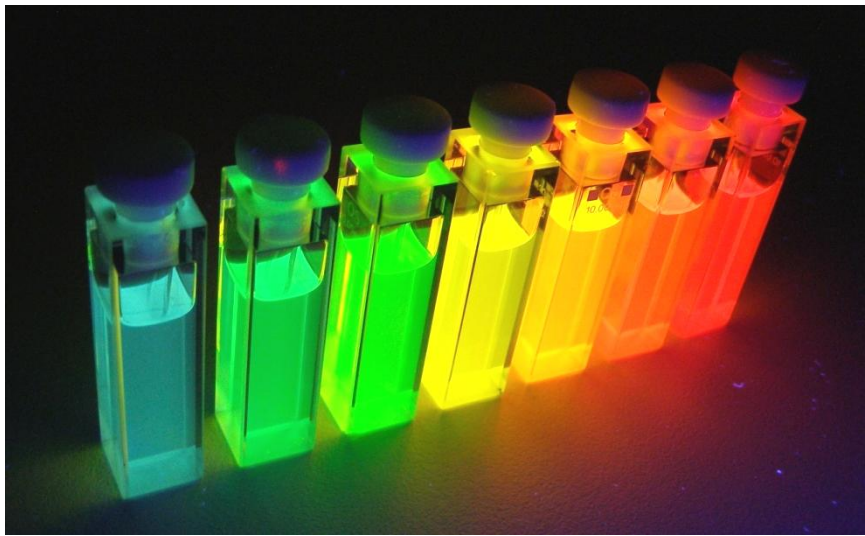


**Erweiterung und Optimierung der kontinuierlichen
Synthese von Kern/Schale/Schale Halbleiter-
Nanopartikeln durch mikrofluidische
Hochtemperatur-Komponenten**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
im Department Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Daniel Neß

Hamburg, Oktober 2013

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde von Januar 2009 bis Oktober 2012 unter Betreuung von Prof. Dr. Horst Weller am Centrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) GmbH in Hamburg durchgeführt.

1. Gutachter Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter Prof. Dr. Alf Mews

Letzte mündliche Prüfung am 28.11.2013

*Für meine
Fltern.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen und Theorie	3
2.1	Halbleiter-Nanopartikel	3
2.1.1	Struktur von Quantum Dots	5
2.1.1.1	Halbleiter-Nanopartikel: der Kern	5
2.1.1.2	Ansätze zum Schutz des Kerns vor äußeren Einflüssen	6
2.1.1.3	Kern/Schale-Nanopartikel.....	7
2.1.2	Eigenschaften von Quantum Dots	10
2.1.2.1	Einfluss der Partikel-Größe auf die Bandlücke	10
2.1.2.2	Optische Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln	14
2.1.3	Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln	20
2.1.3.1	Darstellungsverfahren zur Gewinnung von Quantum Dots.....	20
2.1.3.2	Formkontrolle	25
2.1.3.3	Schalenwachstum.....	25
2.2	Kontinuierliche Synthese von Nanopartikeln	27
2.2.1	Chemische Reaktoren	28
2.2.1.1	Ideale Reaktoren	29
2.2.1.2	Reale homogene Reaktoren	32
2.2.1.3	Verweilzeitverteilung.....	33
2.3	Statistische Versuchsmethodik	39
2.3.1	Grundlagen.....	39
2.3.2	Versuchsstrategie	40
2.3.3	Modelle in der statistischen Versuchsmethodik.....	42
2.3.3.1	Faktorielle Pläne	42
2.3.3.2	Pläne höherer Ordnung zur Optimierung.....	43
3	Aufgabenstellung.....	47

4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Optimierung des Moduls zur Kernsynthese	49
4.1.1	Reaktorlayout	49
4.1.2	Optimierung des bestehenden kontinuierlichen Reaktors	51
4.1.2.1	Validierung der Hochtemperatursynthese	52
4.1.3	Evaluierung der Hochtemperatur-Nukleation	59
4.1.3.1	DoE-Versuche zur Charakterisierung des SR-Mischers	61
4.1.3.2	DoE-Versuche zur Charakterisierung der Interdigital-Mischkammer	66
4.1.3.3	Vergleich zwischen TU- und ID-Mischkammer	70
4.1.4	Stabilisierungsmöglichkeiten der Cadmium-Vorstufenlösung	74
4.1.4.1	Untersuchung von Einflussgrößen auf die Darstellung von CdSe-Kernen ..	77
4.1.5	Charakterisierung der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie	81
4.1.6	Produktion von CdSe-Kernen	84
4.1.6.1	Darstellung der CdSe-Partikel im kontinuierlichen Flusssystem	84
4.1.6.2	Charakterisierung der CdSe-Kerne mittels Elektronenmikroskopie	85
4.1.6.3	Lagerstabilität der aufgearbeiteten CdSe Kerne in Hexan	87
4.1.7	Darstellung von zinkdotierten CdSe-Kernen	89
4.1.7.1	Kontinuierliche Synthese bei geringer Ofentemperatur	90
4.1.7.2	Bildung von ZnSe-Partikeln im Reaktor	91
4.1.7.3	Kontinuierliche Synthese bei hoher Ofentemperatur (WO1)	94
4.1.7.4	Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Dotierungsversuche	95
4.1.8	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse	97
4.2	Synthese von Kern/Schale/Schale-Nanopartikeln im kontinuierlichen Fluss	99
4.2.1	Einleitung	99
4.2.2	Reaktorlayout	100
4.2.3	Halb-kontinuierliche Synthese von KSS Partikeln	102
4.2.4	Erste Synthese von CdSe/CdS/ZnS KSS-Partikeln im Fluss	104
4.2.5	Statistische Versuchsplanung bei der KSS-Synthese im Fluss	108
4.2.6	Systemoptimierung zur Vermeidung der Nebenkeim-Bildung	115
4.2.7	Vergleich von Kern/Schale/Schale mit Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln ..	124

4.2.8	Untersuchung von Abhängigkeiten in der KAS-Darstellung	132
4.2.8.1	Flussgeschwindigkeit der Vorstufen.....	132
4.2.8.2	Temperatur des Wachstumsofens	133
4.2.8.3	Schwefelzusatz während des Schalenwachstums	135
4.2.8.4	Einfluss des Schwefelüberschusses der mittleren Schale auf das Produkt	138
4.2.8.5	Abhängigkeit vom Selenüberschuss im CdSe Kern	142
4.2.9	Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 550 bis 625 nm.....	147
4.2.10	Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 600 nm.....	148
4.2.10.1	Optimale Einstellungen zur Darstellung des KA-Partikels	148
4.2.10.2	Optimale Einstellungen zum Aufwachsen der äußeren ZnS-Schale	150
4.2.10.3	Produktionslauf der KAS-Partikel 600	152
4.2.11	Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 550 nm.....	154
4.2.12	Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 575 nm.....	157
4.2.13	Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 625 nm.....	160
4.2.14	Produktion von KAS-Partikeln aus dem Flussreaktor	163
4.2.15	Charakterisierung der KAS Produktionen mittels TEM.....	164
4.2.16	Vergleich der Stabilität sowie Reproduzierbarkeit Reaktor / Kolben.....	171
4.2.16.1	Lagerstabilität der im Reaktor produzierten KAS-Partikel	171
4.2.16.2	Photostabilität der im Flussreaktor dargestellten KAS-Partikel	172
4.2.16.3	Vergleich von drei durchgeführten Kolben-Synthesen.....	173
4.2.16.4	Reproduzierbarkeit von unabhängigen KAS-Synthesen im Reaktor.....	178
4.2.17	Fazit und Ausblick	182
5	Entwicklung einer Software zur automatisierten Steuerung.....	184
5.1	Anforderungen an die Steuerungssoftware	184
5.2	Aufbau und Design der Steuerungssoftware.....	185
5.3	Automatischer Produktionsablauf mit der Steuerungssoftware.....	187
6	Zusammenfassung.....	195
7	Summary	197
8	Experimenteller Teil	199

