hülle unter Verwendung von H₂S

Die Synthese von fluoreszierendem CdSe/CdS-Core/shell-Nanokristallen in reinem TOP/TOPO gelingt laut Literatur nicht.¹⁶ Nach Zugabe des Cadmium- und Schwefelprecursors zu der CdSe-Lösung kam es zur Nukleation und Wachstum von separatem CdS, eine Hülle um die CdSe-Teilchen bildete sich jedoch nicht. In einem Versuch wurde zu frisch hergestelltem CdSe, welches sich in einer TOP/TOPO/TDPA/HDA Mischung befand und über Cd(Ac)₂ hergestellt wurde, langsam H₂S-Gas bei 140 °C zugeführt. Es wurde eine starke Zunahme der Photolumineszenz-Quantenausbeute beobachtet. Für die Probe in **Abb. 2.7** stieg die Quantenausbeute nach Zugabe von H₂S von 28% auf 85% an.

Eine starke Erhöhung der Quantenausbeute war bei allen Proben und allen Teilchengrößen nach Zugabe von H_2S zu beobachten. Die Zugabe von H_2S führte zu einer Rotverschiebung des ersten Absorptionspeaks und des Fluoreszenzpeaks (**Abb. 2.7.**). Bei kleinen CdSe-Teilchen (~ 3 nm) war die Rotverschiebung stärker ausgeprägt (bis 33 nm) als bei den größeren (~ 5 nm) Teilchen (~ 6 - 12 nm Rotverschiebung).

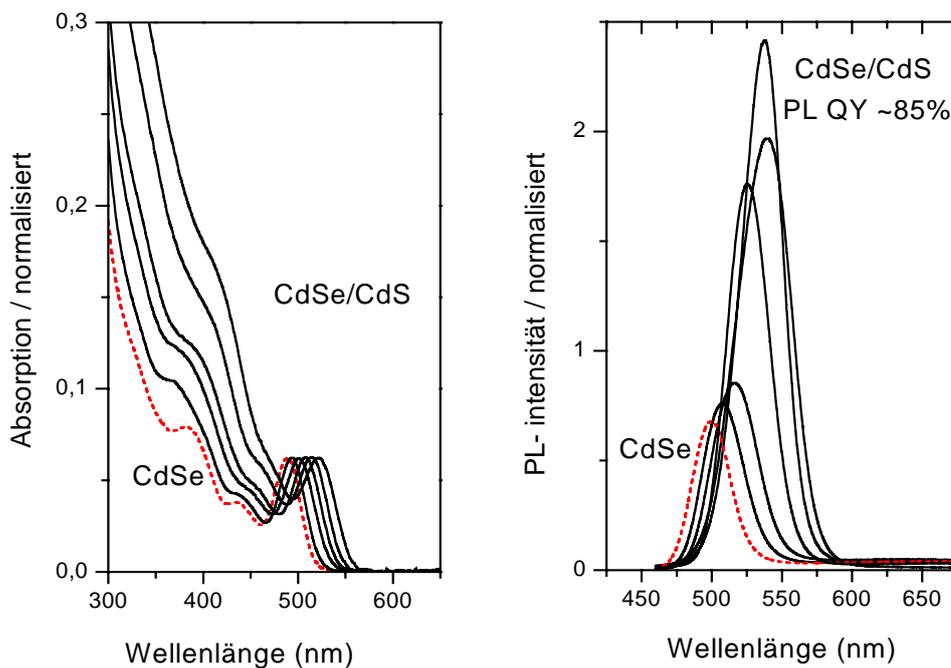


Abb. 2.7. Entwicklung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe Nanokristallen, welche schrittweise bei 140 °C mit H_2S -Gas versetzt wurden. Die rot unterlegte Linie zeigt die Spektren der CdSe- Nanokristalle, die schwarz unterlegten Linien zeigen die Spektren von gebildeten CdSe/CdS-Nanokristallen. Die CdS-Schichtstärke nahm mit zunehmendem H_2S -Anteil (2,4,6,8,10 ml) zu; dies wird durch eine Rotverschiebung im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum begleitet.

2.7.2 Charakterisierung

Abb. 2.2. zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der über H_2S dargestellten CdSe/CdS-Nanokristalle. Die Struktur des Diffraktogramms ist der des CdSe sehr ähnlich, jedoch sind die Signale zu höheren Werten von 2Θ verschoben, sie liegen zwischen denen von reinem CdSe und CdS. Die Lage der Signale entspricht entweder einer CdSe/CdS-Core/shell Struktur, kann aber auch durch das Vorhandensein einer $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Legierung erklärt werden.¹⁶ Bei der Bildung einer Legierung käme es an der Oberfläche zur Substitution von Selenatomen durch Schwefelatome. Dadurch wäre jedoch durch die vergrößerte Bandlücke eine Blauverschiebung im Absorptions- und Photolumineszenzspektrum zu erwarten.¹⁷ Die beobachtete Rotverschiebung deutet stark auf das Vorhandensein einer Core/shell-Struktur hin.

TEM-Aufnahmen (**Abb. 2.9.**) zeigen dass die Teilchen nach Zugabe von H_2S größer wurden. (rechte Spalte). In HRTEM-Aufnahmen der Core/shell-Teilchen ist ersichtlich dass die Gitterebenen sich durch den gesamten Kristall hindurch ziehen, was auf ein epitaktisches Aufwachsen schließen lässt.

Die H_2S -Zugabe zum CdSe- Ausgangsmaterial erfolgte bei $140\text{ }^\circ\text{C}$. Bei dieser Temperatur war kein Wachstum von CdSe zu beobachten, obwohl noch Cadmiumprecursor und TOPSe in Lösung waren. H_2S hatte in diesem Fall eine viel stärkere Reaktivität im Bezug auf den Cadmiumprecursor als TOPSe, letzteres lag sogar stark im Überschuss vor. Bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ reagierte das H_2S -Gas sofort und setzte sich mit dem Cadmiumprecursor zu CdS auf der CdSe-Oberfläche um. Dabei beschleunigte das vorhandene HDA die Absorption von H_2S unter Bildung des reaktiven Hexadecylammoniumsulfid⁶. Bei einigen Versuchen wurde zusätzlich die Bildung von separatem CdS beobachtet. Die homogene Nukleation von CdS-Kernen wurde durch eine hohe H_2S -Konzentration im Reaktionsgefäß begünstigt (Einleiten der Gesamtmenge an H_2S in einem Zug); sie konnte durch das schrittweise Einleiten des H_2S -Gases über die Reaktionslösung und strenge Temperaturkontrolle während der Reaktion unterdrückt werden.

2.7.3 CdSe/CdS- Core/shell-Nanokristalle mit unterschiedlichen Hüllenstärken

Die Photolumineszenzquantenausbeuten und die Photostabilitäten von CdSe/CdS-Core/shell-Nanokristallen hängen entscheidend von der Stärke der passivierenden CdS-Schicht ab.^{18,16} Bei der Synthese von Core/shell-Teilchen über Cd(Ac)₂ und H₂S-Gas waren primär zwei Faktoren für die Schichtdicke der passivierenden CdS-Hülle verantwortlich. Zum einen bestimmte die Restkonzentration an Cd(Ac)₂ nach der Bildung von CdSe die Menge an Precursor für den Hüllenaufbau. Diese wiederum hing von der Größe der dargestellten CdSe-Kerne ab: je größer die CdSe-Kerne waren, desto weniger Cd(Ac)₂ war für den weiteren Hüllenaufbau vorhanden. Zum anderen bestimmte die eingeleitete Menge an H₂S-Gas die Konzentration an Schwefelprecursor. Die Restkonzentration an Cadmiumprecursor war nicht genau zu bestimmen. Deshalb war es in der Praxis vorteilhaft die eingeleitete H₂S-Menge als limitierenden Faktor zu wählen, indem der Cadmiumprecursor im Überschuss gehalten wurde. Bei kleinen CdSe-Kernen (< 5 nm) war dies immer der Fall, bei größeren Kernen wurde vor der Hüllenreaktion zusätzlich Cadmiumprecursor zugegeben. Die eingeleitete Menge an H₂S hing dabei vom Verhältnis von Teilchenoberfläche zu Volumen und der Teilchenmenge ab. Je größer die dargestellten CdSe-Nanokristalle waren desto weniger H₂S-Gas wurde zum Hüllenaufbau eingeleitet.

2.7.4 CdSe/CdS-Core/shell-Nanokristalle, dargestellt aus Cd(CH₃)₂, TOPSe (core) und Cd(Ac)₂, H₂S (shell)

Die Darstellung von CdSe über Cd(CH₃)₂ und TOPSe erfolgte über die fast vollständige Umsetzung der Precursoren auch bei kleineren Teilchengrößen von ca. 3,5 nm (**Abb. 2.5**). Das Einleiten von H₂S-Gas in die frisch hergestellte CdSe-Lösung führte nicht zur Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute. Erst nach Zugabe von Cd(Ac)₂ vor dem Einleiten von H₂S-Gas stieg die Quantenausbeute begleitet von einer Rotverschiebung im Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (**Abb. 2.8**). Die Passivierung von CdSe-Teilchen über Cd(Ac)₂ und H₂S-Gas ist also nicht nur auf die Anwendung auf CdSe, das über den Acetatprecursor dargestellt wurde, begrenzt.

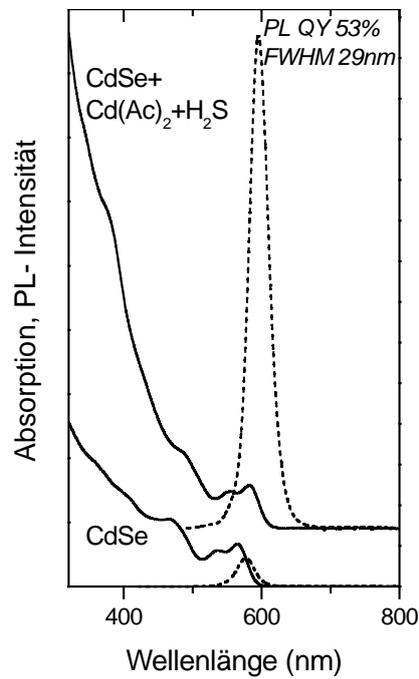


Abb. 2.8. Absorptions- (durchgehende Linie) und Floreszenzspektrum (unterbrochene Linie) von CdSe-Nanokristallen über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt und daraus hervorgehende CdSe/CdS-Core/shell-Nanokristalle unter Zugabe von $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und H_2S . Der PL-Peak ist sehr schmalbandig (FWHM= 29 nm).

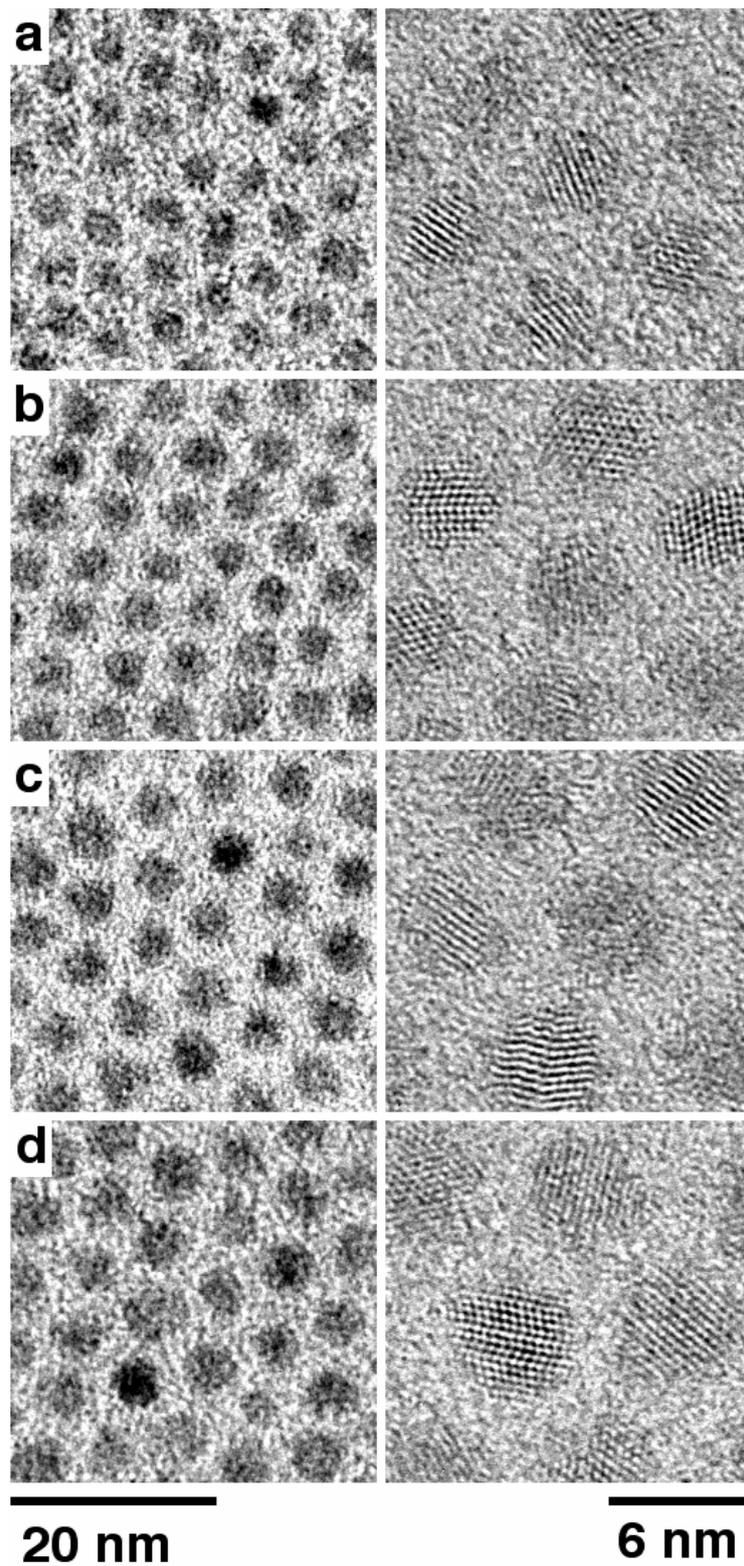


Abb. 2.9. TEM (links)- und HRTEM (rechts)- Aufnahmen von CdSe dargestellt über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ (a) und CdSe/CdS mit verschiedenen Schichtdicken (b, c, d), dargestellt unter Zugabe von $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und H_2S .

Abb. 2.9. zeigt eine Übersicht der TEM-Aufnahmen von CdSe und CdSe/CdS mit verschiedenen Schichtstärken. Die Teilchengröße nimmt mit der Schichtstärke zu, ein gleichmäßiger Aufbau der CdS-Schicht ist den HRTEM-Aufnahmen zu entnehmen, die Gitterebenen der Kristalle sind durchgehend ohne Fehlstellen zu sehen. Die Größenverteilung der Kristalle blieb auch nach Bildung der CdS-Schicht eng. Der bestimmende Faktor der CdS-Schichtstärke war hier durch die Menge an zugesetztem Cadmiumprecursor gegeben.

2.8 Vergleich der Photostabilitäten von CdSe-, CdSe/CdS- und CdSe/ZnS-Nanokristallen unter Bestrahlung mit UV-Licht

Die Stabilität der Photolumineszenz von Nanokristallen ist bei optoelektrischen Anwendungen und Lumineszenzmarkern von entscheidender Bedeutung. Dabei spielt die Oberfläche der Kristalle und ihre Umgebung die wichtigste Rolle. Organische Liganden wie TOP, TOPO und HDA sind in der Lage Fehlstellen im Kristall abzudecken und somit die Oberfläche elektronisch zu passivieren. Sie sind jedoch anfällig bezüglich photochemischer Zersetzungsprozesse wie z.B. Oxidationen an der Oberfläche. CdSe-Nanokristalle, welche durch eine anorganische Hülle wie CdS oder ZnS passiviert wurden, weisen eine höhere Stabilität bezüglich der Lumineszenz auf. Die Photostabilität von CdSe/ZnS-Core/shell Kristallen ist naturgemäß höher als die von CdSe/CdS-Kristallen. Der Grund besteht darin, dass ZnS im Vergleich zu CdS eine größere Bandlücke hat. Dies erlaubt eine effektivere elektronische Passivierung. CdSe/ZnS Teilchen haben jedoch einen großen Nachteil. Die Gitterkonstanten von CdSe und ZnS sind stark verschieden (12%) (vgl. Kap. III, **Abb. 3.1.**), so dass es im Übergangsbereich der beiden Materialien zu Gitterspannungen kommt, die sich bis zu den äußeren Schichten der ZnS-Hülle auswirken, so dass sich besonders bei größeren Teilchen unter Ausbildung von mehreren Monolagen Deformationen in der Kristallstruktur bilden. Diese Defekte verringern stark die Photostabilität und Photolumineszenzquantenausbeute. In der Tat liegen die Quantenausbeuten der CdSe/ZnS-Kristalle in der Praxis deutlich unter denen der CdSe/CdS-Teilchen. **Abb. 2.10.** zeigt einen Vergleich der Photostabilitäten unter Einfluss von UV-Licht (366 nm, 8 W) von CdSe-, CdSe/CdS- und CdSe/ZnS-Teilchen. CdSe-Nanokristalle wurden dargestellt nach Peng et al.³, CdSe/ZnS-Teilchen nach Talapin et al.².

Alle Proben wurden mit der gleichen Menge an TOP-TOPO-HDA versetzt, so dass Unterschiede im Vergleich durch Einflüsse der Liganden unterdrückt wurden. Zum Vergleich wurden die vor dem Versuchsstart gemessenen Quantenausbeuten der drei Proben auf eins normalisiert. Die anfängliche Quantenausbeute für CdSe betrug 52%, für CdSe/CdS (~1 Monolage) 48%, für CdSe/CdS (~3,5 Monolagen) 58% und für CdSe/ZnS 42%. Die Quantenausbeute der CdSe- Teilchen sank nach 20 Stunden Bestrahlung mit UV-Licht auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Das Absorptionsspektrum zeigte nach der Bestrahlung keine Veränderung, es gab keine Blauverschiebung des ersten Absorptionsmaximums. Die Kristalle selbst blieben also in ihrer Größe unverändert. Vielmehr ist die Abnahme der Quantenausbeute mit Veränderungen auf der Kristalloberfläche zu begründen.

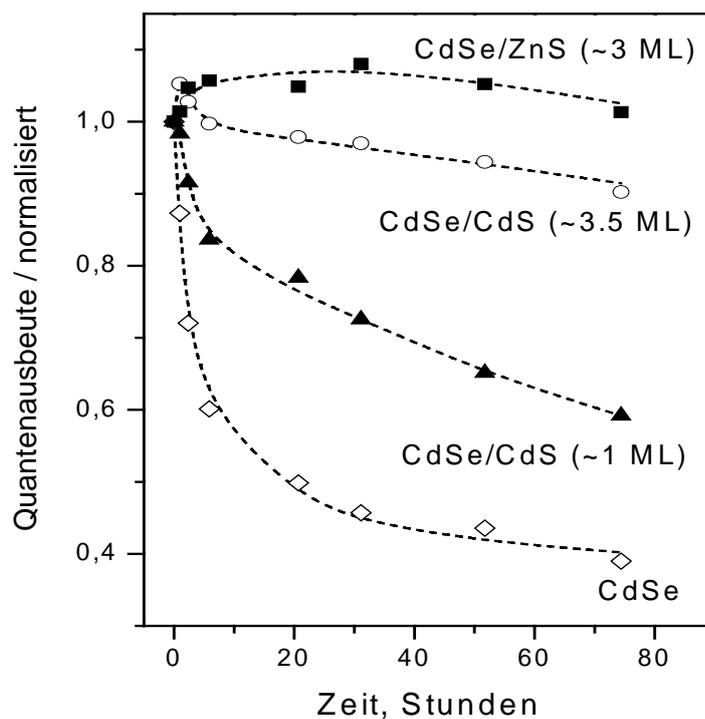


Abb. 2.10. Photostabilitäten von CdSe-, CdSe/CdS-, und CdSe/ZnS-Teilchen unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm). Die Stärken der Hüllen sind angegeben. Die anfangs gemessenen Quantenausbeuten wurden zum Vergleich auf 1 normalisiert, sie betragen für CdSe: 52%, für CdSe/CdS (Schichtstärke ~1 Monolage): 48%, CdSe/CdS (Schichtstärke ~3.5 Monolagen): 58% und für CdSe/ZnS (Schichtstärke ~3 Monolagen): 42%.

Wahrscheinlich bewirkten die photoinitierten Ladungsträger eine Veränderung der Oberflächenstruktur und /oder den Abbau der organischen Liganden an der Kristalloberfläche durch z.B. Oxidation. Eine dünne Schicht von CdS (~1 Monolage) bewirkte eine Verbesserung der Photostabilität (**Abb. 2.10.**). Eine Schichtdicke von ~3,5 Monolagen bewirkte durch die erhöhte chemische Passivierung eine nochmalige Verbesserung der Photostabilität. Diese CdSe/CdS-Nanokristalle behielten nach 80 Stunden Bestrahlung mit UV-Licht etwa 90% ihrer ursprünglichen Quantenausbeute.

2.9 Zusammenfassung von Kapitel II

Die Verwendung der Syntheseroute über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und TOPSe in einer Mischung von TOPO/TOP/HDA/TDPA erlaubte die Darstellung von CdSe-Nanokristallen in einem breiten Größenbereich (ca. 2 bis 15 nm), mit hoher Kristallinität und enger Größenverteilung (FWHM= 24- 35 nm). Der Vergleich der Reaktionsmechanismen der beiden Synthesewege über $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ zeigte große Unterschiede auf. Während das hochreaktive $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ sehr schnell zu CdSe reagierte und weiteres Wachstum durch Ostwaldreifung erfolgte, wurde das Wachstum bei der Synthese über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ eher durch eine langsamere Anlagerung freier Precursormonomere in Lösung kontrolliert. Es wurde gezeigt, dass auch hier Ostwaldreifung auftrat nachdem die freien Precursormonomere aufgebraucht und der Umsatz derer fast 100% erreicht hatte.

Einleiten von H_2S -Gas in die frisch hergestellte CdSe Lösung führte zu einem epitaktischem Aufbau einer CdS-Hülle um den CdSe-Kern. Die Quantenausbeuten stiegen dabei auf bis zu 85%, die Größenverteilung blieb eng (FWHM= 26- 35 nm). Durch die Einkolbensynthese über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, TOPSe und H_2S -Gas unter Schlenktechnik konnte eine Alternativroute zur Darstellung von CdSe/CdS-Nanokristallen vorgestellt werden. Dieser neue Syntheseweg steht im Einklang mit der aktuellen Entwicklung zur vermehrten Verwendung von „grünen“ Chemikalien, welche in Zukunft die hochgiftigen, empfindlichen und teuren Organometalle als Precursoren ablösen sollen.

Die Photostabilität von CdSe-Teilchen konnte durch das Beschichten mit einer anorganischen Hülle von CdS stark verbessert werden. CdSe/CdS-Nanokristalle mit einer CdS-Schicht-

stärke von 3- 4 Monolagen erreichten fast die Photostabilität von CdSe/ZnS-Teilchen, den bis derzeit photochemisch stabilsten kolloiden Halbleiternanokristallen heran.

2.10 Literatur

1. Murray, C.B.; Norris, D.J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
2. Talapin, D. V. ; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207.
3. Qu, L.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049.
4. Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2532.
5. Peng, Z. A.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343.
6. Mekis, I.; Diplomarbeit bei Prof. Dr. Weller. H.; *Physik. Chemie*, Universität Hamburg, **2002**.
7. Schmelz, O.; Mews, A.; Basche, T.; Herrman, A.; Müllen, K. *Langmuir* **2001**, *17*, 2861.
8. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
9. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
10. Leatherdale, C. A.; Woo, W. -K.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7619.
11. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5782.

12. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278.
13. Talapin, D. V.; Haubold, S.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2260.
14. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3655.
15. D. V. Talapin, A. L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller. *Coll. Surf. A*, 2002, vol. 202, pp. 145-154.
16. Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019.
17. Streckert, H. H.; Ellis, A. B. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4921.
18. Dabbousi, B. O.; Rodriguez- Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *102*, 9463.
19. Mekis I., Talapin D. V., Kornowski A., Haase M., Weller H., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 7454.
20. Qu. L.; Peng, Z.A.; Peng, Peng, X. *Nano Lett.*, **2001**, *124*, 3343

Kapitel III

Core/shell/shell-Teilchen aus II-VI-Materialien

In diesem Kapitel wird eine neue Teilchenart von Halbleiter-Nanokristallen vorgestellt, die Core/shell/shell-Struktur. Es wurden CdSe/CdS/ZnS- und CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristalle dargestellt. Die Präparation ließ sich im Zuge einer Einkolbensynthese bewerkstelligen. Die Beschichtung des CdSe-Kernmaterials mit zwei anorganischen Hüllen mit jeweils größerer Bandlücke erlaubte eine besonders starke elektronische und chemische Passivierung. Dabei wurde die Gitterkonstante, ausgehend vom inneren Kernmaterial über die innere Hülle bis zum äußeren Hüllmaterial schrittweise erhöht um Gitterspannungen zu minimieren und einen epitaktischen Hüllenaufbau zu ermöglichen. Die photochemische Stabilität dieser Core/shell/shells übertrifft jene der CdSe/ZnS-Teilchen, der bis dato photostabilsten kolloidalen Halbleiterpartikeln. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der Core/shell/shell-Nanokristalle erreichten Werte von bis zu 85%. Diese Teilchen definieren mit ihrer chemischen- und Photostabilität sowie hohen Quantenausbeuten in der Welt der II-VI-Halbleiternanokristalle einen neuen Standard. Photostabilitätsmessungen im Vergleich zu CdSe-, CdSe/CdS- und CdSe/ZnS-Teilchen belegten die herausragenden Eigenschaften der Core/shell/shell-Nanokristalle.

