

Synthese eindimensionaler Nanostrukturen  
nach der Solution-Liquid-Solid-Methode und  
deren strukturelle und optische Charakterisierung

**DISSERTATION**

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

vorgelegt von  
**ANN-KATRIN SASSNAU**

Institut für Physikalische Chemie  
MIN-Fakultät  
Universität Hamburg

HAMBURG  
Oktober 2019

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. Alf Mews

Prof. Dr. Horst Weller

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. Alf Mews

Prof. Dr. Simone Mascotto

Dr. Hauke Heller

Datum der Disputation:

13.12.2019

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden eindimensionale Nanostrukturen mithilfe des SLS-Wachstums aus verschiedenen Halbleitermaterialien wie InP, CdS, CdSe und CdTe hergestellt. Dabei führte die Verwendung unterschiedlich großer Bi-Nanopartikel Stammlösungen zur Bildung von Nanodrähten mit verschiedenen Durchmessern. Die Eigenschaften der Nanodrähte wurden bezüglich ihrer Größe, Form, Struktur, Zusammensetzung und in Hinblick auf ihr optischen Verhalten hin charakterisiert und miteinander verglichen. Zudem wiesen Nanodrähte wie CdS und CdSe mit hauptsächlich hexagonalen Kristallstrukturen eine gerade und gleichmäßige Form sowie detektierbare Fluoreszenzen auf. Nanodrähte mit einer kubischen Kristallstruktur wie InP und CdTe lagen verzweigt und geknickt vor und zeigten keine Fluoreszenz. Mit dem Ziel, die Fluoreszenz zu verbessern, erfolgte eine Oberflächenmodifikation der InP-Nanodrähte durch das Aufwachsen einer anorganischen Schale aus CdS, CdSe, ZnS oder ZnSe, um so die optischen Eigenschaften zu verbessern. Es wurden nasschemische Synthesemethoden für die Herstellung dieser Kern-/Schale-Nanodrähte entwickelt. Hierbei konnten Schalen aus CdS, CdSe und ZnSe auf das Kernmaterial InP aufgewachsen werden. Die Bildung von ZnS-Schalen stellte sich als deutlich schwieriger heraus. Die synthetisierten Schalen wiesen raue Oberflächen auf. Anhand der strukturellen und optischen Ergebnisse ist das Kern-/Schale-System aus InP/ZnSe am vielversprechendsten, da es sich hierbei vermutlich um epitaktisches Schalenwachstum handelt.

## Abstract

In this work, one-dimensional nanostructures from various semiconductor materials such as InP, CdS, CdSe, and CdTe were synthesized by SLS growth. The use of differently sized Bi nanoparticle stock solutions led to the formation of nanowires with different diameters. The properties of the nanowires were characterized in terms of their size, shape, structure, composition and optical behavior and compared with each other. Nanowires such as CdS and CdSe with mainly, hexagonal crystal structures had a straight and uniform shape and excellent fluorescence. Nanowires with a cubic crystal structure such as InP and CdTe were branched, and kinked and showed no fluorescence. As a result, surface modification of the InP nanowires by growing an inorganic shell of CdS, CdSe, ZnS, or ZnSe has been performed to improve the optical properties. Wet-chemical syntheses have been developed for the production of these core/shell nanowires. Here, shells of CdS, CdSe, and ZnSe could be grown on the core material InP. The formation of ZnS shells turned out to be much more difficult. The synthesized shells had rough surfaces. Based on the structural and optical results, the InP/ZnSe core/shell system is most promising, as it is believed to be epitaxial shell growth.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>II</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>XIV</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b> .....	<b>4</b>
2.1 Halbleiternanostrukturen .....	4
2.2 Nanodrähte .....	7
2.2.1 Kristallstruktur von Nanodrähten .....	9
2.2.2 Heteronanodrähte .....	11
2.2.3 Herstellung von Nanodrähten .....	12
2.2.4 Herstellung von Heteronanodrähten .....	16
2.3 Materialeigenschaften von InP, CdS, CdSe, CdTe, ZnS und ZnSe .....	18
2.4 Kenntnisstand der Forschung .....	19
2.4.1 Synthese von Indiumphosphid-Nanodrähten .....	19
2.4.2 Synthese von Cadmiumsulfid-Nanodrähten .....	20
2.4.3 Synthese von Kern/Schale-Nanodrähten .....	21
<b>3 Methoden zur Charakterisierung</b> .....	<b>23</b>
3.1 UV-VIS-NIR-Absorptionsspektroskopie .....	23
3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	24
3.3 Fluoreszenzspektroskopie .....	25
3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie .....	25
3.5 Transmissionselektronenmikroskopie .....	27
<b>4 Experimententeil</b> .....	<b>30</b>
4.1 Verwendete Chemikalien .....	30
4.2 Verwendete Geräte .....	32
4.3 Herstellung der Vorläuferverbindungen .....	33
4.4 Synthese der Bismutnanopartikel .....	34

4.5	Synthese der Indiumphosphid-Nanodrähte .....	35
4.6	Synthese der Cadmiumsulfid-Nanodrähte .....	36
4.7	Synthese der Cadmiumselenid-Nanodrähte .....	39
4.8	Synthese der Cadmiumtellurid-Nanodrähte .....	40
4.9	Synthese der Cadmiumsulfid/-selenid-Schale .....	40
4.10	Synthese der Zinksulfid/-selenid-Schale .....	44
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>48</b>
5.1	Synthese der Bismutnanopartikel .....	48
5.2	Synthese der Indiumphosphid-Nanodrähte .....	53
5.3	Synthese der Cadmiumsulfid-Nanodrähte .....	58
5.3.1	Einfluss der unterschiedlichen Phosphonsäuren .....	64
5.3.2	Einfluss des Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnisses .....	67
5.3.3	Einfluss des Cadmium-zu-Schwefel Verhältnisses .....	75
5.3.4	Einfluss der Bi-NPs .....	80
5.3.5	Einfluss der Temperatur .....	87
5.3.6	Einfluss der Reaktionszeit .....	91
5.3.7	Einfluss des TOP .....	93
5.4	Synthese der Cadmiumselenid und -tellurid-Nanodrähte .....	97
5.5	Vergleich von InP- mit CdS-, CdSe- und CdTe-Nanodrähten .....	103
5.6	Synthese von Kern/Schale-Nanodrähten .....	104
5.6.1	InP/CdS-Kern/Schale-Nanodrähte .....	105
5.6.2	InP/CdSe-Kern/Schale-Nanodrähte .....	115
5.6.3	InP/ZnS-Kern/Schale-Nanodrähte .....	118
5.6.4	InP/ZnSe-Kern/Schale-Nanodrähte .....	121
5.6.5	CdS-Nanodrähte mit Schale .....	123
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>128</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>131</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>138</b>
	Sicherheit .....	138
	Liste der H- und P-Sätze .....	142
	<b>Danksagung .....</b>	<b>145</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>147</b>

---

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Schematische Darstellung des Valenz- und Leitungsbandes im Leiter, Halbleiter und Isolator. Die Bandlücken sind durch die schwarzen Pfeile dargestellt. ....	5
<b>Abbildung 2:</b> Schematische Darstellung des Modells des Teilchen im Kasten für einen makroskopischen Kristall, einen Nanokristall und ein Molekül. ....	6
<b>Abbildung 3:</b> Schematische Darstellung einer (a) drei-, (b) zwei-, (c) ein- und (d) nulldimensionalen Struktur. ....	7
<b>Abbildung 4:</b> TEM-Aufnahmen (a-h) und Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-NWs synthetisiert aus Bi-NPs mittels SLS-Wachstum. Der Durchmesser der NWs betrug (a), (b) $5.2 \text{ nm} \pm 14\%$ , (c), (d) $6.1 \text{ nm} \pm 10\%$ , (e), (f) $8.3 \text{ nm} \pm 12\%$ und (g), (h) $10.6 \text{ nm} \pm 12\%$ . <sup>[28]</sup> .....	9
<b>Abbildung 5:</b> Schematische Darstellung der Stapelfolge der beiden dichtesten Kugelpackungen in der Seitenansicht und in der Draufsicht für ein (a) hexagonales und (b) kubisches System. ....	10
<b>Abbildung 6:</b> Darstellung der (a) Wurtzit- und (b) Zinkblendestruktur. ....	10
<b>Abbildung 7:</b> Schematische Darstellung der Bandstrukturen in verschiedenen Kern-/Schale-Systemen. ....	11
<b>Abbildung 8:</b> Schematische Darstellung des SLS-Wachstumsmechanismus nach Buhro et al. <sup>[57,76]</sup> .....	13
<b>Abbildung 9:</b> Schematische Darstellung vom Phasendiagramm des temperaturabhängigen Mischverhaltens von Bismut und Indiumphosphid. <sup>[81]</sup> .....	15
<b>Abbildung 10:</b> Schematische Darstellung der Bandlückenenergien der verwendeten Kern- und Schalenmaterialien. <sup>[73]</sup> .....	17
<b>Abbildung 11:</b> Schematische Darstellung von erzeugbaren Röntgenstrahlung bei der EDX.	24
<b>Abbildung 12:</b> Beschreibung des Bragg'schen Gesetzes durch die Beugung an den Netzebenen im Kristallgitter. ....	26
<b>Abbildung 13:</b> Schematische Darstellung vom Aufbau des Strahlengangs im TEM. ....	29
<b>Abbildung 14:</b> TEM-Aufnahmen von Bi-NPs mit unterschiedlichen Durchmessern (a) $28.6 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (b) $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (c) $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (d) $14.8 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ ,	

(e) 8.5 nm ± 1.0 nm, (f) 8.2 nm ± 1.0 nm, (g) 7.4 nm ± 1.3 nm, (h) 7.1 nm ± 1.3 nm und (i) 6.5 nm ± 0.9 nm.....	49
<b>Abbildung 15:</b> Histogramme vom Durchmesser der unterschiedlichen Bi-NPs (a) 28.6 nm ± 1.4 nm, (b) 27.8 nm ± 1.3 nm, (c) 18.1 nm ± 1.4 nm, (d) 14.8 nm ± 1.4 nm, (e) 8.5 nm ± 1.0 nm, (f) 8.2 nm ± 1.0 nm, (g) 7.4 nm ± 1.3 nm, (h) 7.1 nm ± 1.3 nm und (i) 6.5 nm ± 0.9 nm.....	50
<b>Abbildung 16:</b> EDX-Spektrum von Bi-NPs mit einem Durchmesser von 27.8 nm ± 1.3 nm.	51
<b>Abbildung 17:</b> Röntgendiffraktogramm von Bi-NPs mit Durchmesser von 28.6 nm ± 1.4 nm (schwarze Linie) mit dem zugehörigen Referenzdiffraktogramm für Bismut (PDF-Nr. 00-005-0519, rote Linie).....	51
<b>Abbildung 18:</b> Elektronenbeugungsaufnahme der Bi-NPs mit einem Durchmesser von 28.6 nm ± 1.4 nm und zugehöriger TEM-Aufnahme.....	52
<b>Abbildung 19:</b> TEM-Aufnahmen von InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern (a) 11.7 nm ± 5.1 nm, (b) 10.1 nm ± 2.0 nm, (c) 8.5 nm ± 2.0 nm und (d) kleiner als 8.5 nm.	53
<b>Abbildung 20:</b> Histogramme vom Durchmesser der unterschiedlichen InP-NWs (a) 11.7 nm ± 5.1 nm, (b) 10.1 nm ± 2.0 nm und (c) 8.5 nm ± 2.0 nm. ....	54
<b>Abbildung 21:</b> EDX-Spektrum der InP-NWs mit einem Durchmesser von 10.1 nm ± 2.0 nm. ....	55
<b>Abbildung 22:</b> Röntgendiffraktogramme von InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern von 11.7 nm ± 5.1 nm (dunkelgraue Linie), 10.1 nm ± 2.0 nm (hellgraue Linie), 8.5 nm ± 2.0 nm (dunkelblaue Linie) und kleiner als 8.5 nm (hellblaue Linie) mit dem zugehörigen Referenzdiffraktogramm für kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, rote Linie). ....	55
<b>Abbildung 23:</b> Elektronenbeugungsaufnahme der InP-NWs mit einem Durchmesser von 13.0 nm ± 4.5 nm und zugehöriger TEM-Aufnahme.....	56
<b>Abbildung 24:</b> Absorptionsspektren von InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern von 11.7 nm ± 5.1 nm (dunkelgraue Linie), 10.1 nm ± 2.0 nm (hellgraue Linie), 8.5 nm ± 2.0 nm (dunkelblaue Linie) und kleiner als 8.5 nm (hellblaue Linie).....	57
<b>Abbildung 25:</b> TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von 10.3 nm ± 1.1 nm mit dem zugehörigen Histogramm. ....	59
<b>Abbildung 26:</b> EDX-Spektrum der CdS-NWs mit einem Durchmesser von 10.3 nm ± 1.1 nm. ....	59
<b>Abbildung 27:</b> Röntgendiffraktogramm der CdS-NWs mit einem Durchmesser von 10.3 nm ± 1.1 nm (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für	

hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).....	60
<b>Abbildung 28:</b> Elektronenbeugungsaufnahme der CdS-NWs mit einem Durchmesser von 10.3 nm ± 1.1 nm und zugehöriger TEM-Aufnahme.....	61
<b>Abbildung 29:</b> HRTEM-Aufnahme eines CdS-NW mit einem Durchmesser von 10.3 nm ± 1.1 nm. ....	63
<b>Abbildung 30:</b> Absorptions- (dunkelblaue Linie) und Fluoreszenzspektrum (hellblaue Linie) von CdS-NWs mit einem Durchmesser von 10.3 nm ± 1.1 nm.....	63
<b>Abbildung 31:</b> Strukturformeln der verwendeten Phosphonsäuren (a) ODPA, (b) TDPA und (c) OPA. ....	64
<b>Abbildung 32:</b> TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 10.9 nm ± 1.3 nm und (c) 10.9 nm ± 1.0 nm synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren (a) ODPA, (b) TDPA und (c) OPA.....	64
<b>Abbildung 33:</b> Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 10.9 nm ± 1.3 nm und (c) 10.9 nm ± 1.0 nm synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren (a) ODPA, (b) TDPA und (c) OPA.....	65
<b>Abbildung 34:</b> Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren ODPA (graue Linie), TDPA (dunkelblaue Linie) und OPA (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).....	66
<b>Abbildung 35:</b> Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren ODPA (graue Linie), TDPA (dunkelblaue Linie) und OPA (hellblaue Linie). ....	67
<b>Abbildung 36:</b> TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 11.3 nm ± 1.6 nm, (c) 12.5 nm ± 1.9 nm und (d) 12.0 nm ± 1.6 nm synthetisiert mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0.....	69
<b>Abbildung 37:</b> Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 11.3 nm ± 1.6 nm, (c) 12.5 nm ± 1.9 nm und (d) 12.0 nm ± 1.6 nm synthetisiert mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0.....	70
<b>Abbildung 38:</b> Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen von 0.5:1.0 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 2.0:1.0 (dunkelblaue Linie) und 3.0:1.0 (hellblaue Linie) mit den zugehörigen	

Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie). ..... 71

**Abbildung 39:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen ODPa-zu-Cadmium Verhältnissen 0.5:1.0 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 2.0:1.0 (dunkelblaue Linie) und 3.0:1.0 (hellblaue Linie). ..... 72

**Abbildung 40:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TDPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0. .... 73

**Abbildung 41:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen OPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0. .... 74

**Abbildung 42:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $10.5 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  und (d)  $9.0 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen (a) 1.0:0.5, (b) 1.0:1.0, (c) 1.0:2.0 und (d) 1.0:5.0. .... 75

**Abbildung 43:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $10.5 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  und (d)  $9.0 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen (a) 1.0:0.5, (b) 1.0:1.0, (c) 1.0:2.0 und (d) 1.0:5.0. .... 76

**Abbildung 44:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen von 1.0:0.5 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 1.0:2.0 (dunkelblaue Linie) und 1.0:5.0 (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie) und CdO (PDF-Nr. 00-005-0640, braune Linie). ..... 77

**Abbildung 45:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen 1.0:0.5 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 1.0:2.0 (dunkelblaue Linie) und 1.0:5.0 (hellblaue Linie). ..... 78

**Abbildung 46:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $7.4 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  und (c)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlich großen Bi-NPs (a)  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c)  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ . ..... 81

**Abbildung 47:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $7.4 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  und (c)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlich großen Bi-NPs (a)  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c)  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ . ..... 81

- Abbildung 48:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $7.7 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (b)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (c)  $8.6 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Mengen der Bi-NPs (6.5 nm) Stammlösung (a)  $7.5 \mu\text{L}$ , (b)  $15 \mu\text{L}$  und (c)  $30 \mu\text{L}$ ..... 82
- Abbildung 49:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $7.7 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (b)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (c)  $8.6 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Mengen der Bi-NPs (6.5 nm) Stammlösung (a)  $7.5 \mu\text{L}$ , (b)  $15 \mu\text{L}$  und (c)  $30 \mu\text{L}$ ..... 82
- Abbildung 50:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $7.0 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$ , (b)  $6.7 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (c)  $7.1 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ , (d)  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (e)  $8.2 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  synthetisiert mit Bi-NPs der Größe  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  mit unterschiedlichen Phosphonsäuren bei verschiedenen Reaktionszeiten (a) ODPa, 3 min, (b) TDPA, 3 min, (c) OPA, 3 min, (d) ODPa, 9 min, (e) TDPA, 9 min und (f) OPA, 9 min..... 83
- Abbildung 51:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $7.0 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$ , (b)  $6.7 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (c)  $7.1 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ , (d)  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (e)  $8.2 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  synthetisiert mit Bi-NPs der Größe  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  mit unterschiedlichen Phosphonsäuren bei verschiedenen Reaktionszeiten (a) ODPa, 3 min, (b) TDPA, 3 min, (c) OPA, 3 min, (d) ODPa, 9 min und (e) TDPA, 9 min..... 84
- Abbildung 52:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie)..... 85
- Abbildung 53:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  (hellblaue Linie)..... 86
- Abbildung 54:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (a)  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  und (e)  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Durchmesser von (a) nicht bestimmt, da zu wenige NWs vorhanden waren, (b)  $14.4 \text{ nm} \pm 2.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (d)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (e)  $11.6 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$ ... 87
- Abbildung 55:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $14.4 \text{ nm} \pm 2.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (d)  $11.6 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (a)  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  und (d)  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
..... 88
- Abbildung 56:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  (dunkelgraue Linie),  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (hellgraue Linie),  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  (dunkelblaue Linie) und  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen

Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie) und CdO (PDF-Nr. 00-005-0640, braune Linie). ..... 89

**Abbildung 57:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen 270 °C (dunkelgraue Linie), 300 °C (hellgraue Linie), 330 °C (dunkelblaue Linie) und 350 °C (hellblaue Linie). ..... 90

**Abbildung 58:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (a) 3 min, (b) 6 min und (c) 9 min mit einem Durchmesser von (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 11.3 nm ± 1.9 nm und (c) 10.2 nm ± 1.6 nm. .... 91

**Abbildung 59:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 11.3 nm ± 1.9 nm und (c) 10.2 nm ± 1.6 nm synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (a) 3 min, (b) 6 min und (c) 9 min. .... 91

**Abbildung 60:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten 3 min (dunkelgraue Linie), 6 min (dunkelblaue Linie) und 9 min (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie). .... 92

**Abbildung 61:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten 3 min (dunkelgraue Linie), 6 min (dunkelblaue Linie) und 9 min (hellblaue Linie). .... 93

**Abbildung 62:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen (a) 0.11:1.0, (b) 0.25:1.0 und (c) 0.50:1.0 mit einem Durchmesser von (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 11.8 nm ± 1.4 nm und (c) 11.2 nm ± 2.6 nm. .... 94

**Abbildung 63:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 11.8 nm ± 1.4 nm und (c) 11.2 nm ± 2.6 nm synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen (a) 0.11:1.0, (b) 0.25:1.0 und (c) 0.50:1.0. .... 94

**Abbildung 64:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen 0.11:1.0 (dunkelgraue Linie), 0.25:1.0 (dunkelblaue Linie) und 0.50:1.0 (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie). .... 95

**Abbildung 65:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen 0.11:1.0 (dunkelgraue Linie), 0.25:1.0 (dunkelblaue Linie) und 0.50:1.0 (hellblaue Linie). .... 96

**Abbildung 66:** TEM-Aufnahmen mit den zugehörigen Histogrammen von CdSe-NWs mit einem Durchmesser von (a)-(c)  $17.3 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  und (d)-(e)  $9.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ . ..... 98

**Abbildung 67:** Röntgendiffraktogramme der CdSe-NWs mit einem Durchmesser von  $9.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $17.3 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-008-0459, schwarze Linie) und kubisches CdSe (PDF-Nr. 01-088-2346, rote Linie). ..... 99

**Abbildung 68:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-NWs mit einem Durchmesser von  $9.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $17.3 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  (hellblaue Linie). ..... 100

**Abbildung 69:** TEM-Aufnahmen mit dem zugehörigen Histogramm von CdTe-NWs mit einem Durchmesser von (a)-(c)  $8.7 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$  und (d)-(e)  $17.6 \text{ nm} \pm 4.8 \text{ nm}$ . ..... 101

**Abbildung 70:** Röntgendiffraktogramm der CdTe-NWs mit einem Durchmesser von  $17.6 \text{ nm} \pm 4.8 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $8.7 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-019-0193, schwarze Linie) und kubisches CdTe (PDF-Nr. 00-015-0770, rote Linie). ..... 102

**Abbildung 71:** Absorptionsspektren von CdTe-NWs mit einem Durchmesser von  $17.6 \text{ nm} \pm 4.8 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $8.7 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$  (hellblaue Linie). ..... 102

**Abbildung 72:** Strukturformel von  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ . ..... 105

**Abbildung 73:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  Stoffmengen von (a), (d) 0.075 mmol, (b), (e) 0.150 mmol und (c), (f) 0.300 mmol. .... 106

**Abbildung 74:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von (a) 80 °C, (b) 120 °C, (c) 160 °C, (d) 200 °C, (e) 240 °C, (f) 260 °C, (g) 280 °C, (h) 300 °C und (i) 320 °C. .... 107

**Abbildung 75:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten von (a) 30 min und (b) 60 min. .... 108

**Abbildung 76:** Röntgendiffraktogramm der InP/CdS-NWs synthetisiert mit  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, graue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie). .... 109

**Abbildung 77:** Absorptions- (dunkelblaue Linie) und Fluoreszenzspektrum (hellblaue Linie) von InP/CdS-NWs synthetisiert mit  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ . .... 110

**Abbildung 78:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Stoffmengen von Cd(acac)<sub>2</sub> und DDT von (a) 0.10 mmol, (b) 0.20 mmol, (c) 0.30 mmol, (d) 0.40 mmol und (e) 0.50 mmol. .... 111

**Abbildung 79:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und der Zugabe von DDT (a) 4 h und 1 h, (b) 2 h und 1 h und (c) 1 h und 2.5 h. .... 112

**Abbildung 80:** Röntgendiffraktogramm der InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und der Zugabe von DDT 4 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, dunkelgraue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie). .... 113

**Abbildung 81:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und der Zugabe von DDT 4 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie). .... 114

**Abbildung 82:** TEM-Aufnahmen von InP/CdSe-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und der Zugabe von Se/TOP (a) 2 h und 1 h und (b) 1 h und 2.5 h. .... 115

**Abbildung 83:** Röntgendiffraktogramme der InP/CdSe-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und der Zugabe von Se/TOP 2 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdSe (PDF-Nr. 00-008-0459, schwarze Linie), kubisches CdSe (PDF-Nr. 01-088-2346, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, dunkelgraue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie). .... 116

**Abbildung 84:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von InP/CdSe-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und der Zugabe von Se/TOP 2 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie). .... 117

**Abbildung 85:** TEM-Aufnahmen von InP/ZnS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Syntheserouten (a) Zn(DDTC)<sub>2</sub>, (b) Zn(acac)<sub>2</sub>/DDT und (c) Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP und S/TOP. ... 118

**Abbildung 86:** Röntgendiffraktogramme der InP/ZnS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Syntheserouten Zn(DDTC)<sub>2</sub> (dunkelblaue Linie), Zn(acac)<sub>2</sub>/DDT (blaue Linie) und Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP und S/TOP (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales ZnS (PDF-Nr. 00-001-0677, schwarze Linie), kubisches ZnS (PDF-Nr. 00-

005-0566, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, graue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie)..... 120

**Abbildung 87:** TEM-Aufnahmen von InP/ZnSe-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Syntheserouten (a) Zn(acac)<sub>2</sub> und Se/TOP und (b) Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP und Se/TOP. .... 121

**Abbildung 88:** Röntgendiffraktogramm der InP/ZnSe-NWs (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales ZnSe (PDF-Nr. 01-080-0008, schwarze Linie), kubisches ZnSe (PDF-Nr. 00-037-1463, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, graue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie). .... 122

**Abbildung 89:** Absorptions- (dunkelblaue Linie) und Fluoreszenzspektrum (hellblaue Linie) von InP/ZnSe-NWs synthetisiert mit Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP und Se/TOP. .... 123

**Abbildung 90:** TEM-Aufnahmen von (a) CdS-NWs, (b) CdS/CdS-NWs und (c) CdS/ZnS-NWs mit einem Durchmesser von (a) 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) 13.5 nm ± 1.4 nm und (c) 13.5 nm ± 2.6 nm. .... 124

**Abbildung 91:** Histogramme vom Durchmesser der (a) CdS-NWs mit 11.5 nm ± 1.9 nm, (b) CdS/CdS-NWs mit 13.5 nm ± 1.4 nm und (c) CdS/ZnS-NWs mit 13.5 nm ± 2.6 nm. .... 124

**Abbildung 92:** Röntgendiffraktogramme der CdS/CdS-NWs (dunkelblaue Linie) und der CdS/ZnS-NWs (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, hellgraue Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, hellrote Linie), hexagonales ZnS (PDF-Nr. 00-001-0677, schwarze Linie), kubisches ZnS (PDF-Nr. 00-005-0566, rote Linie) und einer CdS-Kern-NWs Probe (dunkelgraue Linie).. 125

**Abbildung 93:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der CdS/CdS-NWs (dunkelblaue Linie) und der CdS/ZnS-NWs (hellblaue Linie)..... 126

## Abkürzungsverzeichnis

BiCl <sub>3</sub>	Bismut(III)chlorid
Bi-NPs	Bismutnanopartikel
c-ALD	kolloidale Atomlagenabscheidung, engl.: <i>colloidal Atomic Layer Deposition</i>
Cd(ac) <sub>3</sub>	Cadmiumacetathydrat
Cd(acac) <sub>2</sub>	Cadmiumacetylacetonat
CdO	Cadmiumoxid
DDT	1-Dodecanthiol
DOA	Dioctylamin
EDX	energiedispersiver Röntgenspektroskopie, engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EtOH	Ethanol
HDA	Hexadecylamin
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, engl.: <i>high resolution transmission electron microscopy</i>
InI <sub>3</sub>	Indium(III)iodid
Li[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Lithium bis(trimethylsilyl)amid
MeOH	Methanol
Na[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Natrium bis(trimethylsilyl)amid
NaDDTC·3 H <sub>2</sub> O	Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat
NPs	Nanopartikel, engl.: <i>nanoparticles</i>
NWs	Nanodrähte, engl.: <i>nanowires</i>
ODE	1-Octadecen
ODPA	Octadecylphosphonsäure
OPA	Octylphosphonsäure
PA	Phosphonsäure
P(TMS) <sub>3</sub>	Tris(trimethylsilyl)phosphine
PDE	Poly(1-decen)
PHD-co-PVP	Poly(1-vinylpyrrolidon)- <i>graft</i> -(1-hexadecen)

## Abkürzungsverzeichnis

---

PL	Photolumineszenz
QA	Quantenausbeute
RT	Raumtemperatur
S	Schwefel
SLS	<i>Solution-Liquid-Solid</i>
TBP	Tributylphosphin
TDPA	Tetradecylphosphonsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie, engl.: <i>transmission electron microscopy</i>
THF	Tetrahydrofuran
TOP	Tri- <i>n</i> -octylphosphin
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid
WZ	Wurtzit
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie, engl.: <i>X-ray powder diffraction</i>
ZB	Zinkblende
Zn(ac) <sub>2</sub>	Zinkacetat
Zn(stearat) <sub>2</sub>	Zinkstearat
Zn(ude) <sub>2</sub>	Zinkundecylenat
ZnCl <sub>2</sub>	Zinkchlorid

# 1 Einleitung

In vielen Bereichen unseres alltäglichen Lebens sind mittlerweile Nanomaterialien zu finden, sodass die Nanotechnologie im heutigen 21. Jahrhundert immer mehr an Bedeutung gewinnt. Die andauernde Miniaturisierung hat zur Folge, dass Computer sowie Mobiltelefone immer kleiner werden und sich dies notwendigerweise auf die elektronischen Bauteile auswirkt. Aber auch in anderen Bereichen wie der Medizin,<sup>[1-6]</sup> der Kosmetik (wie z. B. in Sonnencreme), der Automobil- und Lebensmittelindustrie<sup>[7]</sup> oder der Energie- und Umwelttechnik<sup>[8-19]</sup> sind Nanomaterialien nicht mehr wegzudenken. Maßgebend für diese vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind die Eigenschaften der Nanomaterialien, die wiederum durch die Größe der zu untersuchenden Materialien bestimmt werden. Im Allgemeinen sind Nanomaterialien in mindestens eine Dimension kleiner als 100 nm. Ein menschliches Haar hat beispielsweise einen Durchmesser von etwa 75  $\mu\text{m}$ , was 75000 nm entspricht. Der Begriff Nano leitet sich von dem griechischen Wort *nanos* ab und bedeutet Zwerg.<sup>[20]</sup> Nanomaterialien sind jedoch nicht nur besonders klein, sondern weisen auch aufgrund ihrer Größe im Vergleich zu makroskopischen Materialien veränderte Eigenschaften auf, welche auf den Größenquantisierungseffekt und ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zurückzuführen sind. Dadurch ergeben sich völlig neue magnetische, elektronische oder auch optische Eigenschaften, wie z. B. unterschiedliche Photolumineszenzen. Des Weiteren gelten nicht mehr die klassischen physikalischen Gesetze, sondern die der Quantenmechanik. Um diese Eigenschaften der verschiedenen Materialien gezielt steuern zu können, ist es notwendig, die Größe, Form, Struktur und Dimensionalität kontrolliert zu verändern.<sup>[21-25]</sup> Weitverbreitet ist hier die Kolloidchemie, mit der bisher Nanopartikel unterschiedlichster Materialien hergestellt werden. Hierbei zählt die *hot-injection* Methode zu einer der am häufigsten verwendeten Methoden in der Synthese von monodispersen Nanopartikeln.<sup>[25]</sup> Über viele Jahre wurden die Herstellungsmethoden und die Wachstumsmechanismen untersucht und weiterentwickelt. Umfangreich erforscht wurden in diesem Bereich besonders halbleitende Materialien basierend auf Cadmium wie z. B. Cadmiumselenid oder -sulfid. Um Eigenschaften wie die Fluoreszenz bestimmter Materialien noch weiter zu verbessern, wurden auf bereits synthetisierten Halbleiterstrukturen Schalen aus anderen Halbleitermaterialien aufgewachsen. Im Laufe dieser Entwicklung stieg auch das Interesse an zwei- (Nanoplättchen) und

eindimensionalen (Nanodrähte) Nanostrukturen.<sup>[10,14-19,26,27]</sup> Nanodrähte weisen beispielsweise ein extrem hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis im Vergleich zu Nanopartikeln auf, da sie nur wenige Nanometer dick und mehrere Mikrometer lang sind. Ebenso sind bei den eindimensionalen Nanomaterialien überwiegend Untersuchungen an dem Material Cadmiumselenid durchgeführt worden.<sup>[28-35]</sup> Dennoch gibt es bei den cadmiumbasierten Systemen einen großen Nachteil aufgrund ihrer Toxizität. Eine cadmiumfreie Alternative bietet sich mit den III-V-Halbleiter an, wobei sich deren Herstellung als deutlich anspruchsvoller herausstellte. Eine in den vergangenen Jahren immer attraktiver gewordene Verbindung dieser Gruppe ist Indium(III)phosphid (InP), da sie aufgrund der Größenabhängigkeit ebenfalls einen weiten Spektralbereich wie Cadmiumselenid abdeckt. Im Bereich der InP-Nanopartikel gibt es schon eine Vielzahl an Synthesen und auch das Aufwachsen von Schalen aus beispielsweise Zinksulfid zeigt verbesserte optische Eigenschaften.<sup>[36-55]</sup> Für InP-Nanodrähte hingegen sind deutlich weniger nasschemische Synthesevorschriften bekannt, wobei die meisten auf der *Solution-Liquid-Solid*-Methode (SLS-Methode) basieren.<sup>[56]</sup> Ein Problem hierbei ist, dass die nasschemisch hergestellten InP-Nanodrähte bisher nicht die gewünschten optischen Eigenschaften aufweisen. Denkbar wäre, die InP-Nanodrähte ebenfalls wie die Nanopartikel mit einer anorganischen Schale zu beschichten, um so deren Eigenschaften zu verbessern. In der Literatur sind bisher zur nasschemischen Herstellung von Schalen auf InP-Nanodrähten keine Untersuchungen bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte sich mit der nasschemischen Synthese von eindimensionalen Nanostrukturen befasst werden. Es sollten zunächst cadmiumfreie, fluoreszierende NWs aus InP nach der SLS-Methode synthetisiert werden. Die Herstellung der InP-NWs in Bezug auf die verschiedenen Syntheseparameter wurde bereits in einer vorherigen Arbeit untersucht.<sup>[57]</sup> Ausgehend davon sollten InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern synthetisiert werden, welche anschließend auf ihre strukturellen und optischen Eigenschaften untersucht werden. Da die InP-NWs nicht die gewünschten fluoreszierenden Eigenschaften zeigen, sollten diese optischen Eigenschaften durch eine Oberflächenmodifikation der NWs verbessert werden. Dies sollte beispielsweise durch das Aufwachsen einer Schale aus verschiedenen Materialien wie CdS, CdSe, ZnS oder ZnSe erreicht werden. Für dieses nasschemische Schalenwachstum sollte zunächst eine geeignete Syntheseroute für eine CdS-Schale entwickelt werden. Diese gewonnenen Erkenntnisse sollten dann auf das Schalenwachstum mit den anderen Materialien angewendet und weiterentwickelt werden. Die unterschiedlichen Kern/Schale-NWs sollten miteinander verglichen werden, in wie fern die Beschichtung mit der Morphologie und der

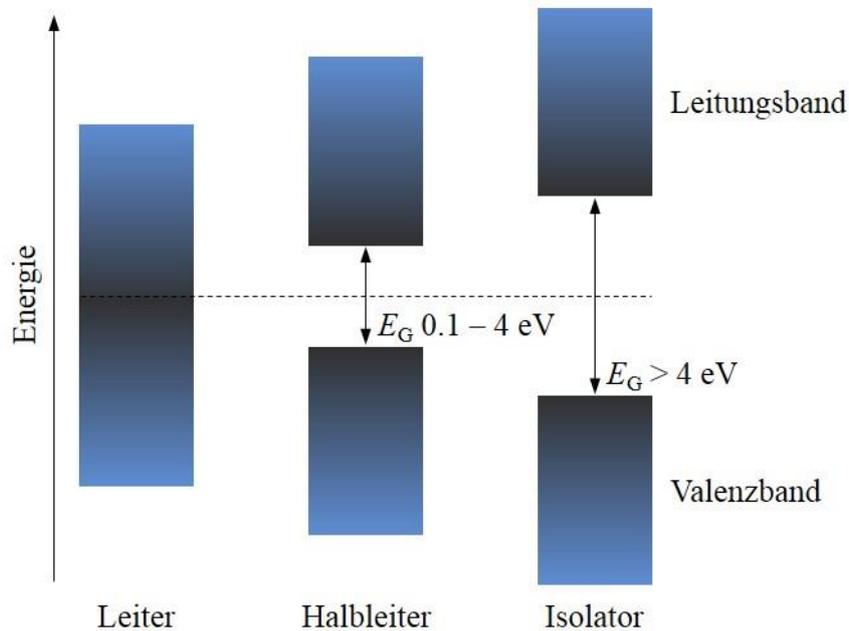
Kristallstruktur zusammenhängt. Außerdem sollten die Eigenschaften der InP-NWs mit denen von CdS-, CdSe- und CdTe-NWs verglichen werden. Hierfür sollte sich zunächst ausführlich mit der Synthese von fluoreszierenden CdS-NWs nach der SLS-Methode beschäftigt werden, da bisher in unserer Forschungsgruppe CdS-NWs hauptsächlich mittels Solvothermalsynthese hergestellt wurden.<sup>[58]</sup> Hierbei sollten verschiedene Syntheseparameter variiert und die Auswirkungen auf die Eigenschaften untersucht werden. Die Synthese von CdSe- und CdTe-NWs wurde bereits in vorherigen Arbeiten in unserer Forschungsgruppe ausführlich durchgeführt,<sup>[59-61]</sup> wobei eine Synthese dieser beiden Materialien auch mit der hier entwickelten Synthese für CdS-NWs möglich ist. Weiterhin sollte versucht werden, die oben genannte Schalensynthese für InP-NWs auf die CdS-NWs zu übertragen.

## 2 Theorie

### 2.1 Halbleiternanostrukturen

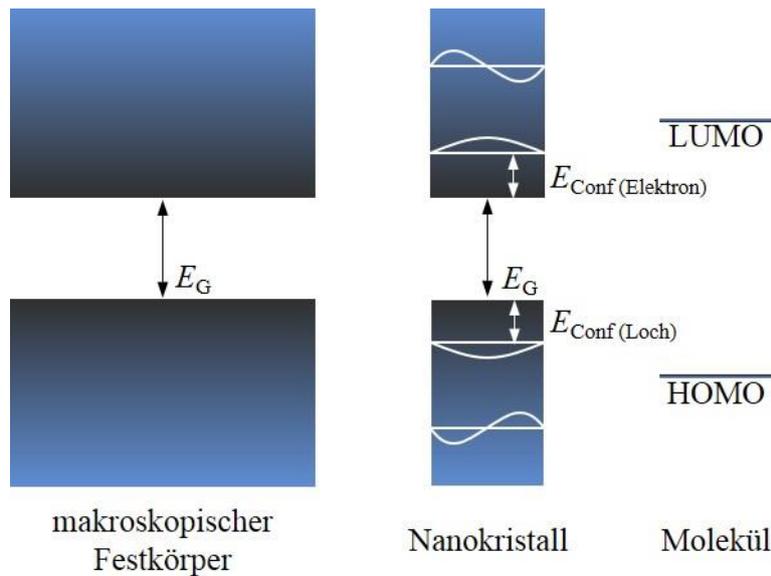
Zur Beschreibung der elektronischen Energiezustände in makroskopischen Festkörpern wird das Bändermodell verwendet. Die Bänder bestehen aus Molekülorbitalen, welche sich aus den Atomorbitalen zusammensetzen. Die Atomorbitale wiederum sind aus vielen einzelnen Atomen aufgebaut. Da die verschiedenen Energieniveaus sehr dicht beieinanderliegen, entstehen jeweils aus den bindenden und den antibindenden Molekülorbitalen kontinuierliche Energiebänder. Hierbei besteht das Valenzband aus den bindenden Orbitalen und das Leitungsband aus den Antibindenden. In dem Bereich zwischen Valenz- und Leitungsband sind keine erlaubten elektronischen Energiezustände vorhanden. Dieser Energiebereich wird als Bandlücke bezeichnet und ist für makroskopische Festkörper eine wichtige Materialkonstante. Aufgrund unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften wird zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren unterschieden.<sup>[62,63]</sup> Bei metallischen Leitern überlappen sich Valenz- und Leitungsband, sodass keine Bandlücke vorhanden ist und Metalle eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Isolatoren hingegen besitzen eine sehr große Bandlücke ( $> 4$  eV), sodass es den Elektronen aus dem Valenzband nicht möglich ist durch optische oder thermische Anregung in das Leitungsband zu gelangen. Halbleiter haben eine kleinere Bandlücke im Bereich von 0.1 bis 4.0 eV, wodurch es mittels einer Energiezufuhr möglich ist, die Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband anzuregen und somit eine Leitfähigkeit zu erzeugen. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung des Valenz- und Leitungsbands im Leiter, Halbleiter und Isolator. Halbleiter lassen sich in zwei Untergruppen einordnen, die Elementhalbleiter wie z. B. Silizium und Germanium und die Verbindungshalbleiter. Zu den Verbindungshalbleitern zählen z. B. die II-VI-Halbleiter wie CdS und die III-V-Halbleiter wie InP. Wird ein makroskopischer Festkörper optisch angeregt, sodass die Energie des absorbierten Photons gleich oder größer der Energie der Bandlücke ist, dann geht ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband über und hinterlässt im Valenzband ein positives Loch. Dieses positiv geladene Loch kann über elektrostatische Coulombwechselwirkungen an das angeregte Elektron im Leitungsband gebunden sein, sodass die beiden Ladungsträger zusammen ein Elektronen-Loch-Paar bilden, welches auch als Exziton bezeichnet wird. Dieses

Exziton kann rekombinieren, wobei die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband als elektromagnetische Strahlung in Form von Fluoreszenz abgegeben wird.<sup>[63,64]</sup>



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Valenz- und Leitungsbandes im Leiter, Halbleiter und Isolator. Die Bandlücken sind durch die schwarzen Pfeile dargestellt.

Wird die Größe eines Festkörpers vom makroskopischen Bereich in den Nanobereich verkleinert, so nimmt die Größe der Bandlücke zu und die optischen und elektronischen Eigenschaften verändern sich. Dieser Effekt ist auch als Größenquantisierungseffekt bekannt. Zur Veranschaulichung dieses Effektes wird hier das Modell des Teilchens im eindimensionalen Kasten vorgestellt, wobei die jeweiligen Teilchen (Elektronen und Löcher) in den entsprechenden Potentialkästen (Valenz- oder Leitungsband) eingeschlossen sind. Bei einem makroskopischen Halbleiter hätte der Kasten näherungsweise eine unendliche Breite, sodass die Energieniveaus sowohl im Valenz- als auch im Leitungsband eng beieinanderliegen und sich kontinuierliche Energiebänder ergeben. Beim Nanokristall stellt der Rand des Kristalls die Kastenwände dar. Die Kastenbreite beim Nanokristall ist somit beschränkt und es liegen quantisierte Energieniveaus vor. Je kleiner also der Kasten wird, desto kürzer werden die Wellenlängen und desto höher wird die kinetische Energie sowie die Abstände zwischen den Energieniveaus in den Kästen. Außerdem resultiert daraus eine Zunahme der energetischen Abstände zwischen den energetisch günstigsten Elektron- und Lochzuständen mit abnehmender Teilchengröße, die als effektive Bandlücke des Nanokristalls bezeichnet wird. Abbildung 2 zeigt hierzu nochmal eine schematische Darstellung des Modells des Teilchens im Kasten.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Modells des Teilchen im Kasten für einen makroskopischen Kristall, einen Nanokristall und ein Molekül.

Neben der zunehmenden kinetischen Energie, die zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt, besteht aber auch eine potentielle Coulombenergie zwischen den Ladungsträgern, die die Bandlücke verringert. Wird diese zwischen Elektronen und Löchern auftretende Coulombwechselwirkung mit der im Wasserstoffatom auftretenden Wechselwirkung zwischen Elektronen und Protonen verglichen, so kann der Abstand zwischen Elektron und Loch wie der Bohrradius des Wasserstoffatoms berechnet werden. Dieser Abstand wird auch als Exziton-Bohr-Radius  $a_B$  bezeichnet, wobei anstatt der Masse des Elektrons die effektiven Massen für Elektron und Loch verwendet werden (siehe Gleichung 2.1).<sup>[63,65]</sup>

$$a_B = \frac{n^2 h^2 \epsilon \epsilon_0}{\pi e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $n$  die Hauptquantenzahl,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $e$  die Elementarladung,  $m_e$  die effektive Masse des Elektrons und  $m_h$  die effektive Masse des Lochs.

Um die Größe der Bandlücke in Abhängigkeit von der Größe des Nanokristalls zu berechnen, werden die Confinement- und die Coulomb-Effekte miteinander kombiniert, wodurch sich die sogenannte Brus-Formel ergibt (siehe Gleichung 2.2).<sup>[63,65]</sup>

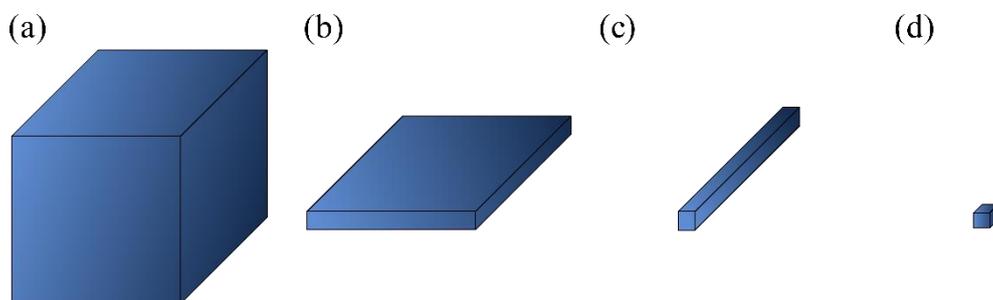
$$E_{\text{NK}} = E_{\text{G}} + E_{\text{Conf}} - E_{\text{Coul}} = E_{\text{G}} + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0R} \quad (2.2)$$

$E_{\text{NK}}$  ist die Bandlückenenergie des Nanokristalls,  $E_{\text{G}}$  die Bandlückenenergie des makroskopischen Kristalls,  $E_{\text{Conf}}$  die Confinement-Energie,  $E_{\text{Coul}}$  die Energie der Coulombwechselwirkungen des Exzitons,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $R$  der Radius des Nanokristalls,  $m_e$  und  $m_h$  die effektiven Massen des Elektrons und des Lochs,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Mit dieser Formel lässt sich berechnen, dass die effektive Bandlücke des Nanokristalls ( $E_{\text{NK}}$ ) größer wird als die Bandlücke des makroskopischen Kristalls ( $E_{\text{G}}$ ), wenn die Größe der Nanostruktur in mindestens einer Dimension die Größe des Exzitons (Bohr-Radius) unterschreitet. Im Folgenden wird daher die Nanostruktur als quantisiert bezeichnet, wenn sie in mindestens einer Dimension den Bohr-Radius unterschreiten.

## 2.2 Nanodrähte

Die Quantisierung von Ladungsträgern in Nanostrukturen kann in unterschiedliche Raumrichtungen erfolgen, wobei mindestens eine Dimension oder mehr im Nanometerbereich liegen muss. Sie werden in drei verschiedenen Strukturklassen unterteilt, wie in Abbildung 3 zu sehen ist.

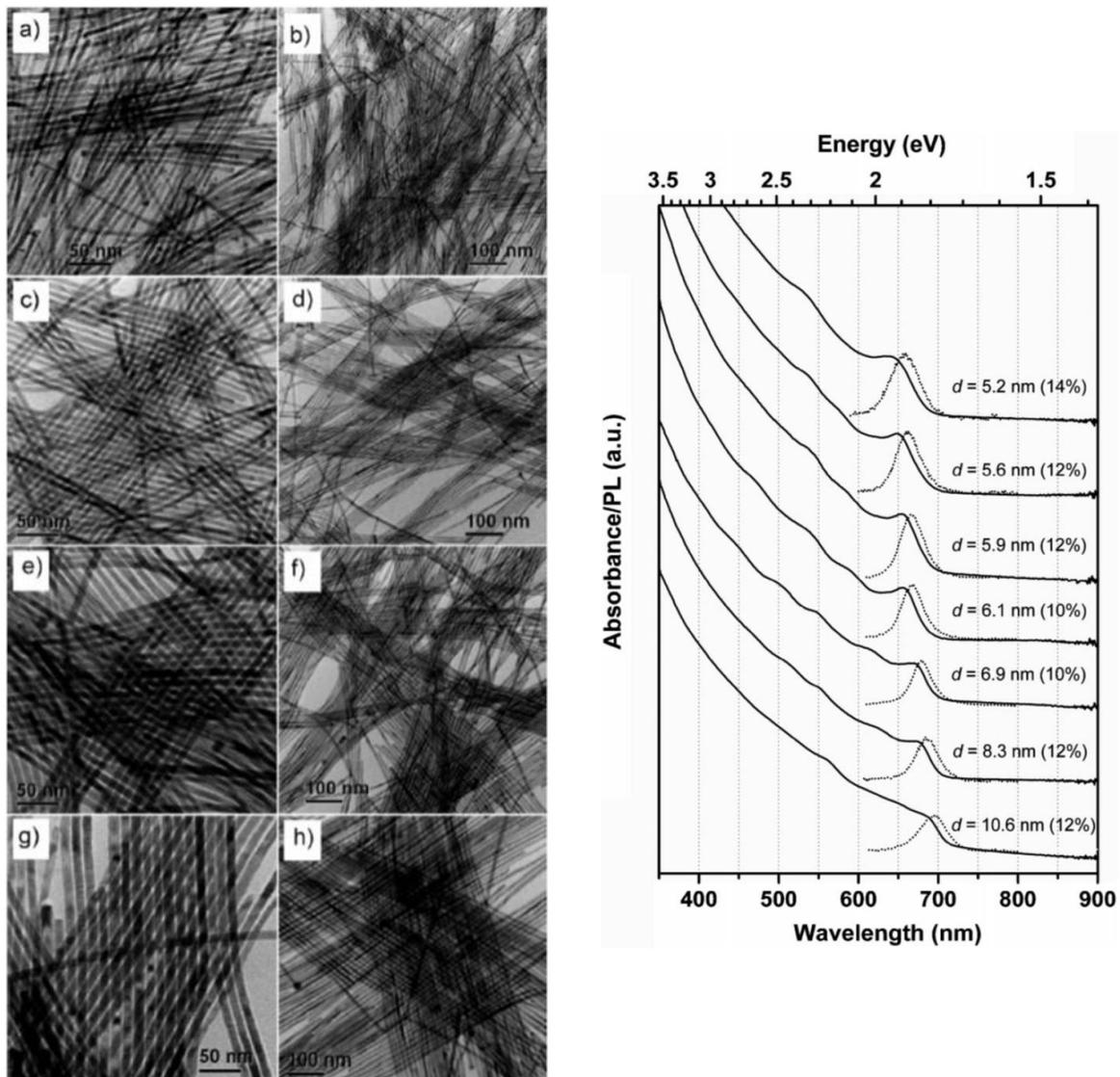


**Abbildung 3:** Schematische Darstellung einer (a) drei-, (b) zwei-, (c) ein- und (d) nulldimensionalen Struktur.

Bei der Verkleinerung einer Dimension eines makroskopischen Festkörpers (siehe Abbildung 3(a)) in den nanoskaligen Bereich resultiert eine zweidimensionale Struktur, welche

Nanoplättchen (siehe Abbildung 3(b)) genannt wird, da zwei Dimensionen nicht im Nanometerbereich liegen. Befinden sich Dimensionen in zwei Raumrichtungen im Nanometerbereich, so handelt es sich um eindimensionale Strukturen, die Nanodrähte (siehe Abbildung 3(c)). Weisen alle drei Raumrichtungen Dimensionen im nanoskaligen Bereich auf, dann liegt eine nulldimensionale Struktur vor, der Nanopunkt (siehe Abbildung 3(d)).

Nanodrähte (engl.: *nanowires*, NWs) haben eine zylindrische Form, wobei die Ladungsträger entlang der radialen Richtung eingeschränkt oder quantisiert und nur in axialer Raumrichtung frei beweglich sind, da sie in zwei Dimensionen Werte im Nanometerbereich aufweisen. Aufgrund der Eindimensionalität variieren die optischen und elektrischen Eigenschaften stark in Abhängigkeit von dem Durchmesser. Besonders interessante Veränderungen in den Eigenschaften sind zu beobachten, wenn der Durchmesser kleiner als der doppelte Exziton-Bohr-Radius wird, sodass quantisierte Nanodrähte vorliegen. Je stärker die NWs quantisiert sind, desto mehr nimmt die Bandlücke zu, was wiederum zu einer Blauverschiebung des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums führt. Dies bedeutet, je dünner ein NW im Durchmesser ist, umso mehr wird das Fluoreszenzmaximum zu höheren Energien verschoben. In Abbildung 4 sind TEM-Aufnahmen aus der Literatur von der Gruppe Buhro *et al.* von quantisierten CdSe-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern sowie Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit des Durchmessers der NWs gezeigt.<sup>[28]</sup> Hierbei ist zu erkennen, dass mit kleiner werdendem Durchmesser eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionskanten stattfindet. Allgemein ist aus der Literatur bekannt, dass NWs aufgrund ihrer großen Oberfläche eine geringe Quantenausbeute aufweisen, da die Ladungsträger häufiger auf Oberflächenfehlstellen treffen. Um dies zu verbessern, können NWs genau wie Nanokristalle mit einer anorganischen Hülle beschichtet werden.

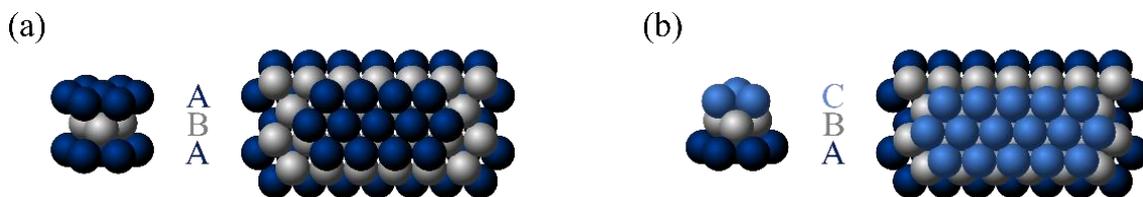


**Abbildung 4:** TEM-Aufnahmen (a-h) und Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-NWs synthetisiert aus Bi-NPs mittels SLS-Wachstum. Der Durchmesser der NWs betrug (a), (b)  $5.2 \text{ nm} \pm 14\%$ , (c), (d)  $6.1 \text{ nm} \pm 10\%$ , (e), (f)  $8.3 \text{ nm} \pm 12\%$  und (g), (h)  $10.6 \text{ nm} \pm 12\%$ .<sup>[28]</sup>

### 2.2.1 Kristallstruktur von Nanodrähten

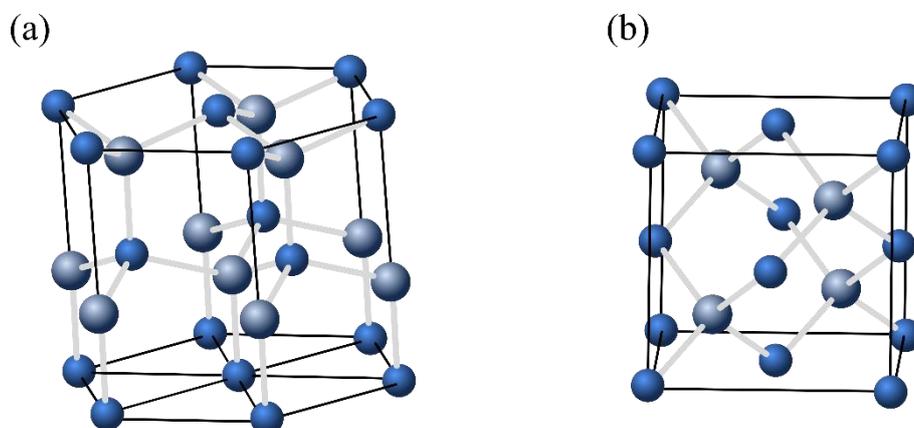
II-VI- und III-V-Halbleiternanodrähte liegen in den Kristallstrukturen Wurtzit (WZ) oder Zinkblende (ZB) vor. Die Wurtzitstruktur ist ein hexagonales System mit der Raumgruppe P63mc. Die Zinkblendestructur basiert auf der kubisch dichtesten Packung und besitzt die Raumgruppe F-43m.<sup>[66]</sup> Bei beiden Kristallstrukturen ist jedes Kation tetraedrisch von vier Anionen und ebenso jedes Anion von vier Kationen umgeben, sodass beide Atomsorten die Koordinationszahl 4 aufweisen.<sup>[62]</sup> Grundsätzlich basieren beide Strukturen auf der dichtesten Kugelpackung der Anionen und Kationen und unterscheiden sich nur in ihrer Stapelfolge. Die

Atome in jeder Schicht sind in der dichtesten Packung angeordnet und jedes Atom ist von 6 weiteren Atomen derselben Schicht umgeben, sodass sich hieraus die Schicht A ergibt. Atome der darüber liegenden Schicht B liegen in den vorhandenen Mulden der Schicht A. Für die dritte Schicht gibt es zwei Möglichkeiten die Atome in die vorhandenen Mulden der Schicht B anzuordnen. Werden die Atome so in die Mulden platziert, dass sie genau über den Atomen der Schicht A liegen, wird diese Schicht ebenfalls mit A benannt und es ergibt sich die Stapelfolge ABABAB. Stimmt die Lage der Atome der dritten Schicht nicht mit denen der Schicht A und B überein, so ergibt sich die Schicht C und die Stapelfolge ABCABC.<sup>[67]</sup> In Abbildung 5 sind die Stapelfolgen schematisch zur Veranschaulichung dargestellt.



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Stapelfolge der beiden dichtesten Kugelpackungen in der Seitenansicht und in der Draufsicht für ein (a) hexagonales und (b) kubisches System.

Die Wurtzitstruktur hat somit die Schichtfolge ABABAB und die Zinkblendestruktur ABCABC. Die Wachstumsrichtung der NWs bei der kubischen Kristallstruktur ist entlang der  $\langle 111 \rangle$  Achse. Bei der hexagonalen Struktur ist die Wachstumsrichtung der NWs in  $\langle 001 \rangle$  Richtung.<sup>[33,68,69]</sup> Da sowohl die Anionen als auch die Kationen jeweils für sich eine dichteste Packung bilden, ergibt sich daraus die Wurtzit- bzw. die Zinkblendestruktur (siehe Abbildung 6).



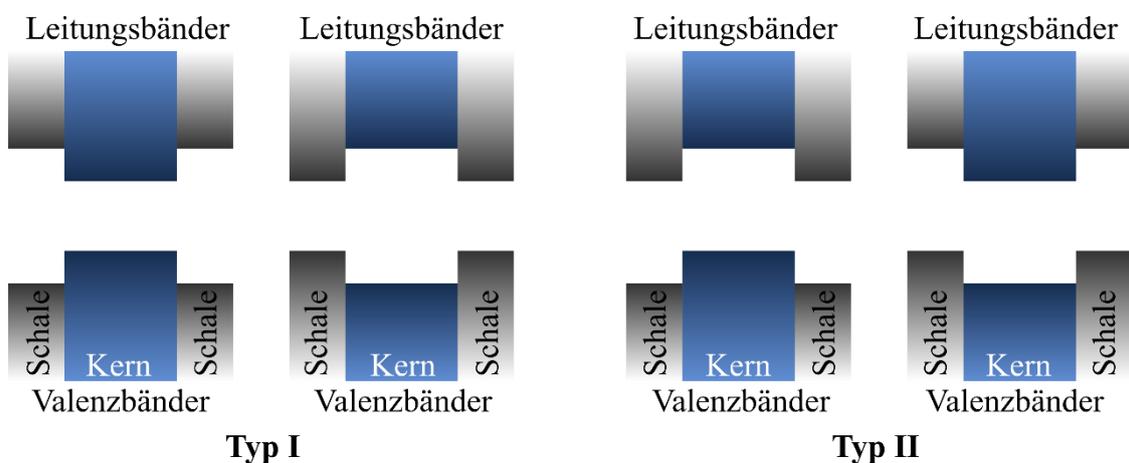
**Abbildung 6:** Darstellung der (a) Wurtzit- und (b) Zinkblendestruktur.

Ein wichtiger experimenteller Parameter, der für die Bildung der Wurtzit- oder Zinkblendestruktur verantwortlich ist, ist die Reaktionstemperatur. Laut Literatur soll bei niedriger Temperatur die Zinkblendestruktur bevorzugt gebildet werden und bei höheren Temperaturen die Wurtzitstruktur.<sup>[70,71]</sup> Bei der Synthese von Nanodrähten kommt es häufig zu Mischstrukturen aus Wurtzit und Zinkblende. Es wird in der Literatur davon ausgegangen, dass die Phasenwechsel auf die schrittweisen Keimbildungsprozesse zurückzuführen sind.<sup>[72]</sup>

### 2.2.2 Heteronanodrähte

Eindimensionale Heterostrukturen bestehen aus einer Kombination von mindestens zwei Halbleitermaterialien und können in zwei Typen unterteilt werden, die axialen und die radialen Heterostrukturen. Bei axialen Heterostrukturen sind die Materialien in axialer Richtung miteinander verbunden und werden aufgrund dessen auch als Block-NWs bezeichnet. Bei radialen Strukturen, auch Kern-/Schale-NWs genannt, wird der Nanodraht (Kern) mit einer einheitlichen Schale eines anderen Halbleitermaterials ummantelt. Der Fokus dieser Arbeit liegt im Bereich der Heterostrukturen auf den Kern-/Schale-Systemen.

Je nach verwendeten Halbleitermaterialien ändern sich die Lage und Größe der Bandlücken, sodass sich zwei unterschiedliche Typen ergeben. Abbildung 7 zeigt eine schematische Darstellung der Typ I- und Typ II-Strukturen, wobei das Valenz- und das Leitungsband des Kerns in blau und die der Schale in grau dargestellt sind.



