
Syntheseentwicklung und Charakterisierung von langzeitstabilen Quantenmaterialien für neuartige optoelektronische Anwendungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg
und dem Fraunhofer IAP-CAN

vorgelegt von
Sonja Krohn
aus Hamburg

10. August 2022

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von July 2018 bis Januar 2022 unter Betreuung von Dr. Jan Steffen Niehaus am Fraunhofer IAP im Zentrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) in Hamburg durchgeführt.

1. Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Alf Mews
2. Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Horst Weller

Datum der Disputation: 13.05.2022

Publikationen

Staechelin, Yannic U.; Deffner, Michael; Krohn, Sonja; Castillo Delgadillo, Christian; Niehaus, Jan Steffen; Lange, Holger; «Carrier localization in zero-dimensional and one-dimensional CdSe–CdS heterostructures.» *The Journal of Chemical Physics*, **2022**, doi: 10.1063/5.0079619

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
1 Kurzfassung/ Abstract	1
1.1 Deutsch	1
1.2 English	1
2 Einleitung	3
3 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit	5
4 Theoretische Grundlagen	7
4.1 Kolloidale Halbleiternanopartikel	7
4.1.1 Nasschemische Synthese	7
4.1.2 Optoelektronische Eigenschaften	9
4.1.2.1 Kern/Schale Systeme	11
4.1.3 Kern/Schale Übergang	12
4.2 Forschungsstand CdSe basierte Kern/Schale Emittermaterialien . . .	14
4.2.1 CdSe Kerne	15
4.2.2 CdSe basierte Kern/Schale Strukturen	16
4.2.2.1 CdSe basierte Multischalenstrukturen	21
4.2.3 Giant Shelled Quantum Dots (gs-QD)	24
4.2.3.1 Rot photolumineszierende gs-QD	24
4.2.3.2 Grün photolumineszierende gs-QD	31
4.3 Bewertungsfaktoren für Emittermaterialien	38
4.4 Anwendungsbereiche von Quantenmaterialien	40
4.5 Forschungsstand Konkurrenzsysteme	41
4.5.1 Alternative Nanopartikeltechnologien	41
4.5.2 Organische Farbstoffe	43

Inhaltsverzeichnis

5 Experimenteller Teil	45
5.1 Verwendete Chemikalien	45
5.2 Vorläuferverbindungen	45
5.2.1 TOP-Selen (CdSe Kern)	45
5.2.2 TOP-Selen (ZnSe/ZnS Schale)	46
5.2.3 Cadmiumphosphonat (CdSe Kern)	46
5.2.4 Cadmiumoleat (CdS Schale)	46
5.2.5 Octanthiol (CdS und CdZnS Schale)	46
5.2.6 TOP-Schwefel-Laurinsäure (ZnSe/ZnS Schale)	46
5.2.7 Diethylzink (CdZnS Schale)	47
5.2.8 Zinkstearat (ZnSe/ZnS Schale)	47
5.2.9 Zinkoleat (ZnSe/ZnS Schale)	47
5.3 Synthese rot emittierender CdSe/CdS gs-QDs	48
5.3.1 CdSe Kernsynthese	48
5.3.2 CdS Schalensynthese	49
5.4 Synthese grün emittierender CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S gs-QDs	51
5.4.1 CdSe Kernsynthese	51
5.4.2 Cd _x Zn _{1-x} S Schalensynthese	51
5.5 Synthese grün emittierender CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs	53
5.5.1 CdSe Kernsynthese	53
5.5.2 ZnSe/ZnS Schalensynthese	53
5.6 Stabilitätsexperiment	55
5.7 Präparation und Durchführung der Charakterisierung	56
5.7.1 Absorptionsspektroskopie	56
5.7.2 Emissions- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie	56
5.7.3 Quantenausbeutemessung	56
5.7.4 Transmissionselektronenmikroskopie	57
5.7.5 Röntgendiffraktometrie	57
5.7.6 Photolumineszenzlebenszeitmikroskopie	57
5.7.7 Thermogravimetrische Analyse	57
5.8 Verwendete Geräte	58
5.9 Sicherheit und Entsorgung	59
6 Ergebnisse und Diskussion	61
6.1 Entwicklung rot emittierender gs-QDs	61
6.1.1 Adaption einer geeigneten Synthese	62
6.1.2 Vergrößerung des Schalenvolumens	63

6.1.3	Ergebnisse der Stufenprofilsynthese	68
6.1.4	Reproduzierbarkeit	71
6.1.4.1	Optimierung der Ausgangsverbindungen	72
6.1.4.2	Verbesserung des Reaktionsaufbaus	73
6.1.4.3	Abschließende Bewertung der Reproduzierbarkeit . .	73
6.1.5	Analyse des Kern/Schale Übergangs	74
6.1.6	Weiterführende Verbesserungen	78
6.1.6.1	Beachtung der Reaktionskinetik	78
6.1.6.2	Synthese mit stufenlosem Flussprofil	81
6.1.6.3	Abschließende Zinksulfidschale	82
6.1.7	Beeinflussbarkeit der Emissionswellenlänge	83
6.1.8	Steuerung der Schalengeometrie	88
6.2	Entwicklung grün emittierender gs-QDs	91
6.2.1	CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S(/ZnS) Materialien	91
6.2.1.1	Abschließende Zinksulfid Schale	94
6.2.1.2	Reproduzierbarkeit	95
6.2.1.3	Beeinflussbarkeit der Emissionswellenlänge	96
6.2.2	CdSe/ZnSe/ZnS Materialien	98
6.2.2.1	Reproduzierbarkeit	101
6.2.2.2	Erhöhung der Absorption	101
6.2.2.3	Beeinflussbarkeit der Emissionswellenlänge	102
6.3	Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien	105
6.3.1	Probenauswahl	105
6.3.2	Optische Eigenschaften	106
6.3.2.1	Absorption	107
6.3.2.2	Photolumineszenzwellenlänge	114
6.3.2.3	FWHM-Wert	115
6.3.2.4	Quantenausbeute	118
6.3.2.5	Emissionsrate	120
6.3.2.6	Photostabilität	124
6.3.2.7	Entwicklung einer Kennzahl zum Vergleich	127
6.3.3	Cadmiumgehalt	129
6.3.4	Wirtschaftlichkeit der Synthese	130
6.3.5	Abschließendes Fazit und Vergleich zur Literatur	131
7	Ausblick	133
8	Zusammenfassung	135

Inhaltsverzeichnis

9 Eidesstattliche Erklärung	137
10 Danksagung	139
11 Literatur	141
A Anhang	155
A.1 Charakterisierungsmethoden	155
A.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie	155
A.1.2 Röntgendiffraktometrie	158
A.1.3 UV-Vis-Spektroskopie	160
A.1.4 Emissionsspektroskopie	162
A.1.5 Absolute Quantenausbeutemessung	164
A.1.6 Lebensdauer Spektroskopie	165
A.1.7 Raman Spektroskopie	167
A.1.8 Comsol Berechnungen	168
Lebenslauf	169

Abkürzungsverzeichnis

APD	Avalanche-Photodiode
CCD	Charge-Coupled Device
Cd	Cadmium
CdO	Cadmumoxid
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
DOS	Zustandsdichte
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FWHM	Halbwertbreite (Englisch: Full Width at Half Maximum)
gs-QDs	Dickschalige Quantenpunkte
HPLC	Hochdruck-Dosierpumpe
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
HWHM	Halbe Halbwertsbreite
KMR	Kanzerogen, Mutagen und Reproduktionstoxisch
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LED	Licht emittierende Diode
LP	Langpass Filter
ML	Monolagen
N ₂	Stickstoff
ND	Neutraldichtefilter
NP	Nanopartikel
OA	Ölsäure
OAm	Oleylamin
OD	Optische Dichte
ODE	1-Octadecene
ODPA	Octadecylphosphinoxid
ODPA	Octadecylphosphonsäure
QD	Quantenpunkt
QLED TV	Quantenpunkte verwendende LED Fernseher-Technologie
S	Schwefel

Abkürzungsverzeichnis

Se	Selen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV/VIS	Ultravioletter bis sichtbarer Spektralbereich
XRD	Röntgendiffraktometrie
z.B.	Zum Beispiel
ZnS	Zinksulfid
ZnSe	Zinkselenid

Abbildungsverzeichnis

4.1	Theorie zu anisotropem Wachstum	8
4.2	Photolumineszenzmechanismus	10
4.3	Auger Mechanismus	10
4.4	Bandanordnung in Typ 1, 1,5 und 2 Heterostrukturen	11
4.5	Mögliche Bandübergänge zwischen Kern- und Schalenmaterial	12
4.6	Publikationen zum Thema, Statistik pro Jahr	14
4.7	TEM Abbildung von CdSe Nanokristallen, Murray et al. 1993	15
4.8	Schalenmaterialien für CdSe und resultierende Bandkonfigurationen .	16
4.9	Zeitspuren von CdSe und CdSe/ZnS im Vergleich, Nirmal et al. 1996	17
4.10	Einfluss der ML Anzahl auf die Quantenausbeute von CdSe/ZnS NP, Hao et al. 2013	18
4.11	Zeitspur eines CdSe/CdS NPs, Boldt et al. 2013	19
4.12	Photostabilität von CdSe, CdSe/CdS und CdSe/ZnS im Vergleich, Mekis et al. 2003	19
4.13	Phasendiagramm CdSe/CdS, Santamaria et al. 2009	20
4.14	Phasendiagramm CdSe/ZnSe, Acharya et al. 2015	21
4.15	Photostabilitätsvergleich CdSe/CdS und CdSe/CdS/ZnS, Wang et al. 2018	22
4.16	Stabilitätsvergleich von Kern/Schale Strukturen zu legierten Struk- turen, Xie et al. 2005	23
4.17	TEM Abbildung von gs-QDs, Chen et al. 2008	24
4.18	Blinking Unterdrückung, Chen et al. 2013	27
4.19	CdSe/CdS NP mit legierter Grenzschicht, Tschirner et al. 2012 . . .	28
4.20	Konturplot der Bandlückenenergie mit wachsender Schalendicke für verschieden große CdSe Kerne, Embden et al. 2009	31
4.21	Absorptions- und Emissionsspektren von legierten CdSe/CdS/ZnS Strukturen, Boldt et al. 2013	33
4.22	Absorptions- und Emissionsverhalten von $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ NP mit stei- gendem Zink Anteil, Shen et al. 2011	33

Abbildungsverzeichnis

4.23 Wachstum eines CdSe/ZnSe NPs unter verschiedenen Synthesebedingungen, Acharya et al. 2015	34
4.24 Verschiedene Notation von CdSe basierten Strukturen	35
4.25 Aufbau einer LED, sowie eines Color Conversion Displays	40
4.26 Anwendung von Quantendots als Biomarker, Bruchez et al. 1998 . .	41
4.27 Volumina von zylindrischer und sphärischer Geometrie im Vergleich .	42
4.28 OLED Emission im Vergleich zur QLED, Bae et al. 2013	43
5.1 Versuchsaufbau der CdS Schalensynthese	49
5.2 Versuchsaufbau der CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS Schalensynthese	51
5.3 Versuchsaufbau der ZnSe/ZnS Schalensynthese	53
5.4 Versuchsaufbau der Photostabilitätsmessungen	55
6.1 Ergebnisse der Synthese für aufskalierte rot emittierende gs-QDs . .	62
6.2 Theoretisches Wachstum einer Kugel	63
6.3 Erhöhung des CdS Volumens durch Kernmengenreduktion	64
6.4 TEM Aufnahmen von verschiedenen Herangehensweisen das Schalenvolumen zu vergrößern	65
6.5 Wachstumsuntersuchungen anhand von Zeitproben mit kontinuierlichem Flussprofil	66
6.6 Darstellung des Stufenflussprofils	67
6.7 Wachstumsuntersuchungen anhand von Zeitproben mit Stufenflussprofil	68
6.8 Ergebnisse der entwickelten Synthese für rot emittierende gs-QDs, Emission, Absorption, TEM und Größenverteilung	69
6.9 Abhängigkeit der QY vom Durchmesser für rot emittierende gs-QDs .	70
6.10 Ergebnisse der entwickelten Synthese für rot emittierende gs-QDs, XRD und HR TEM	71
6.11 Reproduktion und Kombination verschiedener rot emittierender gs-QD Chargen	73
6.12 Untersuchung zum Ätzen der Kerne	74
6.13 HR-TEM Untersuchung der Übergangsschicht zwischen CdSe und CdS, Elementarkartierung	76
6.14 Ramanspektren zur Evaluation des Kern/Schale Übergangs	77
6.15 Weiterentwickeltes stufenloses Flussprofil	78
6.16 Monomerangebot pro Oberfläche im Verlauf der Reaktion	79
6.17 Ergebnis der weiterentwickelten stufenlosen Synthese	81
6.18 Ergebnis der CdSe/CdS/ZnS gs-QD Synthese	82
6.19 Einfluss der Schalendicke auf die Emissionswellenlänge	84

6.20 Einfluss der Monolagenanzahl und der Kerngröße anhand von vier Probenreihen	85
6.21 Abhängigkeit der Emissionsverschiebung von der Kerngröße	86
6.22 Theoretische Berechnungen der Emission und des Überlappintegrals zum CdS/CdSe Verhältnis	86
6.23 Konturplot des theoretischen und experimentellen Emissionsverhal- tens für variierte Kern und Schalengrößen	87
6.24 Ergebnisse der plättchenförmigen gs-QD Struktur	89
6.25 Analytischer Nachweis der Plättchenstruktur	90
6.26 Flussprofil der grün emittierenden CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S gs-QD Synthese .	92
6.27 Ergebnisse der entwickelten Synthese für grün emittierende gs-QDs mit CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S Kern/Mischschale, Emission, Absorption, TEM und Größenverteilung	93
6.28 Ergebnisse der entwickelten Synthese für grün emittierende gs-QDs mit CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S Kern/Mischschale, XRD und elementspezifisches HR TEM	94
6.29 Ergebnisse der grün emittierenden gs-QDs mit CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS Kern/Mischschale/Schale, Emission, Absorption, TEM und Größenverteilung	95
6.30 Reproduktion der grün emittierenden gs-QDs mit CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S/ ZnS Kern/Mischschale/Schale	95
6.31 Einfluss der Kerngröße auf die Emission der CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S gs-QD Synthese	96
6.32 Einfluss des Zinkgehaltes auf die Emission der CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S(/ZnS) gs-QD Synthese	97
6.33 Ergebnisse der grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus Diethylzink, Emission, Absorption, TEM und Größenverteilung.	98
6.34 Ergebnisse der grün emittierenden gs-QDs mit CdSe/ZnSe/ZnS Kern/ Mischschale mit Zinkstearat, Emission, Absorption, TEM, Größenverteilung und XRD	100
6.35 Erhöhung der Absorption für grün emittierende CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs und deren TEM Aufnahmen	101
6.36 Onlinespektroskopie einer CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs Synthese	103
6.37 Absorptionsvergleich verschiedener CdSe basierter Emittormaterialien	108
6.38 Relativer Vergleich des Absorptionsverhalten der verschiedenen Ausgangsmaterialien und der entwickelten gs-QDs	109

Abbildungsverzeichnis

6.39 Absorptionsspektren der Vergleichsmaterialien relativ zu den rot emittierenden gs-QDs	110
6.40 Absorptionsvergleich der gs-QDs mit gleicher Masse	112
6.41 Absorptions- und Reabsorptionsverhalten aller Emittermaterialien	113
6.42 Darstellung der hier entwickelten rot und grün emittierenden gs-QDs im Color Gamut	114
6.43 Einfluss der Breite von Emissionsspektren der gs-QDs und organischen Farbstoffen im Vergleich zu RGB Farbfiltern	115
6.44 Emissionsspektren von rot emittierenden gs-QDs bei verschiedenen Temperaturen und von einzelnen Partikeln	117
6.45 Fluoreszenzlebensdauer der rot emittierenden gs-QDs mit steigendem Schalenvolumen	121
6.46 Fluoreszenzlebensdauern unterschiedlicher CdSe/CdS gs-QDs mit variierender Kerngröße	122
6.47 Konturplot der Fluoreszenzlebensdauern für CdSe/CdS Partikel verschiedener Kern- und Schalengröße	123
6.48 Ergebnisse des Photostabilitätsexperimentes	124
6.49 Kompositmaterialien welche die drei entwickelten gs-QD Materialien mit dem nach RoHS maximalen Cadmiumgehalt enthalten	130
 7.1 Anwendungsprototypen mit in dieser Arbeit entwickelten gs-QDs aus verschiedenen Kooperationen	133
 A.1 Aufbau eines Transelektronenmikroskopes	156
A.2 Streuung an Elektronen	157
A.3 Braggsches Gesetz an Gitterebenen	158
A.4 Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers	159
A.5 XRD von Nanostrukturen	160
A.6 UV/Vis Spektrometer	161
A.7 Photolumineszenztheorie	163
A.8 Emissionsspektrometer	163
A.9 Ulbrichtkugel	165
A.10 Schema der Entstehung der Lebensdauern	166
A.11 Raman Spektroskopie	168

1. Kurzfassung/ Abstract

1.1. Deutsch

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich Syntheserouten für rot und grün photolumineszierende Quantenmaterialien mit starker Absorption, unterdrücktem „blinking“, hoher Farbsättigung und hoher Photostabilität entwickelt. Als Basis dient die Geometrie der sogenannten „giant shelled quantum dots“ (gs-QDs: großschalige Quantenpunkte). Diese gelten als besonders photostabil und besitzen einen großen Absorptionsquerschnitt. Für eine Emission im roten Wellenlängenbereich wurde ein System aus CdSe/CdS verwendet. Für grün emittierende Emitter wurden zwei verschiedene Systeme entwickelt, ein sehr photostabiles CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS System und ein stark emittierendes CdSe/ZnSe/ZnS System. Der Fokus lag auf der Entwicklung einer geeigneten Synthese zur Darstellung von Produktmengen im Grammbereich kombiniert mit hervorragenden optischen Eigenschaften und hoher Reproduzierbarkeit.

1.2. English

In this thesis, a synthesis route for red and green photoluminescent quantum materials with strong absorption, suppressed blinking as well as high photostability and brilliance was successfully developed. For this purpose the geometry of the so-called giant shelled quantum dots (gs-QDs) were used. These are considered to be particularly photostable and have a large absorption cross section. A CdSe/CdS system was used for red emitting particles. For the green photoemitter, two different systems were developed, a very photostable CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS system and a strong emitting CdSe/ZnSe/ZnS system. The focus of this thesis was on the development of a synthesis suitable for the preparation of larger quantities combined with excellent optical properties and high reproducibility.

2. Einleitung

Im Dezember 1959 präsentierte Richard Feynman in seinem berühmten Vortrag „There's plenty of room at the bottom“ seine Vision, wie Miniaturisierung Technologien beeinflussen kann.^[1] Seit dem forschen Physiker*Innen, Chemiker*Innen, Biolog*Innen und Informatiker*Innen Hand in Hand auf dem Gebiet der Nanotechnologie. Mit Erfolg, denn mit dem 21 Jahrhundert hat diese interdisziplinäre Technologie in unseren Alltag Einzug gehalten. In Imprägnierspray, Klebeband, Sonnenmilch, Deodorant, Katalysatoren, als Kontrastmittel in der Medizin oder als Farbpixel im Display lassen sich heutzutage Nanoteilchen finden.^[2] Die Nanotechnologie vermag es dabei diese Produkte zu verbessern, wo die herkömmliche Technologie des makroskopischen an ihre Grenzen stößt. Grund hierfür ist die Physik der sogenannten „Zwerge“, denn diese ist ab einer gewissen Materialgröße nicht mehr jene, die wir aus unserem Alltag kennen. Die Größenordnung, um die es sich dabei handelt, entspricht einem milliardstel Meter.^[3] Zugänglicher wird diese Größeneinheit mit einem Vergleich. Dafür stelle man sich die Distanz von München nach Hamburg (ca. 800 km) vor. Diese Strecke steht im selben Größenverhältnis zur Spitze eines Kugelschreibers (ca. 0,5 mm) wie diese Schreibkugel zu einem Nanometer (der millionste Teil eines Millimeters). Auf dieser Ebene kann die Physik durch die Größe oder die Geometrie der Partikel gezielt beeinflusst werden.

Bei Halbleiternanopartikeln wirkt sich die Größe der Teilchen auf die Farbwahrnehmung des Materials aus. Ein würfelgroßer Cadmiumselenidkristall leuchtet beispielsweise rot. Bei zunehmender Verkleinerung erscheinen die Partikel über orange, gelb, grün bis blau.^[4] Diese „Quantenpunkte“ zeigen sehr anschaulich den sogenannten „Größenquantisierungseffekt“. Also eine Änderung der Materialeigenschaften allein durch die Größe der Partikel.^[5]

In dem Bereich der Optoelektronik wird dieser Effekt genutzt, um Licht in bestimmten Farben zu erzeugen. Die Firma Sony hat diese neue Technologie erstmals 2012 in einem Fernseher unter dem Namen „Triluminos“ auf den Weltmarkt gebracht.^[6] Über die Zeit wechselten auch andere führende Elektronikunternehmen wie zum Beispiel

Kapitel 2. Einleitung

Samsung zur QD-Technologie (QD = Quantendot), um sich dort weiterentwickeln zu können, wo unter anderem die ausgereifte OLED Technik an ihre Grenzen stößt.

Nanopartikel haben gegenüber herkömmlichen Bildpixeln den Vorteil, dass mit ihnen das darstellbare Farbspektrum erheblich vergrößert werden kann. Diese Displays sind dabei gleichzeitig energiesparend und können flexibel und mit geringer Schichtdicke designet werden. Zeitgleich entwickeln sich auch die Quantenmaterialien weiter. Das Ziel sind längere Partikelstabilitäten, hellere und brillantere Farbwahrnehmung sowie ein einstellbares Absorptionsverhalten. Eine besondere Herausforderung stellt sich hier für die Synthese der Nanoteilchen, da diese neben den qualitativen Anforderungen auch ökonomisch sein muss.^[7, 8, 9]

In der Abteilung „Quantenmaterial“ am Fraunhofer IAP-CAN habe ich in meiner Zeit als Doktorandin an solch einem Nanopartikelsystem geforscht und die Arbeit in dieser Dissertation ausgeführt.

3. Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer nasschemischen Syntheseroute für **kolloidal gelöste Quantenemitter**. Für Anwendungen wie z.B Displays benötigen diese Partikel bestimmte Eigenschaften. Zum einen eine **intensive Helligkeit**. Die Helligkeit eines Materials wird durch die Quantenausbeute, Extinktion und Lebensdauer bestimmt. Entsprechend müssen diese Eigenschaften in einem optimalen Verhältnis stehen. Von Vorteil sind eine hohe Quantenausbeute, möglichst kurze Lebensdauern des Exzitons bis zur Emission und eine hohe Extinktion. Dabei sollte zwischen Extinktions- und Emissionsbereich eine möglichst geringe Überlappung bestehen, da sonst emittierte Photonen erneut vom Material absorbiert werden würden. Für die optoelektronische Anwendung wird außerdem ein definiertes und schmales Emissionsspektrum benötigt, so wird eine hohe Farbsättigung/ **hohe Brillanz** ermöglicht. In handelsüblichen QD-LED-Bildschirmen mit blauem Anregungslicht werden **rot** (~ 630 nm) und **grün** (~ 530 nm) emittierende Quantenemitter als Farbkonverter benötigt.^[8] Die Photolumineszenz sollte daher auf diese beiden Wellenlängen einstellbar sein. Neben Helligkeit, Brillanz und Variation der Photolumineszenzwellenlänge müssen die Partikel zudem **langzeitstabil** gegenüber Photooxidation sein. Dies ermöglicht zum einen eine hohe Haltbarkeit und zum anderen die Einsatzmöglichkeit in „high flux“ Anwendungen.

Die Synthesen der Emittoren sollten zudem für erste Prototypen eine ausreichende Menge bereitstellen. Voraussetzung dafür ist zum einen eine **Darstellung im Grammbereich** und zum anderen eine hinreichende Reproduzierbarkeit, sodass eine Kombination verschiedener Chargen möglich wird.

Darüber hinaus soll die Synthese sowie das Produkt **im Detail charakterisiert** werden und ein Zusammenhang zwischen Syntheseparametern, Struktur der Partikel und deren Eigenschaften hergestellt werden. Dank diesem Verständnis soll eine einfache Anpassung der Synthese zu gewünschten optischen Eigenschaften führen.

Kapitel 3. Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

Zudem kann dieses Wissen auch auf andere Systeme übertragen werden.

Zur **Evaluierung** sollen die entwickelten Systeme mit Konkurrenzmaterialien wie organischen Farbstoffen und anderen Nanopartikelmaterialien (CdSe/CdS Dot in Rods sowie InP/ZnSe/ZnS) verglichen werden. Diese Vergleichsmessungen sind ein wichtiger Schritt, da die Materialien meist separat voneinander entwickelt werden. Folglich finden sich in der Literatur nur schwer vergleichbare Daten zu optischen Eigenschaften, insbesondere zur Photostabilität.

Struktur der Arbeit Zu Beginn werden theoretische Grundlagen erläutert. Der Hauptteil der Arbeit teilt sich in zwei Kernbereiche. Zunächst wird die Entwicklung eines Quantenemitters mit einstellbarer Photolumineszenzwellenlänge und anschließend ein Vergleich dieses Systems zu anderen Quantenemittern ausgeführt.

4. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Thema nasschemische Herstellung (Abschnitt 4.1.1) von Halbleiternanopartikeln und deren Eigenschaften (Abschnitt 4.1.2) dargelegt. Insbesondere die in dieser Arbeit erforschten CdSe basierten gs-QDs (Abschnitt 4.2) werden thematisiert. In Abschnitt 4.5 sind die Eigenschaften konkurrierender Systeme, wie eindimensionale CdSe/CdS QRs (Quantum Rods), InP QDs oder OLEDs aufgeführt. Anschließend werden Bewertungsfaktoren für Emittermaterialien vorgestellt. Diese ermöglichen eine Einordnung der Stärken und Schwächen des gs-QD Systems gegenüber den Konkurrenzmaterialien. Das abschließende Theoriekapitel beschäftigt sich mit den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten für gs-QDs (Abschnitt 4.4).

4.1. Kolloidale Halbleiternanopartikel

Kolloidale Halbleiternanopartikel können je nach Form, Größe und Komposition bestimmte optoelektronische Eigenschaften besitzen. Dafür ist unter anderem die präzise Steuerung des Wachstums im Bezug auf Größenverteilung, Grad der Kristallinität und gegebenenfalls die Art der Schichtübergänge besonders wichtig.

4.1.1. Nasschemische Synthese

Nanopartikel können auf zwei unterschiedlichen Wegen hergestellt werden. Durch Verkleinerung eines Materials, der sogenannten „Top down“ Methode oder durch Wachsen der Nanopartikel aus molekularen Vorläuferverbindungen, „Bottom up“. Bei letzterer Methode hat sich insbesondere die nasschemische Synthese für das Darstellen nahezu monodisperser Partikel etabliert. Die enge Größenverteilung der Nanopartikel wird dabei durch das Trennen von Nukleation und Wachstum ermöglicht.

Nach LaMer folgt auf eine kritische Übersättigung der Lösung die **Nukleation**.^[10] Durch weiteres Monomer kann Material auf diesen Keimen aufwachsen. Für das

Wachstum gibt es drei grundlegend verschiedene Ansätze. Zum einen kann von der Nukleation übriges Monomer auf den Keimen aufwachsen. Zum Anderen können die Vorläuferverbindungen alternierend für jede Monolage einzeln dazugegeben werden, so kann eine erneute Übersättigung vollständig vermieden werden (SILAR - Successive Ion Layer Absorption and Reaction).^[11, 12] Als dritte Möglichkeit können beide Verbindungen gleichmäßig über die gesamte Wachstumsreaktion zugegeben werden. Dabei muss die Konzentration dieser immer unterhalb der Übersättigungskonzentration bleiben, da ansonsten neues Nukleat entsteht. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Schalenwachstums hängt in allen Fällen von der Oberflächenkrümmung der Partikel ab. Steigt der Partikeldurchmesser sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit.^[3, 13] Das Wachstum kann hierbei durch Material der gleichen Art des Keimes stattfinden (homogene Nukleation) oder durch ein anderes (heterogene Nukleation). Die heterogene Nukleation stellt insbesondere eine Herausforderung dar, da verschiedene Gitterkonstanten oder Kristallstrukturen ein Aufwachsen erschweren können. Diese kann jedoch gegenüber der homogenen Nukleation energetisch bevorzugt sein.^[14] Die Konzentration des Monomers in Lösung kann zudem die Form der Partikel beeinflussen. Die energetisch günstigste Form ist dabei immer eine Kugel. Dieses thermodynamische Produkt bildet sich bei wenig Monomer (b) (diffusionskontrolliertes Wachstum) oder auch durch Umlagerungsprozesse ohne Monomerzugabe (a). Bei viel Monomer können hoch reaktive Kristallfacetten schneller Monomer anlagern als andere und so können anisotrope Strukturen entstehen(c) (reaktionskontrolliertes Wachstum).^[15]

Die Prozesse sind in Abbildung 4.1 veranschaulicht.

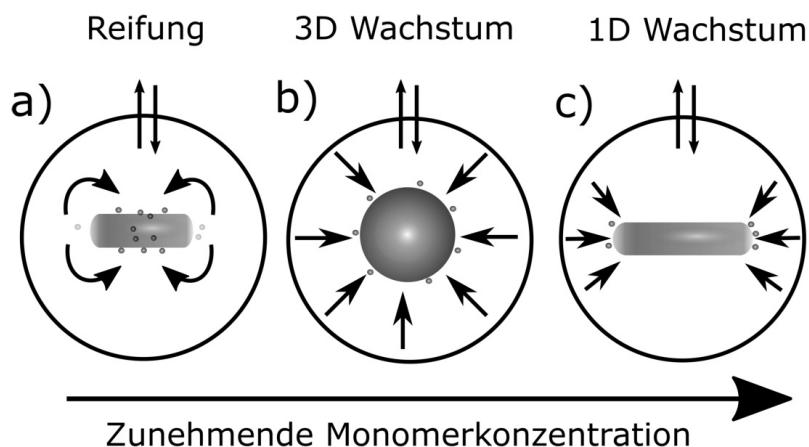


Abbildung 4.1.: Dargestellt ist der Einfluss von steigendem Monomerangebot auf die Anisotropie des Produktes.^[15]

Andere Einflussfaktoren können Liganden sein, welche an bestimmte Facetten binden und das Wachstum an diesen hemmen. Auch koordinierende Lösungsmittel können einen Einfluss haben.^[15]

4.1.2. Optoelektronische Eigenschaften

Im Gegensatz zu makroskopischen Materialien wirkt in Halbleiternanopartikeln der Größenquantisierungseffekt. Dieser beschreibt die Änderung der Eigenschaften eines Partikels allein durch seine Größe. Zurückzuführen ist dies auf die Bandlücke des Halbleiters, welche sich durch die Verkleinerung des Partikels vergrößert. Für sehr kleine Nanopartikel, die nur aus wenigen Atomen bestehen ist die Entstehung des Valenz- und Leitungsbandes aus den einzelnen Atomorbitalen gut vorstellbar. So füllen Nanopartikel den Übergang zwischen diskreten Energieniveaus der Atomorbitale und den kontinuierlichen Bändern von Festkörpern.

Die erste theoretische Betrachtung dieses quantenmechanischen Systems gelang 1984 durch Brus et al.^[5] Er stellte den Zusammenhang zwischen Größe eines Nanopartikels und der Änderung der Bandlückenenergie zwischen dem Valenz- und Leitungsband in der gleichnamigen „Brusformel“ her:

$$E^* = E_{gap} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (4.1)$$

Dabei ist E_{gap} die Bandlückenenergie des Festkörpers, \hbar das reduzierte Planksche Wirkungsquantum, R der Radius des Partikels, m_e die effektive Masse des Elektrons, m_h die effektive Masse des dazugehörigen Lochs, ϵ die stoffspezifische Dielektrizitätskonstante und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. Die Größenverteilung einer Partikelcharge ist daher direkt mit den optischen Eigenschaften verknüpft und bestimmt bei Halbleitern die Halbwertsbreite des Emissionsspektrums der Photolumineszenz.

In einem Halbleiter kann nach ausreichender (siehe Formel 4.1) optischer oder elektrischer Anregung (1.) ein Exziton (bestehend aus Loch (h^+) und Elektron (e^-)) entstehen. Nach der Anregung relaxieren beide Ladungsträger unter Emission von Phononen zu dem jeweils untersten Niveau an der Bandlücke (strahlungsfreier Übergang (2.)). Von dort kann das Exziton rekombinieren (3.) und die Energie der Bandlücke in Form eines Photons abgeben (strahlender Übergang). Dieser Vorgang wird Photolumineszenz genannt und ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Die barthochrome Verschiebung der Anregungs- zur Emissionswellenlänge wird als Stokes-Shift bezeichnet.^[16]

Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter, wie Fehlstellen, Gitterverspannungen aber auch geladene Zustände durch z.B. nicht abgesättigte Bindungen auf der Oberfläche des

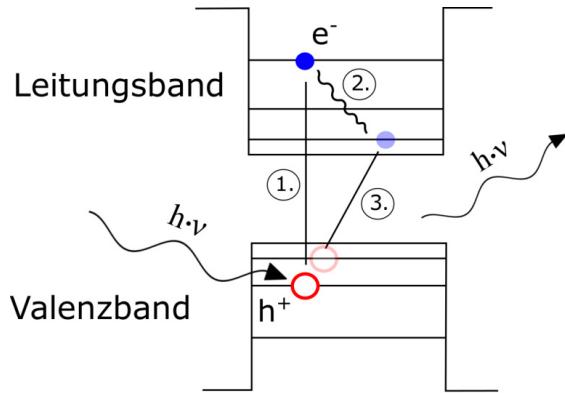


Abbildung 4.2.: Gezeigt ist eine vereinfachte Darstellung des Leitungs- und Valenzenbandes, die durch die Bandlücke voneinander getrennt sind. Durch Anregung mit Licht ($h \cdot \nu$) ausreichender Energie wird ein Exziton erzeugt (1.). Die Ladungsträger relaxieren zur Bandkante (2.). Von dort rekombiniert das Exziton und ein Photon geringerer Energie wird emittiert (3.).^[16]

Partikels können weitere energetische Niveaus in der Bandstruktur ermöglichen. Mit Hilfe des Bändermodells lassen sich so auch nicht strahlende Vorgänge wie der Auger-Effekt erklären. Folgt auf die Anregung eines Elektrons keine direkte Emission, ist es möglich, dass der Ladungsträger „eingefangen“ wurde und so eine Rekombination verhindert wird. Es entsteht ein geladener Nanokristall. Erst nach Neutralisation des Kristalls durch z.B. Phononenübergänge kann wieder Fluoreszenz ermöglicht werden. Der sogenannte „Auger-Mechanismus“ von Rosen und Efros beschreibt den Prozess der nicht strahlenden Energieübertragung.

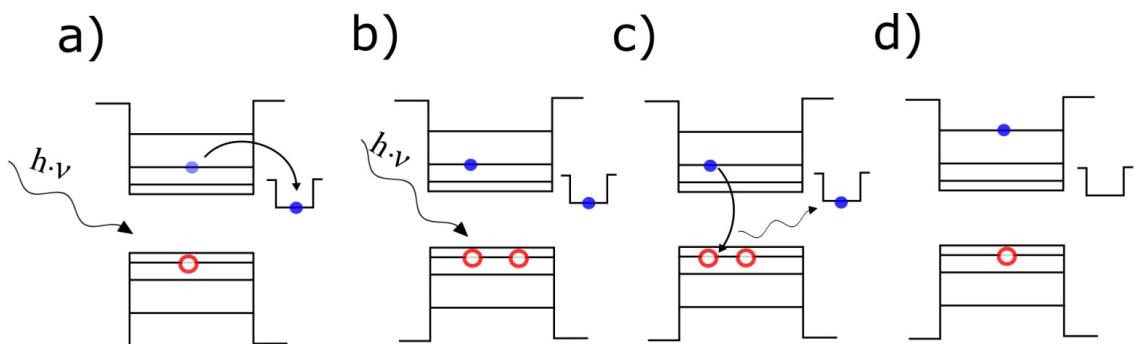


Abbildung 4.3.: Generierung eines Exzitons durch die Anregung mit Licht. Das Elektron wird in einen nicht abgesättigten Zustand „gefangen“ (a). Ein zweites Exziton wird generiert (b) und die frei werdende Energie bei Rekombination wird auf das Elektron im Fallenzustand übertragen (c). Dies gibt die Energie über nicht strahlende Prozesse ab (d).^[17]

Im Detail wird dabei ein Ladungsträger des durch Anregung generierten Exzitons in einen Fallenzustand abgeführt, siehe Abbildung 4.3 (a). Nach der Anregung und

Rekombination eines zweiten Exzitons (b) wird das ausgesandte Photon von dem „gefangenen“ Ladungsträger absorbiert und regt diesen an (c-d). Dieser Ladungsträger kann wieder in den Fallenzustand relaxieren („aus-Zustand“) oder strahlend rekombinieren („an-Zustand“). Die durch das sogenannte „Blinkingverhalten“ eines Kristalls resultierende Lebensdauer des Exzitons kann über eine Fluoreszenzzerfallskurve bestimmt werden.^[17] Der Prozess kann auch ohne Fallenzustände bei biexzitonischen Prozessen auftreten.^[18] Blinking und nicht strahlende Übergänge sind für optoelektronische Anwendungen unvorteilhaft. Die Quantenausbeute wird dadurch reduziert und der NP kann nicht optimal als Emitter genutzt werden.

4.1.2.1. Kern/Schale Systeme

Wird ein weiteres Material aufgewachsen (heterogene Nukleation) kann die Oberfläche des Kernmaterials besser abgesättigt werden als nur durch entsprechende Liganden, die den Partikel umgeben können. Durch die Kombination verschiedener Materialien können verschiedene Konfigurationen von Valenz- und Leitungsband zusammengestellt werden. Abbildung 4.4 stellt die verschiedenen möglichen Konfigurationen dar, die durch ein Kern/Schale System erreicht werden können.

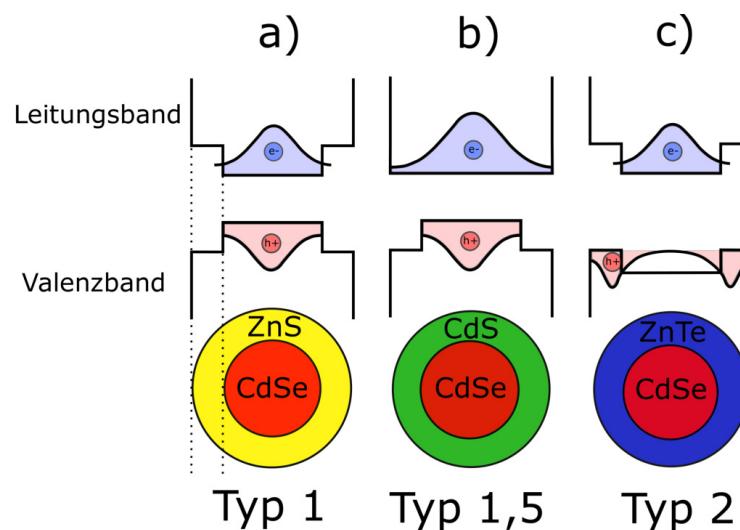


Abbildung 4.4.: Dargestellt sind die Bänderanordnungen der Typ 1, 1,5 und 2 Heterostrukturen. Abbildung a) zeigt die Typ 1 Heterostruktur, b) die Typ 1,5 Struktur und c) die Typ 2 Struktur. Die Beispielstrukturen enthalten jeweils einen CdSe Kern mit variierenden Schalenmaterialien (ZnS, CdS oder ZnTe).^[19]

Das Typ 1 System (a) schützt die angeregten Ladungsträger dabei durch eine Potentialbarriere am effektivsten gegen nicht abgesättigte Oberflächenatome. Das Typ 1,5 System lässt die Delokalisierung eines Ladungsträgers in die Schale zu (b). Das

Typ 2 System dagegen konzentriert einen der Ladungsträger in der Schale (c) und führt zu einer Ladungstrennung.^[3]

4.1.3. Kern/Schale Übergang

Stark vereinfacht ist der Übergang in einem Kern/Schale System ein abrupter Materialwechsel von einer Monolage zur nächsten (A). In der Realität geht das Aufwachsen einer Schale aber oft zumindest mit einer Diffusion der Grenzatome einher.^[20] Eine andere Möglichkeit ist eine breite homogen legierte Zwischenschicht (B). Der Übergangsbereich kann aber auch radial-graduell legiert sein (C). Letzteres wird in der Literatur mit CSGS abgekürzt, was für „core/shell gradient alloy“ steht.^[21]

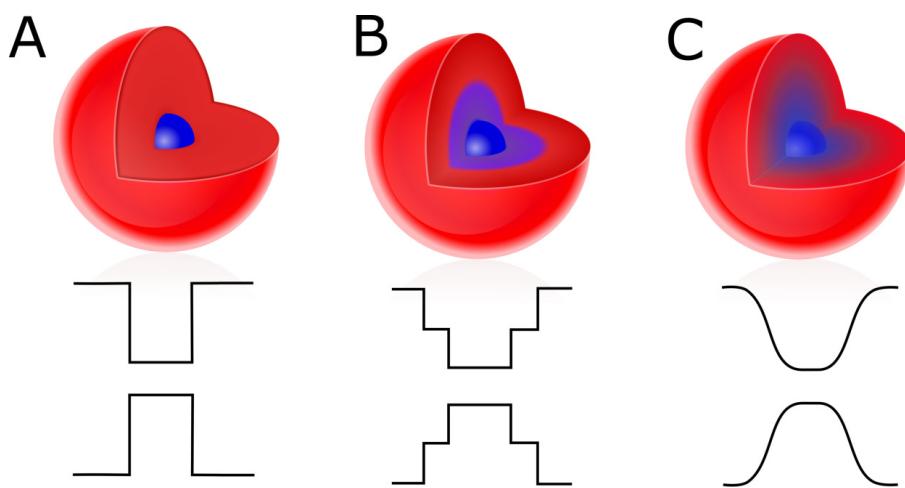


Abbildung 4.5.: Verschiedene theoretische Übergangsmöglichkeiten zwischen Kern- und Schalenmaterial. Abbildung A zeigt den direkten Übergang von einer Monolage zur nächsten, Abbildung B eine breite homogen legierte Zwischenschicht und Abbildung C eine radial legierte Übergangsschicht. Schematisch sind darunter modellhaft die durch das Legieren entstandenen Banddiagramme einer Typ 1 Struktur dargestellt.^[21]

Die Art des Übergangs ist durch verschiedene Prozesse innerhalb der Synthese bedingt. Zum einen kann während der Synthese langsam die erste Vorläuferverbindung durch die nächste abgelöst werden. Auch eine zeitweise parallele Zugabe ist möglich, um mit Absicht eine breite homogene Übergangsschicht zu erzeugen. Zum anderen kann ein Ionenaustausch bzw. eine Diffusion der Atome während der Synthese oder auch im Nachhinein gezielt gefördert werden. Jun und Jang zeigten den Effekt der Diffusion mittels einer Blauverschiebung eines CdSe Kerns beim Aufwachsen einer ZnSe Schale.^[20] Auch Kombinationen der in Abbildung 4.5 dargestellten Übergänge sind vorstellbar. In den bisherigen schematischen Darstellungen von Bändermodellen sind die jeweiligen Potentiale als Rechteckfunktionen dargestellt. Bei radial legierten

Bandübergängen „weichen“ diese Kästen wie unterhalb in Abbildung 4.5 dargestellt auf.

Die Untersuchung der Übergangsschichten ist aufgrund der Größe der Nanopartikel schwierig. Oft werden Annahmen zur Komposition anhand der Synthesen getroffen. Acharya et al. verglichen 2015 CdSe/ZnSe Partikel mit legierten und abrupten Übergängen miteinander. Die Kern/Schale Struktur stellten sie dabei gezielt unter Verwendung des SILAR-Verfahrens her.^[22] Für nicht legierte Strukturen ergaben sich hier deutlich schlechtere optische Eigenschaften.^[22] Legierte Übergangsschichten könnten für die Struktur von Vorteil sein, da diese die Gitterspannungen auf eine größere Grenzschicht verteilen. Die nicht strahlenden Rekombinationen durch Oberflächendefekte können dadurch jedoch nicht besser abgesättigt werden. Durch die „weichen“ Bandkanten kann ein Ladungsträger im Vergleich zum „harten“ Kern/Schale Partikel sogar mit größerer Wahrscheinlichkeit zu diesen Oberflächendefekten gelangen. Dieser Effekt kann nur durch eine ausreichend breite Schale kompensiert werden.^[23]

4.2. Forschungsstand CdSe basierte Kern/Schale Emittermaterialien

Mehr als 15.000 Paper wurden von 1990 bis heute bereits zu dem Thema „CdSe Quantum Dot“ veröffentlicht.^[24] In Abbildung 4.6 sind die jährlich veröffentlichten Publikationen zu dem Thema gezeigt (grau). Für weiterführende Forschung dienen diese CdSe Kerne als Grundbaustein. Nach Etablierung der Kernsynthese und dem Verständnis des Reaktionsmechanismus wurden die Publikationszahlen vor allem durch die CdSe/CdS Schalensynthese abgelöst (blau). In den letzten 10 Jahren wurde besonders an speziell für bestimmte Anwendungen entwickelten „Giant shelled QDs“ (gs-QDs) geforscht (cyan). Das untere Balkendiagramm zeigt zudem, dass seit 2002 auch intensiv an Anwendungsmöglichkeiten für Quantenmaterialien geforscht wird. In den folgenden Abschnitten wird zunächst die Entwicklung der CdSe Kernsynthese, anschließend die Verschalung dieser mit CdS, ZnS sowie ZnSe gefolgt vom Forschungsstand zu rot und grün emittierenden gs-QD Systemen vorgestellt.

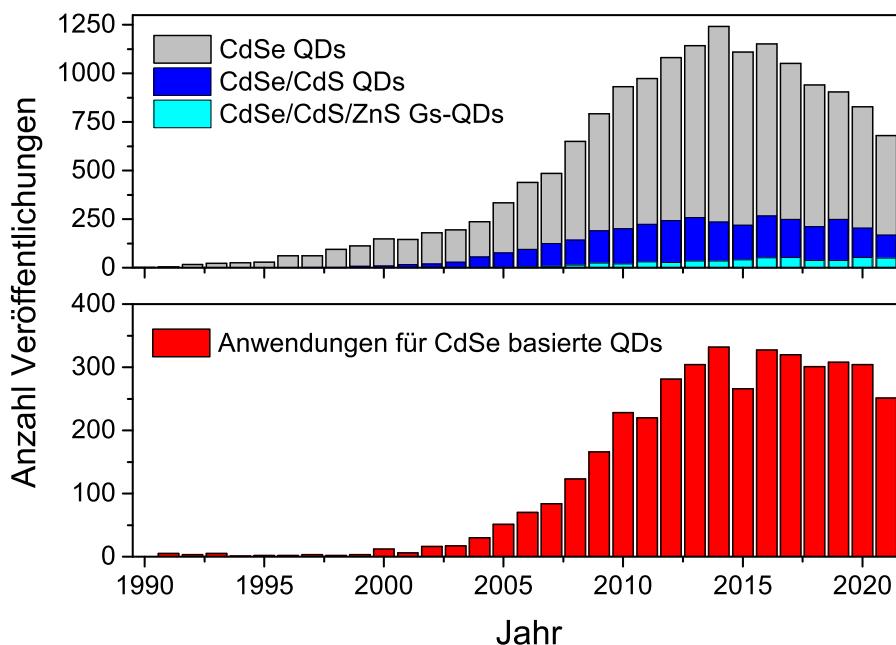


Abbildung 4.6.: Dargestellt ist die Menge der Veröffentlichungen zum Thema „CdSe Quanten Dots“ (grau) über die letzten 30 Jahre. In blau dargestellt ist die Anzahl der Veröffentlichungen von dessen Weiterentwicklung (CdSe/CdS QDs) und in cyan das hier verwendete System (gs-QDs). Die Anzahl der Veröffentlichungen zu Anwendungen dieser Quantenmaterialien ist darunter in rot dargestellt. Die Zahlen entsprechen den auf der Plattform „Web of science“ veröffentlichten Publikationen.^[24]

4.2.1. CdSe Kerne

Auch wenn die erste Beobachtung von Größenquantisiertem CdSe in Glas bereits 1977 von Katzschatzmann, Kranold und Rehfeld veröffentlicht wurde,^[25] geriet diese durch die falsche Begründung des Effekts in Vergessenheit. Erst 1993 folgte dann die Veröffentlichung der ersten CdSe Batch-Synthese von Murray, Norris und Bawendi am Massachusetts Institute of Technology.^[4] Die 1,2 nm bis 11,5 nm großen Partikel wurden mittels der „Hot Injection“ Methode hergestellt (siehe Abschnitt 4.1.1). Die dabei verwendete Pyrolyse einer Organometallverbindung, in diesem Fall Dimethylcadmium und Trioctylphosphinselenid wurde in Gegenwart eines koordinierenden Lösungsmittels (Trioctylphosphin and Trioctylphosphinoxid) durchgeführt. Die Partikel sind in Abbildung 4.7 abgebildet.

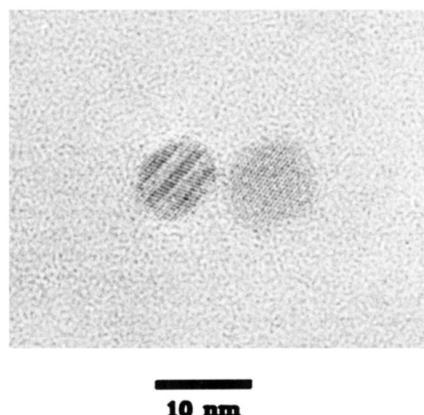


Abbildung 4.7.: Ein Transmissionselektronenmikroskopiebild der 1993 hergestellten CdSe Nanopartikel. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 1993.^[4]

Zusammen mit Efros und Rosen wurden 1996 theoretische Modelle zur Größenquantisierung für dieses System entwickelt.^[26, 27] Zeitgleich wurde auch die Fluktuation der Emission (auch genannt: Blinking, siehe Abschnitt 4.1.2) erstmals an diesen Quantenpunkten beobachtet.^[28] Die Weiterentwicklung der Synthese insbesondere die Substitution des stark toxischen Dimethylcadmiums durch Cadmiumoxid oder Cadmiumacetat, sowie eine Vergrößerung des Ansatzes und die Verbesserung der Reproduzierbarkeit erfolgten durch weitere Gruppen 2001 und 2002.^[29, 30, 31, 32] Die Partikel erreichten anfangs eine maximale Quantenausbeute von bis zu 20 %.^[30] Diese wurde durch den Einsatz eines aminhaltigen Liganden (HDA) auf bis zu 50 % verbessert, bei gleichzeitiger Verschmälerung der Partikelgrößenverteilung.^[33] Durch ein Anpassen des Cd:Se Verhältnisses konnte die Quantenausbeute für gelbe und orangene Wellenlängen sogar auf 85 % verbessert werden.^[32] Erst durch eine gut kontrollierbare Synthese im kontinuierlichen Fluss wurden auch sehr kleine CdSe

Kerne mit Absorptionen um 450 nm erstmals reproduzierbar.^[34]

Für eine Weiterverarbeitung der Kerne ist das Bestimmen ihrer Konzentration unabdingbar. Eine empirische Gleichung zur Errechnung der Konzentration wurde 2003 von Yu et al. in der Gruppe von Peng^[35] entwickelt und 2009 von Jasieniak et al.^[36] weiter verbessert. Die Berechnung ist im Methoden Teil der UV-Vis Spektroskopie (Abschnitt A.1.3) näher ausgeführt.

4.2.2. CdSe basierte Kern/Schale Strukturen

Quantenpunkte aus CdSe können jedoch kaum vollständig durch Liganden passiviert werden.^[37] Um den Kern besser vor Photooxidation zu schützen, kann eine anorganischem Schale aufgewachsen werden. In Abschnitt 4.1.2.1 sind die dadurch entstehenden Anordnungen der Bandkanten und deren Folgen ausführlich erklärt. Im folgenden wird auf die drei Schalenmaterialien Zinksulfid (ZnS), Cadmiumsulfid (CdS) und Zinkselenid (ZnSe) näher eingegangen. Diese Materialien sind besonders im Hinblick auf die Absorption und die zum CdSe wenig abweichenden Kristallstruktur am besten geeignet. In Abbildung 4.8 sind diese Materialien übersichtlich mit der Lage ihrer Bandkanten im Vergleich zum CdSe dargestellt.

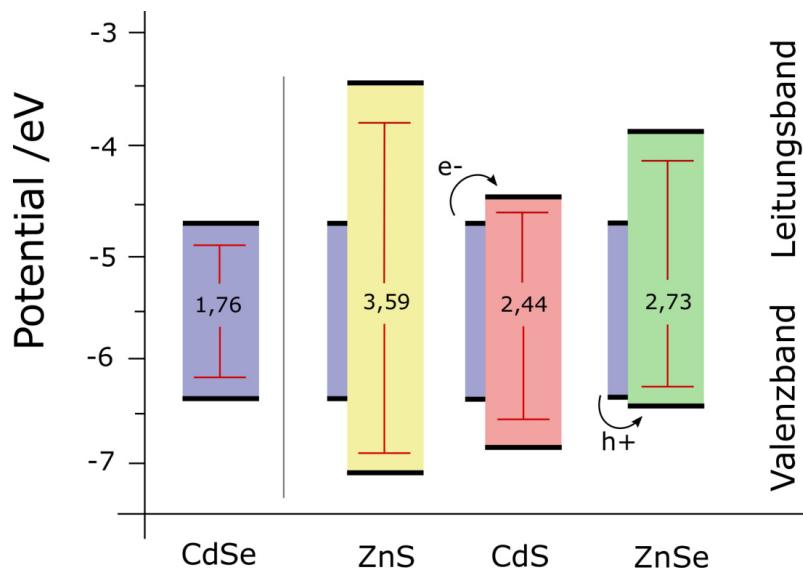


Abbildung 4.8.: Hier dargestellt sind die Potenziale der Valenz- und Leitungsbänder von CdSe und drei ausgewählten Schalenmaterialien (ZnS, CdS und ZnSe). Die Grafik wurde mit Hilfe der Valenzbandberechnungen von Wei und Zunger für Bulkmaterialien erstellt.^[38]

Dabei ist zu beachten, dass es sich um eine stark vereinfachte Darstellung handelt, denn die Position der Valenz und Leitungsbänder entsprechen den makroskopischen

Kristallen. Sind die Halbleiter quantisiert, vergrößern sich die Bandlücken (siehe Abschnitt 4.1.2). Zusätzlich kann auch die Kristallstruktur sowie auf der Oberfläche befindliche Liganden Auswirkung auf die Lage der Bänder haben.^[39] Die drei Schalenmaterialien ZnS, CdS und ZnSe werden im Folgenden nacheinander vorgestellt.

Zinksulfidschale

1996 gelang es Hines und Guyot-Sionnest an der Universität in Chicago erstmals das Typ I System aus CdSe/ZnS zu realisieren und die Quantenausbeute durch das Aufwachsen nur weniger Monolagen von etwa 10 % auf 50 % zu erhöhen.^[40] Die Typ I Struktur ermöglicht zudem eine hohe Stabilität der Partikel gegenüber Photooxidation und reduziertes Blinking.^[20, 33] Dies zeigten Nirmal et al. im selben Jahr deutlich, siehe Abbildung 4.9.^[28]

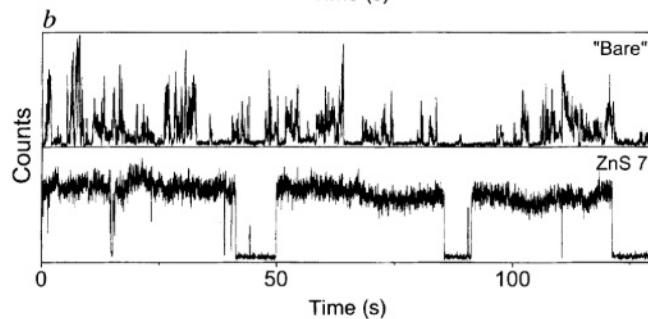


Abbildung 4.9.: Dargestellt sind Zeitspuren von CdSe (oben) und CdSe mit 7 Monolagen ZnS Nanopartikeln (unten).^[28]

Das CdSe/ZnS System zeichnet sich insbesondere durch die große Bandlücke des Zinksulfids und der resultierenden Typ 1 Struktur aus. Die durch den Kern einstellbare Emissionswellenlänge kann durch die ZnS Schale erhalten werden und führt lediglich zu einer geringen Verschiebung der Wellenlänge. Ein Nachteil von ZnS liegt jedoch in den stark vom CdSe abweichenden Gitterparametern. Die Unterschiede von CdSe zu ZnS betragen 12 %. Dies berichteten bereits Talapin et al. 2004, welche eine Komprimierung der Kerngitterstruktur mit ansteigendem Schalenvolumen annahmen. Zudem kann es zu Fehlstellen und Verspannungen am Kern/Schale Übergang kommen, welche sich negativ auf die optischen Eigenschaften auswirken, siehe Abschnitt 4.1.2. Dabei ist zudem zu beachten, dass Zinksulfid die Zinkblendestruktur bevorzugt, jedoch auf einem als Templat wirkenden CdSe Kristall auch in hexagonaler Kristallstruktur aufwachsen kann.^[41]

In 2019 veröffentlichten Hao et al. eine Syntheseroute für CdSe/ZnS mit bis zu sechs Monolagen ZnS. Diese ermöglicht eine Quantenausbeute von bis zu 75 %, einer schmalen Halbwertsbreite von 26 nm bei einer Emissionswellenlänge von 532 nm. Je nach CdSe Größe können auch verschiedene Emissionswellenlängen erreicht werden. Die CdSe Kerngröße beeinflusst jedoch die Quantenausbeute maßgeblich, dies ist in Abbildung 4.10 links gezeigt. Zu erkennen ist, dass für große CdSe Kerne die Quantenausbeute schlechter ist. Das rechte Diagramm zeigt zudem, wie für mehr als 6 Lagen ZnS die QY auch bei kleinen Kernen wieder sinkt.^[42]

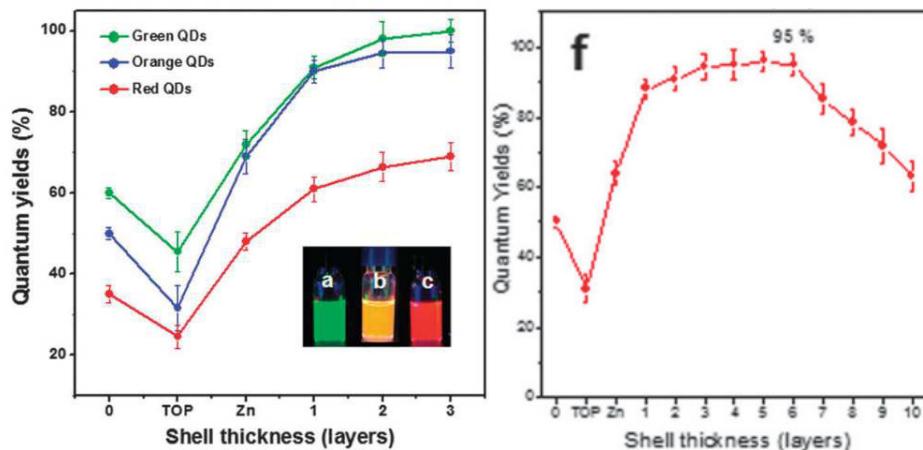


Abbildung 4.10.: Das linke Diagramm stellt die Änderung der Quantenausbeute über das Aufwachsen von einer bis drei Monolagen ZnS für grün, orange und rot photolumineszierende CdSe Kerne dar. Die rechte Grafik zeigt die weitere Entwicklung der QY für grüne Kerne mit bis zu 10 Schalen ZnS.^[42]

Im selben Jahr wurde dieser Ansatz mit Fokus auf die grün emittierenden Partikel weiterentwickelt. Als Ergebnis konnten bei 532 nm emittierende 7,7 nm CdSe/ZnS Partikel mit reproduzierbaren 75 % QY und einem FWHM-Wert von 26 nm in größeren Mengen hergestellt werden.^[43]

Cadmiumsulfidschale

Ein von der Kristallstruktur sehr ähnliches Material ist Cadmiumsulfid (CdS), dies kann wie CdSe in kubischer oder hexagonaler Kristallstruktur kristallisieren. Die Literaturparameter zeigen zu CdSe eine Abweichung von lediglich 3,9 %. Nasschemisch realisiert wurde die CdSe/CdS Schalensynthese erstmals von X. Peng et al. und Y. Tian et al. 1996.^[44, 45] Im Gegensatz zur ZnS Schale bilden die Festkörperwerte von CdS nur einen schmalen Versatz zur Leitungsbandkante des CdSe aus (siehe Abbildung 4.8). Als Resultat führt das über die ganze Schale delokalisierte Elektron zu einem durch die Größe der Schale und des Kerns bestimmten Shift der

4.2. Forschungsstand CdSe basierte Kern/Schale Emittermaterialien

Emissionswellenlänge.^[44] Zudem kann es nach dem Aufwachsen von wenigen Monolagen weiterhin zu Blinking kommen, siehe Abbildung 4.11.