8.1	Darstellung von Vorstufenlösungen.....	199
8.1.1	Darstellung der Cadmium-Lösung für die Darstellung des CdSe-Kerns im Flussreaktor (AAV1)	199
8.1.2	Darstellung der Selen-Lösung für die Darstellung des CdSe- sowie ZnSe-Kerns im Flussreaktor (AAV2)	199
8.1.3	Modifikation der Cadmium-Lösung für die Darstellung des CdSe-Kerns im Flussreaktor (AAV3)	199
8.1.4	Darstellung einer Zink-Lösung für die Dotierungsversuche (AAV4)	199
8.1.5	Darstellung der Cadmium-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV5).....	200
8.1.6	Modifikation der Cadmium-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV6).....	200
8.1.7	Darstellung der Schwefel-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV7).....	200
8.1.8	Darstellung der Zink-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV8).....	200
8.2	Arbeitsvorschriften.....	201
8.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die kombinierte Synthese von KSS-Partikeln im Flussreaktor und Kolben (AAV9)	201
8.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die manuelle Reaktorsynthese (AAV10).....	201
8.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Kolben-Synthese von Kern/Schale/Schale-Partikeln (AAV11).....	202
8.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aufarbeitung der Nanopartikel-Lösungen (AAV12)	202
8.3	Charakterisierungsmethoden.....	203
8.3.1	UV-VIS Absorptionsspektroskopie	203
8.3.2	Fluoreszenzspektroskopie	204
8.3.3	Bestimmung der Quantenausbeute	205
8.3.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	206
8.3.5	Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)	207
9	Literatur.....	211
10	Anhang.....	219
10.1	EDX Messung zum CdSe-Kern	219
10.2	EDX-Messung zum ZnSe-Kern.....	220

10.3	Berechnung des theoretischen Druckverlustes im Flussreaktor	220
10.4	Bestimmen der Verweilzeitverteilung des kontinuierlichen Flussreaktors.....	222
10.5	Berechnung der theoretisch möglichen Schalendicke.....	224
10.6	Herleiten einer Korrektur zur Ermittlung des prozentualen Anteils an durch die KSS/KAS-Partikel absorbierten Photonen.....	225
10.7	Chemikalien	227
10.8	Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge.....	228
10.9	Danksagung.....	235
10.10	Lebenslauf.....	237

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Versuchsvorschrift
Bo	Bodensteinzahl
bzw.	beziehungsweise
Cd	Cadmium
Cd(OAc) ₂	Cadmiumacetat
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
d	(Partikel-)Durchmesser
FEG	Feldemissionsquelle
FWHM	<i>Full-Width-at-Half-Maximum</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecule Orbital</i>
ID	Interdigital
kRK	kontinuierlicher Rührkessel
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecule Orbital</i>
MK	Mischkammer
Nr.	Nummer
PEEK	Polyetheretherketon
RK	Rührkessel
Se	Selen
SR	Split-Recombine
StR	Strömungsrohr
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMSS	Trimethylsilylsulfid
TOP	Tri- <i>n</i> -octylphosphin
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid
TU	TU Ilmenau
VO	Vorheizofen
WO	Wachstumssofen
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zn _x Cd _{1-x} S	Zinkcadmiumsulfid, Alloy
ZnEt ₂	Diethylzink

1 Einleitung

Schon in den späten 50er Jahren des letzten Jahrhunderts zeichnete der amerikanische Physik-Nobelpreisträger Richard P. Feynman in einem Vortrag seine Vision von der Manipulation von Materie auf molekularer Ebene und dient damit als einer der wichtigen Begründer der Nanotechnologie. Diesen Begriff der Nanotechnologie, also einem zusammengesetzten Wort aus den Teilen ‚nano‘ (aus dem griechischen: nanos = Zwerg) sowie ‚Technologie‘, verwendete aber erstmals 1974 der Japaner Norio Taniguchi.^[1] Er beschrieb dabei die revolutionären Anwendungsmöglichkeiten von Materialien in ultrakleinen Dimensionen von weniger als einem Milliardstel Meter (10^{-9} m, nm). In dem halben Jahrhundert seit diesen ersten Visionen hat eine stetige Entwicklung von Technologien sowie Materialien stattgefunden, die in immer kleinere Größenordnungen vordringen. Heute ist die Nanotechnologie in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens vertreten, zum Beispiel in der Elektronik- sowie Computerindustrie, der Konsumgüter als auch der Medizin.

Nanopartikel, im Speziellen Materialien aus anorganischen Stoffen, mit mindestens einer ihrer drei Dimensionen im Bereich unter einer Größe von 100 nm, wurden in der Chemie seit den späten 80er Jahren gezielt erforscht und entwickelt.^[2] Diese Forschungsrichtung ging direkt aus der klassischen Kolloidchemie hervor. Als bemerkenswerter Effekt haben sich dabei unter anderem Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe herausgestellt.^[3,4] Für Halbleiter-Materialien zeigte sich, dass diese in Abhängigkeit der Kristallit-Größe nach Anregung Licht unterschiedlicher Wellenlänge absorbieren und auch wieder emittieren können – je kleiner dabei das Partikel, desto energiereicher das Licht.^[5,6]

Diese Arbeit befasst sich mit der Darstellung von fluoreszenten Halbleiter-Nanopartikeln zur Anwendung vor allem im technischen, aber auch biomedizinischen Bereich. Auf Grund ihrer Eigenschaften finden sie besonders in licht-emittierenden Bauteilen (LED)^[7-10], der Forschung im Bereich Photovoltaik^[11-13] sowie der visuellen Verfolgung und Detektion im Bereich der Medizin Anwendung.^[14,15] Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) prognostizierte, dass das Marktpotenzial nanotechnologischer Produkte bis zum Jahr 2015 auf eine Billion Euro anwachsen wird.^[16] Synthetisch hat sich durch die Arbeit diverser universitärer Gruppen in dem Bereich der Darstellung und Untersuchung von Halbleiter-Nanokristallen viel getan. Es wurden Syntheseverfahren entwickelt, die es erlauben die Größe

und damit die optischen Eigenschaften der Partikel definiert einzustellen. Durch Optimierung der Bedingungen sowie des Material-Aufbaus und der Zusammensetzung war es darüber hinaus möglich eine Steigerung der Quantenausbeute sowie der Stabilität zu erreichen. Die wichtigsten Errungenschaften dieser Modifikationen war die Etablierung einer ‚Hot-Injection-Methode‘ zur Darstellung der Partikel^[17,18], die Vermeidung von hochreaktiven und gefährlichen chemischen Verbindungen^[18] sowie die hinreichende Schützung (Passivierung) der Kerne gegenüber äußeren Einflüssen durch Umhüllung mit einem anderen anorganischen Material.^[19-21] Gängige in der Forschung verwendete Strukturen sind CdSe-basierte Nanopartikel mit einer äußeren Schale aus CdS oder ZnS oder einer Kombination dergleichen.

Die Forschungserkenntnisse der letzten beiden Jahrzehnte haben zu einem guten Verständnis der Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln geführt und so wurde beginnend mit Mekis in der Arbeitsgruppe von Prof. Weller damit begonnen einen Prozess zu entwickeln, der es ermöglicht die darstellbare Menge an CdSe-Kern-Partikeln zum Einen zu erhöhen, aber zum Anderen auch die Reproduzierbarkeit dieser zu verbessern.^[22] Nach Weiterentwicklungen durch Niehaus führte dieser kontinuierliche Darstellungsprozess zu einer erheblichen Steigerung der Reproduzierbarkeit der für technische und biologische Anwendungen wichtigen Partikel-Eigenschaften.^[23] Die Batch-zu-Batch Variation durch Effekte wie nicht ideale Durchmischung, ungleiches Temperaturprofil oder gar Unterschiede in der Art der Zugabe-Geschwindigkeit von Vorstufen durch den Experimentator konnten dadurch minimiert werden. Die Hochskalierung eines Prozesses in dieser Art und Weise stellt damit nicht nur eine Reduktion der Arbeitskosten dar, sondern erhöht den Durchsatz an Partikeln und auch die Sicherheit für den Experimentator. Tran konnte während ihrer Promotionsarbeit erfolgreich zeigen, dass eine Umschalung dieser Kern-Partikel mittels eines neuartigen Kreuzstromreaktors möglich ist und zu Verbesserungen in der Stabilität und den optischen Eigenschaften führt.^[24]

Nach eingehender Erläuterung der theoretischen Grundlagen soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, inwiefern eine Umschalung der Kern-Partikel durch zwei verschiedene Hüllen an anorganischem Material in dem kontinuierlichen Flussreaktor möglich ist und damit dem klassischen System des Kern/Schale/Schale-Partikels aus dem Kolben gleichbedeutend wird.

