

**Ultradünne, zweidimensionale Cadmiumselenid-  
Nanokristalle: halogen-induzierte Kontrolle, Struktur-  
aufklärung und Wachstumsmechanismus**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Frauke Gerdes**

Hamburg

2019



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2014 bis April 2019 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Christian Klinke angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Klinke

2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Datum der Disputation: 19.07.2019

Datum der Druckfreigabe: 19.07.2019



*Für meine Liebsten*



# Inhaltsverzeichnis

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....   | <b>xi</b>   |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b> .....   | <b>xiii</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis</b> .....   | <b>xvii</b> |
| <b>1 Einleitung</b> .....  | <b>1</b>    |
| <b>2 Theoretischer Hintergrund</b> .....   | <b>5</b>    |
| 2.1 Synthese von kolloidalen Nanokristallen.....   | 5           |
| 2.1.1 Nukleation und Wachstum – Das LaMer-Model.....   | 7           |
| 2.1.1.1 Klassische Nukleation .....  | 9           |
| 2.1.1.2 Klassisches Wachstum.....  | 11          |
| 2.1.2 Oberflächen und Liganden – Das Zusammenspiel .....                                       | 13          |
| 2.1.3 Kontrolle über Größe, Form und Kristallstruktur .....                                    | 18          |
| 2.2 Ultradünne, zweidimensionale Halbleiter-Nanokristalle.....                                 | 23          |
| 2.2.1 Wachstumsmechanismen .....   | 27          |
| 2.2.1.1 <i>Magic-sized cluster</i> als Synthone .....  | 31          |
| 2.3 Materialübersicht.....   | 35          |
| 2.3.1 Cadmiumselenid.....  | 35          |
| 2.3.2 Halogenhaltige Verbindungen .....  | 39          |
| <b>3 Ergebnisse und Diskussion</b> .....   | <b>43</b>   |
| 3.1 Kontrolle von Größe, Form und Kristallstruktur durch halogenhaltige Verbindun-<br>gen..... | 44          |
| 3.1.1 Einfluss von 1-Bromheptan in der Cadmiumselenid-Nanoblättersynthese .....                | 45          |
| 3.1.2 Einfluss der chemischen Struktur des Bromalkans und des Halogenatoms .....               | 65          |
| 3.1.3 Rolle des halogenhaltigen Additivs während der Synthese.....                             | 79          |
| 3.1.3.1 Zeitaufgelöste Untersuchungen der Standardsynthesen .....                              | 79          |
| 3.1.3.2 Identifikation der Cadmium-Vorläuferverbindungen.....                                  | 87          |
| 3.1.3.3 Analyse der Oberflächen-Ligand-Interaktion.....  | 95          |
| 3.1.3.4 Auswirkungen auf die Nukleations- und Wachstumsphase.....                              | 98          |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.2      | Untersuchungen zur Ermittlung des zweidimensionalen Wachstums.....  | 102        |
| 3.2.1    | Bedeutung der Carbonsäure bei der Ausbildung zweidimensionaler Nanokristalle.....                                 | 102        |
| 3.2.1.1  | Einfluss der chemischen Struktur der Carbonsäure.....   | 103        |
| 3.2.1.2  | Einfluss der Stoffmenge an Ölsäure.....   | 106        |
| 3.2.2    | Überlegungen zum Wachstumsmechanismus der Cadmiumselenid-Nanoblätter.....   | 109        |
| <b>4</b> | <b>Zusammenfassung.....</b>   | <b>113</b> |
| <b>5</b> | <b>Summary.....</b>   | <b>117</b> |
| <b>6</b> | <b>Experimenteller Teil.....</b>  | <b>119</b> |
| 6.1      | Materialien und Synthesevorschriften.....   | 119        |
| 6.1.1    | Materialien.....  | 119        |
| 6.1.1.1  | Herstellung der Selen-Tri- <i>n</i> -octylphosphin-Stammlösung.....   | 119        |
| 6.1.2    | Standardsynthesevorschriften für Cadmiumselenid-Nanoblätter.....  | 120        |
| 6.1.2.1  | Synthese von Zinkblende-Cadmiumselenid-Nanoblättern.....  | 120        |
| 6.1.2.2  | Synthese von Wurtzit-Cadmiumselenid-Nanoblättern.....   | 120        |
| 6.1.3    | Synthesen zum Einfluss von halogenhaltigen Verbindungen auf die Cadmiumselenid-Nanoblätter-Synthese.....          | 121        |
| 6.1.3.1  | Synthesen mit verschiedenen Halogenalkanen.....   | 121        |
| 6.1.3.2  | Synthesen mit bromhaltigem Salz.....  | 122        |
| 6.1.3.3  | Zeitaufgelöste Untersuchungen der Standardsynthesen.....  | 123        |
| 6.1.3.4  | Isolierung der Cadmium-Vorläuferverbindung in den Standardsynthesen.....  | 123        |
| 6.1.4    | Synthesen zum Einfluss der Carbonsäure bei der Ausbildung von zweidimensionalen Nanokristallen.....               | 124        |
| 6.1.4.1  | Synthesen mit Carbonsäuren unterschiedlichster chemischer Struktur.....   | 124        |
| 6.1.4.2  | Synthesen mit verschiedenen Stoffmengen an Ölsäure.....   | 124        |
| 6.2      | Charakterisierungsmethoden.....   | 125        |
| 6.2.1    | Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie, ortsaufgelöste Elektronenbeugung..... | 125        |
| 6.2.2    | Röntgendiffraktometrie.....   | 126        |
| 6.2.3    | UV-VIS-Absorptionsspektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie.....   | 126        |
| 6.2.4    | Infrarotspektroskopie.....  | 127        |



|   |              |
|---|--------------|
| 6.2.5 Raman-Spektroskopie.....  | 127          |
| 6.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....                                | 128          |
| <b>7 Literaturverzeichnis.....</b>  | <b>129</b>   |
| <b>A Anhang.....</b>  | <b>I</b>     |
| A.1 Zusätzliche Daten zu Kapitel 3.1.....                                     | I            |
| A.2 Zusätzliche Daten zu Kapitel 3.2.....                                     | XII          |
| <b>B Sicherheit.....</b>  | <b>XV</b>    |
| Sicherheitsinformationen für verwendete Substanzen.....                       | XV           |
| Gefahrenhinweise nach GHS (H-Sätze).....                                      | XVII         |
| Ergänzende Gefahrenmerkmale und Kennzeichnungselemente nach GHS (EUH-Sätze) . | XVIII        |
| Sicherheitshinweise nach GHS (P-Sätze) .....                                  | XIX          |
| Gefahrenpiktogramme.....  | XX           |
| <b>Publikationen.....</b>   | <b>XXI</b>   |
| <b>Danksagung.....</b>  | <b>XXIII</b> |
| <b>Eidesstattliche Versicherung.....</b>                                      | <b>XXV</b>   |



## Abkürzungsverzeichnis

|                 |  |
|-----------------|--|
| 0D/1D/2D/3D     | null-/ein-/zwei-/dreidimensional   |
| Br-Hep          | 1-Bromheptan   |
| CdE / ZnE / PbE | Cadmium- / Zink- / Bleichalkogenid   |
| Cl-Hep          | 1-Chlorheptan  |
| DFT             | Dichtefunktionaltheorie  |
| EDXS            | energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> ) |
| E-TOP           | Chalkogen-Tri- <i>n</i> -octylphosphin   |
| hh-e            | schweres Loch-Elektron (engl. <i>heavy hole-electron</i> )                                   |
| HRTEM           | hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>high resolution TEM</i> )        |
| HSAB            | harte und weiche Säuren und Basen (engl. <i>hard and-soft acids and-bases</i> )              |
| ICCD            | <i>International Centre for Diffraction Data</i>   |
| ICSD            | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>  |
| I-Hep           | 1-Iodheptan  |
| IR              | Infrarot   |
| lh-e            | leichtes Loch-Elektron (engl. <i>light hole-electron</i> )                                   |
| MSC             | <i>magic-sized cluster</i>   |
| PLQY            | Photolumineszenzquantenausbeute (engl. <i>photoluminescence quantum yield</i> )              |
| SAED            | ortsaufgelöste Elektronenbeugung (engl. <i>selected area electron diffraction</i> )          |
| TEM             | Transmissionselektronenmikroskopie   |
| TOP             | Tri- <i>n</i> -octylphosphin   |
| WZ              | Wurtzit  |
| XPS             | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )         |
| XRD             | Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffraction</i> )                                     |
| ZB              | Zinkblende   |



## Abbildungsverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | LaMer-Diagramm .....   | 8  |
| 2.2 | Freie Enthalpie-Diagramm für die homogene Nukleation .....   | 11 |
| 2.3 | schematische Darstellung des Monomerkonzentrationsgradienten als Funktion des Abstandes .....  | 12 |
| 2.4 | Klassifizierung der Ligandbindung an die Nanokristalloberfläche nach der <i>Covalent Bond Classification</i> Methode .....   | 15 |
| 2.5 | Zusammenhang zwischen der Entfernung von Z-Typ-Liganden und dem Entstehen von Störstellen in der Bandlücke bei nicht-stöchiometrischen Metallchalkogenid-Nanokristallen..... | 18 |
| 2.6 | schematische Darstellung unterschiedlich dimensionierter Halbleiterstrukturen mit dazugehörigen Zustandsdichten in Abhängigkeit der Energie $E$ .....                        | 24 |
| 2.7 | schematische Übersicht von möglichen Wachstumsmechanismen für ultradünne 2D-Nanokristalle .....  | 28 |
| 2.8 | schematische Darstellung der möglichen Wachstumsmechanismen von Clustern in der Synthese von Nanokristallen .....  | 32 |
| 2.9 | Elementarzellen und Schichtfolge der hexagonalen WZ-Struktur (A) und der kubischen ZB-Struktur (B) von CdSe.....   | 37 |
| 3.1 | TEM-Aufnahmen der ultradünnen CdSe-Nanoblätter aus der Synthese mit unterschiedlichen Stoffmengen an Br-Hep.....   | 47 |
| 3.2 | Röntgendiffraktogramme der ultradünnen CdSe-Nanoblätter aus der Synthese mit verschiedenen Br-Hep-Stoffmengen.....   | 48 |
| 3.3 | SAED-Aufnahmen der ultradünnen CdSe-Nanoblätter, synthetisiert ohne Additiv (links) und mit 2,0 mmol Br-Hep (rechts).....  | 50 |
| 3.4 | Analyse der Wachstumsrichtung der sechseckigen ZB-CdSe-Nanoblätter (ohne Additiv) .....  | 52 |
| 3.5 | Analyse der Wachstumsrichtung der (abgestumpften) viereckigen ZB-CdSe-Nanoblätter (exemplarisch an 0,125 mmol Br-Hep) .....  | 56 |
| 3.6 | Analyse der Wachstumsrichtung der abgestumpften dreieckigen WZ-CdSe-Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep) .....  | 58 |
| 3.7 | normierte Absorptions- (blaue Linie) und Emissionsspektren (rote Linie) der ultradünnen CdSe-Nanoblätter aus der Synthese mit unterschiedlichen Stoffmengen an Br-Hep .....  | 61 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.8  | ausgewählte TEM-Aufnahmen von ultradünnen CdSe-Nanoblättern aus der Syntheserieihe mit Bromalkanen unterschiedlichster Kettenlänge und Anzahl an Br-Atomen im Molekül.....   | 68  |
| 3.9  | schematische Darstellung der nukleophilen Substitution und Eliminierung .....  | 70  |
| 3.10 | TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheserieihe mit Cl-Hep.....   | 73  |
| 3.11 | TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheserieihe mit I-Hep.....  | 75  |
| 3.12 | TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheserieihe mit dem bromhaltigen Salz Cadmiumbromid Tetrahydrat in <i>N,N</i> -Dimethylformamid .....                             | 77  |
| 3.13 | TEM-Aufnahmen (A–G) sowie normierte Absorptions- (kompakte Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) (H) der aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) gezogenen Proben nach unterschiedlichen Zeiten .....    | 81  |
| 3.14 | TEM-Aufnahmen (A–G) sowie normierte Absorptions- (kompakte Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) (H) der aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) gezogenen Proben nach unterschiedlichen Zeiten ..... | 83  |
| 3.15 | Struktur von Metallcarboxylaten durch verschiedene Metall-Ligand-Interaktionen .....   | 90  |
| 3.16 | IR-Spektren der Cd-Vorläufverbindung für die ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) und für die WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) .....  | 92  |
| 3.17 | Raman-Spektren der Cd-Vorläufverbindung für die ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) und für die WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep).....  | 94  |
| 3.18 | hochauflösende XP-Spektren im Energiebereich der Cd3d-Signale für die ZB- und WZ-CdSe-Nanoblätter (A) sowie des Br3d-Signals für die WZ-CdSe-Nanoblätter (B) .....   | 96  |
| 3.19 | TEM-Aufnahmen von ultradünnen 2D-CdSe-Nanokristallen aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren .....   | 103 |
| 3.20 | TEM-Aufnahmen von ultradünnen CdSe-Nanoblättern aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren.....  | 105 |
| 3.21 | TEM-Aufnahmen der CdSe-Nanokristalle aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure .....  | 107 |
| 3.22 | TEM-Aufnahmen der CdSe-Nanokristalle aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure.....  | 109 |
| A.1  | Röntgendiffraktogramm des aus der Synthese mit 4,0 mmol Br-Hep stammenden Materials .....  | I   |

|      |   |      |
|------|---|------|
| A.2  | normiertes Emissionsspektrum der ultradünnen CdSe-Nanoblätter aus der Synthese mit 2,0 mmol Br-Hep bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm. ....                                | I    |
| A.3  | TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1-Bromethan .....   | II   |
| A.4  | TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1,2-Dibromethan.....  | III  |
| A.5  | TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1,1,2,2-Tetrabromethan .....  | IV   |
| A.6  | TEM-Aufnahmen (A–E) und Röntgendiffraktogramme (F) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1,7-Dibromheptan .....  | V    |
| A.7  | TEM-Aufnahmen (A–F) und Röntgendiffraktogramme (G) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1-Bromdecan .....   | VI   |
| A.8  | TEM-Aufnahmen (A–E) und Röntgendiffraktogramme (F) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1,10-Dibromdecan .....  | VII  |
| A.9  | TEM-Aufnahmen (A–E) und Röntgendiffraktogramme (F) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1-Bromtetradecan .....  | VIII |
| A.10 | TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1-Brombutan .....   | IX   |
| A.11 | TEM-Aufnahmen (A–E) und Röntgendiffraktogramme (F) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 2-Brombutan.....  | X    |
| A.12 | TEM-Aufnahmen (A–D) und Röntgendiffraktogramme (E) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 2-Brom-2-methylpropan .....   | XI   |
| A.13 | hochauflösende XP-Spektren im Energiebereich der Br3d-Signale (A) und Se3d-Signale (B) für die ZB-CdSe-Nanoblätter (ohne Additiv) und WZ-CdSe-Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep) ..... | XII  |
| A.14 | Röntgendiffraktogramme von CdSe-Nanokristallen aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren.....                                       | XII  |
| A.15 | Röntgendiffraktogramme von CdSe-Nanokristallen aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren.....                                    | XIII |
| A.16 | Röntgendiffraktogramme der CdSe-Nanokristalle aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure.....   | XIII |
| A.17 | Röntgendiffraktogramme der CdSe-Nanokristalle aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure.....  | XIV  |
| B.1  | GHS-Gefahrenpiktogramme .....   | XX   |





## Tabellenverzeichnis

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 2.1 | ausgewählte Übersicht von kolloidalen ultradünnen 2D-Nanokristallen.....  | 26  |
| 3.1 | Übersicht der aus den Beugungsringsen und aus den für XRD simulierten Referenzkarten bestimmten Netzebenenabstände sowie die Zuordnung zu den dazugehörigen <i>hkl</i> - bzw. den <i>hkil</i> -Netzebenen ..... | 50  |
| 3.2 | Übersicht der Absorptions- und Emissionsbanden, die Halbwertsbreite der Emissionsbanden sowie die PLQY der ultradünnen CdSe-Nanoblätter .....   | 63  |
| 3.3 | Entwicklung der Form und Kristallstruktur der ultradünnen CdSe-Nanoblätter in Abhängigkeit von Bromalkanen mit unterschiedlicher Kettenlänge und Anzahl an Br-Atomen im Molekül.....                            | 67  |
| 3.4 | Entwicklung der Form und Kristallstruktur der ultradünnen CdSe-Nanoblätter in Abhängigkeit von Bromalkanen der Summenformel $C_4H_9Br$ mit unterschiedlichem Substitutionsgrad.....                             | 69  |
| 3.5 | Übersicht der Absorptions- und Emissionsbanden der aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) und der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) gezogenen Proben nach unterschiedlichen Zeiten.....                       | 86  |
| 3.6 | Elementarzusammensetzung sowie Cd-zu-Se-Verhältnis der CdSe-Nanoblätter bei verschiedenen Stoffmengen an Br-Hep .....   | 98  |
| 3.7 | Adsorptionsenergien von verschiedenen Liganden an den Seitenfacetten der ZB-CdSe-Nanoblätter.....   | 99  |
| 6.1 | Synthesedetails zu den verwendeten Halogenalkanen.....  | 122 |
| 6.2 | Details zur Synthese mit dem bromhaltigen Salz Cadmiumbromid Tetrahydrat .....  | 122 |
| 6.3 | Synthesedetails zu den verwendeten Carbonsäuren.....  | 124 |
| 6.4 | Details zur Synthese mit veränderten Ölsäure-Stoffmengen.....   | 125 |



# 1 Einleitung

Die Nanotechnologie gilt mittlerweile aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und der zunehmenden wirtschaftlichen Relevanz<sup>[1]</sup> als eine der wichtigsten und innovativsten Zukunftstechnologien, wenn nicht sogar als die Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Bereits heute basieren eine Vielzahl von Produkten und Prozessen der Industrie und des Alltages auf nanoskaligen Materialien sowie Strukturen und sind aus diesen Bereichen auch nicht mehr wegzudenken. Zu diesen Einsatzgebieten gehören u.a. die Energie- und Umwelttechnik, die Automobilindustrie, die Medizintechnik und die Informationstechnologie, aber auch konsumnahe Produkte wie Lacke und Farben, Kosmetika und Arzneimittel sowie Lebensmittel. Als Nanomaterial werden jene Materialien bezeichnet, deren räumliche Abmessungen mindestens in einer Dimension unterhalb von 100 nm liegen.<sup>[2]</sup> Die Reduzierung der Größe im Übergangsbereich vom Festkörper zum Molekül hat zur Folge, dass sich die Nanomaterialien und deren Eigenschaften erheblich von denen ihres makroskopischen Gegenstückes unterscheiden. Dieser Unterschied ist auf zwei Effekte zurückzuführen: ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und den Größenquantisierungseffekt. Im Vergleich zu ihrer Größe besitzen Nanokristalle ein extrem hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und damit werden deren chemische Reaktivitäten verändert. Darüber hinaus unterliegen sie nicht mehr den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Physik, sondern vielmehr denen der Quantenmechanik. Dies führt dazu, dass jene Eigenschaften, welche auf den elektronischen Zuständen der Nanokristalle beruhen, maßgeblich vom Größenquantisierungseffekt beeinflusst werden. Dadurch verändern sich chemische und physikalische Verhaltensweisen, wie beispielsweise die Herabsetzung des Schmelzpunktes bei Metall-Nanokristallen<sup>[3]</sup> oder das Vorhandensein unterschiedlicher Photolumineszenzen bei Halbleiter-Nanokristallen<sup>[4]</sup>. Die Eigenschaften von Nanokristallen hängen aber nicht nur von der Größe, sondern auch von der Form und der Dimensionalität dieser ab.<sup>[5-8]</sup> Die hierdurch veränderten Eigenschaften werden genutzt, um sowohl bereits vorhandene Produkte und Prozesse zu optimieren als auch um neue Anwendungsbereiche zu erschließen.

Zur Herstellung von Nanomaterialien existiert eine große Auswahl von Möglichkeiten, wobei unterschiedlichste physikalische und chemische Verfahren als Grundlage dienen.<sup>[9-11]</sup> Die Herausforderung dabei ist, Größe, Form und Dimensionalität gezielt zu verändern, um so die Eigenschaften der Nanomaterialien steuern zu können. Als nützlich erweist sich dabei die kolloidale Synthese, mit welcher eine Vielzahl von Nanokristallen unterschiedlichster Materialien,

Zusammensetzung, Form, Kristallstruktur und Größe mit geringem Aufwand und hoher Reproduzierbarkeit kostengünstig und hochskaliert produziert werden. Die *hot-injection* Methode<sup>[5]</sup> gilt hier als Durchbruch zur Herstellung von stabilen, monodispersen Nanokristallen. Der Forschungsschwerpunkt der letzten drei Jahrzehnte lag hauptsächlich auf der Entwicklung von Synthesevorschriften sowie der Erlangung eines tiefgehenden Verständnisses über den Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die Wachstumsmechanismen. Der Großteil der bisher veröffentlichten Syntheseprotokolle und Untersuchungen beschäftigt sich mit nulldimensionalen (0D) Nanokristallen, mit dem Schwerpunkt auf Metallen und Halbleitern, und langkettigen Alkylresten als Ligand. Im derzeitigen Fokus der Forschung stehen neben Mehrkomponenten-Nanokristallen, wie Hybride<sup>[12]</sup> oder Kern-Schale-Strukturen<sup>[13]</sup>, seit der experimentellen Entdeckung von Graphen und dessen besonderen Eigenschaften<sup>[14]</sup> auch zweidimensionale (2D) Nanokristalle. Diese neuen und einzigartigen Eigenschaften<sup>[15,16]</sup> beruhen darauf, dass solche 2D-Nanokristalle laterale Abmessungen von mindestens 100 nm aufweisen, jedoch nur wenige Atomlagen dick sind, wodurch es zu einem starken eindimensionalen (1D) *quantum confinement* kommt. Es gibt grundlegende Forschungsanstrengungen zur Synthese von weiteren ultradünnen 2D-Schichtmaterialien wie Übergangsmetalloxide und -(di)chalkogenide, wobei diese meist durch Exfoliation von geschichteten makroskopischen Festkörpern erhalten werden oder durch Molekularstrahlepitaxie und chemischer Gasphasenabscheidung auf Substraten wachsen.<sup>[17-19]</sup> Das Problem hierbei ist, dass sich weder freistehende Nanokristalle synthetisieren lassen noch eine Kontrolle über Form, laterale Ausdehnung und Dicke dieser möglich ist. Darüber hinaus können auf diesem Wege auch keine 2D-Nanokristalle basierend auf Materialien ohne Schichtstruktur, wie Halbleiter und Metalle, realisiert werden. Die kolloidale Synthese von 2D-Halbleiter-Nanokristallen beschränkt sich bisher jedoch aufgrund der schwierigen Wachstumssteuerung in bestimmte Richtungen auf wenige Beispiele<sup>[20-23]</sup>, welches im Gegensatz zu den gut dokumentierten 0D- und 1D-Nanokristallen steht. So existieren für das meist untersuchteste Nanomaterial CdSe lediglich drei Vorschriften<sup>[24-26]</sup>, wobei die dabei entstehenden quasi-2D-Systeme bereits besondere optische Eigenschaften<sup>[27-29]</sup> zeigen.

Ziel dieser Arbeit war es, eine kolloidale Synthesemethode zur Herstellung von echten 2D-CdSe-Nanokristallen zu entwickeln, ausgehend von Synthesen für 0D-CdSe-Nanokristalle. Die laterale Ausdehnung dieser kolloidalen Nanokristalle sollte mindestens bei 500 nm liegen, um später die Anfertigung von (opto-)elektronischen Bauelementen basierend auf einem einzelnen Nanokristall zu ermöglichen. Des Weiteren sollten neue Liganden, wie Halogenalkane und anorganische Moleküle, eingesetzt werden, um zu untersuchen, inwiefern sich hierdurch Kontrolle über Größe, Form, Dicke und Kristallstruktur der CdSe-Nanokristalle erlangen lässt. Es sollte dabei auch geklärt werden, ob durch Änderung der chemischen Struktur des Liganden die vorhandenen Charakteristika beeinflusst werden und ob diese möglicherweise kontrolliert eingestellt werden können. Auch sollte analysiert werden, auf welche Weise der neue Ligand Einfluss auf die Reaktionskinetik der Synthese nimmt und damit die Kontrolle ermöglicht. Darüber hinaus sollten erste Untersuchungen zur Ermittlung der Ursachen für das 2D-Wachstum der CdSe-Nanokristalle unternommen werden, um mit den hieraus gewonnen Erkenntnissen zukünftig auch andere 2D-Halbleiter-Nanokristalle synthetisieren zu können.



## 2 Theoretischer Hintergrund

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der nasschemischen, kolloidalen Synthese von ultradünnen, 2D-CdSe-Nanokristallen. Daher wird in diesem Abschnitt zunächst ein Überblick über die Grundlagen der Synthese von kolloidalen Nanokristallen gegeben (Kapitel 2.1). Dabei wird vertiefend auf den Nukleations- und Wachstumsprozess, auf die Interaktion von Oberflächen und Liganden sowie auf die Kontrolle über Größe, Form und Kristallstruktur eingegangen. Im Anschluss folgt ein Überblick über ultradünne 2D-Halbleiter-Nanokristalle und deren Wachstumsmechanismen (Kapitel 2.2). Zuletzt wird das Halbleitermaterial CdSe sowie dessen Kristallstruktur und die bisherigen Synthesen für 2D-Nanokristalle vorgestellt sowie der Einfluss von halogenhaltigen Verbindungen auf verschiedene Aspekte der Nanokristallsynthese erläutert (Kapitel 2.3).

Ein Teil des theoretischen Hintergrundes (Kapitel 2.3.2) ist bereits veröffentlicht und für dieses Kapitel übernommen worden mit Genehmigung von [F. Gerdes, E. Klein, S. Kull, M. M. Ramin Moayed, R. Lesyuk, C. Klinke, *Z. Phys. Chem.* **2018**, 232, 1267–1280.]<sup>[30]</sup> © 2018 Walter de Gruyter.

### 2.1 Synthese von kolloidalen Nanokristallen

Die physikalischen wie auch die chemischen Eigenschaften von Nanomaterialien hängen extrem von deren Größe, Form und Kristallstruktur ab. Für eine spätere Verarbeitung und eine effiziente Anwendung ist es deshalb zwingend erforderlich einheitliche Nanokristalle mit hoher Kristallinität zu synthetisieren. Hinzukommen weitere Anforderungen, wie Probenreinheit, einstellbarer Größenbereich, Vielfalt an chemischen Verbindungen, weswegen die Synthese von Nanomaterialien eine enorme Herausforderung darstellt.

Für die Herstellung von Nanokristallen werden zwei verschiedene Strategien verfolgt, zum einen die *top-down* Methode und zum anderen die *bottom-up* Methode. Bei der *top-down* Methode werden makroskopische Materialien durch mechanisch-physikalische Verfahren, wie Lithographie, Ätzen, Laserablation oder Mahlen, kontinuierlich verkleinert. Durch diese von der Mikrosystemtechnik ausgehenden Prozesse lassen sich zwar großtechnisch relevante Mengen an Nanomaterialien kostengünstig herstellen, jedoch weisen diese meist eine breitere Größenverteilung auf und neigen zu Agglomerationen. Hinzukommt, dass es nicht möglich ist Struktu-

ren unterhalb von 50 nm zu produzieren. Im Gegensatz dazu werden bei der *bottom-up* Methode mit Hilfe chemisch-physikalischer Verfahren, welche in Gasphasen- und Flüssigkeitssynthesen unterteilt werden, komplexe Nanostrukturen aus Atomen oder Molekülen durch Selbstorganisation aufgebaut. Die Flüssigkeitssynthesen, wie Fällungsreaktionen, hydrothermale Synthesen oder Sol-Gel-Prozesse, sind die vielversprechendste Synthesestrategie für einheitliche Nanokristalle. Die Verwendung von stabilisierenden Verbindungen während dieser Synthesen ermöglicht es, Kontrolle über die Form und Größe sowie die Größenverteilung der nanoskaligen Materialien auszuüben. Des Weiteren wird durch deren Einsatz eine stabilisierende Hülle um die Nanokristalle in Lösung errichtet, weshalb oft von kolloidalen Nanokristallen bzw. kolloidalen Lösungen gesprochen wird.

Als entscheidender Durchbruch gilt dabei die 1993 von Murray *et al.* entwickelte und später als *hot-injection* bezeichnete Methode, welche die Herstellung von Cadmiumchalkogenid-(CdE)-Nanokristallen mit einer engen Größenverteilung von unter 10 % im Bereich von 2 nm bis 12 nm erlaubte.<sup>[5]</sup> Bei dieser Synthesemethode werden die Nanokristalle durch thermische Zersetzung der Vorläuferverbindungen erhalten. Eine der beiden Vorläuferverbindungen wird in einem hochsiedenden Lösungsmittel mit stabilisierenden Verbindungen vorgelegt. Bei hoher Temperatur wird dann die zweite Vorläuferverbindung injiziert, wodurch es schlagartig zu einer hohen Übersättigung kommt. Dies wiederum führt zu einer schnellen homogenen Keimbildung, der sogenannten Nukleation, an welche sich der Wachstumsprozess anschließt. Die schlagartig einsetzende Nukleation führt zu einheitlichen Nanokristallen, während die hohen Reaktionstemperaturen sich vorteilhaft auf die Kristallinität auswirken.

Eine der wichtigsten Besonderheiten der *hot-injection* Methode ist ihre Flexibilität. Ursprünglich entwickelt für die Darstellung von CdE-Nanokristallen, welche zur Klasse der II-VI-Halbleiter gehören, ist diese Synthesemethode erfolgreich nicht nur auf die Synthese weiterer Halbleitermaterialien, sondern auch auf andere Materialien, wie Metalloxide und Metalle, erweitert worden. Dabei werden die unterschiedlichsten Kombinationen von Vorläuferverbindungen, stabilisierenden Verbindungen und Lösungsmitteln verwendet.

Neben der *hot-injection* Methode hat sich in den letzten Jahrzehnten eine weitere Synthesestrategie zur Herstellung von einheitlichen Nanokristallen etabliert, die *heat-up* Methode. Im Jahre 2001 berichteten Hyeon *et al.* von der Synthese von hoch kristallinen, einheitlichen  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokristallen mit Hilfe dieser Methode.<sup>[31]</sup> Im Gegensatz zur *hot-injection* werden bei der *heat-up* Methode alle Vorläuferverbindungen bei Raumtemperatur miteinander vermischt



und anschließend mit konstanter Heizgeschwindigkeit auf die benötigte Reaktionstemperatur erhitzt. Die homogene Nukleation setzt jedoch erst ein, wenn durch Erreichen einer bestimmten Temperatur die Energie zum Überwinden der Aktivierungsenergie für die Bildung von Keimen aufgebracht wird. An dieser Stelle ist die Übersättigung in der Lösung hoch genug, um die schlagartige Nukleation auszulösen.

Basierend auf Simulationen und der Auswertung von experimentellen Daten hat sich gezeigt, dass der Mechanismus zur Entstehung von einheitlichen Nanokristallen für beide Methoden nahezu identisch ist und nach dem LaMer-Modell verläuft. Damit unterscheiden sich beide Methoden lediglich im Erreichen des hohen Übersättigungsgrades.<sup>[9,32–36]</sup>

### 2.1.1 Nukleation und Wachstum – Das LaMer-Modell

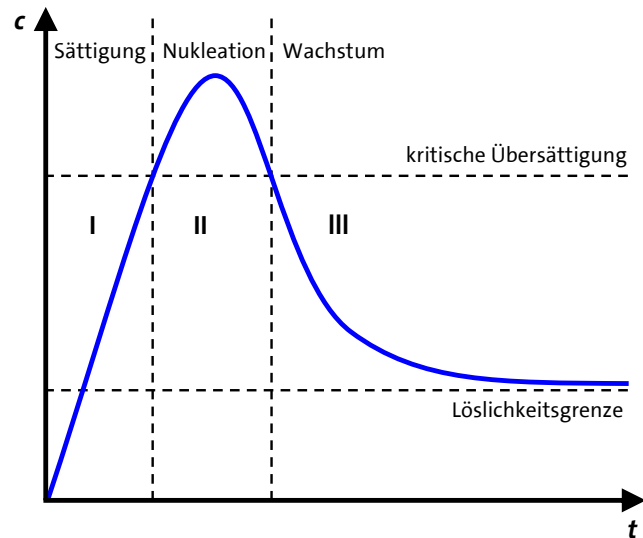
Die Grundlage für das heutige Verständnis über den Bildungsmechanismus von einheitlichen, kolloidalen Nanokristallen beruht auf der Arbeit von LaMer und Dinegar, welche 1950 veröffentlicht wurde.<sup>[37]</sup> Der ursprünglich für die Entstehung kolloidaler Schwefel-Lösungen formulierte Mechanismus beschreibt die Bildung und das Wachstum von Feststoffteilchen aus der Lösung unter Berücksichtigung eines kinetischen Ansatzes. Dieser Mechanismus wird in drei Phasen unterteilt.<sup>1</sup> Phase I beinhaltet die Bildung des Monomers, den kleinstmöglichen Bausteinen eines Kristalls, und die Sättigung der Lösung. In Phase II kommt es zur Nukleation, wohingegen Phase III das Wachstum umfasst. Zur Veranschaulichung wird das in Abbildung 2.1 dargestellte LaMer-Diagramm herangezogen, wobei die Konzentration an Monomer in Abhängigkeit von der Reaktionszeit abgebildet ist.

Dem Modell von LaMer und Dinegar zufolge handelt es sich bei der Nukleation um einen endothermen Prozess, während das Wachstum einen exothermen Prozess darstellt. In einer homogen gemischten Lösung ist es möglich, dass ein schwerlöslicher Stoff nicht sofort ausfällt, wenn die Löslichkeitsgrenze überschritten ist. Es kommt stattdessen zu einer Übersättigung der Lösung aufgrund von kinetischer Hemmung, welche auf fehlende Nukleationskeime basiert. In dieser Phase I wird durch Zersetzung der Vorläuferverbindungen immer mehr Monomer gebildet. Dies führt zu einem Konzentrationsanstieg an Monomeren mit der Zeit und letztlich zu einer Übersättigung der Lösung. Beim Überschreiten der kritischen Übersättigungskonzentration kommt es zu einer spontanen Nukleation der Monomere. Durch eine große Nuklea-

---

<sup>1</sup> Nach neusten Erkenntnissen beinhaltet der Mechanismus vier Phasen, wobei es sich bei Phase IV um die Ostwald-Reifung handelt.<sup>[38]</sup> Auf diese wird in Kapitel 2.1.3 unter Größenkontrolle näher eingegangen.

tionsrate zu Beginn der Phase II werden in der gesamten Lösung gleich große Kristallisationskeime gebildet. Die Bildung der Kristallisationskeime führt zu einem schlagartigen Abbau an Monomer und die Konzentration sinkt unterhalb der kritischen Übersättigung, sodass die Nukleationsrate auf null zurückgeht. Dadurch können sich keine neuen Keime bilden und die Phase III beginnt. Die verbliebene Übersättigung wird durch Anlagerung von Monomeren an die Keime und somit durch deren Wachstum verringert, bis die Löslichkeitsgrenze erreicht ist.



**Abbildung 2.1: LaMer-Diagramm.** Es ist der Konzentrationsverlauf von Monomer  $c$  in Abhängigkeit der Reaktionszeit  $t$  in Anlehnung an die verschiedenen Phasen bei der Nanokristallsynthese gezeigt. Phase I, Sättigung: Konzentrationsanstieg an Monomer führt zu einer übersättigten Lösung. Phase II, Nukleation: kritische Übersättigungskonzentration wird überschritten, spontane Keimbildung setzt ein. Phase III, Wachstum: kritische Übersättigung wird unterschritten, vorhandene Keime wachsen.

Wie bereits erwähnt, folgen die *hot-injection* und die *heat-up* Methode dem LaMer-Diagramm in Bezug auf die Bildung von einheitlichen Nanokristallen. Die drei Phasen des LaMer-Diagramms stimmen mit der Anreicherung von Monomer, der schlagartigen Nukleation und dem diffusionskontrollierten Wachstum während der *heat-up* Methode überein. Die *hot-injection* Methode kann als ein Spezialfall des LaMer-Diagramms angesehen werden, wobei die Phase I ausgelassen wird.<sup>[9,32,39]</sup> Damit kann die Bildung von Nanokristallen mit der *hot-injection* Methode als zweistufiger Prozess betrachtet werden. Auf die beiden Schritte, Nukleation und Wachstum, wird im Folgenden detaillierter eingegangen, um zu verdeutlichen, wie eine Manipulation dieser Prozesse die Größe, Form und Kristallstruktur von Nanokristallen beeinflussen kann (siehe Kapitel 2.1.3).

### 2.1.1.1 Klassische Nukleation

Für das Wachstum von Kristallen in Lösung bedarf es zunächst der Bildung von Keimen, wobei zwischen zwei Nukleationsmechanismen unterschieden wird. Die heterogene Nukleation wird durch nicht-kristalline Fremdkörper in der Lösung ausgelöst, welche ihrerseits als Zentren für weitere Keimbildung dienen. Hingegen kommt es bei der homogenen Nukleation zu einer spontanen Keimbildung, welche durch eine Übersättigung der Lösung ausgelöst wird, wie im LaMer-Diagramm beschrieben. Im Vergleich zur heterogenen Nukleation besitzt die homogene Nukleation eine hohe Energiebarriere und benötigt zudem eine hohe Übersättigung in der Lösung für den Start der Keimbildung. Durch das Einsetzen der Nukleation und des anschließenden Wachstums wird die Übersättigung sehr schnell abgebaut, sodass der Nukleationsprozess von selbst beendet wird. Durch diese Selbstregulation findet die Nukleation nur für eine kurze Zeitspanne statt und kommt somit dem Idealfall der Kristallisation, bei welchem die Keime alle gleichzeitig entstehen und durch die gleiche Wachstumszeit dieselbe Größe aufweisen, sehr nahe.

Der Prozess der homogenen Keimbildung basiert auf den Hauptsätzen der Thermodynamik, wonach ein System bestrebt ist den Zustand mit der kleinsten freien Enthalpie anzunehmen.<sup>[40,41]</sup> Durch die Nukleation kommt es zu einer Phasenneubildung, welche mit einer Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  verbunden ist. Die Bildung der Keime führt zur Bildung einer neuen Oberfläche und damit zu einer Phasengrenze. Dafür muss die freie Oberflächenenthalpie  $\Delta G_o$  aufgebracht werden, welche jedoch eine Erhöhung der Änderung der freien Enthalpie verursacht und proportional zur Oberfläche des Keimes steht. Um diesen nötigen Betrag zur Erzeugung einer Grenzfläche gering zu halten, wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem Kristallisationskeim um ein sphärisches Partikel handelt. Dieser besitzt aufgrund seines optimalen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses eine minimale Oberflächenenergie. Gleichzeitig kommt es bei der Keimbildung zu einer Verringerung der Änderung der freien Enthalpie durch den Energiegewinn der freien Volumenenthalpie  $\Delta G_v$ , welcher auf das Freiwerden von Gitterenergie zurückzuführen ist. Demnach setzt sich die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  eines Nukleationskeims, wie in Gleichung 2.1 dargestellt, aus dem negativen volumenabhängigen Term  $\Delta G_v$  und dem positiven oberflächenabhängigen Term  $\Delta G_o$  zusammen.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_o = -\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{RT \ln S}{V_m} + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $r$  der Radius des Nukleationskeims,  $R$  die ideale Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $S$  der Übersättigungsgrad,  $V_m$  das molare Volumen der Lösung und  $\gamma$  die Oberflächenenergie.

In Abbildung 2.2 sind die Abhängigkeiten der drei genannten Enthalpien vom Keimradius graphisch dargestellt. Aufgrund dessen, dass der Volumenanteil mit der dritten Potenz des Radius in die Änderung der freien Enthalpie einfließt, ist dessen Beitrag größer als der des quadratisch abhängigen Oberflächenanteils. Anhand der roten Kurve zeigt sich, dass für kleine Radien, wenn das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis groß ist, die Änderung der freien Enthalpie in der Summe positiv ist. Mit größer werdendem Radius dominiert der Volumenanteil, wodurch die freie Enthalpie zunächst ein Maximum erreicht und anschließend abfällt. Der an diesem Maximum erreichte Radius wird als kritischer Radius  $r^*$  bezeichnet, welcher die minimale Größe darstellt, bei welcher ein Keim stabil ist. An diesem Punkt sind die chemischen Potentiale im Keim und der umgebenden Lösung gleich und sowohl Auflösung als auch Wachstum führen zum Energiegewinn. Unterhalb des kritischen Radius verringert der Keim seine freie Enthalpie durch die teilweise oder komplette Auflösung, während der Keim oberhalb des kritischen Radius seine freie Enthalpie durch Wachstum reduziert. Die zur Bildung eines solchen kritischen Keims benötigte Enthalpie  $\Delta G^*$  entspricht der Aktivierungsenergie für die Nukleation und ist damit die minimale Energie, welche für die Erzeugung stabiler Keime in der Lösung erforderlich ist.

Zur Bestimmung des kritischen Radius  $r^*$  (Gleichung 2.2) und der Aktivierungsenergie  $\Delta G^*$  (Gleichung 2.3) wird das Maximum der freien Enthalpie  $\Delta G^*$  durch die erste Ableitung ermittelt, wobei  $r = r^*$  gilt.

$$r^* = \frac{2 \gamma V_m}{R T \ln S} \quad (2.2)$$

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \gamma r^{*2} \quad (2.3)$$

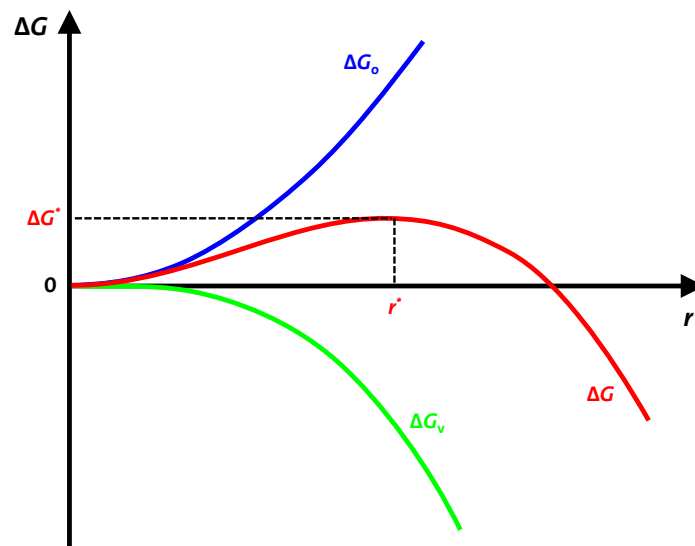
Eine weitere wichtige Größe ist die Nukleationsrate, welche die Anzahl der gebildeten Keime pro Zeit und Volumeneinheit angibt. Dies lässt sich mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben (Gleichung 2.4).<sup>[40]</sup>

$$\frac{dN}{dt} = A \exp \left( - \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad (2.4)$$

Durch Einsetzen von  $\Delta G^*$  aus Gleichung 2.3 und  $r^*$  aus Gleichung 2.2 ergibt sich folgender Ausdruck für die Nukleationsrate (Gleichung 2.5).

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{16 \pi \gamma^3 V_m^2}{3 k_B^3 T^3 N_A^2 (\ln S)^2}\right) \quad (2.5)$$

Hierbei sind  $N$  die Anzahl an Keimen,  $t$  die Zeit,  $A$  der präexponentielle Faktor,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $N_A$  die Avogadro-Konstante. Es ist ersichtlich, dass die Nukleationsrate hauptsächlich von der Temperatur, dem Übersättigungsgrad und der Oberflächenenergie abhängt. So werden beispielsweise bei höherer Temperatur und Übersättigung mehr Keime gebildet, welche allerdings kleiner sind.

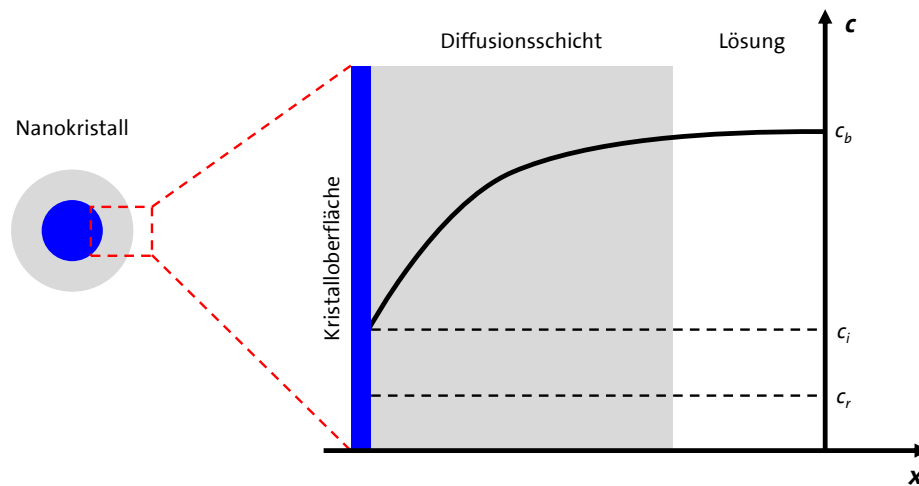


**Abbildung 2.2: Freie Enthalpie-Diagramm für die homogene Nukleation.** Es ist die Abhängigkeit der freien Enthalpie  $\Delta G$  von Radius der gebildeten Keime  $r$  dargestellt. Der Kurvenverlauf ist ein Resultat aus den Beiträgen der positiven Oberflächenenthalpie  $\Delta G_o$  und der negativen Volumenenthalpie  $\Delta G_v$ . Das Maximum ist beim kritischen Radius  $r^*$  erreicht und entspricht der Aktivierungsenergie für die Nukleation  $\Delta G^*$ .

### 2.1.1.2 Klassisches Wachstum

Als klassisches Wachstum wird die Anlagerung von Monomeren aus der Lösung an die Nukleationskeime bezeichnet. Dabei ist das Kristallwachstum von zwei Prozessen abhängig. Im ersten Prozess wird das Monomer durch die Lösung bis hin zur Kristalloberfläche durch Diffusion transportiert. Der zweite Prozess beinhaltet die Reaktion dieser Monomere auf der Oberfläche und damit deren Einbau in das Kristallgitter. In Abbildung 2.3 sind diese beiden Prozesse veranschaulicht. Es wird angenommen, dass die Oberfläche des sphärischen Nanokristalls in einer

homogenen Lösung von einer Diffusionsschicht der Dicke  $\delta$  umgeben ist. Innerhalb dieser kugelsymmetrischen Diffusionsschicht kommt es zu einem Konzentrationsgradienten, wobei die Konzentration an Monomer zur Kristalloberfläche hin abnimmt. In der Lösung liegt eine Monomerkonzentration  $c_b$  vor, wohingegen an der Oberfläche des Kristalls die Monomerkonzentration  $c_i$  vorliegt.<sup>[9]</sup>



**Abbildung 2.3: schematische Darstellung des Monomerkonzentrationsgradienten als Funktion des Abstandes.** Sphärische Nanokristalle (blau) sind in Lösung von einer Diffusionsschicht (grau) umgeben. In der Lösung liegt eine Konzentration  $c_b$  vor, welche mit geringer werdendem Abstand zum Nanokristall sinkt. An der Oberfläche des Kristalls ist die Konzentration  $c_i$ .

Der Transport der Monomere durch die Lösung zur Keimoberfläche wird durch das 1. Ficksche Diffusionsgesetz beschrieben (Gleichung 2.6)

$$J = 4 \pi x^2 D \frac{dc}{dx} \quad (2.6)$$

Hierbei sind  $J$  der Fluss,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c$  die Monomerkonzentration und  $x$  der Abstand zum Nanokristallmittelpunkt.

Je nachdem ob es sich um diffusionskontrolliertes Wachstum, oberflächenreaktionskontrolliertes Wachstum oder um eine Kombination beider Mechanismen handelt, ergeben sich unterschiedliche Gleichungen für die Wachstumsrate. Die Wachstumsrate beschreibt die Änderung des Radius eines Keims mit der Zeit.<sup>[32,42]</sup>

Falls die Diffusion der limitierende Faktor ist, wird die Wachstumsrate nach Gleichung 2.7 definiert. Das Keimwachstum wird durch die Geschwindigkeit, mit welcher das Monomer zur Oberfläche diffundiert, gesteuert.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D V_m}{r} (c_b - c_r) \quad (2.7)$$

Hierbei sind  $r$  der Nanokristallradius,  $t$  die Zeit,  $D$  die Diffusionskoeffizient,  $V_m$  das molare Volumen der Lösung,  $c_b$  die Monomerkonzentration in der Lösung und  $c_r$  die Löslichkeit des Nanokristalls.

Falls die Oberflächenreaktion der limitierende Faktor ist, kann die Wachstumsrate nach Gleichung 2.8 bestimmt werden. Hierbei wird das Keimwachstum durch die Geschwindigkeit, mit welcher die Monomere in den wachsenden Kristall eingebaut werden, beeinflusst und in Form der Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion  $k$  ausgedrückt.

$$\frac{dr}{dt} = k V_m (c_b - c_r) \quad (2.8)$$

Falls es sich um eine Kombination aus diffusions- und oberflächenreaktionskontrolliertes Wachstum handelt, welche limitierend wirkt, wird die Wachstumsrate mit Gleichung 2.9 beschrieben.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D V_m (c_b - c_r)}{r + \frac{D}{k}} \quad (2.9)$$

Die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes für das Wachstum wird aus dem Verhältnis der Diffusionskonstanten  $D$  und der Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion  $k$  ermittelt. Wenn  $k \gg D$  ist die Reaktion diffusionskontrolliert, während bei  $k \ll D$  die Oberflächenreaktion vorherrschend ist.

## 2.1.2 Oberflächen und Liganden – Das Zusammenspiel

Der makroskopische Festkörper hat eine kleine Menge an Oberflächenatomen im Vergleich zum Volumenanteil, weswegen der Bruch einer chemischen Verbindung an der Außenseite nur einen minimalen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat. Auf der nanoskaligen Ebene sorgt das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis dafür, dass die Bedeutung der Oberfläche stark zunimmt und entscheidende Auswirkungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanokristallen hat. Die Oberfläche kann signifikant einige Eigenschaften, wie

Löslichkeit und Lumineszenz,<sup>[43]</sup> verändern und kann komplett neue Effekte, wie Oberflächenplasmonenresonanz<sup>[44]</sup> oder größenabhängige katalytische Aktivitäten<sup>[45]</sup>, generieren.

Beim Wachstum eines Kristalls bilden sich facettierte Oberflächen aus, welche durch die Kristallstruktur des Materialies vorgegeben sind. Jede Oberflächenfacette besitzt eine individuelle Oberflächenenergie, welche sich aus der Anordnung der Atome auf dieser ergibt. Zum Beispiel ergeben die Berechnungen für die Oberflächenenergie der häufigsten Facetten von kubischen ZnS-Nanokristallen, dass die {100}-Facette mit 2,56 J/m<sup>2</sup> die energiereichste Facette ist, gefolgt von der {111}-Facette mit 1,84 J/m<sup>2</sup> und der {110}-Facette mit 0,39 J/m<sup>2</sup>.<sup>[46]</sup> Hingegen ist bei hexagonalen ZnS-Nanokristallen die {0001}-Facette mit 1,52 J/m<sup>2</sup> energiereicher als die {10 $\bar{1}$ 0}-Facette mit 1,00 J/m<sup>2</sup> und die {10 $\bar{1}$ 1}-Facette mit 0,28 J/m<sup>2</sup>.<sup>2</sup> Bei Nanomaterialien führt deren großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis dazu, dass die Oberflächenenergien dieser kristallographischen Flächen einen entscheidenden Einfluss auf die Form und Größe der Nanokristalle ausüben. Dabei spielen stabilisierende Verbindungen, welche an die Oberfläche binden und so die Oberflächenenergien verändern können, eine wichtige Rolle. Die Bindung zwischen einem Oberflächenatom und einer stabilisierenden Verbindung bei einem Nanokristall lässt sich mit der zwischen einem Metallatom und einem Liganden in einem Koordinationskomplex vergleichen. Aufgrund dieser Analogie zur Komplexchemie wird im Folgenden der Begriff „Ligand“ verwendet, anstelle der allgemeinen Bezeichnung „stabilisierende Verbindung“.

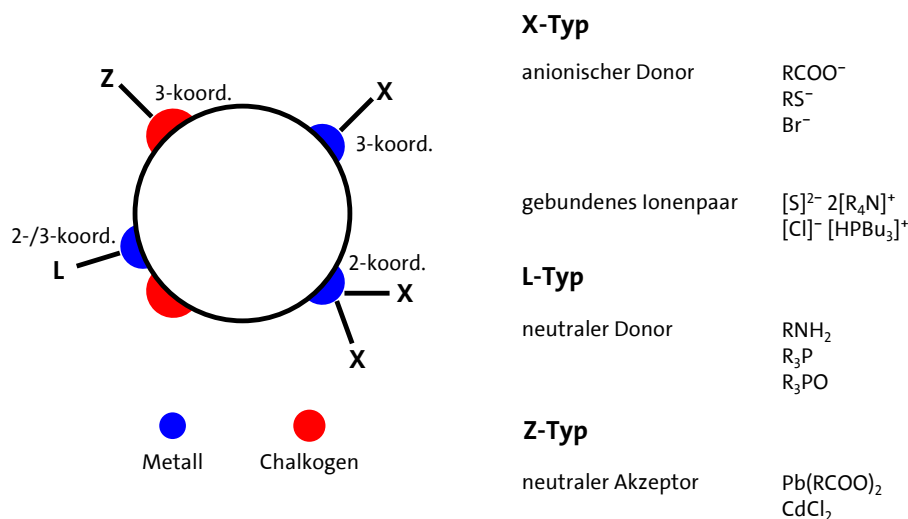
Zur Beschreibung der Interaktion von Ligand und Nanokristalloberfläche wird die *Covalent Bond Classification* Methode verwendet, welche ursprünglich für Metallkomplexe entwickelt<sup>[47]</sup> und für Nanokristalle angepasst wurde<sup>[48]</sup>. Es werden drei Arten von Liganden unterschieden, wobei diese Einteilung auf der Anzahl der beteiligten Elektronen bei neutraler Form und der Identifizierung der Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Gruppen basiert. L-Typ-Liganden sind Zwei-Elektron-Donatoren, welche über ein freies Elektronenpaar an ein Metallatom auf der Oberfläche koordinativ binden. Zu dieser Klasse gehören unter anderem Amine, Phosphine und Phosphinoxide. Bei den X-Typ Liganden handelt es sich um Ein-Elektron-Donatoren, weshalb für die Bindung ein Elektron des Metallatoms benötigt wird. In der Praxis wird die Metall-Ligand-Bindung oft heterolytisch gespalten, sodass sich anionische Fragmente

---

<sup>2</sup> Im hexagonalen bzw. tetragonalen Kristallsystem werden häufig zur leichteren Identifizierung symmetrieäquivalenter Kristallfacetten die Bravis-Miller-Indizes (*hki*) anstelle der Miller-Indizes (*hkl*) verwendet. Die Indizes *h*, *k*, und *i* sind identisch mit den korrespondierenden Miller-Indizes, während der Index *i* sich aus  $-(h + k)$  ergibt. Die beobachteten Reflexe in Diffraktogrammen werden in der Literatur und in den Datenbanken für Beugungsdaten immer mit Miller-Indizes angegeben, unabhängig vom Kristallsystem.



bilden. Von daher können X-Typ-Liganden neutrale Radikale, welche an eine neutrale Stelle an der Oberfläche binden (jeder mit einem ungepaarten Elektron), oder, was häufiger vorkommt, einwertige Ionen, welche an eine entgegengesetzt geladene Stelle an der Oberfläche binden, sein. Typische X-Typ-Liganden sind z.B. Carboxylate, Thiolate und Phosphate, aber auch anorganische Ionen oder gebundene Ionenpaare zählen dazu. Z-Typ-Liganden hingegen sind Zwei-Elektron-Akzeptoren, welche durch Elektronenaufnahme an die Oberflächenatome koordinieren. Beispiele dafür sind Blei(II)-oleat oder Cadmiumchlorid. Eine Übersicht der verschiedenen Ligandklassen sowie deren Koordination an die Oberfläche ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Während die nukleophilen L- und X-Typ-Liganden an die elektronenarmen Metallatome an der Oberfläche binden, wechselwirken die Z-Typ-Liganden mit den elektronenreichen Stellen. Dies ist vor allem der Fall für Nanokristalle aus Metallchalkogeniden und -oxiden. Hinzukommt, dass bei Metalloxid-Nanokristallen auch positiv geladene, elektrophile X-Typ-Liganden, wie das Proton, an die Oberfläche koordinieren können.<sup>[49]</sup>



**Abbildung 2.4: Klassifizierung der Ligandbindung an die Nanokristalloberfläche nach der Covalent Bond Classification Methode.** Neutrale L-Typ-Liganden sind Elektronendonatoren und binden an elektronenarme Metallatome auf stöchiometrischen Oberflächenfacetten. Anionische X-Typ-Liganden binden an die Metallkationen auf metallreichen Oberflächenfacetten, um die Ladung auszugleichen. Neutrale Z-Typ-Liganden sind Elektronenakzeptoren und binden an die elektronenreichen, unterkoordinierten Chalkogenatome. RCOO<sup>-</sup>: Carboxylat; RS<sup>-</sup>: Thiolat; R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>: Ammonium; HPBu<sub>3</sub><sup>+</sup>: Phosphonium; RNH<sub>2</sub>: Amin; R<sub>3</sub>P: Phosphin; R<sub>3</sub>PO: Phosphinoxid.

Unabhängig von ihrem Typ bilden die an den Nanokristall anheftenden Liganden eine Schicht aus, welche in erster Linie die ungebundenen Bindungen sättigt, auch als Passivierung bezeichnet, und die Nanokristalle von der Umgebung abschirmt.<sup>[50]</sup> Neben diesen primären Funktionen erfüllen Liganden weitere Aufgaben. Die Anwesenheit von Liganden während der Synthese kann genutzt werden, um die Größe, Form und Kristallstruktur zu kontrollieren, in-

dem diese die Nukleations- und Wachstumskinetik beeinflussen (siehe Kapitel 2.1.3). Dies ist möglich, weil es sich bei der Interaktion zwischen der Oberfläche und den Liganden um ein dynamisches Gleichgewicht handelt. Die Liganden unterliegen einem ständigen Wechsel von Adsorption und Desorption an die Oberfläche in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und ihrer Bindungsstärke. Auf der einen Seite ist es den Liganden durch die Adsorption möglich ein unkontrolliertes Wachstum bis zum makroskopischen Kristall zu verhindern. Die Absättigung der Oberflächenatome erhöht die Aktivierungsenergie für das nachfolgende Wachstum und steht damit der Verringerung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses, welches die treibende Kraft des Wachstums ist, entgegen. Daraus resultierend wird das Wachstum verlangsamt, wenn nicht sogar vollständig gehemmt. Auf der anderen Seite werden durch die Desorption wieder ungesättigte Oberflächenatome freigesetzt, welche durch weitere Anlagerung von Monomeren erneut abgesättigt werden können.

Nach der erfolgreichen Herstellung der Nanokristalle sorgen die Liganden für die notwendige kolloidale Stabilität in Lösung. Dafür stehen zwei grundsätzlich komplementäre Ansätze zur Verfügung. Eine elektrostatische Stabilisierung wird durch Adsorption von Ionen an die Kristalloberfläche ermöglicht, wobei die dann auf der Oberfläche entstehende Ladung durch entgegengesetzt geladene Ionen in der Diffusionsschicht um den Nanokristall ausgeglichen wird. Eine sterische Stabilisierung erfolgt durch die Anlagerung meist langkettiger, organischer Moleküle. Die Abstoßung und damit die Verhinderung der Agglomeration sind bei elektrostatisch stabilisierten Nanokristallen durch die gleichnamige Ladung in der Diffusionsschicht und bei sterisch stabilisierten Nanokristallen durch die hinausragenden, langen Verzweigungen bedingt.

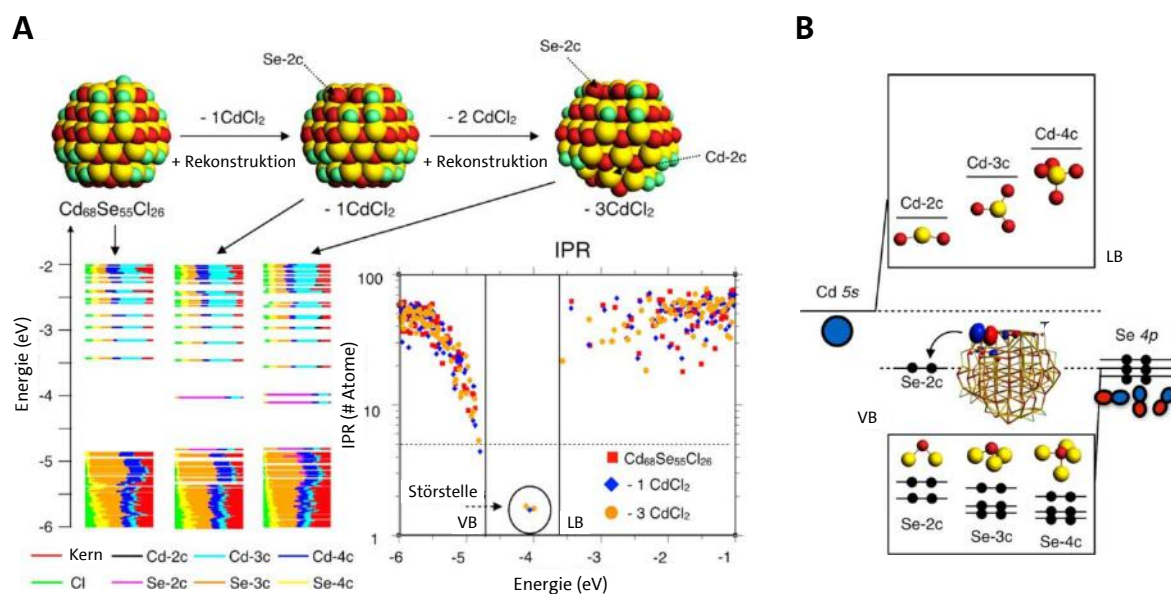
Indem die für die Synthese optimierten Liganden durch anwendungsorientiertere Liganden, wie organische oder anorganische Ionen und Polymere,<sup>[51-55]</sup> leicht ausgetauscht werden können, vergrößert sich die Vielfältigkeit und Flexibilität der Nanokristallmaterialien in Bezug auf Verarbeitung und Anwendung.

Ein gängiges Problem von Halbleiteroberflächen, besonders im Falle von Halbleiter-Nanokristallen mit hohem Anteil an Oberflächenatomen, sind auf der Oberfläche lokalisierte elektronische Zustände, auch Oberflächenzustände genannt. Diese Störstellen werden als durch Oberflächenatome mit ungesättigten Koordinationsstellen verursachte elektronische Zustände innerhalb der Halbleiterbandlücke interpretiert. Die Bildung solcher Störstellen kann

durch eine unvollständige Passivierung der Oberfläche, durch Oxidation der Oberfläche oder durch Reaktion mit reduzierenden bzw. oxidierenden Verbindungen während der Synthese ausgelöst worden sein. Dies hat zur Folge, dass sich die optischen und elektronischen Eigenschaften verändern können. Bisher ist der erfolgreichste Ansatz zur Eliminierung der Störstellen das Wachsen eines anderen Materials um den Nanokristall in Form einer Kern-Schale-Struktur.<sup>[56]</sup> Dadurch können z.B. Photolumineszenzquantenausbeuten (engl. *photoluminescence quantum yield*, PLQY) von über 90 % erreicht werden.<sup>[57]</sup> Dem steht gegenüber, dass die Schale lichtangeregte Ladungsträger im Kern einsperrt. Dies führt zu schlechten Leistungen bei optoelektronischen Anwendungen, welche einen Ladungstransport zwischen benachbarten Nanokristallen voraussetzen. Hinzu kommt, dass die Oberfläche der Schale selbst unzureichend passiviert sein kann und somit wieder störende Oberflächenzustände vorhanden wären. Einen effizienteren Ansatz in Bezug auf Oberflächenpassivierung und Ladungstransport stellt der Einsatz von Liganden, welche an die ungesättigten Koordinationsstellen binden, dar. Die durch diese Bindung resultierenden Molekülorbitale können mit den Zuständen in dem Valenz- bzw. Leitungsband hybridisieren und so die Oberflächenzustände entfernen.<sup>[58–62]</sup>

In den jüngsten experimentellen Studien von verschiedenen Metallchalkogenid-Nanokristallen hat sich gezeigt, dass diese nicht-stöchiometrisch sind und dass die durch den Überschuss von Metallkationen auf der Oberfläche erzeugte Ladung mit Hilfe von anionischen X-Typ-Liganden kompensiert werden kann.<sup>[48,63–65]</sup> Für die II-VI- und IV-VI-Metallchalkogenide gilt, dass der Ladungsausgleich bei einem exakten 1:2-Verhältnis zwischen Metallkation und anionischen Ligand stattfindet. Dies macht das anorganisch-organische System gewissermaßen stöchiometrisch, sodass dieses im Prinzip eine saubere Bandlücke, frei von Oberflächenzuständen, aufweist.<sup>[66]</sup> Jedoch fanden Anderson *et al.* heraus, dass CdSe-Nanokristalle eine Oberflächenligandkonzentration von drei Liganden pro nm<sup>2</sup> aufwiesen, welche unterhalb der Oberflächenatomdichte lag und damit nicht alle Metallatome auf der Oberfläche passiviert waren.<sup>[65]</sup> Zusätzlich entdeckten sie einen schrittweisen Abfall der PLQY bei Reduzierung der Cadmiumcarboxylat-Bedeckung auf der Oberfläche. Diese Beobachtung und einige theoretische Arbeiten deuteten<sup>[67,68]</sup> darauf hin, dass die Entfernung von Z-Typ-Liganden von der Oberfläche die Oberflächenstörstellen einführt. Theoretische Studien von Houtepen *et al.* bestätigten den geringfügigen Einfluss von L-Typ- und X-Typ-Liganden auf die Orbitalenergieniveaus der Nanokristalle.<sup>[69]</sup> Hingegen hat die Entfernung eines Z-Typ-Liganden immense Auswirkungen auf die elektronische Struktur, wie die Abbildung 2.5 zeigt. Dadurch bildet sich ein nur zweifach-kordinie-

rtes Se-Atom, welches die Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugt. Die Se4p-Orbitale sind orthogonal zu den benachbarten Cd5s-Orbitalen und dies führt im Falle eines zweifach-koo-  
 ordinierten Se-Atoms zu lokalisierten, nichtbindenden Orbitalen in der Mitte der Bandlücke und  
 damit zu den Störstellen. Dies erklärt auch, warum die Photolumineszenz der CdSe-Nanokris-  
 talle in der Arbeit von Anderson *et al.* mit der Zugabe von Z-Typ-Liganden wiederhergestellt  
 werden konnte.<sup>[65]</sup> Der Z-Typ-Ligand ist ein Elektronenakzeptor und bindet an das Elektronen-  
 paar im Se4p-Orbital des zweifach-koo-  
 ordinierten Se-Atoms. Dadurch erhöht sich die Koordina-  
 tionszahl auf drei und es befindet sich kein Se4p-Orbital mehr in der Bandlücke.



