

Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen elongierten
CdSe/CdS-Nanopartikeln zur Erklärung
ensemblecharakteristischer Eigenschaften wie die
wellenlängenabhängige Quantenausbeute

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

vorgelegt von

ALEXANDRA HINSCH

aus Cuxhaven

Institut für Physikalische Chemie

Universität Hamburg

Hamburg

2020

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. Alf Mews

Prof. Dr. Horst Weller

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. Alf Mews

JProf. Dr. Simone Mascotto

Dr. Tobias Vossmeier

Datum der Disputation:

26.02.2021

Teile der vorliegenden Arbeit wurden vorab veröffentlicht und sind mit Erlaubnis
abgedruckt.

Hinsch, A.; Lohmann, S.-H.; Strelow, C.; Kipp, T.; Würth, C.; Geißler, D.;
Kornowski, A.; Wolter, C.; Weller, H.; Resch-Genger, U.; Mews, A. Fluorescence
Quantum Yield and Single-Particle Emission of CdSe-Dot/CdS-Rod Nanocrystals.
J. Phys. Chem. C **2019**, *123*, 24338-24346.

Copyright 2019 von der American Chemical Society

Kurzfassung

Kolloidale Halbleiternanostrukturen zeigen interessante optische Eigenschaften, die von Material, Größe und Geometrie des Systems abhängig sind. In dieser Arbeit wurden Kern-Schale-Nanopartikel mit sowohl sphärischen als auch elongierten CdSe-Kernen und einer elongierten CdS-Schale näher untersucht. Die Schalenlängen der Proben variierten hierbei zwischen 10 und 170 nm. Mittels zeitaufgelöster konfokaler Fluoreszenzmikroskopie sowie unterstützenden Methoden wie Rasterkraft- (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sollten die Eigenschaften des Ensembles mit charakteristischen Merkmalen einzelner Partikel verglichen und erklärt werden.

Hierzu wurden zunächst verschiedene Ensemble-Messungen durchgeführt und die Ergebnisse hinsichtlich Partikelgröße und Anregungswellenlänge diskutiert. Bei den Absorptions- und Emissionsspektren des Ensembles zeigte sich eine Verschiebung der Extremstellen zu niedrigeren Energien mit zunehmender Partikellänge. Mit einer auf der Effektiven-Masse-Näherung (EMA) basierenden Berechnung konnte gezeigt werden, dass diese Verschiebung jedoch insbesondere auf die Zunahme der Schalendicke zurückzuführen ist. Zudem konnte beobachtet werden, dass die Fluoreszenzlebensdauern der Ensemble-Proben mit zunehmender Schalenlänge ansteigen. Die starke Zunahme bei Schalenanregung wurde hierbei auf die Relaxation der in der Schale erzeugten Ladungsträger zum Kern vor der strahlenden Rekombination zurückgeführt. Die im Vergleich geringer ausgeprägte Zunahme der Lebensdauern bei der Kernanregung wurde mit konkurrierenden Zerfallskanälen erklärt, welche der Zunahme der Schalendicke und der damit einhergehenden besseren Passivierung entgegenwirken.

Der Kern dieser Arbeit lag jedoch in der Erklärung der im Ensemble beobachteten wellenlängen- und partikelgrößenabhängigen Quantenausbeute. Es zeigte sich, dass hierbei zwischen einer Kernanregung bei Wellenlängen >500 nm und einer dominanten Schalenanregung bei Wellenlängen <500 nm unterschieden werden muss. Während bei der Kernanregung ein kontinuierlicher Anstieg der Quantenausbeuten mit zunehmender Schalenlänge beziehungsweise -breite zu beobachten ist, kommt es bei der Schalenanregung zu einem plötzlichen Abfall der Quantenausbeuten für Partikel mit einer Länge >40 nm. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurden Photolumineszenz-

Messungen (PL) einzelner Partikel herangezogen. Es sollte zunächst überprüft werden, inwiefern nicht-emittierende Partikel oder das charakteristische *Blinking* die Quantenausbeute des Ensembles beeinflussen könnten. Korrelierte AFM und PL-Messungen zeigten hier, dass der nicht-emittierende Partikelanteil unabhängig von der Schalenlänge ist und somit die niedrigen Quantenausbeuten im Ensemble bei langen Partikeln nicht durch Nebennukleation erklärt werden kann. Zur besseren Vergleichbarkeit der Fluoreszenzzeitspuren, welche das *Blinking* einzelner Partikel aufzeigen, wurde eine relative Quantenausbeute (rQA) eingeführt, welche einen kontinuierlichen Anstieg mit zunehmender Schalenlänge unabhängig von der Anregungswellenlänge zeigte. Somit konnte die auffällige Divergenz der Quantenausbeuten zwischen Kern- und Schalenanregung für Proben >40 nm auch nicht mit einem erhöhten *Blinking* erklärt werden. Abschließend wurde ein Rekombinationsmodell eingeführt, welches mögliche Rekombinationswege eines erzeugten Exzitons im Dot/Rod-Partikel näher betrachtet. Das Modell wurde wiederum mit einer EMA-basierten Berechnung unterstützt. Diese zeigte, dass eine Art Einfangzone für Elektronen und Löcher um den CdSe-Kern besteht. Ladungsträger, die außerhalb dieser Einfangzone generiert werden, haben eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit zum Kern zu relaxieren. Stattdessen rekombinieren sie vermehrt nicht-strahlend über Oberflächenzustände. Dadurch wird die Quantenausbeute reduziert. Das Rekombinationsmodell mit den zugehörigen Berechnungen konnte somit erfolgreich die Abnahme der Quantenausbeute für lange Partikel bei Schalenanregung erklären.

Abstract

Colloidal semiconductor nanostructures exhibit interesting optical properties that are influenced by material, size, and geometry of the system. In this work, core/shell nanoparticles with spherical as well as elongated CdSe cores and elongated CdS shells were investigated. The shell lengths of the samples varied from 10 up to 170 nm. The use of time-resolved confocal microscopy combined with atomic force (AFM) and transmission electron microscopy (TEM) should help to explain the properties of the ensemble with the characteristics of single particles.

For this, several ensemble measurements were performed and the results were discussed regarding particle size and excitation wavelength. In the absorption and emission spectra of the ensemble a maximum shift to lower energies with increasing particle length could be observed. Effective-mass-approximation-based (EMA) calculations could prove that this maximum shift is mainly caused by the increase in shell thickness. Next, the fluorescence lifetimes of the ensemble samples showed an increase with increasing shell length. The strong increase in lifetimes for shell excitation was ascribed to relaxation pathways of generated charge carriers to the core before the radiative recombination. The lower increase in lifetimes for core excitation in comparison to shell excitation, was explained with competing decay channels that counteract the increase in shell thickness and thus the better passivation of the core.

which leads to the assumption that longer particles do not just show characteristics of a type I heterostructure. The longer fluorescence lifetimes for shell excitation compared to the lifetimes for core excitation were ascribed to the localization of the generated exciton.

The main aspect of this work was the explanation of the wavelength- and particle size-dependent quantum yield of the ensemble. Here, it could be differentiated between a core excitation for wavelengths >500 nm and a dominant shell excitation for wavelengths <500 nm. Whereas for core excitation a continuous increase of the quantum yields with increasing particle length or rather width could be observed, the quantum yields for shell excitation showed a significant drop for particle lengths

>40 nm. For the explanation of this behavior photoluminescence measurements (PL) of single particles were performed and it was verified if non-emitting particles or the characteristic blinking could influence the quantum yield of the ensemble. Combined AFM and PL measurements showed that the number of non-emitting particles is independent of the shell length and consequently the low ensemble quantum yields of long particles cannot be explained with side nucleates. For a better comparability of the fluorescence timetraces, that show the blinking of single particles, a relative quantum yield (rQA) was introduced. This rQA showed a continuous increase with increasing shell length independent of the excitation wavelength, so that also the blinking cannot explain the prominent divergence of the quantum yields between core and shell excitation for particles >40 nm. Finally, a recombination model for all possible recombination pathways of a generated exciton in a dot/rod particle was introduced. This model was again supported by EMA-based calculations, which show that there exists a kind of capture zone for electrons and holes around the CdSe core. Charge carriers generated outside this capture zone have a low probability to relax to the core but recombine predominately nonradiatively via surface states. This lowers the quantum yield. Thus, the recombination model as well as the related calculations can successfully explain the decrease in quantum yields for long particles under shell excitation.

Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG	I
ABSTRACT	III
INHALTSVERZEICHNIS	V
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IX
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XI
1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN ZUR THEORIE UND SYNTHESE VON HALBLEITENDEN NANOSTRUKTUREN	5
2.1 Makroskopische Halbleiter	5
2.1.1 Bandstruktur	6
2.2 Übergang vom makroskopischen Kristall zum Nanokristall	8
2.3 Halbleiterheterostrukturen	12
2.4 Kristallstruktur	13
2.5 Synthese	14
2.6 Optische Eigenschaften	19
2.6.1 Fluoreszenz	19
2.6.2 Quantenausbeute	21
2.6.3 Fluoreszenzfluktuationen	25
2.6.4 Fluoreszenzlebensdauer	28
3 METHODEN	31

3.1	Absorptions- und Emissionsspektroskopie	31
3.2	Rasterkraftmikroskopie	33
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie	35
3.3.1	<i>Energy-Filtered-TEM</i>	35
3.4	Konfokale Fluoreszenzmikroskopie	36
4	SYNTHESE UND PROBENPRÄPARATION	43
4.1	Verwendete Chemikalien	43
4.2	Vorläuferverbindungen	43
4.3	Darstellung von elongierten Kern/Schale-Heterostrukturen	44
4.3.1	Synthese sphärischer CdSe-Kerne	44
4.3.2	Synthese elongierter CdSe-Kerne	45
4.3.3	CdSe/CdS Kern/Schale-Synthese	47
4.4	Probenpräparation	48
4.4.1	Ensemble-Charakterisierung in der Küvette	48
4.4.2	Einzelpartikelmessungen auf einem Glassubstrat	48
4.4.3	Korrelierte AFM- und PL-Messungen	48
4.4.4	TEM-Messungen	49
4.4.5	Korrelierte TEM- und PL-Messungen	49
5	ENSEMBLE-CHARAKTERISIERUNG ELONGIERTER CDSE/CDS-NANOPARTIKEL	51
5.1	Synthese und allgemeine Charakterisierung von Dot/Rod-Proben	52
5.2	Ensemble-Untersuchungen an einem definierten Dot/Rod-Probensatz	58
5.3	<i>High Resolution- und Energy-Filtered-TEM</i>	67
6	EINZELTEILCHEN-SPEKTROSKOPIE ELONGIERTER CDSE/CDS-NANOPARTIKEL	71
6.1	Korrelationsmessungen	72

6.1.1	Korrelation mit AFM	72
6.1.2	Korrelation mit TEM	75
6.2	Emissionsspektren	77
6.3	Fluoreszenzlebensdauern	78
6.4	Fluoreszenzfluktuationen	83
6.5	Messparameter und Leistungsabhängigkeit	86
6.6	Rekombinationsmodell	94
7	SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON ROD/ROD-NANOPARTIKELN	103
7.1	Rod/Rod-Proben	103
7.2	Quantenausbeuten	108
7.3	Übertragenes Rekombinationsmodell	110
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	113
	LITERATURVERZEICHNIS	117
	SICHERHEIT UND ENTSORGUNG	131
	Chemikalienliste	131
	H-Sätze	133
	P-Sätze	134
	CURRICULUM VITAE	137
	DANKSAGUNG	141
	ERKLÄRUNG DER SELBSTSTÄNDIGKEIT	143

Abkürzungsverzeichnis

3D, 2D, 1D, 0D	drei-, zwei-, ein-, nulldimensional
AFM	<i>atomic force microscope/ microscopy</i>
APD	<i>avalanche photodiode</i>
BP	Bandpassfilter
CCD	<i>charged-coupled device</i>
CdO	Cadmiumoxid
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
CdTe	Cadmiumtellurid
DOS	<i>density of states</i>
DR	Dot/Rod bzw. Kern/Schale-Partikel
EF-TEM	<i>energy-filtered-TEM</i>
EMA	<i>effective-mass approximation</i>
EPA	Ethylphosphonsäure/ <i>ethylphosphonic acid</i>
HPA	Hexylphosphonsäure/ <i>hexylphosphonic acid</i>
HR-TEM	<i>high resolution-TEM</i>
KF	Kerbfilter
KP	Kurzpassfilter
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i>
LL	Laserlinienfilter
LP	Langpassfilter
MPA	Methylphosphonsäure/ <i>methylphosphonic acid</i>

OD	optische Dichte
ODPA	Octadecylphosphonsäure/ <i>octadecylphosphonic acid</i>
OTF	<i>on-time fraction</i>
PL	Photolumineszenz
QA	Quantenausbeute
rQA	relative Quantenausbeute
S:TOP	Schwefel-Trioctylphosphin-Gemisch
Se:TBP	Selen-Tributylphosphin-Gemisch
Se:TOP	Selen-Trioctylphosphin-Gemisch
ST	Strahlteiler
TBP	Tributylphosphin
TCSPC	<i>time-correlated single photon counting</i>
TDPA	Tetradecylphosphonsäure/ <i>tetradecylphosphonic acid</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV	ultraviolett
Vis	<i>visible</i>
ZnS	Zinksulfid
ZnSe	Zinkselenid

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Bandschema für ein einfaches Zweibänder-Modell eines makrokristallinen Halbleiters mit (a) direkter Bandlücke und (b) indirekter Bandlücke. 7

Abbildung 2.2: Vergleich von Leitungs- und Valenzband im (a) makroskopischen Kristall und (b, c) im Nanokristall. Mit abnehmender Partikelgröße bilden sich diskrete Energieniveaus statt der kontinuierlichen Bänder aus. Die optische Bandlücke E_{opt} ist durch zusätzliche Quantisierungsenergien größer als die Bandlücke E_{gap} des bulk-Materials. Wenn die Breite a des eindimensionalen Potentialtopfs weiter abnimmt, rücken die Energieniveaus weiter auseinander und die optische Bandlücke E_{opt} wird größer. 10

Abbildung 2.3: Einteilung der Bandstruktur von Halbleiterheterostrukturen in Typ-I-, Typ-II- und Quasi-Typ-II-Struktur. (links) Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Heterostrukturen anhand unterschiedlicher Materialien mit relativer Ausrichtung der Energiebänder und Verteilung der Wellenfunktionen der Ladungsträger. (rechts) Skizzierte Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen und Löcher in der Potentiallandschaft von Valenz- und Leitungsband zur Veranschaulichung der drei Klassifizierungen. 12

Abbildung 2.4: LAMER-Modell, welches näherungsweise die Nukleation und das Wachstum eines Nanopartikels beschreibt. Hierbei werden drei Phasen unterschieden. In der ersten Phase (I) kommt es zu einem schnellen Anstieg der Monomerkonzentration bis zur Sättigungskonzentration $c_{sätt}$. Die zweite Phase (II) beschreibt die Nukleationsphase, in der weiter Monomere gebildet werden und gleichzeitig Nukleationskeime entstehen. Im dritten Schritt (III) folgt die Wachstumsphase, in der das Kristallwachstum einsetzt.⁵⁵ 15

Abbildung 2.5: (a) Wurtzit-Struktur eines CdS-Nanokristalls aus Cadmium- (gelb) und Sulfid-Ionen (grün). Drei zusammengefügte Elementarzellen bilden die hexagonale Grundfläche des Kristalls. (b) Blick entlang der c -Achse eines CdSe/CdS-Dot/Rods zur Darstellung des hexagonalen Kristallgitters der Wurtzit-Struktur. Die Cadmium-Ionen des CdSe sind in rot dargestellt und die Cadmium-Ionen des CdS in gelb. Zur Veranschaulichung ist das flächenzentrierte Cd-Ion außer Acht gelassen. Die passivierenden organischen Liganden sind vereinfacht in blau dargestellt. (c-e) Mögliche Geometrien einer CdSe/CdS-Heterostruktur. Je nach Synthesebedingungen, Kernstruktur und Liganden können sich (c) elongierte, (d) sphärische oder (e) verzweigte Kern/Schale-Partikel ausbilden. 18

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines gaußförmigen Ensemble-Spektrums (rot), welches sich aus lorentzförmigen Einzelspektren (schwarz) zusammensetzt. 20

Abbildung 2.7: Darstellung des AUGER-Mechanismus. Bei der Absorption eines Photons wird zunächst ein Exziton im Nanokristall ausgebildet. Dieses kann im einfachsten Fall strahlend unter Abgabe eines Photons rekombinieren und der Nanokristall fluoresziert. Durch Fehlstellen an der Kristalloberfläche können jedoch einzelne Ladungsträger eingefangen werden, wodurch ein geladener Nanokristall entsteht. Bei der Erzeugung eines weiteren Exzitons durch Photonenabsorption wird schließlich ein Trion ausgebildet, bei dem das Exziton nicht unter

Aussendung eines Photons, sondern strahlungslos unter Ausbildung eines heißen Elektrons rekombiniert. 22

Abbildung 2.8: AUGER-Mechanismus im Falle eines Biexzitons, bei dem die freiwerdende Energie der Exziton-Rekombination auf das das andere Exziton übertragen wird und ein heißes Loch entsteht. Auch hierbei handelt es sich um eine strahlungslose Rekombination eines Exzitons. 23

Abbildung 2.10: (a) Fluoreszenzzeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels mit charakteristischem *Blinking*-Verhalten. Die rote Linie kennzeichnet den Übergang vom nicht-fluoreszierenden Aus-Zustand zum fluoreszierenden An-Zustand. (b) Intensitätshistogramm der in (a) gezeigten Zeitspur mit zwei signifikanten Maxima, welche den An- und den Aus-Zustand des Partikels repräsentieren. 26

Abbildung 2.11: Vergleich von drei Zeitspuren einzelner Nanopartikel zur Veranschaulichung verschiedener Eigenschaften. (a) Instabiler Partikel, dessen Fluoreszenz im zeitlichen Verlauf abnimmt. (b) Partikel mit unzureichender Passivierung oder vermehrten Fehlstellen, wodurch ein ausgeprägtes *Blinking*-Verhalten erkennbar ist. (c) Partikel mit guter Passivierung und wenig Fehlstellen, wodurch eine nahezu kontinuierliche Fluoreszenz und wenig *Blinking* detektiert werden kann. 27

Abbildung 2.12: (a) Fluoreszenzzeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels mit charakteristischem *Blinking*-Verhalten. Die eingezeichnete grüne Linie demonstriert die durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität, welche einer Quantenausbeute von 100 % gleichgesetzt wird. 28

Abbildung 3.1: Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie (AFM). Die Messsonde wird beim Abrastern der Probe in Schwingung versetzt und je nach Topographie der Probe stärker oder schwächer ausgelenkt. Diese Auslenkung kann mit einem auf die Messsonde fokussierten IR-Laser über eine Viersektor-Photodiode detektiert werden. 34

Abbildung 3.2: Versuchsaufbau eines konfokalen Lasermikroskops zur Durchführung von Fluoreszenzmessungen einzelner Nanopartikel. Der Weißlichtlaser strahlt einen weiten Frequenzbereich aus, welcher durch einen abstimmbaren Filter auf diskrete Bereiche reduziert werden kann. Die Spiegel (S1-S4) dienen zur Lenkung des Strahlengangs zu den einzelnen Aufbaukomponenten und Messgeräten. 39

Abbildung 3.3: Versuchsaufbau für die kombinierten AFM- und PL-Messungen (Photolumineszenz). Das AFM ist über der Probe anzuordnen und wird in dieser Skizze lediglich als Cantilever mit Spitze dargestellt. 40

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des TEM-Substrats mit neun Siliziumdioxid-Membranen. Diese weisen eine Größe von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ beziehungsweise $100 \times 350 \mu\text{m}^2$ 49

Abbildung 5.1: Absorptions- und Emissionsspektren von zwei CdSe-Kernproben mit durchschnittlichen Kerngrößen von 2.4 und 2.9 nm. 52

Abbildung 5.2: TEM Aufnahmen elongierter CdSe/CdS Kern/Schale-Partikel unterschiedlicher Schalenlänge. Für die einzelnen Synthesen wurden jeweils die gleichen Kerne mit einem Durchmesser von 2.4 nm verwendet. Die Schalenlängen und -durchmesser betragen (a) 13.3 ± 1.5 nm bzw. 3.7 ± 0.36 nm, (b) 32.3 ± 3.2 nm bzw. 3.9 ± 0.39 nm, (c) 42.7 ± 3.5 nm bzw. 4.0 ± 0.43 nm, und (d) 69.6 ± 4.6 nm bzw. 4.1 ± 0.39 nm..... 54

Abbildung 5.3: TEM Aufnahmen elongierter CdSe/CdS Kern/Schale-Partikel unterschiedlicher Schalenlänge. Für die einzelnen Synthesen wurden jeweils die gleichen Kerne mit einem Durchmesser von 2.9 nm verwendet. Die Schalenlängen und -durchmesser betragen (a) 17.2 ± 2.4 nm bzw. 4.1 ± 0.36 nm, (b) 34.0 ± 2.6 nm bzw. 4.25 ± 0.42 nm, (c) 42.0 ± 2.9 nm bzw. 4.68 ± 0.45 nm, und (d) 81.2 ± 6.91 nm bzw. 4.89 ± 0.63 nm..... 54

Abbildung 5.4: (a) Normierte Absorptionsspektren der vier ausgewählten Dot/Rod-Proben. Die verwendeten Kerne wiesen einen Durchmesser von 2.9 nm auf. Der Ausschnitt zeigt die Vergrößerung der Kernabsorption des Cadmiumselenids im Bereich von 525 bis 625 nm, welche auf 1 normiert wurde. (b) Normierte Emissionsspektren der untersuchten Dot/Rod-Proben. (c) Berechnung der Wellenlängenverschiebung der Exziton-Rekombination in Hinblick auf Schalenlänge und Anzahl der CdS-Monolagen, welche den Kern passivieren, dargestellt in einem zweidimensionalen Falschfarbendiagramm. Die Berechnung beruht auf der Effektiv-Masse-Näherung. 56

Abbildung 5.5: Größenhistogramm der im TEM ausgezählten CdSe-Kerne. Die GAUß-Verteilung ergibt einen durchschnittlichen Durchmesser von 2.9 ± 0.73 nm. 59

Abbildung 5.6: TEM-Aufnahmen der sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlänge. Die Längen und Breiten mit ihren Standardabweichungen sind Tabelle 5.1 zu entnehmen..... 61

Abbildung 5.7: (a) Normierte Absorptionsspektren der sechs Dot/Rod-Proben. Die verwendeten Kerne weisen einen Durchmesser von ungefähr 2.8 nm auf. Der Ausschnitt zeigt die Vergrößerung der Kernabsorption des Cadmiumselenids im Bereich von 550 bis 600 nm. (b) Normierte Emissionsspektren der untersuchten Dot/Rod-Proben. 62

Abbildung 5.8: (a) Auftragung der wellenlängenabhängigen Ensemble-Quantenausbeuten der sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Längen und der verwendeten CdSe-Kernprobe. (b) Auftragung der Quantenausbeuten gegen die Schalenlänge zur Veranschaulichung der Größenabhängigkeit und dem Übergangsbereich auseinandererstrebender Quantenausbeuten für Schalenlängen größer als 40 nm (blauer Balken)..... 63

Abbildung 5.9: Fluoreszenzzerfallskurven der sechs untersuchten CdSe/CdS Dot/Rod-Proben für (a) eine Schalenanregung bei 470 nm und (b) eine Kernanregung bei 532 nm..... 64

Abbildung 5.10: Auftragung der effektiven Helligkeit B_{eff} gegen die Anregungswellenlänge der sechs Dot/Rod-Proben und der verwendeten CdSe-Kernprobe. 66

Abbildung 5.11: (a) HR-TEM-Aufnahme der Dot/Rod-Partikel mit einer durchschnittlichen Schalenlänge von 27.4 nm. (b) Zugehörige energiegefilterte TEM-Aufnahme mit einer

Beschleunigungsspannung, die niedriger ist als die Absorptionskantenenergie von CdS (*pre-edge*). (c) Berechnete Schwefelkarte aus der Differenz der *pre-* und *post-edge* Aufnahmen. 68

Abbildung 6.1: (a) AFM-Aufnahme der Dot/Rod-Partikel mit einer Schalenlänge von 128 nm. Die einzelnen Partikel sind als kleine gelbe Punkte erkennbar. Die langen dominanten Strukturen sind CdS-Nanodrähte, welche zur Markierung und besseren Orientierung auf dem Substrat verwendet wurden. (b) Vergrößerung des markierten Bereichs aus (a), welche das Ende eines Nanodrahtes zeigt und vier längliche Dot/Rod-Partikel. (c) PL-Aufnahme des selben Probenausschnitts wie in AFM-Bild (a)..... 73

Abbildung 6.2: (a) AFM-Aufnahme der Dot/Rod-Partikel mit einer Schalenlänge von 27.4 nm. Die einzelnen Partikel sind durch kleine gelbe Punkte erkennbar. Die lange dominante Struktur stellt eine CdS-Nanodraht dar, welcher zur besseren Orientierung auf dem Substrat diente. (b) Vergrößerung des markierten Bereichs aus (a). Dargestellt ist ein Teil des CdS-Nanodrahtes, an dessen Seite ein Dot/Rod-Partikel zu erkennen ist. Zudem sind fünf weitere Dot/Rods in dem Bildausschnitt zu sehen. (c) Korrelierte PL-Aufnahme des AFM-Bildes in (a). 74

Abbildung 6.3: Korrelation von PL- und TEM-Messungen. (links) PL-Aufnahme mit verschiedenen Fluoreszenzsignalen. Die vier durchnummerierten Signale wurden einzelnen Dot/Rod Partikeln zugeordnet. Das fünfte Signal wird aufgrund von Größe und Intensität hingegen einer Anhäufung von Partikeln zugeschrieben. Das längliche Fluoreszenzsignal über den gesamten Bildausschnitt stammt vom CdS-Nanodraht. (rechts) TEM-Aufnahmen der vier durchnummerierten Fluoreszenzsignale aus der PL-Aufnahme..... 77

Abbildung 6.4: (links) Emissionsspektren einzelner Partikel beispielhaft für die sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlänge. Die Halbwertsbreite der Spektren liegt hierbei jeweils unter 20 nm, um zu gewährleisten, dass ein einzelner Partikel gemessen wurde. Die Anregung erfolgte mit einer Wellenlänge von 470 nm. (rechts) Auflistung der gemittelten Emissionsmaxima aller gemessenen Partikel pro Probe mit zugehöriger Standardabweichung. 78

Abbildung 6.5: Fluoreszenzzerfallskurven einzelner Partikel beispielhaft für vier der untersuchten Dot/Rod-Proben bei (a) Schalenanregung und (b) Kernanregung..... 79

Abbildung 6.6: Fluoreszenzzerfallskurven verschiedener Positionen der Ensemble-Probe mit einer durchschnittlichen Dot/Rod-Länge von 128 nm auf einem Glassubstrat. Zur Anregung wurde eine Wellenlänge von 470 nm gewählt. 81

Abbildung 6.7: Repräsentative Fluoreszenzzeitspuren einzelner Partikel von drei ausgewählten Dot/Rod-Proben mit einer durchschnittlichen Länge von (a-b) 27.4 nm, (c-d) 36.8 nm und (e-f) 128 nm für (links) Schalenanregung bei 470 nm und (rechts) Kernanregung bei 532 nm. Die bestimmten rQA für die jeweilige Zeitspur sind im Graphen angegeben. Die rote Linie gibt die maximale Fluoreszenzintensität an, welche zur Berechnung der rQA verwendet wurde. 84

Abbildung 6.8: Zeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels über eine Zeitspanne von 360 s. Während der Messung wurde in Zeitintervallen von 30 s die Laserleistung erhöht, sodass die Fluoreszenzintensität über die Zeit zunimmt. 89

Abbildung 6.9: Auftragung der durchschnittlichen maximalen Fluoreszenzintensitäten I_{\max} gegen die Anregungsleistung für die drei näher untersuchten Dot/Rod-Proben mit einer Länge von 27.4, 36.8 und 128 nm bei den Anregungswellenlängen (a) 470 nm und (b) 532 nm. Es wurden mehrere einzelne Partikel pro Probe und somit mehrere Zeitspuren mit variierender Anregungsleistung für die Auftragungen herangezogen..... 90

Abbildung 6.10: Auftragung der durchschnittlichen maximalen Fluoreszenzintensitäten I_{kor} gegen die Anregungsleistung für die drei Dot/Rod-Proben mit einer Länge von 27.4, 36.8 und 128 nm bei den Anregungswellenlängen (a) 470 nm und (b) 532 nm nach Korrektur mit der Absorbanz nach Gleichung (6.4)..... 92

Abbildung 6.11: Normierte und logarithmisch aufgetragene Emissionsspektren der sechs untersuchten Dot/Rod-Proben zur Darstellung der trap-Bande..... 94

Abbildung 6.12: (a) Modellschema zur Erklärung der wellenlängenabhängigen Quantenausbeute des Ensembles mit Darstellung der verschiedenen Rekombinationswege auf der Einzelteilchenebene für (i) Kernanregung, (ii) Schalenanregung in unmittelbarer Nähe zum Kern, und (iii) Schalenanregung weit entfernt vom Kern. (b) Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilungen sowie relative Energien des ersten (rote Fläche) und zweiten (blaue Fläche) elektronischen Zustands in der Potentiallandschaft des Leitungsbandes. Das an die Oberfläche gebundene Loch resultiert aus den EMA-basierten Rechnungen. (c-e) Auftragung des Wellenfunktionsüberlapps zwischen dem zweiten Elektronenniveau und dem energetischen Grundzustand für verschiedene Positionen eines an der Oberfläche eingefangenen Lochs in CdSe/CdS-DotRods mit Schalenlängen von (c) 27.4 nm, (d) 36.8 nm und (e) 128 nm. Die Dot/Rod-Skizzen in den Graphen c-e wurden relativ zu ihren Schalenlängen skaliert..... 98

Abbildung 6.13: Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilungen für den jeweils ersten (1), zweiten (2), und dritten (3) Zustand des Elektrons im Leitungsband für (a, b) kurze Partikel mit einer Länge von 27.4 nm sowie für (c, d) lange Partikel mit einer Länge von 128 nm. Es wird zwischen einem eingefangenen Loch (a, c) nahe des Kerns und (b, d) weit entfernt vom Kern unterschieden. Die jeweils untere Grafik in den Darstellungen a-d veranschaulicht die potentielle Energie im Leitungsband, wobei die Potentialsenken durch den CdSe-Bereich und durch das an unterschiedlichen Stellen eingefangene Loch hervorgerufen wird. 101

Abbildung 7.1: TEM-Aufnahmen ausgewählter elongierter CdSe-Kernproben, welche (a) mittels doppelter *Hot-Injection*-Methode oder (b und c) mit Hilfe der einfachen *Hot-Injection*-Methode synthetisiert wurden. Die durchschnittlichen Längen und Breiten betragen (a) 8.36 ± 0.9 nm und 4.6 ± 0.6 nm, (b) 37.0 ± 4.9 nm und 6.7 ± 1.0 nm, sowie (c) 57.5 ± 4.5 nm 8.1 ± 0.8 nm. 104

Abbildung 7.2: Emissionsspektren der drei ausgewählten CdSe-Rodproben aus Abbildung 7.1 mit einer durchschnittlichen Länge von 8.36, 37.0 und 57.5 nm. 105

Abbildung 7.3: TEM-Aufnahmen ausgewählter Rod/Rod-Proben. (a-b) Verwendet wurden Kerne der doppelten *Hot-Injection*-Methode mit einer Länge von 8.36 ± 0.9 nm (Abbildung 7.1 a). Die resultierenden Rod/Rods weisen eine durchschnittliche Länge von (a)

22.0±3.7 nm bzw. (b) 55.4±7.7 nm sowie einen Durchmesser von (a) 5.7±0.8 nm bzw. (b) 6.3±0.6 nm auf. (c) Verwendet wurden Kerne der einfachen Hot-Injection-Methode mit einer Länge von 37.0±4.9 nm (Abbildung 7.1 b). Die resultierenden Rod/Rods weisen eine durchschnittliche Länge von 164±26 nm und einen Durchmesser von 6.8±0.9 nm auf. 106

Abbildung 7.4: Emissionsspektren der drei Rod/Rod-Proben aus Abbildung 7.3 mit den durchschnittlichen Längen 22.0, 55.4 und 164 nm. 107

Abbildung 7.6: Auftragung der wellenlängenabhängigen Ensemble-Quantenausbeuten von zwei ausgewählten Rod/Rod-Proben unterschiedlicher Längen..... 109

Abbildung 7.7: Auftragung des Wellenfunktionsüberlapps zwischen dem zweiten Elektronenniveau und dem energetischen Grundzustand für verschiedene Positionen eines an der Oberfläche eingefangenen Lochs in CdSe/CdS Rod/Rod-Partikeln mit einer Schalenlänge von (a) 22.0 nm und (b) 55.4 nm. Die DR-Skizzen in den Graphen wurden relativ zu ihren Schalenlängen skaliert. Die Berechnungen wurden analog zu dem in Kapitel 6.6 eingeführten Rekombinationsmodell durchgeführt. 112

1 Einleitung

Nanopartikel sind kristalline Fragmente des zugehörigen *bulk*-Materials mit einer Größe von ungefähr 1 bis 10 nm. Neben ihrer geringen Größe ist die damit einhergehende immense Oberfläche kennzeichnend für solche Nanopartikel. Je kleiner der Partikel wird, umso stärker nimmt das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zu.¹ Weist ein sphärischer Partikel beispielsweise einen Durchmesser von 3 nm auf, befinden sich bereits ein Drittel der Atome an der Oberfläche. Elektronische Oberflächen-Zustände können somit erzeugte Ladungsträger im Kristall, die aufgrund der geringen Größe des Partikels in ihrer Bewegung eingeschränkt sind, stark beeinflussen. Die Oberfläche und ihre Beschaffenheit ist somit maßgeblich für die Fluoreszenzeigenschaften der Nanopartikel. Zudem spielt die Umgebung der Partikel, welche in der Regel im direkten Kontakt mit der Oberfläche steht, eine zentrale Rolle.

Halbleiter-Nanopartikel zeigen verschiedene einzigartige Fluoreszenzeigenschaften. Neben einer größenabhängigen Absorption und Emission² weisen Nanopartikel große Absorptionsquerschnitte^{3,4} sowie enge und symmetrische Emissionsbanden auf.⁵ Diese Eigenschaften sind vorteilhaft für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, wie die Verwendung als Fluoreszenzmarker^{6,7} oder als Bauelemente in der Displaytechnik.^{8,9} Das Wachstum einer schützenden Schale um den Nanopartikel verbessert zudem die Photostabilität und die Fluoreszenzquantenausbeute (QA).^{10,11} Wird ein sphärischer Nanopartikel-Kern von einer elongierten stäbchenförmigen Schale umgeben, entstehen zusätzliche optische Eigenschaften. Die gebrochene sphärische Symmetrie führt zu einer linearen Polarisation sowohl für die Absorption als auch die Emission.^{12,13} Zudem ist eine Ladungsträgertrennung entlang der Dot/Rod-Achse möglich¹⁴⁻¹⁷ und der hohe Absorptionsquerschnitt des Schalenmaterials resultiert in einem Anstieg des molaren Extinktionskoeffizienten.¹⁸ Insbesondere die Möglichkeit, die Fluoreszenz mittels polarisierender optischer Komponenten oder eines externen elektrischen Feldes zu schalten, kann, unter der Bedingung großer geordneter Ansammlungen elongierter Kern-Schale-Partikel,¹⁹⁻²² entscheidend bei der Herstellung von nanopartikelbasierten Instrumenten für die Displaytechnologie oder die Festkörper-Beleuchtung sein.

Die wesentlichsten Eigenschaften für jede der möglichen Anwendungen, welche auf lichtemittierenden Nanopartikeln basiert, sind sowohl die Quantenausbeute als auch die Helligkeit der Partikel.²³ Für sphärische CdSe Kern-Schale-Nanopartikel wurde bereits gezeigt, dass eine hohe Anzahl nicht-emittierender Partikel in der Probe zu einer Reduzierung der Quantenausbeute führt.²⁴ Desweiteren wurde für sphärische Partikel verschiedener Materialien^{25,26} sowie unterschiedlicher Größe^{27,28} eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge gezeigt. Dennoch konnte zunächst aufgrund von proben-^{6,29-31} und messtechnischen Faktoren^{25,32,33} kein konsistentes Verhalten der Quantenausbeute bezüglich der Anregungswellenlänge herausgestellt werden. Inzwischen konnte die Helligkeit sowie die wellenlängenabhängige Quantenausbeute jedoch für CdSe/CdS-Dot/Rods in Lösung mittels relativer und absoluter Analysemethoden bestimmt werden.²³ Hierbei zeigte sich, dass Partikel mit kurzer Schale ($l < 25$ nm) lediglich eine schwache Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge aufweisen. Partikel mit langer Schale ($l > 50$ nm) zeigten hingegen eine starke Abhängigkeit.²³ Es wurde beobachtet, dass die langen Partikel bei einer Anregung im CdSe-Kernmaterial im Wellenlängenbereich >500 nm eine sehr hohe Quantenausbeute aufweisen. Bei einer Anregung mit Licht im Wellenlängenbereich <500 nm, bei der sowohl das Kern- als auch das Schalenmaterial absorbieren, zeigten sich allerdings niedrige Quantenausbeuten für lange Partikel. Ein möglicher Grund für den Abfall der Quantenausbeuten bei dominanter Schalenanregung könnte zum einen ein zunehmender Anteil nicht-emittierender Partikel bei der Synthese langer Partikel sein. Dies könnten zum Beispiel CdS-Nukleate oder reine CdS-Rods sein, welche zwar Wellenlängen <500 nm absorbieren, jedoch keine Emission aufweisen. Zum anderen wäre auch ein erhöhtes *Blinking* bei längeren Partikeln denkbar. Durch vermehrte Aus-Zustände würde die Quantenausbeute einzelner Partikel reduziert werden und somit auch die Quantenausbeute im Ensemble. Desweiteren kann bei langen Partikeln der Abstand zwischen dem in der CdS-Schale erzeugten Exziton und dem Kern die Diffusionslänge des Exzitons überschreiten. Das könnte wiederum zu einem vermehrten Exzitoneinfang und daraus resultierend zu nicht-strahlenden Rekombinationen für Dot/Rods mit langer Schale führen. Alle diese Effekte können lediglich durch Fluoreszenzmessungen an einzelnen Partikeln untersucht werden. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die konfokale Fluoreszenzmikroskopie verwendet, um die Messungen der Quantenausbeuten in Lösung mit den Fluoreszenzeigenschaften einzelner Partikel zu verknüpfen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich hierbei wie folgt: Kapitel 2 bietet einen Überblick der zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen bezüglich physikalischer, struktureller als auch optischer Eigenschaften von halbleitenden Nanomaterialien. Zudem werden die verwendeten mathematischen Analysemethoden erläutert. In

Kapitel 3 werden die verschiedenen Messmethoden, welche in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, beschrieben. Insbesondere der Laseraufbau für die konfokalen Fluoreszenzmessungen wird hier im Detail betrachtet. In Kapitel 4 wird zum einen die Synthese der untersuchten CdSe/CdS Kern-Schale-Partikel zusammengefasst. Zum anderen werden die unterschiedlichen Probenpräparationen für die anschließenden Messungen erläutert. Kapitel 5 zeigt die Ergebnisse der Synthese und der optischen Messungen elongierter Kern-Schale-Partikel in Lösung. In Kapitel 6 wird schließlich auf die Einzelteilchenmessungen der zuvor charakterisierten Ensemble-Proben eingegangen und die Ergebnisse in Hinblick auf die wellenlängenabhängigen Quantenausbeuten in Lösung diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 7 Messungen an CdSe/CdS-Rod/Rods präsentiert und diese mit den vorangegangenen Ergebnissen verglichen.

2 Grundlagen zur Theorie und Synthese von halbleitenden Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden Grundlagen und Besonderheiten von halbleitenden Nanomaterialien erläutert, die zum Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente dienen. Da CdSe/CdS Kern/Schale-Nanopartikel untersucht wurden, wird dabei speziell auf diese zwei Materialien eingegangen. Zur Einführung werden die Unterschiede in den optischen und elektronischen Eigenschaften zwischen makroskopischen und nanoskopischen Kristallen herausgestellt, da diese stark von der Größe des Systems abhängen. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf die optischen Eigenschaften gelegt und auf die Analysemethoden zur Auswertung der Messdaten eingegangen. Zudem wird ein kurzer Einblick in die Synthese von halbleitenden Nanostrukturen gegeben.

2.1 Makroskopische Halbleiter

Cadmiumselenid (CdSe) und Cadmiumsulfid (CdS) zählen zu den II-VI-Verbindungshalbleitern mit direkter Bandlücke. Die Einteilung von Festkörpern in Leiter, Isolatoren und Halbleiter lässt sich mit Hilfe des Energiebändermodells erklären. Dies beruht auf der *Tight-Binding*-Methode. Nähern sich zwei Atome einander an und weisen einen Abstand nahe der Gitterkonstanten im Kristall auf, kommt es zur Überlappung der Wellenfunktionen der Elektronen. Durch eine Linearkombination der Atomorbitale (LCAO, engl.: *linear combination of atomic orbitals*) werden neue Wellenfunktionen geformt und die ursprünglich entarteten Energieniveaus der wechselwirkenden Atome spalten in diskrete energetische Zustände auf.^{34,35} Da im makroskopischen Kristall eine Vielzahl von Atomen vorliegt, werden demnach zahlreiche diskrete Zustände ausgebildet, welche sehr dicht beieinander liegen. Es entstehen kontinuierliche Bänder. Hierbei wird zwischen dem besetzten Valenz- (VB) und dem unbesetzten Leitungsband (LB) unterschieden. Die relative Lage der Bänder zueinander entscheidet über die elektrische Leitfähigkeit.³⁶ Während bei den sogenannten Leitern das Leitungs- und Valenzband überlappen, sind die Bänder bei

intrinsischen Halbleitern und Isolatoren durch die Bandlücke getrennt. Die Größe der Bandlücke gibt die Energie an, welche zur Anregung eines Elektrons aus dem VB in das LB aufgebracht werden muss. Bei Isolatoren ist die Bandlückenenergie größer 4 eV und es ist keine Anregung des Elektrons ins LB möglich. Bei Halbleitern beträgt die Bandlückenenergie weniger als 4 eV. Aufgrund der geringeren Energiebarriere kann hier ein Elektron ins LB angeregt werden und eine positive Ladung, ein sogenanntes Loch, bleibt im VB zurück. Zwischen den Ladungsträgern (Elektron und Loch) wirkt hierbei die COULOMB-Kraft. Ein solches gebundenes Elektron-Loch-Paar wird auch als Exziton bezeichnet.

2.1.1 Bandstruktur

Nach der LCAO sind die Energiebänder eine Linearkombination aus s- und p-Orbitalen. Das Leitungsband wird hierbei von den s-Orbitalen gebildet, wohingegen das Valenzband aus den p-Orbitalen besteht. Da die p-Orbitale nach ihrer Raumausrichtung in p_x , p_y und p_z -Orbitale unterteilt werden, gibt es effektiv drei Valenzbänder. Das *heavy hole band* (HH), das *light hole band* (LH), sowie das *split-off hole band* (SOH). Im CdSe setzt sich das Leitungsband demnach aus den leeren 5s-Orbitalen des Cadmiums ($[Kr]4d^{10}5s^2$) und das Valenzband aus den 4p-Orbitalen des Selens ($[Ar]3d^{10}4s^24p^4$) zusammen. Letztere sind mit den 5s-Elektronen des Cadmiums gefüllt.

Die Bandstruktur von CdSe weist eine direkte Bandlücke auf. Dies bedeutet, dass das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes im Impulsraum direkt übereinander liegen. Wenn die Ladungsträger zur jeweiligen Bandkante relaxiert sind, beträgt die Differenz der Wellenvektoren $\Delta k = 0$. Elektronen und Löcher besitzen demnach den gleichen Impuls. Bei einem indirekten Halbleiter sind die Extremstellen der Bänder zueinander verschoben und weisen unterschiedliche Wellenvektoren auf, sodass bei zur Bandkante relaxierten Ladungsträgern gilt $\Delta k \neq 0$. Abbildung 2.1 zeigt schematisch das Bandschema eines einfachen Zweibänder-Modells im Impulsraum. Es wird zwischen (a) einem direkten Halbleiter mit $\Delta k = 0$ und (b) einem indirekten Halbleiter mit $\Delta k \neq 0$ unterschieden. Bei der Anregung mit Photonen wird ein direkter Übergang induziert, da Photonen nur einen geringen Impuls aufweisen. Wenn die Anregungsenergie hierbei größer als die Bandlückenenergie ist, kann ein Elektron angeregt und ein Elektron-Loch-Paar ausgebildet werden. Die Bandlücke vom direkten Halbleiter CdSe beträgt 1.74 eV, sodass Wellenlängen kleiner als ungefähr 700 nm ein Exziton erzeugen können.³⁷

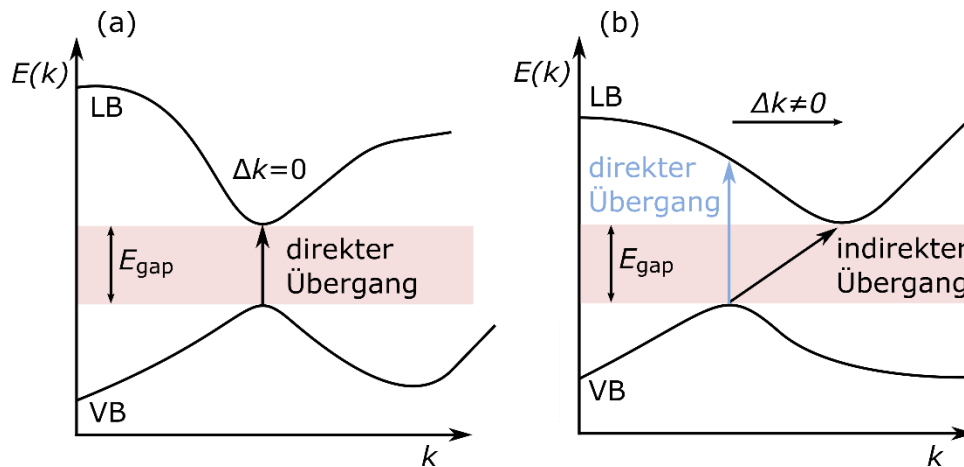


Abbildung 2.1: Bandschema für ein einfaches Zweibänder-Modell eines makrokristallinen Halbleiters mit (a) direkter Bandlücke und (b) indirekter Bandlücke.

Zur Beschreibung der Bänder und der Bandlücke des Systems kann die effektive-Masse-Näherung (EMA, engl.: *effective-mass approximation*) Anwendung finden. Diese umgeht das Problem, dass es sich bei den Elektronen und Löchern um gebundene Ladungsträger in einem Kristallgitter handelt, welche die Atomrümpfe als periodisches Potential wahrnehmen. Abweichend wird angenommen, dass sich die Ladungsträger wie freie Teilchen verhalten, lediglich mit einer angepassten Masse. Diese effektive Masse wird üblicherweise in Einheiten der freien Elektronenmasse m_0 angegeben und beinhaltet die äußeren Wechselwirkungen, wie unter anderem die COULOMB-Kraft zwischen den Ladungsträgern oder den Atomrümpfen.³⁸ Die EMA resultiert aus der Näherung, dass sich die Extremstellen der Bänder sowohl für das Valenzband als auch das Leitungsband parabolisch verhalten:^{2,39}

$$E_{\text{VB}} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{h}}^*} \quad (2.1)$$

$$E_{\text{LB}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{e}}^*} + E_{\text{gap}} \quad (2.2)$$

mit dem reduzierten PLANCK'schen Wirkungsquantum \hbar , dem Wellenvektor k , der Bandlückenenergie E_{gap} und den effektiven Massen m_{e}^* des Elektrons und m_{h}^* des Lochs. Die effektive Masse der Elektronen in CdSe beträgt $m_{\text{e}} = 0.13 \cdot m_0$, mit der freien Elektronenmasse $m_0 = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg. Das Valenzband teilt sich wie zuvor erwähnt wiederum in drei Bänder mit unterschiedlichen Massen auf, das Band des *light holes* (LH), des *heavy holes* (HH) und des *split-off holes* (SOH). Die effektiven Massen für das *light* und das *heavy hole* von CdSe betragen $m_{\text{lh}}^* = 0.48 \cdot m_0$ sowie $m_{\text{hh}}^* = 0.79 \cdot m_0$.^{2,40}

Die Größe der Bandlücke beeinflusst die Eigenschaften und somit die Einsatzfähigkeit der Materialien. II-VI-Verbindungshalbleiter mit einer großen Bandlücke finden beispielsweise Anwendung in der Laser- und Displaytechnik. Im Gegenzug kommen II-VI-Verbindungshalbleiter mit kleiner Bandlücke eher bei der Fabrikation von Infrarotdetektoren zum Einsatz.⁴¹ Die Größe der Bandlücke kann hierbei nicht nur durch die Wahl des Materials, sondern auch durch die Größe des Systems bestimmt werden. Die Bandlücke von CdS kann beispielsweise beim Übergang vom makroskopischen Kristall hin zum Nanokristall zwischen 2.5 und 4 eV variiert werden.⁴² Neben diesen Quantisierungseffekten kommen bei Nanokristallen noch weitere Effekte, wie die Ladungsträgereinschränkung (engl.: *confinement*), das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis sowie die stärkere Oberflächenkrümmung,⁴³ zum Tragen und bereits eine kleine Veränderung der Größe des Systems hat eine starke Auswirkung auf die chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften zur Folge.