2 Grundlagen und Theorie

Unter den Begriff der Nanostruktur fällt ein Feststoff, der eine diskrete Veränderung seiner optischen und elektronischen Eigenschaften durch Variation seiner Größe bei <100 nm erfährt. Mit Reduktion einer Partikel-Größe steigt das Oberfläche zu Volumen Verhältnis stark an und stellt eine wichtige Veränderung gegenüber dem Festkörper dar. Eine Kategorisierung von Nanomaterialien erfolgt grundsätzlich nach folgender Einteilung:

- a) zweidimensional, z.B. Filme oder Quantum Wells. Bei diesen Strukturen ist einer der drei räumlichen Achsen in der Größe unter 100 nm.
- b) eindimensional, z.B. Quantum Wires. Hierbei sind schon zwei der drei Raumrichtungen durch eine Größe kleiner 100 nm ausgezeichnet.
- c) nulldimensional, also z.B. Quantum Dots. Bei dieser Form liegen alle drei Raumrichtungen in einem Größenbereich unter 100 nm.

Gegenüber dem makroskopischen Festkörper ist ein Quantum Dot nulldimensional und die begrenzte Anzahl an Elektronen führt dazu, dass in der Zustandsdichte (Density Of States, DOS) diskrete quantisierte Energieniveaus ausgebildet werden können (Quanteneffekt).^[25] Es wurde schon frühzeitig gezeigt, dass die Veränderung der Größe von festem Material einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat. Schon 1871 zeigte Thomson die Abhängigkeit des Schmelzpunkts vom Partikel-Radius, welche heute als Gibbs-Thomson-Effekt bekannt ist.^[26] Am Beispiel des anorganischen Halbleiter-Materials CdS zeigten Alivisatos et al. eine Reduktion des Schmelzpunktes mit abnehmender Kristallit-Größe.^[27] Durch die veränderten Eigenschaften von Materialien im nanoskaligen Bereich kann eine Vielzahl von Effekten beobachtet werden, die für makroskopisches Material so nicht erwartet wurden. Im nachfolgenden werden die theoretischen Grundlagen von Halbleiter-Nanopartikeln erläutert.

2.1 Halbleiter-Nanopartikel

Halbleiter-Materialien sind Feststoffe, die von ihren elektrischen Eigenschaften her sowohl als Nichtleiter (Isolatoren), als auch als Leiter (Metall) betrachtet werden können. Es wird unterschieden zwischen Elementhalbleitern, wie zum Beispiel reinem Silizium, und Verbindungshalbleitern. Die gemeinsame Eigenschaft von halbleitenden Materialien ist, dass das im Kristallverband gebildete Leitungsband durch eine verbotene Energielücke vom

Valenzband getrennt ist, welche aber durch geeignete Energiezufuhr überwunden werden kann. Das Valenzband stellt dabei das mit Elektronen des Materials vollständig besetzte Band dar, während das Leitungsband bei Halbleitern komplett unbesetzt ist. Die Bänder entstehen durch Kombination vieler einzelner Atome zu einem Kristallverband, wie in Abbildung 1 zu sehen ist (AO: Atomorbital, MO: Molekülorbital, LUMO: lowest unoccupied molecular orbital – niedrigstes unbesetztes MO, HOMO: highest occupied molecular orbital – höchstes besetztes MO).

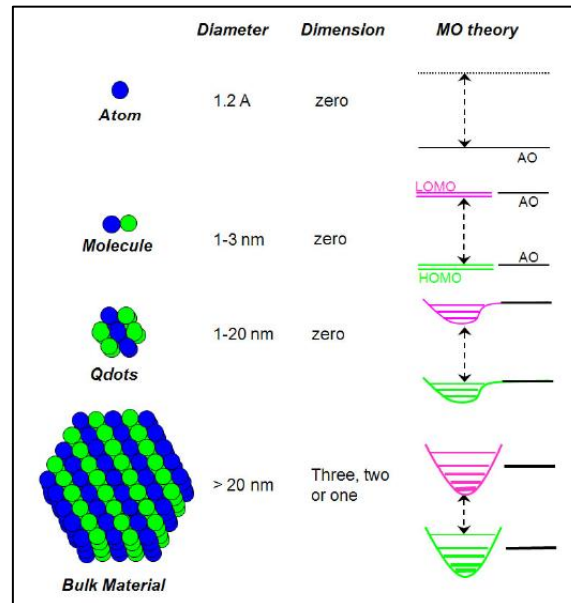


Abbildung 1: Ausbildung von Valenz- sowie Leitungsband nach der MO-Theorie^[28]

Die bei Halbleitern ausgebildete Energielücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband (Bandlücke) besitzt keine Niveaus, es kann aber ein Elektron des Valenzbandes durch z.B. thermische Anregung in einen Zustand des Leitungsbandes übergehen. Gemäß der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) wird der oberste Zustand des Valenzbands als höchstbesetztes Niveau (HOMO) und der unterste des Leitungsbandes als niedrigstes, unbesetztes Niveau (LUMO) bezeichnet. Rechts in Abbildung 1 ist die Entwicklung der Bandstruktur nach der MO-Theorie dargestellt. Ein Atom besitzt diskrete Atomorbitale. Im Bereich der Qdots bilden sich Potentialtöpfe für das Leitungs- sowie Valenzband in Abhängigkeit des Radius r nach dem Prinzip des anharmonischen Oszillators, während im Festkörper (*bulk Material*) diese Abhängigkeit dem Prinzip des harmonischen Oszillators folgt. Im Abschnitt 2.1.2.1.2 wird die Entwicklung der Bandstruktur noch etwas ausführlicher beschrieben.

Diese Arbeit befasst sich mit der Synthese von CdSe-basierten Halbleiter-Nanopartikeln. CdSe gehört zur Klasse der II/VI-Halbleiter, bei denen das Kation aus der zweiten Nebengruppe (12. Gruppe) und das Anion aus der sechsten Hauptgruppe stammt. Weitere Vertreter dieser Klasse sind zum Beispiel CdS, CdTe und ZnS.

2.1.1 Struktur von Quantum Dots

2.1.1.1 Halbleiter-Nanopartikel: der Kern

Werden halbleitende Materialien in ihrer Größe soweit reduziert, dass von Nanopartikeln, sogenannten Quantum Dots (Qdots), gesprochen werden kann, so resultieren auf Grund der ausgeprägten Quanteneffekte besondere Eigenschaften dieser Strukturen. Auf die genauen Effekte der Quantisierung bei diesen Materialien wird in 2.1.2.1 eingegangen. Es gibt viele Eigenschaften, die bei Qdots mit der Größe variieren: auf der einen Seite resultiert bei kleineren Partikeln eine Vergrößerung der Bandlücke und damit eine Blauverschiebung der Energie, sofern die Partikel unterhalb einer für das entsprechende Halbleiter-Material kritischen Größe sind.^[29,30] Auf der anderen Seite ist die Beobachtung von diskreten, voneinander separierten Energieniveaus wegen der geringen Anzahl an Atomen bedeutsam.