3.1. Die Core/shell/shell–Struktur und ihre Eigenschaften

CdSe-Nanokristalle zeigen große Potentiale bei der technischen Anwendung in optisch-elektronischen Bauteilen wie LEDs und Displays¹, aber auch als Fluoreszenzmarker^{2,3}. Eine der wichtigsten Grundvoraussetzungen, welche allen genannten Anwendungen zugrunde liegt, ist eine hohe Photostabilität der Teilchen. CdSe-Nanokristalle weisen durch ihre labile Ligandenhülle nur eine schwache photochemische Stabilität auf. Letztere lässt sich durch Passivierung durch eine Außenhülle aus anorganischem Material mit größerer Bandlücke drastisch steigern. In Kapitel II wurden die Vorzüge einer CdS-Hülle um den CdSe-Kern besprochen. Es wurde jedoch auch deutlich, dass die CdSe/CdS-Teilchen trotz höherer Lumineszenzquantenausbeuten als CdSe/ZnS-Teilchen nicht ganz deren photochemische Stabilität erreichen. Es wurde ein Weg gesucht, die hohen Quantenausbeuten der CdSe/CdS-Teilchen mit der hohen Photostabilität der CdSe/ZnS-Core/shells in einer Teilchenart zu vereinen. Das Resultat waren Teilchen mit einem CdSe-Kern, der von zwei anorganischen Hüllen verschiedenen Materials umgeben ist. Diese Core/shell/shell-Struktur ist in **Abb. 3.1.** dargestellt. Die innere Hülle ist von entscheidender Bedeutung für den epitaktischen Aufbau der äußeren ZnS-Schicht. Die Probleme, die beim Aufbau einer ZnS-Hülle auf einem reinen CdSe-Kern auftreten (siehe Kap. II), werden hier umgangen, indem die innere Hülle die Gitterspannungen soweit herabsetzt, dass ein epitaktischer Hüllenaufbau ohne Kristalldeformationen möglich wird. Der Unterschied in den Gitterabständen zwischen CdSe und ZnS beträgt 12%, der zwischen CdSe und CdS 3.9%. Somit wird der Gitterabstand schrittweise gesenkt und es entsteht eine bessere kristalline Gesamtstruktur. Der zweite Aspekt bei der Auswahl der Materialien war deren elektronische Struktur. Die innere Hülle sollte eine höhere Bandlücke als der Kern haben, jedoch niedriger als die Bandlücke der Außenhülle. Durch das Heraufsetzen der Bandlücke mit jeder neuen Hülle wird eine effektive Abgrenzung der Elektron- und Loch-Wellenfunktionen erreicht. Als inneres Hüllenmaterial wurde entweder CdS oder ZnSe verwendet. Beide Materialien weisen Gitterparameter auf, die zwischen denen von CdSe und ZnS liegen. Auch die Bandlücken liegen zwischen denen von CdSe und ZnS, wobei die Bandlücke von ZnSe etwas höher liegt als die von CdS (**Abb. 3.1.**).

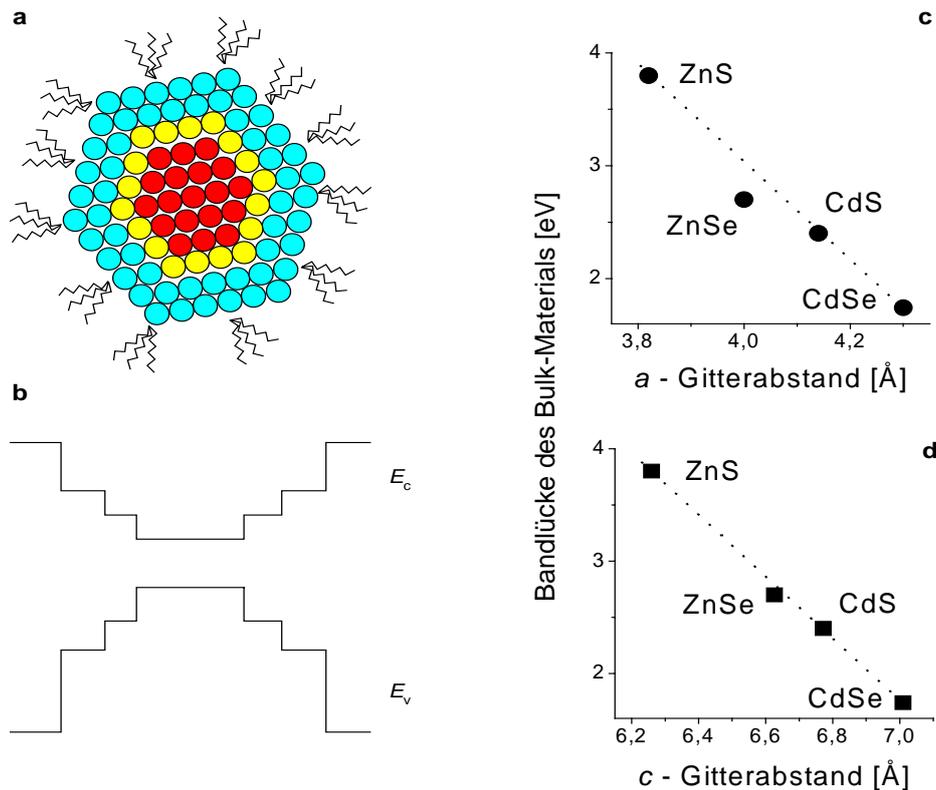


Abb. 3.1. a) Schematische Darstellung eines Core/shell/shell-Nanokristalls, b) das dazugehörige Energieschema mit den Bandlücken, c), d) Auftragung der Gitterparameter gegen die Bandlückenenergien von CdSe, ZnSe, CdS, ZnS (Bulk, hexagonal.)

Die Core/shell/shell-Teilchen konnten in einer Einkolbensynthese im Anschluss an die CdSe-Synthese dargestellt werden. Als Precursoren für die innere Hülle wurden entweder $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ für CdS, (siehe Kap. II) und H_2S oder $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (für ZnSe) verwendet. Die Außenhülle wurde über $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ und H_2S dargestellt. Diese Core/shell/shell-Teilchen waren auch über den Syntheseweg über Organometall-Precursoren zugänglich. Die entsprechenden Precursoren waren $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und TOPSe für die ZnSe Hülle, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Bis-(trimethylsilylsulfid) für den Aufbau der ZnS Hülle. Die Darstellung von CdSe/CdS erfolgte in jedem Fall über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, TOPSe und H_2S da diese Darstellungsart qualitativ besonders hochwertige Teilchen liefert. Es ist bemerkenswert, dass beide Methoden miteinander kompatibel waren. Es war z.B. möglich, CdSe/CdS-Teilchen, die über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ dargestellt wurden, aufzureinigen und über $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Bis-(trimethylsilylsulfid) CdSe/CdS/ZnS-Kristalle darzustellen.

Generell lieferten beide Methoden der Darstellung sowie ihre Kombination ähnliche Ergebnisse bezüglich der Teilcheneigenschaften, auch Unterschiede in der Photostabilität ließen sich in Vergleichsmessungen nicht feststellen. Der Vorteil der Darstellung über die Acetate bestand in der einfacheren Handhabung über die Einkolbensynthese und der damit verbundenen Zeitersparnis. Erwähnenswert ist auch die mindere Toxizität der Reaktanden. Ein Nachteil besteht theoretisch darin, dass keine Aufreinigungsschritte gemacht wurden. Dies liegt jedoch in der Natur einer Einkolbensynthese und macht sich praktisch im Ergebnis nicht bemerkbar.

3.2. Charakterisierung

Abb. 3.2. zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von CdSe, CdSe/ZnSe und CdSe/ZnSe/ZnS mit verschiedenen Stärken der ZnS-Außenhülle. Man erkennt die Abschwächungen der (102) und (103) Reflexe, welche durch Stapelfehler in Zinkblendestruktur in (002)-Richtung begründet werden können und typisch für II-VI Nanokristalle mit hexagonalem Aufbau sind^{4,5}. Im Muster der CdSe/ZnSe/ZnS-Kristalle sind die Verschiebungen der (110) und (112) Reflexe der ZnS-Hülle in Richtung kleinerer Winkel auffällig. Dies rührt von der Dehnung des ZnS-Gitters zum ZnSe, welches ein Gitter mit größeren Abständen aufweist. Gleichsam sind hier, wie auch im Muster der CdSe/CdS/ZnS-Kristalle, die CdSe-Kern-Reflexe zu größeren Winkeln verschoben. Dies zeigt die Stauchung der Gitterebenen des CdSe in Richtung des ZnSe oder CdS, welche kleinere Gitterabstände aufweisen. Die Spannungen, die im Gitter vorliegen, sind anscheinend nicht so stark um Versetzungen und Deformationen im Kristall hervorzurufen, da die schrittweise Änderung der Gitterkonstante über die innere Hülle diese Gitterspannungen auf ein erträgliches Maß reduziert, so dass keine oder nur wenige Kristalldefekte in der Außenhülle vorliegen. Die HRTEM Aufnahmen unterstützen diese Auffassung (**Abb. 3.3**)

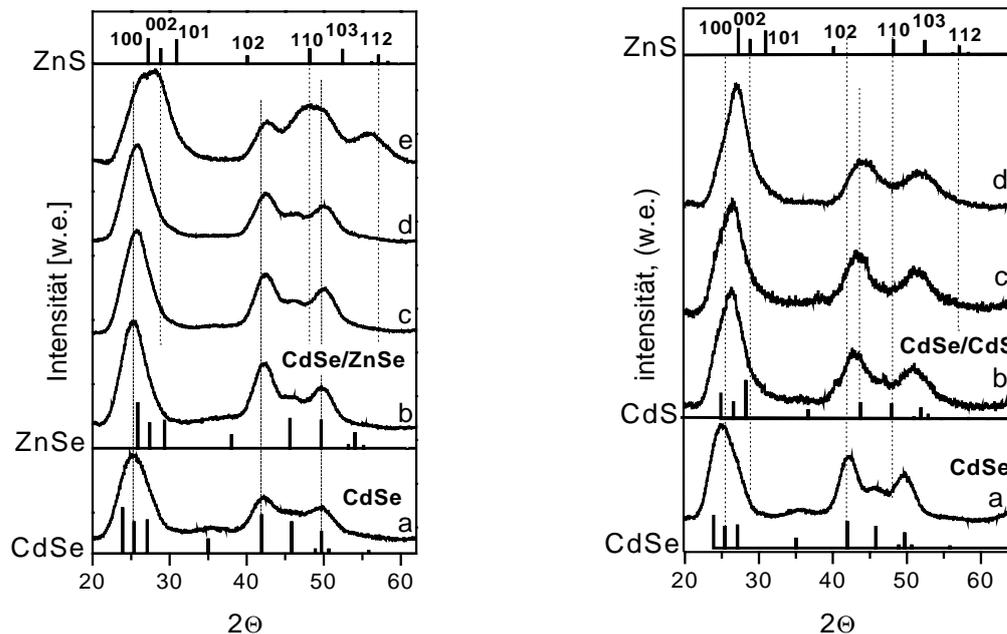


Abb. 3.2. Linke Seite: Röntgenpulverdiffraktogramme von a): CdSe (Größe ~ 3,5 nm), b): CdSe/ZnSe-Core/shells (Stärke der ZnSe- Hülle ~1,5 Monolagen), c),d) und e): CdSe/ZnSe/ZnS- Nanoteilchen mit ZnS- Schichtstärken von c) ~1 Monolage, d) ~2 Monolagen und e) ~4 Monolagen. Zum Vergleich sind die Diffraktogramme von Bulk-CdSe, ZnSe und ZnS als Linien aufgezeigt. Rechte Seite: Röntgenpulverdiffraktogramme von a): CdSe, b): CdSe/CdS- Core/shells (Stärke der CdS- Hülle ~1,5 Monolagen), c) und d): CdSe/CdS/ZnS- Nanoteilchen mit ZnS-Schichtstärken von c) ~1 Monolage und d) ~2 Monolagen. Zum Vergleich sind die Diffraktogramme von Bulk- CdSe, CdS und ZnS als Linien aufgezeigt.

Es wurden Core/shell/shell-Nanokristalle mit Außenhüllen, die Stärken von mehr als 5 Monolagen aufwiesen dargestellt. Bemerkenswert ist dabei die eng bleibende Größenverteilung der Teilchen. Im Gegensatz zu den bekannten CdSe/ZnS-Kristallen, bei denen die Größenverteilung bei mehreren Monolagen der ZnS-Hülle stark verbreitert wird¹, beeinflusste die Stärke der Außenhülle der Core/shell/shell-Teilchen nicht die Entwicklung deren Größenverteilung. TEM-Aufnahmen (**Abb. 3.3.**) zeigen CdSe-Nanoteilchen (a, d), die aus (a) hervorgehenden CdSe/CdS- (b) und CdSe/CdS/ZnS-Teilchen (c), als auch die aus (d)

dargestellten CdSe/ZnSe- (e) und CdSe/ZnSe/ZnS-Nanoteilchen (f). Alle Kristallsorten liegen in enger Größenverteilung vor (Standardabweichung unter 10%).

30 nm

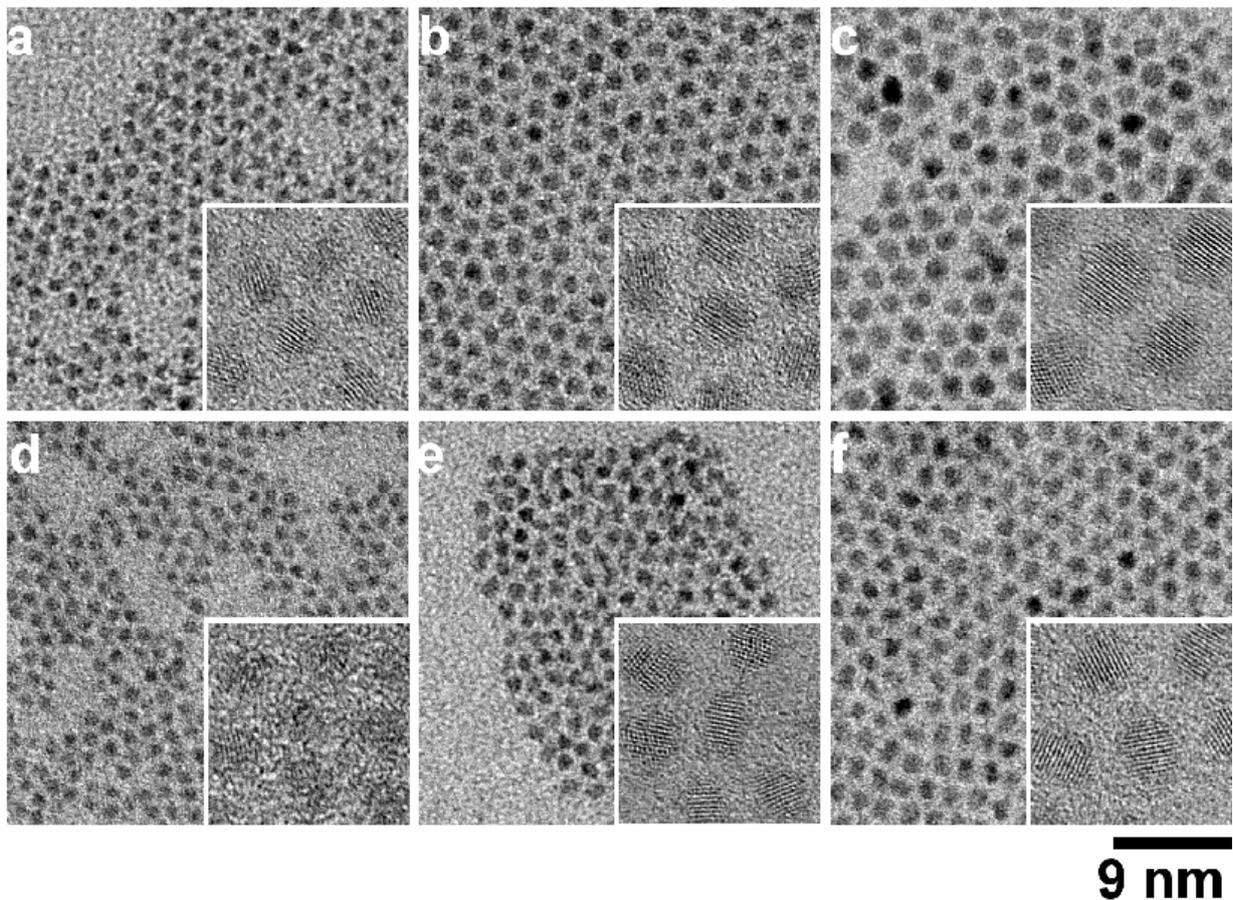


Abb. 3.3. TEM- und HRTEM-Aufnahmen von a) CdSe-, b) CdSe/CdS-, und c) CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen, d) CdSe-, e) CdSe/ZnSe- und f) CdSe/ZnSe/ZnS- Nanokristallen. In jede Reihe (a,b,c) (d,e,f) stellen die Kerne die Vorstufe für die nachfolgenden Core/shell- und Core/shell/shell- Teilchen dar.

Die Gitterebenen der Core/shell/shell-Kristalle sind bei den HRTEM-Aufnahmen durchgehend zu erkennen. Die Kristalle weisen keine Deformationen oder Versetzungen im Gitter auf, dies weist auf einen epitaktischen Aufbau der beiden Hüllen hin.

3.3 Einfluss der äußeren Schichtstärke auf die optischen Eigenschaften von Core/shell/shell-Nanokristallen

Abb. 3.4. links zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-, von den daraus hervorgehenden CdSe/ZnSe- und den entsprechenden CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristallen. Durch die Ausbildung der ZnSe-Hülle kommt es zu einem großen Anstieg der Photolumineszenzquantenausbeute (70- 85%), vergleichbar mit dem bei der CdS-Hüllenbildung (vgl. Kap II). Es ist auch eine Rotverschiebung des ersten Absorptionsmaximums und Photolumineszenzpeaks erkennbar. Bei der Beschichtung mit ZnS gibt es eine geringe Rotverschiebung des ersten Absorptionsmaximums und PL-Peaks (ca. 15 meV), jedoch keine Erhöhung der Quantenausbeute. Die zweite geringer ausfallende Rotverschiebung kann dadurch erklärt werden, dass über die Passivierung durch die zweite Hülle der Bereich des Exzitons im Nanokristall auf den Kern und die erste Hülle begrenzt wurde; der Durchtritt des Exzitonischen Elektron-Loch-Paares wird durch die äußere Hülle mit hoher Bandlücke erschwert. Bei CdSe/ZnS-Nanoteilchen führte eine Erhöhung der Schichtdicke auf über zwei Monolagen zu einer drastischen Verringerung der Quantenausbeute (vgl. Kap. II). Bei den CdSe/ZnSe/ZnS-Nanoteilchen ist dieser Effekt weit weniger ausgeprägt. Die hohen Quantenausbeuten sind im Falle der Core/shell/shell-Teilchen sehr gut reproduzierbar, während bei der Synthese von CdSe/ZnS-Teilchen die Quantenausbeuten von Fall zu Fall stark variieren können. **Abb. 3.4.** rechts zeigt die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Hüllenstärke für CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe und CdSe/ZnSe/ZnS. Es zeigt sich, dass nur die erste Hülle der Core/shell/shell-Teilchen maßgeblich für die Fluoreszenzeigenschaften verantwortlich ist. Die maximale Quantenausbeute wurde durch eine ZnSe-Schicht von ca. zwei Monolagen erreicht. Wahrscheinlich war die gute Kristallinität der äußeren ZnS-Schicht bei den Core/shell/shell-Teilchen dafür verantwortlich, dass die Quantenausbeute relativ unabhängig von der Stärke der Außenhülle war. Das optische Verhalten von CdSe/CdS/ZnS-Kristallen war dem der CdSe/ZnSe/ZnS-Teilchen ähnlich, die Erfahrung nach vielen Versuchen zeigte jedoch, dass die Quantenausbeuten der CdSe/ZnSe/ZnS-Teilchen im allgemeinen höher waren (5-10 %). Deshalb wurde dieser Teilchenart das besondere Augenmerk geschenkt.

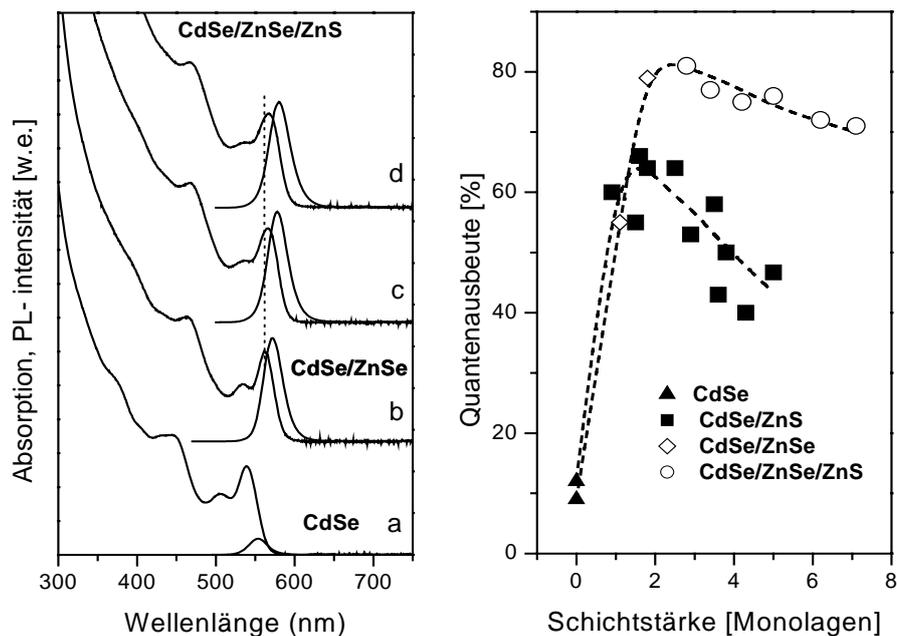


Abb. 3.4. Linke Abbildung: Absorptions- und Lumineszenzspektren von a) CdSe, b) CdSe/ZnSe (Schichtstärke ~ 2 Monolagen), c) und d) CdSe/ZnSe/ZnS mit ZnS-Schichtstärken von ~ 2 Monolagen (c) und ~ 4 Monolagen (d). Rechte Abbildung: Abhängigkeit der Quantenausbeuten bei Raumtemperatur von den Schichtdicken der Außenhüllen von CdSe/ZnSe-, CdSe/ZnS- und CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristallen.

3.4 Untersuchungen der Photostabilität von Core/shell/shell-Nanoteilchen

CdSe/ZnS-Teilchen galten vor dem experimentellen Zeitpunkt als die photochemisch stabilsten und robustesten Halbleiternanokristalle. Diese Eigenschaft ist für optoelektronische Anwendungen und als Lumineszenzmarker von entscheidender Bedeutung. Die relativ niedrigen Quantenausbeuten und eine verbreiterte Größenverteilung bei mehreren Schichten der Außenhülle wiederum begrenzt ihre Anwendung. CdSe/CdS- und CdSe/ZnSe-Teilchen, welche höhere Quantenausbeuten und engere Größenverteilungen aufweisen, können jedoch nicht mit der Photostabilität der CdSe/ZnS-Teilchen mithalten. Dieses Dilemma sollte durch die Einführung der Core/shell/shell-Teilchen gelöst werden. Im folgenden Versuch wurden zunächst die Photostabilitäten von CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen mit denen von CdSe/CdS- und CdSe-Kristallen verglichen. In drei Quarzküvetten wurden drei Proben bei 366 nm in gleichem Abstand mit einer UV-Lampe (36 W) im Dunkeln bestrahlt. In allen Proben hatten

die CdSe-Kerne die gleiche Größe. Um den Einfluss organischer Liganden zu unterdrücken, waren alle Proben jeweils in einer vorgegebenen Konzentration von HDA/TOP/TOPO und Chloroform gelöst. Die Konzentrationen wurden dabei bei allen Proben so eingestellt, dass die optische Dichte bei der Anregungswellenlänge gleich war. Alle Arbeiten erfolgten in Luftatmosphäre. Schon wenige Tagen nach Versuchsbeginn leuchtete die CdSe-Probe deutlich schwächer, nach spätestens 14 Tagen hatte sie keine Leuchtkraft mehr. Nach dieser Zeit leuchtete die CdSe/CdS-Probe immer noch, jedoch etwas schwächer und mit einer Blauverschiebung verbunden. Bei 366 nm Anregungswellenlänge war die Absorptionsintensität der CdS-Hülle sehr hoch (O.D.> 0.5). Hierdurch wurde der photochemische Abbau der CdS-Schicht in besonderem Maße gefördert, so dass die Teilchengröße abnahm und sich die Emissionswellenlänge zu kleineren Werten hin verschob. Die Core/shell/shell-Probe zeigte sich indessen in ihrer Leuchtkraft unverändert. Nach 26 Tagen Bestrahlung leuchtete nur noch die CdSe/CdS/ZnS-Probe. Messungen mit CdSe-, CdSe/ZnSe- und CdSe/ZnSe/ZnS-Teilchen lieferten unter gleichen Bedingungen vergleichbare Ergebnisse. Die Photostabilität der Core/shell/shell-Teilchen überragt somit jene der CdSe/CdS- und CdSe/ZnSe- Core/shell-Teilchen (**Abb. 3.5**).

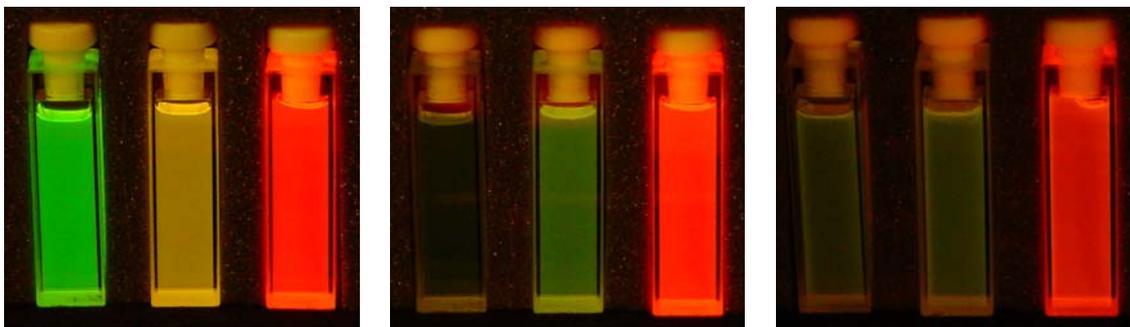


Abb. 3.5. Die linke Aufnahme zeigt die frisch hergestellten Lösungen von CdSe (grün), die daraus hervorgehenden CdSe/CdS (gelb) und die entsprechenden CdSe/CdS/ZnS (rot). Das mittlere Bild zeigt die Proben nach 14-Tägiger Bestrahlung mit UV- Licht (366 nm, 36 W). Die rechte Aufnahme zeigt die Entwicklung nach 26 Tagen Dauerbestrahlung.