2.2 Übergang vom makroskopischen Kristall zum Nanokristall

In den Energiebändern werden die Ladungsträger nach der EMA wie freie Teilchen mit einer effektiven Masse m^* behandelt. Bei der Absorption von Photonen wird ein Elektron in das Leitungsband angeregt und ein Elektron-Loch-Paar im Kristall ausgebildet. Durch die entgegengesetzten Ladungen besteht jedoch eine elektrostatische Anziehung zwischen den Ladungsträgern, die sogenannte COULOMB-Kraft. Die Energie, die zur Anregung eines Elektrons benötigt wird, entspricht somit der optischen Bandlücke

$$E_{\text{opt}} = E_{\text{gap}} + E_{\text{COULOMB}} \quad (2.3)$$

mit der Bandlückenenergie E_{gap} des Materials und der COULOMB-Energie

$$E_{\text{COULOMB}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r}, \quad (2.4)$$

durch welche die zwei Ladungsträger gebunden sind. In der Gleichung (2.4) ist e die Elementarladung, ϵ_0 der Dielektrizitätskonstante im Vakuum, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials und r der Abstand zwischen den Ladungsträgern. Da es sich um eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern handelt, besitzt die Energie ein negatives Vorzeichen.

Für nanoskalige Halbleiter kommt es nun aufgrund der größenabhängigen Einschränkung der Ladungsbewegung zur Ausbildung von diskreten Energieniveaus und zu einer Zunahme der optischen Bandlücke.⁴⁴ Es wird hierbei zwischen schwachem

und starkem *confinement* unterschieden. Beim schwachen *confinement* ist der Exziton-Bohr-Radius r_B kleiner als der *confinement*-Radius a ($r_B < a$). Dies bedeutet, dass die COULOMB-Wechselwirkung dominierend ist und die Einschränkung der Ladungsträger lediglich als leichte Störung des Systems betrachtet wird. Beim starken *confinement* ist der Exziton-Bohr-Radius hingegen größer als der *confinement*-Radius ($r_B > a$). Hierbei ist die Einschränkung der Ladungsträger sehr stark ausgeprägt und keine freie Bewegung des Exzitons möglich. In diesem Fall wird die COULOMB-Wechselwirkung lediglich als Störung des Systems wahrgenommen. Bei der Einschränkung der Ladungsträger entspricht die Energie der optischen Bandlücke E_{opt} der Summe aus der Bandlückenenergie E_{gap} des Materials, der COULOMB-Energie E_{COULOMB} zwischen den Ladungsträgern und der Quantisierungsenergie E_{conf} :

$$E_{\text{opt}} = E_{\text{gap}} + E_{\text{COULOMB}} + E_{\text{conf}}. \quad (2.5)$$

Die elektronische Struktur eines Nanokristalls kann ebenfalls mit Hilfe der Effektiv-Masse-Näherung (2.1.1) beschrieben werden. Da der Durchmesser eines sphärischen Nanokristalls um ein Vielfaches größer ist als die Gitterkonstante, kann die Annahme eines parabolischen Bändermodells übernommen werden.

Die Beschränkung der Ladungsträgerbewegung im Kristall kann mit Hilfe des Teilchen-im-Kasten-Modells veranschaulicht werden, welches eine quantenmechanische Beschreibung eines freien Teilchens in einem Potentialtopf darstellt.⁴⁵ Durch Einsetzen dieses Potentials in die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung und das Lösen der Gleichung unter Berücksichtigung der Randbedingungen ergibt sich eine Quantisierung der Energie

$$E_{\text{conf}} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} \quad (2.6)$$

mit der Quantenzahl n , der effektiven Masse m^* des Ladungsträgers, der Kastenlänge a und dem reduzierten PLANCK'schen Wirkungsquantum \hbar .⁴⁶

Abbildung 2.2 zeigt zur Veranschaulichung einen eindimensionalen Potentialtopf. Im makroskopischen Halbleiter sind das Valenz- und das Leitungsband durch die Bandlücke getrennt. Die kontinuierlichen Bänder werden bei der Reduzierung der Partikelgröße zu diskreten Energieniveaus. Die Übergangsenergie eines Elektrons in das Leitungsband wird demnach nicht mehr nur durch die Bandlücke des *bulk*-Materials bestimmt, sondern durch die Quantisierungsenergien erweitert. Je kleiner der Nanokristall wird, umso schmaler wird der Potentialtopf und die Energieniveaus rücken

auseinander. Dadurch steigt die Quantisierungsenergie und die Übergangsenergie beziehungsweise die optische Bandlücke wird größer.

Das unendliche Potential ist hierbei lediglich eine Näherung. In der Realität sind die Grenzen endlich, sodass die Wellenfunktionen aus dem Nanopartikel reichen und die Ladungsträger somit an die Oberfläche gelangen können. Durch das Aufwachsen eines zweiten Halbleitermaterials können solche Ladungen an der Partikeloberfläche reduziert werden. Dies wird in Kapitel 2.3 näher erläutert.

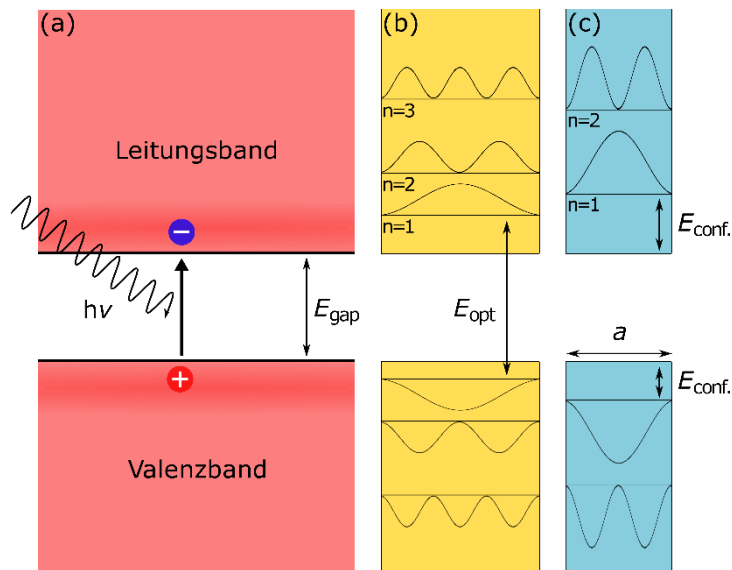


Abbildung 2.2: Vergleich von Leitungs- und Valenzband im (a) makroskopischen Kristall und (b, c) im Nanokristall. Mit abnehmender Partikelgröße bilden sich diskrete Energieniveaus statt der kontinuierlichen Bänder aus. Die optische Bandlücke E_{opt} ist durch zusätzliche Quantisierungsenergien größer als die Bandlücke E_{gap} des *bulk*-Materials. Wenn die Breite a des eindimensionalen Potentialtopfs weiter abnimmt, rücken die Energieniveaus weiter auseinander und die optische Bandlücke E_{opt} wird größer.

Wird Gleichung (2.5) auf sphärische Nanopartikel und somit ein sphärisches Kastenmodell angewendet, wird die radiale Wellenfunktion verwendet und es ergibt sich für die optische Bandlücke

$$E_{\text{opt}} = E_{\text{gap}} - \frac{f e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 R} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.7)$$

mit der Bandlückenenergie E_{gap} des *bulk*-Materials, dem reduzierten PLANCK'schen Wirkungsquantum \hbar , dem Radius R des Teilchens, den effektiven Massen m_e^* und m_h^*

des Elektrons und des Lochs, der Elementarladung e , der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 im Vakuum, der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r des Halbleitermaterials und dem Formfaktor f , welcher für sphärische Nanokristalle 1.8 beträgt. Für andere Strukturen wie elongierte Kern/Schale-Partikel muss dieser Faktor angepasst werden.^{47,48} Der zweite Term stellt in der Gleichung die COULOMB-Wechselwirkungsenergie E_{COULOMB} zwischen den Ladungsträgern und der dritte Term die Quantisierungsenergie E_{conf} dar. Die Formel wurde erstmals von Brus formuliert.^{47,48}

Der quantenmechanische Einschluss von Ladungsträgern wird erreicht, wenn das Material mindestens in einer Dimension den Exziton-Bohr-Radius unterschreitet. Dieser berechnet sich nach Gleichung (2.8) mit der Elementarladung e , dem reduzierten PLANCK'schen Wirkungsquantum \hbar , der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 im Vakuum, der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r des Halbleitermaterials sowie der reduzierten Masse μ aus Gleichung (2.9), welche sich aus der effektiven Masse m_e^* des Elektrons und m_h^* des Lochs zusammensetzt.⁴¹

$$r_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} \quad (2.8)$$

mit

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (2.9)$$

Der Exziton-Bohr-Radius liegt je nach Material zwischen 2 und 50 nm.⁴⁹ Für CdSe beträgt er ungefähr 5.4 nm⁵⁰⁻⁵² und für CdS 3.0 nm.⁵²⁻⁵⁴

Die Einschränkung der Ladungsträger kann nicht nur in einer Dimension erfolgen. Daher werden Nanostrukturen nach ihrer Ausdehnung im Raum klassifiziert. Ein makroskopischer Kristall, welcher sich in alle drei Raumrichtungen ausdehnt und somit keinen quantenmechanischen Einschluss der Ladungsträger aufweist, wird als dreidimensional (3D) bezeichnet. Ist der Kristall nun in einer oder mehreren Dimensionen eingeschränkt, werden die Strukturen folglich als zweidimensional, eindimensional oder sogar nulldimensional eingegliedert. Ein sphärischer Nanokristall, bei dem der Exziton-Bohr-Radius in allen drei Raumrichtungen unterschritten wird, zählt somit zu den 0D-Nanostrukturen,⁵⁵⁻⁵⁷ wohingegen die in dieser Arbeit verwendeten elongierten Kern-Schale-Partikel^{14,58-60} sowie die in der Literatur beschriebenen Nanostäbchen (Rods)^{61,62} und Nanodrähte (Wires)⁶³⁻⁶⁷ als 1D-Strukturen bezeichnet werden. Zu den 2D-Strukturen werden Nanoblätter (Sheets)⁶⁸⁻⁷⁰ und Nanoplättchen (Platelets)⁷¹⁻⁷⁴ gezählt. Bei diesen liegt der Unterschied in der Anzahl der Monolagen, welche die Dicke der Partikel bestimmen.

2.3 Halbleiterheterostrukturen

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, handelt es sich bei dem unendlichen Potential, welches bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung angenommen wurde, lediglich um eine Näherung. Um das Teilchen besser zu beschreiben wird stattdessen ein endliches Potential herangezogen. Durch die veränderten Randbedingungen reichen die Wellenfunktionen aus dem Partikel heraus, was die Möglichkeit der Ladungsträger an die Partikeloberfläche zu gelangen gut beschreibt. Durch das Aufwachsen eines zweiten Halbleitermaterials mit ähnlicher Gitterkonstanten, aber größerer Bandlücke als das Kernmaterial, können solche Ladungen an der Oberfläche reduziert werden.^{10,75} In dieser Arbeit wurde als sogenanntes Schalenmaterial CdS verwendet, welches eine Bandlücke E_{gap} von 2.4 eV aufweist. Je nach Versatz der Bänder zueinander werden Heterostrukturen in drei Klassen eingegliedert. Die Unterteilung kann in Abbildung 2.3 nachvollzogen werden. Die relative Ausrichtung der Energiebänder ist abhängig von der Bandlückenenergie und des gewählten Kern- beziehungsweise Schalenmaterials.^{55,76,77}

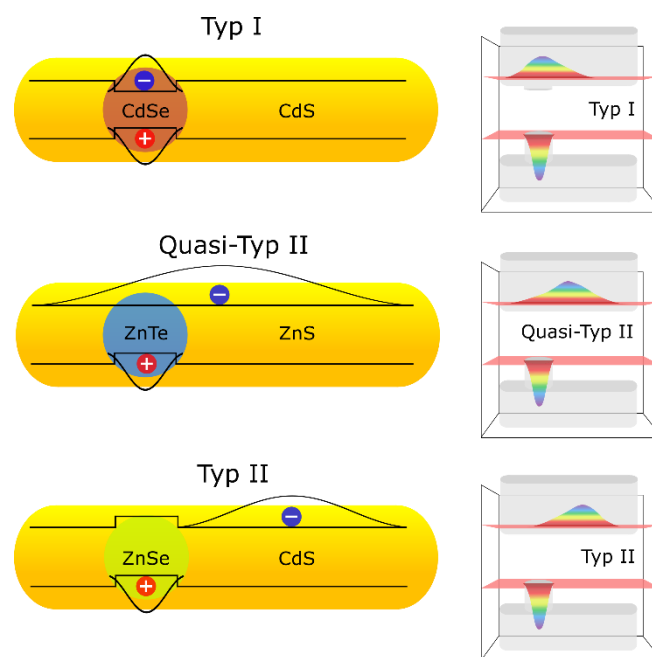


Abbildung 2.3: Einteilung der Bandstruktur von Halbleiterheterostrukturen in Typ-I-, Typ-II- und Quasi-Typ-II-Struktur. (links) Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Heterostrukturen anhand unterschiedlicher Materialien mit relativer Ausrichtung der Energiebänder und Verteilung der Wellenfunktionen der Ladungsträger. (rechts) Skizzierte Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen und Löcher in der Potentiallandschaft von Valenz- und Leitungsband zur Veranschaulichung der drei Klassifizierungen.

In einer Typ-I-Heterostruktur befinden sich das untere Leitungsband und das obere Valenzband im gleichen Material, sodass sowohl Elektronen als auch Löcher in einem Material lokalisiert sind. In dem speziellen Fall der CdSe/CdS-Dot/Rods liegen beispielsweise die Bandkanten des Kernmaterials innerhalb der Bandlücke des Schalenmaterials. Es besteht somit ein Bandversatz, wodurch die Wellenfunktionen der Ladungsträger im Kernmaterial lokalisiert sind. Bei der Anregung erfolgt ein direkter Übergang des Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband des Kernmaterials und ein sogenanntes direktes Elektron-Loch-Paar wird ausgebildet. Bei einer Typ-II-Struktur befinden sich das untere Leitungsband und das obere Valenzband hingegen in verschiedenen Materialien. Dadurch besteht ein energieärmerer, indirekter Übergang für die Elektronen vom ursprünglichen Material in das andere und die Ladungsträger liegen räumlich getrennt voneinander vor. Dies gilt beispielsweise für ZnSe/CdS-Dot/Rods, bei denen das Loch im Kernmaterial lokalisiert vorliegt und das Elektron in das niedrigere Leitungsband der Schale angeregt wird. In einer Quasi-Typ-II-Struktur weisen lediglich die Valenzbänder der unterschiedlichen Materialien einen Bandversatz auf, wohingegen die Leitungsbander ein nahezu gleiches Potential aufweisen. Dadurch sind lediglich die Löcher in einem Material lokalisiert, wohingegen die Elektronen über beide Materialien delokalisiert sind.

Durch die Wahl der Materialien ergibt sich ein unterschiedliches Verhalten der Ladungsträger und damit eine Vielzahl verschiedener Anwendungsmöglichkeiten. Typ-I-Heterostrukturen eignen sich zum Beispiel hervorragend als Lichtemitter für LEDs (*light emitting diodes*).⁷⁸ Typ-II-Heterostrukturen können hingegen aufgrund der Ladungstrennung in der Photovoltaik eingesetzt werden.⁷⁹

2.4 Kristallstruktur

Das *bulk*-Material von CdSe und CdS kristallisiert in der Wurtzit-Struktur, welche einer hexagonal dichtesten Packung mit der Stapelfolge ABAB der Anionen entspricht. Die Verbindungslinien benachbarter Atome bilden ein Sechseck. Die Elementarzelle einer hexagonal dichtesten Kugelpackung weist eine rautenförmige Grundfläche mit den Gittervektoren a und b auf, auf denen senkrecht der Vektor c steht. Die Länge der Gittervektoren entspricht $a = b \neq c$. Für CdSe weisen sie im hexagonalen Kristallsystem eine Länge von $a = b = 4.23 \text{ \AA}$ und $c = 6.91 \text{ \AA}$ auf und für CdS eine Länge von $a = b = 4.14 \text{ \AA}$ und $c = 6.72 \text{ \AA}$. Drei zusammengefügte Elementarzellen bilden die hexagonale Grundfläche. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.5 a beispielhaft für CdS aufgeführt.

Ein Wurtzit-Kristall ist eine anisotrope Struktur, bei der sich die kristallographische (001)-Richtung, im weiteren auch als c-Achse betitelt, von den anderen zwei Achsen unterscheidet. Diese Asymmetrie kann genutzt werden um elongierte CdSe oder CdS Nanostäbchen zu synthetisieren, bei denen die elongierte Achse der c-Achse entspricht. Aber auch als sphärisch bezeichnete Nanokristalle weisen bereits eine leichte Elongierung in c-Richtung auf.^{75,80}

CdSe- und CdS-Nanokristalle können, neben der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur, auch als kubische Zinkblende-Struktur vorliegen.^{81,82} In diesem Fall sind alle drei Achsen äquivalent. Die Längen der Gittervektoren der Elementarzelle sind identisch ($a = b = c$). Für CdSe weisen die Gittervektoren im kubischen Kristallsystem eine Länge von $a = b = c = 6.08 \text{ \AA}$ auf und für CdS eine Länge von $a = b = c = 5.83 \text{ \AA}$.

Die Ausbildung der Kristallstruktur hängt von den Syntheseparametern, wie Temperatur, Liganden und Lösungsmittel, ab. Im Fall von CdSe und CdS führen niedrige Reaktionstemperaturen und nicht koordinierende Lösungsmittel wie Octadecen (ODE) in Kombination mit Cadmiumoleat zur Ausbildung einer kubischen Kristallstruktur. Hohe Temperaturen sowie koordinierende Lösungsmittel wie Trioctylphosphinoxid (TOPO) zusammen mit dirigierenden Liganden wie Octadecylphosphonsäure (ODPA) und Hexylphosphonsäure (HPA) führen hingegen zur Ausbildung einer hexagonalen Struktur.

Beim Aufwachsen eines zweiten Halbleitermaterials als passivierende Schale muss darauf geachtet werden, dass Materialien mit ähnlichen Gitterkonstanten verwendet werden. Sind die Gitterunterschiede zu groß, kommt es zum einen zur heterogenen Nukleation. Zum anderen entstehen Gitterverspannungen und damit einhergehend mehr Fehlstellen im Kristall. Diese begünstigen wiederum nicht-strahlende Ladungsträgerrekombinationen und wirken dem eigentlichen Gedanken der Passivierung entgegen.

2.5 Synthese

Bei der Herstellung von Quantenpunkten kann zwischen dem *Top-Down*- und dem *Bottom-Up*-Verfahren unterschieden werden. Diese Verfahren beschreiben die Bildung von Nanokristallen zum einen durch den Abbau von makroskopischen Strukturen und zum anderen durch den Aufbau aus molekularen Vorläuferverbindungen. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanostrukturen wurden mittels nasschemischer Synthese, einer Variante der *Bottom-Up*-Methode, hergestellt. Bei der Synthese kann näherungsweise das 1950 entwickelte LAMER-Modell aus Abbildung 2.4 angewendet werden.⁸³ Es beschreibt die zeitliche Entwicklung der Monomerkonzentration, welche die Nukleation

und das Wachstum maßgeblich beeinflusst. Der Verlauf der Monomerkonzentration kann hierbei in drei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase bilden sich ligandenstabilisierte Monomere mit einer schnell ansteigenden Konzentration aus. Erreicht die Lösung eine kritische Konzentration c_{\min} an Monomeren, kommt es in einer zweiten Phase zur Nukleation. Die Nukleation beschreibt die Bildung von Wachstumskeimen aus Monomeren. Durch diese Anlagerungsreaktion fällt die Monomerkonzentration nach Erreichen eines Maximums c_{\max} schnell ab, bis die kritische Konzentration c_{\min} wieder erreicht wird. Unterhalb dieser Konzentration setzt schließlich in einer dritten Phase das eigentliche Kristallwachstum ein, wodurch sich die Konzentration einem Plateau annähert. Dieses Plateau entspricht der Sättigungskonzentration $c_{\text{sätt}}$. In dieser Phase können keine weiteren Nukleationskeime gebildet werden. Durch gezielte Kontrolle der drei Phasen können nahezu monodisperse Proben erhalten werden.

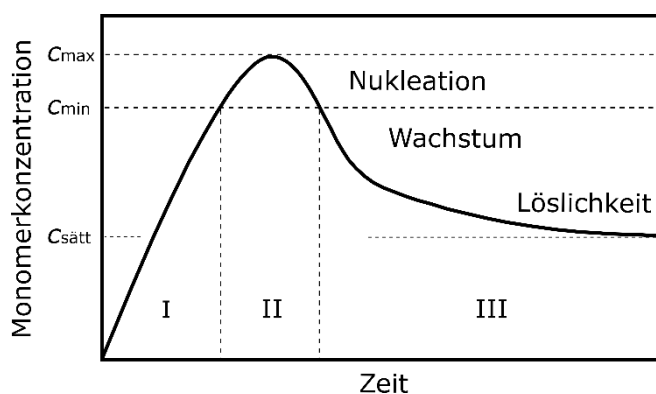


Abbildung 2.4: LAMER-Modell, welches näherungsweise die Nukleation und das Wachstum eines Nanopartikels beschreibt. Hierbei werden drei Phasen unterschieden.

In der ersten Phase (I) kommt es zu einem schnellen Anstieg der Monomerkonzentration bis zur kritischen Konzentration c_{\min} . Die zweite Phase (II) beschreibt die Nukleationsphase, in der weiter Monomere gebildet werden und gleichzeitig Nukleationskeime entstehen. Im dritten Schritt (III) folgt die Wachstumsphase, in der das Kristallwachstum einsetzt.⁵⁵

Für die Synthese der Dot/Rod-Partikel wurde im Speziellen die *Hot-Injection*-Methode verwendet, welche auf Basis des LAMER-Modells entwickelt wurde. Hierbei wird eine Cadmiumverbindung mit Alkylphosphonsäuren vorgelegt und bei hohen Temperaturen eine Selenverbindung schnell injiziert. Es erfolgt zunächst die Ausbildung eines Komplexes aus den Alkylphosphonsäuren und der Cadmiumverbindung.⁸⁴ Anschließend reagieren die Komplexe bei der gewünschten Injektionstemperatur mit der zugeführten Selenvorläuferverbindung. Es kommt zur Ausbildung von Monomeren

(Phase I), welche nach Erreichen der kritischen Konzentration die gewünschten Nukleationskeime bilden (Phase II). Die Monomerkonzentration ist hierbei maßgebend für die Form der resultierenden Nanokristalle, welche in der Wachstumsphase entstehen (Phase III). Bei einer hohen Monomerkonzentration wachsen die Partikel anisotrop entlang einer bevorzugten Kristallfacette. Für Cadmiumselenid ist dies die hochreaktive c-Achse des hexagonalen Kristallsystems. Bei einer mittleren Monomerkonzentration kommt es hingegen zu einem gleichmäßigen Wachstum in alle drei Raumrichtungen. Die Folge sind sphärische Nanokristalle. Bei einer niedrigen Monomerkonzentration ist das Wachstum nicht klar definiert, jedoch sinkt das Aspektverhältnis der Partikel durch eine intrapartikuläre Diffusion an der Oberfläche und es kommt zur Umlagerung zu einer Kugel, sodass auch in diesem Fall letztendlich sphärische Nanokristalle resultieren.⁸⁵

Die Monomerkonzentration und die damit einhergehende spätere Partikelgeometrie kann durch die Stabilität des im ersten Schritt gebildeten Cadmiumkomplexes beeinflusst werden. Zur Ausbildung des Komplexes kommen organische Liganden wie beispielsweise Alkylphosphonsäuren zum Einsatz. Starke Cadmium-Liganden (HPA, TDPA) formen sehr stabile Komplexe mit der eingesetzten Cadmiumverbindung. Zudem beeinflusst die Kettenlänge der Liganden die Stabilität der Komplexe. Langkettige Liganden bilden im Vergleich zu kurzkettigen Liganden sehr stabile Komplexe.

Eine gewisse Stabilität ist erforderlich, da sich die Komplexe ansonsten bei den hohen Temperaturen zersetzen und das Cadmium ausfallen würde. Als Folge würden sich keine Monomere ausbilden und die anschließenden Schritte wie Nukleation und Wachstum könnten nicht einsetzen. Eine zu hohe Stabilität bedeutet hingegen, dass die Monomere nur sehr langsam ausgebildet werden und somit lediglich sphärische oder gar keine Partikel gebildet werden können.⁸⁶ In diesem Zusammenhang stellten Alivisatos et al. zudem heraus, dass bei längeren Ligandenketten nicht nur die reduzierte Ausbildung von Monomeren durch die Stabilität der Komplexe betrachtet werden muss, sondern zudem eine sterische Hinderung zu einem langsameren Wachstum führt.⁸⁷ Liganden mit kürzerer Alkylkette ermöglichen hingegen eine höhere Mobilität und Reaktivität, da eine geringere sterische Hinderung vorliegt. Dies führt zu einer schnelleren Diffusion und damit einhergehend einer höheren Wachstumsrate. Die Kettenlänge der Liganden spielt somit sowohl bei der Ausbildung der nötigen Monomere als auch beim Wachstum eine wichtige Rolle.⁸⁶

Für die Synthese sphärischer Partikel wird dementsprechend ein starker Cadmiumligand mit langer Alkylkette wie ODPA gewählt, wodurch ein stabiler Komplex gebildet wird.

Durch die Länge der Alkylkette wird der Komplex zusätzlich stabilisiert und zudem eine sterische Hinderung hervorgerufen, wodurch wiederum das sphärische Wachstum bevorzugt wird. Bei der Darstellung elongierter Nanopartikel kommt ebenfalls ein starker Cadmiumligand zum Einsatz (z.B. TDPA). Dieser erzeugt einen stabilen Komplex zur Ausbildung von Monomeren. Um die Reaktivität zu steigern wird jedoch ein kurzkettiger Ligand (z.B. HPA) zugesetzt. Der Komplex wird dadurch nicht zu stabil, sodass die für ein anisotropes Wachstum erforderliche hohe Monomerkonzentration erreicht werden kann.⁸³ Zudem sorgt der Ligand durch eine geringere sterische Hinderung für eine höhere Mobilität, wodurch das anisotrope Wachstum zusätzlich unterstützt wird.

Beim Aufwachsen einer passivierenden CdS-Schale wird ein anisotropes Wachstum durch einen Überschuss an Monomeren und einer hohen Schwefelkonzentration erzielt. Die Folge ist wiederum ein diffusionskontrolliertes Wachstum, welches zudem durch richtungsweisende Liganden wie HPA und ODPA unterstützt wird.⁸⁸ Bei CdSe-Kernen mit Wurtzit-Struktur wächst folglich eine elongierte CdS-Schale entlang der c-Achse und es werden sogenannte Dot/Rods erhalten. Die Schale weist hierbei ebenfalls eine Wurtzit-Struktur auf.⁸⁹ Abbildung 2.5 b zeigt den Blick entlang der c-Achse eines CdSe/CdS-Dot/Rods zur Veranschaulichung des hexagonalen Kristallgitters. Bei CdSe-Kernen mit einer Zinkblende-Struktur weisen alle Facetten die gleiche Reaktivität auf. Durch den Überschuss an Monomer wird ebenfalls ein längliches Wachstum der Schale erzielt, jedoch gleichmäßig an allen 4 Facetten. So entstehen sogenannte Tetrapods. Auch hier weist das aufgewachsene CdS eine Wurtzit-Struktur auf.⁸⁹ Abbildung 2.5 c-d zeigt schematisch den Unterschied zwischen elongierten (Dot/Rods), sphärischen und verzweigten (Tetrapods) Kern/Schale-Heterostrukturen.

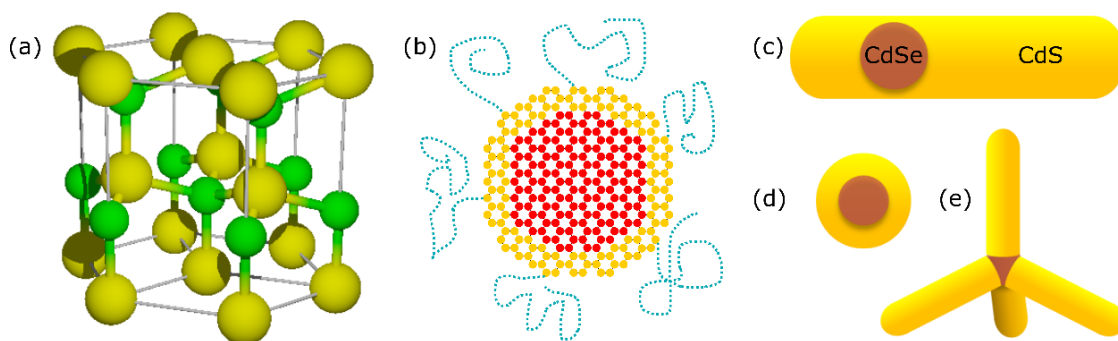


Abbildung 2.5: (a) Wurtzit-Struktur eines CdS-Nanokristalls aus Cadmium- (gelb) und Sulfid-Ionen (grün). Drei zusammengefügte Elementarzellen bilden die hexagonale Grundfläche des Kristalls. (b) Blick entlang der c-Achse eines CdSe/CdS-Dot/Rods zur Darstellung des hexagonalen Kristallgitters der Wurtzit-Struktur. Die Cadmium-Ionen des CdSe sind in rot dargestellt und die Cadmium-Ionen des CdS in gelb. Zur Veranschaulichung ist das flächenzentrierte Cd-Ion außer Acht gelassen. Die passivierenden organischen Liganden sind vereinfacht in blau dargestellt. (c-e) Mögliche Geometrien einer CdSe/CdS-Heterostruktur. Je nach Synthesebedingungen, Kernstruktur und Liganden können sich (c) elongierte, (d) sphärische oder (e) verzweigte Kern/Schale-Partikel ausbilden.

Manna et al. haben gezeigt, dass die Wachstumskinetik von CdTe Nanopartikeln von der Reinheit der Liganden abhängt. Bei der Verwendung von sehr reinem ODPA (99 %) wurden nahezu sphärische Nanokristalle erhalten, wohingegen ODPA geringerer Reinheit hauptsächlich Rods und Tetrapods lieferte. Die aktive Komponente, die zu diesem anisotropen Wachstum führte, konnte als Ethylphosphonsäure (EPA) identifiziert werden, eine kurzkettenige Phosphonsäure, die als Verunreinigung im ODPA vorliegt und die Theorie der Kettenlänge der Alkylphosphonsäuren untermauert.⁹⁰ Auch Berechnungen zum Einfluss der Liganden konnten zeigen, dass die Bindungsenergien der Liganden an verschiedene Kristallfacetten des Nanopartikels die Wachstumsraten und somit die Geometrie des Partikels beeinflussen.⁹¹ Beispielsweise binden die Liganden bevorzugt an elektronenarme Facetten.⁹² Aus diesem Grund kann ein asymmetrisches Schalenwachstum bei den CdSe/CdS-Dot/Rods beobachtet werden. Die c-Achse des CdSe-Kerns besteht aus einer mit positiv geladenen Cadmiumatomen besetzten elektronenarmen Seite und einer mit negativ geladenen Selenatomen besetzten elektronenreichen Seite. Das Wachstum entlang der elektronenreichen Seite ist somit begünstigt, da hier weniger Liganden die Anlagerung hindern. Deshalb liegt der Kern bei CdSe/CdS-Dot/Rods meist nicht in der Mitte, sondern asymmetrisch in der Schale.¹⁹

2.6 Optische Eigenschaften

Der Fokus dieser Arbeit lag auf den spektroskopischen Untersuchungen einzelner Nanopartikel. Hierzu wurden Fluoreszenzspektren, Fluoreszenzzeitspuren sowie Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen und näher analysiert. Im nächsten Abschnitt werden die nötigen theoretischen Hintergründe näher beleuchtet und auf die Auswertungsmethoden eingegangen.

2.6.1 Fluoreszenz

Durch die Absorption von Energie können in einem Material elektronische Übergänge induziert werden. Intrinsische Halbleiter sind am absoluten Nullpunkt von 0 K nichtleitend. Mit zunehmender Temperatur können jedoch Elektronen in das Leitungsband angehoben werden und die Leitfähigkeit erhöht sich. Erfolgt eine Anregung von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband mit Licht wird von einem optischen Übergang gesprochen. Hierbei werden Photonen, deren Energie mindestens der Bandlückenenergie entspricht, absorbiert. Diese regen die Elektronen in ein höheres Energieniveau an und im Valenzband bleibt ein Loch zurück. Durch die zwischen den Ladungsträgern herrschende COULOMB-Wechselwirkung wird ein Elektron-Loch-Paar ausgebildet. In der Regel wird Licht höherer Energie absorbiert, sodass das Exziton nicht in seinem elektronischen Grundzustand vorliegt, sondern höherenergetische Ladungsträger ausgebildet werden (*hot excitons*). Diese relaxieren zunächst strahlungslos unter Ausbildung von Gitterschwingungen (Phononen) bis zur Bandkante. Bei einer anschließenden strahlenden Relaxation der angeregten Ladungsträger wird die Rekombinationsenergie in Form von Licht freigesetzt. Dieser Prozess der Absorption und spontanen Emission von Photonen wird als Fluoreszenz bezeichnet. Diese wurde erstmals von George Gabriel Stokes im Jahre 1852 beschrieben.⁹³ Durch die Ausbildung von Phononen im Zwischenschritt ist die Energie des ausgesendeten Lichts niederenergetischer als das absorbierte Licht. Die Emission ist somit zu größeren Wellenlängen verschoben, sodass auch von einer ‚Rotverschiebung‘ gesprochen wird. Bei der Messung eines Nanopartikel-Ensembles kommt es aufgrund einer Verteilung der Partikelgröße in der Probe und einer damit einhergehenden Verteilung verschiedener Bandlückengrößen zu einer Verbreiterung des Emissionsspektrums.⁹⁴

Analyse von Emissionsspektren

Für Ensemble-Messungen wird zur Näherung der Spektren eine GAUß-Verteilung angenommen. Diese kann die zuvor erwähnte Verbreiterung der Spektren (2.6.1) gut annähern. Das Emissionsspektrum eines einzelnen Nanopartikels sollte nur diskrete

Übergänge zeigen und die Spektrenbreite daher minimal sein. Aufgrund der Unschärferelation sowie der Wechselwirkungen mit Phononen und einer spektralen Diffusion können jedoch auch für einzelne Partikel keine definierten Linien im Spektrum gemessen werden und eine gewisse Energieverteilung der Spektren tritt auf. Diese kann mit Hilfe einer CAUCHY-LORENTZ-Wahrscheinlichkeitsverteilung angenähert werden:

$$I(\lambda) = I_{\text{Hintergrund}} + \frac{I_0}{2\pi} \cdot \frac{w}{\left((\lambda - \lambda_0)^2 + \frac{w^2}{4} \right)} \quad (2.10)$$

mit der Emissionswellenlänge λ_0 , der Halbwertsbreite w des Emissionssignals und der Hintergrundintensität $I_{\text{Hintergrund}}$. Die maximale Intensität des Spektrums ist durch $2I_0/\pi w$ gegeben. Im Allgemeinen deuten Spektren mit einer Halbwertsbreite <20 nm auf einzelne Partikel hin.

Auch eine Überlagerung von Einzelpartikelspektren exakt gleich großer Partikel würde eine lorentzverbreiterte Emissionslinie liefern. Da die Partikel eine durch den Herstellungsprozess bedingte gaußartige Größenverteilung besitzen, ist ein Ensemble-Spektrum demnach die Summe lorentzförmiger Einzelpartikelspektren, welche mit einer GAUß-Verteilung gewichtet sind (Abbildung 2.6).

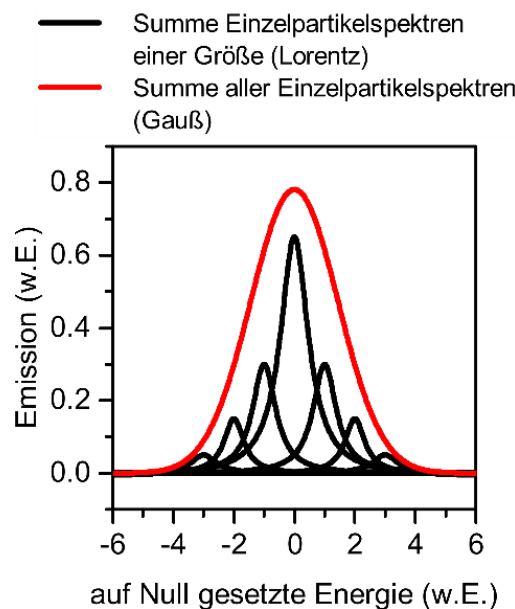


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines gaußförmigen Ensemble-Spektrums (rot), welches sich aus lorentzförmigen Einzelspektren (schwarz) zusammensetzt.

2.6.2 Quantenausbeute

Für die meisten Anwendungen ist eine hohe Quantenausbeute (QA) unerlässlich. Sie ist somit ein entscheidendes Maß für die Emitterqualität eines Systems und gibt das Verhältnis von emittierter zu absorbierter Photonenzahl an. Eine Quantenausbeute von 1 beziehungsweise 100 % entspricht somit dem Idealfall, bei dem für alle absorbierten Photonen auch ein Photon emittiert wird. Es treten jedoch verschiedenste Prozesse auf, bei denen dieses Verhältnis gestört wird. Neben der einfachen Relaxation von Elektronen zur Bandkante, bei denen Phononen erzeugt werden und sich das Emissionsmaximum relativ zum Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen verschiebt, treten auch nicht-strahlende Prozesse auf, bei denen die Aussendung eines Photons unterbunden wird. Dies kann unter anderem durch Oberflächendefekte stattfinden. Oberflächendefekte, sogenannte Einfangstellen oder *trap states*, können zum einen durch Verspannungen erzeugte Gitterverschiebungen an der Grenzfläche zweier Materialien sein, welche durch unterschiedliche Gitterkonstanten erzeugt werden.^{75,95} Zum anderen können es einfache Fehler in der Kristallstruktur sein. Diese Fehlstellen bilden weitere Energieniveaus innerhalb der Bandlücke des Kernmaterials, in denen die Ladungsträger eingefangen werden können. Desweiteren entstehen zusätzliche Einfangstellen durch ungesättigte Atombindungen an der Partikeloberfläche, welche aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses einen besonders großen Einfluss auf die Quanteneffizienz haben. Liganden wie TOPO, TOP, OPA und HPA dienen zur Absättigung dieser Atombindungen und verhindern somit eine Absenkung der Quantenausbeute durch strahlungslose Prozesse über Oberflächenfehlstellen.

Die Ladungsträger in den Einfangstellen können unter Aussendung von niedrigenergetischen Photonen mit den delokalisierten Ladungsträgern im Kristall rekombinieren.⁹⁴ In den meisten Fällen ist die Rekombination jedoch ein strahlungsloser Prozess. Hier setzen die verschiedenen AUGER-Rekombinationen ein. Diese beschreiben unterschiedliche Mechanismen des Energietransfers zwischen Ladungsträgern. Für die Abnahme der Quantenausbeute spielen insbesondere multiexzitonische Rekombinationen eine wichtige Rolle. Dies kann zum Beispiel der Zerfall eines Trions im Grundzustand sein, wobei ein heißer Ladungsträger ausgebildet wird.^{96,97}

Ein Trion beschreibt einen angeregten Zustand, welcher aus drei Ladungsträgern besteht. Ein negatives Trion setzt sich hierbei aus zwei Elektronen und einem Loch zusammen und ein positives Trion aus zwei Löchern und lediglich einem Elektron. Wird der Begriff des Trions auf einen Nanopartikel angewendet, handelt es sich um einen geladenen Kristall mit einem induzierten Exziton. Bei der Rekombination von einem Elektron und einem Loch kann die Energie auf den überschüssigen Ladungsträger

übertragen werden, wodurch dieser in ein höheres Niveau angeregt wird. Die anschließende Relaxation des Ladungsträgers zur Bandkante erfolgt über Aussendung von Phononen. Abbildung 2.7 stellt diesen Prozess schematisch dar.

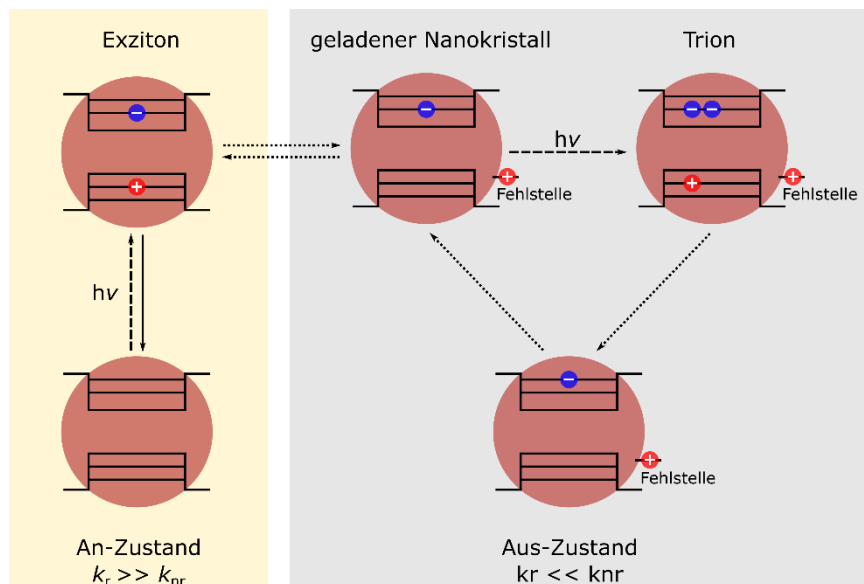


Abbildung 2.7: Darstellung des AUGER-Mechanismus. Bei der Absorption eines Photons wird zunächst ein Exziton im Nanokristall ausgebildet. Dieses kann im einfachsten Fall strahlend unter Abgabe eines Photons rekombinieren und der Nanokristall fluoresziert. Durch Fehlstellen an der Kristalloberfläche können jedoch einzelne Ladungsträger eingefangen werden, wodurch ein geladener Nanokristall entsteht. Bei der Erzeugung eines weiteren Exzitons durch Photonenabsorption wird schließlich ein Trion ausgebildet, bei dem das Exziton nicht unter Aussendung eines Photons, sondern strahlungslos unter Ausbildung eines heißen Elektrons rekombiniert.

Zunächst wird bei der Absorption eines Photons ein Exziton erzeugt. Durch Einfangstellen an der Kristalloberfläche wird bevorzugt ein Loch eingefangen und ein negativ geladener Nanokristall liegt vor. Bei der Absorption eines weiteren Photons wird erneut ein Elektron-Loch-Paar ausgebildet und durch die überschüssige Ladung ein Trion ausgebildet. Die Rekombination des Elektron-Loch-Paares erfolgt nun strahlungslos, indem die freiwerdende Energie auf das überschüssige Elektron übertragen wird. Es kommt zur Ausbildung eines heißen Elektrons (*hot electron*). Dieser Prozess ist im Vergleich zur strahlenden Exzitonrekombination bevorzugt, da er wesentlich schneller abläuft als die Energiefreisetzung in Form von Licht.⁹⁸

Läge ein weiteres Loch im energetischen Grundzustand vor, könnte die Energie des heißen Elektrons auch auf dieses übertragen werden.⁹⁹ Das Elektron läge dann wieder

im Grundzustand vor und das Loch wäre in ein höheres Energieniveau angeregt (*hot hole*). Dieser Prozess wird als Elektronen-Thermalisierung bezeichnet. Wohingegen die Abstände der Energieniveaus im Leitungsband groß sind und die Relaxation des Elektrons daher relativ langsam abläuft, sind die Abstände im Valenzband wesentlich geringer und das Loch kann dementsprechend schnell zur Bandkante relaxieren, wodurch dieser Prozess wiederum wahrscheinlicher ist.¹⁰⁰

Desweiteren kann ein Energietransfer innerhalb eines Biexzitons auftreten, wie in Abbildung 2.8 dargestellt wird. Bei einem Biexziton liegen zwei Exzitonen gleichzeitig vor. Bei der Rekombination eines dieser Exzitonen kann die freiwerdende Energie wiederum auf das andere übertragen werden und ein Ladungsträger, hier das Loch, in einen höherenergetischen Zustand angehoben werden.^{101,102}

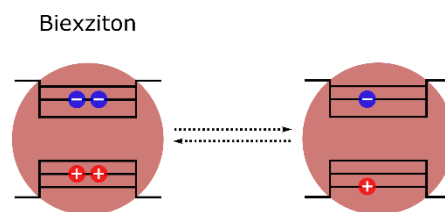


Abbildung 2.8: AUGER-Mechanismus im Falle eines Biexzitons, bei dem die freiwerdende Energie der Exziton-Rekombination auf das andere Exziton übertragen wird und ein heißes Loch entsteht. Auch hierbei handelt es sich um eine strahlungslose Rekombination eines Exzitons.

Für die Optimierung der QA ist es daher wichtig, diese Mechanismen ausreichend zu verstehen und deren Ursachen möglichst zu minimieren.

Bestimmung der Quantenausbeuten

Zur Bestimmung der QA können unterschiedliche Methoden zum Einsatz kommen. Hierbei wird zwischen der relativen Bestimmung über einen Vergleichsfarbstoff und der absoluten Bestimmung mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel unterschieden.^{103,104}

Bei der Relativmethode wird ein Vergleichsfarbstoff bekannter QA verwendet, wie zum Beispiel Rhodamin 6G, welches in Ethanol eine QA von 95 % aufweist.^{105–107} In einem ersten Schritt wird die Absorbanz der zu untersuchenden Probe und des Vergleichsfarbstoffs unter gleichen Messbedingungen aufgenommen. An den Schnittpunkten der Kurven weisen beide Stoffe die gleiche optische Dichte auf. Um möglichst viel Strahlung zu absorbieren, wurde in unserem Fall ein Schnittpunkt der Kurven im ersten exzitonischen Maximum des CdS unserer CdSe/CdS Dot/Rod-Partikel

gewählt. In einem zweiten Schritt werden die Proben mit der Wellenlänge am Absorptionsschnittpunkt angeregt und die Emission detektiert. Zur anschließenden Berechnung der QA werden die Integrale A der Emissionsspektren von Probe und Vergleichsstoff ins Verhältnis gesetzt. Für eine genauere Bestimmung wird zudem die optische Dichte I der Probe und des Vergleichsfarbstoffs am Absorptionsschnittpunkt sowie die Brechungsindizes n der Lösungsmittel, in denen die Stoffe gelöst wurden, in die Rechnung mit einbezogen:¹⁰⁴

$$QA = \frac{I_{\text{Vergleichssubstanz}}}{I_{\text{Probe}}} \cdot \frac{n_{\text{Probe}}^2}{n_{\text{Vergleichssubstanz}}^2} \cdot \frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{Vergleichssubstanz}}} \cdot 95 \% . \quad (2.11)$$

Bei der Absolutmethode entfällt die Verwendung eines Vergleichsfarbstoffs. Somit können Fehlerquellen wie mögliche Unreinheiten oder eine abweichende QA des Standards ausgeschlossen werden. Desweiteren ermöglicht die Verwendung einer Ulbricht-Kugel das Einfangen und Integrieren aller transmittierten, gestreuten und emittierten Photonen. Dadurch werden störende Streueffekte abgezogen und die tatsächliche Absorption und Emission der Probe aufgenommen.^{108,109} Für die Berechnung der absoluten QA wird die Anzahl der emittierten Photonen N_{em} ins Verhältnis zu der Anzahl der absorbierten Photonen N_{abs} gesetzt:

$$QA = \frac{N_{\text{em}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{\int_{\lambda_{\text{em}1}}^{\lambda_{\text{em}2}} \left(\frac{I_s(\lambda_{\text{em}}) - I_b(\lambda_{\text{em}})}{s(\lambda_{\text{em}})} \right) \lambda_{\text{em}} d\lambda_{\text{em}}}{\int_{\lambda_{\text{ex}} - \Delta\lambda}^{\lambda_{\text{ex}} + \Delta\lambda} \left(\frac{I_b(\lambda_{\text{ex}}) - I_s(\lambda_{\text{ex}})}{s(\lambda_{\text{ex}})} \right) \lambda_{\text{ex}} d\lambda_{\text{ex}}} . \quad (2.12)$$

Die Anzahl der absorbierten Photonen berechnet sich hierbei aus der Flächendifferenz des Transmissionsspektrums des Lösungsmittels $I_b(\lambda_{\text{ex}})$ und des Transmissionsspektrums der Probe $I_s(\lambda_{\text{ex}})$. Die Anregung erfolgt mit der Wellenlänge λ_{ex} im Spektralbereich des Anregungsbandpasses $\Delta\lambda$. Die Anzahl der emittierten Photonen bildet das integrierte Emissionsspektrum der Probe $I_s(\lambda_{\text{em}})$, welches mit dem Emissionsspektrum des Lösungsmittels $I_b(\lambda_{\text{em}})$ korrigiert wurde. λ_{em} gibt hierbei die betrachtete Emissionswellenlänge an. Unter Verwendung einer spektralen Korrektur erhält man letztendlich die absolut bestimmte QA. Als spektraler Korrekturfaktor wird die Responsivität des jeweiligen Detektionskanals $s(\lambda_{\text{em}})$ oder $s(\lambda_{\text{ex}})$ eingesetzt.¹⁰⁸

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Relativmethode durch Streueffekte ungenauere Ergebnisse liefert und je nach Ausprägung der Streuung eine niedrigere Quantenausbeute berechnet wird. Da die Streuung besonders im niederenergetischen Bereich zunimmt und das exzitonische Maximum der in dieser Arbeit verwendeten Proben bei ungefähr 460 nm liegt, kommen demnach bei der Relativmethode immer

auch Streueffekte zum Tragen. Insbesondere für Proben mit sehr langen Dot/Rods ist die Bestimmung der QA mittels Relativmethode aufgrund der Streuung nur sehr ungenügend umsetzbar.¹¹⁰ Aufgrund der Fehlerbehaftung der Relativmethode sind die entscheidenden Quantenausbeuten dieser Arbeit absolut bestimmt worden.