Die II/VI-Halbleiter kommen generell in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen vor: der flächenzentrierten, kubischen Zinkblende- und der hexagonalen Wurtzit-Struktur. Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten CdSe als Halbleiter-Material ist die thermodynamisch stabile Form die Wurtzit-Struktur, wobei nur wenige meV an Energie den Unterschied zur kinetisch favorisierten Zinkblende-Struktur ausmachen.^[31]

Die Struktur des Nanopartikel-Kerns hängt nicht nur von der Größe und des Kristallgitters ab, sondern ebenfalls von der Material-Zusammensetzung. Reines CdSe hat eine Bandlücke im Festkörper von 1.74 eV.^[32] Durch Bildung einer Alloy-Struktur mit entweder einem weiteren Kation der zwölften oder aber einem Anion der sechsten Gruppe kann unter Beibehaltung der Partikel-Größe die Bandlücke modifiziert und damit die optischen Eigenschaften verändert werden.^[33,34] Zum Beispiel wurde bei der Synthese von $Zn_xCd_{1-x}S$ -Nanopartikeln gezeigt, dass abhängig vom Veränderung für x eine Vergrößerung der Bandlücke resultiert.^[35]

2.1.1.2 Ansätze zum Schutz des Kerns vor äußeren Einflüssen

Wegen des hohen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses bei Qdots haben der Oberfläche zugeordnete Niveaus (Oberflächen-Zustände) einen erheblichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Partikels, wie Absorption, Fluoreszenz, Quantenausbeute und Alterungs-Effekte.^[36] Oberflächen-Zustände stammen in der Regel daher, dass sich an der Oberfläche ungesättigte Valenzen bilden, die mit ihrer Energie normalerweise innerhalb der Bandlücke liegen (falls die offenen Bindungen des Anions nicht abgesättigt sind, befindet sich der Zustand vermutlich kurz über dem Valenzband).^[37] Durch energetische Anregung wird in einem Nanokristall ein Elektron in das Leitungsband angeregt, wodurch ein sogenanntes Exziton gebildet wird. Als Exziton wird ein Elektron-Loch-Paar bezeichnet, die theoretisch für sich frei beweglich sind, aber sich gegenseitig beeinflussen. Die Oberflächen-Zustände können daher leicht als Fallen für die Ladungsträger wirken und damit reduzierend (Elektron) oder oxidierend (Loch) sein. Eine geeignete Oberflächen-Passivierung kann die Ladungsträger im Kern fokussieren und damit zur Verbesserung der optischen Eigenschaften beitragen, sie isolieren aber möglicherweise auch gleichzeitig das Exziton von der Umgebung. In Abbildung 2 sind zwei Möglichkeiten der äußeren Passivierung der Kern-Eigenschaften dargestellt.

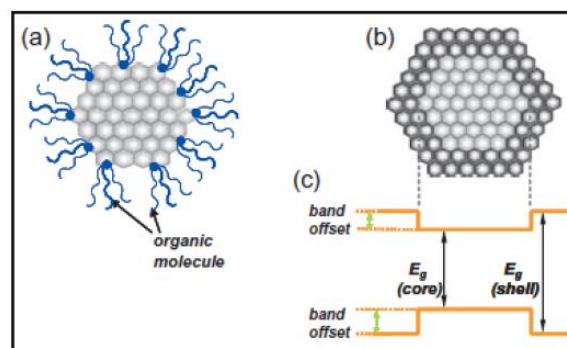


Abbildung 2: Darstellung der möglichen Passivierung des Nanopartikel-Kerns; a) durch organische Liganden oder b) durch Aufwachsen eines anorganischen Materials als Schale mit c) der Bandstruktur des Konstrukts^[28]

Auf Grund der Größe von organischen Liganden kann die Bindung an Oberflächen-Atome sterisch gehindert sein, so dass immer noch ungesättigte Valenzen zurückbleiben. Darüber hinaus ist eine gleichzeitige Absättigung der anionischen sowie kationischen Bindungsstellen nur schwer möglich, was die organisch geschützten Qdots nicht stabil gegen Bestrahlung mit hoch-energetischem Licht macht. Die Bindungsenergie zwischen Oberflächenatom und Ligand ist generell schwach und kann deswegen auch nicht als eine gute Passivierung gelten. Die Oberflächen-Zustände der Qdots sind dafür bekannt in Mechanismen zum

lichtinduzierten Abbau und Emissionsverlust eine entscheidende Rolle zu spielen. Daher ist ein Aufwachsen einer anorganischen Schale zum effektiveren Schutz der intrinsischen Eigenschaften des Kerns besser geeignet. Durch defekt-freies Aufwachsen eines Schalenmaterials mit einer Bandlücke, welche im Valenzband tiefer und im Leitungsband höher liegt, wird die Stabilität und Quantenausbeute erhöht. Die Quantenausbeute stellt das Verhältnis von vom Partikel emittierten zu insgesamt aufgenommenen Photonen dar.

2.1.1.3 Kern/Schale-Nanopartikel

Die Umhüllung eines Kerns mit einer anorganischen Schale führt zu einer Beeinflussung der Eigenschaften, wie Emissionswellenlänge, Fluoreszenzintensität und kolloidale Stabilität. Bei der Planung von Kern/Schale-Partikeln ist es oft gewünscht als Schale ein Material mit einer größeren Bandlücke zu wählen, um eine Potentialbarriere um den Kern herum zu errichten und damit die Ladungsträger im Inneren zu fokussieren. Andererseits wird ein Material benötigt, welches möglichst einen geringen Unterschied in den Gitterkonstanten aufweist, da sonst an der Kontaktfläche beider Materialien Spannungen entstehen können. Als geeignete Halbleiter-Materialien zur Umschalung von CdSe-Kernen haben sich ZnS (Gitterfehlpassung von 10.6%), ZnSe (6.3%) und CdS (3.9%) herausgestellt. Die Darstellung von CdSe/CdS^[19,38] sowie CdSe/ZnS^[20,39,40] Kern/Schale-Partikeln ist in der Literatur hinreichend beschrieben. Auch eine Ausbildung von Alloy-Schalen ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$) wurde diskutiert und diente als Kombination von Materialien mit geringer Gitterfehlstellung und hohem Band-Offset.^[41]

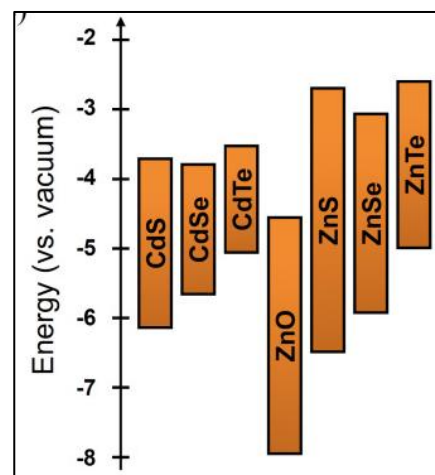


Abbildung 3: Elektr. Energieniveaus diverser II/VI-Halbleiter-Materialien zur Darstellung der Bandlücke^[48]

Durch epitaktisches, gleichmäßiges und defekt-freies Aufwachsen werden Fehlstellen an der Oberfläche des Kerns abgesättigt und die Quantenausbeute oft erheblich gesteigert. Für anspruchsvolle Anwendungen ist eine solche Passivierung und Konservierung der Eigenschaften von Quantum Dots essentiell.^[42] Eine in Bezug auf Qualität oder Dicke nicht hinreichende Schale um einen Kern herum kann zu einer Reduktion der

Quantenausbeute^[43] oder der Photooxidation des Kerns bzw. der Hülle führen.^[44] Mit steigender Dicke der Schale wird eine Abnahme der stattfindenden Oxidationsprozesse beobachtet.

2.1.1.3.1 Typ I- sowie Typ II-Struktur des Kern/Schale-Partikels

Die Wahl der beiden Materialien kontrolliert darüber hinaus die Begrenzung der Wellenfunktion von Elektron und Loch und folglich die optischen, als auch elektronischen Eigenschaften des Kern/Schale-Partikels. Bei CdSe/CdS-Nanopartikeln kann das Elektron sich nahezu frei im gesamten Kristall bewegen, wohingegen das Loch im Kern fokussiert ist. Dies liegt an der höheren effektiven Masse des Lochs und dem Unterschied in der Lage der beiden Valenzbänder.^[41] Mit einem erheblichen Versatz in der Lage der Bänder können sogenannte Typ II-Strukturen erzeugt werden, bei denen Elektron und Loch räumlich voneinander getrennt sind.^[45–47] In Abbildung 4 sind die möglichen Bandanordnungen für das Erreichen einer klassischen Typ I- sowie der Typ II-Struktur dargestellt.