**Abbildung 2.5: Zusammenhang zwischen der Entfernung von Z-Typ-Liganden und dem Entstehen von Störstellen in der Bandlücke bei nicht-stöchiometrischen Metallchalkogenid-Nanokristallen.** (A) Molekülorbitale (links unten) für den ursprünglichen Cd<sub>68</sub>Se<sub>55</sub>Cl<sub>26</sub>-Nanokristall (links oben), mit einem (mittig oben) und drei (rechts oben) CdCl<sub>2</sub>-Z-Typ-Liganden weniger nach der Oberflächenrekonstruktion. Für jedes Molekülorbital sind die Längen der verschiedenen Liniensektionen sowie der fraktionelle Anteil der unterschiedlichen Atome farblich gekennzeichnet. Das *inverse participation ratio* (IPR, rechts unten) wird für alle Strukturen gezeigt. Es ist ebenfalls die korrekte Position des Valenz- (VB) und des Leitungsbandes (LB) in Form der schwarzen Linie als Kombination aller drei Systeme dargestellt. (B) Schema der Molekülbindung zwischen den Cd- und Se-Atomen und deren Effekt auf die Energie der resultierenden Orbitale. Überarbeitet mit Genehmigung von [A. J. Houtepen, Z. Hens, J. S. Owen, I. Infante, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 752–761.]<sup>[69]</sup> © 2017 American Chemical Society.

### 2.1.3 Kontrolle über Größe, Form und Kristallstruktur

Wie bereits erwähnt, bestimmen Größe, Form und Kristallstruktur die Eigenschaften von Nanokristallen, weswegen über diese Kontrolle erlangt werden muss. Dabei spielen verschiedene Parameter während der Synthese, insbesondere die Liganden und die Oberflächen, eine wichtige Rolle, welche die Prozesse der Nukleation und des Wachstums beeinflussen.

## Größenkontrolle

Wenn der Durchmesser von Halbleiter-Nanokristallen kleiner als der Exziton-Bohr-Radius im makroskopischen Kristall ist, kommt es zu einer räumlichen Einschränkung des Ladungsträgers. Die Verringerung des Kristallradius bedeutet aber eine Zunahme der kinetischen Energie der Ladungsträger, wodurch sich die Bandlücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband vergrößert und die kontinuierlichen Energiebänder sich in diskrete, quantisierte Energieniveaus aufspalten. Dieser Effekt, dass die Bandlücke von der Kristallgröße abhängt, wird als Größenquantisierungseffekt bezeichnet. Da allen voran die optischen und elektronischen Eigenschaften durch die Größe der Bandlücke bestimmt werden, ist eine Größenkontrolle von immenser Bedeutung.

Der häufigste Wachstumsmechanismus ist das Wachstum durch den Verbrauch von Monomer, auch klassisches Wachstum genannt. Die gebildeten Keime wachsen nur durch weitere Anlagerung von Monomer, bis das Wachstum durch vollständigen Monomerverbrauch beendet ist. Bei einer schnellen Nukleation bilden sich viele Keime, auf welche das restliche Monomer verteilt aufwächst, und es entstehen kleine Nanokristalle. Im Vergleich dazu werden bei einer langsamen Nukleation weniger Keime bei gleicher Monomermenge geformt, wodurch es zum Erhalt von größeren Nanokristallen kommt. Damit resultiert die Größe der Nanokristalle aus dem Verhältnis von Nukleationsrate und Wachstumsrate. Ein hohes Verhältnis, also eine hohe Nukleationsrate und eine niedrige Wachstumsrate, verringert die Größe des Nanokristalls und umgekehrt führt ein kleines Verhältnis zu einer Vergrößerung der Nanokristalle. Eine höhere Nukleationsrate lässt sich durch eine höhere Reaktionstemperatur oder einen höheren Übersättigungsgrad erreichen. Hingegen wird durch eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten oder der Monomerlöslichkeit eine gesteigerte Wachstumsrate erhalten. Diese Parameter wiederum werden durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel, Liganden oder Vorläuferverbindungen modifiziert. Zum Beispiel synthetisierten Yu *et al.* CdS- und CdSe-Nanokristalle in einem Größenbereich von 1 nm bis 6 nm bzw. von 2 nm bis 20 nm, indem die Menge an Liganden in der Synthese variiert wurde.<sup>[70]</sup> Hingegen verwendeten Murray *et al.* die Wachstumstemperatur, um monodisperse PbSe-Nanokristalle mit einer Größe von 3,5 nm bis 15 nm herzustellen.<sup>[43]</sup>

Ein wichtiges Qualitätskriterium für die Herstellung von einheitlichen Nanokristallen ist die schmale Größenverteilung, welche in der Wachstumsphase festgelegt wird. Dabei spielen zwei Effekte eine besondere Rolle, welche jedoch einen gegenteiligen Einfluss auf die Größenverteilung ausüben. Wie bereits erwähnt, lösen sich Keime mit einer Größe unterhalb des kriti-

schen Radius wieder auf, wobei der kritische Radius keine festgelegte Größe darstellt, sondern von der Monomerkonzentration abhängig ist. Wie in Gleichung 2.3 ersichtlich, ist der kritische Radius umso kleiner, je höher die Übersättigung und damit die Monomerkonzentration in der Lösung sind. Eine hohe Monomerkonzentration führt folglich zu einer schnellen Wachstumsrate. Die höhere Wachstumsgeschwindigkeit und die im Vergleich zu größeren Partikeln höhere Oberflächenenergie führen dazu, dass kleinere Partikel schneller wachsen als größere. Dieser Effekt wird als Fokussierung bezeichnet und verursacht eine schmale Größenverteilung.<sup>[71]</sup> Im Gegensatz dazu bedingt eine niedrige Monomerkonzentration einen großen kritischen Radius und folglich eine langsamere Wachstumsrate der großen Partikel. Wenn die kleineren Partikel nun unter den kritischen Radius fallen, beginnen sie sich auszulösen. Dadurch steht erneut Monomer zur Verfügung, welches nun zu den größeren Partikeln in der Verteilung diffundiert und diese weiter wachsen lässt. Dieser Effekt wird als Ostwald-Reifung<sup>[38,72]</sup> bezeichnet. Durch dieses ungleichmäßige Wachstum findet eine Defokussierung statt, welche eine breite Größenverteilung hervorruft.<sup>[9]</sup> Um eine solche Defokussierung zu verhindern, muss die Wachstumsphase beendet werden, sobald sich die Monomerkonzentration der Löslichkeitsgrenze, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, nähert und der Prozess der Fokussierung sich dem Ende zuneigt.

### **Formkontrolle**

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Nanokristallen sind nicht nur abhängig von deren Größe, sondern auch von deren Form. Dies liegt daran, dass die Anzahl an spezifischen Gitterstrukturen durch die verschiedenen Kristallfacetten festgelegt wird, welche wiederum von der Kristallform abhängen. Die materialspezifische Kristallstruktur des Keimes bestimmt während der Nukleation, welche Facetten ausgebildet werden und welche späteren Formen favorisiert sind. Die endgültige Form des Nanokristalls wird während der Wachstumsphase festgelegt.

Wenn Keime eine isotrope Kristallstruktur, wie die Natriumchlorid- oder die ZB-Struktur, aufweisen, so wachsen diese entlang aller drei kristallographischen Achsen (isotropes Wachstum) und resultieren in 0D-Formen, wie Sphären oder Würfel. Besitzen die Keime jedoch eine anisotrope Kristallstruktur, wie die Wurtzit-(WZ)-Struktur oder Anatas-Struktur, kommt es zu einem Wachstum entlang einer kristallographisch reaktiveren Richtung (anisotropes Wachstum) und es bilden sich 1D- und 2D-Formen, wie Stäbchen und Plättchen. Dies lässt sich damit erklären, dass jede Facette eines Kristalls eine bestimmte Oberflächenenergie besitzt, welche

sich durch die Anordnung der Atome auf dieser ergibt. Da die Minimierung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses die treibende Kraft des Wachstums ist, wachsen Facetten mit hoher Oberflächenenergie schneller und haben somit eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit. Das schnelle Wachstum sorgt dabei entweder für ein Verschwinden der energiereichen Facetten oder zumindest für eine Verkleinerung der Facetten. Damit bestimmen die Kristallfacetten mit den geringeren Oberflächenenergien die Kristallform und es ergibt sich die thermodynamisch stabilste Form für die jeweilige Kristallstruktur.

Neben dieser durch die Kristallstruktur vorgegebenen Form können die Nanokristalle auch weitere, meist kinetisch bevorzugte Formen annehmen. Dies kann realisiert werden, indem die Wachstumsgeschwindigkeiten der Facetten relativ zueinander verändert werden. Die Modifizierung der Oberflächenenergien kann durch Einstellen der Reaktionsparameter, wie Monomerkonzentration, Reaktionstemperatur, oder Liganden, erfolgen. Liu *et al.* synthetisierten unterschiedliche geformte CdSe-Nanokristalle mit Zinkblende-(ZB)-Struktur aufgrund veränderter Reaktionstemperatur in Anwesenheit des Liganden Ölsäure.<sup>[73]</sup> Bei einer Reaktionstemperatur von 275 °C wurden Würfel mit {100}-Facetten beobachtet, während bei 250 °C Tetraeder mit {111}-Facetten gebildet wurden. Theoretische Berechnungen zeigten, dass die Oberflächenenergie der {111}-Facette größer war als die der {100}-Facette. Die höhere Reaktionstemperatur führte zu einer schwächeren Bindung des Liganden an die Oberfläche und somit zu einer schnelleren Adsorption und Desorption des Liganden. Um die Gesamtoberflächenenergie des Kristalls zu minimieren wurde das Wachstum der energiereichen {111}-Facetten begünstigt und die thermodynamisch stabilere Form mit den energieärmeren {100}-Facetten bildete sich. Bei einer niedrigeren Temperatur war die Bindung des Liganden an die {111}-Facetten durch eine höhere Adsorptionsenergie stärker. Dadurch verringerte sich die Oberflächenenergie der {111}-Facette relativ zu den anderen Facetten und die {111}-facettierten Tetraeder entstehen. Im Falle von PbS- und PbSe-Nanokristallen veränderte sich die Form von Oktaeder über Oktaederstumpf und Würfelstumpf zum Würfel mit steigender Ölsäurekonzentration.<sup>[74,75]</sup> Es zeigte sich, dass die unterschiedlichen Bindungsenergien der Ölsäure auf den {100}-und {111}-Facetten in einem unterschiedlichen Ligandbedeckungsgrad resultierten.<sup>[76]</sup> Bei unbedeckten PbE-Nanokristallen war die Oberflächenenergie der {111}-Facette höher als die der {100}-Facette. Bei geringer Ölsäurekonzentration wurde die {111}-Oberfläche effektiver passiviert und deren Oberflächenenergie wurde kleiner als die der {100}-Facette, weshalb ein Oktaeder mit {111}-Facetten entstand. Bei hoher Ölsäurekonzentration wurde dann die {100}-Facette passiviert und es bildete

sich der {100}-facettierte Würfel. Es hat sich aber auch herausgestellt, dass Liganden selektiv an bestimmte Oberflächenfacetten binden. Zum Beispiel binden die Phosphinsäuren bei einer hexagonalen Struktur an die  $\{10\bar{1}0\}$ - und  $\{10\bar{1}1\}$ -Facetten, ermöglichen so das Wachstum entlang der  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung und es bilden sich Stäbchen.<sup>[77]</sup> Im Gegensatz dazu binden Thiole bei einer hexagonalen Struktur an die {0001}-Facetten und in Folge dessen kommt es zu einem Wachstum entlang der  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ - und  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ -Richtung und zur Bildung von Plättchen.<sup>[78]</sup>

### Kristallstrukturkontrolle

Die Form und deshalb die freiliegenden Facetten von Nanokristallen werden im Wesentlichen durch die Kristallstruktur bestimmt und können durch die Manipulation der Oberflächenenergie kontrolliert werden. Als ein Basisparameter von kristallinen Materialien kann die Kristallstruktur nicht nur die intrinsischen Eigenschaften, wie Gitterkonstante, Atomanordnung oder Bandstrukturen, vorgeben, sondern auch das Wachstumsverhalten, die chemische Stabilität und die Reaktivität beeinflussen. Deshalb ist die Kontrolle der Kristallstruktur genauso wichtig wie die anderen Aspekte Größe, Form und Oberflächenchemie. In der Regel haben Halbleiter mehr als eine stabile Kristallstruktur, wie z.B. die ZB- und WZ-Struktur von CdSe oder die Rutil-, Anatas- und Brookit-Struktur von TiO<sub>2</sub>. Das makroskopische Material kristallisiert unter Umgebungsbedingungen in der thermodynamisch stabilsten Struktur aus, und die metastabilen Strukturen werden meist erst bei hohen Temperaturen oder Drücken beobachtet. Im Vergleich dazu können bei Nanokristallen verschiedene Kristallstrukturen unter milden Bedingungen eingestellt werden.

Die gezielte Ansteuerung der Kristallstruktur kann über die Reaktionstemperatur, die Reaktivität der Vorläuferverbindungen, das Lösungsmittel und die Liganden während der Nukleationsphase erfolgen. Durch die Temperaturveränderungen während der Nukleationsphase ist es möglich, dass die Keime bereits unterschiedliche Kristallstrukturen einnehmen. Zum Beispiel war bei MnS-Nanokristallen bei höheren Temperaturen ( $> 200$  °C) die Natriumchlorid-Struktur bevorzugt und es entstanden würfelförmige Strukturen.<sup>[79]</sup> Hingegen war bei niedrigen Temperaturen um 120 °C die WZ-Struktur stabiler, weshalb sich Nanostäbchen formierten. Rhodes *et al.* stellten für Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>-Nanokristalle fest, dass reaktivere S-Verbindungen zur S-reicheren und somit zu thermodynamischeren Kristallstrukturen führten.<sup>[80]</sup> Bei der Synthese von ZnSe-Nanokristallen zeigte sich, dass der Zn<sup>2+</sup>-Komplex mit Oleylamin aufgrund der niedrigeren Bindungsenergie reaktiver als der Zn<sup>2+</sup>-Komplex mit Ölsäure war. Die höhere Reaktivität führte zu



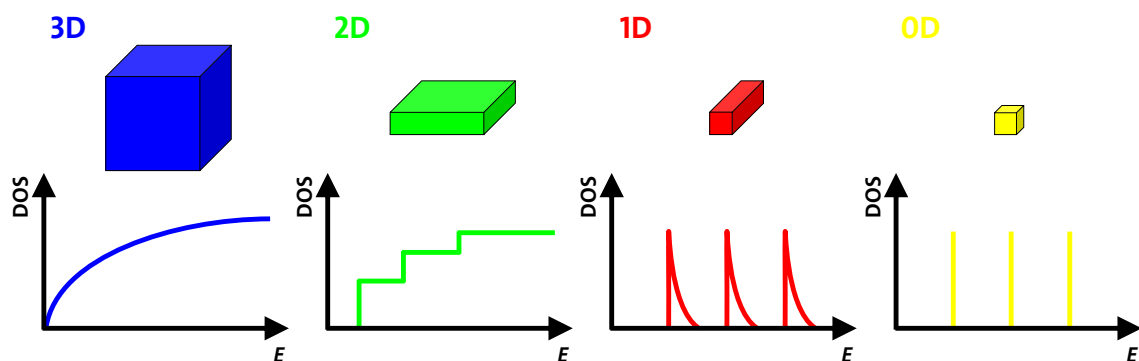
einer hohen Übersättigung der Lösung, welche dann in die thermodynamisch stabilere ZB-Struktur resultierte.<sup>[81]</sup> Gao *et al.* fanden heraus, dass nicht die Kristallstruktur des Keimes, sondern die Oberflächen-Ligand-Interaktion die endgültige Kristallstruktur bei CdSe-Nanokristallen bestimmte.<sup>[82]</sup> So förderten Phosphonat-Liganden die Bildung der WZ-Struktur sowohl in der Nukleations- als auch in der Wachstumsphase, während Carboxylat-Liganden die ZB-Struktur bevorzugt erzeugten.

## 2.2 Ultradünne, zweidimensionale Halbleiter-Nanokristalle

Das gleiche chemische Material kann drastisch andere Eigenschaften in Abhängigkeit von seiner Dimensionalität aufweisen. Die Abbildung 2.6 zeigt schematisch unterschiedlich dimensionierte Halbleiterstrukturen mit dazugehörigen Zustandsdichten in Abhängigkeit der Energie. Bei einer dreidimensionalen (3D) Struktur gibt es keine Einschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit und es kommt zu einer quasi-kontinuierlichen Zustandsdichte, basierend auf einer energieabhängigen Quadratwurzelfunktion. In einer 2D-Struktur erfahren die Ladungsträger eine Einschränkung in einer Raumrichtung und daraus ergibt sich eine stufenförmige Zustandsdichte. Bei 1D-Strukturen führt die Einschränkung der Ladungsträger in zwei Raumrichtungen zu einer sägezahnähnlichen Zustandsdichte (Van-Hove-Singularität). Im Falle einer 0D-Struktur sind die Ladungsträger in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt und die Zustandsdichte kann als eine Serie von  $\delta$ -Funktionen beschrieben werden. Dies zeigt, dass die elektronischen Eigenschaften unterschiedlich von der Dimensionalität beeinflusst werden.

Während die 0D-, 1D- und natürlich 3D-Strukturen im Fokus der Forschungsaktivitäten lagen und somit deren Eigenschaften ausführlich untersucht worden sind, haben die 2D-Strukturen bis zur Entdeckung von Graphen<sup>[14]</sup>, eine allotrope 2D-Modifikation des Kohlenstoffes, im Jahre 2004 nicht viel Aufmerksamkeit erhalten. Dies markiert den Beginn einer neuen, vielversprechenden Klasse von Nanomaterialien mit einzigartigen optischen, elektronischen, katalytischen und mechanischen Eigenschaften. Bis heute wurden eine Vielzahl von 2D-Nanomaterialien mit verschiedensten Zusammensetzungen und Kristallstrukturen synthetisiert.<sup>[17-19,83,84]</sup> Dabei lassen sich die 2D-Materialien in zwei Gruppen unterteilen: mit und ohne Schichtstruktur. Bei Materialien mit Schichtstruktur sind die Atome innerhalb einer Schicht kovalent gebunden, während die einzelnen Schichten durch schwache Van-der-Waals-Kräfte verbunden sind und durch die Stapelung der Schichten einen makroskopischen Festkörper bil-

den. Das bekannteste Beispiel für ein Schichtmaterial ist Graphit, welches sich aus Graphen-Schichten zusammensetzt. Neben Graphen gehören auch andere allotrope 2D-Materialien (z.B. Silicen, Phosphoren), Übergangsmetaldichalkogenide (z.B.  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{ZrSe}_2$ ), Metallchalkogenide (z.B.  $\text{SnSe}$ ,  $\text{GeS}$ ,  $\text{InS}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) und viele weitere Stoffklassen dazu. Hingegen kristallisieren die Materialien ohne Schichtstruktur durch chemische Bindung in alle drei Raumrichtungen zu makroskopischen Festkörpern. Zu dieser Materialgruppe gehören Metalle (z.B. Au, Ag, Pt), Metalloxide (z.B.  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) und Metallchalkogenide (z.B.  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ).



**Abbildung 2.6: schematische Darstellung unterschiedlich dimensionierter Halbleiterstrukturen mit dazugehörigen Zustandsdichten in Abhängigkeit der Energie  $E$ .** Die Reduzierung der Dimensionalität führt zu einer Änderung der Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) aufgrund der veränderten Einschränkung der Ladungsträger. 3D-Struktur: keine Einschränkung, quasi-kontinuierliche Zustandsdichte; 2D-Struktur: Einschränkung in der Dicke, stufenförmige Zustandsdichte; 1D: Einschränkung im Durchmesser, sägezahnähnliche Zustandsdichte; 0D: komplette Einschränkung, Zustandsdichte mit  $\delta$ -Funktion.

Zu den etablierten Methoden zur Herstellung von nanostrukturierten 2D-Materialien gehören die mikromechanische Exfoliation<sup>[14,85,86]</sup> sowie die flüssigphasen Exfoliation<sup>[87–89]</sup> von makroskopischen Festkörpern. Diese Synthesemethoden sind zum einen nur für Materialien mit Schichtstruktur geeignet und zum anderen ist eine vollständige Kontrolle über die Dicke, die Form, die laterale Ausdehnung sowie die Kristallstruktur des erhaltenen Produktes nicht möglich. Es lassen sich zwar kolloidale Lösungen herstellen, jedoch entweder mit geringer Konzentration oder in polaren Lösungsmitteln wie Wasser.<sup>[90]</sup> Diese Beeinträchtigungen haben zu der Entwicklung von direkt kolloidal synthetisierten 2D-Nanokristallen durch nasschemische Methoden, wie *hot-injection*, *heat-up* oder hydrothermal, geführt.<sup>[18,83,91]</sup> Dadurch ist nicht nur die Kontrolle über die verschiedenen Parameter gewährleistet, sondern auch Materialien ohne Schichtstruktur sind nun als 2D-Materialien zugänglich.

Die meisten kolloidalen 2D-Nanokristalle werden in der Literatur als Nanoblätter, Nanobänder oder Nanoplättchen bezeichnet, abhängig von ihren Seitenverhältnissen und oft auch

von der Vorliebe der Autoren. Nanoblätter haben ein großes in der Ebene liegendes Seitenverhältnis in alle Richtungen und die laterale Ausdehnung  $L$  ist deutlich größer als die Dicke  $d$  ( $L \gg d$ ). Dadurch gibt es in der Ebene kein *quantum confinement*, wodurch die Nanoblätter echte 2D-Systeme sind. Im Gegensatz dazu zeichnen sich Nanobänder durch ein größeres Seitenverhältnis in der Länge  $l$  als in der Breite  $b$  aus und die Breite ist meist nur wenig größer als die Dicke ( $l \gg d, b > d$ ). Die Nanobänder werden deswegen elektronisch als quasi-2D-Systeme betrachtet, weil das Exziton nicht nur stark in der Dicke eingeschränkt ist, sondern auch schwach in der Breite. Nanoplättchen haben ein kleineres Seitenverhältnis als Nanoblätter und die laterale Ausdehnung ist nur wenig größer als die Dicke ( $L > d$ ), weshalb diese auch quasi-2D-Systeme sind. Nanoplättchen können als Zwischenprodukt zwischen 0D-Nanokristallen und Nanoblättern gesehen werden, während Nanobänder als Zwischenprodukt zwischen 1D-Nanokristallen und Nanoblättern betrachtet werden können. Bisher ist die Synthese von kolloidalen 2D-Halbleiter-Nanokristallen auf wenige Beispiele<sup>[11,18]</sup> beschränkt, weil die Wachstumskontrolle in spezifische Richtungen (anisotropes Wachstum) schwierig ist im Vergleich zu 0D- und 1D-Nanokristallen. Bei den meisten Halbleitermaterialien sind die 0D- und 1D-Nanokristalle in der Synthese aufgrund der isotropen Oberflächenenergie bzw. aufgrund der erhöhten Oberflächenenergie in einer Ebene thermodynamisch bevorzugt. Lediglich die Halbleitermaterialien mit Schichtstruktur kristallisieren aufgrund ihres intrinsischen anisotropen Wachstums unter thermodynamischen Bedingungen in 2D-Nanokristalle.

Im Zusammenhang mit 2D-Nanomaterialien wird in der Literatur häufig die Bezeichnung „ultradünn“ verwendet, obwohl dieser Begriff keine spezifische Dicke bezeichnet.<sup>3</sup> In dieser Arbeit ist die Bezeichnung „ultradünn“ definiert als der Größenbereich, welcher dem üblicherweise als „*magic-sized*“ bezeichneten Bereich entspricht (Dicke  $\leq 2$  nm). Dieser Größenbereich ist gekennzeichnet durch das Vorhandensein von wohldefinierten, atomgenauen Clustern mit einer hohen thermodynamischen Stabilität. Diese Definition verhindert Mehrdeutigkeiten, weil diese auf thermodynamisch bestimmten Größengrenzen beruht, welche nur schwach von der Zusammensetzung abgänglich sind, und nur Halbleiter-Nanokristalle umfasst, welche sich stark im *quantum confinement* befinden. In Tabelle 2.1 sind einige Beispiele für direkt synthetisierte kolloidale ultradünne 2D-Nanokristalle sowie deren Größe und Form zusammengefasst. Dabei sind CdE-Nanokristalle die am meist untersuchten Materialien und weisen bemerkenswerte

---

<sup>3</sup> Die Bezeichnung „ultradünn“ wird oft verwendet, um eine Dicke von wenigen atomaren Monolagen anzuzeigen. Im Falle von Halbleiter-Nanokristallen wird damit angegeben, dass die Dicke hinreichend klein ist, um ein *quantum confinement* zu erzeugen. Dies ist jedoch abhängig von der Zusammensetzung des Halbleitermaterials und dessen spezifischen Exziton-Bohr-Radius, welcher in einem Bereich von 2 nm bis 50 nm liegt.<sup>[92]</sup>

optische Eigenschaften auf.<sup>[27,29,93–95]</sup> Neben der Direktsynthese ist es auch möglich über Kationenaustauschreaktionen weitere Materialien zu generieren. So zeigten Izquierdo *et al.*, dass durch den Austausch von  $\text{Cd}^{2+}$ - gegen  $\text{Hg}^{2+}$ -Kationen HgTe-Nanoplättchen (rechteckig;  $d = 1,1 \text{ nm}$ ;  $L = 100 - 300 \text{ nm}$ ) aus CdTe-Nanoplättchen hergestellt werden könnten.<sup>[96]</sup> Durch den partiellen Austausch von  $\text{Cu}^+$ - gegen  $\text{In}^{3+}$ -Kationen gelang es Mu *et al.* CuInS<sub>2</sub>-Nanoblätter aus Cu<sub>1-x</sub>S-Nanoblättern ( $x \approx 0,03 - 0,07$ ; dreieckig und hexagonal;  $d = 2 \text{ nm}$ ;  $L = 150 \text{ nm}$ ) zu bilden.<sup>[97]</sup>

**Tabelle 2.1: ausgewählte Übersicht von kolloidalen ultradünnen 2D-Nanokristallen.** Es sind die Bezeichnung, die Form und die Größen angegeben. Die Bezeichnung ergibt sich aus den Seitenverhältnissen (Dicke ( $d$ ), Länge ( $l$ ), Breite ( $b$ ), laterale Ausdehnung ( $L$ )): Nanoblätter ( $L \gg d$ ), Nanoplättchen ( $L > d$ ) und Nanobänder ( $l \gg d, b > d$ ).

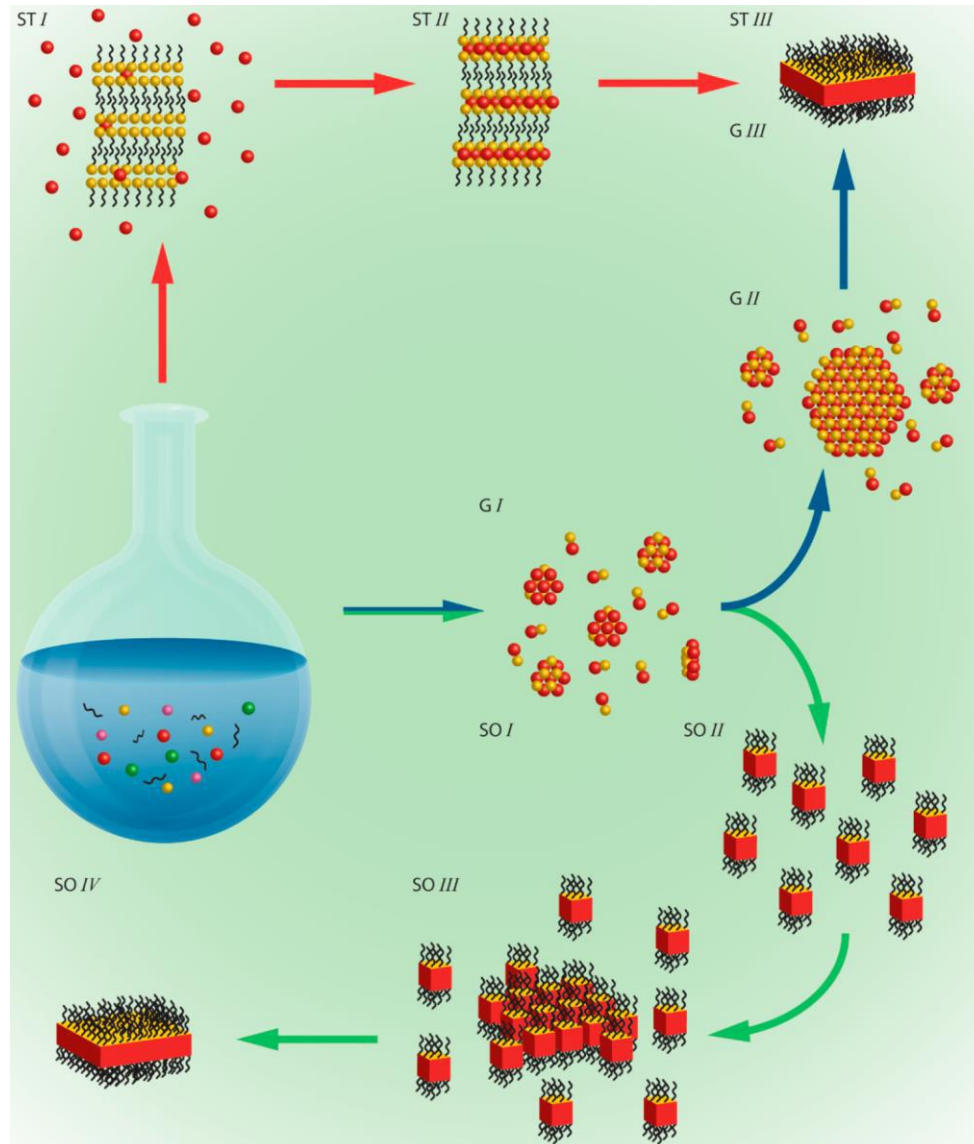
| Material  | Bezeichnung<br>Form                         | Größe  |
|---|---|--|
| WZ-CdE (E = S, Se, Te)<br>[25,98,99]                            | Nanobänder                                  | $d = 1,4 - 2,2 \text{ nm}$<br>$l \leq 1 \mu\text{m}$<br>$b = 10 - 20 \text{ nm}$ |
| ZB-CdE (E = S, Se, Te) <sup>[24,29,100]</sup>                   | Nanoplättchen<br>quadratisch und rechteckig | $d = 1,2 - 2,1 \text{ nm}$<br>$L = 10 - 700 \text{ nm}$                          |
| CsPbBr <sub>3</sub> <sup>[101,102]</sup>                        | Nanoplättchen<br>quadratisch und rechteckig | $d = 0,6 - 3 \text{ nm}$<br>$L = 20 - 50 \text{ nm}$                             |
| Cu <sub>2-x</sub> S ( $x \leq 0,2$ ) <sup>[22]</sup>            | Nanoblätter<br>dreieckig und hexagonal      | $d = 2 \text{ nm}$<br>$L = 100 \text{ nm} - 3 \mu\text{m}$                       |
| In <sub>2</sub> E <sub>3</sub> (E = S, Se) <sup>[103,104]</sup> | Nanoblätter<br>rechteckig und hexagonal     | $d = 0,6 - 1,5 \text{ nm}$<br>$L = 100 - 900 \text{ nm}$                         |
| InSe <sup>[20]</sup>  | Nanoblätter<br>hexagonal                    | $d = 0,8 - 1,7 \text{ nm}$<br>$L = 350 - 800 \text{ nm}$                         |
| PbS <sup>[105]</sup>  | Nanobänder                                  | $d = 2 \text{ nm}$<br>$l \approx 200 \text{ nm}$<br>$b \approx 50 \text{ nm}$    |
| PbSe <sup>[106]</sup>   | Nanoplättchen<br>quadratisch                | $d = 2 \text{ nm}$<br>$L \approx 50 \text{ nm}$                                  |
| Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>[107]</sup>                 | Nanoblätter<br>rechteckig                   | $d = 1,8 \text{ nm}$<br>$L = 100 - 500 \text{ nm}$                               |
| SnSe <sup>[108]</sup>   | Nanoblätter<br>irregulär                    | $d = 1 \text{ nm}$<br>$L = 300 \text{ nm}$                                       |
| WS <sub>2</sub> <sup>[109]</sup>                                | Nanoblätter<br>irregulär                    | $d = 1 \text{ nm}$<br>$L \approx 100 \text{ nm}$                                 |
| ZnSe <sup>[110]</sup>   | Nanobänder                                  | $d = 1,4 \text{ nm}$<br>$l = 40 - 160 \text{ nm}$<br>$b = 15 - 30 \text{ nm}$    |

### 2.2.1 Wachstumsmechanismen

Der häufigste Wachstumsmechanismus von Nanokristallen ist die Anlagerung von Monomer an den vorhandenen Kristallkeim und später an den Nanokristall (klassisches Wachstum). Dies führt in den meisten Fällen zu 0D-Nanokristallen aufgrund isotroper Oberflächenenergien und in seltenen Fällen zu 1D-Nanokristallen aufgrund der hohen Oberflächenenergie der {0001}-Facette. Nur bei Materialien mit Schichtstruktur ergibt sich mit dem klassischen Wachstum ein 2D-Nanokristall bedingt durch die intrinsische anisotrope Oberflächenenergie. Für alle anderen Materialien gilt, dass 2D-Nanokristalle nur durch anisotropes Wachstum, also richtungsabhängiges Wachstum, erzeugt werden können. Es gibt bislang drei mögliche Wachstumsmechanismen für die Darstellung von 2D-Nanokristallen: Wachstum durch Selbstorganisation, templatgesteuertes Wachstum und klassisches Wachstum. Diese sind schematisch in Abbildung 2.7 zusammengefasst.

Bei der Bildung von 2D-Nanokristallen durch Selbstorganisation (engl. *self-organization*, SO; Abbildung 2.7, grüne Pfeile) kommt es zunächst zur Nukleation von Keimen (SO I) und deren Wachstum zu sehr kleinen Nanokristallen, den sogenannten Bausteinen (SO II). Diese Bausteine lagern sich entlang der energiereichen Kristallfacetten (SO III) an, auch orientierte Anlagerung genannt, und bilden eine Superstruktur aus. Durch den Einsatz von Liganden auf bestimmten Facetten kann die Form der Superstruktur gesteuert werden. Die anschließende Verschmelzung der Nanokristalle und die Rekonstruktion der Oberfläche führen zur Entstehung eines einkristallinen 2D-Nanokristalls (SO IV). Die treibende Kraft der orientierten Anlagerung ist hierbei die Minimierung der Gesamtoberflächenenergie. Als bekanntestes Beispiel für die orientierte Anlagerung gilt die von Schliehe *et al.* beschriebene Bildung von PbS-Nanoblättern aus 2,8 nm kleinen PbS-Nanokristallen.<sup>[23]</sup> Der Einsatz von chlorhaltigen Alkanen führte zu diesen kleinen Nanokristallen mit energetisch günstigen {100}-Facetten sowie auch reaktiveren {111}-Facetten und hochreaktiven {110}-Facetten. Das Vorhandensein der energiereichen {110}-Facetten sowie die Ausbildung einer lamellaren Ölsäuredoppelschicht auf den {100}-Facetten begünstigten die orientierte Anlagerung entlang der {110}-Facetten und die Bildung von 2,2 nm dicken Nanoblättern mit ausgeprägter {100}-Oberfläche. Die Abnahme der Dicke von bis zu 30 % war durch die orientierte Anlagerung zu einer „Eierpackung-ähnlichen“ Superstruktur zu erklären. Durch Migration von Atomen setzte eine Oberflächenrekonstruktion ein, welche die Lücken schloß und somit die Dicke verringerte. Auch Wang *et al.* stellten bei ihrer orientierten Anlagerung von PbS-Nanokristallen zu Nanoblättern und Nanoplättchen fest, dass ein aus ei-

ner Ölsäuredoppelschicht aufgebautes Templat das 2D-Wachstum erzwungen hatte.<sup>[93]</sup> Im Gegensatz dazu erachteten Koh *et al.* den Einfluss von oberflächenbedeckenden Liganden als geringfügig bei der Bildung von PbSe-Nanoplättchen in Gegenwart von  $\text{Cl}^-$ .<sup>[106]</sup>



**Abbildung 2.7:** schematische Übersicht von möglichen Wachstumsmechanismen für ultradünne 2D-Nanokristalle.

Der erste Pfad (rote Pfeile) zeigt die wesentlichen Schritte des templatgesteuerten Wachstumsmechanismus (engl. *soft template*, ST), bei welchem sich die Ligandketten der Vorläuferverbindung zu einem Templat anordnen (ST I) und sowohl Nukleation als auch Wachstum (ST II) in 2D erzwingen und 2D-Nanokristalle mit der Dicke einer lamellaren Schicht entstehen (ST III). Der zweite Pfad (blaue Pfeile) zeigt das klassische Wachstum (engl. Groth, G) von *magic-sized cluster* (MSC, G I), welche aufgrund von dirigierenden Effekten von Liganden und Facettenreaktivitäten nur in lateraler Dimension wachsen (G II) und 2D-Nanokristalle mit der Dicke der MSCs bilden (G III). Der dritte Pfad (grüne Pfeile) zeigt die Bildung von 2D-Nanokristallen durch Selbstorganisation (engl. *self-organization*, SO). Der Nukleation (SO I) und dem Wachstum (SO II) der Nanokristallbausteine folgt die Selbstorganisation (SO III), auch orientierte Anlagerung genannt, welche durch dichte Ligandschichten auf bestimmten Facetten bestimmt wird. Nach der Selbstorganisation zu 2D-Superstrukturen verschmelzen die einzelnen Nanokristalle zu einem einkristallinen 2D-Nanokristall (SO IV). Übernommen mit Genehmigung von [A. C. Berends, C. de Mello Donega, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4077–4090.]<sup>[111]</sup> © 2017 American Chemical Society.

Für die Herstellung von 2D-Nanokristallen durch templatgesteuertes Wachstum (engl. *soft template*, ST; Abbildung 2.7, rote Pfeile) entstehen zunächst aus Vorläuferverbindungen und Liganden Komplexe, welche sich selbstorganisieren und als weiche, lamellare Template dienen (ST I). In diesem Templat kommt es zur Nukleation der Bausteine und deren lateralen Wachstum (ST II) zu 2D-Nanokristallen (ST III). Dieser Mechanismus ist von den Gruppen von Buhro und Hyeon entwickelt worden, um die Bildung von WZ-CdE-Nanobändern aus Cadmiumacetat oder Cadmiumhalogeniden als Vorläuferverbindungen in langkettigen ( $\geq C_8$ ), gesättigten, primären Amin-Lösungen bei niedrigen Temperaturen ( $\leq 100$  °C) erklären zu können.<sup>[99,112–114]</sup> Die Bausteine waren in diesem Fall  $(CdE)_x$ -Cluster im *magic-sized* Bereich, welche sich in den frühen Schritten der Reaktion bildeten. Bei einer Reaktionstemperatur über 100 °C wurden weder *magic-sized cluster* (MSC) noch Nanobänder, sondern sphärische Nanokristalle und Nanostäbchen beobachtet. Die Verwendung von ungesättigten Aminen wie Oleylamin führte ebenfalls nicht zu 2D-Nanokristallen, außer es wurden zuvor geformte  $(CdE)_x$ -MSC zur Synthese hinzugefügt. Deswegen wurde davon ausgegangen, dass für die Bildung von WZ-CdE-Nanobändern Reaktionsbedingungen vorliegen müssten, welche die Stabilität des lamellaren Templates und der MSCs garantierten. Der templatgesteuerte Wachstumsmechanismus war auch verantwortlich für die von van der Stam *et al.* beschriebene Darstellung von  $Cu_{2-x}S$ -Nanoblättern.<sup>[115]</sup> Die Anwesenheit von  $Cl^-$  führte zu stabilisierten Stapeln aus lamellaren Kupferthiol-Komplexen, welche ihre strukturelle Intaktheit auch nach der Nukleation zu  $Cu_{2-x}S$  behielten und ein 2D-Wachstum erzwangen.

Beim klassischen Wachstum (engl. *growth*, G; Abbildung 2.7, blaue Pfeile) werden bei der Nukleation MSC-Keime gebildet (G I), welche anschließend durch Anlagerung von Monomer nur in lateraler Ebene wachsen (G II) und 2D-Nanokristalle mit der Dicke der Cluster formen (G III). Das Wachstum in lateraler Ebene wird durch dirigierende Effekte von Liganden und verschiedenen Reaktivitäten von Facetten vorgegeben. Für die Bildung von ZB-CdE-Nanoplättchen wurde angenommen, dass das Wachstum durch die Anlagerung von  $[CdE]$ -Monomer an  $(CdE)_n$ -MSC-Keime stattfand.<sup>[118,95]</sup> Hierbei wurde das 2D-Wachstum durch die Facetten der Nanoplättchen, die breiten Ober- und Unterseiten sind Cd-terminierte  $\{100\}$ -Facetten, und die verwendeten Liganden,  $C_{14}$ - $C_{18}$  lange Carbonsäuren, erklärt. Die langkettigen Liganden blockierten die obere und untere Facette, wodurch das Wachstum in der Dicke verhindert wurde. Der Unterschied zu den WZ-CdE-Nanobändern beruht darauf, dass deren Ober- und Unterseite unpolare, also stöchiometrische,  $\{11\bar{2}0\}$ -Facetten aufweisen im Vergleich zu den polaren Facetten der Na-

noplättchen.<sup>[93]</sup> Des Weiteren wachsen die ZB-CdE-Nanoplättchen bei höheren Reaktionstemperaturen (120 - 250 °C) als die WZ-CdE-Nanobänder und bei der Synthese werden stärkere und weniger dynamische Liganden (Carboxylate anstelle von Aminen) in einem nicht-kordinierenden Lösungsmittel (1-Octadecen) verwendet. Die Hinzugabe von kurzkettigen Carboxylat-Liganden (durch Cadmiumacetat oder -propionat) zum Reaktionsgemisch wird als entscheidend für die Bildung von 2D-Nanokristallen angesehen, weil ansonsten keine Nanoplättchen gebildet werden, obwohl die MSCs vorhanden sind.<sup>[18]</sup> Zudem kann die Dicke der ZB-CdE-Nanoplättchen durch die Temperatur, bei welcher die kurzkettigen Metallcarboxylate hinzugegeben werden, gesteuert werden. Dabei gilt, dass mit höherer Temperatur dickere Nanoplättchen gebildet werden.

Alternative und bis zu einem gewissen Grad widersprüchliche Erklärungen für die Bildung von ZB-CdE-Nanoplättchen sind von den Gruppen von Norris<sup>[116,117]</sup> und Peng<sup>[118,119]</sup> vorgeschlagen worden. Der Mechanismus, welcher von der Gruppe von Norris vorgebracht wurde, basiert auf der Beobachtung, dass auch ZB-CdSe-Nanoplättchen aus geschmolzenem Cadmiumcarboxylat, unabhängig von deren Kettenlänge, unter Verwendung der richtigen Temperatur (100 °C für Cadmiummyristat, 180 °C für Cadmiumpropionat) geformt werden können.<sup>[116]</sup> In diesem Modell sind die kurzkettigen Carboxylate nur erforderlich, um die Cd-Vorläuferverbindung in 1-Octadecen unlöslich zu machen, sodass die Reaktion in den phasentrennten Tröpfchen des geschmolzenen Salzes fortgesetzt werden kann. Die 2D-Wachstumsanisotropie wird auf eine viel größere Aktivierungsenergie für Inselnukleation auf den oberen und unteren großen, planaren Facetten in Bezug auf die schmalen Seitenfacetten zurückgeführt, weil diese kleiner sind als die kritische Inselgröße für die Nukleation. Unter der Annahme, dass die Nukleation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, würde dies zu einem viel schnelleren Wachstum auf den schmalen Seitenfacetten als auf den großen oberen und unteren Facetten führen. Eine ähnliche Begründung lieferte die Gruppe von Peng bereits zuvor, um die bemerkenswerte interne Einheitlichkeit in der Dicke von 2D-Nanokristallen zu erklären.<sup>[118]</sup> Obwohl dieses Modell keine selektive Ligandenbindung an Facetten durch langkettige Carbonsäuren,<sup>[18,95]</sup> templatbildende Effekte<sup>[93]</sup> oder orientierte Anlagerung<sup>[23,93,106]</sup> erfordert, schließt es nicht die Möglichkeit aus, dass diese Prozesse auftreten. Denn die höhere Reaktivität der Seitenfacetten würde sich in schnellen orientierten Anlagerungsraten widerspiegeln, während die selektive Ligandenbindung oder der Templateffekt synergistisch die Wachstumsrate der Seitenfacetten erhöhen würden. In der Tat kombiniert der von Pengs Gruppe vorgeschlagene Mechanismus zur Erklä-



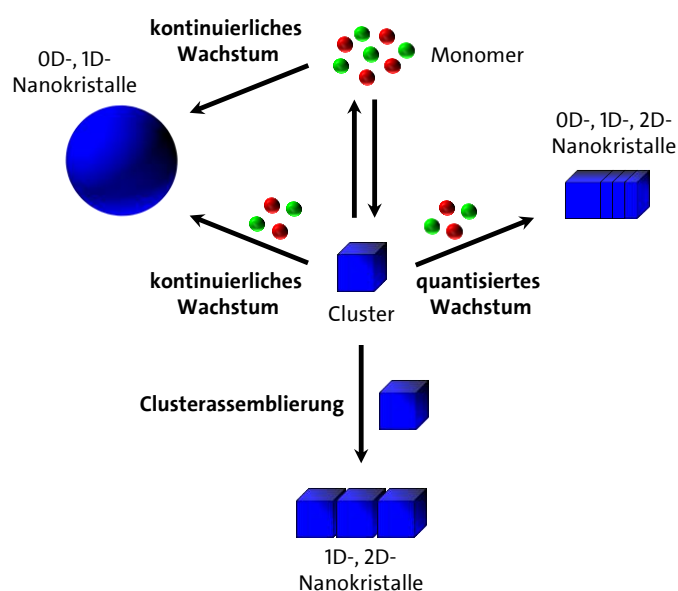
rung der Bildung von ZB-CdSe-Nanoplättchen die höhere Reaktivität der {110}-Seitenfacetten mit selektiver Ligandbindung und orientierter Anlagerung.<sup>[119]</sup> Im Gegensatz zu den veröffentlichten Studien der Gruppen von Dubertret<sup>[18,95]</sup> und Norris<sup>[116,117]</sup> verwendete die Gruppe von Peng vorgeformte und gereinigte CdSe-Nanokristalle mit Durchmessern von 1,7 nm bis 2,2 nm als Keime, um ultradünne ZB-CdSe-Nanoplättchen zu synthetisieren.<sup>[119]</sup> Es wird angenommen, dass die langen Kohlenwasserstoffketten des Cadmiumstearats selektiv die polaren {100}-Facetten an der Ober- und Unterseite stabilisieren, sowohl im Keim als auch im Nanokristall, und damit die reaktiven {110}-Seitenfacetten für die 2D-erzwungene orientierte Anlagerung zwischen den Nanokristallen zur Verfügung stehen. Des Weiteren agieren die langkettigen Cadmiumcarboxylate als Transporter für das kurzkettige und unlösliche Cadmiumacetat, um dieses zu den reaktiven Oberflächen der wachsenden Nanoplättchen zu bringen. Dort fördert es aufgrund seiner sehr dynamischen Bindung, welche zu einer ungenügend passivierten Oberfläche führt, die orientierte Anlagerung.

### 2.2.1.1 *Magic-sized cluster als Synthone*

MSCs sind wohldefinierte, atomgenaue Cluster, welche durch eine diskrete Größe und eine viel höhere Stabilität im Vergleich zu minimal kleineren oder größeren Clustern gekennzeichnet sind.<sup>[120,121]</sup> Diese Cluster wurden durch optische Spektroskopie in vielen Synthesen von II-VI-, IV-VI- und III-V-Nanokristallen gefunden und werden deshalb als wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zu Halbleiter-Nanokristallen angesehen. In Abbildung 2.8 sind die zwei Wachstumsmechanismen von Clustern zusammengefasst: monomergetriebenes Wachstum und Clusterassemblierung. Dabei kann der Cluster als direktes Zwischenprodukt oder als Monomerspeicher agieren.

Beim monomergetriebenen Wachstum wird zwischen einem kontinuierlichen Wachstum und einem quantisierten, also schrittweisen, Wachstum unterschieden. Beim Mechanismus mit kontinuierlichem Wachstum können sich die Cluster durch Monomeranlagerung zu Nanokristallen mit fortschreitender Größe entwickeln. Ob die Cluster dabei direkt zu Nanokristallen wachsen, indem diese als Keime dienen, oder einen Umweg in Form von Selbstaflösung und Bildung von neuem Monomer gehen, ist bisher unklar. Beim quantisierten Wachstum entwickeln sich die MSCs ebenfalls durch Monomeranlagerung in einer Reihe von spezifischen Clustergrößen zu größeren Nanokristallen. Im Gegensatz zu dem kontinuierlichen Wachstum ist der Mechanismus beim quantisierten Wachstum durch optische Spektroskopie deutlich einfa-

cher charakterisierbar. Denn dabei bleibt die Position der diskreten Exzitonübergänge über die Zeit betrachtet konstant, während die Peakintensität der kleineren Cluster abnimmt im gleichen Maße wie die Konzentration der größeren Cluster zunimmt. Beim Mechanismus der Clusterassemblierung entwickeln sich die MSCs durch Templatbildung oder orientierte Anlagerung ihrer selbst zu Nanokristallen. Die Übertragung dieser Mechanismen auf die Bildung ultradünner CdE-2D-Nanokristalle, bei welchen wahrscheinlich  $(\text{CdE})_x$ -MSCs beteiligt sind, ergibt somit, dass die beim templatgesteuerten Wachstum entstanden WZ-CdE-Nanobänder<sup>[99,112–114]</sup> auf einer Clusterassemblierung beruhen und dass die durch klassisches Wachstum gebildeten ZB-CdE-Nanoplättchen<sup>[18,95]</sup> auf ein kontinuierliches Wachstum der Cluster zurückzuführen ist.



**Abbildung 2.8: schematische Darstellung der möglichen Wachstumsmechanismen von Clustern in der Synthese von Nanokristallen.** Bei der Clusterassemblierung entstehen durch Templatbildung oder orientierte Anlagerung der Cluster Nanokristalle. Im Gegensatz dazu steht das monomergetriebene Wachstum, welches in kontinuierliches und quantisiertes Wachstum unterteilt wird. Beim quantisierten Wachstum entwickeln sich die Cluster durch Monomeranlagerung in einer Reihe von spezifischen Clustergrößen zu größeren Nanokristallen. Beim kontinuierlichen Wachstum wachsen die Cluster durch Monomeranlagerung mit fortschreitender Größe zu Nanokristallen. Die Cluster können als Keime dienen und sich direkt zum Nanokristall entwickeln oder die Cluster dienen als Monomerreservoir, lösen sich wieder auf und das frei werdende Monomer wächst über einen klassischen Wachstumsmechanismus zum Nanokristall.

Für das quantisierte Wachstum müssen die lokalen thermodynamischen Minima jeder Clustergröße erreicht werden. Dafür müssen Monomere in einer kritischen Konzentration vorhanden sein, welche wiederum von der Art der Liganden, der Wachstumstemperatur, der Reaktionskonzentration und der Reaktivität der Vorläuferverbindung beeinflusst wird.<sup>[121–125]</sup> Groeneveld *et al.* stellten verschiedene ZnTe-MSCs durch Variation der Konzentration der Vorläuferverbindung her, während die anderen Reaktionsbedingungen konstant blieben.<sup>[126]</sup> Bei der

niedrigsten Konzentration wurde nur ein einziges Extinktionsmaximum bei 330 nm beobachtet, während bei der doppelten Konzentration ein zweites Maximum bei 354 nm auftauchte. Das quantisierte Wachstum eines größeren Clusters kann der Anwesenheit von mehr Monomer zugeschrieben werden, welches sich auf den  $\text{ZnTe}_{330 \text{ nm}}$ -Cluster anlagern könnte. Zudem wurde auch festgestellt, dass mit steigender Temperatur die ZnTe-MSCs größer wurden und ab einer Temperatur von 260 °C nur noch ein kontinuierliches Wachstum der ZnTe-Nanokristalle auftrat anstelle des quantisierten Wachstums. Der Grund dafür könnte sein, dass die Löslichkeit der Monomere erhöht wurde und somit die Überwindung zunehmender Aktivierungsbarrieren ermöglicht wurde. Darüber hinaus untersuchten Ouyang *et al.* den Einfluss der Kettenlänge des Liganden, indem sie mit UV-Vis-Spektroskopie nachwiesen, dass die Entwicklung einer Reihe von möglichen MSC-Familien von der Gesamtanzahl der C-Atome in der Kette abhängt.<sup>[127]</sup> CdSe-MSCs bei 395 nm konnten nur bei niedrigen Temperaturen (120 °C) mit  $\text{C}_{10}$ -Liganden isoliert werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 200 °C bis 220 °C oder eine Verlängerung der Kette auf  $\text{C}_{14}$  wurde ein Cluster bei 463 nm durch quantisiertes Wachstum erzeugt. Die Anwesenheit von Aminen wurde mit der Verringerung der Temperatur in Verbindung gebracht, welche notwendig war, um Nanokristalle zu synthetisieren.<sup>[128,129]</sup> Anderson *et al.* demonstrierten die Instabilität von CdSe-Nanokristalloberflächen, bei welchen Cadmium-carboxylat-Liganden durch Amin-Liganden ersetzt wurden.<sup>[65]</sup> Auch die Untersuchungen an CdSe-MSCs zeigten, dass die Zugabe von Aminen zu einer Reaktionslösung aus vorgeformten CdSe-MSCs bei Raumtemperatur ein Wachstum zu neuen, größeren Clustern einleitete<sup>[130]</sup> oder der Ligandenaustausch von Tri-*n*-octylphosphinoxid gegen Amin zu einer anderen Größenreihe führte.<sup>[131]</sup> Die oben beschriebenen Bedingungen für quantisiertes Wachstum, welche in der aktuellen Literatur beobachtet werden, sind jedoch nicht notwendigerweise die präzisen und idealen Bedingungen für alle Halbleiter-Nanokristalle.

Der andere Mechanismus zur Herstellung von anisotropen Halbleiter-Nanokristallen aus MSCs ist die Clusterassemblierung. In diesem Wachstumsmechanismus werden kleine Cluster in der Nukleation gebildet, welche sich auch isolieren und somit charakterisieren lassen. In der Wachstumsphase aggregieren diese Cluster dann zu strukturierten anisotropen Nanokristallen. Mehrere Studien haben gezeigt, dass CdSe-Nanomaterialien nach diesem Mechanismus anisotrop wachsen können. Es wurde gezeigt, dass die Bildung von 2D-Strukturen durch die geometrischen Abmessungen innerhalb der lamellaren Strukturen aus Vorläuferverbindungen bestimmt wurde. Diese Struktur wurde aus der Reaktion von langkettigen, primären Aminen und

Cadmiumhalogenid oder -acetat gebildet. Diese blattartigen Strukturen bestanden aus abwechselnden Schichten von Cd-kooordinierten Polymeren, welche mit langkettigen Aminen passiviert sind. Die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten der Amine stabilisierten die lamellare Struktur und gewährleisteten einen gleichmäßigen Abstand. Die Abstandsabmessungen der Lamellen aus  $[\text{CdX}_2\text{L}_n]_m$ -Einheiten blieben auch bei der Reaktion mit der Se-Vorläuferverbindung bei niedrigen Temperaturen erhalten. Zum Beispiel wurde die 1,4 nm-Dicke einer lamellaren Struktur, welche aus Cadmiumchlorid und Oleylamin hergestellt wurde, bei Zugabe von entweder Selencarbamat<sup>[25]</sup> oder Selenpulver<sup>[112]</sup> bei Temperaturen unter 100 °C beibehalten. Buhro und dessen Gruppe haben gezeigt, dass die Cd-haltigen Lamellenstrukturen in Kombination mit reaktiven Se-Vorläuferverbindungen ultrakleine CdSe-Cluster bildeten, deren Größenabmessungen sich in der Dicke der aus diesen Clustern gebildeten 2D-Nanokristalle widerspiegelte.<sup>[132]</sup> Die bei diesem templatgesteuerten Mechanismus isolierten CdSe-Cluster wurden als WZ-(CdSe)<sub>13</sub> und WZ-(CdSe)<sub>34</sub> identifiziert. Die Stöchiometrie dieser Cluster ist aus massenspektrometrischen und elementaranalytischen Untersuchungen abgeleitet worden. Dennoch sollte beachtet werden, dass in anderen Studien gezeigt wurde, dass MSC-Familien von nichtstöchiometrischen CdSe-Clustern bei ähnlichen Wellenlängen Licht absorbieren und emittieren.<sup>[65,133]</sup> Wenn die WZ-(CdSe)<sub>13</sub>-Cluster auf 64 °C bis 85 °C erhitzt wurden, konnte die Umwandlung in hochgeordnete WZ-CdSe-Nanobänder beobachtet werden. Diese zeigten einen *d*-Abstand von 2,64 nm im Kleinwinkel-Röntgenbeugungsmuster, welches mit der Bildung von lamellaren Strukturen übereinstimmte.<sup>[132]</sup> Die Umwandlung von WZ-(CdSe)<sub>34</sub>-Clustern zu WZ-CdSe-Nanoplättchen wurde durch UV-VIS-Absorptionsspektroskopie überwacht und es wurde ein Prozess erster Ordnung ohne die Bildung eines Zwischenproduktes gefunden.<sup>[113]</sup> Dies deutet daraufhin, dass diese Cluster direkte Zwischenstufen, ohne Reaktion zu Monomeren, auf dem Reaktionsweg von Vorläuferverbindung zu WZ-Nanoplättchen sind. Die Verwendung von langkettigen Aminen zur Bildung von MSCs und deren Assemblierung ist auch bei der Synthese von anderen II-VI-Halbleitermaterialien, wie CdS<sup>[99,134]</sup>, ZnS<sup>[134–136]</sup>, ZnSe<sup>[110,134]</sup> und ZnTe<sup>[134,137]</sup>, beobachtet worden. Für die Ausbildung dieser lamellaren Strukturen sind nicht nur Amine verantwortlich, sondern auch Carbonsäuren können dies bewältigen. Sengupta *et al.* berichteten, dass Cadmiumacetat mit Überschuss an Decansäure mit Selenpulver bei erhöhten Temperaturen reagiert und sich Cluster mit einem Durchmesser von 1,4 nm und 1,6 nm bildeten.<sup>[138]</sup>

Die Verwendung von langkettigen Fettsäuren anstelle von Amininen, um 2D-Nanokristalle zu formen, wurde bei der Synthese von ZB-CdE-Nanoscheiben<sup>[26,118]</sup> und ZB-CdE-Nanoplättchen<sup>[29,100,134]</sup> bereits umgesetzt. Die bei CdSe-Nanokristallen beobachteten Dicken mit ihren Emissionsmaxima (462 nm, 512 nm, 550 nm) entsprechen genau den von Ouyang *et al.*<sup>[127]</sup> synthetisierten CdSe-MSCs. Obwohl der genaue Wachstumsmechanismus noch nicht bestimmt ist, wird jedoch eine lamellare Templatstruktur als Wachstumsgrundlage ausgeschlossen. Es wird davon ausgegangen, dass die Cluster sich aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen über einen orientierten Anlagerungsmechanismus zu 2D-Strukturen zusammenlagern. Das bekannteste und am besten untersuchte Beispiel sind die von Schliehe *et al.* erstmals synthetisieren PbS-Nanoblätter.<sup>[23]</sup> Diese identifizierten 2,8 nm kleine Nanokristalle, welche in Gegenwart von chlorhaltigen Alkanen eine orientierte Anlagerung entlang der weniger stabilen {110}-Facetten eingingen. Diese kleinen Nanokristalle können als Cluster angesehen werden, welche sich ohne chlorhaltige Alkane durch ein kontinuierliches Wachstum zu großen, sphärischen Nanokristallen entwickeln.

MSCs spielen als Zwischenstufe eine wichtige Rolle in der Bildung von 2D-Halbleiternanokristallen. Deren relative Stabilität hängt jedoch von ihrer Struktur sowie Oberflächenchemie und somit von den genauen Reaktionsbedingungen ab. Die Cluster sind nur relevant für die Bildung von 2D-Nanokristallen, wenn diese während der Nukleation eine ausreichende Stabilität aufweisen, um sich während des Wachstumsprozesses deutlich zu konzentrieren. Dennoch ist die Bestimmung unter welchen Reaktionsbedingungen die Cluster welchen Wachstumsmechanismus bevorzugen eine Herausforderung. Der Grund ist, dass die Evaluierung des Wachstumsmechanismus in einem gegebenen Nanokristall nicht trivial ist. Um eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Wachstumsmechanismen für 2D-Nanokristalle, mit oder ohne MSCs, zu erreichen, müssten eine Isolierung sowie eine Reinigung der Nukleationskeime und anschließend deren erneute Aussetzung unter den Reaktionsbedingungen, mit und ohne zusätzliches Monomer, erfolgen.

## 2.3 Materialübersicht

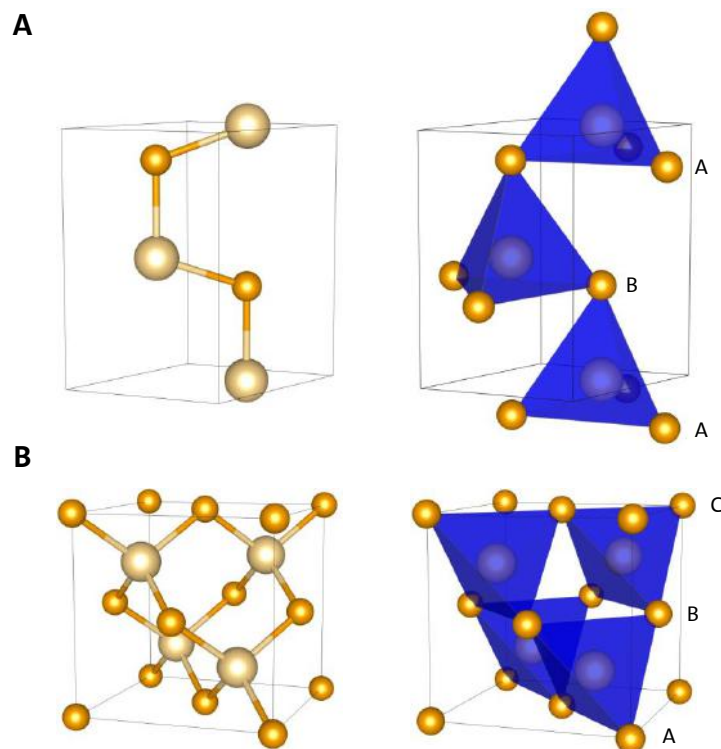
### 2.3.1 Cadmiumselenid

CdSe zählt zu der Materialklasse der II-VI-Halbleiter und ist bis heute das am besten untersuchte Nanokristallsystem. CdSe hat exzellente optoelektronische Eigenschaften, wie einen hohen

Absorptionskoeffizienten, eine hohe Lichtempfindlichkeit, eine hohe Photoleitfähigkeit sowie eine im sichtbaren Bereich liegende direkte Bandlücke, welche durch den Größenquantisierungseffekt vom ultraviolett bis zum nahen infrarot (IR)-Bereich modifiziert werden kann. Aufgrund dessen findet CdSe Anwendung in Solarzellen<sup>[139,140]</sup>, Leuchtdioden<sup>[141,142]</sup>, Photodetektoren<sup>[143,144]</sup>, Lasern<sup>[145]</sup>, photoelektrochemischen Zellen<sup>[146]</sup>, Flüssigkristallbildschirmen<sup>[147]</sup>, Markierungssubstanzen für biologische Systeme<sup>[148,149]</sup> sowie anderen optoelektronischen und photovoltaischen Devices<sup>[150]</sup>.