2.6.3 Fluoreszenzfluktuationen

Bei einzelnen Nanopartikeln lassen sich charakteristische Fluoreszenzfluktuationen beobachten.¹¹¹ Diese werden auch als *Blinking* bezeichnet, da der Partikel zwischen einem fluoreszierenden An-Zustand und einem nicht-fluoreszierenden Aus-Zustand wechselt. Dieses Verhalten beruht auf den zuvor erwähnten AUGER-Mechanismen (2.6.2).^{96,97,112,113} Hierbei wird das Verhältnis zwischen absorbierten und emittierten Photonen durch Energietransfer auf überschüssige Ladungsträger oder Exzitonen, sowie die daraus resultierende Ausbildung heißer Ladungsträger und Phononen, gestört. Der Zusammenhang zwischen Aus-Zuständen und geladenen Nanokristallen konnte 2001 durch Untersuchungen mittels elektrostatischer Kraftmikroskopie (EFM, engl.: *electrostatic force microscopy*) von Krauss et al. nachgewiesen werden.¹¹⁴

In Abbildung 2.8 wurde der AUGER-Mechanismus, welcher die An- und Aus-Zustände hervorruft, bereits veranschaulicht. Ein An-Zustand liegt vor, wenn die strahlende Rate k_r wesentlich größer als die nicht-strahlende Rate k_{nr} ist ($k_r \gg k_{nr}$). Das heißt, dass die erzeugten Ladungsträger strahlend rekombinieren. Beim Aus-Zustand wird die strahlende Rekombination durch Energietransfer auf überschüssige Ladungsträger verhindert und es gilt $k_r \ll k_{nr}$.

In einer Zeitspur, bei der die Fluoreszenzintensität im zeitlichen Verlauf beobachtet wird, zeigen sich demnach diskrete Zustände. Abbildung 2.9 a zeigt die Zeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels über 5 Minuten mit einer Integrationszeit von 100 ms. Das zugehörige Intensitätshistogramm (Abbildung 2.9 b) lässt zwei Maxima erkennen, welche dem An- und dem Aus-Zustand zugeordnet werden können. Die eingezeichnete rote Linie verdeutlicht die Abgrenzung zwischen diesen zwei Zuständen. Das Maximum, welches den Aus-Zustand kennzeichnet, entspricht hierbei dem durchschnittlichen Hintergrundsignal.

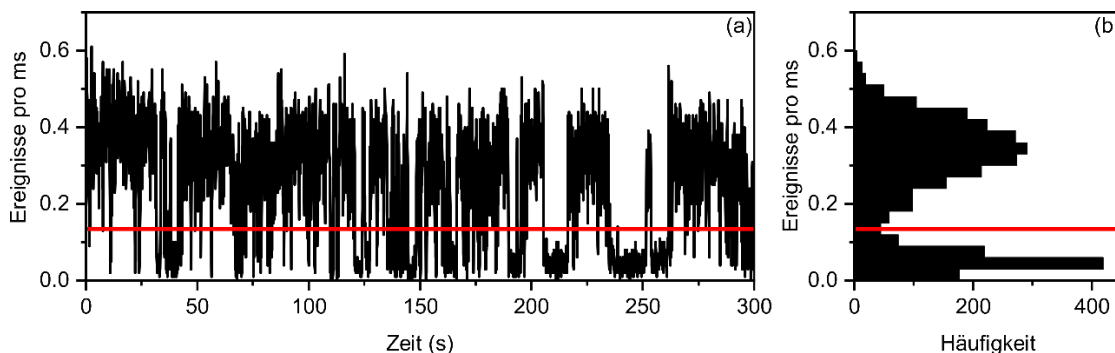


Abbildung 2.9: (a) Fluoreszenzzeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels mit charakteristischem *Blinking*-Verhalten. Die rote Linie kennzeichnet den Übergang vom nicht-fluoreszierenden Aus-Zustand zum fluoreszierenden An-Zustand. (b) Intensitätshistogramm der in (a) gezeigten Zeitspur mit zwei signifikanten Maxima, welche den An- und den Aus-Zustand des Partikels repräsentieren.

Das Verhältnis von strahlender zu nicht-strahlender Rate kann jedoch durch die Struktur und äußere Bedingungen beeinflusst werden. Ma et al. zeigten in diesem Zusammenhang beispielsweise, dass die strahlende Rate von mehrschaligen CdS Nanopartikeln durch die Anwesenheit von Gold-Nanopartikeln erhöht werden kann.⁸⁶ Desweiteren zeigten Spinicelli et al., dass durch das Aufwachsen einer sehr dicken CdS-Schale bei CdSe-Nanokristallen hingegen die nicht-strahlende Rate der Partikel reduziert werden kann.¹¹⁵ Die Folge sind in beiden Fällen sogenannte Grauzustände (*grey states*). Bei geladenen Kristallen existiert somit nicht nur ein konkreter Aus-Zustand mit $k_f \ll k_{nr}$, sondern zudem niedrig-emittierende Zustände mit $k_f < k_{nr}$. Dadurch würde sich das untere Maximum des Histogramms zur Unterscheidung der An- und Aus-Zustände (vergleiche Abbildung 2.9 b) nach oben verschieben und nicht mehr der Intensität des Hintergrundsignals entsprechen.

Analyse von Zeitspuren

Die Aufnahme einer Zeitspur ermöglicht in erster Linie die Identifizierung einzelner Partikel. Während bei der Untersuchung eines Ensembles mehrere Partikel gleichzeitig angeregt werden und somit eine aufsummierte und kontinuierliche Fluoreszenz detektiert wird, unterscheidet sich die Messung eines einzelnen Partikels durch die Beobachtung von diskreten An- und Aus-Zuständen. Zudem kann anhand der Zeitspur untersucht werden, wie gut die Partikel passiviert sind und wie stabil sie fluoreszieren (Abbildung 2.10).

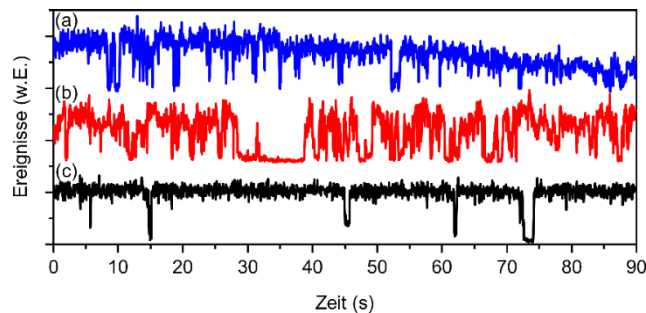


Abbildung 2.10: Vergleich von drei Zeitspuren einzelner Nanopartikel zur Veranschaulichung verschiedener Eigenschaften. (a) Instabiler Partikel, dessen Fluoreszenz im zeitlichen Verlauf abnimmt. (b) Partikel mit unzureichender Passivierung oder vermehrten Fehlstellen, wodurch ein ausgeprägtes *Blinking*-Verhalten erkennbar ist. (c) Partikel mit guter Passivierung und wenig Fehlstellen, wodurch eine nahezu kontinuierliche Fluoreszenz und wenig *Blinking* detektiert werden kann.

Zur näheren Beurteilung der Zeitspuren können zwei unterschiedliche Analysen zum Einsatz kommen. Aus der Literatur bekannt ist die Bestimmung des sogenannten An-Zeiten-Anteils (engl.: *on-time fraction*).^{116–118} Hierbei werden die Intensitäten der Zeitspur wie zuvor erwähnt zunächst in ein Histogramm überführt. Im Idealfall bilden sich zwei Maxima aus (Abbildung 2.9), welche den An- beziehungsweise den Aus-Zustand des Partikels kennzeichnen. Durch Einzeichnen einer Linie zwischen diesen zwei Maxima, können die wechselnden Zustände voneinander abgegrenzt werden. Anschließend wird die Anzahl der Datenpunkte der An-Zustände mit der Gesamtzahl der Datenpunkte der gesamten Zeitspur ins Verhältnis gesetzt und der An-Zeiten-Anteil wird erhalten. Die Ergebnisse dieser Analyse sind zu einem gewissen Grad abhängig von der Integrationszeit, der Aufnahmedauer der Zeitspur sowie der Lage der gesetzten Grenzlinie.¹¹⁷ Letztere kann besonders durch das Auftreten von den zuvor erwähnten Grauzuständen schwer bestimmbar sein. Zudem sind nicht bei jeder Zeitspur diskrete Maxima im Histogramm erkennbar. Daher wird in dieser Arbeit die Bestimmung einer relativen Quantenausbeute (rQA) für die Zeitspuren herangezogen. Hierbei wird die durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität der Zeitspur betrachtet, bei dem die Ladungsträger des Partikels strahlend rekombinieren. Diese Rekombination kann einer Einzelphotonemission zugeordnet werden. In der Literatur wird dieser Zustand mit einer Quantenausbeute von >95 oder sogar 100 % angegeben,^{115,119} sodass im weiteren vereinfacht eine Quantenausbeute von 100 % angenommen wird.

Abbildung 2.11 zeigt durch eine grüne Linie das durchschnittliche Fluoreszenzmaximum am Beispiel einer Zeitspur eines einzelnen Nanopartikels. Das Integral unter

der Linie wird einer Quantenausbeute von 100 % zugeschrieben, da der Partikel hier in einem An-Zustand vorliegen würde. Die Fläche wird anschließend ins Verhältnis zur Fläche unter der Zeitspur gesetzt, welche aufgrund von Aus- und Grauzuständen folglich kleiner ausfällt. Das Ergebnis ist somit ein Wert kleiner als 100 %, welcher die relative Quantenausbeute (rQA) repräsentiert.

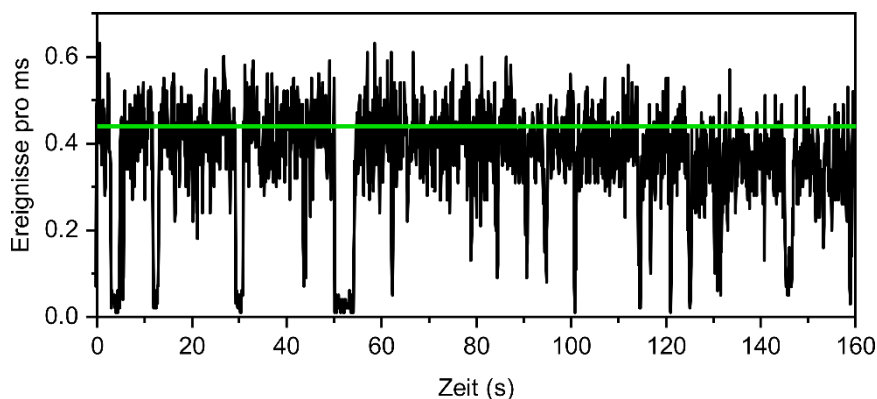


Abbildung 2.11: (a) Fluoreszenzzeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels mit charakteristischem *Blinking*-Verhalten. Die eingezeichnete grüne Linie demonstriert die durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität, welche einer Quantenausbeute von 100 % gleichgesetzt wird.

2.6.4 Fluoreszenzlebensdauer

Bei der Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband entsteht ein durch die COULOMB-Wechselwirkung gebundenes Elektron-Loch-Paar. Dieses weist eine gewisse Fluoreszenzlebensdauer τ auf, welche die zeitliche Differenz zwischen Anregung und Rekombination der Ladungsträger beschreibt. Bei der Rekombination der Ladungsträger, geht das Elektron zurück in seinen Grundzustand über und ein Photon wird emittiert. Dieses kann detektiert werden und der zeitliche Unterschied zwischen eingestrahlttem und ausgesendetem Photon bestimmt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer τ wird hierbei nicht nur durch die strahlende Rate k_r , sondern auch die nicht-strahlende Rate k_{nr} beeinflusst:

$$\frac{1}{\tau} = k_r + k_{nr} . \quad (2.13)$$

Die nicht-strahlende Rate ist abhängig von der Anzahl an Fehlstellen sowie der Passivierung des Kristalls. Je mehr Kanäle für eine nicht-strahlende Rekombination existieren, umso größer wird k_{nr} . In Folge nimmt die Fluoreszenzlebensdauer ab. Es konnte gezeigt werden, dass hohe Fluoreszenzintensitäten in der Regel lange Lebensdauern aufweisen,¹²⁰ wohingegen die Lebensdauern von Aus-Zuständen durch einen hohen Anteil an nicht-strahlenden Prozessen verkürzt ist.

Analyse von Fluoreszenzzerfallskurven

Zur Messung der Fluoreszenzlebensdauer wird ein gepulster Laser benötigt, welcher in gewissen Zeitabständen die Probe anregt. Bei dieser Messung wird wiederholt die Zeit zwischen Anregung und Rekombination von Elektron-Loch-Paaren über ein Zeitkorreliertes-Einzelphoton-Zählsystem (TCSPC, engl.: *time-correlated single photon counting*) gemessen und ein Histogramm erzeugt, welches die durchschnittliche Verweilzeit der Elektronen im angeregten Zustand widerspiegelt. Aus diesem Histogramm resultiert die Fluoreszenzzerfallskurve, welche durch eine geeignete Annäherung schließlich die Fluoreszenzlebensdauer liefert. Sind verschiedene monoexponentielle Zerfallskanäle teil des Prozesses, kann die Kurve mit einer multiexponentiellen Funktion angenähert werden und eine durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden. Die Gleichungen (2.14) und (2.15) zeigen zum einen die monoexponentielle Annäherung einer Zerfallskurve sowie die Aufsummierung dieser zu einer multiexponentiellen Annäherung einer Zerfallskurve mit i Zerfallskanälen:^{121,122}

$$I_{\text{mono}}(t) = I_{\text{Hintergrund}} + I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2.14)$$

$$I_{\text{multi}}(t) = I_{\text{Hintergrund}} + \sum_i I_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (2.15)$$

In den Gleichungen beschreibt $I_{\text{Hintergrund}}$ die Hintergrundintensität, I_0 beziehungsweise I_i die Amplituden, t die Zeit und τ die Fluoreszenzlebensdauer. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer kann nach Gleichung (2.16) berechnet werden:

$$\tau_{\text{multi}} = \frac{\sum_i I_i \cdot \tau_i^2}{\sum_i I_i \cdot \tau_i}. \quad (2.16)$$

3 Methoden

In dieser Arbeit kamen diverse Untersuchungsmethoden zum Einsatz, um sowohl die synthetisierten Nanopartikel-Proben im Ensemble zu charakterisieren als auch einzelne Partikel zu visualisieren und zu analysieren. Im Ensemble wurden zunächst sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren aufgenommen (Kapitel 3.1) und die damit verbundene Quantenausbeute bestimmt. Für die optischen Messungen an einzelnen Teilchen kam ein selbstaufgebautes Konfokalmikroskop zum Einsatz, wodurch die Aufnahme von Spektren, Fluoreszenzzeitspuren und Fluoreszenzlebensdauern mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie (Kapitel 3.4) ermöglicht wurde. Diese Messtechnik konnte zudem mit der Rasterkraftmikroskopie (Kapitel 3.2) und der Transmissionselektronenmikroskopie (Kapitel 3.3) zur Visualisierung der Partikel kombiniert werden. Letztere diente zudem zur Strukturaufklärung und zur Bestimmung der Partikelgrößen.

3.1 Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektroskopie zählt zu den gängigsten Analysemethoden zur Quantifizierung und Charakterisierung unterschiedlicher Analyten in Lösung. Die Aufnahme der Molekülspektren ist aber in allen drei Aggregatzuständen möglich. Bei der Anregung werden die Valenzelektronen der Probe mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung des sichtbaren (Vis, engl.: *visible*) oder ultravioletten (UV) Bereichs in höhere anti-bindende Molekülorbitale angehoben, weshalb diese Analysemethode auch als UV/Vis-Spektroskopie bezeichnet wird. Als Resonanzbedingung für die Absorption gilt, dass die Energie des eingestrahnten Photons der Energiedifferenz der Energieniveaus, zwischen denen der Übergang stattfindet, entsprechen muss. Zudem muss der Drehimpuls erhalten bleiben, woraus sich die sogenannten Auswahlregeln und damit einhergehend erlaubte und verbotene Übergänge ergeben. Aufgrund dieser Bedingungen können demnach nur bestimmte Energieniveaus besetzt und die entsprechenden Photonen absorbiert werden. Die Übergangsenergie ΔE zwischen zwei

diskreten Energieniveaus (E_m , E_n), und somit die Photonenenergie des absorbierten Lichts, berechnet sich mit

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu, \quad (3.1)$$

wobei h das PLANCK'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des eingestrahlt Lichts beschreiben.

Bei der Messung wird die Intensität des Lichts vor (I_0) und nach (I) Passieren der Probe in Abhängigkeit der Wellenlänge betrachtet. Die Differenz zwischen eingestrahlt und transmittiertem Licht ergibt die von der Probe absorbierte Strahlung. Es kann somit ein Transmissionsspektrum oder ein Absorptionsspektrum erzeugt werden. Da die Abschwächung der Strahlung bei der Messung jedoch nicht allein von der Absorption durch die Probe abhängig ist, sondern auch von möglicher Streuung, Beugung und Reflexion der Strahlung, wird bei der Absorptionsspektroskopie genauer die Extinktion beziehungsweise die optische Dichte (OD) gemessen. Diese intensitätsreduzierenden Effekte können zum einen durch das Messen einer Leerprobe bei der Intensität I_0 des Anregungsstrahls berücksichtigt werden und zum anderen durch die Wahl geeigneter Verdünnungen und Lösungsmittel reduziert werden. Wenn die Verluste durch Streuung und Beugung unbedeutend sind und Reflexionsverluste abgezogen wurden, kann auch der Begriff Absorbanz verwendet werden.

Die Extinktion OD beschreibt als logarithmische Größe das Verhältnis von transmittierter Lichtintensität I zu eingestrahlt Lichtintensität I_0 und ist wellenlängenabhängig:

$$OD_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d. \quad (3.2)$$

Dieser Zusammenhang wird auch als LAMBERT-BEER'sches Gesetz bezeichnet, welches zudem die Proportionalität der Extinktion zur Konzentration c der untersuchten Lösung und der Weglänge d des Lichts durch die Probe zeigt. Bei diesem Gesetz handelt sich um ein Grenzgesetz für verdünnte Lösungen, bei dem der Extinktionskoeffizient ε_λ bei gegebener Wellenlänge unabhängig von der Konzentration des Stoffes ist.¹²³ Die Absorptionsspektren in dieser Arbeit wurden mit einer Leermessung korrigiert und zusätzlich ein Strehintergrund abgezogen.

Die elektronischen Übergänge in einem Nanopartikel sind abhängig von der Größe des Kristalls und der damit einhergehenden Veränderung der Bandlückenenergie (Größenquantisierung). Da das Exziton in unterschiedliche elektronische Zustände

angeregt werden kann, ergeben sich mehrere Absorptionsmaxima. Bei den in dieser Arbeit verwendeten CdSe/CdS Dot/Rod-Nanopartikeln werden insbesondere das erste exzitonische Maximum des Kerns zur Bestimmung des Kerndurchmessers nach Yu et al.,³ als auch das erste exzitonische Maximum der Schale zur relativen Bestimmung der Quantenausbeute,^{103,104} herangezogen. Die Absorptionsmessungen wurden mit dem *Cary 5000* Spektrophotometer der Firma *Varian* durchgeführt. Im Spektrum ist die Extinktion bzw. die Absorbanz gegen die variierende Anregungswellenlänge aufgetragen.

Emissionsspektroskopie

Bei der Emissionsspektroskopie wird die Probe ebenfalls mit elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Bereich angeregt. Jedoch wird hier lediglich eine Anregungswellenlänge gewählt. Bei dieser monochromatischen Anregung werden Elektron-Loch-Paare erzeugt, welche strahlend und nicht-strahlend rekombinieren können. Bei der strahlenden Rekombination werden Photonen emittiert, die in Abhängigkeit ihrer Energie beziehungsweise ihrer Wellenlänge detektiert werden können und so das Emissionsspektrum liefern. Bei der Messung eines Nanopartikel-Ensembles kommt es aufgrund einer Verteilung der Partikelgröße in der Probe und einer damit einhergehenden Verteilung verschiedener Bandlückengrößen zu einer natürlichen Verbreiterung des Emissionsspektrums, welches durch eine GAUß-Verteilung angenähert werden kann. Zudem liegt die Emissionsbande im Vergleich zur zugehörigen Absorptionsbande zu leicht größeren Wellenlängen verschoben (2.6.1).

Zur monochromatischen Anregung der Probe eignet sich in der Regel die Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums. Bei den in dieser Arbeit untersuchten CdSe/CdS-Dot/Rods liegt dies je nach Partikelgröße ungefähr im Bereich von 450 bis 480 nm. Die Emissionsspektren wurden am *Fluoromax 4000* der Firma *Horiba Jobin Yvon* aufgenommen.

3.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: *atomic force microscopy*) dient zur topographischen Untersuchung von Materialien. Die Methode beruht auf dem zeilenweisen Abrastern der Probe mit Hilfe einer Messsonde. Diese Messsonde besteht aus einem Biegebalken (engl.: *Cantilever*) aus Silizium oder Siliziumnitrid mit einer an der Unterseite angebrachten Spitze. Gängige Radien solcher Spitzen liegen bei 10 bis 25 nm. Der Cantilever mit Spitze wird durch unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche ausgelenkt. Die Auslenkung folgt dem HOOKE'schen Gesetz

$$F = -k \cdot \Delta s \quad (3.3)$$

mit der Kraft F , die auf den *Cantilever* wirkt, der Auslenkung Δs und der Kraftkonstanten k des Balkens.

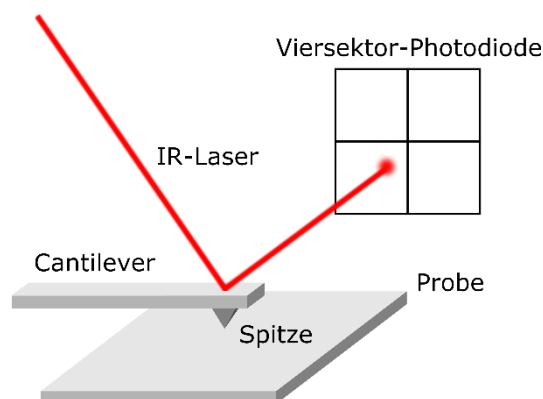


Abbildung 3.1: Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie (AFM). Die Messsonde wird beim Abrastern der Probe in Schwingung versetzt und je nach Topographie der Probe stärker oder schwächer ausgelenkt. Diese Auslenkung kann mit einem auf die Messsonde fokussierten IR-Laser über eine Viersektor-Photodiode detektiert werden.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch das Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie. Ein Infrarot-Laser (IR-Laser) ist auf den Biegebalken fokussiert. Durch die Auslenkung verändert sich der Strahleinfall auf der Viersektor-Photodiode.

Bei der AFM werden prinzipiell drei verschiedene Messmodi unterschieden. Die Unterschiede liegen vor allem in der Entfernung der Spitze zur Probenoberfläche sowie den auf die Spitze wirkenden Kräften. Im Kontaktmodus (engl.: *contact mode*) ist die Spitze im direkten Kontakt mit der Probe. Die Auslenkung des *Cantilevers* ist in diesem Fall direkt proportional zur Höhe der Probe. Der direkte Kontakt führt jedoch zu einer hohen Beanspruchung von Spitze und Probe. Dieser Messmodus ist somit lediglich für harte und mechanisch unempfindliche Proben geeignet. In den zwei weiteren Messmodi wird der *Cantilever* nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Während der Balken im Nicht-Kontakt-Modus (engl.: *non-contact mode*) in einem definierten Abstand von einigen wenigen Nanometern zur Probe oszilliert, wird die Probe im intermittierenden Modus (engl.: *intermittent contact mode*) kurzzeitig berührt. Letzterer stellt somit eine Kombination aus *contact* und *non-contact mode* dar. Beim Abrastern der Probe verändert sich aufgrund der Höhenunterschiede der Struktur der Abstand zwischen Probe und *Cantilever* und die damit verbundene Resonanzfrequenz und Phase der Schwingung. Der Abstand wird daraufhin solange angepasst bis keine

Phasenverschiebung mehr vorliegt. Die Abstandsänderung entspricht somit der Höhe der Probe.

Die AFM-Messungen in dieser Arbeit erfolgten am *Nanowizard II* von *JPK Instruments* im *intermittent contact mode*.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dient zur zweidimensionalen Darstellung von Objekten im Nanometerbereich und deren morphologischer Untersuchung. Der Strahlengang im TEM ist analog zu dem eines Lichtmikroskops, jedoch werden bei dieser Technik Elektronen anstelle von Photonen verwendet. Die Elektronen werden hierbei aus einer Haarnadelkathode emittiert und durch Anlegen einer Spannung beschleunigt. Durch die hohe Geschwindigkeit der Elektronen werden durch die DE-BROGLIE-Beziehung sehr kleine Wellenlängen erzielt und das Auflösungsvermögen stark verbessert. Jedoch limitiert nicht wie beim optischen Mikroskop die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung die Auflösungsgrenze, sondern die verwendeten Linsen im System. Durch speziell geformte elektrische sowie magnetische Felder wird der Elektronenstrahl fokussiert und parallelisiert. Daraus resultiert ein gebündelter Strahl, welcher auf die zu untersuchende Probe trifft. Die transmittierten Elektronen erzeugen das Bild der Probe. Durch Projektiv- und Zwischenlinsen wird dieses millionenfach vergrößert. Die Abbildung erfolgt auf einer CCD-Kamera (engl.: *charge-coupled device*). Neben der Transmission kommt es auch zu Streueffekten. Man unterscheidet elastisch und inelastisch gestreute Elektronen. Bei der elastischen Streuung bleibt die Energie der Elektronen erhalten und es kommt lediglich zu einer Richtungsänderung. Bei der inelastischen Streuung kommt es zur Energieübertragung auf die Atome der Probe und folglich zu Ionisations- oder Emissionsprozessen. In beiden Fällen fehlen die Elektronen im Transmissionsstrahl und die Strukturen erscheinen dunkler je höher die Elektronendichte im Material ist und je mehr Elektronen an der Struktur gestreut werden. Um eine zusätzliche Streuung der Elektronen an Luftmolekülen zu verhindern, verläuft der Strahlengang eines TEMs im Hochvakuum. Daher können nur vakuumtaugliche Proben vermessen werden.^{124,125}

Die TEM-Bilder dieser Arbeit wurden am *JEM-1011* von *JEOL* aufgenommen.

3.3.1 *Energy-Filtered-TEM*

Bei energiegefilterten TEM-Messungen (EF-TEM, engl.: *energy-filtered-TEM*) werden inelastisch gestreute Elektronen beobachtet, welche einen elementspezifischen

Energieverlust zeigen. Zunächst wird hierzu die Beschleunigungsspannung der Elektronen reduziert, sodass sie niedriger ist als die Absorptionskantenenergie des zu detektierenden Materials (*pre-edge*). Anschließend wird die Beschleunigungsspannung im Vergleich zur Absorptionskantenenergie erhöht (*post-edge*). Es entstehen zwei Aufnahmen, aus dessen Differenz eine elementspezifische Karte berechnet werden kann.

3.4 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie dient zur Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften von Molekülen. Während bei anderen mikroskopischen Verfahren Transmissions- oder Reflexionsprozesse zur Detektion herangezogen werden, werden bei der Fluoreszenzmikroskopie emittierte Photonen detektiert. Bei der Weitfeld-Mikroskopie wird eine große Fläche der Probe mit annähernd gleicher Intensität beleuchtet und das Fluoreszenzlicht eingesammelt. Um eine wesentlich höhere laterale Auflösung zu erzielen, kann das Anregungslicht jedoch auch auf einen Punkt fokussiert werden und die Probe somit lediglich in einem kleinen Bereich angeregt werden. Dieser Bereich wird dann durch die Größe des Fokus bestimmt.¹²⁶ Dieser ist beugungsbegrenzt und sein Durchmesser d lässt sich mit Hilfe der verwendeten Anregungswellenlänge λ und der numerischen Apertur NA des Objektivs bestimmen.¹²⁷

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{NA}}. \quad (3.4)$$

Die numerische Apertur des Objektivs ist abhängig vom Öffnungswinkel des Lichtkegels, welcher von einem Objektpunkt ausgeht und vom Objektiv noch erfasst werden kann:

$$\text{NA} = n \cdot \sin \alpha. \quad (3.5)$$

Hierbei stellt α den halben Öffnungswinkel dar. Der Brechungsindex n beschreibt das Medium vor dem Objektiv. Je höher der Wert der NA ist, umso größer ist demnach das Auflösungsvermögen des Objektivs. In dieser Arbeit kamen ein Luftobjektiv mit einer NA von 0.95 und ein Ölobjektiv mit einer NA von 1.4 zum Einsatz.

Die Intensität des Anregungslichts kann mit Hilfe einer GAUß-Verteilung beschrieben werden

$$I(x) = I_0 e^{-2 \frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (3.6)$$

mit der Intensität I an der Position x , der maximalen Strahlintensität I_0 und der Lage des Intensitätsmaximums x_c , der sogenannten Strahlenachse. Der Strahlradius w entspricht der Distanz zwischen der Strahlenachse und der Kurve, das heißt, der halben Breite der Verteilungsfunktion, bei der die Intensität auf $1/e^2$ (ca. 13.5 %) bzw. die Amplitude auf $1/e$ (ca. 37 %) des Maximums abgefallen ist. Die Halbwertsbreite *HWB* des Intensitätsprofils ist dabei ungefähr das 1.18fache des Strahlradius. Die maximale Strahlintensität I_0 im Fokuspunkt

$$I_0 = \frac{2P}{w^2\pi} \quad (3.7)$$

ergibt sich aus der eingestrahnten Leistung P des Lasers sowie der Fläche $A=w^2\pi$ des GAUß-Strahls.

Anstelle des Intensitätsmaximums kann bei gepulsten Lasern auch die Fluenz J (Photonenfluss, engl.: *photon flux*) bestimmt werden. Diese gibt die Anzahl der Photonen pro Puls pro Fläche an. Die Fläche kann auch hier mit Hilfe des Strahlradius w bestimmt werden. Die Anzahl an Photonen pro Puls $\langle M \rangle$ berechnet sich über die Pulsenergie E_{Puls} sowie die Photonenenergie E_{Photon}

$$\langle M \rangle = \frac{E_{\text{Puls}}}{E_{\text{Photon}}} = \frac{2 \cdot \frac{P}{PR}}{h \cdot \nu} \quad (3.8)$$

mit der Leistung P und der Pulsrate PR des Lasers, dem Planck'schen Wirkungsquantum h und der Frequenz ν , welche sich aus der verwendeten Wellenlänge λ und der Lichtgeschwindigkeit c zusammensetzt. Dementsprechend berechnet sich die Fluenz J nach

$$J = \frac{\langle M \rangle}{w^2\pi}. \quad (3.9)$$

Bei der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie besitzen Anregungs- und Detektionsstrahl den selben fokalen Punkt. Das Anregungslicht wird hierbei wie zuvor beschrieben auf einen beugungsbegrenzten Punkt der Probe fokussiert und der fokale Punkt des aufgesammelten Emissionslichts wird auf einer Lochblende in der Fokusebene vor dem Detektor abgebildet. Bei der Messung wird zunächst das parallele Anregungslicht an einem Strahlteiler reflektiert. Anschließend wird das Licht durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert. Das emittierte oder gestreute Licht der Probe wird vom Objektiv und

einer Linse auf dem Detektor abgebildet. Durch Verwendung einer Lochblende vor dem Detektor oder einer APD (Lawinenphotodiode, engl.: *avalanche photodiode*) mit kleiner aktiver Oberfläche als Detektionseinheit wird gewährleistet, dass nur Emissionslicht aus dem begrenzten Bereich detektiert wird. Dadurch wird nur der im Anregungsfokus liegende Ausschnitt der Probe abgebildet und Streulicht unterdrückt.¹²⁷

Als Konsequenz der konfokalen Anregung enthält das detektierte Signal keine weitere Ortsinformation. Um ein Gesamtbild der Probe zu erhalten, muss diese daher abgerastert werden. Dies kann mit Hilfe eines in dieser Arbeit verwendeten piezoelektrisch verschiebbaren Probenstischs erfolgen, welcher die Probe in x- und y-Richtung über dem Anregungsfokus bewegt (*sample scanning*). Stattdessen kann auch ein galvanometer-angetriebenes Spiegelsystem verwendet werden, welches im Gegensatz den Anregungsstrahl über die Probe bewegt (*laser scanning*). Durch die Detektion des Lichts in einer Ebene, entsteht ein zweidimensionales Fluoreszenzbild der Probe. Es können aber auch Schnittbilder der Probe aufgenommen werden, indem das Objektiv entlang seiner optischen Achse verstellt wird. Dies ermöglicht eine dreidimensionale Darstellung der Probe.

Die Auflösungsgrenze beschreibt den minimalen Abstand zweier Objekte, bei dem diese noch als einzelne Strukturen zu unterscheiden sind. Fluoreszenzemitter, deren Größe diese Grenze unterschreiten, werden lediglich mit der Größe der Auflösungsgrenze abgebildet. Der Abstand zweier Partikel für die getrennte Auflösung sollte daher mindestens das Doppelte der Auflösungsgrenze betragen. Eine realistische Einschätzung der Auflösungsgrenze kann somit über die Bestimmung des Fokusdurchmessers nach Gleichung (3.4) erfolgen. Im Grenzfall einer unendlich kleinen Lochblende ergibt sich eine laterale Auflösung von

$$HWB = 0.43 \frac{\lambda}{NA}, \quad (3.10)$$

wobei *HWB* die Halbwertsbreite der GAUß-Verteilung darstellt.

Die konfokale Mikroskopie eignet sich durch ihr Messprinzip hervorragend zur Messung einzelner Nanopartikel. Hierzu sind eine ausreichende Verdünnung und Verteilung der Partikel auf dem Substrat notwendig. Aufgrund der geringen Größe der in dieser Arbeit untersuchten CdSe/CdS-Nanopartikel werden diese mit der Größe der jeweiligen Auflösungsgrenze dargestellt, welche von der NA und der Anregungswellenlänge abhängt. Liegt lediglich ein Teilchen im Fokus, wird ausschließlich dieses angeregt und das Emissionslicht detektiert. So können charakteristische Fluoreszenzzeitspuren, -zerfallskurven und -spektren aufgenommen werden.

Aufbauten

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden hauptsächlich zwei verschiedene Versuchsaufbauten verwendet, welche in Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 vereinfacht dargestellt sind.

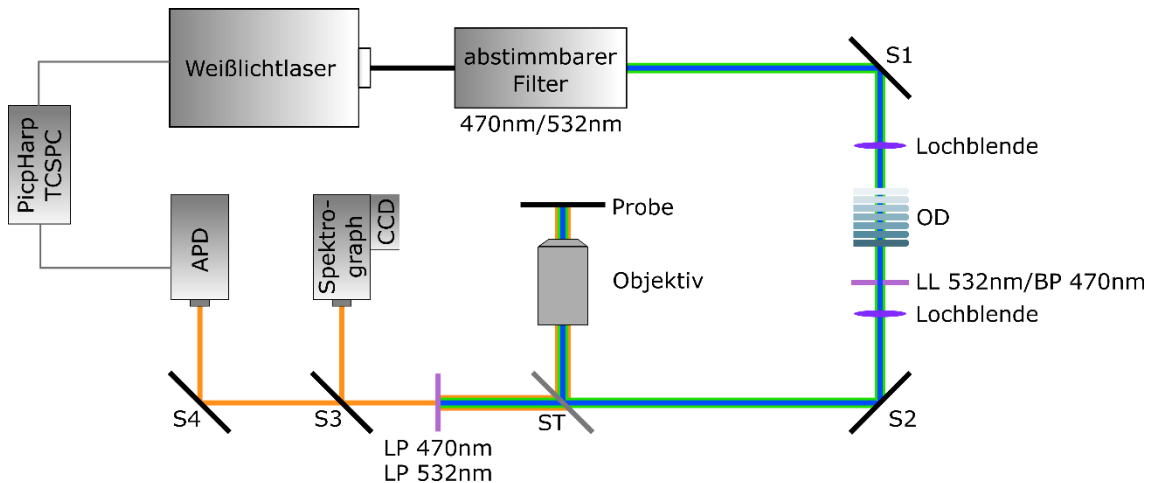


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau eines konfokalen Lasermikroskops zur Durchführung von Fluoreszenzmessungen einzelner Nanopartikel. Der Weißlichtlaser strahlt einen weiten Frequenzbereich aus, welcher durch einen abstimmbaren Filter auf diskrete Bereiche reduziert werden kann. Die Spiegel (S1-S4) dienen zur Lenkung des Strahlengangs zu den einzelnen Aufbaukomponenten und Messgeräten.

Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Versuchsaufbau für die Aufnahmen von Emissionsspektren, Fluoreszenzzerfallskurven und Fluoreszenzzeit Spuren, an einzelnen Nanopartikeln. Für die Anregung der Proben im Kern- (CdSe) und im Schalenmaterial (CdS) wurde der Weißlichtlaser *SuperK EXTREME* der Firma *NKT Photonics* im gepulsten Modus eingesetzt. Die Messungen wurden bei den Anregungswellenlängen 532 nm und 470 nm durchgeführt, welche durch den abstimmbaren Filter eingestellt wurden. Je nach Anregungswellenlänge wurde zudem entweder ein Laserlinienfilter (LL, 532 nm) oder ein Bandpassfilter (BP, 470 nm) verwendet, wodurch ein möglichst schmaler Frequenzbereich des Anregungsstrahls erzielt wurde. Zur Regulierung der Strahlintensität kamen verschiedene optische Dichte-Filter (OD) zum Einsatz. Ein Strahlteiler (ST) teilte den Laserstrahl, wobei das reflektierte Laserlicht (8 %) zur Probe gelenkt wurde. Als Objektiv wurde ein apochromatisches Luftobjektiv (*MPlanApo*, *Olympus*, 100x) mit einer numerischen Apertur von 0.95 verwendet, welches den Laserstrahl auf die Probe fokussierte. Mit Hilfe eines piezoelektrisch verschiebbaren Probenstischs (*P-517.3CL*, *Physik Instrumente*) konnte die Probe in x- und y-Richtung über dem Anregungsfokus bewegt werden, um ein Gesamtbild der Probe zu erhalten.

Das zurückgestrahlte Anregungs- sowie Fluoreszenzlicht wurde über den Strahlteiler (ST) in den Detektionsstrahlengang gelenkt und das Laserlicht über einen Langpassfilter (LP) herausgefiltert. Über einen klappbaren Spiegel (S3) konnte das Fluoreszenzlicht entweder auf die APD oder auf den Spektrographen mit CCD-Kamera gelenkt werden. Es wurde eine APD der *PDM Serie* von der Firma *Micro Photon Devices* sowie der Spektrograph *Shamrock 303i* mit der EMCCD *iXon Ultra* von *Andor* verwendet (engl.: *electron multiplying charge-coupled device*). Zur Messung der Fluoreszenzlebensdauern wurde ein TCSPC-System (*Pico Harp 300*, *PicoQuant*) zwischengeschaltet.

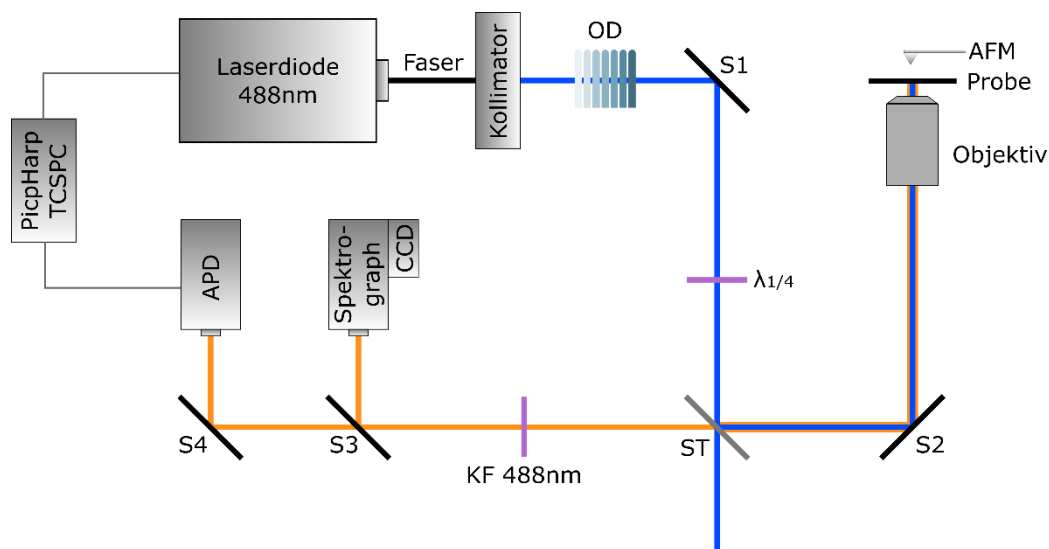


Abbildung 3.3: Versuchsaufbau für die kombinierten AFM- und PL-Messungen (Photolumineszenz). Das AFM ist über der Probe anzuordnen und wird in dieser Skizze lediglich als *Cantilever* mit Spitze dargestellt.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Versuchsaufbau für die korrelierten AFM- und PL-Messungen. Die AFM-Messungen erfolgten hierbei am *Nanowizard II* von *JPK Instruments* im *intermittent contact mode*, welches auf dem invertierten Mikroskop *Axiocvert 200* der Firma *Zeiss* platziert war. Dies ermöglichte zum einen eine topographische Untersuchung der Probe von oben mittels AFM und zum anderen eine optische Untersuchung der Probe von unten durch einen konfokalen Laseraufbau. Für die Anregung der Proben wurde eine Laserdiode (*LDH-D-C-485*, *PicoQuant*) mit einer Wellenlänge von 479 nm im Dauerstrichbetrieb verwendet. Der Kollimator dient zur Erzeugung von einem annähernd parallelen Strahlengang. Zur Regulierung der Strahlintensität kamen verschiedene optische Dichte-Filter (OD) zum Einsatz. Oberhalb der Schwelle emittiert ein Diodenlaser linear-polarisiertes Licht. Aufgrund der spontanen Emission ist jedoch immer ein geringer Anteil des Lichts unpolarisiert. Der

Polarisationsgrad nimmt mit steigender Leistung zu. Durch die Verwendung eines $\lambda_{1/4}$ -Plättchens ($\lambda_{1/4}$) wurde eine zirkuläre Polarisation des Anregungsstrahls erzielt. Ein Strahlteiler (ST) teilte den Laserstrahl, wobei das reflektierte Laserlicht (8 %) zur Probe gelenkt wurde. Als Objektiv wurde ein Öbobjektiv (*Plan-Apochromat, Zeiss, 100x*) mit einer numerischen Apertur von 1.4 verwendet, welches den Laserstrahl auf die Probe fokussierte. Mit Hilfe eines galvanometer-betriebenen Spiegelsystems (*Open Frame Scanhead 10-10-6860, Arges*) konnte der Anregungsstrahl über die Probe bewegt und somit ein Gesamtbild der Probe aufgenommen werden. Das zurückgestrahlte Fluoreszenzlicht wurde durch den Strahlteiler (ST) in den Detektionsstrahlengang gelenkt und das Streulicht über einen Kerbfilter (KF) rausgefiltert. Über einen klappbaren Spiegel (S3) wurde die Abbildung des Fluoreszenzlichts auf die APD oder den Spektrographen mit CCD-Kamera ermöglicht. Es wurde eine APD der *PDM Serie* von der Firma *Micro Photon Devices* sowie der Spektrograph *Acton SP2500i* von *Princeton Instruments* mit der EMCCD *iXon Ultra* von *Andor* verwendet. Zur Messung der Fluoreszenzlebensdauern wurde ein TCSPC-System (*Pico Harp 300, PicoQuant*) zwischengeschaltet.

4 Synthese und Probenpräparation

4.1 Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien während der praktischen Arbeit: Selen (Se, 99.999 %, Sigma Aldrich), Cadmiumoxid (CdO, 99.9 %, Chempur), Schwefel (S, 99.9 %, Sigma Aldrich), Octadecylphosphonsäure (ODPA, 97 %, Abcr), Trioctylphosphinoxid (TOPO, zur Synthese, Merck), Trioctylphosphin (TOP, 97 %, Abcr), Methylphosphonsäure (MPA, 98 %, Alfa Aesar), Hexylphosphonsäure (HPA, 99 %, PCI), Tributylphosphin (TBP, 95 %, Acros Organics), Tetradecylphosphonsäure (TDPA, 98 %, Alfa Aesar), Aceton (99.8 %, VWR), Propanol (99.7 %, VWR), Ethanol (99.5 %, Acros), Ethanol (vergällt, 96 %, VWR), Methanol (99.8 %, Acros), Toluol (99.5 %, VWR), Hexan (95 %, VWR), Chloroform (99 %, VWR)

Die Chemikalien wurden für die Synthesen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

4.2 Vorläuferverbindungen

Selen-Vorläuferverbindungen

Se:TOP (2 M)

Es wurden 3.1588 g (0.04 mol) Selen in 20 mL TOP unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelöst.

Se:TBP (25 wt%)

Es wurden 0.4 g (0.005 mol) Selen in 1.2 g (~1.5 mL) TBP unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelöst.

Schwefel-Vorläuferverbindung

S:TOP (2 M)

Es wurden 1.2824 g (0.04 mol) Schwefel in 20 mL TOP unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelöst.

4.3 Darstellung von elongierten Kern/Schale-Heterostrukturen

Im Folgenden werden die einzelnen Reaktionsschritte bei der Darstellung sowohl von elongierten CdSe/CdS-Dot/Rods als auch von CdSe/CdS-Rod/Rods erläutert. Die Heterostrukturen unterscheiden sich hier also in der Form des CdSe-Kerns. Bei der DotRod-Synthese werden zunächst über eine Selen-Vorläuferverbindung sphärische CdSe-Nanokristalle synthetisiert (Kapitel 4.3.1), welche im Anschluss als Keime für das elongierte Schalenwachstum von CdS dienen (Kapitel 4.3.3). Bei der Rod/Rod-Synthese werden hingegen elongierte Kerne mittels einfacher oder doppelter *Hot-Injection*-Methode hergestellt (Kapitel 4.3.2), um welche nachfolgend eine elongierte CdS-Schale gewachsen wird.