3.5 Vergleich der Photostabilitäten von CdSe/ZnSe/ZnS- und CdSe/ZnS- Nanokristallen

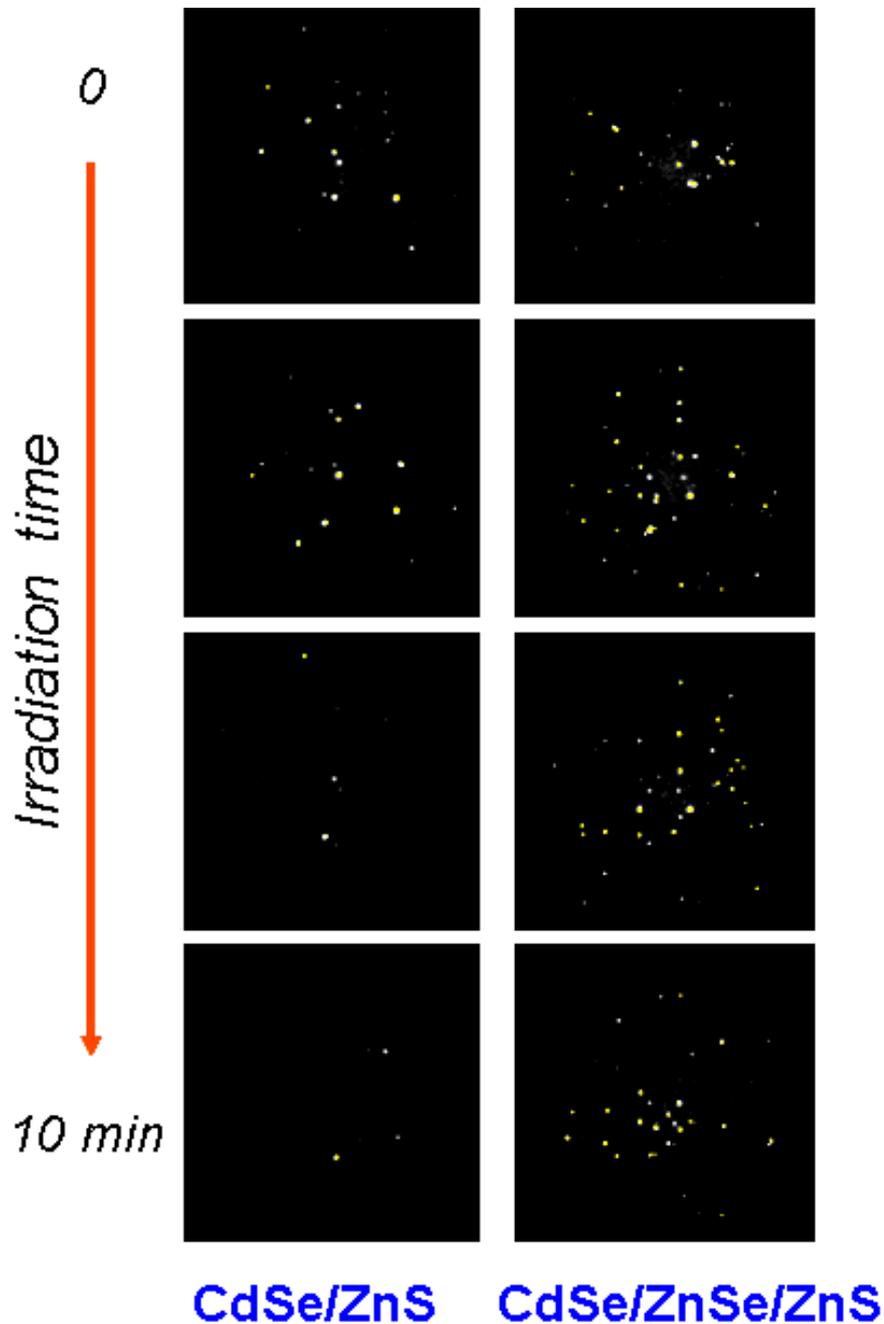


Abb. 3.6. Aufnahmen der Lumineszenz von einzelnen Teilchen, CdSe/ZnS (linke Spalte) und CdSe/ZnSe/ZnS (rechte Spalte). Die einzelnen Aufnahmen sind über 10 Sekunden gemittelt.

Im Folgenden wurden CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristalle mit Schichtstärken von ~1,5 Monolagen für ZnSe und ~3 Monolagen für ZnS mit CdSe/ZnS-Teilchen mit einer Hüllenstärke von ~4 Monolagen für ZnS bezüglich der Photostabilität verglichen. Für beide Teilchenarten stellen diese Werte das Optimum dar. Um die Photooxidation der Nanoteilchen zu beschleunigen, wurden die Proben stark verdünnt auf Glaträger aufgebracht und die Bestrahlung erfolgte per Laserstrahl mit einer Anregungswellenlänge von 514 nm in Luftatmosphäre (**Abb. 3.6**). Durch die Anregung per Laserstrahl auf die stark verdünnten Proben ließen sich einzelne Nanokristalle beim Leuchten fotografieren²⁴. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Core/shell/shell-Nanokristalle eine höhere photochemische Stabilität aufweisen als die CdSe/ZnS-Teilchen, welche bis dato als die photochemisch stabilsten Vertreter in der Reihe der kolloidalen Halbleiterteilchen galten. Wiederum ist die bessere Photostabilität in der besseren kristallinen Struktur der äußeren Hülle der Core/shell/shell-Teilchen begründet (vgl. 3.2). Im Gegensatz dazu kann das CdSe/ZnS-System durch seine zu hohen inneren Gitterspannungen keine perfekte Kristallstruktur in der Hülle ausbilden.

3.6 Überführung von Core/shell/shell-Nanokristallen in Wasser

Die Überführung von Halbleiternanokristallen von organischen Medien in Wasser gelingt über die Behandlung mit N,N-dimethyl-2-mercaptoethylammoniumchlorid⁶. CdSe- und CdSe/CdS-Teilchen, die mit dieser Methode in Wasser überführt wurden verlieren jedoch vollständig ihre Photolumineszenzeigenschaften. CdSe/CdS/ZnS-Teilchen mit Hüllenstärken von ~1,5 Monolagen (CdS) und ~2 Monolagen (ZnS) erfahren ebenfalls eine Abschwächung in der Höhe der Quantenausbeute, welche jedoch viel geringer ist als bei CdSe- und CdSe/CdS-Teilchen. Durch Ligandenaustausch und eventuelle Fehlstellen an der Teilchenoberfläche sank im vorliegenden Fall bei der Überführung der Core/shell/shell-Teilchen in Wasser die Quantenausbeute von 60% (Chloroform) auf 15% (Wasser). Die Nanokristalle fluoreszierten jedoch weiterhin, da die doppelte Hülle das Kernmaterial besser schützte. Eine stärkere Hülle von ZnS dürfte eine noch höhere Stabilität und höhere Quantenausbeuten bei der Überführung in Wasser gewährleisten. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Core/shell/shells in Wasser und in Chloroform unterscheiden sich nicht in Ihrer spektralen Form und Lage. Die Teilchen blieben bei der Überführung also unverändert, es fand lediglich ein Ligandenaustausch auf der Teilchenoberfläche statt.

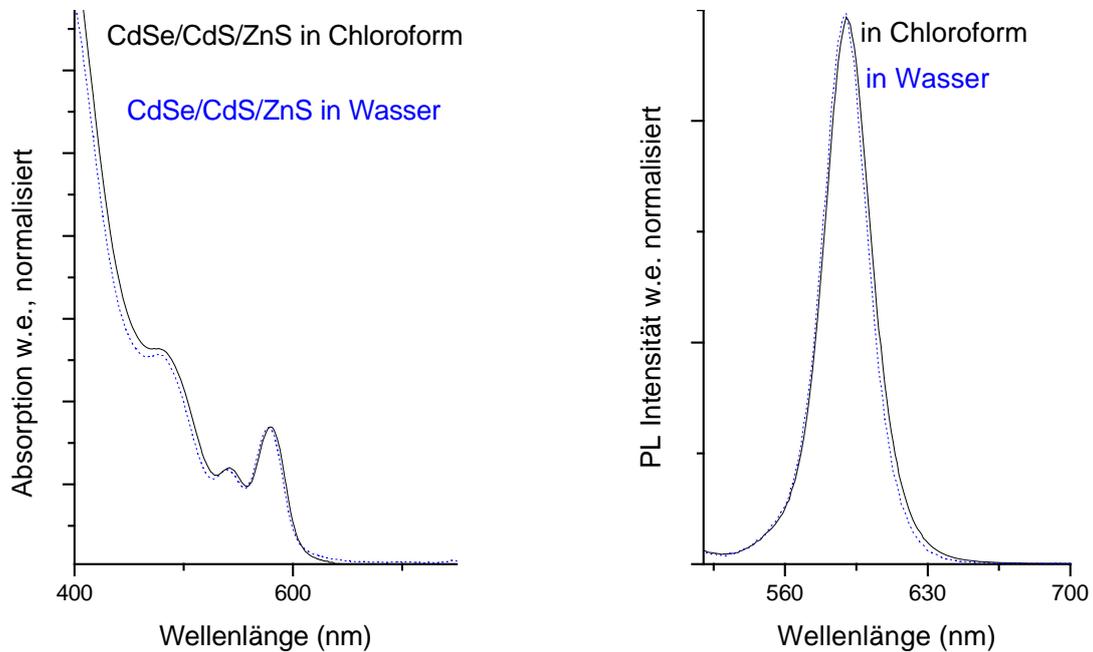


Abb. 3.7. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe/CdS/ZnS-Teilchen (ZnS- Schicht von ca. 2 Monolagen) in Chloroform (schwarz) und in Wasser (blau). Die Spektren sind normalisiert, es gibt keine Verschiebung in der Wellenlängenskala. Die in Wasser überführten Core/shell/shells fluoreszierten noch mit einer Quantenausbeute von 15%.

3.7 Zusammenfassung von Kapitel III

Die Eigenschaften der CdSe/ZnSe- und CdSe/CdS-Teilchen (hohe Quantenausbeuten, enge Größenverteilungen) und die Vorteile der CdS/ZnS-Teilchen (hohe Photostabilitäten) konnten durch die Einführung einer neuen Teilchenart vereint und sogar verbessert werden. CdSe/CdS/ZnS- und vor allem CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristalle weisen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten (85%) auf, begleitend von einer engen Größenverteilung und einer photochemischen Stabilität, welche jene der CdSe/ZnS-Teilchen überragt und einen neuen Standard definiert. Diese neue Teilchenart sollte großes Interesse bei der Verwendung in optoelektronischen Anwendungen wecken, aber auch in Fluoreszenzmarkern im biologischen

Bereich, da ZnS als Außenhülle nicht toxisch auf biologische Zellen wirkt. Die komplette Darstellung der Core/shell/shell-Kristalle ist über die Cadmium/Zink-Acetate in einer Einkolbensynthese in Schlenktechnik durchführbar, aufwendige Inertgasanlagen, die bei organometallicchem Syntheseweg unumgänglich sind, können vermieden werden.

3.8 Literatur

1. Coe, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. *Nature* **2002**, *420*, 800.
2. Bruchez, M. P.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013.
3. Poznyak, S. K.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Weller H. *Nano Letters*, **2004**, *3*, 693.
4. Dabbousi, B. O.; Rodriguez- Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
5. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
6. Mekis, I.; Diplomarbeit bei Prof. Dr. Weller. H.; *Physik. Chemie*, Universität Hamburg, **2002**.
7. Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, *281*, 2016.
8. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
9. Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019.
10. Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**; *125*, 12567.

11. Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A. *Nano Lett.* **2002** 2, 781.
12. Reiss, P.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Pron, A. *Synth. Metals* **2003** 139, 649.
13. Baranov, A. V.; Rakovich, Yu. P.; Donegan, J. F. ; Perova, T. S.; Moore, R. A.; Talapin, D. V. Rogach, A. L.; Masumoto, Y.; Nabiev, I. *Phys. Rev B* **2003**, 68, 165306.
14. D. V.; Rogach, A. L.; Masumoto, Y.; Nabiev, I. *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 165306.
15. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Letters* **2001**, 1, 207.
16. Steckel, J. S.; Zimmer, J. P.; Coe-Sullivan, S.; Stott, N. E.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2154.
17. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12278.
18. Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Adv. Funct. Mat.* **2002**, 12, 653.
19. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
20. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5782.
21. Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V. ; Brivanlou, A. H. ; Libchaber, A. *Science* **2002**, 298, 1759.
22. Mekis I., Talapin D. V., Kornowski A., Haase M., Weller H., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 7454.

23. Talapin D. V., Mekis I., Goetzinger S., Kornowski A., Benson O., Weller H., *J. Phys.*

Chem. B.; **2004**; 108(49); 18826-18831.

24. Messungen der Photostabilitäten der CdSe/ZnS- und CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristalle wurden an der Humboldt- Universität in Berlin, Institut für Physik von S. Götzinger und D.V. Talapin durchgeführt

Kapitel IV

Automatisierte Prozesse bei der Darstellung von Halbleiternanokristallen

Ausgehend von der CdSe-Synthese im Kolben über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, TOPSe und TOP/TOPO/TDPA/HDA wurde ein Konzept zur automatisierten Präparation von CdSe-Nanokristallen ausgearbeitet. Es wurde ein Fließreaktor zur Darstellung von CdSe-Nanokristallen aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Apparatur wurde dimensioniert, um im analytischen Förderbereich (0.1- 1 ml/min) zu arbeiten. Über die Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurden bei einer Temperatur von 320 °C unterschiedliche Größen von CdSe-Nanokristallen dargestellt. Dabei wurden bei konstanter Parametereinstellung auch nach längerem Zeitraum (1 d) reproduzierbare Ergebnisse bezüglich der Teilcheneigenschaften beobachtet. Es konnten weitere Einblicke in die Kinetik der Reaktion gewonnen werden. Dabei zeigte sich, dass über die Variation des Cd:Se- Precursorverhältnisses und der Flussrate CdSe-Teilchen in verschiedenen Größen, Strukturen und Größenverteilungen darstellbar waren. Bei bestimmter Einstellung der Reaktorparameter wurde die Bildung von elongierten und tetrapod-förmigen CdSe-Strukturen beobachtet.

4.1 Die Idee eines Reaktors zur Synthese von Nanokristallen

Das industrielle Interesse an Halbleiter-Nanopartikeln wächst permanent. Bei der Synthese von Nanokristallen im Glaskolben ist die Menge an Produkt pro Zeiteinheit stark begrenzt, die Effizienz der Reaktionsapparatur ist relativ gering. Obwohl die Kolbensynthese, wie gezeigt wurde (Kap. II und III) qualitativ hochwertige Nanokristalle liefert, erfordert ein Industrieller Prozess ein automatisiertes Herstellungsverfahren in Form eines Reaktors. Die Eigenschaften eines Rohrreaktors erscheinen hier als besonders vorteilhaft. In einem Fließsystem werden permanent Nanoteilchen erzeugt. Der Einfluss der eingesetzten Komponenten und deren Konzentrationen macht sich hier nach kurzer Zeit bemerkbar, so dass unter Einsatz eines Fließreaktors auch die Kinetik der Reaktion untersucht werden kann.

Diese Arbeit befasst sich mit der Darstellung von CdSe-Nanokristallen in einem Fließreaktor. Die Konzentrationen der eingesetzten Komponenten wurden dabei verändert um deren Einfluss bei der Reaktion zu untersuchen. Ein besonderes Problem bei dieser Darstellung war, dass die eingesetzten Liganden wie HDA, TOPO und TDPA bei Raumtemperatur fest waren, erst bei ~ 60 °C verflüssigten sie sich und ließen sich dann in einem Fließsystem einsetzen.

4.2 Aufbau der Apparatur

Die Bauteile des eingesetzten Reaktors bestanden hauptsächlich aus zwei HPLC-Pumpen, welche das gesamte System förderten, einem Ofen der die eingesetzten Komponenten oberhalb deren Schmelztemperatur hielt, zwei Niederdruck- Gradientenmischern, über welche sich die Zusammensetzung der Edukte vorgeben ließ und einer Nukleationseinheit, bestehend aus einem Glasrohr, welches über einen Aluminiumblock auf Temperatur gehalten wurde. Die eingesetzten Komponenten wurden im Ofen während der Reaktion unter Stickstofffluss gehalten. Ein weiteres temperiertes Glasrohr wurde als Option in Anschluss auf die Nukleationseinheit montiert. **Abb. 4.3.** zeigt die Skizze des Aufbaus der Apparatur.

4.3. Strömungsprofile in einem Rohrreaktor

Abhängig von der Viskosität und der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionslösung, der Rohrdimensionen sowie der Beschaffenheit der Innenwände, können im inneren der Reaktorkapillaren laminare oder turbulente Strömungen auftreten. Auch ein zeitlicher Wechsel der beiden Strömungsvarianten ist denkbar. **Abb. 4.1.** und **Abb. 4.2.** zeigen die unterschiedlichen Strömungsprofile.

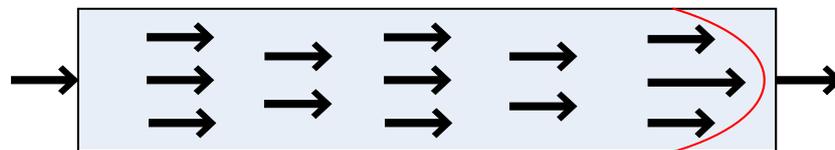


Abb. 4.1. Laminares Strömungsprofil, die strömenden Teilchen bewegen sich auf parallel verlaufenden Bahnen und mischen sich nicht untereinander. Infolge von Reibung nimmt die Geschwindigkeit der Strömung zu den Wänden hin ab, es bildet sich ein parabolischer Strömungsverlauf aus.

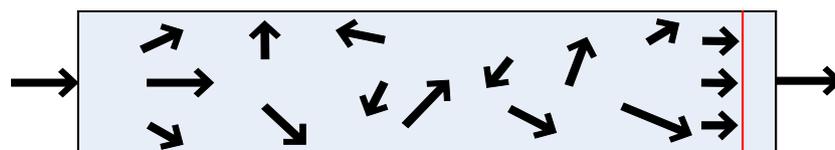


Abb. 4.2. Turbulentes Strömungsprofil, die strömenden Teilchen folgen nicht alle der Hauptströmungsrichtung, es kommt zu innerer Durchmischung der Reaktionslösung und Bildung von Wirbeln. Die Geschwindigkeit der Hauptströmung bleibt über den Rohrquerschnitt konstant, es bildet sich das Strömungsprofil einer Kolbenströmung aus.

In einem Rohrreaktor zur Synthese von CdSe-Nanokristallen sollte für jedes strömende Teilchen bei vorgegebener Einstellung der Parameter die gleiche Verbleibzeit im Reaktor realisiert werden. Da im turbulenten Strömungsprofil die Strömungsgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt konstant bleibt, sollte theoretisch in einem Rohrreaktor vorzugsweise eine turbulente Strömungsart realisiert werden. Das Kriterium für die Art Strömung ist durch die dimensionslose Reynoldszahl Re gegeben. Sie stellt das Verhältnis der kinetischen Energie des Strömungsmediums zum Reibungsverlust im System dar. Ab einem kritischen Re - Wert ist die Wahrscheinlichkeit groß zum Übergang von einer laminaren- in eine turbulente Strömung.

$$Re = (\rho * v * D) / \eta$$

ρ = Dichte des Strömungsmediums, v = Strömungsgeschwindigkeit, D = Rohrdurchmesser,
 η = Dynamische Viskosität des Mediums.

Der kritische Re - Wert für Rohre liegt bei etwa $Re \sim 2300$.

Die Viskosität der ca. 60° C- warmen Cd/Se/TOP/TOPO/TDPA/HDA-Lösung ist nicht bekannt, eine genaue Bestimmung der Reynoldszahl ist deshalb hier nicht möglich. Statt dessen soll eine Abschätzung des Re -Wertes über eine Komponente der Reaktionsmischung erfolgen, welche den im Mittel höchsten prozentual eingesetzten Anteil in der Synthese hatte. Das sterisch anspruchsvolle TOPO mit einem Schmelzpunkt von ca. 52°C wurde zur Berechnung des Re -Wertes herangezogen. Es hat eine Dichte von 0.84 g/cm³ ⁽¹⁾ (bei 61 °C) und eine Viskosität von 0.015 Pa*s ¹ (bei 55 °C). Das Reaktorvolumen der Glasrohr-Nukleationseinheit betrug 0.102 cm³ bei einer Kapillarlänge von 9 cm. Bei einer eingestellten Flussrate von 1 ml/min ergibt sich dadurch eine Fließgeschwindigkeit des Stromes von 0.015 m/s. Der Kapillardurchmesser betrug 1.2 mm. Es berechnet sich hieraus eine Reynoldszahl von $Re \sim 1$. Durch Nukleation von CdSe-Kernen entsteht aus der Reaktionslösung eine Suspension und die wachsende Teilchengröße sollte einen gewissen Anstieg der Viskosität bewirken. Insgesamt jedoch wurde die Viskosität der Reaktionslösung durch den niedrigviskosen TOP- Anteil und die hohe Reaktionstemperatur von 320 °C niedriger eingeschätzt als die Viskosität von flüssigem TOPO bei 55°C.

Der Wert zeigt, dass selbst eine hypothetisch 1000-fach niedrigere Viskosität nicht zu einer turbulenten Strömung führen würde. Eine solcher Viskositätswert wäre allerdings völlig unrealistisch. Die sehr niedrigen Fließgeschwindigkeiten der relativ hoch viskosen Reaktionslösung, verbunden mit dem kleinen Rohrdurchmesser, erlaubten nicht das Auftreten einer turbulenten Strömung. Um ein turbulentes Strömungsprofil zu realisieren müsste bei gegebenem Rohrquerschnitt und oben berechneter Viskosität die Fließgeschwindigkeit um den Faktor ~ 2400 erhöht werden oder entsprechend stark der Rohrdurchmesser vergrößert werden. Beide Faktoren kamen bei der Dimensionierung des Fließreaktors nicht in Frage, da hier im analytischen Maßstab gearbeitet werden sollte und eine solch hohe Menge an umgesetzten Produkten ökonomisch und ökologisch nicht sinnvoll erschien. Es sollte also bei den gegebenen Bedingungen von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Der für Kapillarverhältnisse relativ große Durchmesser von 1.2 mm trug dazu bei, das Verhältnis von Kontaktfläche zu Volumen möglichst klein zu halten.

Es wurden HPLC-Pumpen des Typs Knauer K-1001 verwendet. Diese Doppelkolbenpumpen waren mit einer aktiven Pulsationsdämpfung ausgestattet um einen gleichmäßigen Fluss der Solventen zu gewährleisten (Restpulsation $\leq 0,5\%$ bei 1 ml/min Methanol/Wasser (8:2)). Es wurde ein von innen keramisch beschichteter Pumpenkopf verwendet, um inerte Bedingungen bezüglich der Förderung der Reaktanden sicherzustellen. Der Pumpenkopf konnte im analytischen Förderbereich (0.001- 9.999 ml/min) arbeiten. Es wurden zwei 4-Kanal-Niederdruck-gradientenmischer des Typs Knauer K-1500 verwendet (Solvent-Organizer). Die Mischer waren in der Lage eine prozentuale Zusammensetzung von verschiedenen Lösungen abzugeben und diese über eine Mischkammer in einem Kanal zu vereinigen. Die Einstellung der Gemisches erfolgte dabei über das Pumpendisplay. Für jeden genutzten Kanal konnte ein Prozentsatz der Gesamtmenge, die gefördert werden sollte, eingegeben werden. Die Summe der Prozentsätze musste 100% betragen. Die Funktion beruhte auf unterschiedlichen Öffnungszeiten der Ventile im Gradientenmischer, welche zu verschiedenen Zusammensetzungen des Gemisches führten.

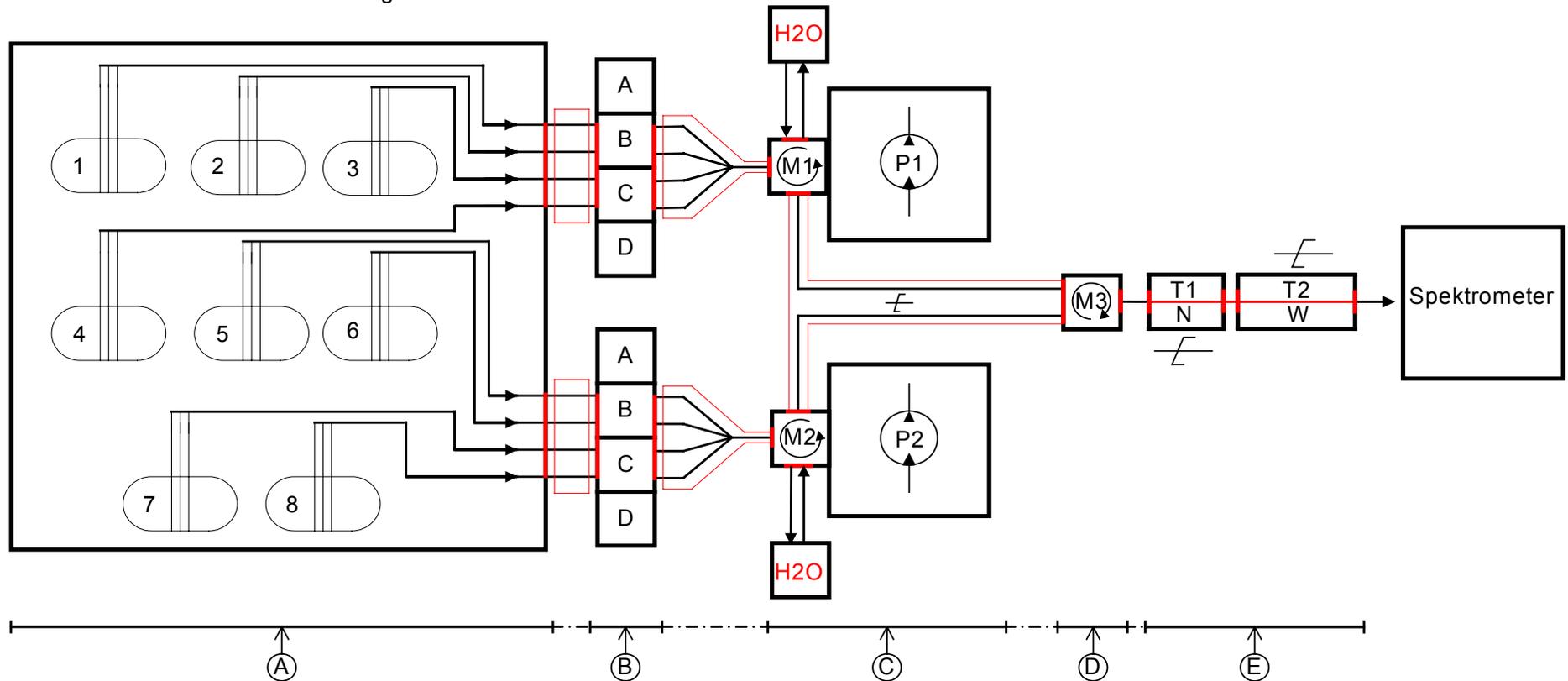
4.4 Temperierung der Apparatur

Durch die ungünstigen Siedebereiche der eingesetzten Komponenten musste die gesamte Apparatur auf mindestens 60 °C temperiert werden. Schwierigkeiten bei der Temperierung traten vor allem bei unzugänglichen, nicht handhabbaren Stellen des Reaktors auf. Dazu zählten vor allem das Innenleben der Pumpenköpfe und des Gradientenmischers, die Reaktionsschläuche, deren Verbindungsstücke und die Mischkammern. Zur Temperierung der Apparatur erfolgten umfangreiche Umbaumaßnahmen. Da es nicht immer möglich war relevante Stellen direkt zu temperieren (z.B. Druckaufnehmer und Leitung zum Pumpenkopf, Kolbenhinterspülung), wurden Apparaturteile, die in unmittelbarer Nähe lagen stärker temperiert, um die Wärme über Wärmeleitblöcke und/oder- Wärmeleitpaste zu überführen. Letztendlich mussten einige Teile der Apparatur auf bis zu 90 °C temperiert werden, um das Gesamtsystem fließfähig zu erhalten. Die Reaktionskomponenten wurden in einem Ofen bei 80 °C temperiert. Die Weiterleitung erfolgte durch Bohrungen in der Ofenwand über PTFE-Schläuche. Die Pumpenköpfe wurden über heißes Wasser temperiert, welches über Schläuche durch Metallaufsätze auf den Pumpenköpfen hindurchfloss und über einen Thermostaten auf 90 °C erhitzt wurde. Die hohe Temperatur garantierte die Fließfähigkeit im Pumpeninnenleben. Der Druckaufnehmer der Pumpe wurde durch einen passend gefrästen Aluminiumblock und Wärmeleitpaste über den Kontakt mit dem Pumpenkopf temperiert. Ein weiterer passend gefräster Aluminiumblock wurde über die Ventile der Gradientenmischer gestülpt und über eingelassene Heizstäbe elektrisch beheizt. Die Kapillaren der Nukleations-einheit wurden über Aluminiumblöcke mit Heizstäben temperiert. Alle elektrisch beheizten Teile wurden über Thermostaten und Temperaturfühler kontrolliert. Alle Verbindungsschläuche, über welche die Förderung der Precursorströme erfolgte, wurden mit Heizbändern temperiert und mit Aluminiumfolie umwickelt. Trotz aller Bemühungen zur automatischen Temperierung kam es durch lokale Temperaturunterschiede zeitweise zu Viskositäts-erhöhungen und/oder Kristallisationen in Schläuchen und im Inneren der Apparaturen, welche den Fluss der eingesetzten Komponenten blockierten. Deshalb mussten während des Versuches immer wieder gezielte Bereiche des Reaktors über den Laborfön erhitzt werden, um das System fließfähig zu erhalten.