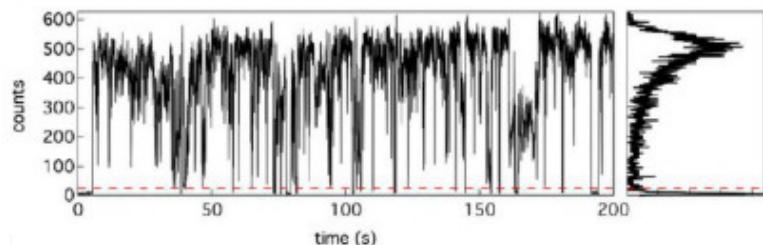


Abbildung 4.11.: Zeitspur eines CdSe Kerns mit 2 Monolagen Cadmiumsulfid. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2013.^[46]

Auch die Langzeitstabilität gegenüber Photooxidation ist geringer im Vergleich zu ZnS Schalen, steigt aber mit der Anzahl der CdS Lagen. Mekis et al. zeigten dies in 2003 relativ zu reinen CdSe und CdSe/ZnS Nanopartikeln, siehe Abbildung 4.12.^[12, 47]

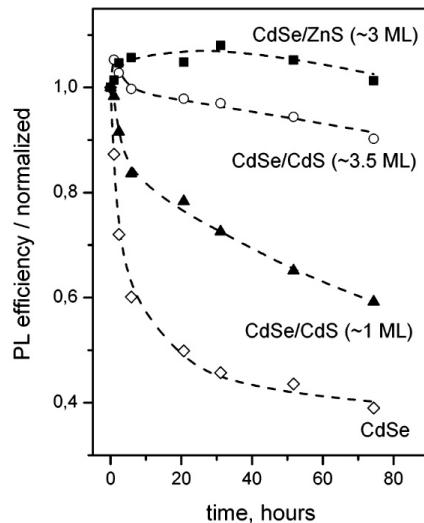


Abbildung 4.12.: Gezeigt ist die Photostabilität von CdSe, CdSe/CdS(1 ML), CdSe/CdS(3,5 ML) und CdSe/ZnS(3 ML) im relativen Vergleich. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2003.^[47]

Im Vergleich zu CdSe/ZnS ist die Bandkonfiguration von CdSe/CdS stärker von der Größe des Kerns und der Anzahl der Schalenlagen abhängig. Abbildung 4.13 zeigt die Delokalisierung der Elektronen anhand der berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für einen 3 nm Kern mit einer 5 nm breiten Schale. Das eingesetzte Konturdiagramm zeigt zudem, wie sowohl der Kerndurchmesser, als auch die Anzahl der Schalenlagen über den Bandstrukturtyp entscheiden. Ein kleiner Kern führt dementsprechend auch schon bei wenigen Lagen Schalenmaterials zu einer Typ 1,5

Konfiguration. Dem entgegen kann ein großer Kern die Typ 1 Konfiguration auch bis zu 8 nm Schalendurchmesser erhalten.^[48] Einfluss auf die Bandstruktur hat auch die Art des Kern/Schale Übergangs, siehe Abschnitt 4.1.3.

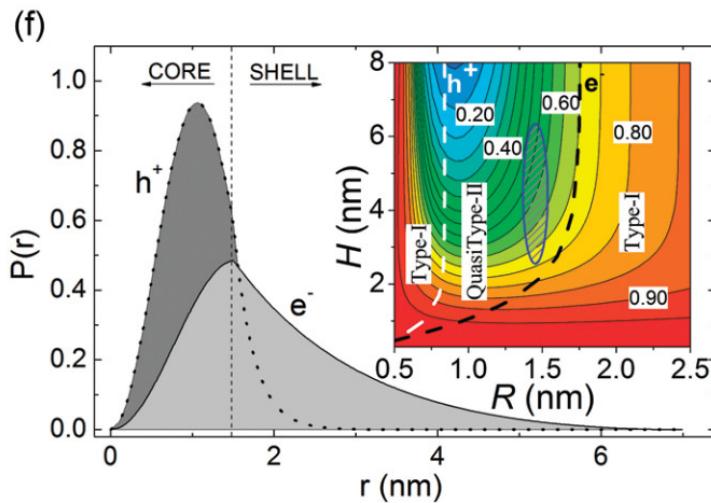


Abbildung 4.13.: Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektron (hellgrau) und Loch (dunkelgrau) in einem 3 nm CdSe Kern mit einer 5 nm CdS Schale. Der eingesetzte Konturplot zeigt die theoretische Einteilung in Typ 1 und Typ 1,5 nach Kerndurchmesser (R) und Schalendicke (H). Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2009.^[48]

Zinkselenidschale

Ebenfalls realisiert wurde eine Schale aus ZnSe, welche eine Gitterparameterabweichung von 6,3 % zum CdSe zeigt. Im Vergleich zum CdS (3,9 %) ist diese höher. Verglichen mit Zinksulfid (12 %) fällt diese geringer aus. Die Bandkonfiguration schränkt die Elektronen durch einen großen Versatz der Leitungsbänder im Kern ein. Die Löcher dagegen sind nur durch eine schmale Potentialbarriere vor dem Übergang in die Schale getrennt. In 2002 erreichte Reiss mit diesem System eine Quantenausbeute von bis zu 85 %.^[49] Eine Herausforderung für die Synthese stellt die Kristallstruktur des ZnSe dar. ZnSe kristallisiert bevorzugt in der kubischen Struktur und nur selten in der hexagonalen Kristallstruktur.^[50] Für den kubischen Fall würde sich eine Abweichung von über 15 % ergeben. Wichtig ist daher, die Kontrolle über die Reaktionsbedingung während des Schalenwachstums zu haben, um die resultierende Kristallstruktur exakt steuern zu können.

In diversen Veröffentlichungen wird das CdSe/ZnSe System eher als Typ 1 Struktur bezeichnet, anstelle einer quasi Typ 2 Struktur.^[51] Ähnlich wie beim System CdSe/CdS variiert der Bandstrukturtyp jedoch mit Kern- bzw. Schalengröße. Die Abhängigkeit wurde auch theoretisch berechnet und ist in Abbildung 4.14 gezeigt.

4.2. Forschungsstand CdSe basierte Kern/Schale Emittermaterialien

Acharya et al. zeigten zudem, dass im CdSe/ZnSe Kristall durch nachträgliches langes Erhitzen eine Diffusion des Zinks in den Kern erfolgen kann, welches eine Blauverschiebung der Emission zur Folge hat.^[22]

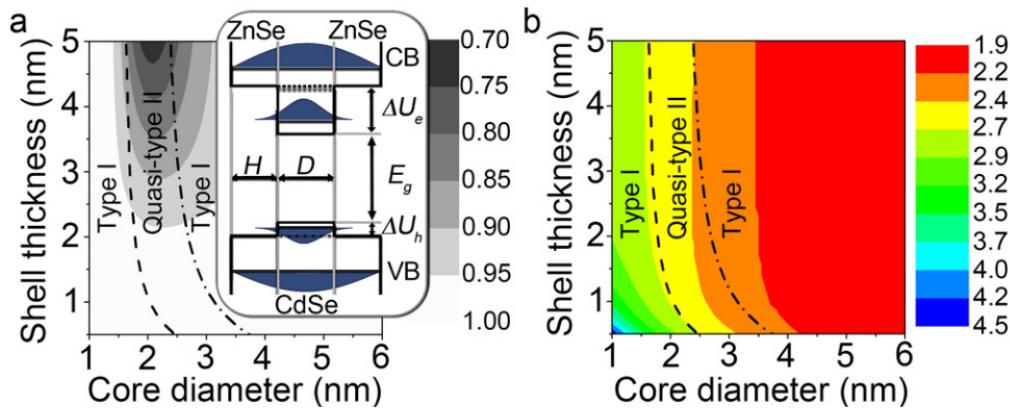


Abbildung 4.14.: Konturplot der resultierenden Bandlückenkonfiguration in CdSe/ZnSe für variierende Kern und Schalengrößen. Abbildung a) zeigt das berechnete Elektron/Loch Überlappintegral und b) die resultierende Bandlückenergie für eine ansteigende Schalendicke. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2015.^[22]

Übersicht der Gitterkonstanten ausgewählter Schalenmaterialien

Alle Gitterabweichungen der vorangegangenen Abschnitte wurden mit Hilfe der Gitterkonstanten aus Tabelle 4.1 berechnet.^[52]

Tabelle 4.1.: Gitterkonstanten von CdSe^[53, 54], ZnS^[52, 53], CdS^[53, 54], ZnSe^[49, 53]

Gitterkonstanten [Å]	CdSe	ZnS	CdS	ZnSe
Hexagonale Kristallstruktur	4,30 / 7,01	3,82 / 6,26	4,14 / 6,71	4,00 / 6,55
Abweichung zum hex. CdSe	0 %	12 %	3,9 %	6,3
Kubische Kristallstruktur	6,08	5,41	5,83	5,67
Abweichung zum kub. CdSe	0 %	11,0 %	4,1 %	6,3 %

4.2.2.1. CdSe basierte Multischalenstrukturen

Bei Systemen mit Schalen aus wenigen Lagen anorganischem Material sind die Eigenschaften, wie die Quantenausbeute weiterhin Abhängig von den auf der Oberfläche befindlichen Liganden. Eine weitere Schale aus einem Material einhüllender Bandlückenkonfiguration kann dies verhindern. Die Verwendung von multiplen Schalen bietet zudem den Vorteil, die optoelektronischen Eigenschaften der Partikel in

noch größerem Umfang einstellen zu können. So können beispielsweise gezielt Materialien eingebracht werden, um die Absorption bei einer gewünschten Wellenlänge zu erhöhen. Außerdem können Gitterfehlstellen durch eine Übergangsschicht vermindert werden.^[41, 55] Das Aufwachsen multipler Lagen bringt jedoch reaktionskinetische Herausforderungen mit sich, insbesondere wenn zusätzlich die Materialien variieren (siehe Abschnitt 4.1.1).

Ein System, welches durch das Aufwachsen einer weiteren Schale profitiert ist das CdSe/CdS System. Wird hier eine Schicht Zinksulfid aufgewachsen, wird das Typ 1 1/2 System von einem Material größerer Bandlücke eingefasst. Die Gitterparameter weichen dabei zum jeweils vorherigen Material dank der CdS Zwischenschicht nur wenig ab (CdSe/CdS: 3,9 %; CdS/ZnS: 7,6 %). Das System erhält so eine größere Photostabilität durch die Typ 1 Konfiguration und eine höhere Quantenausbeute als das binäre CdSe/ZnS System dank den reduzierten Gitterspannungen.^[12, 41] Gezeigt sind die Messungen in Abbildung 4.15.

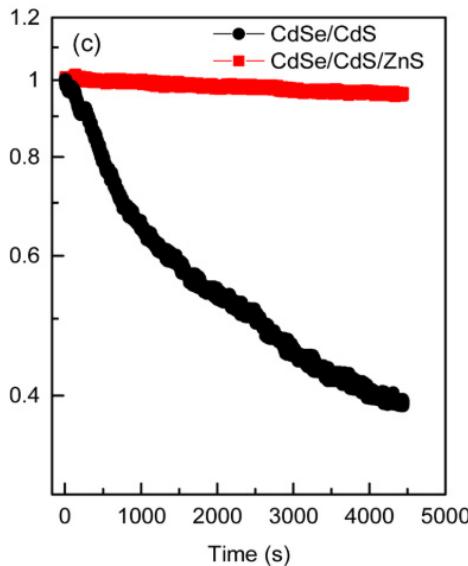
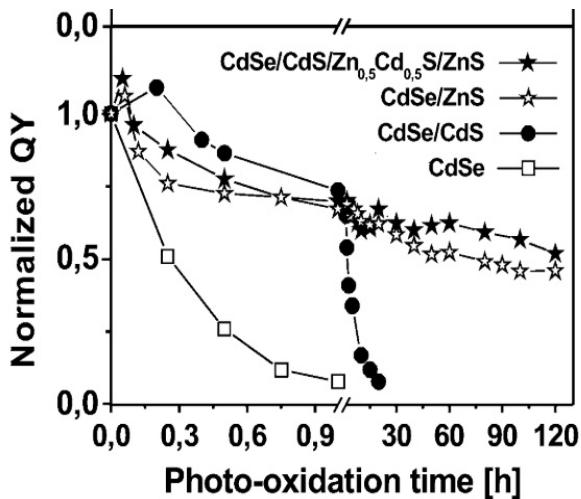


Abbildung 4.15.: Stabilitätsvergleich von CdSe/CdS und CdSe/CdS/ZnS über die Zeit. Die Y-Achse zeigt die Quantenausbeute.^[56]

Das Diagramm stellt die Quantenausbeute gegen eine Bestrahlungsdauer von bis zu 1,5 h dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass die CdSe/CdS Partikel von einer abschließenden ZnS Schicht, was die Stabilität betrifft, profitieren.^[56]

Eine weitere Verbesserung erfährt das System durch legierte Übergänge (siehe Abschnitt 4.1.3). Xie et al. zeigten dies bereits 2005 (Messung mit ausgefüllten Sternen im Diagramm).^[12]



4.2.3. Giant Shelled Quantum Dots (gs-QD)

Wird der Durchmesser der anorganischen Schale eines Kern-Schale Emittermaterials über den Exziton-Bohr-Radius hinaus vergrößert werden sogenannte „Giant-shelled Quantum Dots“ (gs-QD), oft auch als „Giant Nanocrystals“ bezeichnet, erhalten. Der herausragende Vorteil dieser Systeme ist die Lösung der Eigenschaften von der Oberflächenbeschaffenheit des Nanokristalls und damit einhergehend eine deutliche Erhöhung der Stabilität. Im Vergleich zu den in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten kleinvolumigen Emittermaterialien, welche bei Bestrahlungsdauern von <1 min bereits der Photooxidation und damit einer Verdunklung unterliegen, sind die gs-QDs deutlich langlebiger.^[60]

Bei gs-QDs ist die Schale im eigentlichen Sinne nicht länger nulldimensional, da sie über den Exziton-Bohr-Radius hinausragt und folglich keine Quantisierung der Schale mehr vorhanden ist. In der Literatur werden diese Strukturen häufig auch als „Dot in Bulk (DiB)“ Strukturen bezeichnet.

4.2.3.1. Rot photolumineszierende gs-QD

Zeitliche Darstellung der Syntheseentwicklung:

Erstmals haben Y. Chen et al. in der Gruppe von A. Hollingsworth in Los Alamos das Potenzial der gs-QD erkannt und eine entsprechende Synthese für CdSe/CdS und CdSe/CdS/ZnS im März 2008 publiziert.^[60] Sie konnten gs-QD mit 18-19 Monolagen, welches einem Durchmesser von etwa 20 nm entspricht, wachsen. Diese Partikel sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Bemerkenswert ist die hohe Kristallinität der Partikel.

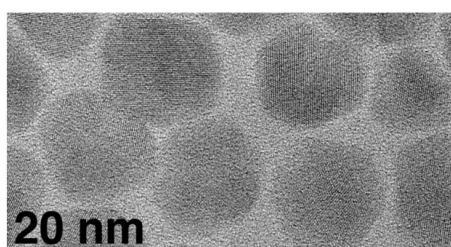


Abbildung 4.17.: Dargestellt ist eine Transmissionselektronenmikroskopieabbildung der gs-QD Partikel von Chen et al aus 2008. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2008.^[60]

Das Emissionsmaximum dieser Partikel wurde mit 638 nm angegeben, die Quantenausbeuten von bis zu 40 %. Die Quantenausbeuten sind im Vergleich zu bisherigen Kern-Schale Strukturen geringer. Die Partikel weisen jedoch kein Blinking und im

4.2. Forschungsstand CdSe basierte Kern/Schale Emittermaterialien

Dauerbestrahlungsexperiment eine deutlich erhöhte Photostabilität auf. Die Synthese von Chen et al. folgt dem SILAR Protokoll, welches in Abschnitt 4.1.1 erklärt wurde und dauert fünf Tage.

Im Juni 2008 entwickelte B. Mahler in der Gruppe von B. Dubertret in Frankreich eine Synthese für gs-QD, die mit einer deutlich kürzeren Reaktionszeit von etwa 3 h auskommt.^[61] Diese folgt ebenfalls dem SILAR-Protokoll und resultiert in ca. 13 nm großen gs-QD mit einer Quantenausbeute von bis zu 70 %. Darauf aufbauend entwickelten sie 2009 eine Methode mit kontinuierlicher Zugabe der Schwefelvorläuferverbindung mit gleichbleibenden Eigenschaften der gs-QD. Hier zeigte sich, dass die zuvor aufwändige, alternierende Zugabe der Vorläuferverbindungen mit langen Pausen unnötig ist und durch kontinuierliche Zugabe vereinfacht werden kann.^[62]

Eine deutliche Verbesserung der Quantenausbeute gelang 2013 O. Chen in der Gruppe von M. Bawendi am MIT. Hier wurde ebenfalls eine kontinuierliche Zugabeform und erstmals Octanthiol als Schwefelvorläuferverbindung verwendet. Es wurde zudem eine Reaktionstemperatur von 310 °C gewählt und ein abschließender Kristallisationsschritt (engl.: Annealingschritt) mit Ölsäure durchgeführt. Diese gs-QD zeigen Quantenausbeuten von bis zu 97 %. Eine weitere Besonderheit stellen die sehr schmalen Emissionsbanden (67,1 meV, 20 nm im Ensemble) der Partikel dar, welche auf sehr homogen gewachsene Partikel hindeuten. Mit dieser optimierten, kontinuierlichen Synthesemethode wurde zudem eine vollständige Blinkingunterdrückung mit einem Partikeldurchmesser von nur 7 nm erreicht. Dabei ist zu erwähnen, dass die Cadmiumselenid Kerne mit 4,4 nm deutlich größer als bisher gewählte Kerne waren.^[63]

Eine sogenannte „Flash“ Synthese^[64] wurde 2013 von M. Cirillo in der Gruppe von Z. Hens in Ghent entwickelt. Diese Synthese dauert nur 3 Minuten und erfolgt via Hot injection Methode. Die resultierenden Partikel sind jedoch in ihrer Form und Eigenschaft den zuvor vorgestellten unterlegen.

Im darauf folgendem Jahr gelang es S. Christodoulou aus der Gruppe von L. Manna in Genua, Italien gs-QDs mit Durchmessern von bis zu 18 nm mit 79 % QY (90 % angeregt im Kern) in 4 h zu synthetisieren. Diese gs-QDs sind durch ihre Größe besonders stark absorbierende Materialien. Zudem berichten sie von 450-700 ns langen Fluoreszenzlebensdauern, welche die längsten bisher gezeigten sind.^[65] Die Entwicklung der Synthesen ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Hier wird deutlich, dass die

Kapitel 4. Theoretische Grundlagen

Schwierigkeit darin besteht, große Durchmesser mit hohen Quantenausbeuten zu vereinen.

Tabelle 4.2.: Übersicht der Entwicklung rot emittierender gs-QDs (2008 bis heute).

Publikation	Durchmesser	QY	FWHM	Dauer	Methode
Y. Chen 2008^[60]	20 nm	40 %	19 nm	5 Tage	SILAR
Besonderheit:	S-ODE, Dioctylamin				
B. Mahler 2008^[61]	13 nm	70 %	33 nm	3 h	SILAR
Besonderheit:	S-ODE, Oleylamin, kubische Kerne				
B. Mahler 2009^[62]	13 nm	70 %	n.v.	4 h	konti.
Besonderheit:	S-TOP, Trioctylamin, kubische/hexagonale Kerne				
O. Chen 2013^[63]	9,1 nm	97 %	20 nm	2 h	konti.
Besonderheit:	Octanthiol, Oleylamin, 4,4 nm Kerne, „annealing“				
M. Cirillo 2013^[64]	17 nm	<50 %	34-67 nm	3 min	Hot injection
Besonderheit:	S-TOP, TOP, TOPO				
S. Christo. 2014^[65]	18,1 nm	79 %	n.v.	4 h	konti.
Besonderheit:	S-TOP, TOPO, 5,5 nm Kerne				

Weitergehend können, wie in Abschnitt 4.2.2.1 bereits erklärt durch das Aufwachsen eines weiteren Materials mit größerer Bandlücke (3,6 eV) die Ladungsträger von der Oberfläche des Partikels abgeschirmt werden. Tatsächlich konnte so durch das Aufwachsen einer Zinksulfidschale auf einen CdSe/CdS gs-QD die Quantenausbeute vor allem bei großen gs-QDs (>10 nm) erhöht werden.^[57, 66, 67] Zudem verbessert die weitere Schale die Sensitivität gegenüber bestimmten Reagenzien, wie Thiolen.^[46, 67] Die zusätzliche Lage Zinksulfid erhöht dabei die Absorption im UV-Bereich.

Untersuchung der optischen Eigenschaften:

Geringe Absorption, Blinking und Photobleaching sind Eigenschaften, welche für die Verwendung von Nanopartikel als Color Converter, LED oder ähnliches (siehe Abschnitt 4.4) von Nachteil sind. In gs-QD sind diese Eigenschaften jedoch optimal. Warum dies der Fall ist, wurde parallel zur Entwicklung der Synthese erforscht und Theorien und Modelle aufgestellt.

CdSe/CdS gs-QDs besitzen eine besonders starke Absorption unter 500 nm. Dies ist durch die Cadmiumsulfidschale mit ihrer Bandlücke von 2,4 eV zu begründen. Mehrere Gruppen zeigten hier in Übereinstimmung, dass der Absorptionskoeffizient linear zum Volumen mit jeder Lage Cadmiumsulfid ansteigt.^[61, 63, 64, 67, 68]

Viele Gruppen haben sich mit dem unterdrückten Blinkingverhalten der gs-QDs beschäftigt. Durch das Aufwachsen einer ausreichend breiten Schale soll es theoretisch zu einer vollständigen Isolation der Ladungsträger des Kerns von der Oberfläche des Nanopartikels kommen. Unter Voraussetzung einer defektfreien Struktur werden in der Folge nicht strahlende Kanäle vermieden und der Auger-Effekt unterdrückt, siehe Abbildung 4.18.

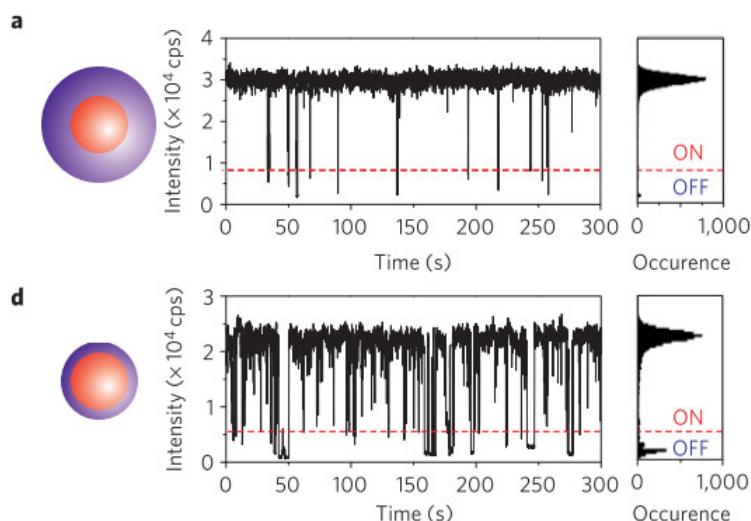


Abbildung 4.18.: Zeitspuren von CdSe/CdS Kern Schale Strukturen. Das Diagramm unten zeigt dünn verschalte Strukturen, darüber sind die gs-QD Strukturen gezeigt.^[63]

Zu Beginn galt folglich, je breiter die Schale, desto besser die Abschirmung des Kerns vor dieser. Dies stellte sich mit Weiterentwicklung der Synthese als nicht haltbar heraus. Chen et al. zeigten in 2013, dass sie diese Eigenschaften bereits durch deutlich dünnerne Schalen erreichen konnten.^[63] Dies kann mit dem Übergang vom Kern zur

Kapitel 4. Theoretische Grundlagen

Schale erklärt werden. Cragg und Efros postulierten dazu bereits in 2010 theoretisch einen möglichen Grund. Für graduelle Potentiale, so berechneten sie, sinkt die Auger-Rate um mehr als drei Größenordnungen.^[69, 70] Dafür muss die Kern/Schale Struktur eine legierte Übergangsschicht besitzen, deren Ausprägung von den Synthesebedingungen abhängt. In Abbildung 4.19 ist so eine Übergangsschicht modellhaft veranschaulicht. Aktuellere Veröffentlichungen aus 2019 von Yan He in der Gruppe von Gang Quyang in China unterstützen diese Berechnungen.^[71] Ein für Anwendungen zusätzlich großer Vorteil ist die Stabilität gegenüber Photooxidation, welche sich durch einen graduell legierten Übergang ebenfalls verbessert.^[72]

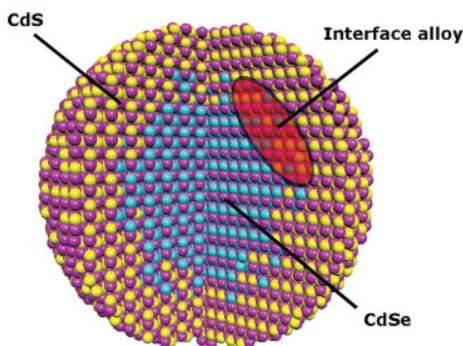


Abbildung 4.19.: Veranschaulichung der legierten Grenzschicht eines CdSe/CdS Nanokristalls. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2012.^[73]

Die Untersuchung dieser legierten Übergangsschicht wurde von Tschirner et al. 2012 durchgeführt. Sie zeigten im Raman Spektrum für kleinere Zinkblende CdSe/CdS Nanopartikel neue Moden, welche einer legierten $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ Schicht zugeordnet werden können.^[73]

Neben der Schale und der Übergangsschicht wurde auch der Einfluss des Kerns auf die Blinkingunterdrückung untersucht. Es stellte sich heraus, dass vollständig hexagonal kristallisierte gs-QDs die stärkste Auger-Unterdrückung zeigen.^[74] Zudem erreichen gs-QD mit großen Kernen bereits mit wenigen CdS Lagen eine vollständige Blinking-Unterdrückung, wohingegen kleine Kerne mehr Lagen benötigen.^[74]

Die Emissionswellenlänge von CdSe/CdS gs-QDs (>10 nm Durchmesser) befindet sich zwischen 600 und 650 nm. In diesem Rahmen kann auf die Emission mit der Wahl der Kerne Einfluss genommen werden. Die starke Rotverschiebung der gs-QDs ist mit der Lage der Bandkanten zu erklären (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Denn die gs-QD Strukturen von Chen et al.^[60] lassen sich nicht direkt einer Typ 1 oder Typ

4.2. Forschungsstand CdSe basierte Kern/Schale Emittermaterialien

2 Struktur zuordnen. Das CdS Valenzband konzentriert das Loch energetisch im Kern, das Leitungsband hingegen unterscheidet sich energetisch kaum von der Lage des CdSe Leitungsbandes. Nach der Erzeugung eines Exzitons kann das Elektron daher in die Schale delokalisieren.^[48] Zudem wird die Emissionswellenlänge von der Kern/Schale Übergangsschicht beeinflusst.

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Lebensdauer des Exzitons. Diese wird, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, durch verschiedene Eigenschaften bestimmt. Die in den Veröffentlichungen angegebenen Lebensdauern variieren, da sich die Schalenbreiten und die Quantenausbeuten stark unterscheiden. Grundsätzlich haben die gs-QDs im Vergleich zu ihren Kernen eher lange Lebensdauern in einer Größenordnung von 30 bis 200 Nanosekunden. Für hohe Quantenausbeuten und dicke Schalen steigt die Lebensdauer dabei tendenziell.^[64, 70] Für Emittermaterialien in sogenannten „High-flux“ Anwendungen sind lange Lebensdauern nicht von Vorteil, da die Materialien somit weniger Licht pro Zeiteinheit emittieren. Die anderen Vorteile, wie hohe Extinktion oder das unterdrücke Blinkingverhalten können diesen Nachteil jedoch um ein Vielfaches überwiegen. Zudem ist zu erwähnen, dass Bestrahlungsintensitäten extrem hoch sein müssen, damit die Lebensdauern einen Einfluss haben. Für Displays ist dieser Bereich nicht erreicht.

Zusammenfassend gilt: Nicht nur die Kerngröße, Kristallstruktur und Schalendicke, sondern auch die Güte und Breite des Kern-Schale-Übergangs sind entscheidend für die optoelektronischen Eigenschaften.

Patente

Da dieses System nicht nur akademisch interessant ist, sondern auch für vielfältige Anwendungen nutzbar ist wurden bis heute einige Patente für die Synthese von CdSe/CdS gs-QDs angemeldet. Diese sind im Folgenden kurz mit ihren Ansprüchen zusammengefasst.

Drei Jahre nach der ihrer Veröffentlichung 2008 patentierten Hollingsworth et al. 2011 ihre gs-QD Partikel unter dem Namen: „THICK-SHELL NANOCRYSTAL QUANTUM DOTS“. Das US Patent **US 7,935,419 B1** umfasst Strukturen mit >1,5 nm CdSe Kerndurchmesser und >7 bis 20 Monolagen Schalenmaterial bestehend aus CdS/ZnS (mind. 1 Monolage CdS) unter anderem auch als Legierung. Als Eigenschaft geben sie einen >80 % igen An-Zustand des Photolumineszenzverhaltens über 10 min an. Der Stokes-Shift wird mit >75 nm angeben.

Kapitel 4. Theoretische Grundlagen

Das US Patent „QUANTUM DOTS HAVING COMPOSITION GRADIENT SHELL STRUCTURE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF“ von Char et al. in 2014 (**US 8,847,201 B2**) geht vor allem auf das graduelle legieren der Schalenmaterialien ein. Dadurch können optische Stabilität und Quantenausbeute erhöht werden. Anspruch wird hier vor allem auf die Synthesemethode erhoben, welche ohne eine Aufreinigung der Kerne auskommt.

Das Patent **US 9,441,156 B2** von M.G. Bawendi et al. aus 2016 mit dem Titel „HYGHLY LUMINESCENT COLOR-SELECTIVE NANOCRYSTALLINE MATERIALS“ umfasst im Allgemeinen Kern/Schale Nanokristalle mit monodisperser Größenverteilung, einer Quantenausbeute größer 30 % und einem FWHM-Wert kleiner 37 nm. Hierbei geht es jedoch nur um zu einem Teil zinkhaltige Schalenmaterialien.

In 2017 patentierte E. Welch „NANOCRYSTALS WITH HIGH EXTINCTION CO-EFFICIENTS AND METHODS OF MAKING AND USING SUCH NANOCRYSTALS“ vor allem helle, stabile, nicht blinkende Kern/Schale Nanokristalle mit hoher Extinktionskoeffizienten (gs-QD mit <15 nm Durchmesser). In dem Patent **US 9,577,037 B2** wird eine Quantenausbeute von mindestens 40 % angegeben.

Außerdem wurde 2017 ein niedrig reabsorbierendes Material in dem Patent **US 9,580,647 B2** unter dem Titel „SIMULTANEOUS OPTIMIZATION OF ABSORPTION AND EMISSION OF NANOCRYSTALS“ zugeteilt. Die Größenverhältnisse von Kern- zu Schalenvolumen sind mit einem Faktor 5 bis 500 angegeben.

E. Welch ergänzte seinen Anspruch 2018 um ein weiteres Patent mit dem gleichen Titel und korrigierten Ansprüchen (**US 10,084,042 B2**).

Das Patent „METHOD FOR PRODUCING CORE/SHELL NANOPARTICLES AND CORE/SHELL NANOPARTICLES“ der Fraunhofer Gesellschaft von Schmidtke Tran, Jan Steffen Niehaus, Horst Weller und Daniel Ness aus 2018 beschreibt nicht nur die Herstellung von Kern/Schale Partikeln sondern auch Partikel mit einer graduellen Übergangszone zwischen Kern und Schale (**US 10,147,846 B2**).

4.2.3.2. Grün photolumineszierende gs-QD

Die Entwicklung eines gleichwertigen Emitters mit grüner Photolumineszenz stellt eine Herausforderung dar. Im Folgenden werden verschiedene Herangehensweisen und die Schwierigkeiten vorgestellt. Die Systeme sind mit ihren Eigenschaften in Tabelle 4.3 zum besseren Vergleich aufgelistet.

Mit sehr kleinen CdSe Kernen und einer dünnen CdS Schale ist es, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, durchaus möglich eine grüne Emission zu erzeugen. Die optischen Eigenschaften, wie Absorption bei 450 nm, Blinkunterdrückung und Photostabilität sind jedoch den „roten“ gs-QDs aus dem vorangegangenen Kapitel unterlegen.^[75] Die bisher vorgestellte Kombination aus Cadmiumselenid mit einer breiten Cadmiumsulfidschale bedingt, wie in Abschnitt 4.2.3.1 beschrieben, stets eine starke Rotverschiebung mit wachsendem Schalendurchmesser. Diese Verschiebung nimmt bei Reduktion des CdSe Durchmessers zusätzlich zu.^[12, 46, 47] J. van Embden aus der Gruppe von Mulvaney zeigte dies mit dem nachfolgend dargestellten Konturplot deutlich (Abbildung 4.20).

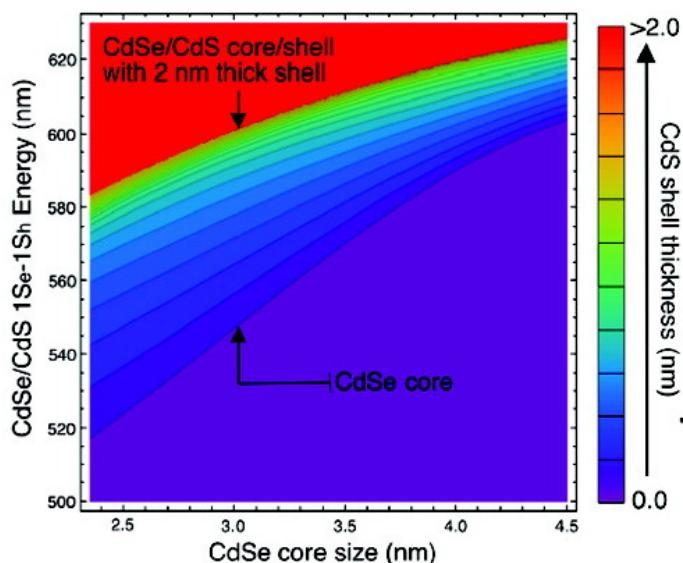


Abbildung 4.20.: Verschiebung der Bandlückenenergie mit wachsender Schalendicke für verschiedene große CdSe Kerne mit verschiedenen dicken CdS Schalen. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2009.^[75]

Auch das Aufbringen von einer dicken Schale Zinkselenid kann aufgrund des ungenügenden Valenzbandkantenunterschiedes nicht zielführend sein und ebenfalls in einer starken Rotverschiebung resultieren.^[41, 49]

Wird hingegen Zinksulfid verwendet, so kann die Emissionswellenlänge des Kerns

Kapitel 4. Theoretische Grundlagen

durch den Typ I Übergang weitestgehend erhalten werden. Das System zeigt außerdem reduziertes Blinking und eine hohe Photostabilität.^[12, 41] Wie in Abschnitt 4.2.2 bereits beschrieben stellt die Gitterspannung dieses Systems jedoch mit steigendem Durchmesser ein Problem dar und führt zu einer Absenkung der Quantenausbeute für große Partikel. Hao et al. entwickelten 2019 einen grün emittierenden (532 nm), 7,2 nm (Durchmesser) messenden CdSe/ZnS Kern/Schale Quantenemitter mit bis zu 75 % Quantenausbeute und einem FWHM-Wert von 26 nm.^[43] Ähnlich, aber mit deutlich verbesserten Eigenschaften (12,7 nm Durchmesser, bis 83 % QY und 21 nm FWHM-Wert) kann das System durch einen graduellen Übergang zwischen CdSe und ZnS realisiert werden.^[76]

Die hauptsächlich mit Zinksulfid verschalten Partikel haben, den Nachteil nur wenig Licht bei 450 nm zu absorbieren.^[42, 43, 77] Für viele Anwendungen ist die Anregung mit blauem Licht jedoch unabdingbar und eine hauptsächlich aus ZnS bestehende Schale nicht ausreichend.

Ein Lösungsansatz für dieses Problem ist das Einbringen eines Anteils CdS in die ZnS Schale. Dieses System wurde 2011 von Xu et al. realisiert. Sie zeigten, dass durch das Aufbringen von nur 2 Monolagen CdS, 3 Monolagen $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Legierung, sowie 1,5 Lagen ZnS auf einen 3,5 nm CdSe Kern ein Partikel mit einem Gesamtdurchmesser von 6,5 nm und grüner Fluoreszenz realisiert werden kann.^[57] Boldt et al. verwendeten 2013 kleinere CdSe Kerne (2 nm) und konnten so ebenfalls einen Partikel mit grüner Emission darstellen. Die Herstellung erfolgt nicht durch die SILAR Methode, sondern durch das Aufwachsen von bis zu 4 Lagen CdS und einem anschließenden Legieren (Kationendiffusion) mit ZnS. Dadurch konnte die Quantenausbeute, sowie der FWHM-Wert erheblich verbessert werden. In Abbildung 4.21 ist die Blauverschiebung durch die abschließende Lage ZnS bzw. deren Diffusion in die CdS Schale anhand der Emissions- und Absorptionsspektren gezeigt.^[46] Durch das Legieren der CdS Phase mit Zink wird die Beschränkung des Kerns verstärkt und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Schale geringer.^[78]

Eine Voraussetzung für dieses System ist zudem die reproduzierbare Herstellung kleinerer CdSe Kerne. Diese stellt dabei jedoch eine Herausforderung dar.^[46] Eine weitere Möglichkeit statt einer Verkleinerung des CdSe Kerns ist dessen Legierung mit Zink, um die Emissionswellenlänge blau zu verschieben.^[79] In Abbildung 4.22 ist die Verschiebung der Emissionswellenlänge in Abhängigkeit des Cadmium zu Zink Verhältnisses für einen gleichbleibenden Durchmesser nahe 3,5 nm gezeigt.

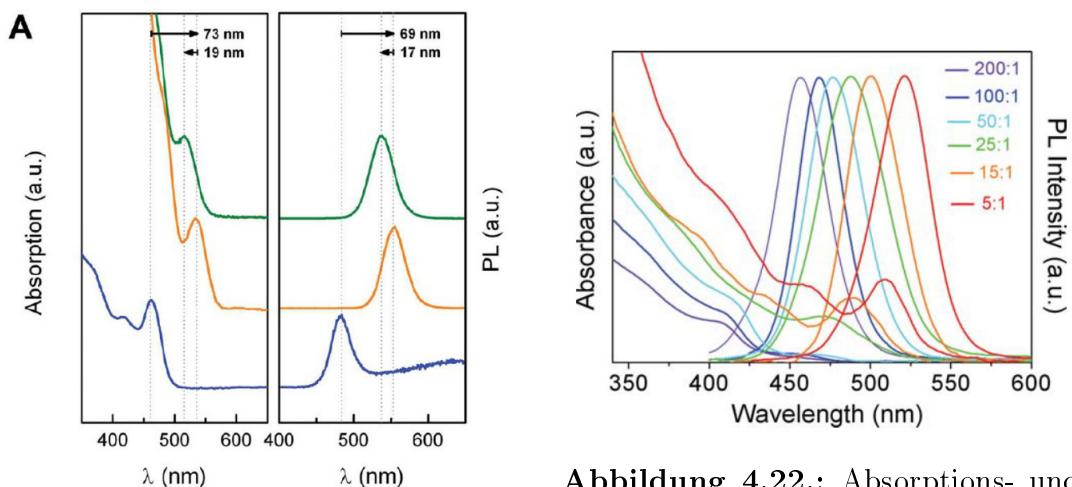


Abbildung 4.21.: Absorptions und Emissionsspektren von CdSe(2 nm) (blau), CdSe/CdS(2 ML) (orange) und CdSe/CdS/ZnS(2 ML) (grün) Nanokristallen mit gradueller Legierung. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2013.^[46]

Abbildung 4.22.: Absorptions- und Emissionsspektrum für $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ Nanokristalle mit Verschiedenen Cd:Zn Verhältnissen. Mit steigendem Zinkanteil von 5 bis 200 pro Cadmium ist eine deutliche Blauverschiebung zu erkennen. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2011.^[80]

Durch eine Kombination von Zink legierten CdSe Kernen und dem Aufwachsen einer legierten $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Schale erreichten Steckel et al. 2006 ein etwa 4 nm großes grün emittierendes System (bis 60 % QY).^[81] Cao et al. entwickelten in 2016 diesen Ansatz für bis zu 7,2 nm große Partikel mit einer Emission bei 551 nm und einer Quantenausbeute von 93 % weiter.^[82] Deutlich größere CdZnSe/ZnCdS Partikel (ca. 12 nm) wurden zuletzt durch nachträglichen Austausch über Kupfer als Transfermedium realisiert.^[83] Diese besitzen jedoch nur um die 50 % Quantenausbeute.

Anstelle einer aus CdS und ZnS bestehenden Schale kann auch **ZnSe** und ZnS kombiniert werden. Der Bandübergang im makroskopischen Festkörper von ZnSe liegt bei 2,73 eV. Für eine Anregung wird hier UV-Licht benötigt. Das Absorptionspektrum zeigt jedoch auch Übergänge bei 450 nm.^[39] Zusätzlich ist ZnSe im Gegensatz zu Cadmiumsulfid schwermetallfrei und nicht von der RoHS-Richtlinie in seiner Nutzung auf einen Maximalanteil von 0,01 g% eingeschränkt.^[84] Das System CdSe/ZnSe/ZnS und die legierte Form CdZnSe/CdZnS (/ZnS) sind dabei nur schwer analytisch voneinander zu trennen. Es zeigte sich jedoch, dass das System mit legierten Übergängen im Gegenzug zu seinem Verwandten mit abrupten Übergängen eine starke Blauverschiebung erfährt. Dies zeigten Acharya 2015 durch eine

gezielte Kern/Schale Synthese (a, b) (SILAR, kurze Reaktionszeiten und geringe Reaktionstemperatur) im Vergleich zu einer Reaktion, die Kationenaustausch begünstigt (c, d). Der deutliche Unterschied im Emissionsspektrum im Vergleich zu den CdSe Kernen ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Zusätzlich konnten sie den Effekt bei einem nach Reaktionsende stattfindendem Legierungsschritt verifizieren (f).^[22]

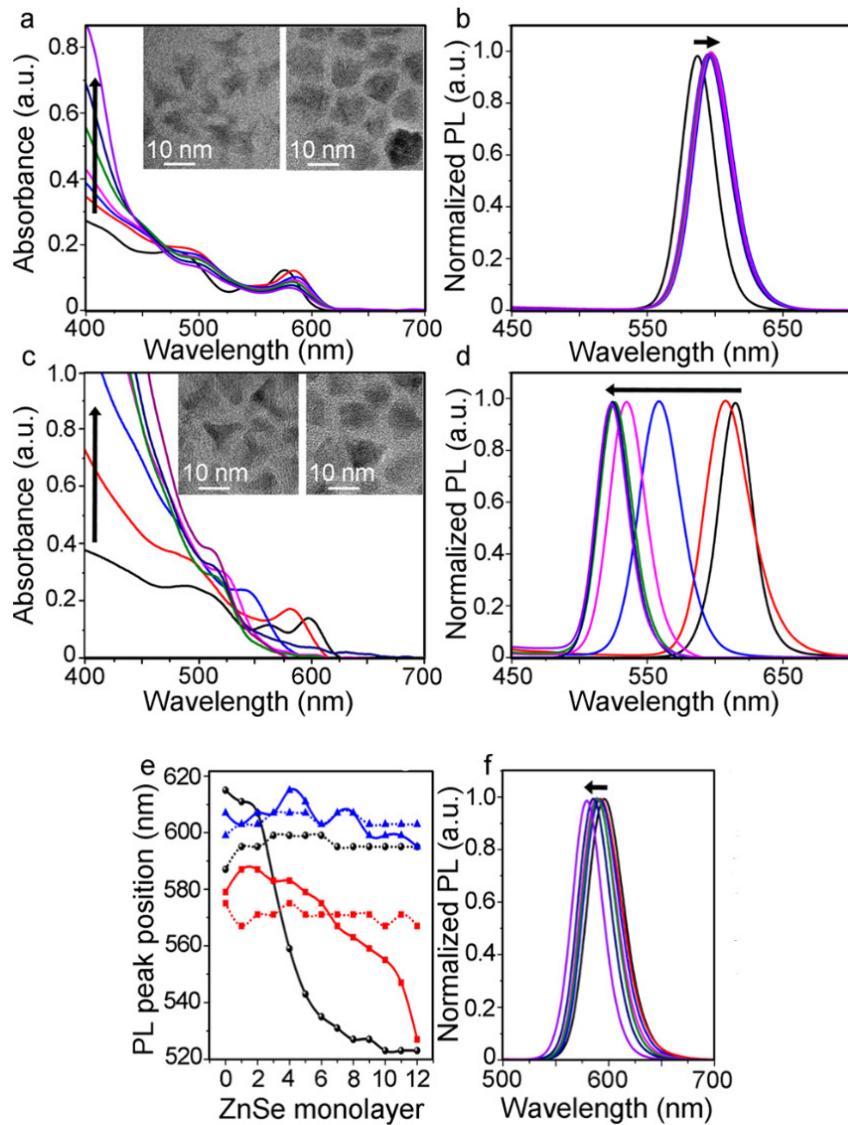


Abbildung 4.23.: Graph (a) und (b) zeigen die unter Kern/Schale Bedingungen hergestellten CdSe/ZnSe Nanopartikel. Abbildung (c) und (d) zeigen die unter Austauschfördernden Bedingungen hergestellten Nanopartikel. Verifiziert für verschiedene Kerne (e) und in einem nachträglichen Legierungsschritt (f). Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2015.^[22]

4.2. Forschungsstand CdSe basierte Kern/Schale Emittermaterialien

Aber auch auf bereits legierten CdZnSe Kernen wurde eine ZnSe/ZnS Schalenlegierung mit Gradient aufgewachsen. Auch hier findet keine Verschiebung der Emission zu längeren Wellenlängen statt. Die insgesamt 9,3 nm großen Partikel zeigten bei Shen et al. 57 % Quantenausbeute.^[80] Jin et al. gelang es 2021 dieses System mit 95 % Quantenausbeute und einer Größe von 11,5 nm (davon 3,0 nm CdZnSe Kern, 10 ML ZnSe und 3 ML ZnS) herzustellen. Auch hier zeigte sich mit jeder aufgewachsenen Lage eine Blauverschiebung.^[85]

Von graduell legierten Übergängen bis hin zu breiten, homogenen Bereichen zeigt die Literatur des Weiteren alle möglichen Kombinationen dieser Strukturen. Generell sind diese Multischalen und legierten Systeme oft schwer voneinander zu trennen und meist nur anhand der Synthesebedingungen eingeteilt. Abbildung 4.24 zeigt, wie verschiedene literaturbekannte Materialkombinationen mit verschiedenen Ausgangskernen in ähnlichen Endstrukturen resultieren können, wenn ein mögliches Legieren in Betracht gezogen wird.

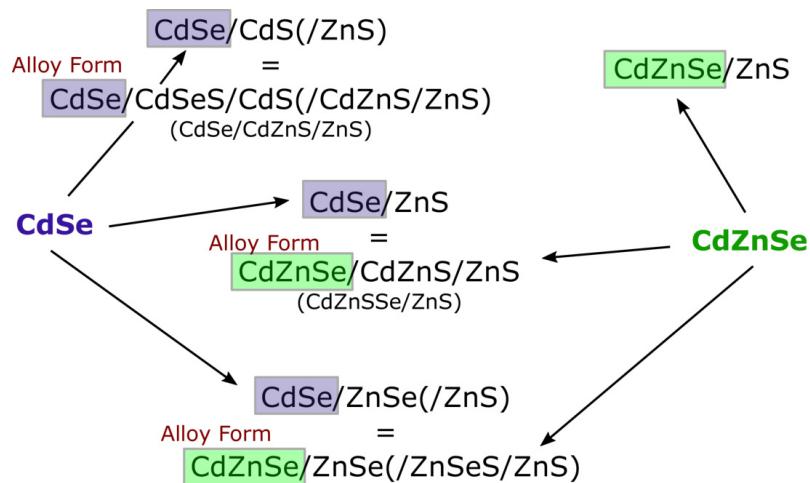


Abbildung 4.24.: Übersicht ausgewählter Typ 1 oder Typ 1,5 Strukturen basierend auf CdSe oder zinklegierten CdSe Kernen (CdZnSe). Unter bestimmten Bedingungen kann der CdSe Kern auch nachträglich legiert werden und trotz verschiedener Ausgangskerne eine ähnliche Struktur erhalten werden.

Dabei ist zu beachten, dass eine Diffusion von Anionen im Vergleich zu den kleineren Kationen energetisch ungünstiger ist.^[86] Seit neuestem wurden auch gezielt Systeme mit Anionenlegierungen durch gezielte Zugabe während der Synthese realisiert.

Ein erwähnenswertes anionenlegiertes System aus CdZnSeS/ZnSeS/ZnS wurde 2020 von McBride et al. veröffentlicht. Die bis zu 20 nm großen Partikel basieren auf einem CdZnSeS Kern und werden zunächst mit einer Schale aus ZnSeS auf 13,2 nm

Kapitel 4. Theoretische Grundlagen

erweitert. Anschließend folgt eine weitere Verschalung mit ZnS. Die Partikel werden als sehr photostabil und nicht blinkend angegeben. Das Wachstum der ZnS Schale folgt dem SILAR Prinzip und wird mit 3 h pro Schalenschicht graduell aufgewachsen. Angaben zur Quantenausbeute werden nicht gemacht.^[87]

Basierend auf CdZnS^[88, 89] oder CdSeS^[90] Kernen kann die Emission noch stärker zu energiereichen Wellenlängen verschoben werden. Mit diesen Kernen konnten die positiven Eigenschaften von breiten Schalen und legierten Übergängen mit Erfolg auch auf blau emittierende Nanopartikel übertragen werden. Um die Vor- und Nachteile der verschiedenen in der Literatur vorhandenen Systeme besser gegenüberzustellen sind in Tabelle 4.3 die jeweils besten ihrer Art aufgelistet.

Zusammenfassend gilt für CdS oder ZnSe haltige Schalen, dass das Zusammenspiel aus Kerngröße, Kernkomposition, Schalenkomposition, die Übergangsart zwischen Kern/Schale und weiteren Schale/Schale Übergängen (z.B. graduell, siehe Abschnitt 4.1.3) entscheidend für die resultierende Bandstruktur und damit für Eigenschaften wie Emissionswellenlänge, Lebensdauer, Photostabilität und Quantenausbeute ist.

Tabelle 4.3: Literaturübersicht über ausgewählte CdSe basierte grün emittierende Materialsysteme.

System	Durchmesser [nm]	QY [%]	Blinking	Photostab.	Absorption [450 nm] [nm]	Emission [nm]	FWHM [nm]
CdSe _{klein} /CdS _{~2} ML	~4	58	ja	niedrig	mittel	540	27-35 ^[47]
CdSe _{klein} /ZnSe _{~3} ML	~4	85 (rel.)	ja	niedrig	gering	480-620	25-30 ^[91]
CdSe/ZnS	7,2	75	kaum	gut	nur vom CdSe	532	26 ^[43]
CdSe/CdS,ZnSe/ZnS	7-8	70-85	reduziert	gut	mittel	570-575	~35 ^[41]
CdSe/CdZnSeS/ZnS	12,7	79-83	-	-	gering	516	21 ^[76]
CdSe _{klein} /Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS	6,5	60	-	-	mittel	530	~50 ^[57]
CdSe _{klein} /Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS	6,8	90 (rot)	-	-	mittel	530	- ^[46]
CdZnSe/CdZnS	4	50-60	-	-	mittel	520	30 ^[81]
CdZnSe/CdZnS	12	50	-	-	hoch	520	23 ^[83]
CdZnSe/CdZnS	7,2	93	unterdrückt	hoch	mittel	551	- ^[82]
CdSe/CdZnSe/ZnSe	10	40	ja	niedrig	mittel	520	- ^[22]
CdZnSe/ZnSe/ZnSeS/ZnS	9,3	50-57	-	hoch	mittel	520	- ^[80]
CdZnSe/ZnSe/ZnS	11,5	91-97	-	-	mittel	535	29 ^[85]
CdZnSeS/ZnSeS/ZnS	13,2+6,8 ZnS	-	unterdrückt	hoch	mittel-hoch	510	- ^[87]

4.3. Bewertungsfaktoren für Emittermaterialien

Um die Güte eines Emittormaterials zu bestimmen gibt es verschiedene Kennzahlen. Für photonisch angeregte Emitter ist zum einen der **Absorptionsquerschnitt** (Wirkungsquerschnitt) des Materials wichtig. Dieser bestimmt, wie viele Photonen vom einem Material bestimmter Schichtdicke absorbiert werden können. Von großer Bedeutung ist dieser für Einzelpartikelanwendungen, wie das Labeln von Zellen (siehe Abschnitt 4.4). Eine Größe, die den Absorptionsquerschnitt beeinflusst ist der molare Extinktionskoeffizient (ϵ). Im Fall von Nanopartikeln ist die Extinktion nicht nur von Material, Konzentration (c) und Weglänge (l) sondern auch von der Größe der Nanopartikel abhängig.^[92] Der molare Extinktionskoeffizient kann bei bekannter Konzentration in Lösung über die gemessene Absorbanz (A) berechnet werden.

$$\epsilon = \frac{A}{l \cdot c_{QD}} \quad (4.2)$$

Die Effizienz der Umwandlung wird durch die **Quantenausbeute** angegeben. Die Quantenausbeute (Φ) ist das Verhältnis der strahlenden Zerfallsrate (k_r) zur Summe aller Zerfallsraten einschließlich nicht strahlender Zerfallsraten (k_{nr}).^[93] Vereinfacht beschreibt sie das Verhältnis von emittierten (N_{em}) zu absorbierten Lichtquanten (N_{abs}).

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (4.3)$$

Die Quantenausbeute (QY) kann mit der Anregungswellenlänge variieren und sollte spezifisch für die Wellenlänge der späteren Anregungsbeleuchtung bestimmt werden.

Das Produkt aus Extinktion und Quantenausbeute stellt die **Helligkeit** (B) dar.^[92]

$$B = \epsilon \cdot QY_\epsilon \quad (4.4)$$

Da der molare Extinktionskoeffizient ϵ für Nanopartikel oft nicht vorliegt kann auch die relative Helligkeit ($B_{rel.}$) mit Hilfe des normierten Wertes der Absorbanz bestimmt werden. Bei Kern/Schale Strukturen kann die Normierung dabei auf das erste exzitonische Maximum des Kerns bezogen werden.^[93]

$$B_{rel.} = A(\lambda)_{norm} \cdot QY_\epsilon \quad (4.5)$$

Neben der Wahrscheinlichkeit der Emission ist auch die Rate dieses Prozesses von großer Relevanz. Die **Rate der Photolumineszenz** ($\frac{1}{\tau}$) kann durch Lebensdau-

4.3. Bewertungsfaktoren für Emittermaterialien

ermessungen bestimmt werden. In allen Anwendungen, in denen die Anregungsrate höher ist, als die Emissionsrate wird die Emission durch die Emissionsrate des Emittermaterials begrenzt.

In diesen Prozessen enthalten ist die **Reabsorption** innerhalb des Materials. Bei überlappenden Absorptions- und Emissionssignalen können emittierte Photonen teilweise auch wieder absorbiert werden. Damit verringert sich die Quantenausbeute für einen Fall kleiner eins und die Lebensdauer verlängert sich. Bei einzelnen Anwendungen kann es zudem von Vorteil sein, wenn das Absorptions- und Emissionssignal voneinander separiert sind.

Farben werden vom Menschen als heller wahrgenommen, wenn sie farbreiner sind (hohe Farbsättigung), sie also weniger Nebenfarbanteile besitzen. Dieser auch als „Helmholtz-Kohlrausch“ bezeichneter Effekt macht Emittermaterialien mit engen Emissionsbanden besonders geeignet. Als Kenngröße kann hier der Wert der Halbwertsbreite (**FWHM-Wert**) des Emissionssignals dienen.^[9]

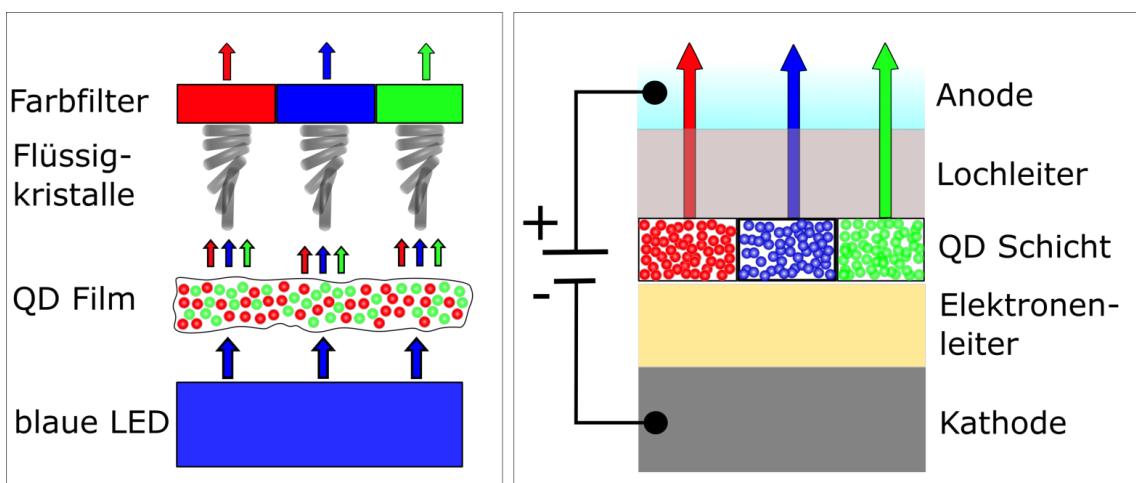
Auch das beste Emittermaterial ist hinfällig, wenn es nicht stabil gegenüber den Verarbeitungsmethoden oder der ständigen Anregung durch Licht ist. Die **Photostabilität** ist daher ein weiterer wichtiger Faktor, den es zu beachten gilt. Auch eine gewisse thermische Stabilität sollte bei den Partikeln gegeben sein. In der Industrie (Joint Electron Device Engeneering Council - JEDEC) üblich ist hier der 85/85 Test mit 85 °C bei 85 % Luftfeuchtigkeit.

Ein Punkt, der bei der Anwendung von Nanopartikeln auch diskutiert werden muss ist die **Toxizität**. Es gibt diverse Studien, die Toxizität zeigen. Aber auch diverse, die zum gegensätzlichen Schluss kommen. Die Toxizität scheint dabei von den Liganden und der Stabilität der Partikel abzuhängen und kann durch zusätzliche Schalen und Hüllen reduziert werden. Die Beurteilung sollte daher für die Anwendung und das System individuell erfolgen.^[94, 95] Für Anwendungen innerhalb von Europa muss zudem das **RoHS Limit** (Restricion of Hazardous Substances) eingehalten werden, welches den Anteil von toxischen Schwermetallen, wie Blei und Cadmium auf maximal 0,01 g% beschränkt.^[84]

4.4. Anwendungsbereiche von Quantenmaterialien

Die Anwendungsbereiche von fluoreszierenden Halbleiternanopartikeln sind vielfältig. Bereits die CdSe Kerne gelten als herausragend stabile Emitter und zeigten sich für viele Anwendungen als Verbesserung zur herkömmlichen Technologie.^[96]

Besonders für die Anwendung in **Displays** zeigen sich Quantenmaterialien als vielversprechend. Hier können sie direkt mittels Elektrolumineszenz als **LED** zur Lichterzeugung genutzt werden oder indirekt als **Farbumwandler** (Englisch: Color converter).^[97] In Abbildung 4.25 ist der Aufbau einer LED, sowie der Aufbau eines farbumwandelnden Displays dargestellt. Für beide Technologien ist die hohe Helligkeit und Brillanz (Farbsättigung) der Emissionsfarbe von großem Interesse.