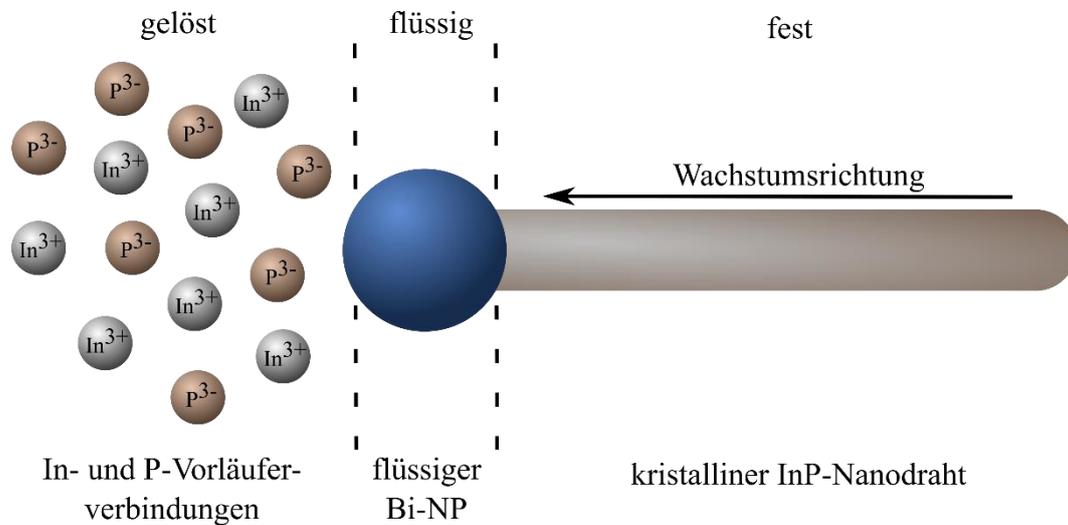
**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Bandstrukturen in verschiedenen Kern-/Schale-Systemen.

Bei Typ I-Strukturen kann die Bandlücke des Schalenmaterials größer als die des Kernmaterials sein. Die Elektronen und Löcher sind somit im Kern lokalisiert. Liegt die umgekehrte Typ I-Struktur vor, sodass die Bandlücke des Schalenmaterials kleiner als die des Kernmaterials ist, dann sind die Ladungsträger je nach Schalendicke zum Teil oder komplett in der Schale lokalisiert. Für den Fall, dass die Bandlücke des Schalenmaterials größer ist als die des Kernmaterials, dienen Typ I-Strukturen zur Passivierung der Oberflächendefekte, um so die optischen Eigenschaften zu verbessern und höhere Quantenausbeute zu erhalten.<sup>[73]</sup> In Typ II-Strukturen sind die Valenz- und Leitungsbänder der beiden Halbleitermaterialien zueinander verschoben, sodass die Elektronen-Loch-Paare räumlich voneinander getrennt werden. Liegt die Leitungsbandkante des Schalenmaterials innerhalb der Bandlücke des Kerns, so sind die Löcher im Kern und die Elektronen in der Schale lokalisiert. Im umgekehrten Fall liegt die Valenzbandkante der Schale innerhalb der Bandlücke des Kerns, so sind die Löcher auf die Schale und die Elektronen auf den Kern beschränkt. Typ II-Strukturen haben ebenfalls Einfluss auf die optischen Eigenschaften, in dem sie zu verlängerten Lebensdauern bei der Fluoreszenz führen.<sup>[73]</sup>

### 2.2.3 Herstellung von Nanodrähten

Für die Herstellung von NWs existieren eine Vielzahl von Synthesemethoden. Eine der bekanntesten Methoden ist die *Vapor-Liquid-Solid*-Methode (VLS-Methode), die 1964 von Wagner und Ellis publiziert wurde.<sup>[74]</sup> Bei diesem Verfahren werden sehr hohe Temperaturen (> 400 °C) verwendet, damit die Vorläuferverbindungen aus der Gasphase in einen geschmolzenen Metallnanopartikel diffundieren können, welcher sich auf einem Silizium-Substrat befindet. Nach der Übersättigung des Metallnanopartikels aggregieren die gegebenenfalls zersetzten Vorläuferverbindungen an der Partikeloberfläche und wachsen als Nanodraht aus diesem hinaus. Eine ähnliche Methode basierend auf dem VLS-Wachstum ist die *Solution-Liquid-Solid*-Methode (SLS-Methode), welche 1995 von Buhro und Mitarbeitern veröffentlicht wurde.<sup>[75]</sup> Diese Methode findet in Lösung (häufig organische Lösungsmittel) bei Temperaturen zwischen 200 und 350 °C statt. Aufgrund dessen müssen niedrigschmelzende Metallnanopartikel, auch Katalysatorpartikel bezeichnet, verwendet werden. Bei der jeweiligen Reaktionstemperatur zersetzen sich die Vorläuferverbindungen und diffundieren in den flüssigen Katalysatorpartikel, bis es zu einer Übersättigung des Partikels kommt und das Kristallwachstum des NW beginnt. In dieser Arbeit wurden NWs unterschiedlicher Materialien mit der SLS-Methode synthetisiert und Bismutnanopartikel (Bi-NPs) dienten als

Katalysatorpartikel. Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung des SLS-Wachstumsmechanismus am Beispiel von InP.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung des SLS-Wachstumsmechanismus nach Buhro *et al.*<sup>[57,76]</sup>

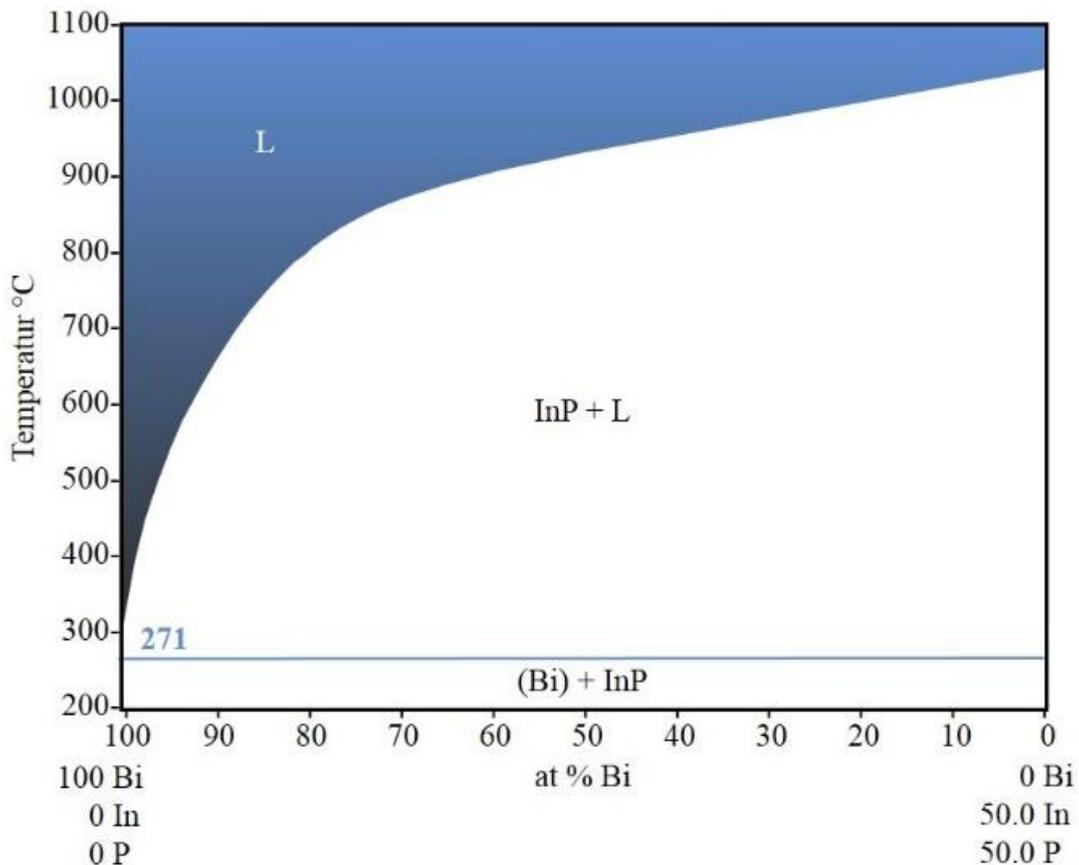
Die SLS-Methode ist mittlerweile ein weitverbreitetes Verfahren, welches von vielen Forschungsgruppen in unterschiedlichsten Modifikationen Anwendung findet. Hierbei sind die Reaktionsparameter wie Katalysatorpartikel, Temperatur, Vorläuferverbindungen, Liganden und Lösungsmittel von besonderer Bedeutung.

Als Katalysatorpartikel werden aufgrund der geringen Synthesetemperaturen nur niedrigschmelzende Metallnanopartikel wie Gold, Bismut, Indium, Zinn oder Gallium verwendet. Welcher Metallnanopartikel eingesetzt wird, hängt von dem Schmelzpunkt, der Reaktivität und der Löslichkeit der Halbleiterverbindungen ab.<sup>[72,76]</sup> In der Literatur findet am häufigsten Bismut Verwendung. Als makroskopischer Feststoff hat Bismut eine Schmelztemperatur von 271 °C.<sup>[77]</sup> Jedoch wird bei der SLS-Methode mit sehr kleinen Bi-NPs gearbeitet, welche hinsichtlich ihrer geringen Größe deutliche Unterschiede im Schmelzpunkt zeigen. Olson *et al.* untersuchten Bi-NPs in einem Größenbereich von 2 bis 10 nm, wobei sich die Schmelztemperatur für 2 nm große Bi-NPs bis auf 150 °C erniedrigt.<sup>[78]</sup> Des Weiteren konnten Li *et al.* beobachten, dass Bi-NPs mit einem Durchmesser von 3.3 nm eine Schmelzpunktniedrigung von 271 °C auf 150 °C aufweisen.<sup>[79]</sup> Außerdem wird vermutet, dass die Metallnanopartikel bei entsprechender Reaktionstemperatur in der Reaktionslösung größer werden und sich Aggregate bilden, sofern noch kein Wachstum der NWs erfolgt ist.<sup>[59,80]</sup> Prinzipiell wird der Durchmesser der NWs von der Größe der Metallnanopartikel bestimmt. Je

kleiner die Metallnanopartikel, desto dünner werden die synthetisierten NWs.<sup>[28]</sup> Eine geringe Menge der zugegebenen Metallnanopartikel ist zu empfehlen, wenn möglichst dünne NWs synthetisiert und die Aggregation der Metallnanopartikel reduziert werden sollen.<sup>[59]</sup> Da der Durchmesser der NWs einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der NWs hat, ist eine schmale Durchmesser-Verteilung der NWs erforderlich. Dies ist wiederum nur gewährleistet, wenn nahezu monodisperse Metallnanopartikel verwendet werden. Denn typischerweise sind die Durchmesser der NWs etwa das 0.5- bis 1.0-fache der verwendeten Durchmesser der Metallnanopartikel.<sup>[76]</sup> In der Literatur gibt es unterschiedliche Syntheserouten zur Herstellung von Bi-NPs. In dieser Arbeit wurden die Bi-NPs nach der Synthesevorschrift von Wang und Buhro synthetisiert.<sup>[28]</sup> Hierbei werden die Vorläuferverbindungen  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  verwendet, wodurch der Einsatz des luft-, licht- und wärmeempfindlichen Stoffes  $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  vermieden werden kann. Die nach dieser Vorschrift hergestellten Bi-NPs weisen Durchmesser in einem Bereich von 4 bis 29 nm, mit einer Größenverteilung von 5 bis 15%, auf. Derzeit gelten diese Bi-NPs in der Literatur als die am besten geeigneten Metallnanopartikel für das SLS-Wachstum von NWs.

Die Reaktionstemperatur beeinflusst nicht nur das Schmelzen der Metallnanopartikel, sondern auch die Thermolyse der Vorläuferverbindungen. Laut Literatur zersetzen sich sehr reaktive Verbindungen schneller, als dass die Metallnanopartikel aggregieren können, was zu einem Wachstum von dünnen NWs führt.<sup>[59,80]</sup> Um genauere Informationen über das temperaturabhängige Mischverhalten von Bismut und den Komponenten zu erhalten, können in diesem Zusammenhang Phasendiagramme der makroskopischen Materialien betrachtet werden. Diese geben Aufschluss über das Mischverhalten von Bismut mit den jeweiligen Halbleiterverbindungen. Abbildung 9 zeigt eine schematische Darstellung des Phasendiagramms von Bismut mit InP analog zu den Daten aus der Datenbank von Springer Materials.<sup>[81]</sup> Bismut weist eine Schmelztemperatur von etwa 271 °C auf<sup>[77]</sup> und die reine InP-Verbindung hat einen Schmelzpunkt im Bereich von 1000 °C, was auch anhand des Phasendiagramms zu erkennen ist. Somit kann sich nur die reine Verbindung im geschmolzenen Bismut lösen und es bildet sich eine Legierung aus Bismut und InP. Da beim SLS-Wachstum Temperaturen im Bereich von 300 °C verwendet werden, ist in den Phasendiagrammen zu sehen, dass sich nur sehr geringe Mengen der reinen Verbindungen im Bismut lösen können. Hierdurch kommt es zu einer schnellen Übersättigung des Bismuts und es folgt die Kristallisation von reinem, festen InP an der Oberfläche der Bi-NPs. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur verschiebt sich der Übersättigungspunkt entlang der

Liquiduskurve und das Bismut kann einen größeren Anteil der jeweiligen Verbindung aufnehmen. Oberhalb der Liquiduskurve ist die Verbindung komplett flüssig (L). Diese Angaben beziehen sich alle auf die Phasendiagramme in makroskopischen Materialien und können nicht eins zu eins auf die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen übertragen werden, da die hergestellten Strukturen im Nanometerbereich liegen.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung vom Phasendiagramm des temperaturabhängigen Mischverhaltens von Bismut und Indiumphosphid.<sup>[81]</sup>

Des Weiteren werden allgemein einige organische Liganden bzw. Lösungsmittel wie Trioctylphosphinoxid (TOPO), Trioctylphosphin (TOP), Alkylamine und Phosphonsäuren für das SLS-Wachstum verwendet, da diese Liganden hohe Siedepunkte aufweisen und thermisch stabil sind. Die Anlagerung der Liganden an die Oberflächen der NWs beeinflusst beim Wachstum sowohl deren Größe als auch deren Form. Bei der Herstellung von InP-NWs untersuchte die Gruppe von Buhro und Mitarbeitern ausführlich die Effekte von koordinierenden Liganden.<sup>[76]</sup> Sie beobachteten, dass der Einsatz von Liganden wie TOPO und TOP zu geraderen NWs mit weniger Knicken führte. Die Verbindung Dioctylamin (DOA) soll eine stabilisierende Wirkung auf die Bi-NP haben, sodass diese weniger aggregieren. Der Ligand Hexadecylamin (HDA) soll die Kristallinität der NWs beeinflussen und zu schmaleren

Durchmesserverteilungen führen. Weiterhin stellten sie fest, dass Octylphosphonsäure (OPA) die Bildung von Bündeln reduzieren soll.

#### 2.2.4 Herstellung von Heteronanodrähten

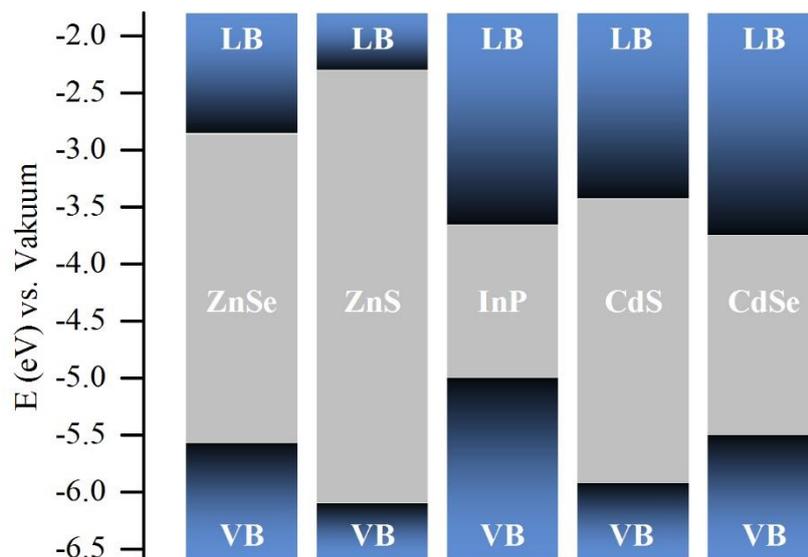
Es gibt in der Literatur mittlerweile verschiedene Methoden, um Hetero-NWs herzustellen. Während eine Vielzahl der Synthesen im Bereich der Gasphasensynthese stattfindet,<sup>[82–84]</sup> werden Block-NWs beispielsweise auch mit der SLS-Technik synthetisiert.<sup>[85,86]</sup> Weitere Möglichkeiten bieten der Kationenaustausch<sup>[60]</sup> an SLS synthetisierten NWs oder eine Synthese in Anlehnung an die SILAR Methode.<sup>[59]</sup> Auch nasschemisch gibt es mittlerweile einige Veröffentlichungen bei denen Kern/Schale-NWs hergestellt werden konnten.<sup>[87–91]</sup>

Im Allgemeinen erfolgt die nasschemische Herstellung von Kern/Schale-Strukturen in zwei Schritten. Zunächst wird die Synthese der Kernstruktur nach der SLS-Methode durchgeführt. Je nach Material folgt dann eine Reinigung dieser Strukturen oder es wird direkt ohne Reinigungsschritt weitergearbeitet.<sup>[87,88,92]</sup> Anschließend findet die eigentliche Schalenwachstumsreaktion statt, in der das Schalenmaterial auf den Kern aufgewachsen werden. Häufig werden für das Aufwachsen der Schale geringere Temperaturen als bei der Kernsynthese verwendet, um unkontrolliertes Wachstum sowie Keimbildung zu verhindern. Außerdem können für eine langsame Zugabe der Schalenvorläuferverbindungen Spritzenpumpen benutzt werden, sofern die Vorläuferverbindungen in flüssiger Form vorliegen. Ist die Konzentration der Kernstrukturen bekannt, so können die benötigten Mengen an Schalenvorläuferverbindungen berechnet werden, um die gewünschte Schalendicke zu erhalten. Für sphärische Nanokristalle ist eine Bestimmung der Kernkonzentration zum einen über die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie möglich, da die Absorptionsquerschnitte für unterschiedlich große Nanokristalle bekannt sind. Des Weiteren kann die Konzentrationsbestimmung über eine Elementaranalyse erfolgen, sofern genügend Probe vorhanden ist und diese getrocknet werden kann. In dieser Arbeit konnten beide Möglichkeiten für die InP-NWs nicht genutzt werden, da die Drähte keine Absorptionskante zeigen und sie sich nicht trocknen lassen. Stattdessen wurden als Berechnungsgrundlage die eingesetzten Stoffmengen der Vorläuferverbindungen verwendet.

Es gibt einige Parameter wie die Wahl des Schalenmaterials, die Vorläuferverbindungen für das Schalenwachstum sowie die Kontrolle der Schalendicke, welche bei der Herstellung von

Kern-/Schale-Systemen zu beachten sind.<sup>[73]</sup> Um die optischen Eigenschaften von Kern-/Schale-Strukturen zu verbessern ist ein epitaktisches Schalenwachstum erforderlich. Hierbei sollen Kern- und Schalenmaterial in der gleichen Struktur kristallisieren und die Gitterparameter dürfen nicht zu stark voneinander abweichen (geringe Gitterfehlpassung). Ist dies nicht gegeben, kommt es zu Gitterspannungen beim Schalenwachstum und führt zur Bildung von Fehlstellen an der Grenzfläche zwischen Kern- und Schalenmaterial oder innerhalb der Schale.<sup>[73]</sup> Diese Fehlstellen agieren dann als Fangzustände für die Ladungsträger und verringern die Fluoreszenzquantenausbeute.<sup>[93]</sup> Bei der Wahl der Vorläuferverbindungen wird auf eine hohe Reaktivität und Selektivität geachtet, sodass keine Nebenreaktionen auftreten.<sup>[73]</sup> Die Verwendung von pyrophoren und hoch toxischen Stoffe ist nur unter speziellen Vorsichtsmaßnahmen durchzuführen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Synthese einer ZnS-Schale, einer der am häufigsten verwendeten Schalenmaterialien für das Aufwachsen auf II-VI- und III-V-Halbleiterverbindungen. In der Literatur wird hierfür sehr oft die pyrophore Verbindung Diethylzink und das toxische Hexamethyldisilathian verwendet.

In dieser Arbeit wurden kubische InP-NWs als Kern und vier verschiedene II-VI-Halbleitermaterialien (CdS, CdSe, ZnS und ZnSe) als Schale verwendet. Davon ausgehend, dass das Schalenmaterial ebenfalls in der Zinkblendestruktur aufwächst wie das Kernmaterial, so liegt die Gitterverspannung bezogen auf die InP-Kerne für CdS bei 0.9%, für CdSe bei 3.0%, für ZnSe bei 3.5% und für ZnS bei 8.5%.



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der Bandlückenenergien der verwendeten Kern- und Schalenmaterialien.<sup>[73]</sup>

In Abbildung 10 sind schematisch die Bandlückenenergien (graue Bereiche) der verwendeten Halbleitermaterialien dargestellt. Die blauen Bereiche stellen die Valenzbänder (VB) und die die Leitungsbänder (LB) dar. Somit ergibt sich eine Typ I-Struktur für InP/CdS, InP/ZnS und InP/ZnSe sowie eine Typ II-Struktur für InP/CdSe. Desweiteren wurden CdS-NWs als Kern verwendet und ebenfalls mit einer Schale aus CdS und ZnS ummantelt, wobei Materialkombination CdS/ZnS ebenfalls zu den Typ I-Strukturen zählt und eine Gitterverspannung von ungefähr 8% aufweist.

## 2.3 Materialeigenschaften von InP, CdS, CdSe, CdTe, ZnS und ZnSe

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Materialeigenschaften der verwendeten Halbleiterverbindungen als makroskopische Feststoffe bei RT gegeben. Die Daten zur Bandlücke, zum Exziton-Bohr-Radius, zur Kristallstruktur (Wurtzit, WZ und Zinkblende, ZB) und zu den Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Materialeigenschaften der verwendeten Halbleiterverbindungen als makroskopische Festkörper bei RT.

<b>Material</b>	<b>Halbleiter- gruppe</b>	<b>Bandlücke bei RT [eV]<sup>[66]</sup></b>	<b>Exziton- Bohr- Radius [nm]<sup>[72]</sup></b>	<b>Kristall- struktur<sup>[66,94]</sup></b>	<b>Gitterkon- stante bei RT [Å]<sup>[66,94]</sup></b>
InP	III-V	1.34 (925 nm)	11.0	ZB	5.87
CdS	II-VI	2.49 (497 nm)	3.0	WZ	4.13/6.75
				ZB	5.82
CdSe	II-VI	1.75 (708 nm)	5.4	WZ	4.30/7.01
				ZB	6.05
CdTe	II-VI	1.43 (867 nm)	7.5	WZ	4.57/7.47
				ZB	6.48
ZnS	II-VI	3.80 (326 nm)	2.2	WZ	3.81/6.26
				ZB	5.41
ZnSe	II-VI	2.71 (458 nm)	3.8	WZ	4.00/6.63
				ZB	5.67

## 2.4 Kenntnisstand der Forschung

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick von den in der Literatur bekannten Synthesen von NWs gegeben. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf den InP-, den CdS- sowie den nasschemisch hergestellten Kern/Schale-NWs.

### 2.4.1 Synthese von Indiumphosphid-Nanodrähten

Erstmals wurden 1995 von Trentler *et al.* InP-NWs mittels SLS-Wachstum synthetisiert.<sup>[75]</sup> Sie verwendeten  $\text{In}(t\text{-Bu})_3$  und  $\text{PH}_3$  als Vorläuferverbindungen und In-Katalysatorpartikel. Auch die Gruppe um Yu und Mitarbeitern stellte aus In-Katalysatorpartikeln InP-NWs mithilfe von  $[\text{Me}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  und Tris(trimethylsilyl)phosphin ( $\text{P}(\text{TMS})_3$ ) her.<sup>[95]</sup> Fanfair und Korgel publizierten 2005 eine SLS-Synthese, bei der sie 20 nm große Bi-NPs zusammen mit Indium(III)chlorid ( $\text{InCl}_3$ ) und  $\text{P}(\text{TMS})_3$  als Vorläuferverbindungen bei Temperaturen von 340 °C einsetzten.<sup>[96]</sup> Eine sehr ähnliche Synthese veröffentlichten Buhro *et al.* im Jahre 2007.<sup>[56]</sup> Sie benutzten Indiummyristat in Kombination mit  $\text{P}(\text{TMS})_3$ . Bi-NPs mit Größen zwischen 6.3 und 44.2 nm dienten als Katalysatorpartikel und Polydecen als Lösungsmittel. TOP, TOPO, HDA, OPA und DOA fanden als weitere Liganden Anwendung in dieser Synthese. Die Reaktionstemperaturen lagen unter 340 °C. Die synthetisierten NWs wiesen je nach Synthesebedingungen Durchmesser von 4.3 bis 19.0 nm auf. 2009 konnten Fang *et al.* InP-NWs unter Verwendung von Trimethylindium ( $\text{InMe}_3$ ),  $\text{P}(\text{TMS})_3$  und In-Katalysatorpartikeln bei Temperaturen von 305 °C synthetisieren.<sup>[97]</sup> Als Lösungsmittel verwendeten sie Trioctylphosphin, Octadecen und Myristinsäure. Die NWs hatten einen Durchmesser von etwa 20 nm. Tilley *et al.* publizierten im selben Jahr eine Synthese von InP-NWs durch die Behandlung von  $\text{InCl}_3$  und  $\text{PBr}_5$  mit  $\text{LiBH}_4$  in Gegenwart von In- oder Bi-NPs.<sup>[98]</sup> Die verwendete Reaktionstemperatur war mit 205 °C deutlich geringer als bei den zuvor gezeigten Synthesen. Die Durchmesser der NWs betrug  $60 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ . Des Weiteren wurde neben den nasschemischen Synthesen für InP-NWs eine elektrisch-kontrollierte SLS-Synthese auf Platinsubstraten von Dorn *et al.* im Jahr 2009 veröffentlicht.<sup>[99]</sup> Diese Synthesebedingungen wurden von Natalia Reim aus der Arbeitsgruppe Mews verwendet, um InP-NWs auf ITO-Substraten wachsen zu lassen.<sup>[100]</sup> Elektrochemisch abgeschiedene Bi-NPs auf ITO-Substraten dienten als Katalysatorpartikel. Indium(III)iodid ( $\text{InI}_3$ ) und Tris(diethylamino)phosphin ( $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ ) wurden als Vorläuferverbindungen verwendet und TOP als Lösungsmittel. Die Reaktionstemperatur betrug 285 °C. In Anlehnung an die oben genannte

Synthesevorschrift von Buhro *et al.* entwickelte ich während meiner Masterarbeit eine Synthese von InP-NWs.<sup>[57]</sup> Hierfür wurden Indium(III)iodid ( $\text{InI}_3$ ) und  $\text{P}(\text{TMS})_3$  zusammen mit Bi-NPs, welche nach der Vorschrift von Wang und Buhro<sup>[28]</sup> hergestellt wurden, verwendet. Diese Synthese wurde in der hier vorliegenden Arbeit weiterentwickelt, sodass InP-NWs mit verschiedenen Durchmesser kontrolliert und reproduzierbar synthetisiert werden konnten.

#### 2.4.2 Synthese von Cadmiumsulfid-Nanodrähten

II-VI Halbleiternanodrähte aus CdS, CdSe und CdTe sind deutlich mehr erforscht im Vergleich zu den InP-NWs. Auch die Synthesen hierzu sind bereits in der Literatur genauer untersucht wurden, wobei die Herstellungsmethoden für II-VI Halbleiternanokristalle als experimentelle Grundlage dienten. CdSe-NWs sind die bisher am meisten untersuchte Spezies bezüglich der Synthese und der Eigenschaften.<sup>[28–35]</sup> Auch zur Synthese der CdTe-NWs ist in der Literatur schon einiges bekannt.<sup>[69,101,102]</sup> In dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf der nasschemischen Herstellung von CdS-NWs mittels SLS-Wachstum. Die meisten Publikationen in der Literatur basieren hingegen auf der Solvothermalsynthese. Im Jahre 2008 veröffentlichten Kuno *et al.* eine lösungsbasierte Synthese für CdS-NWs.<sup>[68]</sup> Als Vorläuferverbindungen verwendeten sie Cadmiumoleat und Schwefel gelöst in TOP. TOPO diente als Lösungsmittel. Diese NWs hatten einen Durchmesser von etwa 14 nm und wiesen eine Wurtzitstruktur auf. Im selben Jahr gelang Buhro *et al.* eine Synthese von CdS-NWs mithilfe der SLS-Methode unter Verwendung einer einzelnen Vorläuferverbindung Cadmiumdiethyldithiocarbamat.<sup>[103]</sup> Durch unterschiedlich große Bi-NPs konnten gerade und einheitliche NWs mit Durchmessern im Bereich von 7-11 nm und einer hexagonalen Kristallstruktur hergestellt werden. Es gibt noch drei weitere interessante Publikationen zum Wachstum von quantisierten CdS-NWs, welche nasschemisch ohne Bi-Katalysatorpartikel und SLS-Wachstum hergestellt wurden. Kim *et al.* synthetisierten hexagonale CdS-NWs mit einem Durchmesser von 2.5 nm bei Reaktionstemperaturen von 360 °C. Das Reaktionsgemisch bestand aus CdO, TDPA und TOPO, zu dem Schwefel gelöst in TOP in mehreren Injektionsschritten hinzugegeben wurde.<sup>[104]</sup> Eine sehr ähnliche Synthese veröffentlichten Xi *et al.* im gleichen Zeitraum in Anlehnung an die von Peng *et al.* bekannte Vorschrift für Cadmiumchalcogenid-Nanokristalle.<sup>[105–107]</sup> Diese NWs wiesen einen Durchmesser von 3.5 nm auf, hatten eine Wurtzitstruktur und wurden unter Verwendung von CdO, ODPA, TOPO und ebenfalls mehreren Injektionsschritten von Schwefel gelöst in TOP hergestellt. Außerdem untersuchten sie in Bezug auf die Morphologie der NWs unterschiedliche Einflussfaktoren wie

das ODPa-zu-Cadmium Verhältnis, das Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis, den Einsatz von verschiedenen Liganden, die Konzentration der Vorläuferverbindungen, den Effekt der verschiedenen Injektionsschritte sowie die Reaktionszeit. In dieser Arbeit wurde in Anlehnung an die in der Literatur bekannten Synthesen eine Standardsynthesevorschrift zur Herstellung von fluoreszierenden CdS-NWs nach der SLS-Methode entwickelt.

### 2.4.3 Synthese von Kern/Schale-Nanodrähten

Bisher gibt es in der der Literatur nur wenige Publikationen zur Synthese von Kern/Schale-NWs basierend auf nasschemischen Methoden.<sup>[85,87–91,108,109]</sup> Eine der ersten lösungs-basierten Kern/Schale Synthesen zu NWs wurde von Kuno *et al.* im Jahre 2008 veröffentlicht.<sup>[87]</sup> Sie synthetisierten verschiedene Materialien wie CdS/CdSe, CdSe/CdS und CdSe/ZnTe, wobei sie eine große Anzahl unterschiedlichster Reaktionsparameter wie Lösungsmittel, Injektionsraten, Vorläuferverbindungen und Reaktionstemperaturen variierten. Sie fanden heraus, dass ein nicht-koordinierendes Lösungsmittel wie z. B. Octadecen in Kombination mit einer koordinierenden Injektionslösung aus TOP, sowie eine Temperatur bei 240 °C am besten geeignet war. Außerdem war eine langsame Injektionsrate der Vorläuferverbindungen notwendig, um gleichmäßige und glatte Schalen über die gesamte NW-Länge zu erzielen und die Bildung von Nanopartikeln als Nebenprodukte zu verhindern. Dennoch beobachteten sie häufig trotz dieser optimierten Synthesebedingungen kein glattes Schalenwachstum, sondern die Bildung von zahlreichen kleinen Inseln aus Nanokristallen, welche sich zu einer Schale zusammensetzten. Je nach Materialkombination verändern sich die Gitterfehlpassungen. Umso größer diese werden, desto schwieriger ist es aufgrund der entstehenden Spannungen zwischen den Materialien eine Schale auszuwachsen, weshalb Kuno *et al.* vermuteten, dass ein Inselwachstum zur Entlastung der auftretenden Spannungen führt. Für die CdS/CdSe-NWs beobachteten sie bei den Absorptions- und Fluoreszenzmessungen für beide Materialien in den spezifischen Bereichen ein Signal, wobei das CdSe-Signal eine Blauverschiebung zeigte, was wieder die Bildung von Nanokristallen bestätigte. Bei den CdSe/CdS- als auch den CdSe/ZnTe-NWs war nur eine Absorptionskante für CdSe zu erkennen. In den Emissionsmessungen trat hier ein leichte Rotverschiebung des Maximums im Vergleich zu den Messungen der CdSe-Kern-NWs auf. Des Weiteren konnten raue Schalen bei CdSe/CdS-Kern/Schale-NWs von der Gruppe von Mews *et al.* im Jahre 2010 beobachtet werden.<sup>[88]</sup> 2011 gelang es Kuno *et al.* erneut Kern/Schale-NWs herzustellen, welche diesmal aus ZnSe/CdSe bestanden.<sup>[89]</sup> Mit der Variation der Reaktionszeit konnten sie die Dicke der Schalen beeinflussen. Außerdem vermuteten sie,

dass sich zunächst in der Lösung CdSe-Nanokristalle bildeten, die sich dann an die Oberfläche der NWs anhafteten und verschmolzen. Daher wurde die Rauheit der Oberfläche auf die willkürliche Anlagerung der Nanokristalle zurückgeführt. Bei den Absorptions- und Fluoreszenzmessungen beobachteten sie Signale für die CdSe-Schale, die jedoch eine starke Blauverschiebung aufwiesen, was wieder ein Indiz dafür war, dass die Schale aus vielen kleinen Nanokristallen aufgebaut war. Li *et al.* synthetisierten CdSe/CdTe-NWs trotz einer Gitterfehlpassung von 7.1%.<sup>[90]</sup> Hierbei hatte die eingesetzte Menge der Vorläuferverbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die Schalendicke. Sie steuerten außerdem die Morphologie der Schale über die Injektionsrate der Vorläuferverbindungen, die Konzentration der Kern-NWs, sowie über die Verwendung von koordinierenden (TOPO) und nicht-koordinierenden (Octadecen) Lösungsmitteln. Auch hier wurde davon ausgegangen, dass zunächst Nanokristalle gebildet wurden, gefolgt von einem Inselwachstum, welche anschließend miteinander verschmolzen. Nasschemische Kern/Schale-Synthesen mit einem InP-Nanodraht als Kern sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

## 3 Methoden zur Charakterisierung

Um die größenabhängigen Eigenschaften von Nanostrukturen genauer zu untersuchen, werden verschiedene Methoden verwendet. Im Folgenden werden kurz die in dieser Arbeit verwendeten Methoden erläutert.

### 3.1 UV-VIS-NIR-Absorptionsspektroskopie

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften von Nanomaterialien wird die Absorptionsspektroskopie genutzt, welche Informationen über die elektronischen Übergänge liefert. Hierbei wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten (UV, 200-400 nm), sichtbaren (VIS, 400-750 nm) und nahem Infrarot (NIR, 750-2500 nm) Bereich angeregt.<sup>[110,111]</sup> Diese Messungen finden in Lösung statt, wobei die Probe mit einem Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  bestrahlt wird. Die Probe absorbiert einen Teil der Strahlung, sodass der Lichtstrahl hinter der Probe eine geringere Intensität  $I$  aufweist. Dieser wird detektiert und aus dem Verhältnis der durchgelassenen Strahlungsintensität  $I$  zur eingefallenen Strahlungsintensität  $I_0$  ergibt sich die gemessene Transmission  $T$  (siehe Gleichung (3.1)).<sup>[63,112]</sup>

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

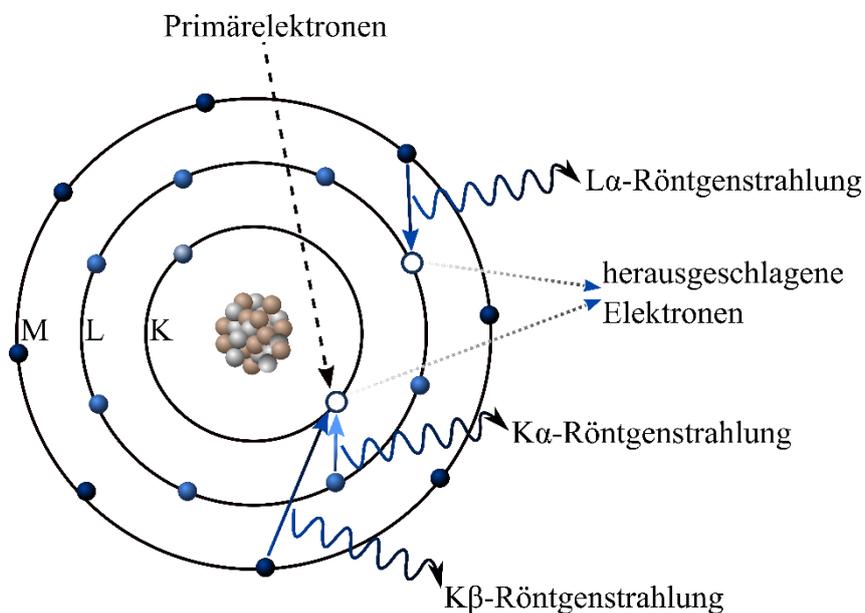
Aus der Transmission kann mittels des Lambert-Beerschen-Gesetzes die Absorbanz  $A$ , welche früher als Extinktion  $E$  oder optische Dichte  $OD$  bezeichnet wurde, berechnet werden:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.2)$$

hierbei ist  $\varepsilon$  der molare Absorptionskoeffizient,  $c$  die Konzentration der Probe und  $d$  die Schichtdicke der Probe.<sup>[63,112]</sup> In den Absorptionsspektren ist die Absorbanz in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen.

## 3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Um Informationen über die elementare Zusammensetzung der Nanostrukturen zu erhalten, werden diese mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) untersucht. Diese Methode wird in Kombination mit der Transmissionselektronenspektroskopie verwendet. Durch die Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe wird zunächst ein Elektron der inneren Schale herausgeschlagen. Ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale fällt in die niedrigere Schale. Die hierbei auftretende Energiedifferenz wird durch Emission von Röntgenstrahlung frei, welche detektiert wird. Die ausgesendete Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Für jedes Element können unterschiedliche Strahlungsübergänge auftreten, je nachdem aus welcher Schale das energiereichere Elektron kommt und in welche Schale es geht. Daher sind mehrere Signale für ein Element zu beobachten. Die schematische Darstellung in Abbildung 11 zeigt einige beispielhafte Übergänge. In den EDX-Spektren ist die Intensität der Signale gegen die Energie der Röntgenquanten aufgetragen.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung von erzeugbaren Röntgenstrahlung bei der EDX.

### 3.3 Fluoreszenzspektroskopie

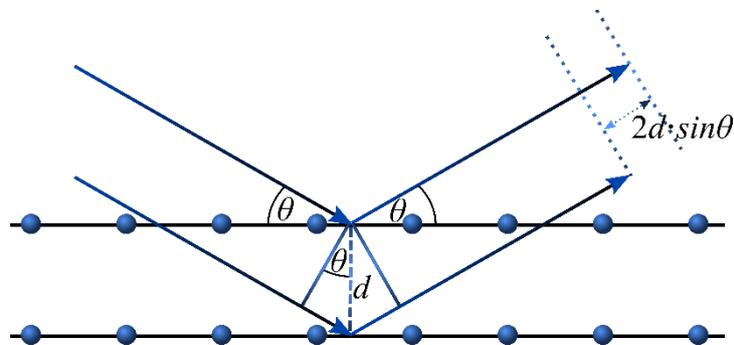
Des Weiteren lassen sich die optischen Eigenschaften mittels Fluoreszenzspektroskopie untersuchen, welche Informationen über angeregte Zustände liefert. Die Probe wird mit elektromagnetischer Strahlung einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt. Hierbei werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt und im Valenzband bleibt ein positiv geladenes Loch zurück. Diese beiden Ladungen werden auch als Elektronen-Loch-Paar bzw. Exziton bezeichnet. Befindet sich das Elektronen-Loch-Paar an der jeweiligen Bandkante, kommt es zur Rekombination, wobei die Energie unter Aussendung eines Photons frei wird. Das Emissionsspektrum entspricht einer Gaußkurve und es wird die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Außerdem ist es möglich mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie Quantenausbeuten zu bestimmen. Diese beschreiben das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen.<sup>[110]</sup> Hierfür wird eine Probe mit bekannter Quantenausbeute wie Rhodamin 6G (QA = 95%) gemessen und das Integral des Fluoreszenzspektrums mit dem der zu messenden Probe verglichen.

### 3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von Nanostrukturen wird die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: *X-ray powder diffraction*, XRD) verwendet. Ein Kristall besteht aus einem Gitter und einer sich auf jedem Gitterpunkt wiederholenden Basis. Die Basis kann aus nur einem einzigen Atom oder auch aus mehreren bestehen. Wird die Basis durch Translationsvektoren verschoben, wird die Kristallstruktur erhalten. Die drei Translationsvektoren sind gleichzeitig die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Durch diese drei Vektoren wird die Elementarzelle des jeweiligen Kristalls definiert und ist gleichzeitig die Zelle mit der kleinstmöglichen Wiederholungseinheit. Des Weiteren wird durch die drei Vektoren die Netzebene definiert, welche aufgrund des frei wählbaren Koordinationsursprungs durch die Gittertranslationssymmetrie zu Netzebenen führen. Die Ebenen und Richtungen im Gitter werden durch die Millerschen Indizes ( $hkl$ ) beschrieben.<sup>[113]</sup>

Für die Untersuchung der Kristallstruktur wird die Probe mit Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  (Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung) bestrahlt. Die Röntgenstrahlen entstehen durch das Beschießen einer Anode mit Elektronen. Diese Elektronen schlagen Elektronen aus den K- und L-Schalen des Anodenmaterials heraus, sodass Elektronen aus höheren Schalen unter

Aussendung eines Röntgenquants diese Niveaus besetzen.<sup>[113,114]</sup> Das beobachtete Röntgenspektrum umfasst zum einen diskrete Linien ( $K\alpha$ - und  $K\beta$ -Strahlung) und zum anderen ein kontinuierliches Bremsspektrum. Das Bremsspektrum resultiert aus der Abbremsung der Elektronen beim Auftreffen auf die Anode. Die Röntgenstrahlen werden mithilfe eines Metalls gefiltert, welches genau vor der  $K\alpha$ -Linie eine Absorptionskante aufweist.<sup>[113,114]</sup> Somit trifft auf die Probe ausschließlich monochromatische  $K\alpha$ -Strahlung. Die Streuung der Strahlung erfolgt an den Elektronen. Durch die regelmäßige Anordnung der Atome im Gitter entsteht durch die gebeugte Strahlung eine konstruktive oder destruktive Interferenz. In Abbildung 12 ist eine schematische Darstellung der gebeugten Strahlung an den Netzebenen im Kristallgitter zu sehen.



**Abbildung 12:** Beschreibung des Bragg'schen Gesetzes durch die Beugung an den Netzebenen im Kristallgitter.

Durch konstruktive Interferenz ergeben sich die Signale im Röntgenpulverdiffraktogramm und können anhand des Bragg'schen Gesetzes beschrieben werden (siehe Gleichung 3.3). Bei der Beugung der Strahlung an den Netzebenen ist hierbei der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel, sodass die Wegdifferenz  $n\lambda$  der Phasendifferenz  $2\pi$  entspricht.<sup>[113-115]</sup>

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Hierbei ist  $d$  der Netzebenenabstand,  $\theta$  der Winkel eines scharfen Reflexes,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $n$  ein Vielfaches der Wellenlänge. Im Röntgenpulverdiffraktogramm ist die Reflexintensität in Abhängigkeit des Streuvektors  $q$  aufgetragen. Der Streuvektor lässt sich aus dem Streuwinkel  $2\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  nach der folgenden Gleichung 3.4 berechnen:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (3.4)$$

Nanostrukturen besitzen deutlich weniger Netzebenen als makroskopische Festkörper, sodass diese Reflexverbreiterungen aufweisen, welche immer stärker werden, je kleiner die Nanostrukturen werden. Das Oberfläche-/Volumenverhältnis beeinflusst ebenfalls die Reflexverbreiterung. Der Zusammenhang zwischen Reflexbreite und Kristallgröße wird mit der Debye-Scherrer-Gleichung beschrieben (siehe Gleichung 3.5).  $H_B$  ist die Halbwertsbreite des Reflexes,  $k$  der Formfaktor,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $D$  der Durchmesser senkrecht zur entsprechenden Netzebenenschar und  $\theta$  der Reflexwinkel.

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} \quad (3.5)$$

### 3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Untersuchung von Nanostrukturen ist die Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *transmission electron microscopy*, TEM), welche Informationen zur Form und Struktur der Materialien liefert. Im Vergleich zum Lichtmikroskop gibt es beim TEM einige wesentliche Unterschiede im Aufbau, welche auch einen entscheidenden Einfluss auf das Auflösungsvermögen haben. Denn das Auflösungsvermögen ist definiert als der kleinstmögliche Abstand zwischen zwei noch getrennt wahrnehmbarer punktförmiger Objekte. Anstatt einer Lichtquelle wie bei einem Lichtmikroskop wird beim TEM eine Elektronenquelle verwendet. Die Auflösung eines Lichtmikroskops ist begrenzt durch den Wellencharakter des sichtbaren Lichts und beträgt maximal die Hälfte der verwendeten Wellenlänge. Elektronen hingegen erfahren eine Beschleunigungsspannung, wodurch deutlich kleinere Wellenlängen erreicht werden. Dieser Zusammenhang wird durch die de-Broglie Gleichung (siehe Gleichung 3.6) sowie der kinetischen  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$  und der elektrischen Energie  $E_{\text{elekt}} = e \cdot U_B$  des Elektrons beschrieben.<sup>[116–118]</sup>

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (3.6)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m$  die Masse,  $v$  die Geschwindigkeit,  $e$  die Elementarladung und  $U_B$  die Beschleunigungsspannung. Wird die

---

kinetische Energie mit der elektrischen Energie gleichgesetzt, so kann die Geschwindigkeit der Elektronen bestimmt werden (siehe Gleichung 3.7 und 3.8).

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = e \cdot U_B \quad (3.7)$$

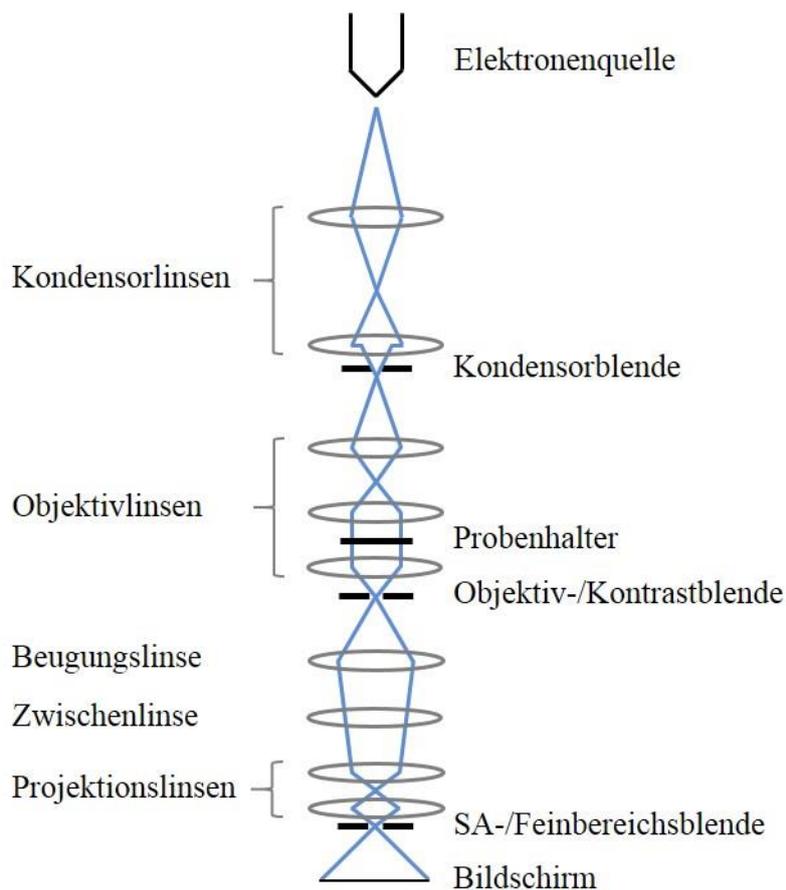
$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U_B}{m}} \quad (3.8)$$

Wird Gleichung 3.8 in Gleichung 3.6 eingesetzt, resultiert für die Wellenlänge eines Elektrons folgende Gleichung 3.9:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot e \cdot m \cdot U_B}} \quad (3.9)$$

Somit ergibt sich für eine Beschleunigungsspannung von 100 kV eine Wellenlänge von 0.0388 Å und für 200 kV von 0.0274 Å. Das heißt, je höher die Spannung desto größer ist das Auflösungsvermögen. Dieses theoretische Auflösungsvermögen ist in der Praxis aufgrund von Abbildungsfehlern der Linsen und Streuprozessen der Elektronen an der Apparatur nicht erreichbar. Um die Streuung der Elektronen in der Apparatur zu vermeiden, finden alle Messungen bei der TEM unter Hochvakuum statt. Ein weiterer Unterschied zum Lichtmikroskop ist die Verwendung von elektromagnetischen Linsen anstatt optischen Glaslinsen. Eine schematische Darstellung vom Aufbau eines TEMs ist in Abbildung 13 gezeigt. Als Elektronenquellen können zwei unterschiedliche Arten verwendet werden, thermische Elektronenquellen oder Feldemissionsquellen. Die erzeugten Elektronen werden durch die angelegte Hochspannung beschleunigt und durch Kondensor- und Objektivlinsen auf die Probe fokussiert. Das entstandene Zwischenbild wird durch weitere Linsen vergrößert und schließlich auf dem Leuchtbildschirm abgebildet. Durch Anheben des Leuchtbildschirms wird das Bild mit einer Kamera aufgenommen. Das Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe führt zur Streuung der Elektronen. Hierbei wird zwischen elastischer (Kontrastentstehung) und inelastischer (diffuser Streuuntergrund) Streuung unterschieden. Bei der elastischen Streuung gibt es drei verschiedene Kontrastentstehungen: Streuabsorptionskontrast, Beugungskontrast und Phasenkontrast. Der Streuabsorptionskontrast ist von der Dicke der Probe, als auch von der Kernladungszahl der vorhandenen Elemente abhängig. Die Elektronen werden in dickeren Bereichen der Probe stärker gestreut (Dickenkontrast) und erscheinen dunkler. Die Bereiche

mit höherer Kernladungszahl sind im Bild ebenfalls dunkler (Materialkontrast). Der Beugungskontrast tritt bei kristallinen Proben durch die Beugung der Elektronen an den Netzebenen auf (Bragg-Bedingungen). Es wird zwischen Hell- und Dunkelfeldabbildung unterschieden. Bei der Hellfeldabbildung werden die gebeugten Elektronen von der Kontrastblende abgefangen, so wird nur der Primärstrahl abgebildet und die stärker gebeugten Bereiche erscheinen dunkler. Bei der Dunkelfeldabbildung passiert genau das Umgekehrte. Durch Verschieben der Kontrastblende wird das Beugungsmaximum anstatt des Primärstrahls durchgelassen. Der sogenannte Phasenkontrast entsteht durch die Überlagerung der ungestreuten und der gebeugten Elektronen und ist vom Brechungsindex des Materials abhängig. Die Elektronen haben beim Durchtritt der Probe verschiedene Phasendifferenzen, wodurch es zur Interferenz der gebeugten Elektronen und dem Primärstrahl kommt. Somit sind die Bildpunkte je nach Phasendifferenz heller oder dunkler.<sup>[117,119]</sup>



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung vom Aufbau des Strahlengangs im TEM.

## 4 Experimententeil

### 4.1 Verwendete Chemikalien

Während meiner praktischen Arbeit wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten Chemikalien verwendet.

**Tabelle 2:** Verwendete Chemikalien.

Name	Kurzform	Reinheit in [%]	Hersteller
Aceton	-	100.0	VWR Chemicals
Acetonitril	ACN	99.9	Sigma Aldrich
Bismut(III)chlorid	BiCl <sub>3</sub>	99	Abcr
Bis(trimethylsilyl)sulfid	S(TMS) <sub>2</sub>	-	Sigma Aldrich
Cadmiumacetathydrat	Cd(ac) <sub>2</sub>	99.99	Sigma Aldrich
Cadmiumacetylacetonat	Cd(acac) <sub>2</sub>	98	Alfa Aesar
Cadmiumoxid	CdO	99.99	Chempur
Diethylzink in Hexan (1.0 M)	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-	Sigma Aldrich
Dioctylamin	DOA	97	Sigma Aldrich
1-Dodecanthiol	DDT	98	Acros Organics
Ethanol	EtOH	99.5	Acros Organics
Hexadecylamin	HDA	98	Sigma Aldrich
Hexan	-	97	Acros Organics
Indium(III)iodid	InI <sub>3</sub>	99.999	Alfa Aesar
Isopropanol	-	99.7	VWR Chemicals
Lithium bis(trimethylsilyl)- amid	Li[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	95	Abcr
Methanol	MeOH	99.8	Acros Organics
Natrium bis(trimethylsilyl)- amid	Na[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	95	Sigma Aldrich

Experimentalteil

Name	Kurzform	Reinheit in [%]	Hersteller
Natriumdiethyldithiocarbamat-Trihydrat	NaDDTC · 3 H <sub>2</sub> O	100	Sigma Aldrich
1-Octadecen	ODE	90	Sigma Aldrich
Octadecylphosphonsäure	ODPA	99	PCI Synthesis
Octylphosphonsäure	OPA	99	Abcr
Poly(1-decen)	PDE	-	Sigma Aldrich
Poly(1-vinylpyrrolidon)- <i>graft</i> -(1-hexadecen)	PHD- <i>co</i> -PVP, Antaron V-216	-	Ashland
Schwefel	S	99.998	Sigma Aldrich
Selen	Se	99.5	Acros Organics
Tellur	Te	99.99	Sigma Aldrich
Tetradecylphosphonsäure	TDPA	97	Abcr
Tetrahydrofuran	THF	99.5	Acros Organics
Toluol	-	99.85	Acros Organics
Tributylphosphin	TBP	95	Acros Organics
Tri- <i>n</i> -octylphosphin	TOP	97	Abcr
Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid	TOPO	99	Sigma Aldrich
Tris(trimethylsilyl)phosphin	P(TMS) <sub>3</sub>	98	Abcr
Zinkacetat	Zn(ac) <sub>2</sub>	99	Acros Organics
Zinkacetylacetonat	Zn(acac) <sub>2</sub>	96	Abcr
Zinkchlorid	ZnCl <sub>2</sub>	99	Grüssing
Zinkstearat	Zn(stearat) <sub>2</sub>	99	Acros Organics
Zinkundecylenat	Zn(ude) <sub>2</sub>	98	Sigma Aldrich

Für die Synthesen der InP-NWs wurde das verwendete TOPO vorher in Acetonitril umkristallisiert.

## 4.2 Verwendete Geräte

### Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die EDX-Messungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop *CM 300* der Firma *Philips* von Stephan Werner durchgeführt. Es wurden von jeder Probe 10  $\mu\text{L}$  auf ein mit Kohlenstoff bedampftes TEM-Grid getropft und für einen Tag getrocknet.

### Fluoreszenzspektroskopie

Des Weiteren wurden Fluoreszenzmessungen von Svenja Patjens an einem optischen Aufbau der Arbeitsgruppe Mews durchgeführt. Die Messungen wurden bei RT auf Glassubstraten mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm, einer Repetitionsrate von 5 mHz, einer Anregungsleistung von 2  $\mu\text{W}$ , 5  $\mu\text{W}$  oder 10  $\mu\text{W}$ , einer Integrationszeit von 30 s und einem Langpassfilter von 430 nm durchgeführt. Die Spektren wurden in einem Bereich von 400 bis 900 nm aufgenommen und mit dem Programm *OriginPro 2016G* bearbeitet.

### Röntgenpulverdiffraktometrie

Die XRD-Messungen wurden mit einer Röntgenquelle mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (1.5405 Å) und einem Detektor *MAR300* der Firma *Marresearch* von Philip Harder durchgeführt. Es wurden Glaskapillaren verwendet. Es wurde in einem Bereich von 0.7 Å<sup>-1</sup> bis 4.2 Å<sup>-1</sup> mit einer Integrationszeit von 10 min gemessen. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit dem Programm *OriginPro 2016G* bearbeitet.

### Transmissionselektronenmikroskopie

Die Proben wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop *Jem-1011* der Firma *Jeol* untersucht. Es wurden von jeder Probe 10  $\mu\text{L}$  auf ein mit Kohlenstoff bedampftes TEM-Grid getropft und einen Tag getrocknet. Die TEM-Aufnahmen wurden mit dem Programm *Image J* bearbeitet.

### UV-VIS-NIR-Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionmessungen wurden mit einem UV-VIS-NIR-Spektrophotometer *Cary 5000* der Firma *Varian* durchgeführt. Die Messungen fanden bei RT in Quarzglaszuvetten mit einer Dicke von 1 cm statt. Vor jeder Messung wurde ein Referenzspektrum als Basislinienkorrektur aufgenommen. Die Absorptionsspektren wurden in einem Bereich von 300 bis 1300 nm aufgenommen und mit dem Programm *OriginPro 2016G* bearbeitet.

### **Zentrifuge**

Für die Reinigung der Proben nach der Synthese wurde die Zentrifuge *ROTINA 380 R* der Firma *Hettich* verwendet.

## **4.3 Herstellung der Vorläuferverbindungen**

### **Schwefelvorläuferverbindung (S/TOP, 2 M)**

Es wurden 0.641 g (20.0 mmol) Schwefel in 10 mL TOP unter Rühren in einer Stickstoffgasatmosphäre bei RT gelöst.

### **Selenvorläuferverbindung (Se/TOP, 2 M)**

Es wurden 0.316 g (4.00 mmol) Selen in 2 mL TOP unter Rühren in einer Stickstoffgasatmosphäre bei RT gelöst.

### **Tellurvorläuferverbindung (Te/TOP, 2 M)**

Es wurden 0.510 g (4.00 mmol) Tellur in 2 mL TOP unter Rühren in einer Stickstoffgasatmosphäre bei RT gelöst.

### **Cadmiumdiethyldithiocarbamate**

Es wurden 2.49 g (10.0 mmol)  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 100 mL bidestilliertem Wasser unter Rühren bei RT gelöst. In einem weiteren Gefäß wurden 4.51 g (20.0 mmol)  $\text{NaDDTC} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 50 mL bidestilliertem Wasser gelöst und tropfenweise zu der  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Lösung gegeben, wobei ein farbloser pulveriger Niederschlag ausfiel. Es wurden weitere 100 mL bidestilliertes Wasser hinzugegeben. Die Suspension wurde für 45 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde filtriert und dreimal mit Wasser gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde für 2 Tage im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend unter Stickstoffgasatmosphäre aufbewahrt.

### **Zinkdiethyldithiocarbamate**

Es wurden 1.84 g (10.0 mmol)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in 100 mL bidestilliertem Wasser unter Rühren bei RT gelöst. In einem weiteren Gefäß wurden 4.51 g (20.0 mmol)  $\text{NaDDTC} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 50 mL bidestilliertem Wasser gelöst und tropfenweise zu der  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  Lösung gegeben, wobei ein farbloser pulveriger Niederschlag ausfiel. Es wurden weitere 100 mL bidestilliertes Wasser hinzugegeben. Die Suspension wurde für 45 min bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde

filtriert und dreimal mit Wasser gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde für 6 Tage im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend unter Stickstoffgasatmosphäre aufbewahrt.

#### **Zinkvorläuferverbindung (Zn/TOP, 1 M)**

Es wurden 0.527 g (2.00 mmol)  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  in 2 mL TOP unter Rühren in einer Stickstoffgasatmosphäre bei RT gelöst.

## **4.4 Synthese der Bismutnanopartikel**

Für die Synthese der Bi-NPs wurde die Vorschrift von Wang und Buhro verwendet.<sup>[28]</sup> ODE wurde für 24 h bei RT im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden unter Stickstoffgasatmosphäre 40.63 g (0.1609 mol) getrocknetes ODE zu 13.54 g PHD-*co*-PVP gegeben. Die 25 wt% PHD-*co*-PVP-Lösung in ODE wurde mit 10 g Molsieb versetzt, für 2 h sonifiziert und dann für mindestens eine Woche über Molsieb getrocknet.

$\text{BiCl}_3$  wurde unter Stickstoffgasatmosphäre in 1.1 mL THF in einem 50 mL-Dreihalskolben gelöst. Unter kräftigem Rühren wurde die milchig-trübe Suspension mit 10 g 25 wt% PHD-*co*-PVP-Lösung in ODE versetzt. Nach der Zugabe von  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  wurde solange bei RT gerührt, bis sich die Suspension von gelb über orange nach rot verfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde unter Stickstoffgasatmosphäre auf 200 °C erhitzt und unter Rückfluss für 16.5 h gerührt. Die Suspension wurde mit einem Kaltluftföhn auf RT abgekühlt und unter Stickstoff als Stammlösung aufbewahrt. Es wurden 0.5 mL der Stammlösung mit 1 mL Toluol und 4 mL MeOH versetzt und bei 11000 rpm und 10 °C für 20 min zentrifugiert. Der Überstand wurde abgenommen und der Niederschlag erneut mit 1 mL Toluol und 4 mL MeOH versetzt. Die Suspension wurde für 10 min sonifiziert und erneut zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde ein weiteres Mal wiederholt. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Toluol aufbewahrt. Die verwendeten Mengen an  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  sind in Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 3:** Verwendete Mengen an BiCl<sub>3</sub> und Li[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], sowie die Durchmesser der hergestellten Bi-NPs.