Abb. 4.3.
Reaktorskizze

Reaktor zur Synthese von CdSe - Nanokristallen

- Rot markierte Bereiche sind zusätzlich beheizt
- Behälter 1 bis 8 sind Stickstoffgeflutet



A: Im Ofen beheizte Behälter der Reaktionslösungen; N ₂ - geflutet
B: Zwei Niederdruck- Gradientenmischer, jeweils vier Mischkanäle
C: Zwei HPLC -Pumpen mit wassertemperierten Mischkammern
D: Vorgeschaltete statische Mischkammer
E: Nukleations- und Wachstumseinheit; Glaskapillaren mit Aluminiumblöcken elektrisch beheizt

4.5 Aufbau der Nukleationseinheit

Das Gemisch wurde über die Pumpen an die Nukleationseinheit gefördert. Hier sollen die beiden Precursorströme aufeinandertreffen und die Kernbildung von CdSe einleiten. Dieser Punkt ist der bedeutsamste bei der Synthese von CdSe-Nanokristallen. Bei der Kolbensynthese wurde der kalte Cadmiumprecursor in die 300 °C-heiße Selenlösung injiziert. Dieser Schritt, allgemein bekannt als „hot injection“ sollte auf das Fließsystem adaptiert werden. Lange Zeit hielt sich die Idee vom Aufbau einer Nukleationseinheit in Y-Form. (**Abb. 4.4.**) In einem Arm des Y-förmigen Glasrohres wird ein Precursorstrom (Se) vorgeheizt während im anderen Arm der zweite Precursorstrom (Cd) kalt fließt. Am Punkt wo die beiden Ströme aufeinandertreffen kommt es zur Reaktion. Dabei sollte theoretisch eine vergleichbare Situation auftreten wie bei der „hot injection“ in der Kolbensynthese. Diese „hot injection“ sollte hier durch den immer nachfolgenden Strom der Precursoren permanent stattfinden. Da jedoch der Einsatz der Y-förmigen Nukleationseinheit trotz intensiver Bemühungen bei der Darstellung von CdSe-Nanokristallen zu keinem Erfolg führte, wurde ein anderer Aufbau der Einheit eingeführt. Dieser bestand aus einem temperierten Glasrohr. Über diesen Aufbau des Fließreaktors wurde die Reaktion im Bezug auf die Nukleation und das Wachstum untersucht. Durch die unterschiedlichen Flussraten und das konstante Reaktorvolumen gab es hier keine spezielle Separation von Nukleation und Wachstum, wie sie in der Kolbensynthese durchgeführt wurde. Die Nukleation und das anschließende Wachstum der Teilchen wurden über die gleiche Temperatur gefördert. Dieser Zustand erwies sich jedoch unter den Bedingungen im Fließreaktor als nicht nachteilig. Über gezielte Einstellungen der Reaktorparameter konnten CdSe-Nanokristalle dargestellt werden, die in ihren Eigenschaften mit denen in Kolben-synthese dargestellten Teilchen vergleichbar waren.

4.6 Inbetriebnahme des Reaktors

Vor Versuchbeginn wurde bei verschiedenen Flussraten die Zeit gemessen, wie lange eine Lösung braucht um aus dem Vorratskolben bis zum Reaktorausgang zu fließen. Während der Reaktion wurde nach jeder Änderung der Zusammensetzung der Komponenten vor der Probeentnahme mindestens die jeweilige Zeit abgewartet, um die Identität der Probe mit der Zusammensetzung in der Nukleationseinheit zu gewährleisten.

Eingesetzte Komponenten in den Kanälen: K1: $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ in TOP (0.17 mol/l), K2: TOPSe (1.26 mol/l) K3: HDA, K4: TOPO mit 2% TDPA. Da TDPA nur in sehr geringer Konzentration eingesetzt wurde und außerdem eine geringfügige Änderung der eingesetzten Menge an TDPA in der Kolbensynthese keine signifikante Auswirkung auf das Synthesergebnis hatte², wurde das TDPA mit TOPO als eine Komponente eingesetzt. Die Chemikalien wurden in vier Glaskolben mit Stickstoffhähnen in einem Ofen temperiert. Der Kontakt mit Luftsauerstoff wurde durch permanente Spülung mit Stickstoff vermieden. Die Nukleationseinheit wurde auf einer Temperatur von 320 °C gehalten. In der Vorlaufzeit wurden die Komponenten etwa eine Stunde im Ofen erhitzt um flüssig zu werden. Alle Teile der Apparatur wurden ebenfalls eine Stunde vor Versuchsstart temperiert. Der Reaktor wurde in Betrieb genommen. Das am Glasrohr austretende Produkt wurde in einem Glasbehälter aufgenommen und spektroskopisch untersucht.

4.6.1 Betrieb mit Y-förmiger Nukleationseinheit

Die Y-förmige Nukleationseinheit bestand aus zwei Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von jeweils 0,7 mm, welche mit einer dritten Kapillare mit einem Innendurchmesser von 1,2 mm verschmolzen wurde. Die Kapillare wurde auf einer Länge von 7 cm oder 16 cm beheizt. Dies entsprach einem Reaktorvolumen von 80 mm³ bzw. 181 mm³. Drei der Komponenten (Se-Precursor, HDA und TOPO/TDPA) wurden über PE-Schläuche an den Gradientenmischer angeschlossen. Die Weiterleitung erfolgte über eine statische Mischkammer, welche an die erste Pumpe angeschlossen war. Die Cd-Precursorlösung wurde direkt über die zweite Pumpe geleitet. Die beiden Ströme der ersten und zweiten Pumpe wurden über PTFE-Schläuche an die Nukleationseinheit angeschlossen. Die temperierte Apparatur wurde in Betrieb genommen.

Die Nukleationseinheit in Y-Form erwies sich in der Praxis als unvorteilhaft:

Der Einsatz einer Y-förmigen Nukleationseinheit brachte in der Praxis keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Im Versuch entstand zum großen Teil makrokristallines CdSe, zum Teil auch CdSe-Nanoteilchen, jedoch in sehr breiter Größenverteilung, auch eine Mischung

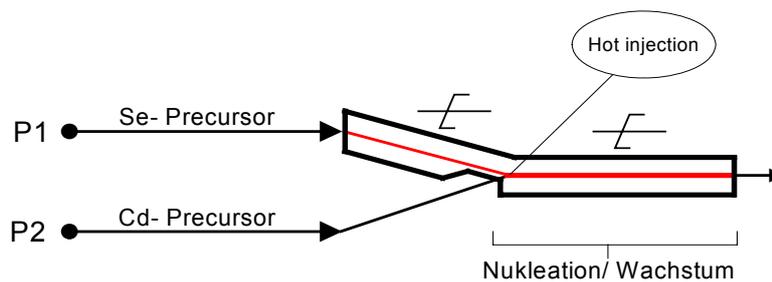


Abb. 4.4. Y-förmige Nukleationseinheit, der kalte Cd-Precursorstrom trifft auf die heiße Se-Precursormischung. Die Glaskapillaren sind über Aluminiumblöcke mit Heizelementen beheizt.

von beidem wurde bei der Probenahme beobachtet. Der Grund dafür lag wahrscheinlich darin, dass es zu keiner konstanten Durchmischung der beiden Precursorströme kam, so dass ein ständig wechselndes Cd:Se-Verhältnis vorlag, welches im ungünstigen Fall zur Ausbildung von Bulk-Material führt, im günstigsten Fall zu CdSe-Teilchen mit sehr schlechter Qualität. Dies geschah auch wenn die Förderraten der beiden Pumpen gleich eingestellt waren. Hier sind die unterschiedlichen Beweglichkeiten der beiden Precursorströme aufzuführen, welche in den unterschiedlichen Viskositäten begründet sind. Das Gemisch TOP/TOPO/TDPA/HDA/Se sollte eine höhere Viskosität besitzen als die reine Cd/TOP-Lösung. Der Versuch diese Differenzen durch unterschiedliche Förderraten anzupassen brachte ebenfalls keinen Erfolg. Weiterhin entstanden in unregelmäßigen Abständen Gasblasen beim Transport der Precursoren durch die Schläuche. Diese hatten verschiedene Ausdehnungen und waren auch im Glasrohr der Nukleationseinheit zu sehen. Die Gasblasen verstärkten den Effekt der Konzentrationsunterschiede der Precursormonomere am Punkt der Nukleation, sie waren jedoch nicht allein dafür verantwortlich, da sie nur sporadisch auftauchten, ihr Auftreten konnte jedoch nicht verhindert werden. Es zeigte sich, dass die Bedingungen der „Hot Injection“, welche für die Synthese im Kolben gelten, nicht einfach auf den aufgebauten Reaktor übertragen werden konnten. Neben dem Unterschied, dass es sich hierbei um ein Fließsystem handelte, musste beachtet werden dass sich im Reaktor nur ein Bruchteil der Stoffmenge befand, wie sie im Kolbenmaßstab zur Reaktion

gebracht wird. Dieses „downscaling“ konnte die Kinetik der Reaktion entscheidend beeinflussen.

4.6.2 Betrieb mit der Nukleationseinheit als Einrohr

Die Nukleationseinheit bestand hier aus einer Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 1,2 mm. Bei einer Kapillarlänge von 9 cm entsprach dies einem Reaktorvolumen von 102 mm³. Alle vier Komponenten wurden über einen Gradientenmischer an eine statische Mischkammer angeschlossen und über eine Pumpe an die Nukleationseinheit weitergeleitet.

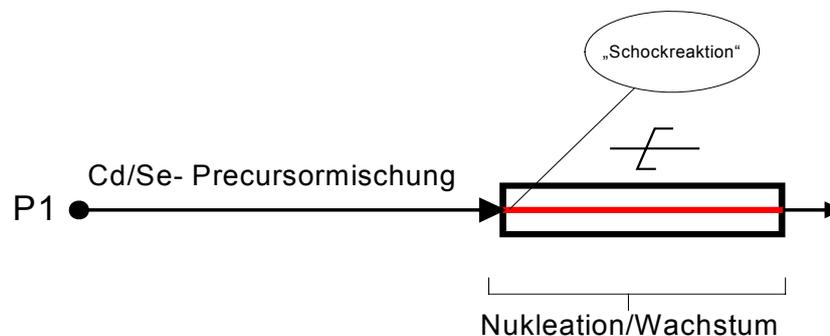


Abb. 4.5. Einrohr-förmige Nukleationseinheit. Die konstant bleibende Zusammensetzung von Cd/Se/TOP/TOPO/TDPA/HDA wurde schockartig in der Glaskapillare erhitzt, was einem Zustand, ähnlich der „hot injection“ bei der Kolbensynthese entspricht.

Die Einrohr-Nukleationseinheit erwies sich in der Praxis als erfolgreich:

Es stellte sich die Frage, wie eine konstante Durchmischung der Precursoren in einem Fließsystem realisiert und dabei der Zustand einer „hot injection“ erreicht werden konnte. Die Lösung dieses Problems lag in der Überlegung, dass die „Schockreaktion“, welche eine „Hot injection“ mit sich bringt, nicht unbedingt durch die schnelle Injektion des kalten Precursors in die heiße Lösung des zweiten Precursors erfolgen musste. Als Nukleationseinheit wurde ein simples Glasrohr verwendet, welches über Aluminiumblöcke beheizt wurde. Die Cd- und Se- Precursoren wurden vorher mit den anderen Komponenten in einer statischen

Mischkammer durchmischt und daraufhin dem Glasrohr zugeleitet. Folgender Gedankengang veranschaulicht den Ablauf der Vorgänge: In der Nukleationseinheit des Fließreaktors betritt eine geringe Menge der Precursormischung einen Bereich mit hoher Temperatur. Durch die geringe Stoffmenge im Glasrohr und den im Verhältnis zu den Reaktanden sehr hohen Wärmekapazitäten der umgebenden Heizblöcke, kommt es zu einer sofortigen Wärmeaufnahme und Reaktion der Precursoren. Dieser Zustand ist jenem, welcher in einer Kolbensynthese durch die „hot injection“ hervorgerufen wird, sehr ähnlich. Es kommt zur Nukleation und Bildung von CdSe-Kernen. Die Zusammensetzung der Komponenten wird weiterhin durch den Gradientenmischer vorgegeben, bleibt nun aber nach Vorgabe konstant, da nach Durchmischung in der Mischkammer nur ein Kanal mit gegebener Zusammensetzung zur Nukleationseinheit führt. Bei diesem Aufbau waren auch keine Gasblasen im Glasrohr zu beobachten.

4.6.3 Reproduzierbarkeit der Präparation von CdSe-Nanokristallen im Fließreaktor

Das Ergebnis der Synthese von CdSe-Nanokristallen über den Fließreaktor war jederzeit reproduzierbar. Die optischen und chemischen Eigenschaften der dargestellten Teilchen waren bei einer konstant bleibenden Einstellung der Reaktorparameter über einen Zeitraum von mehreren Stunden identisch. Selbst nach Ausschalten des Reaktors brachte die Wiedereinbetriebnahme nach 24 Stunden bei gleich eingestellten Parametern (nach einer Vorlaufzeit von einigen Minuten) wieder CdSe-Teilchen in gleicher Größe und Größenverteilung hervor. **Abb. 4.6.** zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Experiment (R403) bei vorgegebener Einstellung der Reaktorparameter (schwarze Linie). Nach Ausschalten des Reaktors und Wiedereinschalten nach 24 Stunden wurden erneut CdSe-Teilchen bei gleicher Einstellung der Reaktorparameter dargestellt. Die zugehörigen Spektren sind in rot unterlegt. Ihr Verlauf ist mit den am Vortag aufgenommen Spektren identisch.

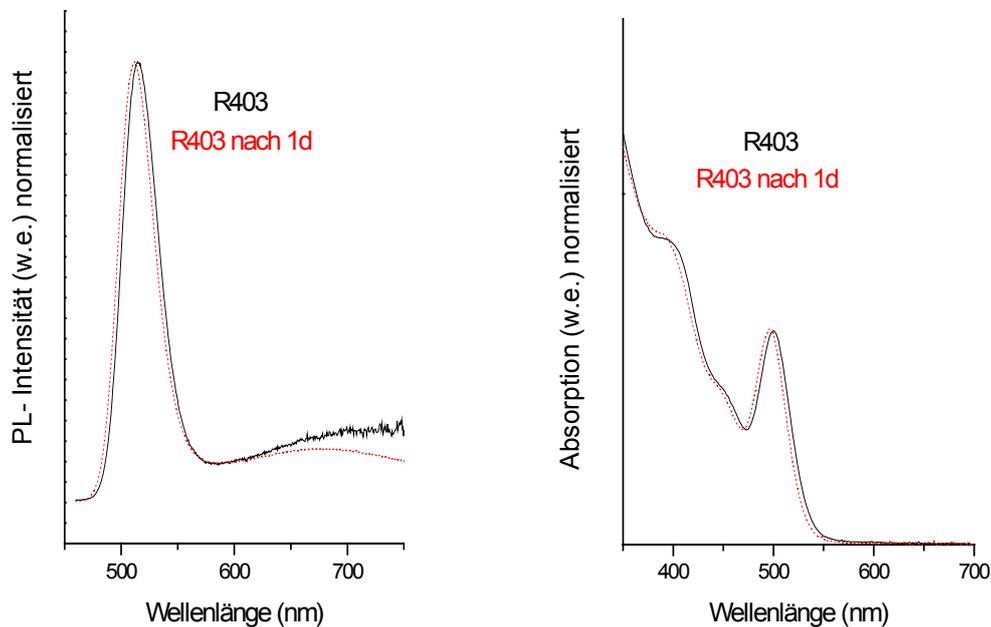


Abb. 4.6. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-Teilchen, welche über den Reaktor in Experiment (R403) dargestellt wurden. Die schwarze Linie zeigt das Spektrum von (R403). Nach Ausschalten des Reaktors wurde er einen Tag später wieder in Betrieb genommen. Die rote gepunktete Linie zeigt das Spektrum von Teilchen, die am nächsten Tag über die gleichen Reaktoreinstellungen (vgl. Tabelle **Abb. 4.7.**) dargestellt wurden. Die Spektren sind in ihrer Form und Lage auf der Wellenlängenskala bis auf eine geringfügige Abweichung von ca. 1- 2 nm identisch.

Die Tabelle in **Abb. 4.7.** zeigt die eingestellte prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsmischung, die eingestellte Flussrate und das Ergebnis, bzw. im Falle von CdSe-Nanokristallen die Probennummer. Es wurde schrittweise das Cd/Se-Verhältnis bei gleichbleibender Flussrate, sowie die Flussrate bei konstantem Precursorverhältnis verändert.

Kanal A : TOPSe (1.26 mol/l), Anteil in %:	Kanal B: HDA Anteil in %:	Kanal C: Cd(Ac) ₂ In TOP (0.17 mol/l), Anteil in %:	Kanal D: TOPO+ 2% TDPA, Anteil in %:	Flussrate In ml/min:	Ergebnis/ Probe
45	20	5	30	1	K. R. ,(X1)
10	20	40	30	1	K. R., (X2)
40	10	40	10	0.5	CdSe, (Bulk)
30	20	30	20	0.5	CdSe, (Bulk)
30	20	30	20	1	CdSe, (R401)
30	20	10	40	1	CdSe, (R402)
30	20	10	40	0.5	CdSe, (R403)
30	20	10	40	0,1	CdSe, (R404)
30	20	20	30	1	CdSe, (R405)
30	20	20	30	0.5	CdSe, (R406)
30	20	20	30	0.1	CdSe, (R407)
25	30	5	40	1	CdSe, (R408)
25	30	5	40	0.5	CdSe, (R409)
25	30	5	40	0.1	CdSe, (R410)
20	30	10	40	1	CdSe, (R411)
20	30	10	40	0.5	CdSe, (R412)
20	30	10	40	0.1	CdSe, (R413)

Abb. 4.7. *Tabelle: Die am Gradientenmischer eingestellten prozentualen Anteile der Komponenten über die Kanäle A,B,C und D im Bezug auf die geförderte Gesamtmenge ist in den ersten vier Spalten dargestellt. Die eingestellte Flussrate in (ml/ min) und das Ergebnis/ Probenname ist in den letzten beiden Spalten gezeigt. K. R. bedeutet hierbei „keine Reaktion“.*

4.7 Charakterisierung

Im Fließreaktor wurden CdSe-Nanokristalle in den Größen von ca. 1.7 bis > 4 nm dargestellt. Diese Teilchen hatten vergleichbare optische und chemische Eigenschaften wie CdSe-Nanoteilchen, welche über die Kolbensynthese dargestellt wurden. Im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 4.8.) sind für drei verschiedene Teilchengrößen die Signale von kristallinem, hexagonalem CdSe zu erkennen, Abb. 4.9. zeigt TEM- und HRTEM-Aufnahmen von CdSe-Teilchen welche über den Reaktor dargestellt wurden. Es lassen sich laut Röntgenpulverdiffraktogramm und TEM/HRTEM- Aufnahmen keine Unterschiede in der Kristallinität der verschiedenen Proben erkennen. In den HRTEM- Aufnahmen ist zu erkennen, dass die in R401 dargestellten Teilchen teilweise elongierte Strukturen besitzen.

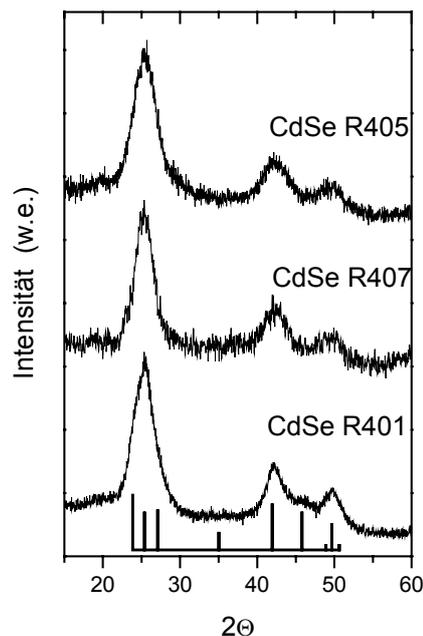
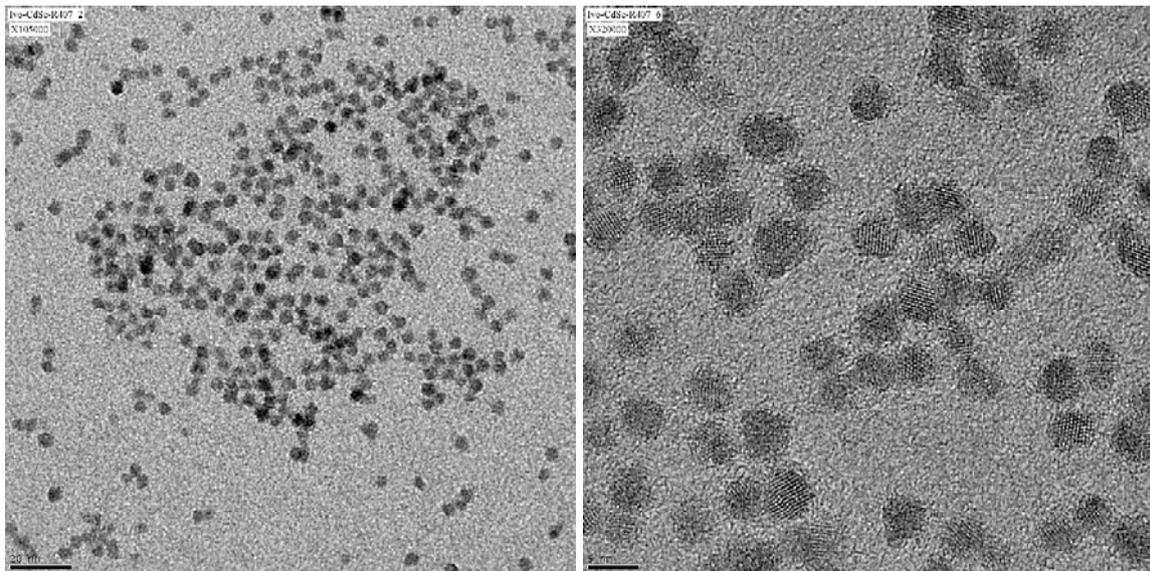


Abb. 4.8. Röntgenpulverdiffraktogramm von CdSe-Proben aus der Reaktorsynthese. Die Teilchengrößen belaufen sich auf > 4 nm (R401), 3,6 nm (R407) und 2.5 nm (R405). Zum Vergleich sind die Signale des CdSe-Festkörpers unterlegt.