Speziell für die Anwendung als LEDs eignen sich insbesondere Typ 1,5 Strukturen, da diese geringere Barrieren bei der Elektrolumineszenz überwinden müssen.^[44] Für die Anwendung als Color Converter ist eine hohe Extinktion besonders wichtig. Nur so kann bereits mit geringen NP Konzentrationen eine hohe Umwandlungsrate erreicht werden. Zudem ist auch eine geringe Reabsorption von Vorteil, da die Emission ansonsten abgeschwächt werden kann. Da Color Converter meist sehr intensiv bestrahlt werden, müssen die Materialien zudem eine hohe Photostabilität aufweisen.^[21]

Seit 1989 werden Quantenpunkte auch für das **Markieren von Zellen** erforscht.^[98] In Abbildung 4.26 ist eines dieser ersten Beispiele, einer mit Quantenpunkten angefärbten Zelle von Bruchez et al. aus der Gruppe von Alivisatos, dargestellt.^[99] Von Vorteil ist hier ein hoher Absorptionsquerschnitt der einzelnen Partikel, da oft nur wenige Rezeptoren pro Fläche zur Verfügung stehen.^[100] Insbesondere Kern/Schale Quantenpunkte mit Blinkingunterdrückung sind für einzelspektroskopische Untersuchungen besonders geeignet.^[101, 102, 103, 104]

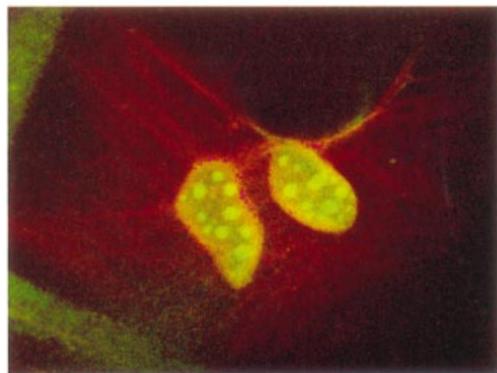


Abbildung 4.26.: Mit zwei verschiedenen farbigen Quantenemittern angefärbte Zellen. Die Grünen Quantenpunkte sind dabei für eine Bindung im inneren des Zellkerns funktionalisiert. Die rot emittierenden Quantenpunkte binden an das Filament um diesen herum. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 1998.^[99]

4.5. Forschungsstand Konkurrenzsysteme

Um das entwickelte System mit seinen Eigenschaften einordnen zu können werden im Folgenden konkurrenzfähige Systeme vorgestellt. Nennenswert sind dabei zwei andere Nanopartikel Strukturen (CdSe/CdS Dot in Rods und sphärische InP/ZnSe/ZnS), sowie herkömmliche organische Fluoreszenzfarbstoffe. Neben der Betrachtung als Konkurrenztechnologie könnte aber gerade die Kombination der unterschiedlichen Materialien viele Möglichkeiten eröffnen, wie beispielsweise im Bereich des Multiplexing. Dort werden Fluoreszenzfarbstoffe mit stark unterschiedlichen Eigenschaften benötigt, um zeitgleich mehrere Marker zu überprüfen.^[94]

4.5.1. Alternative Nanopartikeltechnologien

Neben den sphärischen CdSe/CdS(/ZnS) Systemen wurde, ebenfalls auf Basis von CdSe Kernen ein eindimensionales Emittersystem, das Dot in Rod System entwickelt. Im Vergleich zu den grün emittierenden GiantShells besteht bei **CdSe/CdS**

Dot in Rod Strukturen nicht die Notwendigkeit ein Schalenmaterial mit höherer Energie im Leitungsband und niedrigerer Energie im Valenzband zu wählen. Aufgrund der bleibenden Quantisierung der Schale in zwei von drei Dimensionen ist die Emissionswellenlänge durch die Kerngröße einstellbar und schiebt durch die Schale nur wenige Nanometer ins rote.^[105] Die Absorptionseigenschaft der Stäbchen kann daher über deren Länge gesteuert werden. In Abbildung 4.27 ist das Cadmiumsulfidvolumen von sphärischen und Dot in Rod Strukturen im Vergleich aufgetragen.

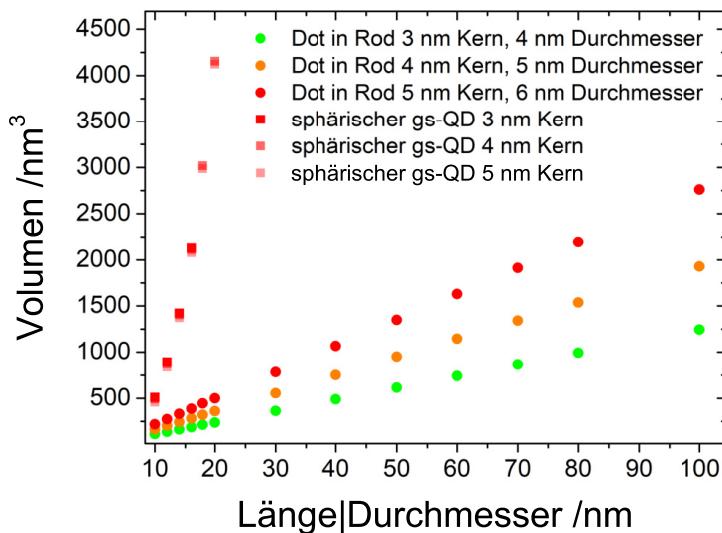


Abbildung 4.27.: CdS Volumina von Dot in Rod und sphärischen Quantenmaterialien im Vergleich. Die Volumenänderung der CdS Schale ist mit steigender Länge bzw. Durchmesser für verschiedene CdSe Kerne gegenübergestellt.

Aus der Grafik geht deutlich hervor, dass nur sehr lange Dot in Rod Strukturen mit den gs-QDs vom Schalenvolumen her mithalten können. Da das Cadmiumsulfidvolumen ausschlaggebend für die Absorptionseigenschaften des Materials ist, sind sphärische Strukturen hier im Vorteil.

Die Stäbchen zeigen sehr gute Quantenausbeuten bei Anregung in der Cadmiumsulfid Absorption von bis zu 75 %, wobei zu beachten ist, dass diese für große Volumina stark sinkt.^[105, 106, 107] Darüber hinaus haben sie eine andere bemerkenswerte Eigenschaft. Sie können polarisiert emittieren.^[108]

Neben dem bisher behandelten Materialsystem basierend auf CdSe Kernen gibt es andere Halbleiter, die aufgrund ihrer Bandlagen als Quantenemitter für den Wellenlängenbereich geeignet sind. Hierbei sind besonders cadmiumfreie Systeme

vom Vorteil, da diese nicht durch die RoHS eingeschränkt wurden. Ein Beispiel ist Indiumphosphid mit einer Schale aus Zinkselenid oder Zinksulfid. **sphärische InP/ZnSe/ZnS** als Kern/Schale/Schale Nanopartikel ist ein nennenswerter Konkurrent, da es ebenfalls mit hohem Schalenvolumen hergestellt werden kann. Gegenüber dem cadmiumhaltigen System unterliegt es dagegen keinen Beschränkungen. Voraussetzung sind ähnlich gute Eigenschaften. Laut Literatur kann das System jedoch was Stabilität betrifft bisher nicht mit seinem cadmiumhaltigen Vorläufer mithalten.^[109]

4.5.2. Organische Farbstoffe

Eine andere Klasse von Fluorophoren sind **organische Farbstoffe**. Ein Vorteil sind die günstigen Produktionskosten im Vergleich zu den Nanopartikelsynthesen zum heutigen Stand der Technik. Ein anderer ist die exakte Reproduzierbarkeit auf molekularer Ebene und deren Charakterisierung. Die etablierten Farbstoffe werden in der OLED Technik verwendet und stellen den Stand der Technik der Displaytechnologie dar. Bedarf für Alternativen gibt es dennoch, denn die Farbstoffe sind nicht für high Flux und Langzeitanwendungen geeignet, da sie über die Zeit photooxidieren.^[103] Auch könnten Quantenpunkte die Technologie durch höhere Brillanz und Helligkeit verbessern. Wie viel schmäler die Emissionsbanden von Quantenpunkten im Vergleich zu organischen Farbstoffen sein können ist in Abbildung 4.28 dargestellt.

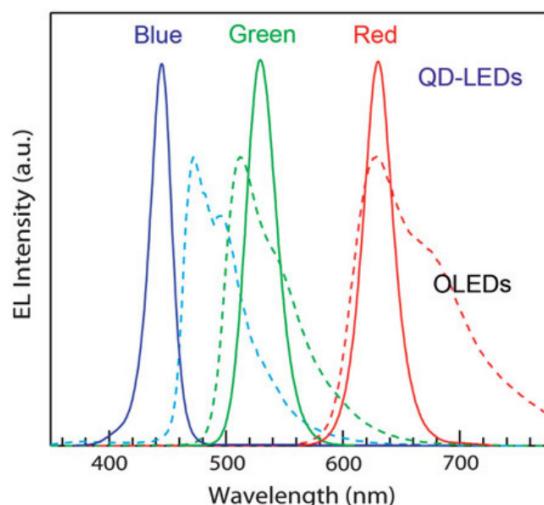


Abbildung 4.28.: Vergleich der Emissionsspektren von organischen Farbstoffen und Quantendots. Reprinted with permission from the American Chemical Society, Copyright © 2013.^[70]

5. Experimenteller Teil

Es folgen die Vorschriften der durchgeführten Kern- und Schalenexperimente. Die Durchführung des Schalenwachstums ist für die entwickelte Standardreaktion zu breiten rot emittierenden CdS Schalen und den zwei breiten grün emittierenden CdZnS und ZnSe/ZnS aufgeführt.

5.1. Verwendete Chemikalien

Selen (Se) [Alfa Aesar, 99,999 %], Trioctylphosphin (TOP) [Strem, 97 %], Dodecan-säure (Laurinsäure) [Alfa Aesar], Cadmiumoxid (CdO) [Sigma Aldrich, 99,99 %], Octadecylphosphonsäure (ODPA) [PCI Synthesis, >99 %], Trioctylphosphinoxid (TOPO) [STREM Chemicals, 98 %], Ölsäure (OA) [Sigma Aldrich, 90 %], Cadmiumoxid (CdO) [Alfa Aesar, 99,998 %], 1-Octadecen (ODE) [Merck, 91 %], 1-Octanthiol [Merck, 98 %], Schwefel (S) [Sigma Aldrich, 99,98 %], Diethylzink [Sigma Aldrich, 52 g%Zn], Zinkstearat (Mischung aus C-16 und C-18 Isomeren) [Sigma Aldrich, 90 %], 1-Octadecen (ODE) [Alfa Aesar, 90 %], Zinkacetat 99 % Sigma Aldrich], n-Hexan [ACS, 99 %], Toluol [Honeywell, 99,7 %], Ethanol [Honeywell, 99,8 %], Methanol [Chemsolute, 99,8 %], Oleylamin (cis-1-Amino-9-octadecen) (OAm) [Julius Hoesch, 90 %].

5.2. Vorläuferverbindungen

Es folgen die Vorschriften der Vorläuferverbindungen.

5.2.1. TOP-Selen (CdSe Kern)

Für die Darstellung der Selenvorläuferverbindung der CdSe Kernreaktion wurden 10,62 g Selen in 80 mL Trioctylphosphin unter Sauerstoffausschluss, leichter Wärmezufuhr ($\sim 30^\circ\text{C}$) und Röhren gelöst. Die entstandene Lösung, mit einer aus den Edukten bestimmten Konzentration von $c=1,68 \text{ M}$, war farblos und klar.

5.2.2. TOP-Selen (ZnSe/ZnS Schale)

Für die TOP-Selenvorläuferverbindung der ZnSe Schalenreaktion wurden 3 g Selen in 30 mL Trioctylphosphin unter Schutzgas, leichter Wärmezufuhr ($\sim 30^\circ\text{C}$) und Rühren gelöst. Parallel wurden 30 g Laurinsäure (Dodecansäure) und 270 mL TOP gemischt und anschließend zu der 1 molaren TOP-Se Lösung gegeben. Die entstandene Lösung erhielt eine aus den Edukten bestimmte Konzentration von $c=0,10\text{ M}$ Selen und $c=0,50\text{ M}$ Laurinsäure war farblos und klar.

5.2.3. Cadmiumphosphonat (CdSe Kern)

In einen 3-Halskolben wurden 1,13 g ODPA, 0,24 g Cadmiumoxid (1,87 mmol) (von Sigma Aldrich) und 12 g TOPO abgewogen. Das Gemisch wurde auf 160°C geheizt und für 2 h evakuiert. Anschließend wurde unter Schutzgas auf 360°C geheizt und für 20 min gehalten. Nach dem Abkühlen wurde bei 160°C für 1 h evakuiert. Die Konzentration der Vorläuferverbindung betrug $c=0,13\text{ M}$.

5.2.4. Cadmiumoleat (CdS Schale)

Bei 90°C wurden 18 mL Ölsäure, 57 mL ODE und 2,988 g Cadmiumoxid (von Alfa Aesar) für 1 h evakuiert. Die braune Dispersion wurde auf 300°C geheizt. Ab 290°C wurde die Dispersion klar und farblos. Nach vollständiger Entfärbung wurde das Heizelement entfernt und die Lösung abgekühlt. Die Cadmiumoleatvorläuferverbindung wurde für 15 min bei 25°C und 5000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde für 1 h bei 80°C evakuiert. Die elementaranalytisch bestimmte Konzentration war $c=0,32\text{ M}$.

5.2.5. Octanthiol (CdS und CdZnS Schale)

Die Darstellung der Schwefelvorläuferverbindung erfolgt durch das Mischen von 378 mL 1-Octadecen (Merck, zuvor bei 120°C für 3 h evakuiert) mit 28,26 mL 1-Octanthiol unter Schutzgas. Die aus den Edukten bestimmte Konzentration ist $c=0,40\text{ M}$.

5.2.6. TOP-Schwefel-Laurinsäure (ZnSe/ZnS Schale)

Unter Schutzgas wurden 20 g Laurinsäure in eine Schottflasche eingewogen, mit 0,64 g Schwefel und 300 mL TOP ergänzt. Es wurde für 30 min gerührt. Die Lösung

war klar und leicht gelb. Die Konzentration der Schwefelvorläuferverbindung betrug $c=0,07$ M Schwefel und einen Anteil von $c=0,33$ M Laurinsäure.

5.2.7. Diethylzink (CdZnS Schale)

Die Zinkvorläuferverbindung wurde unter Schutzgas aus 39 mL 1-Octadecen (Merck, zuvor bei 120 °C für 3 h evakuiert) und 1,03 mL Diethylzink hergestellt. Die aus den Edukten bestimmte Konzentration war $c=0,25$ M.

5.2.8. Zinkstearat (ZnSe/ZnS Schale)

Die Zinkstearatvorläuferverbindung wurde direkt vor Synthesebeginn im Kolben vorgelegt. Sie bestand aus 3,16 g Zinkstearat (5 mmol) und 30 mL ODE (Alfa Aesar). Die Suspension wurde für 1 h bei 80 °C evakuiert.

5.2.9. Zinkoleat (ZnSe/ZnS Schale)

Es wurden 22,4 g Zinkacetat in einen 1 L Dreihalskolben abgewogen und mit 79 mL Ölsäure und 300 mL ODE (Alfa Aesar) gemischt. Unter Rühren wurde die Lösung für 2,5 h bei 120 °C evakuiert. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 280 °C erhitzt und für 10 min gehalten bis die Lösung klar und farblos war. Danach wurde auf 120 °C abgekühlt und nochmals für 20 min evakuiert. Anschließend wurde auf RT abgekühlt und der Rührer ausgestellt. Über Nacht fiel ein weißer Niederschlag aus.

Aufreinigung (Zinkoleat)

Die Suspension wurde in zwei 500 mL Zentrifugengefäße überführt und 5 min bei 5000 g und 15 °C zentrifugiert. Der klare Überstand wurde verworfen, der ölige Teil nicht.

Der Niederschlag wurde in je 50 mL n-Hexan suspendiert und erneut zentrifugiert für 5 min bei 5000 g und 15 °C. Der klare Überstand wurde verworfen, der ölige Teil nicht.

Der Niederschlag wurde in je 50 mL n-Hexan suspendiert und erneut zentrifugiert für 10 min bei 10.000 g und 15 °C. Der klare Überstand wurde verworfen, dieses mal auch der ölige weiße Teil. Dieser Schritt wurde ein weiteres mal wiederholt.

Der Niederschlag wurde im Exsikkator für mindestens 7 h evakuiert und das weiße Pulver in ein Schottglas abgefüllt. Die Ausbeute betrug ca. 60 g.

Vor der Zugabe zur Synthese wurden 4,25 g (0,068 mmol) dieses Zinkoleates in einen 50 ml Kolben überführt und mit 15 mL 1-Octadecen (Alfa Aesar) für 30 min bei 100 °C evakuiert. Es entstand eine klare, leicht gelbe Lösung mit einer Konzentration von c=0,05 M.

5.3. Synthese rot emittierender CdSe/CdS gs-QDs

5.3.1. CdSe Kernsynthese

Der vollständige Ansatz Cadmiumphosphonatvorläuferverbindung (siehe 5.2.3) wurde unter Stickstoff auf 383 °C geheizt. Bei 320 °C wurden 3,6 mL TOP (von Strem) injiziert. Bei 383 °C wurden anschließend 3,4 ml (5,7 mmol) der Selenvorläuferverbindung (siehe 5.2.1) injiziert. Nach der Injektion sank die Temperatur auf 350 °C und wurde dort für 29 sek gehalten (3,4 nm Kerne). Anschließend wurde der Heizpilz entfernt und im Luftstrom abgekühlt. Bei ca. 100 °C wurden der Lösung 10 mL Toluol zugesetzt. Für eine Standard gs-QD Verschalung wurden zwischen 3,4 nm und 4,7 nm durchmessende Kerne verwendet. Die Größe der Kerne wurde über die Reaktionsdauer zwischen 30 Sekunden und 3 Minuten eingestellt.

Aufreinigung (Kernsynthese)

Die Reaktionslösung wurde mit 30 ml Ethanol versetzt. Die Lösung wurde trüb. Nach 5 min bei 10.000 g und 21 °C wurde der klare und farblose Überstand verworfen und der Niederschlag in 10 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wurde wiederum mit 10 mL Ethanol und 10 mL Methanol gefällt und erneut zentrifugiert. Der klare, farblose Überstand wurde abdekantiert und der Niederschlag in 10 mL n-Hexan aufgenommen, mit 15 mL Ethanol gefällt und erneut zentrifugiert. Der klare, farblose Überstand wurde abdekantiert und der Niederschlag in 10 mL n-Hexan aufgenommen. Nach 15 h wurde der klare Überstand vom Rückstand abgetrennt. Der trübe Bodensatz wurde mit 2,5 mL n-Hexan in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Es wurde für 2 min bei 5000 g und 21 °C zentrifugiert. Der Überstand wurde mit der Probe im Probenglas vereint. Der Niederschlag wurde mit 2,5 mL n-Hexan dispergiert und erneut zentrifugiert. Der Überstand wurde mit der Probe vereint und der restliche Niederschlag verworfen.

5.3.2. CdS Schalensynthese

Der Syntheseaufbau bestand aus einem 250 mL Fünfhalskolben mit Septen auf zwei der Seitenhälften und einer Temperaturfühlerhülse, wie in Abbildung 5.1 skizziert. Es wurden 9 mL 1-Octadecen und 9 mL Oleylamin in dem Kolben vorgelegt und 300 nmol CdSe Kerne (siehe 5.3.1) hinzugegeben. Das Kolloid wurde für 1,5 h bei 100 °C evakuiert.

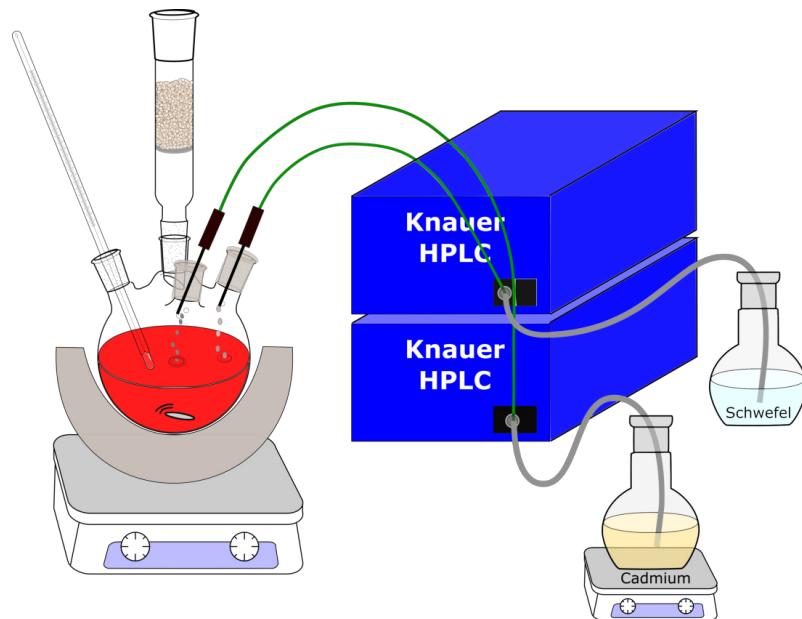


Abbildung 5.1.: Aufbau der Schalensynthese mit Cadmiummoleat- und Schwefelvorläuferverbindung, die über Schläuche und HPLC Pumpen mit dem Reaktionskolben verbunden sind.

Für das kontinuierliche Zutropfen der Schwefel und Cadmiummoleatvorläuferverbindung während der Reaktion wurden diese über zwei HPLC Pumpen mit dem Reaktionskolben verbunden. Die Peakschläuche waren hierfür mit einem Titanrohr verbunden, welche in die Seitenhälse des Fünfhalskolben je in ein Septum gesteckt wurde. Das Lösungsmittel-Nanopartikelgemisch wurde anschließend auf 310 °C erhitzt. Bei einer Temperatur von 240 °C wurde die Zugabe der Vorläuferverbindungen gestartet. Die Zugabe beider Vorläuferverbindungen erfolgte über 18 h. Die Flussraten zu jedem Zeitpunkt ist in Tabelle 5.1 zu finden. Die Reaktionslösung färbte sich mit Fortschreiten der Reaktion von hell-rot zu dunkel-rot.

Nach insgesamt 18 h wurden die Titanstäbe entfernt und 3 mL Ölsäure (zuvor bei 120 °C für 3 h evakuiert) über eines der Septen hinzugegeben. Die Reaktion wurde für eine weitere Stunde bei 310 °C erhitzt. Anschließend wurde der Heizpilz ausgeschaltet und entfernt und das Produkt abkühlen gelassen. Bei ca. 130 °C wurde die Reaktionslösung mit 100 mL Toluol verdünnt.

Tabelle 5.1.: Flussraten der Schwefel- und Cadmium-vorläuferverbindungen während der Schalenreaktion für die rot emittierenden gs-QDs.

Schwefel 0,4 M		Cadmium 0,318 M	
Zeit [min]	Flussrate [mL/h]	Zeit [min]	Flussrate [mL/h]
120	2,34	120	2,34
60	2,34	60	2,10
30	2,34	30	1,80
30	2,34	30	1,20
240	2,34	240	0,90
240	2,34	240	0,60
180	2,34	180	0,42
120	0,00	120	0,00
60	0,00	60	2,34
Zugabe der Ölsäure			
60	0,00	60	0,00
$= 35,10 \text{ mL (14,00 mmol)}$		$= 17,88 \text{ mL (5,69 mmol)}$	

Aufreinigung (CdSe/CdS gs-QDs)

Die Reaktionslösung wurde für 5 min bei 5000 g und 20 °C zentrifugiert. Der Überstand wurde zurückgestellt. Der Rückstand wurde in 50 mL Toluol mit 5 Vol% Ölsäure gelöst. Der gelöste Rückstand wurde erneut zentrifugiert. Dieser Überstand wurde dem ersten hinzugefügt und der Rückstand wie zuvor gelöst und erneut zentrifugiert. Dieser Bodensatz wurde verworfen. Die drei Überstände wurden mit Ethanol im Verhältnis 1:2 gefällt und für 5 min bei 5000 g und 20 °C zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Rückstand in 80 mL n-Hexan mit 5 Vol% Ölsäure gelöst. Der Rückstand wurde ein weiteres Mal im selben Verhältnis mit Ethanol gefällt und zentrifugiert. Der Rückstand wurde vom Überstand getrennt und in 60 mL n-Hexan gelöst.

5.4. Synthese grün emittierender CdSe/Cd_xZn_{1-x}S gs-QDs

5.4.1. CdSe Kernsynthese

Die Kerne für die grünen gs-QDs wurden von Christian Castillo Delgadillo (Fraunhofer IAP/CAN) bereitgestellt. Diese wurden in einem kontinuierlichen Flussreaktor hergestellt.

5.4.2. Cd_xZn_{1-x}S Schalensynthese

Der Syntheseaufbau bestand aus einem 250 mL Fünfhalskolben mit Septen auf drei der Seitenhälften und einer Temperaturfühlerhülse, wie in Abbildung 5.2 skizziert.

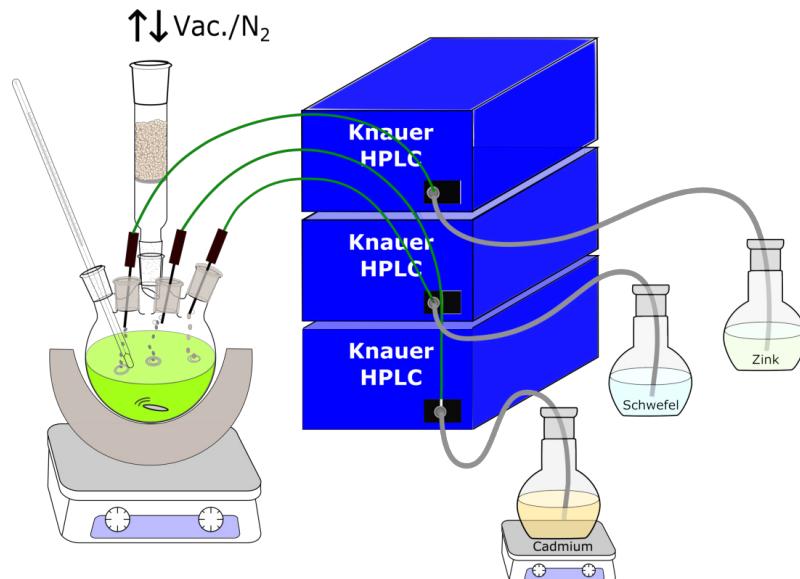


Abbildung 5.2.: Aufbau der Schalensynthese mit Cadmium-, Schwefel- und Zinkvorläuferverbindung, die über Schläuche und HPLC Pumpen mit dem Reaktionskolben verbunden sind.

Es wurden 9 mL 1-Octadecen und 9 mL Oleylamin in dem Kolben vorgelegt und 300 nmol CdSe Kerne (siehe 5.4.1) hinzugegeben. Das Kolloid wurde für 1,5 h bei 100 °C evakuiert. Für das kontinuierliche Zutropfen der Cadmium-, Schwefel und Zinkvorläuferverbindung während der Reaktion, wurden diese über zwei HPLC Pumpen mit dem Reaktionskolben verbunden. Die Peakschläuche waren hierfür mit einem Titanrohr verbunden, welche in die Seiten des Fünfhalskolben je in ein Septum gesteckt wurde. Das Lösungsmittel-Nanopartikelgemisch wurde anschließend auf 310 °C erhitzt. Bei einer Temperatur von 240 °C wurde die Zugabe der Vor-

Kapitel 5. Experimenteller Teil

läuferverbindungen gestartet. Die Zugabe der Vorläuferverbindungen erfolgte über 18 h. Die Flussrate zu jedem Zeitpunkt ist in Tabelle 5.2 zu finden.

Tabelle 5.2.: Flussraten der Schwefel-, Cadmium- und Zinkvorläuferverbindungen während der Schalenreaktion für die grün emittierenden CdSe/Cd_xZn_{1-x}S gs-QDs.

Schwefel 0,40 M		Cadmium 0,32 M		Zink 0,25 M	
Zeit [min]	Flussrate [mL/h]	Zeit [min]	Flussrate [mL/h]	Zeit [min]	Flussrate [mL/h]
3	2,34	3	2,34	3	0,00
3	2,34	3	2,34	3	0,48
5	2,34	5	2,10	5	0,96
3	2,34	3	1,86	3	1,44
2	2,34	2	1,62	2	1,92
1	2,34	1	1,38	1	2,40
6	2,34	6	1,20	6	2,76
9	2,34	9	0,96	9	3,24
3	2,34	3	0,72	3	3,66
4	2,34	4	0,48	4	4,20
8	2,34	8	0,24	8	4,68
73	2,34	73	2,34	73	4,68
60	2,34	60	2,10	60	4,20
30	2,34	30	1,80	30	3,60
30	2,34	30	1,20	30	2,40
240	2,34	240	0,90	240	1,80
240	2,34	240	0,60	240	1,20
180	2,34	180	0,42	180	0,84
120	0,00	120	0,00	120	0,00
60	0,00	60	2,34	60	4,68
Zugabe der Ölsäure					
60	0,00	60	0,00	60	0,00
$= 35,10 \text{ mL (} 14,00 \text{ mmol)}$		$= 16,99 \text{ mL (} 5,40 \text{ mmol)}$		$= 33,91 \text{ mL (} 8,48 \text{ mmol)}$	

Die Reaktionslösung färbte sich mit Fortschreiten der Reaktion von gelb-grün zu gelb-braun. Nach insgesamt 18 h wurden die Titanstäbe entfernt und 3 mL Ölsäure (zuvor bei 120 °C für 3 h evakuiert) über eines der Septen hinzugegeben. Die Reaktion wurde für eine weitere Stunde bei 310 °C erhitzt. Anschließend wurde der Heizpilz ausgeschaltet, entfernt und das Produkt abkühlen gelassen. Bei ca. 130 °C wurde die Reaktionslösung mit 100 mL Toluol verdünnt.

Aufreinigung (CdSe/Cd_xZn_{1-x}S gs-QDs)

Die Aufarbeitung der grünen Schalensynthese erfolgte analog zu den rot emittierenden gs-QDs (siehe 5.3.2).

5.5. Synthese grün emittierender CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs

5.5.1. CdSe Kernsynthese

Die CdSe Kernsynthese als Basis der CdSe/ZnSe/ZnS Nanopartikel war identisch mit der Kernsynthese aus 5.3.1 mit einer Größe von 4,4 nm

5.5.2. ZnSe/ZnS Schalensynthese

Der Aufbau der ZnSe/ZnS Schalensynthese bestand aus einem 250 mL Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, einem Distanzrohr am mittleren Hals, einem Septum und einer Temperaturfühlerhülse, siehe Abbildung 5.3.

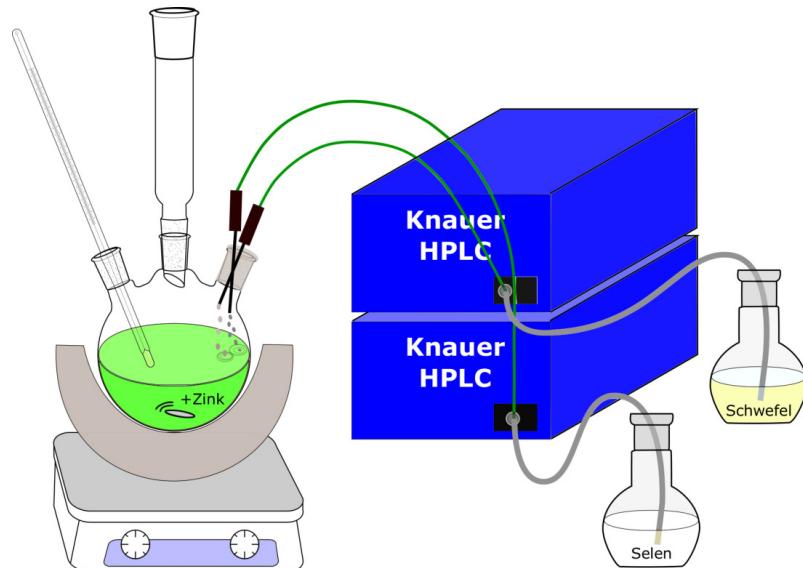


Abbildung 5.3.: Aufbau der Schalensynthese mit vorgelegtem Zinkstearat sowie S-TOP- und Se-TOP-Vorläuferverbindungen, die über Schläuche und HPLC Pumpen mit dem Reaktionskolben verbunden sind.

Dem im Kolben vorgelegtem, weißlich trüben Zinkstearat (5 mmol) (siehe 5.2.8) wurden 140 mmol CdSe Kerne zugegeben. Die Lösung wurde weitere 15 min bei 80 °C evakuiert. Die bräunlich trübe Lösung wurde dann unter Schutzgas auf 300 °C

geheizt. Zunächst wurde die TOP-Selenvorläuferverbindung (siehe 5.2.2) zugegeben, anschließend die TOP-Schwefel-Laurinsäurevorläuferverbindung (siehe 5.2.6). Die Zugabe mittels der HPLC Pumpen erfolgte nach dem in Tabelle 5.3 aufgeführten Zugabeprotokoll. Nach Ende der Zugaben wurden 15 mL des erwärmeden Zinkoleates (0,068 mmol) über das Septum zugegeben, siehe 5.2.9. Im Anschluss wurde weitere 30 min bei 200 °C gerührt und die Temperatur ausgestellt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktion im Stickstoffgegenstrom abgenommen und in Schutzgasatmosphäre überführt.

Tabelle 5.3.: Flussraten der Schwefel und Selenvorläuferverbindungen während der Schalenreaktion für die grün emittierenden Cd-Se/ZnSe/ZnS gs-QDs.

Selen 0,1 M		Schwefel 0,067 M	
Zeit [min]	Flussrate [mL/h]	Zeit [min]	Flussrate [mL/h]
20 h	1,5	20 h	0
1 h	0	1 h	0
8,3 h	0	8,3 h	3,6
40 min	0	40 min	0

Temperatur auf 200 °C gesenkt
Bei 200 °C Zinkoleatzugabe (0,07 mmol)

30 min	0	30 min	0
$= 30 \text{ mL (3 mmol)}$		$= 30 \text{ mL (2,01 mmol)}$	

Aufreinigung (CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs)

Die Aufreinigung der CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs fand unter Schutzgasatmosphäre statt. Die Lösung wurde auf zwei 450 mL Zentrifugenbehälter aufgeteilt und mit je 60 mL Toluol versetzt. Gefällt wurde mit je 100 mL Ethanol. Die trübe Lösung in den verschlossenen Behältern wurde ausgeschleust und für 10 min bei 5000 g und 15 °C zentrifugiert. Die Behälter wurden erneut in die GB eingeschleust. Der Überstand war klar und farblos und wurde verworfen. Der gelbe Niederschlag wurde in je 50 mL n-Hexan gelöst und mit je 50 mL Ethanol gefällt und wieder aus der GB ausgeschleust. Anschließend wurde für 10 min bei 5000 g und 15 °C zentrifugiert und wieder in die GB eingeschleust. Der Überstand war klar und wurde verworfen. Der Niederschlag wurde in insgesamt 18 mL n-Hexan gelöst und durch einen 0,45 µm Spitzenfilter filtriert.

5.6. Stabilitätsexperiment

Für die Stabilitätsvergleichsmessungen wurden Quantenausbeuten der Proben bei verschiedenen Bedingungen gemessen. Als Referenz galten die Werte direkt nach der Produktion. Für die lufempfindlichen Proben, wie InP wurden diese unter Schutzatmosphäre bestimmt.

Zunächst wurde die Messung der Proben in geeignetem Lösungsmittel (gsQDs: n-Hexan, InP(rot): n-Hexan, InP(rot):OA+n-Hexan, OLED: Toluol) an Luft wiederholt.

Die über Absorptionsmessungen ermittelten Mengen für eine OD von 0,1 wurden anschließend auf einem Glasplättchen auf der Fläche von etwa 1 cm^2 eingetrocknet. Die in n-Hexan gelösten Proben wurden dazu zunächst in Toluol überführt, um eine gleichmäßige Verteilung auf dem Glasplättchen sicherzustellen.

Die so präparierten Substrate wurden nach vollständigem Trocknen und einem Tag Exposition gegenüber Luft vermessen. Dieser Wert gilt als Ausgangswert für die folgende Untersuchung der Photostabilität.

Für die Untersuchung der Photostabilität wurden die Glasplättchen mit Licht einer Wellenlänge von 438 nm (FWHM-Wert: 22 nm) und einer Intensität von ca. 1,6 mWatt/cm 2 für 4 Wochen bestrahlt und die Quantenausbeute wiederholt gemessen. Der Aufbau ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

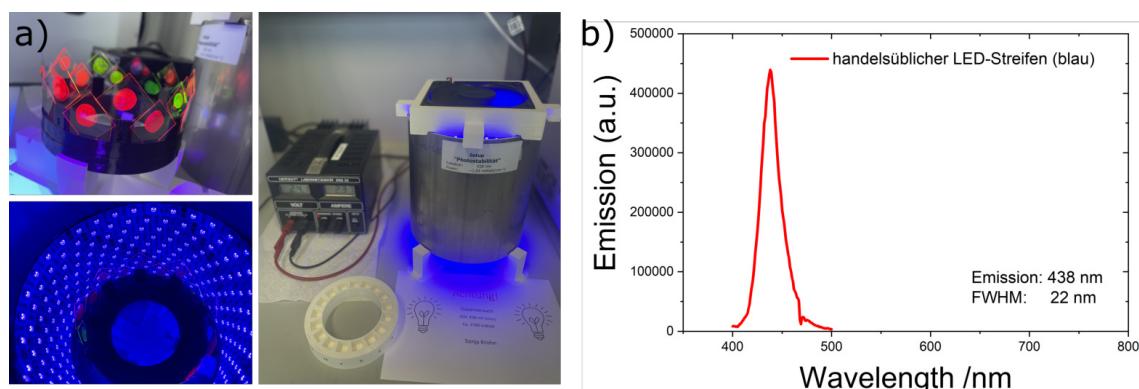


Abbildung 5.4.: Set up des Photostabilitätsexperiments mit Probenhalter und Beleuchtungskammer (a). Abbildung b) zeigt das Emissionsspektrum der blauen LEDs.

Der Aufbau besteht aus einem Probenhalter für 16 Proben, der in der Mitte der Beleuchtungskammer angebracht ist. Durch eine installierte Kühlung beträgt die Temperatur der Kammer stets 25 °C. Das Emissionspektrum der blauen LED Beleuchtung ist in b) gezeigt.

5.7. Präparation und Durchführung der Charakterisierung

Zur Charakterisierung wurden verschiedene Messungen durchgeführt. Im Folgenden sind die dafür notwendigen Vorbereitungen der Probe beschrieben. Es folgt eine Liste der genutzten Geräte.

5.7.1. Absorptionsspektroskopie

In eine mit 2,995 mL n-Hexan gefüllt Einwegküvette wurden 5 µL Probe gegeben. Die Messung erfolgte gegen eine Blindprobe mit 3 mL n-Hexan parallel im zweiten Strahlengang. Zur Bestimmung der CdSe Molarität wurde die Absorption der Lösung auf eine optische Dichte von 0,1 eingestellt. Über das Verhältnis von Absorptionsmaximum, FWHM-Wert und Wellenlänge zur eingesetzten Probenmenge wurde dann, wie in Abschnitt A.1.3 beschrieben die Konzentration berechnet.

5.7.2. Emissions- und Photolumineszenzanregungsspektroskopie

Die einfache Emissionsmessung wurde analog zur Absorptionsspektroskopie präpariert. Die Probe wurde mit einem Anregungsstrahl von 450 nm angeregt. Für die Anregungsspektroskopie wurde die Probe verdünnt, um eine Absorption von unter 0,1 OD im Messbereich zu erreichen.

5.7.3. Quantenausbeutemessung

Für die Quantenausbeutemessung wurde die Probe bei der jeweiligen Anregungs-wellenlänge auf eine optische Dichte von 0,1 verdünnt in n-Hexan eingestellt und in einer Einwegküvette vermessen. Die Proben wurden standardmäßig mit Licht einer Wellenlänge von 450 nm angeregt.

5.7.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Abbildung der gs-QDs mit dem Transelektronenmikroskop wurde ein mit Kohlenstoff belegtes Kupfer Grid (400 Mesh) mit 10 µL einer 1:1000 mit Toluol verdünnten Probe betropft.

5.7.5. Röntgendiffraktometrie

Auf den Siliziumträgern für die Röntgendiffraktometrie wurden insgesamt 50 µL Probenlösung eingetrocknet. Die eingetrocknete Probe war im Anschluss deutlich zu erkennen.

5.7.6. Photolumineszenzlebenszeitmikroskopie

Für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern wurde ein kommerzielles zeitaufgelöstes Photolumineszenzspektroskop (FT300 von Easy Tau) verwendet. Zur Detektion der Photonen wurde ein hybrid PMT (Photomultiplier) mit einer Sensitivität bis ca. 800 nm genutzt. Die Bin-Time wurde für die Messungen der Zerfallskurven auf 25 ps eingestellt.

Als Anregungsquelle wurde ein Weißlicht-Laser verwendet. Mittels eines Spektrographen wurde für die Standardmessungen eine Wellenlänge von 450 nm eingestellt. Der Strahl wurde direkt auf die Probe (Ensemble in Küvette mit OD unter 0,1) gerichtet. Das emittierte Licht wurde orthogonal von einem Objektiv gesammelt und zum Detektor weitergeleitet. Die Anregung und Auslesung fand zeitkorreliert statt. Das Anregungslight wurde durch einen Langpassfilter (LP) absorbiert.

5.7.7. Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung des anorganischen Anteils einer Probe wurde die thermogravimetrische Analyse verwendet. Dafür wurden mindestens 3 mg getrocknete Partikellösung abgewogen und in Schritten von 10 °C pro Minute auf 650 °C geheizt. Über das eingesetzte Volumen kann so der Anorganikgehalt der Probe bestimmt werden.

5.8. Verwendete Geräte

TEM (UHH):	JOEL 1011 mit 100 keV
TEM (FAU):	Titan ³ Themis 300, FEI mit 300 keV
TGA:	Tga 209 f1 iris, Netzsch, Software: Proteus 4.8.4
HR-TEM:	JOEL JEM 2200FS mit 200 keV
EDX:	Philips CM300 mit 200 keV
XRD:	Philips X'Pert Pro MPD
Emission:	Varian Cary Eclipse
UV-Vis:	Varian, Cary 5000
Quantenausbeute:	Horiba, Fluorolog, Horiba K-Sphere „petite“ integrating sphere, >94 % Reflexion,
Lebensdauern (Fluores.):	PicoQuant, FluoroTime300
Weißlichtlaser:	NKT Photonics, SuperK „ Extreme“
Spektrograph:	Fianium, LLTFC
Detektor:	Contrast Pico Quant, PMA Hybrid 07
Pumpen (Reaktion):	Knauer, HPLC Smartline

5.9. Sicherheit und Entsorgung

Die verwendeten Chemikalien sind im Folgenden unter Angabe ihrer H- und P-Sätze und ihrer Entsorgung aufgelistet.^[110] Zu bemerken ist, dass beim Umgang mit Nanopartikeln höchste Vorsicht geboten ist, da diese nicht klassifiziert sind.

Tabelle 5.4.: Verwendete karzinogene, mutagene und reproduktionstoxische Stoffe der hier dargestellten gs-QD Synthesen.

Substanz (K/M/R _E /R _F)	Symbol	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Cadmiumoxid (1B/2/2/2)	06 08 09	301 330 341 350 361fd 372 410	201 260 280 304 +340+310 308+313	(4)
n-Hexan (0/0/0/2)	02 07 08 09	225 304 315 336 410	210 261 273 301 +310 331 501	(3)
Toluol (0/0/2/0)	08 02 07	225 361d 304 373 315 336	210 301+310 331 302+352	(3)
Methanol (2/0/0/0)	02 06 08	225 301+311 +331 370	210 280 302+352 +312 304+340+312 370+378 403+235	(3)

Entsorgung:

- (1) Deposition im Behälter für basische Lösungen.
- (2) Deposition im Behälter für saure Lösungen.
- (3) Deposition im Behälter für organische Lösungsmittel.
- (4) Deposition im Behälter für kontaminierte Betriebsmittel.
- (5) Zunächst kontrollierte Oxidation und anschließende Entsorgung in (3).

Tabelle 5.5.: Weitere verwendete Chemikalien der hier dargestellten gs-QD Synthesen.

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Diethylzink	02 05 09	250 260 314 410	231+232 273 280 303+361+353 305 +351+338 370+378	(5)
TOP / TOPO	05	315 318 412	273 280 305+351 +338+310	(3)
ODPA	—	—	—	(4)
1-Octanthiol	07 09	317 410	262 273 280 302+352	(3)
Ethanol	02 07	225 319	210 280 305+351+338 337+313 403+235	(3)
Schwefel	07	315	302+353 332+313	(4)
Selen	06 08	301+331 373	261 304+340 311 330	(4)
Ölsäure	—	—	—	(3)
Laurinsäure	05	318	280 305+351+338	(3)
Oleylamin	05 08 07	302 304 314 335	260 280 303+361+353	(3)
	09	373 410	304+340+310 305 +351+338	
1-Octadecen	08	304	301+310 331	(3)
Zinkstearat	—	—	—	(4)
Zinkacetat	07 09	319 410	273 280 305+351 +338 337+313	(4)

6. Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend der vorangegangenen Problemstellung und Zielsetzung aus Abschnitt 3 wird in diesem Teil die Erarbeitung der Lösung und deren Resultate vorgestellt. Der Ergebnisteil gliedert sich dabei in die Entwicklung einer Synthese für rot emittierende Quantenemitter, die Entwicklung einer Synthese für grün emittierende Quantenemitter und eine anschließende Evaluierung der Systeme im Vergleich zu konkurrierenden.

6.1. Entwicklung rot emittierender gs-QDs

Für die benötigten Eigenschaften, wie intensive Helligkeit (hohe Quantenausbeute, hohe Extinktion und kurze Fluoreszenzlebensdauer), Langzeitstabilität und eine rote Photolumineszenz mit möglichst schmalem Fluoreszenzsignal, eignen sich insbesondere gs-QDs, wie im Abschnitt der Theorie 4.2.3 näher erläutert. Die Synthese nach Chen et al.^[63] ist hier aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften als Ausgangspunkt für die Syntheseentwicklung gewählt worden. Zunächst erfolgt eine Erhöhung der Ausbeute durch eine **Aufskalierung** der Synthese. Anschließend folgt die **Vergrößerung des Schalenvolumens**, zur Steigerung des molaren Extinktionskoeffizienten, durch die Berücksichtigung der **Reaktionskinetik**. Insbesondere der Erhalt der optischen Eigenschaften ist dabei eine Herausforderung. Der diese Eigenschaften beeinflussende **Kern/Schale Übergang** wird im Detail studiert. Im Anschluss wird die entwickelte Synthese auf ihre **Reproduzierbarkeit** untersucht. Erst durch diese zahlreichen Reproduktionen und einer damit einhergehenden Verbesserung des Aufbaus wurden weitere Zusammenhänge deutlich und **weitere Verbesserungen** möglich. Diese machen das Materialsystem im Hinblick auf die Kombination von Schalengröße und Quantenausbeute, zum zur Zeit Führenden. Zuletzt folgen die Syntheseparameter zur **Variation der Fluoreszenzwellenlänge** und eine Studie zur **Steuerung der Schalengeometrie**, um die Grenzen und Möglichkeiten der Synthese aufzuzeigen.

6.1.1. Adaption einer geeigneten Synthese

Als Ansatzpunkt für die Syntheseentwicklung wird die Synthese für gs-QDs nach Chen et al. verwendet.^[63] Nach erfolgreicher Reproduktion sollte die Synthese in einem ersten Entwicklungsschritt eine höhere Ausbeute ergeben. Dies ist ein notwendiger Schritt, da die Synthese in nur einem Ansatz genügend Produkt (mehrere 100 mg) für weiterführende Teste generieren soll. Dieses Ziel konnte durch den Einsatz der dreifachen Kernmenge (300 nmol statt 100 nmol, wie bei Chen et al.) realisiert werden.^[111] Tabelle 6.1 zeigt die Eigenschaften der Literatursynthese und der Synthese mit erhöhter Produktmenge im Vergleich.

Tabelle 6.1.: Eigenschaften der Synthese nach Chen et al. und der Synthese mit erhöhter Produktmenge. **Theoretischer Wert auf Basis der eingesetzten Mengen.*

Eigenschaft	Chen et al. ^[63]	Erhöhte Produktmenge
Emissionsmaximum	600 nm	627 nm
FWHM-Wert	20 nm	23 nm
Quantenausbeute	97 %	86 %
Fluoreszenzlebensdauer	32 ns	53 ns
Durchmesser	9,1 nm	9,1±1,0 nm
Ausbeute	100 mg*	244 mg

Abbildung 6.1 zeigt in a) die Größenverteilung der Synthese mit erhöhter Produktmenge sowie eine TEM Aufnahme. In b) sind Absorptions- und Emissionsspektrum aufgetragen sowie in b) ein Foto der aufgereinigte Partikellösung abgebildet.

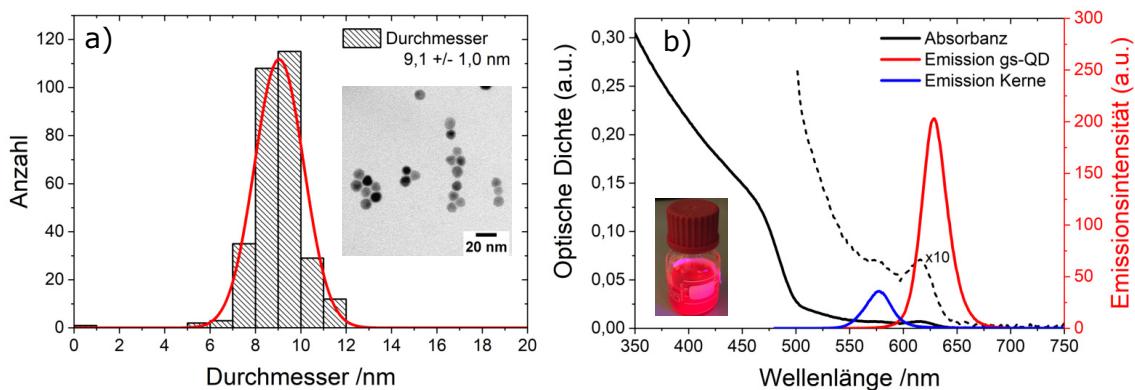


Abbildung 6.1.: Gezeigt sind in a) ein Histogramm der Partikeldurchmesser sowie eine TEM Aufnahme. In b) sind das Absorptions- und Emissionsspektrum der Probe aufgetragen. Der Bereich des ersten Absorptionsmaximums ist zusätzlich um den Faktor 10 vergrößert dargestellt. Das Foto in b) zeigt das aufgereingte Produkt.

Ähnlich wie die Literatursynthese weist die Synthese mit erhöhter Produktmenge eine gute Quantenausbeute auf. Die Emission ist jedoch um 27 nm rot verschoben, obwohl in beiden Fällen 3,5 nm (Emissionsmaximum: 576 nm) große CdSe Kerne verwendet wurden. Dies könnte auf eine andere Legierung, bedingt durch die Syntheseänderungen, hinweisen. Es könnte aber auch an der Methode zur Bestimmung der CdSe Größe liegen. Diese wurde bei Chen et al. nicht näher definiert. Die starke Verschiebung der Kernemission zur Emission der gs-QDs (51 nm) ist auf die Typ 1,5 Bandanordnung zurückzuführen. Der FWHM-Wert und der Durchmesser sind vergleichbar. Die Ausbeute konnte mehr als verdoppelt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer ist 21 ns länger, als die der Literatursynthese. Die Ursache dafür kann eine etwas kleiner gewählte Kerngröße sein (diskutiert wird dies in Abschnitt 6.3.2.5). Zu bemerken ist, dass diese Synthese mit der ursprünglichen Literatursynthese weniger Parameter gemeinsam hat. Die Vorläuferverbindungen mussten mit einer erhöhten Konzentration vorgelegt werden und die Zugabezeit verlängert werden (4 h statt 3 h). Diese Synthese stellt den Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung dar.

6.1.2. Vergrößerung des Schalenvolumens

Für spezifische Anwendungen wie z.B. dem Labeln von Zellen ist darüber hinaus auch ein großer Absorptionsquerschnitt pro Nanopartikel nötig, um sogar einzelne NPs möglichst gut detektieren zu können, siehe Abschnitt 4.4. Eine Erhöhung des molaren Extinktionskoeffizienten kann hier durch die Vergrößerung der Schale erreicht werden, da Cadmiumsulfid bei 450 nm stark absorbiert. Wie das Schalenvolumen mit jeder Monolage der Partikel skaliert, ist in Abbildung 6.2 veranschaulicht.

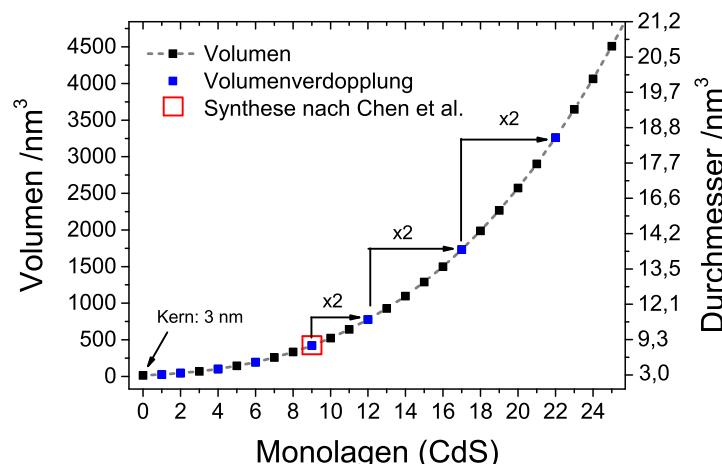


Abbildung 6.2.: Das Diagramm zeigt den Anstieg des Kugelvolumens und des Kugeldurchmessers pro aufgewachsener Kugelschale mit der Stärke einer Monolage Cadmiumsulfid. Angenommene Monolagendicke für Cadmiumsulfid sind 3,5 Å.^[54]

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Angestrebt ist ein möglichst großes Schalenvolumen bei gleichbleibenden optischen Eigenschaften. Das entspricht einer Durchmesservergrößerung von 9,1 nm auf über 11,5 nm. Dabei wäre eine breitere Schale darüber hinaus für die Photostabilität der Partikel von Vorteil.^[60] Laut Literatur ist eine Vergrößerung des Durchmessers jedoch schwierig, unter Erhalt der Quantenausbeute, wie aus Tabelle 4.2 im Abschnitt der Theorie hervor geht. Die Fragestellung ist daher: Wie lässt sich zum einen der Schalendurchmesser erhöhen und zum anderen die hervorragenden optischen Eigenschaften erhalten? Es bieten sich verschiedene Parameter an, welche theoretisch das Aufwachsen von mehr CdS pro CdSe bewirken würden:

- Eine Reduktion der CdSe Kernmenge, um mehr CdS pro CdSe zur Verfügung zu stellen.
- Eine Erhöhung der Zugabegeschwindigkeit der Vorläuferverbindungen entweder durch Erhöhung deren Konzentration oder durch eine Erhöhung der Flussraten.
- Eine Vervielfachung der Zugabezeit der Vorläuferverbindungen.
- Kombinationen dieser Möglichkeiten

Zusätzlich muss die technische Umsetzbarkeit geprüft werden. Es gibt hier viele Faktoren, die zu Beachten sind, wie das Gesamtvolumen (Kolbenkapazität), die Reaktionszeit sowie Darstellung der Menge und Konzentration der Vorläuferverbindungen. Zunächst wurde die **Reduktion der Kernmenge** als Möglichkeit in Betracht gezogen. So synthetisierte Partikel erreichten jedoch nicht einmal ansatzweise das theoretische Schalenvolumen, gezeigt in Abbildung 6.3 a).

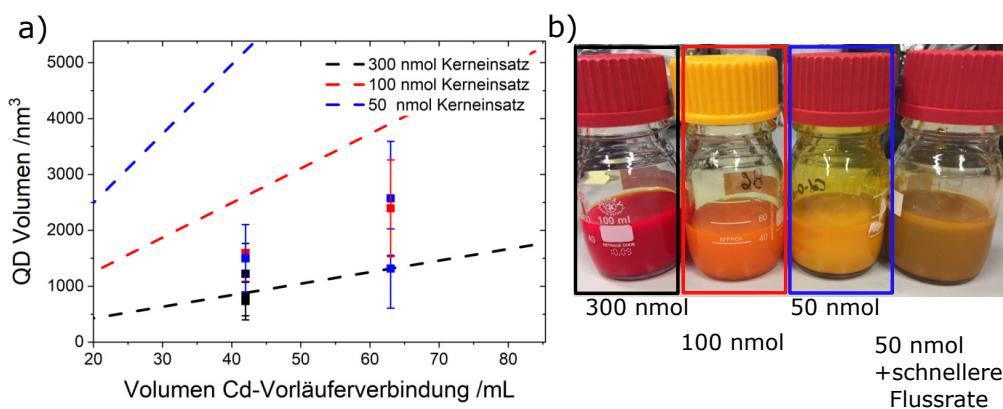


Abbildung 6.3.: Das Diagramm in a) zeigt den theoretischen Anstieg der Nanopartikelvolumina bei verschiedenen Kernmengen (gestrichelte Linien). Durchgeführte Synthesen mit reduzierten und regulären Kernmengen (1/1, 1/3 und 1/6 von 300 nmol) sind mit den experimentellen Volumina der Partikel und ihrer Größenabweichung eingezeichnet. Das Foto in b) zeigt beispielhaft Reaktionslösungen resultierender Partikel sowie die Synthese mit zusätzlich beschleunigten Flussraten.

6.1. Entwicklung rot emittierender gs-QDs

Die Partikellösungen wiesen außerdem eine zunehmende Dispersionsinstabilität und einen starken Verlust der Quantenausbeute auf. Darüber hinaus wäre eine andere Herangehensweise, aufgrund der verringerten Ausbeute durch die reduzierte Kernmenge, vorzuziehen.

Zu ähnlichen Ergebnissen führte eine **beschleunigte Zugabe** der Vorläuferverbindungen. Die schnelle Trübung der Reaktionslösung im Vergleich zur Standardreaktion könnte auf Nebennukleation hinweisen (siehe Foto rechts außen in Abbildung 6.3).

Erste Erfolge konnten mit einer **langsamen Zugaberate und einer Verlängerung der Reaktionszeit** erzielt werden. Die Synthese wurde für insgesamt 25 h bei konstanter Zugaberate durchgeführt. Die resultierenden Partikel sind jedoch recht unformig und polydispers (siehe Abbildung 6.4). Zudem agglomerieren die Partikel direkt nach dem Aufreinigen irreversibel.

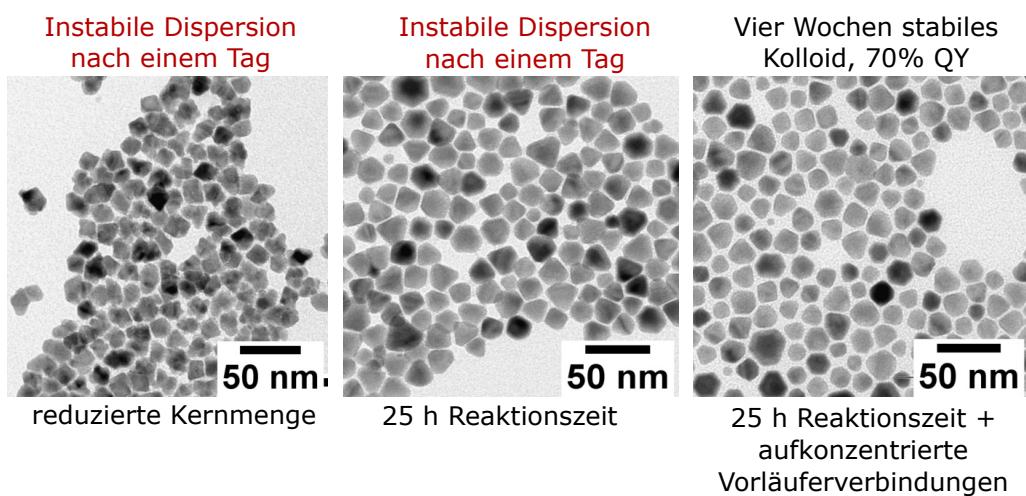


Abbildung 6.4.: Das erste TEM Bild zeigt die Partikel der Synthese mit reduzierter Kernmenge (100 nmol). Die mittlere und rechte TEM Aufnahme stellen die unterschiedlich verdünnten Reaktionen dar. Die mittlere Aufnahme wird über die Reaktionszeit auf 5 % der Anfangskonzentration verdünnt, Bild drei nur auf 13 %.