Probe	Durchmesser	BiCl <sub>3</sub>	Li[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
AS83	39.9 nm ± 6.5 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.132 g (0.789 mmol)
AS60	28.6 nm ± 1.4 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.263 g (1.57 mmol)
AS210	27.8 nm ± 1.3 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.263 g (1.57 mmol)
AS62	18.1 nm ± 1.4 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.395 g (2.36 mmol)
AS64	14.8 nm ± 1.4 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.465 g (2.78 mmol)
AS219	8.7 nm ± 0.9 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.717 g (4.28 mmol)
AS68	8.5 nm ± 1.0 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.494 g (2.95 mmol)
AS220	8.2 nm ± 1.0 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.800 g (4.78 mmol)
AS221	7.5 nm ± 1.0 nm	0.140 g (0.444 mmol)	1.000 g (5.976 mmol)
AS63	7.4 nm ± 1.3 nm	0.140 g (0.444 mmol)	0.658 g (3.93 mmol)
AS222	7.1 nm ± 1.3 nm	0.140 g (0.444 mmol)	1.200 g (7.171 mmol)
AS240	6.5 nm ± 0.9 nm	0.140 g (0.444 mmol)	2.500 g (14.94 mmol)

## 4.5 Synthese der Indiumphosphid-Nanodrähte

Die InP-NWs wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Buhro *et al.* hergestellt, die bereits in meiner Masterarbeit beschrieben wurde.<sup>[56,57]</sup> Alle Einwaagen, Reaktionsschritte sowie die Reinigung und Aufbewahrung der Proben fanden unter Stickstoffgasatmosphäre statt.

Es wurden 0.122 g (0.246 mmol)  $\text{InI}_3$ , 0.504 g (2.09 mmol) HDA, 0.029 g (0.15 mmol) OPA, 113  $\mu\text{L}$  (0.0939 g, 0.253 mmol) TOP, 0.200 g (0.517 mmol) TOPO (umkristallisiertes) und 3 g Poly(1-decen) in einen 50 mL-Dreihalskolben eingewogen. Dieses Gemisch wurde unter Rühren für 1.5 h bei 100 °C evakuiert, wobei eine klare, farblose Lösung entstand. In einem separaten Gefäß wurden 60  $\mu\text{L}$  der Bi-NPs Stammlösung zusammen mit 37.5  $\mu\text{L}$  (0.0300 g, 0.124 mmol) DOA und 403  $\mu\text{L}$  Poly(1-decen) vermischt. In einem zweiten Gefäß wurden 59  $\mu\text{L}$  (0.051 g, 0.20 mmol)  $\text{P}(\text{TMS})_3$  zu 441  $\mu\text{L}$  Poly(1-decen) gegeben. Unter Stickstoffgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung auf 270 °C erhitzt, bis diese eine gelb, trübe Färbung aufwies. Sobald die Reaktionstemperatur konstant war, wurde die Bi-NPs/DOA/Poly(1-decen)-Lösung zusammen mit der  $\text{P}(\text{TMS})_3$ /Poly(1-decen)-Lösung in einer Spritze aufgezogen und schnell injiziert. Nach 10 min Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit einem Kaltluftföhn auf 100 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 2 mL Toluol und 5 mL EtOH versetzt, für 10 min sonifiziert und bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt. Als Bi-NPs Stammlösungen wurden die Proben AS60, AS62, AS68 und AS83 verwendet.

## 4.6 Synthese der Cadmiumsulfid-Nanodrähte

Die Synthese der CdS-NWs erfolgte durch Variation verschiedener Parameter, wobei hier zunächst eine Standardsynthese mit Kennzeichnung der variierten Parameter in kursiv und in Klammern beschrieben wird. Es wurden 0.032 g (0.25 mmol) CdO, PA und 5.0 g (13 mmol) TOPO in einen 50 mL-Dreihalskolben eingewogen. Dieses Gemisch wurde unter Stickstoffgasatmosphäre auf 350 °C erhitzt und solange bei dieser Temperatur gerührt, bis eine klare, farblose Lösung vorlag. Die Lösung wurde auf 110 °C abgekühlt und für 1 h bei 110 °C unter Rühren evakuiert. In einem separaten Gefäß wurde die Bi-NPs Stammlösung zusammen mit 500  $\mu\text{L}$  TOP und S/TOP (2 M) vermischt. Unter Stickstoffgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung auf 300 °C (*T*) erhitzt. Sobald die Reaktionstemperatur konstant war, wurde die Bi-NPs/TOP/S/TOP-Lösung schnell injiziert. Nach 3 min (*t*) Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch durch Entfernen der Heizquelle abgekühlt und bei 100 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach

Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 10 mL Toluol versetzt, für 10 min sonifiziert und bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Toluol aufbewahrt. Als Bi-NPs Stammlösungen wurden die Proben AS60, AS62, AS63, AS68, AS210 und AS240 verwendet (siehe Tabelle 3). Die verwendeten Mengen sowie die Variationen der Reaktionsparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst und jeweils mit fetter Schrift gekennzeichnet. Die Synthese AS271 ist die im späteren Verlauf bezeichnete Standardsynthese für die CdS-NWs, welche in der Tabelle grau hinterlegt ist.

**Tabelle 4:** Verwendete Reaktionsparameter für die Synthese der CdS NWs.

Probe	ODPA	TDPA	OPA	Bi-NPs Stamm- lösung	S/TOP (2 M)	T [°C]	t [min]
AS238	-	-	0.024 g (0.12 mmol)	15 µL (AS210)	250 µL	300	3
AS271	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS324	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS272	<b>0.084 g</b> <b>(0.25 mmol)</b>	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS314	0.084 g (0.25 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS273	<b>0.167 g</b> <b>(0.500 mmol)</b>	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS274	<b>0.251 g</b> <b>(0.750 mmol)</b>	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS275	-	<b>0.035 g</b> <b>(0.13 mmol)</b>	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS276	-	<b>0.070 g</b> <b>(0.25 mmol)</b>	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS277	-	<b>0.139 g</b> <b>(0.500 mmol)</b>	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS278	-	<b>0.209 g</b> <b>(0.750 mmol)</b>	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS252	-	-	<b>0.024 g</b> <b>(0.12 mmol)</b>	15 µL (AS210)	125 µL	300	3

Experimententeil

<b>Probe</b>	<b>ODPA</b>	<b>TDPA</b>	<b>OPA</b>	<b>Bi-NPs Stamm- lösung</b>	<b>S/TOP (2 M)</b>	<b>T [°C]</b>	<b>t [min]</b>
AS280	-	-	<b>0.049 g (0.25 mmol)</b>	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS281	-	-	<b>0.097 g (0.50 mmol)</b>	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS282	-	-	<b>0.146 g (0.750 mmol)</b>	15 µL (AS210)	125 µL	300	3
AS284	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	<b>62.5 µL</b>	300	3
AS305	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	<b>250 µL</b>	300	3
AS325	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	<b>250 µL</b>	300	3
AS306	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	<b>625 µL</b>	300	3
AS289	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	<b>15 µL (AS62)</b>	125 µL	300	3
AS290	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	<b>15 µL (AS240)</b>	125 µL	300	3
AS303	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	<b>7.5 µL (AS240)</b>	125 µL	300	3
AS296	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	<b>30 µL (AS240)</b>	125 µL	300	3
AS263	<b>0.042 g (0.13 mmol)</b>	-	-	<b>15 µL (AS240)</b>	125 µL	300	3
AS264	-	<b>0.035 g (0.13 mmol)</b>	-	<b>15 µL (AS240)</b>	125 µL	300	3
AS251	-	-	<b>0.024 g (0.12 mmol)</b>	<b>15 µL (AS240)</b>	125 µL	300	3
AS315	<b>0.042 g (0.13 mmol)</b>	-	-	<b>15 µL (AS240)</b>	125 µL	300	<b>9</b>
AS316	-	<b>0.035 g (0.13 mmol)</b>	-	<b>15 µL (AS240)</b>	125 µL	300	<b>9</b>
AS317	-	-	<b>0.024 g (0.12 mmol)</b>	<b>15 µL (AS240)</b>	125 µL	300	<b>9</b>
AS307	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	<b>250</b>	3

## Experimentaltteil

<b>Probe</b>	<b>ODPA</b>	<b>TDPA</b>	<b>OPA</b>	<b>Bi-NPs Stamm- lösung</b>	<b>S/TOP (2 M)</b>	<b>T [°C]</b>	<b>t [min]</b>
AS291	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	<b>270</b>	3
AS292	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	<b>330</b>	3
AS308	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	<b>350</b>	3
AS293	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	<b>6</b>
AS294	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL	300	<b>9</b>
AS301	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL plus <b>0.815 mL TOP</b> zusätzlich	300	3
AS302	0.042 g (0.13 mmol)	-	-	15 µL (AS210)	125 µL plus <b>2.26 mL TOP</b> zusätzlich	300	3

### 4.7 Synthese der Cadmiumselenid-Nanodrähte

Zur Herstellung von CdSe-NWs wurden dieselben Versuchsparameter wie bei der oben beschriebenen Standardsynthese der CdS-NWs verwendet, wobei die Schwefelvorläuferverbindung durch die Selenvorläuferverbindung ersetzt wurde. Es wurden 0.032 g (0.250 mmol) CdO, 0.042 g (0.125 mmol) ODPa und 5.0 g (13 mmol) TOPO in einen 50 mL-Dreihalskolben eingewogen. Dieses Gemisch wurde unter Stickstoffgasatmosphäre auf 350 °C erhitzt und solange bei dieser Temperatur gerührt bis eine klare, farblose Lösung vorlag. Die Lösung wurde auf 110 °C abgekühlt und für 1 h bei 110 °C unter Rühren evakuiert. In einem separaten Gefäß wurde die Bi-NPs Stammlösung zusammen mit 500 µL TOP und 125 µL Se/TOP (2 M) vermischt. Unter Stickstoffgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung auf 300 °C erhitzt. Sobald die Reaktionstemperatur konstant war, wurde die Bi-NPs/TOP/Se/TOP-Lösung schnell injiziert. Nach 3 min Reaktionszeit wurde das

Reaktionsgemisch durch Entfernen der Heizquelle abgekühlt und bei 100 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 10 mL Toluol versetzt, für 10 min sonifiziert und bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Toluol aufbewahrt. Als Bi-NPs Stammlösungen wurden die Proben AS210 und AS240 verwendet.

### 4.8 Synthese der Cadmiumtellurid-Nanodrähte

Zur Herstellung von CdTe-NWs wurden dieselben Versuchsparameter wie bei der oben beschriebenen Standardsynthese der CdS-NWs verwendet, wobei die Schwefelvorläuferverbindung durch die Tellurvorläuferverbindung ersetzt wurde. Es wurden 0.032 g (0.250 mmol) CdO, 0.042 g (0.125 mmol) ODPa und 5.0 g (13 mmol) TOPO in einen 50 mL-Dreihalskolben eingewogen. Dieses Gemisch wurde unter Stickstoffgasatmosphäre auf 350 °C erhitzt und solange bei dieser Temperatur gerührt, bis eine klare, farblose Lösung vorlag. Die Lösung wurde auf 110 °C abgekühlt und für 1 h bei 110 °C unter Rühren evakuiert. In einem separaten Gefäß wurde die Bi-NPs Stammlösung zusammen mit 500 µL TOP und 125 µL Te/TOP (2 M) vermischt. Unter Stickstoffgasatmosphäre wurde die Reaktionslösung auf 300 °C erhitzt. Sobald die Reaktionstemperatur konstant war, wurde die Bi-NPs/TOP/Te/TOP-Lösung schnell injiziert. Nach 3 min Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch durch Entfernen der Heizquelle abgekühlt und bei 100 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 10 mL Toluol versetzt, für 10 min sonifiziert und bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Toluol aufbewahrt. Als Bi-NPs Stammlösungen wurden die Proben AS210 und AS240 verwendet.

### 4.9 Synthese der Cadmiumsulfid/-selenid-Schale

Zur nasschemischen Beschichtung von InP-NWs mit einer CdS-Schale wurden zwei verschiedene Syntheserouten verwendet. Zum einen wurde die *single-source* Vorläuferverbindung Cd(DDTC)<sub>2</sub> eingesetzt, zum anderen wurde Cd(acac)<sub>2</sub> zusammen mit

DDT oder S/TOP als Vorläuferverbindung nach der Synthesevorschrift von Park *et al.* und Variationen davon verwendet.<sup>[92]</sup> Analog zur Synthese der CdS-Schale mit Cd(acac)<sub>2</sub>/DDT wurden ähnliche Versuchsparameter für die Beschichtung mit einer CdSe-Schale angewendet. Hierbei wurde die Schwefelvorläuferverbindung DDT durch Se/TOP (2 M) ersetzt. Alle Reaktionsschritte sowie die Reinigung und Aufbewahrung der Proben fanden unter Stickstoffgasatmosphäre statt.

### Synthese der CdS-Schale mit Cd(DDTC)<sub>2</sub>

Das Reaktionsgemisch der InP-NW Kernsynthese (siehe Abschnitt 4.5) wurde zunächst auf 60 °C anstatt auf 100 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom wurde Cd(DDTC)<sub>2</sub> hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 240 °C erhitzt und für 30 min bei 240 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt auf 80 °C und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der Niederschlag mit 4 mL Toluol und 10 mL EtOH versetzt, geschüttelt und bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt. Auch hier wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Konzentration der Vorläuferverbindung variiert wurden. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 5 aufgelistet.

**Tabelle 5:** Verwendete Reaktionsparameter für die Synthese einer CdS-Schale mittels Cd(DDTC)<sub>2</sub>.

Probe	Cd(DDTC) <sub>2</sub>	T [°C]	t [min]
AS103	0.123 g (0.300 mmol)	240	30
AS106	0.061 g (0.150 mmol)	240	30
AS120	0.031 g (0.075 mmol)	240	30
AS151	0.061 g (0.150 mmol)	80	30
AS149	0.061 g (0.150 mmol)	120	30
AS147	0.061 g (0.150 mmol)	160	30
AS146	0.061 g (0.150 mmol)	200	30
AS166	0.061 g (0.150 mmol)	260	30
AS161	0.061 g (0.150 mmol)	280	30
AS165	0.061 g (0.150 mmol)	300	30

Probe	Cd(DDTC) <sub>2</sub>	T [°C]	t [min]
AS162	0.061 g (0.150 mmol)	320	30
AS174	0.061 g (0.150 mmol)	270	30
AS189	0.061 g (0.150 mmol)	280	60

### Synthese der CdS-Schale mit Cd(acac)<sub>2</sub> und DDT

Das Reaktionsgemisch der InP-NW Kernsynthese (siehe Abschnitt 4.5) wurde zunächst auf 60 °C anstatt auf 100 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom wurde Cd(acac)<sub>2</sub> hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 230 °C erhitzt und für 4 h (*t*<sub>1</sub>) bei 230 °C gerührt. Dann wurde DDT injiziert und eine weitere Stunde (*t*<sub>2</sub>) bei 230 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Kaltluftföhn auf 100 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 8 mL Toluol und 20 mL EtOH versetzt und erneut bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt. Auch hier wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Reaktionsparameter wie Konzentration der Vorläuferverbindungen, Reaktionszeit und Schwefelvorläuferverbindung variiert wurden. Die unterschiedlichen Syntheseparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

**Tabelle 6:** Verwendete Reaktionsparameter für die Synthese einer CdS-Schale mittels Cd(acac)<sub>2</sub>.

Probe	Cd(acac) <sub>2</sub>	<i>t</i> <sub>1</sub> [h]	DDT	S/TOP (2 M)	<i>t</i> <sub>2</sub> [h]
AS178	0.031 g (0.10 mmol)	4	0.03 mL (0.1 mmol)	-	1
AS164	0.062 g (0.20 mmol)	4	0.05 mL (0.2 mmol)	-	1
AS181	0.093 g (0.30 mmol)	4	0.07 mL (0.3 mmol)	-	1
AS203	0.124 g (0.400 mmol)	4	0.10 mL (0.40 mmol)	-	1
AS204	0.155 g (0.500 mmol)	4	0.12 mL (0.50 mmol)	-	1

## Experimentaltteil

Probe	Cd(acac) <sub>2</sub>	t <sub>1</sub> [h]	DDT	S/TOP (2 M)	t <sub>2</sub> [h]
AS205	0.062 g (0.20 mmol)	2	0.05 mL (0.2 mmol)	-	1
AS207	0.062 g (0.20 mmol)	2	-	0.1 mL (0.1 mmol)	1
AS213	0.062 g (0.20 mmol)	4	-	0.1 mL (0.1 mmol)	1
AS334	0.062 g (0.20 mmol)	1	0.05 mL (0.2 mmol)	-	2.5

### Synthese der CdSe-Schale mit Cd(acac)<sub>2</sub> und Se/TOP (2 M)

Das Reaktionsgemisch der InP-NW Kernsynthese (siehe Abschnitt 4.5) wurde zunächst auf 60 °C anstatt auf 100 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom wurde Cd(acac)<sub>2</sub> hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 230 °C erhitzt und für die Zeit t<sub>1</sub> bei 230 °C gerührt. Dann wurde Se/TOP injiziert und es wurde für eine weitere Zeit t<sub>2</sub> bei 230 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Kaltluftföhn auf 100 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 8 mL Toluol und 20 mL EtOH versetzt und erneut bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt. Die unterschiedlichen Syntheseparameter sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Tabelle 7:** Verwendete Reaktionsparameter für die Synthese einer CdSe-Schale mittels Cd(acac)<sub>2</sub>.

Probe	Cd(acac) <sub>2</sub>	t <sub>1</sub> [h]	Se/TOP (2 M)	t <sub>2</sub> [h]
AS208	0.062 g (0.20 mmol)	2	0.1 mL (0.2 mmol)	1
AS333	0.062 g (0.20 mmol)	1	0.1 mL (0.2 mmol)	2.5

## 4.10 Synthese der Zinksulfid/-selenid-Schale

Zur nasschemischen Beschichtung von InP-NWs mit einer ZnS-Schale wurden analog zur Synthese einer CdS-Schale ähnliche Versuchsparameter angewendet. Zum einen wurde die *single-source* Vorläuferverbindung  $\text{Zn(DDTC)}_2$  eingesetzt, zum anderen wurde  $\text{Zn(acac)}_2$  zusammen mit DDT oder S/TOP als Vorläuferverbindung verwendet. Zur Herstellung einer ZnSe-Schale wurden die Reaktionsbedingungen für die ZnS-Schale verwendet und nur die Schwefelvorläuferverbindung durch Se/TOP (2 M) ersetzt. Alle Reaktionsschritte sowie die Reinigung und Aufbewahrung der Proben fanden unter Stickstoffgasatmosphäre statt.

### Synthese der ZnS-Schale mit $\text{Zn(DDTC)}_2$

Das Reaktionsgemisch der InP-NW Kernsynthese (siehe Abschnitt 4.5) wurde zunächst auf 60 °C anstatt auf 100 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom wurde  $\text{Zn(DDTC)}_2$  hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 240 °C erhitzt und für 30 min bei 240 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt auf 80 °C und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der Niederschlag mit 5 mL Toluol und 10 mL EtOH versetzt, geschüttelt und bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt. Abweichend von dieser Synthese wurden einige Parameter variiert, welche in Tabelle 8 aufgelistet sind.

**Tabelle 8:** Verwendete Reaktionsparameter für die Synthese einer ZnS-Schale mittels  $\text{Zn(DDTC)}_2$ .

Probe	$\text{Zn(DDTC)}_2$	$T$ [°C]	$t$ [min]	Zusatz während der Kernsynthese
AS112	0.109 g (0.300 mmol)	240	30	-
AS116	0.109 g (0.300 mmol)	200	60	-
AS125	0.109 g (0.300 mmol)	240	60	0.078 g (0.12 mmol) $\text{Zn(stearat)}_2$

### Synthese der ZnS-Schale mit $\text{Zn(acac)}_2$ und DDT

Das Reaktionsgemisch der InP-NW Kernsynthese (siehe Abschnitt 4.5) wurde zunächst auf 60 °C anstatt auf 100 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom wurde  $\text{Zn(acac)}_2$  hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 230 °C erhitzt und für 4 h ( $t_1$ ) bei 230 °C gerührt.

Dann wurde DDT injiziert und es wurde eine weitere Stunde ( $t_2$ ) bei 230 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Kaltluftföhn auf 100 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 8 mL Toluol und 20 mL EtOH versetzt und erneut bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt. Außerdem wurde die Konzentration der Vorläuferverbindungen, die Reaktionszeit und die Art der Vorläuferverbindungen variiert. Die unterschiedlichen Syntheseparameter sind in Tabelle 9 aufgeführt.

**Tabelle 9:** Verwendete Reaktionsparameter für die Synthese einer ZnS-Schale mittels  $\text{Zn}(\text{acac})_2$ .

Probe	Zinkvorläufer- verbindung	$T_I$ [°C]	$t_1$ [h]	Schwefelvorläufer- verbindung	$t_2$ [h]
AS257	0.053 g (0.20 mmol) $\text{Zn}(\text{acac})_2$	230 °C	4	0.05 mL (0.2 mmol) DDT	1
AS258	0.079 g (0.30 mmol) $\text{Zn}(\text{acac})_2$	230 °C	4	0.07 mL (0.3 mmol) DDT	1
AS261	0.079 g (0.30 mmol) $\text{Zn}(\text{acac})_2$	230 °C	0	0.07 mL (0.3 mmol) DDT	19.5
AS262	500 $\mu\text{L}$ (0.500 mmol) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Hexan (1 M)	230 °C	0	105 $\mu\text{L}$ (0.500 mmol) $\text{S}(\text{TMS})_2$	19.5
AS320	Zusatz während der Kernsynthese: 0.078 g (0.12 mmol) $\text{Zn}(\text{stearat})_2$ ; 0.079 g (0.30 mmol) $\text{Zn}(\text{acac})_2$	230 °C	4	0.07 mL (0.3 mmol) DDT	1
AS326	0.079 g (0.30 mmol) $\text{Zn}(\text{acac})_2$	150 °C	0.17	0.15 mL (0.30 mmol) S/TOP (2 M)	1.5

### **Synthese der ZnSe-Schale mit Zn(acac)<sub>2</sub> und Se/TOP (2 M)**

Das Reaktionsgemisch der InP-NW Kernsynthese (siehe Abschnitt 4.5) wurde zunächst auf 60 °C anstatt auf 100 °C abgekühlt und im Stickstoffgegenstrom wurde 0.053 g (0.20 mmol) Zn(acac)<sub>2</sub> hinzugegeben. Die Suspension wurde auf 230 °C erhitzt und für 4 h bei 230 °C gerührt. Dann wurde 0.1 mL Se/TOP (2 M) injiziert und es wurde eine weitere Stunde bei 230 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Kaltluftföhn auf 100 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 8 mL Toluol und 20 mL EtOH versetzt und erneut bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt.

### **Synthese der ZnS-Schale mit Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP (1 M) und S/TOP (2 M)**

Das Reaktionsgemisch der InP-NW Kernsynthese (siehe Abschnitt 4.5) wurde zunächst auf 150 °C abgekühlt und es folgte der erste Zugabezyklus. Dieser bestand aus der Injektion von 0.1 mL Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP (1 M) in das Reaktionsgemisch und anschließendem Rühren für 10 min bei 150 °C. Dann wurden 0.05 mL S/TOP (2 M) injiziert und es wurde eine Stunde bei 230 °C gerührt. Anschließend folgte die zweite Zugabe, wofür das Reaktionsgemisch wieder auf 150 °C abgekühlt wurde. Es wurden 0.2 mL Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP (1 M) hinzugegeben und 10 min bei 150 °C gerührt. Daraufhin wurden 0.1 mL S/TOP (2 M) injiziert und eine weitere Stunde bei 230 °C gerührt. Danach wurde für die dritte Zugabe wieder auf 150 °C abgekühlt, 0.3 mL Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP (1 M) injiziert, 10 min bei 150 °C gerührt, 0.1 mL S/TOP (2 M) hinzugegeben und eine weitere Stunde bei 230 °C gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurde das Gemisch mit einem Kaltluftföhn auf 100 °C abgekühlt und mit 10 mL Toluol versetzt. Die Suspension wurde bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Nach Abnahme des Überstandes wurde der schwarzbraune Niederschlag mit 8 mL Toluol und 20 mL EtOH versetzt und erneut bei 11000 rpm und 22 °C für 30 min zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde noch mindestens zweimal wiederholt, bis das überstehende Lösungsmittel farblos war, wobei beim letzten Reinigungsschritt Hexan anstatt Toluol verwendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in 3 mL Hexan aufbewahrt.

**Synthese der ZnSe-Schale mit Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP (1 M) und Se/TOP (2 M)**

Analog zur Synthese der ZnS-Schale mit Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP (1 M) und S/TOP (2 M) wurden dieselben Versuchsparameter für die Beschichtung mit einer ZnSe-Schale angewendet. Hierbei wurde lediglich die Schwefelvorläuferverbindung S/TOP (2 M) durch Se/TOP (2 M) ersetzt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

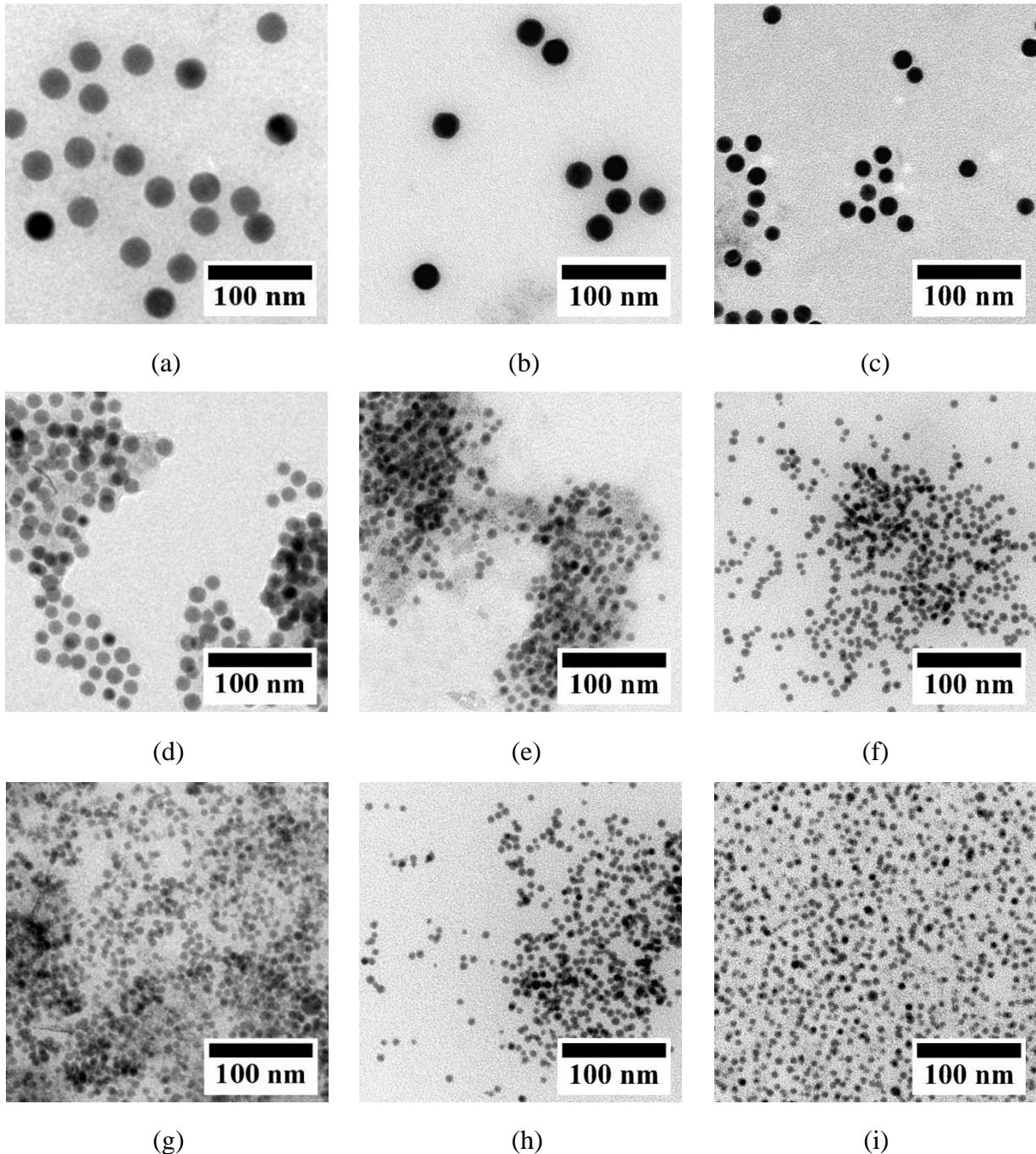
Dieses Kapitel gliedert sich in mehrere Abschnitte. Im ersten Teil liegt der Fokus auf der NW-Synthese mittels SLS-Wachstum für die nachfolgende nasschemische Herstellung von Kern/Schale NWs, die im zweiten Teil vorgestellt wird.

Im Abschnitt der Synthese von NWs wird zunächst mit der nasschemischen Herstellung von Bi-NPs begonnen. Anschließend wird die Synthesen von NWs aus Halbleitermaterialien wie InP, CdS, CdSe und CdTe mittels SLS-Wachstum sowie die Charakterisierung der NWs gezeigt und diskutiert.

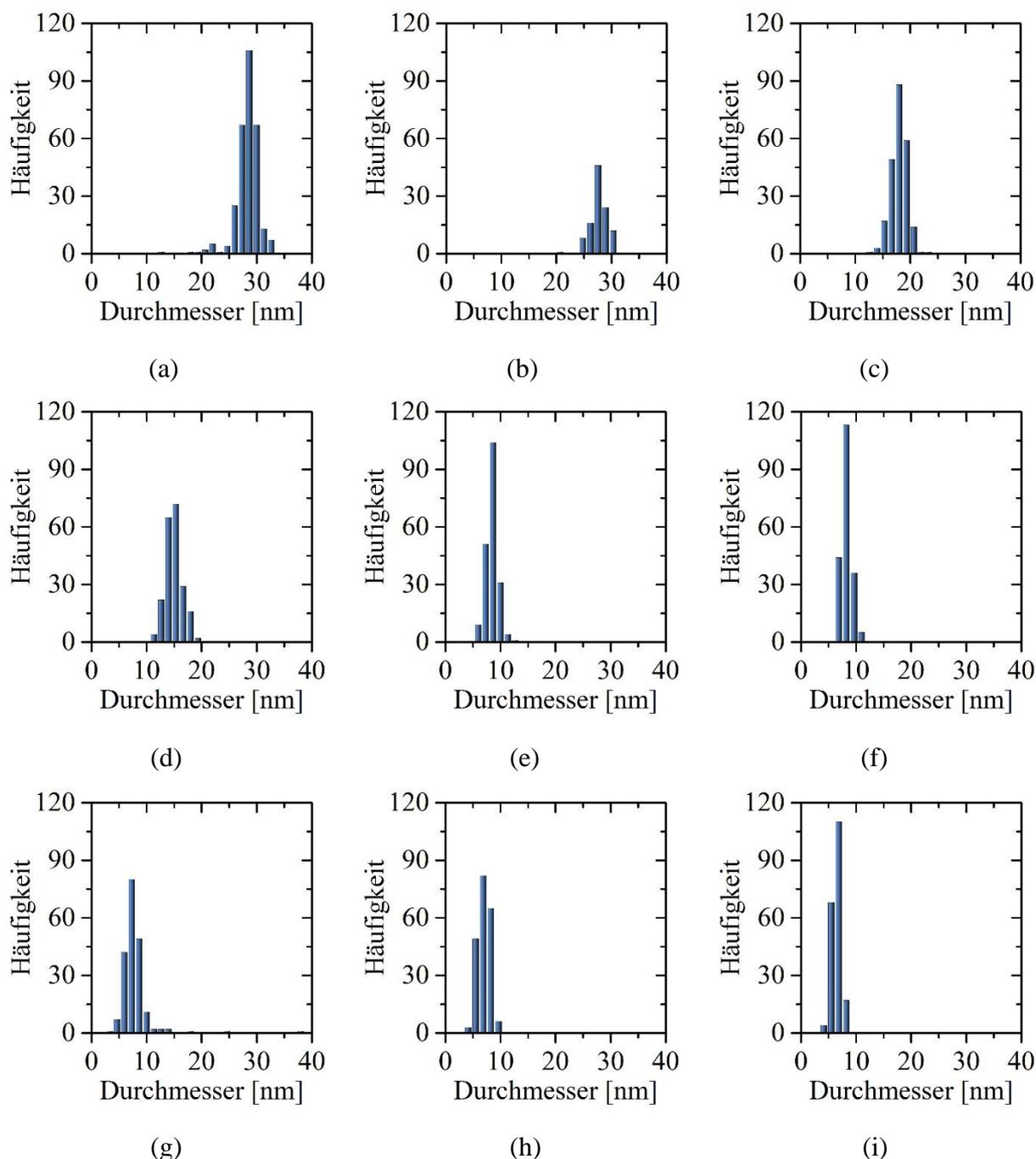
Im zweiten Teil der Herstellung von Kern/Schale NWs werden verschiedene Synthesemethoden gezeigt, um nasschemisch eine Schale auf InP-NWs aufzuwachsen. Geeignete Schalenmaterialien sind hierfür CdS, CdSe, ZnS und ZnSe.

### 5.1 Synthese der Bismutnanopartikel

Die Herstellung monodisperser Bi-NPs erfolgt mittels  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  in einer 25 wt% PHD-co-PVP-ODE Lösung nach der Vorschrift von Wang und Buhro.<sup>[28]</sup> In Abbildung 14 sind TEM-Aufnahmen einiger Bi-NPs mit verschiedenen Durchmessern dargestellt. Diese Bi-NPs weisen alle eine gleichmäßige Größe und Form auf. Die Bestimmung der Partikeldurchmesser erfolgt anhand der TEM-Aufnahmen. Die Histogramme zur Durchmesser-Verteilung sind in Abbildung 15 gezeigt. Es wurden Bi-NPs in einem Größenbereich von 6 bis 40 nm synthetisiert. Anhand der zugegebenen Menge von  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  kann die Größe der Bi-NPs variiert werden. Wird die Menge von  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  erhöht, so führt dies zu Bi-NPs mit kleineren Durchmessern.

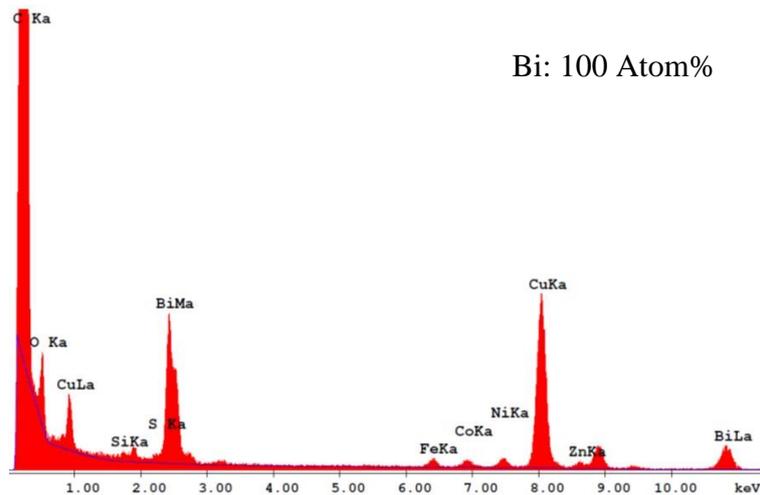


**Abbildung 14:** TEM-Aufnahmen von Bi-NPs mit unterschiedlichen Durchmessern (a)  $28.6 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (b)  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (c)  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (d)  $14.8 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (e)  $8.5 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (f)  $8.2 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (g)  $7.4 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (h)  $7.1 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  und (i)  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ .



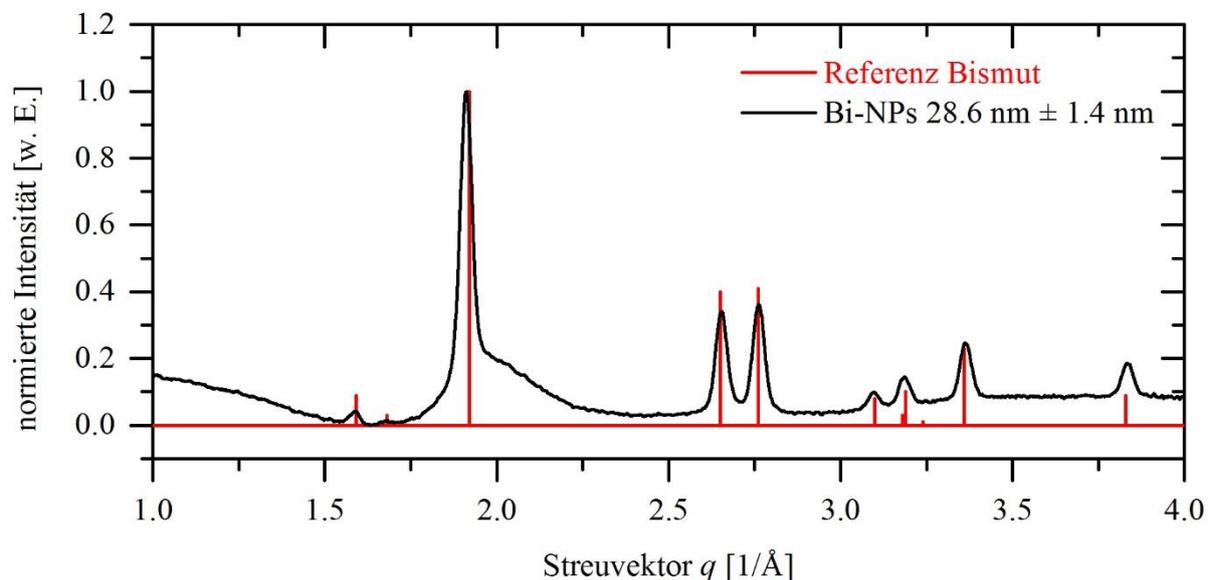
**Abbildung 15:** Histogramme vom Durchmesser der unterschiedlichen Bi-NPs (a)  $28.6 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (b)  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (c)  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (d)  $14.8 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (e)  $8.5 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (f)  $8.2 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (g)  $7.4 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (h)  $7.1 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  und (i)  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ .

Die synthetisierten Bi-NPs wurden mittels EDX, XRD und Elektronenbeugung untersucht. Die elementare Zusammensetzung wird durch EDX bestimmt. Die verschiedenen Proben zeigen gleiche Ergebnisse, sodass diese hier anhand einer Probe vorgestellt werden. In Abbildung 16 ist ein EDX-Spektrum abgebildet, welches zeigt, dass es sich um reine Bi-NPs handelt.



**Abbildung 16:** EDX-Spektrum von Bi-NPs mit einem Durchmesser von  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ .

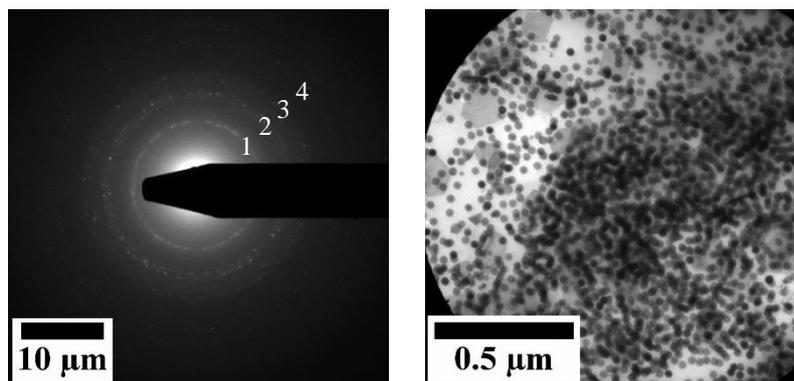
Um die Struktur der Bi-NPs genauer zu charakterisieren, wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die verschiedenen Proben zeigen gleiche Ergebnisse, sodass diese hier anhand einer Probe vorgestellt werden. Das in Abbildung 17 dargestellte Röntgendiffraktogramm weist mehrere Reflexe auf. Anhand der Position der Reflexe im Vergleich zu denen des Referenzdiffraktogramms für Bismut (PDF-Nr. 00-005-0519) kann angenommen werden, dass es sich um eine trigonale Kristallstruktur handelte.



**Abbildung 17:** Röntgendiffraktogramm von Bi-NPs mit Durchmesser von  $28.6 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  (schwarze Linie) mit dem zugehörigen Referenzdiffraktogramm für Bismut (PDF-Nr. 00-005-0519, rote Linie).

Mittels Elektronenbeugung können ebenfalls Aussagen über die Kristallstruktur getroffen werden. Auch hier zeigen die unterschiedlichen Proben sehr ähnliche Ergebnisse, sodass diese

wieder anhand einer Probe vorgestellt werden. Abbildung 18 zeigt eine Elektronenbeugungsaufnahme mit der zugehörigen TEM-Aufnahme der Bi-NPs (AS60).



**Abbildung 18:** Elektronenbeugungsaufnahme der Bi-NPs mit einem Durchmesser von  $28.6 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und zugehöriger TEM-Aufnahme.

In der Elektronenbeugungsaufnahme ist ein kreisförmiges Muster zu erkennen. Die Beugungsringe wurden vermessen und mit den Netzebenenabständen des Röntgendiffraktogramms von Bismut (PDF-Nr. 00-005-0519) verglichen (siehe Tabelle 10). Hierbei zeigt sich, eine gute Übereinstimmung, sodass durch die gemessenen Gitterabstände des Elektronenbeugungsmusters die trigonale Kristallstruktur von Bismut bestimmt werden kann.

**Tabelle 10:** Gemessene Netzebenenabstände  $d$  aus der Elektronenbeugungsaufnahme aus Abbildung 18 mit den Referenzdaten von Bismut (PDF-Nr. 00-005-0519).

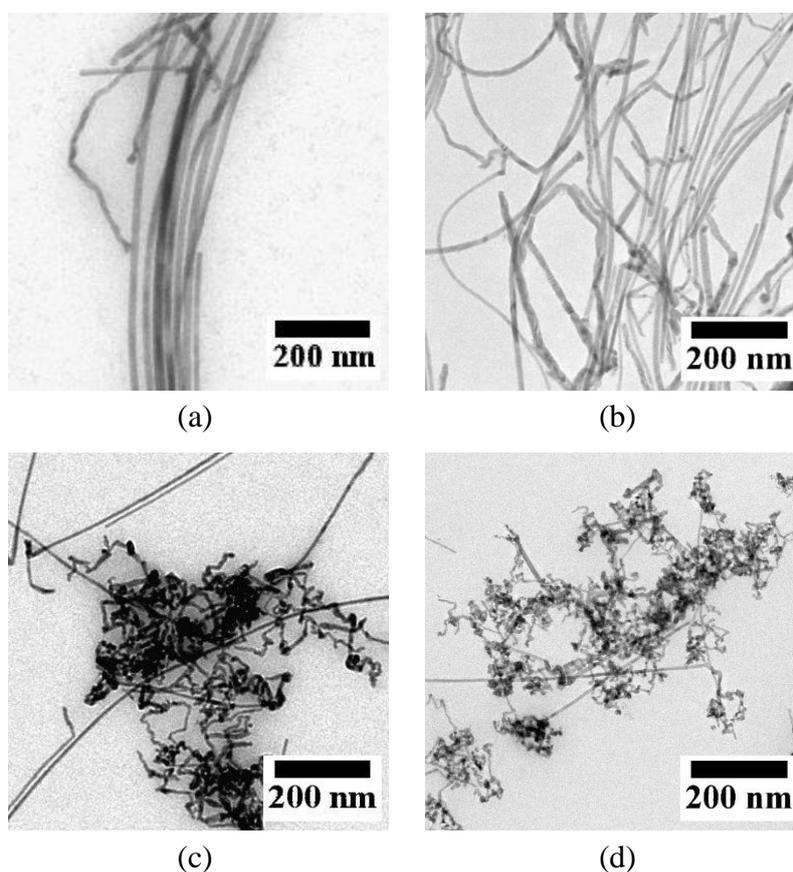
Beugungsring-Nr.	gemessener Netzebenenabstand $d$ [Å]	Netzebenenabstand $d$ [Å] aus PDF-Nr. 00-005-0519	zugeordnete Netzebenen [hkl]
1	3.284	3.280	012
2	2.379	2.370	104
3	2.265	2.273	110
4	1.859	1.868	202

Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Synthese der Bi-NPs von Wang und Buhro reproduzierbar ist, wobei in dieser Arbeit als Vorläuferverbindung das von Wang und Buhro verwendete  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  durch  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  ersetzt wurde. Mittels  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  war es in dieser Arbeit nicht möglich Bi-NPs herzustellen.  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  erweist sich als geeignete Vorläuferverbindung. Anhand der zugegebenen Menge von  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  kann die

Größe der Bi-NPs variiert werden. Wird die Menge von  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  erhöht, so führt dies zu Bi-NPs mit kleineren Durchmessern.

## 5.2 Synthese der Indiumphosphid-Nanodrähte

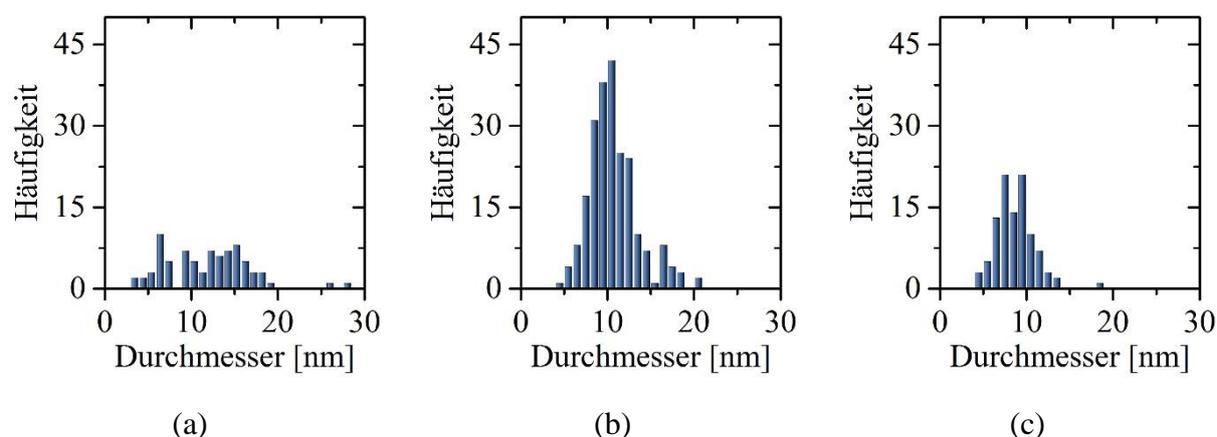
Ausgehend von den Ergebnissen meiner Masterarbeit und der Synthesevorschrift von Buhro *et al.* wurde die in Kapitel 4.5 beschriebene Synthese für die InP-NWs verwendet.<sup>[56,57]</sup> Die in Kapitel 5.1 gezeigten Bi-NPs dienten als Katalysatorpartikel. Mithilfe unterschiedlich großer Bi-NPs können mit dieser Synthese NWs mit verschiedenen Durchmessern hergestellt werden. Die Durchmesser der eingesetzten Bi-NPs betragen  $39.9 \text{ nm} \pm 6.5 \text{ nm}$ ,  $28.6 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ ,  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und  $8.5 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ . In Abbildung 19 sind TEM-Aufnahmen von InP-NWs nach dieser Standardsynthese dargestellt.



**Abbildung 19:** TEM-Aufnahmen von InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern (a)  $11.7 \text{ nm} \pm 5.1 \text{ nm}$ , (b)  $10.1 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$ , (c)  $8.5 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$  und (d) kleiner als 8.5 nm.

Die NWs in Abbildung 19(a) sind aus den  $39.9 \text{ nm} \pm 6.5 \text{ nm}$  großen Bi-NPs synthetisiert, die in Abbildung 19(b) aus den  $28.6 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  großen, die in Abbildung 19(c) aus den  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  großen und die in Abbildung 19(d) aus den  $8.5 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  großen. Hierbei

ist zu beobachten, dass es im Durchmesser der NWs dieser vier Proben keine großen Unterschiede gibt, obwohl die verwendeten Bi-NPs deutliche Unterschiede in ihren Durchmessern aufweisen. Die Bestimmung der Durchmesser erfolgt anhand von TEM-Aufnahmen. Die Histogramme zur Durchmesser-Verteilung sind in Abbildung 20 gezeigt, wobei von den NWs in Abbildung 19(d) keine Bestimmung möglich ist, da die NWs zu dünn und die Knäuelbildung zu stark ist. Die Durchmesser der synthetisierten NWs liegen zwischen 8 und 12 nm und die NWs sind mehrere Mikrometer lang. Außerdem kann beobachtet werden, dass mit kleiner werdendem Durchmesser die Verzweigungen, Knicke und Knäuelbildung der NWs stark zunimmt.



**Abbildung 20:** Histogramme vom Durchmesser der unterschiedlichen InP-NWs (a)  $11.7 \text{ nm} \pm 5.1 \text{ nm}$ , (b)  $10.1 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$  und (c)  $8.5 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$ .

Desweiteren werden die hergestellten InP-NWs mittels EDX, XRD, Elektronenbeugung, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die elementare Zusammensetzung wird durch EDX-Messungen bestimmt. Da die Proben alle die gleiche Zusammensetzung aufweisen, werden die Ergebnisse hier anhand der Probe AS79 vorgestellt. In Abbildung 21 ist ein EDX-Spektrum dieser NWs gezeigt, anhand dessen ein In/P-Verhältnis von 1.7:1.0 bestimmt wurde. Dies ist vermutlich darauf zurück zu führen, dass die NWs an den Oberflächen vermehrt Indiumatome aufweisen, da sie sehr dünn sind und sich die Liganden mit ihren freien Elektronenpaaren an die Oberfläche der NWs anlagern bzw. mit den Indiumatomen wechselwirken.

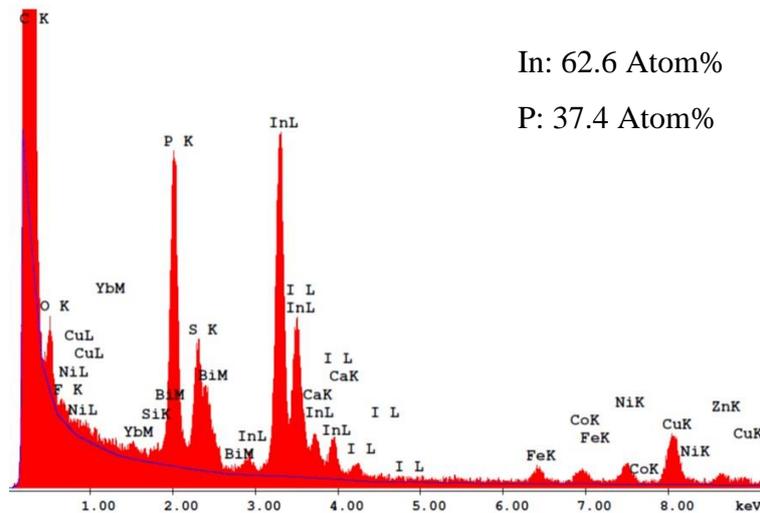


Abbildung 21: EDX-Spektrum der InP-NWs mit einem Durchmesser von  $10.1 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$ .

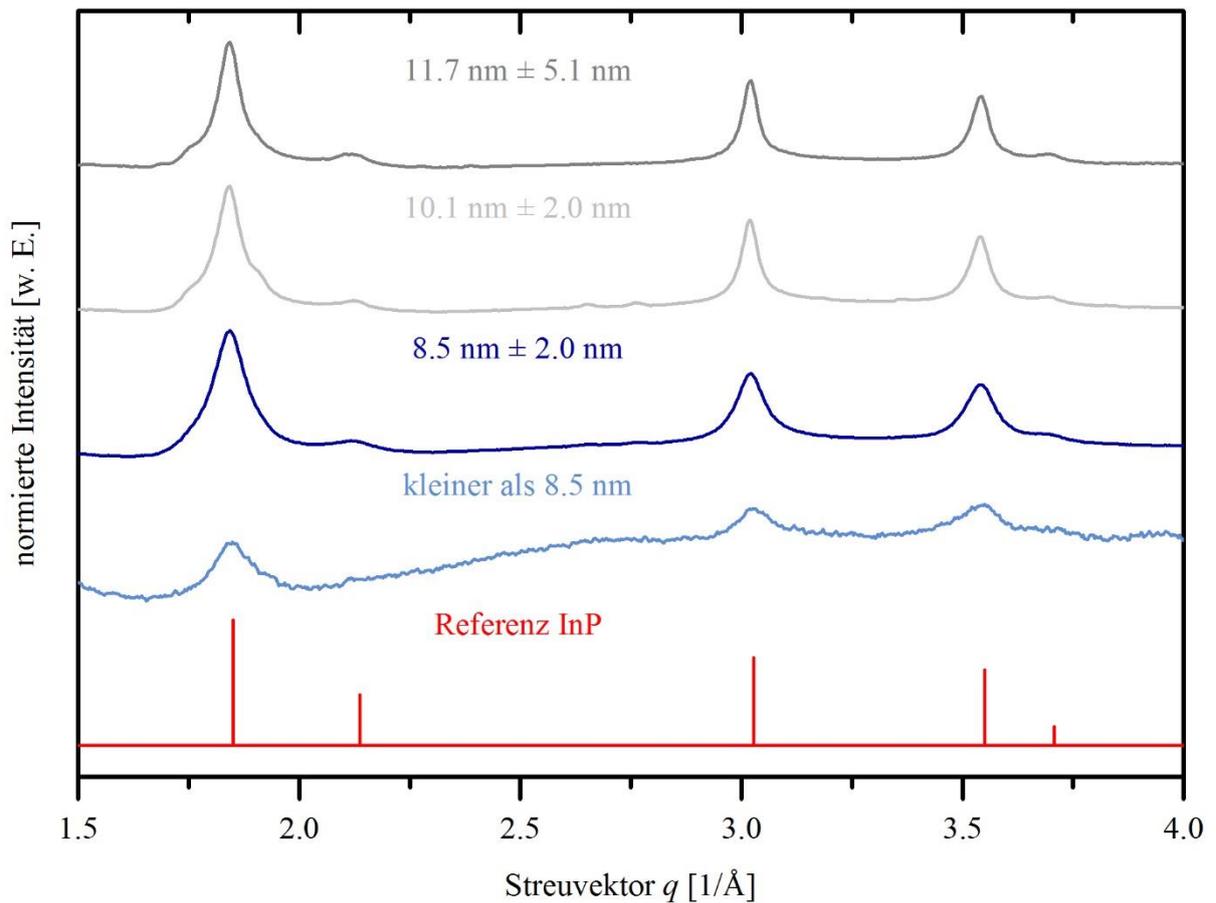
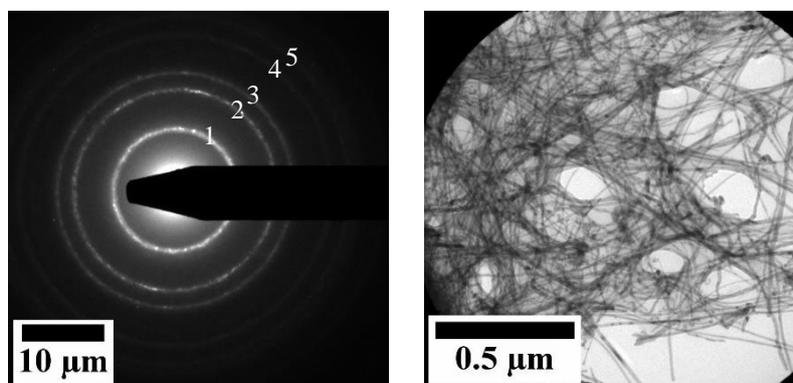


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramme von InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern von  $11.7 \text{ nm} \pm 5.1 \text{ nm}$  (dunkelgraue Linie),  $10.1 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$  (hellgraue Linie),  $8.5 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und kleiner als  $8.5 \text{ nm}$  (hellblaue Linie) mit dem zugehörigen Referenzdiffraktogramm für kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, rote Linie).

Zur genaueren Strukturuntersuchung wurden Röntgendiffraktogramme von NWs mit unterschiedlichen Durchmessern aufgenommen, welche in Abbildung 22 gezeigt sind. Alle Reflexe können denen des Referenzdiffraktogramms (PDF-Nr. 00-010-0216) von InP zugeordnet werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine kubische Kristallstruktur handelt. Außerdem wird beobachtet, dass bei der Probe mit den ganz dünnen NWs der Untergrund bzw. das Rauschen deutlich stärker ist, was eventuell auf die verwendeten Probenmengen zurückgeführt werden kann.

Durch Elektronenbeugungsaufnahmen können ebenfalls Aussagen über die Kristallstruktur getroffen werden. Da die verschiedenen Proben sehr ähnliche Ergebnisse zeigen, werden diese anhand einer Probe AS101 vorgestellt. In Abbildung 23 ist eine Elektronenbeugungsaufnahme mit der zugehörigen TEM-Aufnahme der NWs dargestellt.



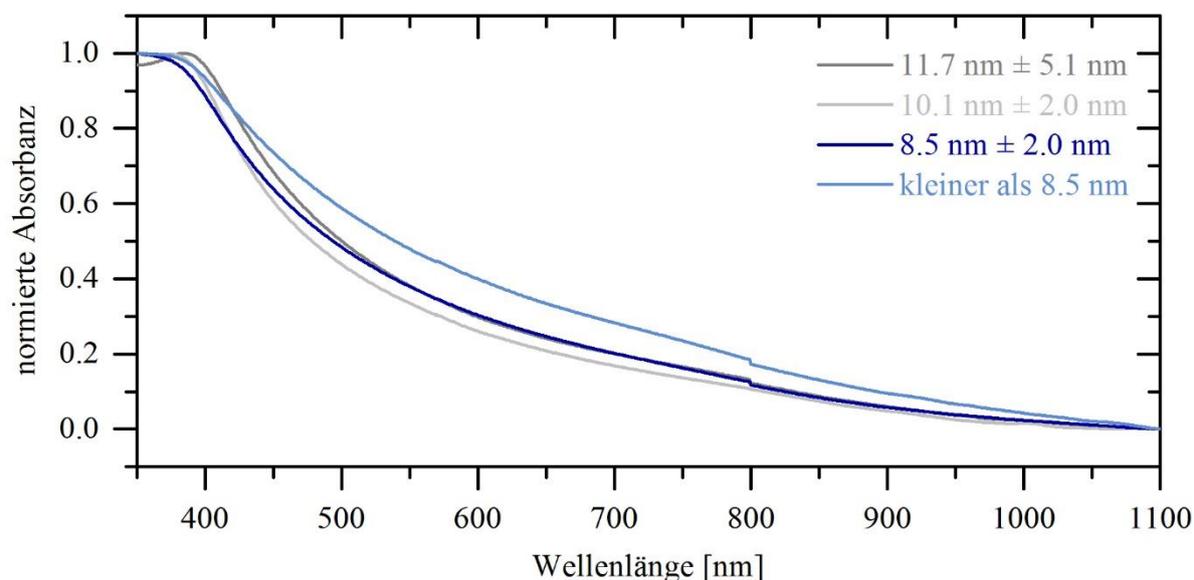
**Abbildung 23:** Elektronenbeugungsaufnahme der InP-NWs mit einem Durchmesser von  $13.0 \text{ nm} \pm 4.5 \text{ nm}$  und zugehöriger TEM-Aufnahme.

Es ist ein kreisförmiges Muster zu erkennen. Die Beugungsringe wurden vermessen und mit den Netzebenenabständen des Röntgendiffraktogramms von InP (PDF-Nr. 00-010-0216) verglichen (siehe Tabelle 11). Die gemessenen Gitterabstände des Elektronenbeugungsmusters stimmen mit den Referenzwerten gut überein, sodass eine kubische Kristallstruktur mit der Raumgruppe F-43m von InP bestätigt werden kann.

**Tabelle 11:** Gemessene Netzebenenabstände  $d$  aus der Elektronenbeugungsaufnahme aus Abbildung 23 mit den Referenzdaten von InP (PDF-Nr. 00-010-0216).

Beugungsring-Nr.	gemessener Netzebenenabstand $d$ [Å]	Netzebenenabstand $d$ [Å] aus PDF-Nr. 00-010-0216	zugeordnete Netzebenen [hkl]
1	3.407	3.396	111
2	2.071	2.076	220
3	1.762	1.770	311
4	1.341	1.346	331
5	1.203	1.200	422

Die synthetisierten InP-NWs wurden auch auf ihre optischen Eigenschaften mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. InP weist für das Bulkmaterial eine Bandlücke von 1.34 eV auf, was einer Wellenlänge von 925 nm entspricht. Der Exziton-Bohr-Radius beträgt 11.091 nm. Somit sollen die hier gezeigten InP-NWs eine Rotverschiebung der Absorptionskante durch Quantisierungseffekte aufweisen.<sup>[56]</sup> In den Absorptionsspektren in Abbildung 24 ist allerdings bei allen vier Proben kein Absorptionskante für die InP-NWs im Bereich von 700 bis 900 nm zu erkennen. Die Kante bei 800 nm in den Spektren ist auf den Detektorwechsel des Gerätes zurückzuführen. Die bei RT durchgeführten Fluoreszenzmessungen an den hergestellten InP-NWs zeigen keine Fluoreszenz.