4.3.1 Synthese sphärischer CdSe-Kerne

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^{19,89} Alle Reaktionsschritte wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

3.00 g TOPO, 280 mg ODPa und 60 mg CdO wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 150 °C unter Vakuum gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 300 °C erhitzt bis das CdO gelöst war und eine farblose Lösung vorlag. Es wurden 1.5 g (1.8 mL) TOP injiziert und eine Synthesetemperatur von 370 °C eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 370 µL einer 2 M Se:TOP-Lösung schnell injiziert, wodurch eine schnelle Nukleation und somit enge Größenverteilung erzielt wird. Nach der gewünschten Reaktionsdauer wurde die Heizquelle entfernt und die Lösung mittels Kaltluftgebläse zügig abgekühlt. Bei einer Temperatur von ungefähr 60 °C wurde das Reaktionsgemisch mit 10 mL Toluol verdünnt und die Nanokristalle anschließend mit Methanol gefällt. Das Lösen und Fällern wurde zweimal wiederholt und die sphärischen CdSe-Kerne schließlich in 2.0 mL TOP aufgenommen und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Die resultierende Kerngröße ist hierbei abhängig von der Reaktionszeit. Wurde die Heizquelle zum Beispiel bereits kurz vor der Injektion der Vorläuferverbindung

entfernt, wurde eine Kerngröße von 2.4 nm erzielt. Ein Reaktionsabbruch nach 20 s oder 4 Minuten lieferte hingegen Kerne mit einem Durchmesser von 2.8 nm beziehungsweise 4.0 nm.

4.3.2 Synthese elongierter CdSe-Kerne

Doppelte *Hot-Injection*-Methode

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^{19,89} Alle Reaktionsschritte wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. In einem ersten Schritt sollten hierbei sphärische CdSe/CdS-Nanopartikel hergestellt werden. Diese sollten in einem zweiten Schritt mit einer elongierten CdSe-Schale überwachsen werden.

3.00 g TOPO, 280 mg ODPA und 60 mg CdO wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 150 °C unter Vakuum gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 300 °C erhitzt bis das CdO gelöst war und eine farblose Lösung vorlag. Es wurden 1.5 g (1.8 mL) TOP injiziert und eine Synthesetemperatur von 370 °C eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 370 µL einer 2 M Se:TOP-Lösung schnell injiziert, wodurch eine schnelle Nukleation und somit enge Größenverteilung erzielt wird. Nach der gewünschten Reaktionsdauer wurde die Heizquelle entfernt und die Lösung mittels Kaltluftgebläse zügig abgekühlt. Bei einer Temperatur von ungefähr 60 °C wurde das Reaktionsgemisch mit 10 mL Toluol verdünnt und die Nanokristalle anschließend mit Methanol gefällt. Das Lösen und Fällern wurde zweimal wiederholt und die sphärischen CdSe-Kerne schließlich in 2.0 mL TOP aufgenommen und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Anschließend wurden 3.00 g TOPO, 290 mg ODPA, 80 mg HPA und 57 mg CdO in ein zweites Reaktionsgefäß eingewogen und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 120 °C unter Vakuum gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 300 °C erhitzt bis eine farblose Lösung vorlag. Diese wurde auf die benötigte Synthesetemperatur von 340 °C erhitzt und daraufhin 1.5 g (1.8 mL) TOP injiziert, wobei die Temperatur zunächst wieder absank. Währenddessen wurde eine Lösung aus $8 \cdot 10^{-8}$ mol CdSe-Kernen in 200 µL TOP (400 µM) und 1.8 mL einer 2 M Se:TOP-Lösung vorbereitet, welche nach erneutem Erreichen der Synthesetemperatur schnell injiziert wurde. Die Reaktion wurde nach einer Reaktionszeit von 10 min durch Entfernen der Heizquelle beendet. Bei einer Temperatur von ungefähr 100 °C wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Toluol verdünnt und die Partikel anschließend mit Methanol gefällt. Das Lösen und Fällern wurde zweimal wiederholt und die gereinigten elongierten CdSe-Partikel schließlich in 2.0 mL TOP aufgenommen und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Die Größe der

sphärischen Kerne ist hierbei abhängig von der Reaktionszeit, während die Länge der CdSe-Schale durch das Konzentrationsverhältnis von sphärischen Kernen zu Se:TOP, sowie der Menge an dirigierendem HPA, variiert werden konnte.

Einfache *Hot-Injection*-Methode

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Literatur.⁸⁶ Alle Reaktionsschritte wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Es wurden Reaktionen mit unterschiedlichen Phosphorsäureliganden durchgeführt. Hierbei kam entweder die Kombination HPA mit TDPA oder die Kombination MPA mit ODPa zum Einsatz.

CdO (0.80 mmol), Phosphorsäureliganden wie HPA und TDPA oder MPA und ODPa (1.6 mmol) sowie TOPO wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen und das Reaktionsgemisch auf 300 °C erhitzt bis das CdO gelöst war und eine farblose Lösung vorlag. Diese wurde für weitere 10 Minuten bei 320 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und für mindestens 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre ruhen gelassen. Die folgenden Reaktionsschritte wurden ohne weitere Aufreinigung durchgeführt.

Nach dem Reifungsprozess wurde das Reaktionsgemisch erneut auf 320 °C erhitzt und ein Gemisch aus 0.126 g (~150 µL, 0.4 mmol Se) einer 25 wt% Se:TBP-Lösung, 0.72 g (~860 µL) TOP und 0.15 g (~170 µL) Toluol schnell injiziert. Die Reaktion wurde nach einer Reaktionszeit von 8 min bei 300 °C durch Entfernen der Heizquelle beendet. Bei einer Temperatur von ungefähr 50 °C wurde das Reaktionsgemisch mit 5 mL Chloroform verdünnt und die Nanopartikel anschließend mit Methanol gefällt. Das Lösen und Fällen wurde zweimal wiederholt und die elongierten CdSe-Partikel schließlich in 2.0 mL TOP aufgenommen.

Die Länge der Partikel konnte über das molare Verhältnis zwischen den verwendeten Phosphorsäureliganden eingestellt werden. Die Gesamtmenge dieser Liganden sollte 1.6 mmol betragen. Der molare Anteil berechnet sich nach Gleichung (4.1), wobei PL1 und PL2 die Stoffmengen der zwei verwendeten Phosphorsäureliganden darstellen und f_{PL1} den molaren Anteil des Phosphorsäureliganden PL1.

$$f_{PL1} = \frac{[PL1]}{[PL1 + PL2]} \quad (4.1)$$

Die Menge an TOPO variierte je nach Einwaage der Phosphorsäureliganden. Die Gesamtmenge von Phosphorsäureliganden und TOPO belief sich immer auf 2.0 g.

Gleichung (4.2) zeigt die Berechnungen anhand des Beispiels von HPA (PL1) und TDPA (PL2) mit einem molaren Anteil an HPA von 0.25. Der Tabelle 4.1 können die darauf bezogenen Einwaagen für die Phosphorsäureliganden und das TOPO entnommen werden.

$$f_{\text{PL1}} = \frac{[\text{PL1}]}{[\text{PL1} + \text{PL2}]} = \frac{[\text{HPA}]}{[\text{HPA} + \text{TDPA}]} = \frac{0.40 \text{ mmol}}{0.40 \text{ mmol} + 1.2 \text{ mmol}} = 0.25 \quad (4.2)$$

Tabelle 4.1: Berechnung der benötigten Mengen an HPA, TDPA und TOPO, wenn ein molarer Anteil an HPA von 0.25 und eine Gesamteinwaage von 2.00 g erreicht werden soll.

Stoffmenge	Molare Masse	Masse
n(HPA) = 0.40 mmol	M(HPA) = 166.16 g/mol	m(HPA) = 66.0 mg
n(TDPA) = 1.2 mmol	M(TDPA) = 278.37 g/mol	m(TDPA) = 334 mg
n(TOPO) = 4.1 mmol	M(TOPO) = 386.64 g/mol	m(TOPO) = 1600 mg
		Gesamtmenge: 2.00 g

4.3.3 CdSe/CdS Kern/Schale-Synthese

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^{19,89} Alle Reaktionsschritte wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

3.00 g TOPO, 290 mg ODPÄ, 80 mg HPA und 57 mg CdO wurden in ein Reaktionsgefäß eingewogen und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 120 °C unter Vakuum gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 300 °C erhitzt bis eine farblose Lösung vorlag. Diese wurde auf die benötigte Synthesetemperatur von 340 °C erhitzt und daraufhin 1.5 g (1.8 mL) TOP injiziert, wobei die Temperatur zunächst wieder absank.

Währenddessen wurde eine Lösung aus $8 \cdot 10^{-8}$ mol CdSe-Kernen in 200 μL TOP (400 μM) und 1.8 mL S:TOP-Lösung vorbereitet, welche nach erneutem Erreichen der Synthesetemperatur schnell injiziert wurde. Die Reaktion wurde nach einer Reaktionszeit von 8 min durch Entfernen der Heizquelle beendet. Bei einer Temperatur von ungefähr 100 °C wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL Toluol verdünnt und die Partikel anschließend mit Methanol gefällt. Das Lösen und Fällern wurde zweimal wiederholt und die gereinigten Kern/Schale-Partikel schließlich in 2.0 mL Hexan aufgenommen.

Um die Schalenlänge zu variieren, wurden unterschiedliche Mengen an CdSe-Kernen eingesetzt oder die Menge an S:TOP-Lösung variiert.

4.4 Probenpräparation

4.4.1 Ensemble-Charakterisierung in der Küvette

Für die Absorptions- und Emissionsmessungen im Ensemble wurden die Proben mit einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Hexan) in einer Quarzglasküvette mit einer Dicke von 1 cm verdünnt. Die optische Dichte der Probe wurde für eine hohe Genauigkeit der Messung im Bereich unter 1 eingestellt. Der Vergleichsfarbstoff Rhodamin 6G für die Bestimmung der relativen Quantenausbeuten wurde in Ethanol gelöst. Für eine korrigierende Leermessung diente das jeweilige Lösungsmittel.

4.4.2 Einzelpartikelmessungen auf einem Glassubstrat

Für die optischen Messungen einzelner Partikel am Konfokalmikroskop wurden die Dot/Rod-Proben stark mit Hexan verdünnt und 10 μL der jeweiligen Verdünnung bei ~ 1500 rpm mittels Rotationsbeschichtung auf einem Glassubstrat verteilt. Die Reinigung der $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Glasplättchen erfolgte zuvor für jeweils 15 Minuten mit Aceton, 2-Propanol und demineralisiertem Wasser im Ultraschallbad. Die gereinigten Substrate wurden staubfrei in vorgesehenen Behältern aufbewahrt.

4.4.3 Korrelierte AFM- und PL-Messungen

Für die korrelierten AFM- und PL-Messungen wurde zunächst wie unter 4.4.2 verfahren, d.h. die Glassubstrate wurden zunächst gereinigt, die Proben ausreichend verdünnt und die Verdünnungen mittels Rotationsbeschichtung auf einem Glassubstrat verteilt. Zur besseren Orientierung auf dem Substrat wurden zusätzlich 10 μL einer verdünnten Lösung aus CdS-Nanodrähten in Toluol auf das Substrat aufgetropft und vorsichtig im Stickstoff-Strom getrocknet. Hierbei war darauf zu achten, dass die Lösung zuvor im Ultraschallbad behandelt wurde, damit die Drähte gut in der Lösung verteilt vorlagen. Für die korrelierten Messungen wurde der Versuchsaufbau aus Abbildung 3.3 verwendet, sodass sowohl eine topographische als auch optische Untersuchung der Probe möglich war.

4.4.4 TEM-Messungen

Für die TEM-Messungen zur Größenbestimmung der synthetisierten Partikel wurden die Proben stark mit Toluol verdünnt bis sie nur noch eine leichte Gelbfärbung aufwiesen. Anschließend wurden 10 μL der verdünnten Probe auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes TEM-Netzchen aufgetropft und im Luftstrom getrocknet.

4.4.5 Korrelierte TEM- und PL-Messungen

Für die kombinierten TEM- und PL-Messungen wurden die Proben wie unter 4.4.2 verdünnt und 10 μL der jeweiligen Verdünnung bei ~ 1500 rpm mittels Rotationsbeschichtung auf ein Substrat mit neun Siliziumdioxid-Membranen (TEM Grids, 40 nm Siliziumdioxid, SiMPore) aufgetropft. Eine schematische Darstellung des Substrats ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Membranen weisen eine Größe von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ beziehungsweise $100 \times 350 \mu\text{m}^2$ auf. Durch die unterschiedlichen Größen wird eine erste Orientierung auf dem Substrat ermöglicht. Für eine weitere Orientierung wurde auch bei dieser Technik eine verdünnte Lösung von CdS-Nanodrähten aufgetropft (siehe 4.4.3). Es erfolgten zunächst die optischen Messungen an einzelnen Partikeln mittels Konfokalmikroskop. Anschließend wurden die selben Partikel im TEM untersucht.

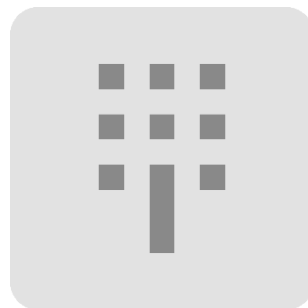


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des TEM-Substrats mit neun Siliziumdioxid-Membranen. Diese weisen eine Größe von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ beziehungsweise $100 \times 350 \mu\text{m}^2$.

5 Ensemble-Charakterisierung elongierter CdSe/CdS-Nanopartikel

In diesem Kapitel stehen zunächst die Synthese von elongierten Kern/Schale-Partikeln mit sphärischen CdSe-Kernen sowie deren Charakterisierung im Vordergrund (Kapitel 5.1). Es wird zunächst auf die Ergebnisse der Kernsynthese eingegangen. Hierbei werden zwei verschiedene Kernproben präsentiert, aus denen anschließend Probensätze unterschiedlich langer CdSe/CdS-Dot/Rods hergestellt wurden. Es werden verschiedene Ensemble-Messungen für die Untersuchung der Kerne sowie der daraus synthetisierten Kern-Schale-Partikel eingeführt und die Ergebnisse kurz dargestellt. Zur Visualisierung der Partikel sowie zur Bestimmung der Partikellängen und -durchmesser wurden TEM-Messungen herangezogen.

In Kapitel 5.2 wird unter anderem die Abhängigkeit der absolut bestimmten Quantenausbeuten von der Anregungswellenlänge sowie von der Partikelgröße im Ensemble anhand eines Probensatzes aus sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlängen aufgezeigt. Die Proben wurden von Dr. Christopher Wolter (Universität Hamburg) synthetisiert und die Messungen der Quantenausbeuten von Dr. Christian Würth (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) durchgeführt. Zusätzlich werden sowohl die Absorptions- und Emissionsspektren als auch die Fluoreszenzlebensdauern im Ensemble interpretiert. Zur Bestimmung der exakten Partikeldurchmesser in den Proben sowie zur Ermittlung der Kernpositionen wurden zusätzlich *High Resolution*- und *Energy-Filtered*-TEM-Messungen durchgeführt, welche in Kapitel 5.3 beschrieben werden.

5.1 Synthese und allgemeine Charakterisierung von Dot/Rod-Proben

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit wurde auf halbleitende Nanopartikel mit einem sphärischen CdSe-Kern und einer elongierten CdS-Schale, sogenannte Dot/Rods, gelegt. Die Synthese wurde, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, nach Carbone et al. durchgeführt.¹⁹ In Abbildung 5.1 sind beispielhaft die Absorptions- und Emissionsspektren von zwei CdSe-Kernproben aufgeführt. Die Farbkodierung soll bei der Probenzuordnung unterstützen.

Die Maxima der Spektren zeigen aufgrund des Größenquantisierungseffekts eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Partikelgröße. Zudem sind die Emissionsspektren im Vergleich zu den Absorptionsspektren durch Relaxationsprozesse und Ausendung von Phononen (Kapitel 2.6.1) zu größeren Wellenlängen verschoben. Anhand der Lage des Absorptionsmaximums können nach Yu et al. die durchschnittlichen Kerndurchmesser der jeweiligen Probe bestimmt werden.³ Für die in Abbildung 5.1 dargestellten Proben ergeben sich nach dieser Berechnung Durchmesser von 2.4 und 2.9 nm.

Wie in der Literatur beschrieben, kann die relative Ausrichtung der Energiebänder eines Halbleiter-Heteroübergangs zum einen durch die Wahl geeigneter Materialien bestimmt werden.^{55,76,77} Zum anderen kann die Ausrichtung der Energiebänder im Falle der CdSe/CdS Dot/Rod-Partikel durch die Kerngröße und den Partikeldurchmesser von einer Typ-I-Struktur zu einer Quasi-Typ-II-Struktur modifiziert werden.^{29,128,129} Daher wurde in dieser Arbeit zunächst die Synthese von CdSe-Kernen unterschiedlicher Größe angestrebt. Durch Variation der Reaktionszeit der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Kernsynthese konnten durchschnittliche Kerndurchmesser von 2.4 bis 4.0 nm erzielt werden.

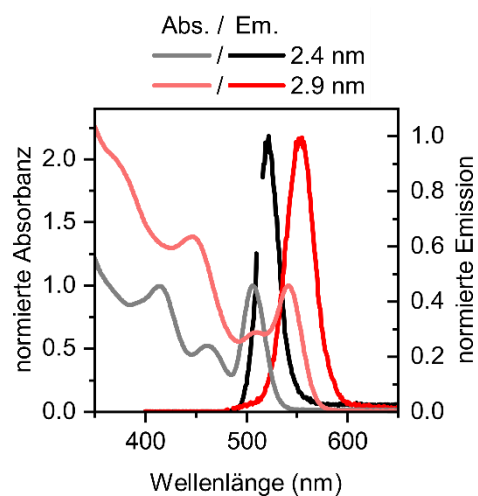


Abbildung 5.1: Absorptions- und Emissionsspektren von zwei CdSe-Kernproben mit durchschnittlichen Kerngrößen von 2.4 und 2.9 nm.

Die Quantenausbeuten der beiden Kernproben wurden mittels Relativmethode bestimmt. Als Vergleichsfarbstoff wurde Rhodamin 6G in Ethanol mit einer Quantenausbeute von 95 % verwendet. Zunächst wurde von der jeweiligen Probe und dem Farbstoff ein Absorptionsspektrum aufgenommen und ein gemeinsamer Schnittpunkt der beiden Kurven im ersten exzitonischen Maximum des Cadmiumselenids eingestellt. An diesem Schnittpunkt weisen Vergleichsfarbstoff und Probe die gleiche optische Dichte auf. Anschließend wurde die Probe sowie der Vergleichsfarbstoff mit der Wellenlänge am Absorptionsschnittpunkt angeregt und die Emission aufgenommen. Über das Verhältnis der Integrale der Emissionsspektren von Probe und Farbstoff konnte schließlich die Quantenausbeute der jeweiligen Probe bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.6.2). Für die CdSe-Kernprobe mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 2.4 nm ergab sich somit eine Quantenausbeute von 7.2 %. Für die Probe mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 2.9 nm ergab sich eine Quantenausbeute von 6.5 %.

Die CdSe-Kernproben unterschiedlicher Größe dienten im Anschluss als Keime für das Wachstum einer elongierten CdS-Schale. Die Schalensynthese kann in Kapitel 4.3.3 nachvollzogen werden. Im Folgenden werden beispielhaft einige synthetisierte Dot/Rod-Proben aus den zuvor aufgezeigten Kernen präsentiert und auf deren Charakteristika eingegangen.

Abbildung 5.2 zeigt exemplarische TEM-Aufnahmen vier ausgewählter Dot/Rod-Proben. Es wurden jeweils die oben erwähnten Kerne mit einem Durchmesser von 2.4 nm verwendet. Durch Variation der Menge an S:TOP-Vorläuferverbindung in der weiterführenden Schalensynthese konnte die Länge der passivierenden CdS-Schale eingestellt werden (Kapitel 4.3.3). Anhand der TEM-Aufnahmen lässt sich die erfolgreiche Synthese von elongierten Partikeln mit einer Länge von ungefähr 10 bis 70 nm nachweisen. Zudem kann mit zunehmender Schalenlänge auch eine leichte Zunahme des Schalendurchmessers beobachtet werden. Im Laufe der Arbeit werden unterschiedliche Proben der Einfachheit halber jedoch ausschließlich mit der Schalenlänge betitelt, da diese eine signifikantere Unterscheidung ermöglicht. Die Angaben der Partikellängen und -breiten mit den dazugehörigen Standardabweichungen können der Bildunterschrift entnommen werden. Es zeigt sich, dass homogene Proben mit einer engen Größenverteilung dargestellt werden konnten.

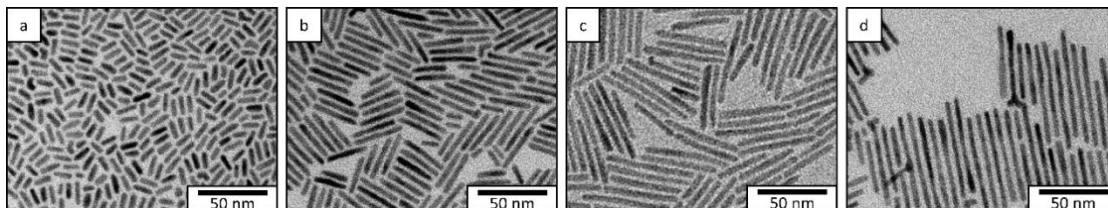


Abbildung 5.2: TEM Aufnahmen elongierter CdSe/CdS Kern/Schale-Partikel unterschiedlicher Schalenlänge. Für die einzelnen Synthesen wurden jeweils die gleichen Kerne mit einem Durchmesser von 2.4 nm verwendet. Die Schalenlängen und -durchmesser betragen (a) 13.3 ± 1.5 nm bzw. 3.7 ± 0.36 nm, (b) 32.3 ± 3.2 nm bzw. 3.9 ± 0.39 nm, (c) 42.7 ± 3.5 nm bzw. 4.0 ± 0.43 nm, und (d) 69.6 ± 4.6 nm bzw. 4.1 ± 0.39 nm.

Abbildung 5.3 zeigt exemplarische TEM-Aufnahmen eines weiteren Probensatzes von CdSe/CdS-Nanopartikeln. In diesem Fall variieren die Partikellängen zwischen 10 und 80 nm. Zudem wurden hier die oben erwähnten Kerne mit einem Durchmesser von 2.9 nm verwendet. Auch hier zeigen die Aufnahmen eine erfolgreiche Synthese elongierter Partikel mit einer engen Größenverteilung.

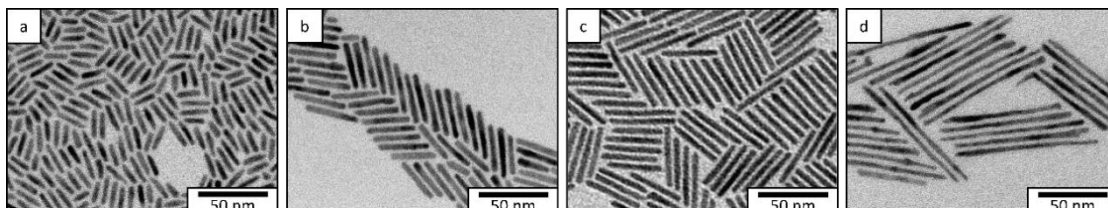


Abbildung 5.3: TEM Aufnahmen elongierter CdSe/CdS Kern/Schale-Partikel unterschiedlicher Schalenlänge. Für die einzelnen Synthesen wurden jeweils die gleichen Kerne mit einem Durchmesser von 2.9 nm verwendet. Die Schalenlängen und -durchmesser betragen (a) 17.2 ± 2.4 nm bzw. 4.1 ± 0.36 nm, (b) 34.0 ± 2.6 nm bzw. 4.25 ± 0.42 nm, (c) 42.0 ± 2.9 nm bzw. 4.68 ± 0.45 nm, und (d) 81.2 ± 6.91 nm bzw. 4.89 ± 0.63 nm.

Zur weiteren Charakterisierung der Proben kamen Absorptions- und Emissionsmessungen zum Einsatz, welche am zweiten Probensatz näher betrachtet werden. Die jeweiligen Spektren der vier ausgewählten Proben sind in Abbildung 5.4 aufgezeigt.

Abbildung 5.4 a zeigt zunächst die Absorptionsspektren der vier Dot/Rod-Proben. Diese sind auf das Maximum bei ungefähr 575 nm normiert, welches von der Absorbanz des CdSe-Kerns herrührt. Aufgrund des geringen Kernvolumens im Vergleich zum Schalenvolumen ist dieses Maximum eher schwach ausgeprägt und wird erst durch Vergrößerung der Spektren sichtbar. Die Vergrößerung dieses Bereichs ist ebenfalls in Abbildung 5.4 a aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass diese Bande mit zunehmender Partikellänge eine Verschiebung zu niedrigeren Energien, beziehungsweise größeren Wellenlängen, aufweist (Rotverschiebung). Zudem ist für alle vier Proben ein lokales Absorptionsmaximum bei ungefähr 460 bis 470 nm zu erkennen, welches dem optischen Übergang zum ersten exzitonischen Zustand des Cadmiumsulfids zugeordnet wird.¹³⁰ Mit zunehmendem Partikelvolumen steigt die Absorbanz in diesem Bereich erwartungsgemäß an. Die Emissionsspektren in Abbildung 5.4 b zeigen mit zunehmender Schalenlänge ebenfalls eine solche Maximumverschiebung zu niedrigeren Energien/ größeren Wellenlängen. Die Ursache für die Verschiebung der Absorptions- sowie Emissionsmaxima liegt in den unterschiedlichen Quantisierungsenergien bei variierenden Schalendimensionen. Der jeweilige Beitrag der Schalenlänge und –breite zur Exziton-Energie ist somit von großer Bedeutung.^{17,131–133}

Mit Hilfe der Effektiven-Masse-Näherung (EMA, engl.: *effective-mass approximation*) können die Auswirkungen der Partikelgeometrie auf die Eigenschaften des Exzitons berechnet werden. Im Fall der in dieser Arbeit synthetisierten CdSe/CdS-Dot/Rods wurde hierzu eine Typ-I-Bandstruktur mit einem Leitungsbandversatz von 300 meV angenommen.^{134,135} Die Kernposition wurde zudem, wie in der Literatur beschrieben, bei einem Drittel der CdS-Schale angenommen.^{18,19} Die Ergebnisse der EMA-basierten Berechnungen sind in Abbildung 5.4 c aufgeführt. Sie zeigen die Emissionswellenlänge der Exziton-Rekombination in Abhängigkeit zur Schalenlänge und Schalenbreite. Die Schalenbreite ist durch die Anzahl der CdS-Monolagen gegeben, wobei eine Monolage ungefähr 0.336 nm entspricht.¹³⁶

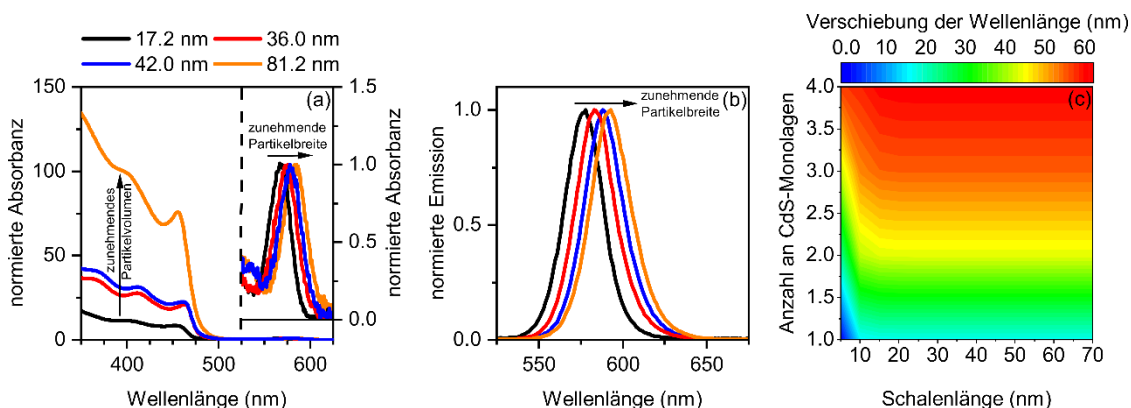


Abbildung 5.4: (a) Normierte Absorptionsspektren der vier ausgewählten Dot/Rod-Proben. Die verwendeten Kerne wiesen einen Durchmesser von 2.9 nm auf. Der Ausschnitt zeigt die Vergrößerung der Kernabsorption des Cadmiumselenids im Bereich von 525 bis 625 nm, welche auf 1 normiert wurde. (b) Normierte Emissionsspektren der untersuchten Dot/Rod-Proben. (c) Berechnung der Wellenlängenverschiebung der Exziton-Rekombination in Hinblick auf Schalenlänge und Anzahl der CdS-Monolagen, dargestellt in einem zweidimensionalen Falschfarbendiagramm. Die Berechnung beruht auf der Effektive-Masse-Näherung.

Die Abbildung 5.4 c zeigt, dass die Exziton-Energie bei konstanter Schalendicke bis zu einer Schalenlänge von 20 nm absinkt. Für längere CdS-Schalen hingegen wird kein weiterer Einfluss auf die Exziton-Energie beobachtet. Zudem zeigt sich, dass die Schalendicke im Bereich unter 5 Monolagen CdS um den CdSe-Kern einen sehr starken Einfluss auf die Energie hat. Vergleicht man die Wellenlängenverschiebung aus dem Falschfarbendiagramm mit der tatsächlichen Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima der aufgeführten Proben, fällt auf, dass die Berechnung etwas größere Verschiebungen voraussagt. Diese leichten Unterschiede in der Verschiebung können zum einen von Verspannungen an der Grenzfläche des CdSe und CdS aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten herrühren.^{95,137,138} Zum anderen ist die exakte Bestimmung des Partikeldurchmessers mittels TEM durch die begrenzte Auflösung fehlerbehaftet. Für eine genauere Größenbestimmung der Partikel könnten zum Beispiel HR-TEM-Messungen herangezogen werden. Im späteren Verlauf dieser Arbeit wurden solche Messungen in Kombination mit EF-TEM-Messungen durchgeführt, um sowohl den exakten Durchmesser der Partikel zu bestimmen als auch die Kernposition in der Schale zu ermitteln.

Als weiterer Parameter zur Charakterisierung der Dot/Rod-Proben wurde die Quantenausbeute bestimmt. Hierzu wurde wie bei den Kernproben die Relativmethode mit dem Vergleichsfarbstoff Rhodamin 6G angewendet. Der Schnittpunkt der Absorptionsspektren der Probe und des Rhodamin 6G wurde in diesem Fall im ersten exzitonischen Maximum des Cadmiumsulfids eingestellt. Die Anregung der Emissionsspektren erfolgte mit der Wellenlänge am Absorptionsschnittpunkt. Dieser lag je nach Probe bei ungefähr 460 bis 470 nm. Für die Proben aus Abbildung 5.3 ergeben sich somit mit aufsteigender Länge der Partikel die folgenden Quantenausbeuten: 41.6 %, 55.5 %, 60.1 % und 21.7 %.

Es ist zu erkennen, dass die Quantenausbeuten zunächst mit zunehmender Schalenlänge ansteigen. Dies wird jedoch auf den bei der Synthese ebenfalls zunehmenden Partikeldurchmesser zurückgeführt. Je mehr CdS-Monolagen den CdSe-Kern passivieren, umso effektiver können nicht-strahlende Prozesse reduziert werden und die Quantenausbeute ist höher.¹³⁹ Jedoch ist auffällig, dass die längsten Dot/Rods mit der besten Kernpassivierung diesem Trend nicht folgen. Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, wird bei der Absorptionsspektroskopie vielmehr die Extinktion gemessen, da auch Beugungs- und Reflexionsprozesse eine Rolle spielen. Durch eine starke Verdünnung der Proben und durch Messung einer Leerprobe wurde versucht, solche Effekte zu minimieren und zu korrigieren. Allerdings kommt es bei längeren Partikeln aufgrund des großen Schalenvolumens zu einer verstärkten Streuung, sodass die Relativmethode eine ungenaue Bestimmung der Quantenausbeute liefert. Grund hierfür ist, dass bei der Relativmethode zunächst die UV/Vis-Spektren der Proben und des Vergleichsfarbstoffs durch die Wahl eines gemeinsamen Schnittpunkts im Cadmiumsulfid auf eine vermeintlich gleiche optische Dichte eingestellt werden. Da Absorption und Streuung allerdings nicht getrennt voneinander detektiert werden können, ist die gemessene Absorption der Probe bei auftretender Streuung höher als die tatsächliche Absorption der Probe. Die Probe absorbiert im Vergleich zum Farbstoff folglich wesentlich weniger Photonen, sodass dementsprechend auch wesentlich weniger Photonen emittiert werden können und das Emissionssignal kleiner ist. Da im zweiten Schritt bei der Bestimmung der QA allerdings die Emissionsspektren der Probe und des Vergleichsfarbstoffs ins Verhältnis gesetzt werden, wird bei stärkerer Streuung der Probe eine niedrigere Quantenausbeute für diese bestimmt. Aufgrund der Streueffekte und der damit einhergehenden verfälschten Bestimmung der QA wird zunächst davon ausgegangen, dass die ermittelte Quantenausbeute von 21.7 % für die Partikel mit einer Länge von 81.2 nm nicht der Realität entspricht. Die Annahme, dass die Quantenausbeute mit zunehmender Partikellänge und Anzahl an CdS-Monolagen um den Kern ansteigt, bleibt somit vorerst bestehen.

In der Literatur konnte der Trend der ansteigenden QA mit zunehmender Partikellänge bei CdSe/CdS-Dot/Rods ebenfalls beobachtet werden.²³ Die Quantenausbeuten wurden hier jedoch absolut, unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel, bestimmt. Diese Kugel ermöglicht es, alle transmittierten, gestreuten und emittierten Photonen einzufangen und zu integrieren. Dadurch werden Streueffekte abgezogen und die tatsächliche Absorption und Emission der Probe aufgenommen. Geißler et al. konnten somit auch die Quantenausbeuten für Proben mit einer durchschnittlichen Partikellänge von 100 nm, welche eine verstärkte Streuung aufweisen, problemlos bestimmen. Allerdings zeigte sich auch hier, dass die längsten Dot/Rods bei einer Anregung im Bereich des ersten exzitonischen Maximums des Cadmiumsulfids trotz rausgerechneter Streueffekte nicht dem Trend der ansteigenden QA mit zunehmender Partikellänge folgen und dieser Effekt somit nicht, wie zuvor angenommen, auf die Bestimmungsmethode zurückzuführen ist. In der Veröffentlichung wurden zudem verschiedene Anregungswellenlängen zur Bestimmung der QA verwendet. Hier zeigte sich insbesondere für lange Partikel, dass die Quantenausbeute eine Abhängigkeit zur Anregungswellenlänge aufweist. Während für kürzere Partikel lediglich ein geringfügiger Anstieg der Quantenausbeute mit zunehmender Wellenlänge beobachtet werden konnte, zeigte sich für lange Partikel ein signifikanter Sprung von sehr geringen Quantenausbeuten für Anregungswellenlängen <475 nm zu sehr hohen Quantenausbeuten für Anregungswellenlängen >475 nm. Dieses wellenlängen- und partikelgrößenabhängige Verhalten der absolut bestimmten Quantenausbeuten von CdSe/CdS-Nanopartikeln soll im Weiteren an einem Probensatz aus sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlängen näher untersucht werden.

5.2 Ensemble-Untersuchungen an einem definierten Dot/Rod-Probensatz

Im Zuge einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Ute Resch-Genger (BAM) sowie der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller (Universität Hamburg) wurde ein Probensatz aus sechs CdSe/CdS Dot/Rod-Nanopartikelproben unterschiedlicher Schalenlänge untersucht. Die Proben wurden hierbei von Dr. Christopher Wolter (Universität Hamburg) unter Verwendung der *Hot-Injection*-Methode von Carbone et al. synthetisiert.¹⁹ Es wurde erneut mit den gängigen Ensemble-Messungen begonnen, um die Proben ausreichend zu charakterisieren.

Um auch hier eine bessere Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, wurden für die Synthesen jeweils die gleichen Kerne, mit einem Absorptionsmaximum bei 539 nm und einem Emissionsmaximum bei 553 nm, verwendet. Der durchschnittliche Kerndurchmesser wurde ebenfalls nach Yu et al.³ bestimmt und beträgt 2.8 nm. Zur Überprüfung der Berechnung wurden die Partikel zusätzlich im TEM ausgemessen. Das Histogramm der ausgezählten Partikel wurde mit einer GAUß-Verteilung angenähert und ist in Abbildung 5.5 aufgezeigt. Es zeigt sich ein Maximum der Verteilung bei 2.9 ± 0.73 nm. Die Ergebnisse der zwei Bestimmungsmethoden stimmen demnach gut überein.

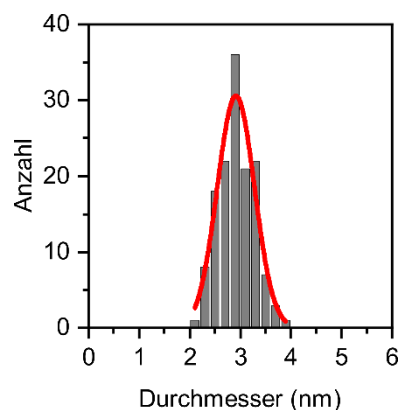


Abbildung 5.5: Größenhistogramm der im TEM ausgezählten CdSe-Kerne. Die GAUß-Verteilung ergibt einen durchschnittlichen Durchmesser von 2.9 ± 0.73 nm.

Zur Charakterisierung der aus diesen Kernen synthetisierten Dot/Rod-Proben wurden sowohl TEM-Bilder zur Größenbestimmung der Partikel aufgenommen als auch Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen, die Fluoreszenzlebensdauern untersucht und die Quantenausbeuten bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen bestimmt.

Tabelle 5.1 gibt die aus den TEM-Daten bestimmten Partikelgrößen und die Absorptions- sowie Emissionsmaxima der jeweiligen Probe wieder. Die TEM-Aufnahmen der sechs ausgewählten Proben sind in Abbildung 5.6 aufgeführt. Die zugeordneten Farben werden im Laufe der Arbeit zur Übersichtlichkeit durchgängig für die jeweilige Probe verwendet. Zudem werden die Proben aufgrund der signifikanten Längenunterschiede im Folgenden nach ihrer Länge benannt.

Tabelle 5.1: Angaben der Nanopartikelgrößen (Längen und Breiten in nm) sowie der spektralen Daten (Wellenlänge der ersten exzitonischen Absorptionsbande, Wellenlänge des Emissionsmaximus) der sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlänge. Der durchschnittliche Durchmesser der verwendeten CdSe-Kerne betrug 2.8 nm.

Probe	Nanopartikelgrößen		Spektrale Daten	
	Breite (nm)	Länge (nm)	Abs-Max (nm)	Em-Max (nm)
Dot/Rod-1 (a)	3.91±0.83	13.4±1.0	571	583
Dot/Rod -2 (b)	4.01±0.91	15.9±1.4	579	590
Dot/Rod -3 (c)	4.67±1.1	27.4±1.7	583	592
Dot/Rod -4 (d)	4.61±1.4	36.8±2.8	586	596
Dot/Rod -5 (e)	5.59±1.2	53.4±3.2	593	601
Dot/Rod -6 (f)	6.19±2.5	128±21	597	609

Den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5.6) ist zu entnehmen, dass für die kürzeren Dot/Rod Proben (<40 nm) homogene Strukturen mit einer engen Größenverteilung erzielt werden konnten. Die längeren Proben (>40 nm) zeigen ebenfalls eine enge Größenverteilung, jedoch lassen sich vermehrt Variationen im Durchmesser durch Verdickungen der Schale beobachten. Dadurch kommt es zu einer höheren Standardabweichung bei den bestimmten durchschnittlichen Durchmessern der Probe. Auch bei diesem Probensatz lässt sich die Tendenz beobachten, dass mit zunehmender Schalenlänge auch die Dicke der Partikel geringfügig zunimmt. Zwischen den Dot/Rod-Proben 3 (27.4 nm) und 4 (36.8 nm) scheinen die Durchmesser jedoch nahezu identisch und es ist kein Anstieg des Schalendurchmessers zu erkennen. Dies könnte zum einen an der ungenauen Bestimmungsmethode mittels TEM aufgrund einer zu geringen Auflösung liegen. Zum anderen ist die Auswahl der Stellen, an denen der Durchmesser bestimmt wurde, sehr subjektiv. Die Probe sollte möglichst reproduzierbar ausgezählt werden. Hierzu wurden pro Probe die Längen und Durchmesser von ungefähr 200 Partikeln bestimmt. Durch eine uneinheitliche Schalendicke bei einigen einzelnen Partikeln wird dies jedoch erschwert und es kann zu Abweichungen bei den bestimmten Durchmessern der Proben kommen. Für eine exaktere Bestimmung der Partikeldurchmesser wurden im späteren Verlauf hochauflösende TEM-Messungen (HR-TEM, engl.: *high resolution-TEM*) in Kombination mit energiegefilterten TEM-Messungen (EF-TEM, engl.: *energy-filtered-TEM*) durchgeführt.¹⁴⁰ Hierbei sollte zum einen die exakte Kernposition in der CdS-Schale ermittelt werden sowie der Partikeldurchmesser auf Kernhöhe bestimmt werden.

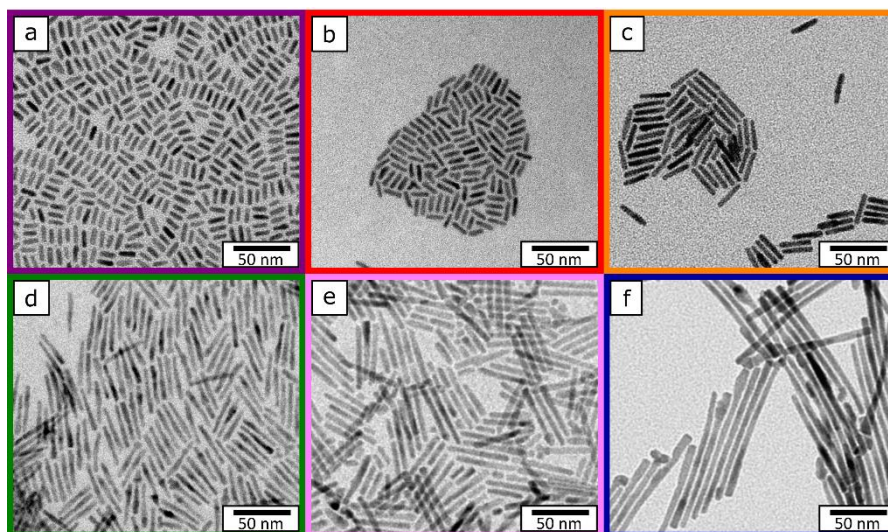


Abbildung 5.6: TEM-Aufnahmen der sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlänge. Die Längen und Breiten mit ihren Standardabweichungen sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

In Abbildung 5.7 sind die normierten Absorptions- und Emissionsspektren der sechs Dot/Rod-Proben aufgeführt. Die Absorptionsspektren wurden auch hier auf das Absorptionsmaximum des Cadmiumselenids bei ungefähr 550 bis 600 nm normiert. Es ist zu sehen, dass bei diesen Proben mit zunehmendem Schalenvolumen die Absorbanz im CdS-Bereich erwartungsgemäß ansteigt. Das Absorptionsmaximum des Kerns ist zunächst aufgrund des großen Volumenunterschieds zwischen Kern und Schale nicht erkennbar. Wird dieser Bereich vergrößert, ist zu sehen, dass diese Bande mit zunehmender Partikellänge und dem gleichzeitig ansteigenden Partikeldurchmesser eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen aufweist. Diese Rotverschiebung der Maxima kann auch bei den Emissionsspektren beobachtet werden. Dies bestätigt die zuvor getätigte Aussage, dass die Schalendicke im Bereich unter 5 Monolagen CdS um den Kern einen sehr starken Einfluss auf die Exziton-Energie hat. Die Ergebnisse der EMA-basierten Berechnungen aus Kapitel 5.1 können somit auch für diese Proben bestätigt werden.

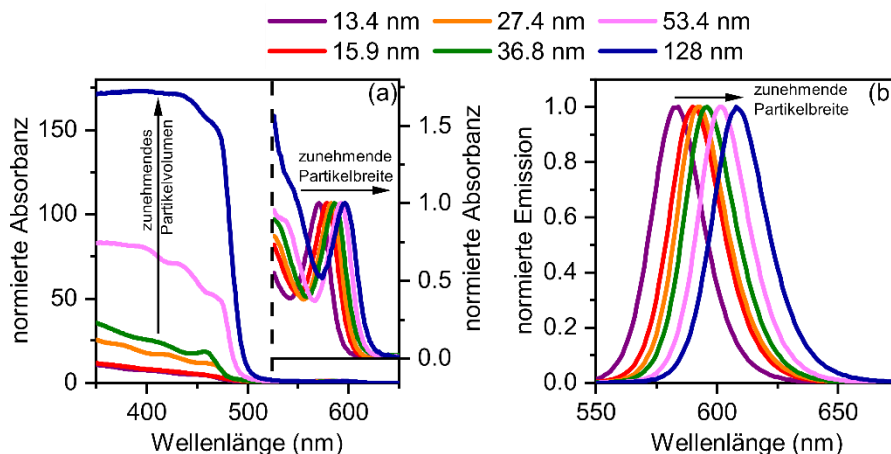


Abbildung 5.7: (a) Normierte Absorptionsspektren der sechs Dot/Rod-Proben. Die verwendeten Kerne weisen einen Durchmesser von ungefähr 2.8 nm auf. Der Ausschnitt zeigt die Vergrößerung der Kernabsorption des Cadmiumselenids im Bereich von 550 bis 600 nm. (b) Normierte Emissionsspektren der untersuchten Dot/Rod-Proben.

Neben den TEM-Aufnahmen sowie den Absorptions- und Emissionsmessungen wurden zudem die Ensemble-Quantenausbeuten der Proben bestimmt. Diese Messungen wurden von Dr. Christian Würth (BAM) durchgeführt und erfolgten absolut mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel, um die zuvor erwähnte Problematik bezüglich Beugungs- und Streueffekten auszuschließen. Wie oben aufgeführt, konnte in der Literatur bereits eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Partikelgröße sowie der Anregungswellenlänge beobachtet werden.²³ Für die sechs ausgewählten Proben dieser Arbeit zeigt sich ein identischer Trend. Abbildung 5.8 a zeigt die Auftragung der Ensemble-Quantenausbeuten der sechs Proben gegen die unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Hierbei ist zunächst erkennbar, dass kürzere Dot/Rod-Proben eine nahezu konstante Quantenausbeute für variierende Anregungswellenlängen aufweisen. Es zeigt sich lediglich eine leicht erhöhte Quantenausbeute für die Anregung im Kernmaterial. Zudem fällt auf, dass die Quantenausbeuten mit zunehmender Schalenlänge und dem damit einhergehenden zunehmenden Partikeldurchmesser im Bereich der Kernanregung verbessert werden, denn je mehr CdS-Monolagen den CdSe-Kern passivieren, umso effektiver können nicht-strahlende Prozesse reduziert werden. Bei den längsten Proben zeigt sich allerdings eine auffällige Divergenz der Quantenausbeuten zwischen Kern- und Schalenanregung und die Kurve nimmt einen sigmoidalen Verlauf an. Während für die Schalenanregung im Bereich unter 500 nm lediglich relativ geringe Quantenausbeuten bestimmt werden konnten, sind diese bei der Kernanregung im Bereich über 500 nm mit bis zu 80 % sehr hoch. Werden die Quantenausbeuten wie in Abbildung 5.8 b gegen die Schalenlänge aufgetragen, ist zu erkennen, dass sich ein

Längenbereich abzeichnet, ab dem der auseinanderstrebende Trend der Quantenausbeuten beobachtet werden kann. Dieser liegt bei ungefähr 40-50 nm. Bei Partikeln, die kürzer als dieser Längenbereich sind, zeigen sich für alle Anregungswellenlängen ähnliche Quantenausbeuten. Partikel, die größer als 40 nm sind, zeigen jedoch stark unterschiedliche Quantenausbeuten bezüglich Schalen- und Kernanregung.

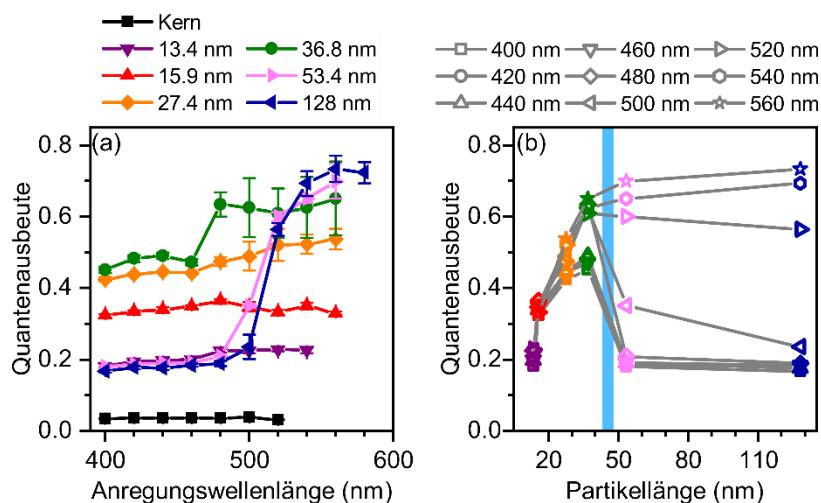


Abbildung 5.8: (a) Auftragung der wellenlängenabhängigen Ensemble-Quantenausbeuten der sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Längen und der verwendeten CdSe-Kernprobe. (b) Auftragung der Quantenausbeuten gegen die Schalenlänge zur Veranschaulichung der Größenabhängigkeit und dem Übergangsbereich auseinanderstrebender Quantenausbeuten für Schalenlängen größer als 40 nm (blauer Balken).