Das Problem könnte hier die starke Verdünnung sein. Die molare Konzentration fällt im Laufe der Reaktion auf etwa 5 % der Ausgangskonzentration. Theoretisch könnte eine zu hohe Verdünnung die mittlere freie Weglänge des Monomers vergrößern und in der Folge das Gleichgewicht vom reaktionsgeschwindigkeitskontrollierten zum diffusionskontrollierten Wachstum verkippen. Sinkt die Konzentration der Nukleationskeime zu weit ab, kann es zu Nebennukleationsbedingungen kommen.^[14] Um der Verdünnung entgegenzuwirken wurde diese Synthese mit höher konzentrierten Vorläuferverbindungen wiederholt. Die molare Zugaberate der Vorläuferverbindungen

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

wurde dabei konstant gehalten, dafür wurde die Flussrate entsprechend verlangsamt. Die Verdünnung konnte so von 5 % auf 13 % der Anfangskonzentration reduziert werden. In Abbildung 6.4 an dritter Stelle ist eine TEM Aufnahmen der synthetisierten Partikel, im Vergleich zu den vorangegangenen Lösungsansätzen, gezeigt. Den größten Fortschritt stellt jedoch die Stabilität der Partikel in Lösung dar. Diese sind mindestens 4 Wochen stabil in Lösung, fallen danach jedoch ebenfalls irreversibel aus.

Um den Wachstumsmechanismus dieser Synthese zu verstehen und das Problem der Dispersionsstabilität zu lösen, wurde das Wachstum mittels Zeitproben untersucht. Dazu wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Synthese kleine Mengen der Reaktionslösung entnommen. In Abbildung 6.5 ist das theoretische Wachstum der Partikel, den experimentellen Werten der Zeitproben gegenübergestellt. Die Proben ab etwas 10 h Reaktionszeit waren nur kurzzeitig redispergierbar. Es fällt auf, dass ab einer Reaktionszeit von etwa 8 h die experimentellen Durchmesser die theoretischen deutlich unterschreiten.

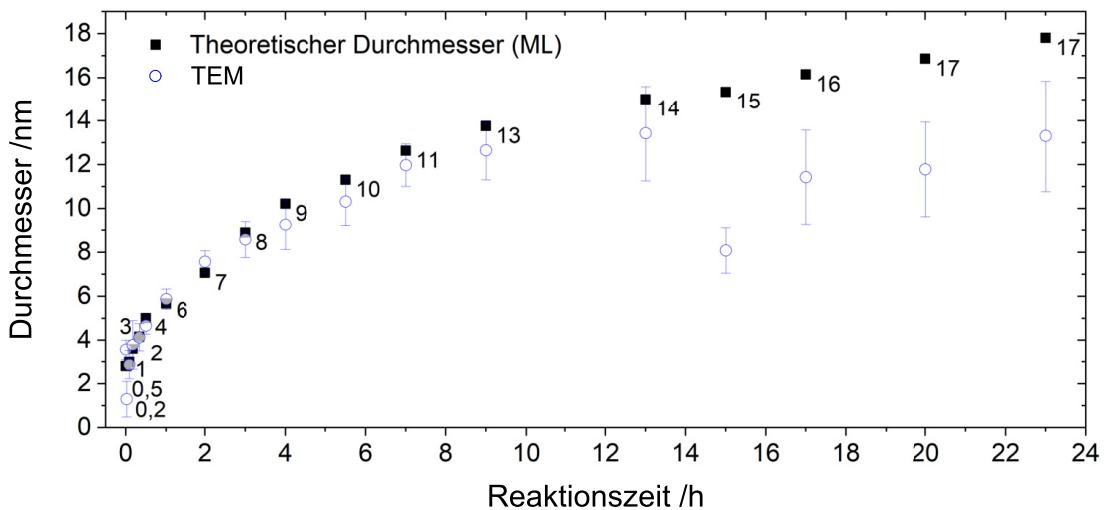


Abbildung 6.5.: Gezeigt ist ein Diagramm, welches das Schalenwachstum der Partikel darstellt. Dafür wurden in Abständen Proben aus der Reaktion entnommen. In schwarz sind die theoretischen Durchmesser zum jeweiligen Reaktionszeitpunkt gezeigt. Die blauen Symbole stellen die aus TEM Aufnahmen ausgezählten Durchmesser der Zeitproben und ihre Standardabweichung dar.

Zusammenfassend ist das Problem ein gegen Ende zu geringes Wachstum auf den Cd-Se Keimen und eine mangelnde Langzeitstabilität der Partikel in Lösung. Ein Grund für den zu geringen Durchmesser könnte die sinkende Reaktivität der Partikel sein.

Ausschlaggebend für die Reaktivität eines Teilchens ist die Krümmung seiner Oberfläche. Je stärker die Krümmung desto reaktiver ist das Partikel (Young–Laplace Gleichung).^[3, 13] Im Laufe der Reaktion nimmt diese Krümmung immer weiter ab und damit auch die Reaktivität. Anhand der bisherigen Ergebnisse scheint der Effekt in dieser Synthese die generell ansteigende Oberfläche, welches einen erhöhten Monomerverbrauch zur Folge hätte, zu überwiegen. Mit fortschreitendem Wachstum der Partikel kann daher vermutlich immer weniger Monomer auf den ursprünglichen Keimen umgesetzt werden. In der Folge reichert sich Monomer in der Reaktionslösung an bis es zu Nebennukleationsbedingungen kommt. Eine Lösung kann eine, an die Reaktivität der Oberfläche, angepasste Zugabe sein.

Das im Folgenden vorgestellte Stufenflussprofil (Abbildung 6.6) basiert auf diesen theoretischen Grundlagen zum Wachstum sphärischer Nanopartikel. Die Reaktionskinetik wird dabei Kationenseitig über die Zugabe des Cadmiummoleats gesteuert. Die Schwefelverbindung wird weiterhin kontinuierlich zugegeben.

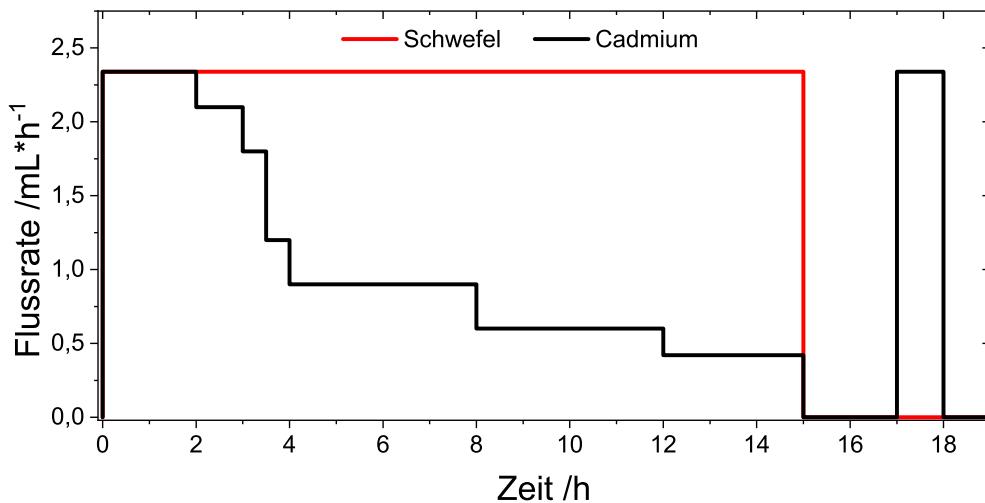


Abbildung 6.6.: Gezeigt ist das Flussprofil der entwickelten Stufensynthese. In rot gezeigt ist der Verlauf der Schwefelvorläuferverbindung und in schwarz der der Cadmiumvorläuferverbindung.

Das dazugehörige Zeitprobenexperiment ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Dies zeigt eine bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment durch den angepassten Fluss.

Der Zeitraum von 18 h statt 24 h ist so gewählt worden, dass die Synthese effektiv an aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt werden kann. Ein zusätzlicher, absätti-

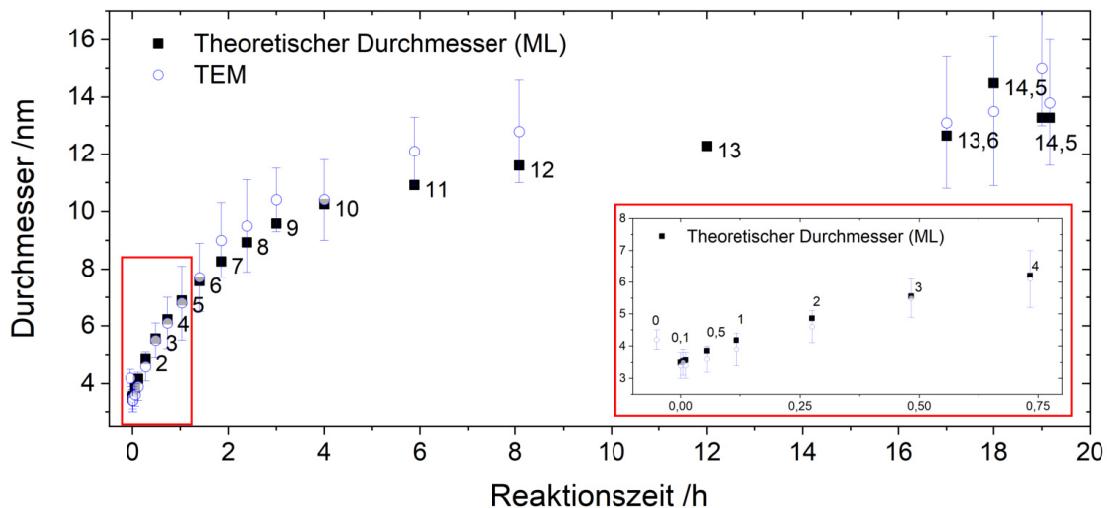


Abbildung 6.7.: Gezeigt ist ein Diagramm zu den Wachstumsuntersuchungen der Synthese mit Stufenprofilfluss über 18 h Reaktionslaufzeit. Die blauen Kreise stellen die aus TEM Aufnahmen ausgezählten Durchmesser der Zeitproben dar.

gender Schritt mit einem Überschuss an Cd-Oleat erhöht die Stabilität der Partikel in Lösung durch eine bessere Anbindung der Ölsäure.^[3, 112] Für die Realisierung der Flussratenänderungen über Nacht musste die Steuerung automatisiert werden. Hierzu wurden fernsteuerbare HPLC Pumpen installiert und eine entsprechende Software in MatLab geschrieben. Die Vorläuferverbindungen mussten für diesen Zweck zusätzlich angepasst werden. Außerdem musste ein Heizsystem installiert werden, da das Cadmiumoleat bei den geringen Flussraten in den Pumpen kristallisierte. Mit diesen Syntheseanpassungen können hoch kristalline, langzeitstabile, kolloidale Partikellösungen hergestellt werden. Die Partikel können bis 15 nm im Durchmesser sein und besitzen darüber hinaus erstklassige optische Eigenschaften, die im folgenden Abschnitt 6.1.3 gezeigt sind. Die detaillierte Durchführung befindet sich im Experimentalteil in Abschnitt 5.3

6.1.3. Ergebnisse der Stufenprofilsynthese

Das entwickelte Syntheseprotokoll unterscheidet sich von der Literatursynthese in vielen Punkten. Die Synthese ist dreifach aufskaliert und stellt Partikel mit 3,5 fach größerem CdS Volumen dar, das entspricht einer Vergrößerung von 9,1 nm (395 nm^3) auf 13,8 nm (1376 nm^3) im Durchmesser. Erreicht wird dies durch eine Verlängerung der Reaktionszeit, eine Reduktion der Flussgeschwindigkeit im Laufe des Schalenwachstums sowie durch konzentriertere Vorläuferverbindungen. Zudem wird die Stabilität der Partikel in Lösung durch einen abschließenden Kristallisationsschritt mit Cadmiumoleat sichergestellt. In Summe können so qualitativ hochwertige Partikel

6.1. Entwicklung rot emittierender gs-QDs

mit durchschnittlich 500 mg Ausbeute pro Synthese, innerhalb von 18 h Synthesezeit, dargestellt werden. Die Quantenausbeute weist dabei Werte nahe 100 % auf. In Tabelle 6.2 und Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse der Synthese übersichtlich dargestellt.

Tabelle 6.2.: Eigenschaften der entwickelten Synthese für rot emittierende gs-QDs.

Eigenschaft	Standardsynthese für rot emittierende gs-QDs
Emissionsmaximum	625 nm
FWHM-Wert	26 nm
Quantenausbeute	98 % (Anregung: 450 nm)
Fluoreszenzlebensdauer	112 ns
Durchmesser	$13,9 \pm 1,1$ nm
Ausbeute	552 mg

Das Emissionsmaximum und der FWHM-Wert sind ähnlich zu den kleineren gs-QDs. Durch die Vergrößerung der Schale verlängert sich jedoch die Fluoreszenzlebensdauer um mehr als das doppelte (diskutiert wird dies in Abschnitt 6.3.2.5). Das vergrößerte Schalenvolumen zeigt sich auch in dem in Abbildung 6.8 b) dargestellten Absorptionsspektrum. Hier ist das erste Absorptionsmaximum deutlich schwächer ausgeprägt, als in Abbildung 6.1 und wird erst in der zehnfachen Vergrößerung erkennbar.

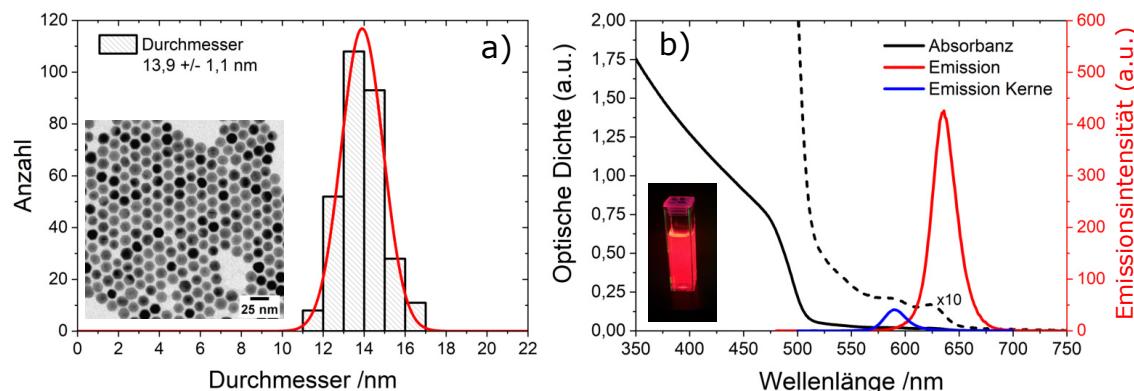


Abbildung 6.8.: Dargestellt sind Emissions- und Absorptionsspektrum in (b), sowie in a) TEM/HR-TEM Aufnahme und Größenverteilung der entwickelten Synthese für rot emittierende gs-QDs.

Im Gegensatz zur Literatur ist die Quantenausbeute dieser Partikel für ihren Durchmesser sehr hoch. In Abbildung 6.9 sind die Quantenausbeuten der Partikel verschieden

dener Synthesen (80 Stück) gegen ihren Durchmesser aufgetragen. Die Daten lassen keinen Trend für sinkende Quantenausbeuten mit wachsenden Durchmessern erkennen. Warum die Durchmesser der gs-QDs zwischen 11 nm und 15 nm variieren wird in Abschnitt 6.1.4 diskutiert. Das auch eine Variation der eingesetzten Kerngröße keinen Einfluss hat ist durch die Farbe der Datenpunkte dargestellt. Kleine Kerne sind in grün, mittlere in gelb und große in orange bis rot dargestellt.

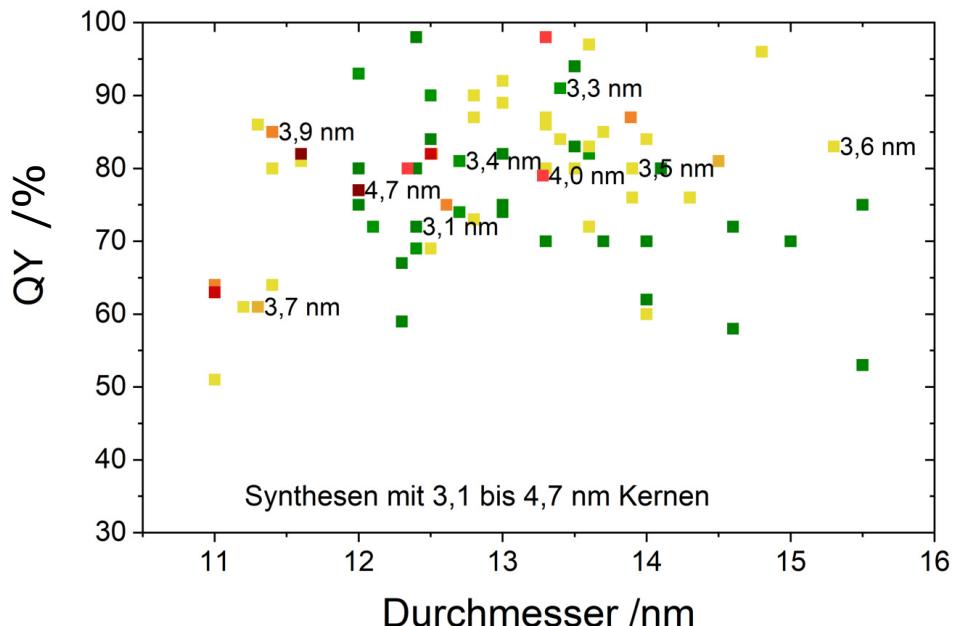


Abbildung 6.9.: Darstellung der QY-Verteilung von 80 gs-QD aus Stufenflussprofilssynthesen gegen deren Durchmesser. Jeder Punkt repräsentiert eine Synthese. Die Farbe der Punkte codiert die für die jeweilige Synthese eingesetzte Kerngröße (grün= 3,1 nm bis rot= 4,7 nm).

Ein Grund für die guten Quantenausbeuten könnte die hochkristalline Struktur der gs-QDs sein. In Abbildung 6.10 sind hochaufgelöste TEM Aufnahmen der Partikel gezeigt, die keine Gitterdefekte erkennen lassen. Anhand der Netzebenenabstände kann die Orientierung der Kristalle im Raum bestimmt werden und ist in rot indiziert. Besonders in der STEM Aufnahme fällt auf, dass die Partikel leicht facettiert sind. Sie besitzen in C-Richtung der Kristallstruktur eine hexagonale Form, was sie auf der Seite liegend im Transmissionsbild kubisch erscheinen lässt. Das XRD in Abbildung b) lässt in Übereinstimmung dazu auf Textureffekte schließen, da die Intensität des 001 Reflexes überrepräsentiert ist.^[113] Vermutlich ist die Auflagefläche der 001 und Gegenrichtung am Größten. Dies lässt bereits die TEM Aufnahme in Abbildung 6.8 aufgrund der Anordnung der Partikel vermuten.

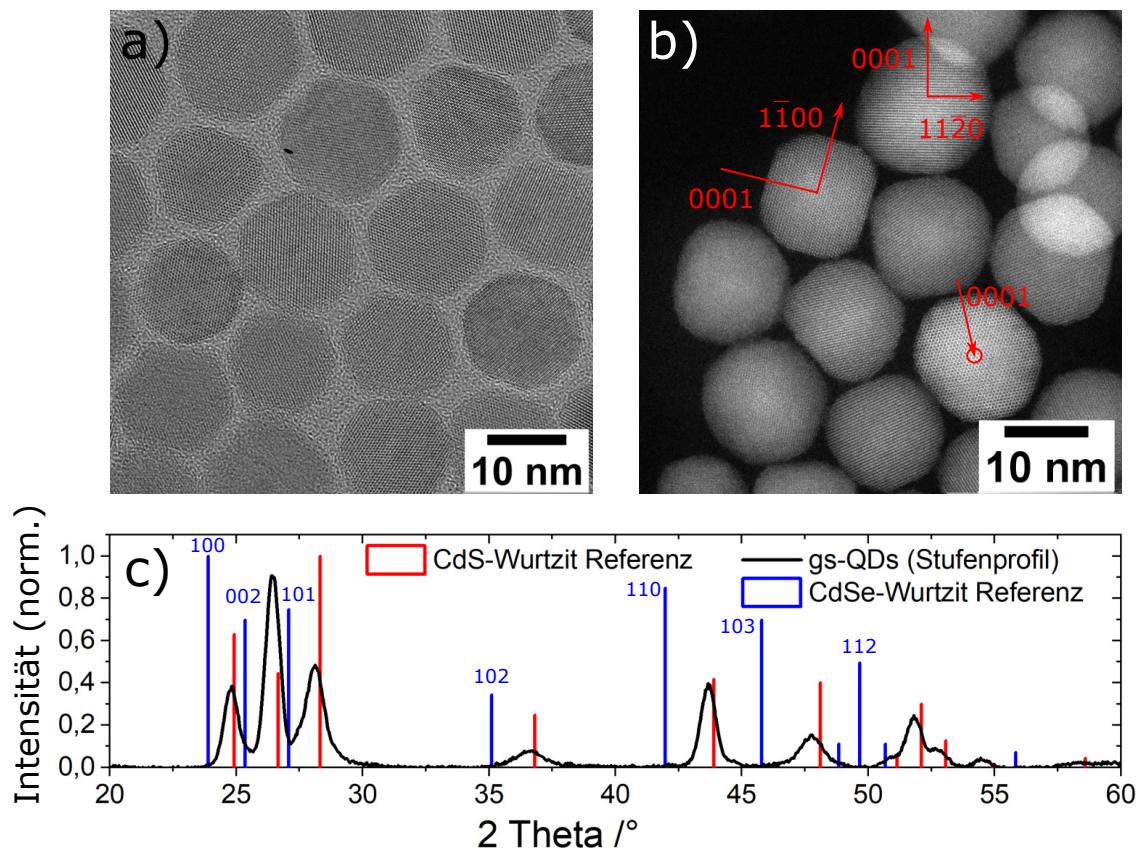


Abbildung 6.10.: In a) ist eine hochauflöste TEM Aufnahme der gs-QDs gezeigt, in b) eine EF-TEM Aufnahme mit indizierten Kristallrichtungen, bestimmt anhand des Netzebenenabstandes. Das Röntgendiffraktogramm der gs-QDs in c) ist gegen die hexagonale Referenz von CdSe^[114] (blau) und CdS^[115] (rot) aufgetragen.

6.1.4. Reproduzierbarkeit

Nanopartikelsynthesen sind oft sehr schwer zu reproduzieren.^[30, 32] Um die Partikel für Anwendungen nutzbar zu machen, ist jedoch eine gleichbleibende Qualität wichtig, da die Eigenschaft der Partikel direkt mit der Qualität der Anwendung zusammenhängt. Außerdem wird die Reproduzierbarkeit zum Vereinen verschiedener Chargen vorausgesetzt, um ausreichende Mengen darzustellen. Eine gute Reproduzierbarkeit ist daher ein unerlässlicher Schritt, um von der Grundlagenforschung in die Anwendungsforschung überzugehen. Die in dieser Arbeit dargestellten Mengen, von vereinigten Chargen mit bis zu 3 g anorganischen Materialien, sind nur durch die vorangegangene Forschung zur Reproduzierbarkeit ermöglicht worden. Denn zu Beginn der Entwicklung waren starke Schwankungen, in den resultierenden Partikeln, zu beobachten. Die Gründe dafür waren vielfältig und beeinflussten sich zudem gegenseitig, was eine Fehlersuche erschwerte. Daher mussten alle Komponenten einzeln überprüft werden und eine hohe Anzahl von Reproduktionsversuchen erfolgen.

6.1.4.1. Optimierung der Ausgangsverbindungen

Reproduzierbarkeit beginnt bei den Ausgangsverbindungen der Synthese. In diesem Fall insbesondere mit der Cadmiumvorläuferverbindung und den vorgelegten CdSe Kernen.

Die Cadmiumvorläuferverbindung wurde aufskaliert, um mehrere Schalensynthesen mit einer Charge Cadmiummoleat durchführen zu können. Drei verschiedene dieser Chargen wurden elementar analytisch untersucht und eine Abweichung im Cadmiumgehalt von 0,02 mmol/mL ($\pm 0,01$ mmol/mL) bei einer mittleren Konzentration von 0,31 mmol/mL bestimmt. Das entspricht etwa 6,5 %. Um diese Abweichung, die theoretisch einen Unterschied von etwa 0,5 nm bei einem 14 nm großen Partikel im Durchmesser verursachen würde, zu reduzieren wurden jeweils zwei Chargen des dreifach aufskalierten Cadmiummoleates vereint.

Bei den CdSe Kernen wiesen Schalensynthesen mit gleicher Kerncharge und ähnlichem Kernalter deutlich reproduzierbare Ergebnisse auf. Ursache dafür könnte zum einen eine Oxidation der Kernoberfläche mit der Zeit sein. Zum anderen könnte die Konzentration der Kerne falsch bestimmt sein. Für sehr konzentrierte Kernlösungen ($> 300 \mu\text{mol/L}$) ergeben sich mit der zur Konzentrationsbestimmung verwendeten Formel.^[36] für Messungenauigkeiten von $\pm 0,1 \mu\text{L}$ Abweichungen von $30 \mu\text{mol/L}$. Dies entspricht 10 % der in der Synthese eingesetzten Menge. Folgende Tabelle (Tabelle 6.3) zeigt am Beispiel, wie dieser Mengenunterschiede von 10 % ($\pm 60,9 \mu\text{L}$ und $\pm 84,3 \mu\text{L}$) der Kerne, Einfluss auf den resultierenden gs-QD Partikeldurchmesser haben kann.

Tabelle 6.3.: Einfluss der Kernmenge auf den resultierenden theoretischen gs-QD Durchmesser und sein Volumen, anhand einer beispielhaften CdSe Probe mit 556 nm Absorption (3,32 nm Durchmesser) und 493 $\mu\text{mol/L}$. Für die Standardmenge und die um ± 10 % abweichende molare Kernmenge sind die theoretisch berechneten Durchmesser und Volumina der resultierenden gs-QDs gegenübergestellt.

Eingesetzte Kernmenge (3,32 nm Kern)	Durchmesser	gs-QD Volumen
-10 % (270 nmol) 669,9 μL	12,7 nm, +3,3 %	1078 nm^3
Standard (300 nmol) 609 μL	12,3 nm	972 nm^3
+10 % (330 nmol) 548,1 μL	11,9 nm, -3,3 %	886 nm^3

Die dadurch entstehenden Unterschiede im Durchmesser der gs-QDs erklären die Größenabweichungen der Reproduktionsversuche in Abbildung 6.9. Als Ergebnis wurde eine stärker verdünnte Kernlösung in weiterführenden Versuchen verwendet.

6.1.4.2. Verbesserung des Reaktionsaufbaus

Weitere Faktoren stellen die Bedingungen während der Synthese dar. Der Druck beim vorangegangenen Konditionieren, die Reaktionstemperatur, die Kolbenform, die Rührgeschwindigkeit sowie die Zeitabstände zwischen den verschiedenen Syntheseschritten mussten standardisiert werden. Eine besondere Herausforderung stellten die Flussraten der Vorläuferverbindungen dar. Erst durch den Einbau von Druckregulierern und automatisierten Spül- und Testprotokollen für die HPLC Pumpen wurde die gewünschte Zugabe sichergestellt.

6.1.4.3. Abschließende Bewertung der Reproduzierbarkeit

Durch die hundertfache Wiederholung der Synthese konnten die diskutierten Hauptursachen für Qualitätsschwankungen erkannt und eliminiert werden. Dazu zählten vor allem fehlerhafte Flussraten und eine ungenaue Bestimmung der CdSe Kernkonzentration. So wurde der Aufbau von drei unterschiedlichen Apparaturen zur gleichzeitigen Reaktion mit reproduzierbaren Ergebnissen ermöglicht. Der letztendlich entwickelte Syntheseablauf beinhaltet ein gut kalibriertes und halbautomatisches Set up, Ausgangsverbindungen, die für mehrere Synthesen ausreichen und eine standardisierte Durchführung, die Operator unabhängig ist. So konnten erfolgreich Partikel im Maßstab von 6 g die Woche dargestellt werden. In Abbildung 6.11 sind Emissionsspektren von sechs verschiedenen gs-QD Chargen abgebildet, die erfolgreich vereinigt wurden.

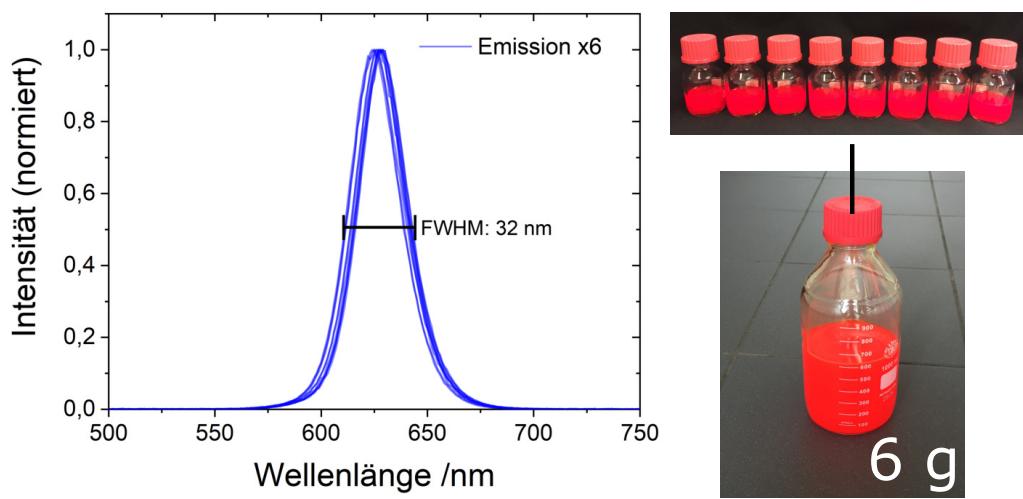


Abbildung 6.11.: Emissionsspektren von 15 verschiedenen gs-QD Chargen. Der FWHM-Wert der kombinierten Chargen beträgt 32 nm. Rechts davon sind verschiedene gs-QD Chargen gezeigt, die für eine 6 g enthaltende Lösung vereint wurden.

Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren zeigt die Synthese eine gute Repro-

duzierbarkeit und sogar ein robustes Verhalten gegenüber kleinsten Ablaufänderungen (z.B. Konditionierzeit oder dem Startzeitpunkt der Zugaben). Die Fehlerrate konnte von 50 %, der ersten 150 Synthesen auf eine Fehlerrate von 2 %, bei den letzten 50 Synthesen gesenkt werden. Innerhalb einer Kerncharge konnten sogar optisch identische gs-QD Partikel synthetisiert werden.

6.1.5. Analyse des Kern/Schale Übergangs

Die Art des Überganges vom Kern zur Schale hat Auswirkung auf die Eigenschaften des Materials. Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, sorgen radial legierte Übergänge für „weiche“ Bandkanten. Dadurch können Gitterspannungen zwischen den Materialien über einen größeren Bereich abgebaut werden. So können Fehlstellen minimiert werden. Als Resultat wird der Auger Effekt unterdrückt und Quantenausbeuten nahe eins werden ermöglicht.^[48, 60, 69, 70, 116] Dementsprechend werden hier bewusst **Syntheseparameter** verwendet, die dieses Legieren fördern:

1. Der Kern wird zunächst mit Oleylamin auf Reaktionstemperatur erhitzt. Durch das basische Amin und die hohe Temperatur lösen sich die äußeren Schichten des Cd-Se Kerns ab. Dies ist durch mehrere Proben, entnommen vor Zugabebeginn, deutlich erkennbar. Die Kerne sind zum einen kleiner als die eingesetzten und auch die Photolumineszenzwellenlänge entspricht der kleinerer Partikeln, siehe TEM Aufnahmen und Emissionsspektren Abbildung 6.12.

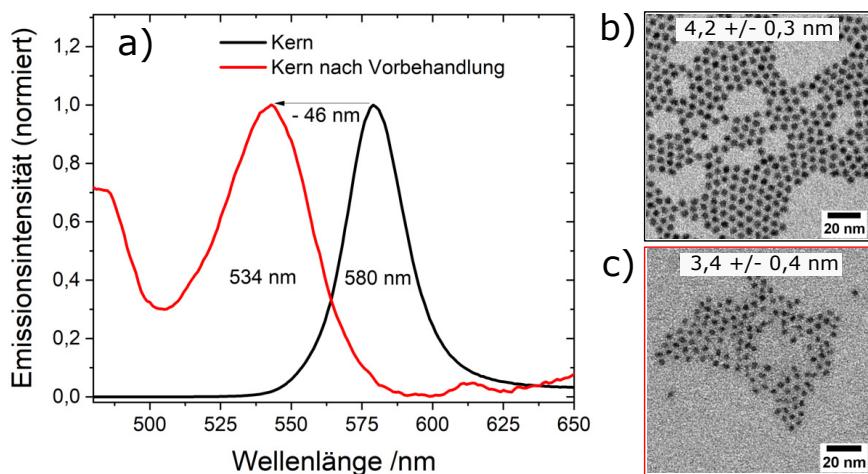


Abbildung 6.12.: Abbildung a) zeigt die Emissionsspektren der Kerne vor und nach der Vorbehandlung mit Oleylamin bei Temperatur. Das Emissionsmaximum verschiebt sich dabei um 46 nm. Abbildung b) zeigt eine TEM Aufnahme der Ausgangskerne und Abbildung c) die Kerne nach der Vorbehandlung. Beide Proben sind aufgereinigt, um Effekte durch Liganden oder Lösungsmittel zu vermeiden.

6.1. Entwicklung rot emittierender gs-QDs

- 2.** Das Aufwachsen erfolgt sehr langsam über 18 h unter kontinuierlicher Zugabe beider Vorläuferverbindungen.
- 3.** In einem abschließenden Kristallisationsschritt bei Reaktionstemperatur wird erneut Diffusion und das Auffüllen von Fehlstellen gefördert.

In der hier entwickelten Synthese sollte insbesondere das vorangegangene Ätzen des Kerns für einen legierten Übergang sorgen. In einer legierten Übergangsschicht kann das abgelöste Cadmium und Selen, zusammen mit dem zugegebenen CdS Monomer, eine graduelle oder homogen legierte Schicht bilden. Neben dem statistischen Einbau von abgelösten CdSe und dem zugegebenen CdS, kann es auch die Möglichkeit eines Anionenaustausches geben. Das bedeutet ein nachträgliches Diffundieren der Schwefelatome in Richtung Kernstruktur. Da die Anionen jedoch die größeren Ionen sind, ist lediglich ein Legieren über Leerstellen, bei diesen vorstellbar.^[117] Für Halbleiter gibt es zum Thema Anionenaustausch wenig Veröffentlichungen. Diese Möglichkeit ist jedoch nicht auszuschließen und wurde zum Beispiel für CdS gegen CdTe schon gezeigt.^[118]

Die Frage ist, ob sich ein legierter Übergang von CdSe zu CdS ausbildet und wenn, wie dieser aufgebaut ist. Dies zu klären ist nicht trivial, da die Analytik hierfür sehr aufwändig ist. Es muss auf atomarer Ebene aufgelöst werden, ohne mit der Messmethode in die Anordnung der Atome einzudringen und die Messungen zu verfälschen, wie es durch hochenergetische Bestrahlung oft der Fall ist.

In dieser Arbeit wurde der Kern/Schale Übergang mittels HR-TEM (EDX) und RAMAN untersucht.

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der **HR-TEM** Untersuchung sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Die elementspezifische räumliche Auflösung (**EDX**) lässt jedoch nur bedingt Aussagen über das Alloying zu. Die selenspezifische Untersuchung lässt jedoch vermuten, dass Selen auch in der Schale der Partikel vorkommt.

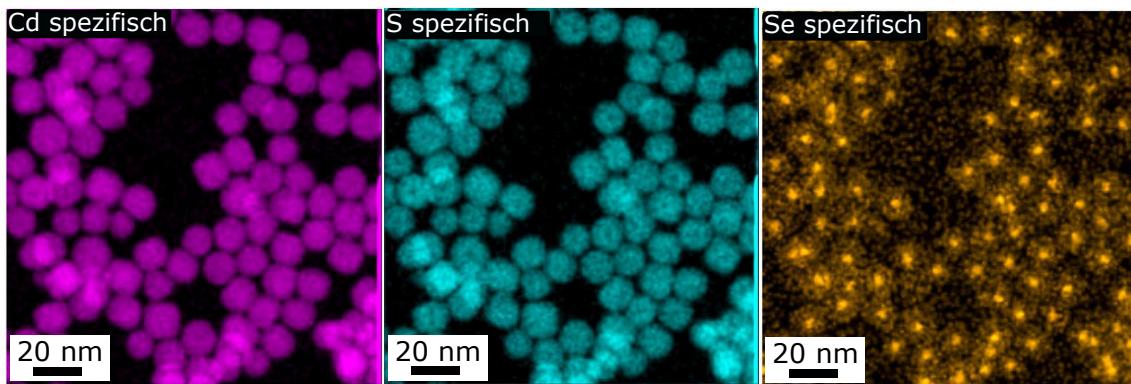


Abbildung 6.13.: Die drei HR-TEM (EDX) Aufnahmen zeigen auf die Elemente Cadmium, Schwefel und Selen untersuchte Standard gs-QDs. Das Signal für Selen findet sich dabei nicht nur im Kernbereich, sondern auch in der gesamten Schale wieder.

Die **Raman-Spektroskopie** kann ebenfalls zur Analyse des Kern/Schale Übergangs herangezogen werden. Tschirner et al. zeigten in 2012, dass Übergangsschichten als zusätzliche Moden im Ramanspektrum erscheinen.^[73] Von den hier dargestellten gs-QDs wurden von Sandra Hinz (FAU Erlangen (AK Maultzscht)) und Universität Hamburg (AK Lange)) Ramanspektren aufgenommen. Die Proben wurden dafür mit einer Wellenlänge von 473 nm angeregt. In Abbildung 6.14 b) ist ein Ramanspektrum von 12 nm durchmessenden gs-QDs gezeigt. Da für große gs-QDs mit geringen Cadmiumselenidvolumenanteilen das Kernsignal im Raman stark an Intensität verliert, ist zusätzlich ein Ramanspektrum einer Zeitprobe nach nur 1:25 h Reaktionszeit mit 8 nm Durchmesser (5 ML CdS) in a) dargestellt. Die Spektren wurden mit der nötigen Anzahl Lorentzfunktionen angepasst (Lorentz 1-6). Die Summe dieser Anpassungen ist in grau dargestellt. Zu sehen sind in beiden Spektren je zwei Hauptsignale, welche die Schwingungen von CdSe (Kernmoden links) und CdS (Schalenmoden rechts) repräsentieren.

Zu erkennen ist in b) im Vergleich zu a) ein starker Intensitätsunterschied der longitudinal optischen Moden (Lorentz 2/3 und Lorentz 6, grün/rot und pink) von Kern und Schale im gs-QD. Die Kernmoden können hier aufgrund des geringen Signals nicht eindeutig zugeordnet werden. Dieser Intensitätsunterschied veranschau-

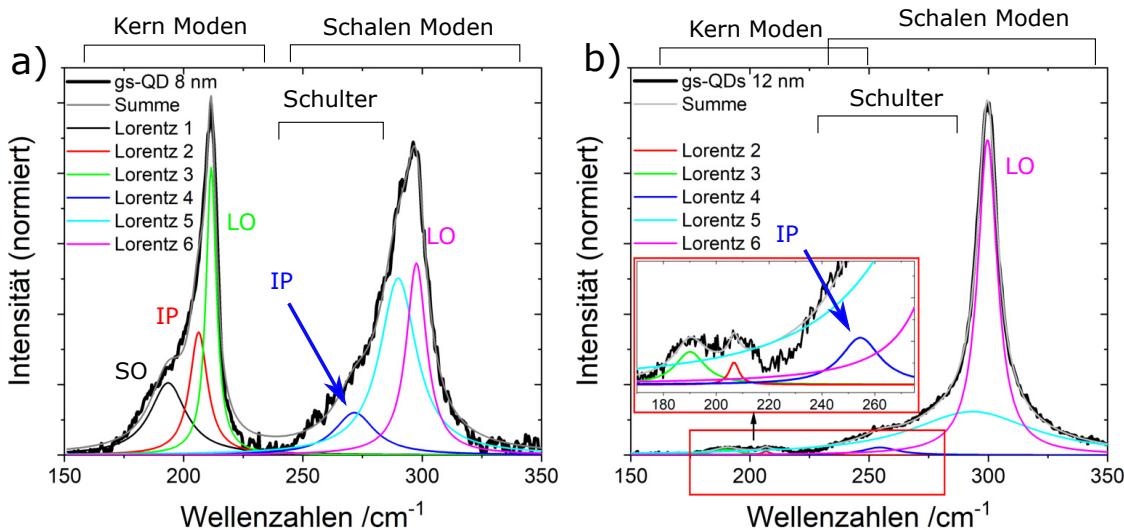


Abbildung 6.14.: Dargestellt sind Ramanspektren einer Zeitprobe (a) und eines Standard gs-QDs (b). Kern und Schalenmode sind jeweils mit der nötigen Anzahl Lorentzfunktionen angenähert. Die Bezeichnung der literaturbekannten Moden ist entsprechend gekennzeichnet. Die Oberflächenmode des Kerns (SO), die Übergangsmoden von Kern zur Schale (IP) und die longitudinal optische Mode (LO).

licht den geringen CdSe Anteil von nur 5,5 %. Der CdSe Anteil ist für die kleinere Zeitprobe mit 20 % deutlich höher. Daher sind die Kernmoden bei Wellenzahlen um 200 cm^{-1} in a) deutlich ausgeprägter.^[119]

Innerhalb der Schalen Moden zeigen sich in beiden Spektren die für gemischte Übergangsschichten postulierte „IP“ (Interface Phononen) Mode bei Wellenzahlen um die 283 cm^{-1} (blau).^[73] Das Signal für diese Übergangsmoden ist in der Schale deutlich um etwa 16 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung dieser „nieder energetischen Schulter“ in den Bereich zwischen CdSe und CdS könnte auf die Ausbildung einer breiten, legierten Übergangsschicht hinweisen. Diese Übergangsmoden kann im Kern bei etwa 206 cm^{-1} für die kleinere Zeitprobe eindeutig gezeigt werden (rot). Wenngleich das Kernsignal im 12 nm durchmessenden gs-QD schwach ausgeprägt ist, ist zu erkennen, dass die generelle Position der Kernmoden nur wenig zu kleineren Wellenzahlen schiebt. Dies weist auf eine geringere Verspannung des Kerns im Vergleich zu stark verspannten Kern/Schale Partikeln hin. Die longitudinal optische Mode der Schale (Lorentz 6) schiebt ebenfalls nur leicht zu größeren Wellenzahlen, welches auf eine geringere Verspannung der Schale hindeutet. Die geringe Verspannung weist auf eine legierte Zwischenschicht hin. Die Richtung der Verschiebung, für die Kernmoden zu kleineren und die Schalenmoden zu größeren Wellenlängen, ist mit der kompressiven Verspannung von CdSe, aufgrund der Gitterkonstanten zu erklären.^[120]

Die Ramanmessungen in Kombination mit den EDX Aufnahmen aus dem HR-TEM deuten darauf hin, dass eine legierte Übergangsschicht zwischen Kern und Schale existiert. Diese Übergangsschicht könnte in Übereinstimmung mit der Literatur die hervorragenden optischen Eigenschaften erklären (siehe Abschnitt 4.2.3.1). Wie diese Übergang jedoch geformt ist kann mit diesen Methoden nicht geklärt werden.

6.1.6. Weiterführende Verbesserungen

Erst die Untersuchungen des Kern/Schale Übergangs und die vielzähligen Reproduktionen ermöglichen das Erkennen von Zusammenhängen verschiedener Parameter. So konnte die Synthese durch feine Anpassung weiter optimiert werden.

6.1.6.1. Beachtung der Reaktionskinetik

Das Foto in Abbildung 6.15 zeigt Zeitproben der entwickelten Stufenprofilsynthese auf Basis von 3,5 nm CdSe Kernen. Es fällt auf, dass die Reaktionslösung von Probe -14 bis -16 einen Niederschlag aufweist. Der Überstand ist weniger farbintensiv und fluoresziert kaum.

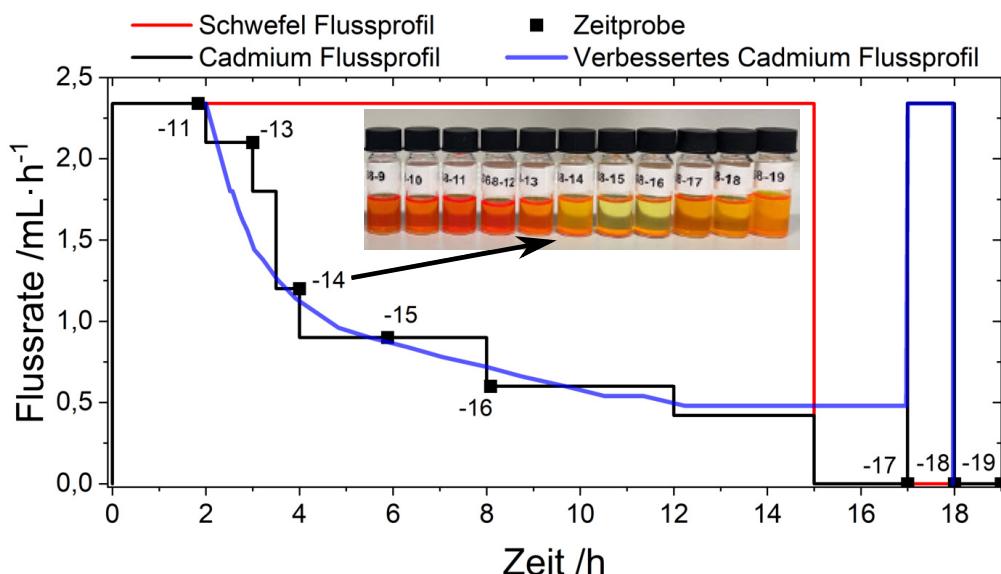


Abbildung 6.15.: Darstellung des Stufenflussprofils der entwickelten gs-QD Synthese (schwarze). Markiert sind die Entnahmezeitpunkte der Wachstumsuntersuchung. Die Zeitproben sind als Foto abgebildet. Es fällt deutlich ein Niederschlag in Probe -14, -15 und -16 auf. Das verbesserte Flussprofil ist in blau dargestellt. In rot ist die Flussrate des Schwefels dargestellt. Diese bleibt bei dem verbesserten Cadmiumflussprofil unverändert.

Der Niederschlag löst sich wieder, nachdem 2 h kein weiteres Monomer zugegeben wurde (Probe -17). Dieses zwischenzeitliche Stabilitätsproblem zeigen Synthesen mit größeren Kernen nicht. Zusätzlich ist die Ausbeute von Synthesen mit größeren Kernen um mehrere 100 mg höher als die basierend auf kleineren Kernen. Die Vermutung liegt nahe, dass das Stufenflussprofil (siehe Abbildung 6.15, schwarz) noch etwas zu grob an die Kinetik des Wachstums angepasst ist, denn bis Probe -14 findet ein starker Zulauf an Monomer statt, welcher in der Folge zur Übersättigung führen könnte.^[121] Mit dem in Abbildung 6.15 in blau dargestellten stufenlosen Flussprofil kann die Übersättigung vollständig vermieden werden. Das stufenlose Flussprofil funktioniert zudem auch mit größeren Kernen und kann in beiden Fällen die Ausbeute um 10 % bis 25 % verbessern.

Es bleiben jedoch zwei Fragen offen. Zum einen warum die Übersättigung nur bei Kernen kleiner 3,7 nm im Durchmesser beobachtet wurde und zum anderen warum die Ausbeute bei großen Kernen generell um mehrere 100 mg höher ist. Grund hierfür könnte das variierende Monomer pro Oberflächenverhältnis zwischen kleinen und großen Kernen zu Beginn der Reaktion sein. Abbildung 6.16 b) zeigt die Unterschiede relativ zur Standardreaktion deutlich.

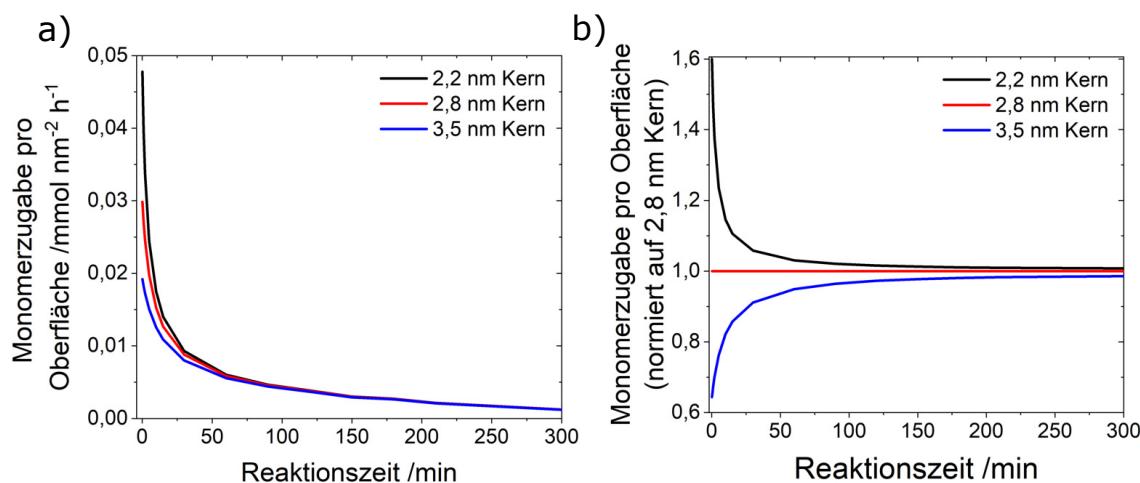


Abbildung 6.16.: In a) dargestellt ist das Monomerangebot pro Oberfläche für verschiedene große CdSe Kerne über die Reaktionszeit. In b) sind die Werte auf die Standardreaktion mit 2,8 nm durchmessenden Kernen normiert (schwarz). Hier ist deutlich das größere Monomerangebot pro Oberfläche für kleinere Kerne zu erkennen.

Es gibt zwei maßgebliche Faktoren, welche die Umsetzung des Monomers beeinflussen. Das ist zum einen die Gesamtoberfläche aller Partikel. Diese ist für größere Kerne zu Beginn deutlich größer als bei kleineren. Vorstellbar wäre, dass die gerin-

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

gere Gesamtoberfläche der kleinen CdSe Kerne nicht genügend Monomer umsetzen, sodass es direkt zu Beginn der Reaktion zu Nebennukleationsbedingungen kommt. Abbildung 6.16 a) zeigt deutlich, dass die Monomerrate pro Oberfläche für kleine Kerne deutlich größer ist. Sollte Nebennukleat entstanden sein könnte dies durch eine Übersättigung der Lösung den Niederschlag verursachen. Durch die Zugabepause könnten sich die Agglomerate teilweise wieder lösen und durch die abschließende Cadmiumzugabe stabilisiert werden. Das Nebennukleat könnte dann, falls es größer als das Produkt ist, im Aufreinigungsschritt durch großenselektives Fällen vom Produkt getrennt werden. Diese Theorie würde auch die geringe Produktmenge erklären. Das Produkt ist am Ende frei von Nebennukleat, dafür spricht die Quantenausbeute nahe 1 bei 450 nm Anregung. Im abgetrenntem Niederschlag konnte eine große Menge gelbes, schlecht fluoreszierendes Substrat nachgewiesen werden. In einer TEM Aufnahme unterschieden sich die Partikel jedoch nicht vom Überstand. Aufgrund der Dispersionsinstabilität konnte es nicht spektroskopisch vermessen werden.

Der andere maßgebliche Faktor für die Umsetzung von Monomer ist die Reaktivität der Oberfläche. Diese ist für kleine Partikel aufgrund der stärkeren Oberflächenkrümmung am Größten. Dieser Faktor scheint hier jedoch zwischen den verschiedenen Kerngrößen zu Beginn nicht der ausschlaggebend zu sein. Vermutlich, da ein 2,2 nm großer Partikel in dieser Reaktion in unter 5 min auf eine Größe von 3,0 nm wächst. Daher nähert sich die Monomerzugabe pro Oberfläche in Abbildung 6.16 a) auch so schnell an.

Im weiteren Verlauf der Reaktion insbesondere mit steigendem Durchmesser der NP wird dieser Faktor jedoch unabhängig von der Kerngröße wieder relevant. Dies konnte bereits bei der Einführung des Stufenflussprofils gezeigt werden. Wird hier anstelle des Stufenprofils eine graduelle Funktion gewählt folgt diese besser der im Quadrat sinkenden Reaktivität der Oberfläche^[3, 13] und vermeidet so Nebennukleationsbedingungen.

Die hier vorgestellte eher spekulative Theorie ist anhand von wiederholten Beobachtungen entstanden. Fest steht jedoch, dass für die Reaktion mit dem verbesserten, graduellen Flussprofil deutlich kleinere Kerne verwendet werden können, mehr Ausbeute entsteht und sogar größere gs-QD Durchmesser erreicht werden können. Die Ergebnisse der verbesserten Synthese sind im folgenden Abschnitt aufgeführt.

6.1.6.2. Synthese mit stufenlosem Flussprofil

Die Ergebnisse einer Synthese mit dem stufenlosen Flussprofil sind in Tabelle 6.4 und Abbildung 6.17 dargestellt. Der resultierende Durchmesser der Partikel ist im Durchschnitt um etwa 1,5 nm größer im Vergleich zu Partikeln der Stufenflussprofilsynthese. Dies entspricht einer Volumenvergrößerung von 20% pro Partikel. Das Emissionsmaximum ist im Vergleich etwas rotverschoben, da größere Kerne verwendet wurden. Dies begründet auch die kürzeren Fluoreszenzlebensdauern.^[122] Diskutiert werden die Lebensdauern im Vergleichskapitel in Abschnitt 6.3.2.5. Das Zusammenspiel aus verbesserter Synthese und größeren Kernen erklärt die hohe Produktionsausbeute. Die Quantenausbeute ist wie zuvor nahe eins trotz der erneut im Volumen gestiegenen Schale.

Tabelle 6.4.: Eigenschaften der entwickelten gs-QDs mit verbessertem stufenlosem Flussprofil.

Eigenschaft	Standardsynthese für rot emittierende gs-QDs mit stufenlosem Flussprofil
Emissionsmaximum	638 nm
FWHM-Wert	25 nm
Quantenausbeute	99 % (Anregung: 450 nm)
Fluoreszenzlebensdauer	94 ns
Durchmesser	$14,8 \pm 2,0$ nm
Ausbeute	693 mg

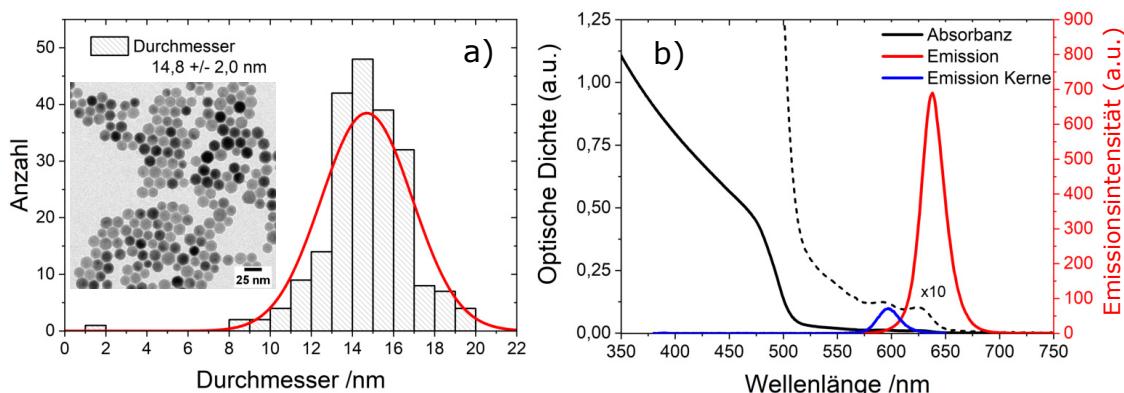


Abbildung 6.17.: Dargestellt sind Emissions- und Absorptionsspektrum, sowie TEM/HR-TEM Aufnahme und Größenverteilung der weiterentwickelten stufenlosen Synthese für rot emittierende gs-QDs.

Darüber hinaus wäre eine Anpassung der Monomerzugabe an die verwendete Kerngröße naheliegend, um die Bedingungen für kleinere Kerne anzupassen. So könnten

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

eventuell die Ausbeute für Synthesen mit kleineren Kernen erhöht werden.

6.1.6.3. Abschließende Zinksulfidschale

Weitere Verbesserungen insbesondere der Photostabilität können laut Literatur durch eine abschließende Zinksulfidschale erreicht werden.^[56] Diese schirmt die Ladungsträger durch eine Potentialbarriere von der Oberfläche ab. Tabelle 6.5 und Abbildung 6.18 zeigen die Ergebnisse einer Synthese mit abschließender Zinksulfidschale.

Tabelle 6.5.: Eigenschaften der entwickelten gs-QDs mit abschließender Zinksulfidschale.

Eigenschaft	Standardsynthese für CdSe/CdS/ZnS gs-QDs
Emissionsmaximum	625 nm
FWHM-Wert	32 nm
Quantenausbeute	93 % (Anregung: 450 nm)
Fluoreszenzlebensdauer	133 ns
Durchmesser	$12,3 \pm 1,1$ nm
Ausbeute	716 mg

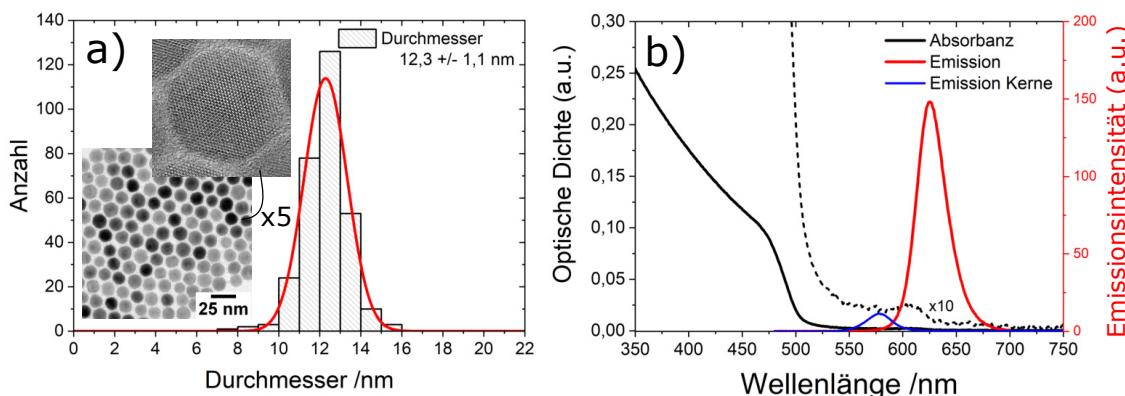


Abbildung 6.18.: Dargestellt sind Emissions- und Absorptionsspektrum, sowie TEM/HR-TEM Aufnahme und Größenverteilung der Synthese mit abschließender Zinksulfidschale.

Das Zinksulfid wird dafür, anstelle der Cd-Oleat Absättigung, zuletzt mit der vierfachen molaren Menge (3,0 mmol) mittels einer 0,25 M Diethylzink/ODE Lösung zugegeben. Theoretisch sollte dadurch ein 13,4 nm durchmessernder Partikel mit 5 Monolagen CdSe, 12 Monolagen CdS und 2,6 Monolagen ZnS entstehen. Da die Partikel jedoch etwas kleiner ausfallen (12,3 nm anstelle der theoretischen 13,4 nm) und einen per EDX und ICPMS bestimmten Zinkanteil von nur 4,5 % haben, kann

nur eine halbe Monolage Zinksulfid aufgewachsen sein. Die Ergebnisse dieser Synthese unterscheiden sich kaum von der Standardsynthese. Es kommt zu einer leichten Verbreiterung des FWHM-Wertes. Die Quantenausbeute konnte durch die Zinkschale, im Vergleich zu vier anderen Reaktionen auf Basis der gleichen Kerne, welche zwischen 73 % und 86 % lagen, auf 93 % gesteigert werden. Zudem reicht die Zinksulfidschale ebenfalls, um die Partikel in der Lösung für mehrere Jahre zu stabilisieren. Die HR-TEM Aufnahmen in Abbildung 6.18 a) weisen eine epitaktische Kristallstruktur auf, trotz dem aufgewachsenen Material mit größeren Gitterabweichungen im Vergleich zum CdS. Die Ausbeute dieser Synthese ist ebenfalls höher, was für eine bessere Aufreinigung mit abschließender Zinksulfidschale spricht. Grund hierfür kann die stärkere Koordination der Ölsäureliganden zu Zink gegenüber Cadmium sein. Die Synthese ist jedoch etwas aufwendiger, da ein zusätzlicher Schritt erfolgen muss und eine weitere Vorläuferverbindung benötigt wird. Beobachtet wird zudem eine Verschiebung der Emission, um durchschnittlich 5 nm im Vergleich zu Reaktionen ohne zusätzliche Zinkschale. Die Ursache dafür ist die größere Bandlücke von Zinksulfid (siehe Abschnitt 4.1.2.1).