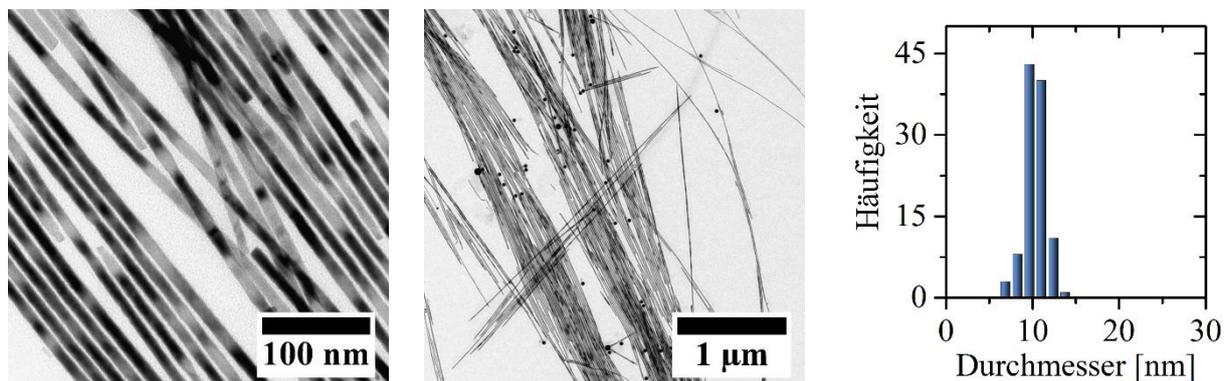
**Abbildung 24:** Absorptionsspektren von InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern von 11.7 nm  $\pm$  5.1 nm (dunkelgraue Linie), 10.1 nm  $\pm$  2.0 nm (hellgraue Linie), 8.5 nm  $\pm$  2.0 nm (dunkelblaue Linie) und kleiner als 8.5 nm (hellblaue Linie).

In dieser Arbeit wurden InP-NWs mit unterschiedlichen Durchmessern hergestellt, um dann eine Schale auszuwachsen. Buhro und Mitarbeiter haben gezeigt, dass es möglich ist mit unterschiedlich großen Bi-NPs NWs mit verschiedenen Durchmessern herzustellen.<sup>[28,56]</sup> Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse basieren auf der Synthesevorschrift von Buhro *et al.* und konnten somit erfolgreich reproduziert werden. Der einzige Unterschied ist, dass anstatt Indiummyristat Indiumiodid als Vorläuferverbindung verwendet wurde. Denn wie schon in meiner Masterarbeit gezeigt wurde, funktioniert die Synthese mit Indiumiodid deutlich besser und zuverlässiger.<sup>[57]</sup> Buhro und Mitarbeiter verwendeten Bi-NPs in einem Größenbereich von 6-44 nm und erhielten NWs mit Durchmesser von 4-19 nm mit Standardabweichungen zwischen 10-24%, was mit den hier gezeigten Ergebnissen durchaus vergleichbar ist. Auch die Zunahme der Verzweigungen, Knicke und Knäuelbildung der NWs mit kleiner werdendem Durchmesser stimmt mit den Ergebnissen von Buhro *et al.* überein. Mit den durchgeführten Versuchen wird auch nachgewiesen, dass InP-NWs ausschließlich in einer kubischen Kristallstruktur vorkamen, was anhand von verschiedenen Veröffentlichungen in der Literatur bestätigt werden kann.<sup>[56,96-98]</sup> Werden die hier gezeigten Absorptionsspektren mit denen von Buhro *et al.* verglichen, so sind keine relevanten Unterschiede erkennbar.<sup>[56]</sup> Für einige wenige NWs Proben konnten Buhro und Mitarbeiter sehr schwache Absorptionskanten detektieren. Es wird vermutet, dass die NWs aufgrund ihrer hohen Luftempfindlichkeit sofort oxidiert werden oder aber die Liganden so stark mit der Oberfläche der NWs wechselwirken, dass keine Fluoreszenz stattfindet. Auch Buhro und Mitarbeiter konnten keine Fluoreszenz bei RT beobachten, sondern erst nach der Behandlung der NWs mit Fluorwasserstoffsäure.

### 5.3 Synthese der Cadmiumsulfid-Nanodrähte

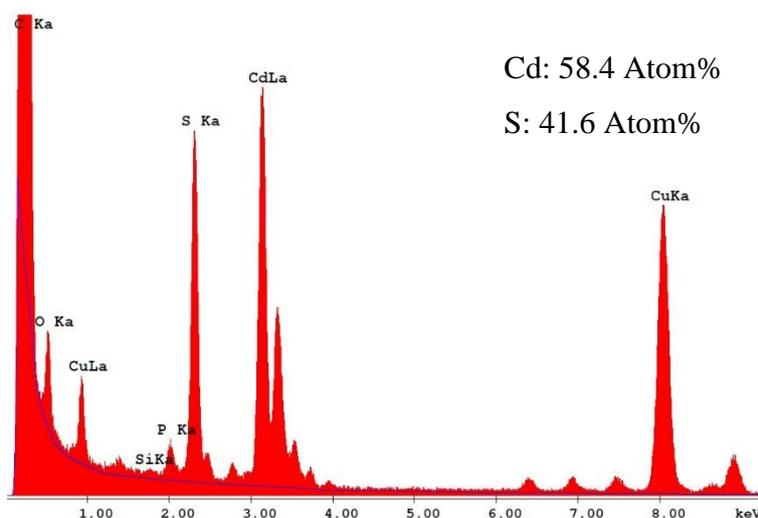
Das folgende Kapitel zeigt die Herstellung von CdS-NWs nach der SLS-Methode sowie den Einfluss von unterschiedlichen Reaktionsparametern bei der Synthese. Ziel der Synthese ist es, möglichst dünne bzw. quantisierte NWs herzustellen, welche eine Fluoreszenz aufweisen. Die in Abschnitt 4.6 zur Herstellung von Probe AS271 vorgestellte Synthesevorschrift diente als Standardsynthese. Hierfür wird CdO und Schwefel gelöst in TOP als Vorläuferverbindungen, sowie die in Kapitel 5.1 gezeigten Bi-NPs ( $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ ) als Katalysatorpartikel verwendet. TOPO wird als Lösungsmittel und verschiedene Phosphonsäuren als Liganden eingesetzt. Abbildung 25 zeigt eine repräsentative TEM-Aufnahme von CdS-NWs, welche ein gerades und einheitliches Wachstum aufweisen. Die NWs sind mehrere Mikrometer lang. Die

Durchmesserbestimmung erfolgt anhand von TEM-Aufnahmen und ergibt einen mittleren Durchmesser von  $10.3 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ . Das zugehörige Histogramm ist in Abbildung 25 zu sehen.



**Abbildung 25:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $10.3 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  mit dem zugehörigen Histogramm.

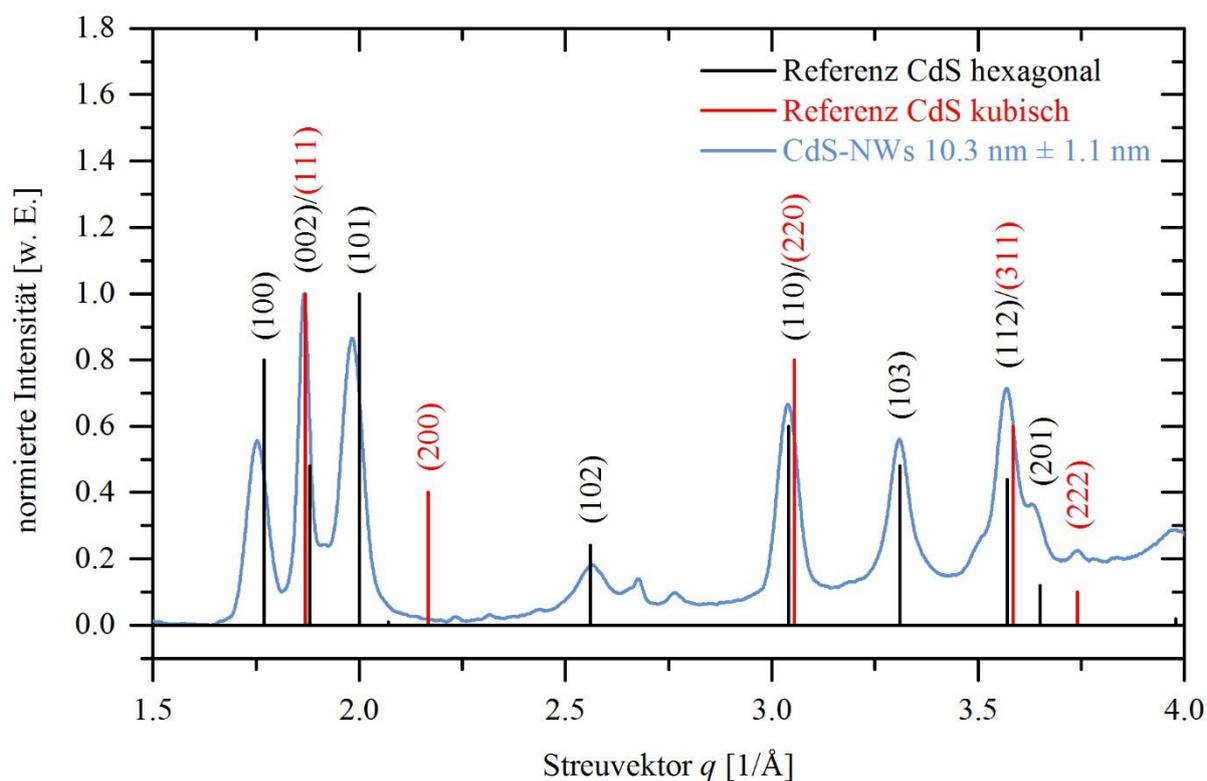
Das EDX-Spektrum in Abbildung 26 dieser Probe zeigt ein Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.4:1.0 mit 58.4 Atom% zu 41.6 Atom%.



**Abbildung 26:** EDX-Spektrum der CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $10.3 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ .

Auch hier zeigte sich ein etwas höherer Anteil an Kationen, was auch den Vermutungen entspricht. Denn dieses vermehrte Vorkommen von Kationen auf der Oberfläche der dünnen NWs ermöglicht den Liganden (TOPO, TOP oder Phosphonsäuren), sich mit ihren freien Elektronenpaaren an der Oberfläche der NWs anzulagern. Dieser Effekt wurde bereits in der Literatur für Nanokristalle beschrieben. Owen und Mitarbeiter zeigten mit ihren Untersuchungen, dass die Phosphonsäureliganden als Phosphonate vorliegen und somit an der Oberfläche mit den Cadmiumionen wechselwirken und nicht als Molekül gebunden werden.<sup>[120]</sup> Hens *et al.* beschäftigen sich daraufhin mit der genauen Untersuchung, um welche Phosphonate

es sich handelte.<sup>[121]</sup> Sie synthetisierten CdSe-Nanokristalle unter Verwendung von ODPa, TOP und TOPO. Hierbei stellten Hens und Mitarbeiter fest, dass die Ligandenhülle der CdSe-Nanokristalle zu 55% aus ODPa und zu 45% aus Octadecylphosphonsäureanhydrid besteht, wobei ODPa bevorzugt als Hydrogenphosphonat an die Oberfläche bindet.<sup>[121]</sup> Außerdem zeigten sie, dass die Bindung von ODPa deutlich stärker ist als von Ölsäure und dass Ölsäure sehr leicht durch ODPa auf CdSe-Nanokristallen ersetzt werden konnte.

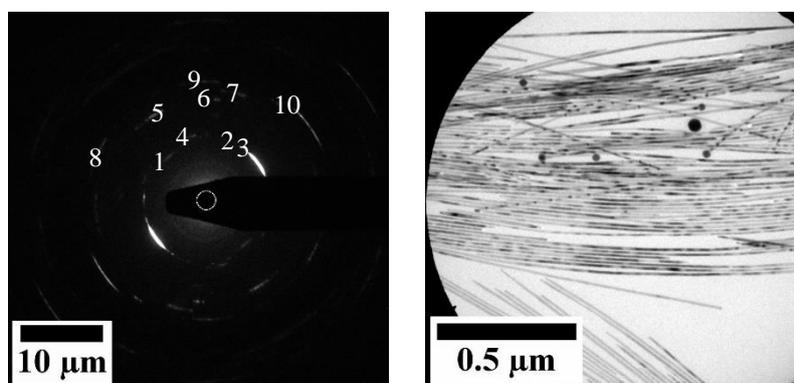


**Abbildung 27:** Röntgendiffraktogramm der CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $10.3 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).

In Abbildung 27 ist ein Röntgendiffraktogramm der CdS-NWs dargestellt. Um genauere Informationen über die Struktur der NWs zu erhalten, werden die erkennbaren Reflexe im Diffraktogramm anhand ihrer Position mit denen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS verglichen. Hierbei zeigt sich, dass alle gemessenen Reflexe mit denen des Referenzdiffraktogramms für hexagonales CdS übereinstimmen, wobei der (002)-Reflex in dem gemessenen Röntgendiffraktogramm eine deutlich höhere Intensität aufweist als in der Referenz im Vergleich zu den beiden Reflexen mit kleinerem ((100)-Reflex) und größerem Streuvektor ((101)-Reflex). Dies ist darauf

zurückzuführen, dass genau in diesem Bereich der (111)-Reflex vom kubischen CdS auftritt, welcher im Referenzdiffraktogramm die höchste Intensität aufweist. Der (200)-Reflex des kubischen CdS ist im gemessenen Röntgendiffraktogramm nicht erkennbar. Die anderen Reflexe für kubisches CdS stimmen sehr gut überein. Da sich die Reflexe für hexagonales und kubisches CdS in vielen Bereichen überlagern, ist es schwierig eine genaue Aussage über die Kristallstruktur zu treffen. Es wird aber vermutet, dass hauptsächlich eine hexagonale Struktur vorliegt, da in der gesamten Betrachtung diese Reflexe überwiegen und eine kubische Kristallstruktur auch zu einem sehr geringen Anteil vorhanden sein kann.

Des Weiteren wurden Elektronenbeugungs- und HRTEM-Aufnahmen der CdS-NWs gemacht. In Abbildung 28 ist eine Elektronenbeugungsaufnahme mit der zugehörigen TEM-Aufnahme von den CdS-NWs gezeigt.



**Abbildung 28:** Elektronenbeugungsaufnahme der CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $10.3 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und zugehöriger TEM-Aufnahme.

Auch hier ist ein kreisförmiges Muster zu erkennen. Durch die Vermessung der Beugungsringe wurden die Netzebenenabstände bestimmt und mit denen der Röntgendiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS verglichen (siehe Tabelle 12 und Tabelle 13). Sechs der zehn gemessenen Gitterabstände des Elektronenbeugungsmusters stimmen mit den Referenzwerten für hexagonales CdS überein; die anderen vier können dem kubischen CdS zugeordnet werden. Somit ergibt sich beim Vergleich der XRD-Untersuchung mit den Elektronenbeugungsaufnahmen, dass die CdS NWs sowohl eine hexagonale als auch eine kubische Kristallstruktur aufweisen. Da sich die hexagonale und die kubische Struktur für CdS sehr ähnlich sind, sollten diese Ergebnisse mit weiteren Untersuchungen überprüft werden. Deshalb wurden Messungen mittels HRTEM durchgeführt.

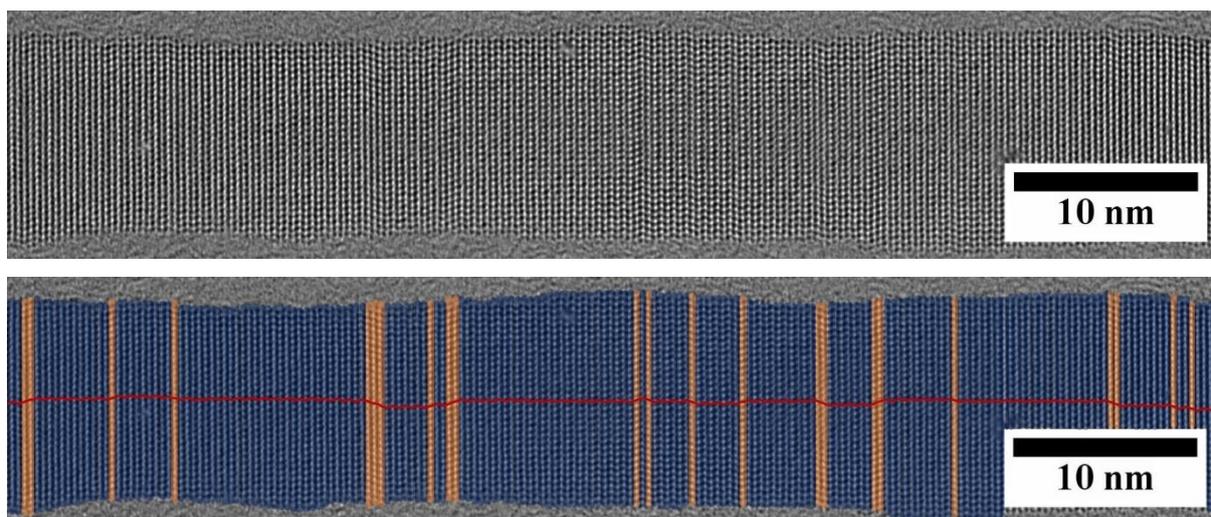
**Tabelle 12:** Gemessene Netzebenenabstände  $d$  aus der Elektronenbeugungsaufnahme aus Abbildung 28 mit den Referenzdaten von hexagonalem CdS (PDF-Nr. 00-001-0780).

Beugungsring-Nr.	gemessener Netzebenenabstand $d$ [Å]	Netzebenenabstand $d$ [Å] aus PDF-Nr. 00-001-0780	zugeordnete Netzebenen [hkl]
1	3.563	3.560	100
3	3.352	3.350	002
4	3.129	3.140	101
5	2.072	2.070	110
7	1.890	1.900	103
8	1.769	1.760	112

**Tabelle 13:** Gemessene Netzebenenabstände  $d$  aus der Elektronenbeugungsaufnahme aus Abbildung 28 mit den Referenzdaten von kubischem CdS (PDF-Nr. 00-010-0454).

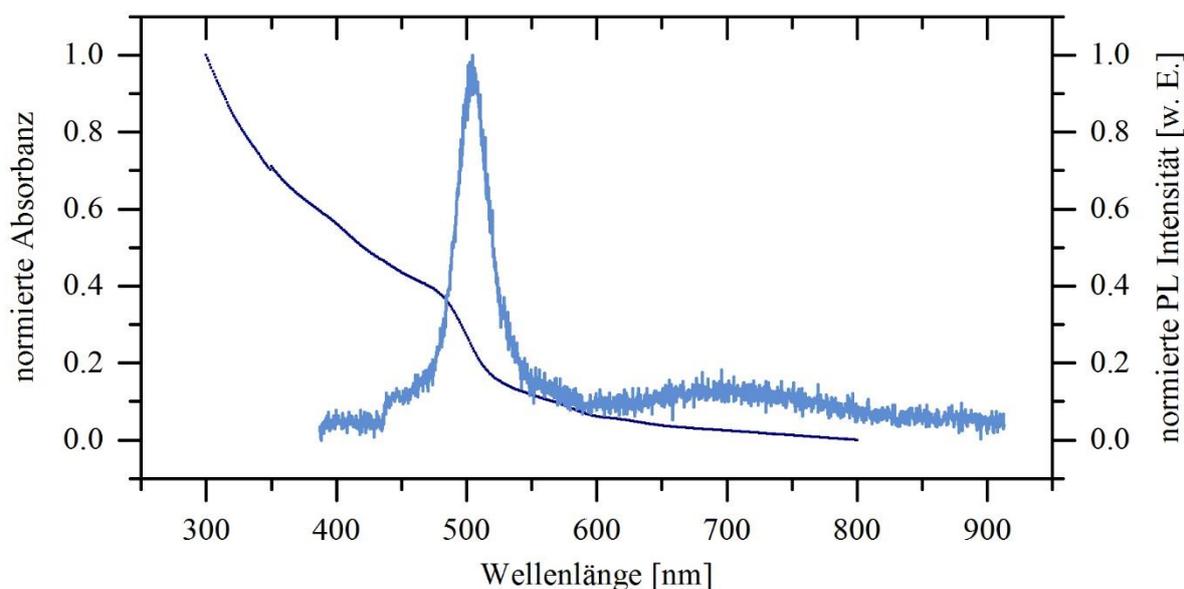
Beugungsring-Nr.	gemessener Netzebenenabstand $d$ [Å]	Netzebenenabstand $d$ [Å] aus PDF-Nr. 00-010-0454	zugeordnete Netzebenen [hkl]
2	3.362	3.360	111
6	2.058	2.058	220
9	1.745	1.753	311
10	1.655	1.680	222

Eine HRTEM-Aufnahme eines CdS-NW ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Unterschiede zwischen hexagonaler und kubischer Kristallstruktur wurden bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Jede Ebene in der Struktur kann eindeutig der Zinkblende- oder der Wurtzitstruktur zugeordnet werden. Hierfür müssen die beiden benachbarten Ebenen genauer betrachtet werden. In dieser HRTEM-Aufnahme sind deutlich die hexagonalen und kubischen Bereiche zu erkennen, die zur besseren Sichtbarkeit im zweiten Teil der Abbildung farblich kenntlich gemacht sind (hexagonal blau und kubisch orange), wobei 173 Segmente der hexagonalen und 23 Segmente der kubischen Struktur zuzuordnen sind. Somit besteht dieser NW zu ungefähr 13% aus einer Zinkblende-Struktur und zu 87% aus einer Wurtzit-Struktur. Die meisten aus der Literatur bekannten CdS-NWs (siehe Kapitel 2.4.2) werden mittels Solvothermalsynthese oder einer nasschemischen Synthesemethode hergestellt, wobei die SLS-Methode bisher eher weniger zur Herstellung von CdS-NWs genutzt wurde. Dennoch weisen alle CdS-NWs dieser Herstellungsmethoden eine reine Wurtzitstruktur auf.<sup>[68,103,104,106,107,122]</sup>



**Abbildung 29:** HRTEM-Aufnahme eines CdS-NW mit einem Durchmesser von  $10.3 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ .

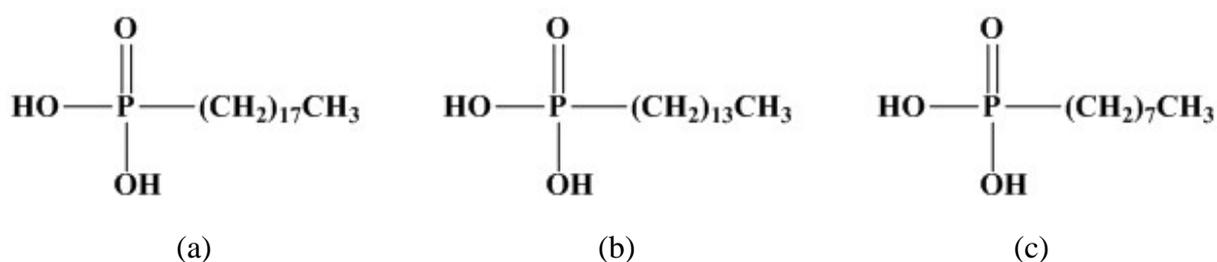
Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden Absorptions- und Fluoreszenzmessungen an den CdS-NWs durchgeführt. CdS besitzt eine direkte Bandlücke bei 2.49 eV (498 nm) sowie einen Exziton-Bohr-Radius von 3.0 nm. Das UV/VIS- und das PL-Spektrum sind in Abbildung 30 zu sehen. Das Absorptionsspektrum weist eine Schulter bei 485 nm auf, welches dem ersten elektronisch angeregten Übergang von CdS entspricht. Im Fluoreszenzspektrum sind zwei Maxima erkennbar. Ein intensives Signal bei 504 nm und ein schwaches, sehr breites Signal im Bereich von 700 nm. Die hier vorgestellten Ergebnisse der optischen Untersuchungen stimmen mit den aus der Literatur bekannten Daten überein.<sup>[68,106,107]</sup>



**Abbildung 30:** Absorptions- (dunkelblaue Linie) und Fluoreszenzspektrum (hellblaue Linie) von CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $10.3 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ .

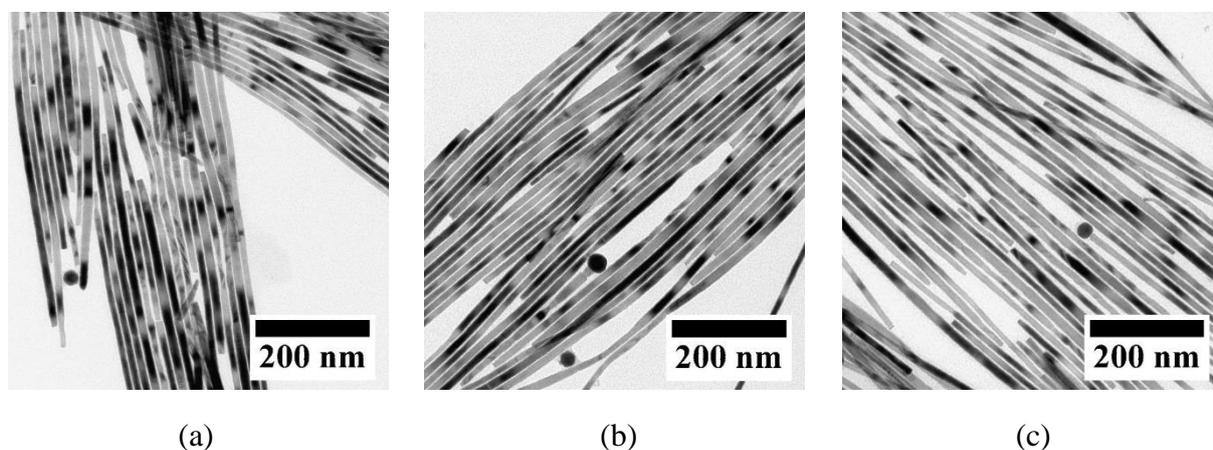
### 5.3.1 Einfluss der unterschiedlichen Phosphonsäuren

Im Folgenden wird der Einfluss der Phosphonsäuren auf die Synthese und die hergestellten NWs untersucht. Es wurden ODPa, TDPA und OPA verwendet, die in Abbildung 31 gezeigt sind. Die Phosphonsäuren unterscheiden sich in der Länge der Alkylketten, die über das P-Atom gebunden sind. In Gegenwart von Cadmium liegen die Phosphonsäuren als Hydrogenphosphonat oder Phosphonat vor. Das bedeutet, dass die Hydroxygruppe deprotoniert ist und somit eine negative Ladung aufweist.



**Abbildung 31:** Strukturformeln der verwendeten Phosphonsäuren (a) ODPa, (b) TDPA und (c) OPA.

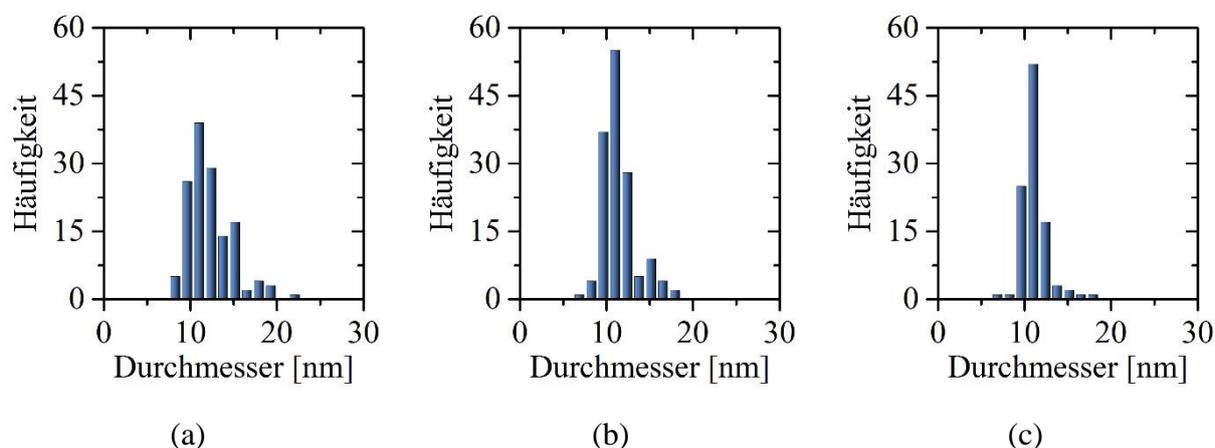
In Abbildung 32 sind TEM-Aufnahmen von CdS-NWs dargestellt, welche mit unterschiedlichen Phosphonsäuren (ODPa, TDPA und OPA) synthetisiert wurden.



**Abbildung 32:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $10.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  und (c)  $10.9 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren (a) ODPa, (b) TDPA und (c) OPA.

Alle NWs haben eine gerade und gleichmäßige Form. Die Durchmesser der NWs wurden anhand der TEM-Aufnahmen bestimmt. Die NWs, welche mit ODPa hergestellt wurden, haben einen Durchmesser von  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , die mit TDPA von  $10.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  und die mit OPA von  $10.9 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ . Somit zeigen sich keine großen Veränderungen im

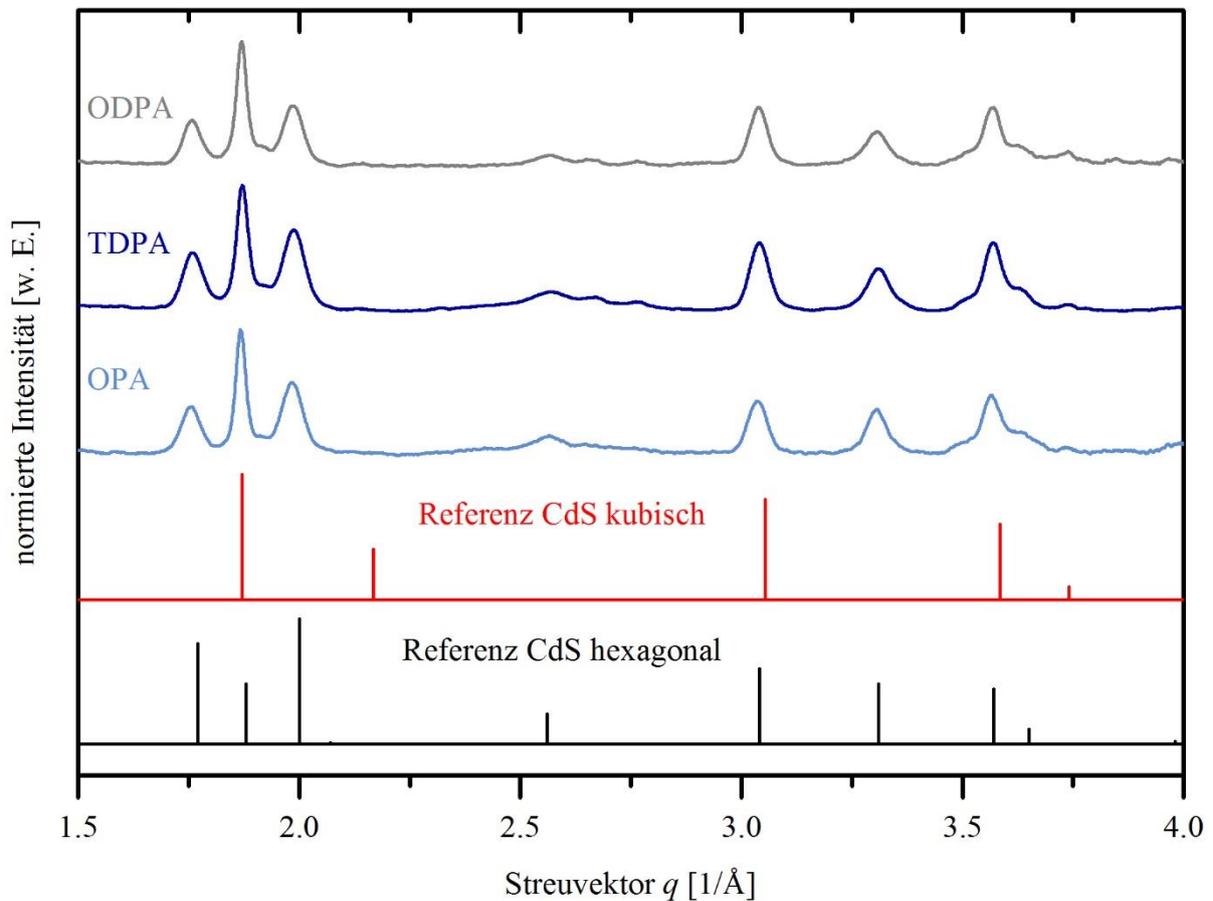
Durchmesser der NWs mit kürzer werdender Alkylkette der eingesetzten Phosphonsäuren. Die Histogramme der Durchmesserverteilung sind in Abbildung 33 zu sehen. Die NWs, welche mit ODPa hergestellt wurden, haben eine breitere Durchmesserverteilung als die mit TDPA hergestellten NWs. Wobei die mit OPA synthetisierten NWs die schmalste Durchmesserverteilung im Vergleich zu den beiden anderen Proben aufweisen.



**Abbildung 33:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $10.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  und (c)  $10.9 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren (a) ODPa, (b) TDPA und (c) OPA.

Zur weiteren Untersuchung wurden XRD-Messungen für die Strukturaufklärung durchgeführt. Die in Abbildung 34 dargestellten Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs, welche mit den drei unterschiedlichen Phosphonsäuren synthetisiert wurden, zeigen für alle drei NW-Proben sehr ähnliche Reflexe. Beim Vergleich der Reflexpositionen mit denen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS ist erkennbar, dass alle gemessenen Reflexe mit denen des Referenzdiffraktogramms für hexagonales als auch des kubischen CdS übereinstimmen. Wie schon bei der zuvor gezeigten CdS-NWs in Kapitel 5.3 genauer erklärt wurde, überlagern sich auch bei diesen NWs die Reflexe für hexagonales und kubisches CdS in vielen Bereichen, sodass vermutlich eine hexagonale Struktur überwiegend vorliegt und zu geringeren Anteilen auch die Zinkblendestruktur vorkommt. Anhand dieser Experimente zeigt sich, dass die Länge der Alkylkette der jeweiligen Phosphonsäure zunächst keinen Einfluss auf das Wachstum und die Kristallstruktur der NWs hat. In der Literatur hingegen konnte bereits durch Untersuchungen von Wang *et al.* an CdSe-Nanostäbchen gezeigt werden, dass die Phosphonsäuren einen Einfluss auf die Wachstumskinetik haben.<sup>[123]</sup> Sie stellten fest, dass mit kürzer werdender Alkylkette der Phosphonsäure längere Nanostäbchen entstanden und die Verzweigungen deutlich zunehmen. Des Weiteren fanden sie heraus, dass die Verwendung von

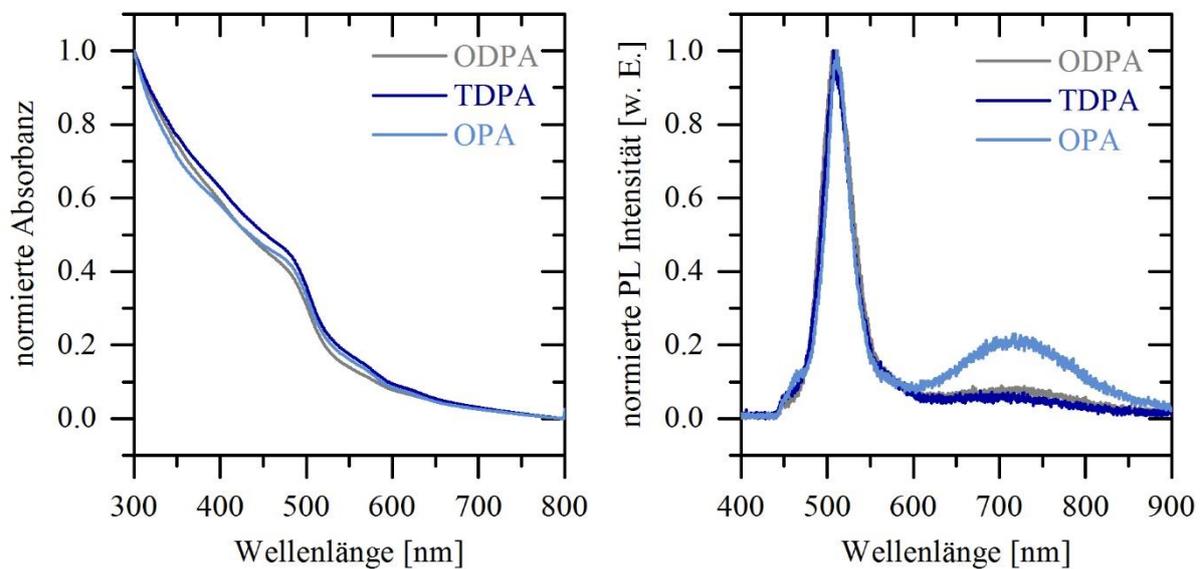
Gemischen aus verschiedenen Phosphonsäuren zu längeren und verzweigte Nanostäbchen führt, je höher der molare Anteil der Phosphonsäuren mit kürzeren Alkylketten ist.



**Abbildung 34:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren ODPA (graue Linie), TDPA (dunkelblaue Linie) und OPA (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).

Die optischen Eigenschaften wurden mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die in Abbildung 35 zu sehenden Absorptionsspektren zeigen, wie erwartet, keine größeren Unterschiede in der Position der Absorptionskanten, da die Durchmesser der drei Proben sehr ähnlich sind. Die Absorptionskante für die mit ODPA und TDPA hergestellten NWs liegt bei 488 nm und für die mit OPA hergestellten bei 485 nm. Aus den Emissionsspektren in Abbildung 35 ist ersichtlich, dass die Spektren jeweils zwei Signale aufweisen. Das erste Signal mit der höheren Energie liegt für die mit ODPA und TDPA hergestellten NWs bei 509 nm und für die mit OPA hergestellten bei 511 nm und kann der Bandkantenemission von CdS zugeordnet werden. Das Signal bei niedrigeren Energien liegt für alle drei Proben im Bereich von 700 bis 720 nm und stammt vermutlich von den Trap-

Zuständen des CdS. Hierbei fällt auf, dass mit kürzer werdender Alkylkette der Phosphonsäure die Bande für die Trap-Zustände viel ausgeprägter ist. Dieser Effekt kann auf die Liganden zurückgeführt werden, da ODPA bzw. TDPA stärkere Wechselwirkungen mit der Oberfläche der NWs eingeht als OPA. Das heißt, je länger die Alkylkette der Phosphonsäure ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen zwischen der NW-Oberfläche und den Liganden und umso geringer ist das Signal der Trap-Zustände. Anhand dieser Ergebnisse wird zunächst vermutet, dass die Länge der Alkylkette der Phosphonsäuren keinen Einfluss auf das Wachstum der NWs hat, aber offensichtlich die Fluoreszenz beeinflusst. Um diese Vermutung bestätigen zu können, wurden weitere Untersuchungen zum Einfluss des Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnisses durchgeführt, welche im folgenden Kapitel 5.3.2 vorgestellt und diskutiert werden.



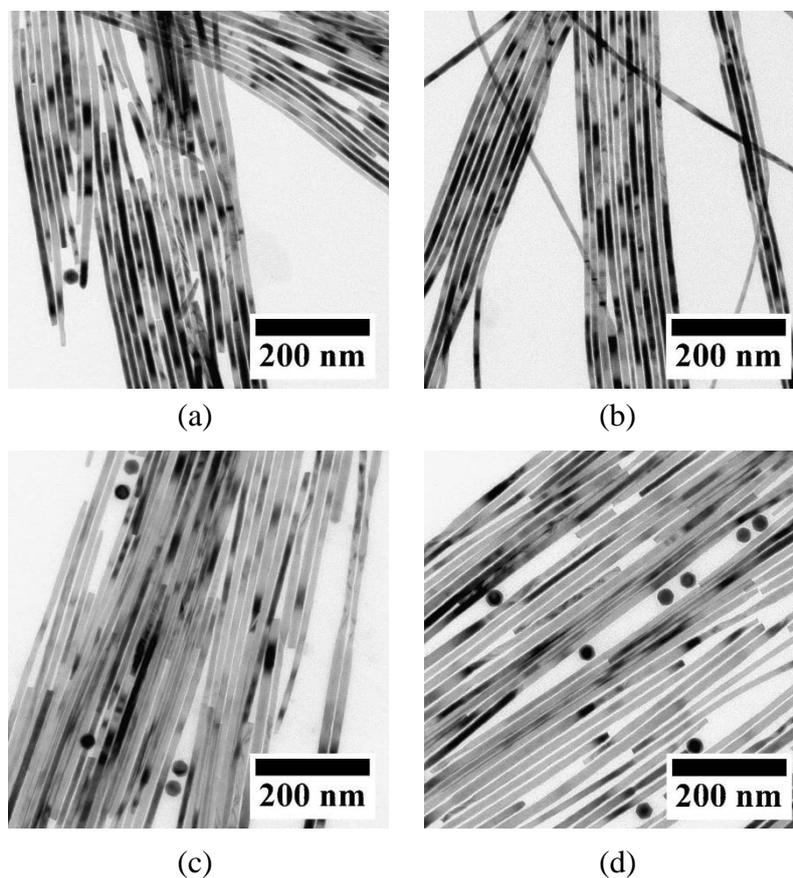
**Abbildung 35:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Phosphonsäuren ODPA (graue Linie), TDPA (dunkelblaue Linie) und OPA (hellblaue Linie).

### 5.3.2 Einfluss des Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnisses

Anhand einer Reihe von Experimenten bei denen die Reaktionsparameter wie Reaktionszeit und -temperatur, Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis und die eingesetzten Mengen vom Lösungsmittel, der Bi-NPs Stammlösung und der Cadmium- und Schwefel-Vorläuferverbindung unverändert blieben, soll gezeigt werden, welchen Einfluss die verschiedenen Phosphonsäuren bei unterschiedlichen Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnissen auf das NWs Wachstum haben. Dafür wurden die drei verschiedenen Phosphonsäuren ODPA, TDPA und OPA mit jeweils vier unterschiedlichen Phosphonsäure-

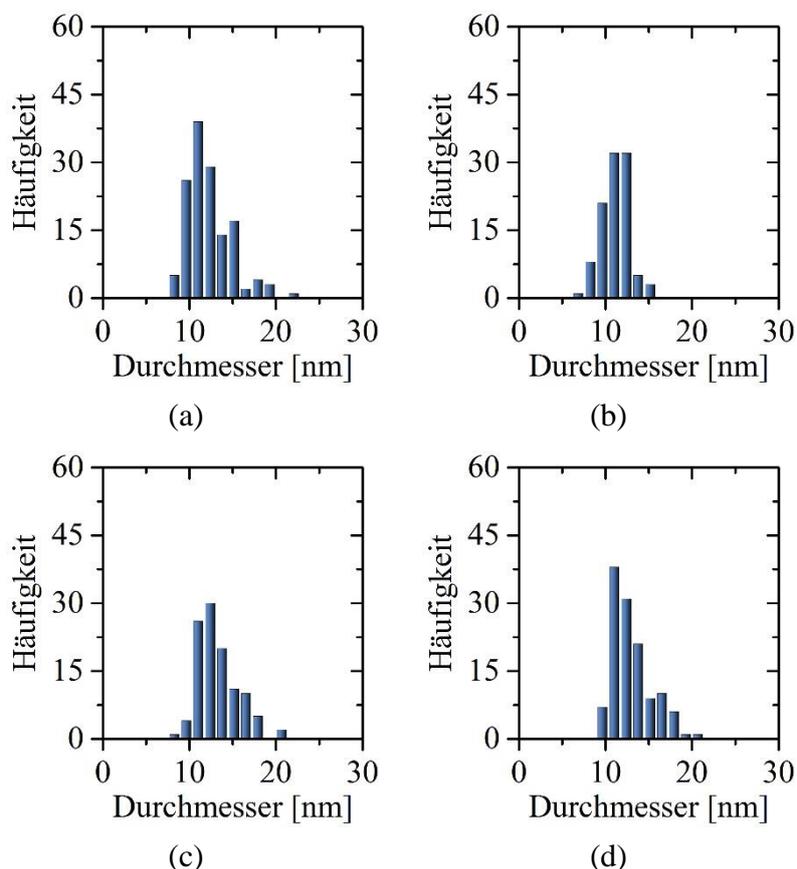
zu-Cadmium Verhältnissen von 0.5:1.0, 1.0:1.0, 2.0:1.0 und 3.0:1.0 bei der Synthese von CdS-NWs eingesetzt. Bei allen Experimenten wird das Reaktionsgemisches beim Erhitzen auf 350 °C farblos, was bedeutet, dass die Vorläuferverbindung Cadmiumoxid im Reaktionsgemisch aus TOPO und Phosphonsäure vollständig umgesetzt wird. Hierbei wird laut Literatur davon ausgegangen, dass die Phosphonsäure die Cadmiumatome komplexiert,<sup>[123]</sup> wobei sich dabei die Frage stellt, ob beide Hydroxygruppen oder nur eine Hydroxygruppe zur Komplexierung beiträgt und ob dieser Prozess überhaupt einen Einfluss auf das SLS-Wachstum der NWs hat. Da für die hier verwendeten Phosphonsäuren in der Literatur keine Angaben zu Schmelz- bzw. Siedepunkten, pK<sub>s</sub>-Werten oder dergleichen zu finden sind, wird die reine Phosphonsäure genauer betrachtet. Reine Phosphonsäure, welche anstatt der Alkylkette nur ein Wasserstoffatom gebunden hat, ist bei RT ein farbloser Feststoff, leicht in Wasser löslich und besitzt einen Schmelzpunkt von 73.8 °C und einen Siedepunkt bei 259 °C.<sup>[124,125]</sup> Sie dissoziiert als zweiprotonige Säure und bildet hierbei Salze in Form von Hydrogenphosphonaten oder Phosphonaten. Ihre pK<sub>s</sub>-Werte liegen bei 2.0 und 6.59.<sup>[124]</sup> Außerdem ist von Alkylresten der positive induktive Effekt (+I-Effekt) bekannt. Die induktiv wirkende Alkylkette der Phosphonsäuren schiebt somit Elektronen in Richtung der Hydroxygruppen, wodurch die Elektronendichte erhöht und das Wasserstoffatom schlechter deprotoniert wird. Werden diese Kenntnisse auf die hier verwendeten Phosphonsäuren übertragen, so kann vermutet werden, dass mit länger werdender Alkylkette der Phosphonsäure die pK<sub>s</sub>-Werte zunehmen. Für die Wechselwirkungen zwischen den Phosphonsäuren und den Cadmiumatomen bedeutet dies, dass die Komplexierung vermutlich mit nur einer Hydroxygruppe stattfindet, wodurch für eine vollständige Komplexierung des Cadmiums ein Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis von 2:1 benötigt wird ( $\text{CdO} + 2 \text{PA} \rightarrow \text{Cd}(\text{PA})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Diese Vermutung wird auch durch einige Angaben in der Literatur bestätigt. Die Gruppe um Xie *et al.* synthetisierten CdS-Rods und -NWs in einer nasschemischen Synthese ohne Katalysatorpartikel und zeigte, dass ein Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis von 2:1 am besten für die Synthese geeignet war.<sup>[107]</sup> Ähnliche Untersuchungen zum HPA- oder TDPA-zu-Cadmium Verhältnis wurden von Peng *et al.* an CdSe-Nanokristallen durchgeführt.<sup>[126]</sup> Sie stellten fest, dass bei einem HPA- oder TDPA-zu-Cadmium Verhältnis größer als zwei die Wachstumsrate von Nanorods deutlich schneller ist, wobei hier ein Cadmiumatom von je zwei Phosphonsäure-Molekülen koordiniert wird. Ist das Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis zwischen eins und zwei, so vermuten Peng und Mitarbeiter, dass die Cadmiumatome aus einer Mischung von Phosphonsäuren und TOPO koordiniert werden. Außerdem zeigten sie, dass die längere Alkylkette von TDPA zu einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des geringeren Diffusionskoeffizienten des

TDPA-zu-Cadmium Komplex führt, sowie eine höhere Monomerkonzentration in der Lösung vorliegt. Eine weitere Publikation von Wang und Mitarbeitern zeigte durch Untersuchungen an CdSe-Nanostäbchen, dass die Cadmium-Phosphonsäure-Komplexe mit langkettigen Liganden stabiler sind als mit kurz-kettigen, wobei die aktive Spezies des Cadmium-Phosphonsäure-Komplexe mit langkettigen Liganden sehr langsam gebildet wird.<sup>[123]</sup> Cadmium-Phosphonsäure-Komplexe mit kurz-kettigen Liganden hingegen weisen eine geringere sterische Hinderung auf, sind somit reaktiver, liegen in einer höheren Monomerkonzentration vor und führen zu einem schnelleren Wachstum.<sup>[123]</sup> Hierbei mussten Wang *et al.* aber auch feststellen, dass aufgrund des schnellen Wachstums die Nanostäbchen häufig mit Verzweigungen auftraten. Sie führten dies auf Defekte in der Kristallstruktur zurück, die durch das schnelle Wachstum verursacht werden.<sup>[123,127]</sup> In Abbildung 36 sind TEM-Aufnahmen von NWs gezeigt, welche mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen hergestellt wurden.



**Abbildung 36:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.3 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ , (c)  $12.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  und (d)  $12.0 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0.

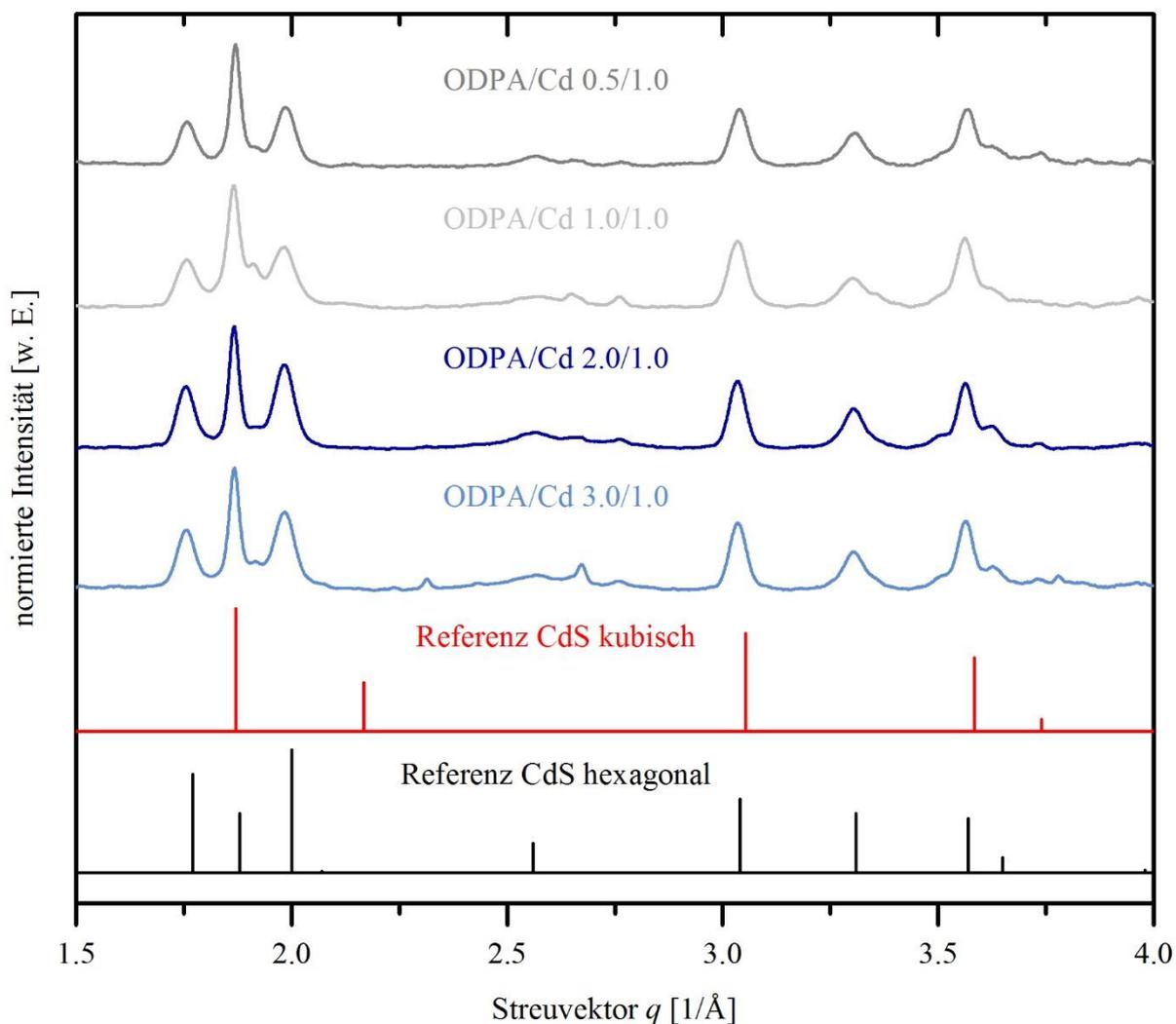
Alle NWs hatten eine gleichmäßige und gerade Form. Zum Teil waren die verwendeten Bi-NPs ( $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ ) auf den Aufnahmen zu sehen. Die Durchmesserbestimmung erfolgt anhand der TEM-Aufnahmen, wobei alle vier Proben im selben Größenbereich von etwa 12 nm liegen. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 37 dargestellt. Auch bei den Durchmesserverteilungen zeigen sich keine relevanten Unterschiede. Somit hat das ODPA-zu-Cadmium Verhältnis keinen Einfluss auf die Durchmesser der NWs.



**Abbildung 37:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.3 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ , (c)  $12.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  und (d)  $12.0 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0.

Zur Strukturuntersuchung wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen, welche in Abbildung 38 zu sehen sind. Trotz der unterschiedlich eingesetzten ODPA-zu-Cadmium Verhältnisse weisen alle vier CdS-NWs Proben nahezu gleiche Reflexe auf. Der Vergleich der Reflexpositionen zwischen den untersuchten NWs und denen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung und wie zu Beginn erwähnt, überlagern sich auch bei diesen NWs die Reflexe der beiden Kristallsysteme in vielen Bereichen, sodass hier ebenfalls

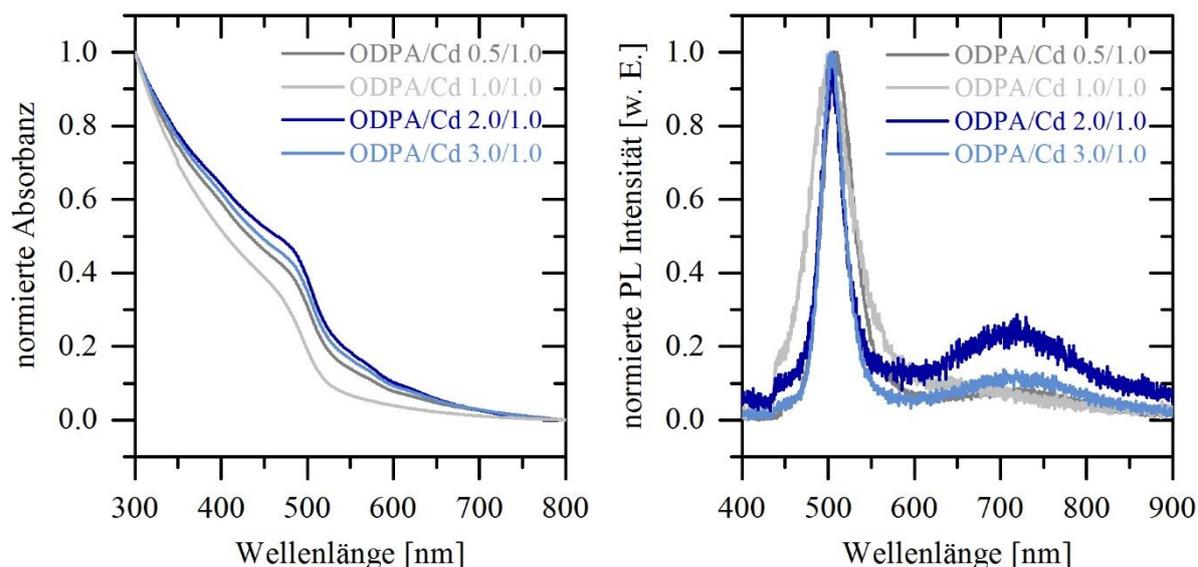
die hexagonale Struktur überwiegend vorhanden ist im Vergleich zur kubischen. Mittels dieser Versuchsreihe kann gezeigt werden, dass das ODPA-zu-Cadmium Verhältnis keinen Einfluss auf die Kristallstruktur hat.



**Abbildung 38:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen von 0.5:1.0 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 2.0:1.0 (dunkelblaue Linie) und 3.0:1.0 (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).

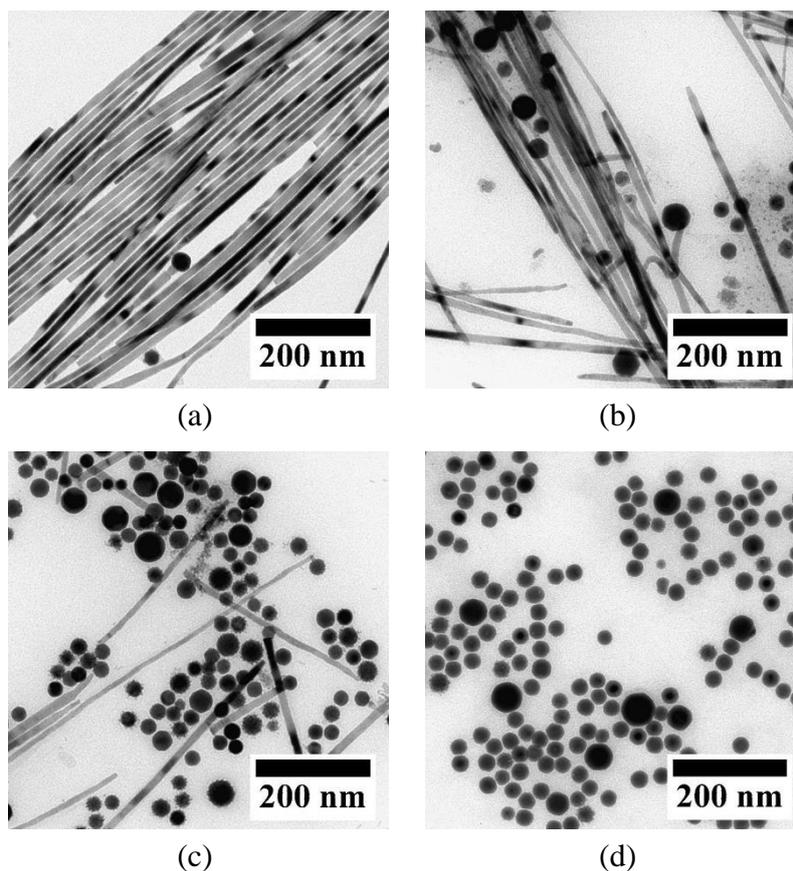
Die Spektren zur Untersuchung der optischen Eigenschaften sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Absorptionsspektren zeigen für alle NWs ein ähnliches Verhalten. Die Absorptionskante liegt für ein ODPA-zu-Cadmium Verhältnis von 0.5:1.0 bei 488 nm, für 1.0:1.0 bei 480 nm, für 2.0:1.0 bei 488 nm und für 3.0:1.0 bei 492 nm. Bei den Fluoreszenzmessungen können ebenfalls die Signale für die Bandkantenemission und die Bande für die Trap-Zustände

beobachtet werden. Zum einen das intensivere Signal, welches ein Maximum für ein ODPA-zu-Cadmium Verhältnis von 0.5:1.0 bei 508 nm aufweist, für 1.0:1.0 bei 498 nm, für 2.0:1.0 bei 504 nm und für 3.0:1.0 bei 506 nm. Zum anderen das breite Signal im Bereich von 700 nm, welches je nach ODPA-zu-Cadmium Verhältnis unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Für ein ODPA-zu-Cadmium Verhältnis von 0.5:1.0 ist es sehr schwach und für ein Verhältnis von 1.0:1.0 kann diese Signal nicht beobachtet werden. Für die Verhältnisse von 2.0:1.0 und 3.0:1.0 ist das Signal stärker.



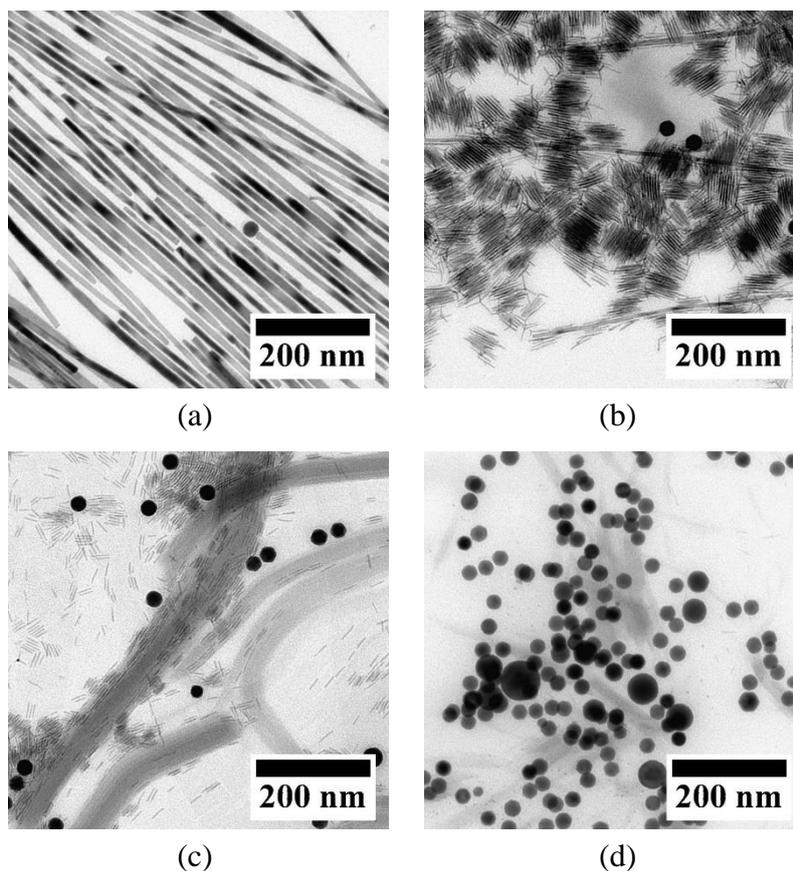
**Abbildung 39:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen ODPA-zu-Cadmium Verhältnissen 0.5:1.0 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 2.0:1.0 (dunkelblaue Linie) und 3.0:1.0 (hellblaue Linie).