Die Quantenausbeuten der Kristalle betragen bei Raumtemperatur zwischen 5 und 20% (nach Lagerung bis zu 30%), bewegten sich also im Rahmen der Quantenausbeuten der in

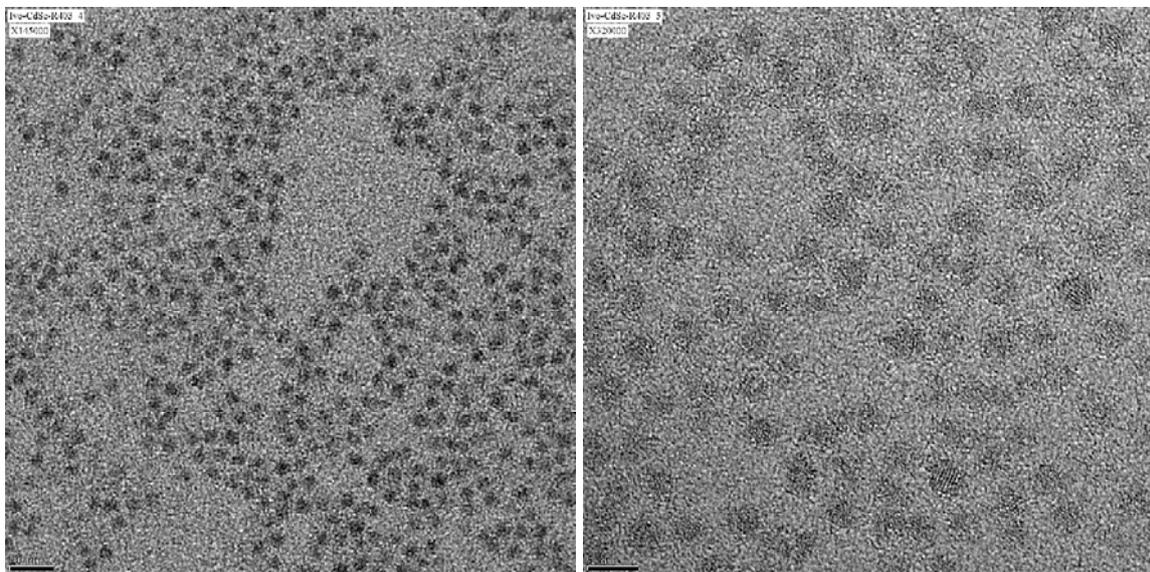
Kolbensynthese dargestellten Teilchen. Die Größenverteilungen erreichten nicht ganz die Werte der in Kolbensynthese dargestellten Teilchen, waren jedoch für die meisten Teilchen mit Halbwertsbreiten der Fluoreszenzpeaks zwischen 36 nm und 40 nm immer noch eng.

TEM-Aufnahmen bestätigen die enge Größenverteilung.



TEM (R407)

HRTEM (R407)



TEM (R403)

HRTEM (R403)

Abb. 4.9. TEM (links) und HRTEM (rechts)- Aufnahmen von Cdse-Nanokristallen, die über den Reaktor dargestellt wurden. In den HRTEM-Aufnahmen sind die Gitterebenen der Kristalle deutlich zu erkennen. Die Größenverteilung der Nanokristalle ist gleichmäßig.

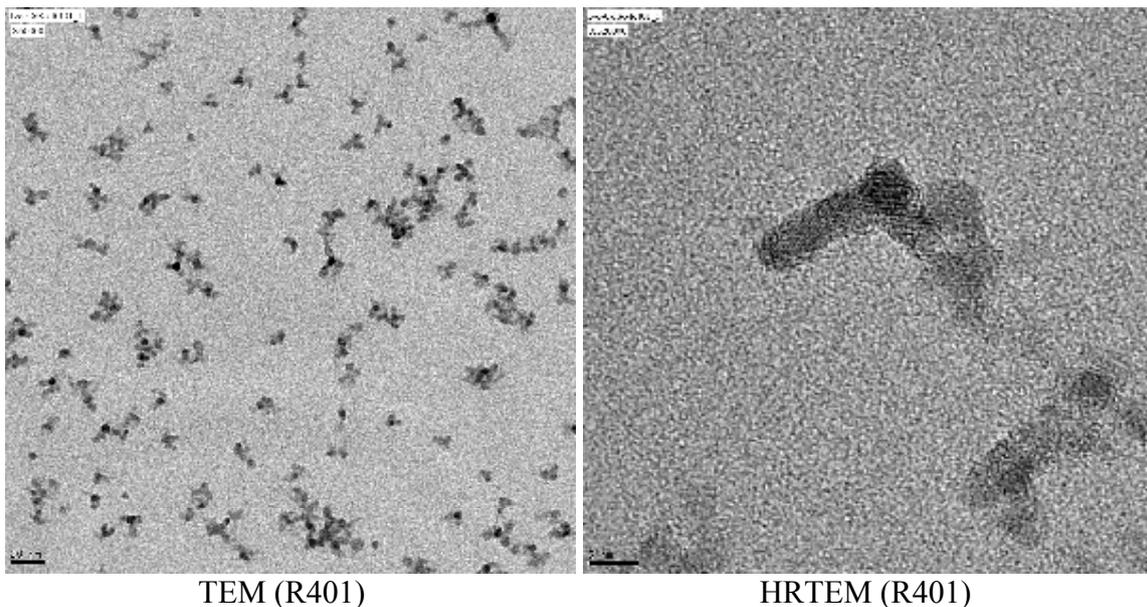


Abb. 4.9. Fortsetzung, TEM (links) und HRTEM (rechts)- Aufnahmen von CdSe-Nanokristallen, die über den Reaktor dargestellt wurden. Auch hier sind in den HRTEM-Aufnahmen die Gitterebenen der Kristalle deutlich zu erkennen. Die Nanokristalle in (R401) zeigten die Tendenz zur Bildung von höheren Ordnungen, welche zum Teil an Tetrapods (links) erinnern mit teilweise elongierten Strukturen (rechts).

4.8 Untersuchung der Reaktionskinetik

Die Größe und somit die optischen Eigenschaften der dargestellten CdSe-Nanokristalle hingen stark von der Zusammensetzung der eingesetzten Komponenten ab. Den wichtigsten Faktor bildete hierbei das Cd:Se-Precursorverhältnis. Dieses hatte maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionskinetik und die erhaltene Teilchenqualität. Es ist bekannt dass bei der CdSe-Kolbensynthese der Einfluss der Konzentrationen der Koordinierungsmittel (TOPO /TDPA/HDA) auf die Reaktion weit weniger ausgeprägt ist und eine Änderung der eingesetzten Menge von TOPO von bis zu 25%, von HDA $\pm 20\%$, und von TDPA $\pm 50\%$ keine signifikanten Auswirkungen auf das Synthesergebnis haben². Die Reaktionskinetik wurde deshalb im Fließreaktor primär im Bezug auf die Änderung des Cd:Se-Verhältnisses untersucht. In der Kolbensynthese von CdSe-Nanoteilchen wird ein starker Überschuss an Selenprecursor verwendet ($\text{Cd:Se} \leq 0.5$). Unter den Bedingungen im Fließreaktor zeigte sich,

dass ein noch kleineres Cd:Se-Verhältnis für die Darstellung der CdSe-Teilchen notwendig war. Die Abhängigkeit der Teilcheneigenschaften von der Zusammensetzung der eingesetzten Komponenten kann über Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen der CdSe-Proben untersucht werden. Diese geben Anhaltspunkte über ihre Größe, Größenverteilung und Fluoreszenzquantenausbeute.

4.8.1 Einfluss der Komponentenzusammensetzung bei gleichbleibender Flussrate

Abb. 4.10. zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Proben (R401), (R405), (R402) und (R408). Der prozentuale Anteil des eingesetzten Cd-Precursors im Bezug auf die Gesamtfördermenge änderte sich von (R401) (30%), (R405) (20%), (R402) (10%) zu (R408) (5%) (siehe Tabelle **Abb. 4.7.**). Hierdurch wurde das Cd:Se-Precursor-Verhältnis geändert. Dabei muss beachtet werden, dass zur Senkung des Anteiles eines Kanals im Gegenzug eine Erhöhung der Anteile der restlichen Kanäle erfolgen muss, da die Summe der Prozentsätze immer 100% betragen muss. Die Erhöhung belief sich hier auf die Kanäle der Koordinationsagentien, also TOPO/TDPA und HDA. Die Flussrate betrug bei allen Zusammensetzungen 1 ml/min. Auffallend ist hier, dass durch das veränderte Cd:Se- Precursorverhältnis verschiedene Größen von CdSe-Teilchen entstanden sind: je kleiner das Precursorverhältnis desto kleinere CdSe-Teilchen wurden dargestellt. Die Teilchengröße variierte zwischen ~2 nm (R408) und >4 nm (nicht sphärisch, R401). Es ist bekannt, dass bei der Darstellung von CdSe über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und TOPSe eine erhöhte Konzentration des Cd-Precursors zu schnellerem Wachstum der Teilchen führt.² In der Kolbensynthese waren CdSe-Nanokristalle der Größe von 4 nm nach ca. 1 h Reaktionsdauer bei Temperaturen von mehr als 250°C darstellbar. Bei der Darstellung im Fließreaktor wurde gezeigt, dass die erhaltene Teilchengröße neben der Verweildauer im Reaktor (Wachstum) auch von dem eingesetzten Precursorverhältnis abhängt. In **Abb. 4.10.** fällt der breite Fluoreszenzpeak von (R405) (FWHM >60nm) gegenüber den übrigen Peaks auf. Dieser Befund, welcher auf eine stark verbreiterte Größenverteilung schließen lässt, demonstriert eindrucksvoll die Erfahrung, dass schon geringe Veränderungen in der Zusammensetzung zu drastischen Änderungen in der resultierenden Nanoteilchen-Probe führen können und unterstreicht damit die Bedeutung der Syntheseoptimierung im Fließreaktor.

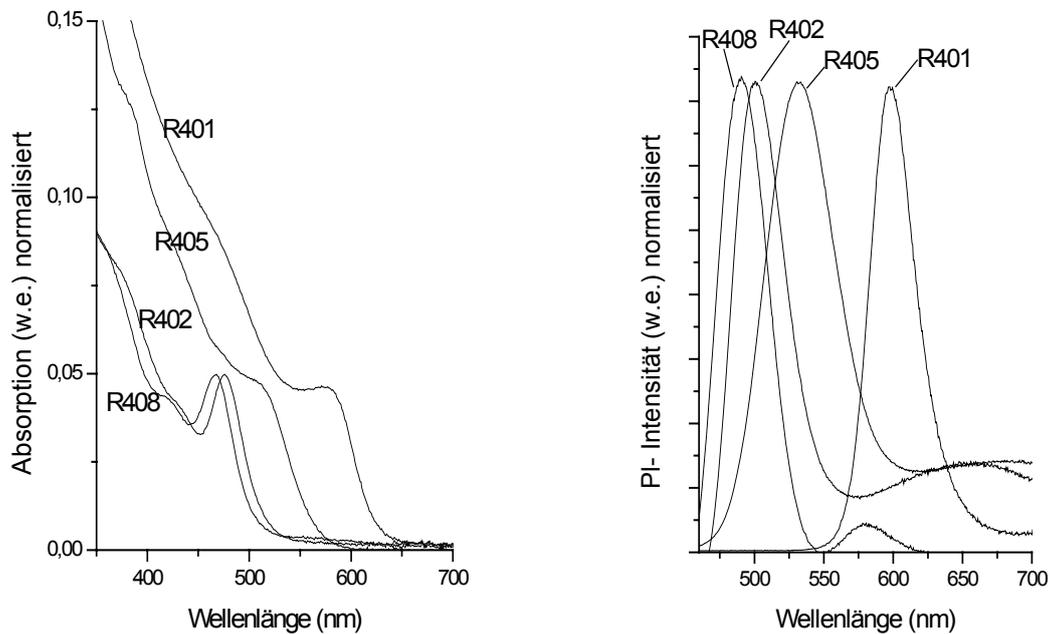


Abb. 4.10. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-Proben bei verschiedener Zusammensetzung der Komponenten. Die Rotverschiebung rührt von größeren Teilchen her, welche durch den höheren Anteil an Cd-Precursor entstanden sind. (Cd:Se-Verhältnis für: (R401): 0.13:1, für (R405): 0.09:1, für (R402): 0.045:1 und für (R408): 0.027:1.) Die Flussrate betrug für alle Proben 1 ml/min.

Die Änderung des Cd:Se-Verhältnisses wirkte sich analog auch bei konstanten Flussraten von 0,5 ml/min und 0,1 ml /min aus, je höher der Cadmiumanteil war, desto größere Teilchen wurden erhalten.

4.8.2 Einfluss der Flussrate bei gleichbleibender Komponentenzusammensetzung

Die Senkung der Flussrate führte zu einem zeitlich längeren Verbleib der Reaktionspartner in der Nukleationseinheit. Daraus resultierte eine verlängerte Nukleations- und Wachstumsdauer. In Folge dessen waren letztendlich größere Teilchen zu erwarten. Diese Entwicklung ist in **Abb. 4.11.** zu sehen.

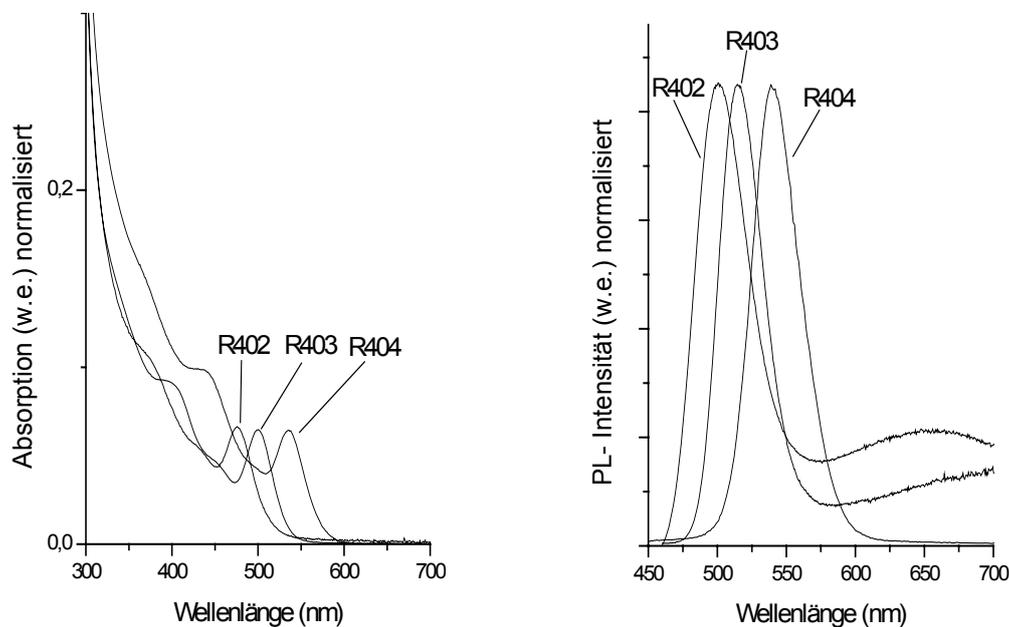


Abb. 4.11. Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-Proben aus dem Fließreaktor mit gleicher Komponentenzusammensetzung, jedoch unterschiedlich eingestellter Flussrate: (R402) 1ml/min, (R403): 0,5 ml/min und (R404): 0,1 ml/min. Je geringer die Flussrate desto länger die Reaktionsdauer und desto größer die erhaltenen Teilchen.

Es stellt sich die Frage, welche Zusammensetzung das Reaktionsgemisch haben sollte und welche Flussraten eingestellt werden müssten, um die Qualität der dargestellten CdSe-Nanokristalle zu maximieren. Da die Lumineszenzquantenausbeuten von Ligandenpassivierten CdSe-Nanokristallen nach Einführung der Core/shell- und Core/shell/shell-

Strukturen immer mehr in den Hintergrund rückt, bleiben die wichtigsten Faktoren für eine hohe Qualität ein weiter Bereich an darstellbaren Größen, hohe Kristallinität und eine enge Größenverteilung. Die Kristallinität der im Reaktor dargestellten Teilchen ist durch XRD- und TEM/HRTEM-Messungen dokumentiert. Bleibt die Frage, welche Parameter eingestellt werden müssen um eine gewünschte Teilchengröße darzustellen, und welche Einstellungen zu besonders engen Größenverteilungen der Teilchen führen.

4.8.3 Abhängigkeit der Teilchengröße von den eingestellten Parametern

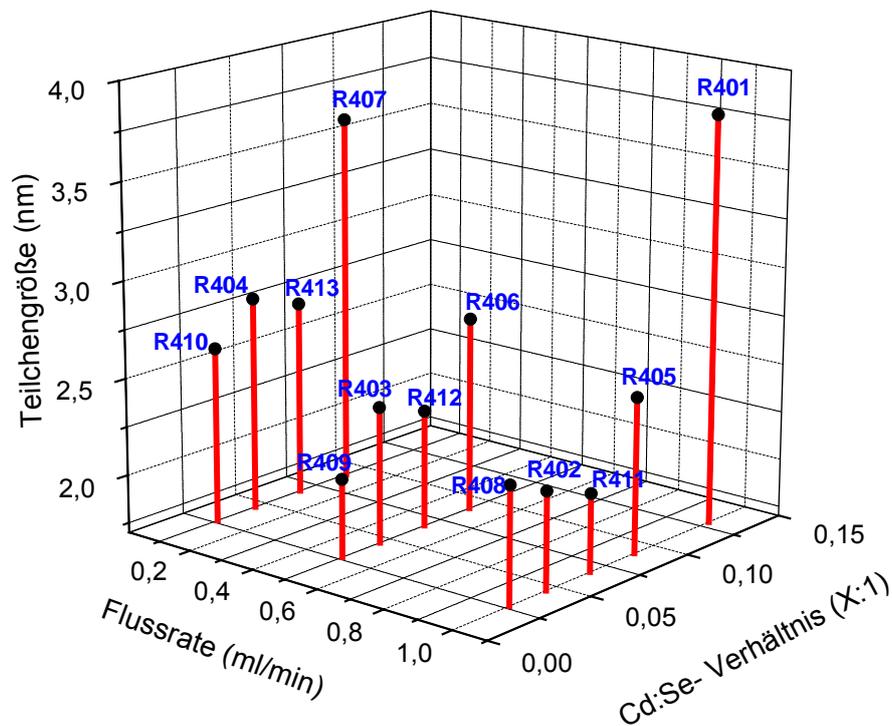


Abb. 4.12. 3D-Diagramm, Abhängigkeit der Teilchengröße vom eingesetzten Cd:Se-Verhältnis und der Reaktionsdauer (Über die eingestellte Flussrate). Die einzelnen Experimente sind gekennzeichnet.

Abb. 4.12. zeigt eine dreidimensionale Darstellung der Abhängigkeit der Teilchengröße von der Flussrate und dem Cd:Se-Precursorverhältnis. Die Teilchengrößen wurden über die in der Literatur beschriebene Größen-Korrelationskurve³ über das erste Absorptionsmaximum abgeschätzt. Allgemein ist zu beobachten, dass die dargestellte Teilchengröße innerhalb einer konstanten Flussrate vom Precursorverhältnis abhängig war. Bei höher werdendem Cd:Se-Verhältnis entstanden tendenziell größere Teilchen. Auf der anderen Seite entstanden bei konstantem Cd:Se-Verhältnis und höher werdender Flussrate kleinere Teilchen, wobei Experiment (R409) bei der Flussrate 0.5 ml/min etwas aus dem Rahmen fällt. Die Einstellungen zur Darstellung der größeren Teilchen (3,5- 3,8 nm) führen über eine niedrige Flussrate bei relativ hohem Cd:Se-Verhältnis (bis ca. 0.1:1). Bei einem Precursorverhältnis von 0.13:1 und der höchsten eingestellten Flussrate von 1 ml/min wurden die größten im Reaktor dargestellten Teilchen (> 4 nm) dargestellt, welche zudem partiell elongierte Kristallstrukturen aufzeigten (R401). Das relativ hohe Precursorverhältnis (0.13:1) führte jedoch bei niedrigeren Flussraten als 1 ml/min zur Darstellung von makrokristallinem CdSe. In den Experimenten (X1) und (X2) wurde keine Reaktion beobachtet. Hier war das Cd:Se-Verhältnis entweder zu niedrig (X1, Cd:Se ~ 0.015:1) oder zu hoch (X2, Cd:Se ~ 0.54:1) um bei einer Flussrate von 1 ml/min CdSe-Teilchen darzustellen.

4.8.4 Abhängigkeit der Größenverteilung von den eingestellten Parametern

Die Halbwertsbreite des Fluoreszenzpeaks gibt Auskunft über die Größenverteilung der Nanokristalle. Je geringer die Halbwertsbreite (FWHM) desto enger die Größenverteilung. **Abb. 4.13.** zeigt die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Flussrate und vom Cd:Se-Precursorverhältnis. Bei einer Flussrate von 1 ml/min und steigendem Cd:Se-Verhältnis stieg auch die Halbwertsbreite der PL-Peaks der untersuchten Teilchen und zwar bis zu einem Maximum bei etwa Cd:Se= 0.08:1. Dieses entspricht CdSe-Teilchen mit einer relativ breiten Größenverteilung (FWHM= 61 nm). Experiment (R401) wurde bei der Betrachtung der Halbwertsbreiten nicht mit hineingezogen, da es sich hier zum größten Teil nicht um sphärische Nanokristalle handelte. Bei den Flussraten von 0,5 ml/min und 0,1 ml/min ist der Verlauf der Größenverteilung ähnlich (abgesehen von R410). Bei einem Cd:Se- Verhältnis von ca. 0.04:1 wird ein Minimum mit einer Halbwertsbreite von 36 nm durchlaufen, danach steigt diese wieder auf über 50 nm bis zu einem CdSe-Verhältnis von knapp 0.1:1.

Das Cd:Se- Verhältnis von 0.13:1 bei einer Flussrate von 0,5 ml/min ergab Bulk-CdSe, weshalb das Experiment optisch nicht untersucht werden konnte. Auffallend waren die Größenverteilungen von CdSe-Teilchen bei besonders kleinem Precursorverhältnis und niedriger Flussrate. Experiment (R410) zeigt, dass bei kleinstem Precursorverhältnis und niedrigster eingestellter Flussrate Teilchen mit einer breiten Größenverteilung produziert wurden. Bei zunehmendem Cd:Se- Verhältnis und gleichbleibender Flussrate wird die Größenverteilung wieder enger. Auffallend ist auch hier, dass zunächst ein Minimum (bei Cd:Se \sim 0.04:1) durchlaufen wird, ähnlich wie bei der Entwicklung bei einer Flussrate von 0,5 ml/min. Experiment (R401) zeigt dass ein hohes Cd:Se- Verhältnis (0.13:1) bei höchster eingestellter Flussrate (1 ml/min) zur Darstellung von Nanokristallen mit teilweise tetrapodförmigen, elongierten Strukturen führte (Abb. 4.9).

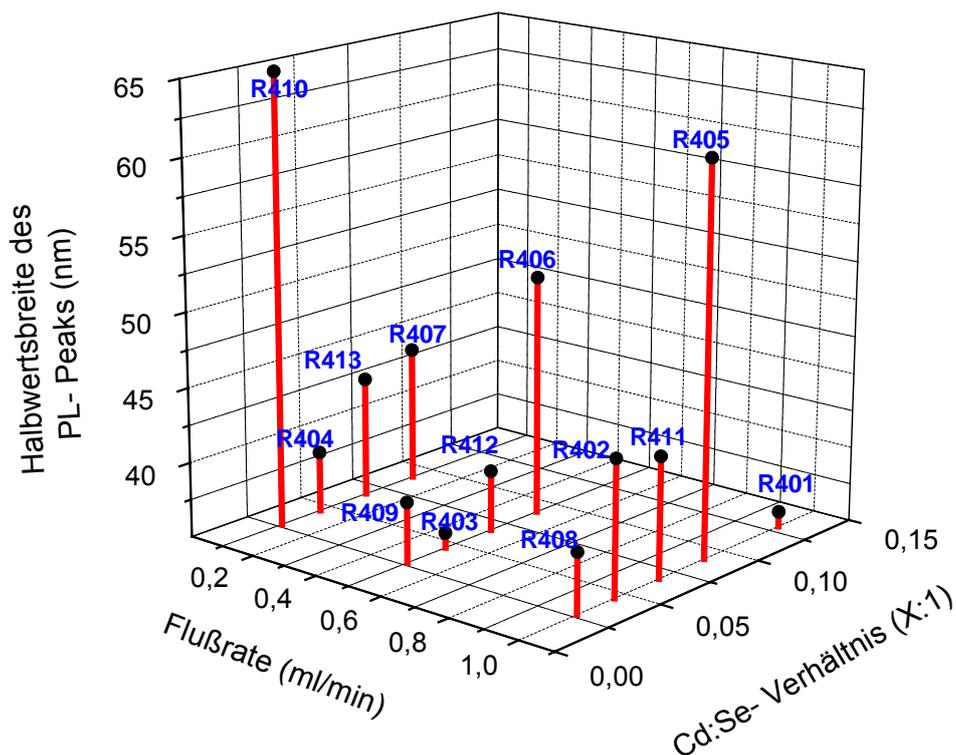


Abb. 4.13. 3D-Diagramm, Abhängigkeit der Größenverteilung (über die Halbwertsbreite des entsprechenden Fluoreszenzpeaks) vom eingesetzten Cd:Se-Verhältnis und der Reaktionsdauer (über die eingestellte Flussrate). Die einzelnen Experimente sind gekennzeichnet.

4.8.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Größe der dargestellten CdSe-Teilchen nahm mit steigendem Cd:Se-Precursorverhältnis im allgemeinen zu. Die steigende Cd-Konzentration bewirkte ein schnelleres Wachstum der CdSe-Kerne, ein vergleichbares Verhalten ist bei der Kolbensynthese von CdSe aus Cd(Ac)₂ und TOPSe bekannt.² Die Reaktion bei gleich bleibendem Cd:Se-Verhältnis und sinkender Flussrate führte im allgemeinen auch zu größeren CdSe-Teilchen, dies ist auf die längere Verweildauer der Reaktionslösung im Fließreaktor zurückzuführen. Größere CdSe-Nanoteilchen (~3,8 nm) entstanden somit bevorzugt unter hohem Anteil des Cd-Precursors in der Lösung und bei niedrigen Flussraten. Dies war nach den Erfahrungen der Synthese im Kolben auch zu erwarten². Die Zusammensetzung mit einem Cd:Se-Verhältnis von 0.13:1 bei Flussraten von unter 1 ml/min führte zu Bulk-CdSe. Der Grund dafür ist das, durch den hohen Cd-Anteil beschleunigte Wachstum der Teilchen verbunden mit der längeren Verweilzeit im Reaktor. Der Einfluss des Cd:Se-Verhältnisses auf die Größe der dargestellten CdSe-Teilchen wird bei einem Cd:Se-Verhältnis von 0.13:1 und einer Flussrate von 1 ml/min deutlich. Hier entstanden die größten dargestellten CdSe-Teilchen (> 4 nm) bei einer relativ geringen Verweilzeit im Reaktor (bei 0,102 cm² und 1 ml/min sind das 6 sec.). Diese Teilchen zeigten zudem elongierte, partiell tetrapod-förmige Strukturen.