6.1.7. Beeinflussbarkeit der Emissionswellenlänge

Die Emission im roten Bereich in gewissem Maße einstellen zu können, ist von großer Relevanz, da für verschiedene Anwendungen unterschiedliche Emissionen erforderlich sind. Dieses Kapitel stellt daher alle Faktoren, die Einfluss auf die Emissionswellenlänge haben, vor.

Die Emissionswellenlänge kann zum einen über die **Dicke der Cadmiumsulfidschale** gesteuert werden. Mit jeder Monolage schiebt die Emission dabei aufgrund der Typ 1,5 Konfiguration in Richtung längerer Wellenlängen. In Abbildung 6.19 ist eine Zeitprobenreihe gezeigt, die dieses Verhalten anhand von Emissionsspektren veranschaulicht. Die auf einem 3,5 nm Kerndurchmesser basierende Wachstumsreihe stellt das zeitaufgelöste Wachstum der Partikel bis 14,8 nm dar.

Die stärkste Verschiebung des Emissionsmaximums findet dabei bis etwa 10 nm Durchmesser statt. Das Kernätzen zu Beginn der Reaktion, zu beobachten zwischen den Kernen (schwarz) im Vergleich zur Probe vor der ersten Zugabe (lila), wird ebenfalls deutlich. Anhand der Proben, gezeigt auf dem Foto in Abbildung 6.19 b), ist zu erkennen, dass sehr kleine CdSe/CdS Partikel schlecht fluoreszieren. Damit lässt sich auch der starke Untergrund der ersten Proben im Emissionsspektrum a)

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

erklären. Zudem fehlen bei dünnen Schalen auch alle anderen Vorteile eines gs-QDs Systems, es stellt sich daher die Frage, inwiefern sich für Partikel mit dicker Schale eine Möglichkeit zur Variation der Emissionswellenlänge ergibt.

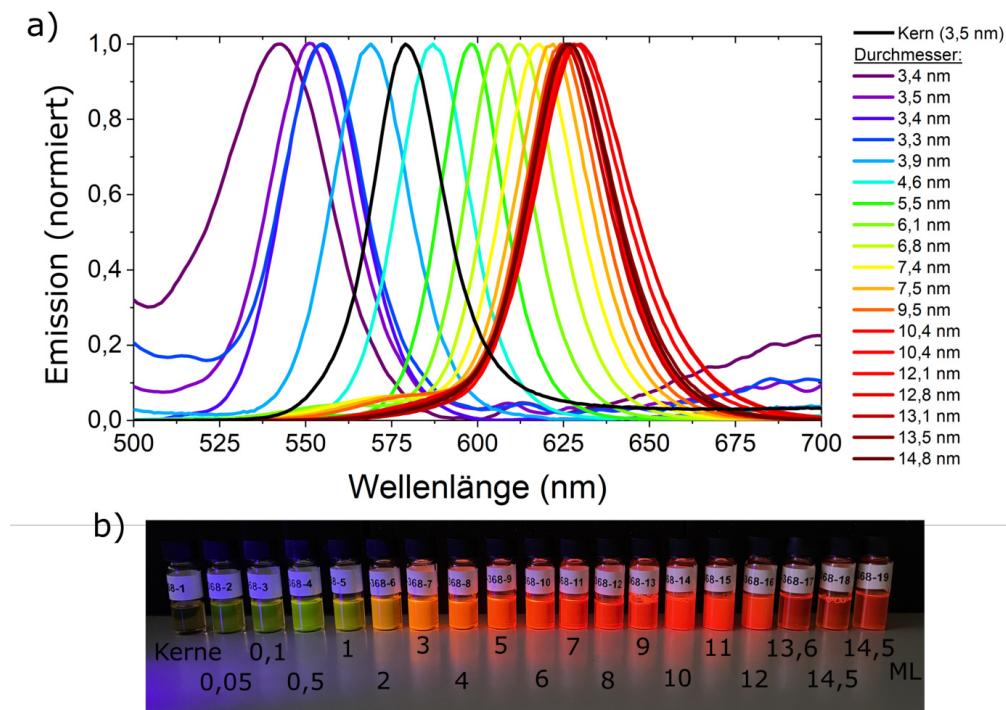


Abbildung 6.19.: Dargestellt sind in a) 19 Emissionsspektren von Zeitproben während des CdS Wachstums. Zusätzlich dargestellt ist das Emissionsspektrum der Kerne vor dem Wachstum. Das Kernätzen ist hier ebenfalls deutlich zu erkennen. Die entsprechende Anzahl an aufgewachsenen Monolagen CdS ist auf dem Foto der Proben in b) vermerkt.

Als zweiter Parameter konnte der **Einfluss der Kerngröße** herausgestellt werden. Für nähere Untersuchungen wurden drei weitere Kerne mit 3,7 nm, 4,0 nm und 4,4 nm Durchmesser ausgewählt. Wiederholt wurde nach jeder aufgewachsenen Monolage Cadmiumsulfid während der Reaktionen je eine Probe entnommen. Zu Beginn wurde zusätzlich vor dem Beginn der Zugabe, bei 0,05 Monolagen (5 %), bei 0,1 Monolage (10 %) und bei einer halben Monolage (50 %) eine Probe entnommen. Die Emissionsmaxima dieser vier Reihen sind in Abbildung 6.20 aufgetragen. Zu diesen Reihen wurden zusätzlich Simulationen mit Comsol von Florian Johst (AK Mews) durchgeführt, um die experimentellen Ergebnisse (rote Quadrate) mit theoretischen Werten (schwarze, gestrichelte Linie) vergleichen zu können. Für die Simulationen wurde eine Effektivmassennäherung mit den in A.1.8 aufgelisteten Konstanten verwendet. Die Berechnungen beruhen darüber hinaus auf den eingesetzten Kerngrößen und den theoretisch aufgewachsenen Monolagen Cadmiumsulfid

zum Zeitpunkt der Probenentnahme. Nicht im Modell berücksichtigt wurde die vermutlich legierte Übergangsschicht zwischen Cadmiumselenid und Cadmiumsulfid. Diese könnte auch eine Erklärung für die Abweichungen der experimentellen von den theoretischen Werten sein. Der Verlauf des Wachstum ist bei allen Kerngrößen ähnlich. Die Stärke der Emissionsverschiebung nimmt mit steigendem Kerndurchmesser ab.

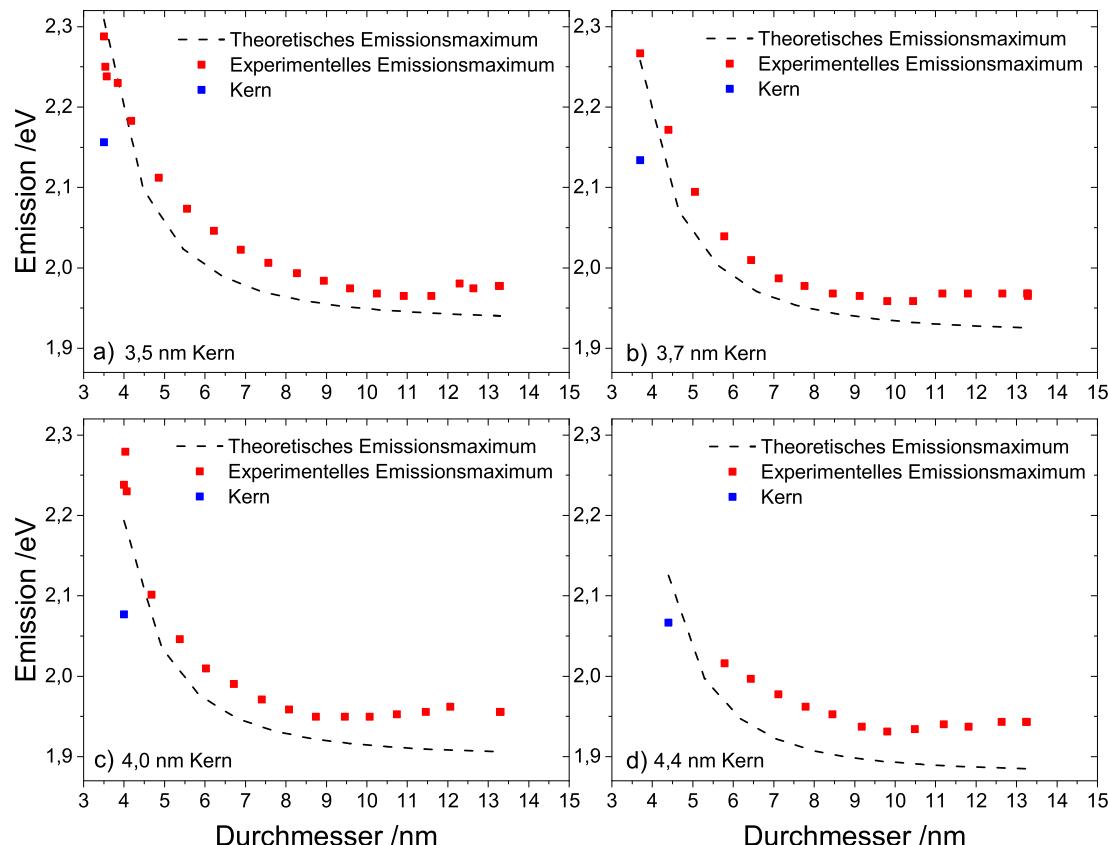


Abbildung 6.20.: Dargestellt sind die mittels Comsol theoretisch berechneten Emissionsmaxima der Partikel mit ansteigender Schalendicke und in rot die experimentellen Daten aus 4 verschiedenen Probenreihenexperimenten.

Deutlicher wird dies in Abbildung 6.21. Hier sind die Verschiebungen der Emission von Kernen (blau) und gs-QD (rot) für verschiedene Kerngrößen gezeigt. Eine statistische Betrachtung verschiedener gs-QD Synthesen zeigt in b), dass die Emissionsverschiebung dabei zwischen über 70 nm (3,0 nm Kerndurchmesser) und unter 30 nm (4,7 nm Kerndurchmesser) betragen kann. Nicht berücksichtigt ist hier das **Verhältnis aus CdS zu CdSe**. Denn für größere CdSe Kerne werden für den gleichen gs-QD Durchmesser weniger aufgewachsene Monolagen CdS betrachtet.

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

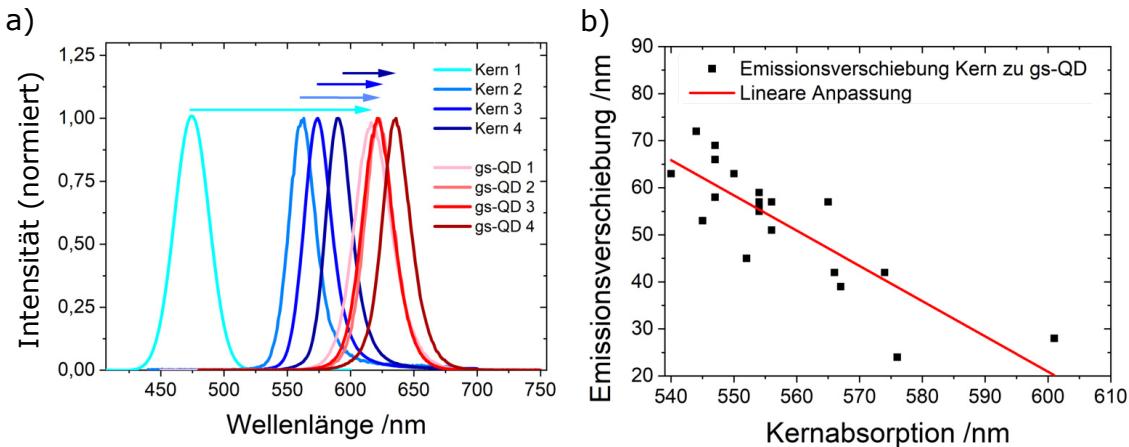


Abbildung 6.21.: In a) dargestellt sind je 4 Emissionsspektren von CdSe Kernen und den darauf basierenden gs-QDs. Veranschaulicht mit Pfeilen ist die jeweilige Emissionsverschiebung vom Kern- zum Schalenspektrum. Abbildung b) stellt diese Verschiebung statistisch für verschiedene gs-QD Reaktionen auf unterschiedlich großen Kernen dar.

Wie sich die Entwicklung der Emissionsmaxima für verschiedene Kerngrößen mit wachsender Schale (ansteigendes CdS/CdSe Verhältnis) verhält ist theoretisch berechnet worden und in Abbildung 6.22 a) gezeigt. Die Auftragung gegen das CdS/CdSe Volumenverhältnis ist gewählt worden, um die verschiedene Kerngrößen miteinander vergleichen zu können.

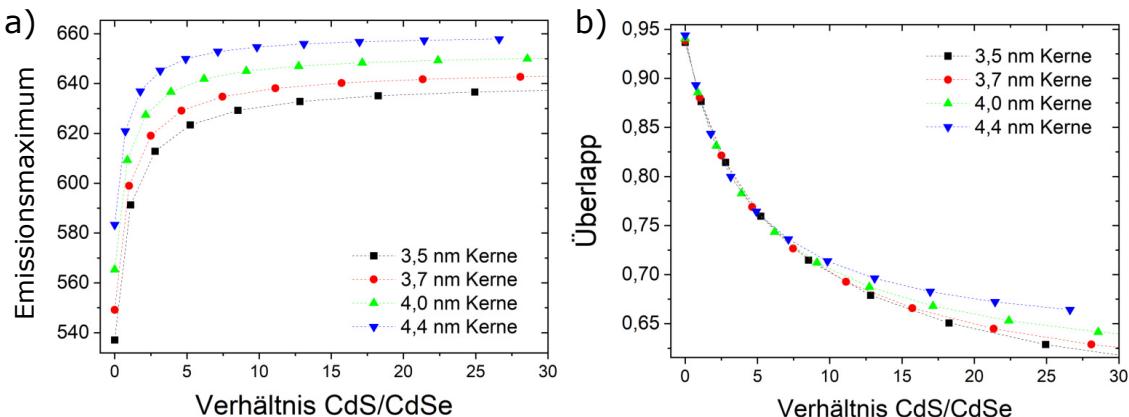


Abbildung 6.22.: In a) dargestellt sind die mittels Comsol theoretisch berechneten Emissionsmaxima der Partikel mit ansteigender Schalendicke, aufgetragen gegen ihr Verhältnis von CdS/CdSe. In b) ist das theoretische Überlappintegral zu den vier Kernreihen gegen das CdS/CdSe Verhältnis aufgetragen. Beide Abbildungen sind für jeweils vier verschiedene Kerngrößen von 3,5 bis 4,4 nm berechnet worden.

Für kleinere Kerne zeigen sich in a) generell geringere Emissionsmaxima im Vergleich zur Wachstumsreihe auf größeren Kernen. Die Erklärung dafür liefert das Überlappungsintegral aus Elektron- und Lochwellenfunktion. Diese Überlappung ist

6.1. Entwicklung rot emittierender gs-QDs

für kleine Kerne geringer. In Übereinstimmung mit der Literatur gilt zu einen: Wird der Kern vergrößert wird auch der Überlapp vergrößert. Zum anderen gilt: Wird die Schalendicke erhöht verringert sich der Überlapp.^[123]

Abbildung 6.21 a) zeigt zudem, dass die Verschiebung des Emissionsmaximums kleiner Kerne zum Emissionsmaximum ihrer gs-QDs stärker ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den Daten aus Abbildung 6.21 b). Grund hierfür ist die stärkere Delokalisierung der Ladungsträger in die Schale aufgrund des stärkeren Größenquantisierungseffektes des Kerns.

Innerhalb dieser Synthese konnte eine Emission von minimal 620 nm durch die Variation der eingesetzten Kerngröße erreicht werden. Eine Verschiebung jenseits von 640 nm dagegen würde noch größere CdSe Kerne als die verwendeten 4,7 nm großen bedeuten, dies wurde hier nicht weiter untersucht. Durch die Bandlücke des Cadmiumselenidfestkörpers ist eine weitere Verschiebung bis zu diesem Limit jedoch vorstellbar.

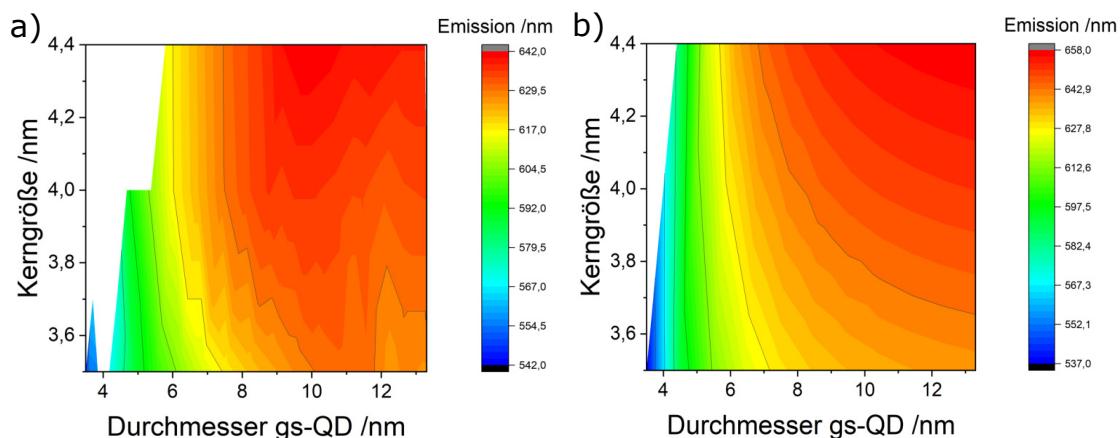


Abbildung 6.23.: Konturplot des Emissionsverhaltens für variable Kern und Schalenröhren. In a) die experimentellen Daten basierend auf 4 Probenreihen mit 3,5 nm, 3,7 nm, 4,0 nm und 4,4 nm CdSe Kernen. Die Proben wurden bei 0,05/0,1/1 bis 15 ML entnommen und deren Emission bestimmt. In b) sind die theoretisch berechneten Daten gegenübergestellt.

Zusammenfassend kann der Emissionsbereich für gs-QDs als variabel einstellbar zwischen 620 nm und 640 nm angegeben werden. Die Variation erfolgt dabei durch die eingesetzte Kerngröße und folgt dem, für diese Reaktion, bestimmtem Konturplot in Abbildung 6.23. Den experimentellen Werten in a) sind hier die theoretisch berechneten Werte in b) gegenübergestellt.

6.1.8. Steuerung der Schalengeometrie

Auch eine Kontrolle über die Geometrie der Partikel wäre vom Vorteil. So könnten zum Beispiel Plättchen besser auf Substraten ausgerichtet werden und durch gerichtete Abstrahlung eine höhere Effizienz erreichen. Zudem wird für diese Form eine zirkular polarisierte Emission senkrecht zur kurzen Fläche postuliert, welche für einige Anwendungen von Vorteil sein kann.^[124]

In Abschnitt 4.1.1 werden die theoretischen Grundlagen für anisotropes Wachstum erläutert. Anhand dieser Theorie wurde die Synthese angepasst, um das Gleichgewicht, vom thermodynamischen Produkt einer Kugel zum kinetischen Produkt, zu verschieben. Die Zugabegeschwindigkeit der Vorläuferverbindungen wurde dazu beschleunigt und das Cadmium- zu Schwefelverhältnis von 1 zu 1,5 erhöht. Insbesondere die sogenannte „Dot in Plate“ Geometrie ist schwierig zu realisieren, da der Kern als sphärisches Templat wirkt. Mit einer Kombination aus Oleylamin als Ligand für die 001 und Gegenfacette^[125] und der Reaktionskinetik kann jedoch eine anisotrope, platte Schale auf einem sphärischen Kern aufgewachsen werden.^[124] Die Charakterisierung dieses Syntheseproduktes ist in Tabelle 6.6 und Abbildung 6.24 dargestellt.

Tabelle 6.6.: Eigenschaften der entwickelten plättchenförmigen gs-QDs.

Eigenschaft	Plättchenförmige gs-QDs Synthese
Emissionsmaximum	625 nm
FWHM-Wertes	30 nm
Quantenausbeute	32 %/71 %, Anregung: 450/530 nm
Ausdehnung orthogonal zu 001 Ebene	$21,7 \pm 3,0$ nm
Ausdehnung in 001 Ebene	$12,3 \pm 2,0$ nm
Ausbeute	864 mg

In den TEM Aufnahmen können zwei Geometrien beobachtet werden, hexagonale Formen und längliche Rechtecke (rot markiert in Abbildung 6.24 c)). Diese wurden getrennt ausgewertet und deren Größenverteilung in a) aufgetragen. Dabei ergibt sich für die Hexagone ein Durchmesser von $21,4 \pm 3,3$ nm und für die kurze Seite der Rechtecke 12,3 nm. Die lange Seite der Rechtecke entspricht den gemessenen Kantenlängen der Hexagone. Die Emissions- und Absorptionsspektren sind ähnlich denen der gs-QD Synthesen. Das erste Absorptionsmaximum ist dagegen schwerer zu erkennen, da das CdS/CdSe Verhältnis dieser Partikel noch höher ist.

6.1. Entwicklung rot emittierender gs-QDs

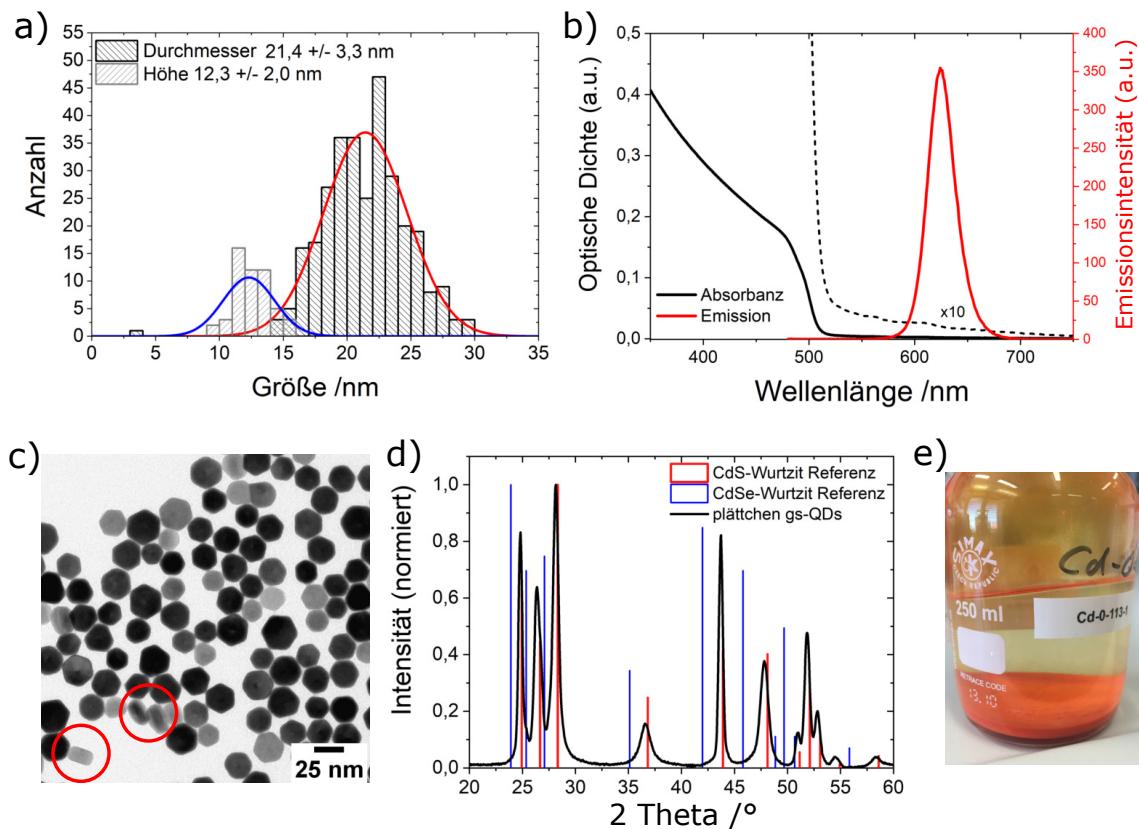


Abbildung 6.24.: In a) sind die Dimensionen der rechteckigen und der hexagonalen Geometrien als Histogramm aufgetragen. Emissions- und Absorptionsspektren sind in b) gezeigt. Eine TEM Aufnahme ist in c) dargestellt mit indizierten, vermeidlich seitlich positionierten Plättchen. Abbildung d) zeigt das Diffraktogramm der Probe mit hexagonaler CdS^[115] und CdSe^[114] Referenz. Das Foto stellt die zuvor kolloidale Lösung nach einer Woche dar.

Das in d) gezeigte Diffraktogramm zeigt andere Textureffekte der Probe im Vergleich zu den sphärischen gs-QDs (vgl. Abbildung 6.10). Die gs-QDs zeigen eine hohe Intensität der 001 Orientierung. Diese Orientierung ist hier dagegen unterrepräsentiert. Für eine Auswertung nach Debye Scherrer entlang der 001 Facette ergibt sich eine geringere Ausdehnung (16 nm) als in 100 (23 nm) und 110 (29 nm) Richtung. Anhand der gezeigten Daten ist es jedoch nicht auszuschließen, dass es sich um ein elongiertes Nebennukleat handelt. Das Foto in Abbildung 6.24 stellt die Lösung eine Woche nach dem Aufreinigen dar. Die zuvor kolloidale Lösung sedimentiert und bildet feste, nicht redispersierbare Agglomerate.

Um die vermutete Plättchengeometrie der Partikel nachzuweisen, wurden die Partikel in sphärische Silikahüllen eingebracht und erneut im TEM untersucht, um eine bevorzugte Orientierung auf dem Substrat zu vermeiden (siehe Abbildung 6.25, a)).

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Hier zeigten sich die seitlichen Orientierungen deutlich häufiger. Darüber hinaus wurden HR TEM Aufnahmen der Partikel ausgewertet, b). Anhand der Gitterabstände konnten die Kristallrichtungen bestimmt werden, c). Im Gegensatz zu Dot in Rod Strukturen sind die Plättchen entlang der 001 Facette gestaucht und spannen sich entlang der 100 und 010 Ebene auf. Anhand der entsprechenden Reflexe der indizierten Partikel konnte im Diffraktogramm die Anisotropie ebenfalls bestätigt werden, d). Ein dreidimensionales Modell der Partikel ist in e) gezeigt. In f) ist eine EF TEM Aufnahme gezeigt, welche im Mittelpunkt der Partikel einen Kontrastunterschied aufweist, dies bestätigt die Anwesenheit eines von der Schale abweichenden Materials im inneren der Partikel.

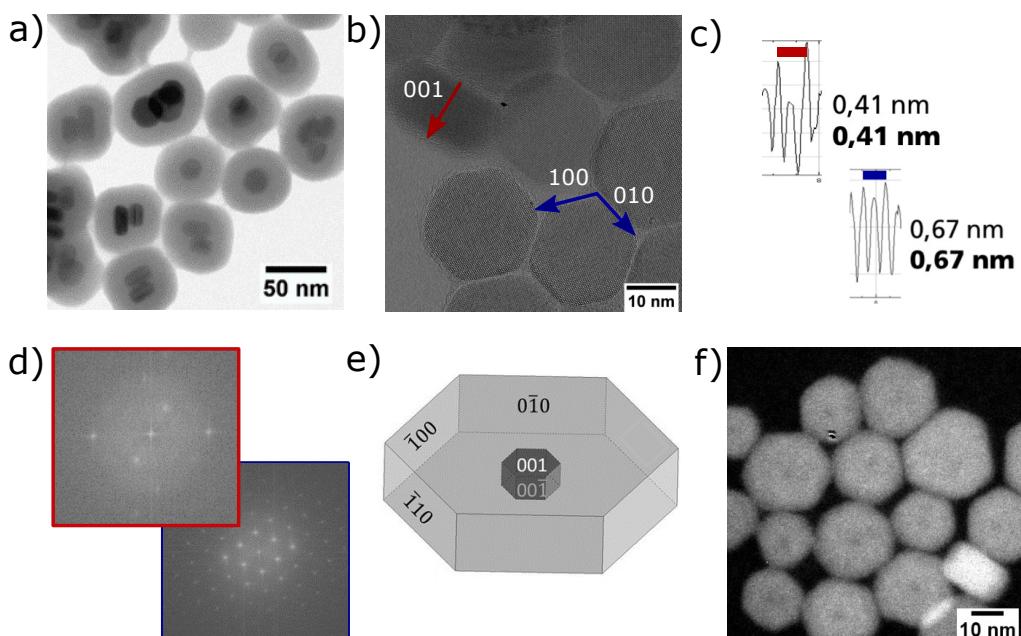


Abbildung 6.25.: In Abbildung a) ist eine TEM Aufnahme der in Silikahüllen eingebrachten Partikel gezeigt. Die HR TEM Aufnahme in b) zeigt ein seitlich orientiertes Plättchen sowie die hexagonale Grundform mit indizierten Kristallrichtungen. Die Gitterabstände der Richtungen sind in c) und die Beugungsbilder der beiden Partikel sind in d) dargestellt. Ein Modell der Partikel ist in e) dargestellt. Abbildung f) stellt STEM Aufnahmen der Schwefelkante dar.

Studiert wurde auch der Wachstumsmechanismus der Plättchen. Es zeigt sich, dass das zweidimensionale Wachstum später in der Reaktion einsetzt und sich zunächst sphärische Partikel bilden. Zu bemerken ist, dass dieses Emittermaterial zum jetzigen Zeitpunkt stark wellenlängenabhängige Quantenausbeuten besitzt. Grund hierfür kann CdS Nebennukleat sein. Zusammenfassend gilt, dass durch eine Erhöhung der Flussraten erfolgreich auf die Geometrie der Struktur Einfluss genommen werden kann, dies zeigt die Vielseitigkeit der hier entwickelten Synthese.

6.2. Entwicklung grün emittierender gs-QDs

Der folgende Teil enthält die Entwicklung des grün emittierenden Quantenmaterials. Bisherige Forschungen zeigen, dass es hierfür verschiedene Herangehensweisen gibt (siehe Theorie Abschnitt 4.2.3.2). Das alleinige Verkleinern der Cadmiumselenidkerne führt dabei nicht zum Ziel, wie in 6.1.7 anhand der starken Rotverschiebung mit steigender Schalenlagenanzahl bereits gezeigt wurde. Eine andere Möglichkeit, die der reinen Zinksulfidschale, ist ebenfalls nicht zielführend, da Zinksulfid nicht ausreichend bei 450 nm absorbiert. Im folgenden werden die zwei erfolgreichsten Ansätze zur Darstellung grün emittierender gs-QDs dieser Arbeit vorgestellt. Die erste grün emittierende gs-QD Synthese erfolgt mit der Verwendung einer Zink legierten Cadmiumsulfid Hülle und die zweite Synthese mit Zinkselenid als Schalenmaterial.

6.2.1. CdSe/Cd_xZn_{1-x}S(/ZnS) Materialien

Eine Möglichkeit ist das Einbringen von Zink in die Cadmiumsulfidschale. Durch den Zinkanteil vergrößert sich die Bandlücke gegenüber reinem Cadmiumsulfid und führt zu einer stärkeren Lokalisierung der Ladungsträger im Kern und somit zu einer Verschiebung von der Typ 1,5 Struktur zur Typ 1 Struktur. Bisherige Studien zu CdSe/Cd_xZn_{1-x}S Kern/Mischschale Nanopartikel beschränken sich auf Kerne größer 2 nm. Diese haben zudem stets dünne Schalen, um die Wellenlänge im grünen zu erhalten. Durch den Einsatz noch kleinerer Kerne könnte die Wellenlänge dagegen in Kombination mit erhöhter Absorption und Stabilität erhalten werden. Eine Herstellung kleinerer CdSe Kerne ist jedoch eine Herausforderung.^[81] Erst durch die kontinuierliche Synthese im Fluss ist eine reproduzierbare Herstellung kleinerer Kerne ermöglicht worden.^[34] Da das Fraunhofer IAP CAN über dieses Wissen und die Möglichkeiten einer kontinuierlichen Flusssynthese verfügt, konnten erstmals kleinere Kerne in Kombination mit Cd_xZn_{1-x}S Mischschalen verwendet werden und die Arbeiten von Boldt et al. aus 2013 erweitern.^[46]

Neben diesem Alleinstellungsmerkmal wurde für die Synthese das in Abschnitt 6.1.3 entwickelte Stufenflusssprotokoll verwendet. Das Protokoll wurde modifiziert, damit zunächst eine dünne Übergangsschicht Cadmiumsulfid entsteht. Diese soll Gitterspannungen reduzieren und einen kontinuierlichen Übergang zur Cd_xZn_{1-x}S Mischstruktur ermöglichen. Nach dem vollständigen Wechsel erfolgt die Zugabe beider Vorläuferverbindungen parallel, um eine breite Schale aufzuwachsen (siehe Abbildung 6.26).

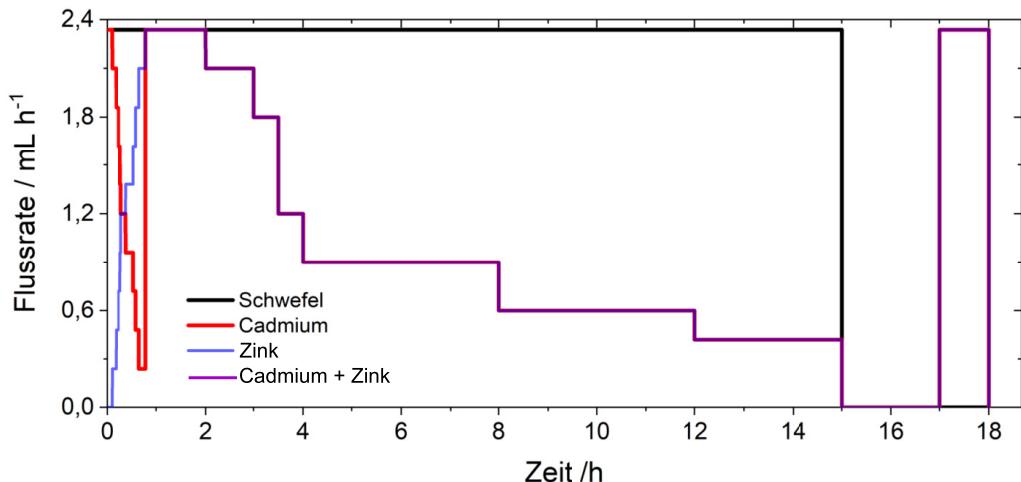


Abbildung 6.26.: Flussprofil der Synthese für grün emittierende gs-QDs aus CdSe/Cd_xZn_{1-x}S. Die Schwefelvorläuferverbindung fließt über 15 h kontinuierlich zu. Cadmium wird zunächst gegen Zink graduell ausgetauscht. Nach einer Stunde wird beides parallel zugegeben und im Anschluss stufenweise reduziert.

Eine Schwierigkeit bestand insbesondere darin, die Zinkvorläuferverbindung mit den HPLC Pumpen zugeben zu können. Denn für eine ausreichende Reaktivität wurde die pyrophore Verbindung Diethylzink benötigt. Für eine erfolgreiche Synthese musste dies unter Inertgasbedingungen erfolgen. Die Ergebnisse der Synthese sind in Abbildung 6.27 und Tabelle 6.7 gezeigt.

Tabelle 6.7.: Eigenschaften der entwickelten Synthese für CdSe/Cd_xZn_{1-x}S Kern/Mischschale gs-QDs mit verbessertem stufenlosen Flussprofil.

Eigenschaft	Standardsynthese für grün emittierende CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S Kern/Mischschale gs-QDs
Emissionsmaximum	560 nm
FWHM-Wert	35 nm
Quantenausbeute	58 %/60 %, Anregung: 450/530 nm
Fluoreszenzlebensdauer	46 ns
Durchmesser	14,6 ± 1,3 nm
Ausbeute	616 mg

Die Partikel zeigen eine Emission bei 560 nm. Im Vergleich zu den eingesetzten Cadmiumselenidkernen, die bei 476 nm emittieren, ist dies eine Verschiebung um 84 nm hin zu längeren Wellenlängen. Die Strukturen enthalten einen per EDX bestimmten Anteil von 28 % Cadmium, 22 % Zink und 50 % Schwefel. Die eingebauten Mengen der Kationen weisen auf einen bevorzugten Einbau des Cadmiums hin, denn

6.2. Entwicklung grün emittierender gs-QDs

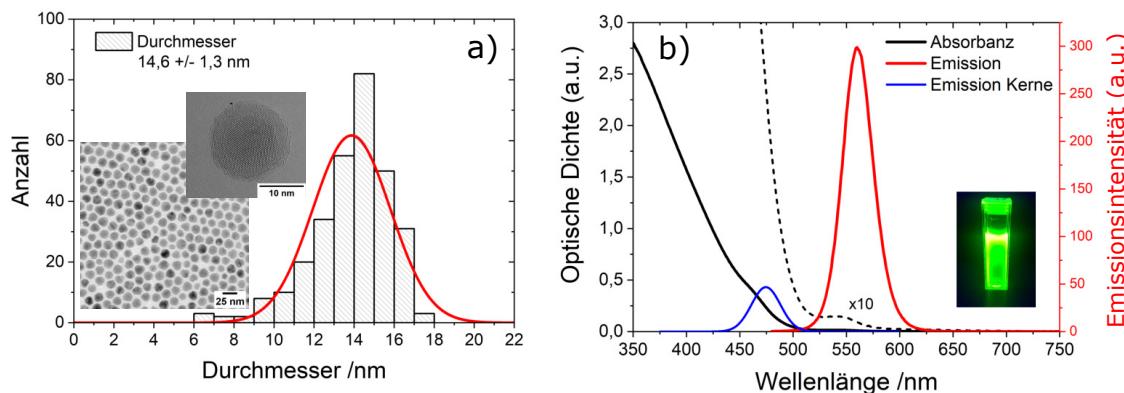


Abbildung 6.27.: Dargestellt sind Emissions- und Absorptionsspektren (b) sowie in a) TEM/HR-TEM Abbildung und Größenverteilung der entwickelten Synthese für grün emittierende CdSe/Cd_xZn_{1-x}S Kern/Mischschale gs-QDs.

für diese Menge wurde bereits ein 1,6 facher Zinküberschuss eingesetzt. Ein Unterschied zum CdSe/CdS System stellt das variierende Kation (Zink statt Cadmium) anstelle einer reinen Variation des Anions (Schwefel statt Selen) dar. Den Einfluss des Zinkgehaltes an diesem System untersuchten Yuan et al. in 2019. Auch hier zeigte sich ein Blauverschiebung mit steigendem Zinkgehalt.^[83] Der bei Yuan et al. nachträglich durchgeföhrte Zinkeintrag über einen Kupferkatalysator fand in einem zusätzlichen Schritt statt. In dieser Arbeit wurde das Zink durch die parallele Zugabe direkt mit eingebaut. Durch das vorangegangene Kernätzen wäre auch eine Notation der Struktur als CdSe/CdSe_xS_{1-x}/Cd_xZn_{1-x}S denkbar. Bei einem System mit unterschiedlichen Kationen ist zudem ein Kationenaustausch bei diesen Synthesebedingungen denkbar.^[22]

Abbildung 6.28 zeigt in a) eine elementspezifische Kartierung. Diese gibt keine ausreichende Auflösung, um die Elemente im Partikel zu lokalisieren und die Schalenkomposition zu verifizieren. In b) ist ein Röntgendiffraktogramm der gs-QDs gezeigt. Für Mischkristalle gilt die Vegardsche Regel, welche eine Verschiebung der Reflexe im XRD durch die Veränderung der Gitterkonstanten im Kristall in Abhängigkeit zum Anteil der Komponenten beschreibt.^[58] Diese Verschiebung ist deutlich zu erkennen. Die Probe zeigt Reflexe an Positionen zwischen Cadmiumsulfid und Zinksulfid. Dies bestätigt zumindest das Vorhandensein verschiedener Kristallstrukturen. Die Quantenausbeute der hier dargestellten Partikel ist mit knapp 60 % etwas geringer im Vergleich zu den rot emittierenden gs-QDs. Eine Ursache dafür können Gitterspannungen durch das etwas stärker in der Kristallstruktur abweichende Zinksulfid sein. Theoretisch sollte die Legierung diese Spannungen jedoch reduzieren.

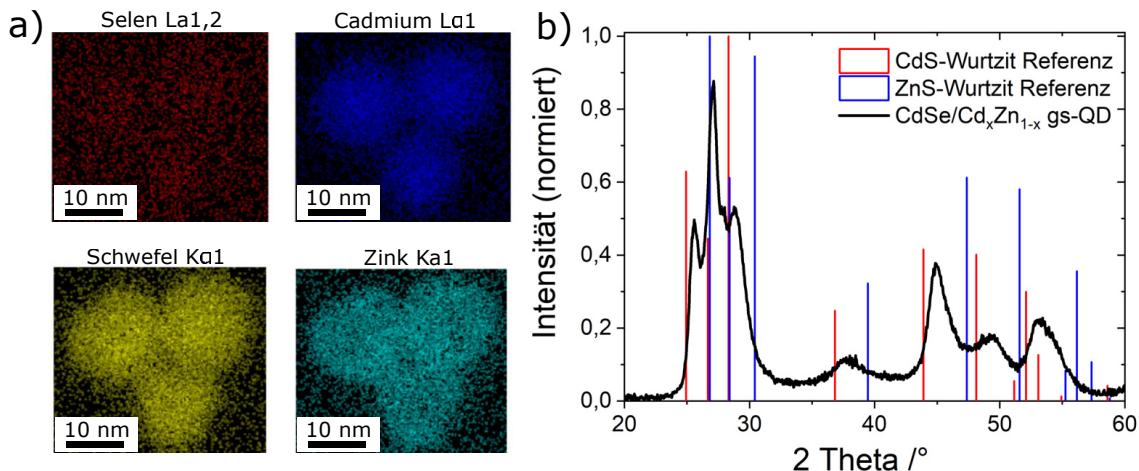


Abbildung 6.28.: In a) sind elementspezifische HR TEM Aufnahmen der selben gs-QDs für Schwefel, Cadmium, Zink und Selen gezeigt. Das Röntgendiffraktogramm in b) zeigt die grün emittierenden CdSe/Cd_xZn_{1-x}S gs-QDs im Vergleich zur hexagonalen Referenz von ZnS^[115] und CdS^[115].

6.2.1.1. Abschließende Zinksulfid Schale

Die bisher dargestellten grün emittierenden gs-QDs entsprechen noch nicht dem gesetzten Emissionsziel von 530 nm. Daher wurde versucht die Emissionsverschiebung stärker zu beschränken, indem mehr Zink während des Schalenwachstums zugegeben wurde. Dafür wurde der finale Absättigungsschritt, mit der Kombination aus Cadmium und Zink, durch eine reine Zinkzugabe ersetzt. Die Eigenschaften der dargestellten Partikel sind in Tabelle 6.8 und Abbildung 6.29 gezeigt. Die Partikel zeigen eine Emission von 545 nm. Die anderen Eigenschaften weichen wenig von den bisherigen ab. Die Emissionsverschiebung im Vergleich zum Kern konnte durch die Zugabe von mehr Zink von 84 nm auf 78 nm reduziert werden. Die Verschiebung bei einem Kern dieser Größe ohne Zink liegt bei 130 nm.

Tabelle 6.8.: Eigenschaften der grün emittierenden gs-QDs mit CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS Kern/Mischschale/Schale.

Eigenschaft	Standardsynthese für grün emittierende CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS Kern/Mischschale/Schale gs-QDs
Emissionsmaximum	545 nm
FWHM-Wert	37 nm
Quantenausbeute	51 % (Anregung: 450 nm)
Fluoreszenzlebensdauer	29 ns
Durchmesser	13,8 ± 1,4 nm
Ausbeute	696 mg

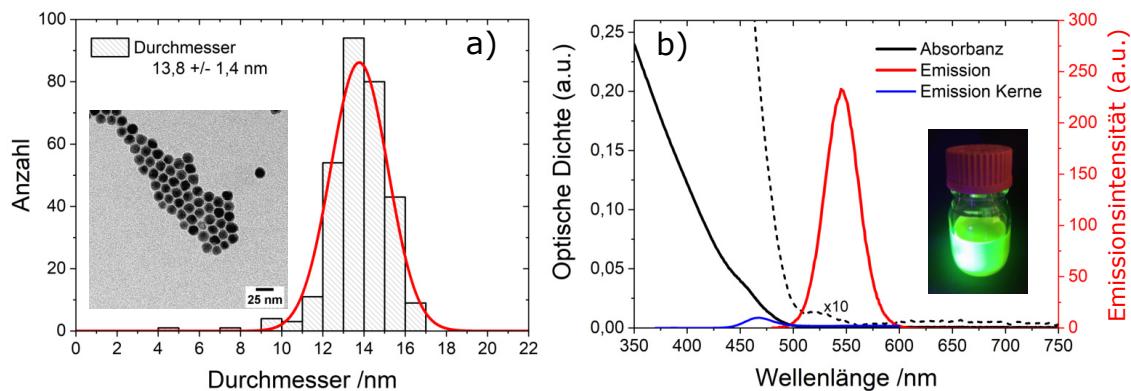


Abbildung 6.29.: Dargestellt sind Emissions- und Absorptionsspektrum in (b) und ein Foto der Probe unter UV Licht, sowie in a) TEM Abbildung und Größenverteilung der grün emittierenden gs-QDs mit CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS Kern/Mischschale/Schale.

Mit einer weiteren Erhöhung des Zinkanteils konnte die Emission weiter Richtung blaue Wellenlängen verschoben werden, die Quantenausbeute wurde jedoch deutlich schlechter (<30 %) und der FWHM-Wert stieg stetig an.

6.2.1.2. Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der entwickelten Synthese für grün emittierende Emittoren wurde vor allem durch das Optimieren der Pumpprotokolle erreicht.

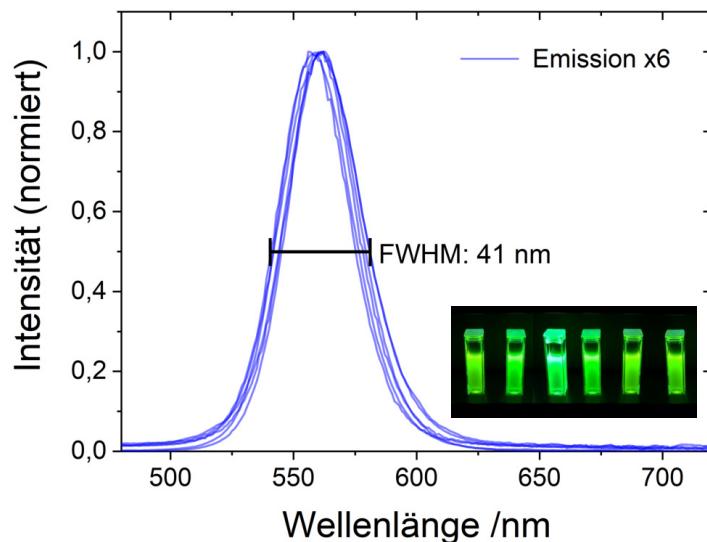


Abbildung 6.30.: Dargestellt sind Emissionsspektren verschiedener Reproduktionen der grün emittierenden gs-QDs mit CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS Kern/Mischschale/Schale sowie ein Foto der präparierten Messlösungen.

Die Grafik zeigt, dass die Partikel ebenfalls in größeren Mengen mit sehr ähnlichen Emissionen reproduziert werden konnten. Auch die anderen Eigenschaften, wie Partikeldurchmesser, Absorption und Quantenausbeute waren vergleichbar. Die dargestellten Partikel ergaben kombiniert 7 g anorganisches Material. Der Vorteil dieser Reaktion ist ein größerer Ertrag pro Synthese, ca. 700 mg. Es ist anzumerken, dass es nach etwa 10 Reaktionen zu fehlerhaften Flussraten kommt. Gründe dafür sind vermutlich durch das Diethylzink porös gewordene Schläuche, die in der Folge regelmäßig ersetzt werden müssen. Es wäre daher, und aufgrund ihrer Toxizität, besser diese sehr reaktive Komponente zu substituieren.

6.2.1.3. Beeinflussbarkeit der Emissionswellenlänge

Die Emissionswellenlänge dieser Synthese kann durch zwei Faktoren beeinflusst werden. Zum einen hat die Kerngröße einen erheblichen Einfluss. Bei kleinen Kernen wurde eine Verschiebung bis zu 86 nm beobachtet, siehe Abbildung 6.31. Für Kerne mit größerem Durchmesser ist die Rotverschiebung der Emissionswellenlänge durch das Schalenwachstum weniger stark (14 nm). Die resultierende Emission der gs-QDs auf größeren Kernen ist jedoch mit 583 nm den gs-QDs auf kleinen Kernen (560 nm) gegenüber stark rotverschoben. Das für eine grüne Emission in Kombination mit dieser Schalenkomposition sehr kleine Kerne benötigt werden beschrieb auch schon Boldt et al. in 2013.^[46]

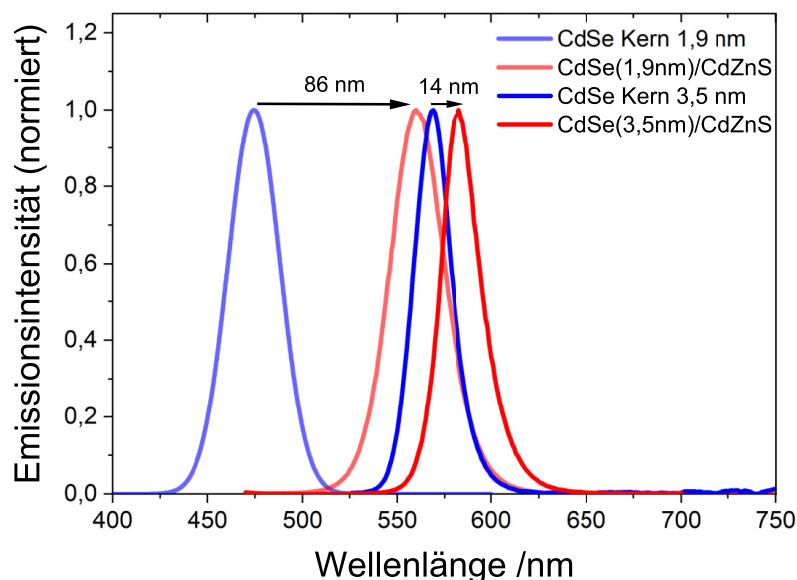


Abbildung 6.31.: Einfluss der CdSe Kerngröße auf die resultierende Emission der gs-QDs mit legierter CdZnS Schale. Dargestellt sind die Emissionsspektren der Kerne (blau) und der verschalteten gs-QDs (rot). Die Kerne schieben unterschiedlich stark. Die Verschiebung ist jeweils mit einem schwarzen Pfeil markiert.

Auffällig ist zudem der deutlich schmalere FWHM-Wert von 24 nm der gs-QD auf großen Kernen, gegenüber den gs-QDs basierend auf kleinen Kernen mit 35 nm. Die Quantenausbeute der Synthese auf größeren Kernen ist zudem mit 83 % deutlich erhöht im Vergleich zu 58 %. Die Ursache kann in den Kernen liegen, da die größeren nicht im Flussreaktor sondern im Kolben, analog zu denen für die rot emittierenden gs-QDs, hergestellt wurden.

Neben den Kernen beeinflusst der Zinkanteil die Emissionswellenlänge. Die Emissionsspektren in Abbildung 6.32 stellen Proben dar, die durch einen steigenden Zinkgehalt innerhalb der hier entwickelten Synthese dargestellt wurden. Verwendet wurden hier immer Cadmiumselenidkerne mit einem Durchmesser von 1,9 nm und ein konstanter gs-QD Durchmesser.

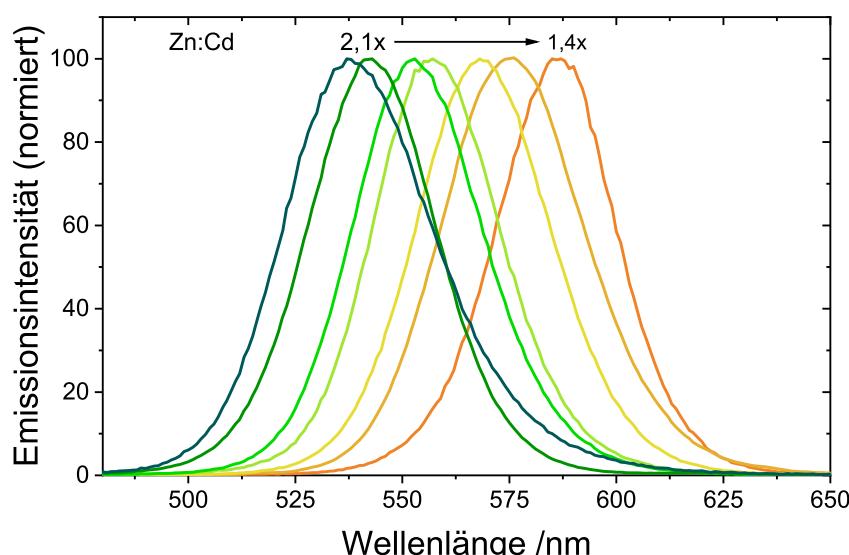


Abbildung 6.32.: Emissionsspektren von $\text{CdSe}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}(/ \text{ZnS})$ gs-QD. Der Zinkgehalt der Partikel steigt von links nach rechts von 2,1 bis 1,4 im Verhältnis zum Cadmium an. Die absolute Stoffmenge ist konstant.

Eine Kombination aus Zinkgehalt und Kerngröße kann alle Emissionsmaxima, zwischen 538 nm bis in den rot emittierenden Bereich der zuvor vorgestellten CdSe/CdS Synthese, abdecken. Eine Emission bei noch höheren Energien dagegen würde noch kleinere Kerne, als die 1,9 nm durchmessenden bedeuten oder einen noch höheren Zinkanteil. Ein hoher Zinkanteil hat jedoch eine reduzierte Absorption zur Folge. Ein Vergleich der Absorptionen dieser Materialien zum CdSe/CdS System ist in Abschnitt 6.3.2.1 gezeigt.

6.2.2. CdSe/ZnSe/ZnS Materialien

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Zinkselenid als Schalenmaterial anstelle einer $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Legierung. Denn Zinkselenid absorbiert ebenfalls im benötigten Bereich um die 450 nm.^[38] Ein Vorteil von Zinkselenid gegenüber cadmiumhaltigen Schalen liegt zudem in der Reduktion des Cadmiumgehaltes. Das Ziel ist es mit einer Zinkselenidschale das Emissionsmaximum von 530 nm bei einem schmalen FWHM-Wert und höherer Quantenausbeute, als mit der legierten $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Schale, zu erreichen. Herausfordernd dabei sind die stark voneinander abweichenden Gitterkonstanten von CdSe und ZnSe, sowie die bevorzugt kubisch kristallisierende Struktur von ZnSe.^[50, 126] Analog zu den hier entwickelten CdSe/CdS Standard gs-QD Synthesen wurden lediglich die Vorläuferverbindungen Octanthiol gegen TOP-Se und Cadmiummoleat gegen Diethylzink ausgetauscht. Die Ergebnisse der Synthese sind in Tabelle 6.9 und Abbildung 6.33 gezeigt.

Tabelle 6.9.: Eigenschaften der grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus **Diethylzink**.

Eigenschaft	Standardsynthese für grün emittierende CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus Diethylzink
Emissionsmaximum	527 nm
FWHM-Wert	20 nm
Quantenausbeute	4 % (Aufreinigung an Luft) 30 % (Aufreinigung unter Schutzgas)
Durchmesser	11,9 ± 2,2 nm

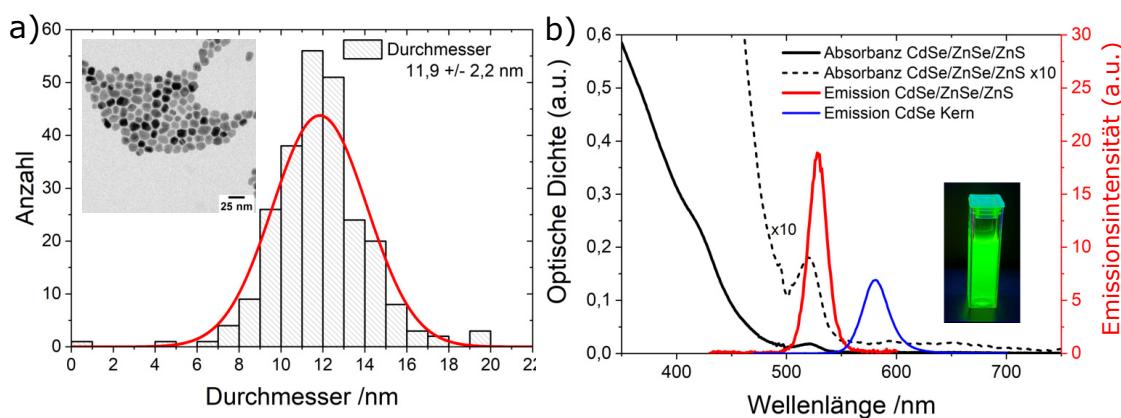


Abbildung 6.33.: Dargestellt sind Emissions- und Absorptionsspektren in b) sowie in a) TEM/HR-TEM Abbildung und Größenverteilung der entwickelten Synthese für grün emittierende gs-QDs mit CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus **Diethylzink**.

Die Synthese ergibt 11,9 nm große Partikel, welche eine Emission bei 527 nm mit

6.2. Entwicklung grün emittierender gs-QDs

einer sehr schmalen Halbwertsbreite von 20 nm besitzen. Interessant ist die 54 nm weite Blauverschiebung der gs-QDs im Vergleich zum Kern (Emissionsmaximum: 581 nm). Die Blauverschiebung scheint auf einen teilweisen Kationenaustausch des CdSe Kerns hinzuweisen. Wie in 4.2.3.2 beschrieben konnte 2021 mittels zuvor zinklegierter Kerne und einer stark verschiedenen Synthese bereits ein vergleichbares Ergebnis erzielt werden.^[85] Die Partikel sind jedoch nicht stabil gegenüber Luft und verlieren bei Kontakt ihre Fluoreszenz. Eine Aufreinigung unter Schutzgas kann die Fluoreszenz bei 30 % erhalten. Die Vermutung ist, dass das Diethylzink zu reaktiv ist und Fehlstellen während des Schalenwachstums entstehen.

Als Alternative wurde daher Zinkstearat verwendet. Da der Schmelzpunkt jedoch zu hoch liegt, kann es nicht über die HPLC Pumpen zugegeben werden. Das Zinkstearat muss daher vorgelegt werden und die Reaktion anionengesteuert über die Zugabegeschwindigkeit der Selenvorläuferverbindung und später der Schwefelvorläuferverbindung ablaufen. Es zeigte sich, dass das Zinkstearat deutlich reaktionsträger ist und eine graduelle Zugabe durch die veränderte Reaktionskinetik nicht mehr notwendig ist, dafür jedoch eine um 11 h verlängerte Reaktionszeit. Grund dafür kann die stabilere Bindung von Zink an das Stearat, gegenüber Cadmium an das Oleat sein.^[86] Das Ergebnis der Synthese ist in Abbildung 6.34 und Tabelle 6.10 gezeigt.

Tabelle 6.10.: Eigenschaften der grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus **Zinkstearat** und weiterentwickelten Syntheseparametern.

Eigenschaft	Standardsynthese für grün emittierende CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus Zinkstearat
Emissionsmaximum	558 nm
FWHM-Wert	27 nm
Quantenausbeute	69 % (Aufreinigung an Luft) 98 % (Aufreinigung unter Schutzgas)
Fluoreszenzlebensdauer	11 ns
Durchmesser	11,4 ± 0,8 nm
Ausbeute	457 mg

Die Quantenausbeute konnte durch eine Aufarbeitung unter Schutzgas von 69 % auf eine hervorragende Quantenausbeute nahe eins verbessert werden. Hervorzuheben ist darüber hinaus die Größenverteilung der Partikel (siehe Abbildung 6.33 a)), die sehr kurzen Fluoreszenzlebensdauer und das schmale Emissionssignal.