Aus den Absorptions- und Emissionsmessungen konnte keine Erklärung für das größen- und wellenlängenabhängige Verhalten der Quantenausbeuten gefunden werden. Als nächstes wurden die Lebensdauern der Ensemble-Proben bei zwei verschiedenen Anregungswellenlängen bestimmt. Die Fluoreszenzzerfallskurven der sechs Proben sind in Abbildung 5.9 für (a) eine Schalenanregung bei 470 nm und (b) eine Kernanregung bei 532 nm dargestellt. Die Messungen erfolgten mit einer Repetitionsrate von 6.29 MHz. Für die Dot/Rods mit einer Länge von 128 nm wurde aufgrund der langen Fluoreszenzlebensdauer eine Repetitionsrate von 3.78 MHz verwendet. Die Detektion erfolgte am zuvor bestimmten Emissionsmaximum der jeweiligen Probe.

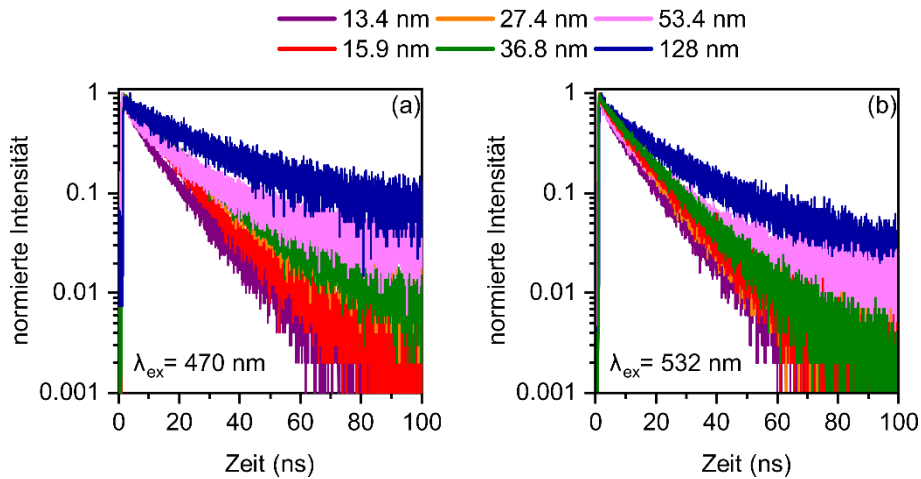


Abbildung 5.9: Fluoreszenzzerfallskurven der sechs untersuchten CdSe/CdS Dot/Rod-Proben für (a) eine Schalenanregung bei 470 nm und (b) eine Kernanregung bei 532 nm.

Für beide verwendeten Anregungswellenlängen zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der Fluoreszenzlebensdauern mit zunehmender Schalenlänge. Die Lebensdauern wurden über eine Annäherung der Kurven mit einem zweifach-exponentiellen Zerfall bestimmt. Diese sind in Tabelle 5.2 für die sechs Proben und die zwei verschiedenen Anregungswellenlängen aufgeführt. Während bei der Kernanregung gemittelte Lebensdauern zwischen 10.8 und 24.0 ns bestimmt wurden, wurden bei der Schalenanregung eine deutlich ausgeprägtere Zunahme sowie wesentlich längere Lebensdauern zwischen 11.3 und 38.2 ns detektiert.

Tabelle 5.2: (links) Angaben der Nanopartikelgrößen (Längen und Breiten in nm) sowie (rechts) der Fluoreszenzlebensdauern der sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlänge bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge.

Probe	Nanopartikelgrößen		Spektrale Daten	
	Breite (nm)	Länge (nm)	τ_{ave} 470 nm (ns)	τ_{ave} 532 nm (ns)
Rod-1 (a)	3.91±0.83	13.4±1.0	11.3	10.8
Rod-2 (b)	4.01±0.91	15.9±1.4	12.6	11.8
Rod-3 (c)	4.67±1.1	27.4±1.7	16.2	12.2
Rod-4 (d)	4.61±1.4	36.8±2.8	18.4	13.1
Rod-5 (e)	5.59±1.2	53.4±3.2	20.6	13.8
Rod-6 (f)	6.19±2.5	128±21	38.2	24.0

Die deutliche Zunahme der Fluoreszenzlebensdauern bei der Schalenanregung lässt sich auf den Relaxationsprozess zum Kern vor der strahlenden Rekombination zurückführen. Wenn ein Exziton in der Schale erzeugt wird, müssen die Ladungsträger zunächst zum Kern relaxieren. Je länger also der Dot/Rod ist, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit eines langen Relaxationsprozesses und somit einer Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer. Bei der Kernanregung ist hingegen keine Relaxation vor der strahlenden Rekombination nötig, wodurch eine geringere Lebensdauer erwartet wird. Allerdings wird der Kern mit zunehmender Schalenlänge und der damit einhergehenden Zunahme des Partikeldurchmessers besser passiviert, was nicht-strahlende Prozesse minimieren sollte. Aus diesem Grund wären für dickere und somit besser passivierte Partikel auch längere Lebensdauern zu erwarten. Im Bereich von 13.4 nm bis 53.4 nm sind die Lebensdauern der Proben bei der Kernanregung jedoch nahezu konstant und nur ein geringer Anstieg der Lebensdauern ist zu verzeichnen. Das Annähern der Zerfallskurven zeigt hierzu, dass keine monoexponentielle Funktion verwendet werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass andere Rekombinationskanäle vorhanden sind, was die Analyse erschwert. Die Passivierung kann die relativen Beiträge der Rekombinationskanäle unterschiedlich verändern, wodurch der Einfluss auf die Lebensdauern nicht klar voraussagbar ist.

Zum Abschluss der Ensemble-Untersuchungen wurde mit Hilfe der Quantenausbeuten $QA(\lambda)$ aus Abbildung 5.8 und der normierten Absorbanz $Abs_{norm}(\lambda)$ aus Abbildung 5.7 die effektive Helligkeit B_{eff} (engl.: *effective brightness*)

$$B_{eff}(\lambda) = QA(\lambda) \cdot Abs_{norm}(\lambda) \quad (5.1)$$

der Proben bestimmt und in Abbildung 5.10 gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen.²³

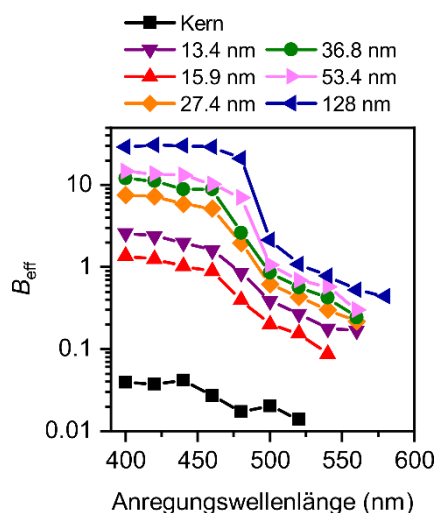


Abbildung 5.10: Auftragung der effektiven Helligkeit B_{eff} gegen die Anregungswellenlänge der sechs Dot/Rod-Proben und der verwendeten CdSe-Kernprobe.

Anhand der Grafik ist zunächst zu beobachten, dass die effektive Helligkeit bei Kernanregung (>500 nm) wesentlich geringer ist als bei Schalenanregung (<500 nm). Dies ist auf den drastischen Volumenunterschied zwischen Kern- und Schalenmaterial zurückzuführen. Zudem zeigt sich, dass die Proben sowohl bei der Schalenanregung als auch bei der Kernanregung mit zunehmender Schalenlänge eine höhere effektive Helligkeit aufweisen. Bei der Kernanregung ist die Absorbanz aufgrund der Größe des Kerns sehr gering und quasi vernachlässigbar. Mit zunehmender Partikellänge und dem damit einhergehenden größeren Partikeldurchmesser wird jedoch eine bessere Kernpassivierung und somit eine höhere Quantenausbeute erzielt. Folglich nimmt die effektive Helligkeit zu. Bei der Schalenanregung weisen Proben mit längeren Partikeln zwar eine geringere Quantenausbeute auf als Proben mit kürzeren Partikeln, allerdings nimmt die Absorbanz mit zunehmendem Schalenvolumen drastisch zu. Dadurch kann auch bei der Schalenanregung eine höhere effektive Helligkeit mit zunehmender Partikellänge beobachtet werden. Die effektive Helligkeit der Ensemble-Proben kann später auch die unterschiedliche Helligkeit einzelner Partikel in den PL-Aufnahmen erklären.

5.3 High Resolution- und Energy-Filtered-TEM

Wie in Kapitel 5.2 bereits erwähnt, wurden die Partikeldurchmesser und -längen mittels TEM bestimmt. Hierzu wurden bis zu 200 Partikel pro Probe ausgezählt und über ein Größenhistogramm und eine GAUß-Verteilung die durchschnittlichen Größen mit zugehöriger Standardabweichung bestimmt. Da die Größenbestimmung aus den TEM-Bildern jedoch aufgrund der Auflösung ungenau ist, wurden für eine exaktere Bestimmung der Partikelgeometrien zusätzlich hochauflösende TEM-Aufnahmen (HR-TEM, engl.: *high resolution-TEM*) am *JEM-2200 FS* von *JEOL* angefertigt. Hierbei können die einzelnen Netzebenen des Kristallgitters sichtbar gemacht werden, wodurch die Grenzen der Partikel besser zu erkennen sind und eine exaktere Abmessung ermöglicht wird.

Um die Theorie zu überprüfen, dass die Schalendicke um den Kern mit der Länge der Partikel zunimmt, musste zudem eine Bestimmung der Kernposition in der CdS-Schale erfolgen. In der Literatur wird eine Kernposition bei einem Drittel der CdS-Schale postuliert.^{18,19} Durch energiegefilterte TEM-Messungen (Kapitel 3.3.1) sollte dies jedoch zunächst überprüft werden und schließlich der genaue Partikeldurchmesser auf Höhe des Kerns bestimmt werden. Zur Ortung des CdSe-Kerns werden zwei energiegefilterte TEM-Aufnahmen benötigt. Bei der *pre-edge*-Aufnahme wird die Beschleunigungsspannung der Elektronen niedriger als die Absorptionskantenenergie des zu detektierenden Materials eingestellt. Bei der *post-edge*-Aufnahme wird die Beschleunigungsspannung hingegen im Vergleich zur Absorptionskantenenergie erhöht. In dieser Arbeit wurde Schwefel als zu detektierendes Material gewählt. Die Verrechnung der *pre*- und *post-edge*-Aufnahme lieferte somit eine sogenannte Schwefelkarte. Bereiche in dieser Karte, die kein Schwefel aufweisen, erscheinen hierbei dunkler. Da der Kern der Dot/Rod-Partikel aus CdSe besteht, wird die Kernposition durch eine dunkle Aussparung im schwefelhaltigen Schalenmaterial deutlich.^{140,143}

Die HR- sowie EF-TEM-Messungen erfolgten an drei der sechs aufgeführten Dot/Rod-Proben. Diese drei Proben dienten auch später für die kombinierten AFM- und PL-Messungen bzw. kombinierten TEM- und PL-Messungen sowie die Untersuchungen an einzelnen Partikeln. Abbildung 5.11 zeigt die HR- sowie EF-TEM-Aufnahmen beispielhaft anhand der Partikel mit einer Schalenlänge von 27.4 nm.

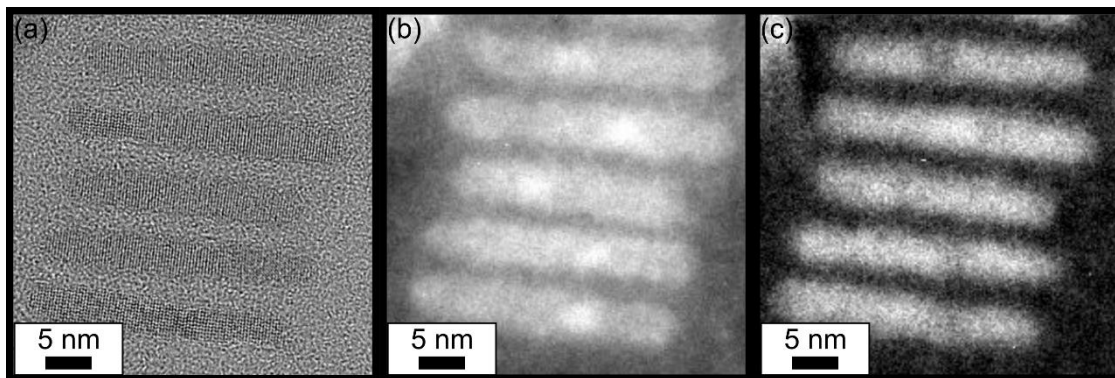


Abbildung 5.11: (a) HR-TEM-Aufnahme der Dot/Rod-Partikel mit einer durchschnittlichen Schalenlänge von 27.4 nm. (b) Zugehörige energiegefilterte TEM-Aufnahme mit einer Beschleunigungsspannung, die niedriger ist als die Absorptionskantenenergie von CdS (*pre-edge*). (c) Berechnete Schwefelkarte aus der Differenz der *pre-* und *post-edge* Aufnahmen.

Die HR-TEM-Aufnahme in Abbildung 5.11 a zeigt fünf einzelne Dot/Rod-Partikel. Durch die höhere Auflösung der Messung können die einzelnen Netzebenen des Kristallgitters sichtbar gemacht werden. Es zeigt sich erwartungsgemäß eine Wurtzit-Struktur der Partikel. Zusätzlich lassen sich die Abgrenzungen der Partikel deutlich erkennen, wodurch eine exaktere Abmessung der Partikelgröße ermöglicht wird. Abbildung 5.11 b zeigt die zugehörige *pre-edge*-Aufnahme der EF-TEM-Messung. Es ist zu erkennen, dass sich ungefähr bei einem Drittel der CdS-Schale ein heller Kreis abzeichnet, welcher dem CdSe-Kern zugeordnet werden könnte. In den *pre-* und *post-edge*-Bildern können jedoch auch einfache Gitterfehlerstellen oder Verformungen zu einem farblichen Kontrast führen. Daher wird durch die Verrechnung der beiden Bilder eine Schwefelkarte erzeugt (Abbildung 5.11 c), welche verdeutlicht, in welchen Bereichen tatsächlich Schwefel vorliegt. Bei Gitterfehlerstellen könnte somit zwar im *pre-* und *post-edge*-Bild eine helle Aussparung zu erkennen sein, in der Schwefelkarte wäre an diesen Stellen jedoch aufgrund der Elementspezifität kein Kontrast erkennbar. Läge statt einer Gitterfehlerstelle jedoch ein von Schwefel abweichendes Material vor, würde dieser Bereich auch in der berechneten Schwefelkarte dunkler erscheinen. Da in unserem Fall die Materialien CdS und CdSe vorliegen, stellen die dunkleren Bereiche in der Schwefelkarte das CdSe des Kerns dar. Würden mehrere verschiedene Materialien vorliegen, müsste zusätzlich eine Linienabasterung mit Elementbestimmung über energiedispersive Röntgen-spektroskopie (EDX, engl.: *energy dispersive x-ray spectroscopy*) erfolgen.

Anhand der EF-TEM-Aufnahmen konnte für die in dieser Arbeit untersuchten Proben bestätigt werden, dass sich der Kern in der Regel bei einem Drittel der Schalenlänge befindet. Zudem konnte in Kombination mit den HR-TEM-Aufnahmen eine exakte Bestimmung des Partikeldurchmessers auf Höhe des Kerns erfolgen. Für die drei ausgewählten Proben mit einer Schalenlänge von 27.4, 36.8 und 128 nm ergeben sich somit Schalendurchmesser von 3.59 ± 0.62 , 4.21 ± 0.56 und 6.35 ± 0.64 nm auf Höhe des Kerns. Für die Partikel mit einer Schalenlänge von 27.4 nm entspricht dies einer Kernpassivierung mit einer CdS-Monolage, für die Partikel mit einer Schalenlänge von 36.8 nm einer Kernpassivierung mit zwei Monolagen und für die längsten Partikel mit einer Schalenlänge von 128 nm einer Kernpassivierung mit vier Monolagen.^{132,136} Durch die Messungen bestätigt sich, dass die Partikel mit zunehmender Schalenlänge dicker im Bereich des Kerns werden, wodurch sowohl die Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren als auch die erhöhte Quantenausbeute aufgrund verbesserter Kernpassivierung erklärt werden können.

6 Einzelteilchen-Spektroskopie elongierter CdSe/CdS-Nanopartikel

In diesem Kapitel werden die Fluoreszenzeigenschaften einzelner Nanopartikel mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Zur Anregung diente ein Weißlichtlaser, der mit Hilfe eines abstimmbaren Filters die gewünschte Anregungswellenlänge lieferte. Um die Partikel entweder in der Schale oder im Kern anzuregen, wurden die Wellenlängen 470 nm und 532 nm gewählt.

Zunächst wird in Kapitel 6.1 die Bestimmung der Anzahl an emittierenden und nicht-emittierenden Partikeln in den sechs ausgewählten Dot/Rod-Proben durch Kombination verschiedener optischer und struktureller Mikroskopietechniken (Korrelationsmessungen) erläutert. Aus dieser Anzahl lässt sich abschätzen, wie hoch die maximal zu erreichende Quantenausbeute im Ensemble sein kann. Zudem werden in Kapitel 6.2 und 6.3 die Gemeinsamkeiten von Ensemble- und Einzelpartikelmessungen in Bezug auf Emission und Lebensdauer herausgestellt. Weiter werden unter 6.4 die für einzelne Partikel charakteristischen Fluoreszenzfluktuationen (engl.: *blinking*) untersucht und in Hinblick auf die variierenden Quantenausbeuten im Ensemble interpretiert. Als Maß hierzu diente die im Theorieteil eingeführte relative Quantenausbeute für einzelne Partikel (Kapitel 2.6.3). Die erzeugten Daten wurden zusätzlich durch leistungsabhängige Messungen unterstützt (Kapitel 6.5). In Kapitel 6.6 wird abschließend ein Rekombinationsmodell vorgestellt, welches die unterschiedlichen Rekombinationswege im Nanopartikel beleuchtet. Das Modell beruht auf EMA-basierten Berechnungen, über die eine Art Einfangzone für Ladungsträger aufgezieht werden konnte, welche schließlich zur Erklärung der wellenlängen- und partikelgrößenabhängigen Quantenausbeute herangezogen wird.

6.1 Korrelationsmessungen

Ein wichtiger Faktor für Fluoreszenzquantenausbeute innerhalb einer Probe ist das Verhältnis zwischen emittierenden und nicht-emittierenden Partikeln. Bereits für sphärische Partikel konnte gezeigt werden, dass ein hoher Anteil absorbierender aber nicht-emittierender Partikel in den Proben die Quantenausbeute signifikant reduziert.²⁴ Mit Hilfe von Korrelationsmessungen, das heißt der Kombination verschiedener optischer und struktureller Mikroskopietechniken, sollte zunächst gezeigt werden, wie hoch der Anteil emittierender Partikel pro Probe ist. Zudem sollte herausgestellt werden, ob der Anteil emittierender Partikel zwischen den Proben variiert. Beispielsweise könnte eine vermehrte Anzahl von reinen CdS-Strukturen bei der Synthese langer DR-Partikel entstanden sein, welche zwar Licht absorbieren jedoch nicht emittieren. Dies würde aufgrund des veränderten Verhältnisses zwischen absorbierten und emittierten Photonen zu einer Reduzierung der Quantenausbeute im Ensemble für Wellenlängen <500 nm führen. Selbst wenn die einzelnen emittierenden Partikel jeweils eine Quantenausbeute von 100 % aufweisen würden, könnte die Ensemble-Quantenausbeute somit lediglich so hoch sein wie der jeweilige prozentuale Anteil emittierender Teilchen in der Probe. In diesem Abschnitt sollte herausgestellt werden, ob dieser prozentuale Anteil emittierender Partikel mit der Schalenlänge variiert. Da die signifikanten Unterschiede der Quantenausbeuten im niederenergetischen Bereich auftreten, wurde insbesondere die Schalenanregung untersucht. Zudem kamen zwei verschiedene Korrelationsmessungen zum Einsatz, deren Effektivität verglichen wird.

6.1.1 Korrelation mit AFM

Für die korrelierten AFM- und PL-Messungen wurde der Versuchsaufbau aus Abbildung 3.3 in Kapitel 3.4 verwendet, bei dem das AFM zur topographischen Untersuchung auf einem invertierten Mikroskop platziert war. Die optischen Untersuchungen der Probe erfolgten von unten durch einen konfokalen Laseraufbau. Für die Anregung der Proben wurde eine Laserdiode mit einer Wellenlänge von 479 nm im Dauerstrichbetrieb verwendet. Abbildung 6.1 zeigt am Beispiel der Probe mit den längsten Dot/Rods (a) eine typische AFM-Aufnahme und (c) das zugehörige PL-Bild. Zur besseren Orientierung wurden zusätzlich fluoreszierende CdS-Nanodrähte auf das Substrat aufgebracht, welche als Marker sowohl im AFM als auch im Fluoreszenzmikroskop dienen. Da die Auflösung bei den Fluoreszenzmessungen von der Größe des beugungsbegrenzten Fokus abhängt und die zu untersuchenden Dot/Rods wesentlich kleiner als der Fokaldurchmesser sind, werden sie lediglich mit der Größe der Auflösungsgrenze abgebildet. Bei den AFM-Messungen ist die Auflösung wesentlich

besser und hängt mit dem Krümmungsradius der verwendeten Spitze zusammen. In unserem Fall wurde eine Silizium-Spitze mit einem Radius <25 nm verwendet, sodass die Partikel in der AFM-Aufnahme wesentlich kleiner dargestellt werden und bei Vergrößerung der Bildausschnitte (Abbildung 6.1 b) sogar die längliche Form der Dot/Rods erkennbar ist.

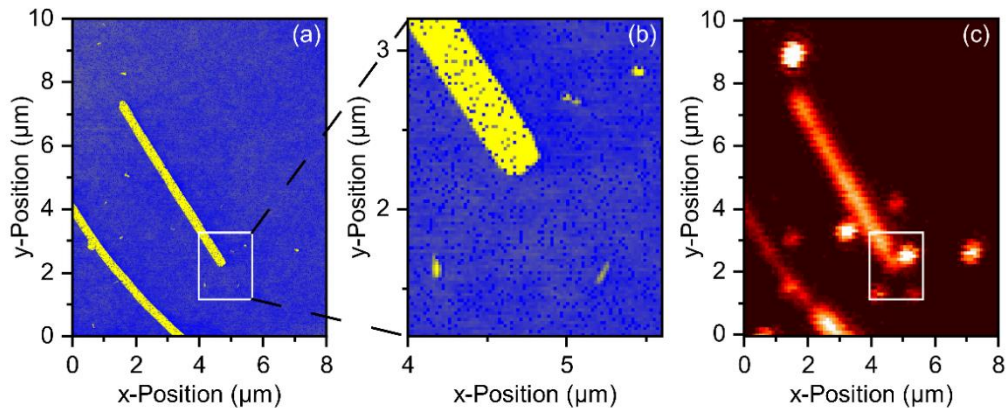


Abbildung 6.1: (a) AFM-Aufnahme der Dot/Rod-Partikel mit einer Schalenlänge von 128 nm. Die einzelnen Partikel sind als kleine gelbe Punkte erkennbar. Die langen dominanten Strukturen sind CdS-Nanodrähte, welche zur Markierung und besseren Orientierung auf dem Substrat verwendet wurden. (b) Vergrößerung des markierten Bereichs aus (a), welche das Ende eines Nanodrahtes zeigt und vier längliche Dot/Rod-Partikel. (c) PL-Aufnahme des selben Probenausschnitts wie in AFM-Bild (a).

Anhand der AFM-Aufnahme kann nun die Gesamtzahl der Dot/Rods für den Bildausschnitt bestimmt werden und eine Korrelation mit der PL-Aufnahme des selben Probenausschnitts ermöglicht die Differenzierung zwischen fluoreszierenden und nicht-fluoreszierenden Partikeln. Für die beispielhaft in Abbildung 6.1 aufgezeigten Aufnahmen können 14 Partikel mittels AFM gefunden werden. Von diesen Partikeln zeigen jedoch lediglich 13 Partikel Fluoreszenz. Das entspricht einem Anteil emittierender Partikel von 92.9 %. Durch mehrmaliges Abrastern der Probe kann ausgeschlossen werden, dass sich einzelne Partikel lediglich durch Fluoreszenzfluktuationen in einem Aus-Zustand befanden und somit nur zeitweise keine Fluoreszenz aufwiesen. Um eine ausreichende Statistik zu erhalten, wurden zahlreiche korrelierte AFM- und PL-Bilder aufgenommen und hunderte von Partikeln ausgezählt. Für die Probe mit den längsten Dot/Rod-Partikeln wurden 491 Partikel im AFM ausgezählt, von denen 398 Partikel fluoreszierten, was einem Anteil emittierender Partikel von 81.1 % entspricht.

Das gleiche Messprinzip wurde zudem auf die Partikel mit einer durchschnittlichen Partikellänge von 27.4 nm angewendet. Abbildung 6.2 zeigt erneut (a) eine typische AFM-Aufnahme, (c) das zugehörige PL-Bild sowie (b) einen vergrößerten Bildausschnitt des AFM-Bildes. Auch in diesem Fall diente ein CdS-Nanodraht als Orientierungshilfe. Das hier aufgeführte AFM-Bild zeigt 18 Partikel, von denen jedoch nur 15 Partikel Fluoreszenz in der PL-Aufnahme zeigen. Das entspricht einem Anteil emittierender Partikel von 83.3 %. Zudem lässt sich anhand dieser Abbildung noch einmal die Auflösungsgrenze des AFM verdeutlichen. Da der Radius der Spitze im ähnlichen Bereich liegt wie die Länge der untersuchten Nanopartikel, ist die längliche Form bei dieser Partikelgröße nicht mehr erkennbar. Für eine ausreichende Statistik wurden ebenfalls mehrere AFM-Bilder aufgenommen und mit PL-Aufnahmen korreliert. Insgesamt konnten für die Dot/Rod-Probe 102 Partikel mittels AFM und lediglich 83 fluoreszierende Partikel in den PL-Aufnahmen gefunden werden. Dies entspricht einem durchschnittlichen Anteil emittierender Partikel von 81.4 %. Aufgrund der geringen Größe der Partikel (27.4 nm) konnte deren Form im AFM nicht mehr eindeutig bestimmt werden. Dadurch wurde die Differenzierung zwischen Partikeln und Verunreinigungen auf dem Substrat erschwert und es konnten nicht alle AFM-Aufnahmen herangezogen werden, sodass weniger Partikel als bei der Probe mit langen Partikeln ausgezählt wurden.

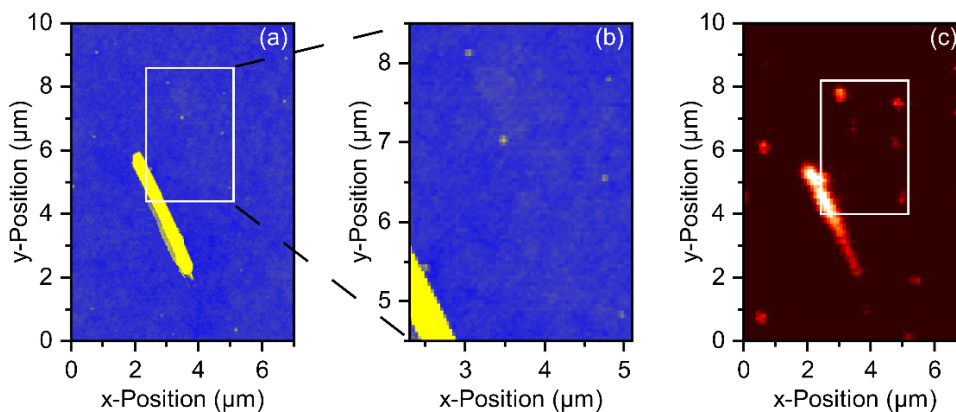


Abbildung 6.2: (a) AFM-Aufnahme der Dot/Rod-Partikel mit einer Schalenlänge von 27.4 nm. Die einzelnen Partikel sind durch kleine gelbe Punkte erkennbar. Die lange dominante Struktur stellt eine CdS-Nanodraht dar, welcher zur besseren Orientierung auf dem Substrat diente. (b) Vergrößerung des markierten Bereichs aus (a). Dargestellt ist ein Teil des CdS-Nanodrahtes, an dessen Seite ein Dot/Rod-Partikel zu erkennen ist. Zudem sind fünf weitere Dot/Rods in dem Bildausschnitt zu sehen. (c) Korrelierte PL-Aufnahme des AFM-Bildes in (a).

Abschließend zeigt sich, dass der Anteil emittierender Teilchen in beiden Proben, unabhängig von ihren Schalenlängen, mit ungefähr 81 % nahezu gleich ist. Zudem wird verdeutlicht, dass trotz der Anregung im Schalenbereich, bei der die Ensemble-Quantenausbeute der Probe mit langen Partikeln bei lediglich 20 % liegt, ein hoher Anteil emittierender Partikel vorliegt. Folglich kann die gemessene Quantenausbeute des Ensembles und ihre Abhängigkeit von der Schalenlänge sowie der Anregungswellenlänge nicht mit einer vermehrten Anzahl nicht-emittierender Partikel erklärt werden. Dies schließt eine vermehrte Ausbildung von nicht-emittierenden CdS-Partikeln bei der Synthese langer Dot/Rods aus.

6.1.2 Korrelation mit TEM

Für die korrelierten TEM- und PL-Messungen kamen spezielle TEM-Substrate mit neun einzelnen Siliziumdioxid-Membranen zum Einsatz (Abbildung 4.1). Zudem wurden erneut fluoreszierende CdS-Nanodrähte als Marker auf das Substrat aufgegeben. Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Bildern konnte das Substrat zunächst charakterisiert werden. Im Hellfeld konnten lediglich die einzelnen Membranen sichtbar gemacht werden. Im Dunkelfeld war es hingegen möglich, sowohl die Membranen als auch die Nanodrähte zu erkennen. Es wurden verschiedene Stellen ausgewählt, bei denen die Nanodrähte über den Rand auf die Membranen reichten. So konnte nicht nur der Draht, sondern gleichzeitig die Membranabgrenzung zur besseren Orientierung bei den PL- und TEM-Messungen herangezogen werden.

Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft eine PL-Aufnahme der Dot/Rod-Probe mit den längsten Partikeln (128 nm). Es sind vier, vermutlich einzelne, fluoreszierende Partikel zu sehen, welche durchnummeriert wurden. Das fünfte Fluoreszenzsignal wird aufgrund der hohen Intensität sowie der Größe einer Anhäufung von Partikeln zugeschrieben. Die Aufnahme zeigt zudem eine längliche fluoreszierende Struktur über den gesamten Bildausschnitt, welche als CdS-Nanodraht identifiziert wurde. Neben der PL-Aufnahme sind vier TEM-Bilder aufgeführt, welche den vier durchnummerierten Fluoreszenzsignalen zugeordnet werden können. Aufgrund der hohen Auflösung bei der TEM-Messung mussten die Bilder mit einer starken Vergrößerung aufgenommen werden, sodass sehr kleine Bildausschnitte entstehen. Daher ist es bei den TEM-Bildern nicht möglich, den Nanodraht in der Umgebung gleichzeitig mit den Dot/Rods abzubilden. Daraus ergibt sich ein erster Grund, der gegen die Korrelation von PL- und TEM-Messungen spricht. Zwar ist durch die Membranen und die zusätzlichen Nanodrähte eine Orientierung möglich. Diese geht allerdings durch die kleinen Bildausschnitte wieder verloren. Weiter ist anzuführen, dass bei dieser Korrelationstechnik bereits alle PL-Messungen vor der Untersuchung mittels TEM durchgeführt werden müssen, da die

Probe nach den hohen Energieeinwirkungen bei den TEM-Messungen keine Fluoreszenz mehr aufweist. Zwar kann anhand verschiedener Indizien wie *Blinking*, Halbwertsbreite der Emissionsspektren sowie Größe und Intensität der Fluoreszenzsignale die Messung einzelner Partikel eingegrenzt werden, es ist jedoch nicht vollkommen auszuschließen, dass zum Teil auch Messungen an Anhäufungen zweier oder mehrerer Partikel gemacht werden. Dies würde sich erst nach den TEM-Messungen aufklären und die vermeintlichen Einzelteilchenmessungen wären hinfällig. Bei den korrelierten Messungen mit AFM kann dies direkt gesehen werden und solche Anhäufungen für Messungen vernachlässigt werden. Für die reine Auszählung der Partikel mittels TEM stellt dies jedoch zunächst kein großes Problem dar. Allerdings ist es durch den hohen zeitlichen Aufwand der TEM-Methode eher schwierig, bei der Auszählung der Partikel eine ausreichend hohe Statistik zu erreichen. Zudem kann bei dieser Methode nicht ausgeschlossen werden, dass nicht-fluoreszierende Partikel durch die hohe Auflösung und den damit einhergehenden kleinen Bildausschnitt einfach übersehen werden. Die in den PL-Aufnahmen aufgezeigten fluoreszierenden Partikel konnten zwar alle im TEM wiedergefunden werden, jedoch war hier bereits ein Bereich vorgegeben, in dem der Partikel gesucht werden musste. Für die Detektion nicht-fluoreszierender Partikel muss der gesamte Bereich in kleinen Bildausschnitten abgesucht werden, wobei keine ausreichende Orientierung möglich ist. Dadurch könnte sich die Auszählung und folglich das Verhältnis von emittierenden zu nicht-emittierenden Partikeln verfälschen. Aufgrund des wesentlich höheren Zeitaufwands und der starken Fehlerbehaftung dieser Korrelationsmethode ist es folglich sinnvoll, die Korrelation von PL- und AFM-Messungen zu bevorzugen.

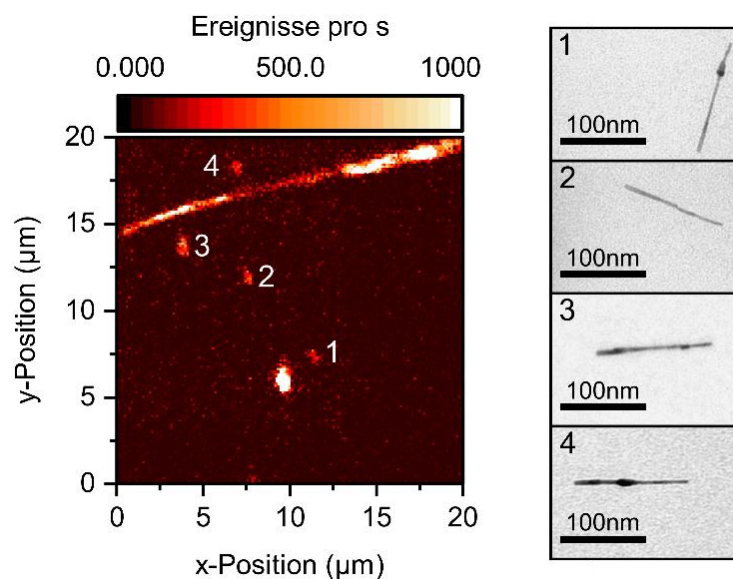


Abbildung 6.3: Korrelation von PL- und TEM-Messungen. (links) PL-Aufnahme mit verschiedenen Fluoreszenzsignalen. Die vier durchnummerierten Signale wurden einzelnen Dot/Rod Partikeln zugeordnet. Das fünfte Signal wird aufgrund von Größe und Intensität hingegen einer Anhäufung von Partikeln zugeschrieben. Das längliche Fluoreszenzsignal über den gesamten Bildausschnitt stammt vom CdS-Nanodraht. (rechts) TEM-Aufnahmen der vier durchnummerierten Fluoreszenzsignale aus der PL-Aufnahme.

6.2 Emissionsspektren

Wie im Theorieteil bereits beschrieben, kommt es in Ensemble-Proben zu einer Normalverteilung der Partikelgröße und somit zu variierenden Bandlückenenergien. Dadurch liegen unterschiedliche Fluoreszenzbanden vor, welche überlagern und zu einer heterogenen Verbreiterung der Emissionsspektren führen. Bei einzelnen Partikeln wird nur eine Fluoreszenzbande gemessen. Dennoch wird eine Verbreiterung der Spektren beobachtet, welche durch Wechselwirkungen mit Phononen sowie eine spektrale Diffusion erklärt werden kann. In diesem Fall wird von einer homogenen Verbreiterung gesprochen. Durch die Aufnahme der Emissionsspektren verschiedener einzelner Partikel und das Mitteln aller Emissionsmaxima erhalten wir ein pseudo-Ensemble. Die Verteilung der Bandlückengröße zeigt sich hierbei in der Standardabweichung des gemittelten Emissionsmaximums. Für die sechs Proben dieser Arbeit konnte für das Ensemble bereits gezeigt werden, dass sich mit zunehmender Schalendicke um den CdSe-Kern eine Verschiebung der Spektren zu größeren Wellenlängen ergibt. Diese Beobachtung lässt sich in den Einzelpartikelmessungen

bestätigen. In Abbildung 6.4 ist zu jeder der sechs Dot/Rod-Proben ein Emissionsspektrum eines einzelnen Partikels bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm aufgetragen. Zudem sind die gemittelten Emissionsmaxima aller gemessenen Partikel pro Probe mit ihren Standardabweichungen in der beistehenden Tabelle aufgeführt. Die Werte sind mit denen des Ensembles vergleichbar. Desweiteren wurden die Partikel mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt. Es zeigte sich, dass sich die Emissionsmaxima bezüglich Anregungs-wellenlänge nicht unterscheiden. Für die Berechnung der gemittelten Emissionsmaxima sowie die weiteren optischen Messungen wurden lediglich Partikel herangezogen, bei denen die Halbwertsbreite der Emissionsspektren kleiner als 20 nm war (siehe Kapitel 2.6.1).

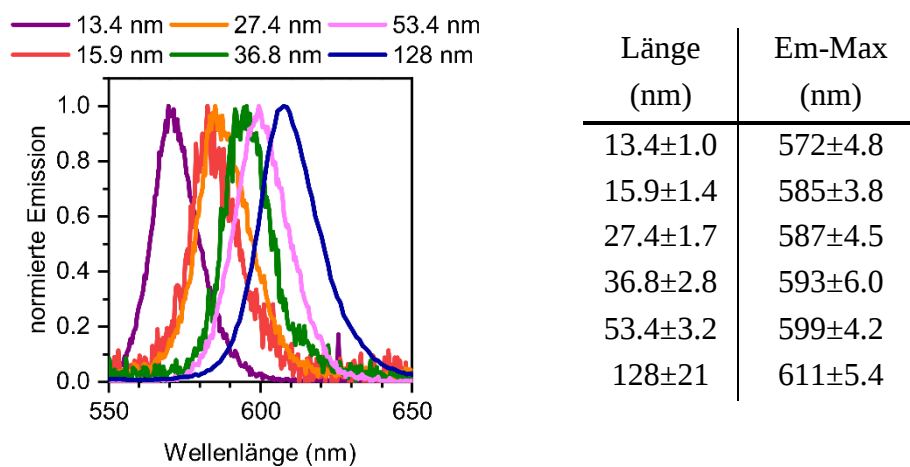


Abbildung 6.4: (links) Emissionsspektren einzelner Partikel beispielhaft für die sechs Dot/Rod-Proben unterschiedlicher Schalenlänge. Die Halbwertsbreite der Spektren liegt hierbei jeweils unter 20 nm, um zu gewährleisten, dass ein einzelner Partikel gemessen wurde. Die Anregung erfolgte mit einer Wellenlänge von 470 nm. (rechts) Auflistung der gemittelten Emissionsmaxima aller gemessenen Partikel pro Probe mit zugehöriger Standardabweichung.

6.3 Fluoreszenzlebensdauern

Neben den Emissionsspektren wurden für zahlreiche einzelne Partikel die Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen und die Lebensdauern bestimmt. Auch hier wurden die Partikel sowohl im Kernmaterial, mit 532 nm, als auch im Schalenmaterial, mit 470 nm, angeregt. Die Lebensdauern der Einzelpartikelmessungen wurden für jede Probe gemittelt und anschließend in Bezug auf Schalenlänge und Anregungswellenlänge verglichen.

Bei den Ensemble-Messungen in Lösung (Kapitel 5.2) zeigte sich, dass sowohl bei der Kern- als auch bei der Schalenanregung ein kontinuierlicher Anstieg der Fluoreszenzlebensdauern mit zunehmender Schalenlänge auftritt. Dies wurde mit einer Zunahme des Quasi-Typ-II-Charakters mit zunehmender Schalenlänge begründet. Zudem wurde beobachtet, dass die Lebensdauern bei der Schalenanregung zusätzlich länger als bei der reinen Kernanregung waren. Hierzu wurde die bei der Schalenanregung notwendige Relaxation des Exzitons zum Kern vor der strahlenden Rekombination als Erklärung herangezogen.

Abbildung 6.5 zeigt für vier der untersuchten Dot/Rod-Proben eine Fluoreszenzzerfallskurve eines jeweils einzelnen repräsentativen Partikels. Hierbei wird zwischen (a) Schalenanregung bei 470 nm und (b) Kernanregung bei 532 nm unterschieden. Es wurden erneut diverse einzelne Partikel pro Probe gemessen und die gemittelten Lebensdauern der Messungen in Tabelle 6.1 mit den zugehörigen Standardabweichungen in Bezug auf Partikelgröße und Anregungswellenlänge aufgeführt.

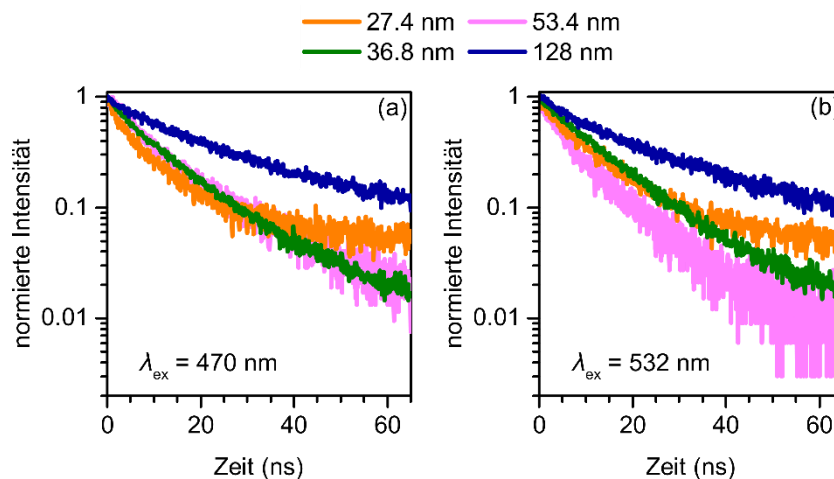


Abbildung 6.5: Fluoreszenzzerfallskurven einzelner Partikel beispielhaft für vier der untersuchten Dot/Rod-Proben bei (a) Schalenanregung und (b) Kernanregung.

Tabelle 6.1: Gemittelte Lebensdauern der durchgeführten Einzelpartikelmessungen aufgeführt nach Partikelgröße und Anregungswellenlänge. Die Lebensdauern wurden über eine biexponentielle Annäherung der Fluoreszenzzerfallskurven nach Gleichung (2.16) bestimmt.

Länge (nm)	τ_{ave} 470 nm (ns)	τ_{ave} 532 nm (ns)
27.4±1.7	10.3±3.3	11.6±2.5
36.8±2.8	12.2±3.5	12.6±3.6
53.4±3.2	12.8±3.7	11.4±1.6
128±21	22.6±6.0	22.0±6.3

Beim Vergleich der Lebensdauern einzelner Partikel für die zwei verwendeten Anregungswellenlängen lässt sich bei gleich großen Partikeln im Gegensatz zu den Ensemble-Messungen kein Unterschied erkennen. Wohingegen im Ensemble die Lebensdauern bei der Schalenanregung deutlich länger als bei der reinen Kernanregung waren, was auf die zusätzliche Relaxation des Exzitons zum Kern vor der strahlenden Rekombination zurückgeführt wurde, zeigen sich bei den Einzelteilchenmessungen nahezu identische Lebensdauern für Kern- und Schalenanregung. Der generelle Trend, dass die Lebensdauern mit steigender Schalenlänge zunehmen, kann hingegen bestätigt werden. Bei der Kernanregung sind die Lebensdauern einzelner Partikel hierbei sehr ähnlich zu den Lebensdauern der Ensemble-Messungen. Es ist allerdings auffällig, dass die Lebensdauern einzelner Partikel bei Schalenanregung allgemein kürzer sind als die des Ensembles. Bei den kleineren Partikeln liegen die Lebensdauern einzelner Partikel beispielsweise lediglich zwischen 10 und 13 ns, während sie im Ensemble zwischen 16 und 21 ns liegen. Auch bei den längsten Partikeln zeigt sich ein Unterschied der Lebensdauern zwischen 22.6 ns für einzelne Partikel und 38.2 ns für die Ensemble-Probe. Diese Reduzierung der Lebensdauern für einzelne Partikel bei Schalenanregung könnte auf die unterschiedlichen Messbedingungen zwischen Einzelteilchen- und Ensemble-Messung zurückgeführt werden. Zudem sind Messungen an einzelnen Partikeln immer selektiv und es müsste über sehr viele Partikel gemittelt werden, damit die Ergebnisse repräsentativ zum Ensemble-Signal sind.

Im Folgenden wurde untersucht, ob die verkürzten Fluoreszenzlebensdauern bei den Messungen einzelner Partikel bei Schalenanregung im Vergleich zu den Fluoreszenzlebensdauern der Partikelensembles auf die abweichenden Umgebungsbedingungen oder die Anzahl der Partikel im Anregungsfokus zurückzuführen ist. Während die Partikel bei den Ensemble-Messungen in Lösung vorlagen, waren die Partikel für die Einzelpartikelmessungen auf einem Substrat abgeschieden und somit der Luft

ausgesetzt. Desweiteren sind bei den Ensemble-Messungen aufgrund der hohen Partikelanzahl im Anregungsfokus Wechselwirkungen zwischen den Partikeln denkbar, die zu längeren Lebensdauern führen könnten. Aus diesen Gründen wurde für die folgenden konfokalen Messungen zur Überprüfung der Lebensdauern eine Ensemble-Probe auf ein Glassubstrat aufgetragen. Somit lag zum einen eine Vielzahl an Partikeln vor, um mögliche Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zu beobachten. Zum anderen waren die Partikel der Luft ausgesetzt, um die Umgebungsbedingung der Einzelpartikelmessungen nachzustellen. Anschließend wurden an verschiedenen Stellen der aufgetragenen Ensemble-Probe Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen. Da lediglich bei der Schalenanregung ein signifikanter Unterschied in den Fluoreszenzlebensdauern zwischen Einzelpartikel- und Ensemble-Messungen beobachtet werden konnte, wurde in diesem Fall mit einer Wellenlänge von 470 nm angeregt. Abbildung 6.6 zeigt die gemessenen Fluoreszenzzerfallskurven der Ensemble-Probe mit einer durchschnittlichen Dot/Rod-Länge von 128 nm auf einem Glassubstrat.

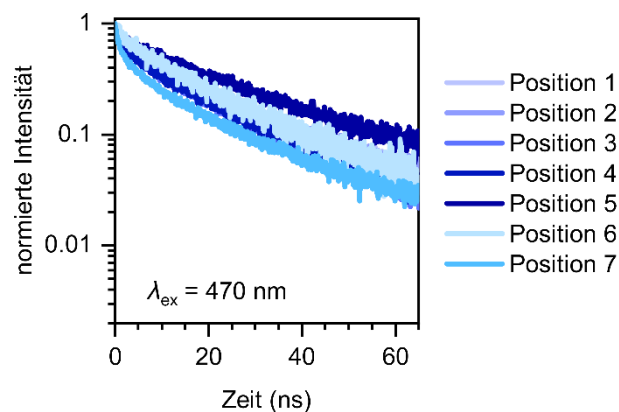


Abbildung 6.6: Fluoreszenzzerfallskurven verschiedener Positionen der Ensemble-Probe mit einer durchschnittlichen Dot/Rod-Länge von 128 nm auf einem Glassubstrat. Zur Anregung wurde eine Wellenlänge von 470 nm gewählt.