CdSe hat drei verschiedene kristalline Modifikationen: WZ-Struktur (hexagonal), ZB-Struktur (kubisch) und Natriumchlorid-Struktur (kubisch). Die Natriumchlorid-Struktur ist nur durch eine Transformation der WZ-Struktur bei hohem Druck zugänglich, weswegen nicht näher auf diese Struktur eingegangen wird. In Abbildung 2.9 sind die Elementarzellen der WZ-Struktur (Raumgruppe  $P6_3mc$ ) und ZB-Struktur (Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ) dargestellt. In beiden Kristallstrukturen ist jede Atomsorte von der anderen tetraedrisch umgeben, wobei die lokale Koordination und die Bindungslängen in beiden Strukturen identisch sind. Der Unterschied liegt in der dichtesten Packung und damit in der Schichtfolge. Die Schichten der dichtesten Packungen – entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung für die ZB-Struktur (Schichtfolge: ABCABC) und entlang der  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung für die WZ-Struktur (Schichtfolge: ABABAB) – sind um  $60^\circ$  gegeneinander gedreht. Dadurch bricht die Inversionssymmetrie in der WZ-Struktur und die optischen Eigenschaften der beiden Nanokristalltypen unterscheiden sich.<sup>[151–153]</sup> Die Schwierigkeit, in der Synthese die Kristallstruktur der Nanokristalle zu kontrollieren, liegt in der kleinen strukturellen Differenz der beiden Kristallstrukturen, welche wiederum zu einer sehr kleinen Energiedifferenz führt. Theoretische Berechnungen ergaben für CdSe, dass der Energieunterschied zwischen der ZB-Struktur und der WZ-Struktur nur 1,4 meV pro Atom beträgt,<sup>[154]</sup> welches etwa 0,14 kJ/mol pro Atom entspricht. Obwohl die Phasenübergangstemperatur von CdSe im makroskopischen Festkörper von ZB (raumtemperaturstabil) zur WZ (hochtemperaturstabil) bei  $95 \pm 5^\circ\text{C}$  liegt,<sup>[155]</sup> verwenden die meisten Synthesemethoden für WZ- als auch für ZB-CdSe-Nanokristalle Temperaturen deutlich über  $100^\circ\text{C}$ . Dennoch entspricht die strukturelle Perfektion von ZB-Nanokristallen, welche typischerweise zwischen  $200$  und  $300^\circ\text{C}$  hergestellt werden, der von WZ-Nanokristallen. Der Unterschied zwischen makroskopischen Kristallen und Nanokristallen ist die Oberflächen-Ligand-Interaktion. Die Bindungsenergie zwischen den Oberflächenatomen und den Liganden ist um zwei bis drei Größenordnungen höher als die Energiedifferenz zwischen WZ und ZB.<sup>[156]</sup> Deswegen bestimmen die eingesetzten Liganden in der Syn-

these, welche Kristallstruktur die synthetisierten Nanokristalle aufweisen. Gao *et al.* bestätigten in einer ausführlichen Studie, dass der X-Typ-Ligand Phosphonat die Bildung von WZ-CdSe-Nanokristallen sowohl in der Nukleationsphase als auch in der Wachstumsphase bevorzugte, während der X-Typ-Ligand Carboxylat die Ausbildung der ZB-Struktur förderte.<sup>[82]</sup> Auch haben sich Halogenide als WZ-stabilisierende Liganden erwiesen.<sup>[157]</sup> Hingegen zeigten L-Typ-Liganden, wie Amine, Fettsäuren, Phosphinsäuren und Phosphine, keine maßgeblich bestimmenden Effekte bei der Kontrolle der Kristallstruktur.<sup>[82]</sup>



**Abbildung 2.9: Elementarzellen und Schichtfolge der hexagonalen WZ-Struktur (A) und der kubischen ZB-Struktur (B) von CdSe.** Die kristallographischen Daten zur visuellen Darstellung stammen aus der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD; ZB-CdSe: ICSD # 41528; WZ-CdSe: ICSD # 41825). Cd-Atome sind beige und Se-Atome sind orange. Die blauen Koordinationspolyeder zeigen die tetraedrische Koordinationsumgebung der beiden Atomsorten am Beispiel von Cd-Atomen als Zentralatom. Die Schichten der dichtesten Packungen – entlang der Raumdiagonalen für die ZB-Struktur (Schichtfolge: ABCABC) und entlang der c-Richtung für die WZ-Struktur (Schichtfolge: ABABAB) – sind um 60° gegeneinander gedreht.

Obwohl CdSe das am meisten untersuchte kolloidale Nanomaterial ist, gibt es lediglich drei veröffentlichte Synthesen für quasi-2D-CdSe-Nanokristalle. Die Gruppe von Hyeon zeigte im Jahr 2006, dass unter Verwendung des Komplexes  $\text{CdCl}_2(\text{Octylamin})_2$  und einer Se-haltigen Vorläuferbindungen mit der *heat-up* Methode bei 70 °C lamellar-strukturierte WZ-CdSe-Nanobänder synthetisiert werden konnten.<sup>[25]</sup> Die Nanobänder weisen eine Dicke von 1,4 nm und eine Breite von 10 nm bis 20 nm bei einer Länge von mehreren Mikrometern auf und ein

Emissionsmaximum bei 450 nm. Um einzellagige 1,4 nm-dicke Nanoplättchen, 100 – 200 nm lang und 50 – 100 nm breit, herzustellen, wurde der Komplex  $\text{CdCl}_2(\text{Octylamin})(\text{Oleylamin})$  und eine Reaktionstemperatur von 100 °C benötigt bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen.<sup>[112]</sup> Die in beiden Fällen entstandenen WZ-CdSe-Nanobänder wuchsen entlang der  $[000\bar{1}]$ -Richtung in der Länge, entlang der  $[\bar{1}\bar{1}00]$ -Richtung in der Breite und entlang der  $[11\bar{2}0]$ -Richtung in der Dicke. Auch der Gruppe von Dubertret gelang im Jahre 2008 durch die *heat-up* Methode die Darstellung von CdSe-Nanoplättchen, jedoch mit der ZB-Struktur.<sup>[24]</sup> Dazu wurden Cadmiummyristat und Selen in 1-Octadecen vermengt und auf 240 °C erhitzt. Während der Heizperiode wurden Metallacetate hinzugegeben, wobei der Zeitpunkt der Zugabe die Form und Dicke der Nanoplättchen beeinflusste. Die Zugabe des Metallacetats bei Raumtemperatur führte zur Bildung von großen 2D-Filmen, welche sich teilweise aufrollten, und einem Emissionsmaximum bei 462 nm. Bei der Zugabe bei 190 °C entstanden rechteckige Nanoplättchen mit einem Emissionsmaximum bei 512 nm, während sich bei der Zugabe bei 240 °C quadratische Nanoplättchen mit einem Emissionsmaximum bei 550 nm bildeten. Die laterale Ausdehnung der Nanofilme beläuft sich auf mehrere Mikrometer und bei den Nanoplättchen sind es 6 – 40 nm. Die kristallographischen Untersuchungen der ZB-CdSe-Nanoplättchen ergaben, dass die Dicke entlang der  $[001]$ -Richtung liegt, während die laterale Ausdehnung entlang der  $[100]$ - und  $[010]$ -Richtung erfolgt. Auch der Gruppe von Peng gelang im Jahre 2011 durch die *heat-up* Methode die Herstellung von ZB-CdSe-Nanokristallen, wobei diese als Nanoscheiben bezeichnet wurden.<sup>[26]</sup> Für die Synthese wurden Cadmiumfettsäuresalze, Fettsäuren und elementares Selen in 1-Octadecen gemischt, wobei die Kettenlänge bei den unterschiedlichen Fettsäurereagenzien nicht identisch sein musste, und auf 140 bis 250 °C erhitzt. Dabei wurden CdSe-Nanoscheiben mit Emissionsmaxima bei 392 nm, 463 nm und 512 nm hergestellt (Dicke zwischen 1 nm und 3 nm) und die laterale Ausdehnung konnte zwischen 20 nm und 100 nm variiert werden. Die laterale Ausdehnung ist dabei überwiegend von der Konzentration und der Kettenlänge der Fettsäure sowie von der Reaktionstemperatur abhängig. Die größeren Nanoscheiben wurden entweder bei geringen Konzentrationen an Fettsäuren oder bei höheren Reaktionstemperaturen erreicht. Das Wachstum in der Dicke erfolgte entlang der  $[001]$ - und der  $[111]$ -Richtung, während das Wachstum in der lateralen Ebene entlang der  $(110)$ - und der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung lag.



### 2.3.2 Halogenhaltige Verbindungen

Die meisten Metallchalkogenide besitzen metallreiche und damit nicht-stöchiometrische Oberflächen, weswegen überwiegend X-Typ-Liganden verwendet werden, um die Ladung auszugleichen. Da die Nanokristalle gleichzeitig auch vor Agglomeration geschützt werden sollen, werden meist langkettige, sterisch anspruchsvolle Liganden, wie Oleat oder Hexadecylphosphonat, in der Synthese eingesetzt. Die korrespondierenden Säuren sind L-Typ-Liganden und sättigen die stöchiometrischen Facetten ab. Dennoch ist aufgrund der sterischen Hinderung und folglich der niedrigeren Oberflächenligandkonzentration eine vollständige Absättigung der Oberfläche nicht immer möglich. In den letzten Jahrzehnten hat sich gezeigt, dass der kombinierte Einsatz von langkettigen Liganden mit kleinen, ionischen Liganden, wie Halogeniden, sowohl zu einer ausreichenden Absättigung der Oberfläche als auch zu einer Stabilisierung des Nanokristalls führt. Denn die kleineren Liganden setzen sich zwischen die sterischen Liganden und besetzen die nicht-kordinierten Atome. Halogenide können in die Synthese eingeführt werden, indem halogenhaltige Metallsalze als Metall-Vorläuferverbindungen verwendet werden oder indem diese aus Halogenalkanen, welche als zusätzlicher L-Typ-Ligand eingesetzt werden, freigesetzt werden. Dabei können Halogenide als Liganden nicht nur an die Oberfläche des Nanokristalls binden, sondern können auch als Komplexbildner agieren und die Reaktivität der Vorläuferverbindungen verändern. Dadurch beeinflussen die Halogenide Nukleation und Wachstum und kontrollieren Größe, Form und Kristallstruktur der synthetisierten Nanokristalle.

Halogenide gehören zur Klasse der X-Typ-Liganden, dennoch gibt es Unterschiede zwischen den Einzelnen. Diese basieren auf der unterschiedlichen Größe der Halogenide. So steigt der nukleophile Charakter als auch die Fähigkeit als Abgangsgruppe zu fungieren mit steigender Größe ( $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ ). Daraus resultiert, dass die Freisetzung des schwereren Halogenids aus dem Halogenalkan einfacher ist und somit höhere Ionenkonzentrationen in den frühen Schritten der Synthese vorhanden sind. Ein weiterer Unterschied ist die Adsorptionsenergie, welche sich mit steigender Größe erhöht aufgrund der geringer werdenden Ion-Lösungsmittel-Interaktion. Dies bedeutet, dass  $F^-$  schwächer an die Metalloberflächenatome bindet als die anderen Halogenide. Diese Korrelation zu Halogeniden als X-Typ-Ligand wurde erfolgreich durch Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Simulationen am Beispiel von CdSe-, ZnSe- und InP-Nanokristallen bestätigt.<sup>[158]</sup> Neben der Ligandklasse muss auch das *hard-soft acid-base* (HSAB)-Konzept<sup>[159]</sup> berücksichtigt werden, um zu verstehen, wie Halogenide die Stabilität von Bindun-

gen und deren Reaktivität beeinflussen. Nach dieser Theorie reagieren weiche Säuren schneller und formen stärkere Bindungen mit weichen Basen, wohingegen harte Säuren schneller reagieren und stärkere Bindungen bilden mit harten Basen. Die Härte der Halogenide nimmt mit größer werdendem Radius und geringer werdender Elektronegativität ab. In der Abhängigkeit von der Härte oder Weichheit des Metalls und der anderen Liganden sind verschiedene Halogenide effektiver und erfolgreicher bei der Beeinflussung der Syntheseresultate. Zum Beispiel ist  $\text{Cu}^+$  eine weiche Säure und bevorzugt weiche Basen wie  $\text{I}^-$  und Thiole, wohingegen  $\text{Fe}^{3+}$  eine harte Säure ist und stärker an harte Basen wie  $\text{F}^-$  und Amine bindet.

Bei der Anwesenheit von Halogeniden in der Synthese wird hauptsächlich eine Änderung der Form und Dimensionalität von Nanokristallen durch die Regulierung der Nukleation und des Wachstums beobachtet. Zum Beispiel stellten Zhuang *et al.* durch Variation der Metallhalogenide und deren Konzentration fest, dass  $\text{Cl}^-$  ab einer bestimmten Menge und nicht die Gegenkationen für die Bildung von abgeknickten anstelle von geraden ZnS-Nanodrähten und -stäbchen verantwortlich waren, indem diese die Nukleation- und Wachstumsraten verlangsamten.<sup>[160]</sup> Auch Wu *et al.* beobachteten eine Hemmung der Nukleation und eine Verlangsamung der Wachstumsrate bei  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ - und  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanokristallen durch den Einsatz von Halogeniden.<sup>[161]</sup> Diese erschwerten die Bildung von Metallthiolat als Monomer, wodurch aus den Nanostäbchen 2D-strukturierte Nanokristalle wurden. Zudem stellten sie fest, dass höhere Temperaturen oder längere Reaktionszeiten für ein ähnliches Ergebnis erforderlich waren, wenn von  $\text{Cl}^-$  via  $\text{Br}^-$  zu  $\text{I}^-$  gewechselt wurde. Wenn Halogenide als Liganden agieren und an spezifische Facetten binden, verändern diese die bevorzugte Wachstumsrichtung. So zum Beispiel erfolgte die von Schliehe *et al.* veröffentlichte Synthese für PbS-Nanosheets, indem die {110}-Facetten mit  $\text{Cl}^-$ , welche aus Chloralkanen freigesetzt wurden, bedeckt waren.<sup>[23]</sup> Dies erhöhte die Oberflächenenergie dieser Facetten und führte zu einer orientierten Anlagerung der Nanokristalle, welche in der Bildung von 2D-Strukturen resultierte. Auch bei der Transformation von CdSe-Nanostäbchen zu hexagonalen Pyramiden sind Halogenide beteiligt. Meyns *et al.*<sup>[162]</sup> und Palencia *et al.*<sup>[163]</sup> stellten fest, dass diese die dynamischen Prozesse von Adsorption und Desorption der Liganden beeinflussten, selbst als Liganden wirkten und somit die Neugestaltung begünstigten. Darüber hinaus konnte die Größe der Stäbchen und folglich die der Pyramiden verändert werden, indem die Konzentration der Halogenide zu Beginn der Synthese eingestellt wurde und die Nukleation als auch das Wachstum durch die Bildung eines  $\text{Cd}^{2+}$ -Komplexes

beeinflusst wurde. Dazu wurde der unterschiedliche Trend zur Freilassung der Halogenide aus Halogenalkanen ausgenutzt und folglich mit  $I^-$  größere Nanokristalle gebildet als mit  $Cl^-$ .

Halogenide kontrollieren nicht nur die Form und Dimensionalität von Nanokristallen, sondern spielen auch bei der Festlegung der Kristallstruktur eine wichtige Rolle. Saruyama *et al.* zeigten die Transformation der Kristallstruktur von ZB-CdS-Nanopartikel zu WZ-CdS-Nanostiften.<sup>[164]</sup> Die Kombination aus  $Cl^-$  und anderen Liganden (Ölsäure und Oleylamin) führte zu einer Auslösung der Nanopartikel und einem anschließenden Wachstum von größeren Nanokristallen, wobei die Größe der Nanostifte von der Konzentration an  $Cl^-$  in der Reaktionslösung abhing. Im Gegensatz dazu zeigten Tai *et al.*, dass die Kristallstrukturtransformation bei CdS-Nanopartikeln von der ZB- zur WZ-Struktur mit steigender NaCl-Konzentration ohne weitere Liganden einherging.<sup>[165]</sup> Sie legten nahe, dass  $Cl^-$  als Ligand agierte und das Wachstum der (111)-Facette blockierte, während das Wachstum der (100)- und (101)-Facetten begünstigt wurde. Lim *et al.* fanden heraus, dass die Halogeniddichte auf der Oberfläche für die Formierung von WZ-Armen auf ZB-CdSe Keimen verantwortlich war.<sup>[157]</sup> Die quantitative  $^1H$ -NMR-Studie zeigte, dass die Konzentration an Oleat auf der Oberfläche mit steigendem Halogenidgehalt in der Lösung abnahm und dass anisotropes Wachstum durch den Austausch der Oleat-Liganden auf der Oberfläche und der daraus resultierenden Destabilisierung der CdSe-Nanokristalle induziert wurde. Zou *et al.* beobachteten auch, dass der Tausch von Oleat gegen Halogenid in der Synthese von CdS-Nanokristallen zu einer Änderung der Kristallstruktur von ZB zu WZ führte.<sup>[166]</sup>

Die Attraktivität des Einsatzes von Halogeniden in der Synthese zur Kontrolle von Form, Dimensionalität und Kristallstruktur der Nanokristalle wird nochmals dadurch erhöht, dass Halogenide imstande sind, die physikalischen Eigenschaften der Nanokristalle zu verändern und zu verbessern. Dadurch werden verschiedene Anwendungsgebiete, wie Elektronik, Optoelektronik und Photovoltaik, begünstigt. Halogenide sind dazu vorgesehen die Funktionalität, Effizienz und die Lebensdauer der aus Nanokristallen aufgebauten Devices durch beispielsweise Oberflächenpassivierung oder Dotierung zu erhöhen.<sup>[167,168]</sup>

Für gewöhnlich zeigt die Nanokristalloberfläche eine hohe Anzahl an Störstellen aufgrund mangelnder Ligandabdeckung, wodurch einige Effekte<sup>[169]</sup> verursacht werden. Zum einen wird die Ladungsträgerkonzentration reduziert, indem die geladenen Ladungsträger durch diese Störstellen eingefangen werden und nicht mehr zum Ladungstransport beitragen können. Zum anderen wird die Ladungsbeweglichkeit im Kristall durch Streuung der mobilen Ladungsträger

eingeschränkt. Zusätzlich werden durch die veränderte Bandstruktur Zustände in der Mitte der Bandlücke erzeugt, welche als Rekombinationszentren funktionieren. Durch diese Zustände wird die Ansteuerfähigkeit des Kristalls, dessen Umwandlungseffizienz als Solarzelle sowie dessen Emission- und Absorptionsintensität verschlechtert. Diese Auswirkungen können durch den Einsatz von Halogeniden in der Synthese verhindert werden. Zum Beispiel wurden PbS- oder PbSe- Nanokristalle unter Verwendung von Bleihalogeniden als Vorläuferverbindung synthetisiert.<sup>[170–172]</sup> In dieser Synthese passivierten die Halogenide die Oberfläche und die Nanokristalle hielten ihr Absorptionsvermögen für 35 – 40 Tage an Luft, weil die Oberfläche gegen Oxidation resistent war. Auch ihre PLQY wurde auf 30 % verbessert, während gleichzeitig die Effizienz der Energieumwandlung als Solarzellen auf 7 % gesteigert wurde.<sup>[170]</sup> Eine andere Möglichkeit, um Halogenide einzuführen, ist der post-synthetische Ansatz, bei welchem die fertig synthetisierten Nanokristalle mit den Ionen behandelt werden. Beispielsweise wurde eine Ammoniumchlorid-Lösung zum Reaktionsansatz hinzugefügt, nachdem die Lösung abgekühlt war.<sup>[171,173]</sup> Dadurch gelang es, PbS- und PbSe-Nanokristalle zu passivieren, und dies führte zu einer mehrwöchigen Luftstabilität der Nanopartikel. Die Absorptionsspektren blieben über Wochen an Luft unverändert, während sich die Spektren der unbehandelten Nanokristalle sehr schnell veränderten. Des Weiteren bleibt auch die Funktionalität des Feldeffekttransistors erhalten, welches sich an dem ausgeprägten n-Typ-Verhalten feststellen lässt.<sup>[171]</sup>

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Charakterisierung von ultradünnen 2D-CdSe-Nanokristallen. Ausgehend von bisherigen Veröffentlichungen zu 0D-CdSe-Nanokristallen und anderen kolloidalen 2D-Nanokristallen ist es durch Variation der Syntheseparameter gelungen eine Synthese zur Herstellung von kolloidalen ultradünnen ZB-CdSe-Nanoblättern (Kapitel 6.1.2.1) zu entwickeln. Ein Teil dieser Syntheseentwicklung ist im Zusammenhang mit der Betreuung der Bachelorarbeit von Dominik Schreyer<sup>[174]</sup> erfolgt. Um die CdSe-Nanoblätter für opto(elektronische) Anwendungen einsetzen zu können, wird im ersten Teil (Kapitel 3.1) untersucht, inwieweit sich Größe, Form und Kristallstruktur von CdSe-Nanoblättern durch den Einsatz von halogenhaltigen Verbindungen modifizieren lassen und wie sich durch die Hinzugabe die Reaktionskinetik der Synthese verändert. Im zweiten Teil (Kapitel 3.2) wird analysiert, welche Syntheseparameter für die Ausbildung der 2D-Nanokristalle verantwortlich sind und welcher Wachstumsmechanismus für die hier synthetisierten Nanoblätter in Frage kommt.

Die hier vorgestellten CdSe-Nanoblätter werden nach der *hot-injection* Methode synthetisiert. Als Vorläuferverbindungen dienen Cadmiumacetat Dihydrat und Selen in Tri-*n*-octylphosphin (Se-TOP). Zur Stabilisierung wird Ölsäure sowohl vor der Synthese zur Cd-Vorläuferverbindung (im Unterschuss) als auch nach der Synthese in die kolloidale Lösung aus CdSe-Nanoblättern (im Überschuss) gegeben. Als hochsiedendes Lösungsmittel wird Diphenylether eingesetzt. Dabei erfolgt die Injektion von Se-TOP bei 180 °C in die Lösung aus Cadmiumacetat und Ölsäure in Diphenylether, woraufhin sich nach wenigen Sekunden die Reaktionslösung gelb bis orange verfärbt. Nach der Reinigung der CdSe-Nanoblätter werden diese standardmäßig mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) und UV-VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie auf ihre Form, Größe, Kristallstruktur, Kristallinität, Zusammensetzung und optischen Eigenschaften untersucht.

Ein wesentlicher Bestandteil der Ergebnisse in Kapitel 3.1 ist bereits veröffentlicht und für dieses Kapitel übernommen worden mit Genehmigung von [F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinker, *Nano Lett.* **2017**, 7, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

### 3.1 Kontrolle von Größe, Form und Kristallstruktur durch halogenhaltige Verbindungen

Die bisher veröffentlichten 2D-CdSe-Nanokristalle sowie die eigenen ZB-CdSe-Nanoblätter sind für die in diesem Arbeitskreis angestrebten optoelektronischen und elektrischen Messungen an einzelnen 2D-Nanostrukturen, wie elektrischer Transport, Rashba-Effekt oder Photoleitfähigkeit, ungeeignet. Es werden CdSe-Nanoblätter mit einer lateralen Ausdehnung von mindestens 500 nm und wenn möglich eine Struktur mit Symmetriebruch im System benötigt. Frühere Publikationen aus dem Arbeitskreis<sup>[162,176]</sup> zeigten, dass die Anwesenheit von halogenhaltigen Verbindungen in der Synthese eine Änderung der Form, der Größe und der Dimensionalität von komplexen oder 0D-Nanokristallen verursachte. Daraus ergibt sich die Überlegung, ob die Zugabe von halogenhaltigen Verbindungen in die Synthese von ZB-CdSe-Nanoblättern nicht zu den gewünschten Eigenschaften führt.

Bei der Auswahl des halogenhaltigen Additivs für die ersten Untersuchungen musste über folgende zwei Punkte entschieden werden: Art der Halogenverbindung und Art des Halogenatoms. Die Verwendung eines Halogenalkans gegenüber einem halogenhaltigen Salz hat den Vorteil, dass dies meistens flüssig ist und somit ohne weiteres in die Reaktionslösung injiziert werden kann. Darüber hinaus kann es als L-Typ-Ligand in Form des Halogenalkans sowie als X-Typ-Ligand in Form des daraus freigesetzten Halogenids agieren und folglich sowohl an stöchiometrische als auch an metallreiche Oberflächen adsorbieren. Bei der Wahl des Halogenatoms sind fluorhaltige Alkane von vornherein aufgrund der hohen Anschaffungskosten und der mangelnden Auswahl ausgeschlossen worden. Nach dem HSAB-Konzept werden  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  als weiche Basen und  $\text{Cl}^-$  als harte Base eingestuft, womit letzteres weniger kompatibel mit der weichen Säure  $\text{Cd}^{2+}$  wäre. Des Weiteren ist die Fähigkeit zur Freisetzung des entsprechenden Halogenids bei Alkanen mit schwereren Halogenatomen erhöht und die Adsorptionsenergie zur Bindung an die Metalloberfläche gesteigert. Diese Eigenschaften können im Falle der Iodalkane möglicherweise zur sofortigen Bildung von  $\text{CdI}_2$  führen und damit sind Bromalkane aufgrund ihrer ausgewogeneren Fähigkeiten die bessere Wahl des Halogenatoms. Die endgültige Auswahl des halogenhaltigen Additivs fiel auf 1-Bromheptan (Br-Hep), weil dessen Siedepunkt mit 179 °C bei der Reaktionstemperatur (Vermeidung einer Evaporierung) und die  $\text{C}_7$ -lange Alkylkette zwischen denen der anderen beiden Liganden liegt (ausreichende Stabilisierungsfähigkeit).

Es wird zunächst untersucht, inwieweit der Einsatz von Br-Hep die Form, Größe, Kristallstruktur und die optischen Eigenschaften der Nanoblätter verändert (Kapitel 3.1.1). Auch wird überprüft, ob und inwiefern die chemische Struktur des Bromalkans als auch die Wahl des Halogenatoms relevant für die im vorherigen Kapitel beobachteten Ergebnisse sind (Kapitel 3.1.2). Zuletzt wird ermittelt, welche aktive Spezies der halogenhaltigen Verbindung für die Veränderungen verantwortlich ist und wie diese Einfluss auf die Nukleations- und die Wachstumsphase der Synthese nimmt (Kapitel 3.1.3).

### 3.1.1 Einfluss von 1-Bromheptan in der Cadmiumselenid-Nanoblättersynthese

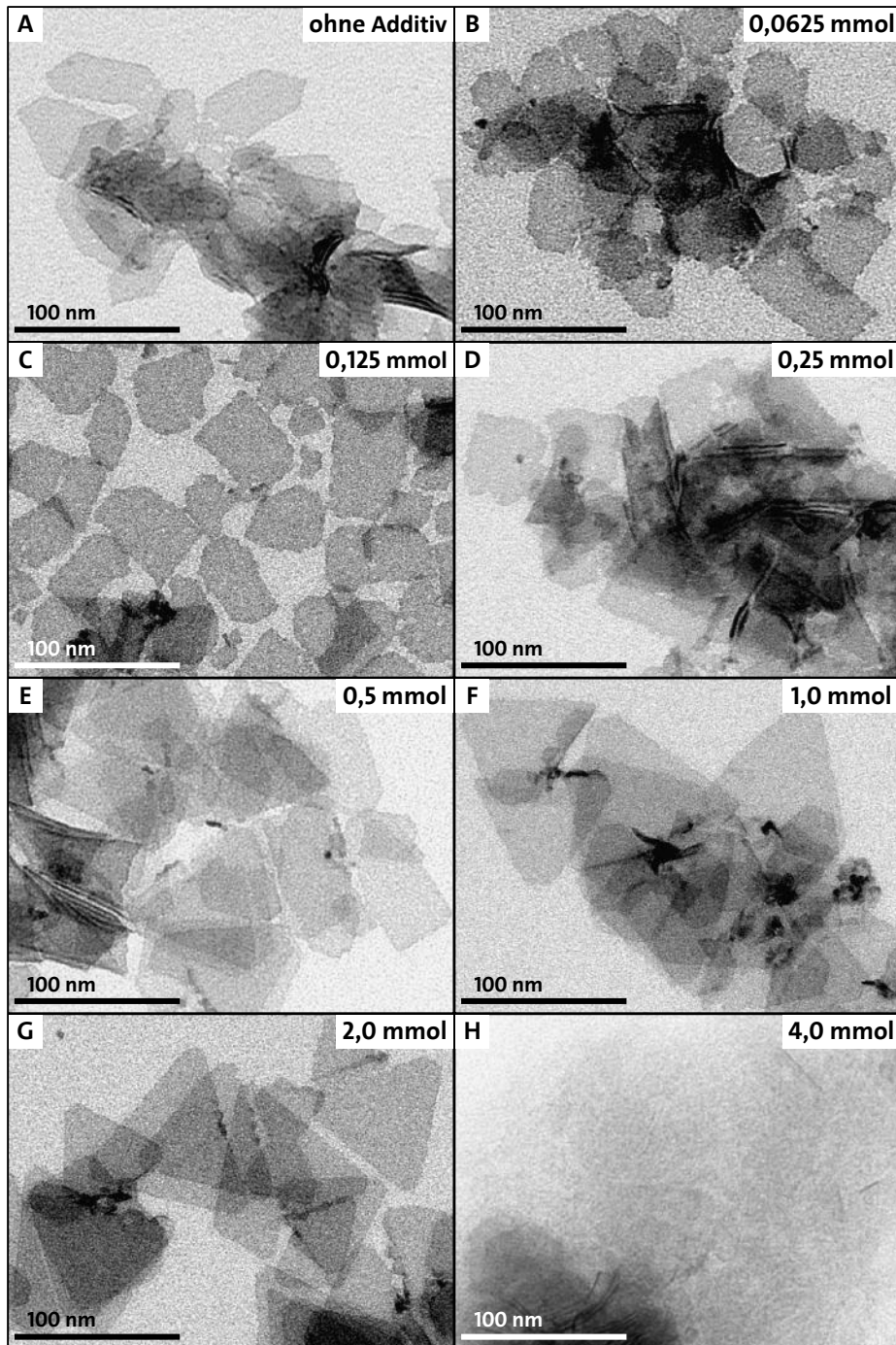
Mit dem Ziel, den Einfluss von Br-Hep in der selbstentwickelten Synthese von ZB-CdSe-Nanoblättern zu untersuchen, wird dessen Stoffmenge im Bereich von 0 mmol bis 4,0 mmol variiert. Dazu wird Br-Hep zu der Cd-Vorläuferverbindung in Diphenylether bei 80 °C vor der Injektion von Se-TOP hinzugefügt. Das erste Indiz für einen Einfluss von Br-Hep auf die Nanoblattsynthese ist die Farbänderung der trüben Reaktionslösung am Ende der Reaktionszeit von gelb (ohne Additiv) über orangegelb (2,0 mmol Br-Hep) zu fast weiß (4,0 mmol Br-Hep).

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.1 zeigen eine Formänderung der CdSe-Nanoblätter durch die Hinzugabe von Br-Hep in der Synthese und bestätigen damit einen Einfluss von Br-Hep. In der Synthese ohne Additiv (Abbildung 3.1 A) bilden sich längliche, sechseckige Nanoblätter, welche sich mit steigender Stoffmenge an Br-Hep zu (abgestumpften) viereckigen Nanoblättern (0,0625 – 0,25 mmol Br-Hep, Abbildung 3.1 B–D), zu verschieden geformten Nanoblättern (0,5 mmol Br-Hep, Abbildung 3.1 E) und zu dreieckigen Nanoblättern mit abgestumpften Spitzen (1,0 – 2,0 mmol, Abbildung 3.1 F–G) entwickeln. Dabei verändert sich die laterale Ausdehnung der Nanoblätter kaum. Während die sechseckigen Nanoblätter, synthetisiert ohne Additiv, eine laterale Breite von  $28 \pm 5$  nm und eine laterale Länge von  $69 \pm 8$  nm aufweisen, besitzen die mit 2,0 mmol Br-Hep gebildeten dreieckigen Nanoblätter eine laterale Ausdehnung von  $65 \pm 9$  nm. Eine weitere Gemeinsamkeit ist der geringe Kontrast einzelliegender Nanoblätter zum Kohlenstofffilm. Dies und die Erkennbarkeit einzelner Nanoblätter, trotz der Überlagerung von mehreren, deutet daraufhin, dass die Dicke der Nanoblätter im ultradünnen Bereich liegen müsste. Zudem kann aufgrund der Homogenität des Kontrastes innerhalb einer Synthese eine einheitliche Dicke der Nanoblätter angenommen werden. Die Vermessung von senkrecht auf dem Kupfergitter stehenden Nanoblättern ergibt eine Dicke von  $2,0 \pm 0,4$  nm für die sechseckigen Nanoblätter (ohne Additiv) und eine Dicke von  $2,3 \pm 0,3$  nm für die dreieckigen

Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep). Da die Bildauflösung der TEM-Aufnahme bei 0,4 nm liegt, ist die tatsächliche Dicke möglicherweise kleiner als die hier gemessene Dicke. Darüber hinaus ist im TEM zu beobachten, dass die Nanoblätter sich zu großen Stapeln zusammenlagern. Dieses Phänomen nimmt mit steigender Stoffmenge an Br-Hep in der Synthese ab, verschwindet jedoch nicht gänzlich. Eine Stapelung von Nanoblättern kann mit der Agglomeration von OD-Nanokristallen gleichgesetzt werden, welche durch eine ungenügende Absättigung der Oberfläche mit Liganden oder die Verwendung von kurzkettigen Liganden verursacht wird. In der hier verwendeten Synthese werden ausschließlich X-Typ (Acetat, Oleat) und L-Typ-Liganden (Br-Hep, TOP) eingesetzt, welche an das Cd-Atom binden. Dabei ist bei den X-Typ-Liganden das sehr kurzkettige ( $C_2$ ) Acetat im Überschuss zu dem langkettigen ( $C_{18}$ ) Oleat vorhanden. Die L-Typ-Liganden unterscheiden sich durch ihre Bindungsenergie zum Cd-Atom, wobei das Br-Atom im Vergleich zum P-Atom aufgrund der höheren Elektronegativität eine stärkere polare Bindung eingehen kann. Durch das Hinzugeben von Br-Hep wird zum einen die verfügbare Menge an Liganden erhöht und zum anderen wird ein L-Typ-Ligand mit höherer Konkurrenzfähigkeit zu den X-Typ-Liganden verwendet, wodurch eine höhere Absättigung der Oberfläche erreicht werden kann und der Anteil an langkettigeren Liganden im Verhältnis zum Acetat auf der Oberfläche erhöht werden kann. Deswegen nimmt die Stapelung mit zunehmender Stoffmenge an Br-Hep höchstwahrscheinlich ab. Durch die Hinzugabe des L-Typ-Ligands Ölsäure beim Abkühlen der Lösung nach Reaktionsende wird die Stapelung nochmal leicht verringert, unabhängig von der eingesetzten Stoffmenge an Br-Hep.

Bei hohen Stoffmengen von Br-Hep ( $\geq 4,0$  mmol) werden ebenfalls zunächst dreieckige Nanoblätter geformt, welches durch eine orangegelbe, trübe Lösung gekennzeichnet ist, und mit fortschreitender Reaktionszeit wird die Reaktionslösung fast weiß und ein leicht gelbliches Reaktionsprodukt kann isoliert werden (4,0 mmol Br-Hep, Abbildung 3.1 H). Es sind vereinzelt noch dreieckige Nanoblätter, jedoch überwiegend hexagonale Strukturen mit lateralen Ausdehnungen über 500 nm im TEM zu erkennen. Sobald der Elektronenstrahl auf diese Strukturen trifft, werden diese zerstört und optisch bleiben diffuse Wolken aus kleinen Nanopartikeln zurück, wie in der TEM-Aufnahme zu sehen. Da die Zerstörungsrate schneller ist als die Belichtungsrate der Kamera, ist eine Aufnahme der hexagonalen Struktur nicht möglich. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich zunächst CdSe bildet, sich dieses mit fortschreitender Reaktionszeit größtenteils wieder auflöst und anschließend ein neues Material entsteht.

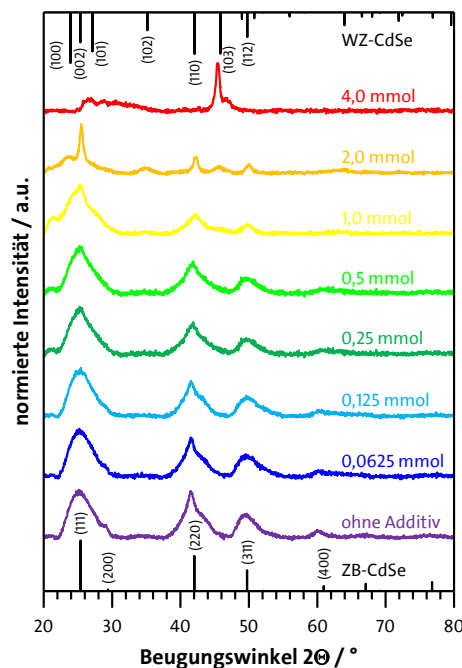




**Abbildung 3.1:** TEM-Aufnahmen der ultradünnen CdSe-Nanoblätter aus der Synthese mit unterschiedlichen Stoffmengen an Br-Hep. (A) sechseckige Nanoblätter. (B–D) (abgestumpfte) viereckige Nanoblätter. (E) gemischt geformte Nanoblätter. (F–G) abgestumpfte dreieckige Nanoblätter. (H) abgestumpfte dreieckige Nanoblätter sowie Ansammlungen sehr kleiner Nanopartikel, welche durch Zerstörung von hexagonalen Nanoblättern mit dem Elektronenstrahl entstehen. Überarbeitet mit Genehmigung von [F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke, *Nano Lett.* **2017**, *7*, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

Eine Änderung der Form kann entweder durch veränderte Oberflächenenergien der Facetten zueinander oder durch eine andere Kristallstruktur verursacht werden (siehe Kapitel 2.1.3). Der einfachste Weg dies festzustellen, ist eine Analyse der Kristallstruktur der verschieden geform-

ten Nanoblätter mittels XRD. Darüber hinaus lässt sich auch feststellen, ob es sich bei dem Produkt tatsächlich um CdSe handelt. Dazu werden die gemessenen Röntgendiffraktogramme mit Referenzkarten verglichen. In diesem Fall dienen mit dem Programm *PowderCell* simulierte Röntgendiffraktogramme als Referenzen, wobei die für die Simulation benötigten kristallographischen Daten aus der ICSD stammen (ZB-CdSe: ICSD # 41528; WZ-CdSe: ICSD # 41825). Dabei stimmen die simulierten Röntgendiffraktogramme mit anderen für CdSe mit ZB-Struktur (*International Centre for Diffraction Data* ICCD # 01-088-2346) bzw. WZ-Struktur (ICCD # 01-077-2307) berechneten überein.



**Abbildung 3.2:** Röntgendiffraktogramme der ultradünnen CdSe-Nanoblätter aus der Synthese mit verschiedenen Br-Hep-Stoffmengen. Zum Vergleich sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe bei der mit 4,0 mmol Br-Hep hergestelltem Probe zeigen einen starken Textur-Effekt und können dem makroskopischen CdBr<sub>2</sub> (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden. Überarbeitet mit Genehmigung von [F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke, *Nano Lett.* **2017**, 7, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

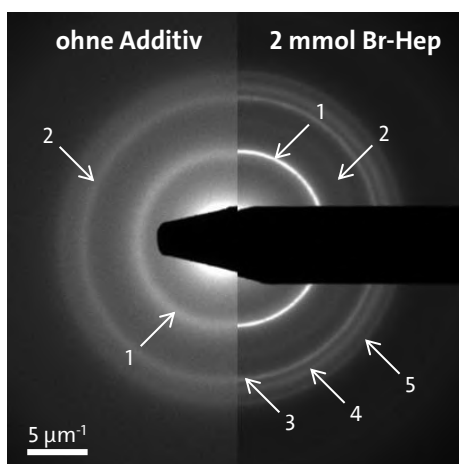
Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme der verschieden geformten Nanoblätter sowie die simulierten Referenzkarten für CdSe mit ZB-Struktur bzw. WZ-Struktur sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Das Diffraktogramm der ohne Additiv in der Synthese geformten sechseckigen CdSe-Nanoblätter zeigt die für ZB-CdSe charakteristischen (200)- und (400)-Reflexe. Auch die viereckigen CdSe-Nanoblätter, welche bei der Synthese mit bis zu 0,25 mmol Br-Hep entstehen, besitzen die ZB-Struktur. Beim Vergleich der sechseckigen und viereckigen Nanoblätter mit der Referenzkarte ist erkennbar, dass sich die beiden Nanoblätterarten in ihrem

Intensitätsverhältnis der Reflexe zueinander unterscheiden. Während bei den sechseckigen Nanoblättern die Intensität der (220)- und (400)-Reflexe im Bezug zum (111)-Reflex erhöht ist und somit einen Textureffekt gegenüber der Referenz anzeigt, nimmt bei den viereckigen Nanoblättern die Intensität der beiden Reflexe mit steigender Stoffmenge an Br-Hep ab und nähert sich wieder den Intensitätsverhältnissen der für ZB-CdSe simulierten Referenzkarte an. Diese Intensitätsabnahme kann auf die Änderung der Form von sechseckig zu viereckigen und damit auf andere dominierende Oberflächenfacetten zurückzuführen sein.

Bei einer eingesetzten Stoffmenge von 0,5 mmol Br-Hep in der Synthese zeigt die TEM-Aufnahme (Abbildung 3.1 E) sowohl viereckige als auch dreieckige CdSe-Nanoblätter. Das dazugehörige Röntgendiffraktogramm unterscheidet sich jedoch nicht von dem der anderen viereckigen nanoblätterhaltigen Synthesen (0,0625 – 0,25 mmol Br-Hep). Da die Intensität eines Reflexes von der Häufigkeit der dazugehörigen Facettengruppe im Kristallgitter abhängt, kann davon ausgegangen werden, dass die viereckigen Nanoblätter das Hauptprodukt in der Synthese sind und nur ein sehr geringer Anteil der Nanoblätter eine dreieckige Form aufweist. Wenn Br-Hep im Überschuss zur Cd-Vorläuferverbindung eingesetzt wird ( $\geq 1,0$  mmol Br-Hep), verschwinden die (200)- und (400)-Reflexe für ZB-CdSe und die für WZ-CdSe charakteristischen (102)- und (103)-Reflexe sind zu beobachten. Dabei ist zu beachten, dass bei der Synthese mit 1,0 mmol Br-Hep die Intensität der (102)- und (103)-Reflexe im Vergleich zur Synthese mit 2,0 mmol Br-Hep geringer ist, während die Intensität des (100)-Reflex erhöht ist. In der TEM-Aufnahme für die Synthese mit 1,0 mmol Br-Hep (Abbildung 3.1 F) sind neben den dreieckigen Nanoblättern auch kleinere agglomerierte Strukturen zu erkennen, welche möglicherweise eine erhöhte Anzahl an  $\{10\bar{1}0\}$ -Facetten im Vergleich zu den anderen Facetten aufweisen. Dadurch ist eine Verschiebung der relativen Intensitäten der einzelnen Facetten zueinander möglich. Im Gegensatz dazu entstehen in der Synthese mit 2,0 mmol Br-Hep (Abbildung 3.1 G) ausschließlich dreieckige Nanoblätter, weswegen die im Diffraktogramm beobachteten Reflexe eindeutig den Nanoblättern zugeordnet werden können.

Die in Abbildung 3.3 dargestellte ortsaufgelöste Elektronenbeugung (engl. *selected area electron diffraction*, SAED) an unterschiedlichen CdSe-Nanoblättern, synthetisiert ohne Additiv und mit 2,0 mmol Br-Hep, bekräftigt die Beobachtung, dass mit steigender Stoffmenge an Br-Hep in der Synthese sich die Kristallstruktur der Nanoblätter ändert. Der Vergleich der aus den Beugungsringen bestimmten Netzebenenabständen mit denen aus den für XRD simulierten

Referenzkarten für ZB-CdSe und WZ-CdSe sowie die Zuordnung zu den dazugehörigen *hkl*- bzw. den *hkil*-Netzebenen sind in Tabelle 3.1 gezeigt.



**Abbildung 3.3:** SAED-Aufnahmen der ultradünnen CdSe-Nanoblätter, synthetisiert ohne Additiv (links) und mit 2,0 mmol Br-Hep (rechts). Die gefundenen Beugungsringe sind nummeriert. Überarbeitet mit Genehmigung von [F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke, *Nano Lett.* **2017**, 7, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

**Tabelle 3.1:** Übersicht der aus den Beugungsringen und aus den für XRD simulierten Referenzkarten bestimmten Netzebenenabstände sowie die Zuordnung zu den dazugehörigen *hkl*- bzw. den *hkil*-Netzebenen. Die Daten entstammen den in Abbildung 3.3 gezeigten Beugungsbildern der CdSe-Nanoblätter, welche ohne Additiv und mit 2,0 mmol Br-Hep synthetisiert worden sind.

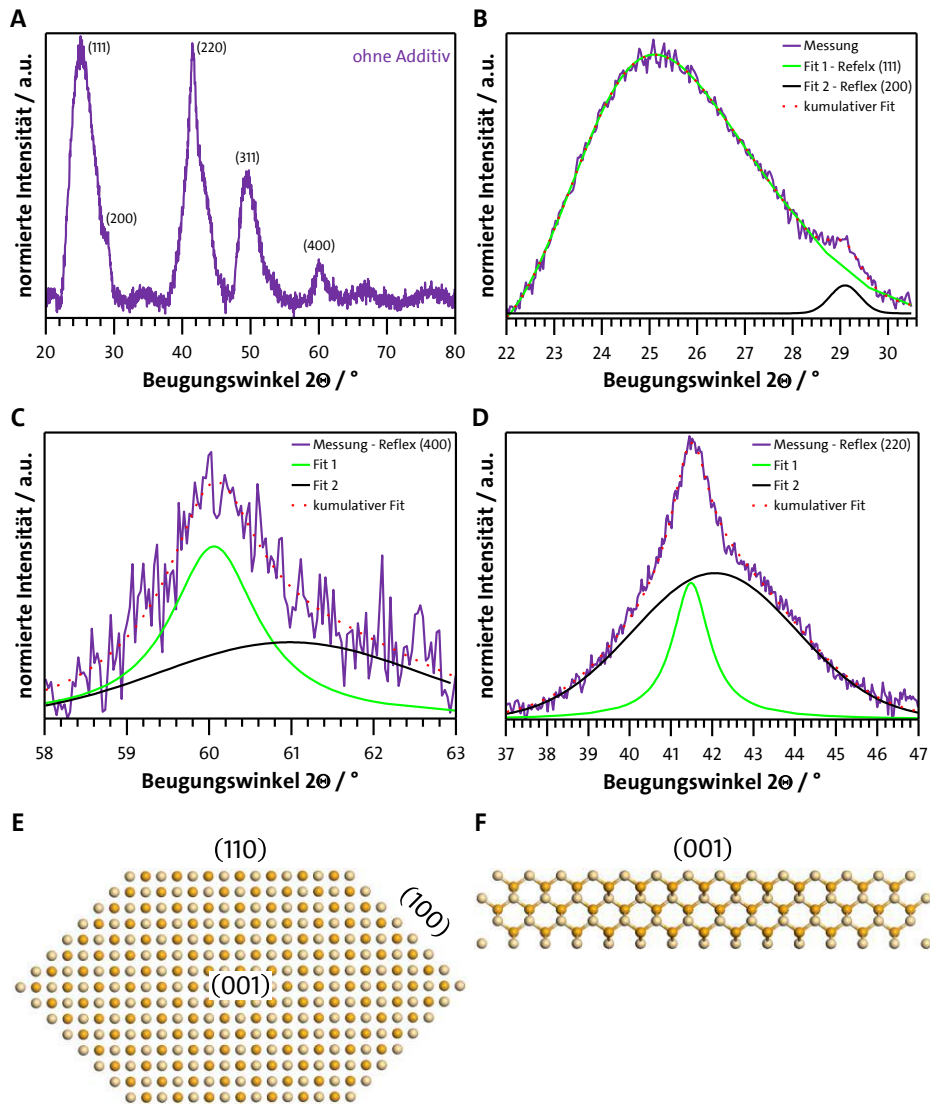
| Synthese        | Beugungsring-Nr. | Netzebenenabstand / Å |           | zugeordnete Netzebene<br>( <i>hkl</i> ) bzw. ( <i>hkil</i> ) |
|-----------------|------------------|-----------------------|-----------|--|
|                 |                  | gemessen              | simuliert |  |
| ohne Additiv    | 1                | 3,499                 | 3,508     | (111)  |
|                 | 2                | 2,148                 | 2,149     | (220)  |
| 2,0 mmol Br-Hep | 1                | 3,489                 | 3,505     | (0002)   |
|                 | 2                | 2,542                 | 2,549     | (10 $\bar{1}$ 0)   |
|                 | 3                | 2,149                 | 2,145     | (11 $\bar{2}$ 0)   |
|                 | 4                | 1,968                 | 1,978     | (10 $\bar{1}$ 3)   |
|                 | 5                | 1,811                 | 1,829     | (11 $\bar{2}$ 2)   |

Bei der Synthese mit 4,0 mmol Br-Hep hat sich bereits während der Synthese und später bei den TEM-Untersuchungen angedeutet, dass es sich bei dem Hauptprodukt nicht um CdSe als Material handelt. Wie bereits erwartet, zeigt sich keine Übereinstimmung der Reflexe des Röntgendiffraktogramms mit denen der Referenzkarten, sowohl für ZB-CdSe als auch für WZ-CdSe (Abbildung 3.2). Basierend auf der Farbe (leicht gelblich) und der Form (hexagonal) des isolierten Produktes ist CdBr<sub>2</sub> das einzige infrage kommende Material. Trotz eines starken Tex-

tureffektes des gemessenen Diffraktogramms kann dieses dem makroskopischem  $\text{CdBr}_2$  (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden (siehe Anhang, Abbildung A.1). Diese Beobachtung weist daraufhin, dass  $\text{Br}^-$  *in situ* freigesetzt wird und möglicherweise anstelle von Br-Hep für die Form- und Kristallstrukturänderung verantwortlich ist.

Für 0D- und 1D-Nanomaterialien werden die einzelnen Wachstumsrichtungen aus hochauflösenden (engl. *high resolution*, HR) TEM-Aufnahmen, in welchen die Netzebenen zu erkennen sind, bestimmt. Bei ultradünnen 2D-Nanomaterialien können aufgrund von Einrollung<sup>[26]</sup>, Verzerrung<sup>[177]</sup> und anderen Problemen, wie die hier beobachtete Stapelung und Instabilität gegenüber dem Elektronenstrahl, meist keine HRTEM-Aufnahmen angefertigt werden. Mit Hilfe der XRD-Daten können neben der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung auch Informationen über die vorhandenen Kristallfacetten und die Wachstumsrichtung der Nanoblätter gewonnen werden. Anhand der Reflexintensität kann auf die Häufigkeit der Netzebenen im Kristallgitter geschlossen werden, während die Reflexbreite einen Rückschluss auf die bevorzugte Achsenrichtung erlaubt. Dies ist so möglich, weil die Breite eines Beugungsreflexes in dem Maße zunimmt wie die Größenordnung der periodischen Anordnung entlang der dazugehörigen Richtung abnimmt.

In einem kubischen Kristallsystem, wie der ZB-Struktur, kann ein breiter Reflex einer kurzen Achsenrichtung wie der Dicke zugeordnet werden, während ein scharfer Reflex einer lateralen Achsenrichtung zugerechnet werden kann. Die bisherigen Veröffentlichungen zu ZB-CdE-Nanoplättchen nehmen an, dass das Wachstum der Dicke entlang der polaren [001]- oder [111]-Richtung erfolgt<sup>[26,29,118,178]</sup> und der entsprechende Reflex im Röntgendiffraktogramm breit sein muss. In dem in Abbildung 3.4 A gezeigten Röntgendiffraktogramm der sechseckigen ZB-CdSe-Nanoblätter (ohne Additiv) ist ein breiter (111)-Reflex zu beobachten, wohingegen kein (00 $l$ )-Reflex aufzufinden ist. Da es sich um ein kubisches System handelt, sind die zu den ( $h00$ )-Reflexen gehörigen Netzebenen symmetrisch äquivalent zu den (00 $l$ )-Netzebenen. Durch die Überlappung des schwachen (200)-Reflexes mit dem breiten (111)-Reflex, wie in Abbildung 3.4 B gezeigt, ist eine Auswertung bezüglich der Reflexbreite erschwert. Basierend auf der Verwendung von Fit-Funktionen zur Unterscheidung der beiden Reflexe kann der (200)-Reflex als scharf erachtet werden. Dies würde jedoch eine Wachstumsrichtung entlang der Dicke ausschließen und eher auf ein laterales Wachstum hindeuten.



**Abbildung 3.4: Analyse der Wachstumsrichtung der sechseckigen ZB-CdSe-Nanoblätter (ohne Additiv).** (A) vollständiges Röntgendiffraktogramm (lila Linie). (B) Röntgendiffraktogramm im Beugungswinkelbereich 22 – 30,5° (lila Linie) sowie der kumulative Fit (rote Striche) des (111)- und (200)-Reflexes, gefittet mit der GCAS-Funktion (grüne Linie) und mit der Gaussian-Funktion (schwarze Linie). (C) Röntgendiffraktogramm im Beugungswinkelbereich 58 – 63° (lila Linie) sowie der kumulative Fit (rote Striche) des (400)-Reflexes, gefittet mit der Lorentz-Funktion (grüne Linie) und mit der Gaussian-Funktion (schwarze Linie). (D) Röntgendiffraktogramm im Beugungswinkelbereich 37 – 47° (lila Linie) sowie der kumulative Fit (rote Striche) des (220)-Reflexes, gefittet mit der Lorentz-Funktion (grüne Linie) und mit der Gaussian-Funktion (schwarze Linie). (E–F): 2D-Kristallmodell mit Ansicht auf die lateralen und seitlichen Kristallfacetten und deren Atomanordnung (beige: Cd, orange: Se).

Bei näherer Untersuchung des (400)-Reflexes mittels verschiedener Fit-Funktionen, welche in Abbildung 3.4 C dargestellt sind, stellt sich jedoch heraus, dass es sich hierbei höchstwahrscheinlich um eine Überlagerung eines breiten und eines scharfen Reflexes handelt. Dies ist nur dann möglich, wenn mindestens eine Netzebene aus der {100}-Netzebengruppe entlang einer kurzen Achse liegt. Da sowohl die Intensität für den (200)- als auch für den (400)-Reflex gering sind und diese teilweise mit dem Hintergrundrauschen vermischen, sind die daraus gewonnen Informationen bezüglich der Wachstumsrichtungen unter Vorbehalt anzusehen. Die

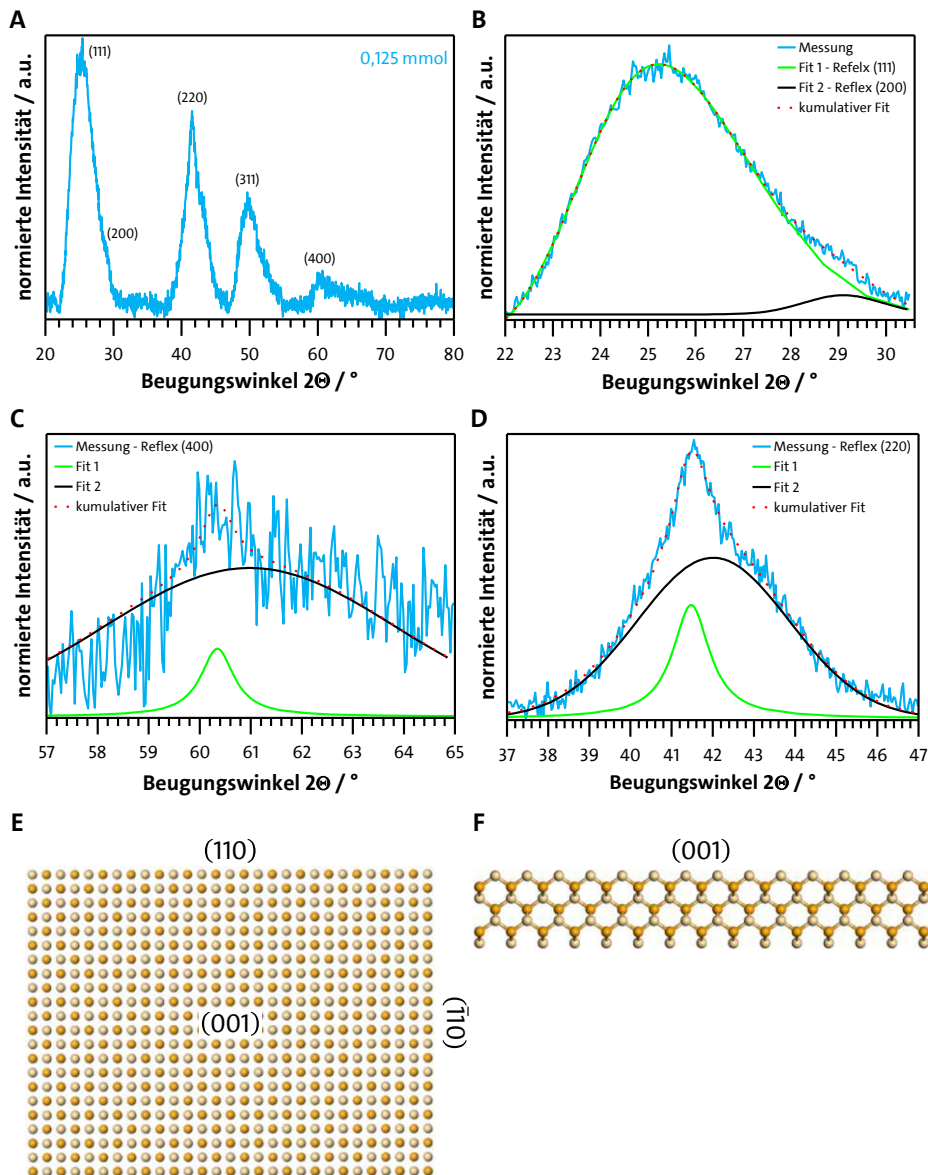
geringe Intensität ist nach Chen *et al.* auf eine Auslöschung durch eine Cd-Se-gemischte Interferenz zurückzuführen, welche beispielsweise auftritt, wenn ein Nanokristall aus 3 Cd-Monolagen und 2 Se-Monolagen besteht.<sup>[179]</sup> Dies ist der Fall für die bereits veröffentlichten ZB-CdSe-Nanoplättchen, bei welchen die beiden lateralen (001)- und (00 $\bar{1}$ )-Facetten Cd-terminiert sind, anstelle von Cd- und Se-terminiert. Deswegen kann für die vorgestellten sechseckigen Nanoblätter auch angenommen werden, dass die lateralen, planaren Facetten mit der gleichen Atomsorte abschließen. Dies trifft sowohl für die (001)- als auch für die (111)-Facette zu, denn beide sind nur mit einer Atomsorte versehen. Ein weiterer Hinweis auf eine beidseitige Cd-Terminierung ist das Erscheinen des aus Symmetriegründen verbotenen (110)-Reflexes bei 20,9°. Chen *et al.* stellten fest, dass der Reflex nur für 2D-Nanomaterialien mit 3- und 4-Atomlagen von entweder Cd-Atomen oder Se-Atomen auftrat, welches der Fall bei CdSe-Nanoplättchen mit einer Dicke von 2,5-Monolagen (3Cd-2Se), 3,5-Monolagen (4Cd-3Se) und 4,5-Monolagen (5Cd-4Se) war.<sup>[179]</sup> Sie erklären den erforderlichen Symmetriebruch durch eine Verzerrung des ZB-Kristallgitters, in welchem die Einzeleinheitszellen-Dicke als tetragonale Pseudo-Einheitszelle beschrieben werden konnte. Um abschließend klären zu können, ob die Dicke entlang der [001]- oder der [111]-Richtung verläuft, ist eine detailliertere Betrachtung des (220)-Reflexes von Nöten. Wenn die Dicke sich entlang der [001]-Richtung erstreckt, dann müsste der (220)-Reflex ebenso wie der (400)-Reflex eine Überlagerung eines breiten und eines scharfen Reflexes zeigen. Im Falle der [111]-Richtung als Dicke müsste der (220)-Reflex ausschließlich als ein breiter Reflex erscheinen. Der in Abbildung 3.4 D gezeigte (220)-Reflex kann ebenfalls durch die Verwendung von Fit-Funktionen in zwei Komponenten dekonvolviert werden. Dabei ist der schmale „Fit 1“ (grüne Linie) bei 41,5° und der breite „Fit 2“ (schwarze Linie) bei 42,1°. Diese Beobachtung kann nach Li *et al.* durch die anisotrope Struktur der Nanoblätter erklärt werden.<sup>[26]</sup> Bei der ZB-Struktur besitzt ein Kristall eine Vielzahl von Bragg-Netzebenen mit dem gleichen Beugungsreflex. Bei einer isotropen Struktur überlappen sich alle Netzebenen und haben die gleiche Position und die gleiche Reflexbreite. Hingegen besitzen die Netzebenen bei ultradünnen Nanomaterialien in verschiedene Achsenrichtungen unterschiedliche Reflexpositionen und -breiten und die Überlappung ist unvollständig, sodass die Netzebenen senkrecht zur kurzen Achse einen schmaleren Reflex haben als die Netzebenen, welche parallel zur kurzen Achse liegen. Daraus resultiert, dass die Dicke der Nanoblätter entlang der [001]-Richtung verläuft und dass das laterale Wachstum sich entlang der [100]-, der [010]- und der [110]-Richtung erstreckt. Damit ist die [111]-Richtung die Raumdiagonale, welche im Falle von ultradün-

nen Nanomaterialen eine kurze Achse ist, und erklärt somit den breiten (111)-Reflex im Röntgendiffraktogramm. Basierend auf der Auswertung der XRD-Daten zeigt die Abbildung 3.4 E–F das höchstwahrscheinliche 2D-Kristallmodell mit Ansicht auf die lateralen und seitlichen Kristallfacetten und deren Atomanordnung für die sechseckigen ZB-CdSe-Nanoblätter. Die Ähnlichkeit des hier gemessenen Röntgendiffraktogramms zu den Röntgendiffraktogrammen von ZB-CdSe-Nanoplättchen aus der Literatur unterstützt dieses Wachstumsmodell.<sup>[29,180]</sup> Dabei zeigt sich, dass die {100}-Facetten Cd-reich sind, während die {110}-Facetten eine gemischte atomare Zusammensetzung aufweisen.