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

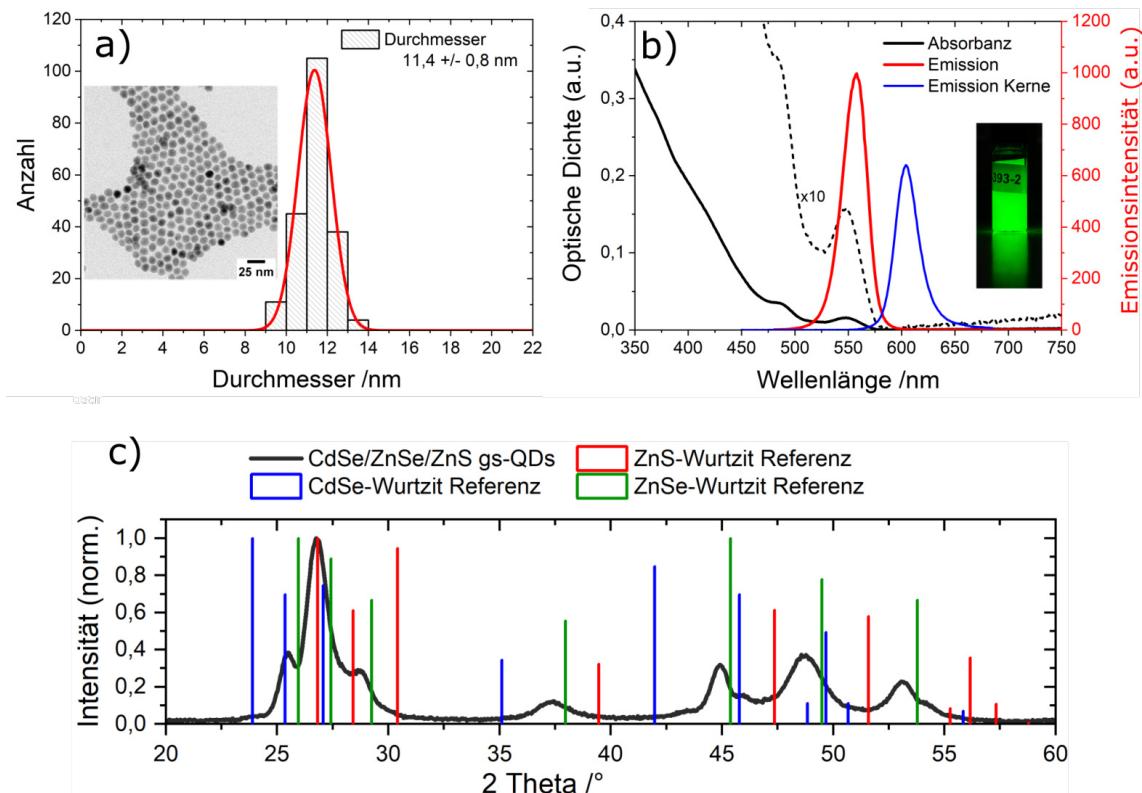


Abbildung 6.34.: Dargestellt sind Emissions- und Absorptionsspektrum (b), sowie in a) TEM/HR-TEM Abbildung und Größenverteilung der entwickelten Synthese für der grün emittierende gs-QDs mit CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus **Zinkstearat** und weiterentwickelten Syntheseparametern. In c) ist das Diffraktogramm der Partikel dargestellt. Als Referenz dazu aufgetragen sind die Reflexe für eine hexagonale CdSe^[114], ZnSe^[127] und ZnS^[115] Struktur.

Ein Röntgendiffraktogramm der CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs ist in Abbildung 6.34 c) gezeigt. Die Reflexe sind keinem der Referenzen der Ausgangsmaterialien direkt zuzuordnen. Nach der Vegardschen Regel könnte das Signal zu einem Teil aus CdSe zu bestehen aber auch Anteile aus einem der zu größeren Winkeln verschobenen Materialien, wie ZnSe oder ZnS besitzen. Die Kristallstruktur ist hexagonal.

6.2.2.1. Reproduzierbarkeit

Auch diese Synthese konnte erfolgreich reproduziert werden. Eine neue Kerncharge führte dabei zu einem besseren FWHM-Wert aber auch zu abweichenden, in sich konsistenten Emissionsmaxima, siehe Tabelle 6.11.

Tabelle 6.11.: Ergebnisse der CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs Reproduktionsversuche auf Basis von Zinkstearat und weiterentwickelten Syntheseparametern.

	Alte Kerncharge	Neue Kerncharge	Reprod. neue Kerncharge
Emission	558 nm	567 nm	565 nm
FWHM-Wert	27 nm	18 nm	18 nm
Quantenausb.	98 %	92 %	94 %
TEM	11,4 nm	11,8 nm	11,5 nm

Das Fazit ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Das Endergebnis hängt von den eingesetzten Kernen ab, ist innerhalb einer Charge jedoch gut reproduzierbar. Die Ausbeute der Synthese beträgt im Schnitt über 400 mg pro Ansatz.

6.2.2.2. Erhöhung der Absorption

Um die Absorption bei 450 nm weiter zu erhöhen kann auch hier eine noch größere Schale aufgewachsen werden. Dazu wurde die eingesetzte Kernmenge verringert. In Abbildung 6.35 a) sind Absorptionsspektren dieser Proben gezeigt.

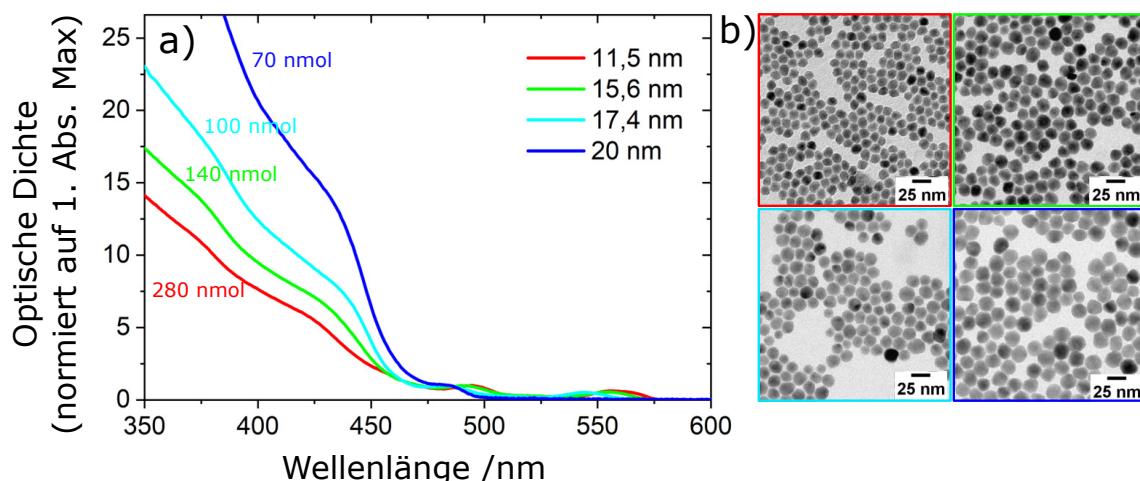


Abbildung 6.35.: In a) sind Absorptionsspektren der vier Synthesen mit verschiedenen Kernmengen abgebildet. Die Spektren sind auf das erste Absorptionsmaximum normiert. In b) sind die dazugehörigen TEM Aufnahmen dargestellt.

Für eine Vergleichbarkeit der optischen Dichte sind die Spektren auf das erste Absorptionsmaximum normiert. Dargestellt sind 4 Proben mit 11,5 nm (Standard),

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

15,6 nm, 17,4 nm und 20 nm Durchmesser. Die optische Dichte steigt mit zunehmendem Schalendurchmesser deutlich an. In b) sind die entsprechenden TEM Aufnahmen der gs-QDs Partikel gezeigt. Auch hier wird der Anstieg des Durchmessers deutlich. Die eingesetzte Kernmenge betrug 280 nmol (Standard), 140 nmol, 100 nmol und 70 nmol. Für diese Synthese funktioniert das Reduzieren der Kernmenge nur bis 100 nmol. Die Synthese mit nur 70 nmol Kerneinsatz zeigt instabile Quantenausbeuten und eine starke Blauverschiebung auf eine Emission von 488 nm. Die weiteren Daten der stabilen 15,6 nm großen und 17,4 nm großen Probe sind in Tabelle 6.12 im Vergleich zur Standard CdSe/ZnSe/ZnS gs-QD Probe mit einem Durchmesser von 11,4 nm dargestellt.

Tabelle 6.12.: Eigenschaften der grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs aus **Zinkstearat** und weiterentwickelten Syntheseparametern. Gegenübergestellt sind verschiedene gs-QD Durchmesser hergestellt durch variierende Mengen Kernmaterials. Die Werte der Quantenausbeute wurden unter Schutzgasatmosphäre aufgenommen.

Eigenschaft	Standard (280 nmol)	15,6 nm gs-QDs (140 nmol)	17,4 nm gs-QDs (100 nmol)
Emissionsmaximum	565 nm	560 nm	549 nm
FWHM-Wert	18 nm	17 nm	20 nm
Quantenausbeute	94 %	98 %	69 %
Fluoreszenzlebensdauer	11 ns	11 ns	8 ns
Durchmesser	11,5± 1,2 nm	15,6 nm± 1,5 nm	17,1 nm± 2,2 nm
Ausbeute	457 mg	442 mg	240 mg

Das beste Ergebnis zeigt eindeutig die Synthese mit 100 nmol Kerneinsatz. Grund hierfür ist die Kombination des schmalen FWHM-Wertes, die hohe Quantenausbeute und eine gute Ausbeute.

6.2.2.3. Beeinflussbarkeit der Emissionswellenlänge

Um den Wachstumsprozess nachvollziehen zu können und Aufschluss über die Legierung zu erhalten wurde die Verschiebung des Emissionsmaximums während der Reaktion mittels Onlinespektroskopie verfolgt, siehe Abbildung 6.36.

Die Verschiebung der Emission vom Kernmaximum bei 594 nm (kalt, aufgereinigt) bis zur Emission bei 540 nm (kalt, aufgereinigt) findet vor allem zu Beginn der Reaktion während der Selenzugabe statt. Das Zinkstearat liegt hier bereits mit den CdSe Kernen in Lösung vor und bildet mit dem langsam zugegebenen Selen in

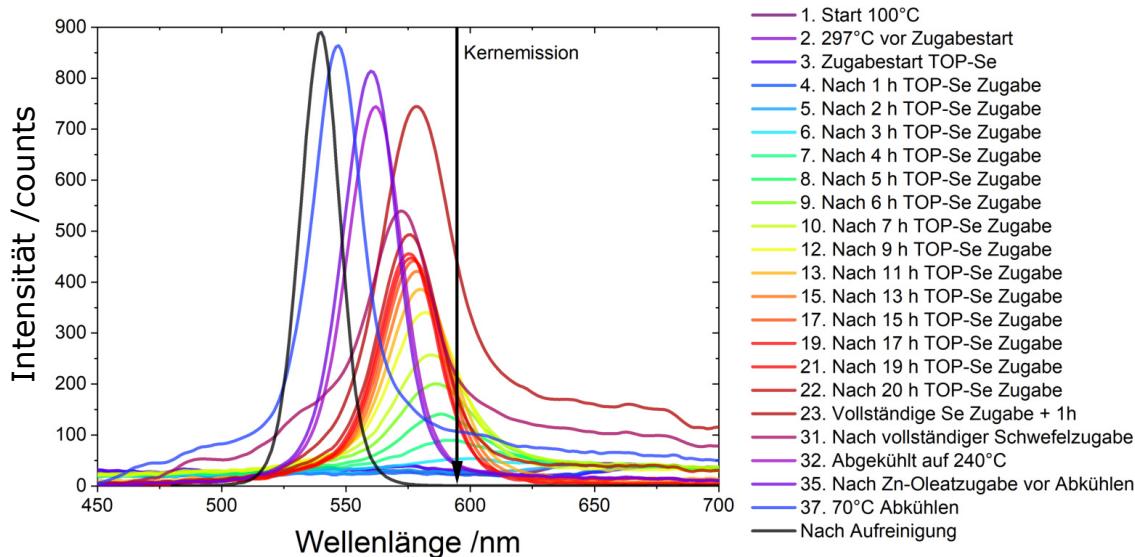


Abbildung 6.36.: Gezeigt sind die Emissionsspektren über den zeitlichen Verlauf der Reaktion. Die Emissionsspektren, außer der Messung nach Aufreinigung der Partikel (schwarzes Signal), wurden mittels Onlinespektroskopie aufgenommen. Markiert ist die Position der ursprünglichen Cadmiumselenidkern-emission bei 594 nm.

diesem Wachstumsschritt die Zinkselenid Schale. Die Emissionsverschiebung (heiß: 603 nm) bis zum Ende der Selen Zugabe (578 nm) ist 25 nm groß. In 2005 erreichten Jun et al. eine Blauverschiebung eines CdSe Kerns durch das Aufwachsen einer ZnS Schale. Sie vermuteten vorrangig eine Diffusion der Schwefelanionen, da die Verschiebung mit ansteigender Schwefelzugabe zunahm.^[20] Zu dem in diesem Versuch betrachteten Zeitpunkt kann die Ursache der Blauverschiebung nur eine Interdiffusion der in der Lösung vorliegendem Zinkionen sein, da das zugegebene Selen im Kern selber vorkommt.^[80, 85] Eine weitere Blauverschiebung der Emission um 6 nm wurde nach vollendetem Zugabe des Schwefels erreicht. Durch das Abkühlen auf 240 °C verschiebt sich die Emissionswellenlänge weitere 10 nm zu kleineren Wellenlängen. Die abschließende Zugabe von Zinkoleat verschiebt das Maximum lediglich um weitere 2 nm. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur verschiebt es sich weitere 20 nm in Richtung blauer Wellenlängen. Grund für die Verschiebung beim Abkühlen ist der positive Temperaturkoeffizient des Halbleitermaterials.^[128, 129]

Die Emissionswellenlänge kann durch zwei Faktoren beeinflusst werden. Durch die Onlinespektroskopie wird der Faktor des Zinkselenidschalenvolumens deutlich. Dieser Faktor kann durch die einzelnen Synthesen mit verschiedenen großen Schalen bestätigt werden (siehe Abbildung 6.35 a)). In einer Synthese mit 11,5 nm Durchmesser liegt der Zinkanteil pro Kern bei über 50.000 Zinkatomen pro Kern. Wird das Schalenvolumen erhöht steigt dieses Verhältnis und kann zu einer erhöhten Zinkkon-

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

zentration im Cadmiumselenidkern führen. Wird hier ein Kationenaustausch angenommen, kann das Zink zu einer Vergrößerung der Bandlücke führen. So ergibt sich beispielsweise für die 17,8 nm durchmessende gs-QDs Probe mit der selben Kerngröße eine Verschiebung der Emission um 15 nm zu höheren Energien.

Aber auch die Kerngröße hat einen starken Einfluss auf die Emission der gs-QDs. Unter Verwendung von 4,4 nm durchmessenden Kernen (Standardreaktion) kann eine Emissionen bei 560 nm erreicht werden. Wird die Kerngröße dagegen reduziert auf beispielsweise 2,5 nm, sinkt die Emission der Partikel um 10 nm bei gleichem gs-QD Gesamtdurchmesser auf 550 nm. Grund hierfür kann die zunehmende Quantisierung sein. Durch die Kombination beider Einflussfaktoren von einem 3,0 nm durchmessenden Kern und einem 15 nm durchmessenen gs-QDs konnte die Emission sogar auf 490 nm eingestellt werden.

Die beiden Faktoren Kerngröße und Zinkselenidvolumen beeinflussen beide das Verhältnis von Zink zu Cadmium Atomen. Auf dieses ist die Verschiebung der Emissionswellenlänge maßgeblich zurückzuführen. Denn der Zinkanteil im Kern definiert die Energie der Bandlücke.

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

In diesem Kapitel erfolgt ein ausführlicher Vergleich zwischen den verschiedenen hier entwickelten Synthesen für gs-QDs sowie ein Vergleich mit konkurrierenden Materialien. Ziel dieses Kapitels ist es die entwickelten Systeme mit ihren Eigenschaften im direkten Vergleich aber auch gegenüber der Literatur (siehe 4.2.3) einordnen zu können. Zu diesem Zweck wird zunächst die Auswahl der zum Vergleich verwendeten Partikel vorgestellt. Im Fokus dieser Arbeit steht die optoelektronische Anwendbarkeit der Partikel, insbesondere als Farbumwandler (Color Converter). Daher werden dafür benötigte optische Eigenschaften aber auch Faktoren, wie der Cadmiumgehalt und die Wirtschaftlichkeit der Herstellung diskutiert.

6.3.1. Probenauswahl

Von den hier hergestellten Proben wurden die in Tabelle 6.13 und Tabelle 6.14 gezeigten für einen Vergleich ausgewählt. Zunächst sind die rot emittierenden und anschließend die grün emittierenden Partikel aufgeführt. Verglichen werden innerhalb der rot emittierenden Partikel verschiedene Kerngrößen, verschiedene Schalendurchmesser und der Einfluss einer zusätzlichen Zinksulfid Schale sowie die in Abschnitt 6.1.6 beschriebenen Verbesserungen des Flussprotokolls.

Tabelle 6.13.: Liste der ausgewählten rot emittierenden gs-QDs dieser Arbeit für den Vergleich.

Zusammensetzung	Durchmesser	Besonderheit
CdSe _{3,3} nm/CdS	12,5 nm	Standardsynthese CdSe/CdS
CdSe _{3,5} nm/CdS	12,8 nm	Standardsynthese
CdSe _{3,5} nm/CdS	13,0 nm	Standardsynthese
CdSe _{3,5} nm/CdS	11,3 nm	dünnere Schale
CdSe _{3,5} nm/CdS	9,1 nm	dünnste Schale
CdSe _{3,7} nm/CdS	14,5 nm	größerer Kern 1
CdSe _{4,0} nm/CdS	13,3 nm	größerer Kern 2
CdSe _{4,4} nm/CdS	12,5 nm	größerer Kern 3
CdSe _{3,5} nm/CdS/ZnS	12,5 nm	zusätzliche Zinkschale
CdSe _{4,2} nm/CdS	14,8 nm	stufenloses Flussprofil
CdSe _{4,7} nm/CdS	12,0 nm	größerer Kern 4

Innerhalb der grün emittierenden gs-QDs wird das entwickelte CdSe/Cd_xZn_{1-x}S legierte Schalsystem mit und ohne abschließende Zinksulfidschale mit dem entwickelten CdSe/ZnSe/ZnS System verglichen.

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6.14.: Liste der ausgewählten grün emittierenden gs-QDs dieser Arbeit für den Vergleich.

Zusammensetzung	Durchmesser	Besonderheit
CdSe _{1,9 nm} /CdZnS	14,6 nm	Standardsynthese CdSe/ZnCdS
CdSe _{1,9 nm} /CdZnS/ZnS	14,1 nm	zusätzliche Zinkschale
CdSe _{4,4 nm} /ZnSe/ZnS	11,5 nm	kleine Schale CdSe/ZnSe/ZnS
CdSe _{4,4 nm} /ZnSe/ZnS	15,6 nm	mittlere Schale CdSe/ZnSe/ZnS
CdSe _{4,4 nm} /ZnSe/ZnS	17,4 nm	Standardsynthese CdSe/ZnSe/ZnS

Zusätzlich wurden sphärische indiumphosphidbasierte Nanopartikel, längliche CdSe/ CdS „Dot in Rod“ Nanopartikel und organische Farbstoffe, jeweils rot und grün emittierend, als konkurrierende Materialien für einen Vergleich hinzugezogen, siehe Tabelle 6.15. Von den Dot in Rods wurden zudem von jeder Emissionsfarbe zwei verschiedenen lange Stäbchen ausgewählt, um den Einfluss des Cadmiumsulfidvolumens bei diesen Strukturen ebenfalls zu berücksichtigen. Bei den organischen Farbstoffen handelt es sich um Polymerphenylene/Venylene, wie sie aktuell in kommerziellen OLEDs eingesetzt werden.^[130]

Tabelle 6.15.: Aufgelistet sind alle rot und grün emittierenden Konkurrenzmaterialien, die in dieser Arbeit für einen Vergleich herangezogen werden.

Bezeichnung	Zusammensetzung	Besonderheit
Indiumbasierte QDs (grün)	InP/ZnSe/ZnS	-
Indiumbasierte QDs (rot)	InP/ZnSe/ZnS	-
Dot in Rods (grün)	CdSe/CdS (1D)	233 nm ³
Dot in Rods (grün)	CdSe/CdS (1D)	614 nm ³
Dot in Rods (rot)	CdSe/CdS (1D)	334 nm ³
Dot in Rods (rot)	CdSe/CdS (1D)	971 nm ³
OLED Material (grün)	InP/ZnSe/ZnS	Polymer basiert
OLED Material (rot)	InP/ZnSe/ZnS	Polymer basiert

6.3.2. Optische Eigenschaften

In der Theorie in Abschnitt 4.3 werden die Bewertungsfaktoren für Quantenemitter vorgestellt. Grundsätzlich unterscheidet das menschliche Auge drei Farbmerkmale bei der Betrachtung einer Farbe. Diese sind die **Helligkeit** der Farbe, der **Farbton** und die **Farbsättigung** (auch Brillanz oder Reinheitsgrad genannt). Diese Farbein-

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

drücke werden durch verschiedene physikalische Eigenschaften bedingt und sind mit spektroskopischen Methoden charakterisierbar.

Das Farbmerkmal Helligkeit kann als Summe der Photonen, die pro Zeiteinheit vom Material ausgesendet werden, angesehen werden. Deren Intensität ist in Emittermaterialien durch drei grundlegende physikalische Prozesse beschrieben. Erstens, wie viele Photonen zunächst vom Material absorbiert werden, um dann zur Emission beitragen zu können (**Absorption** bei Anregungswellenlänge). Und in dessen Folge zweitens die Wahrscheinlichkeit, dass es nach Absorption auch zu einer anschließenden Photolumineszenz kommt (**Quantenausbeute**). Drittens, in welcher Geschwindigkeit diese Prozesse ablaufen und wiederholt werden können (**Fluoreszenzlebensdauer** der angeregten Ladungsträger). Der zuletzt genannte Prozess ist nur für hohe Anregungsraten relevant.

Das Farbmerkmal „Farbton“ wird mit der **Photolumineszenzwellenlänge** im Maximum des Emissionsspektrums beschrieben.

Die Farbsättigung wird als Qualität der Farbe wahrgenommen. Dessen Eindruck verschlechtert sich bei breiten Emissionssignalen. Die physikalische Größe hierfür ist der **FWHM-Wert**.

Darüber hinaus sind für Anwendungen noch weitere Eigenschaften von Belang. Zu nennen ist hier insbesondere die **Photostabilität** der Partikel, was sich direkt auf die Haltbarkeit des Produktes auswirkt.

Für die ausgewählten Emittermaterialien wurden alle genannten Eigenschaften untersucht. In den folgenden Abschnitten wird je eine der Eigenschaften für alle ausgewählten Partikel diskutiert, um die Partikel zueinander ins Verhältnis setzen zu können. In 6.3.2.7 wird dann die Kombination dieser Eigenschaften betrachtet und ein abschließendes Fazit formuliert, welches System für die Anwendung als Farbumwandler am besten geeignet ist.

6.3.2.1. Absorption

Die Absorption von Emittermaterialien ist insbesondere für die Funktion als Farbumwandler wichtig, um möglichst viele Photonen zu anschließenden Emission „einzufangen“. Im Displaybereich wird oft mit blauem Licht angeregt. Daher ist eine möglichst hohe Absorption der Partikel bei 450 nm entscheidend. In der Entwicklung der Synthesen wurden bewusst Materialien ausgewählt, die hier eine hohe Absorption besitzen, in diesem Fall Cadmiumsulfid und Zinkselenid.

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Für cadmiumselenidhaltige Proben kann für eine Vergleichbarkeit der Absorptions-eigenschaften auf das erste Absorptionsmaximum normiert werden. Denn dieses enthält Informationen über die im Inneren vorliegenden Cadmiumselenidnanopartikel und damit nach Lambert-Beer auch über die Cadmiumselenidmenge. Für gleiche Kerne können so Proben auf die gleiche Menge CdSe normiert werden und damit näherungsweise auf die gleiche gs-QD Konzentration. Werden zunächst nur die CdSe/CdS gs-QD betrachtet, kann für die so normierten Spektren der Wert der optischen Dichte bei 450 nm Aufschluss über die Menge an CdS pro Partikel geben. So zeigen sich beispielsweise für drei verschiedene gs-QDs Chargen, mit den identischen 3,5 nm großen Kernen und steigender Anzahl CdS Monolagen, klar ansteigende Werte der optischen Dichte von 25, 38 und 60, siehe a) in Abbildung 6.37.

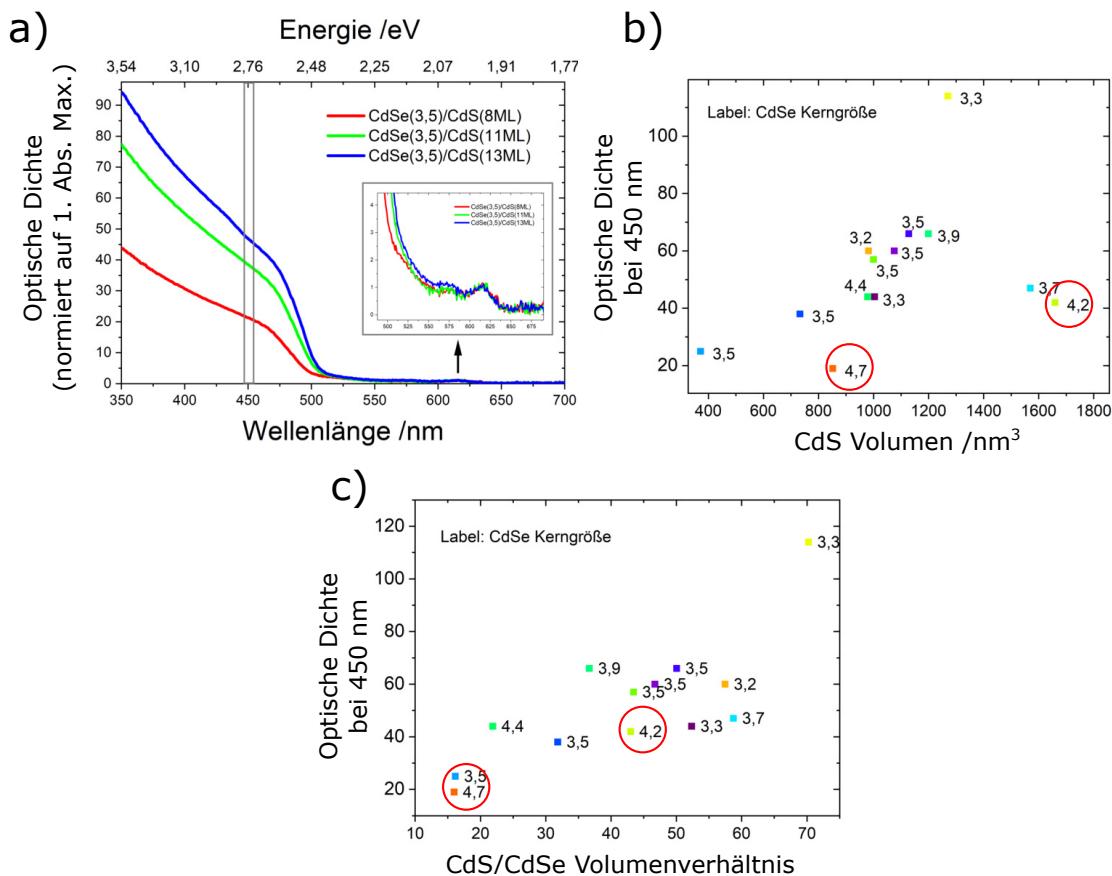


Abbildung 6.37.: In a) sind Absorptionsspektren von CdSe/CdS gs-QDs mit 8, 11 auf 13 Monolagen Cadmiumsulfid gezeigt. Normiert sind die Absorptionsspektren auf das erste Absorptionsmaximum. Der ansteigende Wert bei 450 nm ist indiziert. Abbildung b) zeigt die normierten Werte der optischen Dichte verschiedener CdSe/CdS Emittermaterialien aufgetragen gegen das Cadmiumsulfidvolumen der Partikel. In c) ist der Wert gegen das CdS zu CdSe Volumenverhältnis aufgetragen. Die Proben in b) und c) enthalten im Vergleich zu Abbildung a) verschiedene große CdSe Kerne. Die Durchmesser der Kerne sind in den Grafiken notiert.

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

In Abbildung b) sind die Werte der optischen Dichte bei 450 nm näherungsweise für verschiedenste gs-QDs mit unterschiedlichen CdSe Kernen gegen ihr CdS Volumen aufgetragen. Normierungsbedingt weichen besonders gs-QDs basierend auf größeren CdSe Kerne ab (rot markiert). In diesem Fall ist pro gs-QD durch die Größe der Kern deutlich mehr Selen enthalten. In der Folge ist der Wert bei 450 nm geringer, als der einer vergleichbaren Konzentration. Wird der bei 450 nm bestimmte Wert der optischen Dichte gegen das CdSe/CdS Verhältnis aufgetragen wird dieser Effekt scheinbar kompensiert, siehe Abbildung c). Es ist ein genereller Trend erkennbar, dass für ein steigendes CdS Volumen auch die optische Dichte bei 450 nm stark ansteigt.

Von allen hier verwendeten Schalenmaterialien wurden nanoskalige Blindproben hergestellt, um die Absorption der einzelnen Komponenten einordnen zu können. In Abbildung 6.38 sind die Verläufe der Absorptionsspektren von Blindsynthesen mit reinem ZnSe, CdS und ZnS gezeigt. Diese sind auf den Wert der optischen Dichte bei 350 nm normiert.

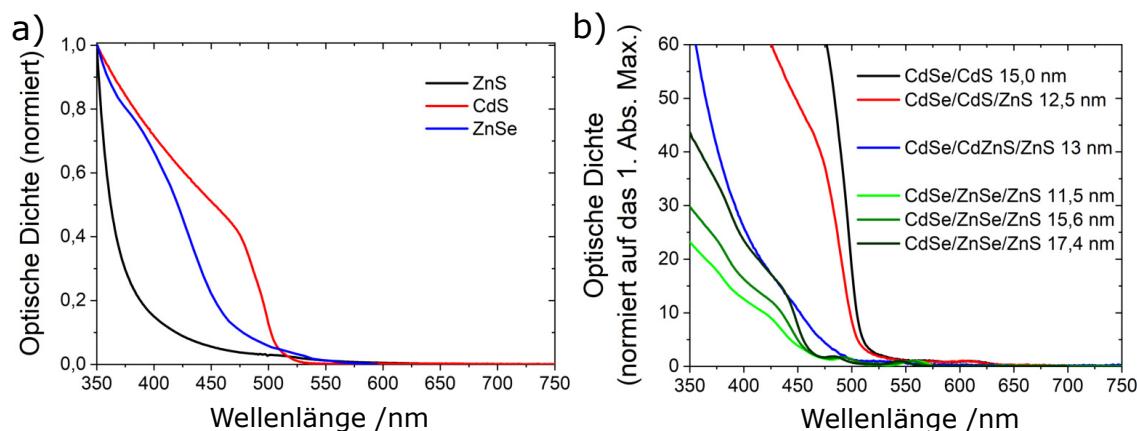


Abbildung 6.38.: In a) sind die Absorptionsverhalten der verschiedenen Grundbestandteile (nanoskalige Materialien aus Blindsynthesen) der hier hergestellten Emittermaterialien aufgetragen. In b) sind die entwickelten Synthesen normiert auf das erste Absorptionsmaximum gezeigt.

Abbildung 6.38 b) zeigt die Absorption aller hier entwickelten rot und grün emittierenden gs-QDs im Vergleich. Diese Spektren sind auf das erste Absorptionsmaximum normiert. Die Grafik stellt so einen Eindruck über die Absorptionseigenschaften der verschiedenen Schalenmaterialien dar. Es ist zu erkennen, dass die Absorption aller grün emittierenden gs-QDs deutlich geringer ist. Da es sich bei den mit ZnSe/ZnS verschalten gs-QD um Partikel mit sehr großen Kernen handelt, könnte hier die Normierung die Ursache sein und die Absorption zu gering darstellen. Zudem sind die

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Kerne nach der Synthese durch das Legieren stark in ihrem Extinktionskoeffizient verändert, was ebenfalls einen Einfluss hat.^[35, 131] Für das Cd_xZn_{1-x} Mischschalen- system fällt ein starker Anstieg unterhalb von 400 nm auf. Dieser passt zu dem in a) dargestellten Verlauf für Zinksulfid und dessen Absorption im ultravioletten Bereich. Für die CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs sind verschiedene Schalengrößen dargestellt. Hier kann ein Absorptionsanstieg passend zu ZnSe und ZnS mit steigender Schalengröße beobachtet werden.

Es folgt ein Vergleich der entwickelten gs-QDs zu den Konkurrenzmaterialien. Dieser ist, mittels der vorangegangenen Normierung auf das erste Absorptionsmaximum, nur zu den ebenfalls cadmiumselenidhaltigen Dot in Rod Strukturen möglich.

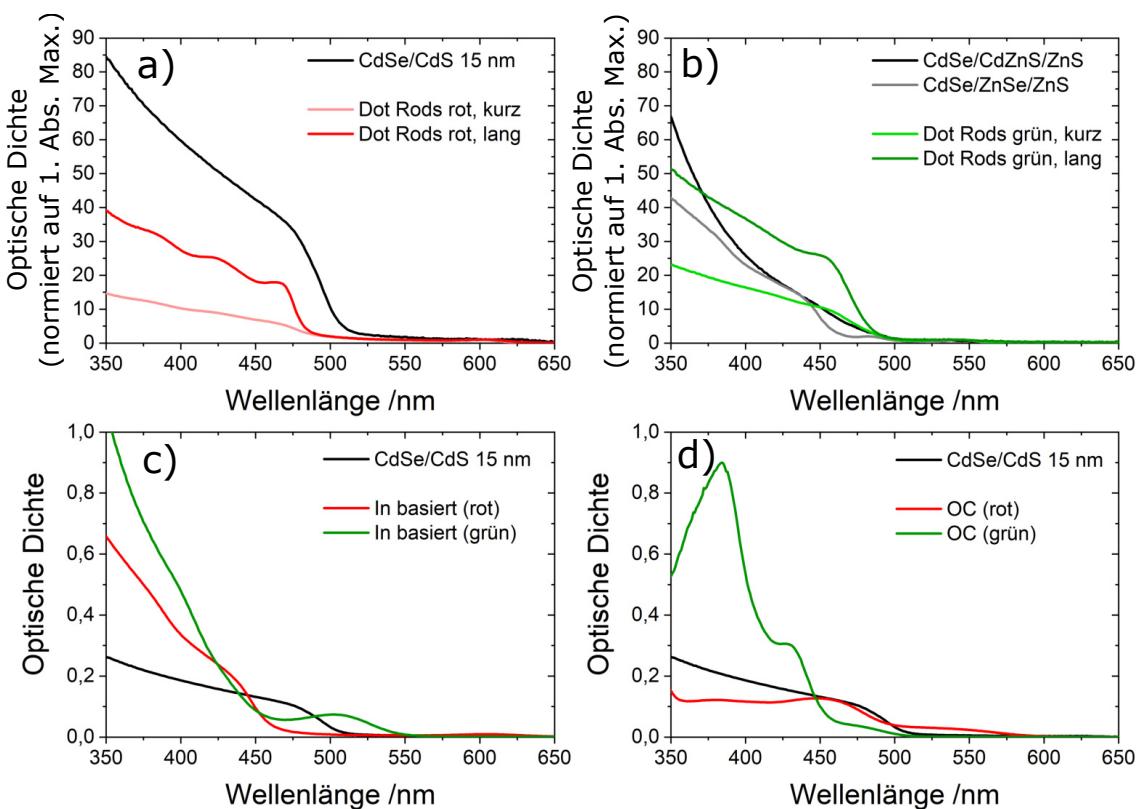


Abbildung 6.39.: In a) und b) sind die Absorptionsspektren der gs-QDs im Vergleich zu den Dot in Rod Strukturen gezeigt. Diese sind auf das erste Absorptionsmaximum normiert. In a) sind die rot emittierenden Strukturen verglichen und in b) die grün emittierenden. Die Absorptionsspektren in c) und d) stellen die organischen Farbstoffe und die Indiumphosphidnanopartikel dar. Für diese Spektren wurde die optischen Dichte der Proben bei 450 nm ähnlich eingestellt. Zum Vergleich ist zu den Fremdproben jeweils eine Standard CdSe/CdS gs-QD aufgetragen.

In Abbildung 6.39 a) sind die rot emittierenden CdSe/CdS Materialien verschiedener Geometrien verglichen. Hier wird deutlich, dass die gs-QD Materialien (1660 nm^3)

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

stärker als die Dot in Rod Strukturen ($312 \text{ nm}^3 / 950 \text{ nm}^3$) absorbieren. Zurückzuführen ist dies auf das erhöhte Cadmiumsulfidvolumen der sphärischen Strukturen, den zylindrischen gegenüber. Wie sich das Kugelvolumen gegenüber dem von Zylindern für verschiedene Durchmesser verhält ist in der Theorie in Abbildung 4.27 veranschaulicht. Die Vergleichbarkeit ist für die rot emittierenden Strukturen gegeben, da diese eine ähnliche CdSe Kerngröße enthalten.

Die grün emittierenden Dot in Rods sind im Vergleich zu den zwei grün emittierenden gs-QD Systemen in b) aufgetragen. Die grün emittierenden Dot in Rods besitzen die gleichen Kerne, wie das CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS gs-QD System. Ein Vergleich mit dem CdSe/ZnSe/ZnS System ist dagegen, mit der Normierung auf das erste Absorptionsmaximum, kritisch zu betrachten, da es einen deutlich größeren Kern enthält. Die optische Dichte liegt hier vermutlich höher als dargestellt.

Für einzelne Anwendungen ist die hohe Absorption eines einzelnen Partikels relevant. Ein Vergleich, wie hier indirekt über die Konzentration, ist jedoch nicht immer sinnvoll, da ein organisches Farbstoffmolekül beispielsweise kleiner ist. Bei der gleichen Konzentration würde es im Vergleich zu einem gs-QD deutlich geringer absorbieren. Die Absorptionseigenschaften der verschiedenen Stoffklassen können daher nur relativ zueinander wie in Abbildung 6.39 c) und d) dargestellt werden. Die Messlösungen wurden für den Vergleich auf eine ähnliche optische Dichte bei 450 nm eingestellt.

Ein anderer, eher industrieller Ansatz ist ein Vergleich über die eingesetzte Masse des Materials. In Tabelle 6.16 sind die benötigten Mengen der Materialien für eine gleiche optische Dichte bei 450 nm aufgelistet.

Tabelle 6.16.: Gegenüberstellung der benötigten Materialmengen für eine gleiche optische Dichte bei 450 nm.

Material	Benötigte Masse für eine OD von 0,1 bei 450 nm
CdSe/CdS(/ZnS) gs-QD Materialien	$79 \pm 23 \mu\text{g}$
InP/ZnSe/ZnS Materialien (rot)	$290 \pm 88 \mu\text{g}$
InP/ZnSe/ZnS Materialien (grün)	$1250 \mu\text{g}$
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S(/ZnS) gs-QD Materialien	$268 \pm 10 \mu\text{g}$
CdSe/ZnSe/ZnS gs-QD Materialien	$439 \pm 88 \mu\text{g}$
Org. Farbstoff (rot)	$11 \mu\text{g}$
Org. Farbstoff (grün)	$25 \mu\text{g}$

Die Partikelsysteme können hier zu Stoffklassen zusammengefasst werden, da vor

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

allem die Materialart entscheidend ist. Eine leichte Abweichung entsteht durch sehr große Kerne, da diese die Absorptionseigenschaft beeinflussen. Für Kernanteile unter 5% ist dies jedoch vernachlässigbar, da die Abweichung in den Bereich der Messungenauigkeit der TGA fällt. Durch diese Darstellung wird deutlich, dass die organischen Farbstoffe die ergiebigsten sind. Von den Quantenmaterialien sind die cadmiumsulfidverschalen gefolgt von den rot emittierenden InP/ZnSe/ZnS und den CdSe/Cd_xZn_{1-x}S(/ZnS) Materialien am effizientesten. Die CdSe/ZnSe/ZnS Materialien sind von der Schalenkomposition den indiumbasierten zwar ähnlich, jedoch durch das unterschiedliche Kernmaterial vom Absorptionsverhalten verschieden.

Für das rot emittierende CdSe/CdS System und das 17,4 nm große grün emittierende CdSe/ZnSe/ZnS System ist der Vergleich optisch in Abbildung 6.40 dargestellt. Die gs-QD Lösungen enthalten hier die gleiche anorganische Materialmenge. Die rechte Lösung (CdSe/CdS) zeigt einen deutlich stärkeren Farbeindruck. Die Absorption des blauen Lichtanteils ist durch die gelbe Farbe der Lösung bei den CdSe/CdS Partikel deutlich zu erkennen. Durch die höhere Absorption folgt hier die starke Emission (rechtes Bild).

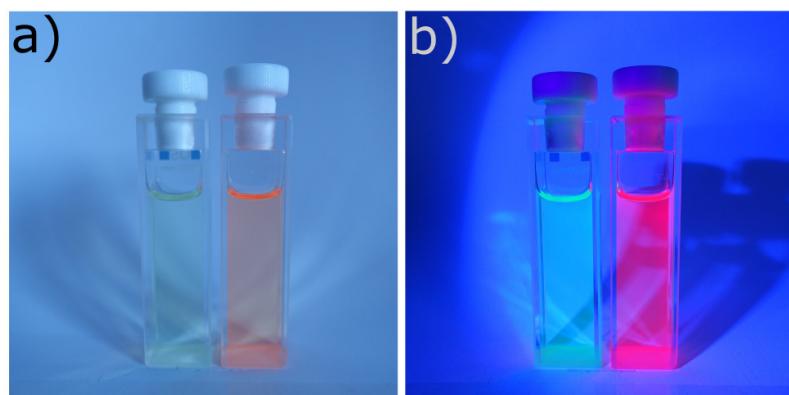


Abbildung 6.40.: Fotos der grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs (jeweils links) und der rot emittierenden CdSe/CdS gs-QDs (jeweils rechts) mit gleicher eingesetzter anorganischer Masse. Foto a) zeigt die Lösungen unter Tageslicht, Foto b) unter UV Beleuchtung.

Da sich die, für die Absorption nutzbare Menge Material, jedoch von der Gesamtmasse unterscheiden kann (z.B. durch Silikaschalen), ist ein Vergleich mittels Gewicht auch nicht immer sinnvoll.

Neben der Absorptionsstärke bei 450 nm ist die **Reabsorption** eines Materials von Interesse, da sie zur Reduktion emittierter Photonen führen kann. Der Überlapp von Emission und Absorption ist für die hier entwickelten Quantenmaterialien geringer als für organische Farbstoffe. Insbesondere für die CdSe/CdS gs-QDs findet durch

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

den großen Stokes shift nahezu keine Reabsorption statt. Für die Darstellung der Reabsorption sind die Flächen der Absorptions- und Emissionsspektren normiert und zusammen aufgetragen, siehe Abbildung 6.41. Neben einem starken Überlapp bei den organischen Farbstoffen, fällt auch ein Überlapp bei den grün emittierenden Dot in Rod Strukturen und vor allem bei den grün emittierenden indiumbasierten Partikeln auf. Die gs-QD Materialien in e), g) und h) weisen eine besonders starke Trennung von Emissions- und Absorptionssignal auf.

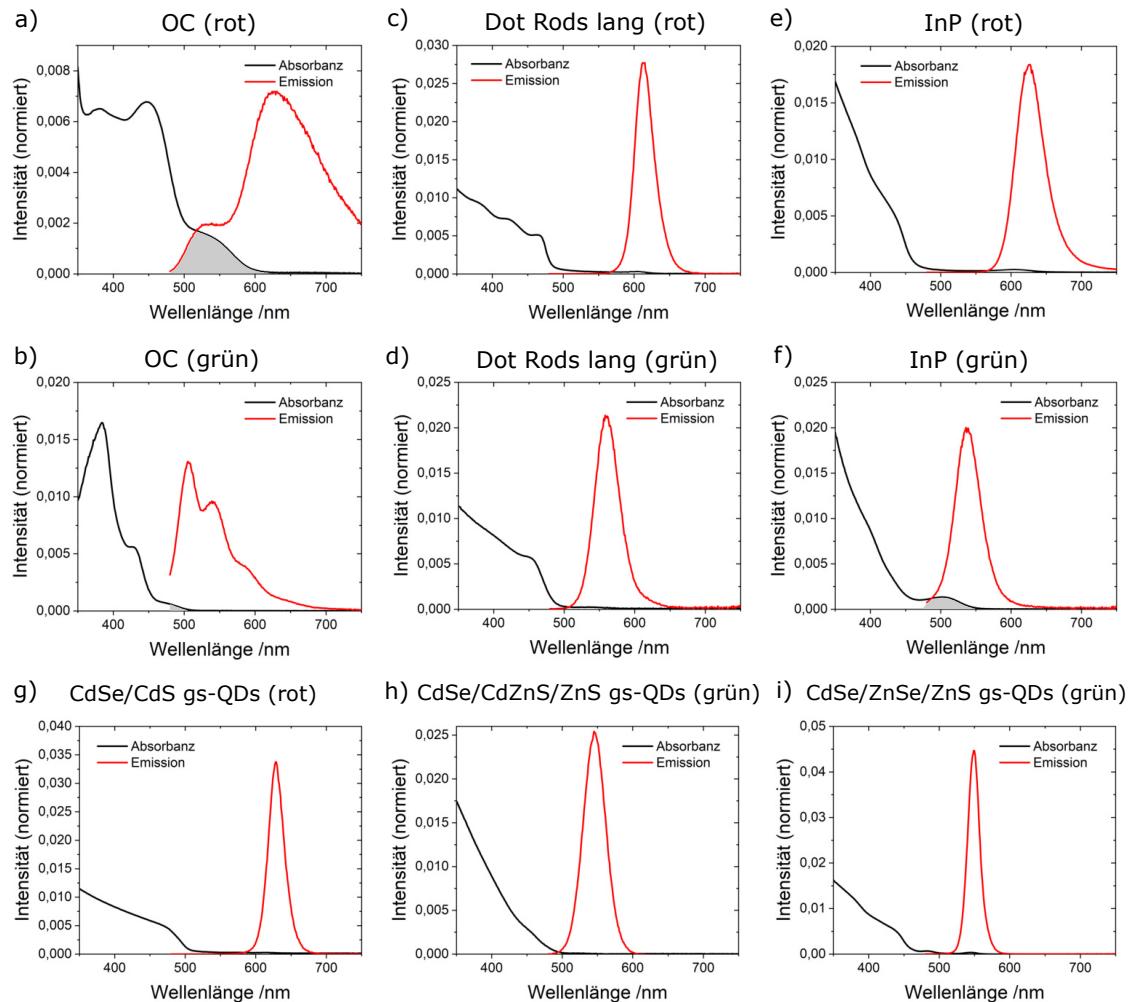


Abbildung 6.41.: Emissions- und Absorptionsspektren von organischen Farbstoffen, Dot in Rods, InP QDs und den hier entwickelten gs-QDs mit jeweils rot und grüner Emission. Markiert ist die überlappende Fläche zwischen Absorption und Emission. Die Flächen der Emissions- und Absorptionsspektren sind auf eins normiert.

6.3.2.2. Photolumineszenzwellenlänge

Die Photolumineszenzwellenlänge ist ein weiteres Hauptmerkmal zur Beurteilung der optischen Eigenschaften für Quantenmaterialien. Mit präzise einstellbaren Emissionswellenlängen kann in Displays ein großer Farbraum abgedeckt werden. Der vom Menschen wahrnehmbare Farbraum wird in der Displayindustrie oft mit dem „color gamut“ (Farbraum) dargestellt. Partikel mit hervorragenden Emissionseigenschaften ließen sich für den grünen Bereich bei 545 nm herstellen. Im roten Bereich wurden Emissionen bis 640 nm bei ebenfalls hervorragenden Partikeleigenschaften erreicht. Wie diese Wellenlängen, zusammen mit einer kommerziellen blauen LED, den fürs Auge möglichen Farbraum aufspannen ist in Abbildung 6.42 gezeigt. Hervorzuheben ist dabei die sehr gute Abdeckung der tief roten Wellenlängen.

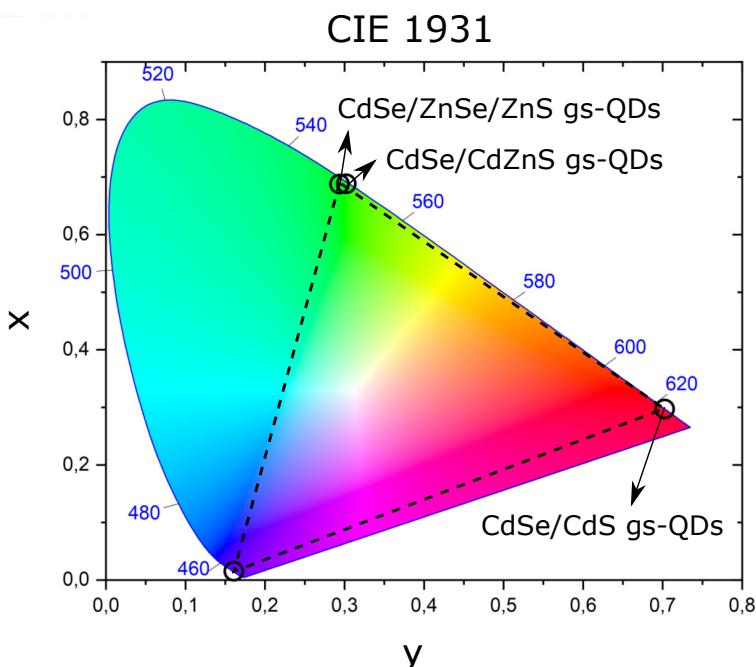


Abbildung 6.42.: Dargestellt ist der Farbraum der „International Commission on Illumination (1931)“ mit den Werten der hier synthetisierten gs-QDs im grünen und roten Maximum.

Mit den hier entwickelten Synthesen kann jedoch auch jede Emissionsfarbe zwischen diesen beiden erreicht werden. Dies ist für das Sonnenspektrum imitierende Lamparten von großem Interesse, da so alle Emissionsbereiche und Intensitäten entsprechend zusammengestellt werden können.^[132, 133] Weitere Informationen zur Variation der Emissionswellenlänge sind in den jeweiligen Kapiteln zur Syntheseentwicklung zu finden. Einen Einfluss haben beispielsweise Schalendicke und Kerngröße auf die Emissionsfarbe für die rot emittierenden gs-QDs, siehe Abschnitt 6.1.7. In Abschnitt 6.2.1.3 ist die Beeinflussbarkeit der grün emittierenden $\text{CdSe}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

gs-QDs anhand des Zinkgehaltes, sowie der Kerngröße dargelegt und in Abschnitt 6.2.2.3 ist die Veränderung der Photolumineszenzfarbe für das CdSe/ZnSe/ZnS System während des Schalenwachstums gezeigt. Die hier entwickelten Materialien sind den konkurrierenden Materialien von der Emissionseinstellbarkeit und Reichweite ebenbürtig. Die Emissionsmaxima sind in Tabelle 6.17 aufgelistet.

6.3.2.3. FWHM-Wert

Als physikalische Kenngröße für die Farbsättigung dient der FWHM-Wert. Je schmäler die Emissionsverteilung, desto intensiver wirkt die Farbwahrnehmung. In Abbildung 6.43 sind die Emissionsspektren der OLED Farbstoffe im Vergleich zu CdSe/CdS und CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs abgebildet.

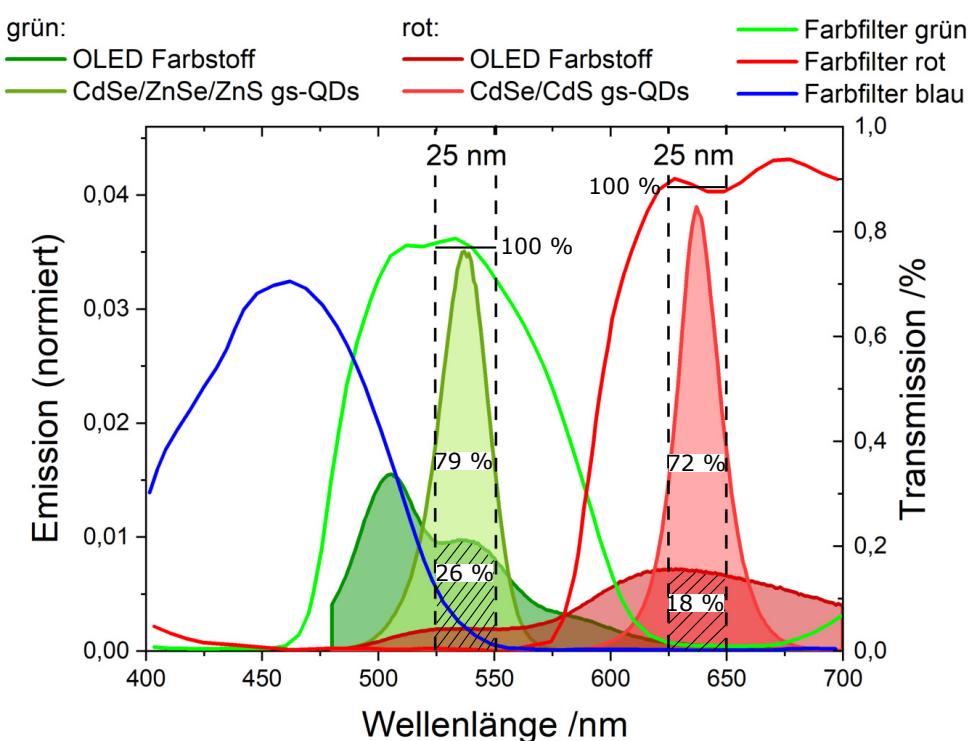


Abbildung 6.43.: Gezeigt sind die Emissionsspektren der organischen Farbstoffe mit roter und grüner Fluoreszenz sowie je ein Emissionsspektrum von gs-QD mit roter (CdSe/CdS) und grüner (CdSe/ZnSe/ZnS) Emission. Die Integrale der Spektren sind auf eins normiert. Markiert ist jeweils ein 25 nm breiter Bereich bei einer Emission von 530 nm und 630 nm, um die unterschiedlichen Intensitätsanteile der Materialien zu verdeutlichen. Gezeigt sind zudem die Transmissionsbereiche für kommerzielle blaue, grüne und rote Farbfilter aus der Veröffentlichung Cheng et al.^[134]

Markiert sind die Lichtanteile des grünen Polymerfarbstoffes im Vergleich zum grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QD System sowie des roten Polymerfarbstoffes im

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Vergleich zum rot emittierenden CdSe/CdS gs-QD System (schraffierte Flächen). Innerhalb eines 25 nm breiten Farbbereiches bei 525 nm ist die Emission des Quantenmaterials dreifach so intensiv. Dadurch erscheint der Farbton beim Quantenmaterial deutlich heller und in einer höheren Farbsättigung. In Anwendungen können zusätzlich Filter zum Einsatz kommen, wie beispielsweise bei Farbkonvertern. Beschränken diese das Emissionsignal, indem die Farbanteile zu kleineren und größeren Wellenlängen entfernen werden, wird dadurch die Helligkeit beeinflusst. Konventionelle RGB-FarbfILTER beschränken die Emissionsspektren von Quantenpunkten durch ihre Breite jedoch kaum (siehe Abbildung 6.43). Im Gegenteil ist ein schmales Emissionsspektrum vor allem zur Vermeidung der Fremdtransmission von Nöten. Für sehr breit emittierende Proben, wie die in Abbildung 6.43 dargestellten organischen Farbstoffe, kann das Spektrum in die anderen Filter „hineinragen“. Die überlappenden Bereiche der Emissionsspektren mit den benachbarten Farbfiltern verbreitern so das Signal des eigentlichen Spektrums. Im Vergleich zu den organischen Farbstoffen sind Quantenmaterialien durch den reduzierten, ungewollt transmittierten Lichtanteil und die Konzentration der Emission auf einen kleineren Spektralbereich deutlich im Vorteil. Die FWHM-Werte aller Materialien sind in Tabelle 6.17 aufgelistet.

Tabelle 6.17.: Halbwertsbreiten und Emissionsmaxima der verschiedenen rot und grün emittierenden Materialien.

Material	Emission	Varianz	FWHM-Wert
CdSe/CdS gs-QDs	620-640 nm CdSe/CdS/ZnS gs-QDs	9-15 nm QDs, 3,3-4,7 nm Kern	21-30 nm
CdSe/CdS Dot in Rods	625 nm	-	32 nm
CdSe/CdS Dot in Rods	610 nm	Vol.: 334 nm ³	36 nm
CdSe/CdS Dot in Rods	612 nm	Vol.: 970 nm ³	31 nm
InP/ZnSe/ZnS	625 nm	-	47 nm
Org. Farbstoff	531/627 nm	-	breit
CdSe/CdZnS gs-QDs	560 nm	-	35 nm
CdSe/CdZnS/ZnS gs-QDs	545 nm	-	37 nm
CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs	549 nm	11,4-17,4 nm QDs	17-27 nm
CdSe/CdS Dot in Rods	555 nm	Vol.: 233 nm ³	37 nm
CdSe/CdS Dot in Rods	537 nm	Vol.: 614 nm ³	41 nm
InP/ZnSe/ZnS	536 nm	-	42 nm
Org. Farbstoff	505/541/593 nm	-	breit

Für die rot emittierenden gs-QDs kann die Halbwertsbreite durch das Verwenden größerer Kerne reproduzierbar auf FWHM-Werte unter 21 nm reduziert werden.

Warum der FWHM-Wert mit steigender Kerngröße schmäler wird, könnte auf den größeren Wellenfunktionsüberlapp von Loch und Elektron zurückzuführen sein. Daraus folgt für kleine Kerne ein größerer Emissionsshift, der bei kleineren Kernen die Größenverteilung dieser, stärker abbildet. Für besonders schmale FWHM-Werte von unter 21 nm ist daher die Verwendung großer Kerne von Vorteil.

Zusätzlich wurden für die rot emittierenden gs-QDs weitergehende Untersuchungen zur Halbwertsbreite durchgeführt, um herauszufinden wie schmal die Photolumineszenzverteilung Synthese seitig möglich wäre. Dazu wurden drei Photolumineszenzspektren bei verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Die in Abbildung 6.44 abgebildeten Spektren entsprechen einem im Cryostaten aufgenommenem Spektrum eines einzelnen gs-QDs bei 9,5 K, einem Spektrum eines einzelnen gs-QDs bei RT und einer Ensemblemessung bei RT (Standardmessung). Die Messungen im Cryostaten wurden dabei von Florian Jost aus dem AK Mews durchgeführt.

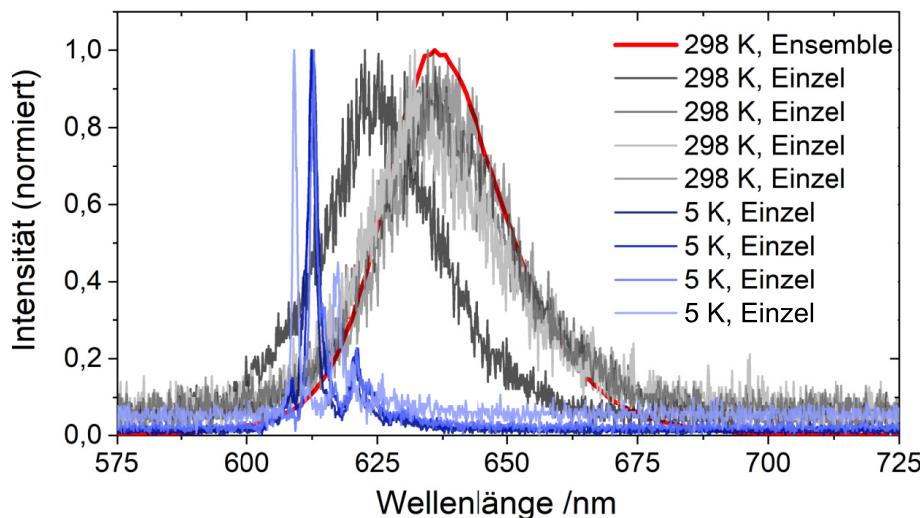


Abbildung 6.44.: Spektrum eines im Cryostaten aufgenommenen einzelnen CdSe/CdS gs-QDs bei 9,5 K (blau), einem Spektrum eines einzelnen gs-QDs bei RT (graue Linien) und einer Ensemblemessung bei RT (rot).

In den Emissionsspektren der einzelnen Partikel ist deutlich die sogenannte „Zero-Phonon-Line“ zu erkennen. Dieses Signal besitzt eine Halbwertsbreite von 1 bis 2,5 nm. Diese exzitonische Bande verschiebt sich im Vergleich zur Raumtemperaturmessung bei einer Temperatur von 5 Kelvin deutlich zu kleineren Wellenlängen. Grund dafür ist die geringere thermische Energie, die auch für den deutlich schmaleren FWHM-Wert verantwortlich ist. Die Halbwertsbreiten der einzelnen Partikel bei Raumtemperatur entsprechen der des Ensembles. Das bedeutet, dass die Partikel sehr homogen hergestellt werden.

6.3.2.4. Quantenausbeute

Die Information aus dem Wert der Quantenausbeute (QY) ist, wie viele der absorbierten Photonen auch zur Emission beitragen. Denn der Photolumineszenzprozess kann durch Fehlstellen im Kristallgitter oder durch Oberflächendefekte unterbrochen werden und so zu einer Quantenausbeute geringer 100 % führen. Tabelle 6.18 zeigt eine Übersicht der Quantenausbeuten der verschiedenen Partikelsysteme.