In der Abbildung 6.6 zeigt sich, dass die Kurven alle einen ähnlichen Verlauf aufweisen und sich somit ähnliche Fluoreszenzlebensdauern für die unterschiedlichen Positionen des Ensembles an Luft ergeben. Die gemittelte Lebensdauer beträgt hier im Durchschnitt 20.8 ± 2.6 ns. Dies entspricht nahezu dem Mittelwert der Einzelpartikelmessungen dieser Probe. Zuvor wurde bereits diskutiert, dass bei der Schalenanregung Exzitonen in der Schale und je nach Länge der Partikel zum Teil auch weit entfernt vom Kern erzeugt werden. Vor der strahlenden Rekombination dieser Exzitonen müssen sie zunächst zum Kern relaxieren. Je länger der Abstand zwischen erzeugtem Exziton und Kern bei der Relaxation ist, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger zuvor über Oberflächenfehlstellen eingefangen werden. In Lösung sind die Partikel vor

Oxidation geschützt. Zudem sind sie von Liganden umgeben, welche Oberflächenfehlstellen absättigen und somit nicht-strahlende Prozesse über AUGER-Mechanismen verhindern. Bereits bei stark verdünnten Proben zeigt sich nach kurzer Zeit eine stetige Abnahme der Fluoreszenz, da sich die schützenden Liganden ablösen und dadurch Einfangstellen an der Oberfläche freigelegt werden, welche wiederum nicht-strahlende Prozesse begünstigen. Wie unter 2.6.4 beschrieben, steigt dadurch die nicht-strahlende Rate und die Lebensdauer nimmt ab. Zudem befinden sich die Partikel nach dem Auftragen auf dem Substrat an Luft. Dadurch ist es möglich, dass ein Energietransfer durch Photooxidation entsteht und es wiederum zu nicht-strahlenden Prozessen und einer Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer kommt. Somit könnten die niedrigeren Lebensdauern bei den Einzelteilchen-Messungen an Luft bei Schalenanregung im Vergleich zu den Lebensdauern der Ensemble-Proben in Lösung gut begründet werden. Bei der Kernanregung kann die Reduzierung der Fluoreszenzlebensdauer bei den Einzelpartikel-Messungen hingegen nicht beobachtet werden. Da die erzeugten Exzitonen bereits im Kern erzeugt werden und keine vorherige Relaxation notwendig ist, wird die Wahrscheinlichkeit eines Ladungsträgereinfangs durch Fehlstellen minimiert. Zudem werden Oberflächendefekte des CdSe-Kerns durch die aufgewachsene CdS-Schale passiviert. Die Grenzfläche zwischen den zwei Materialien sollte keine Veränderung beim Wechsel zwischen Lösung und Luft erfahren. Lediglich die Oberfläche der CdS-Schale verändert sich durch fehlende Liganden und den Kontakt zur Luft.

Eine längere Lebensdauer im Ensemble aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln kann weitestgehend ausgeschlossen werden beziehungsweise sollte sich minimal auswirken. Zum einen, da sich der Unterschied in den Lebensdauern der Einzelpartikel-Messungen an Luft und der Ensemble-Messungen in Lösung lediglich bei der Schalenanregung zeigt. Zum anderen, weil die bestimmten Lebensdauern bei den vergleichenden Ensemble-Messungen an Luft vergleichbar mit denen der Einzelpartikel-Messungen sind.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Umgebungsbedingungen eine wesentliche Rolle bei der Schalenanregung spielen und die vergleichsweise kürzeren Lebensdauern bei den Einzelteilchen-Messungen mit fehlenden oberflächenpassivierenden Liganden oder Photooxidation erklärt werden können. Dennoch können die Ergebnisse der Einzelpartikel-Messungen gut mit denen der Ensemble-Proben verglichen werden.

6.4 Fluoreszenzfluktuationen

In einem weiteren Experiment sollten die Fluoreszenzzeitspuren und das daraus erkennbare *Blinking*-Verhalten der einzelnen Partikel näher untersucht werden, um die abweichenden Quantenausbeuten der Ensemble-Messungen zu erklären. Aus den in Kapitel 6.1.1 interpretierten Korrelationsmessungen ergab sich, dass die Anzahl emittierender Partikel pro Probe unabhängig von der Schalenlänge ist und durchschnittlich ungefähr 81 % beträgt. Dieser Wert könnte so interpretiert werden, dass im Ensemble eine maximale Quantenausbeute von 81 % gemessen werden kann, wenn alle Partikel durchgängig fluoreszieren und angenommen wird, dass die Quantenausbeute eines einzelnen Partikels im An-Zustand 100 % beträgt. Allerdings beträgt die absolut bestimmte Quantenausbeute der Ensemble-Proben nur 20 bis 70 %. Der Unterschied zwischen der maximal möglichen Quantenausbeute und der tatsächlich gemessenen Quantenausbeute könnte somit im *Blinking*-Verhalten liegen.

Um eine Quantifizierung und damit eine bessere Vergleichbarkeit der Fluoreszenzfluktuationen zu ermöglichen, wurde für diese Arbeit die in Kapitel 2.6.3 erläuterte relative Quantenausbeute rQA für Fluoreszenzzeitspuren eingeführt. Hierbei wird eine durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität festgelegt, bei der sich der Partikel in einem strahlenden Zustand mit einer Quantenausbeute von 100 % befindet.¹¹⁹ Das Integral unter diesem Maximum wird dadurch vereinfacht als 1 angenommen. Zusätzlich wird das Integral unter der gesamten Zeitspur bestimmt. Setzt man diese beiden Integrale ins Verhältnis, resultiert die rQA für den gemessenen Partikel. Nach der Untersuchung und Bestimmung der rQA zahlreicher einzelner Partikel werden die Ergebnisse gemittelt und es ergibt sich eine durchschnittliche rQA der Probe. Abbildung 6.7 zeigt für drei Dot/Rod-Proben jeweils eine Fluoreszenzzeitspur eines einzelnen Partikels bei (a, c, e) Schalenanregung sowie bei (b, d, f) Kernanregung. Die in der Abbildung angegebenen rQA sind für die jeweilige Zeitspur berechnet und spiegeln nicht den Durchschnitt wider. Die eingezeichnete rote Linie gibt das gesetzte durchschnittliche Fluoreszenz-maximum mit einer Quantenausbeute von 100 % an, welches zur Berechnung der rQA verwendet wurde.

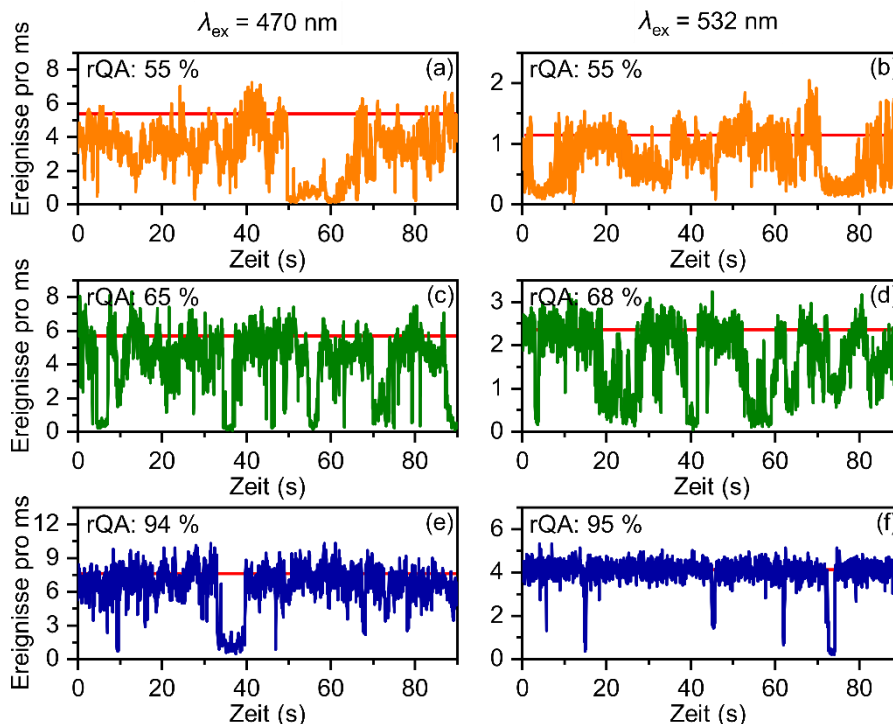


Abbildung 6.7: Repräsentative Fluoreszenzzeitspuren einzelner Partikel von drei ausgewählten Dot/Rod-Proben mit einer durchschnittlichen Länge von (a-b) 27.4 nm, (c-d) 36.8 nm und (e-f) 128 nm für (links) Schalenanregung bei 470 nm und (rechts) Kernanregung bei 532 nm. Die bestimmten rQA für die jeweilige Zeitspur sind im Graphen angegeben. Die rote Linie gibt die Fluoreszenzintensität an, welche zur Berechnung der rQA verwendet wurde.

Es zeigt sich, dass die rQA mit zunehmender Schalenlänge beziehungsweise steigendem Schalendurchmesser größer wird, da die Partikel weniger Fluoreszenzfluktuationen aufweisen und die Fläche unter der Zeitspur somit größer wird. Dies lässt sich wieder auf die bessere Passivierung des Kerns mit steigender Anzahl der CdS-Monolagen erklären, welche auch schon für die einheitliche Zunahme der Quantenausbeuten bei Kernanregung herangezogen wurde. Rein visuell lässt sich zunächst kein Unterschied zwischen Kern- und Schalenanregung gleich großer Partikel erkennen. Werden jedoch die durchschnittlichen rQA aller gemessenen Partikel betrachtet, welche in Tabelle 6.2 aufgeführt sind, zeigt sich, dass auch hier bei Kernanregung leicht erhöhte rQA erhalten werden. Das heißt, es kann sowohl ein Anstieg der rQA mit zunehmender Schalendicke als auch mit zunehmender Anregungswellenlänge beobachtet werden. Dieses Verhalten korreliert zunächst mit den Ergebnissen der Quantenausbeuten im Ensemble. Allerdings kann sich die auffällige Divergenz der für Ensemble-Proben in Lösung bestimmten absoluten Quantenausbeuten zwischen Kern- und Schalenanregung für Proben >50 nm in den rQA für einzelne Dot/Rods auf Substraten nicht bestätigen. Wohingegen lange

Dot/Rods bei der Schalenanregung im Bereich unter 500 nm relativ geringe Quantenausbeuten im Ensemble aufweisen, sind die rQA einzelner Partikel sehr hoch, da wenig Fluoreszenzfluktuationen auftreten. Daraus folgt, dass auch die Untersuchung des *Blinking*-Verhaltens keine ausreichende Erklärung für die abweichenden Quantenausbeuten für lange Partikel im Bereich der Schalenanregung liefert.

Tabelle 6.2: Gemittelte relative Quantenausbeuten rQA ermittelt aus den Zeitspuren einzelner Partikel für die Dot/Rod-Proben mit einer Länge von 27.4, 36.8 und 128 nm, sowie die zugehörigen Ensemble-Quantenausbeuten QA_{Ensemble} und korrigierten relativen Quantenausbeuten rQA_{korrr} . Alle Werte sind für die verwendeten Anregungswellenlängen 470 und 532 nm aufgeführt. Pro Probe und Wellenlänge wurden ungefähr 50 Partikel untersucht.

Länge (nm)	$\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$			$\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$		
	rQA (%)	rQA_{korrr} (%)	QA_{Ensemble} (%)	rQA (%)	rQA_{korrr} (%)	QA_{Ensemble} (%)
27.4±1.7	36±6	29	46	53±7	43	52
36.8±2.8	44±9	36	55	57±8	46	62
128±21	72±4	58	19	75±7	61	64

Im Folgenden sollten die in Tabelle 6.2 aufgeführten Quantenausbeuten im Detail verglichen werden. Hierzu sind die aus den Fluoreszenzzeitspuren bestimmten durchschnittlichen rQA für die drei Proben mit einer Länge von 27.4, 36.8 und 128 nm für die jeweilige Anregungswellenlänge (470 und 532 nm) aufgeführt. Pro Probe und Wellenlänge wurden ungefähr 50 Partikel untersucht. Zudem sind zum Vergleich die absolut bestimmten Quantenausbeuten QA_{Ensemble} des Ensembles in Lösung für die zwei Anregungswellenlängen eingetragen. Diese können den Kurven aus Abbildung 5.8 entnommen werden. Das Produkt aus der rQA sowie des emittierenden Partikelanteils (81 %) liefert eine korrigierte relative Quantenausbeute rQA_{korrr}

$$rQA_{\text{korrr}} = rQA \cdot 0.81, \quad (6.1)$$

welche ebenfalls für die verschiedenen Proben und Anregungswellenlängen in der Tabelle aufgeführt ist. Diese rQA_{korrr} gilt für eine in Lösung gemessene Quantenausbeute unter der Annahme, dass (i) die rQA aus dem *Blinking*-Verhalten mit einer einheitlichen Quantenausbeute des An-Zustands bestimmt wurde, (ii) das *Blinking*-Verhalten der Dot/Rods in Lösung das gleiche ist wie das der Dot/Rods auf einem Glassubstrat, und (iii) der emittierende Partikelanteil der Dot/Rods in Lösung mit dem emittierenden Partikelanteil aus den Einzelteilchenmessungen übereinstimmt.

Wird nun die $rQA_{\text{kor}}r$ mit der QA_{Ensemble} verglichen, scheint die Probe mit den längsten Partikeln unter Kernanregung die oben aufgeführten Bedingungen (i-iii) am besten zu erfüllen. Bei den kürzeren Partikeln ist $rQA_{\text{kor}}r$ grundsätzlich kleiner als die Ensemble-Quantenausbeute in Lösung, was darauf schließen lässt, dass in diesem Größenbereich die Änderung der Umgebungsbedingungen die Emitterqualität der Dot/Rods stärker beeinflusst. Dies ist auf die synthesebedingte Änderung des Schalendurchmesser mit variierender Schalenlänge zurückzuführen. Kurze Partikel weisen einen kleineren Schalendurchmesser auf als lange Partikel. Aufgrund der dünneren passivierenden Schale um den CdSe-Kern wirken sich Umgebungseinflüsse bei kurzen Partikeln daher stärker aus. Zudem ist die Abnahme der Emitterqualität bei der Schalenanregung stärker ausgeprägt als bei der Kernanregung, was ebenfalls zu erwarten ist, wenn Umgebungseinflüsse für die Reduzierung verantwortlich sind.

Interessanterweise zeigt sich allerdings, dass die $rQA_{\text{kor}}r$ der längsten Partikel bei Schalenanregung ungefähr genauso groß ist wie bei Kernanregung. Hingegen ist die tatsächlich gemessene Ensemble-Quantenausbeute in Lösung mit nur 19 % bei der Schalenanregung wesentlich kleiner als bei der Kernanregung mit 64 %. Dieses Verhalten kann möglicherweise zusätzlichen Einfangstellen entlang der CdS-Schale zugeschrieben werden, welche Exzitonen, die bei der Schalenanregung weit entfernt vom Kern erzeugt werden, lokalisieren können. Diese Einfangstellen können zu nicht-strahlenden Rekombinationswegen des Exzitons führen und damit zu einer Abnahme der Quantenausbeute. Solche Prozesse wären in den Einzelpartikelmessungen nicht zu beobachten, da die Fluoreszenz nur von Exzitonen herrührt, die den Kern erreichen und dort strahlend rekombinieren.

Es wurde daher ein Modell aufgestellt, welches verschiedene Rekombinationswege im Nanopartikel und deren Auswirkung auf die Quantenausbeute näher betrachtet. Dieses Rekombinationsmodell wird in Kapitel 6.6 erläutert. In Kapitel 6.5 wird zuvor jedoch noch auf die verwendeten Messparameter der Einzelpartikelmessungen eingegangen, um eine fehlerhafte experimentelle Bestimmung bei den bisher diskutierten Ergebnissen auszuschließen.

6.5 Messparameter und Leistungsabhängigkeit

Um zu gewährleisten, dass die Anregungsbedingungen für die Proben bei den verwendeten Wellenlängen vergleichbar sind und eine Verfälschung der Messergebnisse durch beispielsweise Biexzitonen bei zu starker Anregung der Partikel ausgeschlossen werden kann, wurden sowohl Berechnungen zur Bestimmung des Strahlradius und der Fluenz, als auch leistungsabhängige Messungen, herangezogen.

Zur Bestimmung des Strahlradius wurde ein Stück Silizium mit einer scharfen Kante auf dem Proben­tisch positioniert und der Laser auf deren Fläche nahe der Kante fokussiert. Anschließend wurde die scharfe Siliziumkante mehrmals durch den Fokus bewegt. Die Reflexion des Lasers wurde über eine APD aufgenommen. Wenn der Laser auf dem Siliziumstück fokussiert war, wurde demnach eine maximale Laserintensität an der APD detektiert. Wanderte der Fokus über den Rand der Siliziumkante, nahm die Intensität bis zum völligen Erlöschen ab. Somit wurde ein Intensitätsdiagramm mit sigmoidalem Verlauf erzeugt. Die Ableitung dieser sigmoidalen Funktion lieferte die GAUß-Kurve des transversalen Laserprofils. Anhand dieser GAUß-Verteilung konnte wie in Kapitel 3.4 beschrieben der Strahlradius abgelesen werden. Dieser ist für die jeweilige untersuchte Wellenlänge in Tabelle 6.3 aufgeführt. Zudem ist die zugehörige Fokusfläche $A = w^2\pi$ angegeben.

Tabelle 6.3: Ermittelter Strahlradius w für verschiedene Laserwellenlängen λ aus der abgeleiteten GAUß-Kurve des Intensitätsdiagramms mit den zugehörigen berechneten Fokusflächen A .

Wellenlänge λ (nm)	Strahlradius w (nm)	Fokusfläche A (cm ²)
470	162	$8.24 \cdot 10^{-10}$
510	172	$9.29 \cdot 10^{-10}$
532	180	$1.02 \cdot 10^{-9}$
570	196	$1.21 \cdot 10^{-9}$
590	197	$1.22 \cdot 10^{-9}$

Für die durchgeführten Einzelteilchenmessungen wurde anschließend die gleiche Fluenz J nach Gleichung (3.9) für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen eingestellt. Diese gibt die Anzahl an Photonen pro Puls pro Quadratzentimeter wider.^{144–146} Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau mit den zuvor bestimmten Fokusflächen und einer Repetitionsrate von 8.66 MHz bedeutet dies, dass bei Kernanregung (532 nm) eine Anregungsleistung von ungefähr 100 nW und bei der Schalenanregung (470 nm) eine Anregungsleistung von ungefähr 84 nW verwendet werden musste. So konnte bei allen Messungen auf Einzelteilchenebene eine Fluenz J von $6.2 \cdot 10^{13}$ Photonen pro Puls pro Quadratzentimeter erreicht werden.

Da die Partikel durch ihre sehr unterschiedlichen Längen und dem damit einhergehenden großen Volumenunterschied unterschiedlich stark absorbieren, wurde im Weiteren die Anzahl erzeugter Exzitonen pro Puls $\langle N \rangle$

$$\langle N \rangle = J \cdot \sigma \cdot V. \quad (6.2)$$

näher betrachtet. Dabei ist $\langle N \rangle$ abhängig von der Fluenz J und zusätzlich von dem Absorptionsquerschnitt σ des angeregten Partikels sowie dessen Volumen V . Ein idealer Wert zur Vermeidung von Biexzitonen wäre eine Anzahl erzeugter Exzitonen pro Puls von $\langle N \rangle < 1$. Das durchschnittliche Volumen der Partikel wurde hierzu aus den mittels TEM bestimmten Längen und Breiten berechnet und die Fluenz wie oben beschrieben auf $6.2 \cdot 10^{13}$ Photonen pro Puls pro Quadratcentimeter eingestellt. In der Literatur sind Absorptionsquerschnitte für CdS-Nanokristalle (Dots) und CdS-Nanostäbchen (Rods) unterschiedlicher Volumina angegeben,¹⁴⁷ anhand derer eine grobe Abschätzung der Absorptionsquerschnitte für die in dieser Arbeit untersuchten Partikel gemacht wurde. Da der CdSe-Kern bei den Heterostrukturen im Vergleich zum Schalenmaterial ein sehr kleines Volumen einnimmt, wurden die Absorptionsquerschnitte für reines CdS verwendet. Die Absorptionsquerschnitte sind in der Literatur für drei Proben unterschiedlicher Volumina angegeben.¹⁴⁷ Für die kürzeren CdSe/CdS-Proben dieser Arbeit mit einer Länge von 27.4 nm und 36.8 nm sind diese aufgeführten Volumina recht ähnlich, sodass die Absorptionsquerschnitte in Annäherung übernommen werden können. Dennoch schwankt die berechnete Anzahl erzeugter Exzitonen für die Partikel mit einer Länge von 27.4 nm zwischen 0.14 und 0.96 Exzitonen pro Puls und für die Partikel mit einer Länge von 36.8 nm zwischen 0.25 und 1.9 Exzitonen pro Puls. Für die Partikel mit einer Länge von 128 nm sind keine Absorptionsquerschnitte in der Literatur aufgeführt.

Auch für CdSe sind in der Literatur keine Absorptionsquerschnitte angegeben. Durch das sehr geringe Volumen der Kerne im Vergleich zur Schale sollte die Anzahl der Exzitonen pro Puls allerdings wesentlich kleiner als beim CdS sein und somit für alle drei Proben bei Kernanregung unter 1 liegen.

Diese einfache Betrachtung zeigt, dass die Anzahl der Exzitonen pro Puls bereits bei den kürzeren Partikeln in einer Größenordnung von 0.1 bis 2 schwankt. Für die langen Partikel wird die Anzahl der Exzitonen pro Puls dementsprechend wesentlich höher ausfallen und die bestimmten Werte sehr wahrscheinlich noch größere Schwankungen aufweisen. Dies liegt zum einen daran, dass der abgelesene Absorptionsquerschnitt nicht explizit für Heterostrukturen gilt. Zum anderen weichen die Volumina der Proben leicht von denen in der Literatur ab. Desweiteren bezieht sich die Literatur auf ein

Ensemble, bei dem ein durchschnittliches Volumen und somit lediglich ein durchschnittlicher Absorptionsquerschnitt angenommen wird. Bei den durchgeführten Einzelteilchenmessungen ist das exakte Volumen des jeweils gemessenen Partikels allerdings nicht bekannt, was wiederum zu Abweichungen führen kann. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit lediglich die zuvor beschriebene Fluenz zur Vergleichbarkeit der Messungen herangezogen.

Um den Effekt unterschiedlicher Anregungsleistungen auf die Fluoreszenzergebnisse einzelner Nanopartikel experimentell zu untersuchen, wurden leistungsabhängige Messungen für die verschiedenen Wellenlängen durchgeführt. Hierzu wurde eine Zeitspur eines einzelnen Partikels aufgenommen und die Leistung des Lasers alle 30 Sekunden schrittweise erhöht. Hierbei sollte beobachtet werden, wie sich die Fluoreszenz des Partikels mit steigender Laserintensität ändert und es sollte untersucht werden, ob eine Fluoreszenzzunahme linear zur Laserintensität verläuft. Die Ausbildung von Biexzitonen könnte sich beispielsweise negativ auf die Messungen und ihre Vergleichbarkeit auswirken. Für die Zerfallskurven würde dies unter Umständen bedeuten, dass eine niedrigere Lebensdauer berechnet wird, da die kurze Zeitkomponente zunehmen würde. Bei den Zeitspuren würden gegebenenfalls vermehrt Grauzustände auftreten, welche zu einer verminderten rQA führen würden.

Abbildung 6.8 zeigt beispielhaft eine Zeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels, welcher mit einer Laserwellenlänge von 470 nm angeregt wurde. Die Laserleistung wurde hierbei in Intervallen von 30 s schrittweise erhöht, um eine Leistungsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität zu beobachten.

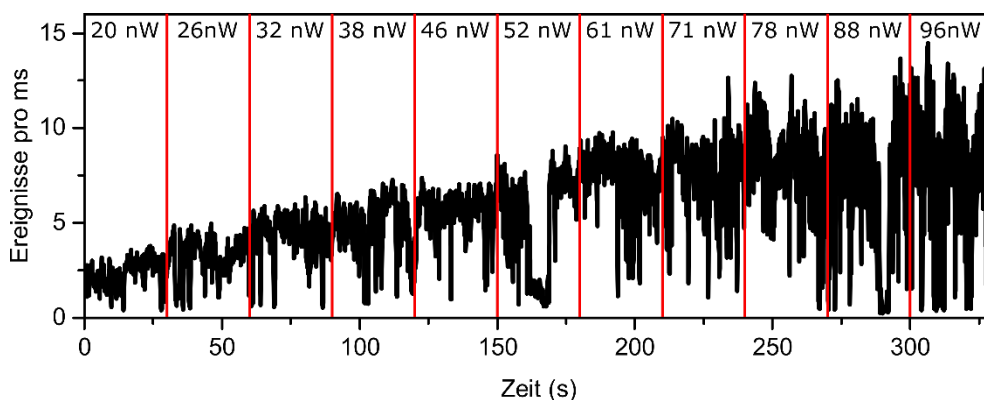


Abbildung 6.8: Zeitspur eines einzelnen Dot/Rod-Partikels über eine Zeitspanne von 330 s. Während der Messung wurde in Zeitintervallen von 30 s die Laserleistung erhöht, sodass die Fluoreszenzintensität über die Zeit zunimmt. Die verwendeten Leistungen sind pro Zeitintervall im Graphen angegeben.

Anschließend wurde für jedes Zeitintervall eine durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität bestimmt, bei der sich der Partikel in einem An-Zustand befindet. Diese maximale Fluoreszenzintensität wurde gegen die Leistung aufgetragen. Die Messungen wurden für bis zu 10 Partikel pro Probe durchgeführt. Die Auftragung der Ergebnisse ist in Abbildung 6.9 für die drei näher untersuchten Dot/Rod-Proben und die zwei verwendeten Anregungswellenlängen (a) 470 nm und (b) 532 nm aufgeführt.

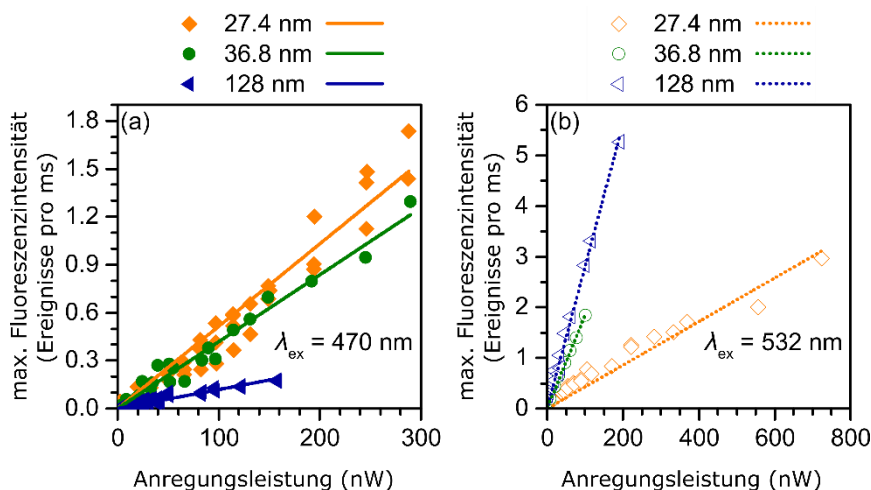


Abbildung 6.9: Auftragung der durchschnittlichen maximalen Fluoreszenzintensitäten I_{max} gegen die Anregungsleistung für die drei näher untersuchten Dot/Rod-Proben mit einer Länge von 27.4, 36.8 und 128 nm bei den Anregungswellenlängen (a) 470 nm und (b) 532 nm. Es wurden mehrere einzelne Partikel pro Probe und somit mehrere Zeitspuren mit variierender Anregungsleistung für die Auftragungen herangezogen.

Es zeigt sich, dass die durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität in einem weiten Anregungsbereich von bis zu 300 nW bei Schalenanregung und bis zu 800 nW bei Kernanregung einen linearen Anstieg mit zunehmender Anregungsleistung aufweist. Da die Messungen bei ungefähr 84 bis maximal 100 nW durchgeführt wurden, kann aufgrund des linearen Verhaltens darauf geschlossen werden, dass die Anregungsleistung nicht zu hoch war und das Auftreten von Biexzitonen und Trionen minimal gehalten wurde. So kann eine Verfälschung der Zeitspuren durch vermehrte Grauzustände oder eine verminderte Lebensdauer durch kurze biexzitonische Zerfälle ausgeschlossen werden.

Desweiteren ist zu erkennen, dass die durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität bei Schalenanregung im Vergleich zur Kernanregung wesentlich höher ist. Dies ist auf das größere Volumen der CdS-Schale im Vergleich zum CdSe-Kern sowie die damit

verbundene stärkere Absorption zurückzuführen. Daher weisen die Dot/Rods mit einer Länge von 128 nm unter Schalenanregung aufgrund des Volumens die stärkste Fluoreszenz auf. Bei näherer Betrachtung wird jedoch deutlich, dass die Zunahme der Fluoreszenzintensität von kurzen zu langen Dot/Rods nicht proportional zur Volumenzunahme oder gar der Zunahme der Absorption ist. Beim Rückblick auf die Absorptionsmessungen der Proben in Abbildung 5.7 zeigt sich bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm eine Absorbanz von 10.1 für die Partikel mit einer Länge von 27.4 nm, eine Absorbanz von 11.0 für die Partikel mit einer Länge von 36.8 nm und eine Absorbanz von 150 für die Probe mit einer Länge von 128 nm. Während die beiden Proben mit kürzeren Partikeln eine sehr ähnliche Absorbanz aufweisen, was auch in der Auftragung der Fluoreszenzintensität in Abbildung 6.9 a erkennbar ist, ist die Absorbanz der Probe mit den längsten Partikeln im Vergleich ungefähr 15 mal so hoch. Dieser Faktor ist jedoch nicht in der Auftragung der maximalen Fluoreszenzintensitäten gegen die Anregungsleistung zu erkennen. Hier liegt der Faktor lediglich bei ungefähr 4 zwischen kurzen und langen Dot/Rods. Dies konnte bereits in Abbildung 5.10 bei der Auftragung der effektiven Helligkeit in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge beobachtet werden. Trotz der wesentlich stärkeren Absorption zeigen die langen Partikel im Vergleich zu den kurzen Partikeln nur eine geringfügig höhere effektive Helligkeit, da die Ensemble-Quantenausbeute wiederum mit lediglich 19 % sehr gering ist.

Die Auftragung der mit der Absorbanz Abs korrigierten durchschnittlichen maximalen Fluoreszenzintensität I_{korrr} gegen die Leistung ermöglicht eine korrektere Interpretation der Daten. Die Korrektur erfolgt über Gleichung (6.3) mit I_{max} als durchschnittliche maximale Fluoreszenzintensität

$$I_{\text{korrr}} = \frac{I_{\text{max}}}{Abs}. \quad (6.3)$$

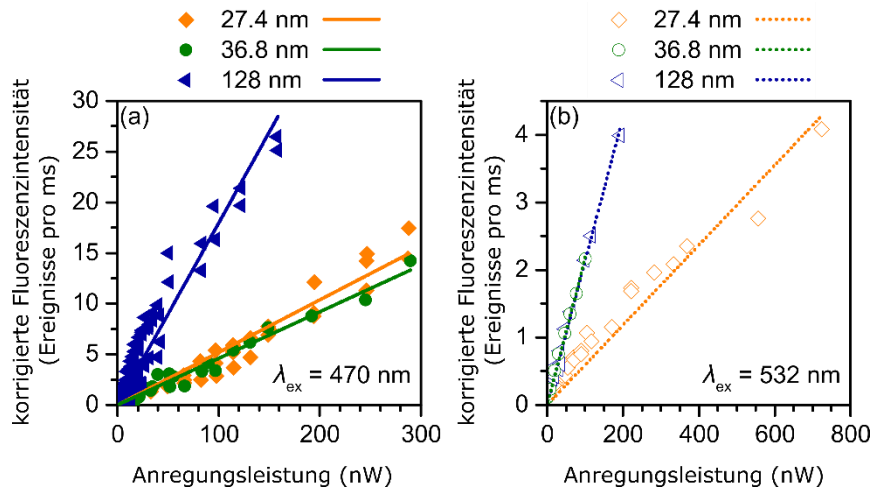


Abbildung 6.10: Auftragung der durchschnittlichen maximalen Fluoreszenzintensitäten I_{kor} gegen die Anregungsleistung für die drei Dot/Rod-Proben mit einer Länge von 27.4, 36.8 und 128 nm bei den Anregungswellenlängen (a) 470 nm und (b) 532 nm nach Korrektur mit der Absorbanz nach Gleichung (6.3).

Abbildung 6.10 zeigt die Auftragung der maximalen Fluoreszenzintensitäten gegen die Anregungsleistung nach der Korrektur mit der jeweiligen Absorbanz der Probe bei der entsprechenden Anregungswellenlänge. Da sich die Absorbanz der Proben im Bereich der Kernanregung nicht stark unterscheidet, fällt in der Auftragung der Fluoreszenzmaxima bei 532 nm kein großer Unterschied bezüglich korrigierter und unkorrigierter Daten auf. Die Absorbanzen entsprechen bei dieser Wellenlänge 0.727, 0.852 und 1.32 für die Proben mit einer Länge von 27.4, 36.8 und 128 nm. Demnach zeigen die längsten Dot/Rods die stärkste Absorbanz, was sich auch in der stärkeren Fluoreszenzintensität widerspiegelt. Nach Einbezug der Absorbanz nach Gleichung (6.3) tritt lediglich eine minimale Korrektur der absoluten Werte auf, aber die Tendenzen bleiben gleich. Bei Schalenanregung zeigt sich allerdings, dass die Probe mit den längsten Dot/Rods nach der Korrektur mit der Absorbanz einen wesentlich geringeren Anstieg der Fluoreszenzintensität aufweist als die zwei Proben mit den kürzeren Partikeln. Das heißt, dass wesentlich mehr Photonen absorbiert als emittiert werden. Dies stimmt wiederum mit den absolut bestimmten Quantenausbeuten überein, welche für Dot/Rods länger als 50 nm bei Schalenanregung sehr gering sind. Dies deutet darauf hin, dass im Schalenmaterial Effekte auftreten, die näher beleuchtet werden müssen.

Da mit Hilfe der aufgenommenen Zeitspuren und der berechneten rQA vermehrte AUGER-Mechanismen für längere Dot/Rods bei Schalenanregung ausgeschlossen werden konnten, müssen die erzeugten Ladungsträger folglich einen alternativen

Rekombinationsweg gehen. Betrachtet man weiter die Emissionsspektren der Proben aus Abbildung 5.7 und trägt diese logarithmisch auf (Abbildung 6.11), kann im niederenergetischen Bereich, beziehungsweise bei größeren Wellenlängen, eine Verbreiterung der Spektren für Dot/Rods mit längerer CdS-Schale beobachtet werden. In der Literatur wird diese Verbreiterung einer *trap*-Bande von CdSe oder CdS zugeordnet, welche von Ladungsträgerrekombinationen über Fehlstellen an der Partikeloberfläche oder an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale herrührt.¹⁷ Es wurde beobachtet, dass sich sowohl für die CdSe-Kerne als auch für die daraus resultierenden CdSe/CdS-Dot/Rods eine signifikante *trap*-Bande ausbildet. Beim sphärischen Schalenwachstum, bei dem die Schalendicke schrittweise vergrößert wurde, zeigte sich jedoch nach und nach ein Verschwinden dieser *trap*-Bande. Dies wurde auf eine hohe Einheitlichkeit und Kristallinität der Schale sowie eine verbesserte Passivierung von Grenz- und Oberfläche zurückgeführt.

In dieser Arbeit wurden immer die selben Kerne verwendet und es konnte ebenfalls eine Zunahme der Schalendicke um den CdSe-Kern mit zunehmender Schalenlänge beobachtet werden. Dies würde zunächst dafür sprechen, dass die *trap*-Bande für dickere Schalen abnimmt. Allerdings zeigt sich, dass es hingegen der Erwartung zu einer Verbreiterung der Spektren für längere und dickere Partikel kommt. Der wesentliche Unterschied zwischen den in der Literatur aufgeführten Nanopartikeln und den hier untersuchten Dot/Rods besteht in der erheblich unterschiedlichen Partikellänge. Daher wird davon ausgegangen, dass die *trap*-Bande auf die Zunahme der CdS-Schalenlänge zurückzuführen ist. Durch die längere Schale ergeben sich vermutlich vermehrt Oberflächendefekte. Solche Defekte könnten wie zuvor erwähnt (6.4) zu nicht-strahlenden Rekombinationswegen des Exzitons in der CdS-Schale führen. Diese Exziton-Rekombination würde kein *Blinking* hervorrufen, sondern lediglich die Fluoreszenzintensität und damit einhergehend die Quantenausbeute mindern. Die auftretende *trap*-Bande ist somit ebenfalls ein Indiz dafür, dass zusätzliche Rekombinationswege in der CdS-Schale auftreten, die bei Schalenanregung zu einer niedrigen Quantenausbeute für Dot/Rod-Partikel >50 nm führen.

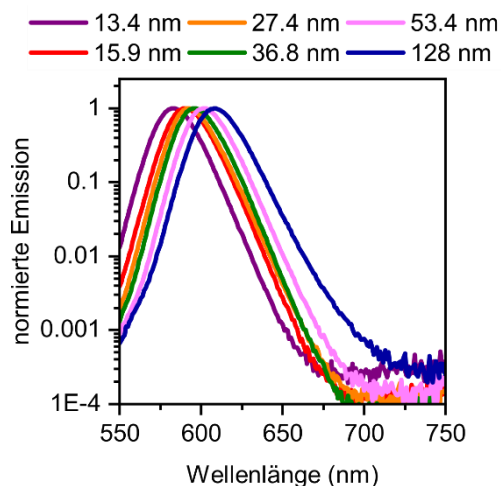


Abbildung 6.11: Normierte und logarithmisch aufgetragene Emissionsspektren der sechs untersuchten Dot/Rod-Proben zur Darstellung der *trap*-Bande.

6.6 Rekombinationsmodell

Im folgenden Kapitel wird ein Rekombinationsmodell vorgestellt, was für die Erklärung der experimentellen Ergebnisse herangezogen werden kann. Daher sollen diese Ergebnisse hier vorab noch einmal zusammengefasst werden. Die wellenlängenabhängige Quantenausbeute der Ensemble-Proben wurde im Laufe der dieser Arbeit mit verschiedenen Untersuchungen auf Einzelteilchenebene verglichen. Es sollten mögliche Ursachen herausgestellt werden, warum insbesondere Dot/Rods mit einer Schalenlänge >50 nm bei Kernanregung eine sehr hohe ($\sim 73\%$) Quantenausbeute und bei Schalenanregung hingegen nur eine verhältnismäßig geringe ($\sim 20\%$) Quantenausbeute aufweisen. Hierzu sollte unter anderem der Anteil emittierender Partikel der einzelnen Proben bei Schalenanregung untersucht werden. Bei der Synthese sehr langer Partikel könnten beispielsweise vermehrt reine CdS-Strukturen auftreten, die zwar Licht im Bereich <500 nm (Schalenanregung) absorbieren, jedoch keine Emission aufweisen. Dies würde zu einer Reduzierung der Quantenausbeute für lange Dot/Rods bei Anregung im kurzwelligen Spektralbereich führen. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass der Anteil emittierender Partikel unabhängig von der Schalenlänge ist. Hierzu wurde sowohl eine Probe mit langen Partikeln (128 nm) als auch eine mit kurzen Partikeln (27.4 nm) mittels korrelierter AFM- und PL- Messungen ausgezählt. Es zeigte sich, dass für beide Proben jeweils ein Anteil emittierender Teilchen von $\sim 81\%$ vorliegt. Somit kann eine Auswirkung nicht-emittierender Partikel auf die veränderte Quantenausbeute bei den hier vorliegenden Proben ausgeschlossen werden. In einem weiteren Schritt wurde das *Blinking*-Verhalten der Proben näher betrachtet. Hierbei sollte sich zeigen, ob die langen Proben bei Schalenanregung ein verstärktes *Blinking*

durch AUGER-Prozesse aufweisen und somit die Quantenausbeute aufgrund dieser nicht-strahlenden Prozesse reduziert wird. Hier zeigte sich für die Kernanregung ein ähnlicher Trend wie bei den Ensemble-Messungen. Je länger die Partikel werden, beziehungsweise je mehr CdS-Monolagen den CdSe-Kern einschließen und somit die Dicke der Partikel auf Höhe des Kerns erhöhen, umso besser ist dieser passiviert und nicht-strahlende Prozesse werden vermindert. Als Folge nimmt das *Blinking* ab. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Zeitspuren wurde eine sogenannte relative Quantenausbeute eingeführt, deren Wert bei einer hohen Rate an nicht-strahlenden Prozessen, das heißt an Aus-Zuständen, gering ist. Mit besserer Passivierung des Kerns werden nicht-strahlende Prozesse reduziert. Dadurch sind die Partikel häufiger und länger in einem strahlenden An-Zustand und die relative Quantenausbeute nimmt zu. Für die Proben zeigte sich bei Kernanregung somit mit zunehmendem Partikeldurchmesser sowohl eine höhere rQA als auch eine zunehmende Ensemble-Quantenausbeute. Für die Untersuchungen bei Schalenanregung konnte der Trend der Ensemble-Quantenausbeuten jedoch nicht mit Hilfe des *Blinkings* bestätigt werden. Gegen die Erwartung, dass bei den langen Dot/Rods ein erhöhtes *Blinking* bei Schalenanregung auftritt, welches die Quantenausbeute sowie die rQA reduziert, zeigten sich nahezu keine Aus-Zustände und es wurde folglich eine hohe rQA bestimmt. Dies spricht für alternative Rekombinationswege des Exzitons, welche die Fluoreszenz mindern. Aufgrund der Länge der Schale erhöht sich wahrscheinlich die Zahl der Einfangstellen entlang der CdS-Schale. Hier könnten Exzitonen, die bei der Schalenanregung weit entfernt vom Kern erzeugt werden, lokalisiert werden und anschließend nicht-strahlend rekombinieren. Im Weiteren zeigte die Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Anregungsleistung bei den leistungsabhängigen Messungen einzelner Partikel, dass lange Partikel bei Schalenanregung im Vergleich zu ihrer starken Absorbanz eine relativ niedrige Helligkeit aufweisen. Zudem konnte die logarithmische Auftragung der Emissionsspektren eine *trap*-Bande des Cadmiumsulfids für zunehmende Partikel-längen aufzeigen. Diese beiden Erkenntnisse lassen ebenfalls darauf schließen, dass neben den bekannten AUGER-Mechanismen, die aus den Untersuchungen der Zeitspuren ausgeschlossen werden konnten, alternative Rekombinationswege über Fehlstellen in der Schale vorhanden sein müssten.

Das nun vorgestellte Rekombinationsmodell soll diese verschiedenen denkbaren Rekombinationswege erklären. Es wurde mit einer auf der Effektiven-Masse-Näherung basierenden Berechnung unterstützt und liefert schließlich die Erklärung für die partikelgrößen- und wellenlängenabhängige Quantenausbeute.

Das Einfangen sowie die Rekombination von Exzitonen auf einer CdS-Oberfläche wurden bereits in der Vergangenheit untersucht. Es wurde unter anderem gezeigt, dass

CdS-Rods mit und ohne CdSe- oder ZnSe-Kern eine ultraschnelle Einfangrate von Löchern aufweisen, die weit über der Einfangrate der Elektronen liegt.^{148–150} Dadurch kann das Exziton in der CdS-Schale eingefangen werden und es erfolgt eine nicht-strahlende oder niedrig-emittierende Schalenrekombination, welche eine leichte Rotverschiebung im Vergleich zur Bandkantenemission aufweist.

Zur Erklärung der Unterschiede in den Ensemble-Quantenausbeuten bezüglich Schalenlänge und Anregungswellenlänge wurden folglich sowohl Rekombinationswege im CdSe nach Kernanregung als auch im CdS nach Schalenanregung angenommen, welche in Abbildung 6.12 a (i-iii) schematisch dargestellt sind.

Bei der (i) Kernanregung wird ein Exziton im CdSe erzeugt, welches nach der Relaxation zur Bandkante strahlend rekombinieren kann. In diesem Fall wird vom typischen An-Zustand gesprochen. Wenn allerdings ein Ladungsträger durch Fehlstellen an der Oberfläche oder im Kristall eingefangen wird, entsteht ein geladener Nanokristall, welcher dem Aus-Zustand zugeordnet wird. Nach der Erzeugung eines weiteren Exzitons im Kern wird ein sogenanntes Trion ausgebildet, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht-strahlend über einen AUGER-Prozess mit Energietransfer auf den überschüssigen Ladungsträger rekombiniert (siehe Kapitel 2.6.2). Der geladene Nanokristall kann über mehrere Anregungszyklen bestehen, bis der eingefangene Ladungsträger wieder freigesetzt wird.

Bei der Schalenanregung wird zwischen den folgenden Rekombinationswegen unterschieden. Wird das Exziton in der Schale generiert, besteht zunächst die Möglichkeit, dass die Ladungsträger in den Kern relaxieren. Wenn sie den Kern erreicht haben, ist erneut eine strahlende oder nicht-strahlende Rekombination aufgrund von AUGER-Mechanismen möglich. Das heißt, der Partikel kann zwischen einem An- und einem Aus-Zustand wechseln, je nachdem ob und wie lang die Ladungsträger durch Fehlstellen an der Oberfläche oder im Kristall eingefangen werden. Je länger die Schale wird, umso länger dauert auch die Diffusion der Ladungsträger zum Kern, wodurch längere Lebensdauern entstehen (siehe Kapitel 6.3).

Wird das Loch an der Oberfläche der CdS-Schale weit entfernt vom CdSe-Kern eingefangen, kann das Elektron zum einen allein in den Kern wandern, wodurch ein langer Zustand der Ladungsträgertrennung entsteht bis auch das Loch über einen langsamen Diffusionsprozess an der Oberfläche zum Kern gelangt ist.¹⁵⁰ Hier relaxiert es zunächst zur Bandkante und rekombiniert schließlich mit dem Elektron. Zum anderen kann das Elektron durch die anziehende COULOMB-Wechselwirkung beim eingefangenen Loch lokalisiert werden. Dadurch liegt ein oberflächengebundenes

Exziton vor, welches bevorzugt nicht-strahlend über Oberflächenzustände rekombiniert. Dieser nicht-strahlende Zustand überdauert im Vergleich zur nicht-strahlenden Rekombination über AUGER-Prozesse lediglich einen Anregungszyklus. Als Folge werden bei diesen oberflächengebundenen Exzitonen im Beobachtungszeitraum keine An- beziehungsweise Aus-Zustände detektiert, sondern es erfolgt eine Reduzierung der Fluoreszenzintensität und folglich wird auch eine Reduzierung der absolut bestimmten Quantenausbeute erhalten. Die relative Quantenausbeute, welche aus den jeweiligen Zeitspuren bestimmt wurde, kann trotz der nicht-emittierenden Exziton-Rekombination hingegen hohe Werte aufweisen, da diese lediglich durch das *Blinking* beeinflusst ist und nur relativ zur maximalen Fluoreszenzintensität betrachtet wird. Die Wahrscheinlichkeit, ob das Elektron bei Schalenanregung und Lochfang nun bevorzugt zum Kern relaxiert oder am eingefangenen Loch lokalisiert bleibt, sollte stark vom Abstand zwischen der Einfangstelle und dem CdSe-Kern abhängen. Für (ii) kleine Abstände sollte das Elektron sehr leicht zum Kern relaxieren können, wohingegen für (iii) große Abstände eher oberflächengebundene Exzitonen vorliegen und nicht-strahlende Schalenrekombinationen vorherrschen sollten. Der zweite Fall sollte bei längeren Partikeln statistisch betrachtet häufiger auftreten und damit die maximale Fluoreszenzintensität bei langen Partikeln gemindert werden.