Die Entwicklung der Halbwertsbreite und die damit verbundene Größenverteilung der dargestellten CdSe-Teilchen zeigte sich bei verschiedenem Cd:Se-Verhältnis und verschiedenen Flussraten unterschiedlich. Abgesehen von den beiden Experimenten (R401) und (R410) konzentrieren sich die besten Werte im Bezug auf die Größenverteilung der Teilchen links im unteren Teil des Diagramms. Dies entspricht kleineren Flussraten im Bereich zwischen ca. 0,2 und 0,5 ml/min, sowie einem kleineren eingesetzten Cd:Se-Verhältnis von ca. 0.04:1 bis 0.08:1. Bei gleichbleibender Flussrate und höher werdendem Cd:Se-Verhältnis erreichen die Halbwertsbreiten der entsprechenden Fluoreszenzpeaks (ausgenommen die Experimente R401 und R410) tendenziell immer höhere Werte, die Größenverteilung wird breiter. Der Grund dafür ist ein immer ungünstiger werdendes Precursorverhältnis im Bezug auf die Reaktionskinetik. Durch das höhere Cd:Se-Verhältnis befanden sich mehr Cd-Monomere in Lösung und das Wachstum der Teilchen wurde beschleunigt. Dies könnte eine geringere Kontrolle über das Wachstum der Teilchen mit sich ziehen und somit die breiteren Größenverteilungen bewirken. Laut **Abb. 4.13.** steigt bei

konstantem Precursorverhältnis und steigender Flussrate im allgemeinen auch die Halbwertsbreite (abgesehen von R401, R403 und R410), die Größenverteilung der Teilchen wird breiter. Nimmt man hinzu, dass die Teilchen dabei immer kleiner werden (**Abb. 4.12.**), kann dies dadurch erklärt werden dass der Bereich der „Fokussierung“ im Wachstum der Teilchen noch nicht abgeschlossen war, die Verweilzeit im Reaktor war durch die hohe Flussrate zu kurz.

Experiment (R403) wurde bei einem Cd:Se- Verhältnis von 0.045:1 und einer Flussrate von 0,5 ml/min durchgeführt. Es wurden dabei mittelgroße CdSe-Teilchen (ca. 2,4 nm) mit einer relativ engen Größenverteilung (FWHM= 36 nm) dargestellt. Die erzielte Teilchengröße bei gegebener Reaktionsdauer (12 sec.) ist mit den Ergebnissen in der Kolbensynthese vergleichbar. Die Größenverteilungen der im Reaktor dargestellten CdSe-Nanokristalle erreichten mit $\text{FWHM} \geq 36 \text{ nm}$ nicht ganz die Werte der Teilchen in der Kolbensynthese ($\text{FWHM} \leq 30 \text{ nm}$). Der Grund dafür könnte darin liegen, dass die Vereinigung der vier Komponentenströme im Reaktor über eine statische Mischkammer erfolgte welche keine optimale Durchmischung der Komponenten gewährleistete. Durch das laminare Strömungsprofil und die daraus resultierenden unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten an den Kapillarwänden und im Innenbereich könnte es zu unterschiedlichen Verweilzeiten der wachsenden Nanokristalle im Reaktorraum kommen, welches ebenfalls zu einer verbreiterten Größenverteilung führen könnte.

Die Experimente (401) und (R410) zeigen Extremwerte bei niedrigsten eingestellten Flussraten und niedrigstem Cd-Anteil, sowie bei höchsten Flussraten und höchstem Cd-Anteil. Ein Cd:Se- Verhältnis von 0.027:1 und eine Flussrate von 0,1 ml/min führen zu mittleren Teilchengrößen (ca. 2 nm) und einer sehr breiten Größenverteilung (R410, $\text{FWHM} = 65 \text{ nm}$). Die Gründe hierfür liegen vermutlich in einer sehr ungünstigen Kombination von Precursorverhältnis und Flussrate im Bezug auf die Kinetik der Reaktion. Die obigen Betrachtungsweisen gelten für einen bestimmten Bereich in dem sich die Wechselwirkungen zwischen Reaktionsdauer und Precursorverhältnis beschreiben lassen. Im Fall von Experiment (410) könnte es sein, dass eine sehr geringe Cadmiumkonzentration, verbunden mit einer sehr niedrigen Flussrate zur Ausbildung von sehr wenigen Nukleationskeimen führte. Nachdem das Wachstum sehr schnell abgeschlossen war, befanden sich die CdSe-Teilchen durch die niedrige Flussrate immer noch im Reaktor, so dass sich

durch die Einwirkung der hohen Temperatur (320°C) und die hohe Verweilzeit im Reaktor (60 sec.) der dynamische Vorgang von Belegen und Lösen von Monomeren an Kristallplätzen negativ auf die Größenverteilung auswirken könnte. In der Literatur wird dieser Vorgang als „defocussing“ bezeichnet. Experiment (R401) wurde bei einem Cd:Se- Verhältnis von 0.13:1 sowie einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Diese relativ hohen Werte lieferten CdSe-Teilchen mit komplexerem Aufbau. In einer relativ kurzen Reaktionszeit (6 sec.) entstanden Nanokristalle mit elongierten, durchgehend kristallinen Strukturen, die im Gesamtaufbau teilweise tetrapod-förmig waren (**Abb. 4.9.**), wobei alle übrigen Proben sphärische Teilchen zeigten. Bestimmte Einstellungen der Parameter hatten ein prolongiertes Wachstum der Teilchen begünstigt, dem Kristallwachstum wurde somit eine Vorzugsrichtung gegeben. In der Literatur ist beschrieben, dass hohe Cd-Monomerkonzentrationen bei der CdSe-Synthese zu solch tetrapod-förmigen Strukturen führen können⁵.

4.9 Zusammenfassung von Kapitel IV

Der Aufbau eines Fließreaktors zur Darstellung von CdSe-Nanokristallen und die Synthese derselben konnte erfolgreich durchgeführt werden. Durch die ungünstigen Siedebereiche der eingesetzten Komponenten konnte das System nur durch umfangreiche Umbaumaßnahmen zur Temperierung fließfähig gehalten werden. Die im Reaktor dargestellten CdSe-Nanoteilchen zeigten eine Kristallinität die vergleichbar war mit CdSe-Teilchen, die in der Kolbensynthese über die gleichen Reaktionskomponenten dargestellt wurden. Auch die Fluoreszenzquantenausbeuten von frisch im Reaktor dargestellten CdSe-Nanokristallen lagen mit 5%-20% im gewohnten Bereich der Kolbensynthese. Die Größenverteilungen der Nanokristalle kamen dabei fast an die Werte der in Kolbensynthese dargestellten Teilchen heran. Die schrittweisen Änderungen der Flussraten und der Precursorverhältnisse erlaubten Einblicke in die Kinetik der Reaktion. Bei Einstellung eines hohen Precursorverhältnisses und hoher Flussrate entstanden einer sehr kurzen Reaktionszeit (6 sec.) CdSe-Teilchen, welche in Ihrer Form teilweise elongiert waren und mitunter Tetrapodstrukturen zeigten. In diesem Sinne bleibt die Darstellung von Halbleiternanokristallen über einen Fließreaktor nicht nur im wissenschaftlichen Sinne zur Untersuchung der Reaktionskinetik interessant, sondern dürfte durch einen hohen erzielbaren Reaktionsumsatz und Produktivität auch industrielles Interesse wecken.

4.10 Literatur

1. Information über TOPO 93% von *CYTEC Industries Inc.* **2003.**
2. Mekis, I.; Diplomarbeit bei Prof. Dr. Weller. H.; *Physik. Chemie*, Universität Hamburg, **2002.**
3. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2854.
4. Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase M.; Weller H. *J. Phys. Chem. B.* **2001.**, *105*, 12278.
5. Burda C., Chen X., Narayanan R., El- Sayed M., *Chem. Rev.* **2004.**
6. Mekis I., Talapin D. V., Kornowski A., Haase M., Weller H., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 7454.

Kapitel V

Erste Schritte zur Darstellung von kolloiden GaAs-Nanokristallen

Es wurden verschiedene Experimente zur Darstellung von GaAs-Nanokristallen durchgeführt. Dabei wurden GaCl_3 und $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Galliumprecursoren, sowie Triphenylarsan als Arsenprecursor eingesetzt. Verschiedene Koordinationsmittel wurden in unterschiedlichen Mischungen und Konzentrationen variiert um die Ausbildung von GaAs-Nanostrukturen zu begünstigen. Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von GaCl_3 als Precursor nicht zur Darstellung von GaAs-Strukturen geeignet ist. Der Einsatz von $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Triphenylarsan erlaubte die Darstellung von makrokristallinem GaAs, sowie Nanostrukturen die in amorpher Form vorlagen.

Aus der Gruppe der III-V Halbleiter ist GaAs einer der wichtigsten Vertreter. In verschiedenen elektronischen Anwendungen wie LEDs oder Solarzellen^{1,2} kommt makrokristallines GaAs zur Anwendung. In der Literatur sind verschiedene Ansätze zur Darstellung von GaAs-Nanostrukturen beschrieben. Ein Verfahren, welches zu kristallinen GaAs-Nanostrukturen führt stellt die metallorganische Gasphasenepitaxie dar. Hier werden die vorliegenden Ausgangssubstanzen im Reaktor mittels eines Trägergases (z.B. Wasserstoff

oder Stickstoff) über ein geheiztes Substrat geleitet. Durch eine starke Übersättigung der Ausgangsstoffe in der Gasphase wird dann das Kristallwachstum am Substrat bewirkt. Die verwendeten Ausgangssubstanzen sind zumeist $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und AsH_3 .^{3,4} Kristalline GaAs-Nanostrukturen sind bis zum heutigen Wissensstand jedoch nicht über chemische Darstellungsarten in kolloider Form zugänglich. In der kovalent-ionischen Mischbindung von kristallinem GaAs liegt ein beträchtlicher kovalenter Bindungscharakter vor, deutlich stärker als bei den Halbleitern der II-VI Gruppe. Diese Eigenschaft könnte eine völlig andere Reaktionskinetik beim Kristallaufbau mit sich führen, als sie im Fall von CdSe beobachtet wird. Somit wären auch völlig verschiedene Reaktionsbedingungen zur Synthese von kolloiden GaAs-Nanokristallen notwendig.

5.1 Versuch der Darstellung von GaAs aus GaCl_3 und Triphenylarsan

Die Umsetzung von GaCl_3 mit Triphenylarsan in TOP und TOP/TOPO gelang nicht. Es fand bis zu einer Reaktionstemperatur von 300 °C keine Reaktion statt, die Precursoren waren unter diesen Bedingungen inert. Die Umsetzung von GaCl_3 und Triphenylarsan unter Einsatz des Polymers Poly(1-vinylpyrrolidon) und TOP ergab nach Erhitzen auf 265 °C ein gelbliches Produkt, welches isoliert werden konnte. Der gelbliche Niederschlag enthielt kein GaAs und stammte wahrscheinlich von einem gebildeten Komplex des Galliumprecursors. Die Reaktionsträgheit des GaCl_3 mit Triphenylarsan (keine Reaktion in reinem TOP) könnte durch die in der Literatur beschriebenen Komplexbildungen des Galliums und des Chlorids^{5,7,8,9,10} begründet sein. Die gebildeten stabilen Komplexe könnten eine weitere Reaktion zu GaAs verhindern. Die Reaktion von GaCl_3 und $(\text{TMS})_3\text{As}$ führt laut Literatur¹¹ ebenfalls nicht zur Ausbildung von GaAs-Strukturen.

5.2 Versuch der Darstellung von GaAs aus $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Triphenylarsan

5.2.1 Grenzfälle: Bedingungen zur Darstellung von makrokristallinem GaAs und Bedingungen unter denen keine Reaktion erfolgte

Da GaCl_3 als Precursor zu reaktionsträge war, wurde das hochreaktive und unter Luft-sauerstoff pyrophore $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Galliumprecursor eingesetzt. Der Umsatz von $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Triphenylarsan in TOP gelang unter Bildung von makrokristallinem GaAs. Im Folgenden wurden verschiedene Koordinierungsreagenzien und Mischungen derer eingesetzt, um die Reaktion der Precursoren miteinander zu kontrollieren und in ein Fenster zu lenken, in dem sich Nanostrukturen von GaAs ausbilden können. Es kamen zunächst die klassischen Vertreter vieler Synthesen von II- IV Halbleiter-Nanokristallen zum Einsatz, dies wären TOP, TOPO, TDPA, und HDA. Die Reaktionsbedingungen, unter denen qualitativ hochwertige CdSe-Nanokristalle dargestellt wurden (vgl. Kap. I), führten bei der Anwendung auf die Gallium/ Arsen- Precursoren zu keiner Reaktion.

Eingesetzte Komponenten/ Precursorverhältnis	Ergebnis
ODE, TDPA, Ga: As: TDPA =3.4: 1: 5	Keine Reaktion
ODE, TDPA Myristinsäure, Ga: As: TDPA =2: 0.5: 1	Keine Reaktion
TOP, TOPO, TDPA, HDA Ga: As = 2:1	Keine Reaktion
TOPO, TOP, Ga: As =2:1	GaAs
TOPO, TOP, TDPA, Ga:As =2:1	GaAs
TOPO, TOP, TDPA, Ga:As =3:1	GaAs
ODE, TDPA, Myristinsäure, Ga: As: TDPA = 2: 1: 0.5	GaAs
ODE, TDPA, Ga: As: TDPA =4: 1: 0.8	GaAs

Abb. 5.1. Die Reaktionsbedingungen für die Ausbildung von makrokristallinem GaAs und die Bedingungen unter denen keine Umsetzung erfolgte.

Selbst das hochreaktive $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ konnte sich durch die hohe Koordinationsfähigkeit der TOP/TOPO/HDA/TDPA-Mischung bei einer Temperatur von bis zu $300\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mit dem Triphenylarsan umsetzen. Durch Abwesenheit von HDA unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen erfolgte die Umsetzung zu makrokristallinem GaAs. Das System zeigte sich somit besonders empfindlich auf Änderungen der Reaktionsparameter. Nachdem die Grenzen zwischen der Darstellung von makrokristallinem GaAs und den Bedingungen, unter welchen keine Reaktion erfolgte, abgesteckt wurden (Tabelle **Abb. 5.1.**) kamen im weiteren Verlauf weniger stark koordinierende Reagenzien und Mischungen derer zum Einsatz.

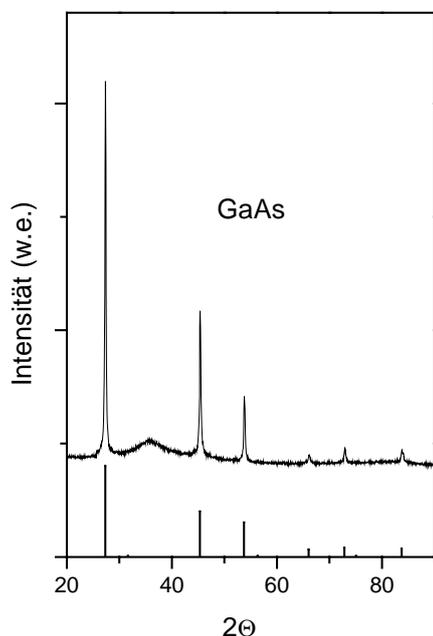


Abb. 5.2. Röntgenpulverdiffraktogramm von GaAs

Ausgehend von den in **Abb. 5.1.** dargestellten Ergebnissen wurde versucht durch Variierung des Precursorverhältnisses und Änderung der Zusammensetzungen und der Konzentrationen verschiedener Koordinationsmittel ein kontrolliertes Wachstum von GaAs zu bewirken. Die Verwendung der klassischen Vertreter wie TOP/TOPO/TDPA und HDA erwies sich als nicht vorteilhaft, da keine geeignete Parametereinstellung gefunden werden konnte, um den gesuchten Bereich zwischen Entstehen von Bulk-Material und keiner Umsetzung der Reaktion zu eröffnen. Viele Reaktionsansätze endeten im Entstehen von grünschwarzen

Niederschlägen. Diese bestanden nicht aus GaAs-Strukturen und wurden nicht weiter untersucht. In einigen Experimenten entstand auch metallisches Gallium, welches sich am Boden des Probenglases absetzte. Die äußerst starke Koordinationsfähigkeit der klassischen Vertreter der Koordinationsmittel bewirkte, dass jegliche Feinjustierung der Reaktionsparameter nicht zur Ausbildung von GaAs-Nanostrukturen führte.

5.1.2 Octadecen als Koordinierungsmittel

Es wurde versucht, über eine Mischung von Octadecen und TDPA, sowie der Verwendung von $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Triphenylarsan GaAs- Nanostrukturen darzustellen. Octadecen steht dabei als nicht- koordinierendes Lösungsmittel dem TDPA, welches sehr stark koordiniert, entgegen. In eine Mischung von 10 ml Octadecen, 0.1 g TDPA und 0.13 g Triphenylarsan wurde bei 300 °C eine Lösung von 0.25 ml $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 5 ml Octadecen eingespritzt. 1 Minute nach dem Einspritzen wurde die Temperatur auf 270 °C gesenkt. Nach 3 Minuten färbte sich die Reaktionslösung gelb, wenige Sekunden später grau und danach schwarzgrau. Es entstand makrokristallines GaAs. Die XRD-Untersuchung bestätigte dies. Es wurden daraufhin mehrere Versuche durchgeführt und dabei die TDPA-Konzentration bei sonst gleichen Einstellungen in 0.1 g- Schritten erhöht. Bei einer Menge von 0.2 g TDPA entstand ebenfalls Bulk-GaAs, jedoch verzögerte sich die Reaktion. GaAs entstand nun erst nach 15 min. Beim Einsetzen von 0.3 und 0.4 g TDPA verzögerte sich die Reaktion um 1 bzw. 2.5 Stunden. Bei Einsetzen von 0.5 g TDPA fand keine Reaktion statt, bzw. sie war sehr langsam. Es stellte sich heraus dass die Bildung von makrokristallinem GaAs durch Erhöhen der TDPA-Konzentration verzögert werden konnte, es konnte jedoch auch hier kein Bereich eröffnet werden, in welchem sich GaAs-Nanostrukturen bilden konnten.

5.1.3 Benzylether, Octadecen und Adamantancarbonsäure als Koordinierungsmittel

In eine Lösung von 1 g Adamantancarbonsäure und 0.2 g Triphenylarsan in 4 ml Octadecen und 4 ml Benzylether wurde bei 300 °C eine Lösung von 0.2 ml Ga(C₂H₅)₃ in 1 ml Octadecen eingespritzt. Nach Zugabe wurde die Temperatur auf 280 °C gesenkt. Auch nach 24 h Kochen bei 270 °C fand keine Reaktion statt. Es wurde daraufhin eine Versuchsreihe durchgeführt, in der die Konzentration von Adamantancarbonsäure gesenkt wurde. Bei einer Menge an Adamantancarbonsäure von 0.05 g war nach 2 Stunden Reaktionsdauer ein grauer, flockiger Niederschlag zu beobachten. Die XRD-Untersuchung zeigte, dass es sich um Bulk-GaAs handelte. Auch bei den eingesetzten Mengen von 0.1 g und 0.2 g an Adamantancarbonsäure zeigte sich dieser Niederschlag nach ca. 4 h bzw. 8 h, jedoch in geringerer Menge. Bei einer Menge von 0.25 g an Adamantancarbonsäure zeigte sich dieser Niederschlag erst nach 24 h Reaktionsdauer, und zwar in einer sehr geringen Menge, welche nicht für eine XRD-Untersuchung ausreichte. Durch die Entstehung von makrokristallinem GaAs bei den zuvor eingesetzten Mengen von 0.05 g, 0.1 g und 0.2 g war jedoch die Wahrscheinlichkeit groß, dass sich auch hier makrokristallines GaAs gebildet hatte. Es zeigte sich, dass durch Variierung der Konzentration an Adamantancarbonsäure als Koordinierungsreagenz die Entstehung von makrokristallinem GaAs nur verzögert, jedoch nicht verhindert werden konnte. Es konnte lediglich die Menge an entstandenem Bulkmaterial, sowie die dafür notwendige Reaktionsdauer kontrolliert werden.

5.1.4 Benzylether und TDPA als Koordinierungsmittel

Die Verwendung von TOP/TOPO/HDA/TDPA als Hauptkomponenten der Koordinierungsreagenzien führte zu keiner Ausbildung von GaAs-Nanostrukturen. Es wurde auf Chemikalien zurückgegriffen, welche einen weitaus schwächeren Koordinationscharakter aufwiesen. In einem Experiment wurde in eine Mischung von Triphenylarsan, Benzylether und TDPA eine Lösung von Ga(C₂H₅)₃ in Octadecen bei 300 °C zugegeben. Es kam zu einer sofortigen Gelbfärbung der Reaktionslösung. Nach Absenken der Temperatur auf 270 °C färbte sich die Lösung nach 30 Minuten orange, nach einigen Stunden rot und nach Kochen über Nacht

rotbraun. Das rotbraune Reaktionsprodukt konnte mit Methanol gefällt und in Chloroform oder Toluol wiederaufgenommen werden. **Abb. 5.3.** zeigt TEM-Aufnahmen von dem isolierten Material. Es handelt sich um Nanoteilchen in verschiedenen Größen (~1- 6 nm). Die Bestimmung der Zusammensetzung der Teilchen durch EDX-Messungen konnte durch die geringe Materialdichte auf dem Träger, selbst nach Einengen der Lösung, nicht durchgeführt werden. HRTEM-Aufnahmen (**Abb. 5.4.**) zeigen jedoch, dass diese Nanoteilchen keine kristalline Strukturordnung besitzen. XRD-Messungen bestätigten die amorphe Struktur.

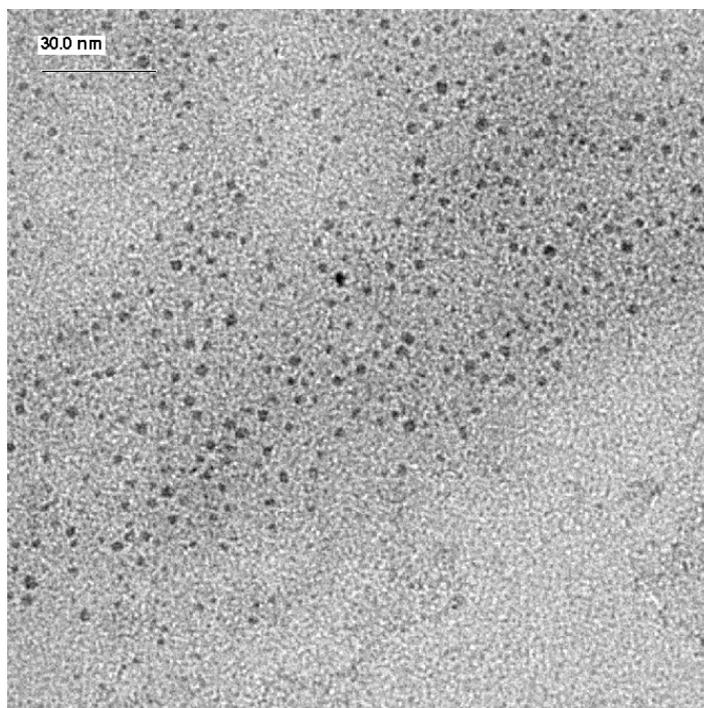


Abb. 5.3. TEM Aufnahme von Nanoteilchen, dargestellt unter Verwendung von Triphenylarsan, Benzylether, TDPA und $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Octadecen.

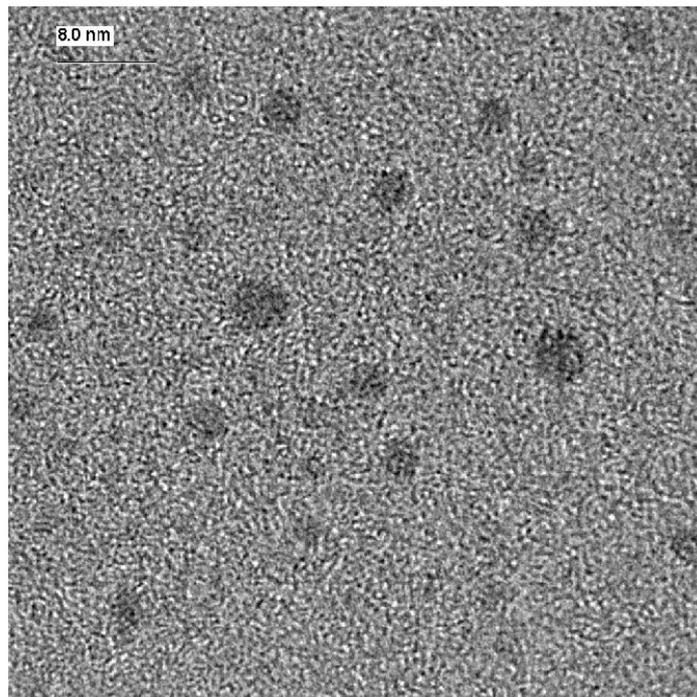


Abb. 5.4. HRTEM Aufnahme von Nanoteilchen, dargestellt unter Verwendung von Triphenylarsan, Benzylether, TDPA und $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Octadecen.

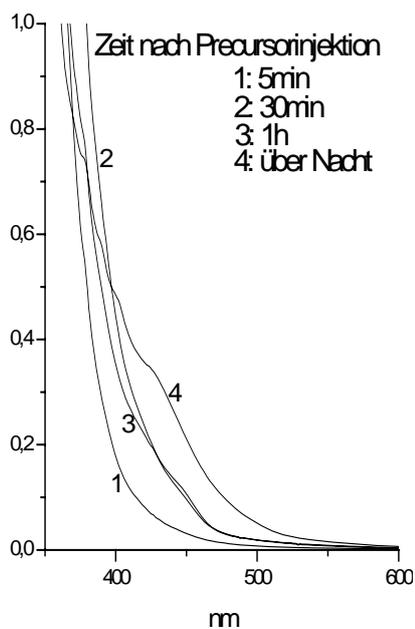


Abb. 5.5. Aufgenommene Absorptionsspektren während der durchgeführten Reaktion. Das Absorptionsmaximum des Spektrums der Reaktion über Nacht zeigt einen Wert von 432 nm.

Es wurden in verschiedenen Proben bei Anregung mit UV- Licht (366 nm) eine Fluoreszenz im blauen Bereich beobachtet, die Wellenlängen der emittierenden Strahlung lagen zwischen 420 und 490 nm. In diesem Bereich emittieren jedoch sehr viele organische Lösungsmittel und Koordinationsreagenzien, wie z.B. TOPO. In einem Blindversuch fluoreszierte auch das Pfpfropolymer Poly(1-vinylpyrrolidon) nach Kochen übernacht bei 270 °C.

In Mischungen von Benzylether und Octadecen, sowie unter geringfügigem Zusatz von stärker koordinierenden Stoffen wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Je weiter das Maß der Koordinationsstärke gesenkt wurde, desto höher war die Tendenz zur Ausbildung von Bulk-Material und desto geringer die Tendenz zur Ausbildung von amorphen Nanostrukturen. Dabei wurde kein Fenster eröffnet, in welchem sich die Ausbildung von kristallinem Nanomaterial zeigte. Der Übergang zum makrokristallinem GaAs war unter diesen Umständen fließend und drückte sich dadurch aus, dass bei sinkender Koordinationsstärke immer größere Mengen an makrokristallinem Material dargestellt wurden.