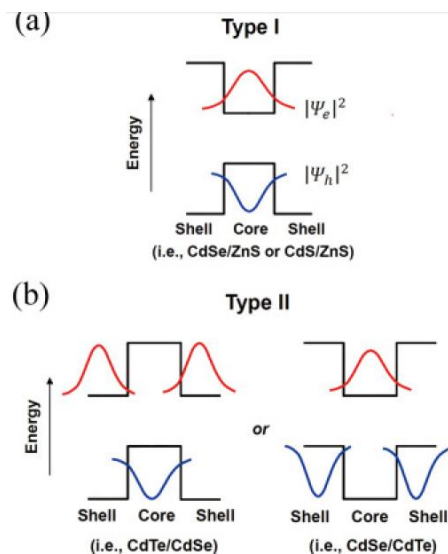


Abbildung 4: Darstellung der resultierenden Wellenfunktionen des Elektrons (rot) sowie Lochs (blau) eines Kern/Schale-Partikels der Typ I- (a) sowie Typ II-Struktur (b)^[48]

Die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen gehören allesamt zur Typ I-Struktur, die im oberen Bereich der Abbildung dargestellt ist. Bei dieser Art wird der Kern durch ein Schalenmaterial umhüllt, dessen Energie im Valenzband sowohl niedriger, als auch im Leitungsband höher ist. Dadurch wird das im Kern erzeugte Elektron-Loch-Paar dort fokussiert. Anders sieht es bei der Typ II-Struktur aus, bei der entweder beide Bandkanten des

Schalenmaterials niedriger (wie unten links in der Abbildung dargestellt) oder höher liegen (Abbildung 4, unten rechts). In beiden Fällen führt eine solche Anordnung zu einer Trennung der Ladungsträger, im erstgenannten wird das Elektron in die Schale gehen und das Loch im Kern bleiben und genau andersherum im letztgenannten Fall. Diese Kern/Schale-Partikel der Typ II-Struktur unterscheiden sich in ihren Eigenschaften stark von denen der Typ I-Struktur.^[49] Auf diese Unterschiede soll hier allerdings nicht näher eingegangen werden.

2.1.1.3.2 Multi-Schalen-Strukturen

Wie zuvor diskutiert sind die Gitterkonstanten und die Lage der Bandlücke bei der Wahl des Schalenmaterials zu berücksichtigen. Aber die Schale verhindert auch eventuell auftretende Tunnel-Vorgänge des Elektrons zur Oberfläche. Im Falle von CdSe/ZnS-Partikeln ist der Unterschied in der Lage und Größe der Bandlücke ausreichend, um das Exziton im Kern zu fokussieren, aber die Fehlanpassungen im Gitter sind zu groß. Im Falle der Variante CdSe/CdS ist es genau andersrum. Während die geringe Fehlanpassung eine gute Kompatibilität gewährleistet, sind die Unterschiede in der Bandstruktur zu ähnlich, um eine effektive Fokussierung der Ladungsträger hervorzurufen. Daher wurden mit der Zeit CdSe-Kerne dargestellt, die durch zwei Schalen passiviert wurden, sogenannte Kern/Schale/Schale-Partikel (CdSe/CdS/ZnS oder CdSe/ZnSe/ZnS).^[21,41,50]

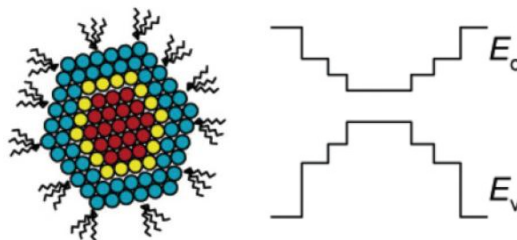


Abbildung 5: Darstellung eines Kern/Schale/Schale-Partikels mit organischer Ligandenhülle (links) sowie der möglichen Bandstruktur (rechts, E_c : Leitungsband, E_v : Valenzband)^[48]

Die Charakterisierung der Schalenstruktur kann zum Beispiel durch Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) mit Electron-Energy Loss Spectroscopy (EELS) zur genauen Aufschlüsselung der Elementzusammensetzung pro Volumenelement erfolgen oder aber durch X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) zur Oberflächenanalyse.^[28] Die Techniken sollen hier nicht näher beschrieben werden.

2.1.2 Eigenschaften von Quantum Dots

2.1.2.1 Einfluss der Partikel-Größe auf die Bandlücke

In einem Festkörper sind die Eigenschaften nur von der chemischen Zusammensetzung, nicht aber von der Größe abhängig. Mit Verringerung der Partikel-Größe wurde gefunden, dass sich auch die Eigenschaften des Materials verändern. Dieser sogenannte Quanteneffekt führt bei Verkleinerung des Partikel-Radius zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Die optischen Übergänge zwischen den Bändern in einem makroskopischen Kristall werden zu diskreteren Übergängen in einem Nanopartikel und die Eigenschaften des Nanomaterials größenabhängig.^[5,25] Durch Anregung des Kristallits mit einer gewissen Energie (vornehmlich durch Licht) kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden und es bleibt ein Lochzustand im Valenzband zurück. Dieses Elektron-Loch-Paar wird auch Exziton genannt. Die größenabhängigen Änderungen der Eigenschaften gehen hauptsächlich mit dem Verhältnis der Partikel-Größe zum Bohr-Radius des Festkörper-Exzitons einher. Mit m_e und m_h als effektive Massen von Elektron und Loch kann der Bohr-Radius wie folgt berechnet werden.^[51,52]

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (1)$$

mit \hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum, ϵ : Dielektrizitätskonstante, e : Ladung des Elektrons

Die effektive Masse gibt vereinfacht die unterschiedliche Beweglichkeit von Elektron und Loch im Material an. Es werden in der Regel die Werte für den Festkörper verwendet. Der Quanteneffekt kann in drei Kategorien eingeteilt werden: schwache ($r \gg r_B$), mittlere ($r \sim r_B$) und starke Wirkung ($r \ll r_B$).

Der Exziton-Bohr-Radius ist ein entscheidender Wert. Bei Unterschreitung dieses durch die Partikel-Größe kommen die Quanteneffekte zum Tragen. Zwei Modelle kommen zur Anwendung, wenn es darum geht die Eigenschaften des Exzitons zu beschreiben: auf der einen Seite die Effektive-Masse-Näherung (EMA) und auf der anderen die Linearkombination von Molekülorbitalen (LCAO).

2.1.2.1.1 Effektive-Masse-Näherung (EMA)

Diese Herangehensweise basiert auf dem Ansatz des ‚Teilchen-im-Kasten‘, bei dem sich ein Partikel frei innerhalb definierter Grenzen bewegen kann (Abbildung 6). Der Ansatz der Effektive-Masse-Näherung wurde zuerst von Efros et al. im Jahre 1982 eingeführt und anschließend weiter modifiziert.^[51,53] Am Außenbereich dieser Grenzen befindet sich jeweils ein unendlich hohes Potential, welches als Barriere dient und nicht überwunden werden kann. Für ein Partikel, welches sich vollkommen frei innerhalb der Begrenzungen des Kastens bewegen kann, ergibt sich eine vom Wellenfaktor k abhängige Energie E.

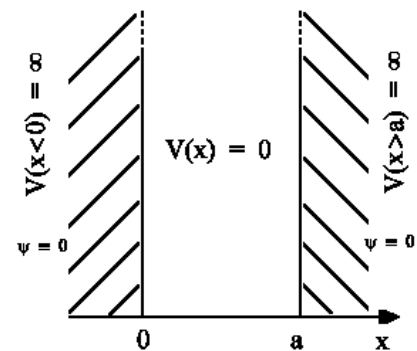


Abbildung 6: Schematische Darstellung des zur Herleitung herangezogenen Potentialtopfs

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{2}$$

mit m^* : effektive Masse für Elektron und Loch

Das Partikel ist in unserem Fall das Elektron und das Loch, welche sich über die gesamte Dimension des Kristalls bewegen können. Sofern wir uns bei einem sphärischen Partikel im Bereich der starken Lokalisierung - also einem Partikel-Radius wesentlich kleiner als dem Exziton-Bohr-Radius - befinden, ergibt sich die Veränderung der Bandlücke E_g in Abhängigkeit des Kristallit-Radius r folgendermaßen:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8r^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot r} \tag{3}$$

$$E_{g,QD} = E_{g,Festkörper} + \Delta E_g \tag{4}$$

mit μ : reduzierter Exziton-Masse

Der erste Term beinhaltet die vom Teilchen-im-Kasten bekannte Beziehung, dass die Energie mit dem Faktor $1/R^2$ vom Partikel-Radius abhängt, während der zweite Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch berücksichtigt.