Die TEM-Aufnahmen der NWs hergestellt mit unterschiedlichen TDPA-zu-Cadmium Verhältnissen sind in Abbildung 40 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass mit zunehmender TDPA-Menge weniger NWs entstehen und schließlich bei einem TDPA-zu-Cadmium Verhältnis von 3.0:1.0 keine NWs mehr gebildet werden. Eine Durchmesserbestimmung erfolgt nur für die Probe mit einem TDPA-zu-Cadmium Verhältnis von 0.5:1.0. Der mittlere Durchmesser beträgt  $10.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ . Weitere Untersuchungen zu diesen NWs wurden schon in Abschnitt 5.3.1 vorgestellt.



**Abbildung 40:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TDPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0.

Abbildung 41 zeigt die TEM-Aufnahmen von CdS-NWs hergestellt mit unterschiedlichen OPA-zu-Cadmium Verhältnissen. Hierbei ist zu sehen, dass NWs nur bei einem OPA-zu-Cadmium Verhältnis von 0.5:1.0 gebildet werden. Diese weisen einen Durchmesser von  $10.9 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  auf. Bei Erhöhung der OPA-Menge kommt es zur Bildung von Nanostäbchen. Bei einem OPA-zu-Cadmium Verhältnis von 1.0:1.0 sind neben vereinzelt NWs hauptsächlich Nanostäbchen erkennbar, die sich in Bündeln zusammen lagern. Ein Verhältnis von 2.0:1.0 führt ausschließlich zur Bildung von Stäbchen, die aber deutlich kleiner im Durchmesser und kürzer in der Länge sind als bei einem Verhältnis von 1.0:1.0. Bei einem Verhältnis von 3.0:1.0 sind nur noch die Bi-NPs der Synthese zu finden und weder NWs noch irgendwelche anderen Strukturen. Eine Durchmesserbestimmung erfolgt lediglich für die NWs hergestellt mit einem OPA-zu-Cadmium Verhältnis von 0.5:1.0. Dieser Durchmesser beträgt  $10.9 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ . Weitere Untersuchungen zu diesen NWs wurden schon in Abschnitt 5.3.1 vorgestellt.

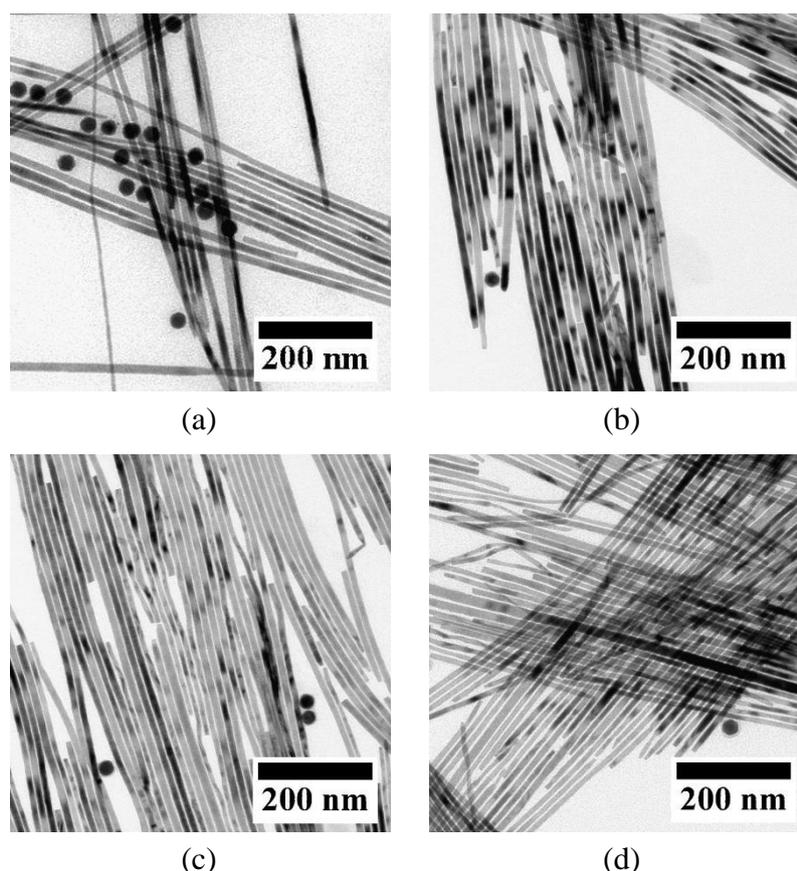


**Abbildung 41:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs NWs synthetisiert mit unterschiedlichen OPA-zu-Cadmium Verhältnissen (a) 0.5:1.0, (b) 1.0:1.0, (c) 2.0:1.0 und (d) 3.0:1.0.

Anhand der eben vorgestellten Ergebnisse zeigt sich, dass sowohl die Länge der Alkylkette der verwendeten Phosphonsäuren als auch das Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis einen Einfluss auf das Wachstum und die Fluoreszenz der NWs hat. Dies wird im Folgenden näher erläutert. Laut dieser Versuchsreihe scheint für das SLS-Wachstum der CdS-NWs ein Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis von 0.5:1.0 am besten geeignet zu sein. Dies widerspricht sich jedoch mit der zuvor genannten Vermutung, dass theoretisch ein Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis von 2:1 benötigt wird. Da die Synthese auch ohne den Zusatz von Phosphonsäure zur Bildung von NWs führt, wird vermutet, dass die Cadmiumatome sowohl von den Phosphonsäure-Molekülen als auch von den TOPO-Molekülen koordiniert werden. In der Literatur wurde von Zhang *et al.* beschrieben, dass handelsübliches TOPO in der Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen und vorhandenem Vakuum in DOPA (Dioctylphosphonsäure) und OPA zersetzt wird.<sup>[128]</sup> Somit wird davon ausgegangen, dass bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen nicht TOPO selbst an den Wechselwirkungen beteiligt ist, sondern die Zersetzungskomponenten DOPA und OPA. Wie zu Beginn dieses Abschnittes bereits an Beispielen aus der Literatur erwähnt wurde, sind die Cadmium-

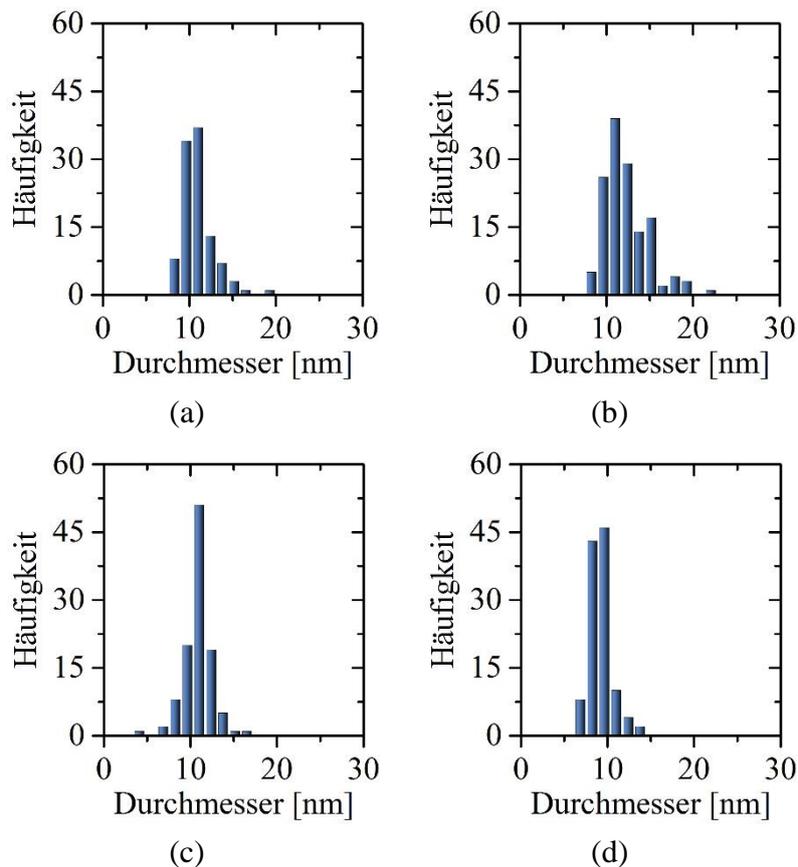
Phosphonsäure-Komplexe mit kürzer werdender Alkylkette der Phosphonsäure immer reaktiver, was sich auch anhand der hier durchgeführten Versuche zeigt, da es bei der Verwendung von kurzkettigen Liganden zur Bildung von Nanostäbchen kommt. Die Nanostäbchen werden dann vermutlich schneller gebildet und ihre Bildung läuft somit bevorzugter ab als die Aufnahme der Vorläuferverbindungen vom Katalysatorpartikel. Aber auch die unterschiedlichen Fluoreszenzen der NWs, welche in den durchgeführten Untersuchungen beobachtet werden, lassen sich durch die Wechselwirkungen der unterschiedlichen Phosphonsäuren erklären. Es zeigt sich, dass Phosphonsäuren mit längerer Alkylkette zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen der NW-Oberfläche und den Liganden führen und so ein geringeres Signal der Trap-Zustände auftritt, da die Fehlstellen an den Oberflächen besser abgesättigt sind als bei kurzkettigen Liganden.

### 5.3.3 Einfluss des Cadmium-zu-Schwefel Verhältnisses



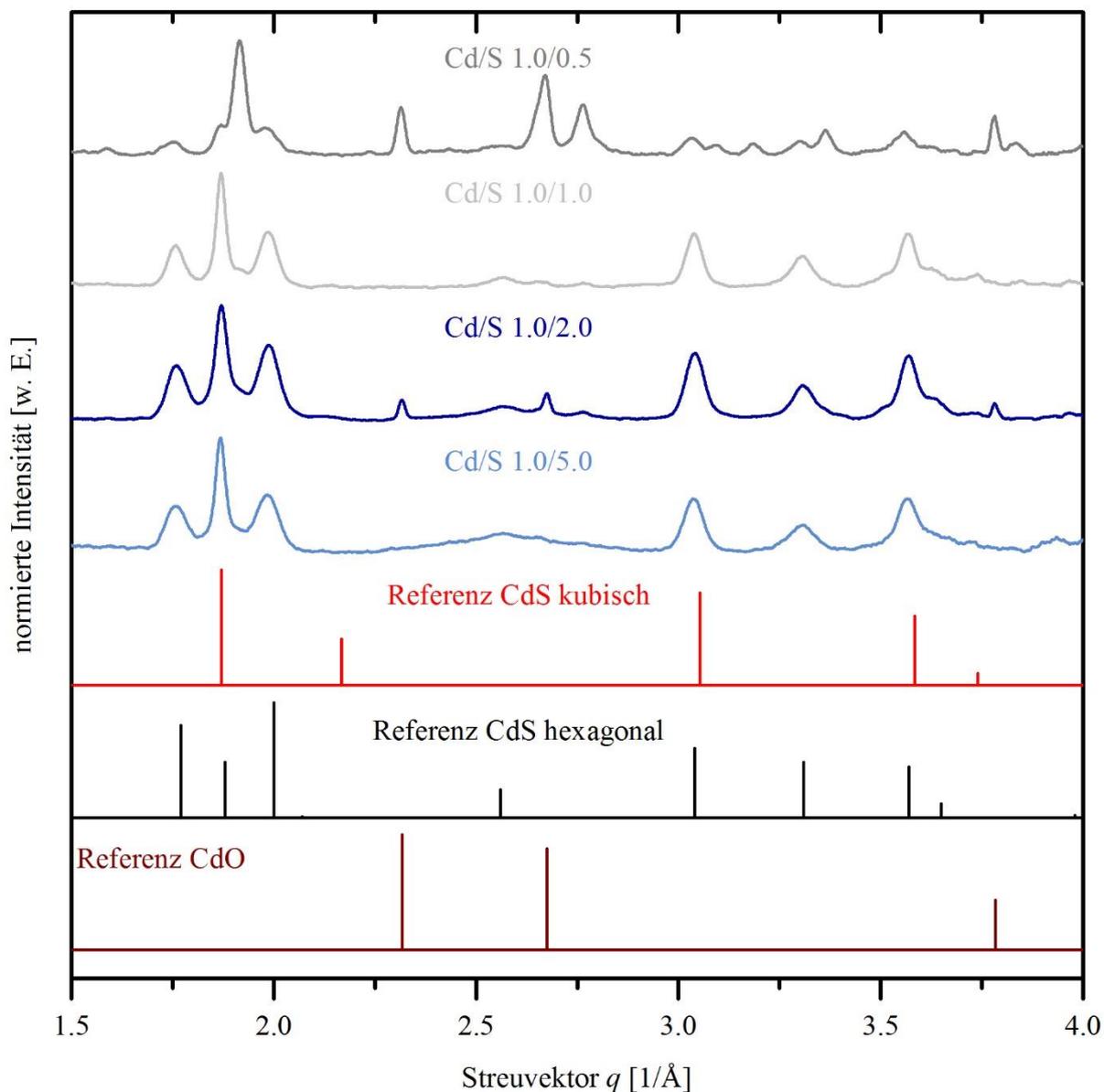
**Abbildung 42:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $10.5 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  und (d)  $9.0 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen (a) 1.0:0.5, (b) 1.0:1.0, (c) 1.0:2.0 und (d) 1.0:5.0.

Ein weiterer wichtiger Reaktionsparameter bei der Herstellung von NWs ist das Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis. In Abbildung 42 sind TEM-Aufnahmen von CdS NWs dargestellt, die mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen hergestellt wurden. Wird der Anteil an Schwefel verringert und ein Verhältnis von Cadmium-zu-Schwefel von 1.0:0.5 verwendet, so werden auch in diesem Fall NWs gebildet, jedoch weisen diese NWs ein deutlich geringeres NW-Wachstum auf im Vergleich zu den NWs, die mit einem Verhältnis von Cadmium-zu-Schwefel von 1:1 hergestellt werden. Bei der Erhöhung des Schwefelanteils können NWs mit einer geraden und gleichmäßigen Form beobachten werden, wobei deren Durchmesser mit zunehmendem Schwefelanteil leicht abnehmen. Die NWs haben ähnliche Durchmesser, die im Bereich von 9.0 bis 11.5 nm liegen. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 43 gezeigt. Hier ist zu erwähnen, dass bei Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen von 1.0:2.0 und 1.0:5.0 engere Durchmesserverteilungen vorliegen. Während ein Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:1.0 die breiteste Verteilung aufweist und dort auch einige NWs mit Durchmessern im Bereich von 20 nm zu finden sind.



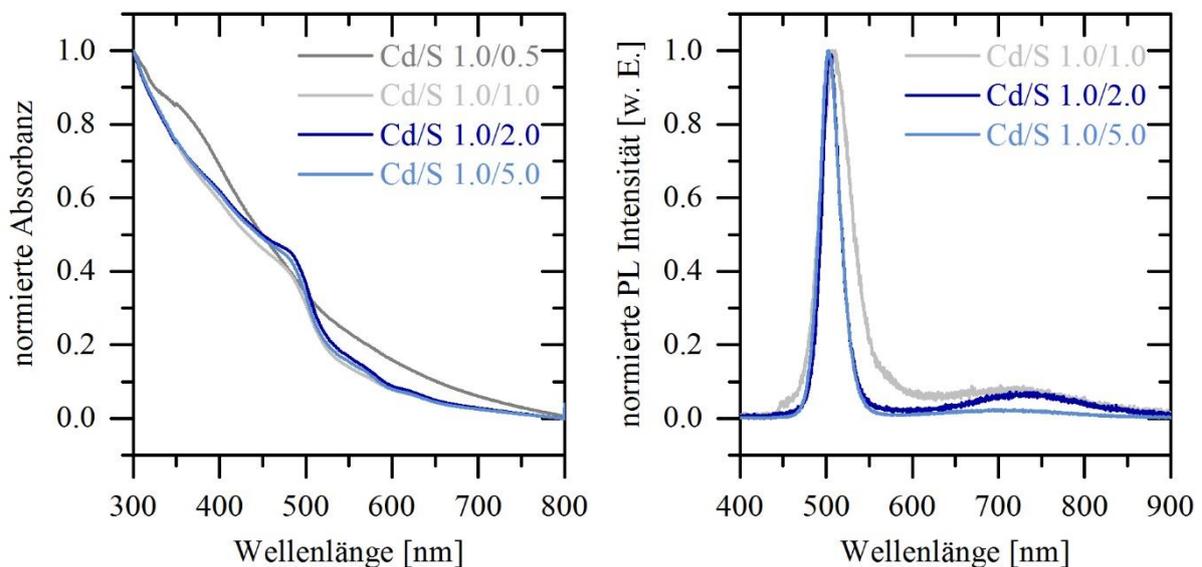
**Abbildung 43:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $10.5 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$  und (d)  $9.0 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen (a) 1.0:0.5, (b) 1.0:1.0, (c) 1.0:2.0 und (d) 1.0:5.0.

Mittels XRD-, Absorptions- und Fluoreszenzmessungen soll untersucht werden, ob die unterschiedlich eingesetzten Schwefelmengen einen Einfluss auf die Kristallstruktur bzw. die optischen Eigenschaften haben. In Abbildung 44 sind die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme abgebildet.



**Abbildung 44:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen von 1.0:0.5 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 1.0:2.0 (dunkelblaue Linie) und 1.0:5.0 (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie) und CdO (PDF-Nr. 00-005-0640, braune Linie).

Die NWs, die mit einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:1.0 synthetisiert wurden, wurden schon zuvor ausführlich beschrieben. Werden diese NWs sowohl mit den NWs mit einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:0.5 und den Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS verglichen, so ist zu sehen, dass die NWs hergestellt mit weniger Schwefel zusätzliche Reflexe aufweisen, die dem CdO (PDF-Nr. 00-005-0640) zugeordnet werden können. Dies lässt vermuten, dass die Cadmiumvorläuferverbindung nicht vollständig umgesetzt wurde und als Verunreinigung in der Probe vorliegt. Die NWs, die mit einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:2.0 und 1.0:5.0 hergestellt wurden, weisen genau die gleichen Reflexe auf, wie die mit einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:1.0 hergestellten NWs. Außerdem stimmen die Reflexe auch mit denen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS überein. Wie schon bei den zuvor gezeigten NWs genauer erklärt wurde, überlagern sich auch bei diesen NWs die Reflexe für hexagonales und kubisches CdS in vielen Bereichen, sodass auch hier eine gemischte Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende angenommen werden kann. Die NWs, die unter Verwendung von einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:2.0 synthetisiert wurden, weisen einige zusätzliche Reflexe auf, die dem CdO zugeordnet werden können, sodass dies vermutlich auf eine leichte Verunreinigung der Probe schließen lässt.



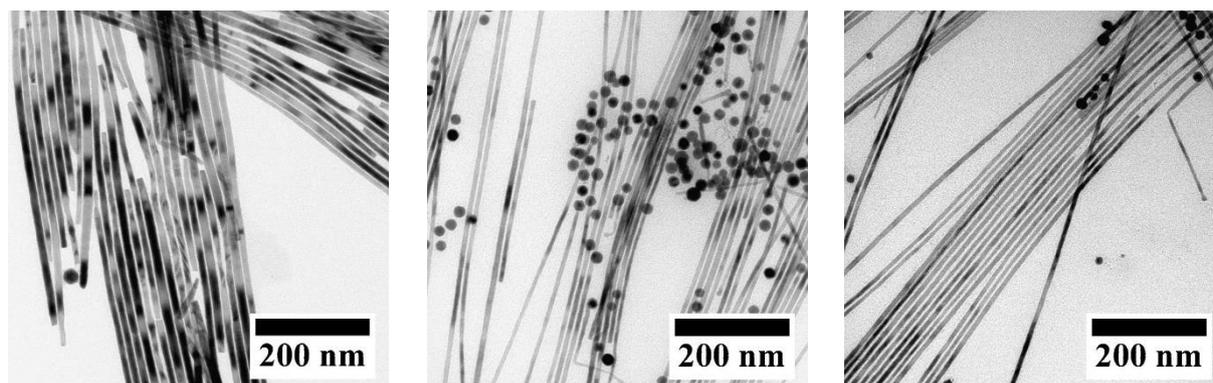
**Abbildung 45:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Cadmium-zu-Schwefel Verhältnissen 1.0:0.5 (dunkelgraue Linie), 1.0:1.0 (hellgraue Linie), 1.0:2.0 (dunkelblaue Linie) und 1.0:5.0 (hellblaue Linie).

Zur Untersuchung des Einflusses vom Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis auf die optischen Eigenschaften wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufgenommen, welche in Abbildung 45 zu sehen sind. Für die NWs, hergestellt mit einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:0.5, kann keine Absorptionskante, die der Bandlücke von CdS zugeordnet wird, beobachtet werden, stattdessen ist eine leichte Schulter im Bereich von 360 nm zu sehen. Dies kann ebenfalls auf eine Verunreinigung der NWs durch CdO hinweisen und würde mit den XRD-Messungen übereinstimmen. Außerdem weisen diese NWs keine Emission auf, was auch auf die Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Im Absorptionsspektrum der NWs, die mit einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:1.0 hergestellt wurden, ist eine Schulter bei 488 nm zu sehen, für ein Verhältnis von 1.0:2.0 bei 486 nm und für ein Verhältnis von 1.0:5.0 bei 484 nm. Bei den Fluoreszenzmessungen können ebenfalls zwei Signale für CdS beobachtet werden. Das intensivere Signal liegt für die mit einem Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:1.0 hergestellten NWs bei 508 nm, für die mit einem Verhältnis von 1.0:2.0 bei 504 nm und für die mit einem Verhältnis von 1.0:5.0 bei 502 nm. Anhand dieser Maxima ist mit steigendem Schwefelanteil eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen zu beobachten, was mit den Durchmessern dieser Proben übereinstimmt, da diese mit steigendem Schwefelanteil kleiner wurden. Das zweite, breitere Signal im Bereich von 700 nm ist je nach Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis unterschiedlich stark ausgeprägt. Für ein Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.0:5.0 ist es sehr schwach und für ein Verhältnis von 1.0:1.0 und 1.0:2.0 ist es deutlich stärker. Deshalb wird vermutet, dass mit steigendem Schwefelanteil in der Synthese die einzelnen Schwefel-Atome eventuell auch als Liganden fungierten, die Fehlstellen an der NW-Oberfläche absättigten und somit die Trapbande kleiner wird. Tachibana und Mitarbeiter haben CdS-Nanopartikel spektroskopisch genauer untersucht und herausgefunden, dass die Oberflächen der Nanopartikel hauptsächlich aus Cadmium mit freien Stellen für Schwefel bestehen.<sup>[129]</sup> Außerdem stellten sie fest, dass mit annehmender Größe der Nanopartikel diese freien Stellen zu nehmen. Des Weiteren wurde bereits an CdTe-Nanopartikeln gezeigt, dass Thiol-Liganden kovalent an die Cadmiumatome an der Oberfläche binden und dies zu einer mit Schwefel bedeckten Oberfläche oder auch eine CdS-Schale führte.<sup>[130,131]</sup>

### 5.3.4 Einfluss der Bi-NPs

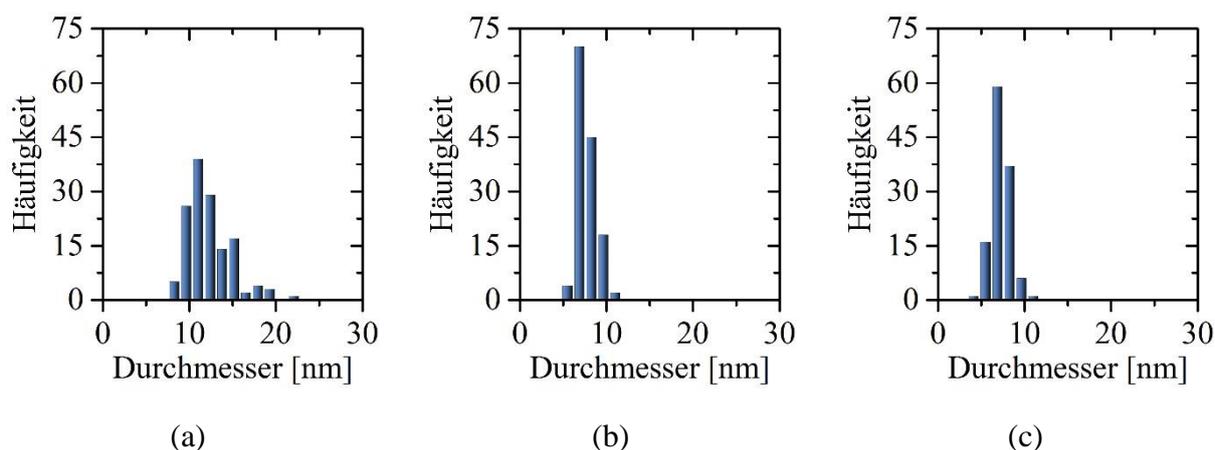
#### Größe der Bi-NPs

Bi-NPs sind bei der SLS-Synthese von zentraler Bedeutung. Umso interessanter ist der Einfluss unterschiedlich großer Bi-NPs auf das Wachstum der NWs. Hierfür wurden drei verschiedene Bi-NPs Stammlösungen mit den Durchmessern von  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ ,  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  verwendet. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 46 zeigen NWs, die mit drei unterschiedlichen Bi-NPs Stammlösungen synthetisiert wurden. Hierbei ist eine Verkleinerung des Durchmessers der NWs mit kleiner werdenden Bi-NPs zu beobachten. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 47 dargestellt. Die Probe mit den kleinsten Bi-NPs führt zu NWs mit einem Durchmesser von  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ , was sehr interessant in Bezug auf die optischen Eigenschaften ist. Denn CdS besitzt eine direkte Bandlücke bei 2.50 eV (496 nm) und einen Exziton-Bohr-Radius von 3 nm, sodass NWs mit einem Durchmesser kleiner als 6 nm eine Blauverschiebung der Emission aufgrund von Quantisierungseffekten aufweisen sollen. Da die Ausbeuten bei der Synthese für die dünnen NWs mit Durchmessern im Bereich von 7 nm sehr gering sind, war nicht ausreichend Probe für die XRD-Messungen vorhanden, sodass die Untersuchungen zur Kristallstruktur keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern. Des Weiteren wurden Messungen zur Untersuchung der optischen Eigenschaften durchgeführt. Die NWs mit einem Durchmesser von 11.5 nm sind nach der Standardsynthesevorschrift hergestellt wurden, von welcher zuvor schon die Ergebnisse gezeigt wurden. Für die NWs mit Durchmessern im Bereich von 7 nm können bei den spektroskopischen Messungen keine Absorptionskante und auch keine Fluoreszenz beobachtet werden. Außerdem fällt auf, dass mit kleiner werdendem Durchmesser der eingesetzten Bi-NPs keine Abhängigkeit zum Durchmesser der NW besteht. Für die in Abbildung 46(a) und (b) gezeigten NWs nimmt der Durchmesser ab, aber für die NWs in Abbildung 46(b) und (c) trifft dies nicht zu. Außerdem sehen die Bi-NPs, die auch auf den TEM-Aufnahmen zu sehen sind, von der Größe sehr ähnlich aus, was darauf schließen lässt, dass die Bi-NPs während der Synthese agglomerieren. Dieser Effekt der Agglomeration von Bi-NPs ist bereits aus der Literatur bekannt.<sup>[56,72]</sup> Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird vermutet, dass die kleinen Bi-NPs aggregieren bis sie eine bestimmte Größe erreichen und dann bei SLS-Wachstum als Katalysatorpartikel fungieren zu können. Dies würde auch erklären, warum es in dieser Arbeit nicht möglich NWs mit einem Durchmesser von kleiner als 6 bis 7 nm herzustellen. Denn auch in der Literatur sind bisher nur CdS-NWs mit einem Durchmesser kleiner als 6 nm bekannt, die ohne SLS-Wachstum hergestellt wurden.<sup>[104,106,107]</sup>



(a) (b) (c)

**Abbildung 46:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $7.4 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  und (c)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlich großen Bi-NPs (a)  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c)  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ .



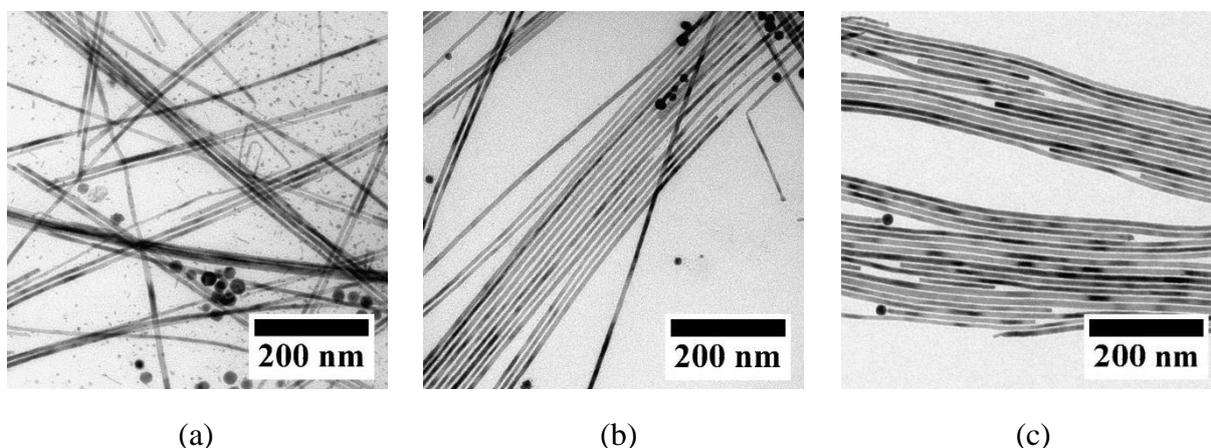
(a) (b) (c)

**Abbildung 47:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $7.4 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  und (c)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlich großen Bi-NPs (a)  $27.8 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ , (b)  $18.1 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c)  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ .

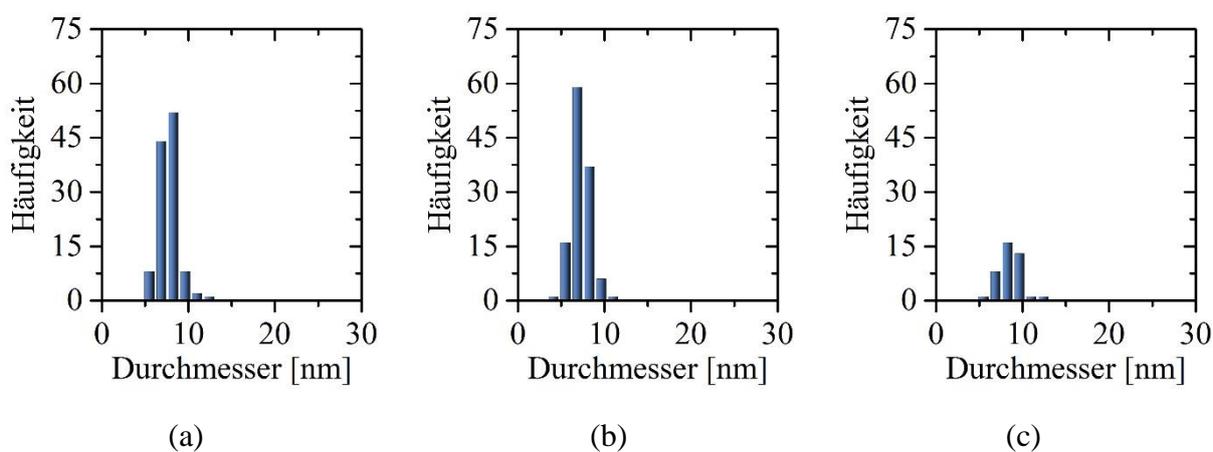
### Menge der verwendeten Bi-NPs Stammlösung

Des Weiteren wurde die Menge der zugegebenen Bi-NPs Stammlösung zwischen  $7.5 \mu\text{L}$ ,  $15 \mu\text{L}$  und  $30 \mu\text{L}$  variiert. Für diese Experimente wurden die Bi-NPs mit einer Größe von  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  verwendet. Anhand der in Abbildung 48 dargestellten TEM-Aufnahmen kann beobachtet werden, dass es bei einer Zugabe von einer zu geringen Menge der Bi-NPs Stammlösung neben dem Wachstum von NWs auch zur Bildung von Partikeln und Rods kommt. Eine Erhöhung der zugegebenen Menge der Bi-NPs Stammlösung führt ausschließlich zum NW Wachstum, wobei geringe Unterschiede im Durchmesser der NWs festgestellt

werden. Bei der Zugabe von 15  $\mu\text{L}$  Bi-NPs ergibt sich ein Durchmesser von  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und bei 30  $\mu\text{L}$  von  $8.6 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ . Mit dem Ziel möglichst dünne NWs zu synthetisieren, ist eine Zugabe von 15  $\mu\text{L}$  Bi-NPs Stammlösung am besten geeignet.



**Abbildung 48:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $7.7 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (b)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (c)  $8.6 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Mengen der Bi-NPs (6.5 nm) Stammlösung (a) 7.5  $\mu\text{L}$ , (b) 15  $\mu\text{L}$  und (c) 30  $\mu\text{L}$ .



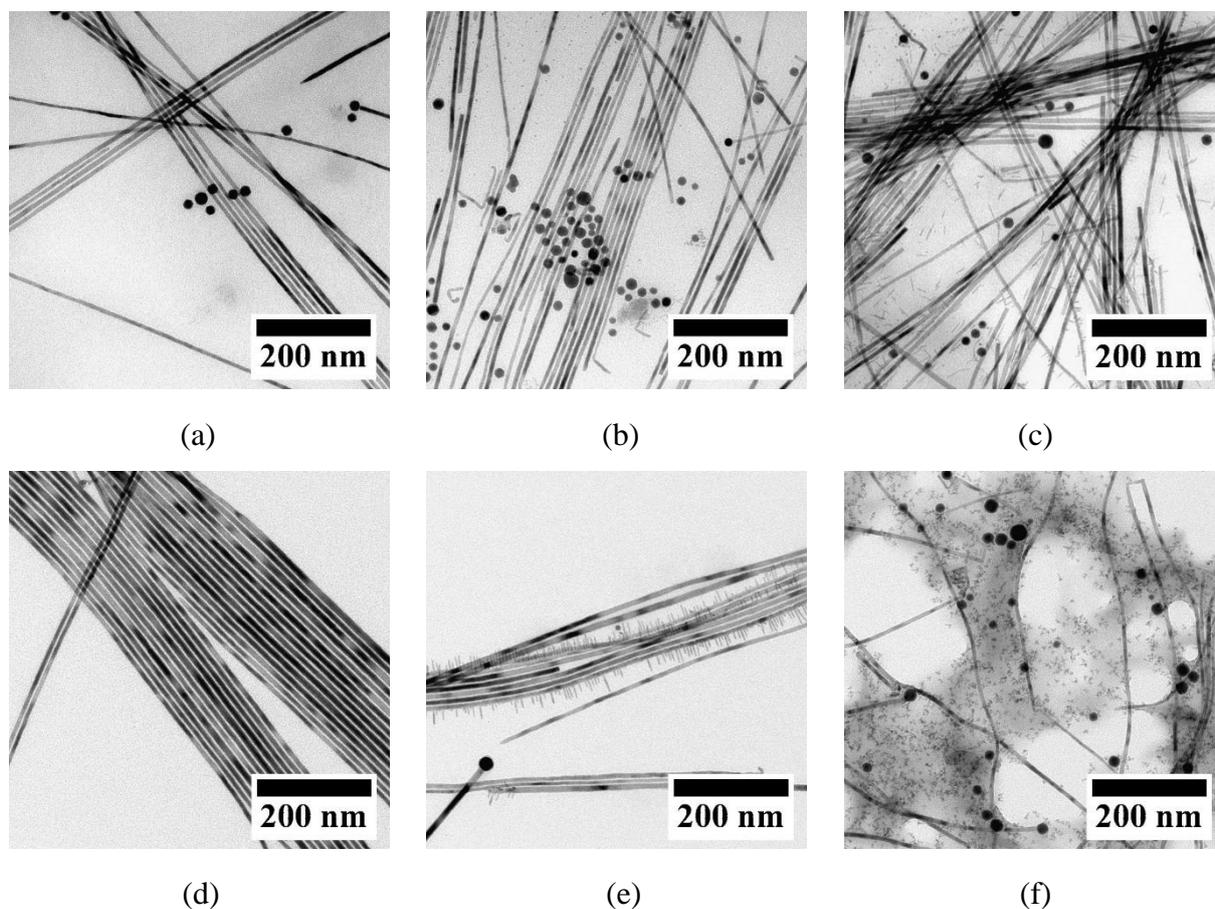
**Abbildung 49:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $7.7 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ , (b)  $7.2 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (c)  $8.6 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Mengen der Bi-NPs (6.5 nm) Stammlösung (a) 7.5  $\mu\text{L}$ , (b) 15  $\mu\text{L}$  und (c) 30  $\mu\text{L}$ .

Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 49 zusehen. Weitere Untersuchungen sind an diesen Proben nicht möglich gewesen, da die quantitativen Ausbeuten zu gering waren. Auch an dieser Versuchsreihe zeigt sich, dass die zum Teil auf den TEM-Aufnahmen zu sehenden Bi-NPs deutlich größer sind als die zu Beginn der Synthese eingesetzten Bi-NPs mit 6.5 nm.

Somit bestätigt sich die bereits zuvor aufgestellte Hypothese bezüglich der Agglomeration der Bi-NPs anhand dieser Versuche.

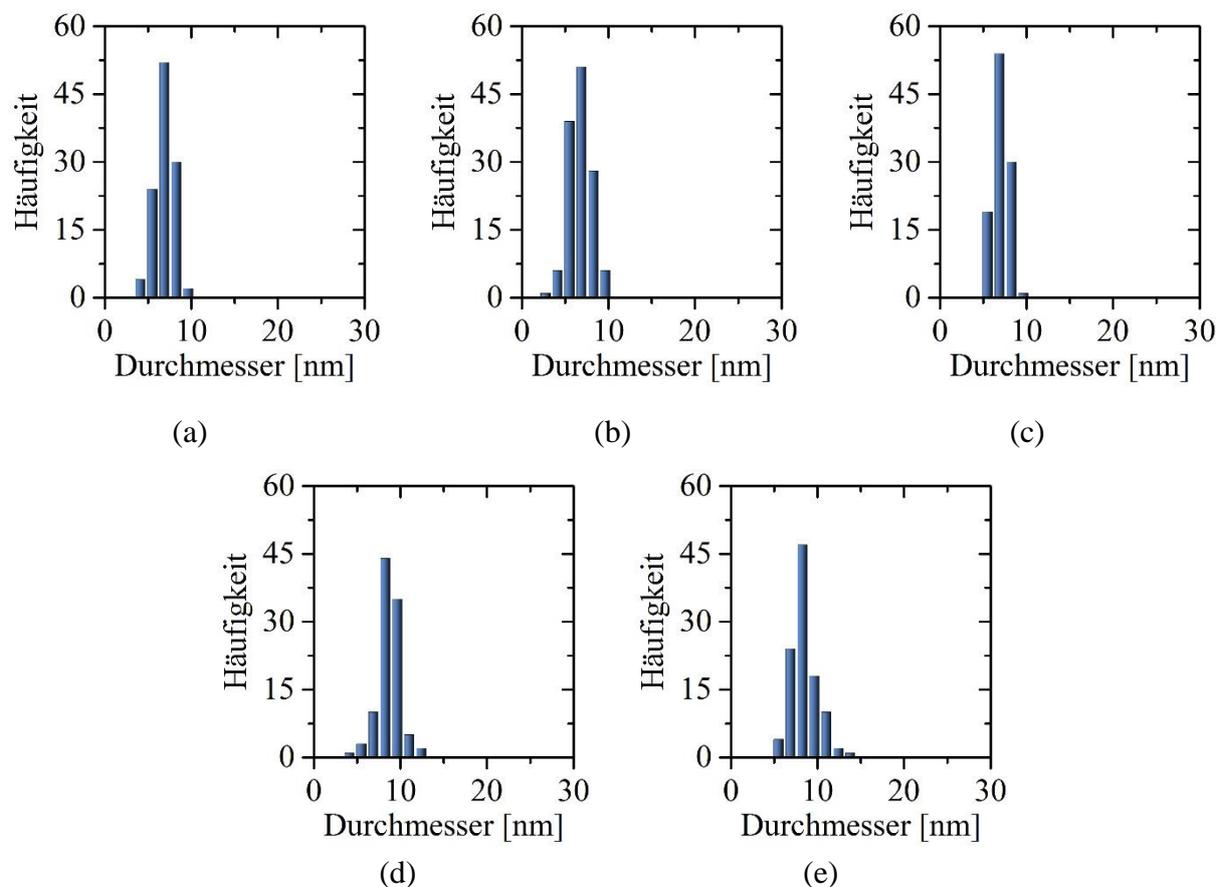
### Unterschiedliche Phosphonsäuren und kleine Bi-NPs

Auch bei Verwendung der kleinen Bi-NPs mit einer Größe von  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  wurde eine Versuchsreihe mit den drei unterschiedlichen Phosphonsäuren (ODPA, TDPA und OPA) bei zwei verschiedenen Reaktionszeiten (3 min und 9 min) durchgeführt, um nach Möglichkeit die Ausbeute der NWs einer Probe zu erhöhen. Die TEM-Aufnahmen dieser NWs sind in Abbildung 50 gezeigt.



**Abbildung 50:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $7.0 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$ , (b)  $6.7 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (c)  $7.1 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ , (d)  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (e)  $8.2 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  synthetisiert mit Bi-NPs der Größe  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  mit unterschiedlichen Phosphonsäuren bei verschiedenen Reaktionszeiten (a) ODPA, 3 min, (b) TDPA, 3 min, (c) OPA, 3 min, (d) ODPA, 9 min, (e) TDPA, 9 min und (f) OPA, 9 min.

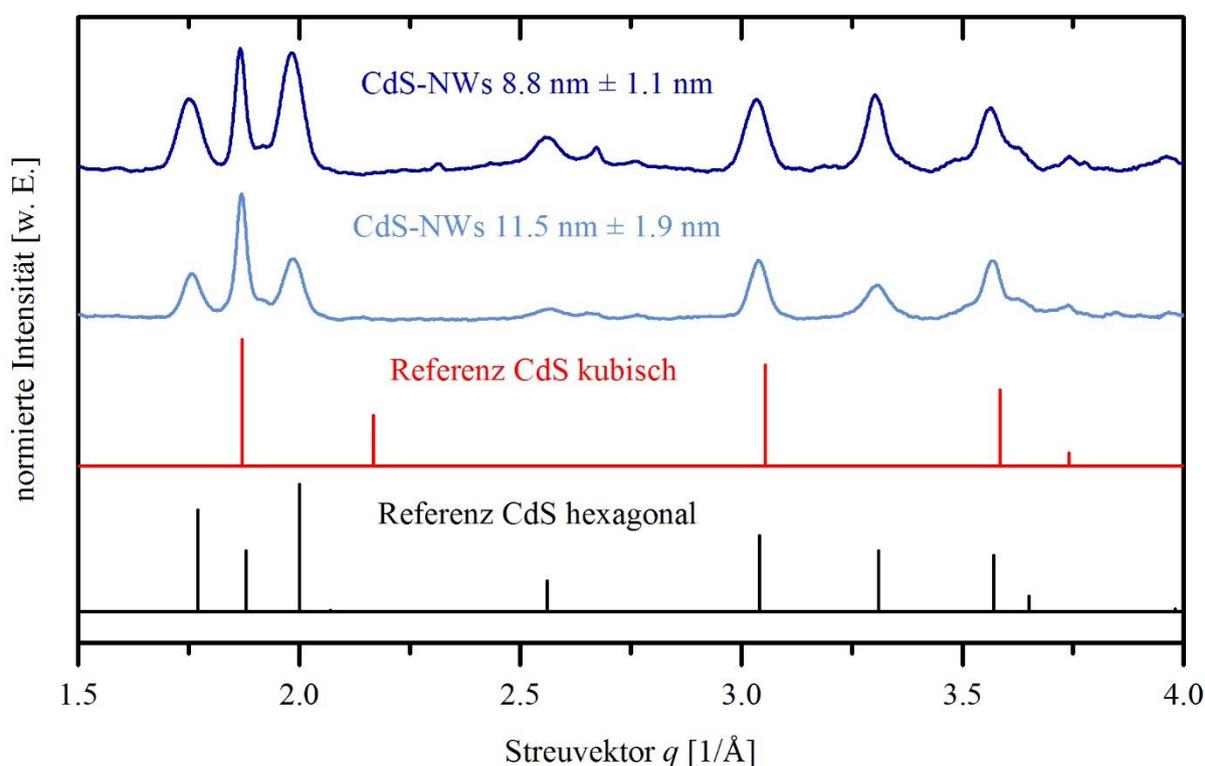
Alle Proben weisen gerade NWs auf, deren Durchmesser alle in einem Bereich von 6 bis 9 nm liegen. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 51 dargestellt.



**Abbildung 51:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $7.0 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$ , (b)  $6.7 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ , (c)  $7.1 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ , (d)  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und (e)  $8.2 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  synthetisiert mit Bi-NPs der Größe  $6.5 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$  mit unterschiedlichen Phosphonsäuren bei verschiedenen Reaktionszeiten (a) ODPA, 3 min, (b) TDPA, 3 min, (c) OPA, 3 min, (d) ODPA, 9 min und (e) TDPA, 9 min.

Für die NWs, welche mit OPA und bei einer Reaktionszeit von 9 min hergestellt wurden, ist eine Durchmesserbestimmung nicht möglich. Des Weiteren kann bei dieser Versuchsreihe beobachtet werden, dass mit kürzer werdender Alkylkette der Phosphonsäuren die Bildung von Nebenprodukten zunahm. So sind in der Probe mit den NWs, die mit TDPA bei einer Reaktionszeit von 3 min synthetisiert wurden, viele Partikel zu erkennen und bei der Probe mit den aus OPA hergestellten NWs bei einer Reaktionszeit von 3 min zeigt sich die Bildung von Rods. Für die mit einer Reaktionszeit von 9 min hergestellten NWs sind bei der Verwendung von TDPA NWs zu beobachten, aus denen im rechten Winkel zum Draht Rods herausgewachsen sind. Dieses Wachstum lässt auf eine geringe Absättigung der NW-Oberfläche durch Liganden schließen, wodurch sich für die Monomere der

Vorläuferverbindungen neue Möglichkeiten an den Oberflächen zu Kristallisation ergeben. Bei den mit OPA synthetisierten NWs sind nur sehr wenige Drähte zu sehen, dafür aber sehr kleine Partikel und Tetrapods. Somit ist eine erfolgreiche Synthese unter Verwendung kleiner Bi-NPs nur mit ODPA möglich, da bei TDPA und OPA die Bildung von Nebenprodukten überwiegt. Außerdem ist die geringe Ausbeute in dieser Versuchsreihe ebenfalls ein Problem, sodass weitere Untersuchungen zur Struktur und den optischen Eigenschaften nicht durchgeführt werden können. Lediglich die Probe mit ODPA bei 9 min Reaktionszeit weist ausreichend Ausbeute auf, wodurch weitere Untersuchungen möglich waren und diese mit den Untersuchungen der NWs (siehe Abbildung 46 (a)), welche nach der Standardsynthesevorschrift hergestellt wurden und einen Durchmesser von  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  haben, verglichen werden können. Abbildung 52 zeigt die Röntgendiffraktogramme der NWs mit einem Durchmesser von  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  und  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ .

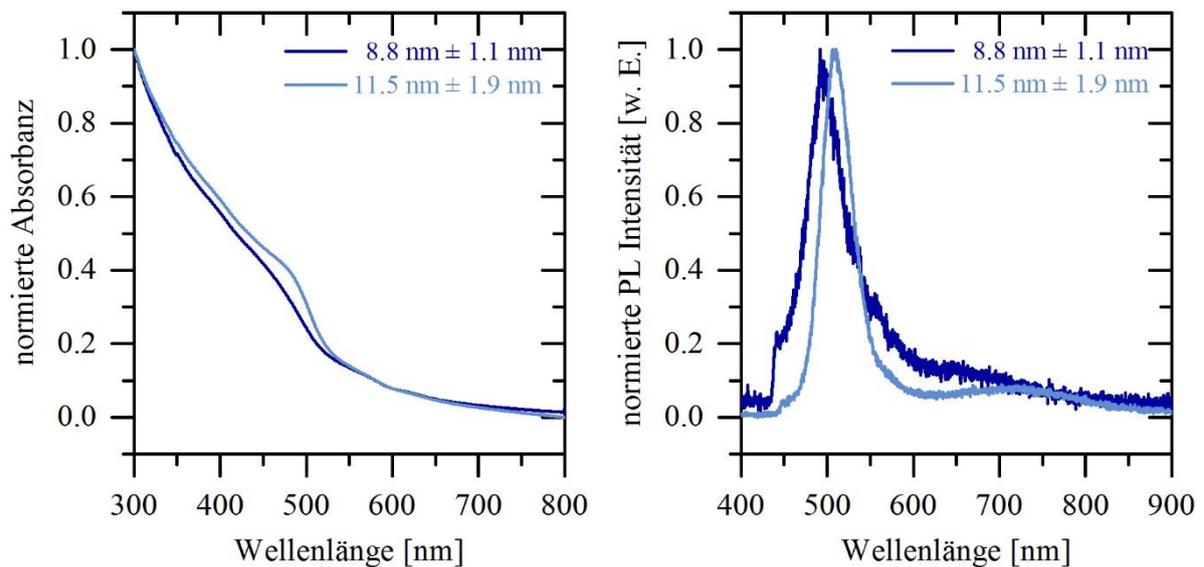


**Abbildung 52:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).

Die NWs mit einem Durchmesser von  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  wurden schon zuvor ausführlich analysiert. Diese NWs weisen eine gemischte Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende auf.

Die Reflexe von der Probe mit den dünneren NWs (Durchmesser von  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ ) stimmen sowohl mit denen der NWs mit einem Durchmesser von  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  als auch mit denen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS überein. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Reflexe für hexagonales CdS zum Teil eine höhere Intensität aufweisen, was darauf schließen lässt, dass bei dieser Probe die kubischen Anteile noch geringer sind als bei den NWs mit einem Durchmesser von  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ . Zusammenfassend wird vermutet, dass mit kleiner werdendem Durchmesser der Zinkblendeanteil abnimmt und die NWs größtenteils eine Wurtzitstruktur aufweisen.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser NWs mit einem Durchmesser von  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  und  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  sind in Abbildung 53 zu sehen.



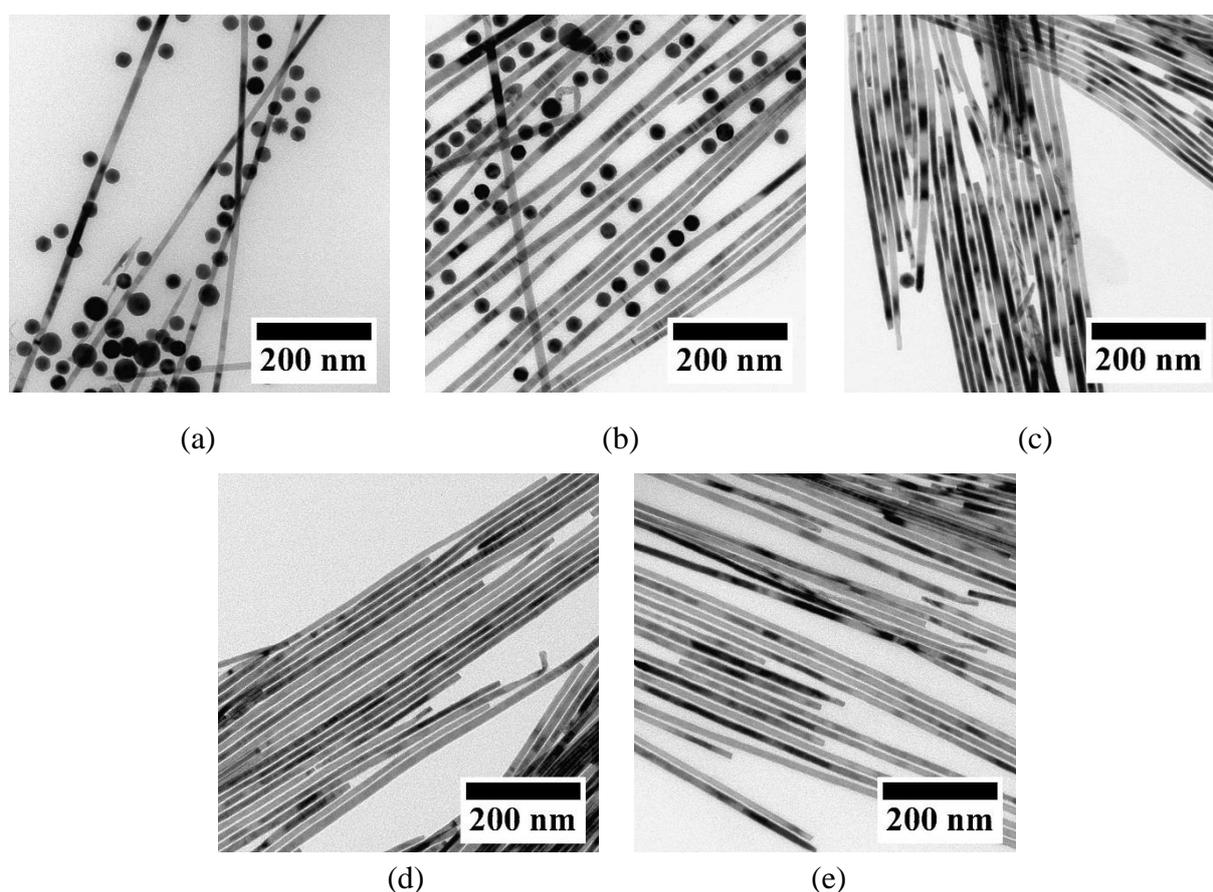
**Abbildung 53:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs mit einem Durchmesser von  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  (hellblaue Linie).

Die Absorptionsspektren zeigen, wie erwartet, dass mit kleiner werdendem Durchmesser der NWs die Absorptionskante deutlich schlechter ausgeprägt ist. Die Absorptionskante für die dicken NWs ( $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ ) liegt bei  $488 \text{ nm}$  und für die dünnen ( $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$ ) ist eine Bestimmung aufgrund der sehr geringen Ausprägung nicht genau möglich. In den Emissionsspektren ist zu beobachten, dass die Spektren jeweils zwei Signale aufweisen. Das Bandkantensignal liegt für die  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  dicken NWs bei  $509 \text{ nm}$  und für die  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  bei  $494 \text{ nm}$ . Anhand dieser Proben zeigt sich, dass mit kleiner werdendem Durchmesser der NWs das Maximum zu höheren Energien (Blauverschiebung) verschoben

wird. Somit weisen die NWs mit einem Durchmesser von  $8.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$  eine schwache Quantisierung auf. Aufgrund des sehr schmalen Durchmessers nimmt das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis auch stark zu, was das auftretende Rauschen in dem Emissionsspektrum der dünnen NWs erklären kann. Das Signal der Trapbande liegt für die dicken NWs bei 714 nm und für die dünnen ist eine Bestimmung dieses Signals nicht möglich.

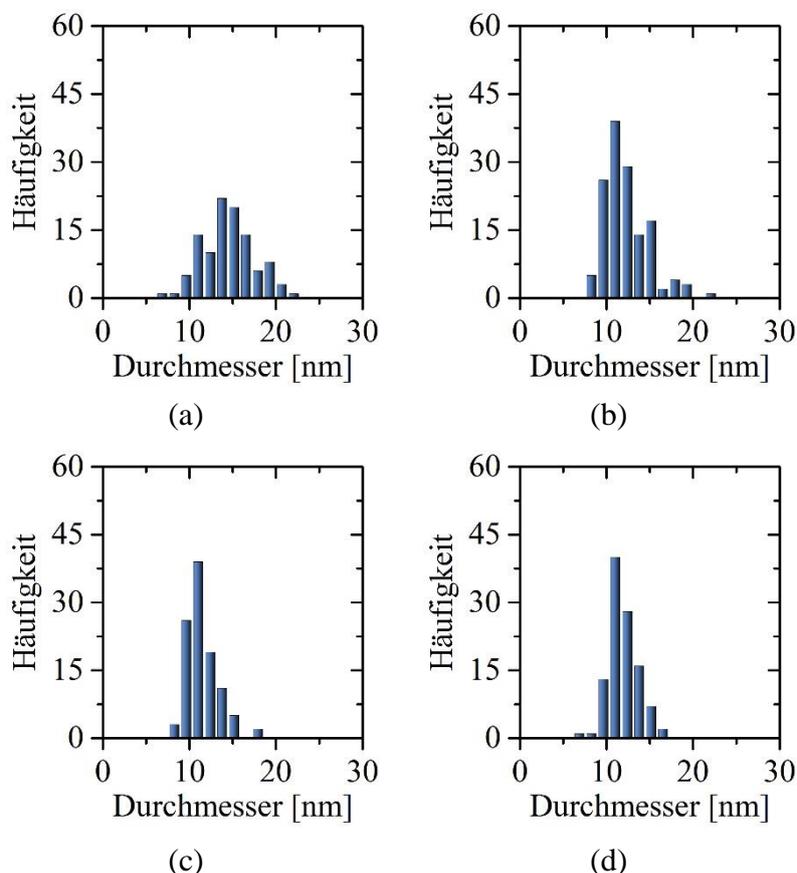
### 5.3.5 Einfluss der Temperatur

Einer der wichtigsten Faktoren beim SLS-Wachstum ist die Reaktionstemperatur. Für die Standardsynthese der CdS-NWs wurde eine Temperatur von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt. Dennoch wurden hier auch die Bereiche oberhalb und unterhalb dieser Temperatur untersucht und Synthesen zwischen  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. In Abbildung 54 sind TEM-Aufnahmen der NWs in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt.



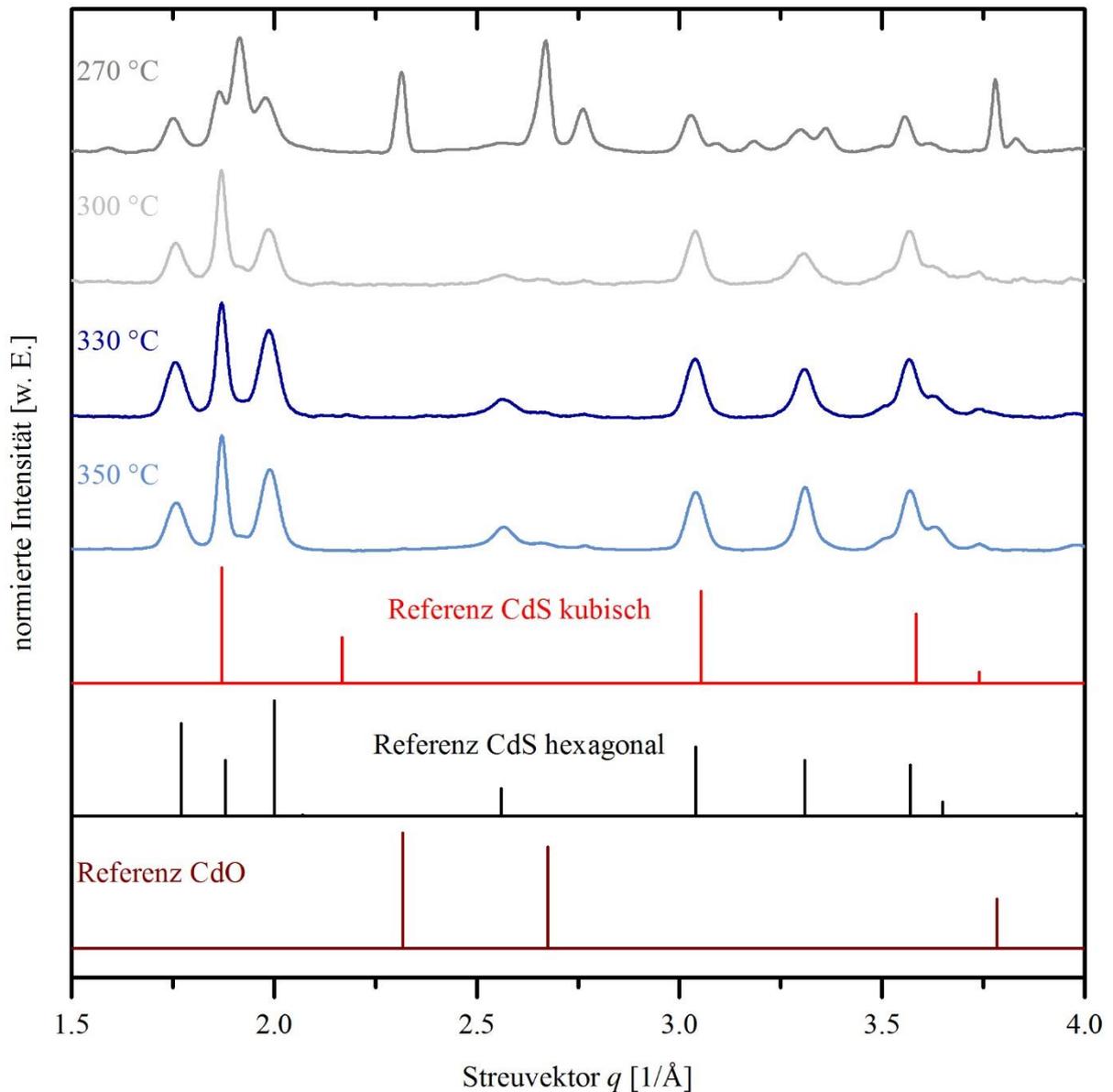
**Abbildung 54:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (a)  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  und (e)  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einem Durchmesser von (a) nicht bestimmt, da zu wenige NWs vorhanden waren, (b)  $14.4 \text{ nm} \pm 2.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (d)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (e)  $11.6 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$ .