Auch die (abgestumpften) viereckigen CdSe-Nanoblätter, welche mit bis zu 0,25 mmol Br-Hep synthetisiert worden sind, weisen eine ZB-Struktur auf. Um die erste Formänderung mit Zugabe von Br-Hep in die Synthese erklären zu können, ist ein direkter Vergleich der Röntgendiffraktogramme beider Nanoblätter notwendig. In Abbildung 3.2 ist erkennbar, dass die Intensität des (200)- und des (400)-Reflexes mit steigender Stoffmenge an Br-Hep abnimmt. Dies deutet daraufhin, dass die Anzahl der {100}-Kristallfacetten sich verringert hat und dass die viereckigen Nanoblätter möglicherweise keine {100}-Seitenfacetten besitzen. Ein detaillierterer Vergleich mit dem Röntgendiffraktogramm der sechseckigen Nanoblättern wird exemplarisch an dem Röntgendiffraktogramm der mit 0,125 mmol Br-Hep hergestellten Nanoblätter vorgenommen. In Abbildung 3.5 A ist nochmals das vollständige Röntgendiffraktogramm der viereckigen Nanoblätter dargestellt, wobei hier deutlich wird, dass sich nicht nur die Intensität des (200)- und des (400)-Reflexes verringert hat, sondern dass diese beiden Reflexe sich verbreitert haben. Damit heben sich diese weniger vom (111)-Reflex bzw. vom Hintergrund ab. Die Analyse des (111)- und des (200)-Reflex mittels Fit-Funktionen in Abbildung 3.5 B zeigt, dass sich die Breite des (111)-Reflex nicht verändert hat mit der Zugabe von Br-Hep, während der (200)-Reflex erheblich verbreitert ist. Auch der in Abbildung 3.5 C dargestellte (400)-Reflex mit den Fit-Funktionen deutet einen erhöhten Anteil an Netzebenen entlang einer kurzen Achse und eine Verringerung der Netzebenen in der lateralen Ebene an, wobei die Fit-Kurven aufgrund des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht als absoluter Beweis, sondern als Hinweis, anzusehen sind. Hingegen hat sich der in Abbildung 3.5 D dargestellte (220)-Reflex der viereckigen Nanoblätter im Vergleich zu den sechseckigen Nanoblättern nur minimalst verändert. So hat der Anteil an Netzebenen entlang der langen Achse abgenommen, wobei dies auf die kleinere laterale Ausdehnung zurückzuführen sein könnte. Des Weiteren ist auch bei den viereckigen der symmetrieverbotene (110)-Reflex zu beobachten, sodass in Bezug auf die



Dicke von der gleichen atompräzisen Größenordnung wie bei den sechseckigen ausgegangen werden kann. Basierend auf dieser Auswertung und bekräftigt durch die Ähnlichkeit zu aus der Literatur stammenden Röntgendiffraktogrammen für viereckige ZB-CdSe-Nanoplättchen<sup>[26,100]</sup> ergibt sich das in Abbildung 3.5 E–F gezeigte 2D-Kristallmodell für die viereckigen Nanoblätter, bei welchem das Wachstum der Dicke entlang der [001]-Richtung verläuft und sich die laterale Ausdehnung entlang der [110]-Richtung erstreckt. Die schematische Darstellung der lateralen und seitlichen Kristallfacetten zeigt, dass die planare (001)-Facette Cd-reich ist und die seitlichen {110}-Facetten einen gemischten atomaren Aufbau besitzen. Es kann aus diesem Wachstumsmodell geschlossen werden, dass die Hinzugabe von Br-Hep zu einer höheren Wachstumsgeschwindigkeit entlang der [100]- und der [010]-Richtung führt und damit die entsprechenden Facetten herauswachsen. Die höhere Wachstumsgeschwindigkeit basiert auf einer höheren Oberflächenenergie der (100)- und der (010)-Facetten relativ zu der (110)-Facette. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, können Liganden unterschiedlich stark an verschiedene Facetten binden und so die ursprünglichen Oberflächenenergien verändern. Es kann also angenommen werden, dass Br-Hep, möglicherweise auch  $\text{Br}^-$ , entweder bevorzugter an die (110)-Facette bindet als Carboxylat-Liganden und somit diese atomgemischte Facette stabilisiert oder Carboxylat-Liganden auf der (100)- und der (010)-Facette ersetzt und diese atomreinen Facetten destabilisiert. Die Veränderung der Oberflächenenergien der einzelnen Seitenfacetten erfolgt dabei schrittweise. Erst mit steigender Stoffmenge an Br-Hep in der Synthese (0,25 – 0,5 mmol) ist der Prozess der Umwandlung von sechseckigen zu viereckigen vollständig abgeschlossen. Zuvor treten immer wieder abgestumpfte Vierecke auf, bei welchen die (100)- und der (010)-Facetten als kleine Seitenfacetten noch vorhanden sind, wie in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Deswegen nimmt die Intensität des (200)- und des (400)-Reflexes in den Röntgendiffraktogrammen auch mit steigender Stoffmenge an Br-Hep weiter ab.



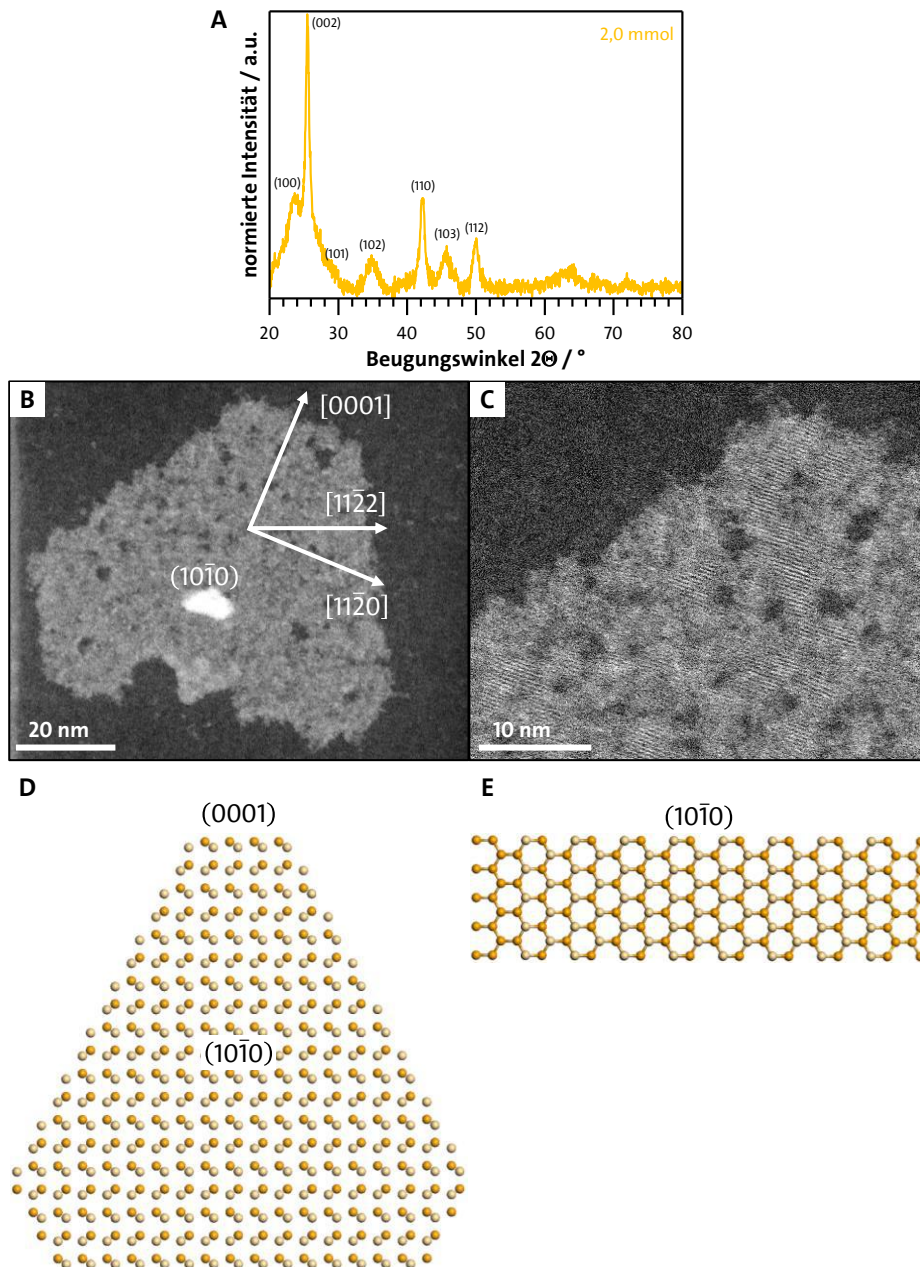
**Abbildung 3.5:** Analyse der Wachstumsrichtung der (abgestumpften) viereckigen ZB-CdSe-Nanoblätter (exemplarisch an 0,125 mmol Br-Hep). (A) vollständiges Röntgendiffraktogramm (hellblaue Linie). (B) Röntgendiffraktogramm im Beugungswinkelbereich 22 – 30,5 ° (hellblaue Linie) sowie der kumulative Fit (rote Striche) des (111)- und (200)-Reflexes, gefittet mit der GCAS-Funktion (grüne Linie) und mit der Gaussian-Funktion (schwarze Linie). (C): Röntgendiffraktogramm im Beugungswinkelbereich 58 – 63 ° (hellblaue Linie) sowie der kumulative Fit (rote Striche) des (400)-Reflexes, gefittet mit der Lorentz-Funktion (grüne Linie) und mit der Gaussian-Funktion (schwarze Linie). (D) Röntgendiffraktogramm im Beugungswinkelbereich 37 – 47 ° (hellblaue Linie) sowie der kumulative Fit (rote Striche) des (220)-Reflexes, gefittet mit der Lorentz-Funktion (grüne Linie) und mit der Gaussian-Funktion (schwarze Linie). (E–F): 2D-Kristallmodell mit Ansicht auf die lateralen und seitlichen Kristallfacetten und deren Atomanordnung (beige: Cd, orange: Se).

Die bisherige Bestimmung der Wachstumsrichtungen basierend auf der Reflexbreite kann nicht nur für kubische Kristallsysteme, sondern auch für andere Kristallsysteme, angewendet werden und somit auch auf die abgestumpften dreieckigen WZ-CdSe-Nanoblätter, synthetisiert mit 2,0 mmol Br-Hep. In dem in Abbildung 3.6 A gezeigten Röntgendiffraktogramm ist zu erkennen, dass neben dem dominierenden (002)-Reflex auch der (110)- und der (112)-Reflex

scharf sind und somit deren Facetten in lateraler Richtung liegen. Die hohe Intensität des (002)-Reflex relativ zu den anderen scharfen Reflexen deutet auf ein Hauptwachstum in lateraler Ebene in [0001]-Richtung hin. Es ist aus den Synthesen von Nanostäbchen bekannt, dass die [0001]-Richtung der WZ-Struktur die einfachste Wachstumsachse ist.<sup>[181,182]</sup> Auch die Gruppen von Hyeon und Buhro bestimmten die [0001]-Richtung als laterale Wachstumsrichtung für die WZ-CdSe-Nanobänder.<sup>[25,183]</sup> Der Grund liegt darin, dass im makroskopischen Festkörper die (0001)-Facette die höchste Oberflächenenergie besitzt und damit die höchste Wachstumsgeschwindigkeit aufweist. Die HRTEM-Aufnahme im Dunkelfeld-Modus (HAADF, engl. *high-angle annular dark-field imaging*) in Abbildung 3.6 B–C bestätigt die Vermutung der lateralen Ausdehnung entlang [0001]-Richtung bei den dreieckigen CdSe-Nanoblättern, indem der gemessene Abstand der Netzebenen dem des (002)-Reflexes zugeordnet werden kann. Im Gegensatz zu den ZB-CdSe-Nanoblättern waren hier vereinzelt HRTEM-Aufnahmen möglich, weil sich diese weniger stapeln und vermehrt parallel zum Kupfergitter liegen. Dennoch zeigt sich hier eindrucksvoll die Auswirkung einer aus wenigen Atomlagen bestehenden Dicke. Zum einen sind nur stellenweise Netzebenen zu beobachten. Die Ursache ist der geringe Phasenkontrast in der Bildebene, welcher durch mangelnde Phasenverschiebung erzeugt wird und somit zu fehlender Interferenz führt. Dies ist dann der Fall, wenn die Bragg'sche Gleichung, bei welcher die Phasenverschiebung ein Vielfaches der Wellenlänge betragen muss, für das Kristallgitter aufgrund von Gitterfehlern nicht erfüllt ist. Die Folgen von Gitterfehlern bei nur wenigen Atomlagen dicken Kristallen sind gravierend im Vergleich zu makroskopischen Kristallen. Dies führt zum anderen auch zu einer Instabilität des Kristallgitters gegenüber äußeren Einflüssen, wie dem Elektronenstrahl, und damit zu Löchern und unregelmäßigen Kanten, wie in der HRTEM-Aufnahme zu sehen ist.

Die weitere Analyse des Röntgendiffraktogramms der WZ-CdSe-Nanoblätter zeigt, dass die (100)-, (102)- und (103)-Reflexe nicht nur breiter sind, sondern auch eine schwächere Intensität im Vergleich zu den entlang einer langen Achse liegenden Facetten aufweisen. Damit befinden sich die kurzen Achsen entlang der  $[10\bar{1}0]$ -,  $[10\bar{1}2]$ - und  $[10\bar{1}3]$ -Richtungen. Wenn die [0001]-Richtung entlang der lateralen Ausdehnung verläuft, kann sich aufgrund der vorgegebenen Netzebenen in der WZ-Kristallstruktur die Dicke entweder in der  $[11\bar{2}0]$ - oder in der  $[10\bar{1}0]$ -Richtung erstrecken. Da der (100)-Reflex im Röntgendiffraktogramm breiter ist als der (110)-Reflex, muss die Dicke in  $[10\bar{1}0]$ -Richtung liegen. Dies wird durch den Vergleich des hier gemessenen Röntgendiffraktogramms mit denen für diese beiden Möglichkeiten von Chen *et al.*<sup>[179]</sup>

simulierten Röntgendiffraktogramme bestätigt. Daraus resultiert das in Abbildung 3.6 D–E dargestellte 2D-Kristallmodell und die dortige schematische Ansicht der Nanoblätter zeigt, dass die Seitenfacetten entweder Cd-reich (große) oder Se-reich (kleine) sind und die planare Facette eine gemischte, sesselartige Anordnung aufweist.



**Abbildung 3.6: Analyse der Wachstumsrichtung der abgestumpften dreieckigen WZ-CdSe-Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep).** (A) vollständiges Röntgendiffraktogramm (orange Linie). (B) vollständige HRTEM-Aufnahmen im Dunkelfeldmodus (HAADF) mit den Wachstumsrichtungen der Nanoblätter. (C) Vergrößerung der vorherigen HRTEM-Aufnahme im Dunkelfeldmodus. (D–E): 2D-Kristallmodell mit Ansicht auf die lateralen und seitlichen Kristallfacetten und deren Atomanordnung (beige: Cd, orange: Se). Überarbeitet mit Genehmigung von [F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klink, *Nano Lett.* **2017**, *7*, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

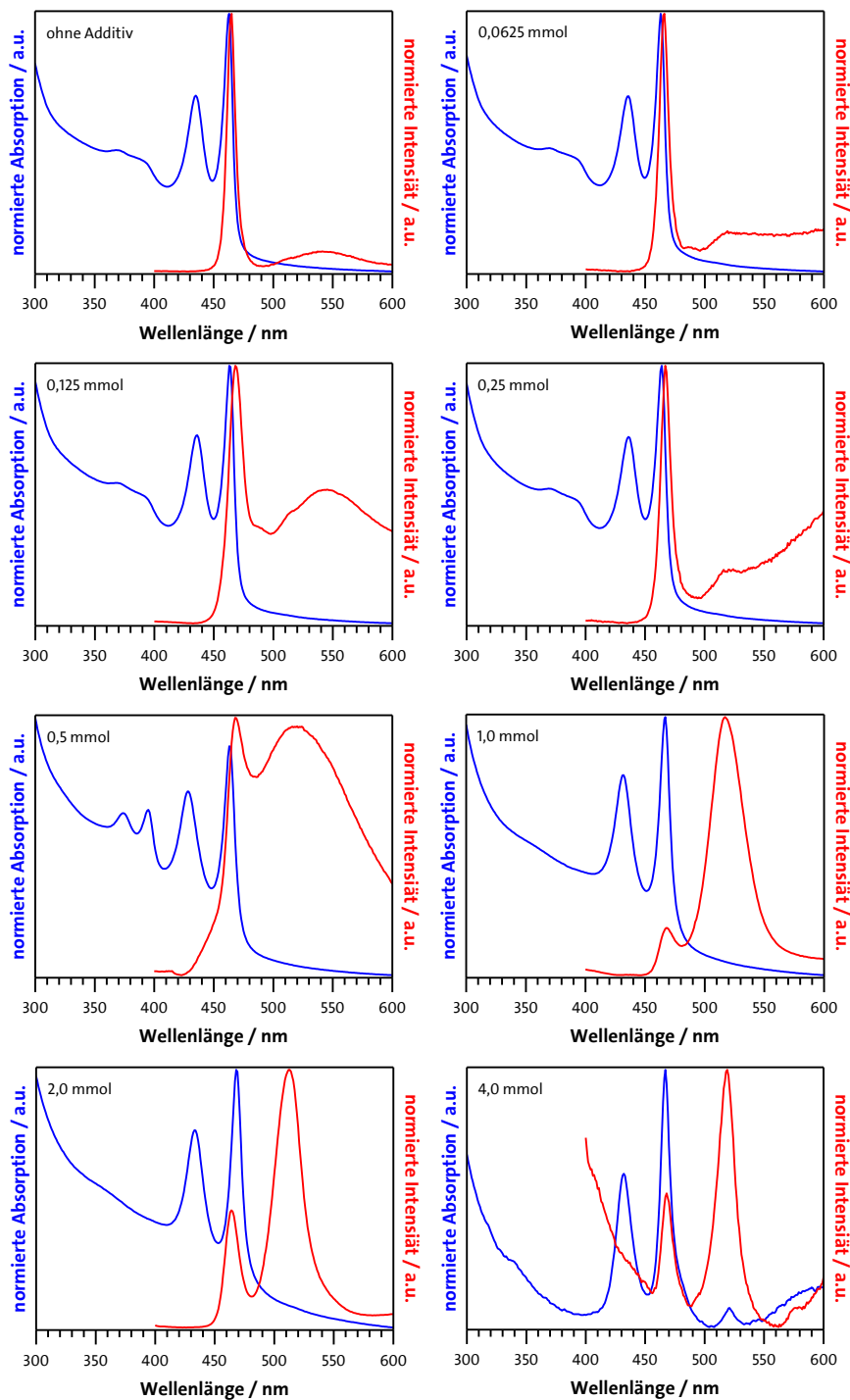
Neben der Bestimmung der Wachstumsrichtungen kann auch die Dicke der Nanoblätter aus den XRD-Daten ermittelt werden. Dazu wird die Halbwertsbreite des Reflexes, welcher entlang der Dicke liegt, durch Verwendung einer Gauss-Funktion bestimmt und dieser Wert in die Scherrer-Gleichung<sup>[184]</sup> (mit einem Formfaktor von 1) eingesetzt. Bei den hier gezeigten Nanoblätter stellt jedoch die geringe Intensität der benötigten Reflexe sowie die Überlagerung mit anderen Reflexen ein Problem dar. Dadurch kann die Dicke nicht direkt aus dem Reflex entlang der Dicke berechnet werden, sondern wird indirekt über einen Reflex, welcher Netzebenen entlang der diagonalen, kurzen Achse besitzt, bestimmt. Es wird jeweils die Halbwertsbreite des breiten Anteils des (220)-Reflexes für die ZB-CdSe-Nanoblätter sowie des (102)-Reflexes für die WZ-CdSe-Nanoblätter ermittelt und anschließend deren Länge mit der Scherrer-Gleichung berechnet. Unter Anwendung der trigonometrischen Gesetze wird dann die eigentliche Dicke der Nanoblätter bestimmt. Dadurch ergibt sich eine Dicke von 1,4 nm für die sechseckigen Nanoblätter (ohne Additiv), 1,6 nm für die viereckigen Nanoblätter (0,125 mmol Br-Hep) und 1,8 nm für die dreieckigen Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep). Diese Ergebnisse unterstützen damit die Vermutung, welche sich aus den TEM-Aufnahmen ergab, dass die hier synthetisierten CdSe-Nanoblätter eine Dicke im ultradünnen Bereich ( $\leq 2$  nm) haben.

Makroskopisches CdSe besitzt eine direkte Bandlücke von 713 nm (1,74 eV), welche somit im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt. Dadurch ist es möglich, die Nanoblätter mit Hilfe von UV-VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie zu untersuchen. Hierbei lassen sich Informationen u.a. über mögliches *quantum confinement*, Exzitonenübergänge, PLQY, Größenverteilung sowie Oberflächendefekte erhalten. In Abbildung 3.7 sind die bei Raumtemperatur gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren der in Toluol gelösten CdSe-Nanoblätter mit unterschiedlich synthetisierten Br-Hep-Stoffmengen zusammengefasst. Zudem sind in Tabelle 3.2 die Wellenlängen und Energien der Absorptions- und Emissionsbanden, deren Halbwertsbreite sowie die PLQY bezüglich des Standard Chininsulfat (PLQY = 54 %) dargestellt. Die UV-VIS-Absorptionsspektren (blaue Linie) der ZB-CdSe-Nanoblätter (0 – 0,25 mmol Br-Hep) zeigen zwei scharfe und intensive Absorptionsbanden bei 463 nm (2,68 eV) und bei 436 nm (2,84 eV), welche basierend auf früheren Studien der Gruppe von Dubertret<sup>[24,29]</sup> dem ersten schwere Loch-Elektron (engl. *heavy hole-electron*, hh-e)-Übergang sowie dem ersten leichte Loch-Elektron (engl. *light hole-electron*, lh-e)-Übergang zugeordnet werden können. Des Weiteren können auch ein zweiter hh-e-Übergang und ein zweiter lh-e-

Übergang als schwache Absorptionsbanden bei 392 nm (3,16 eV) und bei 368 nm (3,37 eV) beobachtet werden. Im Gegensatz dazu weisen die UV-VIS-Absorptionsspektren der WZ-CdSe-Nanoblätter (1,0 – 4,0 mmol Br-Hep) einen sehr schwachen ersten hh-e-Übergang bei 513 nm (2,42 eV; 1,0 mmol und 2,0 mmol Br-Hep) bzw. 520 nm (2,38 eV; 4,0 mmol Br-Hep) sowie einen dominierenden zweiten Exzitonenübergang bei 467 nm (2,65 eV; hh-e-Übergang ) und bei 432 nm (2,87 eV; lh-e-Übergang) auf. Nach Ouyang *et al.* wäre der lh-e-Übergang des ersten Exzitonenübergangs bei 481 (2,58 eV) nm zu erwarten.<sup>[127]</sup> Der erste hh-e-Übergang (513 nm bzw. 520 nm) hat bereits eine sehr geringe Intensität und es kann folglich davon ausgegangen werden, dass der dazugehörige lh-e-Übergang im Rauschen der Messung untergeht.

Die Emissionsspektren (rote Linie) der ZB-Nanoblätter weisen eine scharfe und schmale Emissionsbande mit einer Stokes-Verschiebung von maximal 5,0 nm (30 meV) und eine Halbwertsbreite von maximal 11,7 nm (68,3 meV) auf. Die breite und schwächere Emissionsbande bei höheren Wellenlängen wird durch Störstellen auf der Oberfläche hervorgerufen, wie Untersuchungen von Zhang *et al.*<sup>[185]</sup> zeigten. Hingegen weisen die WZ-Nanoblätter eine starke Emissionsbande bei 512 – 519 nm (2,42 – 2,39 eV) mit einer Stokes-Verschiebung von 4,0 nm (20 meV; 1,0 mmol Br-Hep) bzw. mit einer Anti-Stokes-Verschiebung von 1,0 nm (5 meV; 2,0 und 4,0 mmol Br-Hep) und einer Halbwertsbreite von maximal 32,2 nm (149 meV) auf, wobei die Anti-Stokes-Verschiebung vermutlich auf einem Versatz beider Spektrometer zueinander in Kombination mit einer 1 nm-großen Auflösung basiert. Zudem ist eine schwächere Emissionsbande bei 464 – 468 nm (2,67 – 2,65 eV) mit einer Halbwertsbreite von maximal 13,2 nm (78,9 meV) zu sehen. Das Vorhandensein von zwei Emissionsbanden ist ein Hinweis auf zwei verschiedene Populationen von Dicken, wobei jene mit der höheren Absorption die Hauptpopulation widerspiegelt. Um zu bestätigen, dass die starke Emissionbande zur sehr schwachen Absorptionsbande bei 513 nm bzw. 520 nm gehört, wurden die mit 2,0 mmol Br-Hep synthetisierten Nanoblätter mit einer Wellenlänge von 480 nm anstelle von 350 nm angeregt. Das Emissionsspektrum (siehe Anhang, Abbildung A.2) zeigt auch hier die Emissionbande, sodass die Bande als Resultat einer hohen Stokes-Verschiebung bezüglich der Absorptionsbande 468 nm ausgeschlossen werden kann. Die auffällige Abweichung in Bezug auf das Intensitätsverhältnis zwischen den Banden im Absorptionsspektrum und denen im Emissionsspektrum ist ein Hinweis auf einen möglichen Energietransfer von den bei 464 – 468 nm emittierenden zu den bei 513 nm bzw. 520 nm emittierenden WZ-CdSe-Nanoblättern, wobei dieser Prozess nicht-strahlend oder strahlend ablaufen kann. Auch bei ZB-CdSe-Nanoplättchen wurden diese Inten-

sitätsverschiebungen zwischen Absorption und Emission bei mehreren Populationen in einer Probe beobachtet und auf einen nicht-strahlenden Energietransfer zurückgeführt.<sup>[186–188]</sup>



**Abbildung 3.7:** normierte Absorptions- (blaue Linie) und Emissionsspektren (rote Linie) der ultradünnen CdSe-Nanoblätters aus der Synthese mit unterschiedlichen Stoffmengen an Br-Hep. Überarbeitet mit Genehmigung von [F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke, *Nano Lett.* 2017, 7, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

Die leichten Abweichungen in der Wellenlänge zwischen dem ersten Exzitonübergang der ZB-Nanoblätter und dem zweiten Exzitonübergang der WZ-Nanoblätter basieren auf einer möglicherweise veränderten Ligandenhülle, ähnlich wie bei bereits anderen veröffentlichten Systemen<sup>[189–191]</sup>. Damit könnte dann auch das Verschwinden der Emissionsbande für die Störstellen mit zunehmender Stoffmenge an Br-Hep erklärt werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, entstehen die Störstellen durch zweifach-koordinierte Se-Atome an der Oberfläche und können durch Z-Typ-Liganden abgesättigt werden. Es ist bereits bei den XRD-Daten festgestellt worden, dass *in situ* Br<sup>-</sup> gebildet wird und daraus auch CdBr<sub>2</sub>-Nanoblätter geformt werden. Es kann also angenommen werden, dass entweder [Cd(Br)<sub>2</sub>]-Komplexe entstehen, dass Br<sup>-</sup> die Carboxylat-Liganden verdrängt und sich [Cd(Carboxylat)<sub>2</sub>]-Komplexe bilden oder dass Br-Hep selbst auf die Oberfläche bindet, welches dann als Z-Typ-Ligand die Oberfläche terminiert und die Störstellen verursachenden Se-Atome absättigt. Daraus resultiert dann auch die höhere PLQY für die WZ-Nanoblätter, wie Tabelle 3.2 zeigt. Die sehr geringe PLQY der WZ-Nanoblätter aus Synthese mit 4 mmol Br-Hep könnte zum einen auf eine geringere Konzentration an Nanoblättern in der Lösung im Vergleich zu den anderen beiden Lösungen (Lambert-Beer-Gesetz) und zum anderen auf eine defektere Oberfläche, entstanden aufgrund von möglichen Ätz- bzw. Auflösungsprozesse durch Br<sup>-</sup>, zurückgehen.

Eine detaillierte Auswertung der Synthese mit 0,5 mmol Br-Hep ist aufgrund der Mischung aus viereckigen ZB- und dreieckigen WZ-Nanoblättern schwierig. Dennoch lassen sich einige interessante Beobachtungen festhalten. Im Emissionsspektrum sind zwei intensive Emissionsbanden bei 520 nm (2,38 eV) und 468 nm (2,65 eV) vorhanden, wobei sich bei letzterer eine Schulter bei 436 nm (2,84 eV) zeigt. Basierend darauf und auf der Position der Absorptionsbande bei 428 nm (2,90 eV) kann angenommen werden, dass diese Absorptionsbande nicht der dazugehörige lh-e-Übergang der Absorptionsbande bei 463 nm (2,68 eV) ist. Nach dem Vergleich mit den Synthesen mit einer Kristallstruktur müsste dieser lh-e-Übergang bei 436 nm (2,84 eV) für ZB-CdSe und bei 432 nm (2,87 eV) für WZ-CdSe liegen. Die Absorptionsbanden bei 395 nm (3,14 eV) und 374 nm (3,32 eV) können aufgrund fehlender Emissionsbande als höhere elektronische Übergänge angesehen werden, wobei diese entweder der Absorptionsbande bei 463 nm (2,68 eV)<sup>[24]</sup> oder der bei 428 nm (2,90 eV)<sup>[192]</sup> zugeordnet werden können.



**Tabelle 3.2: Übersicht der Absorptions- und Emissionsbanden, die Halbwertsbreite der Emissionsbanden sowie die PLQY der ultradünnen CdSe-Nanoblätter.** Es sind sowohl die Wellenlängen als auch die Energie der Banden angegeben zum einfacheren Vergleich mit der Literatur. Bei den Absorptionsbanden sind der hh-e- als auch der lh-e-Übergang von verschiedenen Exzitonenübergängen aufgelistet. Die Halbwertsbreite der Emissionsbanden sind mit Hilfe der Gauss-Funktion ermittelt worden. Die berechnete PLQY ist relativ zum Standard Chininsulfat (PLQY = 54 %).

| Stoffmenge<br>/ mmol | Absorptionsbande<br>/ nm (eV) |             | Emissionsbande<br>/ nm (eV) | Halbwertsbreite<br>Emissionsbande<br>/ nm (meV) | PLQY<br>/ % |
|----------------------|-------------------------------|-------------|-----------------------------|---|-------------|
|                      | hh-Übergang                   | lh-Übergang |                             |   |             |
| <b>ohne Additiv</b>  | 463 (2,68)                    | 436 (2,84)  | 465 (2,67)                  | 8,3 (47,5)                                      | 0,85        |
|                      | 392 (3,16)                    | 368 (3,37)  | –                           | –   | –           |
| <b>0,0625</b>        | 463 (2,68)                    | 436 (2,84)  | 466 (2,66)                  | 9,4 (53,7)                                      | 0,17        |
|                      | 392 (3,16)                    | 369 (3,36)  | –                           | –   | –           |
| <b>0,125</b>         | 463 (2,68)                    | 436 (2,84)  | 468 (2,65)                  | 11,7 (68,3)                                     | –           |
|                      | 392 (3,16)                    | 367 (3,38)  | –                           | –   | –           |
| <b>0,25</b>          | 463 (2,68)                    | 436 (2,84)  | 467 (2,65)                  | 10,5 (60,2)                                     | 0,09        |
|                      | 392 (3,16)                    | 369 (3,36)  | –                           | –   | –           |
| <b>0,5</b>           | –                             | –           | 520 (2,38)                  | –   | –           |
|                      | 463 (2,68)                    | –           | 468 (2,65)                  | –   | –           |
|                      | 428 (2,90)                    | –           | 436 (2,84) <sup>a</sup>     | –   | –           |
|                      | 395 (3,14)                    | 374 (3,32)  | –                           | –   | –           |
| <b>1,0</b>           | 513 (2,42)                    | –           | 517 (2,40)                  | 32,2 (149)                                      | 17,9        |
|                      | 467 (2,65)                    | 432 (2,87)  | 468 (2,65)                  | 12,8 (79,8)                                     | 1,71        |
| <b>2,0</b>           | 513 (2,42)                    | –           | 512 (2,42)                  | 26,3 (125)                                      | 28,3        |
|                      | 468 (2,65)                    | 433 (2,86)  | 464 (2,67)                  | 13,2 (78,9)                                     | 6,32        |
| <b>4,0</b>           | 520 (2,38)                    | –           | 519 (2,39)                  | 18,2 (83,2)                                     | 1,41        |
|                      | 467 (2,65)                    | 432 (2,87)  | 468 (2,65)                  | 11,5 (62,5)                                     | 0,58        |

<sup>a</sup> Als Schulter der Emissionsbande bei 468 nm.

Die hohe Blauverschiebung des Absorptionsmaximums, die Schmalheit der Banden als auch die diskreten optischen Übergänge beweisen, dass die Nanoblätter nicht nur eine hohe Monodispersität in der Dicke besitzen, sondern dass diese sich auch in einem starken *quantum confinement* Bereich befinden. Dies ist nur dann möglich, wenn die beschränkte Dimension, hier die Dicke, sehr viel kleiner ist als der Exziton-Bohr-Radius für CdSe (5,6 nm)<sup>[193]</sup> und die Dicke somit nur wenige Monolagen betragen kann. Damit wird die auf den TEM-Aufnahmen und XRD-Auswertung basierende Vermutung von einer Dicke im ultradünnen Bereich ( $\leq 2$  nm) bekräftigt. Der eindeutige Beweis ergibt sich beim Vergleich der hier gemessenen Spektren mit denen für die bis zu 2 nm dicken CdSe-Nanoplättchen<sup>[24,29,194]</sup>, CdSe-Nanobändern<sup>[25,183]</sup> und CdSe-Nanoscheiben<sup>[26]</sup>, welche sehr ähnliche optische Eigenschaften aufweisen. Während die

ZB-CdSe-Nanostrukturen bei 462 nm (3,5 Monolagen, 4Cd-3Se) und bei 512 nm (4,5 Monolagen, 5Cd-4Se) emittieren, sind die Emissionsbanden bei den WZ-CdSe-Nanostrukturen bei 451 nm (7 Atomlagen) und 518 nm (9 Atomlagen) zu finden. Die hier synthetisierten ZB-Nanoblätter emittieren bei der gleichen Wellenlänge und haben die gleiche Wachstumsrichtung in der Dicke wie die bereits veröffentlichten ZB-Nanostrukturen, sodass von einer identischen Dicke (7 Atomlagen) sowie Ligandenhülle (Carboxylate) ausgegangen werden kann. Die minimalen Abweichungen in der Wellenlänge für die WZ-Nanoblätter im Vergleich zu den anderen WZ-Strukturen lässt sich durch eine andere Wachstumsrichtung in der Dicke ( $[10\bar{1}0]$  anstelle von  $[11\bar{2}0]$ ) als auch durch unterschiedliche Liganden (Carboxylate und bromhaltige Moleküle anstelle von Aminen) erklären. Dadurch ergibt sich dann eine Dicke von 9 Atomlagen bzw. 7 Atomlagen für die beiden Populationen der WZ-Nanoblätter. Auch bei den Halbwertsbreiten und Stokes-Verschiebungen lassen sich Übereinstimmungen finden. Bei den ZB-Nanoblättchen sind die Emissionsbanden bis zu 40 meV breit, wobei mit steigender Dicke auch die Halbwertsbreite zunimmt, und haben keine Stokes-Verschiebung. Die WZ-Nanoblätter weisen hingegen Halbwertsbreiten für die Emissionsbanden zwischen 50 meV und 70 meV auf und eine Stokes-Verschiebung von 4 nm. Dennoch sind diese Unterschiede nur minimal im Vergleich mit 0D- und 1D-Nanostrukturen. So sind die Emissionsbanden von 2D-Nanomaterialien frei von inhomogenen Verbreiterungen, während dies selbst in den besten Proben von 0D- und 1D-Nanostrukturen nach einer größenselektiven Trennung nicht erreicht werden kann. Zudem sind die Halbwertsbreiten fast dreimal so klein wie für die besten CdSe-Nanopartikel und CdSe-Nanostäbchen. Hingegen ist die PLQY von 2D-Nanomaterialien mit bis zu 30 % vergleichbar mit der von 0D-Nanomaterialien, während 1D-Nanomaterialien meist eine PLQY von unter 1 % aufweisen.<sup>[93,195]</sup>

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Hinzugabe von Br-Hep als weiteren Liganden in die nasschemische Synthese, bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen, einen erkennbaren Einfluss auf die Form und Kristallstruktur der ultradünnen CdSe-Nanoblätter hat. Mit zunehmender Stoffmenge an Br-Hep ändert sich die Form der Nanoblätter von sechseckig über viereckig zu dreieckig, wie die TEM-Aufnahmen belegen. Die Analyse der XRD-Daten ergibt dabei, dass sowohl die sechseckigen als auch die viereckigen Nanoblätter die ZB-Kristallstruktur besitzen. Darüber hinaus wird festgestellt, dass diese beiden Nanoblätterformen die gleiche Wachstumsrichtung in der Dicke aufweisen und sich nur in den Seitenfacetten unter-

scheiden. Daraus kann geschlossen werden, dass die erste Formänderung auf einer Modifizierung der Oberflächenenergien der Seitenfacetten während der Wachstumsphase durch Br-Hep beruht und somit die laterale Wachstumsrichtung gesteuert werden kann. Hingegen ist die zweite Formänderung zu dreieckigen Nanoblättern durch eine Änderung der Kristallstruktur, von ZB hin zu WZ, bedingt, wie die XRD-Daten beweisen. Daraus resultiert, dass Br-Hep nicht nur während der Wachstumsphase Auswirkungen auf die CdSe-Nanoblättersynthese hat (Formkontrolle), sondern mit höherer Stoffmenge auch die Nukleationsphase beeinflusst (Kristallstrukturkontrolle). In den Absorptions- und Emissionsspektren der verschiedenen Nanoblätter finden sich bei allen die für ultradünne 2D-Nanomaterialien charakteristischen Merkmale wieder, wie schmale Banden und hh-e- bzw. lh-e-Übergänge, sodass von nur einer geringen Auswirkung von Br-Hep auf den Wachstumsmechanismus ausgegangen wird. Des Weiteren zeigt sich durch die Bildung von  $\text{CdBr}_2$ -Nanoblättern, dass *in situ*  $\text{Br}^-$  freigesetzt wird, welches ebenfalls als Ligand dient und somit Einfluss auf die Nanoblättersynthese nehmen kann.

Aus diesen ersten Experimenten ergeben sich mehrere Fragen, welche geklärt werden müssen, um die Form- und Kristallstrukturänderung der CdSe-Nanoblätter zu verstehen. Auf die folgenden zentralen Fragen wird versucht in den Kapiteln 3.1.2 und 3.1.3 eine Antwort zu finden.

1. Wie entscheidend ist die chemische Struktur des Bromalkans bzw. das Halogenatom für die Resultate?
2. Welche Rolle spielt die aktive Spezies in der Nukleations- und Wachstumsphase und somit bei der Kontrolle von Form und Kristallstruktur?

### 3.1.2 Einfluss der chemischen Struktur des Bromalkans und des Halogenatoms

Der Umstand, dass die Menge an Br-Hep die Form und die Kristallstruktur der Nanoblätter beeinflusst, ähnlich wie Halogenide bei anderen Nanokristallsynthesen (siehe Kapitel 2.3.2), als auch dass bei sehr hohen Br-Hep-Stoffmengen  $\text{CdBr}_2$  anstelle von CdSe gebildet wird, deutet stark darauf hin, dass die aktive Spezies  $\text{Br}^-$  ist und dass damit verschiedene Additive verwendet werden können. Für die Freisetzung von  $\text{Br}^-$  aus Bromalkanen gibt es zwei denkbare Mechanismen: Eliminierung und nukleophile Substitution. Diese beiden Reaktionen stehen in direkter Konkurrenz zueinander, wobei es von verschiedenen Parametern, wie Nukleophil, Base, Substrat, abhängt, welche bevorzugt abläuft und wie hoch die Geschwindigkeit ist. Wenn in dieser Synthese  $\text{Br}^-$  freigesetzt wird, müsste bei ansonst gleichbleibenden Reaktionsbedingun-

gen die chemische Struktur des Bromalkans als auch das Halogenatom aufgrund unterschiedlicher Reaktivitäten eine Auswirkung auf die Form- und Kristallstrukturkontrolle der CdSe-Nanoblätter haben.

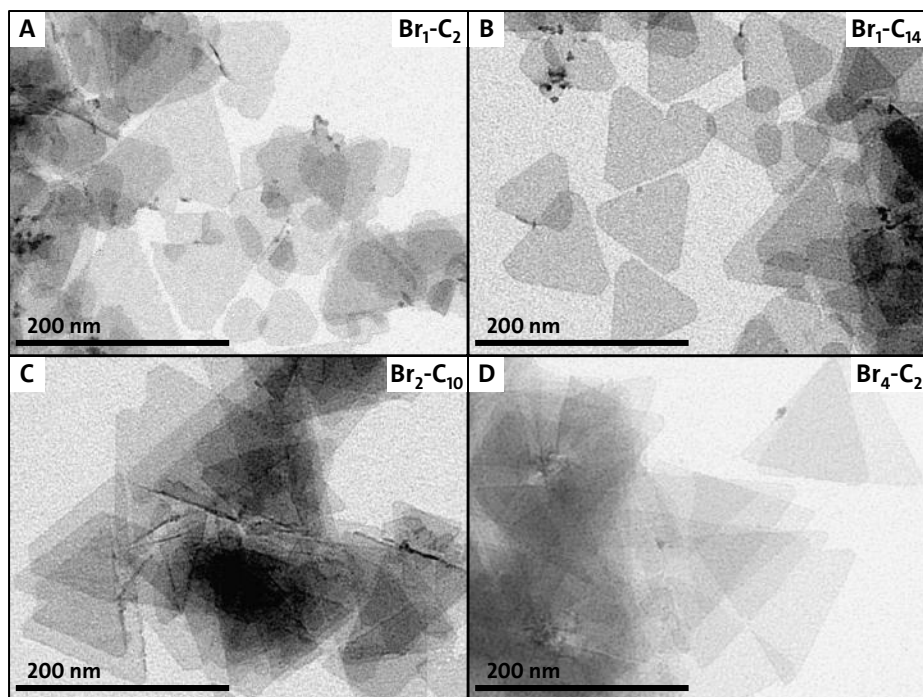
Es sind zunächst Bromalkane mit verschiedenen Kettenlängen ( $C_2 - C_{14}$ ) und Anzahl an Br-Atomen im Molekül ( $Br_1 - Br_4$ ) in unterschiedlichen Stoffmengen (0,0625 – 4,0 mmol) anstelle von Br-Hep eingesetzt worden. In Tabelle 3.3 ist die Entwicklung der Form und Kristallstruktur der CdSe-Nanoblätter in Abhängigkeit der Stoffmenge der unterschiedlichen Bromalkane zusammengefasst. Die dazugehörigen TEM-Aufnahmen und Röntgendiffraktogramme sind im Anhang in den Abbildungen A.3 – A.9 zu finden. Während sich die Entwicklung der Form teilweise von der mit Br-Hep unterscheidet, ist die Kristallstrukturentwicklung identisch. Es bilden sich zwar viereckige Nanoblätter mit Zugabe der Bromalkane, meist entstehen aber zuerst unregelmäßig geformte ZB-Nanoblätter, wie bei 1,2-Dibromethan oder 1-Bromdecan. Darüber hinaus kann beobachtet werden, dass die viereckigen ZB-Nanoblätter sich (vereinzelt) aufrollen, so z.B. bei 1-Bromethan und 1,10-Dibromdecan. Unabhängig von der Form der ZB-Nanoblätter sind in allen Fällen dreieckige WZ-CdSe-Nanoblätter gebildet worden, jedoch unterscheidet sich die minimal erforderliche Stoffmenge an Bromalkan erheblich. Des Weiteren variieren die Größe und der Winkel der Spitzen der WZ-Nanoblätter. Die Reihe der Bromalkane mit unterschiedlicher Kettenlänge zeigt, dass die erforderliche Stoffmenge zur Herstellung der WZ-Nanoblätter mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Zum Beispiel ist bei 1-Bromethan ( $Br_1-C_2$ ) eine Stoffmenge von 1,0 mmol notwendig (Abbildung 3.8 A), während bei 1-Bromtetradecon ( $Br_1-C_{14}$ ) bereits 0,5 mmol ausreichend sind (Abbildung 3.8 B). Zudem sind die abgestumpften Dreiecke mit zunehmender Kettenlänge eindeutiger definiert bezüglich der Kanten und Form. Eine weitere Beobachtung ist, dass bei langkettigen Bromalkanen  $CdBr_2$  bei hoher Stoffmenge im Gegensatz zu den kurzkettigen gebildet wird. Diese Auswirkung wird durch mehr Br-Atome am langkettigen Bromalkan noch gefördert, mit Ausnahme von 1,1,2,2-Tetrabromethan ( $Br_4-C_2$ ). Des Weiteren führt die Erhöhung der Anzahl an Br-Atomen im Molekül ebenfalls zu kleineren erforderlichen Stoffmengen, um dreieckige WZ-CdSe-Nanoblätter zu bilden. Auch nimmt der Winkel der Spitzen von  $120 \pm 1^\circ$  auf  $59 \pm 1^\circ$  ab und die Größe der Dreiecke nimmt mit einer höheren Anzahl an Br-Atomen merklich zu. So führt z. B. die Verwendung von 1,10-Dibromdecon ( $Br_2-C_{10}$ ) zu Nanoblättern mit einer Größe bis zu 150 nm (Abbildung 3.8 C), während mit 1,1,2,2-Tetrabromdecon bei identischen Reaktionsbedingungen bis zu 500 nm große dreieckige Nanoblätter synthetisiert werden (Abbildung 3.8 D). Nicht nur wegen der großen lateralen Ausdehnung ist 1,1,2,2-

Tetrabromethan ein Spezialfall, sondern auch, weil es das einzige Bromalkan ist, welches niemals Nanoblätter mit nur ZB-Struktur erzeugt. Im Gegenteil, es sind für alle Stoffmengen, selbst bei der geringsten verwendeten (0,0625 mmol), dreieckige WZ-CdSe-Nanoblätter beobachtbar. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür ist, dass dieses das einzige „tertiäre“ Bromalkan<sup>4</sup> ist, während die anderen primäre Bromalkane sind.

**Tabelle 3.3: Entwicklung der Form und Kristallstruktur der ultradünnen CdSe-Nanoblätter in Abhängigkeit von Bromalkanen mit unterschiedlicher Kettenlänge und Anzahl an Br-Atomen im Molekül.** Überarbeitet mit Genehmigung von [F. Gerdas, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinker, *Nano Lett.* **2017**, *7*, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

| Bromalkan  | Stoffmenge / mmol    |                      |                 |                 |                 |                   |                   |
|--|----------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
|  | 0,0625               | 0,125                | 0,25            | 0,5             | 1,0             | 2,0               | 4,0               |
| <b>1-Bromethan<br/>(Br<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)</b>            | ZB<br>irregulär      | ZB<br>viereckig      | ZB<br>gerollt   | ZB<br>gemischt  | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig   | WZ<br>dreieckig   |
| <b>1,2-Dibromethan<br/>(Br<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>)</b>        | ZB<br>irregulär      | ZB<br>viereckig      | ZB<br>viereckig | ZB<br>viereckig | ZB<br>viereckig | ZB<br>gemischt    | WZ<br>dreieckig   |
| <b>1,1,2,2-Tetrabromethan<br/>(Br<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>)</b> | gemischt<br>gemischt | WZ<br>dreieckig      | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig   | WZ<br>dreieckig   |
| <b>1-Bromheptan<br/>(Br-Hep)</b>                                 | ZB<br>viereckig      | ZB<br>viereckig      | ZB<br>viereckig | ZB<br>gemischt  | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig   | CdBr <sub>2</sub> |
| <b>1,7-Dibromheptan<br/>(Br<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>)</b>       | ZB<br>viereckig      | gemischt<br>gemischt | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>irregulär | CdBr <sub>2</sub> | CdBr <sub>2</sub> |
| <b>1-Bromodecan<br/>(Br<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)</b>          | ZB<br>irregulär      | ZB<br>viereckig      | ZB<br>viereckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig   | CdBr <sub>2</sub> |
| <b>1,10-Dibromodecan<br/>(Br<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)</b>     | ZB<br>gerollt        | gemischt<br>gemischt | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | CdBr <sub>2</sub> | CdBr <sub>2</sub> |
| <b>1-Bromotetradecan<br/>(Br<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>)</b>     | ZB<br>irregulär      | ZB<br>viereckig      | ZB<br>viereckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig   | CdBr <sub>2</sub> |

<sup>4</sup> Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) definiert den Substitutionsgrad anhand der Anzahl an H-Atomen, welche durch Kohlenwasserstoffe ersetzt werden. Damit ist 1,1,2,2,-Tetrabromethan nach IUPAC ein primäres Bromalkan, weil lediglich ein H-Atom durch einen Alkylrest ersetzt worden ist. Wird der Substitutionsgrad danach definiert, wie viele H-Atome vorhanden sind, handelt es sich um ein „tertiäres“ Bromalkan.



**Abbildung 3.8:** ausgewählte TEM-Aufnahmen von ultradünnen CdSe-Nanoblättern aus der Syntheserieihe mit Bromalkanen unterschiedlichster Kettenlänge und Anzahl an Br-Atomen im Molekül. (A) 1-Bromethan ( $\text{Br}_1\text{-C}_2$ , 1,0 mmol). (B) 1-Bromtetradecan ( $\text{Br}_1\text{-C}_{14}$ , 0,5 mmol). (C) 1,10-Dibromdecan ( $\text{Br}_2\text{-C}_{10}$ , 0,25 mmol). (D) 1,1,2,2-Tetrabromethan ( $\text{Br}_4\text{-C}_2$ , 0,125 mmol). Die angegebene Stoffmenge entspricht der minimal erforderlichen Stoffmenge zur Bildung von dreieckigen WZ-Nanoblättern. Überarbeitet mit Genehmigung von [F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klink, *Nano Lett.* **2017**, 7, 4165–4171.]<sup>[175]</sup> © 2017 American Chemical Society.

Um diesem Hinweis nachzugehen, ist eine experimentelle Reihe mit Bromalkanen der Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  mit unterschiedlichem Substitutionsgrad am relevanten C-Atom durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die TEM-Aufnahmen und die Röntgendiffraktogramme aller Proben sind im Anhang in den Abbildungen A.10 – A.12 zu finden. Bei der Verwendung des primären Bromalkans 1-Brombutan bilden sich zunächst irregulär geformte und dann viereckige Nanoblätter mit ZB-Struktur und erst ab einer Stoffmenge von 1,0 mmol bilden sich dreieckige WZ-Nanoblätter. Diese Entwicklung ist nahezu identisch mit jener der vorherigen primären Bromalkane, wie Tabelle 3.3 zeigt. Hingegen ist bei dem sekundären Bromalkan 2-Brombutan und dem tertiären Bromalkan 2-Brom-2-methylpropan eine ähnliche Entwicklung wie bei 1,1,2,2-Tetrabromethan zu beobachten. Es sind bei geringeren Stoffmengen ( $\geq 0,25$  mmol) bereits dreieckige WZ-Nano-blätter entstanden, jedoch sind zu Beginn der Stoffmengenreihe auch die zu erwartenden viereckigen ZB-Nanoblätter vorhanden. Zudem lässt sich feststellen, dass mit höher substituiertem Brombutan die laterale Ausdehnung der dreieckigen Nanoblätter mindesten zweimal so groß ist im Vergleich mit der des primären 1-Brombutan. Bemerkenswert ist auch, dass bei den Synthesen,

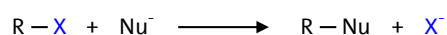
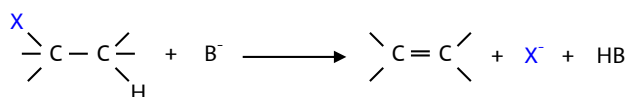
welche am Ende als Material  $\text{CdBr}_2$  aufweisen, bereits vor der Injektion von Se-TOP sich ein weißer Feststoff bildete, welcher sich als  $\text{CdBr}_2$  herausstellte. Bei den primären Bromalkanen bildete sich zuerst immer  $\text{CdSe}$ , welches sich mit fortschreitender Reaktionszeit auflöste und durch  $\text{CdBr}_2$  ersetzt wurde.

**Tabelle 3.4: Entwicklung der Form und Kristallstruktur der ultradünnen CdSe-Nanoblätter in Abhängigkeit von Bromalkanen der Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  mit unterschiedlichem Substitutionsgrad.**

| Bromalkan                                  | Stoffmenge / mmol |                 |                       |                 |                 |                 |                 |
|--|-------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|  | 0,0625            | 0,125           | 0,25                  | 0,5             | 1,0             | 2,0             | 4,0             |
| <b>1-Brombutan<br/>(primär)</b>            | ZB<br>irregulär   | ZB<br>irregulär | ZB<br>irregulär       | ZB<br>viereckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig |
| <b>2-Brombutan<br/>(sekundär)</b>          | ZB<br>irregulär   | ZB<br>viereckig | gemischt<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | WZ<br>dreieckig | $\text{CdBr}_2$ | $\text{CdBr}_2$ |
| <b>2-Brom-2-methylpropan<br/>(tertiär)</b> | ZB<br>viereckig   | ZB<br>viereckig | WZ<br>dreieckig       | WZ<br>dreieckig | $\text{CdBr}_2$ | $\text{CdBr}_2$ | $\text{CdBr}_2$ |

Der Einfluss auf die notwendige Stoffmenge für die Bildung von WZ-Nanoblättern als auch deren laterale Ausdehnung scheint eindeutig einer strukturbedingten Tendenz zu folgen, welche für die Konkurrenz zwischen Substitution und Eliminierung zu erwarten ist. Unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen, wie ein basisch, ungehindertes Nukleophil (Carboxylat) und ein unpolares Lösungsmittel (Diphenylether), ist bei primären Substraten die nukleophile Substitution bevorzugt, während bei sekundären und tertiären Substraten die Eliminierungsreaktion überwiegt. Dies allein erklärt aber nicht die beobachteten Auswirkungen, sondern die bei diesen Reaktionen entstehenden Produkte sind ausschlaggebend, wie die Abbildung 3.9 zeigt. Bei der Substitution wird, vereinfacht ausgedrückt, beim Substrat die Abgangsgruppe durch das Nukleophil ausgetauscht und dies ist das Substitutionsprodukt. Bei der Eliminierung hingegen werden die Abgangsgruppe sowie ein H-Atom abgespalten und ein Alken als Eliminierungsprodukt bildet sich. In der Reihe der Brombutane führt die Eliminierungsreaktion zu 2-Buten, welches je nach cis- bzw. trans-Isomerie bei  $3,7^\circ\text{C}$  bzw.  $0,9^\circ\text{C}$  siedet, und unter zu beobachtender Blasenbildung im Überdruck-/Rückschlagventil aus der Reaktionslösung entweicht. Dadurch verschiebt sich das chemische Gleichgewicht auf die Seite des Produktes und die Geschwindigkeit, mit der  $\text{Br}^-$  freigesetzt wird, erhöht sich, sodass bei geringeren Stoffmengen des Bromalkans eine höhere  $\text{Br}^-$ -Konzentration vorhanden ist und damit bereits zu dieser Stoffmenge eine Kristallstrukturänderung verursacht. Nicht nur bei höher substituierten Bro-

malkanen ist diese Kristallstrukturentwicklung hin zu geringeren Stoffmengen festgestellt worden, sondern auch bei Bromalkanen mit einer höheren Anzahl von Br-Atomen im Molekül. Die Dibromalkane sind wie die Monobromalkane primäre Alkane und bevorzugen unter den hier herrschenden Bedingungen die Substitution. Bei der Substitutionsreaktion ist neben der nukleophilen Stärke des Nucleophils auch das Austrittsvermögen der Abgangsgruppe entscheidend, wobei dieses proportional zur Stärke der konjugierenden Säure ist. Das Carboxylat ist zwar ein schwaches Nucleophil, jedoch ist  $\text{Br}^-$  eine exzellente Abgangsgruppe, weswegen die Substitution auch stattfindet. Das neue Substitutionsprodukt kann nun ebenfalls als Edukt einer neuen nukleophilen Substitution mit  $\text{Br}^-$  als starkes Nucleophil dienen, weil jede Reaktion meist aus Hin- und Rückreaktion besteht. Somit reagiert ein Teil des freigewordenen  $\text{Br}^-$  und wird wieder im Molekül gebunden, wie im Falle der einbromigen Alkane. Bei den zweibromigen Alkanen besitzt das neue Substitutionsprodukt sowohl  $\text{Br}^-$  als auch Carboxylat als mögliche Abgangsgruppe. Hierbei entscheidet jedoch die Qualität der Ausgangsgruppe über die weitere Reaktion. In Folge dessen tritt das zweite Br-Atom aus und es wird bei gleicher Stoffmenge mehr  $\text{Br}^-$  im Vergleich zu einatomigen Bromalkanen freigesetzt. Dieser Rückreaktion wirkt mit zunehmender Kettenlänge die sterische Hinderung der Alkylkette entgegen, sodass der notwendige Rückseitenangriff durch das im Vergleich zum Acetat (162 pm) größere  $\text{Br}^-$  (196 pm) erschwert ist. Welche der oben genannten Erklärungen für den Spezialfall 1,1,2-Tetrabromethan zutreffen, ist mit den vorhandenen Daten schwer zu sagen, weil hier nicht eindeutig der Substitutionsgrad ermittelt werden kann und damit, welche der beiden Mechanismen, nukleophile Substitution oder Eliminierung, bevorzugt ist.

**A nukleophile Substitution**

**B Eliminierung**


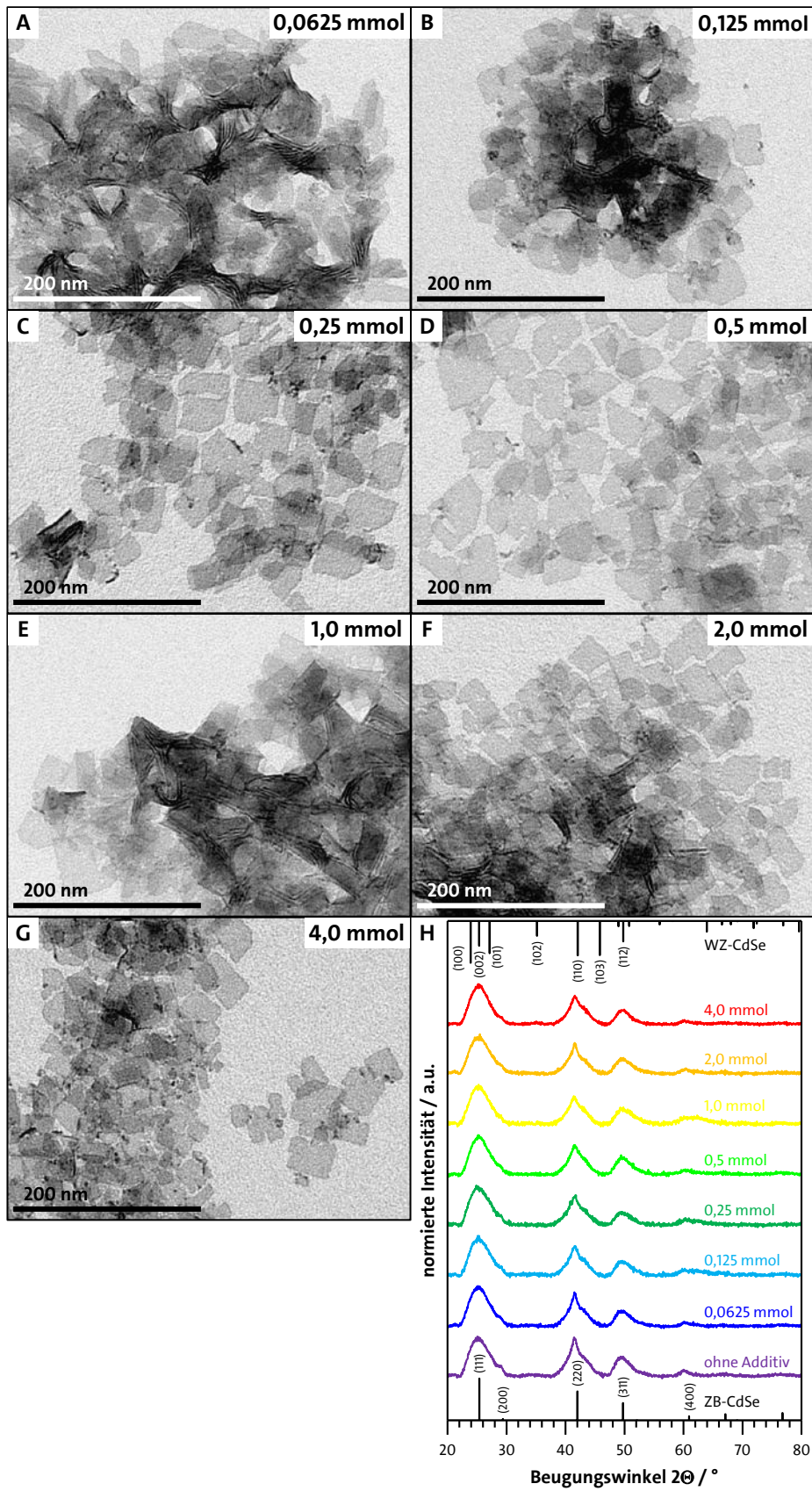
**Abbildung 3.9: schematische Darstellung der nukleophilen Substitution und Eliminierung.** (A) Nukleophile Substitution: Das Nucleophil reagiert mit einem Halogenalkan, wobei das Halogenatom durch das Nucleophil ersetzt wird und als Halogenid freigesetzt wird. (B) Eliminierung: Es werden das Halogenatom und ein  $\beta$ -ständiges H-Atom vom Halogenalkan abgespalten, wodurch ein Alken entsteht, während das Halogenid freigesetzt wird und die Base an das Proton bindet. X: Halogenatom,  $\text{X}^-$ : Halogenid,  $\text{Nu}^-$ : anionisches Nucleophil,  $\text{B}^-$ : Base, HB: Säure.



Auch die laterale Ausdehnung steht im direkten Zusammenhang mit der Reaktivität der Bromalkane und damit der Freisetzung von  $\text{Br}^-$ . Es ist klar erkennbar, dass bei jenen Synthesen, welche bei gleicher Stoffmenge an Bromalkan höhere Mengen an  $\text{Br}^-$  freisetzen, die laterale Ausdehnung zunimmt. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, hängt das Wachstum von den in der Synthese vorhandenen Liganden und deren Zusammenspiel mit der Oberfläche der Kristalle ab. Möglicherweise verändert  $\text{Br}^-$  die Ligandenhülle und ist durch seine geringere sterische Hinderung im Vergleich zu den Carboxylat-Liganden weniger in der Lage das Wachstum zu blockieren. Daraus würde folgen, dass mehr Monomer an die Kristallkeime angelagert wird, die Wachstumsrate erhöht wird und dadurch größere Strukturen entstehen. Darüber hinaus könnte  $\text{Br}^-$  auch bereits die Nukleationsrate beeinflussen, indem es die Reaktivität der Vorläuferverbindungen und damit den Sättigungsgrad herabsetzt. Dies führt dann zu einer langsameren Nukleation, bei welcher weniger Keime gebildet werden. Diesen steht dann in der Wachstumsphase mehr Monomer zur Verfügung und die Nanokristalle werden größer. Der Fragestellung, welche Rolle das bromhaltige Additiv in der Nukleations- und Wachstumsphase hat, wird in Kapitel 3.1.3 detailliert nachgegangen.

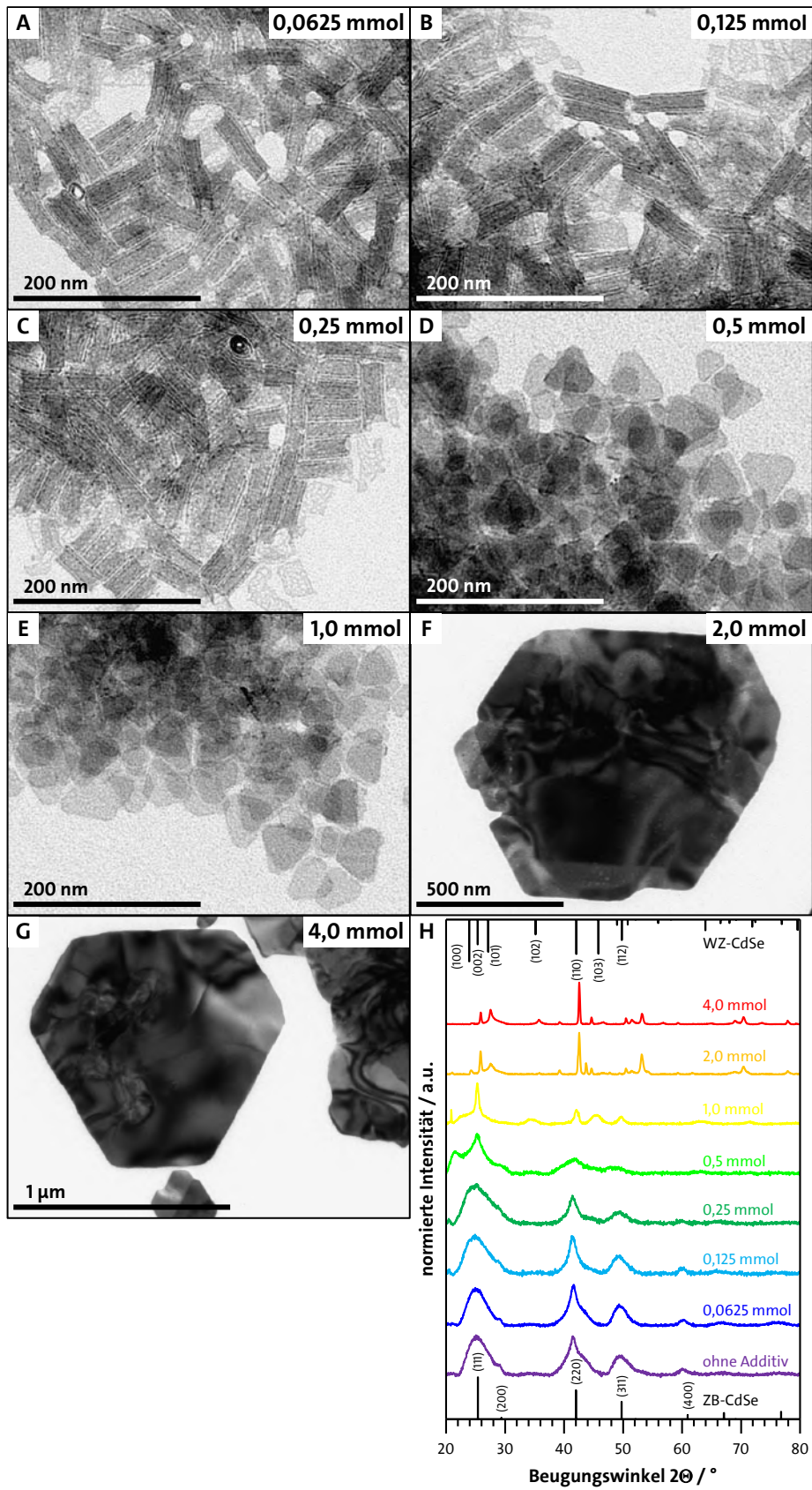
Bisher kann festgehalten werden, dass ein höheres Vorhandensein von  $\text{Br}^-$  bei geringerer Stoffmenge des Bromalkan in größeren, besser facettierten und spitzeren dreieckigen WZ-Nanoblättern resultiert. Die Hypothese der Freisetzung von Halogeniden zur Beeinflussung der Entwicklung der CdSe-Nanoblätter wird durch Experimente mit chemischen Analoga von Br-Hep, welche andere Halogenatome beinhalten, also 1-Chlorheptan (Cl-Hep) und 1-Iodheptan (I-Hep), bestätigt. Die Additive sind in äquivalenten Stoffmengen (0,0625 – 4,0 mmol) hinzugegeben worden. Die TEM-Aufnahmen und Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 3.10 für Cl-Hep und in Abbildung 3.11 für I-Hep zusammengefasst und zeigen, dass diese die Bildung der CdSe-Nanoblätter in einer anderen Weise beeinflussen. Bei der Verwendung von geringen Stoffmengen von Cl-Hep ändert sich die Form der Nanoblätter von sechseckig (0,0625 mmol) zu viereckig (0,125 mmol), während die ZB-Kristallstruktur erhalten bleibt. Im Gegensatz zu Br-Hep führt die weitere Erhöhung der Stoffmenge zu keinen weiteren Veränderungen in Form und Kristallstruktur (0,25 – 4,0 mmol). Hingegen hat die Zunahme der Stoffmenge von I-Hep eine Formänderung von sechseckig (ohne Additiv, Abbildung 3.1A) über aufgerollt viereckig (0,0625 – 0,25 mmol) und dreieckig (0,5 – 1,0 mmol) zu hexagonal (2,0 – 4,0 mmol) zur Folge. Die Röntgendiffraktogramme der mit I-Hep synthetisierten Nanoblätter zeigen, dass zum einen

sich die Kristallstruktur von ZB-CdSe (0,0625 – 0,25 mmol) zu WZ-CdSe (0,5 – 1,0 mmol) und zum anderen sich das Material von CdSe (0,0625 – 1,0 mmol) zu  $\text{CdI}_2$  (2,0 – 4,0 mmol) ändert. Diese Beobachtungen der Form- und Kristallstrukturentwicklung sind ähnlich zu denen bei Br-Hep, jedoch bei geringeren Stoffmengen. Im Gegensatz zu der Versuchsreihe mit Br-Hep ist es hier möglich gewesen, TEM-Aufnahmen von den  $\text{CdI}_2$ -Strukturen anzufertigen, ohne diese mit dem Elektronenstrahl zu beschädigen. Die Erklärung liegt möglicherweise an der unterschiedlichen Kristallstruktur beider Materialien.  $\text{CdI}_2$  weist die nach ihr benannte Cadmiumiodid-Struktur auf (Raumgruppe  $P6_3mc$ ), bei welcher die Anionen in der hexagonal-dichtesten Packung angeordnet sind und die Kationen die Hälfte der Oktaederlücken besetzen.  $\text{CdBr}_2$  kristallisiert in der Cadmiumchlorid-Struktur (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ), bei welcher im Unterschied zur vorherigen die Anionen in der kubisch-dichtesten Packung orientiert sind. Dadurch ergibt sich eine ABCABC-Schichtfolge für die Cadmiumchlorid-Struktur und eine ABABAB-Schichtfolge für die Cadmiumiodid-Struktur. Dies führt dazu, dass die c-Achse der Cadmiumchlorid-Struktur dreimal länger ist als die der Cadmiumiodid-Struktur. Dies könnte unter diesen Bedingungen zu einer Destabilisierung im Elektronenstrahl führen.