Die EMA weicht für sehr kleine Partikel allerdings von experimentell erhaltenen Daten ab, da zum einen die Werte zur Berechnung der effektiven Massen vom makrokristallinen Festkörper abgeleitet werden und zum anderen die Annahme eines Kastenpotentials eine starke Vereinfachung darstellt.^[17]

2.1.2.1.2 Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO)

Die Linearkombination von Atomorbitalen stellt eine weitere Methode dar, die größenabhängige Veränderung der Bandlücke bei Halbleiter-Nanopartikeln zu erklären. Bei dieser Methode werden die elektrischen Eigenschaften des Materials bei Kombination einer Vielzahl von Atomen beschrieben. Für die elektrischen Eigenschaften ist allein die Verteilung seiner Elektronen entscheidend. Jedes Atom besitzt eine definierte Elektronenkonfiguration mit vorgegebener Verteilung über die verschiedenen Energieniveaus und Orbitale (1s, 2s, 2p, 3s, 3p usw.). Durch sukzessives Hinzufügen von N Atomen entsteht ein Band aus N Atomorbitalen. In Abbildung 7 ist die Überlappung von s- sowie p-Orbitalen in einem Festkörper schematisch dargestellt. Sie ergibt ein s-Band sowie ein p-Band, welche durch eine Bandlücke voneinander getrennt sind.

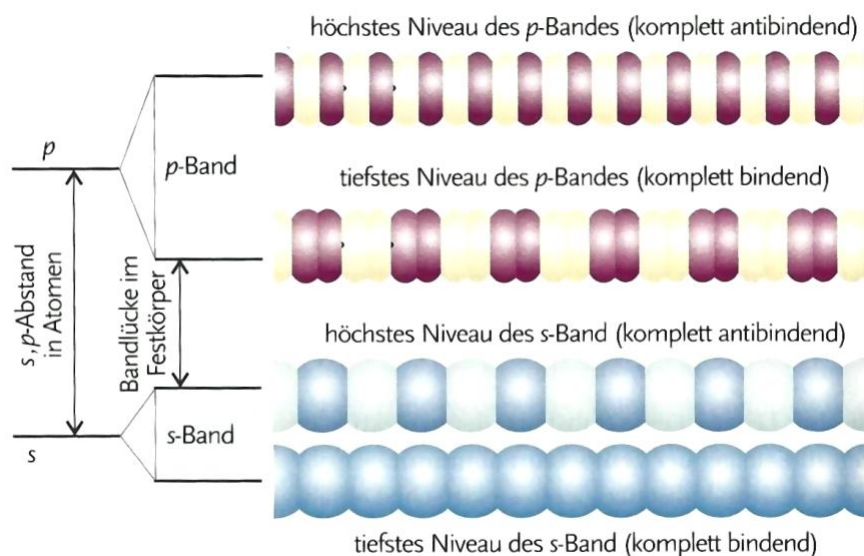


Abbildung 7: Veranschaulichung der Bandstruktur in einem Festkörper-Material^[54]

Im Vergleich zu den atomaren Zuständen sind die entstehenden Bänder in ihrer energetischen Lage verbreitert. Die Breite des Bandes hängt dabei unter anderem von der Anzahl der zur Ausbildung der Bänder verwendeten Atome ab und erklärt, weshalb die Bandlücke mit geringerer Kristallit-Größe bei Nanopartikeln größer wird.

Wird ein CdSe-Nanokristall betrachtet, so entsteht für jedes Orbital ein entsprechendes Band. Je weiter die Elektronen vom Kern entfernt sind, desto beweglicher sind diese. In Abbildung 8 ist die Bandstruktur eines Festkörpers schematisch dargestellt.

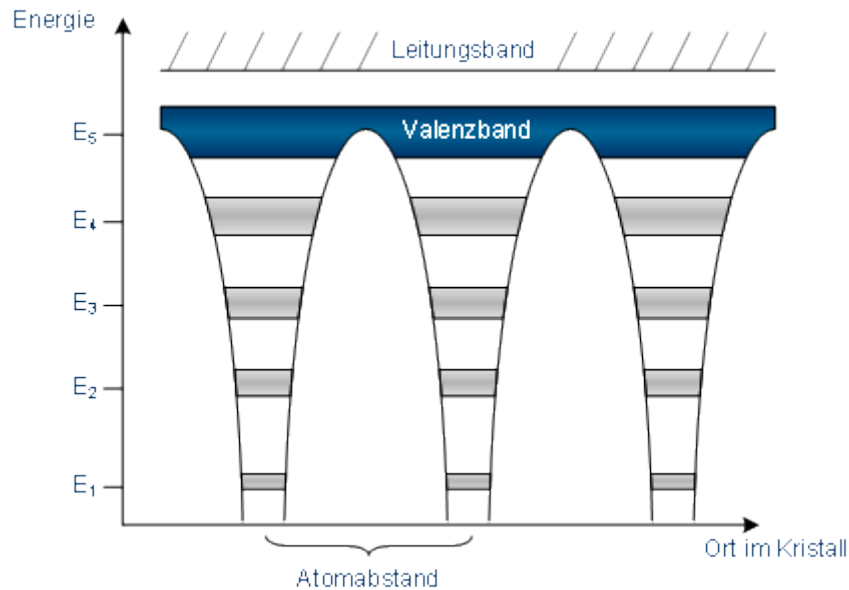


Abbildung 8: Energiebänder durch die Wechselwirkung von Atomen^[55]

Für die Beschreibung der elektrischen Eigenschaften bei Halbleiter-Nanopartikeln sind allerdings nur die entsprechenden Valenzelektronen bedeutsam, da diese sich frei über den Kristallit bewegen können.

Das Valenzband ist nach dieser Theorie vollständig besetzt und das Leitungsband vollständig unbesetzt. Die Oberkante des Valenzbandes stellt das HOMO dar, während die Unterkante des Leitungsbandes das LUMO repräsentiert. In dem CdSe-Kristall besitzt das Selen einen anionischen Charakter, weshalb das gefüllte Valenzband hauptsächlich aus den 4p-Orbitalen des Selens gebildet wird, und das Cadmium einen kationischen, weshalb das Leitungsband hauptsächlich aus den 5s-Orbitalen des Cadmiums entsteht. Auf Grund mathematischer Komplexität kann dieses Modell nicht zur Beschreibung sehr großer Nanopartikel verwendet werden, liefert aber bei sehr kleinen Größen bessere Ergebnisse, als die Effektive-Masse-Näherung.

Beide Ansätze, sowohl die Effektive-Masse-Näherung als auch die Linearkombination von Atomorbitalen, zeigen in ihren Ergebnissen, dass die Bandlücke bei Halbleiter-Materialien mit abnehmender Kristallit-Größe zunimmt. Da die Größe der Bandlücke generell bestimmt ab welcher Wellenlänge abwärts Licht absorbiert wird, kann durch Größenvariation von CdSe-Nanopartikeln damit ein Großteil des sichtbaren Bereichs des Spektrums abgedeckt werden. Die Bandlücke kann ausgehend vom Wert für den makrokristallinen Festkörper (1.74 eV) von 1.8 bis gut 2.8 eV variiert werden. Diese Eigenschaft ist in Abbildung 9 graphisch veranschaulicht.

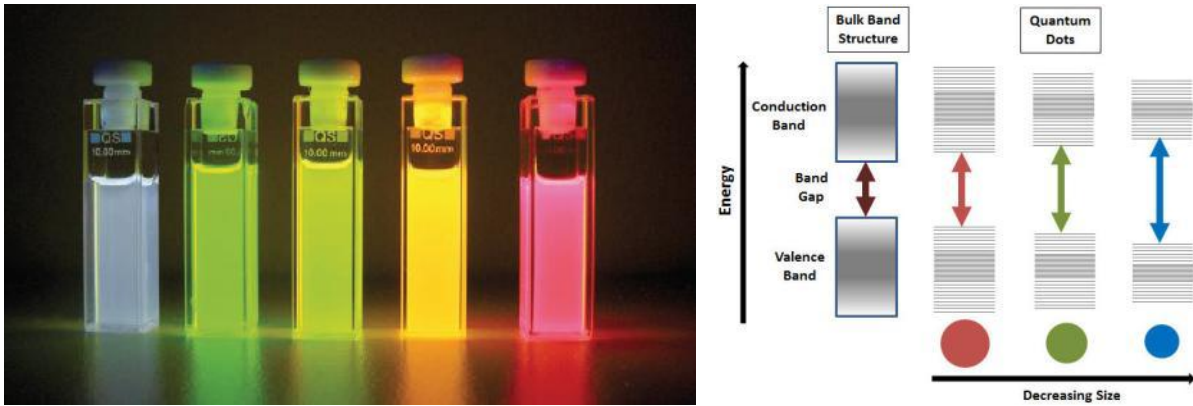


Abbildung 9: Mögliche Variation der emittierten Wellenlänge bei CdSe-Nanopartikeln durch Veränderung der Kristallit-Größe (links) sowie der Zusammenhang zwischen Bandlücke und Partikel-Größe (rechts)^[56]

Eine blaue Fluoreszenz der Partikel-Lösung, wie links in der Abbildung dargestellt, entspricht dabei einer großen Bandlücke mit hoher Energie und wird durch sehr kleine Partikel hervorgerufen. Je weiter man in der Farbreihenfolge der Abbildung 9 (links) in Richtung rot geht, desto größer werden die Partikel und damit desto kleiner die Bandlücke.