Bei einer Temperatur von 250 °C findet nahezu kein NW-Wachstum statt. Bei Reaktionstemperaturen von 270 °C und höher konnten NWs hergestellt werden. Alle NWs weisen eine gerade und gleichmäßige Form auf. Der Durchmesser der NWs nimmt in Abhängigkeit mit der Erhöhung der Temperatur ab. Bei 330 °C liegen die dünnsten NWs dieser Versuchsreihe mit einem Durchmesser von  $11.0 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  vor. Da es das Ziel war möglichst dünne NWs herzustellen, ist somit eine Reaktionstemperatur von 330 °C für die Synthese von CdS NWs am besten geeignet. Die Histogramme aus Abbildung 55 zeigen für die NWs, die bei einer Reaktionstemperatur von 270 °C und 300 °C hergestellt wurden, eine breiter Durchmesserverteilung als für die NWs, die bei 330 °C und 350 °C synthetisiert wurden. Des Weiteren viel bei dieser Versuchsreihe auf, dass bei hohen Temperaturen deutlich mehr NWs entstehen.



**Abbildung 55:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $14.4 \text{ nm} \pm 2.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (c)  $11.0 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (d)  $11.6 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (a) 270 °C, (b) 300 °C, (c) 330 °C und (d) 350 °C.

Für die weiteren Untersuchungen wurden nur die Proben mit einer Reaktionstemperatur von über 270 °C verwendet, da die Probe bei 250 °C eine zu geringe Ausbeute aufwies. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 56 gezeigt.

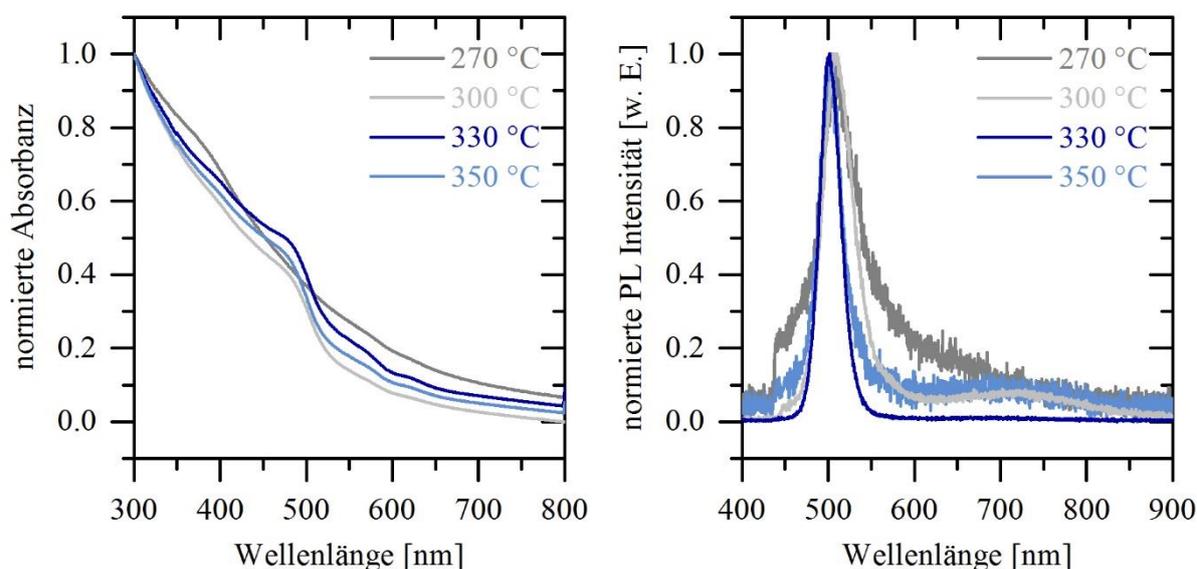


**Abbildung 56:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen 270 °C (dunkelgraue Linie), 300 °C (hellgraue Linie), 330 °C (dunkelblaue Linie) und 350 °C (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie) und CdO (PDF-Nr. 00-005-0640, braune Linie).

Die bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C synthetisierten NWs wurden schon zuvor ausführlich beschrieben. Werden diese NWs mit den NWs, die bei 330 °C und 350 °C hergestellt wurden, verglichen, so ist zu beobachten, dass die Diffraktogramme die gleichen Signale aufweisen. Somit bestehen auch diese NWs aus einer gemischten Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende. Die bei 270 °C synthetisierten NWs zeigen deutliche Unterschiede in

der Anzahl, Position und Intensität der Reflexe im Vergleich zu den anderen NWs und den Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS. Es können einige Reflexe dem CdS zugeordnet werden, andere wiederum stimmen mit den Reflexpositionen für CdO (PDF-Nr. 00-005-0640) überein. Deshalb wird vermutet, dass durch eine nicht vollständig umgesetzte Cadmiumvorläuferverbindung Verunreinigungen in der NW-Probe vorliegen.

In den in Abbildung 57 gezeigten Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind ebenfalls Unterschiede in den optischen Eigenschaften erkennbar.



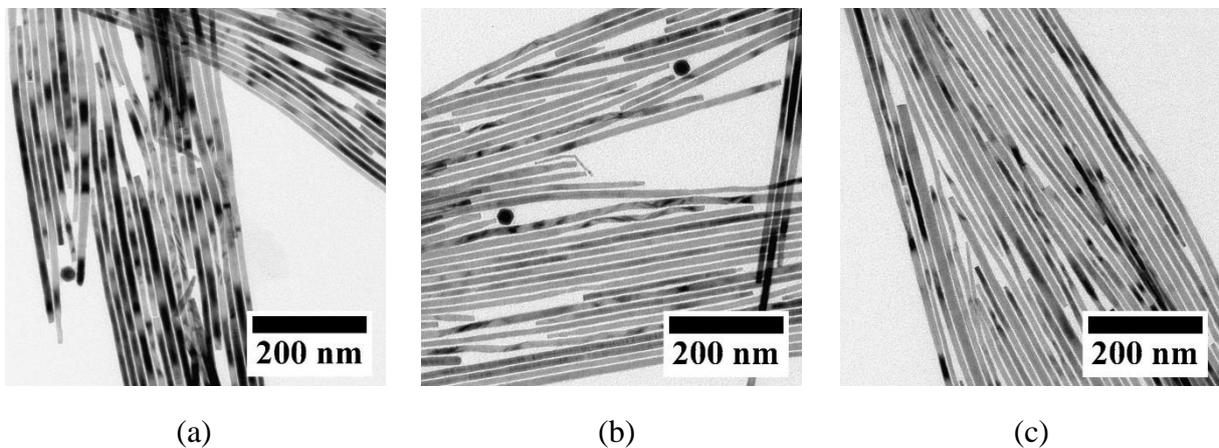
**Abbildung 57:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen 270 °C (dunkelgraue Linie), 300 °C (hellgraue Linie), 330 °C (dunkelblaue Linie) und 350 °C (hellblaue Linie).

Für die bei 270 °C hergestellten NWs ist keine Absorptionskante zu beobachten. Die NWs, die bei einer höheren Temperatur synthetisiert wurden, weisen eine Absorptionskante bei 488 nm für 300 °C auf, bei 489 nm für 330 °C und bei 487 nm für 350 °C. Bei den Fluoreszenzmessungen können auch bei diesen Proben zwei Signale beobachtet werden. ein intensives und ein schwaches Signal. Außerdem ist für die bei 270 °C und 350 °C hergestellten NWs ein stärkeres Rauschen zu sehen. Die Maxima für das Bandkantensignal liegen bei etwa 510 nm für 270 °C, bei 508 nm für 300 °C, bei 501 nm für 330 °C und bei 501 nm für 350 °C. Das Signal der Trapbande ist im Bereich von 700 nm erkennbar, wobei die bei 270 °C, 300 °C und 350 °C synthetisierten NWs eine deutlich stärker ausgeprägte Bande im Vergleich zu den bei 330 °C hergestellten NWs aufweisen. Das Spektrum dieser NWs hat ebenfalls eine

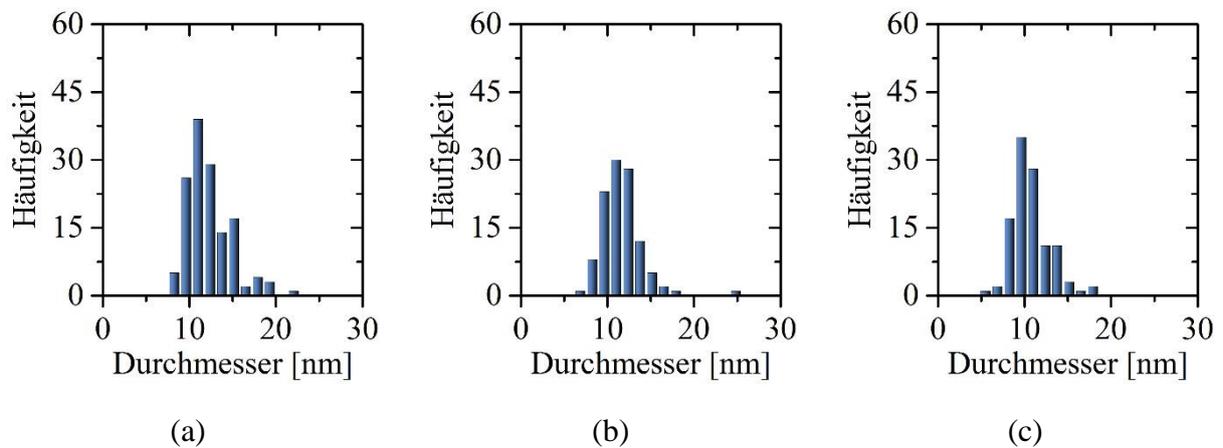
Trapbande, welche aber im Vergleich zum Bandkantensignal nur sehr schwach ist. Somit beeinflusst die Reaktionstemperatur sowohl die strukturellen als auch die optischen Eigenschaften der NWs. Anhand der gezeigten Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass für diese Synthese am besten Temperaturen von 300 °C oder 330 °C geeignet sind, um lange und einheitliche NWs mit einer relativ hohen Fluoreszenz herzustellen.

### 5.3.6 Einfluss der Reaktionszeit

Ein weiterer Syntheseparameter ist die Reaktionszeit, welche zwischen 3, 6 und 9 min variiert wurde, während alle anderen Reaktionsparameter unverändert blieben.

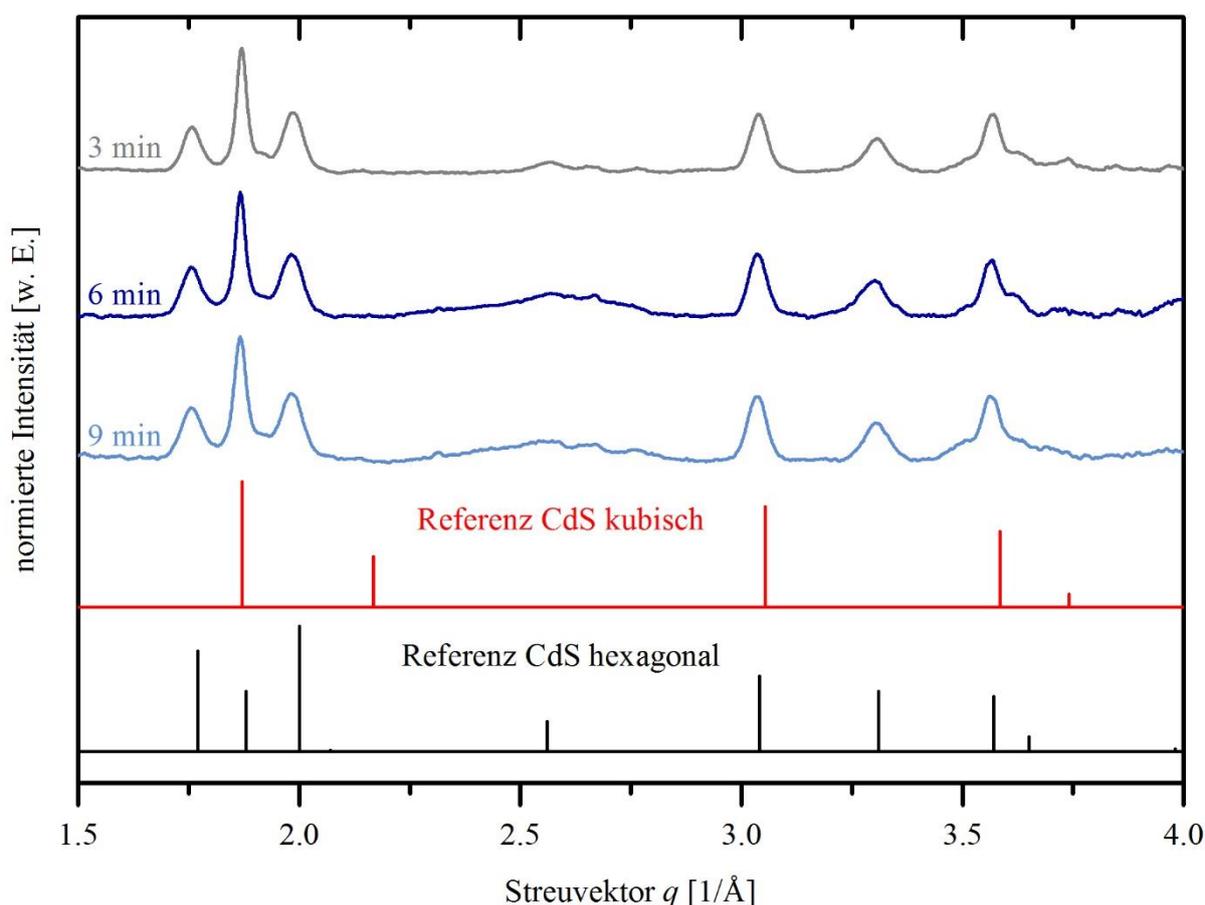


**Abbildung 58:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (a) 3 min, (b) 6 min und (c) 9 min mit einem Durchmesser von (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.3 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  und (c)  $10.2 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$ .



**Abbildung 59:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.3 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  und (c)  $10.2 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$  synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (a) 3 min, (b) 6 min und (c) 9 min.

Die in Abbildung 58 dargestellten TEM-Aufnahmen zeigen gerade NWs mit einer gleichmäßigen Form und Durchmessern zwischen 10 und 12 nm. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 59 zu sehen. Bei der durchgeführten Versuchsreihe können keine Unterschiede bei den hergestellten NWs festgestellt werden.

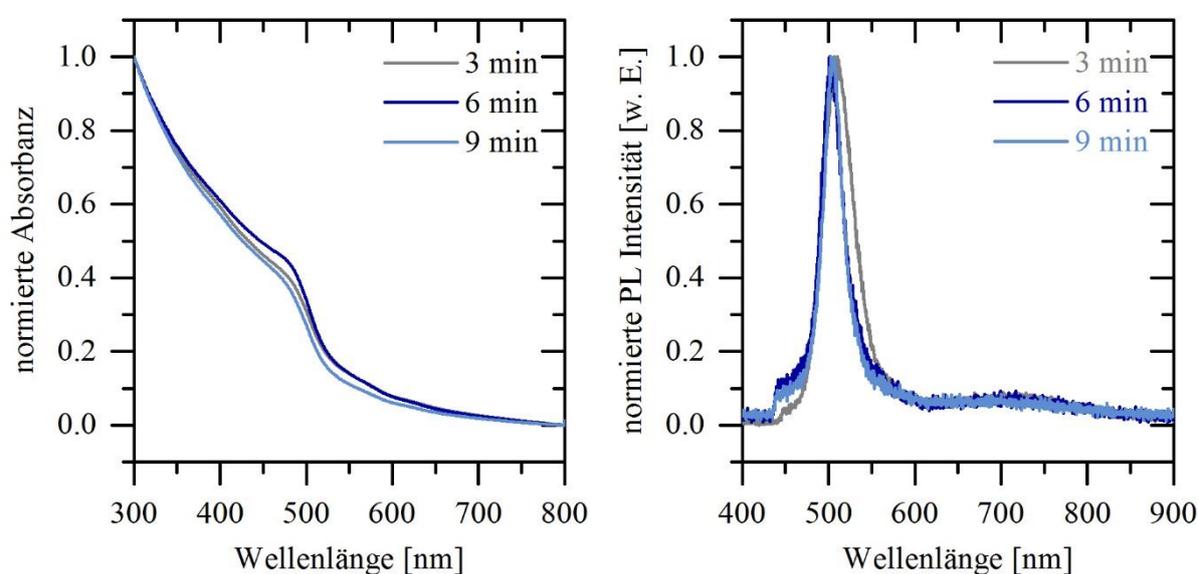


**Abbildung 60:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten 3 min (dunkelgraue Linie), 6 min (dunkelblaue Linie) und 9 min (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).

Auch diese NWs wurden ebenfalls mittels XRD-Messungen untersucht. Die in Abbildung 60 gezeigten Röntgendiffraktogramme weisen, wie die anderen bisher vorgestellten CdS-NWs, die typischen Reflexe für CdS auf. Der Vergleich der Reflexpositionen von den NWs mit denen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS zeigt eine gute Übereinstimmung und auch die Überlagerung der kubischen und hexagonalen Reflexe ist zu sehen. Somit bestehen auch diese NWs aus einer gemischten Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende. Da alle NWs dieser Versuchsreihe zu

den gleichen Ergebnissen führen, hat in diesem Fall die Reaktionszeit keinen Einfluss auf die Kristallstruktur.

Die Spektren der Absorptions- und Fluoreszenzmessungen sind in Abbildung 61 dargestellt. Die Absorptionskante liegt für die bei einer Reaktionszeit von 3 min hergestellten NWs bei 488 nm, für die bei 6 min bei 489 nm und für die bei 9 min bei 488 nm. Bei den Fluoreszenzmessungen sind sowohl Bandkanten- als auch Trapsignal zu sehen. Das Bandkantensignal liegt für die NWs, die mit einer Reaktionszeit von 3 min synthetisiert wurden, bei 508 nm, für die mit 6 min bei 501 nm und für die mit 9 min bei 505 nm. Das Trapsignal ist für alle drei Proben im Bereich von 700 nm zu beobachten. Somit hat die Reaktionszeit, wie erwartet, auch keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der NWs.

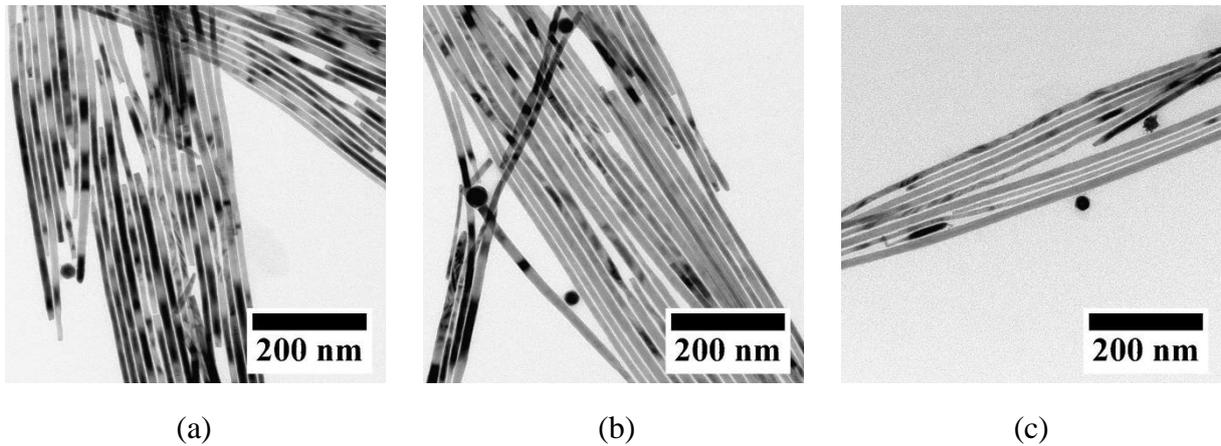


**Abbildung 61:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten 3 min (dunkelgraue Linie), 6 min (dunkelblaue Linie) und 9 min (hellblaue Linie).

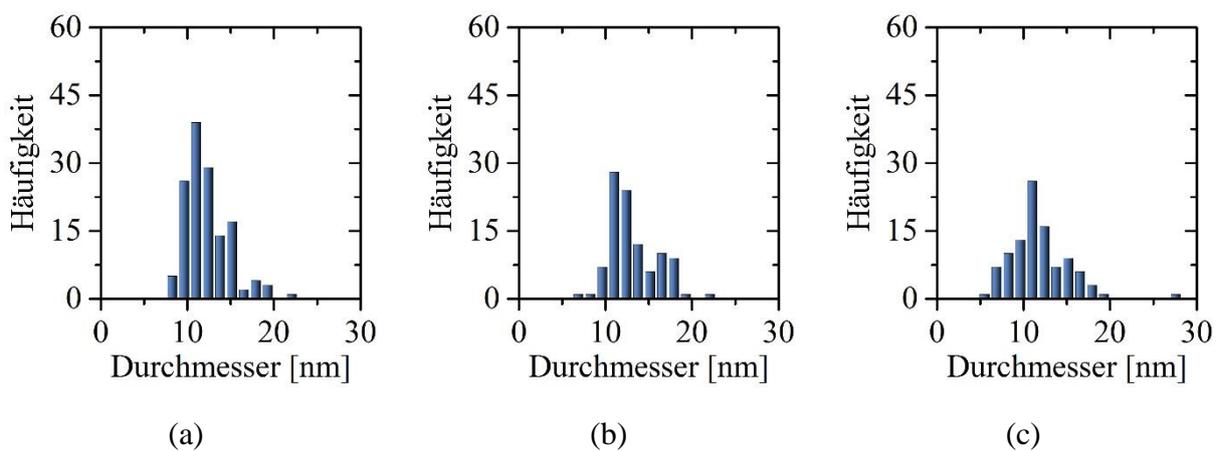
### 5.3.7 Einfluss des TOP

Mit der folgenden Versuchsreihe sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Erhöhung der TOP-Menge auf die Synthese hat. Denn bei der Standardsynthesevorschrift wird nur eine sehr geringe Menge TOP eingesetzt, was einem TOP/TOPO-Verhältnis von 0.11:1.0 entspricht. Wird die Menge an TOP ungefähr verdoppelt bzw. verfünffacht, können ebenso NWs mit einer gleichmäßigen Form und Struktur hergestellt werden. Der Durchmesser der NWs liegt im

Bereich von 11 bis 12 nm. TEM-Aufnahmen dieser NWs sind in Abbildung 62 gezeigt und die zugehörigen Histogramme in Abbildung 63.



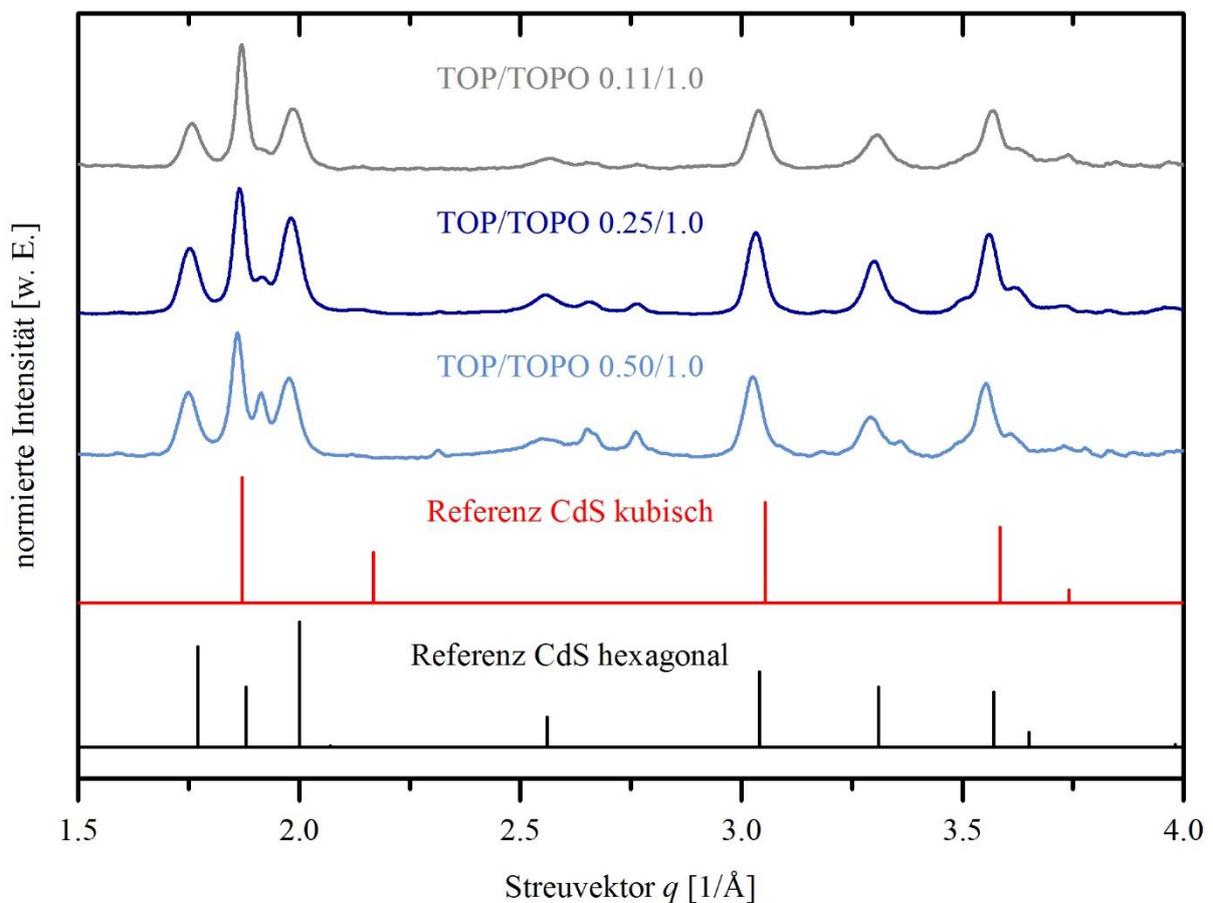
**Abbildung 62:** TEM-Aufnahmen von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen (a) 0.11:1.0, (b) 0.25:1.0 und (c) 0.50:1.0 mit einem Durchmesser von (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.8 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c)  $11.2 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$ .



**Abbildung 63:** Histogramme vom Durchmesser der CdS-NWs (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $11.8 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c)  $11.2 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$  synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen (a) 0.11:1.0, (b) 0.25:1.0 und (c) 0.50:1.0.

In welcher Weise die Erhöhung der TOP-Menge einen Einfluss auf die Kristallstruktur der NWs hat, wurde mittels XRD-Messungen untersucht. Die Probe mit einem TOP/TOPO-Verhältnis von 0.11:1.0 wurde nach der Standardsynthesevorschrift hergestellt und schon zuvor ausführlich beschrieben. Werden diese NWs mit den mit einem TOP/TOPO-Verhältnis von 0.25:1.0 und 0.50:1.0 hergestellten NWs verglichen, so ist zu beobachten, dass die Diffraktogramme die gleichen Signale aufweisen, wobei mit zunehmender TOP-Menge zusätzliche Signale erkennbar sind, die weder mit den Reflexen des hexagonalen (PDF-Nr. 00-

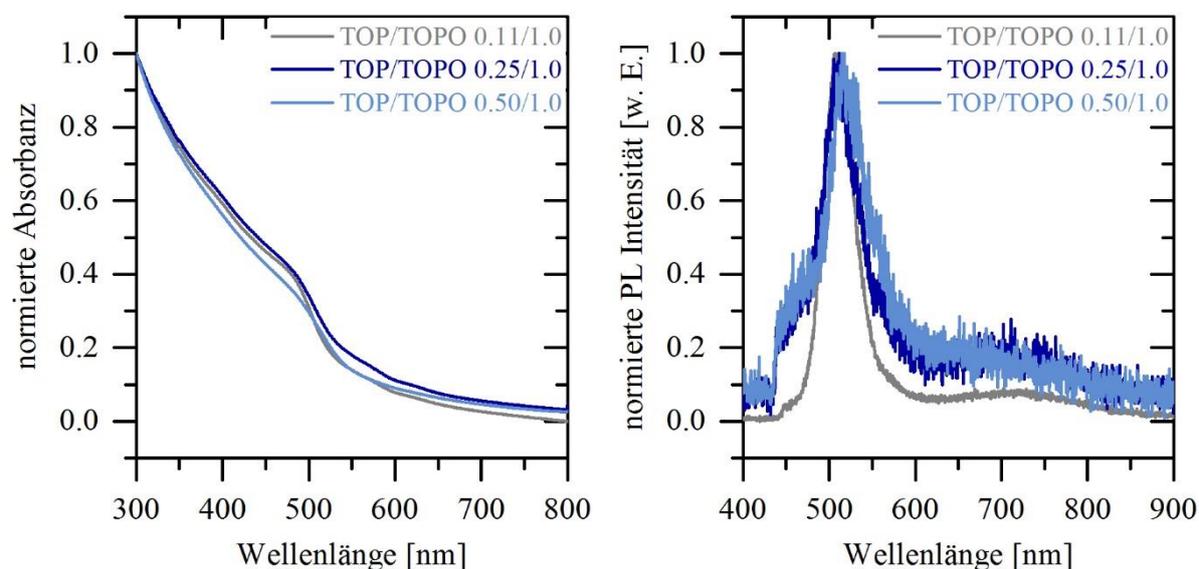
001-0780) noch des kubischen (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS der Referenzdiffraktogramme übereinstimmen. Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass auch die NWs dieser beiden Proben aus einer gemischten Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende bestehen. Weiterhin wird vermutet, dass die Erhöhung der TOP-Menge aufgrund der zusätzlichen Signalen zur einer veränderten Kristallstruktur führt, die jedoch bisher nicht zugeordnet werden kann. Deshalb sind hier weitere Versuche notwendig, um zu untersuchen, ob die Kristallstruktur auch weiterhin beeinflusst wird, wenn ein TOP/TOPO-Verhältnis von 1.0:1.0 oder sogar 2.0:1.0 verwendet wird.



**Abbildung 64:** Röntgendiffraktogramme der CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen 0.11:1.0 (dunkelgraue Linie), 0.25:1.0 (dunkelblaue Linie) und 0.50:1.0 (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie) und kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie).

Die aufgenommenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser NWs sind in Abbildung 65 dargestellt. Die Absorptionsspektren zeigen alle drei einen ähnlichen Verlauf und die Absorptionskanten aller drei Proben liegen bei 488 nm. Bei den Fluoreszenzspektren sind

sowohl das Bandkantensignal als auch das Signal der Trapbande zu sehen. Die Maxima für das intensivere Signal liegt für die mit einem TOP/TOPO-Verhältnis von 0.11:1.0 und 0.25:1.0 hergestellten NWs bei 509 nm und für die mit 0.50:1.0 bei 516 nm. Die Trapbandensignale sind für alle drei NW-Proben im Bereich von 700 nm zu erkennen. Außerdem kann beobachtet werden, dass mit der Erhöhung der zugegebenen TOP-Menge ein deutlich stärkeres Rauschen im Spektren erkennbar ist. Wie schon eben erwähnt, sind bei dieser Versuchsreihe noch weitere Experimente notwendig, um den Einfluss der TOP und TOPO Liganden genauer beschreiben zu können. Aber in der Literatur ist bereits aus Untersuchungen an CdSe-Nanokristallen bekannt, dass TOPO Liganden in Kombination mit Aminen zu einer höheren Kristallinität der Nanokristalle führen und somit auch bessere Quantenausbeuten aufweisen als CdSe-Nanokristalle mit TOP Liganden.<sup>[132]</sup> Somit ist vermutlich ein geringe Menge an TOP zielführender, um kristalline, fluoreszierende NWs herzustellen.



**Abbildung 65:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen 0.11:1.0 (dunkelgraue Linie), 0.25:1.0 (dunkelblaue Linie) und 0.50:1.0 (hellblaue Linie).

Mit den in dieser Arbeit gezeigten Versuchsreihen zu CdS-NWs konnte eine Standardsynthesevorschrift zur Herstellung von CdS-NWs mittels SLS-Wachstum entwickelt werden. Durch die Variation der Bi-NPs konnten NWs unterschiedlicher Durchmesser im Bereich von 7 bis 15 nm, bis hin zu quantisierten NWs produziert werden. Der Einsatz von unterschiedlichen Phosphonsäuren zeigt, dass diese die optischen Eigenschaften beeinflussen. Je länger die Alkylkette der Phosphonsäure ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen zwischen der NW-Oberfläche und den Liganden. Auch die Untersuchungen zum

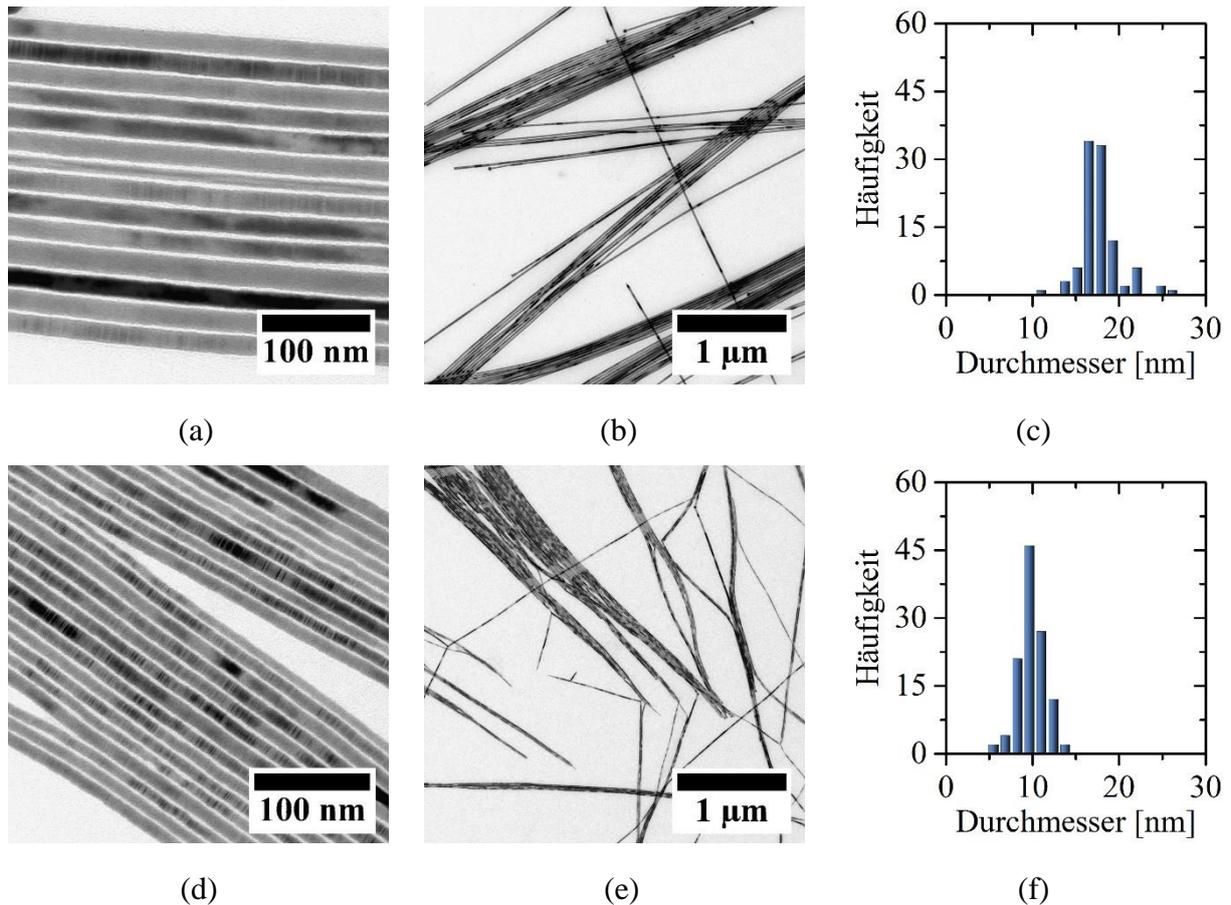
Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnisse ergeben, dass Phosphonsäuren mit einer langen Alkylkette besser für die Herstellung von NWs geeignet sind. Das optimale Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis liegt bei 0.5:1.0 und das Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis bei 1.0:1.0. Mit steigendem Schwefelanteil in der Synthese fungieren die einzelnen Schwefel-Atome auch als Liganden, die Fehlstellen an der NW-Oberfläche absättigen können, sodass die Trapbande bei den Fluoreszenzmessungen kleiner wird. Reaktionstemperaturen im Bereich von 330 °C sind am bestens geeignet, um lange und einheitliche NWs mit einer relativ hohen Fluoreszenz herzustellen. Die Verwendung von geringen Mengen an TOP ist zielführender, um kristalline, fluoreszierende NWs zu synthetisieren.

### **5.4 Synthese der Cadmiumselenid und -tellurid-Nanodrähte**

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Standardsynthese zur Herstellung von CdS-NWs auch für die Synthese von CdSe- und CdTe-NWs genutzt werden kann. Es wurden dieselben Reaktionsbedingungen verwendet, nur die Schwefelvorläuferverbindung wurde durch eine Selen- (Se/TOP) bzw. Tellurvorläuferverbindung (Te/TOP) ersetzt. Für die Bi-NPs wurden folgende Größen verwendet: 27.8 nm  $\pm$  1.3 nm und 6.5 nm  $\pm$  0.9 nm.

#### **Synthese der Cadmiumselenid-Nanodrähte**

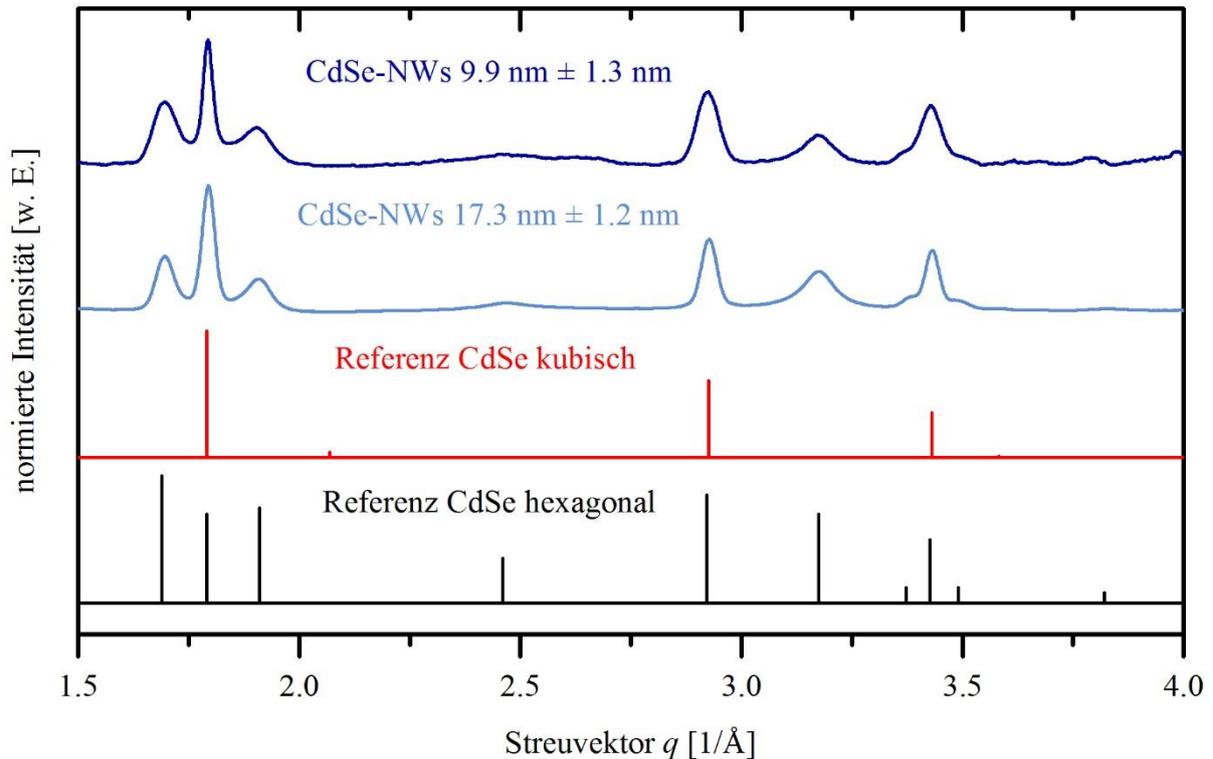
In Abbildung 66 sind TEM-Aufnahmen von CdSe-NWs mit den zugehörigen Histogrammen in zwei verschiedenen Größen zu sehen. Es sind gerade und gleichmäßig gewachsene NWs erkennbar. Die 27.8 nm großen Bi-NPs führen zu NWs mit einem Durchmesser von 17.3 nm  $\pm$  1.2 nm und aus den 6.5 nm großen Bi-NPs ergeben sich NWs mit Durchmessern von 9.9 nm  $\pm$  1.3 nm.



**Abbildung 66:** TEM-Aufnahmen mit den zugehörigen Histogrammen von CdSe-NWs mit einem Durchmesser von (a)-(c)  $17.3 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  und (d)-(e)  $9.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ .

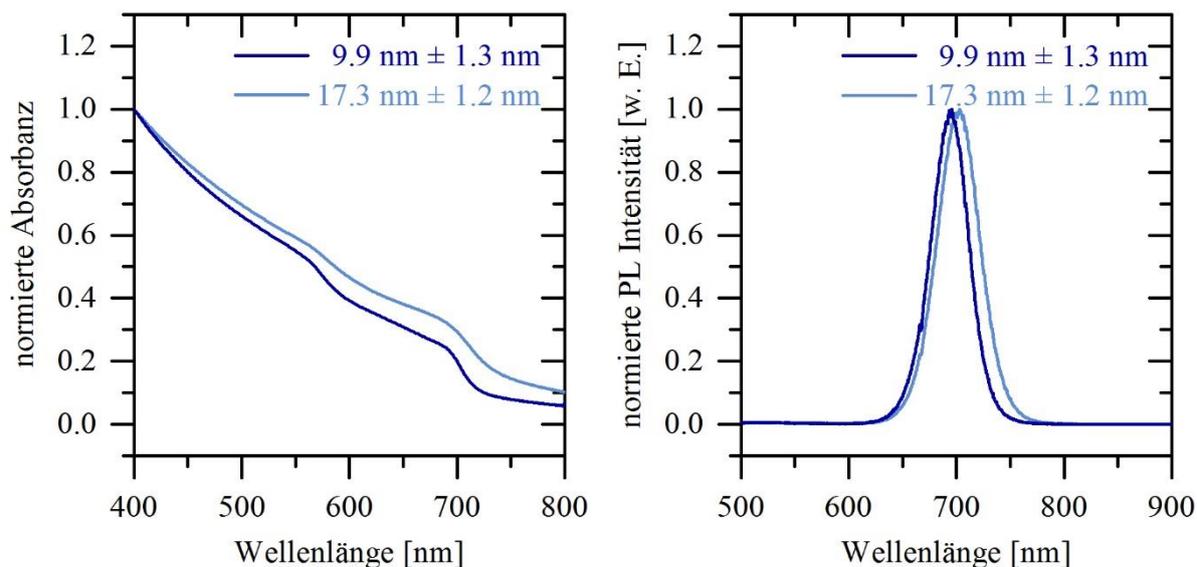
Die in Abbildung 67 dargestellten Röntgendiffraktogramme der CdSe-NWs zeigen die gleichen Reflexe. Werden diese anhand ihrer Position mit den Reflexen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-008-0459) und kubisches (PDF-Nr. 01-088-2346) CdSe verglichen, stimmen sie sowohl mit denen des Referenzdiffraktogramms für hexagonales als auch für kubisches CdSe überein. Besonders interessant sind die ersten drei Reflexe im Bereich von  $1.5$  bis  $2.0 \text{ \AA}^{-1}$  der gemessenen Probe, die alle drei nebeneinanderliegen, wobei der mittlere Reflex die höchste Intensität aufweist. Im Vergleich mit der Referenz des hexagonalen CdSe zeigt der (100)-Reflex die höchste Intensität und die beiden rechts daneben liegenden (002)- und (101)- Reflexe eine etwas geringere. In dem Referenzdiffraktogramm des kubischen CdSe hat der (111)-Reflex die höchste Intensität, was sehr gut mit dem gemessenen Reflex übereinstimmt. Da sich die Reflexe für hexagonales und kubisches CdSe in allen Bereichen überlagern, kann nur anhand der beschriebenen Intensitäten der Reflexe vermutet werden, dass eine gemischte Kristallstruktur vorliegt, die zu gleichen Anteilen hexagonale und kubische

Bereiche aufweist. Bereits aus der Literatur ist für CdSe-NWs bekannt, dass sie aus einer gemischten Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende bestehen.<sup>[28,31,33]</sup>



**Abbildung 67:** Röntgendiffraktogramme der CdSe-NWs mit einem Durchmesser von  $9.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $17.3 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-008-0459, schwarze Linie) und kubisches CdSe (PDF-Nr. 01-088-2346, rote Linie).

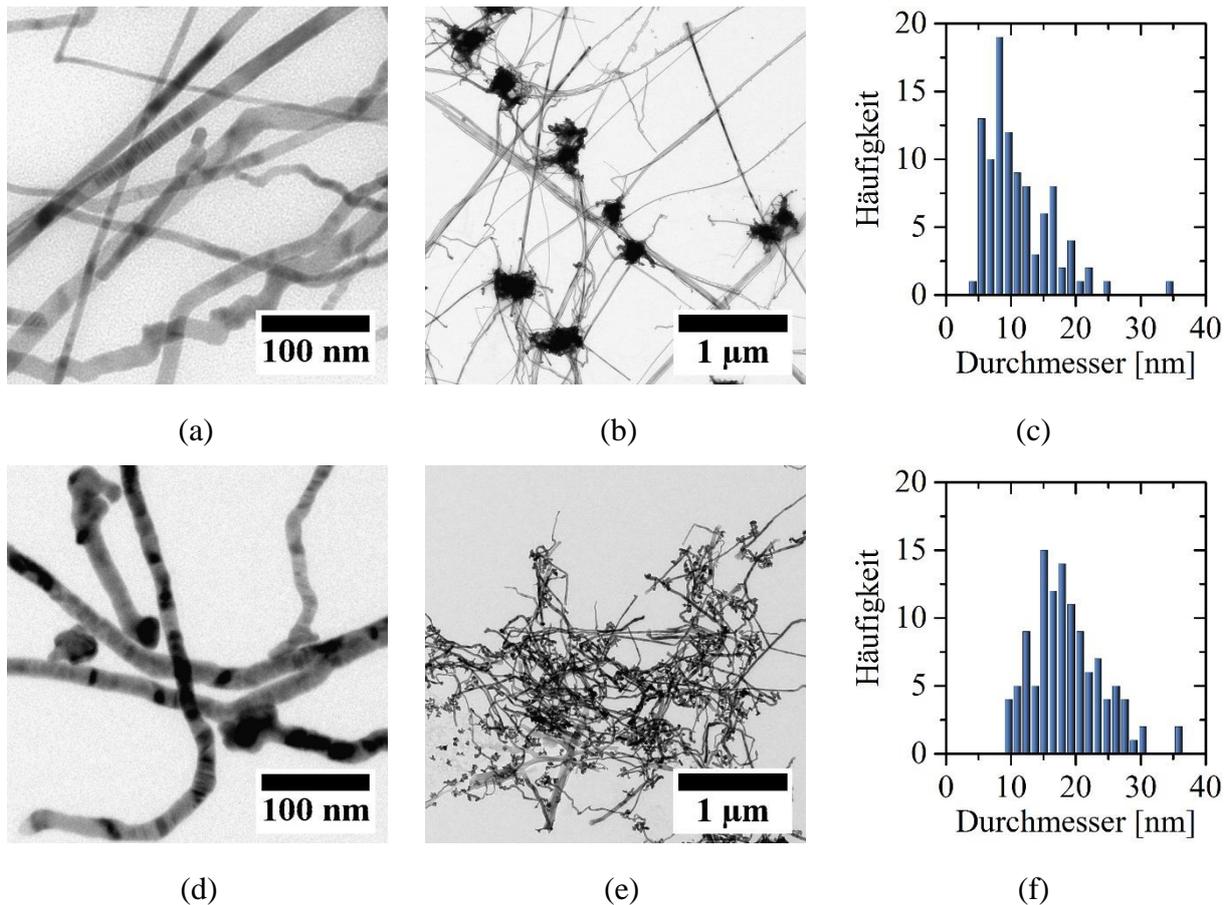
Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der CdSe-NWs sind in Abbildung 68 gezeigt. Für die  $17.3 \text{ nm}$  dicken NWs liegt die Absorptionskante bei  $696 \text{ nm}$  und für die Dünneren mit  $9.9 \text{ nm}$  Durchmesser bei  $693 \text{ nm}$ . Das Fluoreszenzmaximum für die dicken CdSe-NWs ist bei  $703 \text{ nm}$  und für die Dünneren bei  $695 \text{ nm}$ . CdSe als Bulkmaterial besitzt eine direkte Bandlücke bei  $1.75 \text{ eV}$  ( $708 \text{ nm}$ ) und einen Exziton-Bohr-Radius von  $5.4 \text{ nm}$ . Anhand dieser Ergebnisse ist erkennbar, dass die dünnen CdSe-NWs eine Quantisierung aufweisen. Außerdem stimmen die hier gezeigten Ergebnisse mit bereits aus der Literatur bekannten spektroskopischen Untersuchungen überein.<sup>[28,31,33]</sup>



**Abbildung 68:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-NWs mit einem Durchmesser von  $9.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$  (dunkelblaue Linie) und  $17.3 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$  (hellblaue Linie).

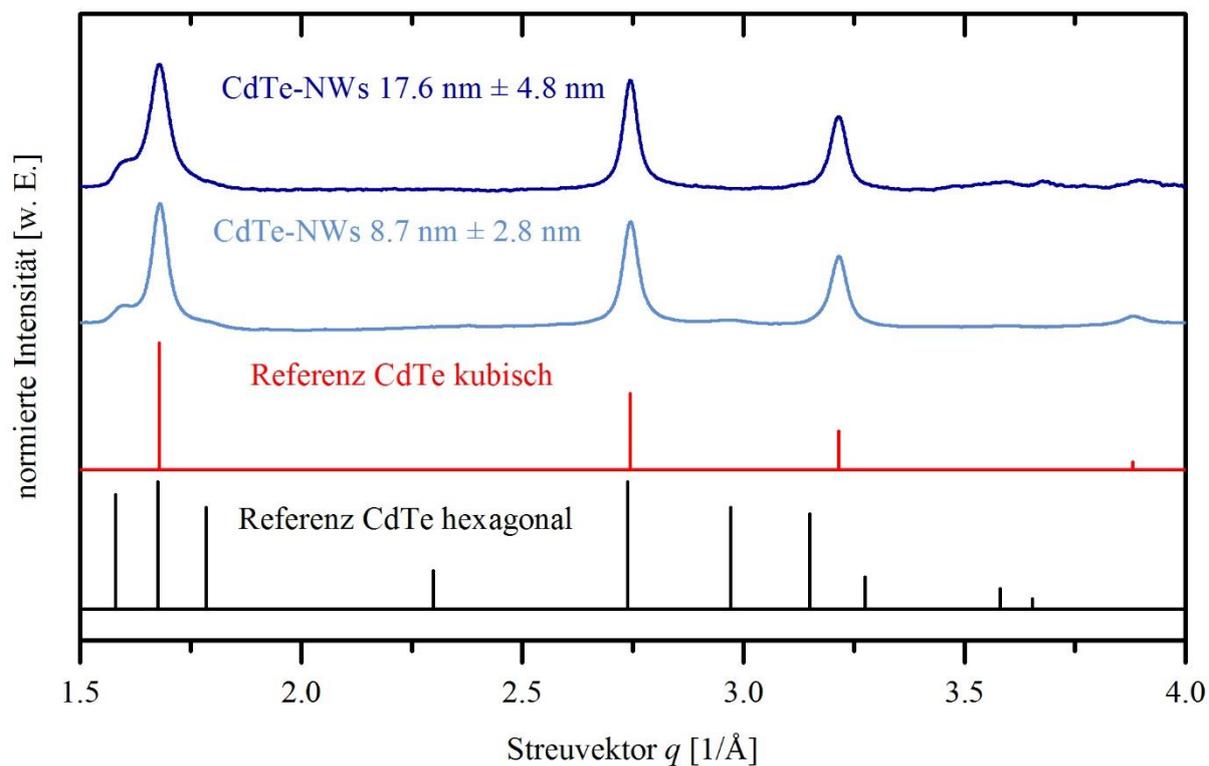
### Synthese der Cadmiumtellurid-Nanodrähte

Die TEM-Aufnahmen der synthetisierten CdTe-NWs mit den zugehörigen Histogrammen sind in Abbildung 69 dargestellt. Diese NWs weisen ein nicht so gerades und gleichmäßiges Wachstum auf, wie die zuvor gezeigten CdSe-NWs (siehe Abbildung 66). Es ist zu sehen, dass NWs mit unterschiedlichen Durchmessern im Bereich von 5 bis 35 nm gebildet wurden, sodass in diesem Fall eine sehr breite Durchmesser-Verteilung im Vergleich zu den CdSe-NWs vorliegt. Außerdem sind an einigen Stellen inselartige Ansammlungen der NWs zu beobachten und sie weisen vermehrt Knicke auf. Der Durchmesser der NWs, welche aus den 27.8 nm großen Bi-NPs hergestellt wurden, beträgt  $8.7 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$ . Für die aus den 6.5 nm großen Bi-NPs synthetisierten NWs liegt der Durchmesser bei  $17.6 \text{ nm} \pm 4.8 \text{ nm}$ . Diese Durchmesser weisen starke Abweichungen auf und theoretisch wäre für die 6.5 nm großen Bi-NPs ein deutlich kleinerer Durchmesser zu erwarten gewesen, was eventuell durch Aggregatbildung der Bi-NPs nicht möglich war. Deshalb sollte dies in weiteren Experimenten noch genauer untersucht werden. Zur Optimierung der Durchmesser-Verteilung wurde die Reaktionstemperatur bei der CdTe-NWs Synthese variiert, wobei alle anderen Reaktionsparameter konstant gehalten wurden. Hierbei wurde beobachtet, dass kein Wachstum von CdTe-NWs unterhalb oder oberhalb von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  stattfand.

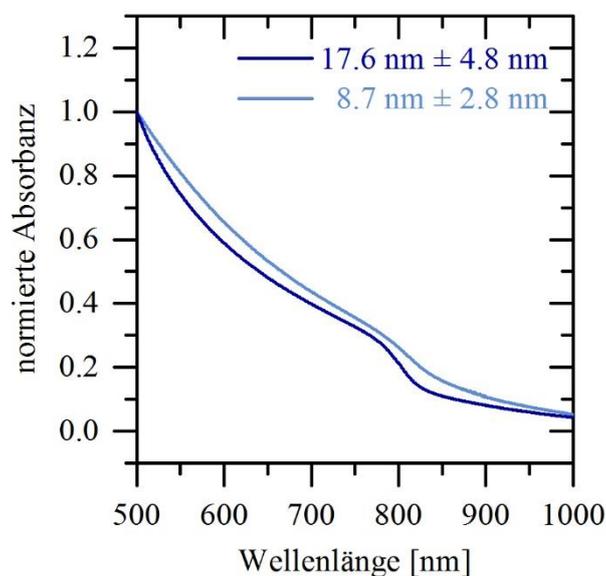


**Abbildung 69:** TEM-Aufnahmen mit dem zugehörigen Histogramm von CdTe-NWs mit einem Durchmesser von (a)-(c)  $8.7 \text{ nm} \pm 2.8 \text{ nm}$  und (d)-(e)  $17.6 \text{ nm} \pm 4.8 \text{ nm}$ .

Die Röntgendiffraktogramme der CdTe-NWs ist in Abbildung 70 dargestellt. Es sind mehrere Reflexe zu sehen, welche anhand ihrer Position mit den Reflexen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-019-0193) und kubisches (PDF-Nr. 00-015-0770) CdTe verglichen werden. Die gemessenen Reflexe stimmen mit denen des Referenzdiffraktogramms für kubisches CdTe überein. Eine hexagonale Kristallstruktur ist bei diesen NWs nicht vorhanden. Somit handelt es sich bei den hergestellten CdTe-NWs vermutlich um eine nahezu reine Zinkblendestruktur. Dieses Ergebnis ist sehr ungewöhnlich, da die meisten mittels SLS-Wachstum hergestellten CdTe-NWs zum einen ein gerades Wachstum zeigen und zum anderen ebenfalls aus einer Mischstruktur aus Wurtzit und Zinkblende bestehen.<sup>[60,69,101,102]</sup> Die Spektren der optischen Untersuchungen an den CdTe-NWs sind in Abbildung 71 gezeigt. Die Absorptionskante für die 8.7 nm großen CdTe-NWs ist nur sehr schwach ausgeprägt und liegt etwa bei 789 nm. Bei den CdTe-NWs mit einem Durchmesser von 17.6 nm ist eine deutliche Schulter bei 792 nm erkennbar. CdTe als Bulkmaterial besitzt eine direkte Bandlücke bei 1.43 eV (867 nm) und einen Exziton-Bohr-Radius von 7.5 nm. Für beide Proben konnte bei den Fluoreszenzmessungen kein Signal detektiert werden.



**Abbildung 70:** Röntgendiffraktogramm der CdTe-NWs mit einem Durchmesser von 17.6 nm  $\pm$  4.8 nm (dunkelblaue Linie) und 8.7 nm  $\pm$  2.8 nm (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales (PDF-Nr. 00-019-0193, schwarze Linie) und kubisches CdTe (PDF-Nr. 00-015-0770, rote Linie).



**Abbildung 71:** Absorptionsspektren von CdTe-NWs mit einem Durchmesser von 17.6 nm  $\pm$  4.8 nm (dunkelblaue Linie) und 8.7 nm  $\pm$  2.8 nm (hellblaue Linie).

## 5.5 Vergleich von InP- mit CdS-, CdSe- und CdTe-Nanodrähten

In dieser Arbeit wurden erfolgreich NWs mittels SLS-Wachstum hergestellt, die aus vier verschiedenen Materialien (InP, CdS, CdSe und CdTe) bestehen. In Abschnitt 2.4 wurde schon kurz ein Überblick über einige aus der Literatur bekannten Synthesen dieser Materialien gegeben. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen.

Grundlegend für eine erfolgreiche Synthese der NWs mittels SLS-Wachstum sind monodisperse Bi-NPs. Durch die Verwendung von unterschiedlich großen Bi-NPs ist es bei den meisten Synthesen möglich NWs mit verschiedenen Durchmesser herzustellen. Die Synthese von InP-NWs erfolgte bei Temperaturen von 270 °C in einem nicht-koordinierendem Lösungsmittel (Polydecen). Außerdem waren in der Reaktionslösung noch Liganden wie HDA, OPA, TOP, TOPO und DOA enthalten, welche vermutlich mit der Oberfläche der NWs wechselwirken oder sogar an die Fehlstellen binden. Die entstandenen NWs hatten keine gerade Form, sondern wiesen viele Knicke und Knäuelbildungen auf, was mit kleiner werdendem Durchmesser deutlich zunahm. Die InP-NWs hatten eine kubische Kristallstruktur und zeigten keine Absorptionskante und keine Fluoreszenz.

Für die Herstellung von CdS-NWs erfolgte in dem koordinierenden Lösungsmittel TOPO bei Reaktionstemperaturen von 300 °C. Als Liganden wurden verschiedene Phosphonsäuren (ODPA, TDPA oder OPA) sowie TOP verwendet. Diese Synthese wurde auch genauso für die CdSe- und CdTe-NWs angewendet, nur dass die Schwefelvorläuferverbindung durch Selen oder Tellur ersetzt wurde. Für die CdS- als auch CdSe-NWs wurde ein gerades und gleichmäßiges Wachstum beobachtet. Die NWs beider Materialien wiesen eine gemischte Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende auf, wobei der Wurtzitanteil deutlich überwog. Auch bei den Absorptions- und Fluoreszenzmessungen waren eindeutige materialspezifische Signale zu beobachten. Die CdTe-NWs hingegen ähnelten in ihrer Form und ihrem Wachstum sehr den InP-NWs. Sie wiesen auch viele Knicke und Knäuelbildungen auf. Außerdem zeigten die Durchmesser eine sehr breite Größenverteilung. Bei der Kristallstruktur der CdTe-NWs lag eine kubische Struktur vor. Es konnte eine Absorption für die CdTe-NWs gemessen werden, welche auch im zu erwartenden Bereich auftrat. Fluoreszenz konnte nicht beobachtet werden. Da die CdTe-NWs von den Ergebnissen her sehr den InP-NWs ähnelten, wurde außerdem versucht, durch Variation der Reaktionstemperatur die CdTe-NWs Synthese zu optimieren, um

bessere Durchmesserverteilungen zu erhalten. Hierbei wurde beobachtet, dass mit diesen Syntheseparametern kein Wachstum von CdTe-NWs unterhalb oder oberhalb von 300 °C stattfand. Eine weitere interessante Beobachtung war die nach der Synthese vorhandene Menge an NWs (Ausbeute), welche nach dem Zentrifugieren durch optische Betrachtung verglichen wurde. Bei den Synthesen der InP-, CdSe- und CdTe-NWs war eine ausreichende Probenmenge für die weiteren Untersuchungen vorhanden. Bei den CdS-NWs hingegen schwankte die quantitative Ausbeute von Synthese zu Synthese sehr stark, sodass teils nicht genügend Probe zur Verfügung stand, um die NWs anschließend strukturell und optisch untersuchen zu können. Anhand dieser vier verschiedenen Materialien zeigte sich, dass die Synthesebedingungen für III-V- und II-VI-Halbleiternanodrähten Unterschiede aufweisen. Außerdem kann ausgehend von den Ergebnissen in dieser Arbeit eine allgemeine Vermutung aufgestellt werden, dass gleichmäßig gerade gewachsene NWs (wie CdSe und CdS) mit einer hauptsächlich hexagonalen Kristallstruktur Fluoreszenz zeigen, die spektroskopisch bei RT untersucht werden kann. Wohingegen NWs (wie InP und CdTe) mit einer reinen Zinkblendestruktur im Wachstum zu vielen Knicken und Knäuelbildungen neigen und keine Fluoreszenz bei RT zeigen.