**Abbildung 3.10:** TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit Cl-Hep. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt.

Die Resultate der Halogenheptane können mit dem nukleophilen Charakter und der Qualität der Abgangsgruppe von Halogeniden ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) in Substitutions- und Eliminierungsreaktionen erklärt werden, welche mit schwererem Atom zunimmt. Als Konsequenz müsste also bei gleicher anfänglicher Stoffmenge des Halogenalkanes die Konzentration der Halogenide in der Reaktionslösung in der Reihenfolge  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$  höher sein. Bei der Verwendung von I-Hep ist deutlich erkennbar, dass bezüglich Br-Hep geringere Stoffmengen notwendig sind, um eine nahezu ähnliche Entwicklung der Größe, Form und Kristallstruktur zu erhalten. Im Umkehrschluss müsste für die gleiche Entwicklung mit Cl-Hep nur die Stoffmenge im Bezug zu Br-Hep ausreichend genug erhöht werden. Aber auch der Einsatz von bis zu 12,0 mmol Cl-Hep in der Synthese führt zu keiner weiteren Veränderung der Nanoblätter. Dies deutet darauf hin, dass möglicherweise kein  $\text{Cl}^-$  freigesetzt wird oder in so geringer Anzahl, dass es keine Auswirkungen auf die Synthese hat. Wie oben bereits erwähnt, ist bei primären Halogenalkanen die nukleophile Substitution bevorzugt und damit die Nukleophilie des Carboxylats und die Fähigkeit der Abspaltung der Halogenide von immenser Bedeutung. Als Nukleophil dient in allen Synthesen das Cd-gebundene Carboxylat, welches als schwach eingestuft werden kann. Die Kombination aus schwachem Nukleophil und schlechter Abgangsgruppe kann bei Cl-Hep dazu führen, dass keine Substitution stattfindet. Die Eliminierung ist aufgrund des primären Substitutionsgrades des Cl-Hep, trotz mittelstarker Basizität des Carboxylats, eher unwahrscheinlich und setzt höchstens im geringen Maße ein. Diese Erkenntnisse bedeuten aber auch, dass höchstwahrscheinlich über Eliminierungsreaktionen bei sekundären oder tertiären Chloralkanen  $\text{Cl}^-$  freigesetzt werden kann und dann ebenfalls eine Kristallstrukturänderung möglich ist. Bei I-Hep und Br-Hep gelingt die nukleophile Substitution, weil  $\text{I}^-$  und  $\text{Br}^-$  sehr gute Abgangsgruppen sind und die schwache Nukleophilie des Carboxylats kompensieren. Da zudem  $\text{I}^-$  die bessere Abgangsgruppe im Vergleich zum  $\text{Br}^-$  ist, wird bei gleicher Stoffmenge mehr dieses Halogenids freigesetzt. Basierend auf den obigen Beobachtungen der Halogenalkane kann angenommen werden, dass die Halogenide vornehmlich für die Änderung der Kristallstruktur von ZB zu WZ sowie für das laterale Wachstum der WZ-CdSe-Nanoblätter verantwortlich sind, während die Halogenalkane für die Änderung der Form innerhalb der ZB-Struktur hauptverantwortlich sind.



**Abbildung 3.11: TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit I-Hep.** Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe der mit 2,0 mmol und 4,0 mmol I-Hep hergestellten Probe zeigen einen Textur-Effekt und können dem makroskopischen  $\text{CdI}_2$  (ICCD # 01-085-1112) zugeordnet werden.

Den abschließenden Beweis für die *in situ* Freisetzung von  $\text{Br}^-$  und die Anwesenheit von zwei verschiedenen aktiven Spezies liefern Experimente mit dem Salz Cadmiumbromid Tetrahydrat. Da der Feststoff unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln, wie bei dem hier verwendeten Diphenylether, ist, ist das aprotische, polare Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid verwendet worden. In diesem lösen sich ionische Salze bis zu einem gewissen Grad und gleichzeitig ist es in kleinen Volumina löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Deswegen liegt bei 0,3 mL *N,N*-Dimethylformamid die maximale lösliche Stoffmenge bei 1,0 mmol. Darüber hinaus ist nur eine unvollständige Lösung möglich und damit ist die eingespritzte Stoffmenge unbekannt. Eine Erhöhung des Volumens von *N,N*-Dimethylformamid ist keine Option, weil zum einen dann die Löslichkeit im eigentlichen Lösungsmittel Diphenylether und zum anderen die Löslichkeit der gebildeten Nanokristalle nicht mehr gewährleistet ist. Als Folge dessen sind Stoffmengen von 0,0156 mmol bis 1,0 mmol eingesetzt worden, um die Auswirkungen des bromhaltigen Salzes zu untersuchen. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen und Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 3.12 zusammengefasst. Bei geringen Stoffmengen lassen sich hauptsächlich gerollte ZB-Nanoblätter (0,0156 – 0,0313 mmol) beobachten, wobei bei den wenigen nicht gerollten Nanoblättern eine längliche, viereckige Form erkennbar ist. Mit zunehmender Stoffmenge (0,0625 – 0,125 mmol) bilden sich dann ZB-Nanoblätter mit einer helikalen Form. Hutter *et al.* untersuchten, ob die gerollte oder die helikale Form die natürliche Form der ZB-CdSe-Nanoblätter in der Suspension ist.<sup>[177]</sup> Sie fanden heraus, dass dies von der Geometrie der viereckigen Nanoblätter abhängt. Bei länglichen rechteckigen Nanoblättern wird die helikale Form bevorzugt, während bei eher quadratischen Nanoblättern die aufgerollte Form entsteht. Bei einer Stoffmenge von 0,125 mmol sind zudem bereits dreieckige Nanoblätter zu finden und das Röntgendiffraktogramm zeigt gegenüber den anderen ZB-Nanoblättern auch schon deutliche Veränderungen, vor allem dem (220)-Reflex fehlt die typische Aufspaltung. Ab einer Stoffmenge von 0,25 mmol ist eine Änderung der Kristallstruktur von ZB zu WZ in den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen. Zunächst bilden sich dreieckige Nanoblätter, wobei deren laterale Ausdehnung meist zwischen 500 und 1200 nm liegt, aber auch bis zu 1500 nm große Dreiecke sind auffindbar (0,25 – 0,5 mmol). Bei einer Stoffmenge von 1,0 mmol ist zwar auch die WZ-Struktur vorhanden, jedoch lassen sich nur noch irregulär geformte Nanoblätter finden.

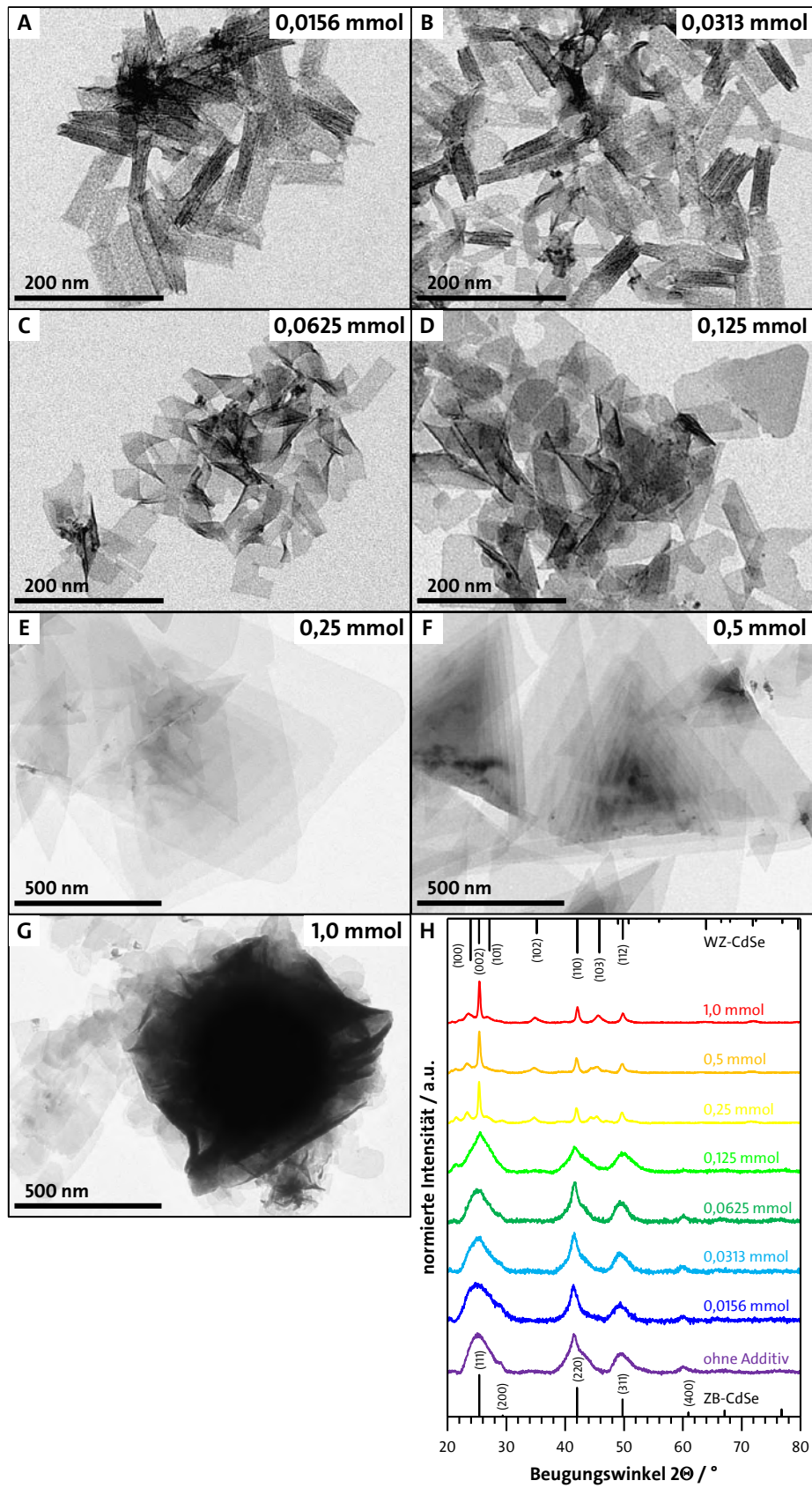


Abbildung 3.12: TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit dem bromhaltigen Salz Cadmiumbromid Tetrahydrat in *N,N*-Dimethylformamid. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt.

Beim Vergleich mit den aus Bromalkanen gebildeten Dreiecken fallen zwei Aspekte auf, zum einen die laterale Ausdehnung und zum anderen die Stapelung. Eine vergleichbare laterale Ausdehnung<sup>5</sup> ist bei den Bromalkanen zu finden, welche durch einen höheren Substitutionsgrad (sekundär, tertiär) oder durch eine höhere Anzahl an Br-Atomen (Br<sub>2</sub> – Br<sub>4</sub>) größere Mengen an Br<sup>-</sup> freisetzen. Die Stapelung in dieser Art und Weise, bei welcher mehrere Nanoblätter zentriert übereinander liegen und einzeln zu erkennen sind, ist einzigartig und ist bei keinem der anderen Synthesen zu finden. Für dieses Phänomen gibt es mindestens zwei mögliche Begründungen. Die erste basiert auf der Annahme, dass die Oberfläche der (10 $\bar{1}$ 0)-Facette nicht ausreichend durch Liganden abgesättigt ist. Im Gegensatz zu den bisherigen Synthesen steht hier nur Br<sup>-</sup> und kein zusätzliches Bromalkan als Ligand zur Verfügung. Zudem sind nur relativ kurze Liganden (Acetat, Br<sup>-</sup>) vorhanden, sodass keine ausreichende sterische Hinderung und folglich kein Abstand zwischen den einzelnen Nanoblättern erreicht wird. Auch begünstigt die aus einer sesselartigen Anordnung aus Cd- und Se-Atomen bestehende Oberfläche (Abbildung 3.6 D–E) eine gegenseitige Absättigung der Nanoblätter. Die zweite Begründung geht davon aus, dass sich während des Wachstums möglicherweise lamellare Strukturen ausbilden und in denen die Bildung der Nanoblätter erfolgt. Die Gruppe von Buhro hat gezeigt, dass bei deren 2D-WZ-Nanokristallen dieser lamellare Aufbau auch nach Beendigung der Synthese und Reinigung des Produktes erhalten bleibt.<sup>[132,134]</sup> Dies wird dadurch unterstützt, dass der Abstand zwischen den lateralen Ausdehnungen jedes einzelnen Nanoblattes nahezu identisch ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die chemische Struktur des bromhaltigen Additivs als auch das Halogenatom einen immensen Einfluss auf die Entwicklung der Größe, Form und Kristallstruktur haben, jedoch nicht auf die Dicke der Nanoblätter. Der Grund dafür ist, dass diese Additive bei gleicher Anfangsstoffmenge unterschiedliche Mengen an Halogenid freisetzen. So führen höher substituierte Halogenalkane, Halogenalkane mit mehreren Halogenatomen sowie Additive mit schweren Halogenatomen zu einer höheren Verfügbarkeit von Halogeniden in der Reaktionslösung und in Folge dessen wird die zur Änderung der Kristallstruktur benötigte Stoffmenge des Additivs herabgesetzt. Des Weiteren entstehen größere dreieckige Nanoblätter mit facettierteren Oberflächen. Darüber hinaus zeigen diese Experimente, dass für die Formänderung von sechseckigen zu viereckigen ZB-Nanoblättern das Halo-

---

<sup>5</sup> Die typische laterale Ausdehnung der dreieckigen Nanoblätter liegt bei unter 100 nm. Durch Veränderung der chemischen Struktur der Bromalkane sind laterale Ausdehnungen von bis zu 500 nm erreichbar.



genalkan bzw. eine geringe Menge an Halogeniden verantwortlich ist, während für die Änderung der Kristallstruktur von ZB zu WZ ausschließlich eine höhere Menge an Halogeniden notwendig ist. Die zusätzliche Anwesenheit des Halogenalkanes sorgt im Vergleich zur Synthese mit nur Halogeniden dafür, dass eher ZB-Nanoblätter mit einem kleineren Seitenverhältnis entstehen und sich diese nicht aufrollen.

### 3.1.3 Rolle des halogenhaltigen Additivs während der Synthese

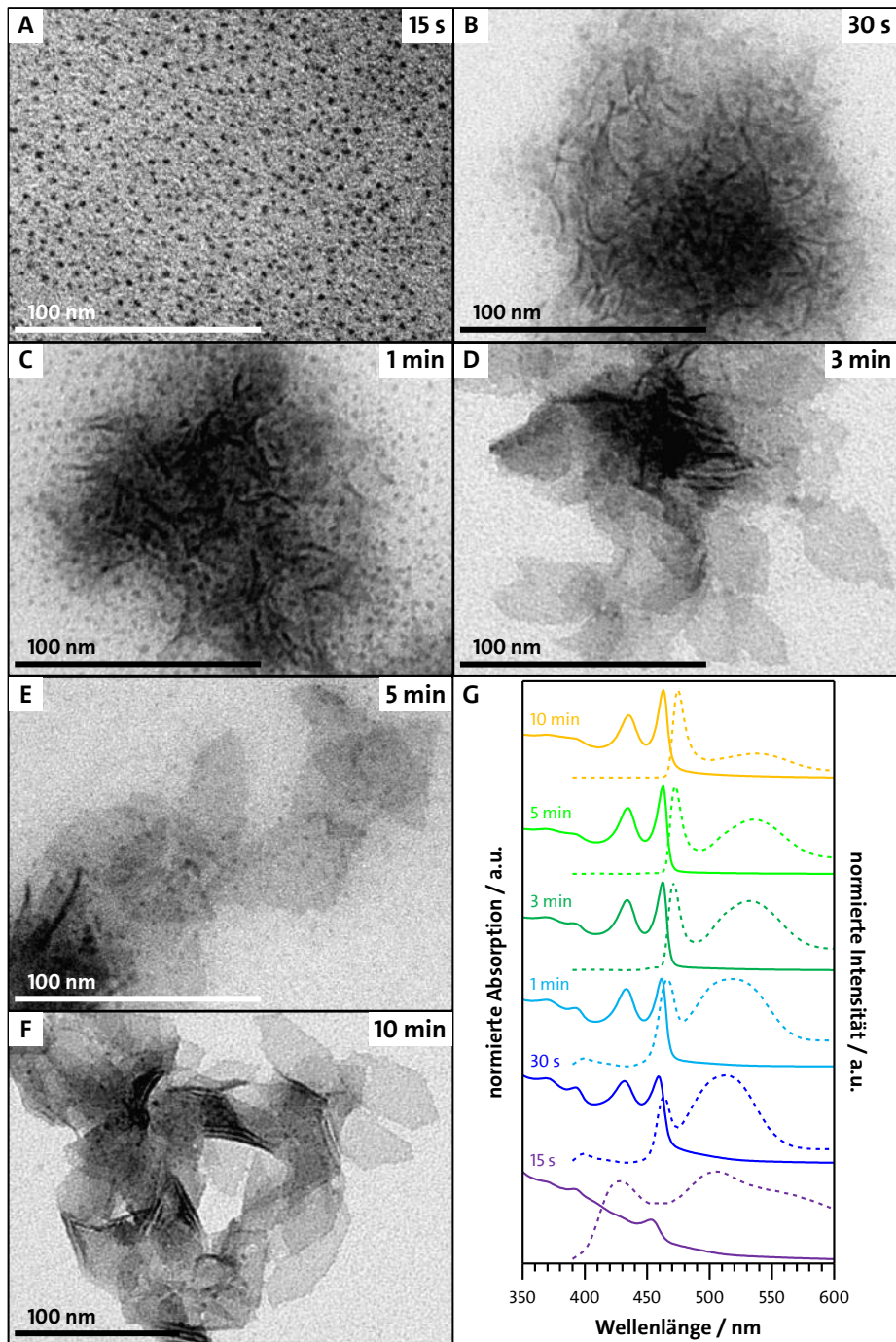
Für die Kontrolle über Größe, Form und Kristallstruktur der vorgestellten CdSe-Nanoblätter ist das halogenhaltige Additiv entscheidend. Während die Rolle der halogenhaltigen Verbindungen bei der Änderung von Form und Dimensionalität meist detailliert untersucht worden ist<sup>[22,161,162,196,197]</sup>, gibt es kaum Untersuchungen zum Mechanismus bei der Kristallstrukturänderung<sup>[157,164]</sup>. Dies kann zum einen daran liegen, dass halogenhaltige Verbindungen nur bei sehr wenigen Synthesen einen Einfluss auf die Kristallstruktur ausüben, wobei deren Synthesebedingungen teilweise entgegengesetzt sind und sich somit die Frage stellt, ob nicht auch andere Parameter der Reaktion dafür verantwortlich sind. Zum anderen sind die Untersuchungen dadurch erschwert, dass die Kristallstruktur sich während der Nukleationsphase ausbildet. Diese Phase ist im Vergleich zur Wachstumsphase, in welcher Form und Dimensionalität der Nanokristalle beeinflusst wird, ein zeitlich kurzer Prozess (Sekunden vs. Minuten) und ein Einsatz von Analysemethoden, außer TEM, XRD und optische Spektroskopie, meist nicht möglich ist. In der Regel werden verschiedene Synthesereihen mit unterschiedlichsten Parametern durchgeführt und basierend auf den resultierenden Nanokristallen dann Rückschlüsse auf den Einfluss in der Nukleationsphase gezogen. Bisher ist für CdE- und ZnE-Nanokristalle bekannt, dass die Bildung der WZ-Struktur durch Phosphonat-Liganden gefördert wird, während die Bildung der ZB-Struktur durch Carboxylat-Liganden begünstigt wird.<sup>[82]</sup> Daneben führen auch größen- und formabhängige Phasenumwandlungen<sup>[198–200]</sup> sowie neue Oberflächen-Liganden-Koordinationen während der Nukleations- und der Wachstumsphase<sup>[82,157,201]</sup> zu einem Übergang von der ZB-Struktur zur WZ-Struktur.

#### 3.1.3.1 Zeitaufgelöste Untersuchungen der Standardsynthesen

Für die Kontrolle über Größe, Form und Kristallstruktur der vorgestellten CdSe-Nanoblätter ist das halogenhaltige Additiv entscheidend, wobei sowohl das Halogenalkan als auch das Halo-

genid als aktive Spezies eine Rolle spielen. Um einen ersten Anhaltspunkt zu erhalten, in wie weit sich die Synthesen für die Bildung von ZB-CdSe- (ohne Additiv) bzw. WZ-CdSe-Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep) unterscheiden, sind während des Reaktionsverlaufs Aliquote entnommen worden. Diese sind ohne weitere Bearbeitung mittels optischer Spektroskopie und TEM untersucht worden und die Ergebnisse sind in Abbildung 3.13 für die Synthese ohne Additiv (ZB-CdSe-Synthese) und in Abbildung 3.14 für die Synthese mit 2,0 mmol Br-Hep (WZ-CdSe-Synthese) zu sehen. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 3.5 die Positionen der Absorptions- und Emissionsbanden aller Proben zusammengefasst.

Bei der ZB-CdSe-Synthese bilden sich 15 s nach der Injektion von Se-TOP (Farbumschlag von farblos zu hellgelb) Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 2 nm (Abbildung 3.13 A) und zeigen ein für OD-Nanokristalle mit einer Größe von 2 nm typisches Absorptionsspektrum<sup>[202]</sup>. Es sind zwei Doppelbanden, wobei dieser Begriff jeweils die zusammengehörenden hh-e- und lh-e-Übergänge bezeichnet, bei 453 nm und 428 nm sowie bei 392 nm und 368 nm zu finden. Die breite, ausgeprägte Photolumineszenz wird oft bei sehr kleinen CdSe-Clustern beobachtet und deutet meist auf tief in der Bandlücke liegende Störstellen, welche durch Defekte im Kristallgitter hervorgerufen werden.<sup>[203]</sup> Zusätzlich ist eine sehr schwache Emissionsbande bei 459 nm zu erahnen, welche dem ersten Absorptionsmaximum zugeordnet werden kann. Ob es sich bei der niedrigwelligeren Doppelbande um einen eigenständigen Exzitonenübergang oder um einen höheren elektronischen Übergang der Absorptionsbande von 453 nm handelt, kann aufgrund der breiten Photolumineszenz, welche möglicherweise die Emissionsbande der Absorptionsbande bei 392 nm verdeckt, nicht festgestellt werden. Im Gegensatz dazu formen sich bei der WZ-CdSe-Synthese 15 s nach der Se-TOP-Injektion bis zu 3 nm große pseudo-sphärische Nanokristalle (Abbildung 3.14 A). Im Absorptionsspektrum zeigen sich eine Doppelbande (372 nm und 395 nm) sowie zwei einzelne Absorptionsbanden (417 nm und 454 nm). Dies wird durch das Vorhandensein von drei Emissionsbanden bestätigt, wobei die bei 456 nm am dominantesten ist, gefolgt von der bei 400 nm und 429 nm. Zudem ist keine durch Defekte verursachte Photolumineszenz zu erkennen im Vergleich zur ZB-CdSe-Synthese.

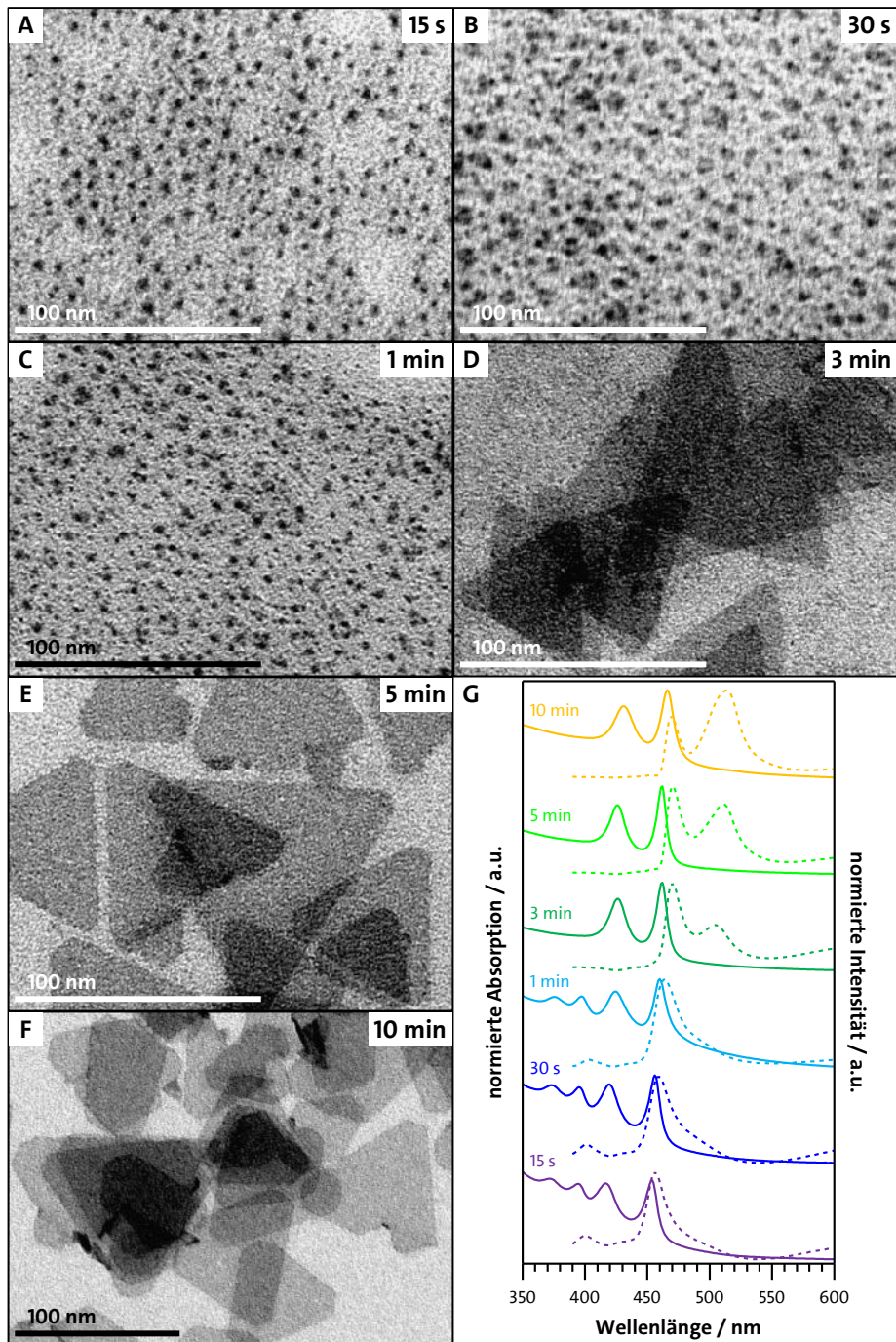


**Abbildung 3.13:** TEM-Aufnahmen (A–G) sowie normierte Absorptions- (kompakte Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) (H) der aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) gezogenen Proben nach unterschiedlichen Zeiten. Die Proben wurden ohne weitere Aufarbeitung untersucht. Die Probe 15 s repräsentiert den Zeitpunkt des Farbumschlages der Reaktionslösung von farblos zu hellgelb.

Nach einer Reaktionszeit von 30 s sind bei der ZB-CdSe-Synthese erstmals wenige Nanometer große CdSe-Nanoplättchen auf den TEM-Aufnahmen zu sehen (Abbildung 3.13 B), wobei die meisten miteinander agglomeriert vorliegen. Zudem sind auch noch immer die 2 nm großen Nanopartikel vorhanden. Im Absorptionsspektrum sind die Aufspaltungen der Exziton-

übergänge in hh-e-Übergänge (459 nm und 392 nm) und in lh-e-Übergänge (432 nm und 369 nm) nun deutlich erkennbar. Das Emissionsspektrum zeigt eine Photolumineszenzmischung aus einer tiefliegenden Störstelle und zwei Bandkanten (463 nm und 398 nm). Das Vorhandensein der letzteren Emissionsbanden spricht dafür, dass zwei verschiedene Größen zu diesem Zeitpunkt existieren. Nur bei den Absorptions- und Emissionsbanden des ersten Exzitonübergangs erfolgt eine Rotverschiebung um durchschnittlich 5 nm. Dies deutet daraufhin, dass lediglich diese Nanokristalle wachsen, während die bei 398 nm emittierenden Nanokristalle unverändert bleiben. Hingegen ändern sich die Absorptions- und Emissionsspektren bei der WZ-CdSe-Synthese nach einer Reaktionszeit von 30 s um maximal 2 nm. In der TEM-Aufnahme (Abbildung 3.14 B) ist zu erkennen, dass sich die Nanokristalle in lateraler Richtung ausdehnen.

Die Probe nach einer Reaktionszeit von 1 min in der ZB-CdSe-Synthese sieht im TEM sehr ähnlich zur vorherigen aus, denn auch hier (Abbildung 3.13 C) sind kleine agglomerierte Nanoplättchen sowie Nanopartikel beobachtbar. Jedoch gibt es kleine Unterschiede in den Spektren. Das erste Absorptionsmaximum sowie die dazugehörige Emissionsbande sind um 3 nm zu 462 nm und 466 nm rotverschoben und die Intensität der Photolumineszenz der tiefliegenden Störstelle hat sich im Vergleich zur Bandkantenphotolumineszenz verringert. Im Gegensatz dazu hat sich in der WZ-CdSe-Synthese nach derselben Zeit etwas geändert. Die Absorptionsbande bei 419 nm sowie deren Emissionsbande sind verschwunden. Dafür ist jetzt der lh-e-Übergang (424 nm) zum ersten Absorptionsmaximum bei 460 nm sichtbar, während sich bei der zweiten Doppelbande nichts verändert hat. Jedoch hat die Intensität der Emissionsbanden bei 402 nm im Bezug zur dominanten Bande bei 464 nm an Intensität verloren. In der TEM-Aufnahme sind immer noch nur Nanopartikel zu finden (Abbildung 3.14 C).



**Abbildung 3.14:** TEM-Aufnahmen (A–G) sowie normierte Absorptions- (kompakte Linie) und Emissionsspektren (gestrichelte Linie) (H) der aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) gezogenen Proben nach unterschiedlichen Zeiten. Die Proben wurden ohne weitere Aufarbeitung untersucht. Die Probe 15 s repräsentiert den Zeitpunkt des Farbumschlages der Reaktionslösung von farblos zu gelb.

Zwischen der Reaktionszeit von 1 min und 3 min kommt es zu einer weiteren optischen Veränderung der Reaktionslösung. Während die Reaktionslösung bei 1 min noch klar und hellgelb (ZB-CdSe-Synthese) bzw. gelb (WZ-CdSe-Synthese) ist, ist diese bei 3 min trüb und gelb (ZB-Synthese) bzw. orange gelb (WZ-Synthese). Diese Trübung setzt etwa 2 min nach der SeTOP-Injektion ein. Bei Betrachtung der TEM-Aufnahmen nach 3 min kann festgestellt werden,

dass in beiden Synthesen nun Nanoblätter mit einer lateralen Größe von mehreren 10 nm vorhanden sind (Abbildung 3.13 D und Abbildung 3.14 D). Damit ist die Trübung ein Anzeichen für die Bildung von Nanokristallen mit einer Größe von mehreren 10 nm, welche das Licht streuen. Bei der ZB-CdSe-Synthese sind die beiden Doppelabsorptionsbanden weiterhin vorhanden und diese zeigen keine weitere Rotverschiebung auf gegenüber der vorherigen Zeit, jedoch hat sich die Intensität der zweiten Doppelbande (392 nm und 369 nm) verringert. Zudem nimmt die Intensität der Störstelle weiter ab und im Gegenzug nimmt die Intensität der Bandkante zu und deren Halbwertsbreite ab. Auch ist die Emissionsbande bei 398 nm nun verschwunden. Bei der WZ-Synthese hat sich mit der Bildung der Nanoblätter auch in den Spektren eine deutliche Veränderung ergeben. So sind die Absorptionsbanden bei 375 nm, 397 nm und 424 nm sowie die Emissionsbanden bei 402 nm und 433 nm verschwunden. Im Gegenzug ist jetzt der lh-e-Übergang (426 nm) zur Absorptionsbande bei 462 nm (hh-e-Übergang) zu erkennen, welcher vorher durch die Absorptionsbande um die 420 nm überdeckt worden ist. Im Emissionsspektrum ist neben der Bande bei 470 nm, deren Halbwertsbreite erkennbar verringert ist, auch eine etwas schwächere Emissionsbande bei 510 nm sichtbar. Im Absorptionsspektrum lässt sich nur sehr schwer die dazugehörige Absorptionsbande finden, obwohl die Intensität der Emissionsbande deutlich höher ist als bei den niedrigerwelligen Absorptionsmaxima.

Im weiteren Reaktionsverlauf wird die sechseckige Form der Nanoblätter (ZB-CdSe-Synthese) ausgeprägter und die laterale Ausdehnung nimmt zu (Abbildung 3.13 E–F). Im Absorptionsspektrum verringert sich die Intensität der Banden bei 392 nm und 370 nm, während im Emissionsspektrum sich die Intensität der durch Störstellen verursachten Photolumineszenz drastisch verkleinert. Letzteres weist daraufhin, dass es nur noch Störstellen an der Oberfläche gibt, wie ungesättigte Koordinationsstellen. An der Position der Banden sowohl im Absorptions- als auch im Emissionsspektrum selbst ändert sich nichts weiter. Im Gegensatz zu gereinigten ZB-CdSe-Nanoblättern (Abbildung 3.7 A) ist zwischen der ersten Absorptionsbande und der dazugehörigen Emissionsbande eine Rotverschiebung von bis zu 11 nm anstelle von 2 nm zu beobachten, wobei diese erst mit fortschreitender Reaktionszeit verursacht wird und zunimmt. Dies könnte daran liegen, dass der Anteil der Oberflächenstörstellen in den ungewaschenen Proben größer ist als in der gereinigten Probe und sich somit, wie bei PbS-Nanopartikeln<sup>[204]</sup>, eine größere Stokes-Verschiebung ergibt. Nichtsdestotrotz ist diese Verschiebung sehr gering im Vergleich zu OD-Nanokristallen. Bei der WZ-CdSe-Synthese wachsen die dreieckigen Nanoblätter ebenfalls weiter in lateraler Ebene mit fortschreitender Reaktionslaufzeit

(Abbildung 3.14 E–F). Während im Absorptionsspektrum die Intensität der Bande bei 512 nm im Vergleich zur Bande bei 462 nm nur minimal zunimmt, steigt die Intensität im Emissionsspektrum soweit, dass diese am Ende der Reaktionszeit die dominierende Emissionsbande ist und sich damit zwei Populationsdicken für die Nanoblätter ergeben. Ebenso wie bei der ZB-CdSe-Synthese unterscheiden sich die Spektren der ungewaschenen und der gereinigten WZ-CdSe-Nanoblätter nach 10 min Reaktionszeit (Abbildung 3.7 G). Zum einen ist das erste Absorptionsmaximum deutlich geringer ausgeprägt und auch die Halbwertsbreite ist größer als bei den gereinigten Nanoblättern. Hinzukommt, dass der Exzitonübergang der zweiten Population bei den ungewaschenen bei 426 nm und 462 nm liegt, während sich dieser bei den gereinigten bei 433 nm und 468 nm befindet (Tabelle 3.2). Letzteres ist deutlich näher an den aus der Literatur bekannten Absorptionsdaten für Carboxylat- bzw. Carbonsäure-bedeckte CdSe-Nanokristalle.<sup>[127,132,205,206]</sup> Dieser Unterschied ist nicht nur auf die Waschvorgänge zurückzuführen, sondern auch darauf, dass bei der Probenentnahme keine Ölsäure als zusätzlicher Ligand hinzugegeben worden ist. Dadurch ergibt sich im Umkehrschluss, dass die WZ-CdSe-Nanoblätter während der Synthese eine etwas andere Ligandenhülle aufweisen als die ZB-CdSe-Nanoblätter und nur durch die Hinzugabe der Ölsäure nach Beendigung der Synthese eine sehr ähnliche, aber keine identische Ligandenhülle erhalten. Dies ist daran zu erkennen, dass bei den beiden gereinigten CdSe-Nanoblättern die Absorptionsbanden noch kleine Abweichungen aufweisen (ZB: 463 nm/436 nm; WZ: 468 nm/433 nm).

**Tabelle 3.5: Übersicht der Absorptions- und Emissionsbanden der aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) und der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) gezogenen Proben nach unterschiedlichen Zeiten.** Bei den Absorptionsbanden sind der hh-e- als auch der lh-e-Übergang von verschiedenen optischen Übergängen aufgelistet.

| Synthese         | Zeit   | Absorptionsbanden |             | Emissionsbanden |
|------------------|--------|-------------------|-------------|-----------------|
|                  |        | / nm              |             |                 |
|                  |        | hh-Übergang       | lh-Übergang |                 |
| ZB-CdSe-Synthese | 15 s   | 453               | 428         | 459             |
|                  |        | 392               | 368         | –               |
|                  | 30 s   | 459               | 432         | 463             |
|                  |        | 392               | 369         | 398             |
|                  | 1 min  | 462               | 433         | 466             |
|                  |        | 393               | 369         | 398             |
|                  | 3 min  | 462               | 434         | 471             |
|                  |        | 392               | 369         | –               |
|                  | 5 min  | 463               | 433         | 472             |
|                  |        | 392               | 370         | –               |
|                  | 10 min | 463               | 434         | 474             |
|                  |        | 392               | 370         | –               |
| WZ-CdSe-Synthese | 15 s   | 454               | –           | 456             |
|                  |        | 417               | –           | 429             |
|                  |        | 395               | 372         | 400             |
|                  | 30 s   | 456               | –           | 459             |
|                  |        | 419               | –           | 429             |
|                  |        | 395               | 373         | 402             |
|                  | 1 min  | 460               | 424         | 464             |
|                  |        | 397               | 375         | 402             |
|                  | 3 min  | 510               | –           | 510             |
|                  |        | 462               | 426         | 470             |
|                  | 5 min  | 512               | –           | 511             |
|                  |        | 462               | 426         | 470             |
| 10 min           | 513    | –                 | 513         |                 |
|                  | 466    | 432               | 470         |                 |

Basierend auf dieser zeitlichen Verfolgung der beiden Standardsynthesen, welche nahezu identische Reaktionsbedingungen aufweisen, lassen sich erste Anhaltspunkte über die Rolle des halogenhaltigen Additivs ableiten. Die unterschiedliche Größe der Nanokristalle zu Beginn der Synthese legt nahe, dass die Keime in der Nukleation einen unterschiedlichen kritischen Radius besitzen. Wie in Gleichung 2.2 erkennbar, ist der kritische Radius umso größer, je niedriger die Übersättigung und folglich die Monomerkonzentration in der Lösung ist. Daraus folgt, dass bei der WZ-CdSe-Synthese der Übersättigungsgrad in der Lösung vor dem Eintreten der Nukleation



erniedrigt war. Als Konsequenz war die Nukleationsrate verlangsamt, wodurch sich weniger Keime gebildet haben, welche allerdings größer waren. Die niedrigere Monomerkonzentration verursacht nach Gleichung 2.7 bzw. Gleichung 2.8 zudem eine verlangsamte Wachstumsrate, welche zu einer schlechteren Fokussierung und damit zu einer größeren Größenverteilung führt. Damit könnte zum einen erklärt werden, warum bei der WZ-CdSe-Synthese sich die Nanoblätter zeitlich deutlich später bilden und am Ende zwei Populationen an Dicken vorhanden sind. Der Übersättigungsgrad ist abhängig von der Reaktivität der Vorläuferverbindung, sodass hier von einer Veränderung der Cd-Vorläuferverbindungen auszugehen ist, welche zu einer geringeren Reaktivität führt. Das halogenhaltige Additiv kann auf zwei verschiedenen Wegen Einfluss nehmen. Zum einen könnte es als L-Typ-Ligand zusätzlich an den  $[\text{Cd}(\text{Carboxylat})_2]$ -Komplex binden, ähnlich wie bei Aminen<sup>[128,207]</sup>, und durch die sterische Hinderung die Reaktivität absenken. Zum anderen, und dies ist der wahrscheinlichere Weg, könnte das halogenhaltige Additiv als X-Typ-Ligand die Carboxylat-Liganden ersetzen und durch Bildung einer stärkeren Metall–Halogen-Bindung, ähnlich wie bei den Synthesen von  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ -Nanoblättern<sup>[22]</sup> sowie  $\text{Cu}_2\text{S}$ - und  $\text{Ni}_9\text{S}_8$ -Nanoplättchen<sup>[161]</sup>, die Reaktivität herabsetzen. Des Weiteren deutet die Entstehung einer weiteren Absorptionsbande (420 nm) im Vergleich zur ZB-CdSe-Synthese daraufhin, dass die halogenhaltige Verbindung nicht nur die Nukleation als Komplexbildner beeinflusst, sondern auch als Ligand in der Wachstumsphase agiert. So sind die Absorptionsbanden bei 393 nm und 463 nm häufig bei der Verwendung von Cadmiumcarboxylat und Carbonsäuren anzutreffen<sup>[127,132,205,206]</sup>, während bei Anwesenheit von Aminen und Phosphin(oxid)en in Kombination mit Cadmiumcarboxylat oder Carbonsäuren oft eine Absorptionsbande zwischen 413 nm und 418 nm zu beobachten ist<sup>[125,132,208,209]</sup>. Diese Absorptionsbande verschwindet zwar im Laufe der Reaktion der WZ-CdSe-Synthese, dennoch lässt sich auch bei den verbliebenen Absorptionsbanden aufgrund der geringen Abweichungen (ZB: 463 nm/436 nm; WZ: 468 nm/433 nm) erkennen, dass bei der WZ-CdSe-Synthese nicht nur Acetat und Oleat als Liganden auf der Oberfläche vorhanden sein können, sondern, wenn auch nur ein kleiner Teil, halogenhaltige Liganden gebunden sein müssen.

### 3.1.3.2 Identifikation der Cadmium-Vorläuferverbindungen

Die zeitlichen Untersuchungen der beiden Standardsynthesen zeigten Unterschiede bezüglich der Größe der Nanokristalle als auch der optischen Charakteristika zu Beginn der Reaktion auf. Diese sind höchstwahrscheinlich auf eine Änderung der Ligandenhülle der Cd-Vorläuferverbin-

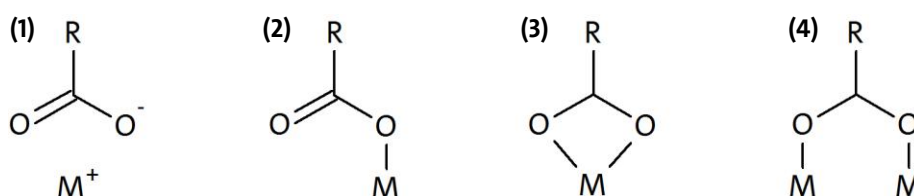
dung durch das halogenhaltige Additiv zurückzuführen. In der ZB-CdSe-Standardsynthese ist aufgrund der eingesetzten Edukt-Verhältnisse vermutlich überwiegend ein  $[\text{Cd}(\text{Acetat})(\text{Oleat})]$ -Komplex und nur in geringem Maße ein reiner  $[\text{Cd}(\text{Carboxylat})_2]$ -Komplex vorhanden. In Abhängigkeit von der Art des halogenhaltigen Ligands, L-Typ- oder X-Typ-Ligand, sind für die WZ-CdSe-Standardsynthese zwei Komplexe denkbar:  $[\text{Cd}(\text{Carboxylat})_2(\text{Br-Hep})_2]$  und  $[\text{Cd}(\text{Carboxylat})(\text{Br})]$ . Um die Hypothese von zwei verschiedenen Cd-Vorläuferverbindungen in den beiden Standardsynthesen, welche für die Kristallstrukturänderung verantwortlich sein könnten, zu bestätigen, sind Untersuchungen mittels IR- und Raman-Spektroskopie durchgeführt worden.

Eine direkte Analyse der Vorläuferverbindung aus der Reaktionslösung durch Entnahme von Aliquoten wurde verworfen, weil das Lösungsmittel Diphenylether aufgrund von ähnlichen funktionellen Gruppen (C–O-Bindung, Doppelbindung) teilweise Banden mit nahezu identischer Position verursacht und somit eine einwandfreie Zuordnung nicht gewährleistet ist. Eine Isolierung der Cd-Vorläuferverbindung aus der Reaktionslösung und folglich dem Lösungsmittel gestaltete sich jedoch schwierig. Der hohe Siedepunkt (258 °C) verhindert eine vollständige Verdampfung des Lösungsmittels, selbst bei Drücken im oberen  $10^{-2}$  mbar-Bereich, und somit die einfache und schnelle Isolierung des gelösten Feststoffes. Die Alternative, mit Hilfe von polaren und unpolaren Lösungsmitteln die Cd-Vorläuferverbindung vom unpolarem Lösungsmittel Diphenylether zu trennen, ist auch problematisch. Während Cadmiumacetat und Cadmiumbromid in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser und Methanol, löslich sind, ist Cadmiumoleat nur in unpolaren Lösungsmitteln, wie aromatischen oder chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen, lösbar. Da das Löslichkeitsverhalten der in der Reaktion gebildeten Cd-Vorläuferverbindung nicht vorherbestimmt werden kann, ist auch diese Isoliermethode unter Umständen nicht zielführend. Um diese Problematik des schwer zu entfernenden Lösungsmittels Diphenylether als auch die geringe Konzentration der Vorläuferverbindung zu umgehen, sind in einem zweifachen Ansatz Cadmiumacetat Dihydrat und Ölsäure (ZB-Vorläuferverbindung) in Methanol, einem niedrig siedendem Lösungsmittel, für 30 min bei Raumtemperatur gerührt worden. Anschließend wurde dem einem Ansatz Br-Hep hinzugefügt und nochmals gerührt (WZ-Vorläuferverbindung). Die verlängerte Reaktionszeit bei Raumtemperatur anstelle der 10 min bei 180 °C sollte gewährleisten, dass die Freisetzung von  $\text{Br}^-$  aus Br-Hep in ausreichendem Maße, hier aufgrund des polaren Lösungsmittels durch Eliminierung, stattfindet. Das Lösungsmittel ist anschließend mit Hilfe eines Rotationsverdampfers evaporiert worden und es

ist ein Feststoff zurückgeblieben. Bereits das Aussehen des Feststoffes beider Ansätze unterschied sich: weiße, teilweise säulenförmige Kristalle (ZB-Vorläuferverbindung) vs. weißes Pulver (WZ-Vorläuferverbindung). Beim Vergleich der ZB-Vorläuferverbindung mit Cadmiumacetat Dihydrat (farblose, säulenförmige Kristalle) und Cadmiumoleat (weißes Pulver) kann eine größere Ähnlichkeit mit ersterem festgestellt werden, sodass anzunehmen ist, dass nur ein Teil des Acetats, maximal die Hälfte basierend auf den eingesetzten Stoffmengen, gegen Oleat ausgetauscht worden ist. Aufgrund des veränderten Aussehens der WZ-Vorläuferverbindung gegenüber der ZB-Vorläuferverbindung kann auf eine weitere Änderung der Cd-Vorläuferverbindung geschlossen werden. Es kann weitestgehend ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um einen  $[\text{Cd}(\text{Br})_2]$ -Komplex als WZ-Vorläuferverbindungen handelt. Denn sowohl wasserfreies Cadmiumbromid (weißes, feines Pulver) als auch Cadmiumbromid Tetrahydrat (weiße, nadelförmige Kristalle) haben ein abweichendes Aussehen.

Wie in Abbildung 3.15 gezeigt, sind für die Bindung der Carboxylat-Liganden an Metallzentren vier verschiedene Formen der Koordination bekannt: (1) ionisch oder frei, (2) einzähnig, (3) chelatbildend-zweizähnig, und (4) verbrückend-zweizähnig. Während Acetat zweizähnig an das  $\text{Cd}^{2+}$ -Kation bindet, koordinieren langkettigere Carboxylate, wie Oleate, einzähnig an den Komplex.<sup>[210,211]</sup> Jede Koordinationsform zeigt in IR-spektroskopischen Untersuchungen einzigartige Charakteristika, bedingt durch unterschiedliche Symmetrie und damit Vibrationsmöglichkeiten. Dabei sind weniger die C–H-Valenzschwingungen (Bereich von  $3100\text{ cm}^{-1}$  bis  $2500\text{ cm}^{-1}$ ), welche Informationen über die Stoffgruppe aliphatischer Verbindungen liefern, als vielmehr die C=O-, COO- und C–O-Valenzschwingungen (Bereich von  $1800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) entscheidend. Das Vorfinden von C=O- und C–O-Schwingungen im IR-Spektrum zeigt die Anwesenheit von freien Carbonsäuren, während COO-Valenzschwingungen (asymmetrische und symmetrische) bei Carboxylaten zu beobachten sind. Die Position und die Intensität der Banden der COO-Valenzschwingungen sind hochsensitiv gegenüber der Koordinationsform der Carboxylat-Gruppe, dem Lösungsmittel und dem verwendeten Metallkation, jedoch unabhängig von der Kettenlänge, sodass die Aufspaltung der asymmetrischen und symmetrischen Schwingung eine bezeichnende Unterscheidung und Identifizierung ermöglicht. Die einzähnige Koordination (2) weist im Vergleich mit den anderen drei Koordinationsformen eine relativ große Aufspaltung der COO-Schwingungen auf, wobei die asymmetrische zu höheren und die symmetrische zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Die Unterscheidung zwischen den

Formen (1), (3) und (4) ist nicht so eindeutig definiert, weil sich weder die Bindungsordnung noch die  $C_2$ -Rotationssymmetrie ändern sollte. Jedoch kann angenommen werden, dass der O–C–O-Winkel bei chelatbildenden Carboxylaten gegenüber verbrückenden Carboxylaten kleiner ist und sich deshalb die Wellenzahl der asymmetrischen COO-Valenzschwingung verringert und gleichzeitig sich die Wellenzahl der symmetrischen COO-Valenzschwingung erhöht. Im Vergleich mit der zweizähligen Form besitzt die ionische Koordinationsform meist eine weniger intensive symmetrische COO-Valenzschwingung. Dennoch ergibt sich eine allgemeine Tendenz für die Aufspaltung der COO-Valenzschwingungen: freie Carbonsäure (hier C=O- und C–O-Valenzschwingung) > einzählige Koordination > zweizählige (verbrückend > chelatbildend) Koordination > ionische Koordination bzw. freie Carboxylate. Mögliche C–H-Deformationsschwingungen unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  geben meist Auskunft über Länge der aliphatischen Kette oder cis-/trans-Stellung bei Doppelbindungen.



**Abbildung 3.15: Struktur von Metallcarboxylaten durch verschiedene Metall-Ligand-Interaktionen.** (1) Ionische oder freie Form, (2) einzählige Koordination, (3) chelatbildend-zweizählige Koordination, und (4) verbrückend-zweizählige Koordination.

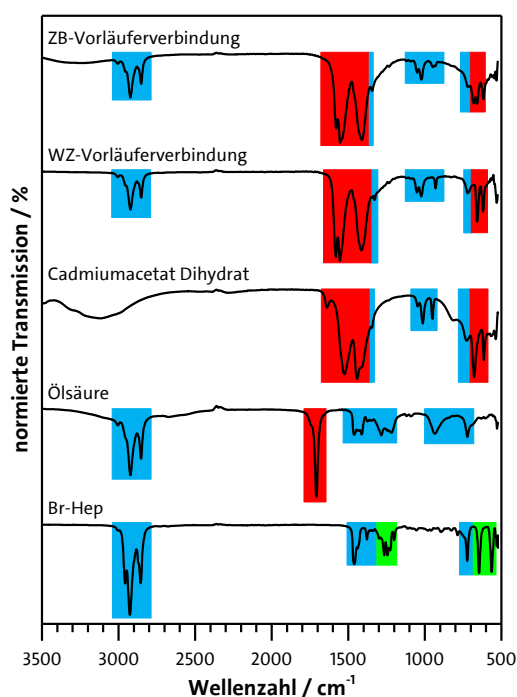
Um zu überprüfen, inwieweit sich die Cd-Vorläuferverbindung durch die Zugabe von Ölsäure und Br-Hep tatsächlich verändert haben, sind die IR-Spektren der Edukte (Cadmiumacetat Dihydrat, Ölsäure, Br-Hep) sowie der beiden Vorläuferverbindungen in Abbildung 3.16 dargestellt. Dabei sind zur einfacheren Vergleichbarkeit und schnelleren Auffindung von Unterschieden die CH-Schwingungen (blau), die CO-Schwingungen (rot) sowie die halogenbasierten Schwingungen (grün) farblich hervorgehoben.

Beim IR-Spektrum von Br-Hep sind neben den  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Valenzschwingungen ( $2956\text{ cm}^{-1}$ ,  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2856\text{ cm}^{-1}$ ) und den  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Deformationsschwingungen in der Ebene ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1379\text{ cm}^{-1}$ ,  $723\text{ cm}^{-1}$ ), welche allgemein ein Alkan mit mindestens vier  $CH_2$ -Gruppen repräsentieren, auch für Bromalkane charakteristische Schwingungen zu beobachten. Während die  $CH_2$ -Wippschwingungen (Deformationsschwingung außerhalb der Ebene) zwischen  $1300\text{ cm}^{-1}$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  typisch für terminale Halogenalkane sind, konkretisieren die C–Br-Valenzschwingungen ( $< 700\text{ cm}^{-1}$ ) das gebundene Halogenatom. Das IR-Spektrum der Ölsäure

zeigt die für freie Carbonsäuren typische C=O-Valenzschwingung bei  $1708\text{ cm}^{-1}$  sowie die C–O-Valenzschwingung bei  $1217\text{ cm}^{-1}$ . Daneben sind die =C-H-Valenzschwingung für Alkene zu finden ( $3005\text{ cm}^{-1}$ ), die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen ( $2922\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen in der Ebene (Schaukelschwingung,  $934\text{ cm}^{-1}$  und  $722\text{ cm}^{-1}$ ), welche nur bei einer Kettenlänge von mehr als vier CH<sub>2</sub>-Gruppen zu sehen sind. Beim IR-Spektrum von Cadmiumacetat Dihydrat zeigt sich die für Metallcarboxylat charakteristische COO-Valenzschwingung mit zwei Banden, wobei die Bande bei  $1525\text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen Schwingung und die Bande bei  $1442\text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen Schwingung zugeordnet werden kann. Die schwache Bande bei  $1639\text{ cm}^{-1}$  kann ebenfalls der asymmetrischen COO-Valenzschwingung hinzugerechnet werden. Darüber hinaus sind auch die COO-Deformationsschwingungen in der Ebene bei  $679\text{ cm}^{-1}$  (Biegeschwingung) und  $612\text{ cm}^{-1}$  (Schaukelschwingung) aufzufinden. Die drei Banden bei  $1047\text{ cm}^{-1}$ ,  $1014\text{ cm}^{-1}$  und  $951\text{ cm}^{-1}$  entstammen der CH<sub>3</sub>-Schaukelschwingung, welche nur bei koordinierten Carboxylaten in diesem Bereich auftritt.

Im IR-Spektrum der ZB-Vorläuferverbindung sind sowohl =C–H-, CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen ( $3005\text{ cm}^{-1}$ ,  $2922\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$ ) als auch COO-Valenzschwingungen ( $1579\text{ cm}^{-1}$ ,  $1552\text{ cm}^{-1}$ ,  $1412\text{ cm}^{-1}$ ) und COO-Deformationsschwingungen ( $680\text{ cm}^{-1}$ ,  $617\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten. Daraus und aus der Abwesenheit der C=O-Valenzschwingung kann geschlossen werden, dass das Oleat an das Cd<sup>2+</sup>-Kation gebunden hat und somit sich ein [Cd(Acetat)(Oleat)]-Komplex gebildet hat. Zudem hat sich mit der Bindung des Oleates an das Cd<sup>2+</sup>-Kation die Koordinationsform geändert; zu sehen an der unterschiedlich großen Aufspaltung zwischen den COO-Valenzschwingungen. Während bei Cadmiumacetat Dihydrat die Differenz  $83\text{ cm}^{-1}$  ( $1525 - 1442\text{ cm}^{-1} = 83\text{ cm}^{-1}$ ) beträgt, sind es bei dem Komplex mit Oleat hingegen  $140\text{ cm}^{-1}$  ( $1552 - 1412\text{ cm}^{-1} = 140\text{ cm}^{-1}$ ). Sowohl die Position als auch die Aufspaltungsdifferenz der beiden Banden sprechen für eine zweizählige Koordination in beiden Fällen. Bei einer einzähligen Koordination einer der beiden müssten die beiden Parameter deutlich näher an den Werten der C=O- und C–O-Valenzschwingungen für eine freie Carbonsäure (Ölsäure:  $1708 - 1217\text{ cm}^{-1} = 491\text{ cm}^{-1}$ ) liegen. Dies wird durch Untersuchungen von Alcock *et al.* bestätigt, welche für chelatbildend-zweizählig eine Differenz von unter  $100\text{ cm}^{-1}$ , für verbrückend-zweizählig eine Differenz von etwa  $150\text{ cm}^{-1}$  und für einzählig eine Differenz von über  $300\text{ cm}^{-1}$  ermittelten.<sup>[212]</sup> Damit ergibt sich, dass im Cadmiumacetat Dihydrat Acetat chelatbildend-zweizählig ans Cd<sup>2+</sup>-Kation bindet, während in der ZB-Vorläuferverbindung Acetat und Oleat verbrückend ans Cd<sup>2+</sup>-Kation binden, bedingt durch die sterische Hinderung des langkettigeren Oleats. Bei der Auswertung

des IR-Spektrums der WZ-Vorläuferverbindung kann festgestellt werden, dass es bis auf die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Valenz-schwingungen ( $2921\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingung ( $721\text{ cm}^{-1}$ ) keine Übereinstimmung mit Schwingungsbanden von Br-Hep gibt. Dabei werden diese höchstwahrscheinlich auf das Oleat im Komplex zurückzuführen sein. Denn es fehlen auch sämtliche halogenbasierten Schwingungen. Des Weiteren ist auffällig, dass die IR-Spektren beider Vorläuferverbindungen nahezu identisch sind, selbst die Aufspaltung der  $\text{COO}$ -Valenzschwingung. Dies könnte bedeuten, dass entweder  $\text{Br}^-$  anstelle von Br-Hep an den Komplex bindet oder dass keine Bindung einer halogenhaltigen Verbindung erfolgt. Gegen letzteres sprechen sowohl die Ergebnisse der zeitaufgelösten Untersuchungen als auch das Aussehen des Feststoffes.

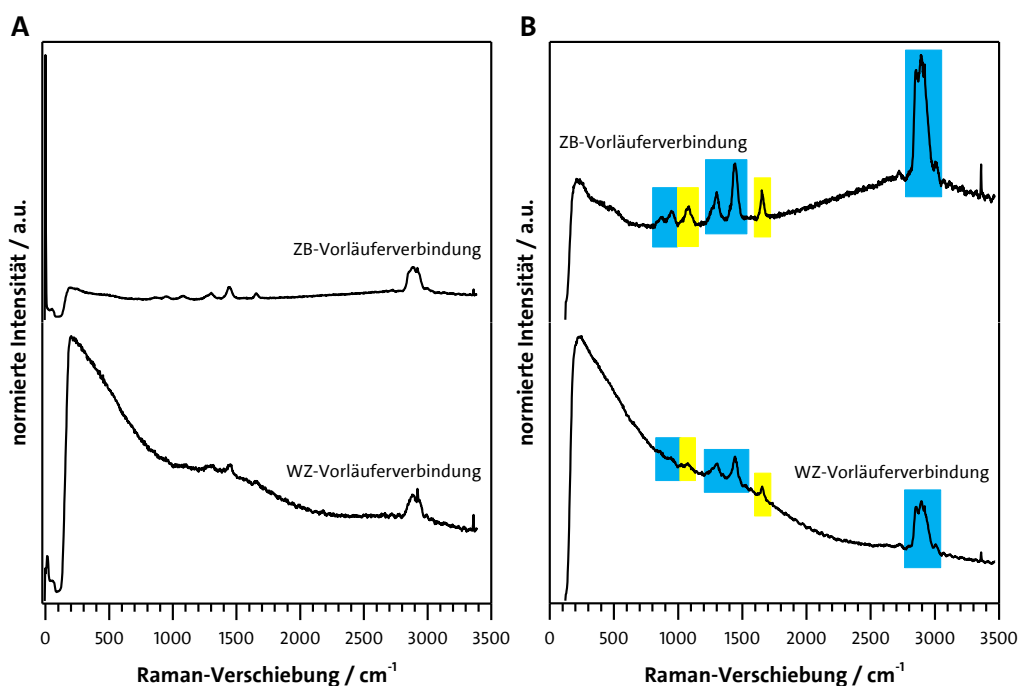


**Abbildung 3.16:** IR-Spektren der Cd-Vorläuferverbindung für die ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) und für die WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep). Zum Vergleich sind die Spektren von den eingesetzten Edukten – Cadmiumacetat Dihydrat, Ölsäure und Br-Hep – dargestellt. Farblich hervorgehoben sind die  $\text{CH}$ -Schwingungen (blau), die  $\text{CO}$ -Schwingungen (rot) sowie die halogenbasierten Schwingungen (grün).