2.1.2.2 Optische Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln

2.1.2.2.1 Absorptionseigenschaften von Quantum Dots

Wie bereits in 2.1.2 gezeigt wurde, verändert sich die Bandlücke bei CdSe-Nanopartikeln in Abhängigkeit ihrer Größe. Da es innerhalb der Bandlücke keine Zustände gibt, stellt die Energie der Bandlücke den Wert dar, ab welchem eingestrahktes Licht durch die Probe absorbiert werden kann und zur Bildung eines Exzitons führt.

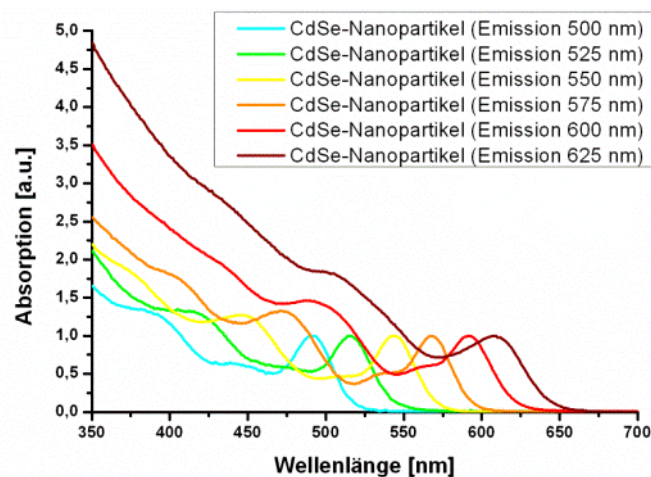


Abbildung 10: Absorptionsspektren einer Größenserie an CdSe-Nanopartikeln

In Abbildung 10 sind typische während dieser Arbeit erhaltene Absorptionsspektren für CdSe-Nanopartikel in Hexan mit einer Größenordnung von 3 bis 6 nm im Durchmesser dargestellt. In der Abbildung entspricht die Bezeichnung „Emission 500 nm“ dabei den kleinsten Partikeln, während „Emission 625 nm“ den größten entsprechen.

Im starken Bereich der Quanteneffekte bilden sich diskrete Energieniveaus aus, die in den Absorptionsspektren beobachtet werden können. Die optischen Übergänge in der Nähe der Bandlücke besitzen eher einen p-Charakter im Falle des Valenzbandes (hier: p-Orbitale des Selens) und einen s-ähnlichen Charakter für das Leitungsband (hier: s-Orbital vom Cadmium).^[57] Von der Qualität der Nanopartikel-Lösung hängt es ab wie viele Übergänge gut aufgelöst detektiert werden können, denn durch Effekte wie inhomogene Größe oder Form der Partikel in Lösung kommt es zu einer Verbreiterung und einem Auswischen der diskret beobachtbaren Zustände. In geringer Form können diese Effekte auch schon bei den oben gezeigten Spektren erkannt werden. Während beim dunkelroten Absorptionsspektrum für die großen CdSe-Nanoteilchen neben dem Absorptionsmaximum bei etwa 615 nm nur ein weiterer, schwach ausgeprägter Übergang bei etwa 505 nm zu erkennen ist, so zeigt das orangene Spektrum schon mehr Übergänge: 570 nm, 535 nm, 470 nm sowie 405 nm.

Der quantenmechanische Term für den ersten Übergang bei 570 nm entspricht dabei der Anregung eines Elektrons in den exzitonischen Grundzustand und lautet $1S_{3/2}-1S_e$. Anhand dieses Übergangs kann unter Verwendung der Brus-Formel (2.1.2.1.1) der Radius des kristallinen Partikelbereichs bestimmt werden. Peng et al. konnten empirisch zeigen, dass die Größe der Partikel auch einen erheblichen Einfluss auf den Extinktionskoeffizienten der Nanoteilchen hat. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes ist es damit möglich neben der Größe der Partikel auch eine in Lösung vorliegende Konzentration zu bestimmen.^[58,59]

Der nächste mögliche Übergang $2S_{3/2}-1S_e$ zeigt nur eine geringe Intensität und findet sich daher im Absorptionsspektrum nur schwach ausgeprägt bei etwa 535 nm wieder. Der nächste Übergang ist durch spektroskopische Auswahlregeln verboten und resultiert im Spektrum daher durch ein Minimum in der Absorptionsintensität (etwa bei 520 nm). Der Term für diesen Übergang lautet $1S_{1/2}-1S_e$. Beim dritten, stark ausgeprägten Maximum handelt es sich um den Übergang $1P_{3/2}-1P_e$. Die weiteren Übergänge rücken energetisch so dicht zusammen, dass sie im Spektrum nicht mehr unterschieden werden können.^[60]

2.1.2.2.2 Emissionseigenschaften von Quantum Dots

Das angeregte Elektron sowie das zurückbleibende Loch formen ein Exziton und können wieder rekombinieren. Dies kann entweder strahlend, durch Emission eines Photons, oder strahlungslos, z.B. durch einen Auger-Prozess, erfolgen. Die strahlende Rekombination kann mittels eines Fluoreszenzspektrometers aufgezeichnet werden. In den erhaltenen Emissionsspektren zeigen sich ebenfalls die Effekte der Größenquantisierung. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Absorptionsspektren zeigt sich in den erhaltenen Emissionsspektren nur ein Übergang, der im Vergleich zum entsprechenden Absorptionsmaximum auch leicht rotverschoben ist. In Abbildung 11 sind die zugehörigen Emissionsspektren der oben gezeigten Partikel-Absorptionen (Abbildung 10) gezeigt. Die erhaltenen Emissionssignale zeigen eine mit der Theorie übereinstimmende Rotverschiebung des Maximums bei zunehmender Partikel-Größe.

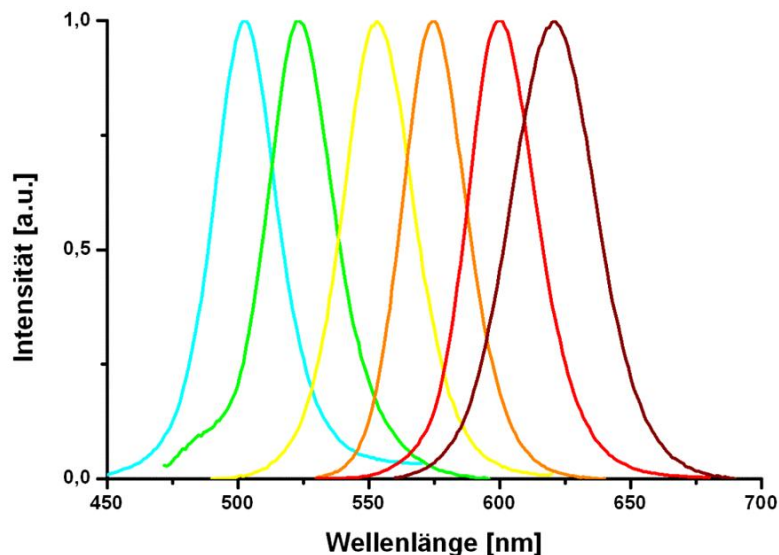


Abbildung 11: Emissionsspektren einer Größenserie an CdSe-Nanopartikeln

Die strahlende Rekombination eines Elektrons erfolgt in der Regel von der Bandkante oder sehr nahe der Bandkante aus mit einem Loch im Valenzband. Das Emissionssignal weist eine gewisse Breite, den sogenannten FWHM-Wert (volle Halbwertsbreite, *full-width-at-half-maximum*) auf. Dieser beschreibt vorrangig die in der gelösten Nanopartikel-Probe vorhandene Größenverteilung. Diskrete Linien-Absorption sowie Emission kann bei Nanopartikel-Proben nicht beobachtet werden, da es immer zu einer Linienverbreiterung kommt. Diese ist einerseits auf die starke Fluktuation der Umgebung zurückzuführen, die einen sogenannten *spectral jump* hervorruft, und weiterhin auf intrinsische (homogene) sowie extrinsische (inhomogene) Faktoren. Homogene Linienverbreiterung wird der