Diese Annahmen würden auch die vorherigen Beobachtungen unterstützen. Zum einen wird auch für lange Partikel bei Schalenanregung eine sehr hohe rQA bestimmt. Dies würde unterstreichen, dass die Relaxation der Elektronen zum Kern bei langen Partikeln unwahrscheinlicher ist und damit die im Kern vorherrschenden AUGER-Mechanismen, welche zu den typischen An- und Aus-Zuständen führen, minimiert werden. Zudem zeigte sich bereits in den leistungsabhängigen Messungen (6.5), dass die Fluoreszenzintensität für lange Partikel zwar pauschal zunimmt und insbesondere bei Schalenanregung sehr hoch ist, jedoch nicht in Relation zu der Zunahme der Absorption im Bereich der Schalenanregung steht. Das heißt, dass zwar eine sehr hohe Absorption durch das hohe Schalenvolumen bei langen Partikeln zu beobachten ist, jedoch vergleichsweise wenig absorbierte Photonen auch wieder zu Fluoreszenz im Kernbereich führen. Mit dem Zusatz, dass kein verstärktes *Blinking* vorliegt, was nicht-strahlende Prozesse anzeigen würde, muss eine andere nicht-strahlende Rekombination in der Schale stattfinden, wie die Rekombination eines oberflächengebundenen Exzitons. Desweiteren kann in den logarithmisch aufgetragenen Emissionsspektren die Verbreiterung im niederenergetischen Spektralbereich beobachtet werden (Abbildung 6.11), welche auf eine *trap*-Bande des CdS hindeutet. Dies zeigt, dass eine längere Schale auch vermehrt Oberflächendefekte aufweist. Diese können wiederum vermehrt zu oberflächengebundenen Exzitonen führen.

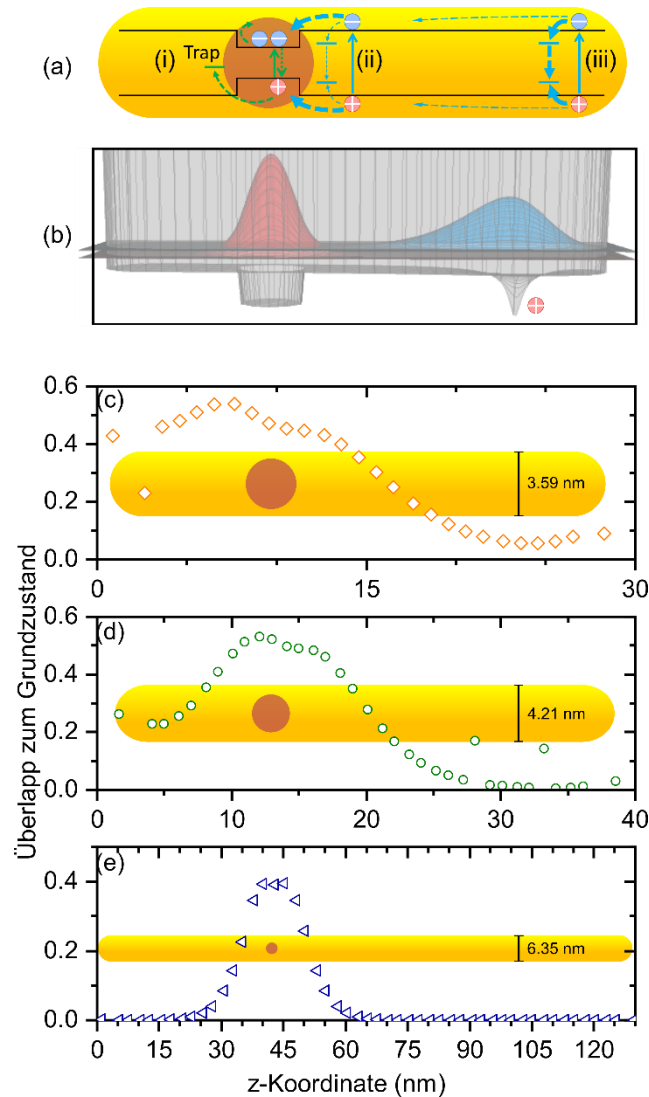


Abbildung 6.12: (a) Modellschema zur Erklärung der wellenlängenabhängigen Quantenausbeute des Ensembles mit Darstellung der verschiedenen Rekombinationswege auf der Einzelteilchenebene für (i) Kernanregung, (ii) Schalenanregung in unmittelbarer Nähe zum Kern, und (iii) Schalenanregung weit entfernt vom Kern. (b) Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilungen sowie relative Energien des ersten (rote Fläche) und zweiten (blaue Fläche) elektronischen Zustands in der Potentiallandschaft des Leitungsbandes. Das an die Oberfläche gebundene Loch resultiert aus den EMA-basierten Rechnungen. (c-e) Auftragung des Wellenfunktionsüberlapps zwischen dem zweiten Elektronenniveau und dem energetischen Grundzustand für verschiedene Positionen eines an der Oberfläche eingefangenen Lochs in CdSe/CdS-DotRods mit Schalenlängen von (c) 27.4 nm, (d) 36.8 nm und (e) 128 nm. Die Dot/Rod-Skizzen in den Graphen c-e wurden relativ zu ihren Schalenlängen skaliert.

Um den Effekt der Schalenlänge auf die unterschiedlichen Rekombinationswege zu modellieren, wurde die selbe EMA-basierte Näherung wie bei der Verschiebung der Emissionsspektren verwendet. An dieser Stelle wurden jedoch zusätzlich lokalisierte Ladungen einbezogen, welche die Potentiale des Valenz- und Leitungsbandes modifizieren und Einfangstellen in der Schale simulieren. Der Dot/Rod wurde als Zweibänder-System beschrieben und die SCHRÖDINGER-Gleichung für Elektronen und Löcher in einem dreidimensionalen räumlichen Gitter selbstkonsistent gelöst.⁶⁷ Die Berechnungen wurden von Dr. Sven-Hendrik Lohmann durchgeführt.

Abbildung 6.12 b zeigt beispielhaft die Potentiallandschaft des Leitungsbandes, die mit Hilfe des materialspezifischen Leitungsbandversatzes und einem oberflächen-gebundenen Loch, welches als + in der Abbildung markiert ist, bestimmt wurde. Das Loch wurde hierbei als positive Punktladung behandelt und bewirkt daher ein COULOMB-Potential für die Elektronen, was von dem Leitungsbandpotential überlagert ist. Zusätzlich sind die Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilungen der Elektronen im ersten (rote Fläche) und zweiten (blaue Fläche) elektronischen Zustand dargestellt.

Das Elektron kann entweder im CdSe-Bereich durch die Typ-I-Struktur der Bänder eingefangen werden. Es kann aber auch durch das COULOMB-Potential gebunden sein, welches durch eine positive Punktladung an der CdS-Oberfläche entsteht. Diese beiden Zustände liegen energetisch sehr dicht beieinander. Allerdings ist die Energie im CdSe-Bereich etwas geringer, sodass ein Elektron, was an eine Oberflächenladung gebunden ist auch in den Potentialkasten des CdSe, also in den Kern, gelangen kann, wenn dieser nicht zu weit entfernt ist. Als Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron vom COULOMB-Potential in den Kern gelangt, dient der Überlapp der Wahrscheinlichkeitsdichten. Hierbei wird die einhüllende Wellenfunktion des zweiten elektronischen Zustands mit dem elektronischen Grundzustand ohne eingefangenes Loch verglichen. Ein geringer Überlapp der Wellenfunktionen steht hierbei für einen schwachen Einfluss des Kernpotentials auf das Elektron und ein großer Überlapp für einen starken Einfluss.

Die Größe des Überlapps der einhüllenden Wellenfunktionen wurde für verschiedene Einfang-Positionen des Lochs entlang der z-Achse der Dot/Rod-Oberfläche berechnet und ist in Abbildung 6.12 für (c) einen Dot/Rod mit einer Länge von 27.4 nm, (d) einen Dot/Rod mit einer Länge von 36.8 nm, und (e) einen Dot/Rod mit einer Länge von 128 nm dargestellt. Bei den kürzesten Partikeln ist grundsätzlich ein Überlapp von mehreren Prozent zwischen den betrachteten Wellenfunktionen erkennbar, unabhängig von der Position des eingefangenen Lochs. Im Gegenzug zeigt sich, dass sich der Überlapp bei den langen Partikeln mit einer Länge von 128 nm auf unter 1 % verringert, wenn das Loch weiter als 25 nm weit entfernt vom Kern eingefangen wird. Folglich

existiert eine Art Einfangzone von ungefähr 20 nm um den CdSe-Kern, die es erlaubt, dass das Elektron in den Kern relaxiert und damit die Erzeugung eines nicht-emittierenden oberflächengebundenen Exzitons verhindert wird. In Dot/Rods mit langer CdS-Schale sollte daher der Anteil der nicht-strahlenden Schalenrekombination ansteigen. Dies bestätigt den Abfall der Ensemble-Quantenausbeuten für Dot/Rods mit Schalenlängen >40 nm bei Schalenanregung.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6.13 beispielhaft die verschiedenen berechneten Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilungen elektronischer Zustände für (a, b) kurze und (c, d) lange Dot/Rods für verschiedene Positionen eines eingefangenen Lochs dargestellt. Sowohl für die kurzen als auch die langen Dot/Rods wurde in diesem Beispiel das Loch zum einen (a, c) nah beim Kern und zum anderen (b, d) am Ende des CdS-Rods gewählt, sodass die elektronischen Zustände der zwei Extrema direkt verglichen werden können. Der erste, zweite und dritte Zustand des Elektrons im Leitungsband ist im jeweiligen Bild (a-d) durch die Nummerierung 1, 2 und 3 gekennzeichnet. Die in Abbildung 6.12 b zuvor aufgezeigte Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilung ist lediglich die dreidimensionale Darstellung der ersten und zweiten Zustände des Elektrons im Leitungsband und entspricht hier dem in Abbildung 6.13 b 1 und 2 gezeigten Projektionen.

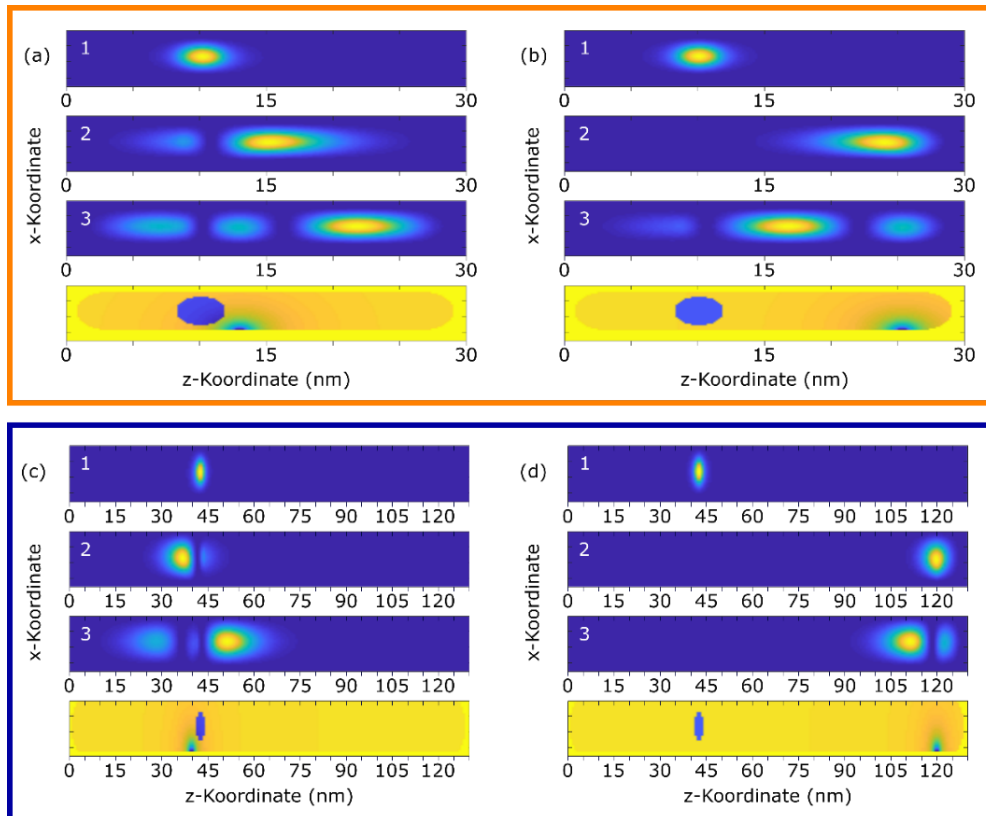


Abbildung 6.13: Wahrscheinlichkeitsdichte-Verteilungen für den jeweils ersten (1), zweiten (2), und dritten (3) Zustand des Elektrons im Leitungsband für (a, b) kurze Partikel mit einer Länge von 27.4 nm sowie für (c, d) lange Partikel mit einer Länge von 128 nm. Es wird zwischen einem eingefangenen Loch (a, c) nahe des Kerns und (b, d) weit entfernt vom Kern unterschieden. Die jeweils untere Grafik in den Darstellungen a-d veranschaulicht die potentielle Energie im Leitungsband, wobei die Potentialsenken durch den CdSe-Bereich und durch das an unterschiedlichen Stellen eingefangene Loch hervorgerufen wird.

7 Synthese und spektroskopische Untersuchung von Rod/Rod-Nanopartikeln

Zum Abschluss wird in diesem Kapitel auf die Synthese sowie die Eigenschaften von CdSe/CdS-Rod/Rods eingegangen. Hierzu wird zunächst die Darstellung elongierter CdSe-Kerne über zwei verschiedene Synthesewege erläutert. Die resultierenden CdSe-Rods dienen anschließend für das Wachstum einer zusätzlichen elongierten CdS-Schale. Auch die Rod/Rods wurden zunächst über gängige Ensemble-Experimente charakterisiert. Neben der Absorptions- und Emissionsspektroskopie wurden Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen und die Lebensdauern der Proben bestimmt. In Kapitel 7.2 wird zudem überprüft, ob die dargestellten CdSe/CdS-Rod/Rods ebenfalls eine wellenlängen- und partikelgrößenabhängige Quantenausbeute aufweisen. Das zuvor eingeführte Rekombinationsmodell sowie die zugehörigen Berechnungen werden anschließend in Kapitel 7.3 auf das System übertragen.

7.1 Rod/Rod-Proben

Während die vorherigen Experimente dieser Arbeit ausschließlich an CdSe/CdS-Dot/Rods durchgeführt wurden, sollte in diesem Kapitel die mögliche wellenlängen- und partikelgrößenabhängige Quantenausbeute von Rod/Rods untersucht sowie die Gültigkeit des eingeführten Rekombinationsmodells überprüft werden. Zunächst wurde hierzu eine Vorschrift zur Darstellung der Rod/Rods entwickelt. Zur Synthese der elongierten Kerne kamen zwei verschiedene Synthesewege zum Einsatz. Zunächst wurde basierend auf einer Synthesevorschrift von Carbone et al.¹⁹ eine doppelte *Hot-Injection*-Methode entwickelt. In einer ersten *Hot-Injection*-Synthese entstand hierbei, wie bereits bei den Dot/Rods, zunächst ein sphärischer CdSe-Kern. In einer zweiten *Hot-Injection*-Synthese wurde erneut CdSe für das Schalenwachstum verwendet. Dadurch konnten effektiv elongierte CdSe-Rods erzeugt werden. Auf diese CdSe-Rods wurde in einem dritten Schritt die elongierte CdS-Schale wie gewohnt nach Carbone et al. aufgewachsen.¹⁹

Der zweite Syntheseweg folgte der Vorschrift von Wang et al.,⁸⁶ bei der die CdSe-Rods in einer einfachen *Hot-Injection*-Methode in einem Schritt dargestellt wurden. Die anschließende Schalensynthese wurde auch hier nach Carbone et al. durchgeführt.¹⁹ Die genaue Vorschrift der unterschiedlichen Synthesewege ist Kapitel 4.3 zu entnehmen.

Abbildung 7.1 zeigt beispielhaft drei TEM-Aufnahmen elongierter CdSe-Nanopartikel, die zum einen (a) mittels doppelter *Hot-Injection*-Methode synthetisiert wurden und zum anderen (b, c) mit Hilfe der einfachen *Hot-Injection*-Methode. Für die Bestimmung der durchschnittlichen Längen und Breiten der Partikel wurden TEM-Aufnahmen herangezogen, aus denen bis zu 200 Partikel pro Probe vermessen wurden. Die Angaben zu den jeweiligen Längen und Breiten der Proben sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Wie im zugehörigen Syntheseabschnitt (Kapitel 4.3.2) beschrieben, konnte die Länge der Partikel je nach Methode durch das Konzentrationsverhältnis zwischen Kern- und Schalenmaterial oder über das molare Verhältnis zwischen den verwendeten Phosphorsäureliganden eingestellt werden.

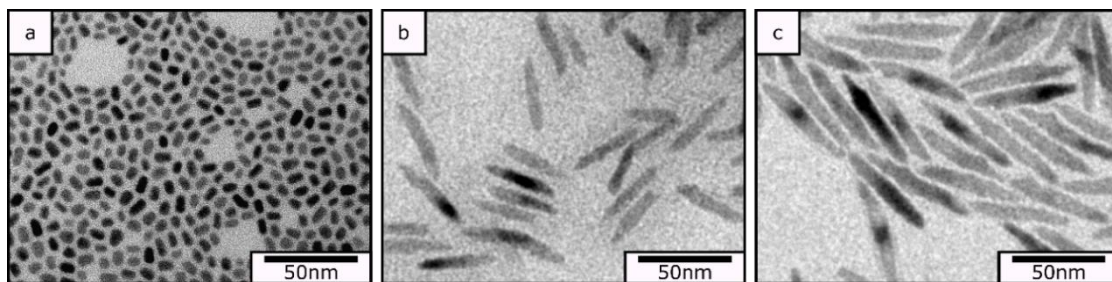


Abbildung 7.1: TEM-Aufnahmen ausgewählter elongierter CdSe-Kernproben, welche (a) mittels doppelter *Hot-Injection*-Methode oder (b und c) mit Hilfe der einfachen *Hot-Injection*-Methode synthetisiert wurden. Die durchschnittlichen Längen und Breiten betragen (a) 8.36 ± 0.9 nm und 4.6 ± 0.6 nm, (b) 37.0 ± 4.9 nm und 6.7 ± 1.0 nm, sowie (c) 57.5 ± 4.5 nm 8.1 ± 0.8 nm.

Die in Abbildung 7.1 a gezeigten CdSe-Rods wurden nach der doppelten *Hot-Injection*-Methode synthetisiert. Die Partikel zeigen nur eine leicht elongierte Form. Die Länge konnte hierbei über das Konzentrationsverhältnis von sphärischen Kernen zu Se:TOP sowie der Menge an dirigierendem HPA variiert werden. Da bei dieser Methode quasi eine Schale des gleichen halbleitenden Materials auf den sphärischen CdSe-Kern aufgewachsen wird, vergrößern sich die Partikel im Vergleich zu den Ausgangspartikeln nicht nur in der Länge, sondern auch im Durchmesser. Es konnten zwar verschieden große CdSe-Rods nach dieser Methode hergestellt werden, jedoch war das Wachstum auf eine Länge von ungefähr 15 nm beschränkt und es wurde nur eine breite Größenverteilung erzielt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher für die Synthese

längerer Partikel die einfache *Hot-Injection*-Methode gewählt, welche ohne weitere Optimierung sehr lange Partikel mit einer engen Größenverteilung lieferte. In Abbildung 7.1 b und c sind beispielhaft zwei Rod-Proben dargestellt, welche durch die einfache *Hot-Injection*-Methode synthetisiert wurden. Bei den Proben zeigt sich, dass die Enden der Rods eher spitz zulaufen und nicht so stark abgerundet sind. Die Länge der Partikel konnte ganz einfach über das molare Verhältnis zwischen den verwendeten Phosphorsäureliganden eingestellt werden. Die Synthese und die resultierende Größe der Partikel waren sehr gut kontrollierbar. Es wurden Partikel mit einer Länge von bis zu 85 nm dargestellt.

Die Emissionsspektren der drei CdSe-Rodproben sind unter Angabe ihrer Längen und der Emissionsmaxima in Abbildung 7.2 dargestellt. Wie zu erwarten lässt sich eine Verschiebung der Banden zu größeren Wellenlängen mit zunehmender Schalenlänge beziehungsweise zunehmender Schalenbreite erkennen.

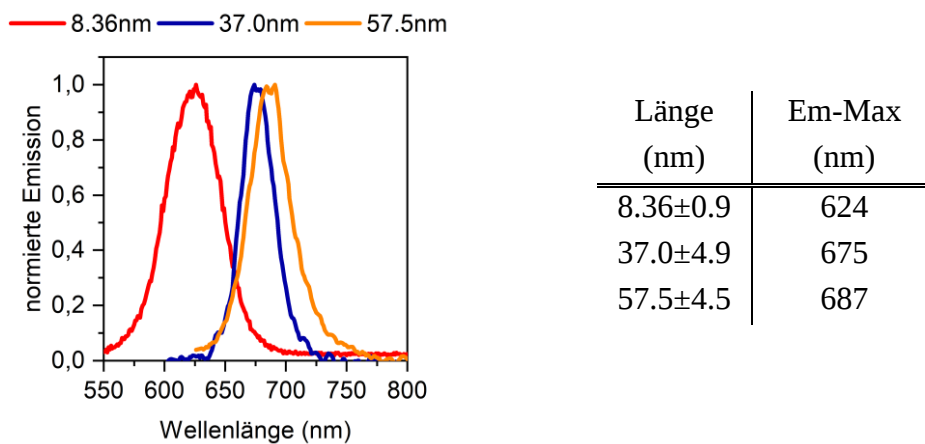


Abbildung 7.2: Emissionsspektren der drei ausgewählten CdSe-Rodproben aus Abbildung 7.1 mit einer durchschnittlichen Länge von 8.36, 37.0 und 57.5 nm.

Anschließend erfolgte das Wachstum einer CdS-Schale um die CdSe-Rods. Abbildung 7.3 zeigt beispielhaft drei CdSe/CdS Rod/Rod-Proben, die (a-b) aus Kernen der doppelten *Hot-Injection*-Methode sowie (c) aus Kernen der einfachen *Hot-Injection*-Methode synthetisiert wurden.

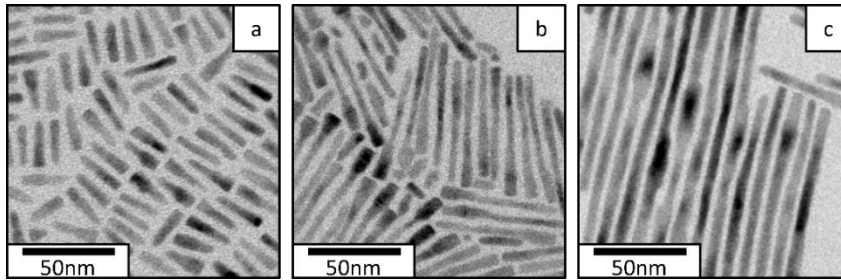


Abbildung 7.3: TEM-Aufnahmen ausgewählter Rod/Rod-Proben. (a-b) Verwendet wurden Kerne der doppelten *Hot-Injection*-Methode mit einer Länge von 8.36 ± 0.9 nm (Abbildung 7.1 a). Die resultierenden Rod/Rods weisen eine durchschnittliche Länge von (a) 22.0 ± 3.7 nm bzw. (b) 55.4 ± 7.7 nm sowie einen Durchmesser von (a) 5.7 ± 0.8 nm bzw. (b) 6.3 ± 0.6 nm auf. (c) Verwendet wurden Kerne der einfachen *Hot-Injection*-Methode mit einer Länge von 37.0 ± 4.9 nm (Abbildung 7.1 b). Die resultierenden Rod/Rods weisen eine durchschnittliche Länge von 164 ± 26 nm und einen Durchmesser von 6.8 ± 0.9 nm auf.

Die Synthese lieferte erfolgreich CdSe/CdS-Rod/Rods mit einer engen Größenverteilung. Bei der Verwendung der kürzeren CdSe-Rods (8.36 nm) aus der doppelten *Hot-Injection*-Methode war die Länge der resultierenden Rod/Rods sehr gut über die Menge an zugesetztem S:TOP zu kontrollieren und verschiedene Längen konnten erzielt werden. Bei der Verwendung der langen CdSe-Rods (37.0 nm) aus der einfachen *Hot-Injection*-Methode musste die Menge der S:TOP-Vorläuferverbindung aufgrund des bereits sehr großen Kernvolumens stark vermindert werden und trotz einer Reduzierung von 1.8 mL auf 1.0 mL S:TOP wurden Rod/Rods mit einer durchschnittlichen Länge von 164 nm erhalten. Um kürzere Partikel herzustellen, muss die Menge an S:TOP demnach noch weiter reduziert werden oder die Menge an zugesetzten Kernen wesentlich erhöht werden.

Für eine optische Untersuchung der Rod/Rod-Proben wurden sowohl Emissions- als auch Absorptionsspektren aufgenommen. Abbildung 7.4 zeigt beispielhaft die Emissionsspektren für die drei ausgewählten Rod/Rod-Proben aus Abbildung 7.3 unter Angabe ihrer Längen und der Emissionsmaxima.

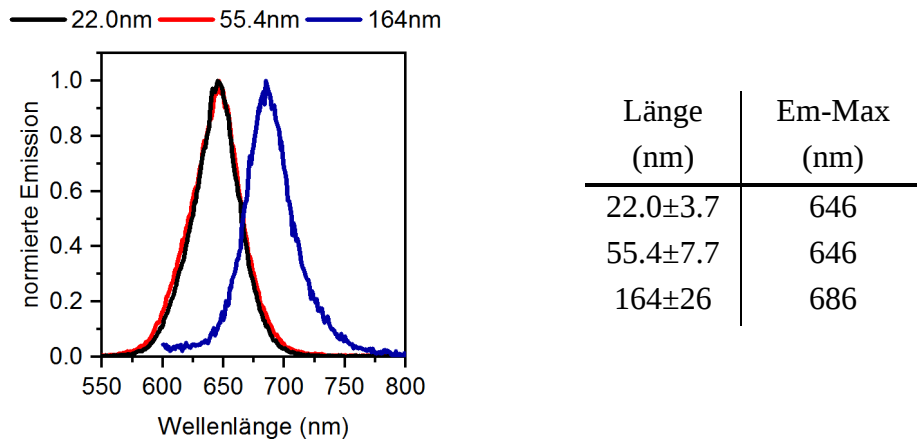


Abbildung 7.4: Emissionsspektren der drei Rod/Rod-Proben aus Abbildung 7.3 mit den durchschnittlichen Längen 22.0, 55.4 und 164 nm.

Die Emissionsspektren der Rod/Rod-Proben sind im Vergleich zu den elongierten CdSe-Rods ohne CdS-Schale zu leicht niedrigeren Energien verschoben. Das Aufwachsen der CdS-Schale führt somit auch bei diesem Halbleitersystem zu einer Veränderung der Exziton-Energie. Jedoch scheinen die unterschiedlichen Schalenlängen und Schalenbreiten der hier dargestellten Rod/Rod-Partikel mit gleichen Kernen keinen weiteren Einfluss auf die Rekombinationsenergie zu haben. Es ist zu erkennen, dass die Proben mit einer Schalenlänge von 22.0 und 55.4 nm, welche den gleichen Kern aufweisen, sich zwar im Durchmesser mit 5.7 zu 6.3 nm unterscheiden, die Emissionsspektren jedoch exakt übereinander liegen und somit die gleiche Emissionswellenlänge aufweisen.

Bei den Dot/Rod-Partikeln konnte mittels EMA-basierter Berechnungen gezeigt werden, dass die Exziton-Energie bei sphärischen CdSe-Kernen mit einem Durchmesser von 2.8 nm bei konstanter CdS-Schalendicke bis zu einer Schalenlänge von 20 nm absinkt. Zudem konnte herausgestellt werden, dass insbesondere die Anzahl der CdS-Monolagen um den Kern einen entscheidenden Einfluss auf die Exziton-Energie ausübt und hauptsächlich für die Verschiebung der Spektren verantwortlich ist. Die Rod/Rod-Proben aus Abbildung 7.4 a und b weisen bereits Längen von 22.0 nm beziehungsweise 55.4 nm auf. Zudem sind die verwendeten elongierten Kerne mit einer Länge von 8.36 nm und einer Breite von 4.6 nm wesentlich größer als in den EMA-basierten Berechnungen der Dot/Rod-Proben angenommenen. Die Strukturen zählen demnach wie bereits von Steiner et al. nachgewiesen zu den reinen Typ-I-Heterostrukturen, bei denen sowohl Loch als auch Elektron im Kern lokalisiert sind.¹¹⁶ Dadurch zeigt sowohl die Zunahme der Längen und der Durchmesser der Proben keinen weiteren Einfluss auf die Rekombinationsenergie.

Im weiteren Verlauf wurden die zwei dargestellten Rod/Rod-Partikel mit den Kernen der doppelten *Hot-Injection*-Methode näher untersucht (Abbildung 7.3 a und b), da aufgrund der gleichen Kerne eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist. Die CdSe-Kerne weisen eine durchschnittliche Länge von 8.36 nm und einen durchschnittlichen Durchmesser von 4.6 nm auf. Nach dem Schalenwachstum konnten Rod/Rod-Partikel mit einer durchschnittlichen Länge von 22.0 nm und 55.4 nm mit einem Durchmesser von 5.7 nm beziehungsweise 6.3 nm hergestellt werden. Es wurden die Quantenausbeuten der zwei Proben über einen weiten Wellenlängenbereich absolut bestimmt (Kapitel 7.2) sowie das eingeführte Rekombinationsmodell auch auf dieses Halbleitersystem übertragen (Kapitel 7.3).

7.2 Quantenausbeuten

Für die in dieser Arbeit ausführlich untersuchten Dot/Rod-Proben zeigte sich eine partikelgrößen- und wellenlängenabhängige Quantenausbeute. Während bei Wellenlängen <500 nm die Anregung der CdS-Schale überwiegt, wird bei Wellenlängen >500 nm nur das CdSe-Kernmaterial angeregt. Kürzere Partikel zeigen hierbei nahezu konstante Werte der Quantenausbeute mit variierender Anregungswellenlänge, wohingegen die Quantenausbeuten längerer Partikel eine eindeutige Divergenz zwischen Kern- und Schalenanregung aufweisen. Die Auftragung der Quantenausbeuten gegen die Anregungswellenlänge nimmt hierbei mit zunehmender Schalenlänge einen sigmoidalen Verlauf an (Abbildung 5.8 a). Werden die Quantenausbeuten direkt gegen die Schalenlänge aufgetragen (Abbildung 5.8 b), ist zu erkennen, dass sich ein Längenbereich abzeichnet, ab dem der auseinanderstrebende Trend der Quantenausbeuten beobachtet werden kann. Dieser liegt bei ungefähr 40 nm. Bei Partikeln <40 nm zeigt sich, dass die Quantenausbeuten für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen sehr ähnlich sind. Für Partikel >40 nm zeigen sich hingegen sehr niedrige Quantenausbeuten bei Schalenanregung und recht hohe Quantenausbeuten bei Kernanregung.

Werden in diesem Zusammenhang die Proben unterschiedlicher Schalenlänge miteinander verglichen, wird bei Kernanregung ein Anstieg der Quantenausbeute mit zunehmender Schalenlänge und der damit einhergehenden Zunahme des Partikeldurchmessers beobachtet, sodass die längsten Dot/Rods mit $\sim 80\%$ auch die höchste Quantenausbeute aufweisen. Diese Verbesserung der Quantenausbeuten wurde auf eine stärkere Kernpassivierung zurückgeführt, denn je mehr CdS-Monolagen den CdSe-Kern passivieren, umso effektiver können nicht-strahlende Prozesse reduziert werden. Bei dominierender Schalenanregung für Wellenlängen <500 nm zeigt sich zunächst ein ähnliches Verhalten, jedoch lässt sich die Zunahme der Quantenausbeute aufgrund

besserer Passivierung lediglich bis zu einer Partikellänge von ungefähr 40 nm beobachten. Mit weiterer Zunahme der Schalenlänge und -breite kommt es schließlich zu einem drastischen Abfall der Quantenausbeuten und die Probe mit den längsten Partikeln zeigt trotz stärkster Passivierung lediglich eine relativ geringe Quantenausbeute von ungefähr 20 %.

Dieses Verhalten wurde schließlich am CdSe/CdS Rod/Rod-System untersucht. Hierzu wurden die oben beschriebenen Proben mit einer Schalenlänge von 22.0 sowie 55.4 nm ausgewählt, sodass Partikel mit einer CdS-Schalenlänge <40 nm und Partikel mit einer CdS-Schalenlänge >40 nm verglichen werden konnten. Die Quantenausbeuten wurden in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 570 nm absolut bestimmt. Die Auftragung der Quantenausbeuten gegen die Anregungswellenlängen ist in Abbildung 7.5 dargestellt.

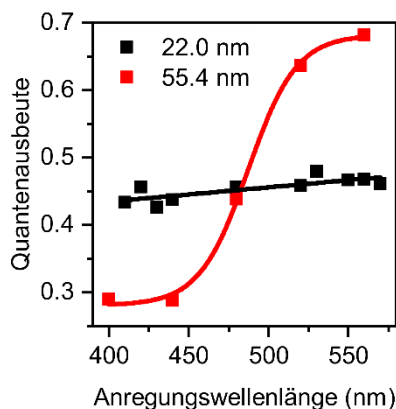


Abbildung 7.5: Auftragung der wellenlängenabhängigen Ensemble-Quantenausbeuten von zwei ausgewählten Rod/Rod-Proben unterschiedlicher Längen.

Es ist zu erkennen, dass sich die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute auch bei dieser Halbleiterstruktur wiederfinden lässt. Aufgrund der gleichen Halbleitermaterialien und der ähnlichen Struktur ist diese Beobachtung naheliegend. Auch hier kann zwischen einer reinen Kernanregung im CdSe bei Anregungswellenlängen >500 nm und einer dominanten Schalenanregung im CdS bei Anregungswellenlängen <500 nm unterschieden werden. Die Berechnungen zu dem unter 6.6 eingeführten Rekombinationsmodell zeigten für CdSe/CdS-Dot/Rods eine Grenze bei einer Schalenlänge von ungefähr 40 nm, bei der die Auswirkung der Anregungswellenlänge zum Tragen kommt. Durch die elongierte Form des CdSe-Kerns bei den hier dargestellten Rod/Rod-Proben kann es jedoch zu einer leichten Verschiebung dieser berechneten Grenze kommen. Da der elongierte Kern einen größeren Raum im Partikel

einnimmt, besitzt ein in der Schale erzeugtes Exziton potenziell eine höhere Wahrscheinlichkeit den Kern zu erreichen. Da die Partikel in Abbildung 7.5 mit einer Länge von 55.4 nm bereits den erwarteten Sprung der Quantenausbeuten zwischen Kern- und Schalenanregung aufweisen, muss die Grenze demnach irgendwo zwischen 40 und 55 nm liegen. Um das oben beschriebene Rekombinationsmodell und die zugehörigen Berechnungen zu überprüfen, wurde es im Weiteren auf das Rod/Rod-System übertragen.

7.3 Übertragenes Rekombinationsmodell

Wie bereits in Kapitel 6.6 für die CdSe/CdS-Dot/Rods gezeigt, wurde ein Rekombinationsmodell eingeführt, welches die verschiedenen Rekombinationswege erzeugter Ladungsträger im Nanopartikel erklärt. Dieses Modell wurde zusätzlich mit einer auf der Effektiven-Masse-Näherung basierenden Berechnung unterstützt und zeigt den Einfluss der CdS-Schale auf die Ensemble-Quantenausbeute.

Bei CdS-Rods mit und ohne CdSe- oder ZnSe-Kern zeigte sich eine ultraschnelle Einfangrate von Löchern,^{148–150} wodurch das erzeugte Exziton in der CdS-Schale eingefangen wird und eine nicht-strahlende oder niedrig-emittierende Schalenrekombination resultiert. Zur Erklärung der Ensemble-Quantenausbeuten von Dot/Rods mit unterschiedlichen Schalenlängen und/ oder unter Verwendung unterschiedlicher Anregungswellenlängen wurden Rekombinationswege im CdSe nach Kernanregung und im CdS nach Schalenanregung angenommen.

Den einfachsten Fall stellt hierbei die Kernanregung dar, da hier ein Exziton im CdSe erzeugt wird, welches nach Relaxation zur Bandkante strahlend rekombinieren kann. Durch Fehlstellen an der Partikeloberfläche oder im Kristall können hierbei Ladungsträger eingefangen werden, sodass auch eine nicht-strahlende Rekombination über AUGER-Prozesse erfolgen kann. Der Wechsel zwischen strahlender und nicht-strahlender Rekombination stellt das für einzelne Nanopartikel typische *Blinking* dar, bei dem zwischen konkreten An- und Aus-Zuständen unterschieden wird (2.6.3).

Bei der Schalenanregung wird das Exziton vorwiegend in der Schale generiert. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass die Ladungsträger zum Kern relaxieren, wo sie sowohl strahlend als auch nicht-strahlend rekombinieren können. Zudem kann aber auch ein in der Schale generiertes Loch an der Oberfläche eingefangen werden und das Elektron durch die anziehende COULOMB-Wechselwirkung beim Loch lokalisiert werden. Dadurch liegt ein oberflächengebundenes Exziton vor, welches bevorzugt nicht-strahlend über Oberflächenzustände rekombiniert. Es folgt eine Reduzierung der

Fluoreszenzintensität und folglich auch eine Reduzierung der absolut bestimmten Quantenausbeute. Wie bereits für die in dieser Arbeit untersuchten Dot/Rods gezeigt wurde, sollte die Wahrscheinlichkeit, ob ein oberflächengebundenes Exziton entsteht, stark vom Abstand zwischen der Einfangstelle und dem CdSe-Kern abhängen. Das Rekombinationsmodell und die damit verbundenen Berechnungen wurden zur Überprüfung auf das leicht variierte Halbleitersystem der CdSe/CdS-Rod/Rods übertragen. Betrachtet wird hierbei der Einfluss, den ein eingefangenes Loch auf ein Elektron ausübt und vergleicht es mit dem potentiellen Elektroneneinschluss, welcher vom Kern ausgeht.^{95,151} Als Maß für den Einfluss des Kernpotentials auf das lokalisierte Elektron wird der Überlapp der einhüllenden Wellenfunktionen des zweiten elektronischen Zustands mit dem elektronischen Grundzustand ohne eingefangenes Loch verwendet. Die Größe des Überlapps der einhüllenden Wellenfunktionen wurde für verschiedene Einfang-Positionen des Lochs entlang der z-Achse der Partikel-Oberfläche berechnet und ist in Abbildung 7.6 (a) für einen Rod/Rod mit einer Länge von 22.0 nm und in (b) für einen Rod/Rod mit einer Länge von 55.4 nm dargestellt.

Bei den kürzeren Partikeln ist wie bei den Dot/Rod-Proben unabhängig von der Position des eingefangenen Lochs grundsätzlich ein Überlapp von mehreren Prozent zwischen den betrachteten Wellenfunktionen erkennbar. Ebenso zeigt sich bei den längeren Rod/Rod-Proben, dass sich der Überlapp auf unter 1 % verringert, wenn das Loch weiter als 20 nm weit entfernt vom Kern eingefangen wird. Folglich existiert auch hier eine Einfangzone um den CdSe-Kern. Innerhalb dieser Einfangzone kann das Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Kern relaxieren, um dort strahlend zu rekombinieren. Außerhalb dieser Einfangzone ist es wahrscheinlicher, dass es zur Ausbildung eines oberflächengebundenen Exzitons kommt und die nicht-strahlende Schalenrekombination erfolgt. Die Einfangzone durch den hier verwendeten elongierten CdSe-Kern nimmt im Vergleich zum sphärischen Kern nicht signifikant zu. Bei wesentlich längeren Kernen könnte sich jedoch eine deutliche Zunahme der Einfangzone ergeben. Abschließend lässt sich sagen, dass bei Rod/Rod-Proben mit langer CdS-Schale unter Schalenanregung ebenfalls vermehrt oberflächengebundene Exzitonen auftreten und folglich der Anteil der nicht-strahlenden Schalenrekombination ansteigt. Dies führt wiederum zu einem Abfall der Ensemble-Quantenausbeuten bezogen auf Partikel mit einer Länge >40 nm bei Schalenanregung, analog zu den zuvor untersuchten Dot/Rod-Proben. Das Rekombinationsmodell sowie die zugehörigen Berechnungen lassen sich somit auf Rod/Rod-System übertragen.

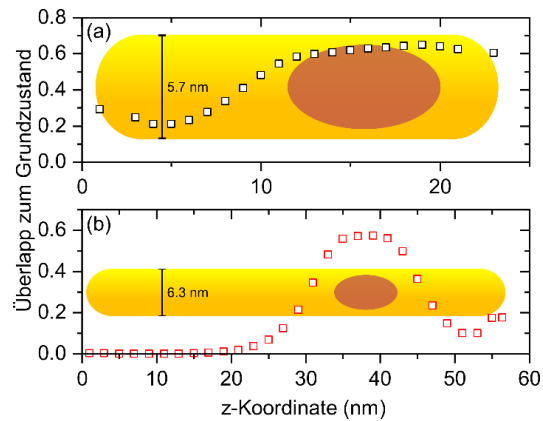


Abbildung 7.6: Auftragung des Wellenfunktionsüberlapps zwischen dem zweiten Elektronenniveau und dem energetischen Grundzustand für verschiedene Positionen eines an der Oberfläche eingefangenen Lochs in CdSe/CdS Rod/Rod-Partikeln mit einer Schalenlänge von (a) 22.0 nm und (b) 55.4 nm. Die DR-Skizzen in den Graphen wurden relativ zu ihren Schalenlängen skaliert. Die Berechnungen wurden analog zu dem in Kapitel 6.6 eingeführten Rekombinationsmodell durchgeführt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden CdSe/CdS Dot/Rod-Nanopartikeln variierender Schalenlänge- und breite detailliert optisch charakterisiert, um sowohl die Übergangsenergien als auch die Quantenausbeuten des Ensembles mit der Fluoreszenzintensität und dem *Blinking*-Verhalten einzelner Partikel zu vergleichen. Dadurch sollte eine Erklärung der partikelgrößen- und wellenlängenabhängigen Quantenausbeuten ermöglicht werden. Geißler et al. fanden heraus, dass bei einer Kernanregung der Proben im Wellenlängenbereich >500 nm ein kontinuierlicher Anstieg der Quantenausbeute mit zunehmender Partikellänge beobachtet werden kann. Bei dominanter Schalenanregung im Wellenlängenbereich <500 nm zeigte sich allerdings, dass kurze Partikel zwar ähnliche Quantenausbeuten wie bei der Kernanregung aufweisen, lange Partikel zeigten hingegen eine sehr geringe Quantenausbeute im Vergleich zur Kernanregung.

Zur optischen Charakterisierung wurden zunächst Absorptions- und Emissionsspektren der Ensemble-Proben aufgenommen. Diese zeigten eine Verschiebung der Übergangsmaxima des CdSe in den niedrigerenergetischen Bereich mit zunehmender Partikellänge. Über TEM-Aufnahmen konnte ein simultanes Wachstum der CdS-Schale sowohl in der Länge als auch der Breite herausgestellt werden. Mit Hilfe von EMA-basierten Berechnungen konnte in diesem Zusammenhang aufgezeigt werden, dass die Verschiebung der Absorptions- sowie Emissionsmaxima hauptsächlich von der Zunahme der Schalendicke um den CdSe-Kern herrührt. Wohingegen die Exzitonenergie für Partikellängen größer 20 nm keine weitere Veränderung zeigt, wird die Rekombinationsenergie des Exzitons bei einer Schalendicke unter 5 Monolagen CdS um den Kern stark beeinflusst. Dementsprechend wird der Anstieg der Quantenausbeute mit zunehmender Schalenlänge bei Kernanregung vor allem dem damit einhergehenden radialen Wachstum der Schale um den Kern und einer besseren Passivierung zugeschrieben. Für Schalenanregung zeigt sich der Anstieg der Quantenausbeuten mit zunehmender Schalendicke jedoch lediglich bis zu einer Partikellänge von ungefähr 40-50 nm. Für längere Partikel zeigt sich trotz besserer radialer Passivierung durch dickere CdS-Schalen um den Kern ein starker Abfall der Quantenausbeute.

Neben den Absorptions- und Emissionsspektren wurden Fluoreszenzzerfallskurven der Ensemble-Proben aufgenommen. Bei den resultierenden Lebensdauern kann der Effekt der passivierenden CdS-Monolagen ebenfalls verdeutlicht werden. Mit zunehmender Partikellänge steigt auch die Anzahl schützender CdS-Monolagen um den Kern an und es werden längere Lebensdauern bestimmt. Dies kann sowohl für die Kern- als auch die Schalenregung beobachtet werden und ist auf die Reduzierung nicht-strahlender Prozesse und einer daraus resultierenden Reduzierung der nicht-strahlenden Rate durch die CdS-Schale zurückzuführen. Jedoch scheinen dennoch weitere Zerfallskanäle vorhanden zu sein, da die Kurven nicht monoexponentiell angenähert werden können. Dadurch werden die Lebensdauern insbesondere bei der Kernanregung leicht gemindert. Bei der Schalenanregung hingegen können außerordentlich lange Lebensdauern bestimmt werden, was auf den Relaxationsweg der Ladungsträger durch die Schale zum Kern vor der strahlenden Rekombination zurückgeführt wurde.

Die partikelgrößen- und wellenlängenabhängigen Quantenausbeuten konnten somit nur bedingt mit einer Zunahme des Partikeldurchmessers und der besseren Kernpassivierung erklärt werden. Um das abweichende Verhalten langer Partikel bei Schalenanregung näher zu beleuchten, kamen deshalb im Weiteren Einzelpartikelmessungen zum Einsatz. Hierbei wurde zunächst eine Kombination aus konfokaler Fluoreszenzmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie verwendet, welche die Identifizierung möglicher nicht-fluoreszierender Partikel in den Proben ermöglichte. Es wurde untersucht, ob der Abfall der Quantenausbeuten für lange Partikel bei dominanter Schalenanregung auf Nebennukleate oder reine CdS-Rods zurückzuführen ist, die zwar Wellenlängen < 500 nm absorbieren, jedoch keine Emission aufweisen. Die Messungen zeigten jedoch, dass unabhängig von der Schalenlänge ein emittierender Partikelanteil von ungefähr 81 % pro Probe vorliegt und somit die niedrigen Quantenausbeuten im Ensemble bei langen Partikeln nicht mit Hilfe von nicht-fluoreszierenden Partikeln erklärt werden können.

Desweiteren wurde das charakteristische *Blinking* einzelner Partikel verschiedener Proben untersucht. Es zeigte sich insbesondere bei Partikeln mit langer CdS-Schale ein geringes *Blinking*, welches zudem unabhängig von der Anregungswellenlänge ist. Da die Quantenausbeute hingegen stark wellenlängenabhängig ist, kann der An-Zeiten-Anteil einzelner Partikel keine Aussage über die Quantenausbeute im Ensemble liefern. Zur besseren Vergleichbarkeit der Zeitspuren wurde in dieser Arbeit eine relative Quantenausbeute (rQA) eingeführt, welche die gemessene Fluoreszenzintensität ins Verhältnis zur maximalen Fluoreszenzintensität eines einzelnen Dot/Rod-Partikels setzt, welche von der Exziton-Rekombination im Kern herrührt. Hierbei ist nicht von Bedeutung, ob das Exziton durch Kernanregung bereits im Kern erzeugt wurde oder

nach der Schalenanregung zunächst zum Kern relaxieren muss. Auch hier werden die hohen rQA für lange Partikel einer besseren Passivierung des CdSe-Kerns durch die radiale Zunahme der Schale im Bereich des Kerns zugeschrieben. Da eine Zeitspur nur die Exziton-Rekombination im Kern betrachtet, wird diese auch nur durch die in dieser Arbeit diskutierten AUGER-Mechanismen beeinflusst. Jedoch sind auch weitere Rekombinationswege des Exzitons denkbar. Diese wurden in einem Rekombinationsmodell zusammengefasst und näher beleuchtet. Der Abfall der Ensemble-Quantenausbeute für lange Partikel bei Schalenanregung wird hierbei einer nicht-strahlenden Exziton-Rekombination in der Schale zugeschrieben, die in Konkurrenz zur Exziton-Rekombination im Kern nach vorheriger Relaxation steht. Diese nicht-strahlende Schalenrekombination hängt dabei von der Entfernung des erzeugten Exzitons zum Kern ab und ist wahrscheinlicher, wenn das Exziton weit entfernt vom Kern vorliegt. Zur Unterstützung des Modells wurden erneut Berechnungen basierend auf der Effektiven-Masse-Näherung herangezogen. Die Berechnungen zeigen, dass eine Art Einfangzone für Elektronen und Löcher von ungefähr 20 nm um den CdSe-Kern besteht. Je länger die einhüllende Schale ist und je weiter entfernt die Ladungsträger vom Kern erzeugt werden, umso geringer ist die Auswirkung dieser Einfangzone auf die Ladungsträger. Dadurch können vorhandene Löcher in der CdS-Schale leichter verhindern, dass Elektronen zum CdSe-Kern relaxieren, um dort zu rekombinieren. Stattdessen entstehen oberflächengebundene Exzitonen, die vorzugsweise nicht-strahlend über Oberflächenzustände rekombinieren und die Quantenausbeute reduzieren. Dadurch sinkt die Ensemble-Quantenausbeute für lange Partikel bei Schalenanregung. Folglich lässt sich sagen, dass die optimale Länge für Dot/Rod-Partikel bei ungefähr 40 nm liegt, da hier der Vorteil eines hohen Absorptionsquerschnitts des CdS mit dem einer hohen Quantenausbeute vereint werden kann.