Die entscheidenden  $\text{Cd-Br}$ -Schwingungen ( $< 500\text{ cm}^{-1}$ ) liegen leider außerhalb des Spektralbereiches des Detektors des verwendeten IR-Spektrometers ( $9000 - 520\text{ cm}^{-1}$ ). Da die mit der Raman-Spektroskopie beobachteten Wellenzahlendifferenzen, welche unabhängig von der verwendeten Anregungsfrequenz sind, den bei der IR-Spektroskopie aus den Lagen der Absorptionsbanden erhaltenen Wellenzahlen entsprechen, müsste es möglich sein die gewünschten Schwingungen  $< 500\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum zu beobachten. In Abbildung 3.17 sind die Ra-

man-Spektren der beiden Vorläuferverbindungen mit und ohne Laser-Signal dargestellt und die unterschiedlichen Schwingungen farblich markiert. Aufgrund des Langpass-Filters, welcher zur Filterung der Rayleigh-Streuung dient, weist das Spektrum zu Beginn eine Kante auf, weswegen eine Auswertung erst oberhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  aussagekräftig ist. Im Bereich von  $800\text{ cm}^{-1}$  bis  $3000\text{ cm}^{-1}$  lassen sich die Banden verschiedenen Arten von CH-(blau) und CC-Schwingungen (gelb) zu ordnen. Die Bande bei  $3005\text{ cm}^{-1}$  kann der =C-H-Valenzschwingung zugeordnet werden, während die Banden bei  $2921\text{ cm}^{-1}$ ,  $2893\text{ cm}^{-1}$  und  $2854\text{ cm}^{-1}$  zu den  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen gehören. Zudem sind die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen außerhalb der Ebene ( $1443\text{ cm}^{-1}$ ,  $1303\text{ cm}^{-1}$ ) und innerhalb der Ebene ( $948\text{ cm}^{-1}$ ,  $870\text{ cm}^{-1}$ ) zu sehen. Im Gegensatz zum IR-Spektrum sind im Raman-Spektrum die C=C-Valenzschwingung ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ) und die C-C-Valenzschwingung ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) sichtbar, während die CO-Schwingungen ausbleiben. Leider sind in dem entscheidenden spektralen Bereich ( $< 500\text{ cm}^{-1}$ ) für die Cd-Br- und auch Cd-O-Schwingungen keine Banden erkennbar. Die Intensität einer Raman-Bande nimmt mit der vierten Potenz der Frequenz des Laserstrahls sowie mit der zweiten Potenz der Polarisierbarkeitsänderung zu. Da die CH- und die CC-Schwingungen beobachtbar sind, bedeutet dies, dass die Cd-basierten Schwingungen entweder gar nicht Raman-aktiv sind (keine Änderung der Polarisierbarkeit), die Änderung der Polarisierbarkeit sehr klein ist oder die Banden durch Fluoreszenz, ein großes Problem der Raman-Spektroskopie, überdeckt werden. Beim Vergleich der Raman-Spektren der beiden Cd-Vorläuferverbindung kann festgestellt werden, dass bei der WZ-Vorläuferverbindung die Intensität des Lasers (Rayleigh-Streuung; normalerweise  $10^{-3}$  der Intensität der anregenden Lasersstrahlung  $I_0$ ) im Vergleich zur Intensität der Banden (Raman-Streuung; normalerweise  $10^{-5} - 10^{-8} I_0$ ) deutlich verringert ist, entgegen den Erwartungen. Auch ist erkennbar, dass die Intensität nach der Filterkante stetig abnimmt. Hingegen verändert sich bei der ZB-Vorläuferverbindung die Intensität der Raman-Streuung im Vergleich zur Rayleigh-Streuung kaum und bleibt relativ klein. Diese Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen zwischen den beiden Cd-Vorläuferverbindungen lassen sich mit dem Vorhandensein von Fluoreszenz erklären. Die Präparationsbedingungen beider Verbindungen sind identisch, weswegen angenommen wird, dass nur die WZ-Vorläuferverbindung und nicht irgendwelche Verunreinigungen, wie Lösungsmittel oder Edukt, fluoreszierend sind. Für  $\text{CdBr}_2$  ist bekannt, dass es eine breite Emissionsbande ( $400 - 700\text{ nm}$ ) mit einem Maximum bei  $565\text{ nm}$  besitzt.<sup>[213,214]</sup> Damit reicht die Wellenlänge des Lasers ( $633\text{ nm}$ ) aus, um den  $\text{Cd}^{2+}$ -Komplex teilweise anzuregen.

Das Problem der Fluoreszenz kann umgangen werden, indem ein Laser mit einer höheren Wellenlänge, am besten im nahen IR-Bereich, eingesetzt wird. Denn die Fluoreszenz verschiebt sich nicht mit der Wellenlänge, im Gegensatz zur Raman-Streuung. Eine höhere Anregungswellenlänge, also eine kleinere Anregungsfrequenz, bedeutet aber auch, dass sich die Intensität der Raman-Banden verringert. In den hier vorliegenden Spektren ist die Intensität der Banden bereits in dem Bereich  $< 1100 \text{ cm}^{-1}$  sehr schwach, sodass eine Erhöhung der Wellenlänge dies nur noch verstärken würde. Damit können die Cd-basierten Schwingungen nicht nachgewiesen werden. Dennoch kann aus den IR- und Raman-Untersuchungen geschlossen werden, dass sich die beiden Cd-Vorläuferverbindungen in ihrer Struktur unterscheiden, dass in der ZB-Vorläuferverbindung Oleat und Acetat vorhanden sind ([Cd(Acetat)(Oleat)]-Komplex) und dass bei der WZ-Vorläuferverbindung  $\text{Br}^-$  ans  $\text{Cd}^{2+}$ -Kation bindet und einen Teil der Carboxylat-Liganden, sowohl Acetat als auch Oleat, ersetzt ([Cd(Carboxylat)(Br)]-Komplex).



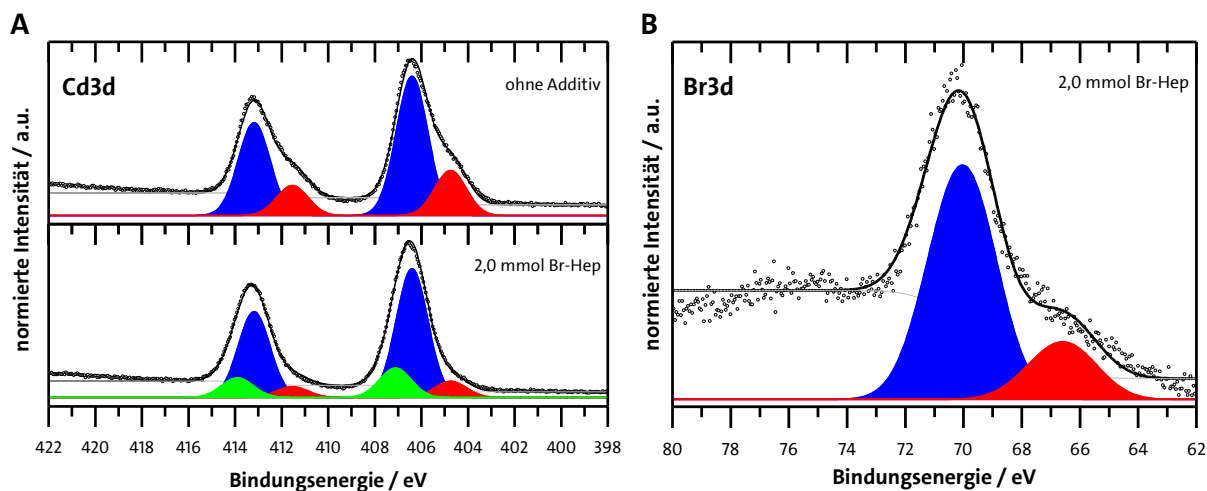
**Abbildung 3.17: Raman-Spektren der Cd-Vorläuferverbindung für die ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) und für die WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep).** (A) Raman-Spektren mit dem Laser-Signal bei  $0 \text{ cm}^{-1}$ . (B) Raman-Spektren ohne Laser-Signal. Die Spektren sind bei einer Wellenlänge von 633 nm und einer Integrationszeit von 30 s unter Verwendung eines Langpassfilters (633 nm) und einer Laserleistung von 3,4 mW aufgenommen worden. Farblich hervorgehoben sind die CH-Schwingungen (blau) und die CC-Schwingungen (gelb).



### 3.1.3.3 Analyse der Oberflächen-Ligand-Interaktion

Zur Identifikation der Ligandenhülle und der aktiven Spezies der halogenhaltigen Verbindung ist die Oberfläche der ZB-CdSe-Nanoblätter (ohne Additiv) und WZ-CdSe-Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep) mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) in Kollaboration mit Dr. Cristina Navío vom Instituto IMDEA Nanociencia, Madrid, untersucht worden. Dabei liefert XPS Informationen über die chemische Umgebung der verschiedenen Oberflächenatome durch die Analyse der Position ihrer Kernlevel-Bindungsenergien. Für die XPS-Messungen sind die gewaschenen CdSe-Nanoblätter-Lösungen auf hochorientiertes pyrolytisches Graphit getropft worden. Ausgehend davon, dass in diesen Synthesen hauptsächlich X-Typ- (Acetat, Oleat,  $\text{Br}^-$ ) und L-Typ-Liganden (Essigsäure, Ölsäure, Br-Hep) zum Einsatz kommen und diese an die elektronenarmen Metallatome an der Oberfläche binden, sind die Cd3d-Signale auf Unterschiede untersucht worden.

In den in Abbildung 3.18 A dargestellten hochauflösenden XP-Spektren der Cd3d-Region zeigen sich Änderungen in der chemischen Umgebung des Cd-Atoms mit Zugabe von Br-Hep und damit der Veränderung der Kristallstruktur. Während bei den ZB-CdSe-Nanoblättern das Signal mit Anteilen für zwei Komponenten gefittet werden kann, sind bei den WZ-CdSe-Nanoblättern drei Komponenten zur Anpassung notwendig. Die Peaks bei 404,8 eV bzw. 406,4 eV können einer Cd–O- bzw. einer Cd–Se-Komponente zugeordnet werden, wobei dies einer der seltenen Fälle ist, bei welcher die Bindungsenergie des oxidierten Metalls kleiner ist als die des rein metallischen Zustandes.<sup>[215–217]</sup> Bei der Untersuchung der Se3d-Region (siehe Anhang, Abbildung A.13) ist der für eine Se–O-Komponente charakteristische Peak bei 60 eV beobachtbar. Dadurch ergibt sich für die Cd–O-Komponente, dass diese sowohl auf die Cd-gebundenen Carboxylat-Liganden als auch auf CdO zurückzuführen ist. Die Oxidation der Proben resultiert höchstwahrscheinlich aus der Lagerung, dem Transport und der Präparationsmethode unter Standardbedingungen. Dies zeigt auch, dass die ultradünnen Nanoblätter anfällig für äußere Einflüsse sind. Da es bei dieser Untersuchung vorrangig um die Analyse des chemischen Zustandes der einzelnen Elemente der CdSe-Nanoblätter und nicht um die quantitative Elementanalyse geht, beeinträchtigt die Oxidation diese Untersuchung nicht.



**Abbildung 3.18:** hochauflösende XP-Spektren im Energiebereich der Cd3d-Signale für die ZB- und WZ-CdSe-Nanoblätter (A) sowie des Br3d-Signals für die WZ-CdSe-Nanoblätter (B). Die Spektren sind bei einer Photonenergie von 1487 eV aufgenommen worden, wobei HPOG mit seinem C1s-Signal bei 284,5 eV als Referenz für die Bindungsenergie verwendet worden ist. Neben den Messdaten (Punkte) und der Untergrundkorrektur (graue Linie) ist der kumulative Fit (schwarze Linie) aus den einzelnen Fit-Funktionen (farbige Flächen) dargestellt.

Nach der Zugabe von Br-Hep in die Synthese wird eine neue Cd-Komponente bei 407,1 eV detektiert, welche eine Cd–Br-Bindung anzeigt.<sup>[217]</sup> Zudem ist in der Br3d-Region (siehe Anhang, Abbildung A.13) im Gegensatz zur Synthese ohne Additiv ein Signal für die mit 2,0 mmol Br-Hep synthetisierten Nanoblätter erkennbar. Beim Vergleich des prozentualen Flächenanteils der einzelnen Cd-Komponenten am Cd3d-Signal zwischen den beiden Nanoblättern ist erkennbar, dass sich der Anteil der Cd–O-Komponente von 24,5 % (ohne Additiv) auf 9,3 % (2,0 mmol Br-Hep) deutlich verringert, während sich der Anteil der Cd–Se-Komponente nur geringfügig verkleinert von 75,5 % (ohne Additiv) auf 73,8 % (2,0 mmol Br-Hep). Damit geht die Entstehung der neuen Cd–Br-Komponente (16,9 %) einher mit dem Verlust von Carboxylat-Liganden und ist gleichzeitig der Beweis, dass die halogenhaltige Verbindung nicht nur als Komplexbildner agiert, sondern auch als Ligand an die Oberfläche der Nanoblätter bindet. Mit welcher Spezies dies geschieht, zeigt eine nähere Untersuchung des Br3d-Signales. In der Abbildung 3.18 B ist erkennbar, dass sich die Fläche aus zwei verschiedenen Br-Komponenten zusammensetzt und folglich einen unterschiedlichen chemischen Zustand des Br-Atoms beweist. Die Bindungsenergie bei 66,6 eV kann der negativ geladenen Br-Komponente zugeordnet werden, während die Bindungsenergie bei 70,0 eV der kovalent gebundenen Br–C-Komponente zugewiesen werden kann.<sup>[217–219]</sup> Daraus ergibt sich, dass sowohl das Halogenid als auch das Halogenalkan als Liganden fungieren, wobei das Halogenalkan die dominierende Spezies ist. Diese Beobachtung ist höchstwahrscheinlich auf die stöchiometrische Atomanordnung der lateralen Facette der

WZ-CdSe-Nanoblätter (siehe Abbildung 3.6) zurückzuführen, welche bevorzugt durch L-Typ-Liganden abgesättigt werden. Hinzu kommt die sesselartige Anordnung, bei welcher lediglich  $\text{Br}^-$  aufgrund seines geringen Radius in der Lage ist, die ungesättigten Koordinationsstellen zu erreichen.

Um die atomare Zusammensetzung der CdSe-Nanoblätter sowie den relativen Br-Anteil und dessen Einfluss auf das Cd-zu-Se-Verhältnis zu ermitteln, sind die mit verschiedenen Br-Hep-Stoffmengen synthetisierten Proben (siehe Kapitel 3.1.1) mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDXS) untersucht worden und die Ergebnisse in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass der atomare Br-Anteil in der Probe als auch das Cd-zu-Se-Verhältnis mit steigender Stoffmenge an Br-Hep zunimmt. Beim Einsatz von geringen Stoffmengen an Br-Hep in der Synthese ( $\leq 0,25$  mmol), und daraus resultierenden ZB-CdSe-Nanoblättern, liegt der atomare Br-Anteil zwischen 4 % und 5 % und das Cd-zu-Se-Verhältnis ist nahezu unveränderlich zu der Probe ohne Additiv. Durch Erhöhung der verwendeten Br-Hep-Stoffmenge ( $\geq 0,5$  mmol) ändert sich die Kristallstruktur der CdSe-Nanoblätter von ZB zu WZ, wobei bei 0,5 mmol eine Mischung aus beiden vorliegt. Bei den Proben mit reinen WZ-Nanoblättern (1,0 und 2,0 mmol Br-Hep) lässt sich dann feststellen, dass das Cd-zu-Se-Verhältnis im Vergleich zu den ZB-Nanoblättern größer geworden ist, während jedoch die zugegebene Stoffmenge kaum einen Einfluss darauf hat. Auch ändert sich der atomare Br-Anteil nur geringfügig bei diesen beiden Proben, 16,7 % bei 1,0 mmol Br-Hep und 17,5 % bei 2,0 mmol Br-Hep. In Kombination mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchung, bei welchen die Cd-Br-Komponente einen Anteil von 16,9 % besitzt, kann geschlossen werden, dass sich das Halogen nur auf der Oberfläche befindet und die halogenhaltige Verbindung dort als Ligand fungiert. Die Elementanalyse der Probe, welche mit 4,0 mmol Br-Hep hergestellt worden ist, weist nur noch einen geringen Se-Anteil auf und bestätigt damit die vorherigen Ergebnisse der TEM- und XRD-Untersuchungen aus Kapitel 3.1.1, bei welchem  $\text{CdBr}_2$  als Hauptmaterial identifiziert worden ist und nur noch ein geringer Anteil an CdSe vorhanden ist.

**Tabelle 3.6: Elementarzusammensetzung sowie Cd-zu-Se-Verhältnis der CdSe-Nanoblätter bei verschiedenen Stoffmengen an Br-Hep.** Die atomare Zusammensetzung ist mit Hilfe von EDXS im TEM bestimmt worden. Die angegebenen Werte entsprechen dem Mittelwert von zwei bis vier Messungen.

| Br-Hep / mmol | atomare Zusammensetzung / % |      |      | Cd-zu-Se-Verhältnis |
|---------------|-----------------------------|------|------|---------------------|
|               | Cd                          | Se   | Br   |                     |
| ohne Additiv  | 50,5                        | 49,5 | –    | 1,02                |
| 0,0625        | 47,7                        | 48,2 | 4,1  | 0,990               |
| 0,125         | 47,1                        | 48,5 | 4,4  | 0,971               |
| 0,25          | 47,5                        | 47,3 | 5,2  | 1,00                |
| 0,5           | 46,1                        | 42,2 | 11,7 | 1,09                |
| 1,0           | 44,0                        | 39,3 | 16,7 | 1,12                |
| 2,0           | 43,3                        | 39,2 | 17,5 | 1,10                |
| 4,0           | 42,1                        | 3,2  | 54,7 | 13,2                |

### 3.1.3.4 Auswirkungen auf die Nukleations- und Wachstumsphase

Die bisherigen Ergebnisse führen zu der Auffassung, dass die halogenhaltige Verbindung in Abhängigkeit ihrer zugegebenen Stoffmenge sowohl die Nukleation als auch das Wachstum auf unterschiedliche Weise beeinflusst. Dabei spielen sowohl Br-Hep als auch  $\text{Br}^-$  als aktive Spezies eine Rolle in der Synthese und bei der Kontrolle von Größe, Form und Kristallstruktur der CdSe-Nanoblätter, indem diese als Ligand, Komplexbildner und Ätzmittel agieren.

Bei einer geringen Stoffmenge an Br-Hep und folglich einer noch geringeren Menge an  $\text{Br}^-$  ändert sich die Form der ZB-CdSe-Nanoblätter von sechseckig zu viereckig, wobei die (100)-Facette verschwindet. Die Form von Nanokristallen wird während der Wachstumsphase durch unterschiedliche Wachstumsraten der Facetten definiert. Die Wachstumsgeschwindigkeit kann gesteuert werden, indem Liganden mit unterschiedlicher Affinität zu bestimmten Facetten eingesetzt werden und dadurch die Oberflächenenergien der Facetten zueinander verändern. Die EDXS- als auch die XPS-Ergebnisse beweisen, dass die bromhaltige Verbindung als Ligand an die Oberfläche der Nanoblätter bindet und dabei teilweise die Carboxylat- bzw. Carbonsäure-Liganden ersetzt. Dies harmonisiert mit dem HSAB-Konzept, bei welchem weiche Basen stärker an weiche Säuren binden. Nach Pearson *et al.* werden  $\text{Cd}^{2+}$  sowie bromhaltige Verbindungen als weich und Carboxylate als hart klassifiziert<sup>[220]</sup>, sodass die bromhaltige Verbindung in der Position ist, das Carboxylat zu verdrängen und eine Cd–Br-Bindung zu bilden.

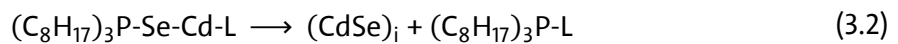
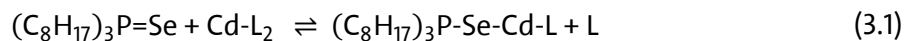
Um aufzuzeigen, dass Br-Hep für die Formkontrolle hauptverantwortlich ist, sind DFT-Berechnungen von Prof. Dr. Christian Klinke durchgeführt worden. Zur Bestimmung der Bindungsaffinität für die entscheidenden Facetten der ZB-CdSe-Nanoblätter ist das Softwarepaket CP2K/QUICKSTEP43 mit dem Funktional PADE LDA, dem Basissatz DZVP und dem Austausch-Korrelationspotenzial GTH-PADE verwendet worden.<sup>[221,222]</sup> Die Adsorption findet auf einem Kristall mit 170 Cd- und 170 Se-Atomen statt, wobei die Atompositionen des CdSe-Nanokristalls festgelegt sind und die Liganden frei waren, sich zu bewegen. Für die Verkürzung der Berechnungszeit sind kurze Alkylketten (1-Brompropan anstelle von Br-Hep) benutzt worden, ohne die qualitativen Aspekte der Resultate zu verändern. In Tabelle 3.7 sind die Absorptionsenergien verschiedener Ligandspezies für die beiden reinen (100)-Facetten, Se- bzw. Cd-reich, und die gemischte (110)-Facette zusammengefasst. Als einziger Ligand besitzt Br-Hep eine höhere Affinität zur (110)-Facette als zu den (100)-Facetten. Zwar ist die Absorptionsenergie des L-Typ-Liganden deutlich niedriger als die des X-Typ-Liganden Carboxylat, dennoch wird dadurch die Facette stabilisiert und die Oberflächenenergie herabgesetzt im Vergleich zur (100)-Facette.

**Tabelle 3.7: Adsorptionsenergien von verschiedenen Liganden an den Seitenfacetten der ZB-CdSe-Nanoblätter.** Die Berechnung erfolgte mittels der DFT-Methode. Die Simulationen wurden unter Verwendung eines Liganden mit der funktionellen Gruppe und einer aliphatischen Kette von drei C-Atomen durchgeführt. Dies ändert nichts an den qualitativen Schlussfolgerungen.

| Ligand                               | Absorptionsenergie / eV |          |       |
|--------------------------------------|-------------------------|----------|-------|
|                                      | (100)-Se                | (100)-Cd | (110) |
| <b>C<sub>3</sub>-COOH</b>            | 0,05                    | 1,63     | 0,36  |
| <b>C<sub>3</sub>-COO<sup>-</sup></b> | 2,70                    | 6,17     | 4,77  |
| <b>C<sub>3</sub>-Br</b>              | 0,12                    | 0,92     | 1,02  |
| <b>Br<sup>-</sup></b>                | 2,53                    | 5,49     | 3,49  |

Bei Erhöhung der Zugabe von Br-Hep und der daraus resultierenden gestiegenen Menge an Br<sup>-</sup> ändert sich neben der Form auch die Kristallstruktur der CdSe-Nanoblätter von ZB zu WZ. Die geringe strukturelle Differenz (abweichende Stapelschichtfolge) zwischen dem metastabilen ZB-CdSe und dem thermodynamisch stabileren WZ-CdSe ergibt einen Energieunterschied von nur 1,4 meV pro Atom<sup>[154]</sup>, wodurch bereits kleinste Veränderungen in den Synthesebedingungen zur Bevorzugung einer der beiden Kristallstrukturen führen. In den meisten Mechanismen findet die Kristallstrukturänderung während der Wachstumsphase, seltener während der Nukleationsphase, statt. Die Bildung der thermodynamisch stabileren Kristallstruktur kann dabei

u.a. durch thermodynamisch kontrolliertes Wachstum (niedrige Monomerkonzentration, hohe Reaktionstemperatur), durch spezifisch, facettenbindende Liganden als auch durch Größe und Form der Keime gesteuert werden.<sup>[81,82,157,198–201,223,224]</sup> Durch Untersuchungen von Owen *et al.* zur Kinetik der CdSe-Nanokristallbildung kann die Formierung der hier vorliegenden CdSe-Nanokristalle wie in den folgenden Gleichungen 3.1 – 3.4 beschrieben werden.<sup>[225]</sup> Nach der Bindung des Cd-Ligand-Komplexes an das Se-TOP (Gleichung 3.1) wird aus dem aktivierten Komplex durch eine nukleophile Attacke des freien Liganden und unter Spaltung der P=Se-Bindung das CdSe-Monomer (CdSe)<sub>i</sub> erzeugt (Gleichung 3.2). Die Ansammlung von Monomer führt zur Übersättigung der Lösung bis eine kritische Konzentration erreicht ist und die Nukleation einsetzt (Gleichung 3.3). Die so entstandenen Nukleationskeime (CdSe)<sub>k</sub> wachsen dann zu Nanokristallen (CdSe)<sub>n</sub> heran (Gleichung 3.4). Daraus ergibt sich die Bildung des Monomers (CdSe)<sub>i</sub> als der reaktionsbestimmende Schritt und damit die Spaltung der P=Se-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion. Liu *et al.* fanden heraus, dass diese Spaltung stark von den Liganden am Metall- und Chalkogenid-Komplex abhängt.<sup>[226]</sup>



Wie die Raman-Ergebnisse beweisen, ersetzt Br<sup>-</sup> einen Teil der Carboxylat-Liganden, agiert als Komplexbildner und formt damit eine neue Cd-Vorläuferverbindung, einen [Cd(Carboxylat)(Br)]-Komplex. Aufgrund der stärkeren Cd–Br-Bindung im Vergleich zur Cd–O-Bindung ist der sich bei der Reaktion mit Se-TOP bildende aktivierte Komplex [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>P–Se–Cd–Br]<sup>+</sup> weniger reaktiv als der allgemeine Komplex [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>P–E–M–OOCR]<sup>+</sup>, welcher sich bei der Verwendung von Metallcarboxylat und E-TOP als Vorläuferverbindung bildet.<sup>[226,227]</sup> Durch die verringerte Reaktivität der WZ-Vorläuferverbindung gegenüber der ZB-Vorläuferverbindung ist die P=Se-Spaltungsrate verlangsamt, wodurch nach Gleichung 3.2 die

CdSe-Monomerkonzentration ( $CdSe$ )<sub>i</sub> abnimmt und damit eine niedrigere Übersättigung eintritt. Auch bei ZnSe- und CdS-Nanokristallen wird bei einer niedrigeren Übersättigung bzw. niedrigeren Umsetzung der Vorläuferverbindung die WZ-Struktur bevorzugt.<sup>[81,228]</sup> Der niedrige Sättigungsgrad hat nach den Gleichungen 2.2 und 2.5 zur Folge, dass die Nukleationsrate sich ebenfalls verringert und der kritische Radius größer wird. Nach Washington *et al.* bildet sich bei kleinen CdSe-Kristallgrößen die ZB-Struktur und bei größeren die WZ-Struktur aus.<sup>[229]</sup> Darüber hinaus wirkt sich die geringe Monomerkonzentration nicht nur auf die Nukleationsphase, sondern auch auf die Wachstumsphase aus und sorgt bei der WZ-Synthese mit der bromhaltigen Cd-Vorläuferverbindung auch für ein thermodynamisch induziertes Wachstum, sodass das thermodynamisch stabilere Produkt bzw. in diesem Fall die Kristallstruktur erhalten wird. Des Weiteren haben Koster *et al.* mittels DFT-Berechnungen ermittelt, dass Acetat als Ligand die Kristallstruktur von CdSe-Nanoplättchen bestimmt.<sup>[230]</sup> Die niedrigste Oberflächenenergie der mit Acetat-bedeckten Facetten ist für die ZB-(001)-Facette ermittelt worden, sodass die ZB-Struktur durch Acetat auf der Oberfläche begünstigt wird. Da mit XPS-Messungen nachgewiesen worden ist, dass die bromhaltigen Spezies die Carboxylat-Liganden von der Oberfläche teilweise ersetzen, ist dies eine weitere unterstützende treibende Kraft. Es ist anzunehmen, dass die Kombination aus verringerter Nukleationsrate, erhöhten Kristallgrößen, thermodynamisch induziertem Wachstum und Austausch der Oberflächenliganden zu der Kristallstrukturänderung mit steigender Stoffmenge an bromhaltigen Additiv führt.

Bei weiterer Erhöhung der Stoffmenge an Br-Hep und folglich einer noch höheren Menge an  $Br^-$  in der Synthese wird  $CdBr_2$  anstelle von CdSe erhalten, wobei sich zuerst jedoch noch CdSe bildet. Dabei dient  $Br^-$  als Ätzmittel und destabilisiert nicht nur die Kristalloberfläche, sondern löst den vorhandenen Kristall vollständig auf. Ähnliche Beobachtungen machten auch Lim *et al.*<sup>[231]</sup> sowie Saruyama *et al.*<sup>[164]</sup>, wobei hier *in situ* freigesetztes  $Cl^-$  aus chlorhaltigen Additiven als Ätzmittel für CdE-Nanokristalle diente. Während bei ersterem es nur zu einer Reduzierung in der Länge und Breite von 1D-CdE-Nanokristallen kam, wurde bei zweitem der OD-CdS-Nanokristall vollständig aufgelöst.

## 3.2 Untersuchungen zur Ermittlung des zweidimensionalen Wachstums

Die erfolgreiche Entwicklung von CdSe-Nanoblätter-Synthesen (Kapitel 6.1.2) ist höchstwahrscheinlich auf den Wechsel der Cd-Vorläuferverbindung (Cadmiumacetat Dihydrat anstelle von Cadmiumoxid) sowie der Reduzierung der Stoffmenge an Ölsäure (Unterschuss anstelle von Überschuss gegenüber der Cd-Vorläuferverbindung) gegenüber den Synthesen für 0D-CdSe-Nanokristalle zurückzuführen. Die Verringerung der Reaktionstemperatur (180 °C anstelle von > 240 °C) spielt lediglich eine untergeordnete Rolle für das 2D-Wachstum, wie die Synthesen für quasi-2D-ZB-CdSe-Nanokristalle (Reaktionstemperatur: 140 – 250 °C) von der Gruppe von Peng<sup>[26]</sup> zeigen. In den nachfolgenden Kapiteln wird deswegen untersucht, inwieweit die chemische Struktur als auch die Konzentration der Carbonsäure entscheidend für das 2D-Wachstum sind (siehe Kapitel 3.2.1). Aus diesen Resultaten können dann möglicherweise Rückschlüsse über den hier vorliegenden Wachstumsmechanismus gezogen werden, oder zumindest Wachstumsmechanismen ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 3.2.2).

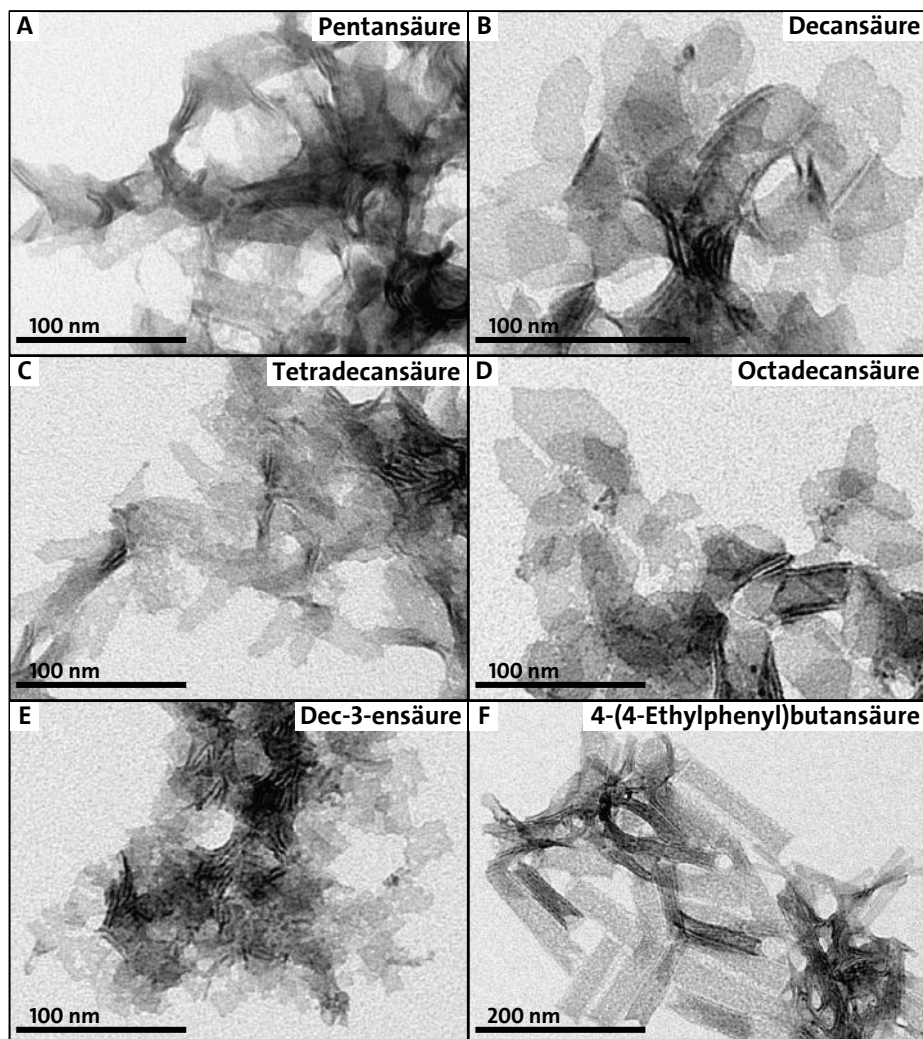
### 3.2.1 Bedeutung der Carbonsäure bei der Ausbildung zweidimensionaler Nanokristalle

Bei den meisten kolloidalen Synthesen von Halbleitern lassen sich Nanokristalle in allen Dimensionalitäten herstellen, von Nanopartikeln, Nanostäbchen bis hin zu Nanoblättern. Dabei ist es jedoch schwieriger ein 2D-Wachstum zu erreichen als ein 0D- oder 1D-Wachstum. Der Grund liegt in der kristallographischen Natur der Materialien, welche ohne Schichtstruktur ein 0D- oder 1D-Wachstum bevorzugen. Um die nicht-thermodynamisch bevorzugten 2D-Nanokristalle zu synthetisieren, müssen die Reaktionsbedingungen und die darauf basierenden Wachstumsmechanismen so verändert werden, dass kinetisch kontrolliertes Wachstum herbeigeführt wird. Dabei können bereits kleine Anpassungen der Synthesebedingungen zur morphologischen Anisotropie führen. Am häufigsten wird ein weiterer Ligand zur Synthese hinzugegeben, vorrangig halogenhaltige Verbindungen und Amine.<sup>[22,161,176,232]</sup> Eine andere weit verbreitete Möglichkeit ist, einen vorhandenen Liganden durch einen Liganden mit derselben funktionellen Gruppe, jedoch mit einer anderen chemischen Struktur, auszutauschen.<sup>[99,233,234]</sup> Neben der Auswahl der Liganden sind aber auch u.a. eine Verringerung der Ligand- und der Monomerkonzentration oder die Einführung von Nanokristallen als Keime denkbar.



### 3.2.1.1 Einfluss der chemischen Struktur der Carbonsäure

Mit dem Ziel die Bedeutung der Ölsäure für die Ausbildung der 2D-Nanokristalle zu ermitteln, wird die chemische Struktur der hinzugebenden Carbonsäure für die ZB-CdSe- (ohne Additiv) und WZ-CdSe-Standardsynthesen (2,0 mmol Br-Hep) verändert. Die Ölsäure, eine C<sub>18</sub>-lange ungesättigte Fettsäure, wird dabei gegen kurzkettigere, gesättigte Carbonsäuren (Pentansäure, Decansäure, Tetradecansäure), gegen die gesättigte C<sub>18</sub>-lange Variante (Octadecansäure), gegen eine kurzkettigere Verbindung (Dec-3-ensäure) und gegen eine nicht-aliphatische Carbonsäure (4-(4-Ethylphenyl)butansäure) ausgetauscht.

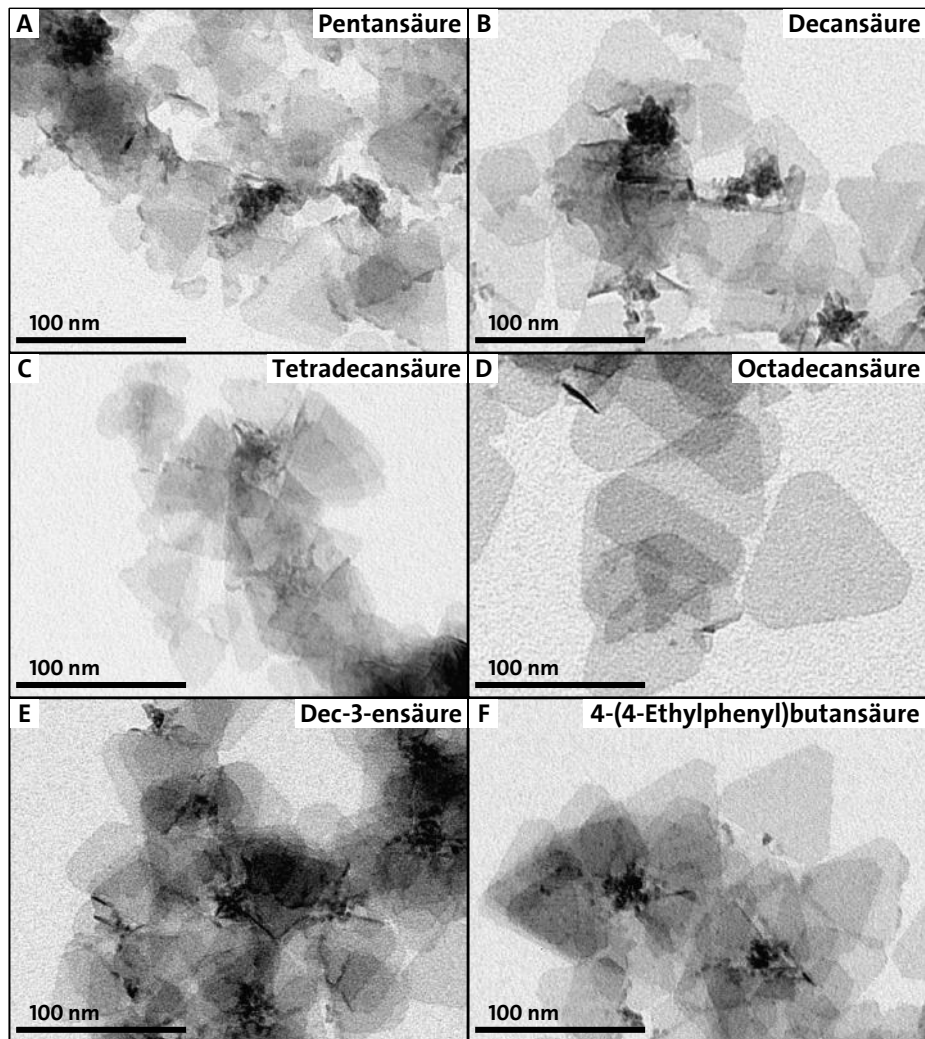


**Abbildung 3.19: TEM-Aufnahmen von ultradünnen 2D-CdSe-Nanokristallen aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren.** Die Carbonsäuren sind anstelle von Ölsäure eingesetzt worden bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen.

Die Abbildung 3.19 zeigt die TEM-Aufnahmen der CdSe-Nanokristalle aus der ZB-CdSe-Synthese mit den sechs verwendeten Carbonsäuren. Es kann festgehalten werden, dass unab-

hängig von der chemischen Struktur sich in allen Fällen 2D-Nanokristalle gebildet haben, wobei sich deren Kristallstruktur nicht verändert hat (siehe Anhang, Abbildung A.14). Es lassen sich jedoch Unterschiede bei der Form der Nanokristalle gegenüber der Synthese mit Ölsäure, bei welcher längliche, sechseckige Nanoblätter entstehen (Abbildung 3.1 A), ausmachen. Während bei der Pentansäure (Abbildung 3.19 A) und Decansäure (Abbildung 3.19 B) keine definierte Form erkennbar ist, bilden sich bei Tetradecansäure (Abbildung 3.19 C) überwiegend längliche Strukturen aus, teilweise mit sechseckiger Form. Durch die Verwendung der gesättigten Variante der Ölsäure, der Octadecansäure (Abbildung 3.19 D), hat sich an der Form der Nanoblätter kaum etwas im Vergleich zur Ölsäure verändert; eine minimal geringere Kontinuität in der Form ist feststellbar. Bei der Dec-3-ensäure (Abbildung 3.19 E) weisen die 2D-Nanokristalle auch keine definierte Form auf, wie bei den anderen kurzkettigen Carbonsäuren. Hingegen kommt es beim Einsatz von 4-(4-Ethylphenyl)butansäure (Abbildung 3.19 F) sowohl zur Bildung von aufgerollten als auch zu streifenartigen Nanoblättern. Dabei kann aufgrund der unterschiedlichen Breite beider Formen ausgeschlossen werden, dass sich die streifenartigen Nanoblätter aufgerollt haben.

Um zu überprüfen, ob der Einfluss der chemischen Struktur der Carbonsäure auch in Gegenwart von halogenhaltigen Additiven ähnlich ist, sind die sechs unterschiedlichen Carbonsäuren auch in der WZ-CdSe-Synthese eingesetzt worden. Dabei hat sich die Kristallstruktur nicht verändert (siehe Anhang, Abbildung A.15). Die TEM-Aufnahmen der CdSe-Nanokristalle in Abbildung 3.20 zeigen, dass sich die geometrische Grundform, also die abgestumpften Dreiecke, im Vergleich zur Ölsäure (Abbildung 3.1 G) nicht verändert hat und damit nicht die Dimensionalität. Sowohl mit Pentansäure (Abbildung 3.20 A) als auch mit Decansäure (Abbildung 3.20 B) sind die Kanten der Nanoblätter teilweise nicht scharf definiert, sondern weisen Unregelmäßigkeiten auf. Außerdem lassen sich kleine Agglomerate in der Synthese finden. Im Gegensatz dazu sind bei den langkettigeren Carbonsäuren, Tetradecansäure (Abbildung 3.20 C) und Octadecansäure (Abbildung 3.20 D), diese Agglomerate nicht mehr vorhanden. Des Weiteren sind die Kanten der Nanoblätter jetzt klar definiert und das Aussehen entspricht jenen mit Ölsäure. Beim Einsatz von Dec-3-ensäure (Abbildung 3.20 E) und 4-(4-Ethylphenyl)butansäure (Abbildung 3.20 F) ist die Form der Nanoblätter ebenfalls identisch mit jener mit Ölsäure, jedoch haben sich hier wieder die kleinen Agglomerate gebildet. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Agglomeration nur bei Carbonsäuren mit einer Länge von unter 13,5 Å auftreten.



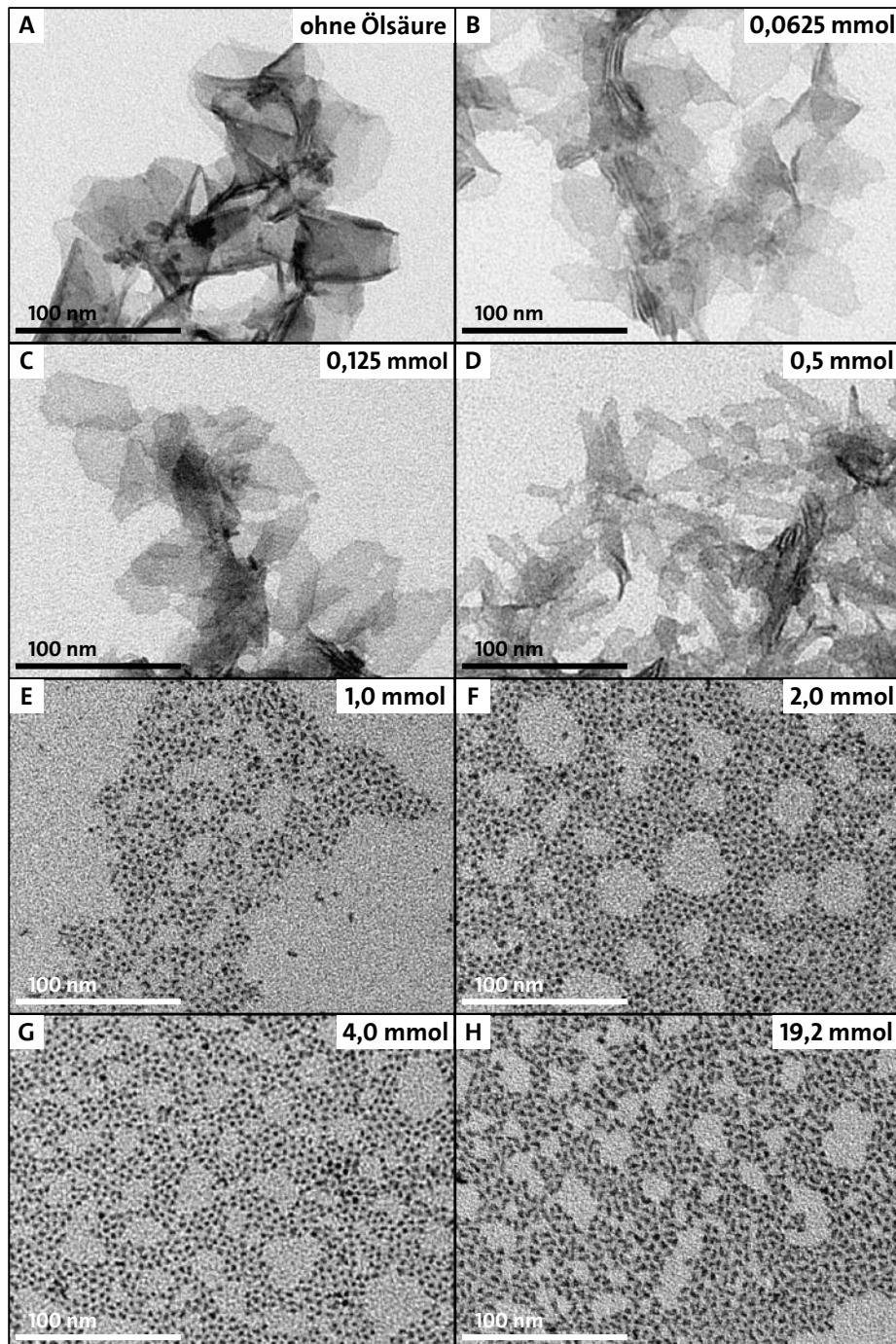
**Abbildung 3.20: TEM-Aufnahmen von ultradünnen CdSe-Nanoblättern aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren.** Die Carbonsäuren sind anstelle von Ölsäure eingesetzt worden bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die chemische Struktur der Carbonsäure für die Ausbildung von 2D-Nanokristallen keine Relevanz hat. Vielmehr beeinflusst die Wahl der Carbonsäure die Form der 2D-Nanokristalle sowie bei der WZ-CdSe-Synthese zusätzlich die Bildung von Agglomeraten. Beide Synthesen haben gemeinsam, dass bei einer aliphatischen Kettenlänge von  $\leq C_{10}$  die Abweichungen zu den Ergebnissen der Ölsäure am größten sind. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die sterische Abschirmung der Oberfläche des wachsenden Kristalls geringer ist, wodurch zum einen eine Agglomeration begünstigt wird und zum anderen der Monomertransport erleichtert wird. Dies kann dann zu einem eher unkontrollierten Wachstum führen, welches die irregulär geformten Nanokristalle bei der ZB-CdSe-Synthese sowie agglomerierten Strukturen und unscharfen Kanten der Nanoblätter bei der WZ-CdSe-Synthese erklärt.

### 3.2.1.2 Einfluss der Stoffmenge an Ölsäure

Nachdem im vorherigen Abschnitt ausgeschlossen wurde, dass die chemische Struktur der Ölsäure für die Bildung von 2D-Nanokristallen verantwortlich ist, bleiben nur noch zwei mögliche Erklärungen übrig: das Verhältnis von Ölsäure zu Cadmiumacetat und das Cadmiumacetat selbst. Wenn zudem angenommen wird, dass die WZ-CdSe-Synthese nicht dem gleichen Wachstumsmechanismus unterliegt wie die ZB-CdSe-Synthese, dann kommt als Drittes auch noch  $\text{Br}^-$  infrage. Um den Einfluss der Ligandkonzentration in der Ausbildung von 2D-Strukturen zu bestimmen, ist die Stoffmenge der Ölsäure im Bereich von 0 mmol (ohne Ölsäure) bis 19,2 bzw. 18,3 mmol (Ölsäure auch als Lösungsmittel) variiert worden.

Die TEM-Aufnahmen der CdSe-Nanokristalle bei unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure in der ZB-CdSe-Synthese sind in Abbildung 3.21 zusammengefasst. Es kann festgehalten werden, dass sich bis zu einer Stoffmenge von 0,5 mmol Ölsäure, und somit einem Cd-Quelle-zu-Ölsäure-Verhältnis von 1:1, 2D-Nanokristalle bilden (Abbildung 3.21 A-D). Sobald die Ölsäure im Überschuss zur Cd-Quelle, hier Cadmiumacetat Dihydrat, hinzugegeben wird, formen sich quasi-sphärische Nanopartikel (1,0 – 4,0 mmol Ölsäure, Abbildung 3.21 E-G) sowie elongierte Nanopartikel (19,2 mmol Ölsäure, Abbildung 3.21 H). Durch die höhere Konzentration eines langkettigen Liganden ist es möglich die Oberfläche der Kristallkeime vollständig abzusättigen, eine sterische Stabilisierung zu erreichen und somit die isotrope Struktur zu begünstigen. Des Weiteren ist anzunehmen, dass sich anstelle des  $[\text{Cd}(\text{Acetat})(\text{Oleat})]$ -Komplexes der reine  $[\text{Cd}(\text{Oleat})_2]$ -Komplex gebildet hat. Der Übergang von 2D zu 0D mit steigender Ölsäurestoffmenge spiegelt sich auch in den Röntgendiffraktogrammen der Nanokristalle wieder (siehe Anhang, Abbildung A.16). Infolge der isotropen Struktur, bei welcher alle Netzebenen miteinander überlappen und die gleiche Position und die gleiche Reflexbreite haben, und der Größe der Nanopartikel sind nur breite Reflexe zu beobachten und deren Position entspricht der simulierten Referenz. Bei genauerer Betrachtung der 2D-Nanokristalle ist zu erkennen, dass sich die Form mit zunehmender Stoffmenge an Ölsäure verändert. Wenn die Synthese ohne Ölsäure (Abbildung 3.21 A) durchgeführt wird, bilden sich irregulär geformte 2D-Nanokristalle. Bei der Zugabe von 0,0625 mmol und 0,125 mmol Ölsäure (Abbildung 3.21 B-C) sind zum Teil bereits die länglichen, sechseckigen Nanoblätter erkennbar, während bei 0,25 mmol Ölsäure (ZB-CdSe-Standardsynthese, Abbildung 3.1 A) ausschließlich diese geformten Nanoblätter anzutreffen sind. Auch bei 0,5 mmol Ölsäure (Abbildung 3.21 D) bilden sich längliche Sechsecke, jedoch sind diese merklich schmaler in der Breite.



**Abbildung 3.21:** TEM-Aufnahmen der CdSe-Nanokristalle aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure. Bei der Synthese mit 19,2 mmol Ölsäure ist das Lösungsmittel Diphenylether vollständig gegen Ölsäure ausgetauscht worden.

Auch bei der WZ-CdSe-Synthese ist nahezu die identische Entwicklung bezüglich der Stoffmenge an Ölsäure zu erkennen, wie die TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.22 und die Röntgendiffraktogramme im Anhang in Abbildung A.17 zeigen. Ohne Ölsäure in der Synthese (Abbildung 3.22 A) bilden sich neben den Nanoblättern auch kleinere Agglomerate, ähnlich jenen mit kurzkettigeren Carbonsäuren (Abbildung 3.20), aber mit deutlich höherem Produktan-

teil. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass das Vorhandensein von nur kleinen und kurzen Liganden zu einer gestiegenen Destabilisierung der Oberfläche führt im Vergleich zur Synthese mit langkettigeren Carbonsäuren. Bei einer Stoffmenge von 0,0625 mmol und 0,125 mmol Ölsäure (Abbildung 3.22 B-C) sind zwar keine Agglomerate mehr zu entdecken, jedoch sind sowohl die Form als auch die Kanten der Nanoblätter nicht so wohldefiniert im Vergleich zur Zugabe von 0,25 mmol Ölsäure (Abbildung 3.1 G). Hingegen sind bei der Synthese mit 0,5 mmol Ölsäure (Abbildung 3.22 D) keine Veränderungen bei den Nanoblättern zu finden. Ab einer Stoffmenge von 1,0 mmol Ölsäure (Abbildung 3.22 E-H) und somit einem Überschuss an Ölsäure im Verhältnis zur Cd-Quelle sind überwiegend Agglomerate vorhanden sowie eine geringe Anzahl an dreieckigen Nanoplättchen. Die Agglomerate könnten dadurch entstehen, dass bei einem Überschuss neben dem Oleat auch freie Ölsäure vorhanden ist, welche ein Proton auf das  $\text{Br}^-$  übertragen kann. Das dadurch entstehende HBr verändert den pH-Wert in der Lösung und ist auch in der Lage die Oberfläche der Nanokristalle anzuätzen, sodass eine Destabilisierung stattfindet und es zu einer Agglomeration kommt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unabhängig von der Kristallstruktur allein Cadmiumacetat für die Ausbildung von 2D-Nanokristallen ausreicht. Um eine einwandfrei definierte Form der Nanoblätter zu halten, ist jedoch die Zugabe von Ölsäure von Bedeutung, wobei sich bei einem Überschuss gegenüber Cadmiumacetat die Dimensionalität von 2D zu 0D ändert. Bei der WZ-CdSe-Synthese hat sich zudem gezeigt, dass auch die bromhaltige Verbindung ein 2D-Wachstum begünstigt, jedoch in viel geringerem Maße als Cadmiumacetat.

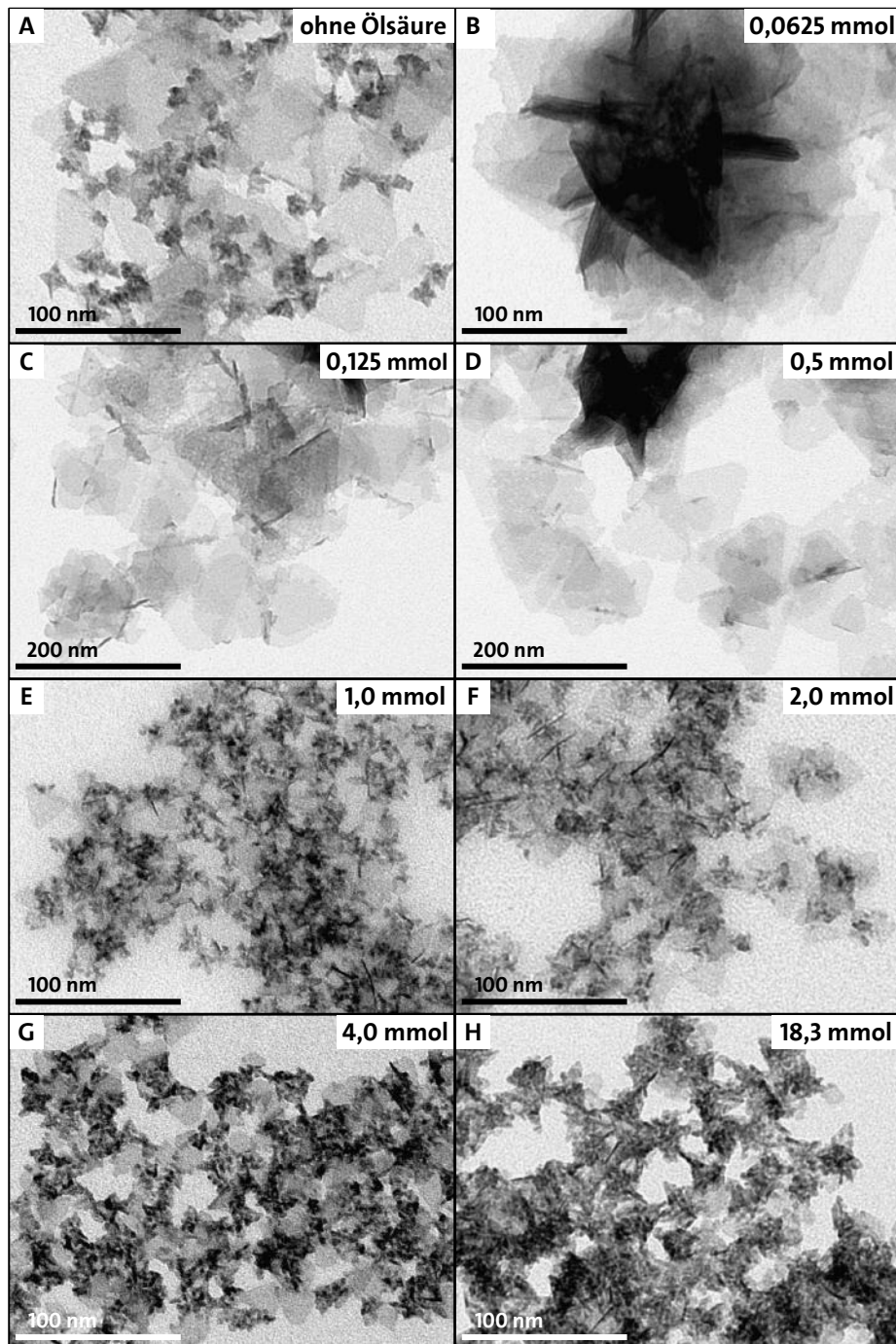


Abbildung 3.22: TEM-Aufnahmen der CdSe-Nanokristalle aus der WZ-CdSe-Synthese (2,0 mmol Br-Hep) mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure. Bei der Synthese mit 18,3 mmol Ölsäure ist das Lösungsmittel Diphenylether vollständig gegen Ölsäure ausgetauscht worden.

### 3.2.2 Überlegungen zum Wachstumsmechanismus der Cadmiumselenid-Nanoblätter

Für die Synthese von CdE-Nanopartikeln und -Nanostäbchen werden klassischerweise Cadmiumoxid und E-TOP als Vorläuferverbindungen sowie Phosphinsäuren und/oder Tri-*n*-octyl-

phosphinoxid als Liganden bei Temperaturen über 260 °C, oft auch über 300 °C, verwendet, wodurch dies stets zu Nanokristallen mit WZ-Struktur führt. Im Gegensatz dazu werden 2D-Nanokristalle bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (70 – 260 °C) als auch anderen Cd-Vorläuferverbindungen (Cadmiumchlorid, Cadmiumcarboxylat) und Liganden (Aminen, Carbonsäuren) synthetisiert, während die Chalkogen-Vorläuferverbindungen meist unverändert bleiben. Die Veränderung der Kettenlänge des Amins bei den von der Gruppe von Hyeon entwickelten Synthesen führte dazu, dass sich die Dimensionalität der WZ-CdE-Nanokristalle von 0D bis 2D einstellen lässt.<sup>[99]</sup> Dabei ist von den Gruppen von Hyeon und Buhro nachgewiesen worden, dass ein lamellares Templat mit einem  $[\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{Amin})_2]$ -Komplex als Formvorlage während der Bildung der 2D-Nanokristalle diente.<sup>[112,132]</sup> Hingegen werden bei der Herstellung von ZB-CdE-Nanokristallen entweder ein kurzkettiges ( $\text{C}_2 - \text{C}_3$ ) Cadmiumcarboxylat mit einer langkettigen ( $\geq \text{C}_{14}$ ) Carbonsäure oder ein langkettiges ( $\text{C}_{14}$ ) Cadmiumcarboxylat ohne weiteren Liganden eingesetzt.<sup>[26,100,118,194,235]</sup> Durch die Variation der Carbonsäure wird die Dicke der 2D-Nanokristalle gesteuert. Über den genauen Mechanismus, welcher zur Ausbildung der 2D-Nanokristalle führt, herrscht noch Ungewissheit, trotz zahlreicher Studien. Es gibt mittlerweile drei Vorschläge zum Wachstumsmechanismus von 2D-CdSe-Nanokristallen: (1) klassisches Wachstum<sup>[194]</sup>, (2) Wachstum durch orientierte Anlagerung<sup>[119]</sup> und (3) templatgesteuertes Wachstum<sup>[236]</sup>.

Anhand der bisherigen Ergebnisse (siehe Kapitel 3.1.3 und 3.2.1) lassen sich einige Vermutungen hinsichtlich des nahezu identischen Wachstumsmechanismus der beiden CdSe-Nanoblätter anstellen. Die Bildung der Nanoblätter startet mit der Nukleation von Nanokristallen mit einem Durchmesser von  $< 3$  nm (Abbildung 3.13 A und Abbildung 3.14 A). Wie die TEM-Aufnahmen in Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 zeigen, verschwinden diese kleinen Nanokristalle während der Synthese und Nanoblätter mit steigender lateraler Ausdehnung erscheinen.

Wenn sich die Nanoblätter durch Selbstorganisation bilden, müssten zum einen lose Agglomerate aus versammelten Nanopartikeln im TEM zu beobachten sein und zum anderen müsste sich die Dicke durch Oberflächenrekonstruktion verringern, wie Untersuchungen von Schliehe *et al.* an PbS-Nanoblättern<sup>[23]</sup> oder von Chen *et al.* an CdSe-Nanoplättchen<sup>[119]</sup> zeigen. Es sind weder in den TEM-Aufnahmen größere Agglomerate noch in den Absorptionsspektren blauverschobene Absorptionsmaxima im zeitlichen Verlauf beobachtbar gewesen, sodass Selbstorganisation als Wachstumsmechanismus ausgeschlossen werden kann.

Für einen templatbasierten Wachstumsmechanismus müssen einige spezifische Reaktionsbedingungen erfüllt sein, wie allen voran die Ergebnisse aus der Gruppe von Buhro zei-



gen.<sup>[114,132,236–239]</sup> Diese Synthesen wurden bei niedrigen Temperaturen (meist < 100 °C) durchgeführt und basieren nahezu alle auf einem in primären Aminen (z.B. Octylamin, Oleylamin) gelösten Metallsalz, wodurch sich eine lamellare Amin-Doppelschicht-Mesophase bildete. Wie eine Auswertung der *Cambridge Structure Database* ergab, bilden gleichkettige Metallcarboxylate ebenfalls eine Doppelschicht, wenn die Kette des Carboxylats mindestens C<sub>4</sub>-lang ist.<sup>[240]</sup> Bei den vorherigen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass 2D-Nanokristalle nicht mehr gebildet werden, sobald Ölsäure im Überschuss zu Cadmiumacetat eingesetzt wird und somit eine vollständige Umwandlung in Cadmiumoleat erfolgt. Aufgrund dessen und der Tatsache, dass keine Amine und hohe Reaktionstemperaturen zum Einsatz kommen, ist ein lamellares Templatwachstum höchst unwahrscheinlich, jedoch nicht endgültig ausgeschlossen.

Da die beiden obigen Wachstumsmechanismen eher unwahrscheinlich sind, bilden sich die CdSe-Nanoblätter voraussichtlich mittels eines klassischen Wachstums, also dem Wachstum durch Monomerverbrauch. Es spricht einiges dafür, dass sich MSCs in der Synthese bilden und möglicherweise entweder als Keime oder als Monomerreservoir für die 2D-Nanokristalle dienen. Zum einen sind die hier verwendeten Reaktionsbedingungen, niedriges Carbonsäure-zu-Cadmiumacetat-Verhältnis sowie hohes Cd-zu-Se-Verhältnis, sehr ähnlich zu denen von Ouyang *et al.*<sup>[127]</sup> und Yu *et al.*<sup>[241]</sup> für die Bildung von CdSe-MSCs und zum anderen weisen die fertigen Nanoblätter Absorptionsmaxima (hh-e-Übergänge) bei 392 nm, 463 nm und 513 nm auf, welche mit Absorptionsbanden für CdSe-MSCs übereinstimmen<sup>[127,138,241]</sup>. Bei der zeitaufgelösten Untersuchung der ZB- und WZ-CdSe-Standardsynthesen (siehe Kapitel 3.1.3.1) gibt es sowohl Indizien für ein quantisiertes als auch für ein kontinuierliches Wachstum. Auf der einen Seite gibt es Absorptionsbanden, deren Position sich über die Zeit betrachtet nicht verändern (WZ-Synthese: 372 nm, 395 nm, 417 nm; ZB-Synthese: 368 nm, 392 nm), bis auf 1 – 2 nm wegen des Auflösungsvermögens des Gerätes. Es verringert sich jedoch ihre Intensität (WZ-Synthese: 372 nm, 395 nm; ZB-Synthese: 368 nm, 392 nm) oder diese verschwinden gänzlich (WZ-Synthese: 417 nm). Gleichzeitig nimmt die Intensität langwelligerer Absorptionsbanden zu oder es entstehen sogar neue Absorptionsbanden, wie im Falle der WZ-CdSe-Synthese bei 512 nm. Dies spricht für eine schrittweise Größenfokussierung bzw. Dickenfokussierung der Nanoblätter und damit für ein quantisiertes Wachstum, wie bei *magic-sized* OD-Nanokristallen.<sup>[123,242]</sup> Auf der anderen Seite gibt es deutlich erkennbare Verschiebungen der Absorptionsdoppelbande von 453 nm zu 463 nm und von 428 nm zu 434 nm (ZB-Synthese) bzw. von 454 nm zu 466 nm und von 424 nm zu 432 nm (WZ-Synthese) mit fortschreitender Reaktionszeit. Dies spricht eher

für ein kontinuierliches Wachstum der hiesigen CdSe-Nanoblätter, ähnlich wie von der Gruppe um Dubertret für deren ZB-CdSe-Nanoplättchen vermutet wird.<sup>[100,194]</sup> Möglicherweise ist die Rotverschiebung, welche auch bei den Emissionsbanden zu beobachten ist, auch auf die Abnahme der räumlichen Einschränkung des Exziton zurückzuführen, welche durch die kontinuierliche laterale Ausdehnung verursacht wird. Zu Beginn der Synthese ist das Exziton in einer OD-Form begrenzt. Wenn sich die Nanoblätter bilden und lateral ausdehnen, nimmt die laterale Einschränkung ab und die Exzitonen-Emission wird rotverschoben. Denn der Exziton-Bohr-Radius für 2D-Strukturen ist zweimal kleiner als der Bohr-Radius für 3D-Strukturen und steigt mit zunehmender Dicke.<sup>[243]</sup> Auffällig ist auch, dass sich die Position der Absorptions- und Emissionsbande kaum noch ändert, sobald sich die 2D-Nanokristalle gebildet haben oder eine gewisse laterale Ausdehnung erreicht haben. Es steht jedoch fest, dass zu Beginn der Synthese zwei (ZB-Synthese) bzw. drei (WZ-Synthese) verschiedene Populationen vorliegen, wobei die niedererwellig emittierenden höchstwahrscheinlich MSCs sind. Beim quantisierten Wachstum käme es mittels Monomeranlagerung dann zu einer schrittweisen Größenfokussierung der MSCs durch Reifungsprozesse, wie sie Ott *et al.* bei den ZB-CdSe-Nanoplättchen festgestellt haben<sup>[117]</sup>, womit die Dicke der Größe des MSC entspräche. Hingegen lösen sich beim kontinuierlichen Wachstum wahrscheinlich die niedererwelligen Populationen auf und dienen als Monomerreservoir für das Wachstum der langwelligeren Populationen.