Tabelle 6.18.: Quantenausbeuten der verschiedenen rot und grün emittierenden Materialien.

Material (rot)	Varianz	Quantenausbeute
CdSe/CdS gs-QDs	9-15 nm QDs, 3,3 bis 4,7 nm Kern	77 % bis 99 %
CdSe/CdS/ZnS gs-QDs	-	93 %
CdSe/CdS Dot in Rods	334 nm ³	82 %
CdSe/CdS Dot in Rods	971 nm ³	67 %
InP/ZnSe/ZnS	-	65 % (12 %)
Org. Farbstoff	-	66 %
Material (grün)	Varianz	Quantenausbeute
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S gs-QDs	-	58 %
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS gs-QDs	-	51 %
CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs	11,4 nm	98 % (89 %)
CdSe/CdS Dot in Rods	233 nm ³	53 %
CdSe/CdS Dot in Rods	614 nm ³	25 %
InP/ZnSe/ZnS	-	32 %
Org. Farbstoff	-	77 %

Es zeigt sich, dass unter den rot photolumineszierenden Materialien sowohl die CdSe/CdS(/ZnS) gs-QD und Dot in Rods als auch die InP/ZnSe/ZnS gs-QDs sehr gute Quantenausbeuten aufweisen. Wobei zu beachten ist, dass die Quantenausbeuten für die indiumbasierten gs-QDs stark absinken (12 %), werden diese Lösungen nicht unter Schutzgas präpariert. Der organische Farbstoff erzielt dagegen auch an Luft gute Quantenausbeuten (66%). Die hier entwickelten rot emittierenden gs-QDs in der Standardsynthese erreichen das Quantenausbeutemaximum.

Die Quantenausbeute der grün emittierenden Materialien variiert deutlich stärker. Das hier entwickelte CdSe/Cd_xZn_{1-x}S(/ZnS) System liegt bei 58 %. Das hier alternativ dazu entwickelte CdSe/ZnSe/ZnS gs-QD System hat dagegen hervorragende Quantenausbeuten nahe 100 %. Diese Werte ergeben sich für die Präparation un-

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

ter Schutzgas. Für Messungen an Luft beträgt die QY 89 %. Die QYs der grün emittierenden CdSe/CdS Dot in Rods variiert mit der Länge. Für kürzere Stäbchen (geringere Schalenvolumina) sind diese etwas besser, dieser Effekt ist bei den rot emittierenden ebenfalls zu beobachten. Dies scheint jedoch produktionsbedingte Gründe zu haben und ist in der Literatur erst ab einer Größe von etwa 40 nm bekannt.^[107] Der Grund, Fehlstellen im CdS Volumen, welche sich mit wachsender Schale aufsummieren, ist jedoch trotzdem schlüssig. Der grün emittierende organische Farbstoff weit mit 77 % eine gute Quantenausbeute auf.

In die absoluten Werte der Quantenausbeute fließen die strahlenden und nicht strahlenden Photolumineszenzprozesse mit ein. Schlechte Quantenausbeuten bedeuten viele nicht strahlende Prozesse oder Trapzustände, die eine Photolumineszenz verhindern oder verzögern. Diese werden oft durch Gitterverspannungen oder unzureichende Abschirmung der Ladungsträger von Oberflächenfallenzuständen verursacht. Dies könnte erklären, warum die gs-QDs mit Zinkanteil (höhere Gitterabweichungen) niedrigere Werte haben. Eine andere Erklärung wäre Nebennukleat. Für die gs-QDs kann Nebennukleat jedoch ausgeschlossen werden, da die Partikel auch bei einer Kern nahen Anregung bei 530 nm ähnliche Quantenausbeuten zeigen.

6.3.2.5. Emissionsrate

Die Emissionsrate ($\frac{1}{\tau}$) ist der Kehrwert der Fluoreszenzlebensdauer und kann mittels zeitaufgelöster Spektroskopie bestimmt werden. Kurze Fluoreszenzlebensdauern sind für ein Emittormaterial von Vorteil, da so in schneller Folge die Emissionsprozesse hintereinander stattfinden können. In der Folge können mehr Photonen pro Zeiteinheit zur Helligkeit beitragen. In Tabelle 6.19 sind die Fluoreszenzlebensdauern der verschiedenen Proben aufgeführt.

Tabelle 6.19.: Fluoreszenzlebensdauern der verschiedenen Emittormaterialien zusammengefasst in Gruppen.

Material (rot)	Varianz	Fluoreszenzlebensdauer
CdSe/CdS gs-QDs	9-15 nm QDs, 3,3-4,7 nm Kern	40-176 ns
	-	133 ns
	334 nm ³	12 ns
	971 nm ³	22 ns
	-	114 ns
	-	4 ns
Material (grün)	Varianz	Fluoreszenzlebensdauer
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S gs-QDs	-	46 ns
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS gs-QDs	-	29 ns
CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs	11,4-17,4 QDs	6-11 ns
CdSe/CdS Dot in Rods	233 nm ³	22 ns
CdSe/CdS Dot in Rods	614 nm ³	28 ns
InP/ZnSe/ZnS	-	45 ns
Org. Farbstoff	-	1 ns

Anhand der Tabelle wird deutlich, dass gs-QDs eher längere Fluoreszenzlebensdauern haben. Dies wurde in Übereinstimmung mit der Literatur beobachtet.^[75, 123] Insbesondere die rot emittierenden Typ 1,5 Systeme besitzen Fluoreszenzlebensdauern von bis zu 176 ns. Aber auch das InP benötigt 114 ns bis zur durchschnittlichen Rekombination. Die Werte der Fluoreszenzlebensdauer sollten jedoch immer unter Berücksichtigung der Quantenausbeute (siehe Tabelle 6.18) betrachtet werden. Denn für niedrige Quantenausbeuten verkürzt sich die Fluoreszenzlebensdauer durch die nicht strahlenden Übergänge.^[135] Deutlich kürzere Lebenszeiten weisen vor allem die organischen Farbstoffe mit unter 5 ns auf. Aber auch das CdSe/ZnSe/ZnS gs-QD System weist mit 6-11 ns eine sehr schnelle Emissionsrate auf.

Die Fluoreszenzlebensdauern für rot emittierende gs-QDs wurden im Detail für verschiedene Schalengrößen untersucht, siehe Abbildung 6.45.

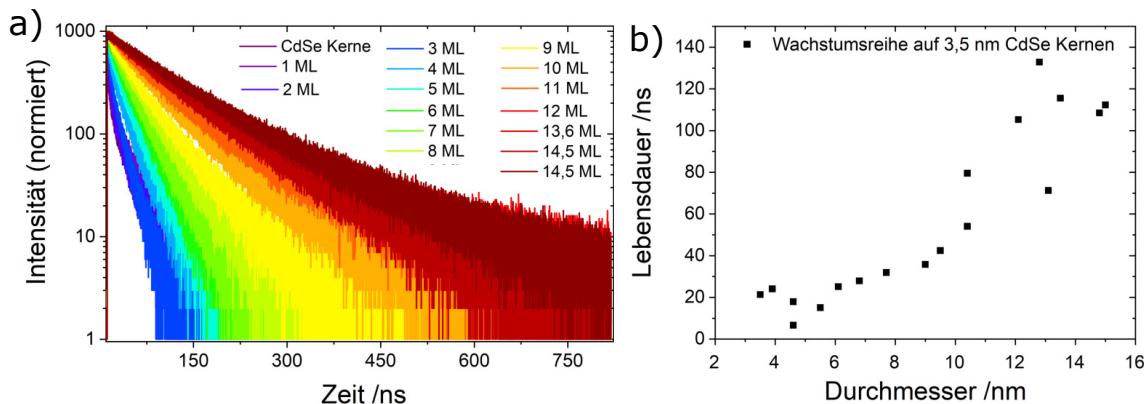


Abbildung 6.45.: Wachstumsreihe eines gs-QDs mit steigendem CdS Schalenvolumen. In a) eine Darstellung der durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauer, in b) sind die einzelnen Zerfallskurven der Zeitproben aufgetragen.

Die Zerfallskurven der Probenreihe sind in a) dargestellt. Hier kann die Verlängerung der Zeit bis zum Zerfall des Exzitons deutlich beobachtet werden. In b) sind die durchschnittlichen Lebensdauern der Zeitproben gegen den jeweiligen Nanopartikeldurchmesser aufgetragen. Für wachsende Cadmiumsulfidschalenvolumina ergibt sich ein Trend, der in Übereinstimmung mit der Literatur eine Verlängerung der Lebenszeit zeigt. Der Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer mit jeder Monolage könnte neben dem Schalenwachstum auch teilweise auf eine legierte Übergangsschicht zurückzuführen sein.^[64, 70]

Für verschiedene vermessene gs-QD Proben ist dieser Trend nicht deutlich, siehe Abbildung 6.46 a) und b). Grund dafür sind die unterschiedlichen Kerngrößen, die für die Herstellung der gs-QDs verwendet wurden. Werden die Ergebnisse nach dem Verhältnis von Cadmiumsulfid pro Cadmiumselenid Volumen aufgetragen ergibt sich ein deutlicherer Trend (c)). Werden die Fluoreszenzlebensdauern gegen den Wert, der auf das erste Absorptionsmaximum normierten optischen Dichte, bei 450 nm aufgetragen, ist eine deutliche Abhängigkeit zu erkennen, siehe Abbildung 6.46 d)). Vermutlich wird über diesen Wert der Einfluss der Kerngröße und des Schalenvolumens sowie die Legierung am zuverlässigsten abgebildet.

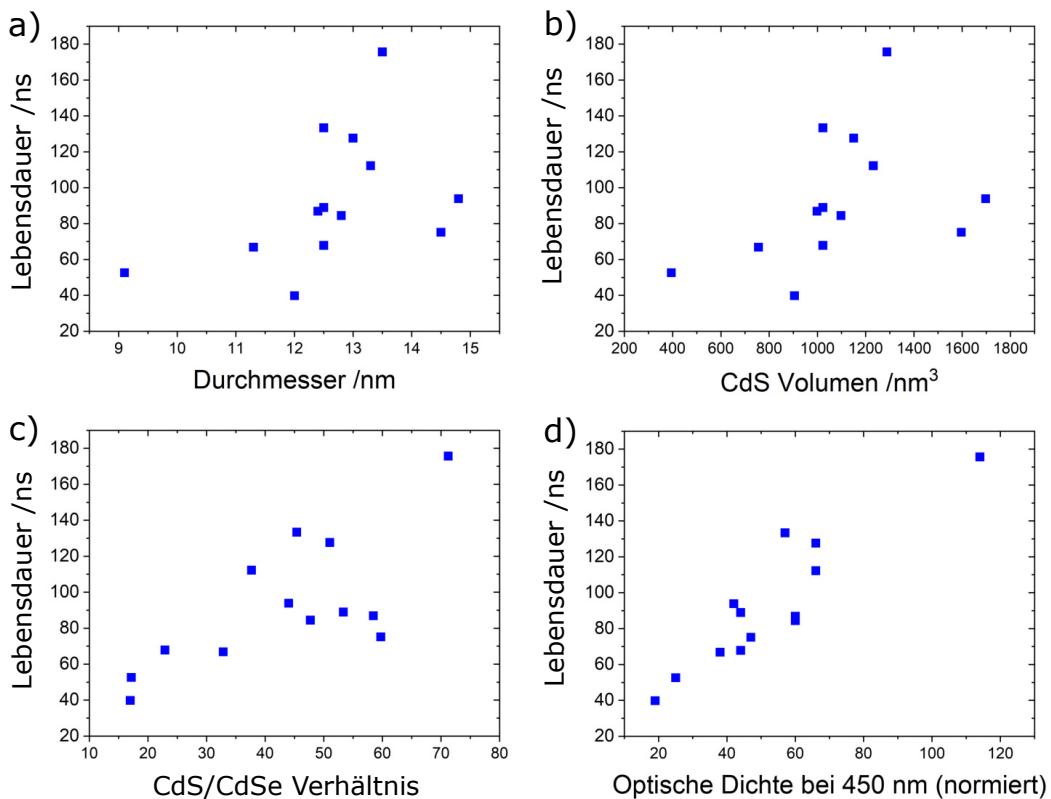


Abbildung 6.46.: Dargestellt sind die Fluoreszenzlebensdauern von verschiedenen gs-QDs aufgetragen gegen den NP Gesamtdurchmesser (a), das reine CdS Schalenvolumen (b), das Verhältnis von CdS/CdSe Volumen und den auf das erste Absorptionsmaximum normierten Wert der optischen Dichte bei 450 nm (d).

Weitergehend untersucht wurde dieser Effekt durch weitere Wachstumsreihen mit variierter Kerngröße. In Abbildung 6.47 ist ein Konturdiagramm der Fluoreszenzlebensdauern in Abhängigkeit verschiedener Kern- und Schalengrößen gezeigt. Es zeigen sich längere Lebenszeiten für kleineren Kernen. Das generelle Verhalten stimmt mit den zeitgleich zu dieser Studie veröffentlichten Werten von Hoffmann et al. überein.^[123] Auch Kong et al. beschreiben diesen Trend. Die Forschenden machen einen Anstieg von biexitonischen Zuständen dafür verantwortlich, welcher mit dem kleineren Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch bei kleinen Kernen in dem Typ 1,5 Material zusammenhängt.^[122] Die Unregelmäßigkeiten im Diagramm, insbesondere die vermeintlich größeren Kerne, als der Gesamtdurchmesser zulässt, sind mit den Abweichungen der Größenbestimmung zu erklären. Die stark abweichenden langen Lebensdauern, der auf kleinen Kernen basierenden gs-QDs bei etwa 11,5 nm Durchmesser, könnten durch eine grösenselektive Fällung der Zeitprobe verursacht worden sein.

Zusammenfassend gilt, für möglichst schnelle Emissionsraten in CdSe/Cd gs-QDs ist die Verwendung von großen CdSe Kernen vorteilhaft.

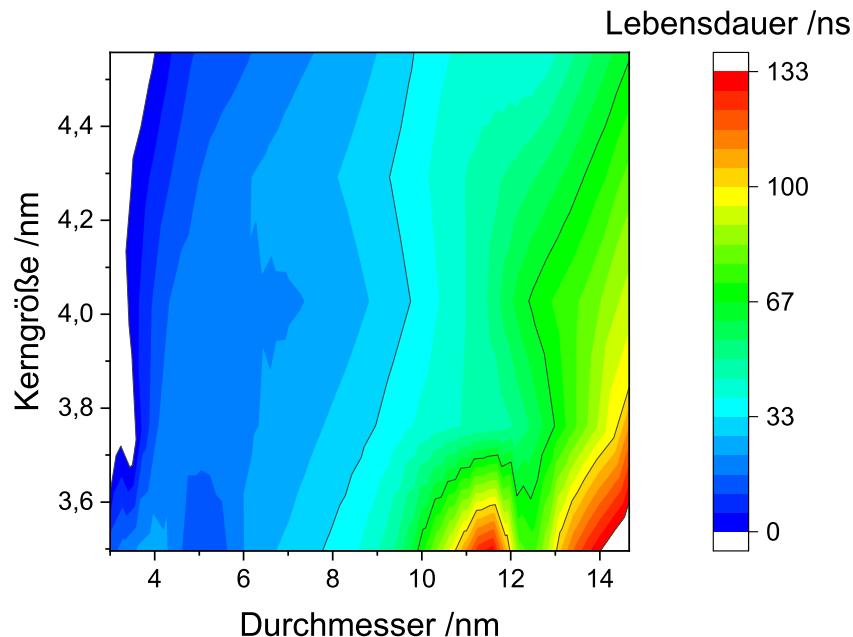


Abbildung 6.47.: Konturplot der exzitonischen, mittleren Fluoreszenzlebensdauern für CdSe/CdS Nanopartikel verschiedener Kern- und Schalengrößen.

Das Verhalten der Ladungsträger nach Anregung wurde zudem in einer Kooperationsarbeit mit dem Arbeitskreis von Dr. Holger Lange mit Yannik Stächelin untersucht und veröffentlicht. Hierbei zeigte sich mittels transiente Absorptionsspektroskopie und OPTP-Spektroskopie, dass Ladungsträger in rot emittierenden gs-QDs innerhalb einer Zeitskala unterhalb von Picosekunden zu Exzitonen zerfallen. Dieser Prozess findet sowohl in der Schale als auch im Kern gleichermaßen statt. Diese Eigenschaft der Ladungsträger macht gs-QDs zu hoch effizienten Emittern.^[136]

6.3.2.6. Photostabilität

Mit die wichtigste optische Eigenschaft ist die Stabilität des Materials, denn Anwendung, wie zum Beispiel Farbumwandler sind auf eine andauernde Photolumineszenz angewiesen. Die Partikel müssen daher eine hohe Stabilität gegenüber der andauernden Bestrahlung bei 450 nm aufweisen. Die entwickelten gs-QDs sowie im direkten Vergleich die Konkurrenzmaterialien wurden dafür auf ihre Stabilität geprüft (Durchführung siehe 5.6). Das Ergebnis der Exposition an Luft und des anschließenden Bestrahlungsexperimentes auf Substraten ist in Abbildung 6.48 gezeigt. Zu berücksichtigen sind Messungenauigkeiten von bis zu 5 %.

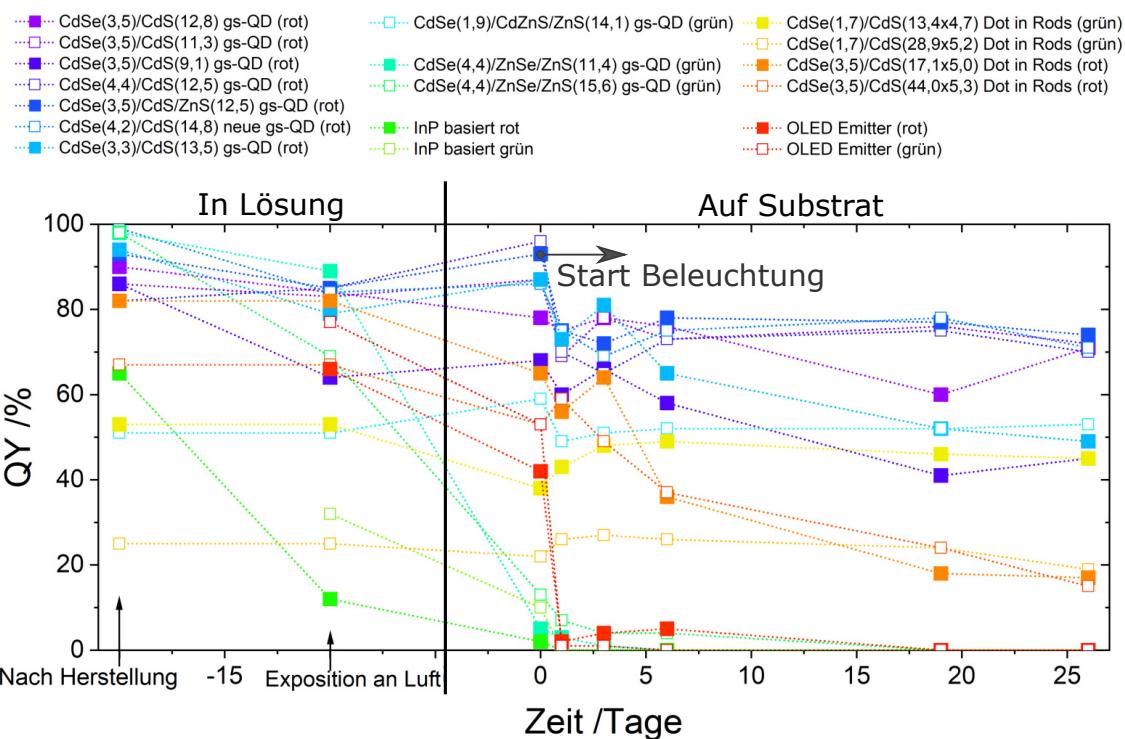


Abbildung 6.48.: Quantenausbeuten der verschiedenen Emittormaterialien im Vergleich. Aufgetragen sind die Werte direkt nach Herstellung in Lösung (unter Schutzatmosphäre, wenn nötig), in Lösung (ohne Schutzatmosphäre), eingetrocknet auf Glassubstrat (ohne Schutzatmosphäre, wie alle Folgenden) und fünf weitere Messungen nach Beleuchtungsdauern von bis zu vier Wochen.

Zunächst wird die Stabilität der Emittormaterialien nach Exposition gegenüber Luft gezeigt. Für die CdSe/CdS Materialien ergibt sich hier kaum ein Unterschied. Für die grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS Emitter sowie die InP basierten Emitter dagegen sinkt die Quantenausbeute deutlich. Diese Ergebnisse lassen eine Oxidation der Partikel vermuten. In einer, vier Wochen an Luft gelagerten CdSe/ZnSe/ZnS, Lösungen konnte zudem ein braun-grauer Niederschlag beobachtet werden, der diese

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

These unterstützt. Unter Schutzatmosphäre lassen sich die Partikel hingegen stabil über Jahre hinweg lagern.

Bei den auf Substrat an Luft eingetrockneten Proben ist bei den oxidationsempfindlichen Materialien ebenfalls eine Abnahme der Quantenausbeute zu beobachten. Hier zeigen zusätzlich auch die organischen Emittierenden einen Verlust von über 20 %. Für die rot emittierenden gs-QDs gibt es hier dagegen meist einen Anstieg (5-10 %) aber in keinem der Fälle einen Verlust der Quantenausbeute. Ein Grund kann die verbesserte Absättigung der gs-QDs sein, da sich die schwach bindenden Ölsäureliganden durch das Trocknen wieder an den Partikeln aufkonzentrieren. Bei den Dot in Rod Strukturen ist der Effekt nicht zu beobachten was schlüssig ist, da diese deutlich stärker bindende Phosphonsäureliganden besitzen.

Der Einfluss einer andauernden Beleuchtung mit blauem Licht über 27 Tage wird in den folgenden fünf Messungen gezeigt. Bereits nach einem Tag Beleuchtung verlieren die organischen Emittierenden nahezu vollständig ihre Photolumineszenzeigenschaft. Ebenfalls zeigen alle InP basierten und CdSe/ZnSe/ZnS Emittermaterialien bereits nach einem Tag Beleuchtung eine Quantenausbeute unter 5 %. Letzteres ist jedoch überwiegend mit der Exposition gegenüber Luft zu erklären, da diese Strukturen bereits vor Beleuchtungsbeginn einen Großteil ihrer Fluoreszenz verlieren. Deutlich stabiler gegenüber Beleuchtung zeigen sich dagegen alle Materialien, die Cadmium in der Schale enthalten. Die je zwei langen und kurzen CdSe/CdS Dot in Rod Strukturen mit roter und grüner Photolumineszenz zeigen über die vier Wochen eine Abhängigkeit der Stabilität von ihrem CdS/CdSe Volumenverhältnis. Die grün emittierenden sind deutlich stabiler mit Verhältnissen von 90 und 241 CdS pro CdSe. Die rot emittierenden zeigen über die Bestrahlung einen deutlichen Verlust von 48 % (kurz) und 38 % (lang). Hier sind die Volumenverhältnisse der Materialien nur bei 14 und 44 CdS pro CdSe. Ein Grund hierfür könnte die geringere Barriere von den CdSe Kernen zur Oberfläche sein. Für die rot emittierenden Dot in Rods sind die Kerne außer in der 001/00-1 Kristallrichtung (verlängerte Richtung) nur durch 0,75 nm/0,9 nm CdS umgeben. Die grün emittierenden sind dagegen mit 1,5 nm/1,7 nm dicken CdS Lagen abgeschirmt, was die bessere Stabilität dieser erklären könnte.

Als photostabilste Materialien zeigen sich deutlich die CdSe/ZnCdS/ZnS Strukturen. Nach vier Wochen dauerhafter Bestrahlung weisen sie weiterhin $53\% \pm 5\%$ Quantenausbeute auf, was dem Anfangswert ($51\% \pm 5\%$) entspricht. Ebenfalls keine

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Abnahme der QY nach vier Wochen zeigen alle rot emittierenden CdSe/CdS(/ZnS) gs-QDs. Grund hierfür kann der legierte Kern/Schale Übergang sein.^[57] Von den rot emittierenden gs-QDs wurden verschiedene Kern/Schale Volumenverhältnisse gewählt, um deren Einfluss zu studieren. Wirkliche Unterschiede in der Stabilität lassen sich nur bei den sehr kleinen (9,1 nm Durchmesser) Partikeln im Vergleich zur Standardgröße (12 nm) beobachten. Auch wenn die Abschirmung durch CdS der 9,1 nm durchmessenden gs-QDs im Vergleich zu den Dot in Rod Strukturen sogar bei 2,8 nm liegt kann der hier vorliegende legierte Übergang dazu führen, dass dies nicht gleichzusetzen ist. Bei der Zwischengröße von 11,3 nm ist dagegen kaum eine Abnahme zu beobachten. Die experimentell bestimmte Barriere bei der Annahme eines Kern/Schale Partikels wäre 3,9 nm CdS. Bei Standard gs-QDs (rot) liegt die Zahl meist über 4,0 nm. Diese Partikel zeigen alle eine sehr hohe Photostabilität. Mit einer Ausnahme, gs-QDs mit sehr kleinen Kernen (3,3 nm) sanken innerhalb weniger Tage auf unter 60 % der anfänglichen 90 %. Dies ist in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen von Gosh et al., die höhere Stabilitäten für größere CdSe Kerne postulieren.^[74] Die gs-QDs (rot) mit abschließender Zinksulfidschale wurden genau zu dem Zweck einer hohen Photostabilität hergestellt. Ob die Partikel jedoch im Vergleich zu den Standard Partikeln tatsächlich stabiler sind konnte in den vier Wochen nicht deutlich herausgestellt werden.

Abschließend können die hier entwickelten CdSe/CdS(/ZnS) und CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS gs-QDs als äußerst stabiles Quantenmaterial im Vergleich zu organischen Farbstoffen, CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs und Indiumbasierten Systemen festgehalten werden. Als rote Quantenemitter sind die hier entwickelten gs-QDs Systeme deutlich zu favorisieren. Als stabile grüne Emitter kommen die langen und vor allem die kurzen Dot in Rods, sowie das CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS gs-QD in Frage.

Die gewählten Bedingungen während des Experimentes sind vor allem für Anwendungen interessant, bei denen die Partikel getrocknet und an Luft verarbeitet werden. Es gibt jedoch auch die Möglichkeit die Partikel mit Schutzhüllen zu umgeben oder sie in eine Polymermatrix einzubetten.^[21] Mit solchen zusätzlichen Verfahren können auch lufempfindliche Systeme für Anwendungen von Interesse sein und müssen unter diesen Bedingungen erneut getestet werden. Darüber hinaus ist auch die Verarbeitungsbedingung, wie z.B. eine basische Umgebung bei Silikaverkapselungen oder ein Heißpressen in Polymeren von Bedeutung. Auch gegenüber diesen spezifischen Prozessen müssen die Partikel stabil sein.

6.3.2.7. Entwicklung einer Kennzahl zum Vergleich

Die bisherigen Ergebnisse heben einzelne Favoriten bzw. Favoritengruppen hervor. Jedoch nur für die jeweils betrachtete Eigenschaften. Es besteht daher die Notwendigkeit einer Kennzahl, welche die physikalischen Eigenschaften ins Verhältnis setzt, um die Systeme übergreifend miteinander zu vergleichen.

Literaturbekannt ist dafür nur die Helligkeit, im Englischen als **Brightness** bezeichnet. Diese wird aus den für sie verantwortlichen Größen der Quantenausbeute und der Extinktion berechnet (siehe Abschnitt 4.3, Formel 4.5). Ist die Extinktion nicht bekannt, kann die relative Brightness aus dem, auf den Kern normierten Absorptionsspektrum, gewonnen werden. Je höher dieser Wert, desto besser geeignet sind die Partikel. Dies funktioniert jedoch nur vergleichbar für Partikelsysteme mit der gleichen Kerngröße, da die Konzentration und damit die Absorption der Lösung ansonsten verfälscht wird.

Dieses Kriterium erfüllende Partikel könnten, auch unter Einbeziehung weiterer Kennzahlen wie der Fluoreszenzlebensdauer, verglichen werden. Für sehr hohe Anregungsraten, wie beispielsweise in Laseranwendungen (High Flux) wird dieser Wert relevant. Für einen Einsatz als Farbumwandler in Bildschirmen sind Emissionsraten jedoch nicht limitierend, da die Bestrahlungsintensitäten zu gering sind. Durch eine Multiplikation der Brightness mit der Emissionsrate könnte er berücksichtigt werden. Die Multiplikation wurde gewählt, da die Lebenszeit für jeden Photolumineszenzvorgang einbezogen werden muss.

$$X = \frac{A(\lambda)_{norm} \cdot QY_\epsilon}{\tau} \quad (6.1)$$

Auch für diesen Wert gilt, je größer die Kennzahl, desto besser geeignet sind die Partikel für Anwendungen im Fotokonversionsbereich. Berücksichtigt wird hier so zusätzlich die Dauer bis es zum nächsten strahlenden Übergang kommen kann. Die relative Brightness und der nach Formel 6.1 bestimmte Kennwert sind in Tabelle 6.20 für die verschiedenen cadmiumselenidhaltigen Partikelsysteme aufgelistet.

Für verschieden breit verschalte CdSe/CdS gs-QDs, auf Basis ähnlicher Kerne, erhöht sich die relative Brightness sichtbar bei steigendem Schalendurchmesser. Auch der Kennwert X ist trotz der sich verlängernden Fluoreszenzlebensdauern für größere gs-QDs höher.

Wie bereits in Abschnitt 6.3.2.1 beschrieben hat die Normierung auf das erste Ab-

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6.20.: Vergleich der cadmiumselenidhaltigen Partikelsysteme anhand verschiedener Kennzahlen. Es ist zu beachten, dass nur Systeme mit der gleichen Kerngröße verglichen werden können. Je höher die Brightness, oder der Kennwert X, desto besser sind die Materialien als Photokonverter geeignet. Vergleichbare Kerne sind farblich markiert.

Material (rot)	Kern/Schale	rel. Brightness	Kennwert „X“
CdSe/CdS gs-QDs	3,5/9,1 nm	2150	41
	3,5/11,3 nm	3268	49
	3,5/12,8 nm	5400	64
	4,4/12,5 nm	3608	53
	4,2/14,8 nm	4158	44
	4,7/12,0 nm	1463	37
	4,0/13,9 nm	6468	58
CdSe/CdS/ZnS gs-QDs	3,5/13,8 nm	5301	40
CdSe/CdS Dot in Rods	3,5/334 nm ³	574	49
CdSe/CdS Dot in Rods	3,5/971 nm ³	1206	54
Material (grün)	Eigenschaft	rel. Brightness	Kennwert „X“
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S gs-QDs	1,9/14,6 nm	3132	68
CdSe/Cd _x Zn _{1-x} S/ZnS gs-QDs	1,9/13,8 nm	1887	65
CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs	4,4/11,5 nm	376	59
	4,4/15,6 nm	490	45
	4,4/17,1 nm	552	69
	1,7/233 nm ³	689	31
CdSe/CdS Dot in Rods	1,7/614 nm ³	650	23

sorptionsmaximum seine Limitierung bei verschiedenen großen Kernen. Der Wert der optischen Dichte für größere Cadmiumselenidkerne wird hier zu gering bestimmt im Vergleich zu kleineren Kernen. Die anhand dieses Wertes berechnete Brightness ist daher für steigende Kerngrößen geringer. Zusätzlich könnte eine eventuell vorliegende Legierung zwischen Kern und Schale einen Einfluss haben.

Näherungsweise sind die CdSe/CdS gs-QD Materialien zu den rot emittierenden Dot in Rod Strukturen (gleicher Kern). Diese sind aufgrund der kurzen Fluoreszenzlebensdauern trotz der geringeren Brightness im Kennwert X vergleichbar mit gs-QDs im Bereich von 11 bis 12,5 nm.

Einen Vergleich zwischen dem roten CdSe/CdS System und dem CdSe/ZnSe/ZnS System erlaubt die gs-QD Synthese auf Basis von 4,4 nm Kernen. Diese CdSe/CdS gs-QD Probe hat einen vergleichbaren CdSe Kern, wie die CdSe/ZnSe/ZnS Materialien. Trotz der stark unterschiedlichen Absorption des ZnSe/ZnS verschalten

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

Systems ist der, mit der Emissionsrate verrechnete Wert, vergleichbar. Das System scheint aufgrund der kurzen Fluoreszenzlebensdauern trotz der schlechten Absorptionen ähnlich effektiv.

Das CdSe/Cd_xZn_{1-x}S System dagegen könnte bedingt mit den grün emittierenden Dot in Rod Strukturen verglichen werden. Diese besitzen einen noch kleineren Kern, was die Brightness der gs-QDs im Vergleich theoretisch zu gering bestimmt. Trotzdem ist sowohl die Brightness (3132) als auch der Kennwert X (68) für die gs-QDs deutlich größer. Grund hierfür ist die schlechte Quantenausbeute der Dot in Rods. Wäre diese für die letzte Dot in Rod Probe bei 58 %, wie die gs-QDs wäre die Brightness bei 1508 und der Kennwert X bei 54. Für 100 % QY wäre sie sogar bei einer Brightness von 2600 und einem Kennwert von 93. Wäre die gs-QD Probe bei 100 % würde sie eine Kennzahl von 117 erreichen.

Eine Erweiterung dieser Kennzahl mit der Halbwertsbreite der Emission oder der Reabsorption ist denkbar, hängt jedoch stark von der Anwendung ab. Ist eine sehr hohe Farbsättigung gewünscht oder wird das Emissionssignal durch schmale Filter, wie beispielsweise für Laseranwendungen begrenzt, kann die Halbwertsbreite ausschlaggebend sein.

6.3.3. Cadmiumgehalt

Für eine Anwendung von cadmiumhaltigen Materialien ist die Erfüllung der RoHS Richtlinie Voraussetzung. Diese besagt, dass der Cadmiumanteil nicht über 0,01 g% liegen darf. In Abbildung 6.49 sind Kompositmaterialien der cadmiumhaltigen gs-QD Materialien, die diesen Richtwert erfüllen, gezeigt. In Bild a) ist zu erkennen, dass die geringe Konzentration kein Ausschlusskriterium für die CdSe/CdS gs-QDs darstellt. Die Partikel zeigen auch in dieser Konzentration eine starke Fluoreszenz. Trotzdem fällt auf, dass das entwickelte cadmiumreduzierte CdSe/ZnSe/ZnS System eine sichtbar stärkere Helligkeit aufweist, da eine höhere Konzentration verwendet werden kann. Werden diese Partikel in einer Masse vergleichbar mit dem CdSe/CdS oder CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS System eingebracht sind die resultierenden Emissionen deutlich schwächer (siehe Abbildung 6.49 d) und e)).

Auch wenn die starke Leuchtkraft in c) herausragend ist, ist die Menge eingesetzter Partikel auch immer ein wichtiger Faktor. Für die hier dargestellten RoHS konformen Kompositmaterialien müssten für je 1 kg von a) 130 mg (CdSe/CdS), von b) 180 mg

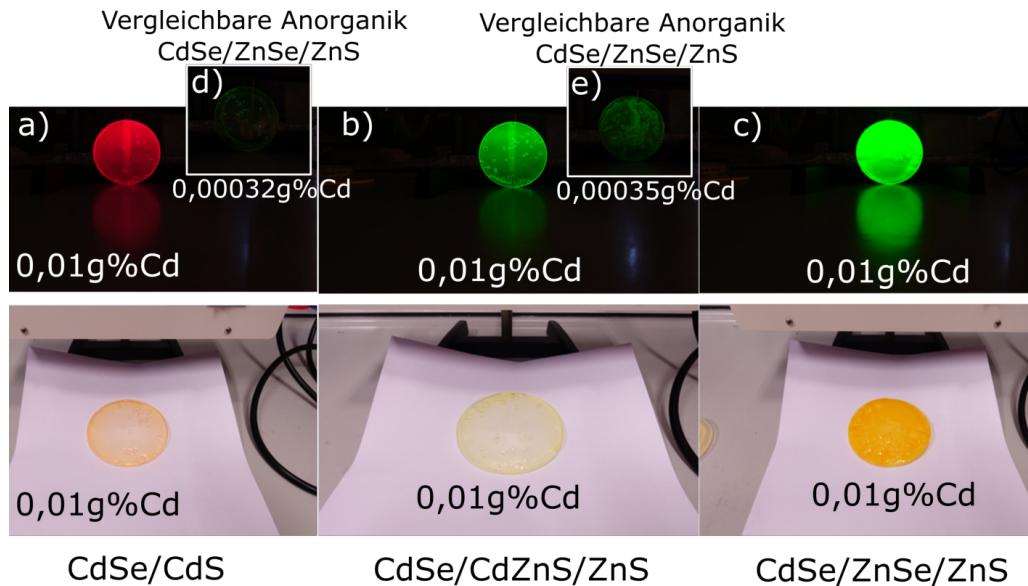


Abbildung 6.49.: Gezeigt sind die in dieser Arbeit entwickelten cadmiumhaltigen gs-QDs in a) bis c) eingestellt auf die maximal Mögliche Menge Cd nach RoHS Richtlinie (0,01 g% Cadmiumanteil) unter UV Anregung (oben) und Tageslicht (unten). Die Quantenpunkte sind mit der entsprechenden Menge Polymer als Verbundmaterial dargestellt. In a) sind die rot emittierenden CdSe/CdS gs-QDs, in b) die grün emittierenden CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS und in c) die ebenfalls grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs abgebildet. Abbildung d) und e) zeigen das Cd-reduzierte System mit dem gleichen Anorganikanteil, wie in a) bzw. b).

(CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS) und von c) 5090 mg (CdSe/ZnSe/ZnS) eingesetzt werden. Da pro Synthese etwa 500 mg produziert werden, wären die in c) dargestellte Menge nicht die Konzentration der Wahl, da so für 1 kg 10 Synthesen durchgeführt werden müssten.

6.3.4. Wirtschaftlichkeit der Synthese

Ob ein Material für die industrielle Verwendung interessant ist, entscheiden jedoch auch die Kosten der Synthese. Die hier entwickelten gs-QD Synthesen wurden mit Rücksicht darauf entwickelt. Die Synthese zur Produktion rot emittierender gs-QD Synthese kommt, bei einer Kostenaufstellung der Chemikalien und Verbrauchs materialien, auf etwa 45 € pro Gramm. Die Arbeitszeit beträgt pro Gramm 6,5 h. Mit drei Apparaturen ist es einer Person möglich in einer Woche bis zu 6 g zu produzieren. Kostenreduktion wurde vor allem durch das gezielte Verwenden von günstigen Chemikalien, dem Aufskalieren und der Zugabeautomatisierung der Synthese erreicht. Im Vergleich zu den Dot in Rod Strukturen aus dem kontinuierlichen Flussreaktor sind die Ausgangsverbindungen der gs-QDs deutlich günstiger. Anstel-

6.3. Vergleich der entwickelten gs-QD Materialien

le von teuren Phosphonsäuren, wie ODPA ($\sim 6,3 \text{ €}$ pro Gramm) werden Oleylamin (0,04 Cent pro Gramm) und Ölsäure (4,4 Cent pro Gramm) verwendet. Die Dot in Rod Synthese im kontinuierlichen Flussreaktor liegt hier pro Gramm bei rund 150 € Materialkosten.^[137] Die Darstellung der Dot in Rod Strukturen hat jedoch für Mengen über 9 g eine deutlich kürzere Arbeitszeit von 1,1 h pro Gramm. Um mit diesem Vorteil des kontinuierlichem Flussreaktor konkurrieren zu können müsste die gs-QD Synthese nochmal aufskaliert werden. Für im Forschungsumfeld oftmals relevante Mengen im 0,5 g bis 1 g Bereich ist die Synthese der gs-QDs hier jedoch wieder von Vorteil.

6.3.5. Abschließendes Fazit und Vergleich zur Literatur

Ein valider Vergleich zwischen Emittermaterialien setzt zunächst eine definierte Anwendungen voraus. Denn für verschiedene Anwendungen können deutlich abweichende Eigenschaften wichtig sein. Für einen per Elektrolumineszenz angeregten Quantenpunkt spielt die Absorption des Materials zum Beispiel keine wichtige Rolle. Auf der anderen Seite kann z.B. die Verarbeitung der Partikel limitierend sein.

Für die hier betrachtete Anwendung als Langzeitphotokonverter unter hohen Bestrahlungsintensitäten ist vor allem eine hohe Photostabilität wichtig. Unter den gewählten Bedingungen (eingetrocknet und an Luft) zeigen sich die rot emittierenden CdSe/CdS gs-QDs und die grün emittierenden CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS gs-QDs am stabilsten. Organische Farbstoffe dagegen verlieren ihre Emission bereits nach wenigen Tagen. Indiumphosphidbasierte und ZnSe verschalte Systeme verdunkeln sich bereits bei der Exposition an Luft.

Die Farbsättigung ist bei allen Nanopartikelsystemen, aufgrund des definierten Emissionssignals besser, als bei den organischen Farbstoffen. Besonders schmal sind die Emissionssignale der rot emittierenden CdSe/CdS gs-QDs mit großen CdSe Kernen und die der grün emittierenden CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs.

Als Maß für die Menge an benötigtem Emittermaterial bietet sich die Masse an, die für eine bestimmte optische Dichte benötigt wird. Dieser Wert kann zusammen mit den Produktionskosten eine gute Vergleichbarkeit liefern. Hier sind die rot emittierenden CdSe/CdS gs-QDs und die organischen Farbstoffe am ergiebigsten.

Darüber hinaus ist ein Vergleich über alle optische Eigenschaften, auf Basis der hier

Kapitel 6. Ergebnisse und Diskussion

vorgestellten Messwerte, nicht möglich. Ob ein System geeignet ist oder nicht stellt sich erst nach ausführlichen Tests mit einem Prototypen heraus.

Anhand der vorgestellten Messwerte können die hergestellten Systeme jedoch mit Partikeln aus der Literatur verglichen werden. Als rot emittierende Quantenemitter sind die hier dargestellten CdSe/CdS gs-QDs mit legirter Zwischenschicht in Kombination von Durchmesser (Absorption) und Quantenausbeute führend, siehe Tabelle 4.2 im Theorieteil. Die beiden grün emittierenden gs-QD Systeme können mit Hilfe der Tabelle 4.3 aus der Theorie zu den bisher entwickelten Emittermaterialien eingeordnet werden. Hier zeigt sich, dass insbesondere die über 14 nm durchmessenden CdSe/ZnSe/ZnS NP mit Quantenausbeuten von über 90 % und FWHM-Werten unter 20 nm hervorragende Emitter darstellen. Neuartig ist hierbei die Herstellung ohne das Verwenden eines bereits vorbehandelten CdZnSe Kerns. Aber auch das CdSe/Cd_xZn_{1-x}S/ZnS System ist mit der Kombination aus Emissionswellenlänge und Absorptionseigenschaft (Partikeldurchmesser) aufgrund der kleinen Kerne aus dem Flussreaktor einzigartig.

7. Ausblick

Die Entwicklung dieser Synthesen war durch mehrere Industrieprojekte motiviert. Diese zeigen bereits das große Interesse an den neuartigen Materialien. So wurden wiederholt mehrere Gramm für Prototypen und Testmessungen an Firmen verschickt. Ein nächster möglicher Schritt für eine industrielle Anwendung wäre die Verwendung von Cadmiumselenidkernen aus dem kontinuierlichem Flussreaktor, welche deutlich günstiger und in größerer Menge produzierbar sind. Auf Basis dieser Kerne müsste im Anschluss die Schalensynthese weiter aufskaliert werden.

Während dieser Arbeit fanden verschiedenste Kooperationen statt, um die gs-QDs in vielfältigen Anwendungen zu testen, siehe Abbildung 7.1. Vielversprechend zeigten sie sich dabei verkapselt als Zellmarker für HeLa Zellen, als elektrolumineszente Schicht in LEDs und als Farbumwandler. Für den Einsatz als Farbumwandler wurden die Partikel funktionalisiert und homogen in ein Polymer eingebbracht.

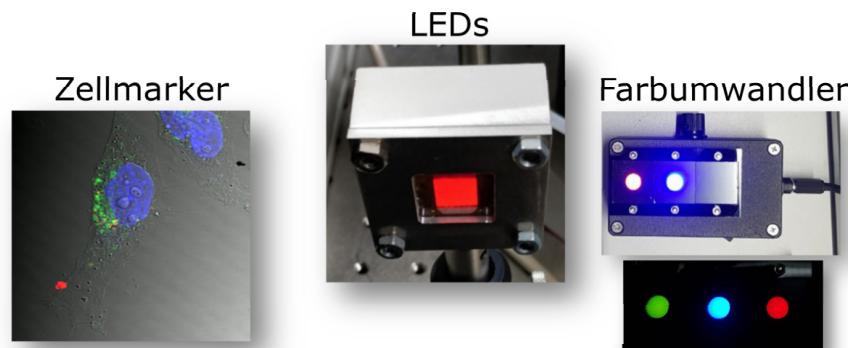


Abbildung 7.1.: Mögliche Anwendungsfelder für gs-QDs. Sowohl als Zellmarker, in LEDs und als Farbumwandler wurden die hier entwickelten Partikel bereits getestet. Die Bilder sind in Kooperationen entstanden und wurden für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Von Interesse ist insbesondere die Synthese für grün emittierende CdSe/ZnSe/ZnS gs-QDs. Grund hierfür ist der reduzierte Cadmiumanteil im Vergleich zum CdSe/Cd_xZn_{1-x}S Schalensystem. Die RoHS Bedingungen wären intrinsisch für einen Partikel mit 4,4 nm CdSe-Kern, 17,4 nm CdSe-Kern/ZnSe-Schale und 105 nm CdSe-

Kapitel 7. Ausblick

Kern/ZnSe-Schale/Silikaschale erfüllt. Die Hülle würde den Cadmiumanteil im System auf RoHS Niveau reduzieren. Für einen kleineren CdSe Kern wäre die Silikaschale deutlich geringer (2,5 nm / 17,4 nm / 60 nm). Dies sind 21 nm Schalendicke und damit durchaus realistisch. Durch eine Verkapselung könnte das luftempfindliche System zudem an Photostabilität gewinnen.

Nicht zuletzt ist auch die weitere Erforschung der Synthese in Hinblick auf die zu grundeliegenden Reaktionsmechanismen interessant. Das Verständnis über die Formierung des Kern/Schale Übergangs ist nicht abschließend geklärt, hat aber einen Einfluss auf die resultierenden optischen Eigenschaften. Als Methode hat sich hier die Raman-Spektroskopie als vielversprechend gezeigt. Eine ausführliche Studie ist hier in Arbeit.

8. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von langzeitstabilen Emittermaterialien für die Verwendung als Farbkonverter („color converter“) im Display. Dafür werden zwei verschiedene Emissionswellenlängen benötigt, rot und grün.

Als Ausgangspunkt wurde die Geometrie der dickschaligen Quantenpunkte („giant shelled Quantum Dots“) gewählt. Durch ihren großen Partikeldurchmesser besitzen diese Materialien einen großen Absorptionsquerschnitt. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch eine hohe Quantenausbeute, geringe Reabsorption und eine hohe Photostabilität aus. Die unterschiedlichen Emissionsfarben wurden durch verschiedene Materialkompositionen ermöglicht.

Für rot emittierende gs-QDs wurde ein System aus Cadmiumselenid (CdSe) und Cadmiumsulfid (CdS) verwendet. Im Vergleich zu herkömmlichen CdSe/CdS Kern/Schale Systemen wurden hier Synthesebedingungen für einen legierten Übergang vom Kern zur Schale verwendet. Ein so geformter Übergang wirkt sich positiv auf die optischen Eigenschaften aus. Die dafür entwickelte Syntheseroute umfasst eine innovative graduelle Zugabe der Vorläuferverbindungen und ein vorangegangenes „Anätzen“ der Kerne. Die Übergangsschicht wurde mittels Raman-Spektroskopie analysiert. Hier sind entsprechende Moden erkennbar, die auf eine legierte Schicht zwischen Kern und Schale hinweisen. Die mit dieser Methode synthetisierten gs-QDs besitzen einen Schalendurchmesser von 15 nm bei einer Quantenausbeute nahe eins. Diese Kombination wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Die Produktmenge der entwickelten Synthese konnte von 100 mg auf 800 mg pro Ansatz erweitert werden. Für das rot emittierende gs-QD System konnte herausgearbeitet werden, welchen Einfluss der Kerndurchmesser auf die optischen Eigenschaften hat. Es zeigte sich, dass größere Kerne die Lebensdauer von gs-QDs reduzieren können und schmalere Emissionsbanden von unter 22 nm erzeugen.

Auf Basis dieser für rot emittierende gs-QDs entwickelten Synthese wurde auch eine Syntheseroute für grün emittierende gs-QDs entwickelt. Dazu wurden zwei verschie-

Kapitel 8. Zusammenfassung

dene Systeme mit den Zusammensetzungen CdSe/Cd_xZn_{1-x}S und CdSe/ZnSe/ZnS verwendet. Das CdSe/Cd_xZn_{1-x}S System zeichnet sich durch eine sehr hohe Stabilität und Absorption aus. Dies konnte nur durch die Verwendung von sehr kleinen Cadmiumselenidkernen aus dem kontinuierlichen Flussreaktor erreicht werden. Das CdSe/ZnSe/ZnS System besitzt mit Quantenausbeuten nahe eins und sehr kurzen Lebensdauern eine hervorragende Helligkeit. Mit dem dazugehörigen Durchmesser von fast 16 nm und einem FWHM-Wert von 17 nm wurde dieses System bisher ebenfalls nicht publiziert. Zudem ist es durch den reduzierten Cadmium Anteil für Anwendungen besonders interessant.

Neben der Syntheseentwicklung wurde ein ausführlicher Vergleich der drei entwickelten Materialien untereinander aber auch zu Konkurrenzmaterialien, im Detail indiumphosphidbasierte Nanopartikel, stäbchenförmige CdSe/CdS Nanopartikel („Dot in Rod“) und organische Farbstoffe, durchgeführt. Die im Fokus dieser Arbeit stehende Photostabilität ist dabei für die hier entwickelten rot emittierenden CdSe/CdS gs-QDs und die grün emittierenden CdSe/Cd_xZn_{1-x}S gs-QDs am höchsten. Diese zeigen über 25 Tage nahezu keine Abnahme der Quantenausbeute unter intensiver Bestrahlung. Beide Partikelsysteme erfüllen somit die für diese Arbeit formulierte Zielsetzung. Diese Ergebnisse bilden die Basis für einen Übergang von der Grundlagenforschung in die Anwendung.

9. Eidesstattliche Erklärung

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, den 10. August 2022



.....
Sonja Krohn

10. Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Professor Alf Mews für die Übernahme des Erstgutachtens und Herrn Professor Horst Weller für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern möchte ich für die liebevolle Unterstützung und den langen Atem während meines gesamten Studiums danken.

Für viel Freude bei der Arbeit und viel Unterstützung mit Rat und Tat möchte ich dem gesamten Team Quantenmaterialien vom Fraunhofer CAN danken, welches mich seit meinem Hiwi Job in 2017 bis heute begleitet hat. Meiner langjährigen Bürokollegin und Freundin Öznur Tokmak danke ich insbesondere für die schönen Glühweinabende, die mir auch bei dem hundertsten Fehlschlag den Abend retteten.

Meinem Betreuer Jan Niehaus und Sören Becker möchte ich für viele hilfreiche Diskussionen aber vor allem für die vielen Durchhalteparolen und Motivationsansprachen danken.

Auch dem gesamten AK Mews möchte ich für die Unterstützung und viele lustige Teamevents meinen Dank aussprechen. Für Diskussionen und wissenschaftlichen Input möchte ich mich namentlich bei Christian Strelow, Philip Harder, Hans Werners, Charlotte Ruhmlieb und Jannik Rebmann bedanken.

Diese Arbeit wäre insbesondere ohne Dennis Bonatz nicht möglich gewesen, der maßgeblich an der Programmierung der Pumpen beteiligt war. Für technische Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Jan Flügge bedanken.

Für viel Fleiß und gute Ergebnisse möchte ich meinen Praktikanten Danica und Fabian danken. Für eine lange Zusammenarbeit und sehr viel tatkräftige Hilfe möchte ich mich auch bei Cem Güzel bedanken, der mir als Hiwi den Rücken freigehalten hat.

Kapitel 10. Danksagung

Für unzählige TEM Aufnahmen möchte ich mich bei Stefan Werner und Maria Lohse bedanken. Die XRD Aufnahmen wurden von Almut Barck, Margarethe Fritz und Eugen Klein aufgenommen, vielen Dank dafür! Mit schwerem Herzen möchte ich auch Andreas Kornowski danken, der für wertvolle Diskussionen und tolle Messungen immer zuhaben war und zukünftigen Generationen als Gesprächspartner mit seinem umfassenden Wissen leider für immer fehlen wird.

Ohne die Bereitstellung von alternativen Quantenmaterialien wäre das letzte Kapitel dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich bei Christian Castillo Delgadillo für die Dot in Rods, bei Öznur Tokmak und Carsten Ott für die roten Indiumphosphide und bei Herrn Armin Wedel vom IAP für die grünen Indiumphosphide und die organischen Farbstoffe herzlich bedanken.

Viel und gerne habe ich meine Partikel geteilt. Für spannende weiterführende Experimente möchte ich folgenden Kooperationspartnern danken: Marieke Eden, Marina Mutas, Arthur Feld, Sebastian Graf, Sandra Hinz, Alina Gawel, Christian Castillo Delgadillo, Ekaterina Salikhova, Christoph Schloen (LEDs), Yannic Stächelin, Florian Johst, Roman Kusterer, Michael Rütten und Adrian Greichgauer.

Für den furchtbarsten Teil, dem Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich ganz herzlich Jan Niehaus, Öznur Tokmak und Jannik Rebmann danken.

Mein Dank gilt außerdem dem Fraunhofer Talenta Programm, welches mich mit vielen interessanten Wissenschaftlerinnen bekannt gemacht hat und mir so neben der finanziellen Unterstützung auch wertvolle Freundschaften vermittelt hat.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei einem für mich ganz besonders wichtigen Menschen bedankten. Meinem Verlobten, der den gesamten Weg mit mir gegangen ist, mir immer Mut gemacht hat und für die nötige Ablenkung gesorgt hat, um den Kopf auch mal frei zu kriegen.

11. Literatur

- [1] R. P. Feynman. *There's plenty of room at the bottom*. 1960.
- [2] Rajib Ghosh Chaudhuri und Santanu Paria. »Core/Shell Nanoparticles : Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications«. In: (2012), S. 2373–2433.
- [3] C. de M. Donegá. *Nanoparticles*. Hrsg. von Celso de Mello Donegá. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, 40, 112f, 151, 153, 155.
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi. »Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites«. In: *Journal of the American Chemical Society* 115.19 (1993), S. 8706–8715.
- [5] L. E. Brus. »Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state«. In: *The Journal of Chemical Physics* 80.9 (1984), S. 4403–4409.
- [6] Katherine Bourzac. »Quantum dots go on display«. In: *Nature* 493.7432 (2013), S. 283.
- [7] Seth Coe-Sullivan u. a. »Quantum Dots for LED Downconversion in Display Applications«. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2.2 (2013), R3026–R3030.
- [8] Yufei Shu u. a. »Quantum Dots for Display Applications«. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 59.50 (2020), S. 22312–22323.
- [9] Yossi Efraim Panfil, Meirav Oded und Uri Banin. »Colloidal Quantum Nanostructures; Emerging Materials for Display Applications«. In: *Angewandte Chemie International Edition* (2017), S. 2–24.
- [10] V. LaMer und R. Dinegar. »Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols«. In: *Journal of the American Chemical* 72.8 (1950), S. 4847–4854.

11. Literatur

- [11] J. Jack Li u. a. »Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction«. In: *Journal of the American Chemical Society* 125.41 (2003), S. 12567–12575.
- [12] Renguo Xie u. a. »Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals«. In: *Journal of the American Chemical Society* 127.20 (2005), S. 7480–7488.
- [13] Dinesh C Agrawal. *Introduction to nanoscience and nanomaterials*. World Scientific Publishing Company, 2013, S. 1–556.
- [14] Celso de Mello Donegá. »Synthesis and properties of colloidal heteronano-crystals«. In: *Chem. Soc. Rev.* 40.3 (2011), S. 1512–1546.
- [15] Z. Adam Peng und Xiaogang Peng. »Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals«. In: *Journal of the American Chemical Society* 123.7 (2001), S. 1389–1395.
- [16] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons Inc, 2005, S. 517, 562, 565.
- [17] Alexander L. Efros. »Almost always bright«. In: *Nature Materials* 7.8 (2008), S. 612–613.
- [18] Brent Fisher u. a. »Room-Temperature Ordered Photon Emission from Multiexciton States in Single CdSe Core-Shell Nanocrystals«. In: *Physical Review Letters* 94.8 (2005), S. 087403.
- [19] F. T. Rabouw und C. de M. Donega. »Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals«. In: *Topics in Current Chemistry* 374.5 (2016), S. 58.
- [20] Shinae Jun und Eunjoo Jang. »Interfused semiconductor nanocrystals: Brilliant blue photoluminescence and electroluminescence«. In: *Chemical Communications* 1.36 (2005), S. 4616–4618.
- [21] Hyungsuk Moon u. a. »Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications«. In: *Advanced Materials* 31.34 (2019), S. 1–14.
- [22] Krishna P. Acharya u. a. »Elucidation of two giants: Challenges to thick-shell synthesis in CdSe/ZnSe and ZnSe/CdS Core/shell quantum dots«. In: *Journal of the American Chemical Society* 137.11 (2015), S. 3755–3758.

- [23] Wenli Guo u. a. »Photoluminescence Blinking and Biexciton Auger Recombination in Single Colloidal Quantum Dots with Sharp and Smooth Core/Shell Interfaces«. In: *Journal of Physical Chemistry Letters* 12.1 (2021), S. 405–412.
- [24] *Web of Knowledge*. URL: www.webofknowledge.com.
- [25] A. Rehfeld R. Katschmann, R. Kranold. »Optical Anomaly of small Particles in Glasses«. In: *Phy. Stat. Sol.* 161 (1977), S. 1977.
- [26] D. J. Norris u. a. »Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots«. In: *Physical Review B* 53.24 (1996), S. 16347–16354.
- [27] Al. L. Efros u. a. »Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states«. In: *Physical Review B* 54.7 (1996), S. 4843–4856.
- [28] M. Nirmal u. a. »Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals«. In: *Nature* 383.6603 (1996), S. 802–804.
- [29] Z. A. Peng und X. Peng. »Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor«. In: *Journal of the American Chemical Society* 123.1 (2001), S. 183–184.
- [30] L. Qu, Z. A. Peng und X. Peng. »Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals«. In: *Nano Letters* 1.6 (2001), S. 333–337.
- [31] W William Yu und Xiaogang Peng. »Noncoordinating Solvents : Tunable Reactivity«. In: *Communications* 114.13 (2002), S. 2368–2371.
- [32] Lianhua Qu und Xiaogang Peng. »Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth«. In: *Journal of the American Chemical Society* 124.9 (2002), S. 2049–2055.
- [33] Dmitri V. Talapin u. a. »Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture«. In: *Nano Letters* 1.4 (2001), S. 207–211.
- [34] Jan Steffen Niehaus. »Aufbau und Charakterisierung einer mikroreaktions-technischen Anlage zur Produktion von Nanopartikeln«. In: (2012), S. 240.
- [35] W. William Yu u. a. »Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals«. In: *Chemistry of Materials* 15.14 (2003), S. 2854–2860.

11. Literatur

- [36] Jacek Jasieniak u. a. »Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots«. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113.45 (2009), S. 19468–19474.
- [37] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin und A. P. Alivisatos. »X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface«. In: *Journal of Physical Chemistry* 98.15 (1994), S. 4109–4117.
- [38] Su Huai Wei und Alex Zunger. »Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals«. In: *Applied Physics Letters* 72.16 (1998), S. 2011–2013.
- [39] Carlos Segarra u. a. »Influence of Polytypism on the Electronic Structure of CdSe/CdS and CdSe/CdSe Core/Shell Nanocrystals«. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.11 (2017), S. 6386–6392.
- [40] Margaret A. Hines und Philippe Guyot-Sionnest. »Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals«. In: *Journal of Physical Chemistry* 100.2 (1996), S. 468–471.
- [41] Dmitri V. Talapin u. a. »CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals«. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108.49 (2004), S. 18826–18831.
- [42] Jun Jie Hao, Juan Zhou und Chun Yang Zhang. »A tri-n-octylphosphine-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method to synthesize multilayered core–shell CdSe–ZnS quantum dots with extremely high quantum yield«. In: *Chemical Communications* 49.56 (2013), S. 6346–6348.
- [43] Junjie Hao u. a. »A facile route to synthesize CdSe/ZnS thick-shell quantum dots with precisely controlled green emission properties: towards QDs based LED applications«. In: *Scientific Reports* 9.1 (2019), S. 1–8.
- [44] Xiaogang Peng u. a. »Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility«. In: *Journal of the American Chemical Society* 119.30 (1997), S. 7019–7029.
- [45] Yongchi Tian u. a. »Coupled Composite CdS/CdSe and Core Shell Types of (CdS)CdSe and (CdSe)CdS Nanoparticles«. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.21 (1996), S. 8927–8939.
- [46] Klaus Boldt u. a. »Synthesis of highly luminescent and photo-stable, graded shell CdSe/CdxZn1-xS nanoparticles by in situ alloying«. In: *Chemistry of Materials* 25.23 (2013), S. 4731–4738.