Das Rekombinationsmodell mit den zugehörigen Rechnungen konnte abschließend auf CdSe/CdS Rod/Rod-Partikel übertragen werden. Auch hier konnte eine wellenlängen- und partikelgrößenabhängige Quantenausbeute beobachtet werden, die mit Hilfe einer Einfangzone für Ladungsträger um den Kern und einer nicht-strahlenden Rekombination von oberflächengebundenen Exzitonen erklärt werden kann.

Literaturverzeichnis

- (1) Goesmann, H.; Feldmann, C. Nanopartikuläre Funktionsmaterialien. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (8), 1402–1437. <https://doi.org/10.1002/ange.200903053>.
- (2) Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **1996**, *53* (24), 16338–16346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16338>.
- (3) Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (14), 2854–2860. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>.
- (4) He, G. S.; Yong, K.-T.; Zheng, Q.; Sahoo, Y.; Baev, A.; Ryasnyanskiy, A. I.; Prasad, P. N. Multi-Photon Excitation Properties of CdSe Quantum Dots Solutions and Optical Limiting Behavior in Infrared Range. *Opt. Express* **2007**, *15* (20), 12818–12833. <https://doi.org/10.1364/OE.15.012818>.
- (5) Chen, O.; Zhao, J.; Chauhan, V. P.; Cui, J.; Wong, C.; Harris, D. K.; Wei, H.; Han, H.-S.; Fukumura, D.; Jain, R. K.; Bawendi, M. G. Compact High-Quality CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals with Narrow Emission Linewidths and Suppressed Blinking. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 445–451. <https://doi.org/10.1038/nmat3539>.
- (6) Resch-Genger, U.; Grabolle, M.; Cavaliere-Jaricot, S.; Nitschke, R.; Nann, T. Quantum Dots versus Organic Dyes as Fluorescent Labels. *Nat. Methods* **2008**, *5* (9), 763–775. <https://doi.org/10.1038/nmeth.1248>.
- (7) Larson, D. R.; Zipfel, W. R.; Williams, R. M.; Clark, S. W.; Bruchez, M. P.; Wise, F. W.; Webb, W. W. Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo. *Science* **2003**, *300* (5624), 1434–1436. <https://doi.org/10.1126/science.1083780>.
- (8) Kim, T. H.; Cho, K. S.; Lee, E. K.; Lee, S. J.; Chae, J.; Kim, J. W.; Kim, D. H.; Kwon, J. Y.; Amaratunga, G.; Lee, S. Y.; Choi, B. L.; Kuk, Y.; Kim, J. M.; Kim, K. Full-Colour Quantum Dot Displays Fabricated by Transfer Printing. *Nat. Photonics* **2011**, *5* (3), 176–182. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.12>.
- (9) Yang, Y.; Zheng, Y.; Cao, W.; Titov, A.; Hyvonen, J.; Manders, J. R.; Xue, J.; Holloway, P. H.; Qian, L. High-Efficiency Light-Emitting Devices Based on Quantum Dots with Tailored Nanostructures. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 259–266. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.36>.
- (10) Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (2), 468–471. <https://doi.org/10.1021/jp9530562>.

- (11) Chilla, G.; Kipp, T.; Menke, T.; Heitmann, D.; Nikolic, M.; Frömsdorf, A.; Kornowski, A.; Förster, S.; Weller, H. Direct Observation of Confined Acoustic Phonons in the Photoluminescence Spectra of a Single CdSe-CdS-ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystal. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (5), 057403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.057403>.
- (12) Vezzoli, S.; Manceau, M.; Leménager, G.; Glorieux, Q.; Giacobino, E.; Carbone, L.; De Vittorio, M.; Bramati, A. Exciton Fine Structure of CdSe/CdS Nanocrystals Determined by Polarization Microscopy at Room Temperature. *ACS Nano* **2015**, *9* (8), 7992–8003. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01354>.
- (13) Dong, B.; Soetikno, B. T.; Chen, X.; Backman, V.; Sun, C.; Zhang, H. F. Parallel Three-Dimensional Tracking of Quantum Rods Using Polarization-Sensitive Spectroscopic Photon Localization Microscopy. *ACS Photonics* **2017**, *4* (7), 1747–1752. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00294>.
- (14) Talapin, D. V.; Koeppe, R.; Götzinger, S.; Kornowski, A.; Lupton, J. M.; Rogach, A. L.; Benson, O.; Feldmann, J.; Weller, H. Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality. *Nano Lett.* **2003**, *3* (12), 1677–1681. <https://doi.org/10.1021/nl034815s>.
- (15) Müller, J.; Lupton, J. M.; Lagoudakis, P. G.; Schindler, F.; Koeppe, R.; Rogach, A. L.; Feldmann, J.; Talapin, D. V.; Weller, H. Wave Function Engineering in Elongated Semiconductor Nanocrystals with Heterogeneous Carrier Confinement. *Nano Lett.* **2005**, *5* (10), 2044–2049. <https://doi.org/10.1021/nl051596x>.
- (16) Kraus, R. M.; Lagoudakis, P. G.; Rogach, A. L.; Talapin, D. V.; Weller, H.; Lupton, J. M.; Feldmann, J. Room-Temperature Exciton Storage in Elongated Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98* (1), 017401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.017401>.
- (17) Coropceanu, I.; Rossinelli, A.; Caram, J. R.; Freyria, F. S.; Bawendi, M. G. Slow-Injection Growth of Seeded CdSe/CdS Nanorods with Unity Fluorescence Quantum Yield and Complete Shell to Core Energy Transfer. *ACS Nano* **2016**, *10* (3), 3295–3301. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06772>.
- (18) Talapin, D. V.; Nelson, J. H.; Shevchenko, E. V.; Aloni, S.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P. Seeded Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Nanoheterostructures with Rod and Tetrapod Morphologies. *Nano Lett.* **2007**, *7* (10), 2951–2959. <https://doi.org/10.1021/nl072003g>.
- (19) Carbone, L.; Nobile, C.; De Giorgi, M.; Sala, F. D.; Morello, G.; Pompa, P.; Hytch, M.; Snoeck, E.; Fiore, A.; Franchini, I. R.; Nadasan, M.; Silvestre, A. F.; Chiodo, L.; Kudera, S.; Cingolani, R.; Krahn, R.; Manna, L. Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach. *Nano Lett.* **2007**, *7* (10), 2942–2950. <https://doi.org/10.1021/nl0717661>.
- (20) Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Murray, C. B.; Kornowski, A.; Förster, S.; Weller, H. CdSe and CdSe/CdS Nanorod Solids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12984–12988. <https://doi.org/10.1021/ja046727v>.

- (21) Persano, A.; De Giorgi, M.; Fiore, A.; Cingolani, R.; Manna, L.; Cola, A.; Krahné, R. Photoconduction Properties in Aligned Assemblies of Colloidal CdSe/CdS Nanorods. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1646–1652. <https://doi.org/10.1021/nn901575r>.
- (22) Ocier, C. R.; Smilgies, D.-M.; Robinson, R. D.; Hanrath, T. Reconfigurable Nanorod Films: An in Situ Study of the Relationship between the Tunable Nanorod Orientation and the Optical Properties of Their Self-Assembled Thin Films. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2659–2665. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00503>.
- (23) Geißler, D.; Würth, C.; Wolter, C.; Weller, H.; Resch-Genger, U. Excitation Wavelength Dependence of the Photoluminescence Quantum Yield and Decay Behavior of CdSe/CdS Quantum Dot/Quantum Rods with Different Aspect Ratios. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (19), 12509–12516. <https://doi.org/10.1039/C7CP02142A>.
- (24) Ebenstein, Y.; Mokari, T.; Banin, U. Fluorescence Quantum Yield of CdSe/ZnS Nanocrystals Investigated by Correlated Atomic-Force and Single-Particle Fluorescence Microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (21), 4033–4035. <https://doi.org/10.1063/1.1482785>.
- (25) Hoy, J.; Morrison, P. J.; Steinberg, L. K.; Buhro, W. E.; Loomis, R. A. Excitation Energy Dependence of the Photoluminescence Quantum Yields of Core and Core/Shell Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (12), 2053–2060. <https://doi.org/10.1021/jz4004735>.
- (26) Resch-Genger, U. Excitation energy dependence of the photoluminescence quantum yield of core/shell CdSe/CdS quantum dots and correlation with circular dichroism. **2017**.
- (27) Hoheisel, W.; Colvin, V. L.; Johnson, C. S.; Alivisatos, A. P. Threshold for Quasicontinuum Absorption and Reduced Luminescence Efficiency in CdSe Nanocrystals. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8455–8460. <https://doi.org/10.1063/1.468107>.
- (28) Tonti, D.; van Mourik, F.; Chergui, M. On the Excitation Wavelength Dependence of the Luminescence Yield of Colloidal CdSe Quantum Dots. *Nano Lett.* **2004**, *4* (12), 2483–2487. <https://doi.org/10.1021/nl0486057>.
- (29) Wu, K.; Hill, L. J.; Chen, J.; McBride, J. R.; Pavlopolous, N. G.; Richey, N. E.; Pyun, J.; Lian, T. Universal Length Dependence of Rod-to-Seed Exciton Localization Efficiency in Type I and Quasi-Type II CdSe@CdS Nanorods. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 4591–4599. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01245>.
- (30) Würth, C.; Geißler, D.; Resch-Genger, U. Quantification of Anisotropy-Related Uncertainties in Relative Photoluminescence Quantum Yield Measurements of Nanomaterials--Semiconductor Quantum Dots and Rods. *Z. Für Phys. Chem.* **2015**, *229*, 153–165. <https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0626>.
- (31) Ostermann, J.; Merkl, J.-P.; Flessau, S.; Wolter, C.; Kornowski, A.; Schmidtke, C.; Pietsch, A.; Kloust, H.; Feld, A.; Weller, H. Controlling the Physical and Biological Properties of Highly Fluorescent Aqueous Quantum Dots Using Block Copolymers of Different Size and Shape. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 9156–9167. <https://doi.org/10.1021/nn4037859>.

- (32) Resch-Genger, U.; DeRose, P. C. Characterization of Photoluminescence Measuring Systems (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (8), 1815–1835. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-07-07>.
- (33) Grabolle, M.; Speles, M.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Eychmüller, A.; Resch-Genger, U. Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (15), 6285–6294. <https://doi.org/10.1021/ac900308v>.
- (34) Slater, J. C.; Koster, G. F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Phys. Rev.* **1954**, *94* (6), 1498–1524. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1498>.
- (35) Goringe, C. M.; Bowler, D. R.; Hernández, E. Tight-Binding Modelling of Materials. *Rep. Prog. Phys.* **1997**, *60* (12), 1447–1512. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/60/12/001>.
- (36) Riedel, E.; Meyer, H.-J. *Allgemeine Und Anorganische Chemie*, 12th ed.; De Gruyter Studium; De Gruyter: Berlin, 2018.
- (37) Chestnoy, N.; Hull, R.; Brus, L. E. Higher Excited Electronic States in Clusters of ZnSe, CdSe, and ZnS: Spin-orbit, Vibronic, and Relaxation Phenomena. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85* (4), 2237–2242. <https://doi.org/10.1063/1.451119>.
- (38) Rubio-Ponce, A.; Olgún, D.; Hernández-Calderón, I. Calculation of the Effective Masses of II-VI Semiconductor Compounds. *Superf. Vacío* **2003**, *16* (2), 26–28.
- (39) Klimov, V. I. *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties*; CRC Press: New York, 2003.
- (40) Madelung, O.; Rössler, U.; Schulz, M. *Landolt-Börnstein, Group III Condensed Matter Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*; Springer: Berlin, 1999; Vol. 41B: II-VI and I-V Compounds; Semimagnetic Compounds.
- (41) Yu, P. Y.; Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors - Physics and Materials Properties*, 3rd ed.; Springer: Berlin, 2010.
- (42) Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **1996**, *271* (5251), 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>.
- (43) Alivisatos, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 13226–13239. <https://doi.org/10.1021/jp9535506>.
- (44) Rossetti, R.; Ellison, J. L.; Gibson, J. M.; Brus, L. E. Size Effects in the Excited Electronic States of Small Colloidal CdS Crystallites. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (9), 4464–4469. <https://doi.org/10.1063/1.447228>.
- (45) Efros, A. L. Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres. *Sov. Phys. Semiconductors* **1982**, *16* (7), 772–775.

- (46) Atkins, P. W.; de Paula, J. *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
- (47) Brus, L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (12), 2555–2560. <https://doi.org/10.1021/j100403a003>.
- (48) Brus, L. E. Electron–Electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (9), 4403–4409. <https://doi.org/10.1063/1.447218>.
- (49) Rabouw, F. T.; de Mello Donega, C. Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Top. Curr. Chem. Z* **2016**, *374* (5). <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0060-0>.
- (50) Kyhm, K.; Kim, J. H.; Kim, S. M.; Yang, H. Gain Dynamics and Excitonic Transition in CdSe Colloidal Quantum Dots. *Opt. Mater.* **2007**, *30* (1), 158–160. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.036>.
- (51) Meulenbergh, R. W.; Lee, J. R. I.; Wolcott, A.; Zhang, J. Z.; Terminello, L. J.; van Buuren, T. Determination of the Exciton Binding Energy in CdSe Quantum Dots. *ACS Nano* **2009**, *3* (2), 325–330. <https://doi.org/10.1021/nn8006916>.
- (52) Arthur, E.; Lucky, A. T. Synthesis and Characterization of Cds and Cdse Quantum Dots by UV-VIS Spectroscopy. *J. Emerg. Trends Eng. Appl. Sci. JETEAS* **2013**, *4* (2), 273–280.
- (53) Kurian, P.; Vijayan, C.; Sathiyamoorthy, K.; Suchand Sandeep, C.; Philip, R. Excitonic Transitions and Off-Resonant Optical Limiting in CdS Quantum Dots Stabilized in a Synthetic Glue Matrix. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2* (11), 561–568. <https://doi.org/10.1007/s11671-007-9099-8>.
- (54) Titova, L. V.; Hoang, T. B.; Jackson, H. E.; Smith, L. M.; Yarrison-Rice, J. M.; Lensch, J. L.; Lauhon, L. J. Low-Temperature Photoluminescence Imaging and Time-Resolved Spectroscopy of Single CdS Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (5), 053119. <https://doi.org/10.1063/1.2266414>.
- (55) Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- (56) Xie, R.; Kolb, U.; Li, J.; Basché, T.; Mews, A. Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe–Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS Multishell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (20), 7480–7488. <https://doi.org/10.1021/ja042939g>.
- (57) Weller, H.; Vossmeier, T.; Eychmüller, A.; Mews, A.; Katsikas, L.; Reck, G. Nanocrystals of II-VI Semiconductor Materials. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **1994**, 358. <https://doi.org/10.1557/PROC-358-213>.

- (58) Hadar, I.; Philbin, J. P.; Panfil, Y. E.; Neyshadt, S.; Lieberman, I.; Eshet, H.; Lazar, S.; Rabani, E.; Banin, U. Semiconductor Seeded Nanorods with Graded Composition Exhibiting High Quantum-Yield, High Polarization, and Minimal Blinking. *Nano Lett.* **2017**, *17* (4), 2524–2531. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00254>.
- (59) Mekis, I.; Talapin, D. V.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core–Shell Nanocrystals via Organometallic and “Greener” Chemical Approaches. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (30), 7454–7462. <https://doi.org/10.1021/jp0278364>.
- (60) Mokari, T.; Banin, U. Synthesis and Properties of CdSe/ZnS Core/Shell Nanorods. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (20), 3955–3960. <https://doi.org/10.1021/cm034173+>.
- (61) Jia, G.; Banin, U. A General Strategy for Synthesizing Colloidal Semiconductor Zinc Chalcogenide Quantum Rods. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (31), 11121–11127. <https://doi.org/10.1021/ja505541q>.
- (62) Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. Shape Control of Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *J. Clust. Sci.* **2002**, *13* (4), 521–532. <https://doi.org/10.1023/A:1021175612112>.
- (63) Li, Z.; Kurtulus, Ö.; Fu, N.; Wang, Z.; Kornowski, A.; Pietsch, U.; Mews, A. Controlled Synthesis of CdSe Nanowires by Solution–Liquid–Solid Method. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (22), 3650–3661. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900569>.
- (64) Li, Z.; Ma, X.; Sun, Q.; Wang, Z.; Liu, J.; Zhu, Z.; Qiao, S. Z.; Smith, S. C.; Lu, G. (Max); Mews, A. Synthesis and Characterization of Colloidal Core–Shell Semiconductor Nanowires. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (27), 4325–4331. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000734>.
- (65) Wang, Z.; Li, Z.; Kornowski, A.; Ma, X.; Myalitsin, A.; Mews, A. Solution–Liquid–Solid Synthesis of Semiconductor Nanowires Using Clusters as Single-Source Precursors. *Small* **2011**, *7* (17), 2464–2468. <https://doi.org/10.1002/sml.201100343>.
- (66) Myalitsin, A.; Strelow, C.; Wang, Z.; Li, Z.; Kipp, T.; Mews, A. Diameter Scaling of the Optical Band Gap in Individual CdSe Nanowires. *ACS Nano* **2011**, *5* (10), 7920–7927. <https://doi.org/10.1021/nn202199f>.
- (67) Franz, D.; Reich, A.; Strelow, C.; Wang, Z.; Kornowski, A.; Kipp, T.; Mews, A. Quantum-Confined Emission and Fluorescence Blinking of Individual Exciton Complexes in CdSe Nanowires. *Nano Lett.* **2014**, *14* (11), 6655–6659. <https://doi.org/10.1021/nl503331t>.
- (68) Nasilowski, M.; Mahler, B.; Lhuillier, E.; Ithurria, S.; Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10934–10982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00164>.
- (69) Gerdes, F.; Navío, C.; Juárez, B. H.; Klinke, C. Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets. *Nano Lett.* **2017**, *17* (7), 4165–4171. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00937>.

- (70) Kobylinski, M. M.; Ruhmlieb, C.; Kornowski, A.; Mews, A. Hexagonally Shaped Two-Dimensional Tin(II)Sulfide Nanosheets: Growth Model and Controlled Structure Formation. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (10), 5784–5795. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12567>.
- (71) Mahler, B.; Nadal, B.; Bouet, C.; Patriarche, G.; Dubertret, B. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (45), 18591–18598. <https://doi.org/10.1021/ja307944d>.
- (72) Cassette, E.; Mahler, B.; Guigner, J.-M.; Patriarche, G.; Dubertret, B.; Pons, T. Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 6741–6750. <https://doi.org/10.1021/nn3024255>.
- (73) Ithurria, S.; Tessier, M. D.; Mahler, B.; Lobo, R. P. S. M.; Dubertret, B.; Efros, A. L. Colloidal Nanoplatelets with Two-Dimensional Electronic Structure. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (12), 936–941. <https://doi.org/10.1038/nmat3145>.
- (74) Ithurria, S.; Dubertret, B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16504–16505. <https://doi.org/10.1021/ja807724e>.
- (75) Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (46), 9463–9475. <https://doi.org/10.1021/jp971091y>.
- (76) Donegá, C. de M. Synthesis and Properties of Colloidal Heteronanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1512–1546. <https://doi.org/10.1039/C0CS00055H>.
- (77) Borys, N. J.; Walter, M. J.; Huang, J.; Talapin, D. V.; Lupton, J. M. The Role of Particle Morphology in Interfacial Energy Transfer in CdSe/CdS Heterostructure Nanocrystals. *Science* **2010**, *330* (6009), 1371–1374. <https://doi.org/10.1126/science.1198070>.
- (78) Coe, S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M.; Bulović, V. Electroluminescence from Single Monolayers of Nanocrystals in Molecular Organic Devices. *Nature* **2002**, *420* (6917), 800–803. <https://doi.org/10.1038/nature01217>.
- (79) Zhong, H.; Zhou, Y.; Yang, Y.; Yang, C.; Li, Y. Synthesis of Type II CdTe–CdSe Nanocrystal Heterostructured Multiple-Branched Rods and Their Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (17), 6538–6543. <https://doi.org/10.1021/jp0709407>.
- (80) Koberling, F.; Kolb, U.; Philipp, G.; Potapova, I.; Basché, T.; Mews, A. Fluorescence Anisotropy and Crystal Structure of Individual Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (30), 7463–7471. <https://doi.org/10.1021/jp027800b>.
- (81) Deng, Z.; Cao, L.; Tang, F.; Zou, B. A New Route to Zinc-Blende CdSe Nanocrystals: Mechanism and Synthesis. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (35), 16671–16675. <https://doi.org/10.1021/jp052484x>.

- (82) Bandaranayake, R. J.; Wen, G. W.; Lin, J. Y.; Jiang, H. X.; Sorensen, C. M. Structural Phase Behavior in II–VI Semiconductor Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (6), 831–833. <https://doi.org/10.1063/1.115458>.
- (83) Peng, Z. A.; Peng, X. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (7), 1389–1395. <https://doi.org/10.1021/ja0027766>.
- (84) Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. Shape Control of CdSe Nanocrystals. *Nature* **2000**, *404* (6773), 59–61. <https://doi.org/10.1038/35003535>.
- (85) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- (86) Wang, W.; Banerjee, S.; Jia, S.; Steigerwald, M. L.; Herman, I. P. Ligand Control of Growth, Morphology, and Capping Structure of Colloidal CdSe Nanorods. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (10), 2573–2580. <https://doi.org/10.1021/cm0705791>.
- (87) Scher Erik C.; Manna Liberato; Alivisatos A. Paul. Shape Control and Applications of Nanocrystals. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* **2003**, *361* (1803), 241–257. <https://doi.org/10.1098/rsta.2002.1126>.
- (88) Peng, Z. A.; Peng, X. Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (13), 3343–3353. <https://doi.org/10.1021/ja0173167>.
- (89) Manthiram, K.; Beberwyck, B. J.; Talapin, D. V.; Alivisatos, A. P. Seeded Synthesis of CdSe/CdS Rod and Tetrapod Nanocrystals. *J. Vis. Exp. JoVE* **2013**, No. 82. <https://doi.org/10.3791/50731>.
- (90) Carbone, L.; Kudera, S.; Carlino, E.; Parak, W. J.; Giannini, C.; Cingolani, R.; Manna, L. Multiple Wurtzite Twinning in CdTe Nanocrystals Induced by Methylphosphonic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (3), 748–755. <https://doi.org/10.1021/ja054893c>.
- (91) Puzder, A.; Williamson, A. J.; Zaitseva, N.; Galli, G.; Manna, L.; Alivisatos, A. P. The Effect of Organic Ligand Binding on the Growth of CdSe Nanoparticles Probed by Ab Initio Calculations. *Nano Lett.* **2004**, *4* (12), 2361–2365. <https://doi.org/10.1021/nl0485861>.
- (92) Rempel, J. Y.; Trout, B. L.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. Density Functional Theory Study of Ligand Binding on CdSe (0001), (000 $\bar{1}$), and (1120) Single Crystal Relaxed and Reconstructed Surfaces: Implications for Nanocrystalline Growth. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (36), 18007–18016. <https://doi.org/10.1021/jp064051f>.
- (93) Stokes, G. G. XXX. On the Change of Refrangibility of Light. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1852**, *142*, 463–562. <https://doi.org/10.1098/rstl.1852.0022>.

- (94) Burda, C.; Link, S.; Mohamed, M.; El-Sayed, M. The Relaxation Pathways of CdSe Nanoparticles Monitored with Femtosecond Time-Resolution from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (49), 12286–12292. <https://doi.org/10.1021/jp0124589>.
- (95) Lohmann, S.-H.; Harder, P.; Bourier, F.; Strelow, C.; Mews, A.; Kipp, T. Influence of Interface-Driven Strain on the Spectral Diffusion Properties of Core/Shell CdSe/CdS Dot/Rod Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (8), 5099–5109. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12253>.
- (96) Efros, A. L. Nanocrystals: Almost Always Bright. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (8), 612–613. <https://doi.org/10.1038/nmat2239>.
- (97) Efros, A. L.; Nesbitt, D. J. Origin and Control of Blinking in Quantum Dots. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (8), 661–671. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.140>.
- (98) Klimov, V. I. Nanocrystal Quantum Dots - From Fundamental Photophysics to Multicolor Lasing. *Los Alamos Sci.* **2003**, *28*, 215–220.
- (99) Hendry, E.; Koeberg, M.; Wang, F.; Zhang, H.; de Mello Donegá, C.; Vanmaekelbergh, D.; Bonn, M. Direct Observation of Electron-to-Hole Energy Transfer in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (5), 057408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.057408>.
- (100) Xu, S.; Mikhailovsky, A. A.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. Hole Intraband Relaxation in Strongly Confined Quantum Dots: Revisiting the “phonon Bottleneck” Problem. *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (4), 045319. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045319>.
- (101) Brokmann, X.; Messin, G.; Desbiolles, P.; Giacobino, E.; Dahan, M.; Hermier, J. P. Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots as Single-Photon Sources. *New J. Phys.* **2004**, *6*, 99–99. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/6/1/099>.
- (102) Fisher, B.; Caruge, J. M.; Zehnder, D.; Bawendi, M. Room-Temperature Ordered Photon Emission from Multiexciton States in Single CdSe Core-Shell Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94* (8), 087403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.087403>.
- (103) Würth, C.; Grabolle, M.; Pauli, J.; Spieles, M.; Resch-Genger, U. Relative and Absolute Determination of Fluorescence Quantum Yields of Transparent Samples. *Nat. Protoc.* **2013**, *8* (8), 1535–1550. <https://doi.org/10.1038/nprot.2013.087>.
- (104) Würth, C.; Geißler, D.; Behnke, T.; Kaiser, M.; Resch-Genger, U. Critical Review of the Determination of Photoluminescence Quantum Yields of Luminescent Reporters. *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *407* (1), 59–78. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8130-z>.
- (105) Drexhage, K. H. Fluorescence Efficiency of Laser Dyes. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **1976**, *80A*, 421. <https://doi.org/10.6028/jres.080A.044>.

- (106) Fischer, M.; Georges, J. Fluorescence Quantum Yield of Rhodamine 6G in Ethanol as a Function of Concentration Using Thermal Lens Spectrometry. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260* (1), 115–118. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00838-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00838-X).
- (107) Kubin, R. F.; Fletcher, A. N. Fluorescence Quantum Yields of Some Rhodamine Dyes. *J. Lumin.* **1982**, *27* (4), 455–462. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(82\)90045-X](https://doi.org/10.1016/0022-2313(82)90045-X).
- (108) Würth, C.; Pauli, J.; Lochmann, C.; Spieles, M.; Resch-Genger, U. Integrating Sphere Setup for the Traceable Measurement of Absolute Photoluminescence Quantum Yields in the Near Infrared. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (3), 1345–1352. <https://doi.org/10.1021/ac2021954>.
- (109) Martini, M.; Montagna, M.; Ou, M.; Tillement, O.; Roux, S.; Perriat, P. How to Measure Quantum Yields in Scattering Media: Application to the Quantum Yield Measurement of Fluorescein Molecules Encapsulated in Sub-100 Nm Silica Particles. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (9), 094304. <https://doi.org/10.1063/1.3248302>.
- (110) Würth, C.; Grabolle, M.; Pauli, J.; Spieles, M.; Resch-Genger, U. Comparison of Methods and Achievable Uncertainties for the Relative and Absolute Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (9), 3431–3439. <https://doi.org/10.1021/ac2000303>.
- (111) Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. Fluorescence Intermittency in Single Cadmium Selenide Nanocrystals. *Nature* **1996**, *383* (6603), 802. <https://doi.org/10.1038/383802a0>.
- (112) Efros, Al. L.; Rosen, M. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (6), 1110–1113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1110>.
- (113) Frantsuzov, P.; Kuno, M.; Jankó, B.; Marcus, R. A. Universal Emission Intermittency in Quantum Dots, Nanorods and Nanowires. *Nat. Phys.* **2008**, *4* (7), 519. <https://doi.org/10.1038/nphys1001>.
- (114) Krauss, T. D.; O'Brien, S.; Brus, L. E. Charge and Photoionization Properties of Single Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (9), 1725–1733. <https://doi.org/10.1021/jp0023415>.
- (115) Spinicelli, P.; Buil, S.; Quélin, X.; Mahler, B.; Dubertret, B.; Hermier, J.-P. Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (13), 136801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.136801>.
- (116) Ma, X.; Tan, H.; Kipp, T.; Mews, A. Fluorescence Enhancement, Blinking Suppression, and Gray States of Individual Semiconductor Nanocrystals Close to Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2010**, *10* (10), 4166–4174. <https://doi.org/10.1021/nl102451c>.
- (117) Ma, X.; Fletcher, K.; Kipp, T.; Grzelczak, M. P.; Wang, Z.; Guerrero-Martínez, A.; Pastoriza-Santos, I.; Kornowski, A.; Liz-Marzán, L. M.; Mews, A. Photoluminescence of Individual Au/CdSe Nanocrystal Complexes with Variable Interparticle Distances. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (19), 2466–2471. <https://doi.org/10.1021/jz201131u>.

- (118) Flessau, S.; Wolter, C.; Pösel, E.; Kröger, E.; Mews, A.; Kipp, T. Fluorescence Spectroscopy of Individual Semiconductor Nanoparticles in Different Ethylene Glycols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (22), 10444–10455. <https://doi.org/10.1039/C4CP00443D>.
- (119) Nair, G.; Zhao, J.; Bawendi, M. G. Biexciton Quantum Yield of Single Semiconductor Nanocrystals from Photon Statistics. *Nano Lett.* **2011**, *11* (3), 1136–1140. <https://doi.org/10.1021/nl104054t>.
- (120) Schlegel, G.; Bohnenberger, J.; Potapova, I.; Mews, A. Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (13), 137401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.137401>.
- (121) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, 2006.
- (122) Sauer, M.; Hofkens, J.; Enderlein, J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging - From Single Molecules to Ensembles*; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (123) Perkampus, H.-H. *UV-VIS-Spektroskopie Und Ihre Anwendungen*; Springer: Berlin, 1986.
- (124) West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*; Wiley: United Kingdom, 2014.
- (125) Bethge, H.; Heydenreich, J. *Elektronenmikroskopie in Der Festkörperphysik*, 1st ed.; Springer: Berlin, 1982.
- (126) Pawley, J. B. *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, 2006.
- (127) Prasad, V.; Semwogerere, D.; Weeks, E. R. Confocal Microscopy of Colloids. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19* (11), 113102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/11/113102>.
- (128) Sitt, A.; Sala, F. D.; Menagen, G.; Banin, U. Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods: Transfer from Type-I to Quasi-Type-II Regimes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (10), 3470–3476. <https://doi.org/10.1021/nl901679q>.
- (129) Rainò, G.; Stöferle, T.; Moreels, I.; Gomes, R.; Kamal, J. S.; Hens, Z.; Mahrt, R. F. Probing the Wave Function Delocalization in CdSe/CdS Dot-in-Rod Nanocrystals by Time- and Temperature-Resolved Spectroscopy. *ACS Nano* **2011**, *5* (5), 4031–4036. <https://doi.org/10.1021/nn2005969>.
- (130) Weller, H. Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie Im Übergangsbereich Zwischen Festkörper Und Molekül. *Angew. Chem.* **1993**, *105* (1), 43–55. <https://doi.org/10.1002/ange.19931050106>.
- (131) Purcell-Milton, F.; Visheratina, A. K.; Kuznetsova, V. A.; Ryan, A.; Orlova, A. O.; Gun'ko, Y. K. Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano* **2017**, *11* (9), 9207–9214. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04199>.

- (132) Brovelli, S.; Schaller, R. D.; Crooker, S. A.; García-Santamaría, F.; Chen, Y.; Viswanatha, R.; Hollingsworth, J. A.; Htoon, H.; Klimov, V. I. Nano-Engineered Electron–Hole Exchange Interaction Controls Exciton Dynamics in Core–Shell Semiconductor Nanocrystals. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 280. <https://doi.org/10.1038/ncomms1281>.
- (133) Christodoulou, S.; Vaccaro, G.; Pinchetti, V.; Donato, F. D.; Grim, J. Q.; Casu, A.; Genovese, A.; Vicidomini, G.; Diaspro, A.; Brovelli, S.; Manna, L.; Moreels, I. Synthesis of Highly Luminescent Wurtzite CdSe/CdS Giant-Shell Nanocrystals Using a Fast Continuous Injection Route. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3439–3447. <https://doi.org/10.1039/C4TC00280F>.
- (134) Steiner, D.; Dorfs, D.; Banin, U.; Della Sala, F.; Manna, L.; Millo, O. Determination of Band Offsets in Heterostructured Colloidal Nanorods Using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Nano Lett.* **2008**, *8* (9), 2954–2958. <https://doi.org/10.1021/nl801848x>.
- (135) Wei, S.-H.; Zhang, S. B.; Zunger, A. First-Principles Calculation of Band Offsets, Optical Bowings, and Defects in CdS, CdSe, CdTe, and Their Alloys. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87* (3), 1304–1311. <https://doi.org/10.1063/1.372014>.
- (136) Torimoto, T.; Nagakubo, S.; Nishizawa, M.; Yoneyama, H. Photoelectrochemical Properties of Size-Quantized CdS Thin Films Prepared by an Electrochemical Method. *Langmuir* **1998**, *14* (25), 7077–7081. <https://doi.org/10.1021/la980364t>.
- (137) Rajadell, F.; Royo, M.; Planelles, J. Strain in Free Standing CdSe/CdS Core-Shell Nanorods. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111* (1), 014303. <https://doi.org/10.1063/1.3673256>.
- (138) Choi, C. L.; Koski, K. J.; Sivasankar, S.; Alivisatos, A. P. Strain-Dependent Photoluminescence Behavior of CdSe/CdS Nanocrystals with Spherical, Linear, and Branched Topologies. *Nano Lett.* **2009**, *9* (10), 3544–3549. <https://doi.org/10.1021/nl9017572>.
- (139) Li, J. J.; Wang, Y. A.; Guo, W.; Keay, J. C.; Mishima, T. D.; Johnson, M. B.; Peng, X. Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12567–12575. <https://doi.org/10.1021/ja0363563>.
- (140) Dimitrijevic, J.; Krapf, L.; Wolter, C.; Schmidtke, C.; Merkl, J.-P.; Jochum, T.; Kornowski, A.; Schüth, A.; Gebert, A.; Hüttmann, G.; Vossmeier, T.; Weller, H. CdSe/CdS-Quantum Rods: Fluorescent Probes for in Vivo Two-Photon Laser Scanning Microscopy. *Nanoscale* **2014**, *6* (17), 10413–10422. <https://doi.org/10.1039/C4NR02702G>.
- (141) Deka, S.; Quarta, A.; Lupo, M. G.; Falqui, A.; Boninelli, S.; Giannini, C.; Morello, G.; De Giorgi, M.; Lanzani, G.; Spinella, C.; Cingolani, R.; Pellegrino, T.; Manna, L. CdSe/CdS/ZnS Double Shell Nanorods with High Photoluminescence Efficiency and Their Exploitation As Biolabeling Probes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (8), 2948–2958. <https://doi.org/10.1021/ja808369e>.
- (142) Dorfs, D.; Salant, A.; Popov, I.; Banin, U. ZnSe Quantum Dots Within CdS Nanorods: A Seeded-Growth Type-II System. *Small* **2008**, *4* (9), 1319–1323. <https://doi.org/10.1002/smll.200800084>.








- (143) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, 2nd ed.; Springer: New York, 2009.
- (144) Ihara, T. Biexciton Cascade Emission Reveals Absolute Absorption Cross Section of Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (23), 235442. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235442>.
- (145) Ihara, T.; Kanemitsu, Y. Absorption Cross-Section Spectrum of Single CdSe/ZnS Nanocrystals Revealed through Photoluminescence Excitation Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2015**, *92* (15), 155311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.155311>.
- (146) Hiroshige, N.; Ihara, T.; Kanemitsu, Y. Simultaneously Measured Photoluminescence Lifetime and Quantum Yield of Two-Photon Cascade Emission on Single CdSe/ZnS Nanocrystals. *Phys. Rev. B* **2017**, *95* (24), 245307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245307>.
- (147) Achtstein, A. W.; Hennig, J.; Prudnikau, A.; Artemyev, M. V.; Woggon, U. Linear and Two-Photon Absorption in Zero- and One-Dimensional CdS Nanocrystals: Influence of Size and Shape. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (48), 25756–25760. <https://doi.org/10.1021/jp407453e>.
- (148) Wu, K.; Zhu, H.; Liu, Z.; Rodríguez-Córdoba, W.; Lian, T. Ultrafast Charge Separation and Long-Lived Charge Separated State in Photocatalytic CdS–Pt Nanorod Heterostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (25), 10337–10340. <https://doi.org/10.1021/ja303306u>.
- (149) Wu, K.; Rodríguez-Córdoba, W. E.; Liu, Z.; Zhu, H.; Lian, T. Beyond Band Alignment: Hole Localization Driven Formation of Three Spatially Separated Long-Lived Exciton States in CdSe/CdS Nanorods. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 7173–7185. <https://doi.org/10.1021/nn402597p>.
- (150) Grennell, A. N.; Utterback, J. K.; Pearce, O. M.; Wilker, M. B.; Dukovic, G. Relationships between Exciton Dissociation and Slow Recombination within ZnSe/CdS and CdSe/CdS Dot-in-Rod Heterostructures. *Nano Lett.* **2017**, *17* (6), 3764–3774. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01101>.
- (151) Lohmann, S.-H.; Strelow, C.; Mews, A.; Kipp, T. Surface Charges on CdSe-Dot/CdS-Rod Nanocrystals: Measuring and Modeling the Diffusion of Exciton-Fluorescence Rates and Energies. *ACS Nano* **2017**, *11* (12), 12185–12192. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b05303>.

Sicherheit und Entsorgung










Chemikalienliste

In Tabelle 9.1 sind die verwendeten Chemikalien mit den entsprechenden GHS-Symbolen sowie H- und P-Sätzen aufgeführt.

Tabelle 9.1: Verwendete Chemikalien mit Gefahrensymbolen sowie H- und P-Sätzen.

Substanz	GHS-Symbole	H-Sätze	P-Sätze
Cadmiumoxid (CdO)		330, 341, 350, 361f, 372, 410	201, 273, 304+340, 308+311
Selen (Se)		301, 331, 373, 413	261, 301+310, 311
Schwefel (S)		315	264, 280, 302+352
Octadecylphosphonsäure (ODPA)		315, 319, 335	261, 264, 271, 280, 304+340, 312, 302+352, 362, 363, 332+313, 305+351+338, 337+313, 405, 501
Triocetylphosphinoxid (TOPO)		319, 411	262, 273, 305+351+338
Triocetylphosphin (TOP)		314, 400, 410	264, 273, 280, 304+340, 310, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 363, 391, 405, 501
Methylphosphonsäure (MPA)		302, 314	280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338
Hexylphosphonsäure (HPA)	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 9.1: Verwendete Chemikalien mit Gefahrensymbolen sowie H- und P-Sätzen.

Substanz	GHS-Symbole	H-Sätze	P-Sätze
Tributylphosphin (TBP)		226, 250, 302, 312, 314, 318, 411	210, 231, 232, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338
Tetradecylphosphonsäure (TDPA)		315, 319, 335	280, 302+352, 304+340, 312, 332+313, 337+313
Aceton		225, 319, 336, EUH066	210, 240, 305+351+338, 403+233
2-Propanol		225, 319, 336	210, 240, 305+351+338, 403+233
Ethanol		225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233
Methanol		225, 301, 311, 331, 370	210, 240, 280, 301+310, 302+352, 304+340
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 240, 301+330+331, 302+352, 314
Hexan		225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	201, 210, 243, 273, 280, 301+330+331, 302+352, 304+340, 308+311, 403+235
Chloroform		302, 315, 319, 331, 351, 361d, 372	201, 280, 302+352, 308+311

H-Sätze

EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen.

H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
H350	Kann Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H361f	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H370	Schädigt die Organe.
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H373	Kann die Organe schädigen.
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

P-Sätze

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
P231	Inhalt unter inertem Gas/... handhaben und aufbewahren.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Entladungen treffen.
P261	Einatmen von Staub/ Rauch/ Gas/ Nebel/ Dampf/ Aerosol vermeiden.

P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
P264	Nach Gebrauch ... gründlich waschen. (Die vom Gesetzgeber offen gelassene Einfügung ist vom Inverkehrbringer zu ergänzen)
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.
P301+P310	Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.
P301+P330+P331	Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
P302+P352	Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser/ ... waschen.
P303+P361+P353	Bei Berührung mit der Haut [oder dem Haar]: Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
P304+P340	Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P305+P351+P338	Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P308+P311	Bei Exposition oder falls betroffen: Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.
P311	Giftinformationszentrum, Arzt oder ... anrufen.
P312	Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum/ Arzt/ ... anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P340	Die betroffene Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
P362	Kontaminierte Kleidung ausziehen.
P363	Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
P391	Verschüttete Mengen aufnehmen.
P403+P233	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
P403+P235	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P501	Inhalt/ Behälter ... zuführen. (Die vom Gesetzgeber offen gelassene Einfügung ist vom Inverkehrbringer zu ergänzen)

Curriculum Vitae

Alexandra Hinsch

Geboren am 10.12.1986 in Cuxhaven

Bildungsweg

- 01/2015 - 02/2021 Promotion zum Dr. rer. nat. der Chemie
Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie
- 07/2015 - 09/2016 Mutterschutz und Elternzeit
- 10/2012 - 12/2014 M.Sc. Chemie
Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie
Titel: Optische Spektroskopie an einzelnen elongierten CdSe/CdS
Kern/Schale-Nanopartikeln
- 10/2009 - 10/2012 B.Sc. Chemie
Universität Hamburg, Abteilung für Massenspektrometrie
Titel: Kopplung der Hochleistungsdünnschichtchromatographie
mit der Massenspektrometrie zum Nachweis von bioaktiven
Substanzen in Pilzen
- 06/2006 Abitur
Lichtenberg Gymnasium, Cuxhaven

Arbeits- und Lehrerfahrung

- Seit 07/2019 Chemikerin Forschung und Entwicklung
GALAB Laboratories GmbH
Organisation, Durchführung und Betreuung von kunden-
orientierten Forschungsprojekten, Optimierung von Methoden
und Arbeitsabläufen, Etablierung neuer Methoden
- 01/2015 - 06/2019 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie
Lehrtätigkeit: Seminar, vorlesungsbegleitende Übungsgruppen,
Prüfung und Betreuung im Zuge des Vertiefungspraktikums für
Physikalische Chemie, Anleitung und Betreuung von
Studentenpraktika sowie Bachelor- und Master-Abschlussarbeiten
- 11/2010 - 07/2014 Studentische Hilfskraft
Helmut-Schmidt-Universität, Fakultät für Maschinenbau

- Durchführung von analytischen und experimentellen Untersuchungen im verfahrenstechnischen Labor
- 07/2009 - 11/2009 Analytical Specialist
Haltermann Products
Eingangskontrollen, Analysen zur Qualitätssicherung, Dokumentation
- 08/2006 - 07/2009 Ausbildung zur Chemielaborantin
Dow GmbH & Co. OHG
Analysen zur Prozessüberwachung, Prozess- und Produktentwicklung, Qualitätssicherung

Konferenzbeiträge

- Posterbeitrag Andreas Nielsen, Xiao Tang, Alexandra Hinsch, Elvira Kröger, Tobias Kipp, and Alf Mews ‘*Synthesis of CdSe/CdS-Core/Shell Semiconductor Nanorods, Silicacoating and Modification with Gold-Nanoparticles*’, Bunsentagung, Hamburg, 05/2014
- Posterbeitrag Alexandra Hinsch, Sven-Hendrik Lohmann, Christian Strelow, Tobias Kipp, and Alf Mews ‘*Optical Spectroscopy of Single Elongated CdSe/CdS Core/Shell Nanoparticles*’, Bunsentagung, Bochum, 05/2015
- Vortrag Christian Strelow, Alexandra Hinsch, Sven-Hendrik Lohmann, Tobias Kipp, and Alf Mews ‘*Optical Spectroscopy of Individual Red- and Green-emitting CdSe(-dot)/CdS(-rods)*’, nanoGE FallMeeting, Santiago de Compostela, 09/2015
- Posterbeitrag Alexandra Hinsch, Sven-Hendrik Lohmann, Christian Strelow, Tobias Kipp, and Alf Mews ‘*Optical Spectroscopy of Single Elongated CdSe/CdS Core/Shell Nanoparticles*’, DPG Frühjahrstagung, Dresden, 03/2017
- Posterbeitrag Alexandra Hinsch, Christian Strelow, Tobias Kipp, Christian Würth, Daniel Geißler, Ute Resch-Genger, and Alf Mews ‘*The Influence of the Individual Particles on the Ensemble Quantum Yield of Elongated CdSe/CdS Core/Shell Nanoparticles*’, SPIE Photonics West, San Francisco, 01/2018
- Vortrag Alexandra Hinsch, Christian Strelow, Tobias Kipp, Christian Würth, Daniel Geißler, Ute Resch-Genger, and Alf Mews ‘*The Influence of the Individual Particles on the Ensemble Quantum Yield of Elongated CdSe/CdS Core/Shell Nanoparticles*’, DPG Frühjahrstagung, Berlin, 03/2018

- Posterbeitrag Hans Werners, Sven Lohmann, Alexandra Hirsch, Christian Strelow, Tobias Kipp, and Alf Mews '*Optical Spectroscopy on Single Semiconducting Hetero Dot-in-Rod Nanostructures: A Comparison of Type-I (CdSe/CdS) and Type-II (ZnSe/CdS) Systems*', DPG Frühjahrstagung, Berlin, 03/2018
- Posterbeitrag Hans Werners, Sven Lohmann, Alexandra Hirsch, Christian Strelow, Alf Mews, and Tobias Kipp '*Synthesis and Optical Spectroscopy of Type-II Semiconductor ZnSe/CdS Dot-in-Rod Nanostructures*', QD2018, Toronto, 06/2018

Veröffentlichungen

Hirsch, A.; Lohmann, S.-H.; Strelow, C.; Kipp, T.; Würth, C.; Geißler, D.; Kornowski, A.; Wolter, C.; Weller, H.; Resch-Genger, U.; Mews, A. Fluorescence Quantum Yield and Single-Particle Emission of CdSe-Dot/CdS-Rod Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24338-24346. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07957>.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zunächst ganz herzlich bei Prof. Dr. Alf Mews für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis, das interessante Thema, sowie die Unterstützung während der drei Jahre und darüber hinaus, bedanken.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Horst Weller für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Dissertation und die Zusammenarbeit bei der Veröffentlichung des Papers, sowie meinen zwei Disputationsprüfern JProf. Dr. Simone Mascotto und Dr. Tobias Vossmeier.

Desweiteren gilt mein Dank:

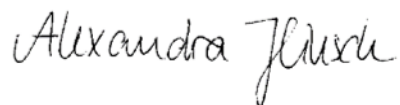
- PD Dr. Tobias Kipp für alle Gespräche, Diskussionen, Hilfestellungen, Nachhilfestunden, das Korrekturlesen und besonders für die unbeschreibliche Unterstützung bei der Veröffentlichung,
- Dr. Sven Lohmann für die coolen Berechnungen und Modellausführungen, die meine Arbeit erst abschließen, die stetige Initiative, was unsere Veröffentlichung betrifft und natürlich die tolle Unterstützung bei allem,
- Dr. Christian Strelow für die interessanten wissenschaftlichen Gespräche, Anmerkungen und die Unterstützung mit den Laseraufbauten,
- Dr. Ute Resch-Genger, Dr. Christian Würth und Dr. Daniel Geißler für die tolle Kooperation, die der Grundbaustein meiner Arbeit ist,
- Dr. Christopher Wolter für die Bereitstellung der wichtigen Proben,
- Öznur Tokmak für die Hilfe und die Messung der absoluten Quantenausbeuten,
- meinen Praktikanten Hans, Benedikt, Markus, Ekaterina, Thomas und Fabian für die Hilfe und tollen Ergebnisse,
- dem gesamten AK Mews für die großartige Zeit, die entspannte Atmosphäre und die Unterstützung von allen Seiten,
- an dieser Stelle ganz besonders noch meinen Homies Marins, Andi, Philip und Sven, die mich mein gesamtes Studium begleitet und einfach glücklich gemacht haben. Ich hoffe, dass es für immer so bleibt.

Abschließend geht ein ganz besonderer Dank an meine Familie - insbesondere an meine Eltern, meine wahren Felse - sowie an Christian, Tim und Ann-Kathrin, für die ganze Liebe, die Unterstützung, das Aushalten meiner schlechten Launen und für das ‚Immer-an-meiner-Seite-sein‘. Und natürlich an Jan Michel, der mein ganzes Leben ist und mich mit so viel Glück erfüllt, dass ich alles schaffen kann.

Erklärung der Selbstständigkeit

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

Hamburg, 28.12.2020



Alexandra Hinsch