Unabhängig vom Mechanismus des klassischen Wachstums stellt sich dabei die Frage: welche treibende Kraft steckt hinter der Ausbildung der 2D-Nanokristalle? Die plausibelste Erklärung liefern die Untersuchungen von Riedinger *et al.*, welche ein 2D-Wachstum aufgrund der Unlöslichkeit der Cd-Vorläuferverbindung postulieren.<sup>[116]</sup> Diese zeigen, dass Mischungen aus kurz- und langkettigen Carboxylaten nicht zwingend notwendig sind, um Nanoplättchen zu erhalten. Vielmehr bestimmt die Löslichkeit des Cadmiumcarboxylats im unpolaren Lösungsmittel, ob Nanoplättchen (unlöslich) oder Nanopartikel (löslich) geformt werden. Diese Erklärung deckt sich mit den hier gemachten Beobachtungen (siehe Kapitel 3.2.1). So bilden sich bei Cadmiumoleat als Vorläuferverbindungen Nanopartikel, während bei Cadmiumacetat und gemischt-kettigen Cd-Vorläuferverbindungen 2D-Nanokristalle entstehen. Dies liegt daran, dass beim Oleat der polare Charakter der Carboxyl-Gruppe aufgrund der langen aliphatischen Alkylkette kaum zum Tragen kommt im Gegensatz zum kurzkettigen Acetat und Cadmiumoleat somit in unpolaren Lösungsmitteln, wie 1-Octadecen und Diphenylether, lösbar ist.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen unter Verwendung der *hot-injection* Methode und durch Variation unterschiedlicher Parameter eine Synthese zur Herstellung von ultradünnen sechseckigen 2D-ZB-CdSe-Nanokristallen mit einer lateralen Ausdehnung unter 100 nm zu entwickeln.

Im ersten Teil wurde durch eine systematische Variation von halogenhaltigen Additiven Kontrolle über Größe, Form und Kristallstruktur der Nanokristalle erlangt. Zunächst wurde am Beispiel von Br-Hep durch TEM-Aufnahmen und XRD-Daten gezeigt, dass sich mit steigender Stoffmenge in der ZB-CdSe-Synthese die Form der Nanoblätter von sechseckig über viereckig zu dreieckig als auch die Kristallstruktur von ZB zu WZ änderte. Dabei konnte durch eine detaillierte Untersuchung der Reflexbreiten in den Röntgendiffraktogrammen festgestellt werden, dass die sechseckigen und viereckigen Nanoblätter nicht nur dieselbe Kristallstruktur aufwiesen, sondern dass beide entlang der [001]-Richtung in der Dicke wuchsen. Für die dreieckigen WZ-Nanoblätter wurde ein Wachstum in der Dicke entlang der  $[10\bar{1}0]$ -Richtung ermittelt. Daraus konnte geschlossen werden, dass die erste Formänderung auf eine modulierte Oberflächenenergie der Seitenfacetten und die zweite Formänderung auf eine unterschiedliche Kristallstruktur zurückzuführen war. Die ausgeprägte Blauverschiebung der Bandlücke der Nanoblätter in den Absorptions- und Emissionsspektren gegenüber dem makroskopischen Material war die Folge eines starken *quantum confinement*, welches durch eine Dicke unterhalb des Exziton-Bohr-Radius und somit im ultradünnen Bereich bedingt war. Bei sehr hohen Stoffmengen bildeten sich  $\text{CdBr}_2$ -Nanoblätter anstelle der CdSe-Nanoblätter, womit neben Br-Hep auch *in situ* freigesetztes  $\text{Br}^-$  in der Nanoblättersynthese vorhanden war und Einfluss nahm. Um zu klären, welche dieser beiden Spezies die entscheidende Rolle bei der Kontrolle über Form und Kristallstruktur spielte, wurden die Auswirkungen der chemischen Struktur des bromhaltigen Additivs und die Art des Halogenatoms systematisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Art und die Stoffmenge des Additivs einen erheblichen Einfluss auf die Entwicklung der Form, der Größe und der Kristallstruktur, jedoch nicht auf die Dicke der Nanoblätter, ausübten. So führten höher substituierte Bromalkane, Bromalkane mit mehreren Br-Atomen, Additive mit schweren Halogenatomen sowie bromhaltige Salze zu einer Herabsetzung der für die Änderung der Kristallstruktur benötigten Stoffmenge des Additivs. Die hierbei entstandenen dreieckigen WZ-CdSe-Nanoblätter wiesen u.a. facettiertere Oberflächen und erhöhte laterale Aus-

dehnungen (bis zu 1500 nm) auf. Darüber hinaus zeigten diese Experimente, dass für die Formkontrolle das Halogenalkan bzw. eine geringe Menge an Halogenid verantwortlich war, während für die Kristallstrukturkontrolle ausschließlich eine höhere Menge an Halogenid notwendig war. Um ein tiefergehendes Verständnis für die Kontrolle über Größe, Form und Kristallstruktur bei den CdSe-Nanoblättern zu erhalten, wurde die Rolle der aktiven Spezies Br-Hep und  $\text{Br}^-$  während der Synthese als auch deren Einfluss auf die Reaktionskinetik untersucht. Dazu wurden die beiden Standardsynthesen durch Aliquote zeitaufgelöst auf Unterschiede untersucht, die Cd-Vorläuferverbindungen mittels IR- und Ramanspektroskopie ermittelt und die Oberflächen-Ligand-Interaktion anhand von EDXS und XPS analysiert. Diese Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass die halogenhaltigen Verbindungen in Abhängigkeit ihrer zugegebenen Stoffmenge sowohl die Nukleation als auch das Wachstum beeinflussten und als Ligand, Komplexbildner und Ätzmittel agierten. Bei einer geringen Stoffmenge an Br-Hep und folglich einer noch geringeren Menge an  $\text{Br}^-$  änderte sich die Form der ZB-CdSe-Nanoblätter von sechseckig zu viereckig, indem die bromhaltige Verbindung während der Wachstumsphase als Ligand an die Oberfläche bindet und dabei teilweise die Carboxylat- bzw. Carbonsäure-Liganden ersetzte. Bei Erhöhung der Zugabe von Br-Hep und der daraus resultierenden gestiegenen Stoffmenge an  $\text{Br}^-$  änderte sich neben der Form auch die Kristallstruktur der CdSe-Nanoblätter von ZB zu WZ. In der Sättigungsphase ersetzte  $\text{Br}^-$  einen Teil der Carboxylat-Liganden am  $[\text{Cd}(\text{Carboxylate})_2]$ -Komplex, agierte als Komplexbildner und formte damit eine neue Cd-Vorläuferverbindung, einen  $[\text{Cd}(\text{Carboxylat})(\text{Br})]$ -Komplex. Durch die verringerte Reaktivität der WZ-Vorläuferverbindung gegenüber der ZB-Vorläuferbindung änderte sich die Reaktionskinetik während der Nukleationsphase und begünstigte damit die Bildung der thermodynamisch stabileren WZ-Kristallstruktur. Bei weiterer Erhöhung der Stoffmenge an Br-Hep und folglich einer noch höheren Menge an  $\text{Br}^-$  in der Synthese wurde  $\text{CdBr}_2$  anstelle von CdSe erhalten, wobei sich zuerst jedoch noch CdSe bildete. Dabei diente  $\text{Br}^-$  als Ätzmittel und destabilisierte nicht nur die Kristalloberfläche, sondern löste den vorhandenen Kristall vollständig auf.

Im zweiten Teil wurde die Bedeutung der Carbonsäure für das 2D-Wachstum am Beispiel der zwei Standardsynthesen analysiert und Überlegungen zum hier vorliegenden Wachstumsmechanismus aufgestellt. Es zeigte sich, dass die chemische Struktur der Carbonsäure für die Ausbildung der 2D-Nanokristalle keine Bedeutung hatte. Vielmehr beeinflusste die Wahl der Carbonsäure die Form der Nanoblätter sowie bei der WZ-CdSe-Synthese zusätzlich die Bildung von Agglomeraten. Durch Variation der Stoffmenge an Ölsäure wurde festgestellt, dass

unabhängig von der Kristallstruktur allein Cadmiumacetat für die Ausbildung von 2D-Nanokristallen ausreichend war. Für eine wohldefinierte Form der Nanoblätter war jedoch Zugabe von Ölsäure zwingend notwendig, wobei sich bei einem Überschuss gegenüber Cadmiumacetat die Dimensionalität von 2D zu 0D änderte. Bei der WZ-CdSe-Synthese hatte sich zudem gezeigt, dass auch die bromhaltige Verbindung ein 2D-Wachstum begünstigte, jedoch in viel geringerem Maße als Cadmiumacetat. Als wahrscheinlichster Wachstumsmechanismus wurde dabei das klassische Wachstum mit MSCs als Synthone für beide Standardsynthesen postuliert, wobei die Unlöslichkeit der Cd-Vorläuferverbindung im unpolaren Lösungsmittel als treibende Kraft vermutet wurde.



## 5 Summary

In this thesis, a synthesis for the fabrication of ultrathin sexangular 2D ZB-CdSe nanocrystals with a lateral size below 100 nm was successfully developed by using the hot injection method and varying different parameters.

In the first part, a systematic variation of halogenated additives was used to control size, shape and phase of the 2D nanocrystals. For example, with increasing amount of Br-Hep in the synthesis the shape changed from sexangular to quadrangular to triangular and the phase altered from ZB to WZ as shown by TEM images and XRD data. A detailed evaluation of the reflex width in the X-ray diffractograms determined that the sexangular and quadrangular nanosheets had the same phase as well as both grew in the thickness along the [001] direction. In contrast, the triangular nanosheets had the WZ phase and a thickness growth along the  $[10\bar{1}0]$  direction. As a consequence of this, the first change in shape was caused by modulated surface energies of the side facets and the second change in shape was due to a different phase. The pronounced blue shift of the band gap energy of the nanosheets compared to the macroscopic material in the absorption and emission spectra was the result of a strong quantum confinement, which arose from a thickness below the exciton Bohr radius and thus in the ultrathin size region. At very high amounts of Br-Hep,  $\text{CdBr}_2$  nanosheets formed instead of CdSe nanosheets, whereby in addition to Br-Hep also in situ formed  $\text{Br}^-$  was present in the synthesis and exerted influence. In order to clarify which of these two species played the crucial role in the control of shape and phase, the effects of the chemical structure of the bromine containing additives as well as the type of the halogen atom were systematically investigated. It was found that the type and the amount of the additive had a significant influence on the evolution of the size, shape and phase, but not on the thickness of the CdSe nanosheets. For example, higher substituted bromoalkanes, bromoalkanes with several bromine atoms, additives containing heavier atoms and bromide salts led to a reduction of the necessary amount of the additive for the phase evolution. The resulting triangular WZ-CdSe nanosheets possessed i.e. more well-defined surface facets and increased lateral size (up to 1500 nm). Moreover, these experiments showed that the haloalkanes respectively a small amount of halide ions was responsible for the shape control, whereas a high amount of halide ions was necessary for the phase control. To receive an extensive understanding of size, shape and phase control of the 2D CdSe nanocrystals, the role of the active species Br-Hep and  $\text{Br}^-$  during the synthesis and their

influence on the reaction kinetics were analysed. For this, the two standard syntheses were time-resolved investigated for differences by aliquots, the Cd precursors were determined by IR and Raman spectroscopy and the surface-ligand interaction were analysed using EDXS and XPS. These studies led to the finding that the halogen containing compounds, depending on their added amounts, influenced both nucleation and growth process as well as acted as ligand, complexing agent and etchant. At small amounts of Br-Hep and consequently smaller amounts of  $\text{Br}^-$  the shape of the ZB-CdSe nanosheets varied from hexangular to quadrangular, as the bromine containing compound bound to the surface as a ligand during the growth stage and partially replaced the carboxylate respectively carboxylic acid ligands on the surface. When the amount of Br-Hep increased and so the amount of  $\text{Br}^-$  rose, the phase of CdSe nanosheets changed from ZB to WZ, in addition to the shape. In the saturation stage,  $\text{Br}^-$  in part replaced the carboxylate ligands from the  $[\text{Cd}(\text{carboxylate})_2]$  complex, acted as complexing agent and formed a new Cd precursor, a  $[\text{Cd}(\text{carboxylate})(\text{Br})]$  complex. The reduced reactivity of the WZ precursor compared to the ZB precursor altered the reaction kinetics during the nucleation process and thus favoured the formation of the thermodynamically stable WZ phase. Upon further increase of the amount of Br-Hep and therefore even higher amount of  $\text{Br}^-$  in the synthesis,  $\text{CdBr}_2$  was obtained in place of CdSe, but at first CdSe still formed. Here,  $\text{Br}^-$  acted as an etchant and not only destabilised the crystal surface but also completely dissolved the existing crystal.

In the second part, the importance of the carboxylic acid for 2D growth was analysed using the two standard syntheses as examples and considerations about the here existing growth mechanism were given. It turned out that the chemical structure of the carboxylic acid played no role in the formation of 2D nanocrystals. Rather, the choice of the carboxylic acid affected the shape of the nanosheets as well as the formation of agglomerate in the WZ-CdSe synthesis. By varying the amount of oleic acid it was found out that cadmium acetate alone was sufficient for the formation of nanosheets, independent of the phase. However, the addition of oleic acid was mandatory for a well-defined shape of the nanosheets, whereby an excess against cadmium acetate changed the dimensionality from 2D to 0D. In the WZ-CdSe synthesis it was further shown that the bromine containing additive also promoted 2D growth, but to a lesser extent than cadmium acetate. As the most probable growth mechanism, the classical growth with MSCs as synthons was postulated for both standard syntheses, in which the insolubility of the Cd precursor in the non-polar solvent was supposed as the driving force.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Materialien und Synthesevorschriften

Die Synthesen erfolgten in einem 25 mL-Dreihalskolben, welcher mit einem Quickfit mit Septum, einem Rückflusskühler und einem glasummantelten Temperaturfühler ausgestattet war. Alle Reaktionen wurden unter Standard-Schlenkbedingungen mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die für die Synthese benötigten Chemikalien sind ohne weitere Reinigung verwendet worden.

#### 6.1.1 Materialien

1-Bromheptan (99 %), 2-Brom-2-methylpropan (98 %), 1-Bromtetradecan (97 %), Cadmiumacetat Dihydrat (98 %), Cadmiumbromid Tetrahydrat (98 %), 1-Chlorheptan (99 %), Decansäure ( $\geq 98$  %), 1,4-Dibrombutan (99 %), 1,7-Dibromheptan (97 %), Diphenylether (99 %), 1-Iodheptan (98 %) und Ölsäure (90 %, gelagert bei 5 °C) wurden bei Sigma-Aldrich gekauft. Von Acros erworben wurden 1-Brombutan (99 %), 2-Brombutan (99 %), 1-Bromethan (98 %), 1-Bromdecan (98 %), 1,10-Dibromdecan (97 %), 1,2-Dibromethan (99 %), *N,N*-Dimethylformamid (99,8 %), 1,1,2,2-Tetrabromethan (98 %) und Tetradecansäure (99 %). Dec-3-ensäure (80 %) und Tri-*n*-octylphosphin (97 %, gelagert unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox) sind von ABCR bezogen worden. Von ChemBridge ist 4-(4-Ethylphenyl)butansäure (95 %) gekauft worden. Chinarsulfat Dihydrat (99 %), Pentansäure (99 %) und Selen (99,999 %, amorphe 2 – 6 mm Kugeln, gelagert unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox) wurden von Alfa Aesar erworben. Chloroform ( $\geq 99,0$  %) und Octadecansäure (97 %) wurde bei Merck Millipore gekauft. Von VWR wurden Methanol ( $\geq 99,8$  %), Schwefelsäure (95 – 97 %) und Toluol ( $\geq 99,5$  %) bezogen. Bei Chem-Solute ist Aceton ( $\geq 99,8$  %) erhalten worden.

##### 6.1.1.1 Herstellung der Selen-Tri-*n*-octylphosphin-Stammlösung

Für eine 1,0 M Se-TOP-Stammlösung wurden 0,790 g (10,0 mmol) Selen in 10,0 mL TOP unter Rühren bei Raumtemperatur über Nacht in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre gelöst und anschließend gelagert.

## 6.1.2 Standardsynthesevorschriften für Cadmiumselenid-Nanoblätter

### 6.1.2.1 Synthese von Zinkblende-Cadmiumselenid-Nanoblättern

Für die ZB-CdSe-Synthese wurden 133 mg (0,50 mmol) Cadmiumacetat Dihydrat, 80  $\mu\text{L}$  (0,25 mmol) Ölsäure und 6,0 mL Diphenylether vorgelegt. Der Reaktionsansatz wurde unter Stickstoffüberdruck für 3 min bei 160 °C und für 1,5 h bei 80 °C im Vakuum ( $1-2 \cdot 10^{-1}$  mbar) gerührt, um die freigesetzte Essigsäure und das Kristallwasser zu entfernen. Anschließend wurde die klare, farblose Reaktionslösung unter Stickstoffatmosphäre auf 180 °C erhitzt und zehn Minuten nach Heizbeginn wurden 0,10 mL (0,10 mmol Se) der Se-TOP-Lösung injiziert. Die Lösung änderte sich von klar farblos über klar gelb zu leicht trüb gelb. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wurde die Reaktion durch Entfernen der Heizquelle beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei einer Temperatur von 100 °C wurden 0,5 mL Ölsäure der Reaktionslösung hinzugegeben, um eine vollständige Passivierung der Kristalloberfläche durch langkettige Liganden zu ermöglichen.

Die Nanoblätter wurden nach Zugabe von 2,0 mL Methanol für 5 min bei 4500 U/min (4754 g) zentrifugiert. Der gelbe Niederschlag wurde in 2,0 mL Toluol gelöst, wieder mit Methanol versetzt und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Die Aufbewahrung der Nanoblätter als kolloidale Lösung erfolgte in 2,0 mL Toluol bei Raumtemperatur.

### 6.1.2.2 Synthese von Wurtzit-Cadmiumselenid-Nanoblättern

Für die WZ-CdSe-Synthese wurden 133 mg (0,50 mmol) Cadmiumacetat Dihydrat, 80  $\mu\text{L}$  (0,25 mmol) Ölsäure und 5,7 mL Diphenylether vorgelegt. Der Reaktionsansatz wurde unter Stickstoffüberdruck für 3 min bei 160 °C und für 1,5 h bei 80 °C im Vakuum ( $1-2 \cdot 10^{-1}$  mbar) gerührt, um die freigesetzte Essigsäure und das Kristallwasser zu entfernen. Anschließend wurde 0,31 mL (2,0 mmol) Br-Hep bei 80 °C zur klaren, farblosen Reaktionslösung gegeben, unter Stickstoffatmosphäre auf 180 °C erhitzt und zehn Minuten nach der Bromalkan-Injektion wurden 0,1 mL (0,1 mmol Se) der 1 M Se-TOP-Lösung injiziert. Die Lösung änderte sich von klar farblos über klar gelb zu trüb orangegelb. Nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten wurde die Reaktion durch Entfernen der Heizquelle beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei einer Temperatur von 100 °C wurden 0,5 mL Ölsäure der Reaktionslösung hinzugegeben, um eine vollständige Passivierung der Kristalloberfläche durch langkettige Liganden zu ermöglichen.

Die Nanoblätter wurden nach Zugabe von 2,0 mL Methanol für 5 min bei 4500 U/min (4754 g) zentrifugiert. Der gelbe Niederschlag wurde in 2,0 mL Toluol gelöst, wieder mit Methanol versetzt und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Die Aufbewahrung der Nanoblätter als kolloidale Lösung erfolgte in 2,0 mL Toluol bei Raumtemperatur.

### **6.1.3 Synthesen zum Einfluss von halogenhaltigen Verbindungen auf die Cadmiumselenid-Nanoblätter-Synthese**

#### **6.1.3.1 Synthesen mit verschiedenen Halogenalkanen**

Die Synthesen wurden analog zu der in Kapitel 6.1.2.2 beschriebenen WZ-CdSe-Synthese durchgeführt. Das Reaktionsvolumen von 6,1 mL wurde dabei konstant gehalten, indem das Volumen des Lösungsmittels Diphenylether angepasst wurde. Die eingesetzten Stoffmengen und Volumina sowie die molaren Verhältnisse der Cd-Quelle zur Halogen-Quelle bei der Verwendung von Halogenalkanen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Für die Injektion der  $\mu\text{L}$ -Volumina sind 50  $\mu\text{L}$ - und 100  $\mu\text{L}$ -Spritzen von *Hamilton* mit einer extralangen Nadel (11 cm) verwendet worden.

**Tabelle 6.1: Synthesedetails zu den verwendeten Halogenalkanen.** Aufgelistet sind die eingesetzten Stoffmengen und Volumina sowie die molaren Verhältnisse der Cd-Quelle zur Halogen-Quelle.

| Halogenalkan           | Cd-zu-Halogen-Verhältnis |       |       |         |         |         |         |
|------------------------|--------------------------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|
|                        | 8:1                      | 4:1   | 2:1   | 1:1     | 1:2     | 1:4     | 1:8     |
|                        | Stoffmenge / mmol        |       |       |         |         |         |         |
|                        | 0,0625                   | 0,125 | 0,25  | 0,50    | 1,0     | 2,0     | 4,0     |
|                        | Volumen                  |       |       |         |         |         |         |
| 1-Chlorheptan          | 10 µL                    | 19 µL | 38 µL | 77 µL   | 0,16 mL | 0,31 mL | 0,61 mL |
| 1-Bromheptan           | 10 µL                    | 20 µL | 40 µL | 80 µL   | 0,16 mL | 0,31 mL | 0,63 mL |
| 1-Iodheptan            | 10 µL                    | 21 µL | 41 µL | 82 µL   | 0,16 mL | 0,33 mL | 0,66 mL |
| 1-Bromethan            | 5 µL                     | 9 µL  | 19 µL | 37 µL   | 75 µL   | 0,15 mL | 0,30 mL |
| 1-Bromdecan            | 13 µL                    | 26 µL | 52 µL | 0,10 mL | 0,21 mL | 0,42 mL | 0,83 mL |
| 1-Bromtetradecan       | 19 µL                    | 37 µL | 75 µL | 0,15 mL | 0,30 mL | 0,60 mL | 1,2 mL  |
| 1,2-Dibromethan        | 5 µL                     | 11 µL | 22 µL | 43 µL   | 87 µL   | 0,17 mL | 0,35 mL |
| 1,7-Dibromheptan       | 11 µL                    | 21 µL | 42 µL | 84 µL   | 0,17 mL | 0,34 mL | 0,67 mL |
| 1,10-Dibromdecan       | 14 µL                    | 28 µL | 56 µL | 0,11 mL | 0,22 mL | 0,45 mL | 0,90 mL |
| 1,1,2,2-Tetrabromethan | 7 µL                     | 15 µL | 29 µL | 59 µL   | 0,12 mL | 0,23 mL | 0,47 mL |
| 1-Brombutan            | 7 µL                     | 14 µL | 27 µL | 54 µL   | 0,11 mL | 0,22 mL | 0,43 mL |
| 2-Brombutan            | 7 µL                     | 14 µL | 27 µL | 55 µL   | 0,11 mL | 0,22 mL | 0,44 mL |
| 2-Brom-2-methylpropan  | 7 µL                     | 15 µL | 29 µL | 58 µL   | 0,12 mL | 0,23 mL | 0,46 mL |

### 6.1.3.2 Synthesen mit bromhaltigem Salz

Die Synthesen wurden analog zu der in Kapitel 6.1.2.2 beschriebenen WZ-CdSe-Synthese durchgeführt. Das Reaktionsvolumen von 6,1 mL wurde dabei konstant gehalten, indem das Volumen des Lösungsmittels Diphenylether angepasst wurde. Für die Synthesen mit einem bromhaltigen Salz wurde das eingesetzte Cadmiumbromid Tetrahydrat in 0,3 mL *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Die eingesetzten Stoffmengen und Massen sowie die molaren Verhältnisse der Cd-Quelle zur Halogen-Quelle für diesen Feststoff sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

**Tabelle 6.2: Details zur Synthese mit dem bromhaltigen Salz Cadmiumbromid Tetrahydrat.** Aufgelistet sind die eingesetzten Stoffmengen und Massen sowie die molaren Verhältnisse der Cd-Quelle zur Halogen-Quelle. Der Feststoff wurde jeweils in 0,3 mL *N,N*-Dimethylformamid gelöst.

| Cd-zu-Halogen-Verhältnis | 128:1 | 64:1 | 32:1 | 16:1 | 8:1  | 4:1 | 2:1 | 1:1 |
|--------------------------|-------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
| Stoffmenge / µmol        | 3,9   | 7,8  | 15,6 | 31,3 | 62,5 | 125 | 250 | 500 |
| Masse / mg               | 1,4   | 2,7  | 5,5  | 11   | 22   | 43  | 86  | 172 |

### 6.1.3.3 Zeitaufgelöste Untersuchungen der Standardsynthesen

Es wurden Aliquote über die gesamte Reaktionszeit aus der ZB-CdSe-Synthese (Kapitel 6.1.2.1) und der WZ-CdSe-Synthese (Kapitel 6.1.2.2) genommen. Zur Probenentnahme wurde eine konditionierte 1 mL-Spritze in die Reaktionslösung eingetauscht und ca. 0,3 mL der Reaktionslösung zu unterschiedlichen Zeiten (0 s, 15 s, 30 s, 1 min, 3 min, 5 min, 10 min) entnommen. Die so erhaltene Probe wurde zum Abbruch der Reaktion in 1 mL kaltem Toluol injiziert und nicht aufgearbeitet. Für die UV-VIS-Absorptionsspektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie wurden die Aliquote ohne weitere Verdünnung verwendet, während für die TEM-Aufnahmen 10 µL des Aliquot in 200 µL (0 s, 15 s, 30 s) bzw. 400 µL (1 min, 3 min, 5 min, 10 min) Toluol verdünnt wurden.

### 6.1.3.4 Isolierung der Cadmium-Vorläuferverbindung in den Standardsynthesen

Eine direkte Isolierung aus der ZB-CdSe-Synthese (Kapitel 6.1.2.1) und der WZ-CdSe-Synthese (Kapitel 6.1.2.2) ist nicht möglich gewesen. Deswegen wurden die Cd-Vorläuferverbindungen *ex situ* in zwei Ansätzen in 10 mL-Einhalskolben hergestellt. Für die ZB-Vorläuferverbindung wurden 133 mg (0,5 mmol) Cadmiumacetat Dihydrat in 4,0 mL Methanol gelöst und 0,08 mL (0,25 mmol) Ölsäure hinzugegeben. Anschließend wurde für 30 min bei Raumtemperatur und 500 rpm gerührt. Für die WZ-Vorläuferverbindung wurden ebenfalls 131 mg (0,5 mmol) Cadmiumacetat Dihydrat in 4,0 mL Methanol gelöst, 0,08 mL (0,25 mmol) Ölsäure hinzugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur und 500 rpm gerührt. Danach wurden 0,31 mL (2,0 mmol) Br-Hep zugegeben und die Reaktionslösung nochmals für 30 min bei Raumtemperatur und 500 rpm gerührt. Zur Evaporierung von Methanol wurde der jeweilige Kolben mit dem Reaktionsansatz für 6 h an einen Rotationsverdampfer (20 mbar) gehängt und anschließend wurde zur Trocknung der Cd-Vorläuferverbindung der Kolben für 2h an das Vakuum einer Ölpumpe ( $1 - 2 \cdot 10^{-1}$  mbar) angeschlossen.

## 6.1.4 Synthesen zum Einfluss der Carbonsäure bei der Ausbildung von zweidimensionalen Nanokristallen

### 6.1.4.1 Synthesen mit Carbonsäuren unterschiedlichster chemischer Struktur

Für die Versuchsreihen mit verschiedenen Carbonsäuren anstelle der Ölsäure im Reaktionsansatz wurden die Synthesen analog zu den in Kapitel 6.1.2.1 und 6.1.2.2 beschriebenen Standardsynthesen durchgeführt. Das Reaktionsvolumen wurde dabei jeweils konstant gehalten, indem das Volumen des Lösungsmittels Diphenylether angepasst wurde. Die Ölsäure-Zugabe nach Beendigung der Reaktion blieb unverändert. In Tabelle 6.3 sind die Masse bzw. das Volumen der eingesetzten Carbonsäure für eine Stoffmenge von 0,25 mmol aufgelistet.

**Tabelle 6.3: Synthesedetails zu den verwendeten Carbonsäuren.** Aufgelistet ist die benötigte Masse bzw. das Volumen für eine Stoffmenge von 0,25 mmol.

| Carbonsäure                 | Masse / mg | Volumen / mL |
|-----------------------------|------------|--------------|
| Pentansäure                 | -          | 0,03         |
| Decansäure                  | 43         | -            |
| Tetradecansäure             | 58         | -            |
| Octadecansäure              | 70         | -            |
| Dec-3-ensäure               | -          | 0,05         |
| 4-(4-Ethylphenyl)butansäure | 49         | -            |

### 6.1.4.2 Synthesen mit verschiedenen Stoffmengen an Ölsäure

Die Versuchsreihen mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure wurden analog zu den Synthesen in Kapitel 6.1.2.1 und 6.1.2.2 durchgeführt. Das Reaktionsvolumen wurde dabei jeweils konstant gehalten, indem das Volumen des Lösungsmittels Diphenylether angepasst wurde. In Tabelle 6.4 sind das Volumen, die Stoffmenge sowie das molare Cd-zu-Ölsäure-Verhältnis für unterschiedliche Ölsäurekonzentrationen aufgelistet. Bei dem höchsten Volumen ist das Lösungsmittel Diphenylether komplett gegen Ölsäure ausgetauscht worden, wodurch sich für die beiden Standardsynthesen unterschiedliche Stoffmengen ergeben haben.

**Tabelle 6.4: Details zur Synthese mit veränderten Ölsäure-Stoffmengen.** Aufgelistet sind das Volumen, die Stoffmenge sowie das molare Verhältnis der Cd-Quelle zur Ölsäure. Beim höchsten Volumen ist kein Diphenylether mehr in der Lösung vorhanden. Dadurch ergeben sich für die Standardsynthesen unterschiedliche Stoffmengen.

|                                 |     |        |       |      |      |      |     |                            |
|---------------------------------|-----|--------|-------|------|------|------|-----|----------------------------|
| <b>Volumen / mL</b>             | 0   | 0,02   | 0,04  | 0,16 | 0,32 | 0,63 | 1,3 | 6,1 (ZB)<br>5,8 (WZ)       |
| <b>Stoffmenge / mmol</b>        | 0   | 0,0625 | 0,125 | 0,50 | 1,0  | 2,0  | 4,0 | 19,2 (ZB)<br>18,3 (WZ)     |
| <b>Cd-zu-Ölsäure-Verhältnis</b> | 1:0 | 8:1    | 4:1   | 1:1  | 1:2  | 1:4  | 1:8 | 1:38,4 (ZB)<br>1:36,6 (WZ) |

## 6.2 Charakterisierungsmethoden

### 6.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie, ortsaufgelöste Elektronenbeugung

Die TEM-Aufnahmen entstanden standardmäßig an einem *JEOL JEM-1011* Mikroskop mit einem thermischen Emitter bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV.

Die HRTEM-Aufnahmen, SAED- und EDXS-Daten wurden an zwei Mikroskopen bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erhalten. Das eine Mikroskop war ein *Philips CM 300 UT* mit einem *EDAX DX-4* System sowie einem *XLT Windowless* Detektor. Das andere Mikroskop war ein *JEOL JEM 2200 FS (UHR)*, welches mit einem Feldemitter, *CESCOR* und *CETCOR* Korrekturen und einem *JEOL JED-2300T EDX* mit 50 mm<sup>2</sup> Si(Li) Detektor ausgestattet war.

Es wurden 10 µL der mit Toluol verdünnten (1:50 oder 1:100) Probenlösung auf ein mit einem amorphen Kohlenstofffilm überzogenes Kupfergitter aufgebracht und das überschüssige Lösungsmittel mit einem Filterpapier aufgenommen. Die fertig präparierte Probe wurde über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und im Stickstoffschränk gelagert.

Die Vermessung der lateralen Ausdehnungen der Nanoblätter erfolgte mit der Software *ImageJ*.

*Die HRTEM-Aufnahmen und EDXS-Analysen wurden durch Daniela Weinert und Stefan Werner, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, angefertigt.*

## 6.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die XRD-Messungen wurden an einem *Philips X'Pert PRO MPD* Pulverdiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung einer Kupfer-K<sub>α</sub>-Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm durchgeführt. Es wurden 500 µL der zu untersuchenden, gereinigten Probenlösung mit 500 µL Methanol als Fällungsmittel zentrifugiert. Die gefällten Nanoblätter wurden in wenigen Tropfen Chloroform aufgenommen, auf einen polierten Silizium-Träger aufgetragen und das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur verdampft.

Die Subtraktion des Hintergrundes sowie die Zuordnung der Reflexe aus der ICDD-Datenbank für die Röntgendiffraktogramme erfolgte anschließend mit der Software *PANalytical X'Pert HighScore Plus*.

*Die Röntgendiffraktogramme wurden durch Almut Barck und Eugen Klein, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, aufgenommen.*

## 6.2.3 UV-VIS-Absorptionsspektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie

### Messung

Die Absorptionmessungen wurden an einem *Perkin Elmer Lambda 25* Zweistrahl-Spektrometer mit Toluol als Referenz durchgeführt. Die Emissionsspektren wurden an einem *Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4* Spektrometer erhalten. Standardmäßig wurden die Emissionsspektren in einem Bereich von 400 bis 600 nm mit einer Anregungswellenlänge von 350 nm aufgenommen. Alle Messungen wurden in einer Quartzküvette mit einem Lichtgang von 10 mm ausgeführt und die Probelösungen mit Toluol verdünnt (zwischen 1:60 und 1:300).

### Bestimmung der Quantenausbeute

Die Quantenausbeute wurde durch die Verwendung des Farbstoffes Chininsulfat (PLQY von 54 %), welcher in 0,5 M Schwefelsäure gelöst war, als Referenz bestimmt. Zunächst wurden die Absorptionsspektren der verdünnten Probenlösung und der Chininsulfat-Lösung gemessen, um die Wellenlänge zu bestimmen, bei der sich die Spektren kreuzen. Die Fluoreszenz-Messungen wurden bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm durchgeführt und die Fläche unterhalb



der Emissionsbanden ermittelt. Die Berechnung der Quantenausbeute für Nanoblätter erfolgte nach Gleichung 6.1.

$$\Phi_{\text{NB}} = \Phi_{\text{CS}} \frac{A_{\text{CS}} F_{\text{NB}} n_{\text{NB}}^2}{A_{\text{NB}} F_{\text{CS}} n_{\text{CS}}^2} \quad (6.1)$$

Dabei sind  $\Phi_{\text{CS}}$  die Quantenausbeute von Chininsulfat,  $A_{\text{CS}}$  und  $A_{\text{NB}}$  die Absorptionen der Chininsulfat-Lösungen und der Nanoblätter-Lösungen bei der Anregungswellenlänge,  $F_{\text{NB}}$  und  $F_{\text{CS}}$  die Flächen unterhalb der Emissionsbanden (integrierte Intensitäten) der Nanoblätter-Lösungen und der Chininsulfat-Lösungen, und  $n_{\text{NB}}$  und  $n_{\text{CS}}$  die Brechungsindizes der Lösungsmittel der Nanoblätter-Lösung und der Chininsulfat-Lösung.

#### 6.2.4 Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transform-IR-Spektren wurden mit einem *FTIR Varian 660* Spektrometer unter Anwendung der abgeschwächten Totalreflektion im mittleren IR-Bereich aufgenommen.

Es wurde eine kleine Menge der zu untersuchenden Proben auf den dafür vorgesehenen Kristall gegeben und mit einer Hochdruckklemme auf den Kristall gepresst. Im Anschluss erfolgte die Aufzeichnung des Spektrums.

#### 6.2.5 Raman-Spektroskopie

Die Ramanmessungen wurden an einem Konfokalmikroskop mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm und einer Integrationszeit von 30 s unter Verwendung eines Langpassfilters (633 nm) und einer Laserleistung von 3,4 mW durchgeführt. Die in wenigen Tropfen Methanol gelösten Proben wurden auf ein mit Aceton gereinigtes Glasplättchen getropft und das Lösungsmittel wurde verdampft.

*Die Ramanspektren wurden durch Svenja Patjens, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, aufgenommen.*

### 6.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XPS-Messungen wurden im Ultrahochvakuum ( $7 \cdot 10^{-10}$  mbar) unter Verwendung einer monochromatischen Aluminium- $K_{\alpha}$ -Strahlung als Quelle für angeregte Photonen ( $h\nu = 1486,7$  eV) und eines *SPHERA-U7* halbkugelförmigen Elektronenanalysators mit einer Passierungsenergie von 20 eV durchgeführt. Um die während der Messung aufgebaute Ladung auf der Probenoberfläche zu kompensieren, wurde eine *SPECS FG-500 flood gun* mit niederenergetischen Elektronen von 3 eV und 40  $\mu$ A verwendet.

Es wurde die gereinigte Probenlösung auf ein hochorientiertes, pyrolytisches Graphit getropft und dieses als Referenz für die Bindungsenergie mit der 1s-Kernschale des C-Atoms bei 284,5 eV verwendet. Die so hergestellte Probe wurde auf einen Molybdän-Probenhalter mit einem Kohlenstoff-Klebeband befestigt.

*Die XPS-Messungen wurden durch Dr. Cristina Navío, Instituto IMDEA Nanociencia, Madrid, durchgeführt.*

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *nano.DE-Report 2013 - Status quo der Nanotechnologie in Deutschland*, **2014**.
- [2] International Organization for Standardization, *ISO / TS 80004-2:2015*, **2015**.
- [3] Q. Fu, J. Zhu, Y. Xue, Z. Cui, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 1911–1918.
- [4] U. Banin, O. Millo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 465–492.
- [5] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [6] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 326–333.
- [7] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [8] X. Z. a. K. H. Z. a. J. X. a. J.-H. P. a. J. H. D. a. W. He, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 192001.
- [9] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630–4660.
- [10] M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2986–3017.
- [11] Y. Min, G. D. Moon, C.-E. Kim, J.-H. Lee, H. Yang, A. Soon, U. Jeong, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6222–6248.
- [12] R. Costi, A. E. Saunders, U. Banin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4878–4897.
- [13] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2373–2433.
- [14] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [15] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, J. E. Goldberger, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898–2926.
- [16] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699.
- [17] C. Tan, X. Cao, X.-J. Wu, Q. He, J. Yang, X. Zhang, J. Chen, W. Zhao, S. Han, G.-H. Nam, M. Sindoro, H. Zhang, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6225–6331.
- [18] M. Nasilowski, B. Mahler, E. Lhuillier, S. Ithurria, B. Dubertret, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10934–10982.
- [19] M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766–3798.
- [20] J. Lauth, F. E. S. Gorris, M. Samadi Khoshkhoo, T. Chassé, W. Friedrich, V. Lebedeva, A. Meyer, C. Klinke, A. Kornowski, M. Scheele, H. Weller, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1728–1736.

- [21] M. M. Kobylnski, C. Ruhmlieb, A. Kornowski, A. Mews, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5784–5795.
- [22] W. van der Stam, Q. A. Akkerman, X. Ke, M. A. van Huis, S. Bals, C. de Mello Donega, *Chem. Mater.* **2014**, *27*, 283–291.
- [23] C. Schliehe, B. H. Juarez, M. Pelletier, S. Jander, D. Greshnykh, M. Nagel, A. Meyer, S. Foerster, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, *Science* **2010**, *329*, 550–553.
- [24] S. Ithurria, B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16504–16505.
- [25] J. Joo, J. S. Son, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5632–5633.
- [26] Z. Li, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6578–6586.
- [27] M. Pelton, S. Ithurria, R. D. Schaller, D. S. Dolzhenkov, D. V. Talapin, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6158–6163.
- [28] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, U. Woggon, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3151–3157.
- [29] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, A. L. Efros, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 936–941.
- [30] F. Gerdes, E. Klein, S. Kull, M. M. Ramin Moayed, R. Lesyuk, C. Klinke, *Z. Phys. Chem.* **2018**, *232*, 1267–1280.
- [31] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798–12801.
- [32] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Small* **2011**, *7*, 2685–2702.
- [33] K. J. Klabunde, R. Richards (Hrsg.) *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [34] S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571–12584.
- [35] J. van Embden, P. Mulvaney, *Langmuir* **2005**, *21*, 10226–10233.
- [36] C. R. Bullen, P. Mulvaney, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2303–2307.
- [37] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [38] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, *34U*.
- [39] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152–1162.
- [40] J. W. Mullin, *Crystallization*, 4. Aufl., Elsevier, Jordan Hill, **2001**.
- [41] G. Matz, *Kristallisation. Grundlagen und Technik*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1969**.
- [42] N. T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- [43] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.

- [44] E. Ozbay, *Science* **2006**, *311*, 189–193.
- [45] A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688–1691.
- [46] H. Zhang, F. Huang, B. Gilbert, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13051–13060.
- [47] M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.
- [48] J. Owen, *Science* **2015**, *347*, 615–616.
- [49] J. de Roo, Y. Justo, K. de Keukeleere, F. van den Broeck, J. C. Martins, I. van Driessche, Z. Hens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6488–6491.
- [50] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664–670.
- [51] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417–1420.
- [52] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10612–10620.
- [53] H. Zhang, J. Jang, W. Liu, D. V. Talapin, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7359–7369.
- [54] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Rädler, G. Natile, W. J. Parak, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703–707.
- [55] C. Guhrenz, V. Sayevich, F. Weigert, E. Hollinger, A. Reichhelm, U. Resch-Genger, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5573–5578.
- [56] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–168.
- [57] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 445.
- [58] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D. V. Talapin, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 141–153.
- [59] M. Saba, M. Aresti, F. Quochi, M. Marceddu, M. A. Loi, J. Huang, D. V. Talapin, A. Mura, G. Bongiovanni, *ACS Nano* **2013**, *7*, 229–238.
- [60] K. E. Knowles, M. T. Frederick, D. B. Tice, A. J. Morris-Cohen, E. A. Weiss, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *3*, 18–26.
- [61] Y. Zhou, F. Wang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15198–15208.
- [62] C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent, D. V. Talapin, *Science* **2016**, *353*, aac5523-1–aac5523-9.
- [63] I. Moreels, B. Fritzing, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15081–15086.
- [64] B. Fritzing, R. K. Capek, K. Lambert, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10195–10201.
- [65] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, J. S. Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18536–18548.
- [66] D. Kim, D.-H. Kim, J.-H. Lee, J. C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 196802.

- [67] O. Voznyy, S. M. Thon, A. H. Ip, E. H. Sargent, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 987–992.
- [68] S. C. Boehme, J. M. Azpiroz, Y. V. Aulin, F. C. Grozema, D. Vanmaekelbergh, L. D. A. Siebbeles, I. Infante, A. J. Houtepen, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3056–3066.
- [69] A. J. Houtepen, Z. Hens, J. S. Owen, I. Infante, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 752–761.
- [70] W. W. Yu, X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2368–2371.
- [71] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343–5344.
- [72] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*, 35–50.
- [73] L. Liu, Z. Zhuang, T. Xie, Y.-G. Wang, J. Li, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16423–16429.
- [74] Z. Zhuang, X. Lu, Q. Peng, Y. Li, *Chemistry* **2011**, *17*, 10445–10452.
- [75] O. Chen, X. Chen, Y. Yang, J. Lynch, H. Wu, J. Zhuang, Y. C. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8638–8641.
- [76] C. R. Bealing, W. J. Baumgardner, J. J. Choi, T. Hanrath, R. G. Hennig, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2118–2127.
- [77] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700–12706.
- [78] A. Ghezelbash, B. A. Korgel, *Langmuir* **2005**, *21*, 9451–9456.
- [79] Y.-w. Jun, Y.-y. Jung, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 615–619.
- [80] J. M. Rhodes, C. A. Jones, L. B. Thal, J. E. Macdonald, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8521–8530.
- [81] T. Omata, H. Uesugi, M. Kita, *J. Cryst. Growth* **2014**, *394*, 81–88.
- [82] Y. Gao, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6724–6732.
- [83] C. Tan, H. Zhang, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7873.
- [84] H. Zhang, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9451–9469.
- [85] M. Yi, Z. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11700–11715.
- [86] H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1067–1075.
- [87] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science* **2013**, *340*, 1226419-1–1226419-18.
- [88] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmelev, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, *331*, 568–571.

- [89] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5449–5454.
- [90] J. Kim, S. Kwon, D.-H. Cho, B. Kang, H. Kwon, Y. Kim, S. O. Park, G. Y. Jung, E. Shin, W.-G. Kim, H. Lee, G. H. Ryu, M. Choi, T. H. Kim, J. Oh, S. Park, S. K. Kwak, S. W. Yoon, D. Byun, Z. Lee, C. Lee, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8294.
- [91] J. H. Han, S. Lee, J. Cheon, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2581–2591.
- [92] F. T. Rabouw, C. de Mello Donega, *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 58.
- [93] F. Wang, Y. Wang, Y.-H. Liu, P. J. Morrison, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 13–21.
- [94] A. W. Achtstein, A. Antanovich, A. Prudnikau, R. Scott, U. Woggon, M. Artemyev, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20156–20161.
- [95] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, B. Nadal, H. Heuclin, B. Dubertret, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 22–30.
- [96] E. Izquierdo, A. Robin, S. Keuleyan, N. Lequeux, E. Lhuillier, S. Ithurria, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10496–10501.
- [97] L. Mu, F. Wang, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3686–3693.
- [98] J. S. Son, J. H. Yu, S. G. Kwon, J. Lee, J. Joo, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3214–3219.
- [99] J. S. Son, K. Park, S. G. Kwon, J. Yang, M. K. Choi, J. Kim, J. H. Yu, J. Joo, T. Hyeon, *Small* **2012**, *8*, 2394–2402.
- [100] C. Bouet, B. Mahler, B. Nadal, B. Abecassis, M. D. Tessier, S. Ithurria, X. Xu, B. Dubertret, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 639–645.
- [101] Q. A. Akkerman, S. G. Motti, A. R. Srimath Kandada, E. Mosconi, V. D'Innocenzo, G. Bertoni, S. Marras, B. A. Kamino, L. Miranda, F. de Angelis, A. Petrozza, M. Prato, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1010–1016.
- [102] Y. Bekenstein, B. A. Koscher, S. W. Eaton, P. Yang, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16008–16011.
- [103] S. Acharya, S. Sarkar, N. Pradhan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3812–3817.
- [104] G. Almeida, S. Dogan, G. Bertoni, C. Giannini, R. Gaspari, S. Perissinotto, R. Krahne, S. Ghosh, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3005–3011.
- [105] A. H. Khan, S. Pal, A. Dalui, J. Pradhan, D. D. Sarma, S. Acharya, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1175–1182.

- [106] W.-K. Koh, N. K. Dandu, A. F. Fidler, V. I. Klimov, J. M. Pietryga, S. V. Kilina, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2152–2155.
- [107] R. Malakooti, L. Cademartiri, A. Migliori, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 66–69.
- [108] L. Li, Z. Chen, Y. Hu, X. Wang, T. Zhang, W. Chen, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1213–1216.
- [109] B. Mahler, V. Hoepfner, K. Liao, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14121–14127.
- [110] H. Park, H. Chung, W. Kim, *Mater. Lett.* **2013**, *99*, 172–175.
- [111] A. C. Berends, C. de Mello Donega, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 4077–4090.
- [112] J. S. Son, X.-D. Wen, J. Joo, J. Chae, S.-i. Baek, K. Park, J. H. Kim, K. An, J. H. Yu, S. G. Kwon, S.-H. Choi, Z. Wang, Y.-W. Kim, Y. Kuk, R. Hoffmann, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6861–6864.
- [113] Y. Wang, Y. Zhang, F. Wang, D. E. Giblin, J. Hoy, H. W. Rohrs, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2233–2243.
- [114] Y. Wang, Y.-H. Liu, Y. Zhang, P. J. Kowalski, H. W. Rohrs, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2933–2938.
- [115] W. van der Stam, F. T. Rabouw, J. J. Geuchies, A. C. Berends, S. O. M. Hinterding, R. G. Geitenbeek, J. van der Lit, S. Prévost, A. V. Petukhov, C. de Mello Donega, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6381–6389.
- [116] A. Riedinger, F. D. Ott, A. Mule, S. Mazzotti, P. N. Knüsel, S. J. P. Kress, F. Prins, S. C. Erwin, D. J. Norris, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 743–748.
- [117] F. D. Ott, A. Riedinger, D. R. Ochsenbein, P. N. Knüsel, S. C. Erwin, M. Mazzotti, D. J. Norris, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 6870–6877.
- [118] Z. Li, H. Qin, D. Guzun, M. Benamara, G. Salamo, X. Peng, *Nano Res.* **2012**, *5*, 337–351.
- [119] Y. Chen, D. Chen, Z. Li, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10009–10019.
- [120] R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346–10413.
- [121] M. R. Friedfeld, J. L. Stein, B. M. Cossairt, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8689–8697.
- [122] R. E. Dickson, M. Z. Hu, *J. Mater. Res.* **2015**, *30*, 890–895.
- [123] S. M. Harrell, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1199–1210.
- [124] S. Dolai, P. Dutta, B. B. Muhoberac, C. D. Irving, R. Sardar, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1057–1070.
- [125] B. M. Cossairt, J. S. Owen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3114–3119.
- [126] E. Groeneveld, S. van Berkum, A. Meijerink, C. de Mello Donegá, *Small* **2011**, *7*, 1247–1256.



- [127] J. Ouyang, M. B. Zaman, F. J. Yan, D. Johnston, G. Li, X. Wu, D. Leek, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13805–13811.
- [128] R. García-Rodríguez, H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1968–1975.
- [129] D. C. Gary, M. W. Terban, S. J. L. Billinge, B. M. Cossairt, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1432–1441.
- [130] C. M. Evans, A. M. Love, E. A. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17298–17305.
- [131] J. C. Newton, K. Ramasamy, M. Mandal, G. K. Joshi, A. Kumbhar, R. Sardar, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4380–4389.
- [132] Y.-H. Liu, F. Wang, Y. Wang, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17005–17013.
- [133] A. N. Beecher, X. Yang, J. H. Palmer, A. L. LaGrassa, P. Juhas, S. J. L. Billinge, J. S. Owen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10645–10653.
- [134] Y. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1165–1177.
- [135] S.-H. Yu, J. Yang, Y.-T. Qian, M. Yoshimura, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *361*, 362–366.
- [136] A. K. Kole, C. S. Tiwary, P. Kumbhakar, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5515.
- [137] J. Zhang, C. Rowland, Y. Liu, H. Xiong, S. Kwon, E. Shevchenko, R. D. Schaller, V. B. Prakapenka, S. Tkachev, T. Rajh, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 742–749.
- [138] S. Sengupta, D. D. Sarma, S. Acharya, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11585.
- [139] H. Lee, M. Wang, P. Chen, D. R. Gamelin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4221–4227.
- [140] A. B. Kashyout, H. M. A. Soliman, M. Fathy, E. A. Gomaa, A. A. Zidan, *Int. J. Photoenergy* **2012**, *2012*, 1–7.
- [141] Y. Araki, K. Ohkuno, T. Furukawa, J. Saraie, *J. Cryst. Growth* **2007**, *301-302*, 809–811.
- [142] M. A. Schreuder, K. Xiao, I. N. Ivanov, S. M. Weiss, S. J. Rosenthal, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 573–576.
- [143] A. I. Nusir, J. Aguilar, Z. Bever, M. O. Manasreh, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 51124.
- [144] Y. Jiang, W. J. Zhang, J. S. Jie, X. M. Meng, X. Fan, S.-T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1795–1800.
- [145] Y. Chan, J.-M. Caruge, P. T. Snee, Bawendi, M. G., *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2460–2462.
- [146] A. Y. Shenouda, E. S. M. El Sayed, *Ain Shams Engineering Journal* **2015**, *6*, 341–346.
- [147] P. D. Cunningham, J. B. Souza, I. Fedin, C. She, B. Lee, D. V. Talapin, *ACS Nano* **2016**, *10*, 5769–5781.

- [148] A. C. A. Silva, S. L. V. de Deus, M. J. B. Silva, N. O. Dantas, *Sens. Actuator B Chem.* **2014**, *191*, 108–114.
- [149] H. Cao, Q. Dong, L. Hu, S. Tu, R. Chai, Q. Dai, *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17*, 925.
- [150] L. Zhao, L. Hu, X. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1551–1566.
- [151] S. Ninomiya, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4681–4689.
- [152] S. J. Lim, A. Schleife, A. M. Smith, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14849.
- [153] A. Abbassi, Z. Zarhri, C. Azahaf, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, *SpringerPlus* **2015**, *4*, 543.
- [154] C.-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10086.
- [155] V. A. Fedorov, V. A. Ganshin, Y. N. Korkishko, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1991**, *126*, K5-K7.
- [156] P. Schapotschnikow, B. Hommersom, T. J. H. Vlugt, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12690–12698.
- [157] J. Lim, W. K. Bae, K. U. Park, L. Zur Borg, R. Zentel, S. Lee, K. Char, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1443–1449.
- [158] M. Sluydts, K. de Nolf, V. van Speybroeck, S. Cottenier, Z. Hens, *ACS Nano* **2016**, *10*, 1462–1474.
- [159] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [160] T.-T. Zhuang, P. Yu, F.-J. Fan, L. Wu, X.-J. Liu, S.-H. Yu, *Small* **2014**, *10*, 1394–1402.
- [161] W.-Y. Wu, S. Chakraborty, C. K. L. Chang, A. Guchhait, M. Lin, Y. Chan, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6120–6126.
- [162] M. Meyns, F. Iacono, C. Palencia, J. Geweke, M. D. Coderch, U. E. A. Fittschen, J. M. Gallego, R. Otero, B. H. Juárez, C. Klinke, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1813–1821.
- [163] C. Palencia, K. Lauwaet, L. de La Cueva, M. Acebrón, J. J. Conde, M. Meyns, C. Klinke, J. M. Gallego, R. Otero, B. H. Juárez, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6812–6818.
- [164] M. Saruyama, M. Kanehara, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3280–3282.
- [165] G.'a. Tai, J. Zhou, Guo Wanlin, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 175601.
- [166] Y. Zou, D. Li, D. Yang, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 374.
- [167] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, E. H. Sargent, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 765–771.
- [168] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 577–582.

- [169] A. Stavrinadis, G. Konstantatos, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 632–644.
- [170] J. Zhang, J. Gao, E. M. Miller, J. M. Luther, M. C. Beard, *ACS Nano* **2014**, *8*, 614–622.
- [171] J. Y. Woo, J.-H. Ko, J. H. Song, K. Kim, H. Choi, Y.-H. Kim, D. C. Lee, S. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8883–8886.
- [172] L. Yuan, R. Patterson, W. Cao, Z. Zhang, Z. Zhang, J. A. Stride, P. Reece, G. Conibeer, S. Huang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 68579–68586.
- [173] A. Shapiro, Y. Jang, A. Rubin-Brusilovski, A. K. Budniak, F. Horani, A. Sashchiuk, E. Lifshitz, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6409–6416.
- [174] D. Schreyer, *Bachelorarbeit*, Universität Hamburg, Hamburg, Deutschland, **2015**.
- [175] F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4165–4171.
- [176] T. Bielewicz, M. M. Ramin Moayed, V. Lebedeva, C. Strelow, A. Rieckmann, C. Klinke, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8248–8254.
- [177] E. M. Hutter, E. Bladt, B. Goris, F. Pietra, J. C. van der Bok, M. P. Boneschanscher, C. de Melo Donegá, S. Bals, D. Vanmaekelbergh, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6257–6262.
- [178] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18591–18598.
- [179] D. Chen, Y. Gao, Y. Chen, Y. Ren, X. Peng, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4477–4482.
- [180] G. Bertrand, A. Polovitsyn, S. Christodoulou, A. H. Khan, I. Moreels, *Chem. Commun.* **2016**.
- [181] F. Shieh, A. E. Saunders, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8538–8542.
- [182] S. Senthilkumaar, R. T. Selvi, *Appl. Phys. A* **2009**, *94*, 123–129.
- [183] Y.-H. Liu, V. L. Wayman, P. C. Gibbons, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 352–357.
- [184] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, *2*, 98–100.
- [185] L. Zhang, Q. Xu, M. Liu, L. Kong, M. Jiao, H. Mu, D. Wang, H. Wang, J. Chen, C. Yang, *Nano-scale Research Letters* **2017**, *12*, 222.
- [186] A. van der Bok, *Masterarbeit*, Universiteit Utrecht, Utrecht, Niederlande, **2015**.
- [187] B. Guzelturk, M. Olutas, S. Delikanli, Y. Kelestemur, O. Erdem, H. V. Demir, *Nanoscale* **2015**, *7*, 2545–2551.
- [188] C. E. Rowland, I. Fedin, H. Zhang, S. K. Gray, A. O. Govorov, D. V. Talapin, R. D. Schaller, *Nature materials* **2015**, *14*, 484–489.
- [189] G. Kalyuzhny, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7012–7021.

- [190] S. K. Ghosh, S. Nath, S. Kundu, K. Esumi, T. Pal, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13963–13971.
- [191] A. Antanovich, A. Prudnikau, A. Matsukovich, A. Achtstein, M. Artemyev, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5764–5775.
- [192] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 99.
- [193] A. I. Ekimov, I. A. Kudryavtsev, A. L. Efros, T. V. Yazeva, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, A. V. Rodina, D. Ricard, C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 100.
- [194] S. Ithurria, G. Bousquet, B. Dubertret, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3070–3077.
- [195] F. Wang, A. Dong, W. E. Buhro, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10888–10933.
- [196] M. R. Kim, K. Miszta, M. Povia, R. Brescia, S. Christodoulou, M. Prato, S. Marras, L. Manna, *ACS Nano* **2012**, *6*, 11088–11096.
- [197] L. de La Cueva, K. Lauwaet, R. Otero, J. M. Gallego, C. Alonso, B. H. Juarez, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4998–5004.
- [198] C. A. Feigl, A. S. Barnard, S. P. Russo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9871–9879.
- [199] V. Singh, P. K. Sharma, P. Chauhan, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 202–207.
- [200] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.-P. Boilot, M. Chamarro, *J. Cryst. Growth* **1996**, *159*, 861–866.
- [201] W. W. Yu, Y. A. Wang, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4300–4308.
- [202] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, Norris, D. J., M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 4843–4856.
- [203] M. J. Bowers, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15378–15379.
- [204] J. R. Caram, S. N. Bertram, H. Utzat, W. R. Hess, J. A. Carr, T. S. Bischof, A. P. Beyler, M. W. B. Wilson, M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 6070–6077.
- [205] R. K. Beri, P. K. Khanna, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2762.
- [206] R. Jose, N. U. Zhanpeisov, H. Fukumura, Y. Baba, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 629–636.
- [207] T. Kim, Y. K. Jung, J.-K. Lee, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5593–5600.
- [208] A. D. Dukes, J. R. McBride, S. J. Rosenthal, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6402–6408.
- [209] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. H. Foitzik, E. Langer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 85–95.
- [210] X. Huang, V. K. Parashar, M. A. M. Gijs, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 88911–88915.

- [211] R. García-Rodríguez, H. Liu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7857–7859.
- [212] N. W. Alcock, V. M. Tracy, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2243.
- [213] S. Kawabata, H. Nakagawa, *J. Lumin.* **2005**, *112*, 58–61.
- [214] S. S. Novosad, I. S. Novosad, B. M. Kalivoshka, *Phys. Solid State* **2011**, *53*, 1626.
- [215] S. W. Gaarenstroom, N. Winograd, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 3500–3506.
- [216] B. V. Crist, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra - The Elements and Native Oxides*, John Wiley & Sons, Chichester, **2000**.
- [217] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, **1990**.
- [218] E. Papirer, R. Lacroix, J.-B. Donnet, G. Nanse, P. Fioux, *Carbon* **1994**, *32*, 1341–1358.
- [219] I. Mazov, D. Krasnikov, A. Stadnichenko, V. Kuznetsov, A. Romanenko, O. Anikeeva, E. Tkachev, *Journal of Nanotechnology* **2012**, *2012*, 1–5.
- [220] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827–1836.
- [221] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167*, 103–128.
- [222] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. VandeVondele, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 15–25.
- [223] P. D. Cozzoli, L. Manna, M. L. Curri, S. Kudera, C. Giannini, M. Striccoli, A. Agostiano, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1296–1306.
- [224] A. Nag, A. Hazarika, K. V. Shanavas, S. M. Sharma, I. Dasgupta, D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 706–712.
- [225] J. S. Owen, E. M. Chan, H. Liu, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18206–18213.
- [226] H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 305–312.
- [227] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13032–13033.
- [228] K. Deka, M.P.C. Kalita, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *652*, 11–15.
- [229] A. L. Washington, M. E. Foley, S. Cheong, L. Quffa, C. J. Breshike, J. Watt, R. D. Tilley, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17046–17052.
- [230] R. S. Koster, C. Fang, A. van Blaaderen, M. Dijkstra, M. A. van Huis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22021–22024.
- [231] S. J. Lim, W. Kim, S. Jung, J. Seo, S. K. Shin, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5029–5036.

- [232] A. C. Berends, J. D. Meeldijk, M. A. van Huis, C. de Mello Donega, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 10551–10560.
- [233] A. Buffard, B. Nadal, H. Heuclin, G. Patriarche, B. Dubertret, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 90–93.
- [234] S. Sun, D. Yuan, Y. Xu, A. Wang, Z. Deng, *ACS Nano* **2016**, *10*, 3648–3657.
- [235] S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, B. Dubertret, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2455–2462.
- [236] A. Lyashchova, A. Dmytruk, I. Dmitruk, G. Klimusheva, T. Mirnaya, V. Asaula, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 88.
- [237] P. J. Morrison, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5012–5019.
- [238] Y. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1165–1177.
- [239] Y. Du, Z. Yin, J. Zhu, X. Huang, X.-J. Wu, Z. Zeng, Q. Yan, H. Zhang, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1177.
- [240] M. J. Vela, B. M. Foxman, *Cryst. Eng.* **2000**, *3*, 11–31.
- [241] K. Yu, J. Ouyang, M. B. Zaman, D. Johnston, F. J. Yan, G. Li, C. I. Ratcliffe, D. M. Leek, X. Wu, J. Stupak, Z. Jakubek, D. Whitfield, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3390–3401.
- [242] S. Kudera, M. Zanella, C. Giannini, A. Rizzo, Y. Li, G. Gigli, R. Cingolani, G. Ciccarella, W. Spahl, W. J. Parak, L. Manna, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 548–552.
- [243] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 1974–1979.

## A Anhang

### A.1 Zusätzliche Daten zu Kapitel 3.1

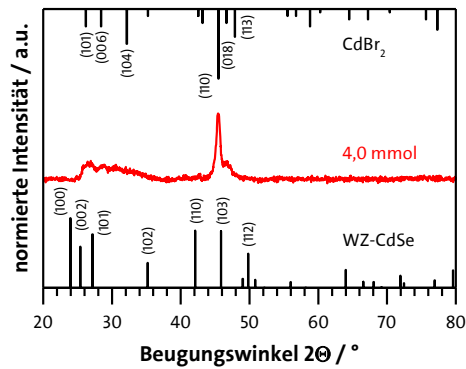


Abbildung A.1: Röntgendiffraktogramm des aus der Synthese mit 4,0 mmol Br-Hep stammenden Materials. Zum Vergleich sind die simulierte Referenzkarte für CdSe mit WZ-Struktur (unten) und die Referenzkarte für CdBr<sub>2</sub> mit trigonaler Struktur (ICCD # 00-010-0438) gezeigt.

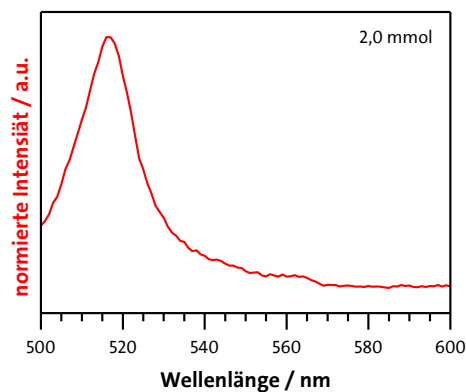


Abbildung A.2: normiertes Emissionsspektrum der ultradünnen CdSe-Nanoblätter aus der Synthese mit 2,0 mmol Br-Hep bei einer Anregungswellenlänge von 480 nm. Die standardmäßige Anregungswellenlänge ist 350 nm.