### 5.6 Synthese von Kern/Schale-Nanodrähten

Mit dem Ziel die Fluoreszenz der InP-NWs zu steigern, werden die InP-NWs mit unterschiedlichen Schalenmaterialien wie CdS, CdSe, ZnS und ZnSe beschichtet. Das Schalenwachstum wird mittels verschiedener nasschemischer Methoden direkt im Anschluss an die eigentliche NW-Synthese durchgeführt, da die reinen InP-NWs sehr luftempfindlich sind. Die Herstellung einer CdS- und ZnS-Schale erfolgt zunächst durch die Zugabe einer *single-source* Vorläuferverbindung wie Cd(DDTC)<sub>2</sub> und Zn(DDTC)<sub>2</sub>. Eine weitere Methode zur Synthese der vier verschiedenen Schalen wird unter Verwendung der Vorläuferverbindungen Cd(acac)<sub>2</sub> oder Zn(acac)<sub>2</sub> mit anschließender Zugabe von DDT oder Se/TOP durchgeführt. Als dritte Synthesemethode für die Herstellung von ZnS- und ZnSe-Schalen wird eine Zugabe der Vorläuferverbindungen Zn(acac)<sub>2</sub>/TOP und S/TOP bzw. Se/TOP in mehreren aufeinanderfolgenden Zyklen genutzt. Die detaillierten Durchführungen dieser Synthesen sind im Experimententeil in Abschnitt 4 gezeigt. Mit diesen unterschiedlichen Methoden ist es möglich, InP-NWs erfolgreich mit anorganischen Materialien zu beschichten und die entwickelten Methoden können zum Teil auf das CdS-NWs System übertragen werden.

Eine Bestimmung der Durchmesser der Kern/Schale-NWs bzw. der genauen Schalendicke war aufgrund der sehr geringen quantitativen Ausbeute an NWs nicht möglich.

### 5.6.1 InP/CdS-Kern/Schale-Nanodrähte

Die in Abschnitt 5.2 vorgestellten InP-NWs zeigen, wie schon erwähnt, keine Fluoreszenz. Eine Möglichkeit, um die optischen Eigenschaften von Nanostrukturen zu beeinflussen, ist das Aufwachsen von Schalenmaterialien. Im Folgenden werden zwei verschiedene Syntheserouten vorgestellt, mit denen es möglich war, eine Schale aus CdS um die InP-NWs zu wachsen. CdS besitzt in der kubischen Kristallstruktur eine Gitterkonstante von  $5.83 \text{ \AA}$ , welche sehr ähnlich zur Gitterkonstante des kubischen InP mit  $5.87 \text{ \AA}$  ist und die Gitterfehlpassung somit bei nur etwa 0.9% liegt. Zunächst wird die *single-source* Vorläuferverbindung  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  verwendet. Die Strukturformel ist in Abbildung 72 dargestellt.

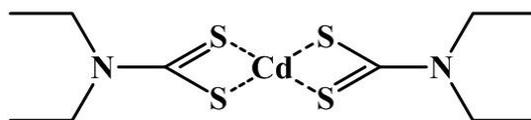
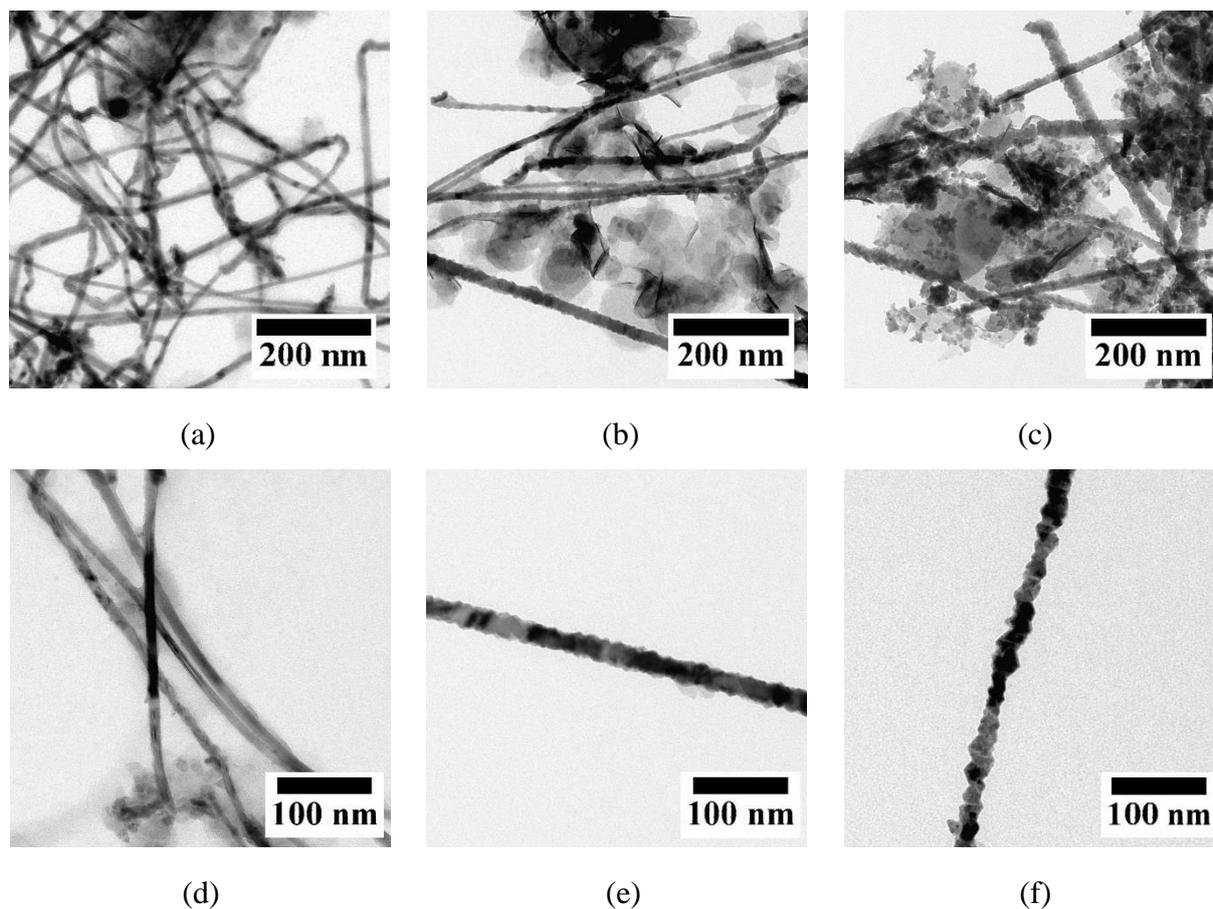


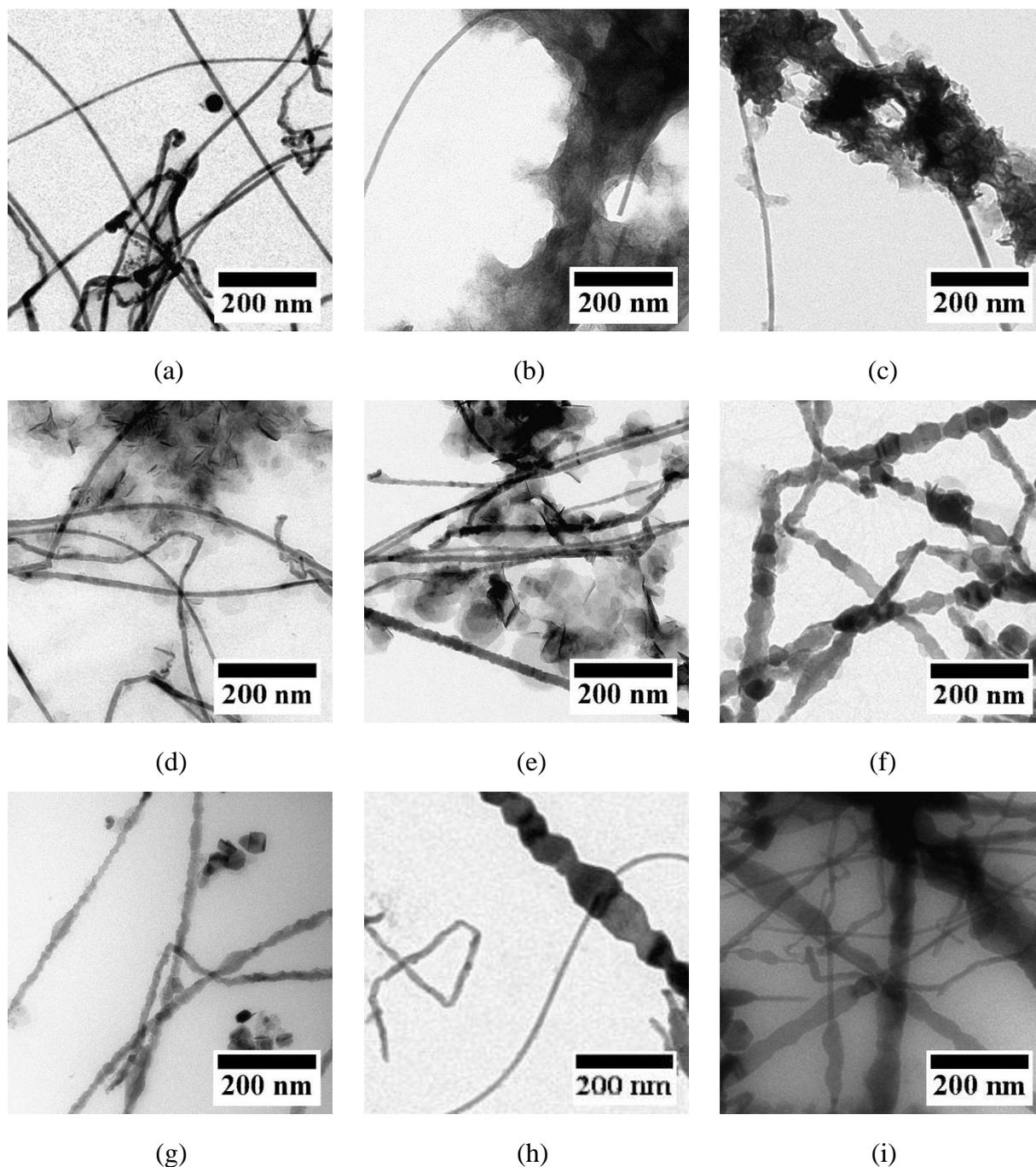
Abbildung 72: Strukturformel von  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$ .

Da von den InP-NWs eine Bestimmung der Konzentration nach der Synthese nicht möglich ist, werden als Berechnungsgrundlage die eingesetzten Stoffmengen der Vorläuferverbindungen verwendet. Es werden zunächst Experimente mit verschiedenen Stoffmengen des eingesetzten  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  in Anlehnung an die eingesetzten Stoffmengen der Indium- (0.246 mmol) und Phosphorvorläuferverbindungen (0.20 mmol) aus der Kernsynthese durchgeführt. Hierfür wurden Stoffmengen von 0.075 mmol, 0.150 mmol und 0.300 mmol von  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  verwendet. Die TEM-Aufnahmen der NWs, welche mit unterschiedlichen Stoffmengen von  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  hergestellt worden sind, sind in Abbildung 73 gezeigt. Bei einer Stoffmenge von 0.075 mmol  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  ist kein Schalenwachstum auf den NWs erkennbar. Eine Erhöhung der Stoffmenge führt zum Schalenwachstum auf den NWs. Sowohl bei einer verwendeten Stoffmenge von 0.150 mmol als auch bei 0.300 mmol kann eine raue und hügelige Schale auf den NWs beobachtet werden. Als Nebenprodukte sind in diesen beiden Proben Nanoplättchen zu beobachten, wobei der Nanoplättchen in Abbildung 73(b) größer sind als in Abbildung 73(c).



**Abbildung 73:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen  $\text{Cd(DDTC)}_2$  Stoffmengen von (a), (d) 0.075 mmol, (b), (e) 0.150 mmol und (c), (f) 0.300 mmol.

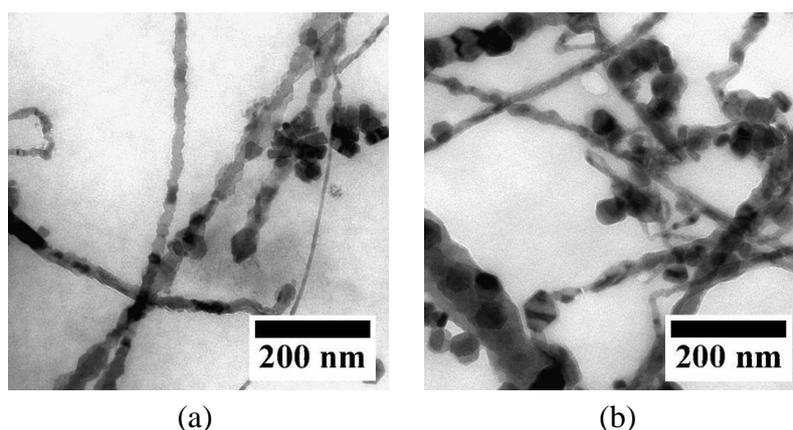
Zwei weitere wichtige Syntheseparameter sind die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit. Hierfür wurden Versuche in einem Temperaturbereich von 80 °C bis 320 °C durchgeführt, da die Temperatur möglicherweise auch einen Einfluss auf die Bildung der Nebenprodukte haben könnte. In Abbildung 74 sind TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur gezeigt.



**Abbildung 74:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von (a) 80 °C, (b) 120 °C, (c) 160 °C, (d) 200 °C, (e) 240 °C, (f) 260 °C, (g) 280 °C, (h) 300 °C und (i) 320 °C.

Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C ist kein Schalenwachstum erkennbar. Im Bereich von 120 °C bis 200 °C ist weiterhin keine Schale zu sehen, dennoch kann die zunehmende Bildung von Nanoplättchen als Nebenprodukt beobachtet werden. Ab 240 °C beginnt das Aufwachsen einer Schale auf die InP-NWs, wobei vermehrt Nanoplättchen auftreten. Bei Temperaturen von 260 °C und 280 °C ist ebenfalls eine Schale auf allen NWs zu erkennen. Die als Nebenprodukte

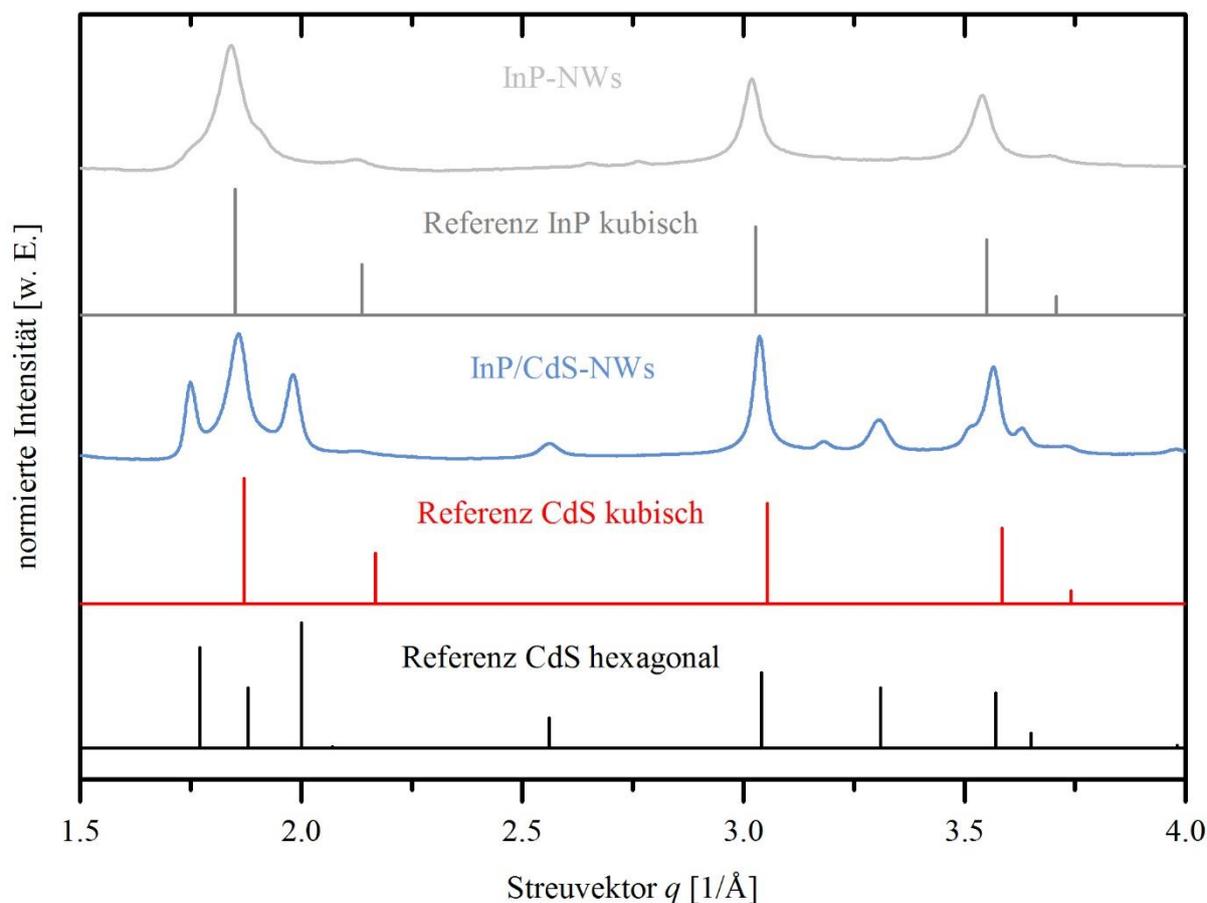
auftretenden Nanoplättchen sind in kleinerer Form und in geringerer Anzahl zu beobachten. Ab Temperaturen von 300 °C und höher ist nur auf vereinzelt NWs eine Schale erkennbar, wodurch sich sehr unregelmäßige und uneinheitliche Strukturen ergeben. Somit ist eine Temperatur im Bereich von 260 °C bis 280 °C am besten geeignet. Anschließend wurde in diesem Temperaturbereich die Reaktionszeit variiert. Abbildung 75 zeigt zwei TEM-Aufnahmen mit Reaktionszeiten von 30 min und 60 min. Bei beiden Proben ist jedoch keine Veränderungen an den hergestellten NWs zu erkennen, weshalb eine Reaktionszeit von 30 min als ausreichend erscheint.



**Abbildung 75:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten von (a) 30 min und (b) 60 min.

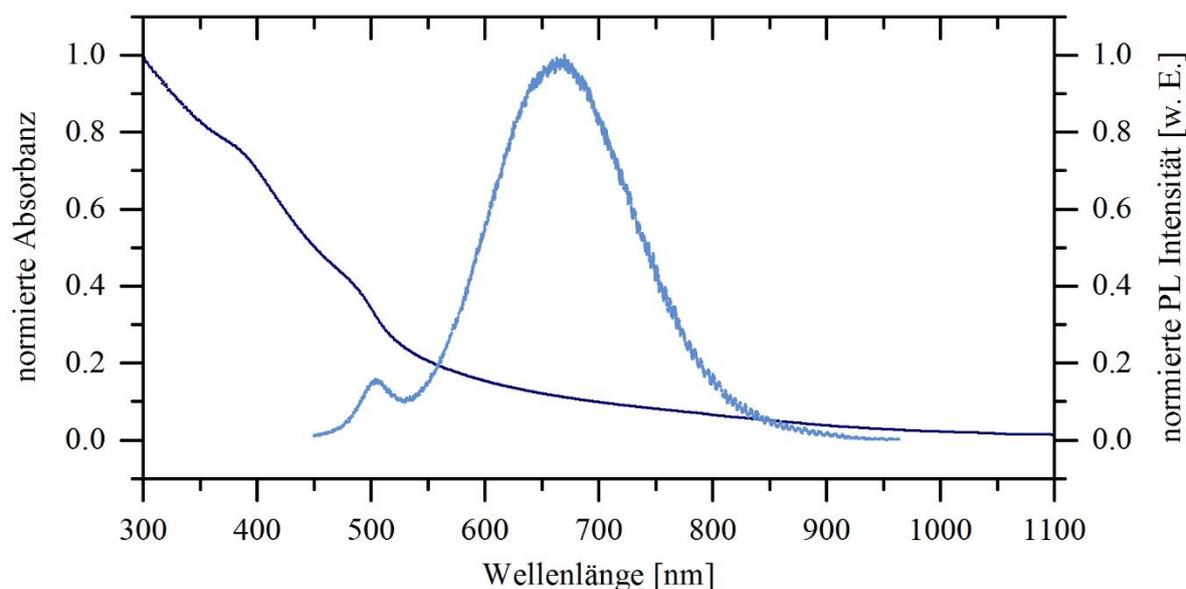
Anhand der oben untersuchten Reaktionsparameter ist eine Stoffmenge von 0.150 mmol von  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  mit einer Reaktionstemperatur von 260 °C und einer Reaktionszeit von 30 min am besten geeignet, um nach dieser Methode eine Schale aus CdS auf InP-NWs mit möglichst wenig Nebenprodukten zu wachsen. Eine Stoffmenge von 0.150 mmol  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  verglichen mit der Stoffmenge von  $\text{InI}_3$  von 0.246 mmol aus der Kernsynthese, entspricht einem Cadmium-zu-Indium Verhältnis von 1.0:1.6. Im Folgenden werden die NWs, hergestellt mit diesen Reaktionsparametern, mittels XRD und optischer Spektroskopie genauer charakterisiert. Eine TEM-Aufnahme dieser InP/CdS Kern/Schale-NWs ist bereits in Abbildung 74(f) gezeigt worden. Das in Abbildung 76 dargestellte Röntgendiffraktogramm weist mehrere Reflexe auf. Werden diese Reflexe mit denen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS als auch für InP (PDF-Nr. 00-010-0216) verglichen, so ist erkennbar, dass es Übereinstimmungen bei allen drei Referenzen gibt, da die Reflexe der Referenzen an allen Position sehr ähnlich sind. Die Reflexe für das hexagonale CdS sind am stärksten ausgeprägt. Werden diese Daten mit denen für die reinen InP- bzw. CdS-

NWs verglichen, lässt sich vermuten, dass es sich um eine hexagonale Kristallstruktur der CdS-Schale handelt, welche einen geringen Anteil einer Zinkblendestruktur aufweist.



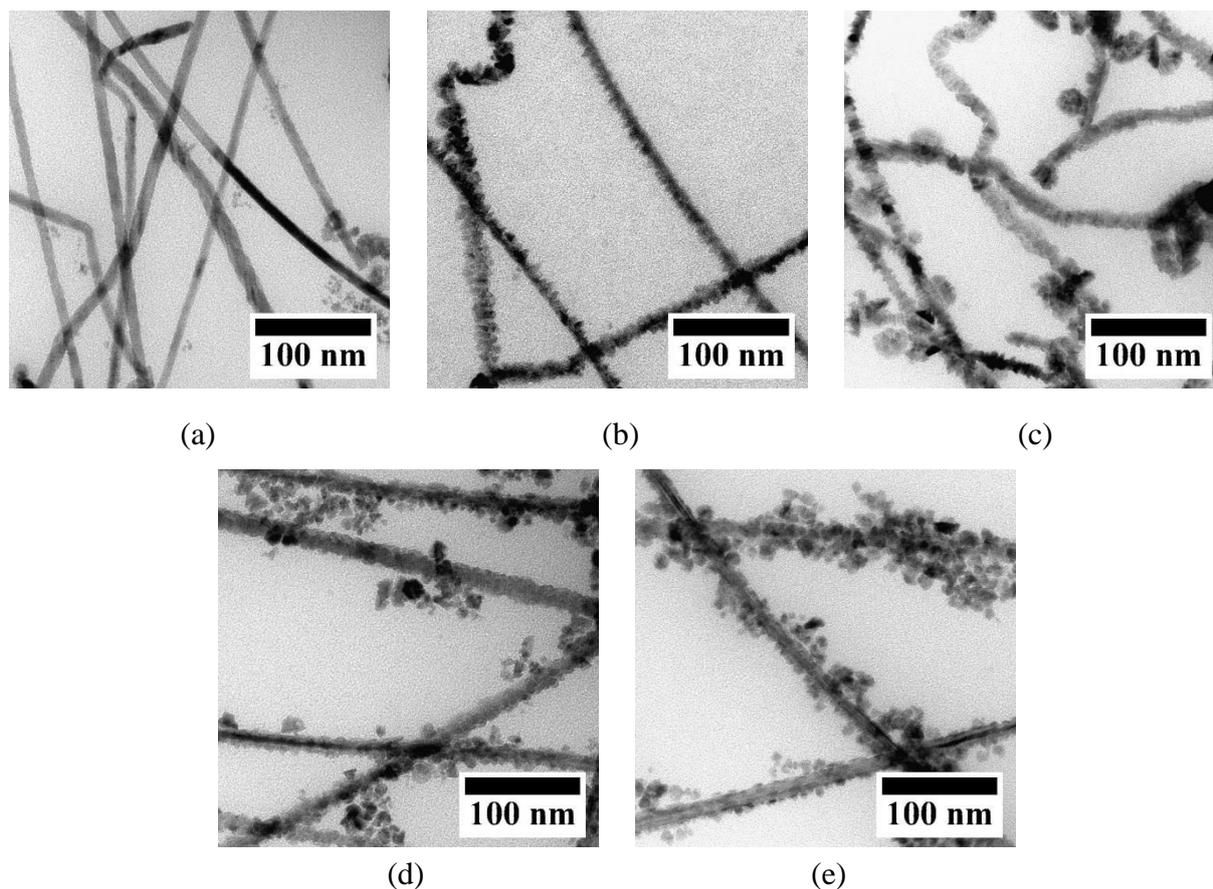
**Abbildung 76:** Röntgendiffraktogramm der InP/CdS-NWs synthetisiert mit  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, graue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie).

Die Spektren der Absorptions- und Fluoreszenzmessung sind in Abbildung 77 gezeigt. Im Absorptionsspektrum ist eine kleine Schulter im Bereich von 493 nm zu erkennen, welche dem CdS zugeordnet werden kann. Das Fluoreszenzspektrum weist zwei Signale auf, ein höher energetisches Signal bei 505 nm und zweites Signal bei 666 nm. Das Signal bei höherer Energie kann der Bandkantenemission von CdS zugeordnet werden, während das Signal mit niedrigerer Energie vermutlich von den Trap-Zuständen stammt.<sup>[133,134]</sup> Somit kann ausgehend von den optischen Untersuchungen bestätigt werden, dass es sich bei der hier aufgewachsenen Schale um CdS handelt, jedoch sind weiterhin keine Signale für InP zu beobachten.



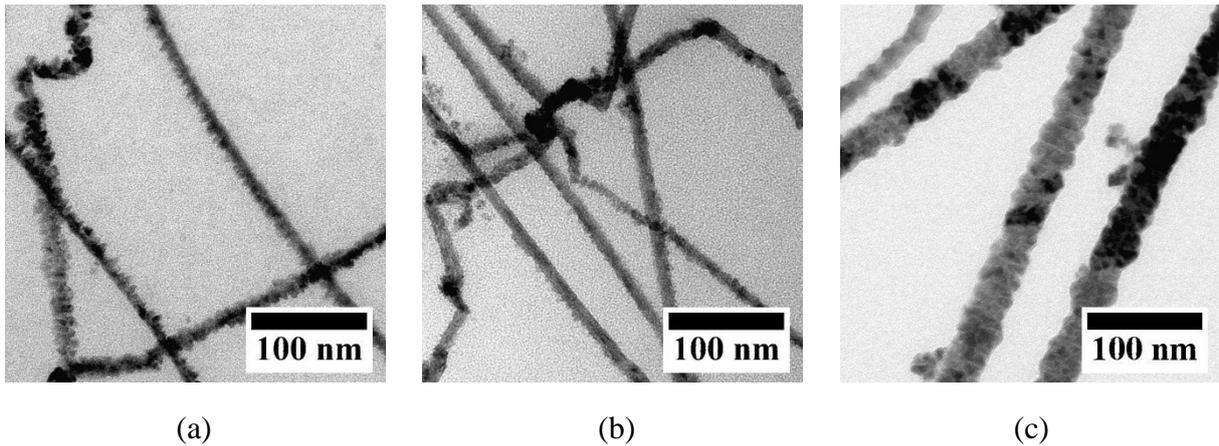
**Abbildung 77:** Absorptions- (dunkelblaue Linie) und Fluoreszenzspektrum (hellblaue Linie) von InP/CdS-NWs synthetisiert mit Cd(DDTC)<sub>2</sub>.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufwachsen einer CdS-Schale auf InP-NWs wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Park *et al.* entwickelt.<sup>[92]</sup> Hier werden die Vorläuferverbindungen Cd(acac)<sub>2</sub> und DDT verwendet. Zunächst wird ebenfalls die Stoffmenge der eingesetzten Vorläuferverbindungen variiert, um so die am besten geeignete Menge in Bezug auf die Stoffmengen der Kern-Vorläuferverbindungen zu bestimmen. Es wurden Stoffmengen von 0.10 mmol bis 0.50 mmol verwendet. Abbildung 78 zeigt die TEM-Aufnahmen der NWs. Es ist zu sehen, dass bei einer Stoffmenge von 0.10 mmol kein Schalenwachstum auf den NWs stattfindet. Bei einer Stoffmenge von 0.20 mmol und höher ist bei allen NWs eine Schale erkennbar, wobei mit zunehmender Stoffmenge Nebenprodukte in der Form von kleinen Nanoplättchen auftreten. Somit scheint eine Stoffmenge von 0.20 mmol Vorläuferverbindung am besten geeignet zu sein, welche im Vergleich mit der Stoffmenge von In<sub>3</sub> von 0.246 mmol aus der Kernsynthese einem Cadmium-zu-Indium Verhältnis von 1.0:1.2 entspricht.



**Abbildung 78:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Stoffmengen von Cd(acac)<sub>2</sub> und DDT von (a) 0.10 mmol, (b) 0.20 mmol, (c) 0.30 mmol, (d) 0.40 mmol und (e) 0.50 mmol.

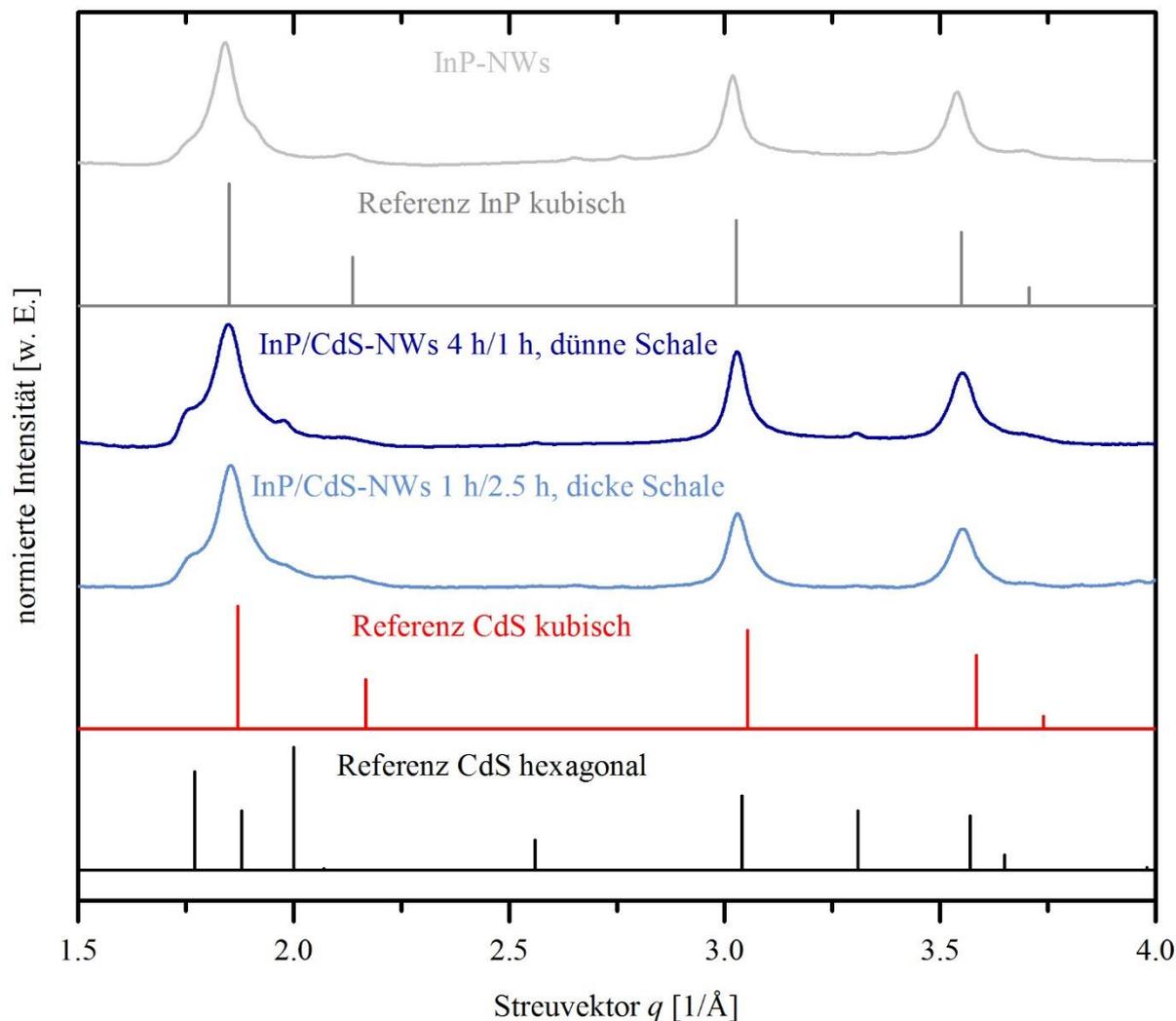
Die Reaktionstemperatur ist bei dieser Syntheseroute nicht weiter untersucht worden, da die Synthesen bei der verwendeten Temperatur von 230 °C gut funktioniert haben. Im Hinblick auf die Reaktionszeit wurden zwei unterschiedliche Zeiten verwendet. Nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> betrug die Zeit 4 h und nach der Zugabe von DDT 1 h. Es wurden verschiedene Zeitintervalle untersucht, um die gesamte Reaktionszeit bestehend aus beiden Zeitintervallen möglichst zu verkürzen. Für diese Versuche wurden die weiteren Reaktionsparameter konstant gehalten und es wurde zunächst lediglich das Zeitintervall zwischen den beiden Zugaben von Cd(acac)<sub>2</sub> und DDT von 4 h auf 2 h verkürzt. In diesem Fall kann ein unvollständiges Schalenwachstum beobachtet werden. Eine weitere Verkürzung der Reaktionszeit auf 1 h nach Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und eine gleichzeitige Verlängerung der Reaktionszeit auf 2.5 h nach Zugabe von DDT ergibt ein Wachstum einer zwar rauen (unregelmäßigen), aber durchgehenden CdS-Schale. Die TEM-Aufnahmen dieser NWs sind in Abbildung 79 dargestellt. Der Austausch der Schwefelvorläuferverbindung DDT gegen S/TOP führt in mehreren Versuchen zu keinem Schalenwachstum.



**Abbildung 79:** TEM-Aufnahmen von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von  $\text{Cd}(\text{acac})_2$  und der Zugabe von DDT (a) 4 h und 1 h, (b) 2 h und 1 h und (c) 1 h und 2.5 h.

Anhand der bisher gezeigten TEM-Aufnahmen von InP/CdS-Kern/Schale-NWs ist eine durchgehende raue und unebene Oberfläche der NWs zu beobachten, die entweder auf eine Anlagerung von Nanokristalle oder auf ein Wachstum von Inseln auf dem NW zurückzuführen ist. Denn aufgrund der Länge der NWs treten deutlich mehr Verspannungen zwischen Kern- und Schalenmaterial auf als beispielsweise bei Nanopartikeln, da Nanopartikel durch ihre sphärische Form die Spannungen besser abbauen können. Auch in der Literatur werden nasschemisch hergestellte Schalen auf NWs als raue Oberflächen beschrieben, welche sich vermutlich aus Nanokristallen bilden (siehe Abschnitt 2.4.3), was mit den Ergebnissen hier übereinstimmt. Die durchgeführten Versuchreihen zeigen, dass für diese Synthesemethode eine Stoffmenge von 0.20 mmol und eine Reaktionstemperatur von 230 °C am besten geeignet ist. Eine Reaktionszeit von 4 Stunden nach der Zugabe von  $\text{Cd}(\text{acac})_2$  und 1 Stunde nach Zugabe von DDT führt zum Wachstum von dünnen Schalen, wohingegen bei einer Zeit von 1 Stunde und 2.5 Stunden dickere Schale erhalten werden. Zur weiteren Untersuchung der InP/CdS-NWs wurden XRD-, Absorption- und Fluoreszenzmessungen an den NWs mit dünner und dicker CdS-Schale durchgeführt. Die in Abbildung 80 dargestellten Röntgendiffraktogramme weisen mehrere Reflexe auf, welche verglichen mit den Reflexen der Referenzdiffraktogramme für hexagonales (PDF-Nr. 00-001-0780) und kubisches (PDF-Nr. 00-010-0454) CdS als auch für InP (PDF-Nr. 00-010-0216) eine Übereinstimmung zeigen, da sich die Reflexe der Referenzen alle an sehr ähnlichen Position befinden. Bei den Kern/Schale-NWs sind die Reflexe für das kubisches CdS bzw. InP aber deutlich prägnanter als die für hexagonales CdS. Werden diese NWs mit den zuvor vorgestellten InP/CdS-NWs, welche mittels  $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$  hergestellt wurden, aus Abbildung 76 verglichen, so handelt es sich hier vermutlich um eine CdS-Schale

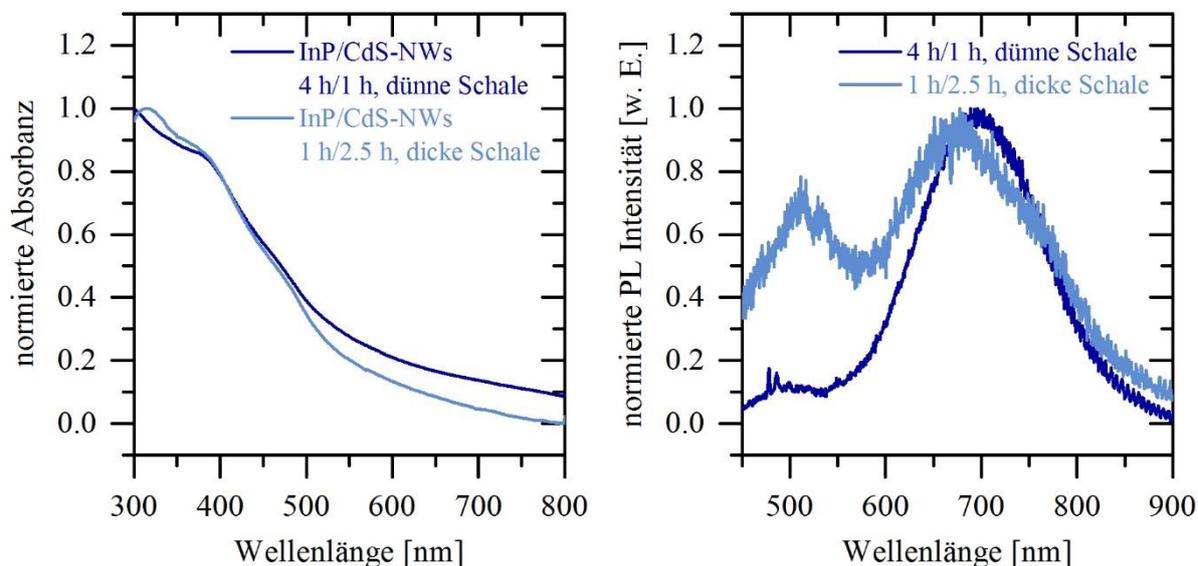
mit einer gemischten Kristallstruktur mit sowohl kubischen als auch hexagonalen Anteilen, wobei die Zinkblendeanteile überwiegen.



**Abbildung 80:** Röntgendiffraktogramm der InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von  $\text{Cd}(\text{acac})_2$  und der Zugabe von DDT 4 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, schwarze Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, dunkelgraue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie).

Die in Abbildung 81 dargestellten Absorptions- und Fluoreszenzspektren bestätigen ebenfalls die Bildung einer CdS-Schale. Die Absorptionsspektren beider NW-Proben zeigen eine leichte Schulter im Bereich von 470 nm, welche dem CdS zugeordnet werden kann. In den Fluoreszenzspektren sind auch zwei Signale zu erkennen. Für die NWs mit der dünnen Schale stammt das erste Signale bei 476 nm vermutlich von der Bandkantenemission des CdS und das

zweite Signal bei 696 nm ist auf die Trap-Zustände des CdS zurückzuführen.<sup>[133,134]</sup> Für InP kann kein Signal beobachtet werden. Für die NWs mit der dickeren CdS-Schale sind ebenfalls die zwei gleichen Signale für CdS bei 508 nm und 673 nm zu beobachten, wobei in diesem Spektrum ein deutlich stärkeres Rauschen auftritt im Vergleich zu dem Spektrum von den NWs mit den dünneren CdS-Schalen.



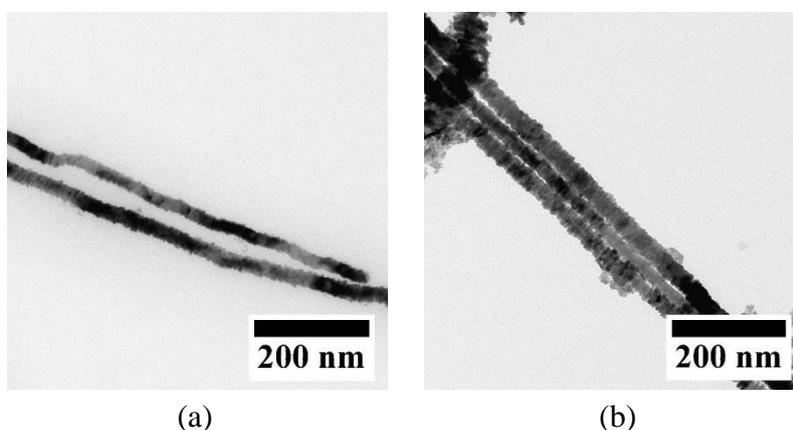
**Abbildung 81:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von InP/CdS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von  $\text{Cd}(\text{acac})_2$  und der Zugabe von DDT 4 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie).

Anhand dieser beiden Synthesemethoden zur Herstellung einer CdS-Schale kann festgehalten werden, dass unter Verwendung einer *single-source* Vorläuferverbindung zwar eine CdS-Schale aufwächst, aber die große Anzahl von gebildeten Nebenprodukten für die weiteren Untersuchungen der Proben nicht von Vorteil ist. Deshalb scheint die zweite Möglichkeit, bei der die Cadmium- und Schwefelvorläuferverbindung getrennt vorliegen, besser geeignet zu sein. Bei der Synthese zeigt sich zudem, dass sowohl dünne als auch dicke Schalen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit hergestellt werden können. Im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Synthesemethoden zur Herstellung einer Schale auf NWs (siehe Kapitel 2.4.3) bieten diese beiden in dieser Arbeit entwickelten nasschemischen Methoden die Möglichkeit mittels SLS-Wachstum hergestellte InP-NWs mit einer CdS-Schale zu beschichten. Bezüglich der Morphologie der CdS-Schalen kann zusammenfassend festgehalten werden, dass es nicht eindeutig ist, ob es sich um eine Anlagerung von Nanokristallen, ein Wachstum von Inseln auf den NWs oder doch eher um eine polykristalline Schale handelt. Diese Diskussion bezüglich der Schalenmorphologie ist bereits aus der Literatur für

Kern/Schale-NWs aus anderen Materialien wie CdS/CdTe, CdSe/CdS, CdSe/ZnTe, ZnSe/CdSe und CdSe/CdTe bekannt und kann auch dort nicht eindeutig erklärt werden.<sup>[87-90]</sup> Dennoch decken sich die in der Literatur vorhandenen Vermutungen mit den hier gemachten Beobachtungen. Des Weiteren kann festgehalten werden, dass durch das Aufwachsen einer CdS-Schale auf InP-NWs keine Steigerung der Fluoreszenz erreicht werden kann.

### 5.6.2 InP/CdSe-Kern/Schale-Nanodrähte

Anhand der zuvor diskutierten Synthesemethode zum Aufwachsen einer CdS-Schale durch die zeitversetzte Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und DDT ist eine Synthesemethode zum Aufbringen einer CdSe-Schale auf InP-NWs entwickelt worden. Hierfür wurde die Schwefelvorläuferverbindung durch eine Selenvorläuferverbindung (Se/TOP) ersetzt. Die in Abschnitt 5.6.1 als am besten geeigneten Reaktionsparameter wurden übernommen und durch die Verwendung von den zwei unterschiedlichen Reaktionszeiten, sollten möglichst unterschiedlich dicke CdSe-Schalen synthetisiert werden. Makroskopisches CdSe weist in der Zinkblendestruktur eine Gitterkonstante von 6.05 Å auf und im Vergleich mit der Gitterkonstanten von kubischen InP von 5.87 Å beträgt die Gitterfehlanpassung 3%. In Abbildung 82 sind TEM-Aufnahmen von InP/CdSe Kern/Schale-NWs dargestellt.

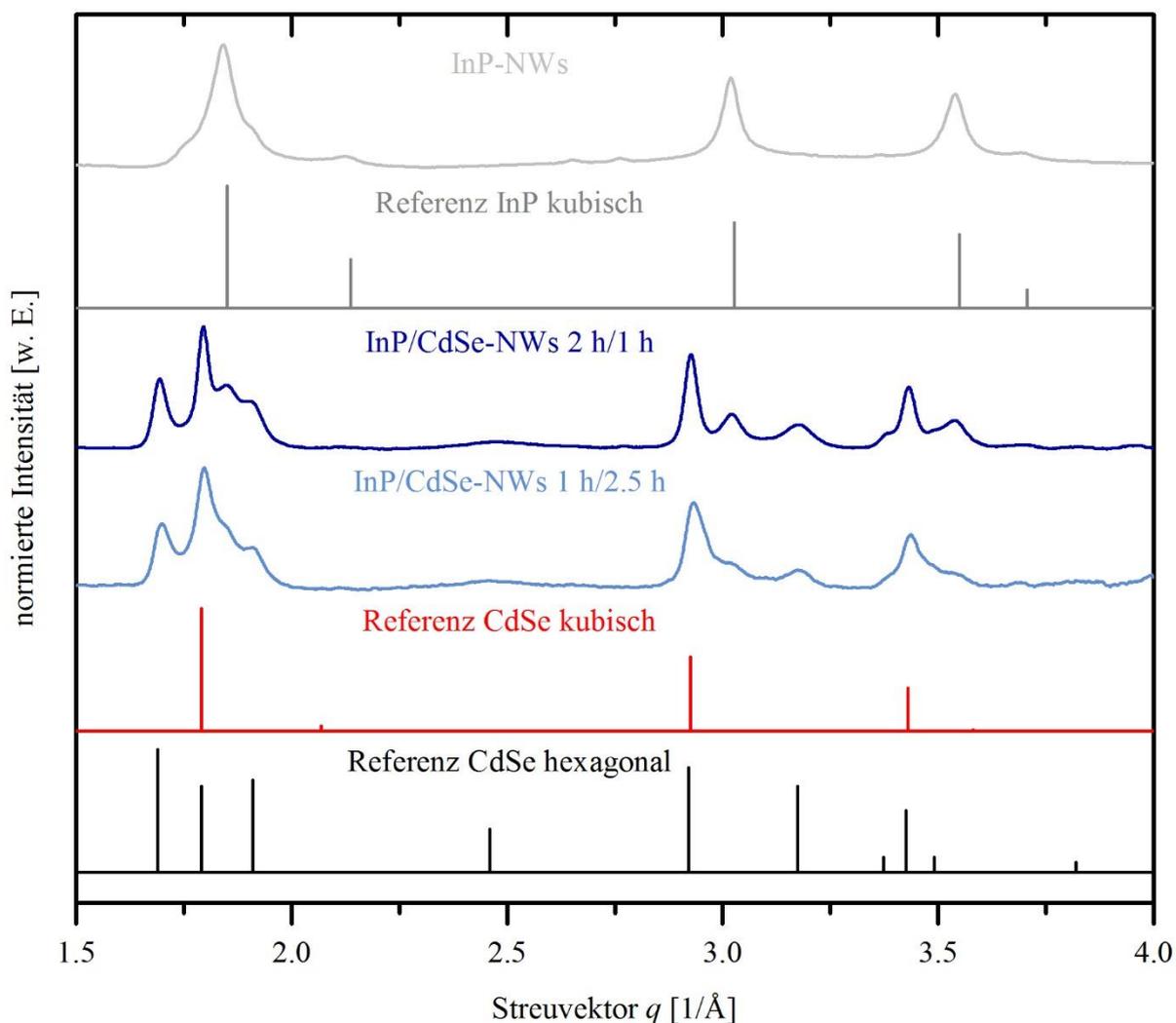


**Abbildung 82:** TEM-Aufnahmen von InP/CdSe-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von Cd(acac)<sub>2</sub> und der Zugabe von Se/TOP (a) 2 h und 1 h und (b) 1 h und 2.5 h.

In beiden Fällen sind InP-NWs mit einer CdSe-Schale zu beobachten. Auch bei diesen Kern/Schale-NWs ist es möglich, in Abhängigkeit von der Reaktionszeit Schalen mit unterschiedlichen Dicken herzustellen. Außerdem ist zu sehen, dass die CdSe-Schalen, wie auch die zuvor gezeigten CdS-Schalen, raue Oberflächen aufweisen. Somit kann hier ebenfalls

für die Bildung der Schale ein Inselwachstum oder eine Anlagerung von Nanopartikeln vermutet werden, aber auch eine polykristalline Schale ist nicht auszuschließen, wie zuvor in Kapitel 2.4.3 und 5.6.1 erläutert wurde.

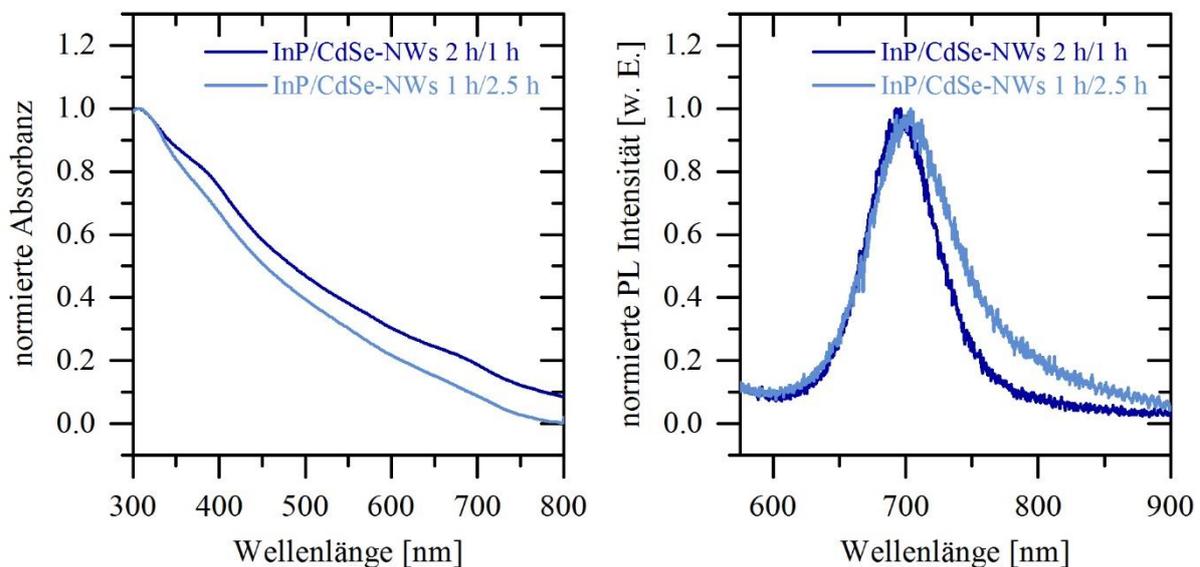
Auch diese NWs wurden mittels XRD-Messungen bezüglich ihrer Kristallstruktur untersucht. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 83 dargestellt. Sie weisen mehrere Reflexe auf, die einen Unterschied zu den reinen InP-NWs zeigen, aber auch die InP-Reflexe sind



**Abbildung 83:** Röntgendiffraktogramme der InP/CdSe-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von  $\text{Cd}(\text{acac})_2$  und der Zugabe von Se/TOP 2 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdSe (PDF-Nr. 00-008-0459, schwarze Linie), kubisches CdSe (PDF-Nr. 01-088-2346, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, dunkelgraue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie).

deutlich zu sehen. In dem Diffraktogramm der dünnen Kern/Schale-NWs, die bei einer Reaktionszeit von 2 h/1 h hergestellt wurden, sind noch deutlich die Reflexe des Kernmaterials InP zu erkennen, welche bei den dickeren Kern/Schale-NWs, die bei einer Zeit von 1 h/2.5 h synthetisiert wurden, nicht so stark ausgeprägt waren. Dies kann eventuell auf die Schalendicke zurückzuführen sein. Werden die Reflexe aus den Diffraktogrammen der Kern/Schale-NWs mit denen der Referenzdiffraktogramm für hexagonales (PDF-Nr. 00-008-0459) und kubisches (PDF-Nr. 01-088-2346) CdSe verglichen, so ist erkennbar, dass es sowohl Übereinstimmungen mit den kubischen als auch mit den hexagonalen Reflexen gibt. Somit handelt es sich hier um eine CdSe-Schale, welche aus einer Mischstruktur aus Wurtzit und Zinkblende besteht.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 84 zu sehen. Beide Absorptionsspektren zeigen eine leichte Schulter im Bereich von 700 nm, was für eine CdSe-Schale spricht. Eine genaue Bestimmung der Absorptionskante war aufgrund der geringen Ausprägung der Signale nicht möglich. Die Fluoreszenzspektren der NWs weisen ein deutliches Signal für CdSe auf. Für die NWs mit der dünneren Schale, welche bei Reaktionszeiten von 2 h/1 h synthetisiert wurden, liegt es bei 695 nm und für die NWs hergestellt bei Reaktionszeiten von 1 h/2.5 h bei 701 nm. Für InP kann kein Signal beobachtet werden.

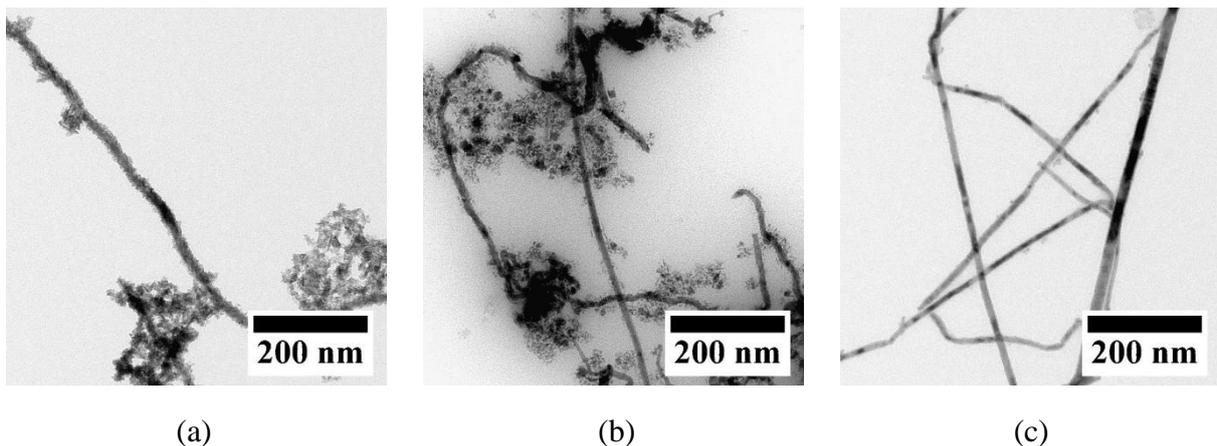


**Abbildung 84:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren von InP/CdSe-NWs synthetisiert bei unterschiedlichen Reaktionszeiten nach der Zugabe von  $\text{Cd}(\text{acac})_2$  und der Zugabe von Se/TOP 2 h/1 h (dunkelblaue Linie) und 1 h/2.5 h (hellblaue Linie).

Mithilfe dieser Synthesemethode gelingt es InP-NWs mit einer CdSe-Schale zu beschichten und über die Variation der Reaktionszeiten können unterschiedlich dicke Schalen hergestellt werden. Die optischen Untersuchungen zeigen, dass durch das Beschichten der InP-NWs mit einer CdSe-Schale nicht die Fluoreszenz der InP-NWs beeinflusst werden kann.

### 5.6.3 InP/ZnS-Kern/Schale-Nanodrähte

Eine weiteres Material, was oftmals für das Schalenwachstum verwendet wird, ist ZnS. Dieses ist im Vergleich zum CdS weniger toxisch und stellt somit eine optimale Kombination mit InP dar. Kubisches ZnS besitzt eine Gitterkonstante von  $5.41 \text{ \AA}$ , was im Vergleich mit CdS nicht so gut mit der von kubischen InP ( $5.87 \text{ \AA}$ ) übereinstimmt. Die Gitterfehlanpassung beträgt 8.5%, aber laut Literatur sei ZnS hervorragend als Schale für InP-Nanopartikel geeignet.<sup>[40,41,135]</sup> Die beiden zuvor diskutierten Synthesemethoden zur Herstellung einer CdS-Schale wurden für die Beschichtung von InP-NWs mit einer ZnS-Schale übernommen. Als Vorläuferverbindungen wurde zunächst  $\text{Zn(DDTC)}_2$  anstatt  $\text{Cd(DDTC)}_2$  eingesetzt und bei der weiteren Methode  $\text{Zn(acac)}_2/\text{DDT}$  anstatt  $\text{Cd(acac)}_2/\text{DDT}$ . Außerdem wurde eine dritte Syntheseroute entwickelt, bei der  $\text{Zn(acac)}_2$  gelöst in TOP verwendet wurde und die Zugabe von  $\text{Zn(acac)}_2/\text{TOP}$  und  $\text{S/TOP}$  in mehreren Zyklen erfolgte (siehe Kapitel 4.10). Die TEM-Aufnahmen der Kern/Schale-NWs, welche nach diesen drei Synthesemethoden hergestellt wurden, sind in Abbildung 85 dargestellt.



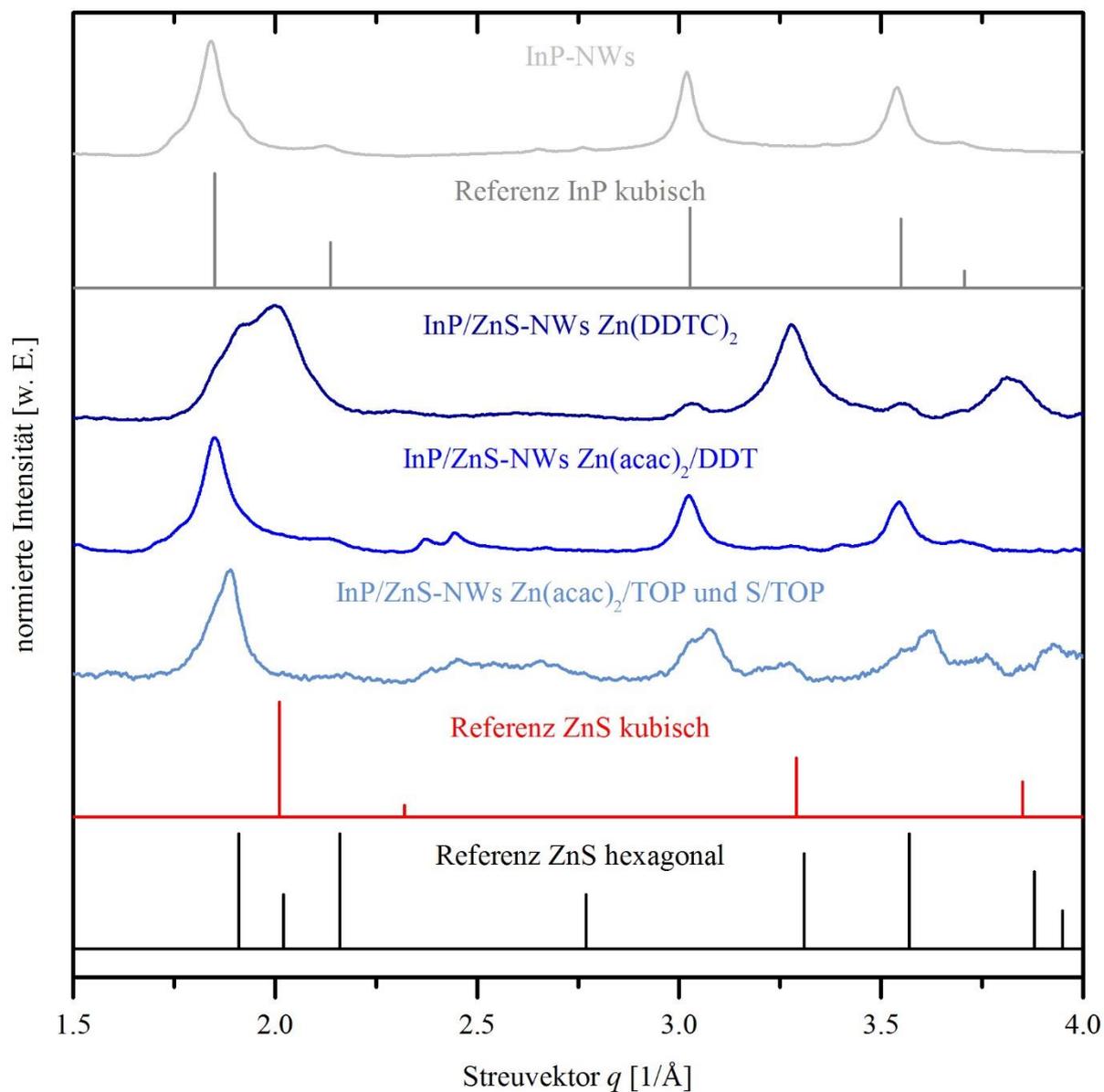
**Abbildung 85:** TEM-Aufnahmen von InP/ZnS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Syntheserouten (a)  $\text{Zn(DDTC)}_2$ , (b)  $\text{Zn(acac)}_2/\text{DDT}$  und (c)  $\text{Zn(acac)}_2/\text{TOP}$  und  $\text{S/TOP}$ .