5.1.5 Diskussion

Das System konnte dazu gebracht werden amorphe Nanoteilchen zu bilden, doch die Tendenz zur Ausbildung von kristallinen GaAs-Nanostrukturen war sehr gering. Die geringe Bereitschaft zur Kristallbildung innerhalb von Nanostrukturen stand der hohen Tendenz der Ausbildung von makrokristallinem Material gegenüber. In dieser Arbeit wurde versucht GaAs-Nanokristalle darzustellen und zwar nur durch Anpassung und Wahl eines geeigneten Maßes der Koordinationsstärke des umgebenden Mediums. Neben der Reaktionskinetik beeinflussen jedoch auch thermodynamische Faktoren das Reaktionsgeschehen, wie z.B. die Aktivierungsenergie für die Kristallbildung. Es ist aus anderen Synthesen von II-VI und III-V-Halbleiter-Nanokristallen bekannt, dass für die Nukleation und Wachstum der Kristalle vorgelagerte Komplexe aus Koordinierungsreagenzien mit den Precursormonomeren vorliegen. Ob in diesem Fall solche Komplexe mit den eingesetzten Koordinierungsmitteln gebildet wurden ist nicht bekannt. Es kommt wahrscheinlich nicht nur auf das kinetische Maß der Koordinationsfähigkeit der eingesetzten Reaktionskomponenten an, sondern auch auf deren chemische Affinität gegenüber den Precursormonomeren und einer damit eventuell verbundenen Absenkung der Aktivierungsenergie zur Kristallisation bei gleichzeitiger

Koordinationsfähigkeit zur Kontrolle des Teilchenwachstums. Die Aktivierungsenergie zur Kristallbildung von GaAs- Nanostrukturen könnte im vorliegenden Fall zu hoch sein, bedingt durch den Einsatz im kolloiden Medium. Es scheint als wären die Reaktionsbedingungen nicht „scharf“ genug um eine Kristallbildung im Nanomaßstab hervorzurufen. Eine höhere Temperatur ist jedoch durch den Einsatz der organischen Komponenten nicht möglich. Denkbar ist der Einsatz von spezifischeren Koordinationsmitteln zur Komplexierung der Precursoren um ihre Affinität zueinander zu erhöhen, bzw. die Aktivierungsenergie zur Reaktion zu senken.

5.1.6 Zusammenfassung von Kapitel V

Im Rahmen der Versuche zur Darstellung von GaAs konnte erfolgreich durch Einsatz der Precursoren $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Triphenylarsen, sowie geeigneter Koordinationsmittel makrokristallines GaAs dargestellt werden. Durch die Anpassung der Koordinationsstärke des umgebenden Mediums über die Kombination von verschiedenen Koordinationsmitteln waren kristalline GaAs-Nanostrukturen nicht zugänglich. Der Übergang zu Bulk-GaAs durch sinkende Koordinationsstärke des Mediums erfolgte dabei fließend und drückte sich aus in einer immer größer werdenden Menge an makrokristallinem Material.

5.1.7 Literatur

1. A. Bar- Lev, *Semiconductors and Electronic Devices*, 2nd edn. Prentice Hall, New York, **1984**.
2. A. Katz, *Indium phosphide and related materials: processing technology and devices*, Artech House Publishers, Fitchburg, USA, **1992**.
3. H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.*, **1968**, *12*, 156.
4. P. C Sercel, W. A. Saunders, H. A Atwater and R. C Flagan, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *61*(6), 696.

5. R. L. Wells. *Coordination Chemistry Reviews*, **1992**, 112, 273.
6. M. A. Malik, P. O'Brien, S. Norager, J. Smith, *J. Mat. Chem*, **2003**, 13, 2591.
7. R. L. Wells, A. P. Purdy, A. T. Mc Phail , C. G. Pitt, *Organometallics*, **1987**, 6, 2099.
8. K. Dobbs, M. Trachtman, C. W. Bock and Alan Cowley. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5210.
9. R. L. Wells, R. A. Baldwin, *Organometallics*, **1996**, 15, 91.
10. J. F. Janik, R. L. Wells, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3561.
11. Haubold, S., Dissertation, *Physikalische Chemie* bei Weller. H. **2000**, Universität Hamburg.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung von fluoreszierenden II-VI und III-V-Materialien in Nanometerbereich. Dabei wurden Darstellungsmethoden entwickelt um die Quantenausbeuten der Fluoreszenz sowie die Photostabilitäten der Nanokristalle zu erhöhen. Die Synthesewege wurden an einen automatisierten Darstellungsprozess in Form eines Reaktors adaptiert und es wurden nähere Einblicke in die Reaktionskinetik gewonnen.

Es wurde gezeigt, dass monodisperse CdSe-Nanokristalle aus $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und TOPSe in einer Mischung von TOPO/TOP/HDA/TDPA dargestellt werden konnten. Die Qualität der erhaltenen Nanokristalle stand den über organometallische Precursor dargestellten Teilchen in nichts nach. Die Untersuchung der Reaktionskinetik beider Syntheserouten deckte bemerkenswerte Unterschiede auf. Während die Reaktion über das hochreaktive $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ von Anfang an über hohe Precursorumsätze lief und die Teilchen im Anschluss daran durch Ostwaldreifung wuchsen, verblieb der $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ -Precursor über einen längeren Zeitraum in der Reaktionslösung stabil. Die nach Nukleation entstandenen Teilchen wuchsen durch Anlagerung freier Precursormonomere, so dass es einen langsamen Anstieg des Umsatzes kam. Es wurde gezeigt, dass auch in diesem Falle nach fast vollständiger Umsetzung des Cd-Precursors Ostwaldreifung auftritt. Im Rahmen einer Einkolbensynthese konnten durch Einleiten von H_2S -Gas in die frisch dargestellte CdSe-Reaktionslösung CdSe/CdS-Core/shell-Nanokristalle dargestellt werden. Dadurch konnte die Fluoreszenzquantenausbeute auf bis zu 85% gesteigert werden und übertraf die Quantenausbeuten von bekannten CdSe/ZnS-Teilchen bei weitem. Die Core/shell-Teilchen blieben nach der Beschichtung monodispers. Photostabilitäts-Vergleichsmessungen durch Bestrahlung mit UV-Licht belegten die hohe Stabilität der CdSe/CdS-Nanokristalle. CdSe/CdS-Nanokristalle mit Schichtstärken von 3-4 Monolagen waren unter Bestrahlung fast so stabil wie CdSe/ZnS-Teilchen, die bis derzeit photochemisch stabilsten kolloiden Halbleiternanokristalle.

In Erweiterung dieses Syntheseverfahrens wurde eine Möglichkeit gefunden, eine sogenannte Core/shell/shell-Struktur, basierend auf einem CdSe-Kern, welcher nacheinander durch zwei

anorganische Hüllen passiviert wurde, darzustellen. Hierbei wurden Materialien ausgewählt, welche in der folgenden Aufbaustufe immer größere Bandlücken und kleinere Gitterkonstanten aufweisen. Durch die größeren Bandlücken als das Kernmaterial erfolgte eine besonders effektive Konzentrierung von Elektron und Loch, welches wichtig für eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute ist. Durch das schrittweise Herabsetzen der Gitterkonstante mit jedem Aufbauschritt einer Hülle wurden interne Gitterspannungen minimiert und ein epitaktischer Aufbau beider Hüllen ermöglicht. Dadurch wurde ein hochkristalliner Aufbau der Außenhülle gefördert wodurch sich eine hohe Quantenausbeute und eine hohe Photostabilität ergaben. Stark fluoreszierende, monodisperse CdSe/CdS/ZnS- und CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristalle konnten im Rahmen einer Einkolbensynthese über den Acetatprecursor und H₂S-Gas und über den organometallischen Cd(CH₃)₂-Precursor dargestellt werden. Beide Syntheserouten und ihre Kombination lieferten vergleichbare Ergebnisse bezüglich der optischen Eigenschaften und Photostabilitäten. Alle Syntheserouten waren reproduzierbar. Die Core/shell/shell-Teilchen erreichten Quantenausbeuten von bis zu 85%. Photostabilitätsmessungen zwischen CdSe-Core-, CdSe/CdS-Core/shell- und CdSe/CdS/ZnS-Core/shell/shell-Nanokristallen unter Bestrahlung mit UV-Licht bestätigten die höchste Photostabilität der Core/shell/shell-Teilchen. Unter Bestrahlung mit einem starken Laserstrahl unter Luftatmosphäre wurden die Photostabilitäten von CdSe/ZnSe/ZnS-Nanokristallen und CdSe/ZnS-Teilchen miteinander verglichen. Die Photostabilität der Core/shell/shell-Teilchen übertraf weit jene der CdSe/ZnS-Teilchen, welche bis zu dem Zeitpunkt als photostabilste bekannte Vertreter der kolloiden II-VI Halbleiternanokristalle galten. Die Core/shell/shell-Teilchen vereinten hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, hohe Photostabilitäten bei hoher Kristallinität und enger Größenverteilung. Sie dürften somit im Bereich von elektrooptischen Anwendungen und Fluoreszenzmarkern besonderes Interesse wecken.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der automatisierten Herstellung von CdSe-Nanokristallen. Es wurde ein Fließreaktor aufgebaut, über welchen CdSe-Nanokristalle dargestellt wurden. Es wurden die gleichen Komponenten wie bei der Synthese im Kolbenmaßstab eingesetzt. Dabei wurde die Flussrate der Reaktionslösung sowie ihre Zusammensetzung variiert und die entsprechenden Reaktionsprodukte charakterisiert. Hierdurch konnten genauere Einblicke in die Reaktionskinetik gewonnen werden. Die Änderung des Cd: Se-Precursorverhältnisses und der Flussrate wirkte sich dabei besonders

auf die dargestellte Teilchengröße und auch deren Struktur aus. Je höher das Cd: Se-Verhältnis und je kleiner die eingestellte Flussrate war, desto größere CdSe-Teilchen wurden erhalten. Bei höchster eingestellter Flussrate und sehr hohem Cd: Se-Verhältnis wurden teilweise elongierte CdSe-Kristalle dargestellt, welche im Gesamtaufbau Tetrapod-ähnliche Strukturen bildeten. Die Fluoreszenzquantenausbeuten der im Fließreaktor dargestellten Kristalle waren mit jenen in der Kolbensynthese (vgl. Kap II) dargestellten Teilchen vergleichbar. Die Größenverteilungen erreichten fast die Werte der in Kolbensynthese dargestellten Nanokristalle. Es konnten im Fließreaktor bei bestimmten Parameter-einstellungen schon innerhalb weniger Sekunden ca. 4 nm große CdSe-Nanokristalle dargestellt werden. Die Synthese von CdSe über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und TOPSe in einer Mischung von TOPO/TOP/HDA/TDPA konnte somit erfolgreich in einem automatisierten Prozess in Form eines Fließreaktors übertragen werden. Automatisierte Darstellungsprozesse sind vor allem für die Industrielle Fertigung von Halbleiternanokristallen von großem Interesse.

Abschließend werden die Versuche zur Darstellung von GaAs-Nanokristallen diskutiert. Über den Einsatz von hochreaktivem $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Triphenylarsan in Benzylether und TDPA konnten Nanostrukturen in amorpher Form dargestellt werden. Eine Kristallbildung konnte durch die alleinige Justierung der Koordinationsstärke des umgebenden Mediums nicht begünstigt werden. Makrokristallines GaAs war über schwach koordinierende Medien wie TOP zugänglich.

Summary

The work in this dissertation is focused on the development and characterization of fluorescent II-VI and III-V-Nanomaterials. Highly luminescent and photostable Nanocrystals with narrow size distributions were prepared. The preparation routes were adapted to a flow-reactor system, which provided an insight into the kinetics of the reaction. It was shown that nearly monodisperse CdSe-Nanocrystals could be prepared from $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ and TOPSe in a mixture of TOPO/TOP/HDA/TDPA. The quality of the particles was comparable to those prepared by organometallic precursors. The investigation of the reaction kinetics showed huge differences in the growth rates of the organometallic- and $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ - route. The highly reactive $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ decomposed immediately after injection and provided a higher reaction-growth rate than the more stable $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ -precursor. At later stages of both reactions and reaching maximum reaction yields further growth occurs via Ostwald-ripening process. Nearly monodisperse CdSe/CdS-Core/shell-Nanocrystals have been prepared in a one-pot-synthesis by injection of H_2S -Gas into a freshly prepared crude solution of CdSe. The passivation of the CdSe-core with an inorganic shell of CdS resulted in the drastic improvement of the photoluminescence-efficiency of the colloidal solution. Reproducible room-temperature quantum yields reached up to a value of 85%. Photostability investigations have proved the enhanced stability of CdSe/CdS-Nanocrystals compared to CdSe-Nanocrystals under illumination with UV-Light. CdSe/CdS-Core/shell-Nanocrystals with a shell thickness of 3-4 monolayers have been almost as stable as CdSe/ZnS-Particles, which are considered to be the photochemically most stable colloidal luminescent semiconductor nanoparticles so far.

In extension of the former synthesis route a novel type of luminescent semiconductor nanocrystal structure has been developed, consisting of a CdSe core and two anorganic shells. In this Core/shell/shell-structure the outer shell with the largest band gap provides efficient confinement of electron and hole wave functions inside the nanocrystal as well as photochemical stability. The inner shell material was chosen to have intermediate lattice parameters in relation to those of the core- and outer shell material. This allows the reduction of intrinsic strains inside of the nanocrystal and facilitates an epitaxial growth of both, the inner and outer shell material. The resulting higher crystallinity of the shells provides higher quantum yields and higher photostability of the nanocrystals combined with narrower size distributions.

Highly fluorescent and nearly monodisperse CdSe/CdS/ZnS- and CdSe/ZnSe/ZnS-Core/shell/shell-nanocrystals have been prepared via organometallic- and acetate-precursors. Organometallic- and acetate-precursors separately and together allowed the preparation of Core/shell/shell-nanocrystals with nearly identical luminescence properties. All of the synthesis routes are reproducible. The Core/shell/shell particles reached reproducible room-temperature quantum yields up to 85%. Photostability investigations among CdSe-core, CdSe/CdS-Core/shell- and CdSe/CdS/ZnS- Core/shell/-shell-nanocrystals under illumination with UV-light have proved the highest photostability of the Core/shell/shell-particles. The photostabilities of CdSe/ZnSe/ZnS-and CdSe/ZnS-nanocrystals were compared under illumination with intense laser-beam in air. It was shown that the Core/shell/shell-nanocrystals are considerably more stable than the CdSe/ZnS-nanocrystals under intense irradiation. The Core/shell/shell-nanocrystals combined high fluorescence quantum yield with high photostability, high crystallinity and narrow size distribution and should be of large future-interest for various electro-optical applications and fluorescence labels.

Another part of this work focused on the development of an automated synthesis procedure of CdSe-nanocrystals by constructing and implementing a flow-reactor system. In this experiment the same chemical components which were used in flask synthesis were applied. During the synthesis the flow rate and the composition of the reaction solution were stepwise varied and the prepared nanocrystals were characterized. The size and structure of prepared nanocrystals depended considerably on the Cd:Se-precursor-ratio and the flow-rate. The largest nanocrystal sizes were obtained by adjusting the system to high Cd:Se-ratios and low flow-rates. At highest flow-rates and highest Cd:Se-ratios, CdSe-nanocrystals with prolonged, partially tetrapod-shaped structures were formed. Fluorescence quantum-yields of flow-reactor produced CdSe-nanocrystals were comparable to those of CdSe-particles prepared in flask-synthesis (cf. Chapter II). Size distributions of reactor-produced CdSe-nanocrystals almost reached the values of CdSe prepared in flask-synthesis. At certain adjustment of the reactor parameters CdSe-nanocrystals with sizes of ~ 4 nm could be produced within a few seconds. The preparation of CdSe using Cd(Ac)₂ and TOPSe in a mixture of TOPO/TOP/HDA/TDPA consequently could be adapted to an automated synthesis procedure, which could be of large future-interest for industrial applications.

In the last part of this work the preparation of GaAs-nanostructures is discussed. Amorphous nanostructures could be prepared by the use of $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and Triphenylarsane in a mixture of benzylether and TDPA by adjusting the coordinating force of the reaction mixture but the growth of nanocrystalline material could not be initiated. The preparation of GaAs-Bulk material was successful by the use of weakly coordinating solvents, such as TOP.

Anhang

7.1 Experimenteller Teil

7.1.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Es wurde hohen Wert auf die Reproduzierbarkeit der Synthesen gelegt, d.h. alle verwendeten Chemikalien wurden in möglichst hoher Reinheit verwendet. Toluol, Methanol, Chloroform, (wasserfrei, Aldrich), Selen (99.99%, Chempur), Dimethylcadmium (99.999%, Epichem), Triethylgallium (Epichem). Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO, 90%, Aldrich), Cadmiumacetat, (99.99%, Merck), Cadmiumoxid (Alfa), Triphenylarsan (Merck), Galliumtrichlorid (Aldrich), Myristinsäure (Aldrich), Poly(1-vinylpyrrolidon)-Pfropfpolymer (Aldrich) und Adamantancarbonsäure (Fluka) wurden verwendet wie geliefert. Tri-n-octylphosphin (TOP, Fluka), Benzylether (Merck) und Octadecan (Aldrich) wurden destillativ gereinigt. Hexadecylamin (Merck), Dioctylamin (Aldrich), Tributylphosphin (Merck), Stearinsäure (Aldrich) und Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO, 98%, Merck) wurden im Reaktionsgefäß entgast und gereinigt, indem sie für einige Stunden zum Sieden gebracht wurden. Schwefelwasserstoff wurde in einer gasdichten Spritze aufgenommen. UV-Vis Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Cary 50 UV-Vis Spektrometer (Varian) und einem Cary Eclipse (Varian) Fluoreszenzspektrometer aufgenommen. Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Philips X Pert Diffraktometer (Cu K_{α} – Strahlung) aufgenommen, die Probenvorbereitung erfolgte durch Auftragen der Nanokristallsuspension in Hexan oder Chloroform auf einen Standard-Siliziumträger und Verdunsten des Lösungsmittels. Transmissions- (TEM) und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) wurde an einem Philips CM 300 UT Mikroskop bei einer Arbeits-

spannung von 300 kV betrieben. Alle organometallischen Synthesen wurden in einer Glovebox (MBraun, O₂ Konzentration <1 ppm) unter Stickstoffgas durchgeführt. Die Synthesen ohne Verwendung von Organometallen wurden in einem Abzug unter Stickstofffluss (Schlenk-Technik) durchgeführt.

7.1.2 Berechnung der Photolumineszenzquantenausbeuten

Die optische Dichte bei der Messung der Fluoreszenzspektren hatte jeweils einen Wert zwischen 0.08 und 0.15 bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm (zur Berechnung der Quantenausbeuten wurden eventuell abweichende Werte für die Anregungswellenlänge verwendet). Die relativ kleinen Werte für die optische Dichte stellen sicher, dass es bei der Anregung der Probe zu keiner Reabsorption von emittierendem Licht innerhalb der Probe kam. Die Quantenausbeuten wurden gegen eine verdünnte Lösung von Rhodamin 6G in Ethanol gemessen. Dazu wurden die Fluoreszenzspektren der Probe und des Vergleichsfarbstoffs aufgenommen, und zwar bei einer Anregungswellenlänge, welche in den Absorptionsspektren beider Proben die gleiche optische Dichte hatte. Anschließend wurde bei der Auftragung der Intensität gegen Elektronenvolt (eV) über die Fläche der Spektren integriert und das Verhältnis der Flächen zueinander gebildet. Der Literaturwert für die Raumtemperaturquantenausbeute von Rhodamin 6G liegt bei 0.95¹. Der Fehler für die Werte der Quantenausbeuten bei verschiedenen Brechungsindices der verwendeten Lösungsmittel wurde hier nicht korrigiert, dieser liegt unter 5%. Der Gesamtfehler bei der Berechnung der Quantenausbeuten wird auf maximal 10% geschätzt.

7.1.3 Präparation zur Untersuchung der Kinetik der Reaktionen zur

Darstellung von CdSe aus Cd(Ac)₂/ TOPSe und

Cd(CH₃)₂/ TOPSe

Zur Bestimmung der Reaktionsumsätze bei der Darstellung von CdSe über den organometallischen Precursor (Cd(CH₃)₂) und über Cd(Ac)₂ (vgl. Kap. II) wurden während der Reaktion Proben entnommen, mit Chloroform verdünnt und die Absorptionsspektren gemessen. Die Teilchengröße und die molare Konzentration der Nanokristalle in den Proben

wurde über die in der Literatur beschriebene Größen-Korrelationskurve^{3,4,5} und über den größenabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten am ersten Absorptionsmaximum⁴ ermittelt. Aus der Lage des ersten Absorptionsmaximums auf der Wellenlängenskala ergibt sich nach der Korrelationskurve die Nanokristallgröße und es wurde die Anzahl der Atome pro Teilchen berechnet. Der Extinktionskoeffizient bei gegebener Teilchengröße und vergleichbarer Größenverteilung gibt auf Höhe des ersten Absorptionsmaximums die molare Konzentration der Nanokristalle vor. Der Umsatz wurde berechnet, indem das Produkt aus der Teilchenanzahl in Lösung und Anzahl der Atome in jedem Teilchen durch die Anfangskonzentration des Precursors dividiert wurde. Dabei wurde die Konzentration des Precursors verwendet, welcher im Unterschuss vorlag, bei der Cd(CH₃)₂- Methode war dies der Selenprecursor, beim Cd(Ac)₂- Verfahren der Cadmiumprecursor.

7.1.4 Synthese von CdSe- Nanokristallen aus Cd(CH₃)₂ und TOPSe

Die Darstellung von CdSe über Cd(CH₃)₂ erfolgte über die Vorschrift nach Talapin et al.⁶, welche eine Weiterentwicklung der Synthesevorschrift nach Murray et al.⁷ darstellt. In einer mit Stickstoff als Inertgas betriebenen Glovebox. 1 mmol TOPSe (0,45 g) und 1,35 mmol Cd(CH₃)₂ (0,1 ml) wurden in 5 ml TOP gelöst. In einem 50 ml Dreihalskolben wurden 10 g TOPO (Tech., 90%) und 5 g HDA unter starkem Rühren auf 300 °C erhitzt. Die Cd/Se-Precursorlösung wurde schnell per Glasspritze in die HDA/TOPO- Mischung zugegeben („hot injection“). Es kam sofort zur Nukleation von CdSe-Kernen. Das weitere Wachstum der Teilchen erfolgte bei 250- 300 °C. Um Teilchen der Größe von mehr als 5 nm darzustellen wurden während der Reaktion zusätzlich Cd- und Se-Precursor zugegeben. Die Reaktion wurde bei erreichter gewünschter Größe der CdSe-Teilchen durch Abkühlung abgebrochen. Es wurde keine gröbenselektive Fällung durchgeführt, da die Teilchen in enger Größenverteilung vorlagen (FWHM= 27- 31 nm). Die frisch dargestellten Teilchen wurden mit Toluol versetzt, mit Methanol gefällt, über einen 0.2 µm – Filter gefiltert und wieder in Toluol aufgenommen.

7.1.5 Synthese von CdSe- Nanokristallen aus Cd-Stearat und TOPSe

Ausgehend von der Vorschrift nach Peng et al.² wurden 0.0127 g CdO (0.1 mmol) in 0.0114 g Stearinsäure (0.4 mmol) unter Stickstofffluß bei 150 °C gelöst, danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. 1.94 g TOPO und 1.94 g HDA wurden zugegeben und die Reaktionslösung auf 320 °C erhitzt. Eine Lösung von 0.079 g (1 mmol) Se in 0.238 g (1.18 mmol) TBP und 1.68 g Dioctylamin wurde bei starkem Rühren schnell injiziert. Nach der Injektion wurde die Temperatur auf 290 °C gesenkt. Die Reaktion wurde bei erreichter gewünschter Größe der CdSe-Teilchen durch Abkühlung abgebrochen. Die frisch dargestellten Teilchen wurden mit Chloroform versetzt, mit Methanol gefällt, über einen 0.2 µm-Filter gefiltert und wieder in Chloroform aufgenommen.

7.1.6 Synthese von CdSe/ZnS- Nanokristallen aus organometallischen Precursoren

Ausgehend von der Vorschrift nach Talapin et al.⁶ wurden 2.5 ml einer nach (7.1.4) dargestellten und isolierten CdSe-Suspension mit 5 g TOPO und 2.5g HDA versetzt und auf 220 °C erhitzt. Eine Lösung von 0.4 mmol $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 0.51 mmol Bis-trimethylsilylsulfid in 3 ml TOP wurde langsam zugesetzt. Die Reaktion wurde durch Abkühlung abgebrochen, die dargestellten CdSe/ZnS-Teilchen mit Methanol ausgefällt und in Chloroform wiederaufgenommen.

7.1.7 Synthese von CdSe/ZnSe/ZnS- Nanokristallen aus organometallischen Precursoren

Ausgehend von der Vorschrift nach Talapin et al.⁶ wurden 30 mg einer CdSe-Reaktionslösung, dargestellt wie in (7.1.4) beschrieben, in 7 g TOPO und 4.5 g HDA gelöst und auf 190 °C erhitzt. Eine Lösung von 0.3 mmol $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 0.39 mmol TOPSe in 3 ml TOP wurde langsam zugegeben. Die entstandenen CdSe/ZnSe-Nanokristalle wurden mit Methanol gefällt und in einer Mischung von 10 g TOPO und 6 g HDA wiederaufgenommen.

Die Reaktionsmischung wurde auf 220°C erhitzt. Eine Lösung von 1 ml einer 1 M $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Hexan, 0.46 ml Bis-trimethylsilylsulfid und 6 ml TOP wurde langsam zugegeben. Die Reaktion wurde durch Abkühlung abgebrochen, die dargestellten CdSe/ZnSe/ZnS-Teilchen mit Methanol ausgefällt und in Chloroform wiederaufgenommen.

7.1.8 Synthese von CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen durch Kombination von Organometall- und Acetat-Precursoren

CdSe/CdS-Nanokristalle wurden über $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, TOPSe und H_2S -Gas wie in (7.1.10) beschrieben dargestellt. 25 mg der frisch dargestellten CdSe/CdS- Reaktionslösung wurden mit Methanol gefällt und in einer Mischung von 6 g TOPO und 4 g HDA wiederaufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde auf 210°C erhitzt. Eine Lösung von 0.4 ml einer 1 M $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Hexan, 0.1 ml Bis-trimethylsilylsulfid und 3 ml TOP wurde langsam zugegeben. Nach der Zugabe wurde auf 90°C abgekühlt und noch eine Stunde weiter gerührt. Die dargestellten CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle wurden mit Methanol ausgefällt und in Chloroform wiederaufgenommen.