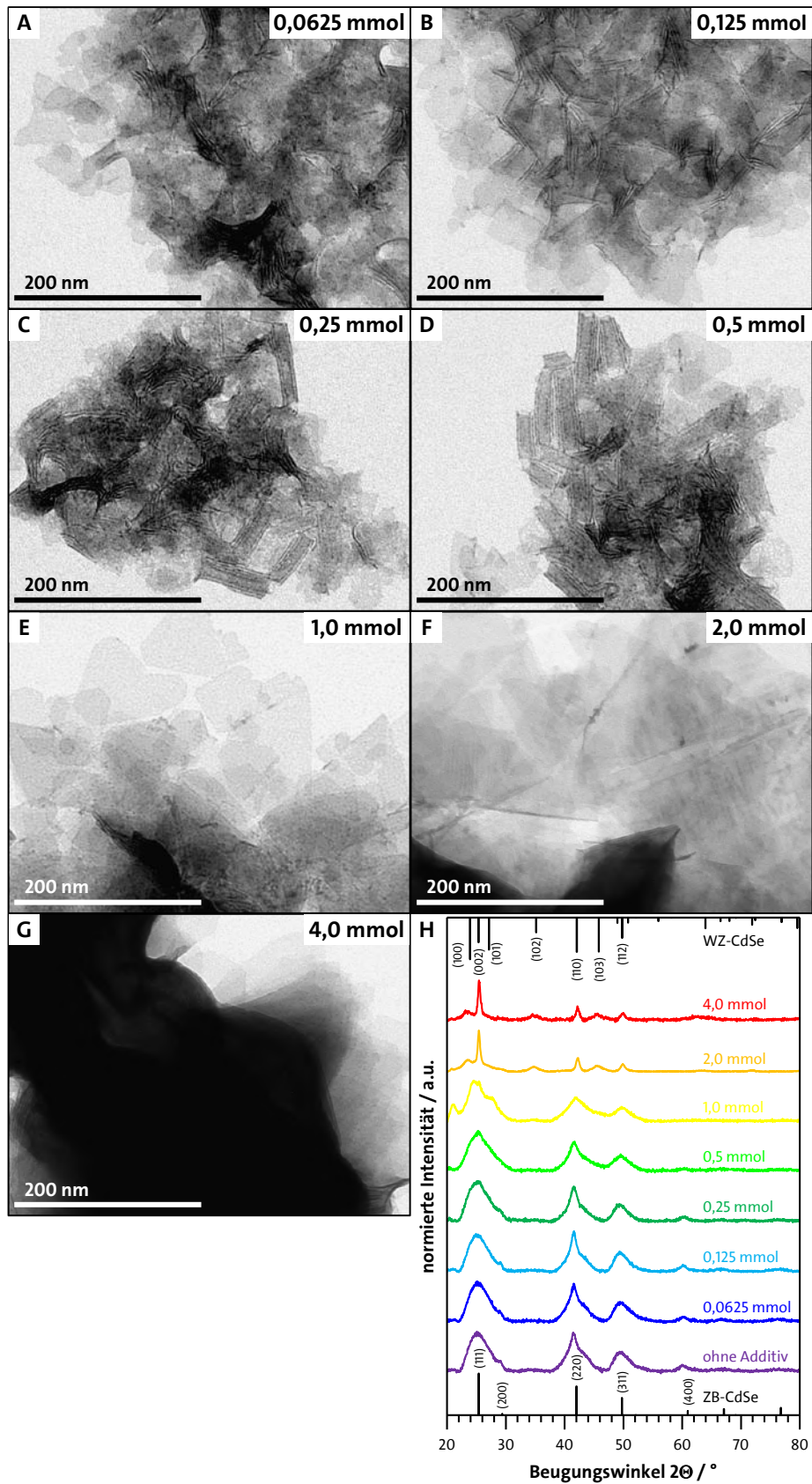


Abbildung A.3: TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1-Bromethan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt.



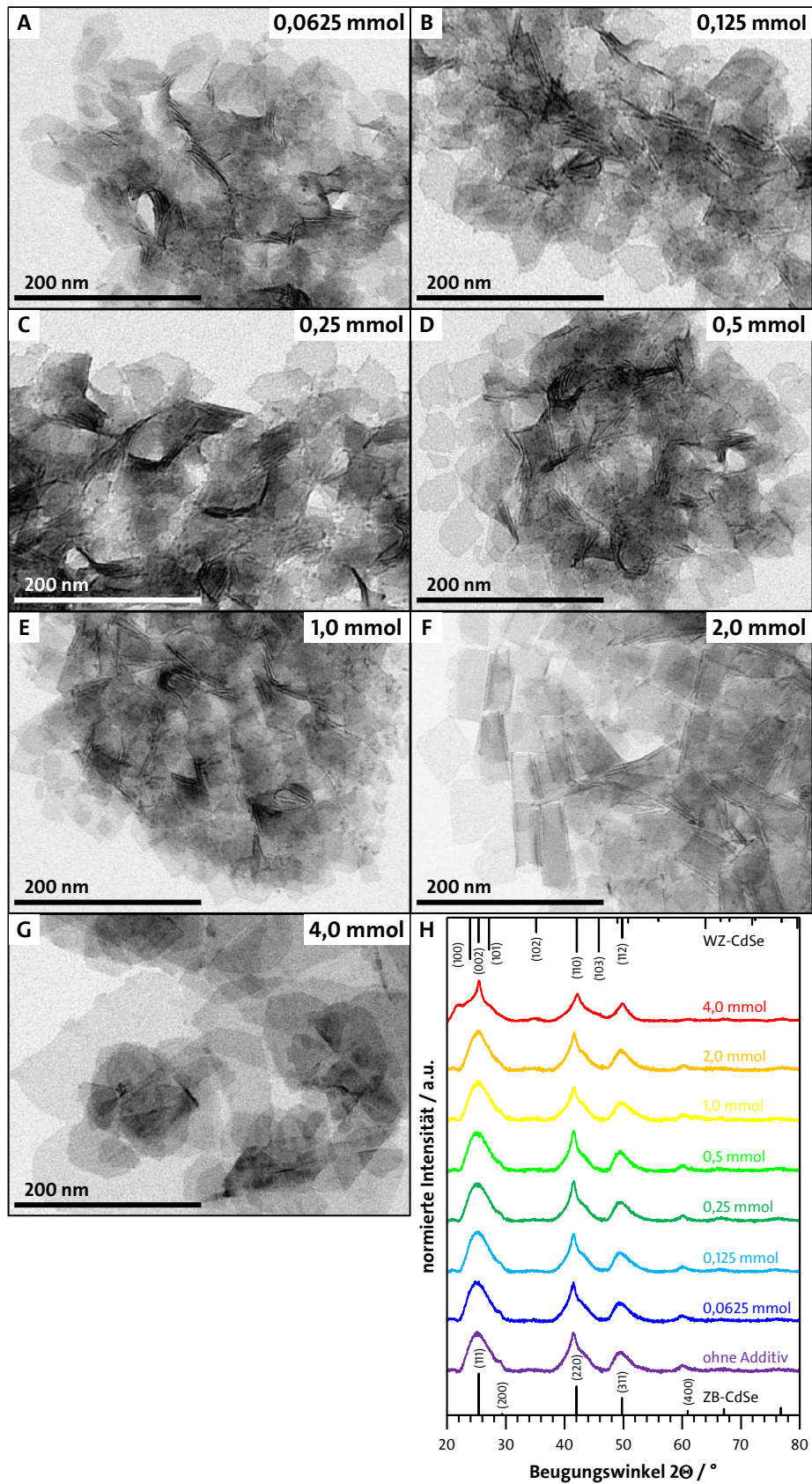


Abbildung A.4: TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1,2-Dibromethan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt.

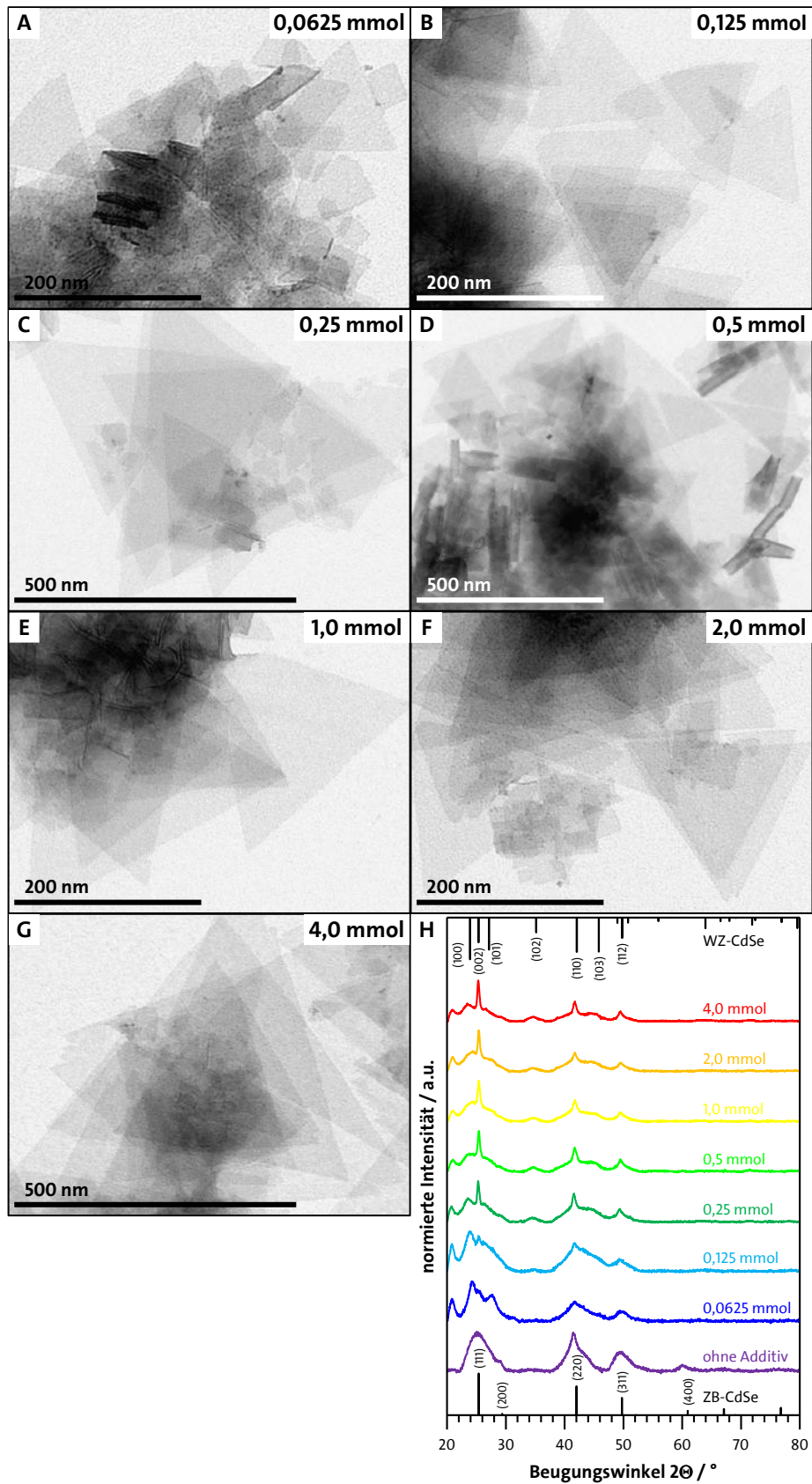
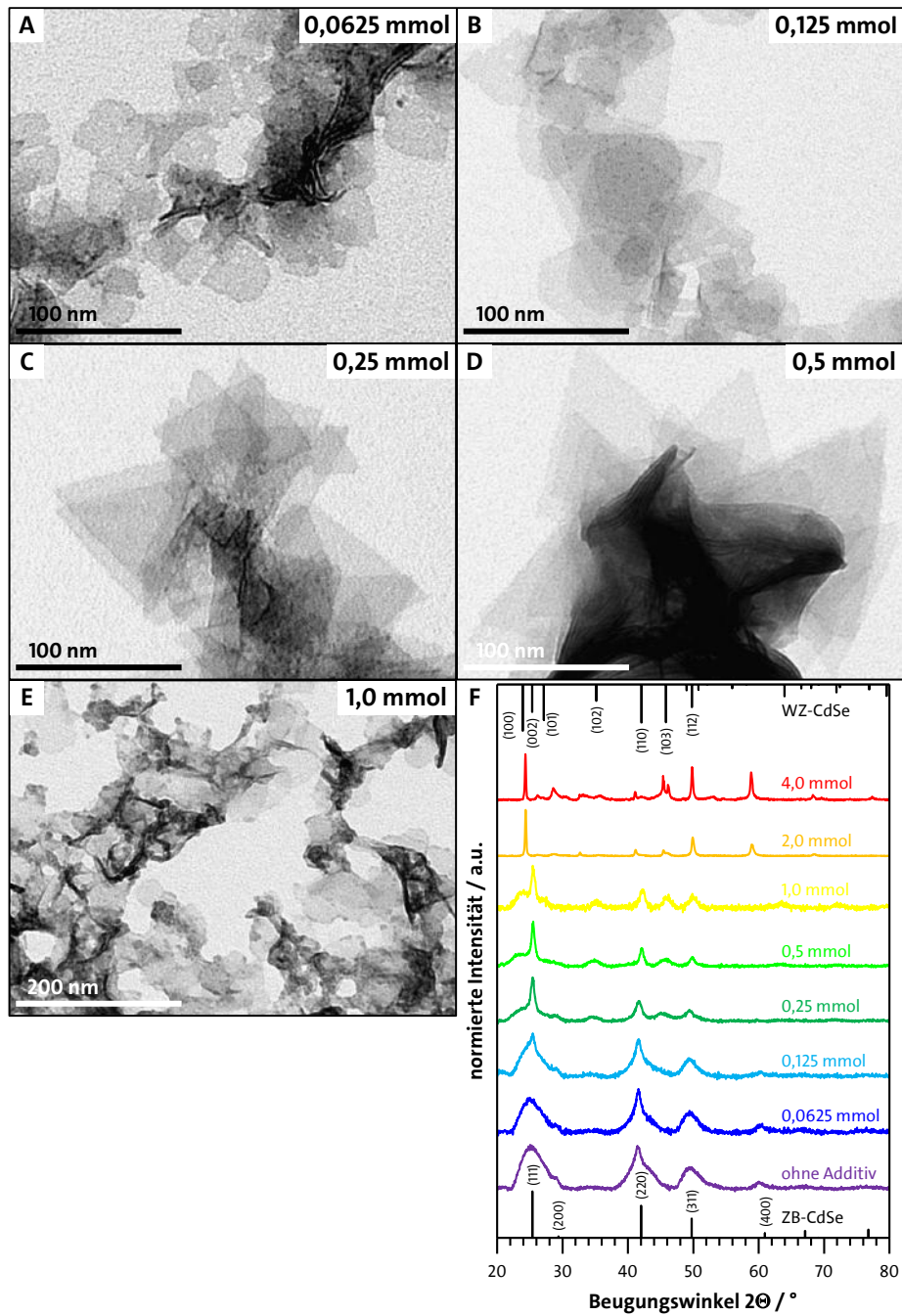
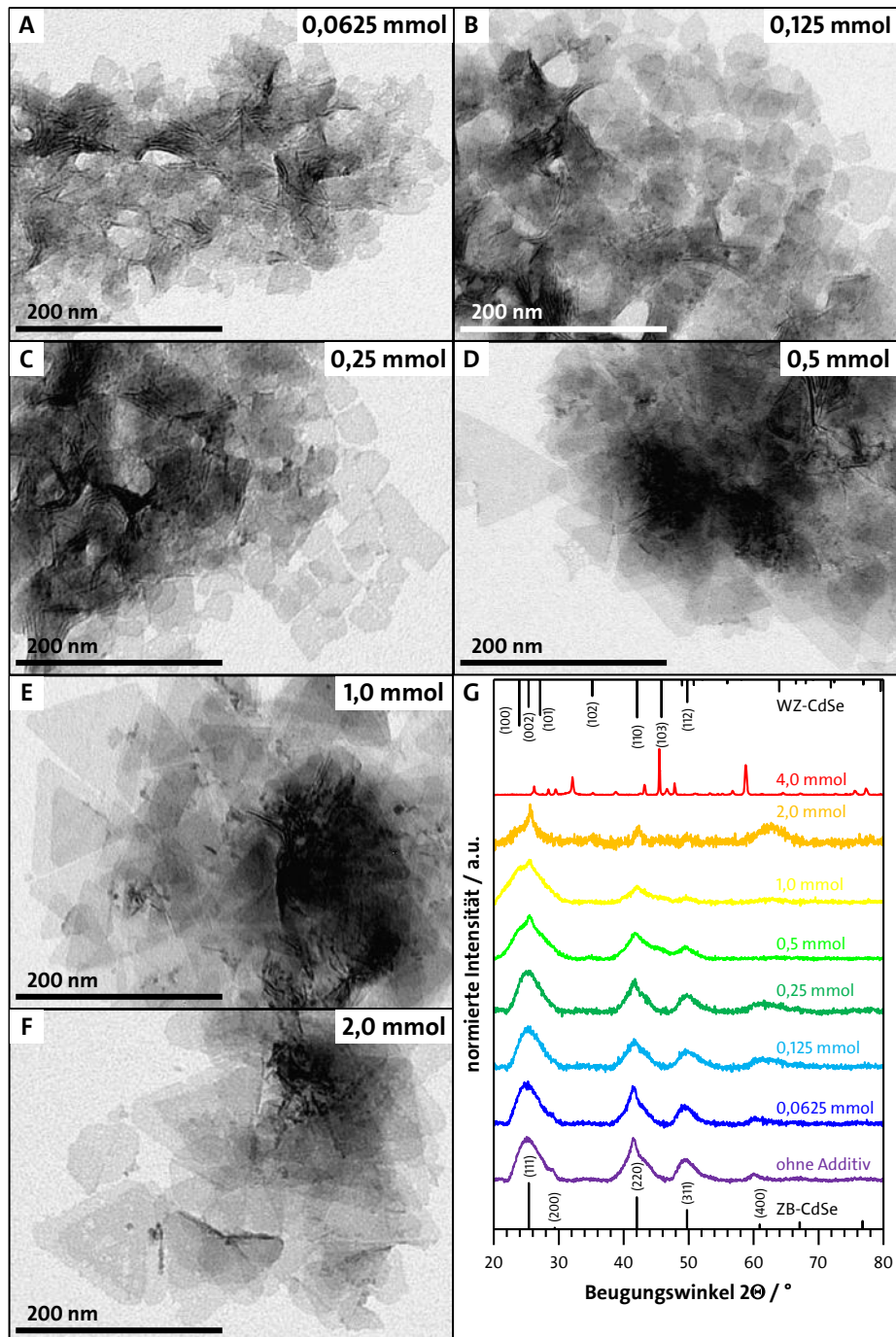


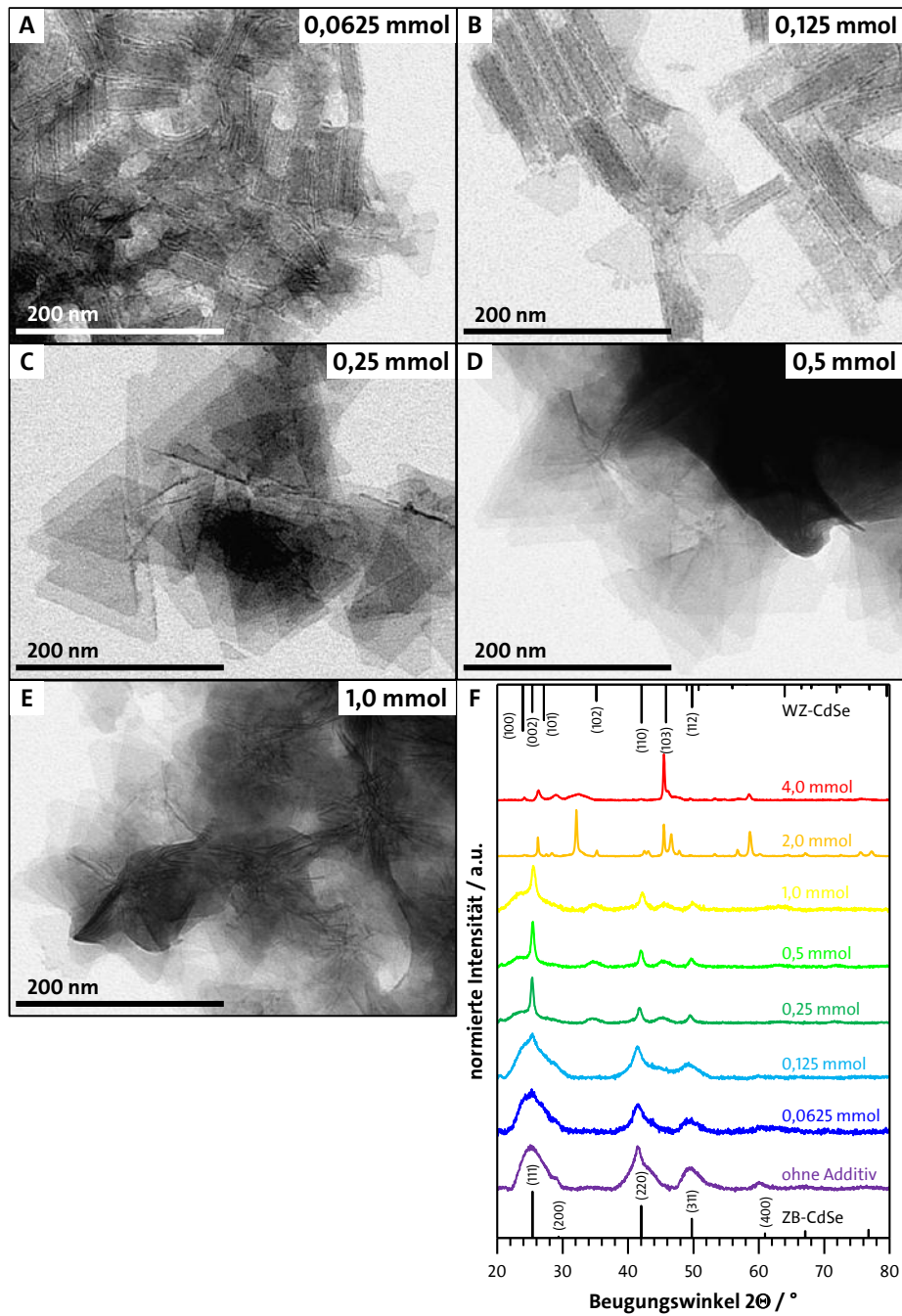
Abbildung A.5: TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 1,1,2,2-Tetrabromethan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt.



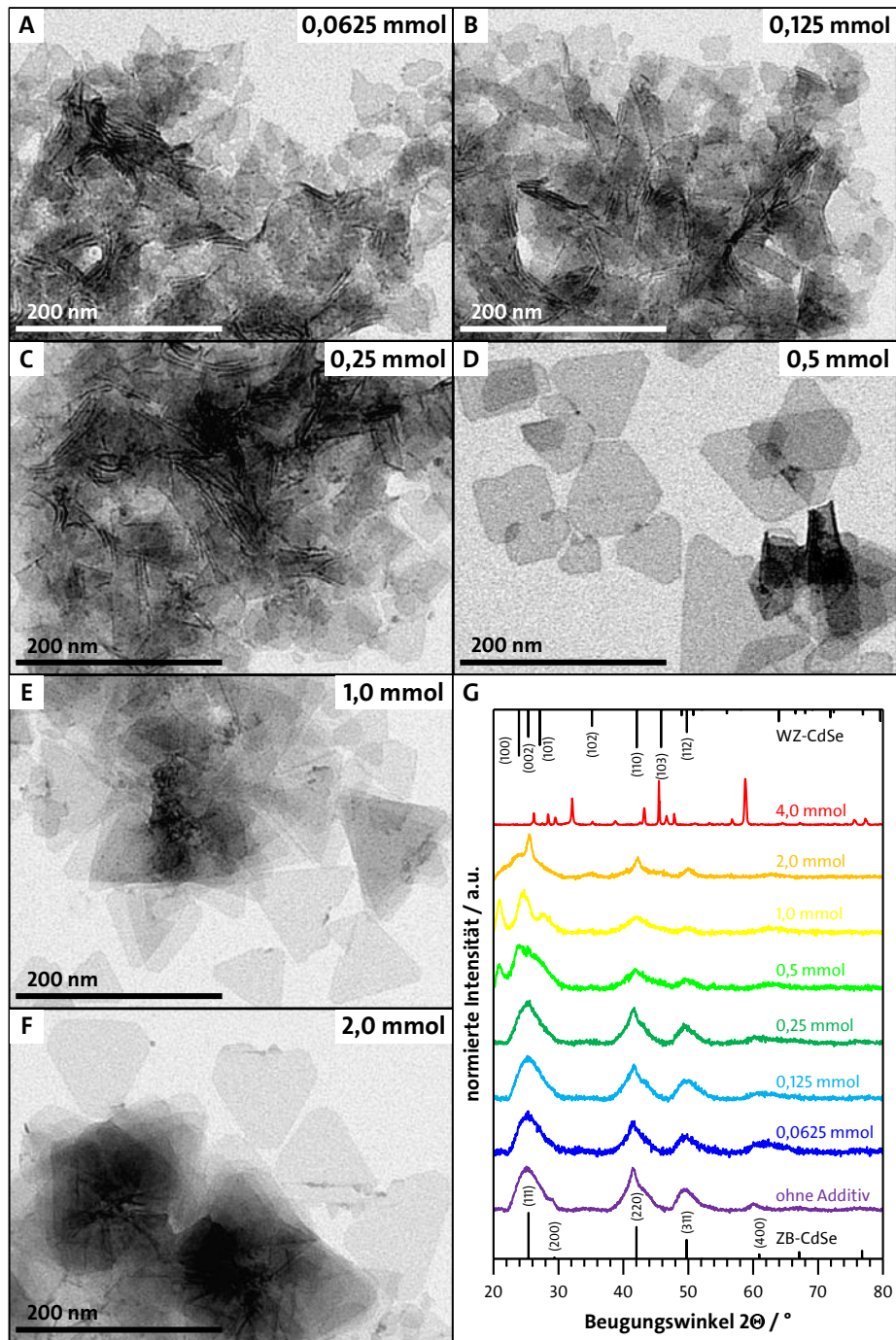
**Abbildung A.6:** TEM-Aufnahmen (A–E) und Röntgendiffraktogramme (F) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheseriehe mit 1,7-Dibromheptan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe bei der mit 2,0 mmol und 4,0 mmol 1,7-Dibromheptan hergestellten Probe können dem makroskopischen  $\text{CdBr}_2$  (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden.



**Abbildung A.7:** TEM-Aufnahmen (A–F) und Röntgendiffraktogramme (G) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheserieihe mit 1-Bromdecan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe bei der mit 4,0 mmol 1-Bromdecan hergestellten Probe können dem makroskopischen  $\text{CdBr}_2$  (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden.



**Abbildung A.8:** TEM-Aufnahmen (A–E) und Röntgendiffraktogramme (F) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheseriehe mit 1,10-Dibromdecan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe bei der mit 2,0 mmol und 4,0 mmol 1,10-Dibromdecan hergestellten Proben können dem makroskopischen  $\text{CdBr}_2$  (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden.



**Abbildung A.9:** TEM-Aufnahmen (A–F) und Röntgendiffraktogramme (G) der CdSe-Nanoblätters aus der Syntheserieihe mit 1-Bromtetradecan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe bei der mit 4,0 mmol 1-Bromtetradecan hergestellten Probe können dem makroskopischen  $\text{CdBr}_2$  (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden.

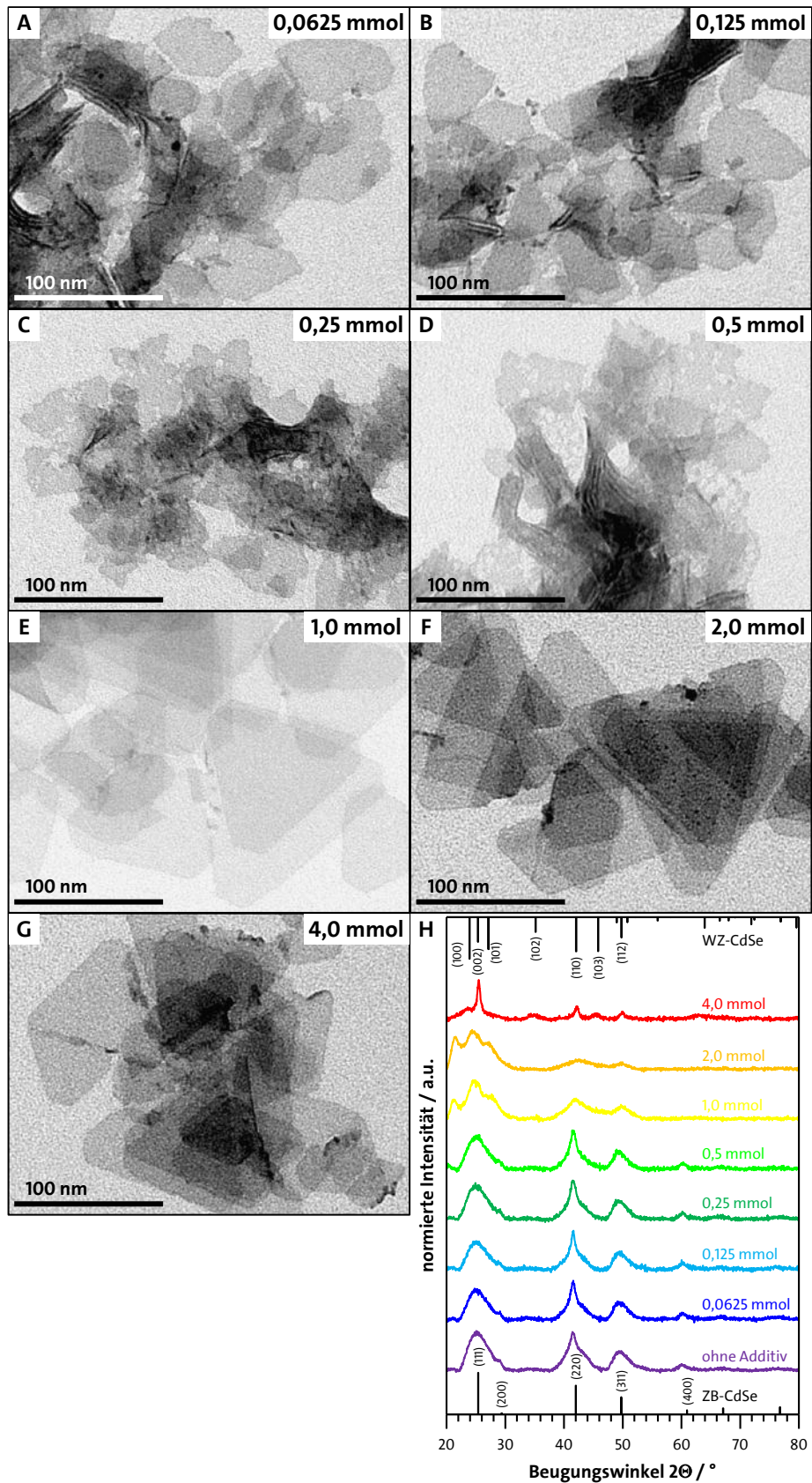
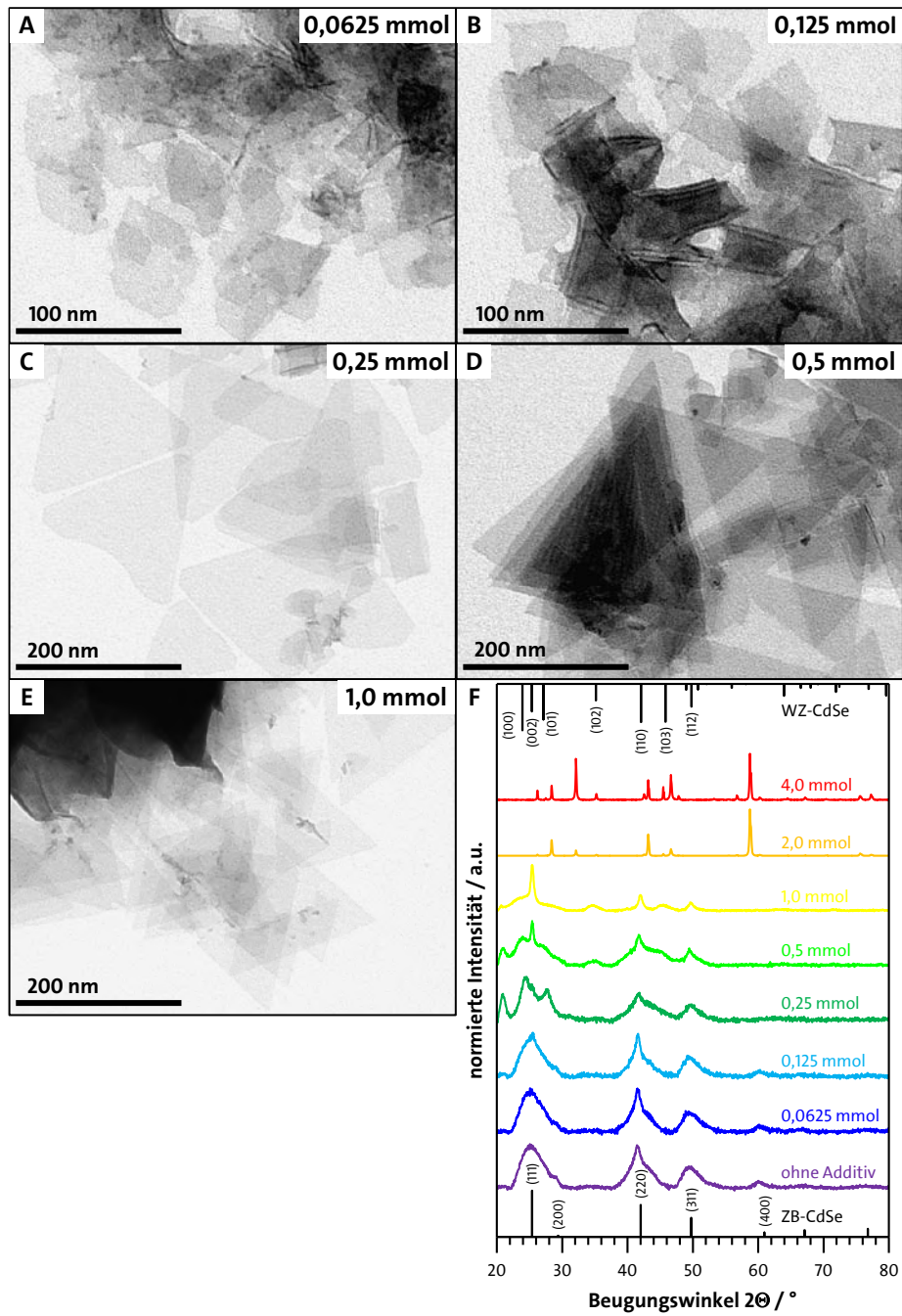
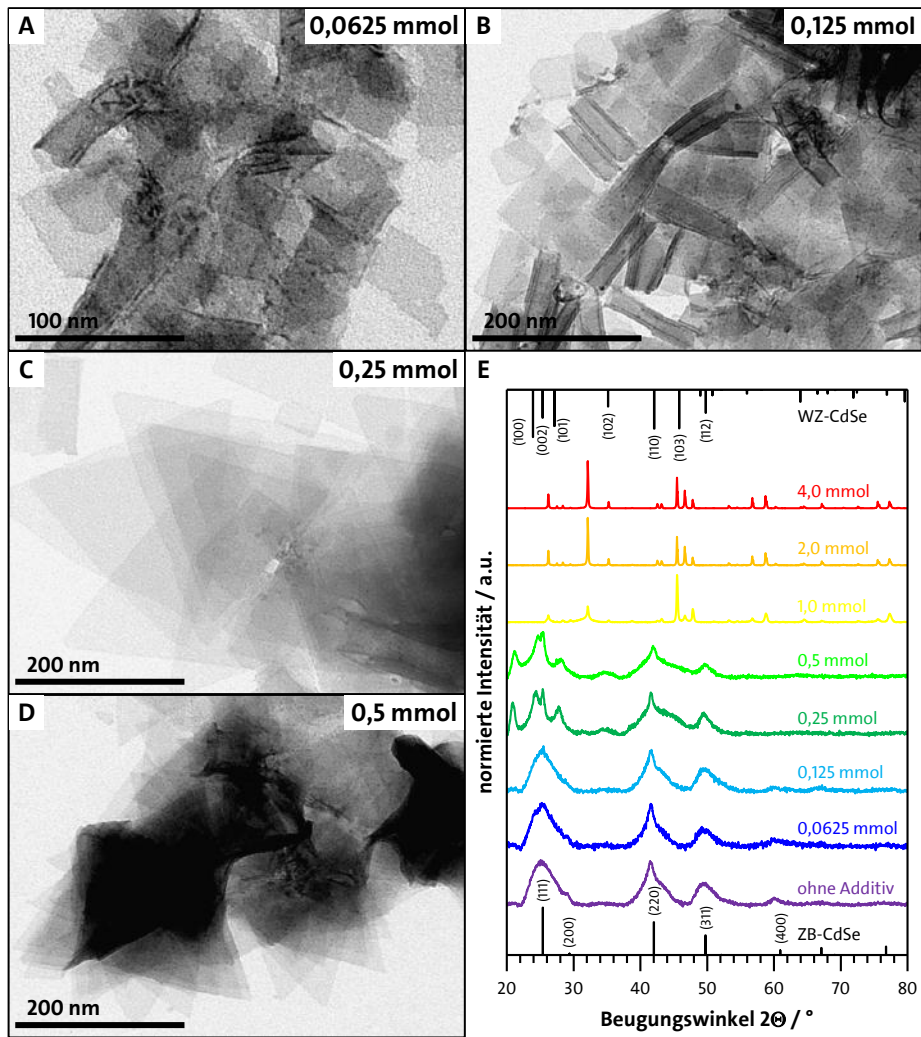


Abbildung A.10: TEM-Aufnahmen (A–G) und Röntgendiffraktogramme (H) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheserihe mit 1-Brombutan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt.

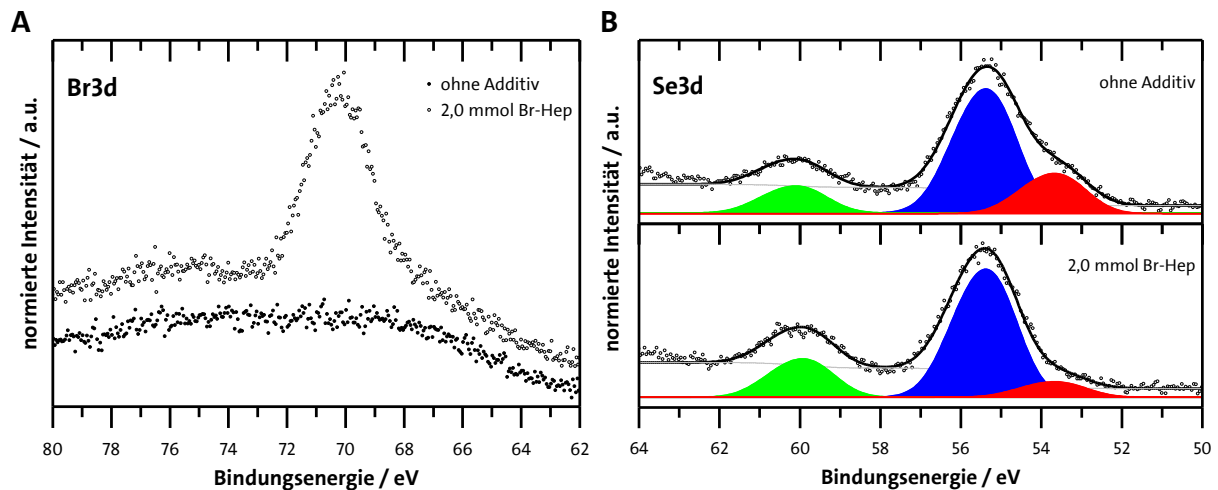


**Abbildung A.11:** TEM-Aufnahmen (A–E) und Röntgendiffraktogramme (F) der CdSe-Nanoblätter aus der Syntheserieihe mit 2-Brombutan. Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe bei der mit 2,0 mmol und 4,0 mmol 2-Brombutan hergestellten Proben können dem makroskopischen  $\text{CdBr}_2$  (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden.



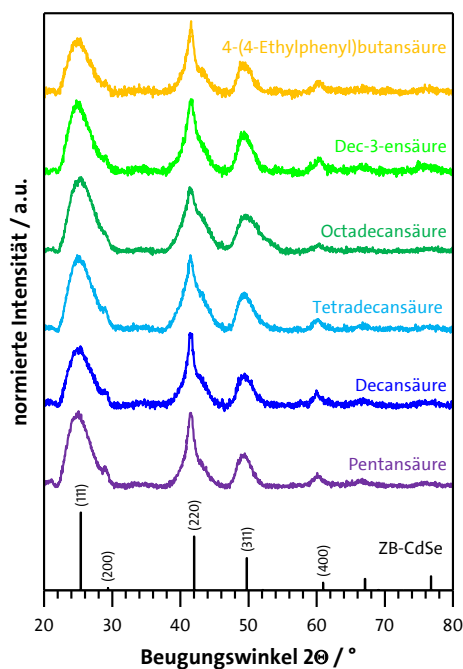


**Abbildung A.12: TEM-Aufnahmen (A–D) und Röntgendiffraktogramme (E) der CdSe-Nanoblätter aus der Synthesereihe mit 2-Brom-2-methylpropan.** Zum Vergleich der Kristallstruktur sind die simulierten Referenzkarten für CdSe mit WZ-Struktur (oben) und ZB-Struktur (unten) gezeigt. Die Reflexe bei der mit 1,0 mmol, 2,0 mmol und 4,0 mmol 2-Brom-2-methylpropan hergestellten Proben können dem makroskopischen  $\text{CdBr}_2$  (ICCD # 00-010-0438) zugeordnet werden.

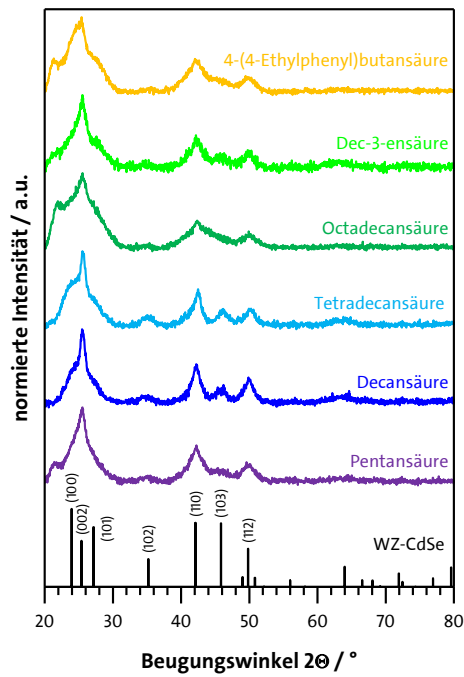


**Abbildung A.13:** hochauflösende XP-Spektren im Energiebereich der Br3d-Signale (A) und Se3d-Signale (B) für die ZB-CdSe-Nanoblätter (ohne Additiv) und WZ-CdSe-Nanoblätter (2,0 mmol Br-Hep). (A) Punkt: ohne Additiv; Kreis: 2,0 mmol Br-Hep. (B) Neben den Messdaten (Punkte) und der Untergrundkorrektur (graue Linie) ist der kumulative Fit (schwarze Linie) aus den einzelnen Fit-Funktionen (farbige Flächen) dargestellt. Die Spektren sind bei einer Photonenergie von 1487 eV aufgenommen worden, wobei HPOG mit seinem C1s-Signal bei 284,5 eV als Referenz für die Bindungsenergie verwendet worden ist.

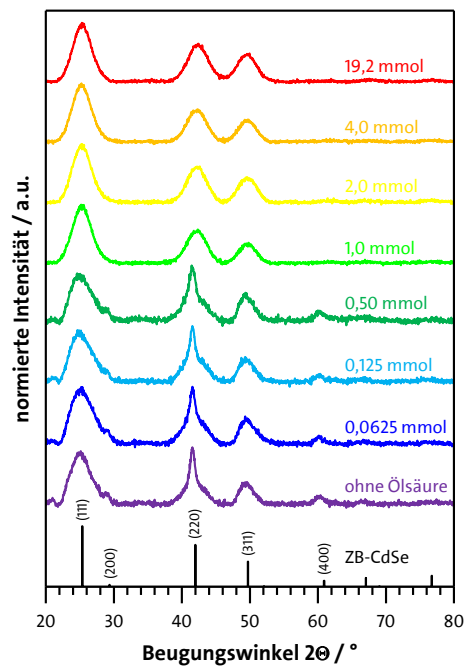
## A.2 Zusätzliche Daten zu Kapitel 3.2



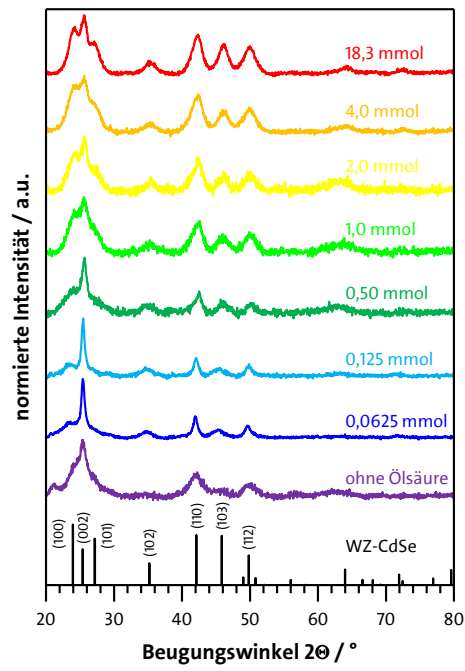
**Abbildung A.14:** Röntgendiffraktogramme von CdSe-Nanokristallen aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren. Die Carbonsäuren sind anstelle von Ölsäure eingesetzt worden bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen.



**Abbildung A.15:** Röntgendiffraktogramme von CdSe-Nanokristallen aus der WZ-CdSe-Synthese mit unterschiedlich strukturierten Carbonsäuren. Die Carbonsäuren sind anstelle von Ölsäure eingesetzt worden bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen.



**Abbildung A.16:** Röntgendiffraktogramme der CdSe-Nanokristalle aus der ZB-CdSe-Synthese (ohne Additiv) mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure. Bei der Synthese mit 19,2 mmol Ölsäure ist das Lösungsmittel Diphenylether vollständig gegen Ölsäure ausgetauscht worden.



**Abbildung A.17:** Röntgendiffraktogramme der CdSe-Nanokristalle aus der WZ-CdSe-Synthese mit unterschiedlichen Stoffmengen an Ölsäure. Bei der Synthese mit 18,3 mmol Ölsäure ist das Lösungsmittel Diphenylether vollständig gegen Ölsäure ausgetauscht worden.

## B Sicherheit

### Sicherheitsinformationen für verwendete Substanzen

Die Sicherheitsinformationen für die verwendeten Chemikalien entstammen den online verfügbaren Sicherheitsdatenblättern der jeweiligen Hersteller (Stand: 09.2018). Die Gefahrenpiktogramme zu den entsprechenden Nummern sind in Abbildung B.1 dargestellt.

| Substanz                  | Gefahrenpiktogramm & Signalwort  | H-Sätze                   | P-Sätze   |
|---------------------------|--|---------------------------|---|
| Aceton                    | 02 07 Achtung  | 225-319-336<br><br>EUH066 | 210-233-241-243-261-271-280-303+361+353-304+340-305+351+338-312-337+313-370+378-403+235-405-501 |
| 2-Brom-2-methylpropan     | 02 Gefahr  | 225                       | 210   |
| 1-Brombutan               | 02 07 Gefahr   | 225-315                   | 210-280-302+352   |
| 2-Brombutan               | 02 07 Gefahr   | 225-315-319-335-412       | 210-264-280-303+361+353-304+340-312-332+313-337+313   |
| 1-Bromdecan               | 07 Achtung   | 315-319-332-335           | 261-280-302+352-304+340-305+351+338   |
| 1-Bromethan               | 02 07 08 Gefahr  | 225-302-332-351-420       | 210-264-280-301+330+331-312-502   |
| 1-Bromheptan              | 02 Achtung   | 226                       | -   |
| 1-Bromtetradecan          | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |                           |   |
| Cadmiumacetat Dihydrat    | 07 08 09 Gefahr  | 302-312-332-350-400-410   | 280-301+330+331-302+352-304+340-312   |
| Cadmiumbromid Tetrahydrat | 07 08 09 Gefahr  | 302+312+332-350+410       | 201-261-273-280-308+313-501   |
| Cadmiumselenid            | 06 08 09 Gefahr  | 301+331-312-350-373-410   | 201-261-273-301+310+330-308+313-403+233   |
| Chininsulfat Dihydrat     | 07 Achtung   | 302-312-315-319-332-335   | 261-280-304+340-305+351+338-405-501   |
| 1-Chlorheptan             | 02 Achtung   | 226                       | 210-370+378   |

| Substanz                     | Gefahrenpiktogramm & Signalwort  | H-Sätze                         | P-Sätze   |
|------------------------------|--|---------------------------------|---|
| Chloroform                   | 06 08 Gefahr   | 302-315-319-331-351-361d-372    | 302+352-304+340-305+351+338-308+310   |
| Dec-3-ensäure                | 07 Achtung   | 315-319-335                     | 261-264-271-280-302+352-304+340-305+351+338-312-332+313-337-362-363-405-501 |
| Decansäure                   | 07 Achtung   | 315-319-412                     | 305+351+338   |
| 1,4-Dibrombutan              | 05 06 Gefahr   | 301-315-318-335-412             | 261-273-280-301+310-305+351+338   |
| 1,10-Dibromdecan             | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |                                 |   |
| 1,2-Dibromethan              | 06 08 09 Gefahr  | 301-311-315-319-331-335-350-411 | 261-273-280-302+350-304+340-305+351+338-308+313                             |
| 1,7-Dibromheptan             | 06 Gefahr  | 300-319                         | 264-301+310-305+351+338   |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid | 02 07 08 Gefahr  | 226-312-319-332-360D            | 201-210-303+361+353-305+351+338- 405-501                                    |
| Diphenylether                | 07 09 Achtung  | 319-411                         | 273-305+351+338   |
| 4-(4-Ethylphenyl)-butansäure | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |                                 |   |
| 1-Iodheptan                  | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |                                 |   |
| Methanol                     | 02 06 08 Gefahr  | 225-301-311-331-370             | 210-243-280-302+352-304+340-309+310   |
| Octadecansäure               | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |                                 |   |
| Ölsäure                      | Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. |                                 |   |
| Pentansäure                  | 05 07 Gefahr   | 302-314-412                     | 260-301+330+331-303+361+353-305+351+338- 405-501                            |
| Schwefelsäure                | 05 Gefahr  | 290-314                         | 280-301+330+331-302+352-304+340-305+351+338-308+310                         |
| Selen                        | 06 08 Gefahr   | 301+331-373-413                 | 260-273-301+310-304+340-405-501   |

| Substanz                     | Gefahrenpiktogramm & Signalwort | H-Sätze                  | P-Sätze   |
|------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---|
| 1,1,2,2-Tetrabromethan       | 06 Gefahr                       | 319-330-412              | 273-280-301+312-304+340-305+351+338-310                                     |
| Tetradecansäure              | 07 Achtung                      | 319                      | 264-280-305+351+338   |
| Toluol                       | 02 07 08 Gefahr                 | 225-304-315-336-361d-373 | 202-210-243-260-280-301+310-303+361+353-304+340-308+313-331                 |
| Tri- <i>n</i> -octylphosphin | 05 09 Gefahr                    | 314-400-410              | 264-273-280-301+330+331-303+361+353-304+340-305+351+338-310-363-391-405-501 |

## Gefahrenhinweise nach GHS (H-Sätze)

### physikalische Gefahren

- H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.  
H226 Flüssigkeit und Dampf entzündbar.  
H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

### Gesundheitsgefahren

- H300 Lebensgefährlich bei Verschlucken.  
H301 Giftig bei Verschlucken.  
H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.  
H304 Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.  
H311 Giftig bei Hautkontakt.  
H312 Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.  
H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.  
H315 Verursacht Hautreizungen.  
H318 Verursacht schwere Augenschäden.  
H319 Verursacht schwere Augenreizung.  
H330 Lebensgefahr bei Einatmen.  
H331 Giftig bei Einatmen.  
H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.  
H335 Kann die Atemwege reizen.  
H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

|                   |  |
|-------------------|--|
| H350              | Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).  |
| H351              | Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).   |
| H360D             | Kann das Kind im Mutterleib schädigen.   |
| H361d             | Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.  |
| H370              | Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).                          |
| H372              | Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).       |
| H373              | Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H301 + H331       | Giftig bei Verschlucken oder Einatmen.   |
| H302 + H312+ H332 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.  |

#### **Umweltgefahren**

|      |   |
|------|---|
| H400 | Sehr giftig für Wasserorganismen.   |
| H410 | Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.                                  |
| H411 | Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.                                       |
| H412 | Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.                                    |
| H413 | Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.                          |
| H420 | Schädigt die öffentliche Gesundheit und die Umwelt durch Ozonabbau in der äußeren Atmosphäre. |

## **Ergänzende Gefahrenmerkmale und Kennzeichnungselemente nach GHS (EUH-Sätze)**

|        |   |
|--------|---|
| EUH066 | Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen. |
|--------|---|



## Sicherheitshinweise nach GHS (P-Sätze)

### Prävention

|      |   |
|------|---|
| P201 | Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.  |
| P202 | Vor Gebrauch alle Sicherheitsratschläge lesen und verstehen.  |
| P210 | Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen. |
| P233 | Behälter dicht verschlossen halten.   |
| P241 | Explosionsgeschützte [elektrische/Lüftungs-/Beleuchtungs-/...] Geräte verwenden.                          |
| P243 | Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen.   |
| P260 | Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.   |
| P261 | Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.   |
| P264 | Nach Handhabung ... gründlich waschen.  |
| P271 | Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.  |
| P273 | Freisetzung in die Umwelt vermeiden.  |
| P280 | Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.  |

### Reaktion

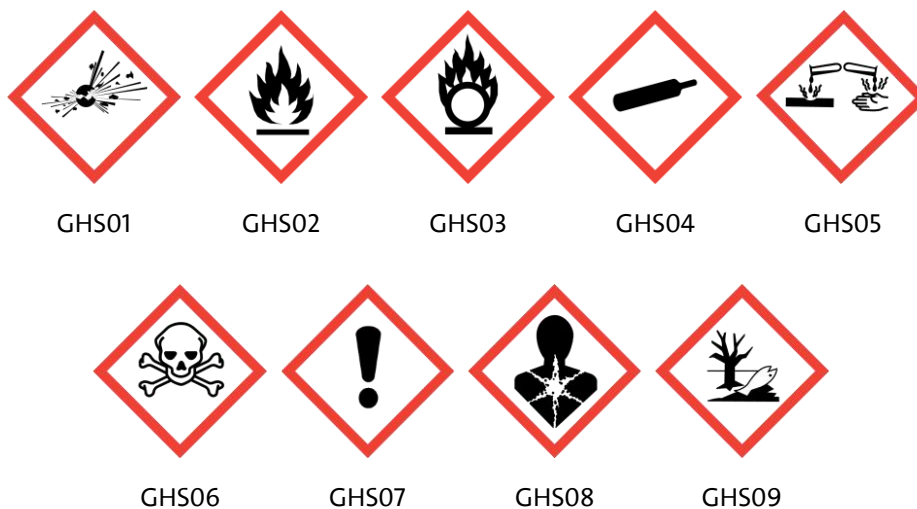
|                |   |
|----------------|---|
| P310           | Sofort Giftinformationszentrum/Arzt/... anrufen.  |
| P312           | Bei Unwohlsein: Giftinformationszentrum /Arzt/... anrufen.  |
| P331           | Kein Erbrechen herbeiführen.  |
| P337           | Bei anhaltender Augenreizung:   |
| P362           | Kontaminierte Kleidung ausziehen.   |
| P363           | Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.   |
| P391           | Ausgetretene Mengen auffangen.  |
| P301+P310      | Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum /Arzt/... anrufen.   |
| P301+P310+P330 | Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum / Arzt anrufen.<br>Mund ausspülen.   |
| P301+P312      | Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum /Arzt/ ... anrufen.  |
| P301+P330+P331 | Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.  |
| P302+P350      | Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen  |
| P302+P352      | Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser/... waschen.  |
| P303+P361+P353 | Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen]. |
| P304+P340      | Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.  |

|                |  |
|----------------|--|
| P305+P351+P338 | Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| P308+P310      | Bei Exposition oder falls betroffen: Sofort Giftinformationszentrum /Arzt/... anrufen.   |
| P308+P313      | Bei Exposition oder falls betroffen:<br>Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.   |
| P309+P310      | Bei Exposition oder Unwohlsein: Sofort Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.   |
| P332+P313      | Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.  |
| P337+P313      | Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.   |
| P370+P378      | Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.  |

**Aufbewahrung**

|           |  |
|-----------|--|
| P405      | Unter Verschluss aufbewahren.  |
| P403+P233 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.               |
| P403+P235 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.                                      |
| P501      | Inhalt/Behälter ... zuführen.  |
| P502      | Informationen zur Wiederverwendung/ Wiederverwertung beim Hersteller/ Lieferanten erfragen |

**Gefahrenpiktogramme**



**Abbildung B.1: GHS-Gefahrenpiktogramme.** GHS01 – Explosionsgefahr, GHS02 – entzündlich, GHS03 – brandfördernd, GHS04 – komprimierte Gase, GHS05 – ätzend, GHS06 – giftig, GHS07 – Achtung, GHS08 – Gesundheitsgefahr, GHS09 – Umweltgefahr.

## Publikationen

### Peer-reviewed Artikel

- F. Li, M. M. Ramin Moayed, **F. Gerdes**, S. Kull, E. Klein, R. Lesyuk, C. Klinke. Colloidal Tin Sulfide Nanosheets: Formation Mechanism, Ligand-mediated Shape Tuning and Photo-detection, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 9410-9419.
- **F. Gerdes**, E. Klein, S. Kull, M. M. Ramin Moayed, R. Lesyuk, C. Klinke. Review: Halogens in the Synthesis of Colloidal Semiconductor Nanocrystals, *Z. Phys. Chem.* **2018**, *232*, 1267–1280.
- **F. Gerdes**, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke. Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4165–4171.
- R. Li, J. Zhang, R. Tan, **F. Gerdes**, Z. Luo, H. Xu, J. A. Hollingsworth, C. Klinke, O. Chen, Z. Wang. Competing Interactions between Various Entropic Forces toward Assembly of Pt<sub>3</sub>Ni Octahedra into a Body-Centered Cubic Superlattice, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 2792–2799.
- **F. Gerdes**, M. Volkmann, C. Schliehe, T. Bielewicz, C. Klinke, Sculpting of Lead Sulfide Nanoparticles by Means of Acetic Acid and Dichloroethane, *Z. Phys. Chem.* **2015**, *229*, 139-151.

### Vorträge

- **F. Gerdes**, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke. Phase and Shape Control of Ultrathin CdSe Nanosheets by Bromine Compounds, *nanoGe September Meeting “International Conference on Solution-based Two-dimensional Nanomaterials (Sol2D16)”*, Berlin, Deutschland, **2016**.

### Posterbeiträge

- **F. Gerdes**, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke. Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets, *International WE-Heraeus-Physics School “Exciting nanostructures: Probing and tuning the electronic properties of confined systems”*, Bad Honnef, Deutschland, **2017**.

- **F. Gerdes**, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke. Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets, *NaNax8*, Braga, Portugal, **2017**.
- **F. Gerdes**, C. Navío, B. H. Juárez, C. Klinke. Phase and Shape Control of Ultrathin CdSe Nanosheets by Bromine Compounds, *MRS Fall Meeting*, Boston, USA, **2016**.
- **F. Gerdes**, C. Klinke. Shape and Phase Control of Two-dimensional CdSe Nanocrystals by Halogen Compounds, *NaNax7*, Marburg, Deutschland, **2016**.
- **F. Gerdes**, M. Volkmann, C. Schliehe, T. Bielewicz, C. Klinke. Sculpting of Lead Sulfide Nanoparticles by Means of Acetic Acid and Dichloroethane, *DPG Summerschool "Physical properties of nanoparticles: Characterization and applications"*, Bad Honnef, Deutschland. **2015**.

## Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich jenen meine Dankbarkeit aussprechen, die mich während dieser aufregenden, unvergesslichen und lehrreichen Zeit meines Lebens unterstützt und begleitet und somit zum Gelingen dieser Promotion beigetragen haben.

Ich danke Prof. Dr. Christian Klinke herzlichst für seine Unterstützung, dieses interessante und herausfordernde Thema selbstbestimmt und mit einem hohen Maß an Freiheiten durchführen zu können. Die Bereitstellung von exzellenten Forschungsbedingungen, die unzähligen, anregenden Diskussionen sowie das gegenseitige Näherbringen der physikalischen bzw. chemischen Welt machten dieses Projekt zu einem Erfolg. Auch für das entspannte und unkomplizierte Miteinander, die stets offene Tür sowie die Unterhaltungen abseits der Wissenschaft möchte ich mich bedanken. Des Weiteren gilt mein Dank für die Ermöglichung zur Teilnahme an Konferenzen, wodurch sich für mich nicht nur neue Diskussionspartner, sondern auch so manche potenzielle Kooperation ergab, als auch für die DFT-Berechnungen, die in dieser Arbeit enthalten sind.

Ich danke dem *European Research Council* via dem *ERC Starting Grant "2D-SYNETRA"* (*Seventh Framework Program FP7*, Projekt: 304980) für die finanzielle Unterstützung, welche mir nicht nur den Lebensunterhalt, sondern auch den Austausch mit anderen Nanobegeisterten und die thematische Fortbildung bei Konferenzen in dieser Zeit ermöglichte. Auch bedanke ich mich für die dadurch zustande gekommene Gestaltungsfreiheit bei diesem Projekt, sodass den Ideen keine finanziellen Grenzen gesetzt waren, z.B. in Form von seltenen und folglich teuren Chemikalien.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Klinke, die ich kennenlernen und mit denen ich zusammenarbeiten durfte. Nicht nur für deren freundliche Aufnahme, für das entspannte und kooperative Miteinander, im Büro und Labor und für die zahlreichen wissenschaftlichen und anderweitigen Diskussionen bedanke ich mich, sondern auch für die vielen schönen Unternehmungen und Erinnerungen, die ich aus dieser Zeit mitnehme. Ich danke ihnen einfach dafür, dass sie Teil eine der aufregendsten Zeit meines Lebens gewesen sind. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Rostyslav Lesyuk, der mir mit seinem Wissen, seinem

unglaublichen Engagement und langen Diskussionen geholfen hat, meine Arbeit abzurunden und ihr den letzten Schliff zu geben.

Ich danke meinen Bachelor-Studenten Dominik Schreyer und Mark-Tilo Schmitt, der bereits als Praktikant mitwirkte, sowie meinen Praktikanten Frederic Leuffert und Daniel Schwarzkopf für ihre praktische und fleißige Unterstützung im Labor und für die wertvollen und umfangreichen Beiträge zu diesem Projekt, auch wenn nicht alles einen Platz in der vorliegenden Arbeit gefunden hat. Ohne diesen Einsatz wäre so manche Idee nie entstanden und umgesetzt worden.

Ich danke Dr. Beatriz H. Juárez vom Instituto IMDEA Nanociencia und Universidad Autónoma de Madrid für die vielen Diskussionen und hilfreichen Vorschläge zum Thema Halogene und CdSe, für die unterstützende Auswertung der XPS-Daten und für die daraus resultierende gemeinsame Publikation.

Ich danke Dr. Cristina Navío vom Instituto IMDEA Nanociencia, Madrid, für die Durchführung der XPS-Messungen und die Dekonvolution der Daten.

Ich danke allen Mitgliedern des Instituts für physikalische Chemie für ihre technischen und organisatorischen Unterstützungen. Mein Dank gilt dabei besonders Daniela Weinert und Stefan Werner für die Einführung in die Welt der Elektronenmikroskopie, für die HRTEM- und SAED-Aufnahmen und für die EDXS-Daten. Ich danke auch Almut Barck und Eugen Klein herzlichst für die Messung hunderter Röntgendiffraktogramme. Des Weiteren bedanke ich mich bei Martina Krasa, Beate Kreuzer und Sigrid Zeckert für deren administrative Hilfe.

Ich danke Dr. Rostyslav Lesyuk und Annika Gerdes für die inhaltliche und Antje Klinkenberg für die sprachliche Korrekturlesung meiner Arbeit.

Ich danke von ganzem Herzen meinen Eltern und meiner Schwester für ihre ständige und bedingungslose Unterstützung und Ermutigung während dieser langen Zeit. Ohne ihre Hilfe und ihren Glauben an mich wären mein Studium und diese Promotion so nicht möglich gewesen.

## Eidesstattliche Versicherung

nach § 7 (4) der Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Universität Hamburg:

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

Hamburg, 29.04.2019

---

(Frauke Gerdes)