Die aus  $\text{Zn(DDTC)}_2$  synthetisierten NWs weisen deutliche Schalen mit rauen Oberflächen auf, wobei es auch hier wie bei den Synthesen mit  $\text{Cd(DDTC)}_2$  zu Bildung von Nebenprodukten

kam. Für die aus  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{DDT}$  hergestellten NWs sind keine Schalen auf den NWs zu beobachten. Stattdessen sind größtenteils Verunreinigungen zu sehen. Bei der dritten Synthesemethode wurden sowohl die Zink- als auch die Schwefelvorläuferverbindung in gelöster Form in TOP in mehreren Zyklen zugegeben. Die hierbei entstandenen NWs weisen eine sehr dünne ZnS-Schale auf.

Abbildung 86 zeigt die Röntgendiffraktogramme der NWs, welche mit den drei verschiedenen Synthesemethoden hergestellt wurden. Das Diffraktogramm der mit  $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$  synthetisierten NWs weist mehrere Reflexe auf, die in ihrer Position und Anzahl mit denen des Referenzdiffraktogrammes für kubisches ZnS (PDF-Nr. 00-005-0566) übereinstimmen. Somit kann hier von einer ZnS-Schale ausgegangen werden. Die Reflexe in dem Diffraktogramm von den mit  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{DDT}$  hergestellten NWs stimmten sowohl mit der InP-NWs Probe als auch mit der Referenz für InP überein, sodass bei diesen NWs kein anderes Material festgestellt werden kann. Somit ist diese Synthesemethode nicht geeignet, um InP-NWs mit einer ZnS-Schale zu beschichten. Die Reflexe des Diffraktogramms der NWs, welche aus  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{TOP}$  und S/TOP synthetisiert wurden, weisen zwar Übereinstimmungen mit den Reflexen von InP auf, aber sie sind nicht identisch. Der Vergleich mit hexagonalem und kubischem ZnS zeigt keine Übereinstimmung, was eventuell auf die sehr dünne Schale zurückgeführt werden kann. Bei den Absorptions- und Fluoreszenzmessungen dieser NWs kann keine Absorptionskante und kein Fluoreszenzmaximum beobachtet werden.

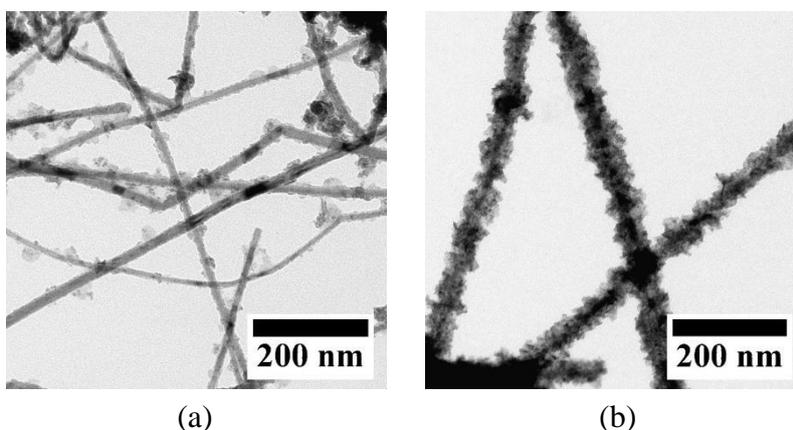
Anhand der drei verschiedenen Synthesemethoden zur Herstellung einer ZnS-Schale auf InP-NWs zeigt sich, dass nur die Methode mit  $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$  als Vorläuferverbindung geeignet ist. Mittels der beiden anderen Methoden ist es nicht möglich, InP-NWs mit einer ZnS-Schale zu beschichten. Im Vergleich zu den in der Literatur häufig beschriebenen InP/ZnS-Nanopartikeln<sup>[40,41,135]</sup> stellt sich die Synthese von InP/ZnS-NWs in dieser Arbeit als deutlich schwieriger heraus, sodass weitere Untersuchungen zur Herstellung von InP/ZnS-NWs notwendig sind.



**Abbildung 86:** Röntgendiffraktogramme der InP/ZnS-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Syntheserouten  $\text{Zn(DDTC)}_2$  (dunkelblaue Linie),  $\text{Zn(acac)}_2/\text{DDT}$  (blaue Linie) und  $\text{Zn(acac)}_2/\text{TOP}$  und  $\text{S/TOP}$  (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales ZnS (PDF-Nr. 00-001-0677, schwarze Linie), kubisches ZnS (PDF-Nr. 00-005-0566, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, graue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie).

#### 5.6.4 InP/ZnSe-Kern/Schale-Nanodrähte

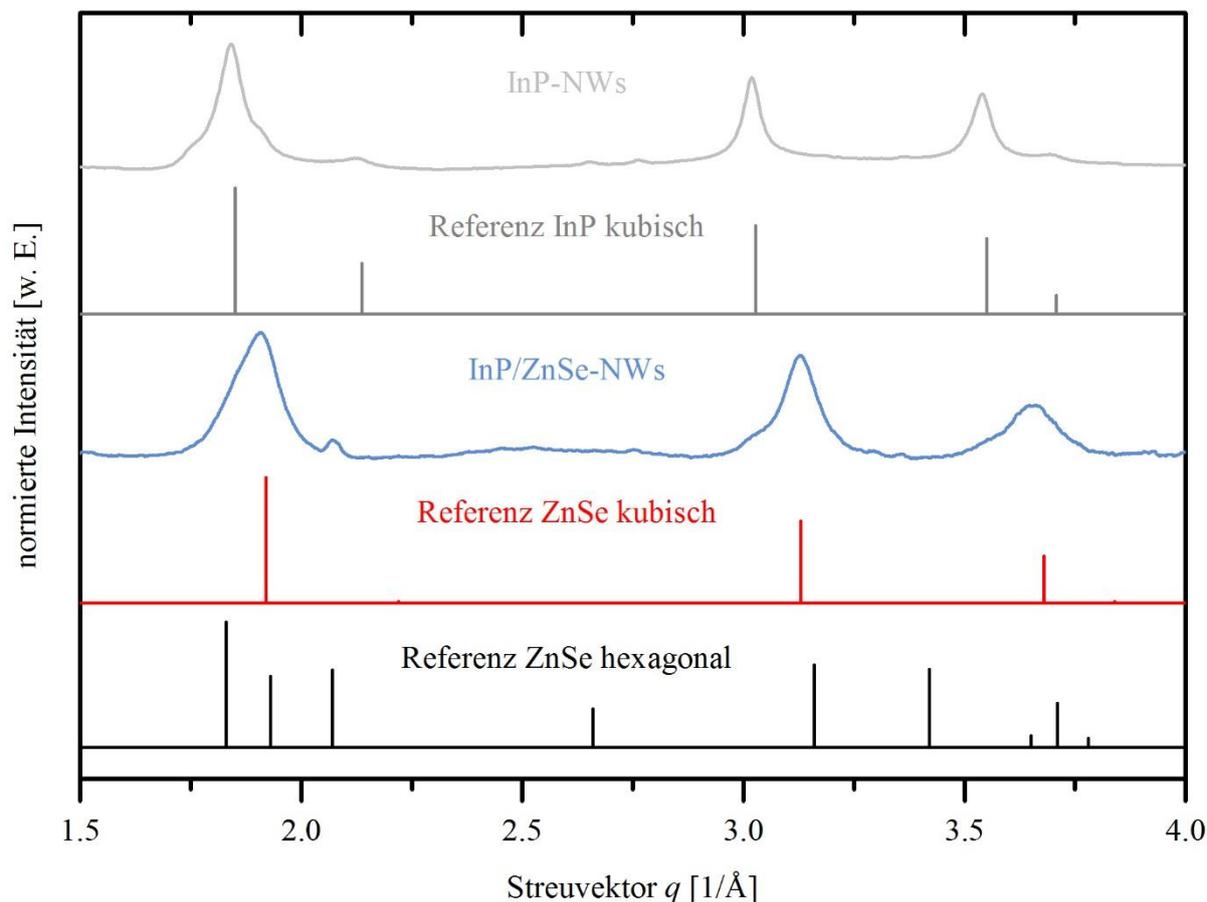
ZnSe ist ebenfalls ein geeignetes Material für das Schalenwachstum. Im Vergleich zu den cadmiumhaltigen Schalen ist es weniger toxisch und verglichen mit ZnS ist die Gitterfehlpassung mit 3.5% deutlich geringer und in einem vergleichbaren Bereich wie bei den CdSe-Schalen. Zur Herstellung von InP/ZnSe-NWs wurde zum einen die Synthesemethode für die CdS-Schale mit  $\text{Cd}(\text{acac})_2/\text{DDT}$  übernommen, wobei in diesem Fall  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  und Se/TOP verwendet wurden (siehe Kapitel 4.10). Zum anderen wurde die Methode für die Herstellung der ZnS-Schale mit mehreren Zugabezyklen auf die Synthese von ZnSe-Schalen übertragen. Hierbei wurden als Vorläuferverbindungen  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{TOP}$  und Se/TOP eingesetzt. Die TEM-Aufnahmen der InP/ZnSe Kern/Schale-NWs sind in Abbildung 87 dargestellt. Für die NWs, welche mit  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  und Se/TOP bei Reaktionszeiten von 4 h und 1 h hergestellt wurden, kann kein Schalenwachstum beobachtet werden. Die aus  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{TOP}$  und Se/TOP hergestellten NWs zeigen ein erfolgreiches Schalenwachstum, wobei die Schalen eine raue und unebene Oberfläche aufweisen, welche jedoch im Vergleich zu den CdS- und CdSe-Schalen optisch anders aussehen.



**Abbildung 87:** TEM-Aufnahmen von InP/ZnSe-NWs synthetisiert mit unterschiedlichen Syntheserouten (a)  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  und Se/TOP und (b)  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{TOP}$  und Se/TOP.

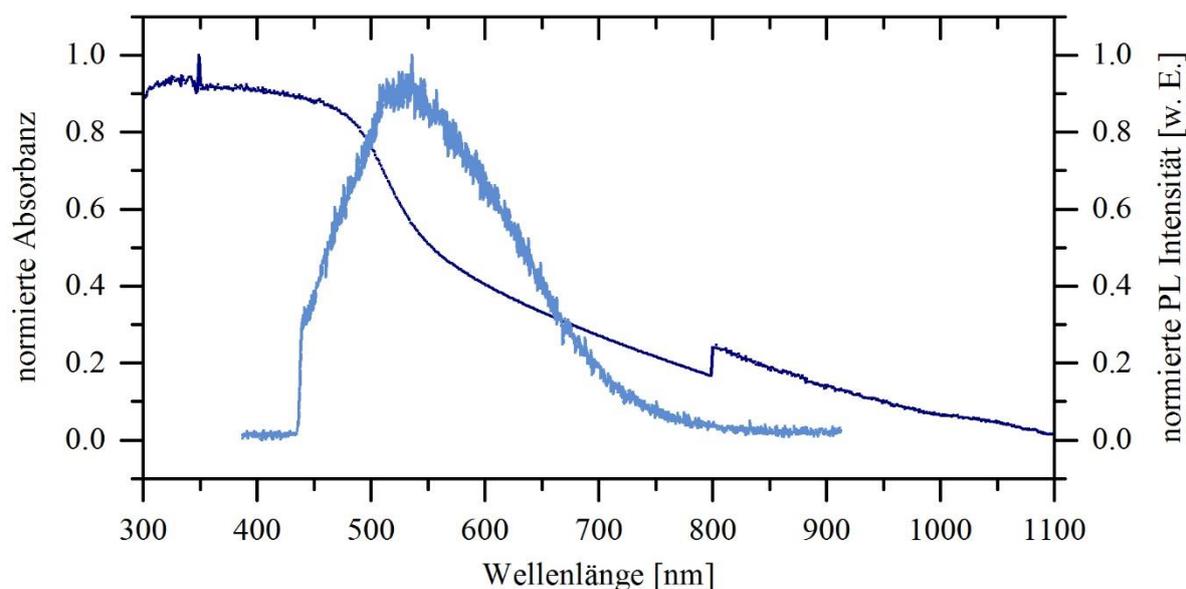
Die in Abbildung 87(b) gezeigten InP/ZnSe-NWs sind zur genaueren Charakterisierung mittels XRD-Messungen und optischer Spektroskopie untersucht worden. Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 88 von diesen NWs mit einer ZnSe-Schale zeigt Reflexe, die sehr gut mit denen des Referenzdiffraktogrammes für kubisches (PDF-Nr. 00-037-1463) ZnSe übereinstimmen. Reflexe für hexagonales ZnSe (PDF-Nr. 01-080-0008) sind nicht zu sehen, sodass die Schale vermutlich aus einer reinen Zinkblendestruktur besteht. Auch im Vergleich mit dem Diffraktogramm einer reinen InP-NWs Probe und der Referenz für

kubisches InP sind deutliche Unterschiede erkennbar. Auffällig ist im Vergleich mit den Kristallstrukturen der anderen Schalenmaterialien wie CdS oder CdSe, dass die ZnSe-Schale in derselben Kristallstruktur wie das Kernmaterial InP wächst. Dies weist im Vergleich zu den anderen Schalenmaterialien daraufhin, dass die Schale direkt auf den NW aufwächst und es sich vermutlich um epitaktisches Wachstum handelt.



**Abbildung 88:** Röntgendiffraktogramm der InP/ZnSe-NWs (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales ZnSe (PDF-Nr. 01-080-0008, schwarze Linie), kubisches ZnSe (PDF-Nr. 00-037-1463, rote Linie), kubisches InP (PDF-Nr. 00-010-0216, graue Linie) und einer InP-NWs Probe (hellgraue Linie).

Die in Abbildung 89 zu sehenden Spektren der Absorptions- und Fluoreszenzmessung weisen eine Schulter im Absorptionsspektrum im Bereich von 478 nm auf. Die Kante bei 800 nm in dem Absorptionsspektrum ist auf den Detektorwechsel des Gerätes zurückzuführen. Ein Fluoreszenzmaximum für diese NWs ist bei etwa 529 nm zu beobachten. ZnSe als Bulkmaterial besitzt eine direkte Bandlücke bei 2.71 eV (458 nm). Somit zeigt diese Fluoreszenzmessung, dass eine Rotverschiebung des ZnSe-Signals zu beobachten ist, was wiederum bedeutet, dass die Fluoreszenz von InP-NWs durch eine ZnSe-Schale beeinflusst werden kann.



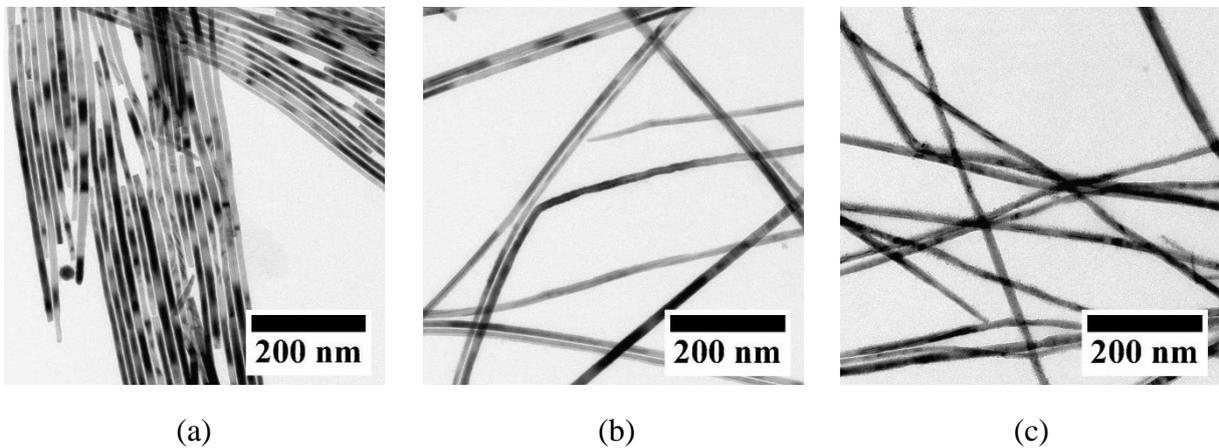
**Abbildung 89:** Absorptions- (dunkelblaue Linie) und Fluoreszenzspektrum (hellblaue Linie) von InP/ZnSe-NWs synthetisiert mit  $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{TOP}$  und  $\text{Se}/\text{TOP}$ .

Die vorgestellten nasschemischen Synthesemethoden zu Beschichtung von InP-NWs mit unterschiedlichen Schalenmaterialien wie CdS, CdSe, ZnS und ZnSe sind in dieser Arbeit in Anlehnung an aus der Literatur bekannte Kern/Schale-Synthesen für Nanopartikel neu entwickelt worden. Denn zum jetzigen Zeitpunkt sind in der Literatur keine nasschemischen Synthesemethoden zu Beschichtung von InP-NWs bekannt. Mit dem Ziel die Fluoreszenz der InP-NWs zu steigern, ist eine Beschichtung der InP-NWs mit einer ZnSe-Schale am vielversprechendsten, da sowohl die InP-NWs als auch die ZnSe-Schale in einer kubischen Kristallstruktur wachsen und bei der Fluoreszenz der Kern/Schale-NWs eine Rotverschiebung zu beobachten ist. Trotz dieser Erkenntnisse sind weitere Untersuchungen notwendig, um den genauen Wachstumsprozess der Schalenbildung aufzuklären.

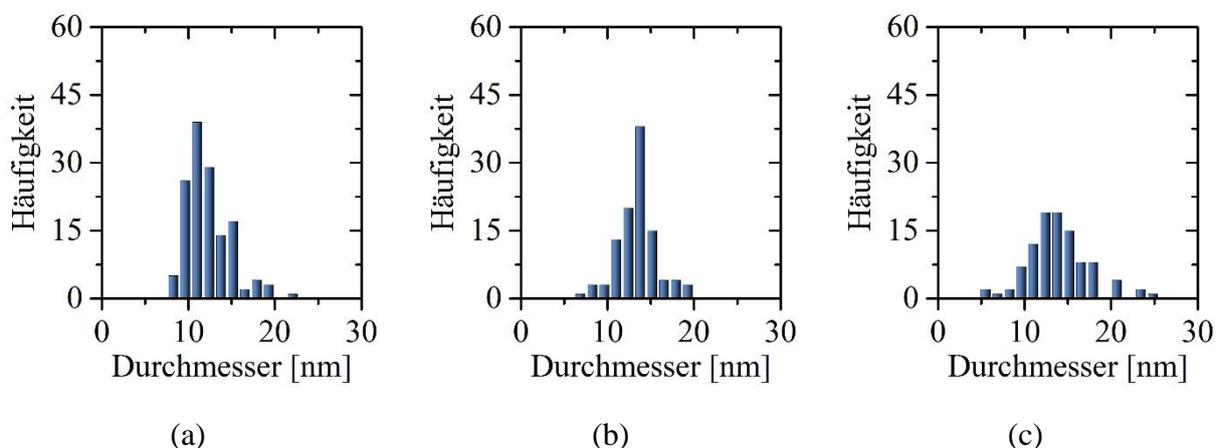
### 5.6.5 CdS-Nanodrähte mit Schale

Die zuvor gezeigten Synthesemethoden zur Herstellung von verschiedenen Schalen auf InP-NWs bieten eventuell die Möglichkeit, diese auch für andere Kernmaterialien anzuwenden. Deshalb wird im Folgenden kurz die Anwendung des Schalenwachstums mit den Carbamatverbindungen auf CdS-NWs gezeigt. Hier wurde zunächst CdS auf CdS aufgewachsen, was theoretisch ohne Probleme funktionieren soll, da es sich um dasselbe Material handelt. Im nächsten Schritt wurden die CdS-NWs mit einer ZnS-Schale ummantelt. Abbildung 90 zeigt die TEM-Aufnahmen dieser NWs sowie von reinen CdS-NWs zum

Vergleich. Es ist zu beobachten, dass in beiden Fällen ein Schalenwachstum stattfindet. Die Durchmesser dieser NWs liegt für die CdS-Schalen bei  $13.5 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und für die ZnS-Schalen bei  $13.5 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$ . Die CdS-Kern-NWs haben Durchmesser im Bereich von  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ . Somit ergibt sich in diesen beiden Fällen eine ungefähre Schalendicke von etwa 1 nm, wodurch für die CdS/CdS-NWs sicher davon ausgegangen werden kann, dass auf den eigentlichen CdS-NWs weiteres CdS aufgewachsen ist. In der TEM-Aufnahme sind gerade und gleichmäßige NWs zu erkennen, die eine glatte Oberfläche aufweisen. Die CdS/ZnS-NWs hingegen haben eine unebene Oberfläche, die so aussieht, als wären auf den NWs sehr kleine Inseln aufgewachsen. Aufgrund dieser sehr unebenen Oberfläche ist der angegebene Durchmesser sehr ungenau und stellt nur eine Näherung da. Die zugehörigen Histogramme sind in Abbildung 91 dargestellt.

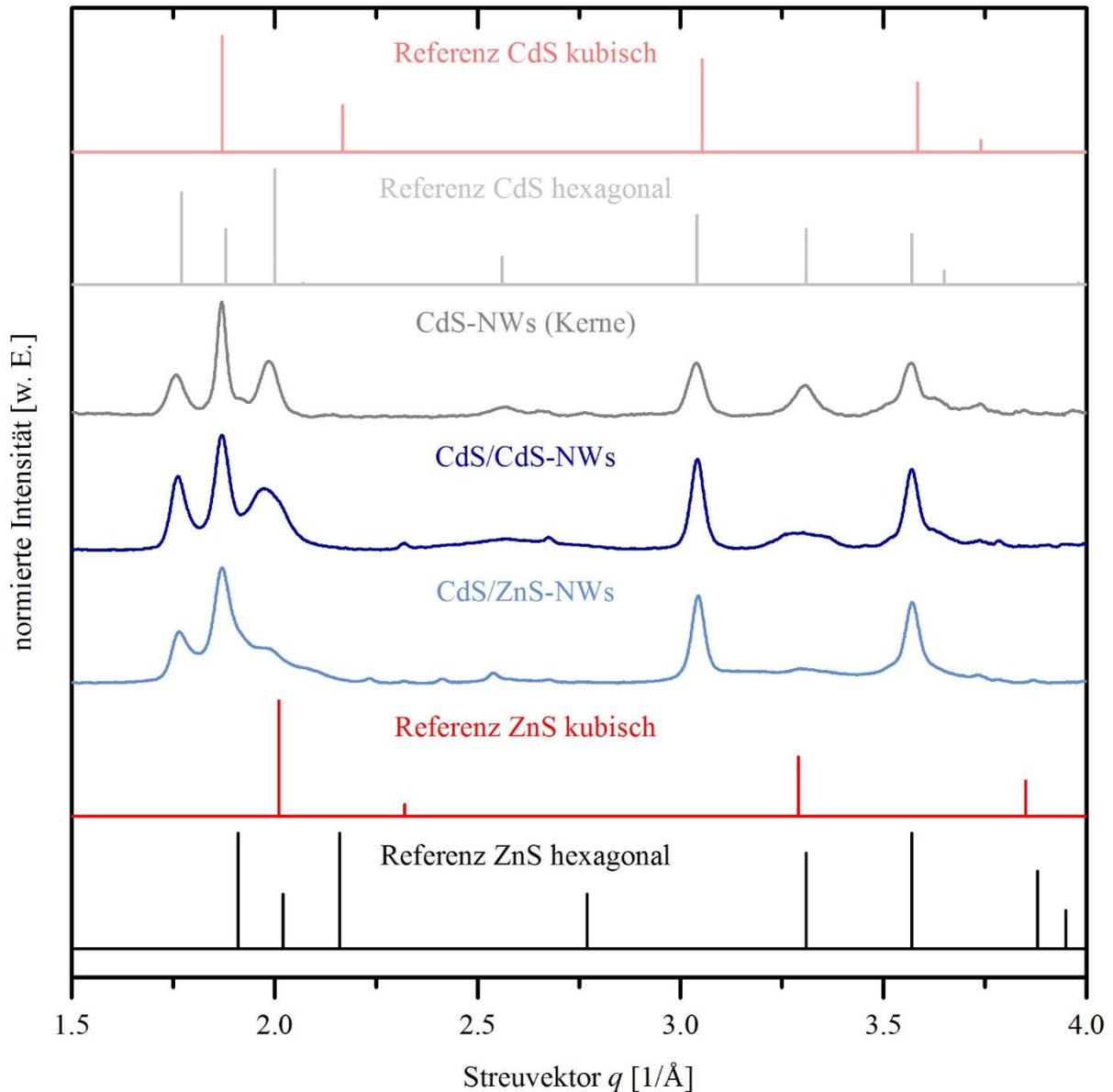


**Abbildung 90:** TEM-Aufnahmen von (a) CdS-NWs, (b) CdS/CdS-NWs und (c) CdS/ZnS-NWs mit einem Durchmesser von (a)  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b)  $13.5 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c)  $13.5 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$ .



**Abbildung 91:** Histogramme vom Durchmesser der (a) CdS-NWs mit  $11.5 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$ , (b) CdS/CdS-NWs mit  $13.5 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$  und (c) CdS/ZnS-NWs mit  $13.5 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$ .

Zur weiteren Untersuchung dieser Kern/Schale-NWs wurden XRD-Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 92 dargestellt.

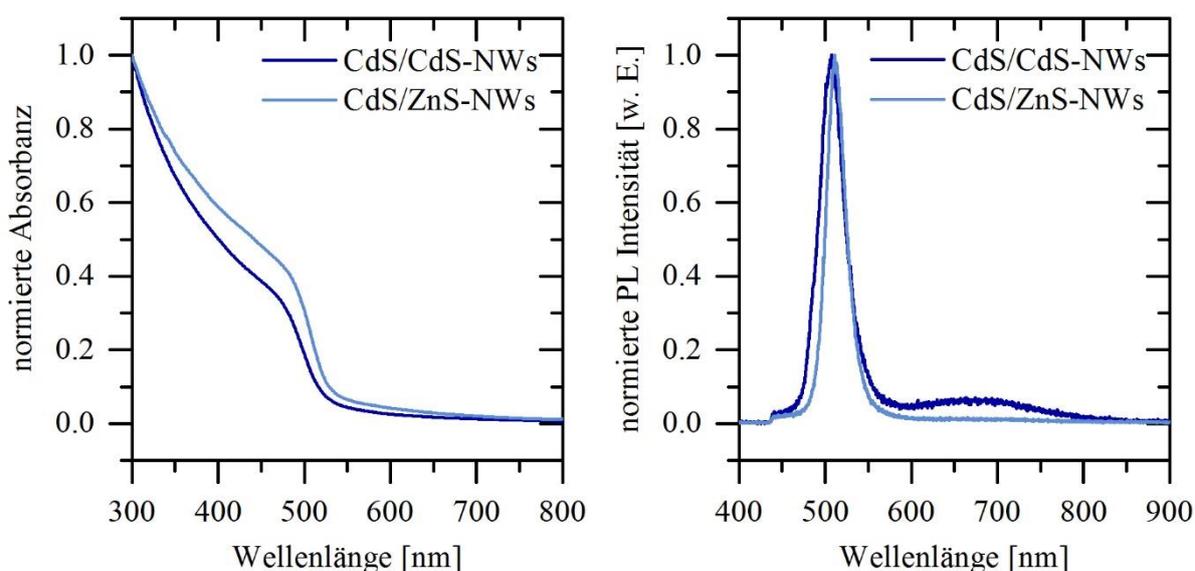


**Abbildung 92:** Röntgendiffraktogramme der CdS/CdS-NWs (dunkelblaue Linie) und der CdS/ZnS-NWs (hellblaue Linie) mit den zugehörigen Referenzdiffraktogrammen für hexagonales CdS (PDF-Nr. 00-001-0780, hellgraue Linie), kubisches CdS (PDF-Nr. 00-010-0454, hellrote Linie), hexagonales ZnS (PDF-Nr. 00-001-0677, schwarze Linie), kubisches ZnS (PDF-Nr. 00-005-0566, rote Linie) und einer CdS-Kern-NWs Probe (dunkelgraue Linie).

Bei den CdS/CdS-NWs sind, wie erwartet, die gleichen Reflexe wie bei den reinen CdS-NWs zu beobachten, sodass auch hier weiterhin von einer gemischten Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende ausgegangen werden kann. Die Probe der CdS/ZnS-NWs zeigt kleine Änderungen in der Anzahl und Intensität der Reflexe im Vergleich zu reinen CdS-NWs. Bei

Betrachtung der Referenzdiffraktogramme für kubisches und hexagonales ZnS fällt auf, dass im Diffraktogramm der CdS/ZnS-NWs nur minimale Ansätze für diese Signale an den Positionen zu sehen sind. Somit kann anhand der XRD-Untersuchungen nicht gesagt werden, um welche Kristallstruktur es sich bei der Schale handelt. Vermutlich liegt dies daran, dass die Schale sehr dünn ist und dadurch nicht genügend Material für die Untersuchung zur Verfügung stand. Für weitere Experimente wäre es von Vorteil, auch in dieser Synthese eventuell mehrere Zyklen durchzuführen, um eine dickere Schale zu erhalten.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 93 gezeigt. Hierbei weisen die CdS/CdS-NWs wie erwartet eine Absorptionskante bei 483 nm, zwei Fluoreszenzmaxima bei 507 nm und im Bereich von 700 nm auf. Die CdS/ZnS-NWs haben eine Absorptionskante bei 495 nm und ein Fluoreszenzmaximum bei 511 nm. Die Trapbande des CdS sowie Signale für ZnS (3.80 eV, 326 nm) können nicht beobachtet werden, wobei die nicht vorhandene Trapbande ein starkes Indiz für die sehr dünne ZnS-Schale ist, da bisher in dieser Arbeit bei allen reinen CdS-NWs eine Trapbande beobachtet wurde.



**Abbildung 93:** Absorptions- und Fluoreszenzspektren der CdS/CdS-NWs (dunkelblaue Linie) und der CdS/ZnS-NWs (hellblaue Linie).

Die gezeigten Versuche mit CdS-NWs als Kernmaterial sind Beispiele dafür, dass die Schalensynthesen auf andere Kernmaterialien übertragen werden kann. Dennoch sind weitere Untersuchungen notwendig, um optimierte Synthesen zu erhalten und genauere Aussagen über den Wachstumsprozess und die resultierenden Eigenschaften zu treffen. Dennoch scheinen die CdS/ZnS-NWs sehr interessant zu sein, da die aufgewachsene Schale aus ZnS die Fluoreszenz

der CdS-Kern-NWs beeinflusst und aufgrund der nicht vorhandenen Trapbande vermutlich zur Absättigung der Oberfläche beiträgt. In der Literatur sind bereits CdS/ZnS-NWs bekannt, jedoch wurden diese mittels Gasphasen- oder Solvothermalsynthese hergestellt und der Einfluss der Trapbande wurde in diesen Veröffentlichungen nicht untersucht.<sup>[136,137]</sup>

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich NWs aus InP, CdS, CdSe und CdTe mittels SLS-Wachstum hergestellt, sowie verschiedene nasschemische Methoden zur Synthese von Kern/Schale-NWs entwickelt. Zunächst wurden monodisperse Bi-NPs in verschiedenen Größen nach der Vorschrift von Wang und Buhro synthetisiert.<sup>[28]</sup> In dieser Arbeit wurde die von Wang und Buhro verwendete Vorläuferverbindung  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  durch  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  ersetzt, da mittels  $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  die Synthese der Bi-NPs nicht erfolgreich war.  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  erwies sich als geeignete Vorläuferverbindung. Die Variation der Durchmesser der Bi-NPs konnte durch die zugegebene Menge der  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  gesteuert werden. Diese Bi-NPs dienten als Katalysatorpartikel beim SLS-Wachstum der NWs. Es wurden InP-NWs mit einer kubischen Kristallstruktur und einem Indium-zu-Phosphor Verhältnis von 1.7:1.0 nach der Synthesvorschrift von Buhro *et al.* synthetisiert, wobei in dieser Arbeit das von Buhro und Mitarbeitern verwendete Indiummyristat als Vorläuferverbindung durch Indiumiodid ersetzt wurde.<sup>[56]</sup> Mit dieser Synthese war es möglich, InP-NWs mit verschiedenen Durchmessern herzustellen. Jedoch zeigten sie keine Absorptionskante und keine Fluoreszenz. Des Weiteren wurde die Synthese von CdS-NWs ausführlich untersucht. Es wurde in dieser Arbeit eine Standardsynthese zur Herstellung von fluoreszierenden CdS-NWs mittels SLS-Wachstum entwickelt. Durch die Verwendung unterschiedlich großer Bi-NPs konnten NWs mit Durchmesser im Bereich von 7 bis 15 nm produziert werden. Diese NWs wiesen eine Mischstruktur aus Wurtzit und Zinkblende auf und ein Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis von 1.4:1.0. Der Einsatz unterschiedlicher Phosphonsäuren beeinflusste die optischen Eigenschaften der NWs. Je länger die Alkylkette der Phosphonsäure war, desto stärker waren die Wechselwirkungen zwischen der NW-Oberfläche und den Liganden, was zu unterschiedlich stark ausgeprägten Trapbanden führte. Des Weiteren zeigte sich, dass Phosphonsäuren mit einer langen Alkylkette besser für die Synthese von CdS-NWs geeignet sind. Das optimale Phosphonsäure-zu-Cadmium Verhältnis lag bei 0.5:1.0 und das Cadmium-zu-Schwefel Verhältnis bei 1.0:1.0. Auch die Reaktionstemperatur und -zeit sind entscheidende Faktoren beim SLS-Wachstum. Temperaturen im Bereich von 330 °C waren am besten geeignet, um lange und einheitliche NWs mit einer relativ hohen Fluoreszenz herzustellen. Die Reaktionszeit beeinflusste lediglich die Länge der NWs. Wurde eine zu große Menge TOP

eingesetzt, so wurden sowohl die Struktur als auch die optischen Eigenschaften negativ beeinflusst. Die entwickelte Synthesemethode für CdS-NWs konnte auch für die Herstellung von CdSe- und CdTe-NWs genutzt werden. Die CdSe-NWs bestanden aus einer gemischten Kristallstruktur aus Wurtzit und Zinkblende. Die Absorptions- und Fluoreszenzmessungen zeigten für CdSe spezifische Signale. Die CdTe-NWs hatten eine kubische Struktur und zeigten keine Fluoreszenz. Ausgehend von diesen vier verschiedenen Materialien und den unterschiedlichen Synthesebedingungen für III-V- und II-VI-Halbleiternanodrähte wird anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vermutet, dass gleichmäßig gerade gewachsene NWs (wie hier z. B. CdSe und CdS) mit einer hauptsächlich hexagonalen Kristallstruktur gute optische Eigenschaften aufweisen. Wohingegen NWs mit einer reinen Zinkblendestruktur (wie z. B. InP und CdTe) im Wachstum zu vielen Verzweigungen, Knicken und Knäuelbildungen neigen und keine Fluoreszenz zeigen.

Um die optischen Eigenschaften der InP-NWs zu verbessern, wurden in dieser Arbeit verschiedene Synthesemethoden zur Oberflächenmodifikation entwickelt, bei denen erstmals InP-NWs nasschemisch mit einer Schale aus CdS, CdSe, ZnS oder ZnSe beschichtet wurden. Die unterschiedlichen Gitterfehlpassungen der Schalenmaterialien waren entscheidend, um erfolgreich eine Schale auf die InP-NWs aufzuwachsen. Somit konnten InP-NWs am besten mit Schalen aus CdS, CdSe und ZnSe beschichtet werden, da die Gitterfehlpassungen in diesen Fällen kleiner waren als beispielsweise bei ZnS. Deshalb wuchsen ZnS-Schalen am schlechtesten auf. Mit dem Ziel die Fluoreszenz der InP-NWs zu steigern, war eine Beschichtung der InP-NWs mit einer ZnSe-Schale am vielversprechendsten, da sowohl die InP-NWs als auch die ZnSe-Schale in einer kubischen Kristallstruktur wuchsen und bei der Fluoreszenz dieser InP/ZnSe Kern/Schale-NWs eine Rotverschiebung zu beobachten war. Bei allen nasschemisch synthetisierten Schalen wurde eine raue Oberfläche beobachtet. Bei CdS- und CdSe-Schalen ist dies vermutlich auf eine Anlagerung von Nanokristallen oder auf ein Wachstum von Inseln auf dem NW zurückzuführen bzw. auf die Bildung einer polykristallinen Schale. Bei ZnSe-Schalen hingegen wird ein epitaktisches Schalenwachstum aufgrund derselben Kristallstruktur von Kern- und Schalenmaterial sowie der beobachteten Rotverschiebung bei den Fluoreszenzmessungen vermutet. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente konnte erstmals gezeigt werden, dass es möglich ist, InP-NWs mit einer Schale zu beschichten. Außerdem wurden einige Schalensynthesen erfolgreich auf CdS-NWs als Kernmaterial übertragen, was weitere Möglichkeiten in der Modifikation der nasschemisch hergestellten Kern/Schale-NWs eröffnet. Hierbei schienen die CdS/ZnS

Kern/Schale-NWs besonders interessant zu sein, da die ZnS-Schale die Fluoreszenz der CdS-Kern-NWs beeinflusst und dazu führte, dass die Trapbande von CdS nicht mehr in den Fluoreszenzspektren zu beobachten war. Trotz allem sind weitere Optimierungen der bisher entwickelten Synthesemethoden zum Schalenwachstum notwendig, um Kern/Schale-NWs aus verschiedensten Materialien zu erhalten und genauere Aussagen über den Wachstumsprozess und die resultierenden Eigenschaften treffen zu können. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Schalen auf NWs könnte die bisher für Nanoplättchen verwendete kolloidale Atomlagenabscheidung (c-ALD) durch einen Phasentransfer sein.<sup>[138,139]</sup>

---

## 7 Literatur

- [1] P. Ghosh, G. Han, M. De, C. K. Kim, V. M. Rotello, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1307–1315.
- [2] I. H. El-Sayed, X. Huang, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 829–834.
- [3] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2115–2120.
- [4] M. De, P. S. Ghosh, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225–4241.
- [5] P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47–52.
- [6] L. D. Chen, J. Liu, X. F. Yu, M. He, X. F. Pei, Z. Y. Tang, Q. Q. Wang, D. W. Pang, Y. Li, *Biomaterials* **2008**, *29*, 4170–4176.
- [7] K. Tiede, A. B. A. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David, M. Hassellöv, *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* **2008**, *25*, 795–821.
- [8] K. Tvrdy, P. V. Kamat, *Compr. Nanosci. Technol.* **2010**, *1–5*, 257–275.
- [9] T. Nann, W. M. Skinner, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5291–5295.
- [10] M. S. Gudixsen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, *415*, 617–620.
- [11] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66–69.
- [12] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science (80- )*. **2002**, *295*, 2425–2428.
- [13] T. Nann, S. K. Ibrahim, P. M. Woi, S. Xu, J. Ziegler, C. J. Pickett, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 1574–1577.
- [14] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Aberg, M. H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, u. a., *Science* **2013**, *339*, 1057–1060.
- [15] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 455–459.
- [16] M. T. Borgström, J. Wallentin, M. Heurlin, S. Fält, P. Wickert, J. Leene, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2011**, *17*, 1050–1061.
- [17] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, J. R. Heath, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 379–384.
- [18] Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science (80- )*. **2001**, *293*, 1289–1292.
- [19] Y. Cui, Z. H. Zhong, D. L. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 149.

- 
- [20] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chemie* **2010**, *122*, 1402–1437.
- [21] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [22] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 326–333.
- [23] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science (80-. )*. **2001**, *291*, 2115–2117.
- [24] A. Berkó, J. Szóko, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **2004**, *566–568*, 337–342.
- [25] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [26] H. Choi, M. Kuno, G. V. Hartland, P. V. Kamat, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5487–5491.
- [27] Y. J. Hwang, A. Boukai, P. Yang, *Nano Lett.* **2009**, *3*, 410–415.
- [28] F. Wang, W. E. Buhro, *Small* **2010**, *6*, 573–581.
- [29] Wang, R. A. Loomis, J. Li, W. E. Buhro, P. C. Gibbons, H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16168–16169.
- [30] Z. Li, Ö. Kurtulus, N. Fu, Z. Wang, A. Kornowski, U. Pietsch, A. Mews, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3650–3661.
- [31] J. Puthussery, T. H. Kosel, M. Kuno, *Small* **2009**, *5*, 1112–1116.
- [32] Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2008**, *4*, 1698–1702.
- [33] J. W. Grebinski, K. L. Hull, J. Zhang, T. H. Kosel, M. Kuno, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5260–5272.
- [34] Z. Wang, Z. Li, A. Kornowski, X. Ma, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2011**, *7*, 2464–2468.
- [35] J. W. Grebinski, K. L. Richter, J. Zhang, T. H. Kosel, M. Kuno, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9745–9751.
- [36] U. T. D. Thuy, T. T. T. Huyen, N. Q. Liem, P. Reiss, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 1120–1123.
- [37] R. Shirazi, A. Kovacs, D. Dan Corell, C. Gritti, A. Thorseth, C. Dam-Hansen, P. Michael Petersen, B. Kardynal, *J. Lumin.* **2014**, *145*, 936–939.
- [38] R. Toufanian, A. Piryatinski, A. H. Mahler, R. Iyer, J. A. Hollingsworth, A. M. Dennis, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 1–12.
- [39] L. Li, M. Protière, P. Reiss, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2621–2623.
- [40] F. Ángel-Huerta, M. P. González-Araoz, J. F. Sánchez-Ramírez, J. Díaz-Reyes, J. L. Herrera-Pérez, J. S. Arias-Cerón, J. G. Mendoza-Álvarez, *J. Lumin.* **2018**, *197*, 277–284.
- [41] T. Fukuda, H. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, DOI 10.7567/JJAP.57.03EH06.
- [42] E. Bang, Y. Choi, J. Cho, Y. H. Suh, H. W. Ban, J. S. Son, J. Park, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4236–4243.
-

- 
- [43] W. Shen, H. Tang, X. Yang, Z. Cao, T. Cheng, X. Wang, Z. Tan, J. You, Z. Deng, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8243–8249.
- [44] F. Pietra, L. De Trizio, A. W. Hoekstra, N. Renaud, M. Prato, F. C. Grozema, P. J. Baesjou, R. Koole, L. Manna, A. J. Houtepen, *ACS Nano* **2016**, *10*, 4754–4762.
- [45] D. Y. Cho, L. Xi, C. Boothroyd, B. Kardynal, Y. M. Lam, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–8.
- [46] M. D. Tessier, D. Dupont, K. De Nolf, J. De Roo, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4893–4898.
- [47] S. B. Brichkin, *Colloid J.* **2015**, *77*, 393–403.
- [48] S. Tamang, C. Lincheneau, Y. Hermans, S. Jeong, P. Reiss, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2491–2506.
- [49] P. Mushonga, M. O. Onani, A. M. Madiehe, M. Meyer, *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, DOI 10.1155/2012/869284.
- [50] U. T. D. Thuy, P. Reiss, N. Q. Liem, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 1–4.
- [51] D. Battaglia, X. Peng, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1027–1030.
- [52] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212–7219.
- [53] L. Li, P. Reiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11588–11589.
- [54] R. Xie, D. Battaglia, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15432–15433.
- [55] O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754–7759.
- [56] F. Wang, H. Yu, J. Li, Q. Hang, D. Zemlyanov, P. C. Gibbons, L.-W. Wang, D. B. Janes, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14327–14335.
- [57] A.-K. Sassnau, Synthese und Charakterisierung von InP-Nanodrähten, Universität Hamburg, **2015**.
- [58] Dino Behn, Kombinierte optische-, elektrische- und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an CdS-Nanowires, Universität Hamburg, **2017**.
- [59] Z. Wang, Synthesis and Characterization of Semiconductor Nanowires grown by the Solution-Liquid-Solid Method, Universität Hamburg, **2011**.
- [60] A. J. Nielsen, Synthese und Strukturmodifikation von Halbleiternanodrähten via der Solution-Liquid-Solid Methode und Kationenaustausch, Universität Hamburg, **2018**.
- [61] A. Littig, Nasschemische Herstellung von CdSe-Nanodrähten auf Elektroden und deren optoelektronische Charakterisierung, Universität Hamburg, **2015**.
- [62] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter GmbH, Berlin, **2007**.
-

- 
- [63] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [64] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41–53.
- [65] A. Collins, *Nanotechnology Cookbook: Practical, Reliable and Jargon-free Experimental Procedures*, Elsevier, **2012**.
- [66] W. M. Haynes, D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, **2017**.
- [67] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, De Gruyter, Oldenbourg, **2014**.
- [68] J. Puthussery, A. Lan, T. H. Kosel, M. Kuno, *ACS Nano* **2008**, *2*, 357–367.
- [69] M. Kuno, O. Ahmad, V. Protasenko, D. Bacinello, T. H. Kosel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5722–5732.
- [70] C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10086–10097.
- [71] S.-H. Wei, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 6944–6947.
- [72] F. Wang, A. Dong, W. E. Buhro, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10888–10933.
- [73] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–168.
- [74] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89.
- [75] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Science (80-. )*. **1995**, *270*, 1791–1794.
- [76] F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7511–7521.
- [77] Sigma Aldrich, Sicherheitsdatenblatt Bismut, <https://www.sigmaaldrich.com>, letzter Zugriff am 20. März, **2019**.
- [78] E. A. Olson, M. Y. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang, L. H. Allen, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 034304.
- [79] Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2008**, *4*, 1698–1702.
- [80] Z. Li, Ö. Kurtulus, N. Fu, Z. Wang, A. Kornowski, U. Pietsch, A. Mews, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3650–3661.
- [81] Phasendiagramme, <https://materials.springer.com/>, letzter Zugriff am 08. Juli, **2019**.
- [82] L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, D. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, *1331*, 57–61.
- [83] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C. M. Lieber, *Nature* **2007**, *449*, 885–889.
- [84] M. Law, L. E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22652–22663.
- [85] A. Dong, F. Wang, T. L. Daulton, W. E. Buhro, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1308–1313.
-

- 
- [86] L. Ouyang, K. N. Maher, C. L. Yu, J. McCarty, H. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 133–138.
- [87] J. A. Goebel, R. W. Black, J. Puthussery, J. Giblin, T. H. Kosel, M. Kuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14822–14833.
- [88] Z. Li, X. Ma, Q. Sun, Z. Wang, J. Liu, Z. Zhu, S. Z. Qiao, S. C. Smith, G. Lu, A. Mews, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4325–4331.
- [89] N. Petchsang, L. Shapoval, F. Vietmeyer, Y. Yu, J. H. Hodak, I. M. Tang, T. H. Kosel, M. Kuno, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3145–3151.
- [90] S. Liu, W. H. Zhang, C. Li, *J. Cryst. Growth* **2011**, *336*, 94–100.
- [91] C. E. Morrison, F. Wang, N. P. Rath, B. M. Wieliczka, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12920–12929.
- [92] J. Park, S. Kim, S. Kim, S. T. Yu, B. Lee, S. W. Kim, *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1825–1828.
- [93] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019–7029.
- [94] P. Alkemade, V. Celli, G. Chiarotti, M. Rocca, E. Zanazzi, *Landolt-Börnstein, Physics of Solid Surfaces: Interaction of Charged Particles and Atoms with Surfaces, New Series III/24C*, Springer, **1995**.
- [95] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, W. E. Buhro, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 517–520.
- [96] D. D. Fanfair, B. A. Korgel, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1971–1976.
- [97] Z. Liu, K. Sun, W. Bin Jian, D. Xu, Y. F. Lin, J. Fang, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 4546–4552.
- [98] T. H. Lim, S. Ravi, C. W. Bumby, P. G. Etchegoin, R. D. Tilley, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4852–4856.
- [99] A. Dorn, P. M. Allen, M. G. Bawendi, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3260–3265.
- [100] N. Reim, Kontrollierte elektrochemische Abscheidung der Nanokatalysatoren für die Synthese von 1D-Nanostrukturen auf ITO-Oberflächen, Universität Hamburg, **2015**.
- [101] J. Sun, L. W. Wang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7997–8005.
- [102] J. Sun, W. E. Buhro, L. W. Wang, J. Schrier, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2913–2919.
- [103] J. Sun, W. E. Buhro, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3215–3218.
- [104] I.-B. Shim, D. H. Choi, C. S. Kim, J. Pyun, S. E. Bowles, *J. Korean Phys. Soc.* **2009**, *52*, 332–336.
- [105] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343–3353.
- [106] L. Xi, W. X. W. Tan, K. S. Chua, C. Boothroyd, Y. M. Lam, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6430–6434.
-

- 
- [107] L. Xi, W. X. W. Tan, C. Boothroyd, Y. M. Lam, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5444–5452.
- [108] Y. H. Liu, F. Wang, J. Hoy, V. L. Wayman, L. K. Steinberg, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18797–18803.
- [109] Y. M. Sung, W. C. Kwak, T. G. Kim, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 389–392.
- [110] H.-H. Perkampus, *Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft MbH, Weinheim, **1993**.
- [111] J. Podlech, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, Lehmanns Media, Berlin, **2014**.
- [112] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [113] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2003**.
- [114] S. J. L. B. R.E. Dinnebier, *Powder Diffraction : Theory and Practice*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [115] U. Haas, *Physik für Pharmazeuten und Mediziner*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MbH, Stuttgart, **2002**.
- [116] Elektronenbeugung, <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/1569>, letzter Zugriff am 17. Juni, **2019**.
- [117] Transmissionselektronenmikroskopie, [https://www.ifw-dresden.de/userfiles/users/213/uploads/TEM\\_Praktikumsanleitung\\_2016.pdf](https://www.ifw-dresden.de/userfiles/users/213/uploads/TEM_Praktikumsanleitung_2016.pdf), letzter Zugriff am 18. Juni, **2019**.
- [118] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy Basics I*, Plenum Press, New York and London, **1996**.
- [119] Transmissionselektronenmikroskopie, [https://www.uni-saarland.de/fileadmin/user\\_upload/Professoren/fr73\\_ProfBirringer/TEM\\_Anleitung.pdf](https://www.uni-saarland.de/fileadmin/user_upload/Professoren/fr73_ProfBirringer/TEM_Anleitung.pdf), letzter Zugriff am 18. Juni, **2019**.
- [120] J. S. Owen, J. Park, P. E. Trudeau, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12279–12281.
- [121] R. Gomes, A. Hassinen, A. Szczygiel, Q. Zhao, A. Vantomme, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 145–152.
- [122] M. A. Mahdi, J. J. Hassan, S. J. Kasim, S. S. Ng, Z. Hassan, *Bull. Mater. Sci.* **2014**, *37*, 337–345.
- [123] W. Wang, S. Banerjee, S. Jia, M. L. Steigerwald, I. P. Herman, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2573–2580.
- [124] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, in *Lehrb. der Anorg. Chemie*, 102. Aufl., Walter De Gruyter GmbH, Berlin, **2008**, S. 794–795.

- 
- [125] Sigma Aldrich, Sicherheitsdatenblatt Phosphonsäure, <https://www.sigmaaldrich.com>, letzter Zugriff am 29. Januar, **2019**.
- [126] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389–1395.
- [127] L. Carbone, S. Kudera, E. Carlino, W. J. Parak, C. Giannini, R. Cingolani, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 748–755.
- [128] A. Wolcott, R. C. Fitzmorris, O. Muzaffery, J. Z. Zhang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2814–2821.
- [129] A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2850–2858.
- [130] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychemüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177–7185.
- [131] M. Green, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5797–5809.
- [132] S. Wei, Z. Zhu, Z. Wang, G. Wei, P. Wang, H. Li, Z. Hua, Z. Lin, *Mater. Res. Express* **2016**, *3*, DOI 10.1088/2053-1591/3/7/075904.
- [133] H. H. Y. Wei, C. M. Evans, B. D. Swartz, A. J. Neukirch, J. Young, O. V. Prezhdo, T. D. Krauss, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4465–4471.
- [134] A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2850–2858.
- [135] M. D. Tessier, E. A. Baquero, D. Dupont, V. Grigel, E. Bladt, S. Bals, Y. Coppel, Z. Hens, C. Nayral, F. Delpech, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6877–6883.
- [136] L. Wang, H. Wei, Y. Fan, X. Liu, J. Zhan, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 558–564.
- [137] Y. J. Hsu, S. Y. Lu, Y. F. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1350–1357.
- [138] S. Ithurria, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18585–18590.
- [139] A. Nag, M. V. Kovalenko, J. S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10612–10620.
- [140] Sigma Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, letzter Zugriff am 08. Sep., **2019**.

# Anhang

## Sicherheit

Im Folgenden sind die Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien aufgelistet.<sup>[140]</sup>

**Tabelle 14:** Verwendete Chemikalien.

<b>Substanz</b>	<b>Gefahrensymbol und Signalwort</b>	<b>H-Sätze</b>	<b>P-Sätze</b>
Aceton	GHS 02, 07 Gefahr	H225, H319, H336, EUH066	P210, P261, P305+P351+P338
Bismut(III)- chlorid	GHS 07 Achtung	H315, H319	P305+P351+P338
Bis(trimethyl- silyl)sulfid	GHS 02, 06 Gefahr	H226, H301+H331+H331	P261, P280, P301+P310, P311
Cadmiumacetat- hydrat	GHS 07, 08 Achtung	H302+H312+ H332, H410	P273, P280, P501
Cadmiumacetyl- acetonat	GHS 07, 09 Achtung	H302, H312, H332, H410	P273, P280, P501
Cadmiumoxid	GHS 06, 08, 09 Gefahr	H330, H341, H350, H361fd, H372, H410	P201, P260, P280, P304+P340+P310, P308+P313, P403+P233
Diethylzink in Hexan	GHS 02, 05,07, 08, 09 Gefahr	H225, H250, H260, H304, H314, H336, H361f, H373, H411, EUH014	P210, P231+P232, P233, P260, P280, P301+P310+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338

## Anhang

Dioctylamin	GHS 05, 07, 09 Gefahr	H302, H314, H410	P273, P280, P305+P351+P338, P310, P501
1-Dodecanthiol	GHS 05, 07, 09 Gefahr	H314, H317, H410	P260, P280, P303+P361+P353, P304+ P340+P310, P305+P351+P338
Ethanol	GHS 02, 07 Gefahr	H225, H319	P210, P280, P305+P351+P338, P337+ P313, P403+P235
Hexadecylamin	GHS 05, 09 Gefahr	H314, H400	P273, P280, P305+P351+P338, P310
Hexan	GHS 02, 07, 08, 09 Gefahr	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411	P201, P210, P273, P301+P310, P308+P313, P331
Indium(III)iodid	GHS 07, 08 Achtung	H317, H361	P280
Isopropanol	GHS 02,07 Gefahr	H225, H319, H336	P210, P261, P305+P351+P338
Lithium bis(tri- methylsilyl)amid	GHS 02, 05 Gefahr	H228, H314, EUH014	P210, P280, P305+P351+P338, P310
Methanol	GHS 02, 06, 08 Gefahr	H225, H301+H311+H331, H370	P210, P280, P302+P352+ P312, P304+P340+P311, P370+P378, P403+P235
Natrium bis(tri- methylsilyl)amid	GHS 05 Gefahr	H314, EUH014	P280, P305+ P351+P338, P310
Natriumdiethyl- thiocarbamat-Tri- hydrat	GHS 07, 09 Achtung	H302, H400	P301+P312+P330

## Anhang

1-Octadecen	GHS 08 Gefahr	H304, EUH066	P301+P310, P331
Octadecylphosphonsäure	-	-	-
Octylphosphonsäure	GHS 05, 07, 08 Gefahr	H302, H314, H373	P280, P305+P351+P338, P310
Poly(1-decen)	-	-	-
PHD- <i>co</i> -PVP	-	-	-
Schwefel	GHS 07 Gefahr	H315	-
Selen	GHS 06, 08 Gefahr	H301, H331, H373, H413	P261, P301+P310, P311
Tellur	GHS 07, 08 Gefahr	H317, H332, H360, H412	P201, P261, P280, P308+P313
Tetradecylphosphonsäure	-	-	-
Tetrahydrofuran	GHS 02, 07, 08 Gefahr	H225, H302, H319, H335, H351	P210, P280, P301+P312+P330, P305+P351+P338, P370+P378, P403+P235
Toluol	GHS 02, 07, 08 Gefahr	H225, H304, H315, H336, H361d, H373	P210, P260, P280, P301+ P310, P370+ P378, P403+ P235
Tributylphosphin	GHS 02, 05, 07 Gefahr	H226, H250, H302, H312, H314	P222, P231, P280, P305+P351+P338, P310, P422
Tri- <i>n</i> -octylphosphin	GHS 05 Gefahr	H314	P280, P305+ P351+P338, P310
Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid	GHS 05 Gefahr	H315, H318	P280, P305+P351+P338

Anhang

Tris(trimethylsilyl)phosphin	GHS 02, 07 Gefahr	H250, H261, H315, H319, H335	P210, P231+P232, P280, P302+P334, P370+P378, P422
Zinkacetat	GHS 05, 07, 09 Gefahr	H302, H318, H410	P280, P301+ P312+P330, P305+P351+P338, P310
Zinkacetylacetonat	GHS 07 Achtung	H319	P305+P351+P338
Zinkchlorid	GHS 05, 07, 09 Gefahr	H302, H314, H410	P260, P280, P301+P312+P330, P303+P361+P353, P304+P340+P310, P305+P351+P338
Zinkstearat	-	-	-
Zinkundecylenat	-	-	-

**Tabelle 15:** Verwendete KMR-Stoffe der Kategorien 1A, 1B und 2.

CAS-Nr.	Stoffname	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie
1306-19-0	Cadmiumoxid	Synthese, 4.5 g	M2, K1B, R2
110-54-3	Hexan	Synthese, 1 L	R2
13510-35-5	Indium(III)iodid	Synthese, 11 g	R2
13494-80-9	Tellur	Synthese, 1 g	R1B
109-99-9	Tetrahydrofuran	Synthese, 40 mL	K2
108-88-3	Toluol	Reinigung, 75 L	R2

## Liste der H- und P-Sätze

### H-Sätze

H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündlich.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft (von selbst).
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizungen.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
H350	Kann Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen.
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.

## Anhang

H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H361f	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H370	Schädigt die Organe.
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H373	Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition (durch Verschlucken).
H301+H311+H331	Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt und Einatmen.
H302+H312+H332	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
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.
EUH014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

## P-Sätze

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisung einholen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
P222	Keinen Kontakt mit Luft zulassen.
P231	Unter inertem Gas handhaben.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
P273	Freisetzung in der Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P311	GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

## Anhang

P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P422	Inhalt in/unter inertem Gas aufbewahren.
P501	Inhalt/Behälter einer anerkannten Abfallentsorgungsanlage zuführen.
P231+P232	Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
P301+P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P302+P334	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P308+P313	Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P370+P378	Bei Brand: Löschpulver oder Trockensand zum Löschen verwenden.
P403+P233	An einen gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
P403+P235	An einen gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
P301+P310+P331	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P301+P312+P330	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen. Mund spülen.
P302+P352+P312	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen. Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P303+P361+P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304+P340+P310	BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P304+P340+P311	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.

## Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Arbeit begleitet und unterstützt haben. Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Alf Mews für die Möglichkeit, meine Arbeit in seiner Forschungsgruppe an diesem interessanten Thema anfertigen zu können und für jegliche Hilfestellung während meiner Promotionszeit. Ein weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Horst Weller für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation. Insbesondere geht mein Dank an:

- Svenja Patjens für die unglaublich tolle Zusammenarbeit besonders bei den spektroskopischen Messungen und dem GAC-Praktikum, sowie für die tollen Gespräche und für den Spaß an der täglichen Arbeit.
- meine Masterstudentin Sara Grunewald für die super Zusammenarbeit.
- Philip Harder für die XRD-Messungen und für jegliche Unterstützung im Bereich der Nanodrähte.
- Charlotte Ruhmlieb für die ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung, die kompetenten Fachgespräche und hilfreichen Diskussionen sowie die nette und lustige Büroatmosphäre.
- meine ehemaligen Kollegen Elvira Kröger und Andreas Nielsen für die netten Mittagspausen, die motivierenden Gespräche und die Hilfe in allen Belangen.
- Martina Krasa für die Hilfe bei allen organisatorischen Fragen und Anliegen.
- Petra Schulz für die stetige Hilfe bei Bestellungen für Laborutensilien und die netten Gespräche.
- Jan Flügge für die Unterstützung bei allen technischen Problemen.
- Stefan Werner und Daniela Weinert für die Messungen und die Hilfe in allen Bereichen rund um die Transmissionselektronenmikroskopie.
- die fleißigen Korrekturleser Svetlana Koschke, Svenja Patjens und Andreas Nielsen.
- meine Freunde außerhalb der Chemie, die mich stets erfolgreich mit dem Reitsport von der Wissenschaft abgelenkt und mir so neu Energie und Motivation gegeben haben.
- meine Kollegen bei der Lufthansa Technik für die tolle Unterstützung in den letzten Wochen der Schreibphase.

## Danksagung

---

- Jessica Redmann und Maik Finsel für die schöne gemeinsame Zeit der vergangenen 9 Jahre.
- Svetlana Koschke für jegliche Unterstützung und Hilfe in allem während meiner gesamten Zeit hier in Hamburg und für eine Freundschaft, die mit Geld nicht zu bezahlen ist. Danke für alles!!!

Ein ganz besonderer Dank geht zuletzt an meine Freunde und meine Familie, die mich während der gesamten Promotionszeit unterstützt haben. Und Danke an meine Eltern, die mir während dieser Zeit immer meinen Sport ermöglicht und für die seelische und finanzielle Unterstützung gesorgt haben. Ohne euch wäre es nicht möglich gewesen!

## **Eidesstattliche Erklärung**

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

Hamburg, den 29. Oktober 2019

Ann-Katrin Sassnau