7.1.9 Synthese von CdSe- Nanokristallen aus $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ und TOPSe

In einer Standardpräparation zur Darstellung von CdSe wurden 8 g TOPO (98%) in einem Dreihalskolben 1 h bei 180 °C unter Vakuum getrocknet. Danach wurden 5 g HDA und 1.5 g TDPA zugegeben und weiterhin unter Vakuum bei 130 °C für 30 min. getrocknet. Eine 1 M-Lösung von TOPSe wurde vorbereitet indem 1.58 g Se (0.02 mol) in 20 ml TOP gelöst wurden. 2 ml der 1 M TOPSe Lösung wurden der TOPO/HDA/TDPA- Lösung zugegeben und die Mischung auf 300 °C erhitzt. Eine frisch bereitete Lösung von 0.12 g $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ in 3 ml TOP wurde bei starkem Rühren schnell über eine Glasspritze injiziert. Es kam dabei zur Nukleation von CdSe-Kernen. Weiteres Wachstum der Teilchen erfolgte zwischen 250- 280 °C. Die Reaktion wurde bei erreichter gewünschter Größe der CdSe-Teilchen durch Abkühlung abgebrochen.

7.1.10 Synthese von CdSe/CdS- Core/shell Nanokristallen unter Einleitung von H₂S-Gas

Die über Cd(Ac)₂ und TOPSe frisch dargestellte Lösung von CdSe-Nanokristallen wurde auf 140 °C abgekühlt. Bei mäßig starkem Rühren wurde durch ein Septum über eine Hamilton-Spritze H₂S-Gas über die Reaktionslösung zugegeben, wobei der Stickstofffluss in der Apparatur vorher ausgeschaltet wurde. Die H₂S-Zugabe erfolgte dabei langsam in 2 ml-Portionen alle 10–15 Minuten. Nach weiteren 30 Min. Rühren wurde die Temperatur auf 100 °C gesenkt und unter Stickstofffluss noch eine weitere Stunde gerührt. Die Menge an eingesetztem H₂S-Gas hängt vom Verhältnis der Oberfläche zu Volumen der Teilchen ab, je kleiner die zu passivierenden Teilchen desto höher die eingesetzte Gasmenge. Für kleinere CdSe-Nanoteilchen der Größe zwischen 2- 4 nm wurde eine Gasmenge von ~10 ml eingesetzt, für mittlere Teilchengrößen waren ~ 7 ml Gas optimal, für Teilchen die über 7 nm groß waren wurden ~ 5 ml Gas eingeleitet. In einigen Fällen konnte während des Hüllenwachstums die Bildung von separaten CdS-Teilchen beobachtet werden, durch *langsame* Zugabe des H₂S-Gases über die Reaktionslösung und strenge Kontrolle der Temperatureinstellung konnte eine separate Nukleation von CdS weitgehend verhindert werden. Die in einigen Fällen gebildeten CdS-Teilchen konnten problemlos durch gröbenselektive Fällung über Methanol von den CdSe/CdS- Core/shell-Nanokristallen abgetrennt werden. Die frisch dargestellte Reaktionslösung von CdSe/CdS-Teilchen wurde entweder direkt zur weiteren Passivierung durch eine ZnS-Schicht eingesetzt oder durch Fällung mit Methanol, Filtration und Wiederaufnahme in Chloroform für Photostabilitäts-Vergleichsmessungen verwendet.

7.1.11 Synthese von CdSe/CdS/ZnS- Core/shell/shell- Nanokristallen aus Zn(Ac)₂ und unter Einleitung von H₂S- Gas

0.3 g Zn(Ac)₂ (~ 1.64 mmol) wurden in 3 g HDA gelöst und bei 130 °C im Vakuum eine Stunde lang getrocknet. Die Lösung wurde zu einer frisch dargestellten Lösung von CdSe/CdS-Teilchen bei 90 °C zugegeben. Danach wurde auf 220°C erhitzt und 10 ml H₂S-Gas über eine Hamilton-Spritze in 2 ml- Portionen (Eine Injektion in 10-15min.) langsam

durch ein Septum über die stark gerührte Reaktionslösung gegeben. Der Stickstofffluss der Apparatur wurde vorher ausgeschaltet. Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Abkühlung auf 90°C. Die Reaktionslösung wurde danach noch eine Stunde unter Stickstofffluss gerührt. Es wurden 15 ml Chloroform zugegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zugabe von Chloroform verhindert den Übergang des HDA und TOPO in den festen Zustand bei Raumtemperatur. Die stark fluoreszierenden CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle wurden durch Methanol gefällt. Im Falle von separat gebildeten CdS/ZnS-Teilchen konnten diese problemlos über eine größenselektive Fällung durch Methanol abgetrennt werden. Die ausgefällten CdSe/CdS/ZnS-Teilchen wurden filtriert oder zentrifugiert und wieder in Chloroform aufgenommen.

7.1.12 Synthese von CdSe/ZnSe Core/shell-Nanokristallen aus



Eine Lösung von 0.4 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (~ 2.2 mmol) in 4 g HDA und 2ml TOP wurde bei 130 °C im Vakuum eine Stunde lang getrocknet. Eine Lösung von frisch hergestellten CdSe-Nanokristallen wurde auf 180 °C erhitzt. Unter starkem Rühren der CdSe-Reaktionslösung wurde die $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ -Lösung langsam tropfenweise zugegeben. Dabei musste diese per Laborfön über ihrem Schmelzpunkt (ca. 50 °C) gehalten werden. Nach der Zugabe wurde die Temperatur auf 170 °C gesenkt und noch eine weitere Stunde unter Stickstofffluss gerührt. Die rohe CdSe/ZnSe-Reaktionslösung wurde zur weiteren Passivierung mit einer ZnS-Hülle verwendet. Die Stärke der gebildeten ZnSe-Hülle war abhängig von der eingesetzten Menge an $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ sowie von der Menge des Selenprecursors, welcher in der Reaktionslösung im Überschuss vorhanden war.

7.1.13 Synthese von CdSe/ZnSe/ZnS-Core/shell/shell-Nanokristallen aus $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ und unter Einleitung von H_2S -Gas

Eine Lösung von 0.4 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (~ 2.2 mmol) in 4 g HDA und 2 ml TOP wurde bei 130 °C im Vakuum eine Stunde lang getrocknet und danach zu einer frisch dargestellten Lösung von

CdSe/ZnSe-Teilchen bei 90 °C zugegeben. Danach wurde auf 180 °C erhitzt und 10 ml H₂S-Gas über eine Hamilton-Spritze in 2 ml- Portionen (Eine Injektion in 10-15 min.) langsam durch ein Septum über die stark gerührte Reaktionslösung gegeben. Der Stickstofffluss der Apparatur wurde vorher ausgeschaltet. Nach der Zugabe wurde die Temperatur auf 170 °C gesenkt und noch eine weitere Stunde gerührt. Nach Zugabe von 15 ml Chloroform, welches den Übergang von HDA/TOPO in den festen Zustand bei Raumtemperatur verhinderte, wurden die stark fluoreszierenden CdSe/ZnSe/ZnS-Core/shell/shell-Nanokristalle durch Methanol gefällt, filtriert oder zentrifugiert und wieder in Chloroform aufgenommen.

7.1.14 Photostabilitätsmessungen von Nanokristallen

7.1.14a

Vergleich der Photostabilitäten von CdSe-, CdSe/ZnS- und CdSe/CdS-Nanokristallen:

Stark fluoreszierende CdSe-Nanokristalle (QY~ 52%) wurden nach Peng et al.² dargestellt. CdSe/ZnS-Nanokristalle (QY~ 42%) wurden nach Talapin et al.⁶ dargestellt. CdSe/CdS-Nanokristalle (QY~ 48% für 1 Monolage CdS, QY~ 58% für 3.5 Monolagen CdS) wurden wie in (7.1.10) beschrieben dargestellt. Die Emissionswellenlängen- Maxima aller drei Teilchenarten bewegten sich im vergleichbaren Bereich (595-610 nm). Die frisch dargestellten Nanokristalle wurden mit Methanol gefällt, filtriert und in jeweils einer Küvette aus Quarzglas mit Chloroform aufgenommen. Alle Arbeiten erfolgten unter Luftatmosphäre. Die Menge der enthaltenen organischen Liganden konnte nach dem Waschvorgang von Probe zu Probe geringfügig variieren. Um Unterschiede im Vergleich durch Einflüsse der Liganden zu verhindern wurden jeder Probe 100 µL einer Lösung bestehend aus 0.1 g TOPO, 0.1 g HDA, 2 ml TOP und 2 ml Chloroform zugegeben. Die Optische Dichte aller drei Proben wurde auf 0.1 (± 0.02) bei der Anregungswellenlänge (366 nm) eingestellt. Die drei Proben wurden danach mit einer UV-Lampe mit 8 Watt Leistung und einer Anregungswellenlänge von 366 nm bestrahlt. Bei der Platzierung der Lampe wurde darauf geachtet, dass für alle drei Proben die gleichen Intensitätsverhältnisse bei der Bestrahlung gewährleistet sind. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Proben wurden in bestimmten Zeitabständen aufgenommen und daraus die Entwicklung der Quantenausbeuten mit der Zeit berechnet.

7.1.14b

Vergleich der Photostabilitäten von CdSe-, CdSe/CdS- und CdSe/CdS/ZnS-Nanokristallen:

CdSe-, CdSe/CdS- und CdSe/CdS/ZnS-Nanokristalle wurden wie in (7.1.9), (7.1.10) und (7.1.11) beschrieben dargestellt. Die frisch dargestellten Nanokristalle wurden mit Methanol gefällt, filtriert und in jeweils einer Küvette aus Quarzglas mit Chloroform aufgenommen. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei der Vergleichsmessung bei (7.1.14a), mit dem Unterschied dass in diesem Vergleich die Bestrahlung mit einer 36 Watt starken UV- Lampe bei der Anregungswellenlänge von 366 nm erfolgte. Auch hier wurde bei der Platzierung der Lampe darauf geachtet, dass für alle drei Proben die gleichen Intensitätsverhältnisse bei der Bestrahlung gewährleistet sind.

7.1.14c

Vergleich der Photostabilitäten von CdSe/ZnS und CdSe/ZnSe/ZnS- Nanokristallen:

CdSe/ZnS- und CdSe/ZnSe/ZnS- Nanokristalle wurden wie in (7.1.6) und (7.1.7) beschrieben dargestellt. Die ZnS- Hüllenstärke der CdSe/ZnS- Nanokristalle betrug ~ 4 Monolagen, die Hüllenstärken der CdSe/ZnSe/ZnS- Nanokristalle betrug ~ 1.5 Monolagen (ZnSe) und ~ 3 Monolagen (ZnS). Um die Photooxidation der Teilchen zu beschleunigen wurde die Bestrahlung über einen Laserstrahl mit der Anregungswellenlänge von 514 nm in Luftatmosphäre durchgeführt. Die stark verdünnten Proben wurden dazu auf Glaträger aufgebracht. Die Aufnahmen unter einem Mikroskop zeigten einzelne blinkend fluoreszierende Nanokristalle, Standbilder wurden bei beiden Proben wegen des Blinkens der Teilchen über einen Zeitrahmen von 10 Sekunden gemittelt.

7.1.15 Inbetriebnahme eines Reaktors zur Darstellung von CdSe-Nanokristallen

Die Messung der Laufzeit des Stromes vom Vorratsbehälter bis zum Reaktorausgang erfolgte über TOP für alle eingestellte Flussraten. Eingesetzte Komponenten in den Kanälen K1 bis K4: K1: 4 g Cd(Ac)₂ wurde in 100 ml TOP (dest.) gelöst (0,17 mol/l). K2: 10 g Selen (pur)

wurde in 100 ml TOP (dest.) gelöst (1.26 mol/l). K3: HDA wurde eine Stunde bei 130 °C im Vakuum getrocknet. K4: TOPO wurde mit 2% TDPA versetzt und eine Stunde bei 180 °C im Vakuum getrocknet. Die Chemikalien wurden in vier 250 ml Kolben mit Stickstoffhähnen in einem Ofen temperiert. Um den Kontakt mit Luftsauerstoff zu vermeiden wurden alle Kolben permanent unter Stickstofffluss gehalten. Die Temperatur der Nukleationseinheit betrug 320 °C. In einer Vorlaufzeit wurden die Komponenten etwa eine Stunde im Ofen erhitzt um flüssig zu werden. Alle Teile der Apparatur wurden ebenfalls eine Stunde vor Versuchsstart temperiert. Der Reaktor wurde in Betrieb genommen. Die prozentuale Zusammensetzung der Komponenten wurde über die Einstellung des Vierkanal- Gradientenmischers schrittweise geändert. Nach jeder Änderung der Zusammensetzung wurde die Laufzeit des Stromes bei der eingestellten Flussrate abgewartet und 2 ml der CdSe-Rohlösung in einem Probengläschen aufgenommen. Die frisch dargestellten CdSe-Nanokristalle wurden mit 2 ml Chloroform versetzt um die Probe bei Raumtemperatur flüssig zu halten. Die Teilchen wurden durch Zugabe von Methanol gefällt, filtriert und in Chloroform wiederaufgenommen.

7.1.16 Erste Schritte zur Darstellung von kolloiden GaAs-Nanokristallen

Präparationsvorschrift für GaAs (Bulk): In einer N₂-gefluteten Glovebox wurden in einem 50 ml-Kolben 0.2 g Triphenylarsen und 0.2 ml Ga(C₂H₅)₃ mit 5 ml TOP vermengt. Die Mischung wurde auf 300 °C erhitzt. Das grauschwarze Reaktionsprodukt wurde mit Toluol aufgereinigt.

Präparationsvorschrift für amorphe Nanoteilchen: In einem 50 ml Dreihalskolben wurden 8 ml Benzylether, 0.5 g Triphenylarsen und 0.15 g TDPA zwei Stunden bei 120 °C unter Vakuum getrocknet. Danach wurde die Temperatur unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C erhöht. Unter starkem Rühren wurden 0.2 ml Ga(C₂H₅)₃ eingespritzt, daraufhin die Temperatur auf 270 °C gesenkt und über Nacht gekocht. Die rotbraune Lösung wurde mit Chloroform versetzt, über Methanol ausgefällt, filtriert und wieder in Chloroform aufgenommen. Alle Arbeiten außer dem Isolierungsschritt erfolgten in einer N₂-gefluteten Glovebox.

7.1.17 Literatur

1. Kubin, R. F., Fletcher, A. N., *J. Lumin.* **1982**, 27, 455.
2. Qu, L.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2049.
3. Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2532.
4. Schmelz, O.; Mews, A.; Basche, T.; Herrman, A.; Müllen, K. *Langmuir* **2001**, 17, 2861.
5. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343.
6. Talapin, D. V. ; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. *Nano Lett.* **2001**, 1, 207.
7. Murray, C.B.; Norris, D.J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706.

7.2 Sicherheitsdaten der verwendeten Stoffe

Stoff	R- Sätze	S- Sätze	Gefahrensymbol
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	[F][Xi]
Adamantancarbonsäure	36/37/38	-	[Xi]
Benzylether	36/37/38	-	[Xi]
Bis-(trimethylsilylsulfid)	10-36/37/38	16-26-37/39	[Xi]
Cadmiumacetat	20/21/22	22	[T]
Cadmiumselenid	49-E-21-E23/25-33	53-22-36/37-45	[T]
Cadmiumoxid	20/21/22-50/53	(2-)60-61	[Xn][N]
Chloroform	22-38-40-48/20/22	36/37	[Xn]
Diethylzink	34-20/21/22-14	16-3/7-45-36/37/39	[F][C][Xn]
Dimethylcadmium	17-20/21/22	7/8-16-23-45 36/37/39	[T+][F][C]
Hexadecylamine	34	26-36/37/39-45	[C]
Hexane	11-48/20	9-16-24/25-29-51	[F][Xn][N]
GaCl ₃	-	-	[A]
Isopropanol	11	7-16	[F][Xi]
Methanol	11-23/25	7-16-24-45	[F][T+]
Myristinsäure	36/37/38	-	[Xi]
Octadecen	-	-	[A]
Poly(1-vinylpyrrolidon)	36/38	26-36	[Xi]
Selen	23/25-33	S 20/21-28-45	[T+][F]
Schwefelwasserstoff	12-26-50	19-16-28.1-36/37- 45-61	[F][T+][N]
Stearinsäure	36/37/38	-	[Xi]
Tetradecylphosphonische Säure	-	-	[Xi] [A]
Toluol	11-20	16-25-29-33	[F][Xn]
Tri-n-butylphosphin	17-34	16-26-27-36/37/39	[C][Xi]

Anhang- Sicherheitsdaten der verwendeten Stoffe

Stoff	R- Sätze	S- Sätze	Gefahrensymbol
Triethylgallium	-	-	[T][F] [A]
Trimethylsilylchlorid	11-14-34	16-26-29	[F][C]
Trioctylphosphin	36/37/38	26-36	[Xi]
Trioctylphosphinoxid	34-50/53	26-36/37/39-45-60-61	[C][Xi]
Triphenylarsan	23/25-50/53	(1/2-)20/21-48-45-60-61	[T][N]
Tris-trimethylsilylarsin	17-23/25-36/37/38, 16-26-27-28-20/21	36/37/39	[T+]
Tris-trimethylsilylphosphin	17-36/37/38	16-26-27-28-36/37/39	[T]

7.2.1 Risiko- und Sätze

- R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich
- R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen; explosionsgefährlich
- R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen; besonders explosionsgefährlich
- R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
- R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig
- R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig
- R 7 Kann Brand verursachen
- R 8 Feueregefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
- R 10 Entzündlich
- R 11 Leichtentzündlich
- R 12 Hochentzündlich
- R 13 Hochentzündliches Flüssiggas
- R 14 Reagiert heftig mit Wasser
- R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase
- R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
- R 17 Selbstentzündlich an der Luft
- R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger /leicht-entzündlicher Dampf-Luftgemische möglich
- R 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden
- R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen
- R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
- R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R 23 Giftig beim Einatmen
- R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut
- R 25 Giftig beim Verschlucken
- R 26 Sehr giftig beim Einatmen
- R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
- R 28 Sehr giftig beim Verschlucken
- R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
- R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
- R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
- R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
- R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen
- R 34 Verursacht Verätzungen

- R 35 Verursacht schwere Verätzungen
- R 36 Reizt die Augen
- R 37 Reizt die Atmungsorgane
- R 38 Reizt die Haut
- R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
- R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung
- R 41 Gefahr ernster Augenschäden
- R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich
- R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
- R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss
- R 45 Kann Krebs erzeugen
- R 46 Kann vererbare Schäden verursachen
- R 47 Kann Missbildungen verursachen
- R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
- R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
- R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen
- R 51 Giftig für Wasserorganismen
- R 52 Schädlich für Wasserorganismen
- R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 54 Giftig für Pflanzen
- R 55 Giftig für Tiere
- R 56 Giftig für Bodenorganismen
- R 57 Giftig für Bienen
- R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
- R 59 Gefährlich für die Ozonschicht
- R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen
- R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
- R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
- R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
- R 65 Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
- R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
- R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
- R 68 Irreversibler Schaden möglich

Kombination der R-Sätze

- R 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
- R 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase
- R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
- R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut

- R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken
- R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- R 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken
- R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- R 27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane
- R 36/38 Reizt die Augen und die Haut
- R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
- R 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut
- R 39/23 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
- R 39/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
- R 39/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
- R 39/23/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 39/23/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
- R 39/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 39/26 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
- R 39/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
- R 39/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
- R 39/26/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 39/26/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
- R 39/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 39/26/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
- R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
- R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
- R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken

- R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
- R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
- R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
- R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
- R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
- R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
- R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
- R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- R 68/20 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
- R 68/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
- R 68/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
- R 68/20/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
- R 68/20/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
- R 68/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
- R 68/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S 1 Unter Verschluss aufbewahren
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
- S 3 Kühl aufbewahren
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten
- S 5 Unter... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit *)
- S 6 Unter... aufbewahren (inertes Gas *)
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten
- S 8 Behälter trocken halten
- S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
- S 14 Von... fernhalten (inkompatible Substanzen *)
- S 15 Vor Hitze schützen
- S 16 Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen
- S 22 Staub nicht einatmen
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnungen*)
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
- S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel... *)
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
- S 30 Niemals Wasser hinzugießen
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
- S 34 Schlag und Reibung vermeiden
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit... *) reinigen
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
- S 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete Bezeichnung[en] *)

- S 43 Zum Löschen... *) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: Kein Wasser verwenden)
- S 44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C *) aufbewahren
- S 48 Feucht halten mit ...(geeignetes Mittel *)
- S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren
- S 50 Nicht mischen mit ...*)
- S 51 Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- u. Aufenthaltsräume zu verwenden
- S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch bes. Anweisungen einholen
- S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
- S 59 Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen
- S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen
- S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (Nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist)

Kombination der S-Sätze

- S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren
- S 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
- S 3/9/14 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... *) aufbewahren
- S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... *) aufbewahren
- S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 3/14 An einem kühlen, von ... *) entfernten Ort aufbewahren
- S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten
- S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S 7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... *) °C aufbewahren
- S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen

S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden

S 27/28 Bei Berührung mit der Haut beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen und Haut sofort abwaschen mit viel ... *)

S 29/35 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden

S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; dieses Produkt und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen

S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen

S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

S 36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... *) °C aufbewahren

*) vom Hersteller anzugeben

7.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
Å	Angström
Bulk	Makrokristallines Material
D	Rohrdurchmesser
EDX	“Energy dispersive X-Ray”
FWHM	„Full width at half maximum“= Halbwertsbreite
g	Gramm
h	Stunde
HDA	Hexadecylamin
HOMO	„Highest occupied molecular orbital“= Höchstes besetztes Molekülorbital
Kap.	Kapitel
LED	„Light emitting device“ - Leuchtdiode
LUMO	„Lowest unoccupied molecular orbital“= Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Min.	Minute
m	Meter
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
η	Dynamische Viskosität
nm	Nanometer
O.D.	Optische Dichte
Pa	Pascal
PL	Photolumineszenz
PTFE	Polytetrafluorethylen
QY	Fluoreszenz- Quantenausbeute
Sec. (s)	Sekunde
TBP	Tributylphosphin
TDPA	Tetradecylphosphonische Säure
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie

HRTEM	Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie
M	Molar
μl	Mikroliter
ρ	Dichte
TOP	Trioctylphosphin
TOPSe	TOP-Selen-Lösung
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV	Ultraviolett
v	Strömungsgeschwindigkeit
vgl.	Vergleich
W	Watt
w.e.	willkürliche Einheiten
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

7.4 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Weller danke ich für die Möglichkeit der Forschung in diesem hochinteressanten Gebiet und für das Vertrauen in meine Arbeit.

Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski und Frau Sylvia Bartholdi-Nawrath danke ich für die ausgezeichneten TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit.

Herrn Dr. Dmitri Talapin danke ich für die große Bereitschaft, sein Wissen jederzeit zu teilen, die interessanten Diskussionen im Bereich der Nanochemie, die herzlichen Gespräche und seine Freundschaft.

Der gesamten Forschungsgruppe des Arbeitskreises von Prof. Dr. Weller danke ich für das freundliche und produktive Arbeitsklima.

Frau Almut Barck und Frau Dipl. Chem. Sandra Hirzberger danke ich für die XRD-Messungen.

Den Mitarbeitern in unserer Feinmechanik-Werkstatt möchte ich danken für die umfangreichen Umbaumaßnahmen bei der Umsetzung des Aufbaus des Fließreaktors.

Den Mitarbeitern der Glasbläserei und unserem Elektroniker Herrn Frank Bürli möchte ich für die Unterstützung danken.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern sowie bei meiner Schwester für Ihre Unterstützung sehr herzlich bedanken.

7.5 Lebenslauf

Name: Ivo Mekis

Geburtsdatum: 12.05.1975

Geburtsort: Dubrovnik

Nationalität: Kroatie

Schulbildung:

14.06.1994 Allgemeine Hochschulreife am Gymnasium Kaiser Friedrich Ufer, 20259 Hamburg.

Hochschulstudium:

WS 1994/1995 bis SS 2002 Chemie Diplom an der Universität Hamburg.

05.02.1998 Diplomvorprüfung.

WS 2001 bis SS 2002 Diplomarbeit in physikalischer Chemie mit dem Thema: „Alternativmethoden zur Synthese stark fluoreszierender CdSe-Nanokristalle und Aufbau eines Fließreaktors“. Betreuer: Prof. Dr. H. Weller, Institut für physikalische Chemie, Universität Hamburg.

03.06.2002 Diplomhauptprüfung.

Promotion:

Seit 06.2002

Promotion in physikalischer Chemie mit dem Thema:
„Untersuchungen an II-VI und III-V Halbleiter-
nanostrukturen: Einführung der Core/shell/shell- Struktur
und Darstellung von CdSe- Nanokristallen in einem
automatisierten Verfahren“. Betreuer: Prof. Dr. H.
Weller, Institut für physikalische Chemie, Universität
Hamburg.

Beruflicher Werdegang:

07.2002 bis 12.2005

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des
Forschungsbereiches der deutschen
Forschungsgemeinschaft SFB 508 am Institut für
physikalische Chemie, Universität Hamburg.

Auszeichnungen:

14.06.1994

Buchpreis des Fonds der Chemischen Industrie: „P. W.
Atkins, Einführung in die Physikalische Chemie“ während
der Zeugnisvergabe der allgemeinen Hochschulreife am
Gymnasium Kaiser Friedrich Ufer.

7.6 Publikationen

„One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and "greener" chemical approaches”

Mekis I., Talapin D. V., Kornowski A., Haase M., Weller H., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 7454.

„CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core/shell/shell nanocrystals“

Talapin D. V., Mekis I., Goetzinger S., Kornowski A., Benson O., Weller H., *Am. Chem. Soc.* **2004**.

„Synthesis and Surface Modification of Amino-Stabilized CdSe, CdTe and InP Nanocrystals”

D. V. Talapin, A. L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller. *Coll. Surf. A*, 2002, vol. 202, pp. 145-154.

„Determination of nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles”

Borchert H., Shevchenko E. V., Robert A., Mekis I., Kornowski A., Grübel G., Weller H., *Am. Chem. Soc.*, **2004**.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine außer den angegebenen Quellen verwendet zu haben.

Hamburg, den 04.11.2005