- [47] Ivo Mekis u. a. »One-pot synthesis of highly luminescent CdSe/CdS core-shell nanocrystals via organometallic and "greenerchemical approaches«. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107.30 (2003), S. 7454–7462.
- [48] Florencio Garcia-Santamaria u. a. »Suppressed Auger Recombination in Giant-Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance«. In: *Nano Letters* 9.10 (2009), S. 3482–3488.
- [49] Peter Reiss, Joël Bleuse und Adam Pron. »Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion«. In: *Nano Letters* 2.7 (2002), S. 781–784.
- [50] H. Hartmann. »On the growth of hexagonal ZnSe single crystals«. In: *Kristall und Technik* 5.4 (1970), S. 527–534.
- [51] Qinghui Zeng u. a. »Highly luminescent CdSe/ZnSe core-shell quantum dots of one-pot preparation in octadecene«. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8.3 (2008), S. 1346–1349.
- [52] E. H. Kisi und M. M. Elcombe. » u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction«. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* 45.12 (1989), S. 1867–1870.
- [53] Peter Reiss, Myriam Protiere und Liang Li. »Core/Shell Semiconductor Nanocrystals«. In: *Small* 5.2 (2009), S. 154–168.
- [54] H. Sowa. »On the mechanism of the pressure-induced wurtzite- to NaCl-type phase transition in CdS: an X-ray diffraction study«. In: *Solid State Sciences* 7.1 (2005), S. 73–78.
- [55] P. Reiss u. a. »Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type: Preparation and optical studies«. In: *Synthetic Metals* 139.3 (2003), S. 649–652.
- [56] Xiongbin Wang, Jiahao Yu und Rui Chen. »Optical Characteristics of ZnS Passivated CdSe/CdS Quantum Dots for High Photostability and Lasing«. In: *Scientific Reports* 8.1 (2018), S. 1–7.
- [57] Shasha Xu u. a. »Effect of shell thickness on the optical properties in CdSe/CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS and CdSe/CdS/ZnxCd_{1-x}S/ZnS core/multishell nanocrystals«. In: *Journal of Physical Chemistry C* 115.43 (2011), S. 20876–20881.
- [58] Yon Lo Vegard. »Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfüllung der Atome«. In: *Journal of Materials Science* 1.1 (1921), S. 79–90.

11. Literatur

- [59] Hanan Osman u. a. »One-step hot injection synthesis of gradient alloy Cd_xZn_{1-x}S_ySe_{1-y} quantum dots with large-span self-regulating ability«. In: *Journal of Luminescence* 206 (2019), S. 565–570.
- [60] Yongfen Chen u. a. »“Giant” Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking«. In: *Journal of the American Chemical Society* 130.15 (2008), S. 5026–5027.
- [61] Benoit Mahler u. a. »Towards non-blinking colloidal quantum dots«. In: *Nature Materials* 7.8 (2008), S. 659–664.
- [62] Nicolas Mahler, Benoit Lequeux und Benoit Dubertret. »Ligand-Controlled Polytypism of Thick-Shell CdSe/CdS Nanocrystals«. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.3 (2009), S. 953–959.
- [63] Ou Chen u. a. »Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking«. In: *Nature Materials* 12.5 (2013), S. 445–451.
- [64] Marco Cirillo u. a. »“Flash” Synthesis of CdSe/CdS Core–Shell Quantum Dots«. In: *Chemistry of Materials* 26.2 (2013), S. 1154–1160.
- [65] S. Christodoulou u. a. »Synthesis of highly luminescent wurtzite CdSe/CdS giant-shell nanocrystals using a fast continuous injection route«. In: *Journal of Materials Chemistry C* 2.17 (2014), S. 3439.
- [66] Emile Drijvers u. a. »Revisited Wurtzite CdSe Synthesis: A Gateway for the Versatile Flash Synthesis of Multishell Quantum Dots and Rods«. In: *Chemistry of Materials* 28.20 (2016), S. 7311–7323.
- [67] Margaret Chern u. a. »Shell thickness effects on quantum dot brightness and energy transfer«. In: *Nanoscale* 9.42 (2017), S. 16446–16458.
- [68] Tangi Aubert u. a. »Homogeneously alloyed CdSeS quantum dots: An efficient synthesis for full optical tunability«. In: *Chemistry of Materials* 25.12 (2013), S. 2388–2390.
- [69] George E. Cragg und Alexander L. Efros. »Suppression of auger processes in confined structures«. In: *Nano Letters* 10.1 (2010), S. 313–317.
- [70] Wan Ki Bae u. a. »Controlled alloying of the core-shell interface in CdSe/CdS quantum dots for suppression of auger recombination«. In: *ACS Nano* 7.4 (2013), S. 3411–3419.
- [71] Yan He u. a. »Suppression of the Auger Recombination Process in CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals«. In: *ACS Omega* 4.5 (2019), S. 9198–9203.

- [72] Haiguang Zhao u.a. »Tailoring the interfacial structure of colloidal giant quantum dots for optoelectronic applications«. In: *Nanoscale* 10.36 (2018), S. 17189–17197.
- [73] Norman Tschirner u.a. »Interfacial alloying in CdSe/CdS heteronanocrystals: A Raman spectroscopy analysis«. In: *Chemistry of Materials* 24.2 (2012), S. 311–318.
- [74] Yagnaseni Ghosh u.a. »New Insights into the Complexities of Shell Growth and the Strong Influence of Particle Volume in Nonblinking “Giant” Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots«. In: *Journal of the American Chemical Society* 134.23 (2012), S. 9634–9643.
- [75] Joel Van Embden, Jacek Jasieniak und Paul Mulvaney. »Mapping the optical properties of CdSe/CdS heterostructure nanocrystals: The effects of core size and shell thickness«. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.40 (2009), S. 14299–14309.
- [76] Ki Heon Lee u.a. »Over 40 cd/A efficient green quantum dot electroluminescent device comprising uniquely large-sized quantum dots«. In: *ACS Nano* 8.5 (2014), S. 4893–4901.
- [77] Wan Ki Bae u.a. »Highly Efficient Green-Light-Emitting Diodes Based on CdSe@ZnS Quantum Dots with a Chemical-Composition Gradient«. In: *Advanced Materials* 21.17 (2009), S. 1690–1694.
- [78] Partha Maity u.a. »Impact of one step alloying on the carrier relaxation and charge separation dynamics of Cd_xZn_{1-x}Se graded nanocrystals«. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 388 (2020), S. 112131.
- [79] Xinhua Zhong u.a. »A facile route to violet- to orange-emitting Cd_xZn_{1-x}Se alloy nanocrystals via cation exchange reaction«. In: *Nanotechnology* 18.38 (2007).
- [80] Huaibin Shen u.a. »Phosphine-free synthesis of Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe/ZnSe_xS_{1-x}/ZnS core/multishell structures with bright and stable blue-green photoluminescence«. In: *Journal of Materials Chemistry* 21.16 (2011), S. 6046–6053.
- [81] Jonathan S. Steckel u.a. »Color-saturated green-emitting QD-LEDs«. In: *Angewandte Chemie - International Edition* 45.35 (2006), S. 5796–5799.
- [82] Hujia Cao u.a. »Design and Synthesis of Antiblinking and Antibleaching Quantum Dots in Multiple Colors via Wave Function Confinement«. In: *Journal of the American Chemical Society* 138.48 (2016), S. 15727–15735.

11. Literatur

- [83] Yucheng Yuan u. a. »Cu-Catalyzed Synthesis of CdZnSe-CdZnS Alloy Quantum Dots with Highly Tunable Emission«. In: *Chemistry of Materials* 31.7 (2019), S. 2635–2643.
- [84] European Parliament und Council of the European Union. »Commision delegated directive (EU) 2015/863 of 31 March 2015 amending Annex II to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards the list of restricted substances«. In: *Official Journal of the European Union* L137.1907 (2015), S. 10–12.
- [85] Xiao Jin u. a. »Thick-shell CdZnSe/ZnSe/ZnS quantum dots for bright white light-emitting diodes«. In: *Journal of Luminescence* 229.October 2020 (2021), S. 117670.
- [86] Esther Groeneveld u. a. »Tailoring ZnSe–CdSe Colloidal Quantum Dots via Cation Exchange: From Core/Shell to Alloy Nanocrystals«. In: *ACS Nano* 7.9 (2013), S. 7913–7930.
- [87] James R. McBride u. a. »Role of shell composition and morphology in achieving single-emitter photostability for green-emitting "giant" quantum dots«. In: *Journal of Chemical Physics* 152.12 (2020).
- [88] Ki Heon Lee u. a. »Highly efficient, color-pure, color-stable blue quantum dot light-emitting devices«. In: *ACS Nano* 7.8 (2013), S. 7295–7302.
- [89] Bing Xu u. a. »One pot synthesis of thick shell blue emitting CdZnS/ZnS quantum dots with narrow emission line width«. In: *Optical Materials Express* 10.5 (2020), S. 1232.
- [90] Junsang Cho u. a. »Highly efficient Blue-Emitting CdSe-derived Core/Shell Gradient Alloy Quantum Dots with Improved Photoluminescent Quantum Yield and Enhanced Photostability«. In: *Langmuir* 33.15 (2017), S. 3711–3719.
- [91] Peter Reiss, Sophie Carayon und Joël Bleuse. »Large fluorescence quantum yield and low size dispersion from CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals«. In: *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 17.1-4 (2003), S. 95–96.
- [92] Sung Jun Lim u. a. »Brightness-equalized quantum dots«. In: *Nature Communications* 6 (2015).

- [93] D. Geißler u. a. »Excitation wavelength dependence of the photoluminescence quantum yield and decay behavior of CdSe/CdS quantum dot/quantum rods with different aspect ratios«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.19 (2017), S. 12509–12516.
- [94] Ute Resch-Genger u. a. »Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels«. In: *Nature Methods* 5.9 (2008), S. 763–775.
- [95] Kenton Leigh, Jennifer Bouldin und Roger Buchanan. »Effects of exposure to semiconductor nanoparticles on aquatic organisms«. In: *Journal of Toxicology* 2011 (2011).
- [96] Sang Yun Bang u. a. »Technology progress on quantum dot light-emitting diodes for next-generation displays«. In: *Nanoscale Horizons* 6.2 (2021), S. 68–77.
- [97] Francesco Todescato u.a. »Engineering of semiconductor nanocrystals for light emitting applications«. In: *Materials* 9.8 (2016), S. 1–28.
- [98] Warren C.W. Chan und Shuming Nie. »Quantum dot bioconjugates for ultra-sensitive nonisotopic detection«. In: *Science* 281.5385 (1998), S. 2016–2018.
- [99] M Bruchez u.a. »Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels«. In: *Science (New York, N.Y.)* 281.5385 (1998), S. 2013–2016.
- [100] Wolfgang J. Parak, Teresa Pellegrino und Christian Plank. »Labelling of cells with quantum dots«. In: *Nanotechnology* 16.2 (2005).
- [101] M. Orrit und J. Bernard. »Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal«. In: *Physical Review Letters* 65.21 (1990), S. 2716–2719.
- [102] Michael J. Saxton und Ken Jacobson. »Single Particle Tracking: Applications to Membrane Dynamics«. In: *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* 26.1 (1997), S. 373–399.
- [103] Jyoti K. Jaiswal u. a. »Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates«. In: *Nature Biotechnology* 21.1 (2003), S. 47–51.
- [104] Enrico Klotzsch und Gerhard J. Schütz. »A critical survey of methods to detect plasma membrane rafts«. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 368.1611 (2013), S. 20120033.
- [105] Luigi Carbone u. a. »Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach«. In: *Nano Letters* 7.10 (2007), S. 2942–2950.

11. Literatur

- [106] Xiaogang Peng u.a. »Shape Control of CdSe Nanocrystals«. In: 404.March 2000 (2000), S. 59–61.
- [107] Alexandra Hinsch u.a. »Fluorescence Quantum Yield and Single-Particle Emission of CdSe Dot/CdS Rod Nanocrystals«. In: *Journal of Physical Chemistry C* 123.39 (2019), S. 24338–24346.
- [108] Dmitri V. Talapin u.a. »Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality«. In: *Nano Letters* 3.12 (2003), S. 1677–1681.
- [109] Christian Ippen, Tonino Greco und Yohan Kim. »Color tuning of indium phosphide quantum dots for cadmium-free quantum dot light-emitting devices with high efficiency and color saturation«. In: *Journal of the Society for Information Display* (2015), S. 285–293.
- [110] GESTIS-Stoffdatenbank. URL: <http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (besucht am 15.03.2018).
- [111] C. Wolter. »CdSe/CdS Quantum DotRods: Die Optimierung ihrer Synthese und der Verkapselung in Diblockcopolymermizellen für die biomedizinische Anwendung sowie die Schaltbarkeit der Emission für den Einsatz in Lichtemittierenden Dioden«. Diss. Universität Hamburg, 2015.
- [112] Zheng Li und Xiaogang Peng. »Size/Shape-Controlled Synthesis of Colloidal CdSe Quantum Disks: Ligand and Temperature Effects«. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.17 (2011), S. 6578–6586.
- [113] J. Wang et al. »Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications«. In: *Nanotechnology* 17.19 (2006), S. 4995–4998.
- [114] Howard F. McMurdie u.a. »Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship«. In: *Powder Diffraction* 1.3 (1986), S. 265–275.
- [115] W. Ulrich, F., Zachariasen. »Cadmium sulfide - α , Zinc sulfide - α «. In: *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 62 (1925), S. 260–273.
- [116] Young Shin Park u.a. »Effect of Interfacial Alloying versus volume Scaling on Auger Recombination in Compositionally Graded Semiconductor Quantum Dots«. In: *Nano Letters* 17.9 (2017), S. 5607–5613.
- [117] Geonhee Cho u.a. »Ion exchange: an advanced synthetic method for complex nanoparticles«. In: *Nano Convergence* 6.1 (2019).

- [118] Masaki Saruyama u. a. »Spontaneous Formation of Wurzite-CdS/Zinc Blende-CdTe Heterodimers through a Partial Anion Exchange Reaction«. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.44 (2011), S. 17598–17601.
- [119] Francesco Todescato u. a. »Investigation into the heterostructure interface of CdSe-based core-shell quantum dots using surface-enhanced raman spectroscopy«. In: *ACS Nano* 7.8 (2013), S. 6649–6657.
- [120] Klaus Boldt. »Raman spectroscopy of colloidal semiconductor nanocrystals«. In: *Nano Futures* 6.1 (2022), S. 012003.
- [121] Yadong Yin und a Paul Alivisatos. »Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface.« In: *Nature* 437.7059 (2005), 664–670, Seite 11.
- [122] Degui Kong u. a. »Shell-Thickness-Dependent Biexciton Lifetime in Type i and Quasi-Type II CdSe@CdS Core/Shell Quantum Dots«. In: *Journal of Physical Chemistry C* 122.25 (2018), S. 14091–14098.
- [123] Maxwell P. Hoffman u. a. »Mapping the effect of geometry on the radiative rate in core/shell QDs: Core size dictates the conduction band offset«. In: *RSC Advances* 11.57 (2021), S. 35887–35892.
- [124] Elsa Cassette u. a. »Colloidal CdSe/CdS dot-in-plate nanocrystals with 2D-polarized emission«. In: *ACS Nano* 6.8 (2012), S. 6741–6750.
- [125] Aaron Puzder u. a. »The Effect of Organic Ligand Binding on the Growth of CdSe Nanoparticles Probed by Ab Initio Calculations«. In: *Nano Letters* 4.12 (2004), S. 2361–2365.
- [126] Gary A. Beane, Ke Gong und David F. Kelley. »Auger and Carrier Trapping Dynamics in Core/Shell Quantum Dots Having Sharp and Alloyed Interfaces«. In: *ACS Nano* 10.3 (2016), S. 3755–3765.
- [127] Korneeva. »No Title«. In: *Soviet physics / Crystallography (Engl. Transl.)* 6 (1962), S. 505.
- [128] Xiaoming Wen u. a. »Temperature dependent spectral properties of type-I and quasi type-II CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals«. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14.10 (2012), S. 3505–3512.
- [129] Narine Moses Badlyan u. a. »Thermal expansion of colloidal CdSe/CdS core/shell quantum dots«. In: *Physical Review B* 99.19 (2019), S. 195425.
- [130] Fraunhofer IAP. URL: https://www.iap.fraunhofer.de/de/Forschungsbereiche/Funktionale_PolymerSysteme/funktionsmaterialien_bau-elemente.html.

11. Literatur

- [131] Reyhaneh Toufanian u. a. »Correlating ZnSe Quantum Dot Absorption with Particle Size and Concentration«. In: *Chemistry of Materials* 33.18 (2021), S. 7527–7536.
- [132] Rachod Boonsin u. a. »Optical Properties and Reliability Studies of Gradient Alloyed Green Emitting $(\text{CdSe})_x(\text{ZnS})_{1-x}$ and Red Emitting $(\text{CuInS}_2)_x(\text{ZnS})_{1-x}$ Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes«. In: *ACS Photonics* 5.2 (2018), S. 462–470.
- [133] Quanqin Dai, Chad E. Duty und Michael Z. Hu. »Semiconductor-Nanocrystals-Based White Light-Emitting Diodes«. In: *Small* 6.15 (2010), S. 1577–1588.
- [134] Hui Chuan Cheng, Shin Tson Wu und Ilan Ben-David. »Five-Primary-Color LCDs«. In: *IEEE/OSA Journal of Display Technology* 6.1 (2010), S. 3–7.
- [135] Joseph R. Lakowicz. *General features of protein fluorescence*. Springer, 2006, S. 9.
- [136] Yannic U. Staechelin u. a. »Carrier localization in zero-dimensional and one-dimensional CdSe-CdS heterostructures«. In: *Journal of Chemical Physics* 156.6 (2022), S. 061102.
- [137] Daniel Nef. »Erweiterung und Optimierung der kontinuierlichen Synthese von Kern/Schale/Schale Halbleiter- Nanopartikeln durch mikrofluidische Hochtemperatur-Komponenten«. Diss. 2013.
- [138] A. R. West. *Solid state chemistry and it's applications*. (student), West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2014, S. 276–280.
- [139] Sonja Krohn. »Synthese von multidimensionalen CdSe/CdS Kern/Schale Systemen und deren optische Charakterisierung«. Diss. Hamburg, 2018.
- [140] James M. Howe Brent Fultz. »Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer«. In: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 1–59.
- [141] P. Atkins und J. Paula. *Physical Chemistry*. 8. Edition. Oxford University Press, 2010, 430–433, 484(Raman), 492, 1006, 551(PL Spektro.)
- [142] Aaron R. Johnson u.a. »Absolute photoluminescence quantum efficiency measurement of light-emitting thin films«. In: *Review of Scientific Instruments* 78.9 (2007), S. 2007–2009.
- [143] C. V. Raman und K. S. Krishnan. »A new type of secondary radiation«. In: *Nature* 121.3048 (1928), S. 501–502.

-
- [144] Jiabin Cui u. a. »Colloidal quantum dot molecules manifesting quantum coupling at room temperature«. In: *Nature Communications* 10.1 (2019).

A. Anhang

A.1. Charakterisierungsmethoden

Es folgen die in der Arbeit hauptsächlich verwendeten Charakterisierungsmethoden.

A.1.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Nanostrukturen ist das Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Mit dem TEM ist es möglich, Informationen über die Morphologie und Struktur von nanoskaligen Materialien zu erhalten. Hierfür wird ein Elektronenstrahl beschleunigt und mit elektromagnetischen Linsen auf die Probe fokussiert. Die geringe Wellenlänge des Elektronenstrahls ermöglicht dabei die hohe Auflösung. Die Wellenlänge (λ) hängt von der Beschleunigungsspannung (U_B) der Anode ab, siehe Formel A.1.^[138] Dabei ist e die Elementarladung, m_0 die Masse eines Elektrons und h das Planksche Wirkungsquantum.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U_B}} \quad (\text{A.1})$$

Anders als bei einem optischen Mikroskop limitiert die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung beim TEM nicht das Auflösungslimit. Es hängt vielmehr von dem technischen Aufbau wie den elektromagnetischen Linsen ab (Abbildung A.1).

Die Elektronen werden thermisch aus einem Lanthanhexaborid Kristall (Kathode) emittiert und mit einer Spannung zur Anode beschleunigt. Anschließend werden sie mit elektromagnetischen Linsen auf die Probe fokussiert. Der Elektronenstrahl interagiert mit der Probe. Der transmittierte Anteil wird durch mehrere Linsen vergrößert (Objektivlinse, Zwischenlinse und die Projektionslinse) und auf einem fluoreszierenden Schirm sichtbar gemacht.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, können verschiedene Prozesse stattfinden. Elektronen können gestreut werden. Diese Elektronen fehlen im Transmissionsstrahl anschließend. Es kommen elastisch und inelastisch gestreute Elektronen vor, wobei elastisch gestreute Elektronen ihre kinetische Energie nicht verändern, sondern nur

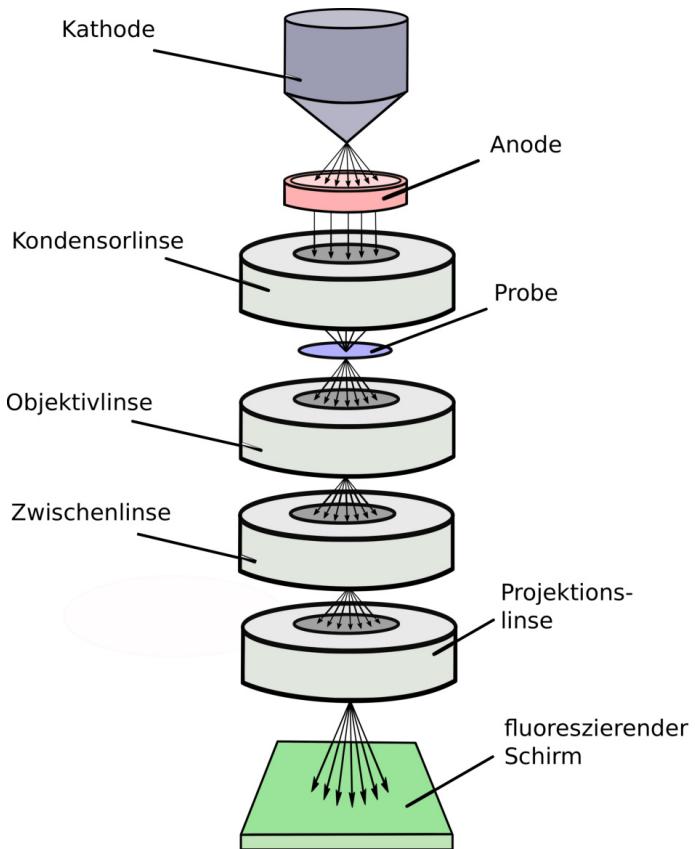


Abbildung A.1.: Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskopes. Die Elektronen werden in der Kathode emittiert, durch die Anode beschleunigt und mit dem Linsensystem bis zum abbildenden Schirm fokussiert. Die Probe ist nach der Kondensorlinse angebracht.

ihre Richtung. Bereiche mit hoher Elektronendichte führen zu einer erhöhten Anzahl gestreuter Elektronen. Diese Bereiche erscheinen in der Abbildung auf dem Fluoreszenzschirm dunkler.^[138] Kontrast entsteht im TEM daher durch die unterschiedliche Elektronendichte und nicht allein durch die Schichtdicke. Zudem hängt der Kontrast kristalliner Strukturen zusätzlich von der Orientierung der Bragg-Ebenen zum Elektronenstrahl ab. Durch Beugungseffekte und damit Auslöschung können diese Strukturen wie sehr dichtes Material erscheinen.

Bei inelastisch gestreuten Elektronen findet eine Energieumwandlung statt. Ein Teil oder die gesamte Energie des Elektrons kann auf die Atome der Probe übertragen werden. Dabei können Effekte wie Ionisation, Emission eines Photons oder Phonons auftreten. Die unterschiedlichen Prozesse sind in Abbildung A.2 gezeigt.

Der Effekt der Ionisation kann zur Elementbestimmung genutzt werden, da das ausgesandte Röntgenphoton eine elementspezifische Energie besitzt.^[138]

Für eine erfolgreiche Bildaufnahme ist eine möglichst von Organik befreite Probe

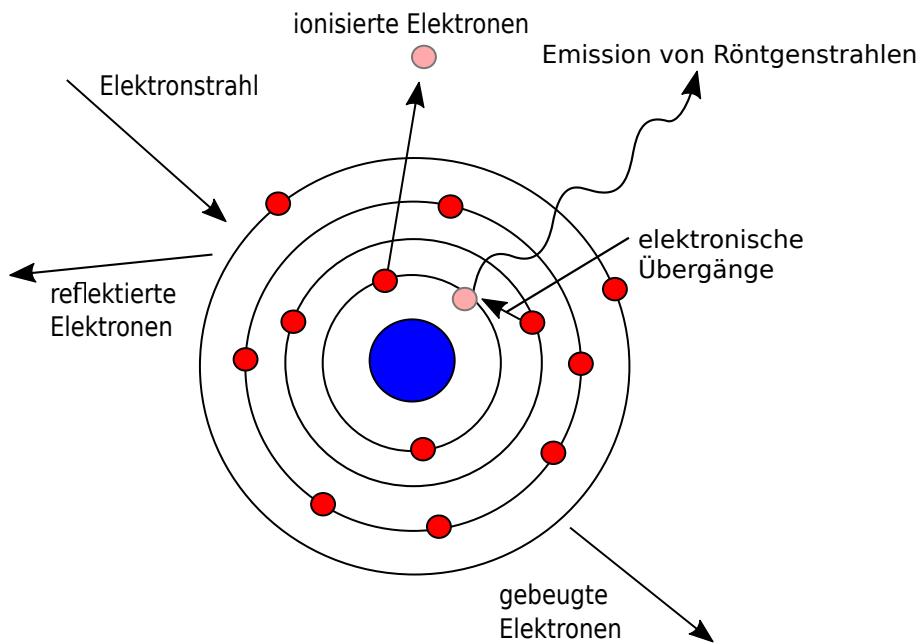


Abbildung A.2.: Der einfallende Elektronenstrahl überträgt seine Energie an Elektronen der Schale. Dies führt zu mehreren Effekten einschließlich der Emission von Röntgenstrahlung.

mit geringer Schichtdicke der Probe ($\leq 100 \text{ nm}$) erforderlich. Kolloidale Proben werden stark verdünnt auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfergitter getropft.^[139]

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Bilder mit atomarer Auflösung können mit einem hochauflösendem TEM erzeugt werden. Der Kontrast wird hier durch die Abweichung der Phasen nach dem Durchdringen des Objektes generiert und nicht, wie in der regulären TEM Aufnahme, durch die Veränderung der Amplitude. Es wird also weniger die Abschwächung der Strahlung, sondern viel mehr die Eigenschaft des jeweiligen Materials die Elektronenwellen zu brechen dargestellt. In sehr dünnen Strukturen ist diese Eigenschaft des Phasenkontrastes aussagekräftiger als der Abschwächungskoeffizient.

Das S-TEM steht für Rastertransmissionselektronenmikroskopie. Es ist in der Lage Kontrast in Abhängigkeit der Dicke des Materials zu liefern. Hierfür wird die Probe mit dem Elektronenstrahl abgerastert und die transmittierten Elektronen abgebildet.^[139]

Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie

Um die Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen, können die Elektronenbeugungsbilder energiegefiltert aufgenommen werden. Hierfür werden nur inelastisch gestreute Elektronen ausgewählter Energien verwendet.

A.1.2. Röntgendiffraktometrie

Mit einem Röntgendiffraktogramm (XRD) ist es möglich Aussagen über die Kristallstruktur der Probe zu treffen. Kristalline Festkörper haben eine sich wiederholende Anordnung der Atome. Ausgehend von einer Basis ist ein kristalliner Körper durch Translation dieser beschreibbar. Diese Periodizität kann im XRD abgebildet werden. Voraussetzung ist, dass der Röntgenstrahl und der Abstand der sich wiederholenden Kristallebenen in der selben Größenordnung liegen (siehe Abbildung A.3). Strahlung, die nicht an der ersten Kristallebene gestreut wird, dringt tiefer in die Kristallstruktur vor und ein Teil wird an der zweiten Ebene gestreut. Bei kristallinen Materialien interferieren diese Strahlengänge positiv miteinander, da die Phasendifferenz ein Vielfaches der einfallenden Wellenlänge ist. Destruktive Interferenz von nicht kristallinen Bereichen verringert die Signalstärke. In Formel A.2 ist die Abhängigkeit der Beugung am Kristallgitter zur Ebene dargestellt.

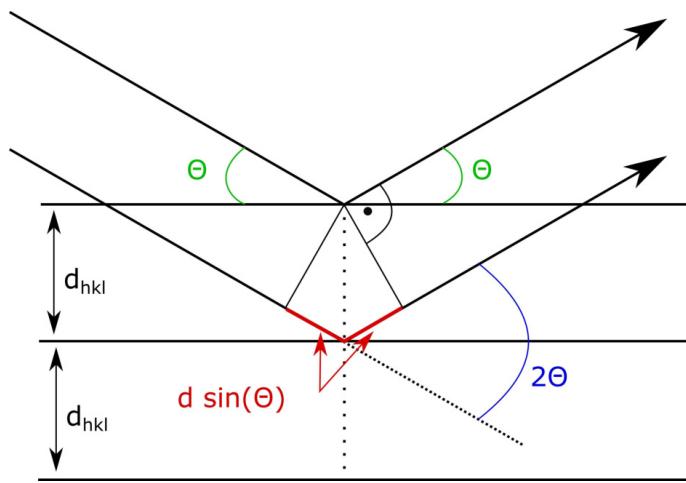


Abbildung A.3.: Veranschaulicht ist das Braggsche Gesetz an zwei Kristallebenen.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (\text{A.2})$$

λ repräsentiert hierbei die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, n die Anzahl der Interferenzen, d der Abstand der Atomlagen und θ der Glanzwinkel zwischen Strahl und Ebene. Die Formel A.2 beschreibt den Gangunterschied des einfallenden Strahls zum ausgehenden Strahl als Vielfaches von $2d \cdot \sin(\theta)$. Der Abstand der Atomlagen d kann in Abhängigkeit zu ihrer Richtung variieren.

Die Notation für den Abstand der jeweiligen Kristallfacetten ist die folgende:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{A.3})$$

Hier ist d_{hkl} der Gitterabstand der jeweiligen Richtung (h, k, l) und a_0 die Länge der Einheitszelle.^[16]

Für polykristalline Proben wird das Debye-Scherrer Diffraktometer verwendet. Es besteht aus einer Röntgenquelle, einem Monochromator (Blenden), einem Goniometer und einem Detektor, veranschaulicht in Abbildung A.4.

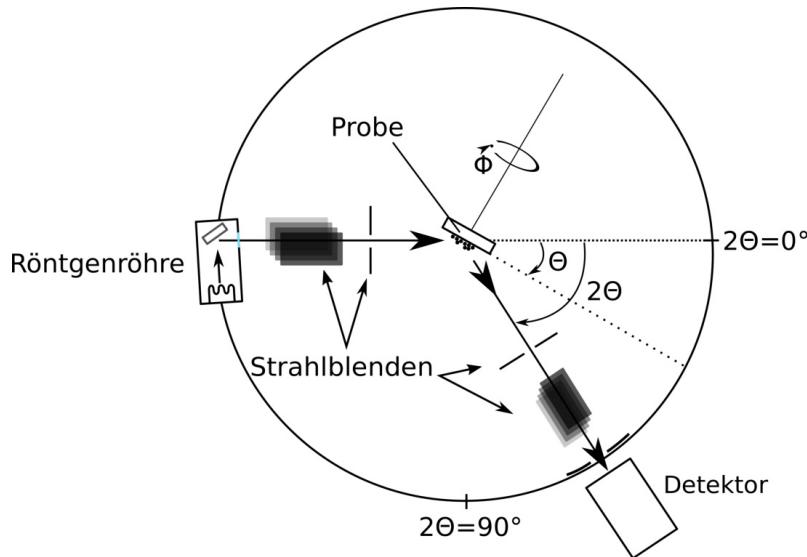


Abbildung A.4.: Aufbau eines Röntgenpulverdiffraktometers. Im Zentrum ist die Probe eingebaut. Der Röntgenstrahl trifft nach dem Passieren eines Monochromators und einer Blende auf die Probe und die reflektierten Anteile werden in Abhängigkeit zu ihrem Winkel detektiert.^[140]

In dem Diffraktometer werden zunächst Elektronen durch thermische Emission einer Kathode auf das Target beschleunigt. Dort entstehen Röntgenquanten durch Ionisation. Der entstehende Röntgenstrahl tritt durch ein Berylliumfenster und wird durch Blenden horizontal und vertikal auf die Probe fokussiert. Der Strahl wird dort gestreut und erneut abgeblendet. Die Probe wird in Abhängigkeit zum Detektor (2θ) mit Hilfe eines Goniometers bewegt.

Bei der Beugung an Nanostrukturen stellen sich die Reflexe entlang der quantisierten Richtungen nicht definiert dar. Die destruktive Interferenz ist in diesen Materialien limitiert durch die Anzahl der atomaren Schichten. Bei einer geringen Anzahl dieser Brechungsebenen sind die Reflexe der Gitterebenen daher verbreitert. Aus der Verbreiterung der Reflexe kann auf die Anzahl der Kristallebenen geschlossen werden.^[140]

Die Größe des Nanokristalls kann mit der Debye-Scherer-Gleichung berechnet werden. Dabei ist H_B die Halbwertsbreite (FWHM) des Reflexes, K der Formfaktor

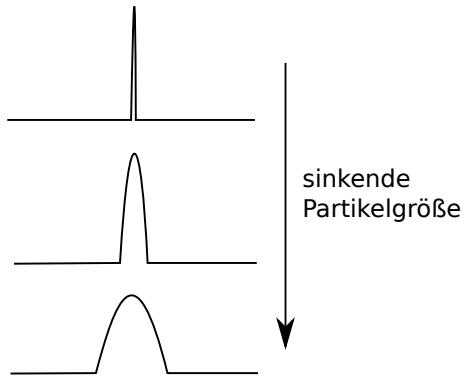


Abbildung A.5.: Die Halbwertsbreite des Reflexes skaliert mit der Anzahl der Kristallebenen, also mit der Größe eines Nanopartikels.^[140]

(0,89 - 1,39), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, D der Durchmesser der Partikel und θ die Winkelzugehörigkeit des Reflexes.

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda}{D(\theta) \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{A.4})$$

Mehrdimensionale Nanostrukturen können bei der Aufnahme eines Diffraktogramms sogenannte „Textureffekte“ aufweisen. Diese resultieren daraus, dass sich auf dem Messträger Vorzugsorientierungen ergeben. Die nach Debye-Scherer erfolgte Größenberechnung wird hiervon nicht beeinflusst, wohl aber die Intensitätsverteilung der Reflexe.^[113]

Für die Messung wird auf einem Siliziumwafer eine sichtbare Schicht der kolloidalen Probe eingetrocknet.^[139]

A.1.3. UV-Vis-Spektroskopie

Die Extinktion eines Materials kann mit einem UV/Vis-Spektrometer gemessen werden. Hierfür wird die Probe mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen durchstrahlt und die eingehende mit der ausgehenden Intensität der jeweiligen Wellenlänge verglichen. Anstelle von Extinktion wird im folgenden oft einfach „Absorption“ verwendet. Dies ist nicht korrekt, da die eigentlich gemessene Extinktion auch Streuung beinhaltet.

Die theoretische Basis bildet das Lambert-Beer Gesetz (Formel A.5). Es korreliert die Absorption mit der Konzentration der Partikel in Lösung.^[141] Es beschreibt die Proportionalität der Absorption (A) zur Konzentration (c) der absorbierenden Spezies. Hierbei ist l die Durchgangslänge, ϵ der Extinktionskoeffizient, I_0 die eingehende Strahlintensität und I die Intensität nach dem Passieren der Probe.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (\text{A.5})$$

Der Quotient $\frac{I}{I_0}$ ist die Transmission (T), also das Licht, welches die Probe passiert ohne absorbiert zu werden. Die UV-Vis-Spektroskopie ist eine relative Methode. Voraussetzung für ein gutes Messergebnis ist eine nicht streuende, homogene Probe.

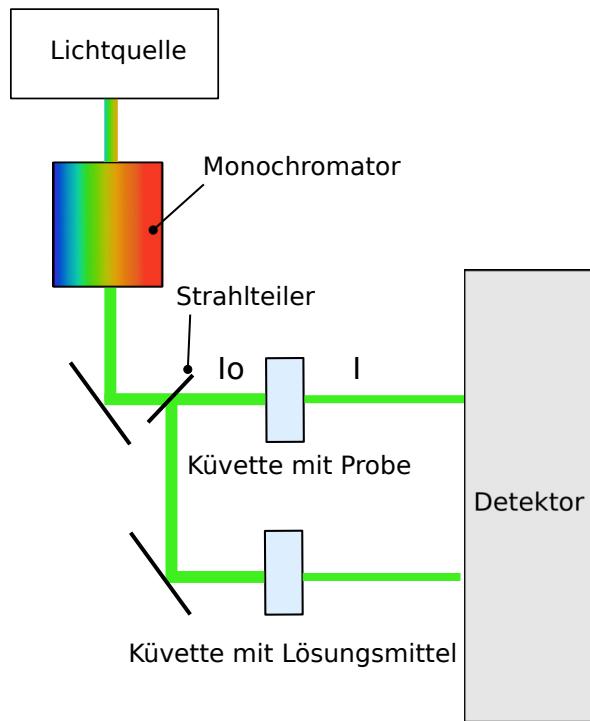


Abbildung A.6.: Aufbau eines UV/Vis Spektrometers mit Lichtquelle, Monochromator und Detektor. Der Anregungstrahl wird vom Strahlteiler geteilt und zur Probe und der Referenz (Lösungsmittel) geleitet.^[141]

Ein UV/Vis-Spektrometer besteht aus einer Lichtquelle, einem Monochromator und einem Detektor (z.B. Photomultipliervorrichtung, CCD oder einer Photodiode). Der Monochromator stimmt das Licht über den eingestellten Messbereich durch, sodass die Intensität als Funktion der Wellenlänge gemessen werden kann, siehe Abbildung A.6.

Absorption findet statt, wenn die Energie des eingestrahlten Lichts ausreicht, um ein Elektron anzuregen. Die Energie steht wie in der in Formel A.6 beschriebenen Abhängigkeit zur Wellenlänge λ des Lichts:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{A.6})$$

Hier ist h die Planksche Konstante, ν die Frequenz und c die Lichtgeschwindigkeit.

Für die Charakterisierung von Nanopartikeln liefert das UV-Vis-Spektrum viele Informationen. Die Größenverteilung von Nanopartikeln ist mit der halben Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums (HWHM-Wert) korrelierbar. Ein breites Absorptionsmaximum kann also ein Indiz für eine breite Größenverteilung sein. Zusätzlich kann über die 2009 von Jasieniak^[36] verbesserte Peng-Formel^[35] die mittlere Größe der Partikel und die Konzentration der Probe angenähert werden, hier am Beispiel für CdSe gezeigt (Formel A.7).

$$D_{CdSe} = 59,60816 - 0,54736\lambda + 1,8873 \cdot 10^{-3}\lambda^2 - 2,85743 \cdot 10^{-6}\lambda^3 + 1,62974 \cdot 10^{-9}\lambda^4 \quad (\text{A.7})$$

Dabei wird für λ die Lage des 1. Absorptionsmaximum in Nanometern eingesetzt. Für die Bestimmung der Konzentration (siehe Formel A.8) wird zusätzlich die Extinktion ϵ von CdSe benötigt. Diese kann mit Formel A.9 anhand der Lage des 1. Absorptionsmaximums berechnet werden.

$$[CdSe](M) = \frac{Abs}{l(cm)\epsilon_{1S}(M^{-1}cm^{-1})} \cdot \frac{\Delta E_{1S,HWHM}(eV)}{0,06} \quad (\text{A.8})$$

$$\epsilon_{1S}(M^{-1}cm^{-1}) = 155507 + 6,67054 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-\frac{E_{1S}}{0,10551}) \quad (\text{A.9})$$

Für $\Delta E_{1S,HWHM}$ wird die halbe Halbwertsbreite (HWHM) des Absorptionsmaximums eingesetzt und für E_{1S} wird das erste Absorptionsmaximum in Elektronenvolt eingesetzt.^[139]

A.1.4. Emissionsspektroskopie

Bei der Emissionsspektroskopie wird die Probe, wie bei der Absorptionsspektroskopie, mit einer elektromagnetischen Welle angeregt. Die eingestrahlten Photonen regen die Elektronen der Probe an. Nach der Anregung eines Ladungsträgers ins Leitungsband können verschiedene Prozesse stattfinden. Das entstandene Exziton kann rekombinieren und ein Photon aussenden oder das angeregte Elektron kann in einem nicht abgesättigten Zustand „gefangen“ werden. Der Prozess für strahlende Rekombination wird Fluoreszenz genannt. Die Prozesse sind in Abbildung A.7 veranschaulicht.

Dabei relaxiert das Elektron zunächst zum energetisch niedrigsten Zustand im Leitungsband (phononische Relaxation), um dann über die Bandlücke mit seinem Loch zu rekombinieren (elektronische Relaxation). Ein „gefangenes“ Elektron kann zu ver-

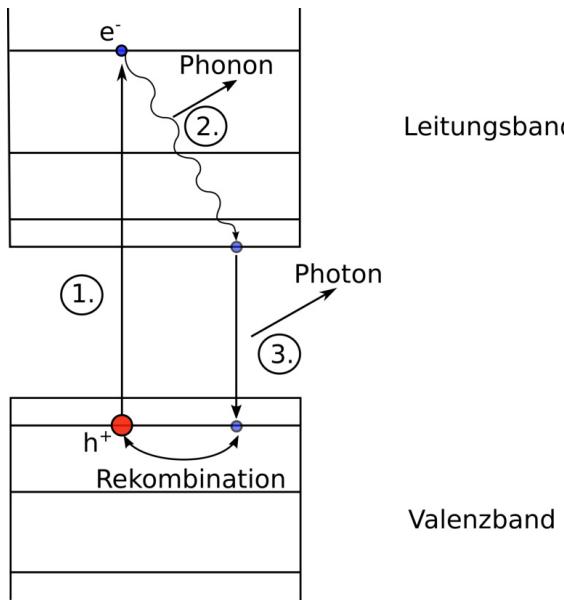


Abbildung A.7.: Generierung eines Exzitons (1.), Relaxation an die Bandkante (2.), Rekombination und Emission eines Photons (3.).

zögerter Fluoreszenz führen oder zu nichtstrahlender Relaxation. Die Energie (E) eines emittierten Photons ist durch Formel A.10 gegeben.^[141]

$$E = h \cdot \nu = |E_1 - E_2| \quad (\text{A.10})$$

Dabei ist ν die Frequenz des emittierten Photons, h das planksche Wirkungsquantum, E_1 das Energieniveau im Leitungsband und E_2 das Energieniveau des Valenzbandes.

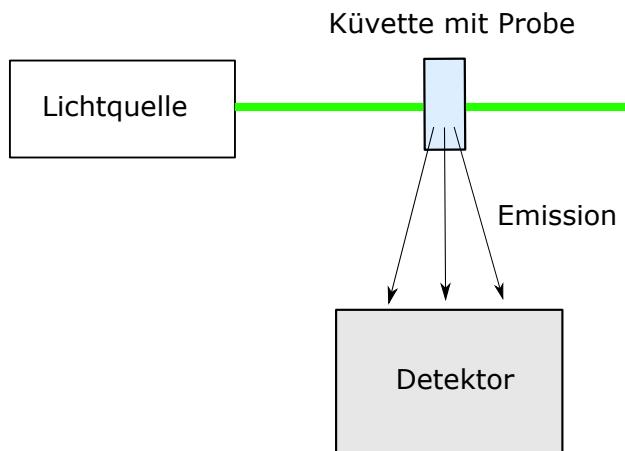


Abbildung A.8.: Aufbau eines Emissionsspektrometer.^[141]

Im Messaufbau ist der Anregungsstrahl orthogonal zum Detektor ausgerichtet, sie-

he Abbildung A.8. So wird nur das von der Probe emittierte Licht (Fluoreszenz) gemessen.

Das emittierte Licht der Probe kann dabei in der Wellenlänge von der Anregungs-wellenlänge variieren, da durch das Relaxieren zur Leitungsbandkante ein Teil der Energie als Phononen abgegeben wird (Stokes Shift). Die Fluoreszenz tritt direkt nach Anregung auf und ist im Gegensatz zur Phosphoreszenz eine spontane Emis-sion.

Für die Messungen von CdSe/CdS Strukturen wurde eine Anregungswellenlänge von 350 nm gewählt, damit sowohl die Emission von nanostrukturiertem CdSe (Festkörper-emission: 716 nm), sowie die von CdS (Festkörper-emission: 512 nm) im Spektrum sichtbar ist. Diese Werte sind hier relevant, da CdS ein mögliches Nebenprodukt in der hier behandelten Synthese sein kann.^[4, 139]

A.1.5. Absolute Quantenausbeutemessung

Mithilfe der Ulbrichtkugel kann die Quantenausbeute bestimmt werden. Die Quan-tenausbeute (Φ) ist das Verhältnis der strahlenden Zerfallsrate (k_r) zur Summe aller Zerfallsraten einschließlich nicht strahlender Zerfallsraten (k_{nr}).

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \quad (\text{A.11})$$

Einfach ausgedrückt beschreibt sie das Verhältnis von emittierten (N_{em}) zu absorbierten Lichtquanten (N_{abs}).

Die Bestimmung der Quantenausbeute mit einer Ulbrichtkugel ist eine absolute Messmethode im Vergleich zur Messung gegen einen fluoreszierenden Farbstoff. Der Strahlengang ist analog zur Emissionsspektroskopie. Die Probe befindet sich hier jedoch in der Mitte einer 360° umschließenden Hohlkugel, mit einer möglichst ideal diffus reflektierenden Innenbeschichtung, siehe Abbildung A.9.

Dabei ist entscheidend, dass der Reflexionsgrad von der Wellenlänge unabhängig ist und die Öffnungen zum Ein- und Ausgang der Strahlen möglichst klein sind. Die-se werden in der Theorie als unendlich klein betrachtet. Für die Bestimmung der Quantenausbeute sind drei Messvorgänge notwendig. Zuerst muss die Anzahl aller möglichen Anregungsphotonen bestimmt werden, indem eine Leermessung durchgeführt wird. Als zweites muss die Emission durch sekundäre Photonen gemessen werden. Hierfür wird die Probe außerhalb des Strahls in der Ulbrichtkugel gemessen (sekundäre Emission). Zuletzt wird die Probe direkt im Strahl vermessen (primäre



Abbildung A.9.: Die verwendete Ulbrichtkugel von Innen. Zu sehen sind die obere Halbkugel (links) und die untere Halbkugel (rechts) mit ihrer stark reflektierenden Beschichtung.

und sekundäre Emission wird gemessen). Die absolute Quantenausbeute wird aus den drei Messungen wie in Gleichung Formel A.12 bestimmt.

$$\Phi = \frac{E_{in}(\lambda) - (1 - \alpha) \cdot E_{out}(\lambda)}{\chi_{leer}(\lambda) \cdot \alpha} \quad (\text{A.12})$$

$$\alpha = \frac{\chi_{out}(\lambda) - \chi_{in}(\lambda)}{\chi_{out}(\lambda)} \quad (\text{A.13})$$

Hierbei ist E das Integral der jeweiligen Fluoreszenzintensität (ein- bzw. ausgehend) gemessen bei einer bestimmten Wellenlänge. Die Anregungswellenlänge ist dabei so gewählt, dass sie zur Anregung der Elektronen ausreicht. α sei die Absorption und χ die integrale Anregungsintensität.^[142]

Die Ulbrichtkugel hat den Vorteil, dass auch streuende oder polarisierende Proben vermessen werden können.^[139]

A.1.6. Lebensdauer Spektroskopie

Für die Bestimmung von Lebensdauern muss die Probe zunächst durch einen Laserpuls angeregt werden. Die anschließend von der Probe ausgesandten Photonen werden mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung erfasst.

Die Intensität ($I(t)$) der emittierten Photonen einer photolumineszenten Probe nach

Anhang A. Anhang

vorangegangener Anregung folgt dem Zerfallsgesetz und hat die in Formel A.14 gezeigte Form eines exponentiellen Zerfalls.

$$I(t) = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + \dots \quad (\text{A.14})$$

Mit dem Signal wird ein Histogramm der registrierten Photonen über die Zeit nach vorangegangener Anregung aufgenommen. Ein Modell ist in Abbildung A.10 dargestellt. Anhand dieser Zerfallskurve kann eine mittlere Lebensdauer der Ladungsträger bestimmt werden. Diese Fluoreszenzlebensdauer gibt an, wie lange ein Ladungsträger nach Erzeugung durchschnittlich bis zur Rekombination benötigt.

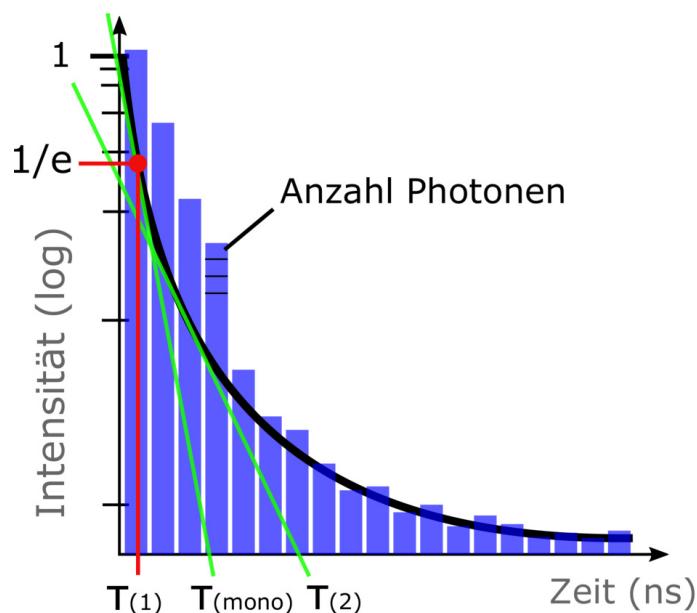


Abbildung A.10.: Gezeigt ist ein Schema einer Photolumineszenzzerfallskurve. Der exponentielle Abfall entspricht den im Detektor gezählten Photonen nach der Anregung. Die Position der Lebensdauer eines monoexponentiellen Zerfalls der Ladungsträger ist gekennzeichnet und befindet sich bei $1/e$ (rot). Für bi-exponentielle Zerfälle können zwei Lebenszeiten bestimmt werden. Diese sind anhand der Geraden (grün) veranschaulicht.

Da nicht immer nur ein Zustand mit einer (monoexponentiellen) Lebensdauer gemessen wird, ist es sinnvoll die durchschnittliche Lebensdauer (τ_{ave}) der generierten Ladungsträger mit Hilfe eines passenden exponentiellen Fits und Formel A.15 aus diesen Messungen zu bestimmen. Die Werte für A_i und τ_i werden über die normierten Kurven ermittelt. Ob ein mono-, bi- oder tri-exponentieller Fit verwendet wird, muss anhand der Zerfallskurve evaluiert werden. Die Anzahl der Terme gibt Aufschluss über die Anzahl der beteiligten Prozesse.

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2} \quad (\text{A.15})$$

Für einen monoexponentiellen Fit entspricht die Lebensdauer der Zeit bis das Signal auf 1/e gefallen ist, siehe Schema in Abbildung A.10. Die Lebensdauer eines Ladungsträgers hängt von der Bandstruktur beziehungsweise der Überlappung der Wellenfunktionen ab. Bei heterogenen Nanokristallen kommt es auch auf die Staffelung der Bandstrukturen an. Für Systeme mit ungesättigten Oberflächen oder Fehlstellen ergeben sich zudem kurze Lebensdauern, wenn das angeregte Exziton nicht strahlend rekombinieren kann. Aber wiederum resultieren auch lange Lebensdauern, wenn die Ladungsträger „gefangen“ werden und verzögert rekombinieren.

Der reziproke Wert der Lebensdauer τ ist die Summe der Rekombinationsrate der nicht strahlenden k_{nr} und strahlenden Übergänge k_r , siehe Formel A.16.

$$\frac{1}{\tau} = k_{nr} + k_r \quad (\text{A.16})$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination mit einer bestimmten Lebensdauer (am Beispiel für τ_1) kann mit Formel A.17 berechnet werden. Dafür werden die Werte der angepassten Exponentialfunktion für die Amplituden (A_1 und A_2) eingesetzt.^[139]

$$P(\tau_1) = \frac{A_1 \cdot \tau_1}{A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2} \quad (\text{A.17})$$

A.1.7. Raman Spektroskopie

Die Raman Spektroskopie^[143] eignet sich für alle Proben, die eine veränderbare Polarisation des Rotations- oder Schwingungszustandes haben. Für die Messung wird die Probe mit monochromatischen Licht bestrahlt und das gestreute Licht (Raman Streuung) detektiert. Betrachtet werden Frequenzunterschiede zwischen einfallendem und gemessenem Licht. Dieses inelastisch gestreute Licht entsteht durch Interaktion und hat ihren Ursprung in Rotations/ Schwingsungs/ Phononen oder Spin-Flip Prozessen der Probe. Das lässt auf Eigenschaften, wie Kristallinität, Kristallorientierung, Zusammensetzung, Verspannung, Temperatur, Relaxation oder Dotierung schließen. Bildlich beschrieben trifft das Photon aus dem Anregungsstrahl auf einen Dämpfer oder eine gespannte Feder wenn es zur Interaktion mit der Probe kommt, diese stellen die Prozesse der Probe dar und nehmen oder geben dem Photon Energie. Das gemessene Licht wird als Stokes (energetisch niedriger) oder Anti-Stokes Strahlung (energetisch höher) bezeichnet. Neben dieser in Stokes und

Anti-Stokes aufgeteilter Raman Streuung wird ein Großteil des Lichts elastisch gestreut (Rayleigh-Streuung).^[141] Die Verschiebung der Frequenzen der unterschiedlichen Streustrahlungen sind in Abbildung A.11 veranschaulicht.

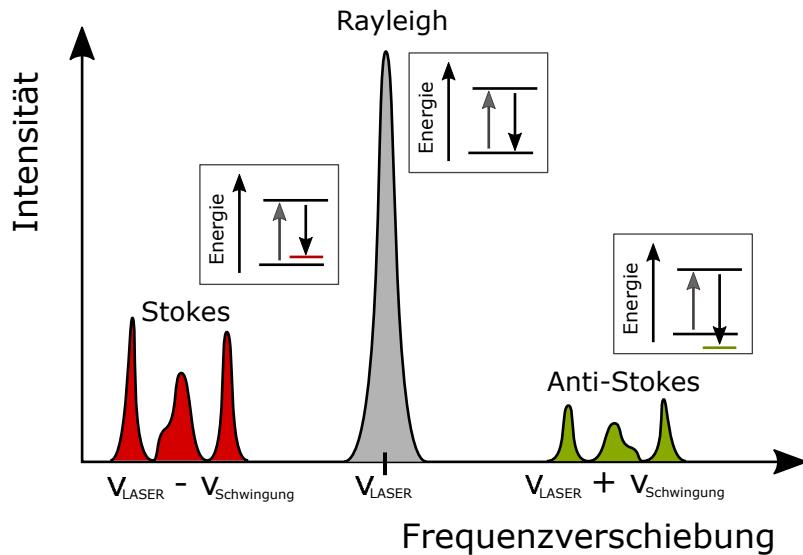


Abbildung A.11.: Darstellung der Frequenzunterschiede von Stokes, Antistokes und Rayleigh gestreutem Licht zum Anregungslicht.

Da die Raman Streuung im Vergleich zur Rayleigh Streuung nur etwa 10^{-6} der Intensität darstellt muss die Frequenz des Anregungslichts durch optische Filter entfernt werden und ein orthogonale Anordnung des Detektors zum einfallenden Licht gewählt werden.

A.1.8. Comsol Berechnungen

Die theoretischen Berechnungen des Wellenfunktionsüberlappes, der Bandlücke sowie der daraus resultierenden Energie wurden „COMSOL Multiphysics“ durchgeführt. Verwendet wurde die Effektive Massennäherung und die Finite Elemente Methode, wie in der Veröffentlichung der Gruppe von Uri Banin beschrieben mit den dort genannten Konstanten für CdSe und CdS.^[144]

Sonja Krohn

Hoheluftchaussee 19
20253 Hamburg
Tel.: +49 (0)151 50563659
Email: sonja_krohn@web.de



Ausbildung

Abschluss	Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) (Datum der Disputation: 13. Mai 2022)
Juli 2018 – Apr. 2022	Promotion an der Universität Hamburg, Fachbereich Physikalische Chemie Thema: " <i>Syntheseentwicklung und Charakterisierung von langzeitstabilen Quantenmaterialien für neuartige optoelektronische Anwendungen</i> "
Abschluss	Master of Science
Okt. 2015 – Apr. 2018	Studium Nanowissenschaften (M.Sc.), Department für Physik der Universität Hamburg Thema: " <i>Synthese von multidimensionalen CdSe/CdS Kern/Schale Systemen und deren optische Charakterisierung</i> "
Abschluss	Bachelor of Science
Okt. 2012 – Okt. 2015	Studium Nanowissenschaften (B.Sc.), Department für Physik der Universität Hamburg Thema: " <i>Optimization of ZnSe – CdSe cation exchange reaction for kinetic studies on CFD</i> "

Berufserfahrung

Ab April 2022	Innovationsmanagerin bei IWS-Nord GmbH
Juli 2018 – März 2022	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer Institut für angewandte Nanotechnologie in der Abteilung für Quantenmaterialien
Hilfswissenschaftliche Minijobs	6 Monate Mitarbeit im Institut für Nanostruktur- und Festkörperphysik (INF, Prof. Blick), Arbeit mit flüssigem Helium, Montage/ Vermessen von Feldeffektmembranen für Massenspektrometer; 6 Monate Hilfstätigkeiten im Zentrum für angewandte Nanotechnologie (CAN GmbH), Aufreinigung von verschiedenen Nanopartikeln

Fremdsprachen

Englisch	Sehr gut in Wort und Schrift (B1)
Spanisch	Schulkkenntnisse (3 Jahre)
Latein	großes Latinum

Weitere Qualifikationen

EDV	Text- und Tabellenverarbeitung (LaTex/ MS Office, Origin), 3D Zeichnen (Inventor-Autodesk)
Programmierkenntnisse	Labview, Python, MatLab
Sachkundebescheinigung	Umfassende Sachkunde nach §5 der Chemikalien-Verbotsverordnung (BGBl. I S. 867) & Sachkunde im Pflanzenschutz gemäß Pflanzenschutz-Sachkundeverordnung (BGBl. I S. 1752)
Lehrerfahrungen	Betreuung eines Grundlagen-Laborpraktikums sowie eines weiterführenden Versuchs inklusive Seminarleitung

Lebenslauf

Wissenschaftliche Beiträge

Vorträge & Poster

Wissenschaftliche Vorträge auf Konferenzen
(Trends in Nanotechnology, NanoPlus), Science
Slam (HH-HIS Innovation Summit), Poster (DPG)

Veröffentlichungen

Staechelin, Yannic U.; Deffner, Michael; Krohn, Sonja; Castillo Delgadillo, Christian; Niehaus, Jan Steffen; Lange, Holger; “*Carrier localization in zero-dimensional and one-dimensional CdSe–CdS heterostructures*”, The Journal of Chemical Physics, **2022**, doi: 10.1063/5.0079619

Krohn, Sonja; Schlicke, Hendrik; Niehaus, Jan Steffen; “*Giant shell quantum dots for color conversion and as active material in qleds*”, Digest of Technical Papers - SID International Symposium, **2020**, doi: 10.1002/sdtp.14123

Fortbildungen

Projektmanagement

PMI – Projektmanagement Praxiswissen (FhG)

Engagement und außerberufliche Aktivitäten

2012 – 2016

Ehrenamtliche Betreuung von Jugendreisen als
ausgebildete Jugendleiterin

2011 – 2015

Ehrenamtliche Trainerin beim 1.SC Norderstedt

2012 – 2013

Ehrenamtliche Begleitung von Freizeitgruppen mit
geistig oder körperlich behinderten Menschen



Hamburg, den 10. August 2022