Wechselwirkung zwischen Exziton und Phononen (akustisch oder optisch), der Schwingung im Gitter sowie der Carrier-Carrier Wechselwirkung zugeordnet. Infolgedessen kommt es zur Verbreiterung und Bildung einer Lorentz-Linienbreite. Der inhomogene Teil kann dem Unterschied in Größe, Form und dem Streuen an Oberflächendefekten zugeschrieben werden. Diese führen dann zu einer Gauß-Linienbreite.^[61,62]

Die auftretende Verschiebung des Emissions- gegenüber dem Absorptionsmaximum wird als Stokes-Shift bezeichnet. Zur Erklärung dieser auftretenden Verschiebung sowie der Tatsache, dass der angeregte Zustand eine relativ hohe Lebensdauer im Nanosekunden-Bereich hat, muss die Exziton-Feinstruktur herangezogen werden. In II/VI-Halbleitern wird das Leitungsband aus s-ähnlichen Orbitalen gebildet und ist damit zweifach entartet in Bezug auf den Spin (5s-Orbital des Cadmiums). Das Valenzband besteht im Gegensatz dazu aus p-ähnlichen Orbitalen und ist damit unter Berücksichtigung des Spins sechsfach entartet (4p-Orbitale des Selens). Unter Annahme der kubischen Kristallstruktur wurden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, die die Exziton-Feinstruktur aufzeigen sollten. In Festkörperkristallen ist durch die Austauschenergie bei den Exzitonen der achtfach entartete Zustand des Exzitons aufgeteilt in einen fünffach entarteten, optisch aktiven Grundzustand (bright states) sowie einen dreifach entarteten, optisch inaktiven Zustand (dark states). Durch die Projektion des Drehimpulses F werden diese Zustände charakterisiert, die unteren Zustände mit $F = \pm 2$ sowie $F = 0$ sind optisch inaktive Zustände.^[62,63] Eine graphische Darstellung dieser Feinstruktur ist in Abbildung 12 gezeigt.

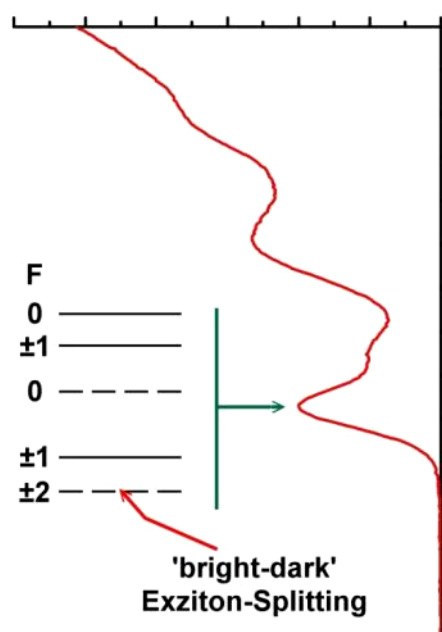


Abbildung 12: Darstellung der Exziton-Feinstruktur beim Absorptionsmaximum

Efros sowie Bawendi et al. haben in theoretischen Berechnungen sowie praktischen Überprüfungen gezeigt, dass der beobachtete Stokes-Shift aus zwei Komponenten besteht, die mit Hilfe des Acht-Zustands-Diagramms aus Abbildung 12 erklärt werden können.^[64] Die beiden Komponenten werden resonanter sowie nicht-resonanter Stokes-Shift genannt und beide nehmen mit abnehmender Größe des Kristallits zu. Der resonante Stokes-Shift besitzt einen Wert zwischen 2 und 20 meV und wird dann erhalten, wenn nur die größeren Partikel des Ensembles durch Einstrahlung von Licht bei höheren Wellenlängen als das Absorptionsmaximum angeregt werden. Er stellt die Differenz zwischen dem $\pm 1^L$ (bright) und dem $\pm 2^L$ (dark) Zustand der Exziton-Feinstruktur dar. Die Absorption von Licht führt zu einer Anregung in den erlaubten Zustand $\pm 1^L$, aus welchem das Elektron schnell durch strahlungslose Relaxierung in den energetisch niedrigeren Zustand $\pm 2^L$ übergeht. Eine Rekombination des Elektrons mit dem Loch des Valenzbandes ist ohne äußere Einflüsse hieraus nicht möglich, da der Drehimpuls nicht erhalten bleiben könnte. Die Emission findet daher vermutlich langsam unter Einbeziehung von longitudinalen Phononen (LO-Phononen) aus dem nicht erlaubten $\pm 2^L$ Zustand statt und erklärt die Rotverschiebung des Übergangs sowie die längere Lebensdauer.

Der nicht-resonante Stokes-Shift kann Werte bis zu 100 meV annehmen und ergibt sich als Differenz zwischen den gewichteten, mittleren Werten aller optisch aktiven Zustände und dem unteren, optisch inaktiven $\pm 2^L$ Zustand. Er ist weiterhin abhängig von LO-Phononen Wechselwirkungen und der Größenverteilung der Probe. Da größere Partikel auf Grund des höheren Volumens stärker an der Absorption teilnehmen, haben sie einen größeren Einfluss auf die Höhe des nicht-resonanten Stokes-Shifts.^[65,66]

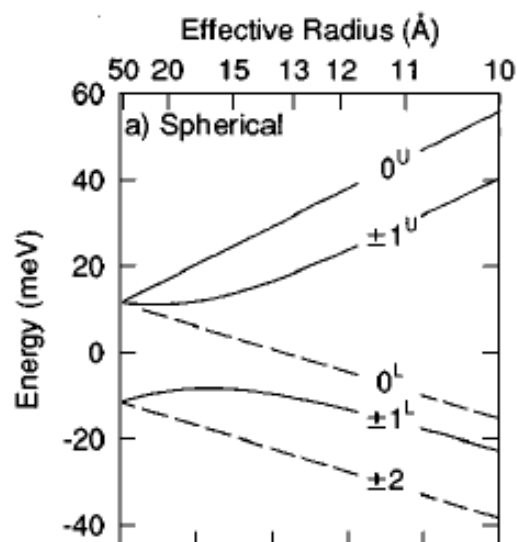


Abbildung 13: Größenabhängige Exziton-Feinstruktur in CdSe-Partikeln der hexagonalen Kristallstruktur

In Abbildung 13 ist die größenabhängige Veränderung der einzelnen Zustände der Exziton-Feinstruktur für CdSe-Nanoteilchen graphisch aufgetragen. Mit kleinerem Partikelradius (nach rechts gehend) entfernen sich die Zustände zunehmend voneinander und es erklärt sich damit die Vergrößerung des Stokes-Shift, wie zuvor erläutert.

2.1.2.2.3 Quantenausbeute von Quantum Dots

Die Quantenausbeute bei Halbleiter-Nanopartikeln stellt das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen zu absorbierten dar und erhält im Idealfall, also der kompletten Übersetzung von aufgenommenen Photonen in abgegebene, den Wert 1. Die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgt gegen einen Referenzstoff bekannter Effizienz.^[67,68] Die praktisch erhaltene Quantenausbeute bei dargestellten Partikeln liegt oft wesentlich unter 1, was auf andere Wege der Relaxation neben der strahlenden Rekombination schließen lässt. Diese Vorgänge werden durch nicht-strahlende Prozesse beschrieben.

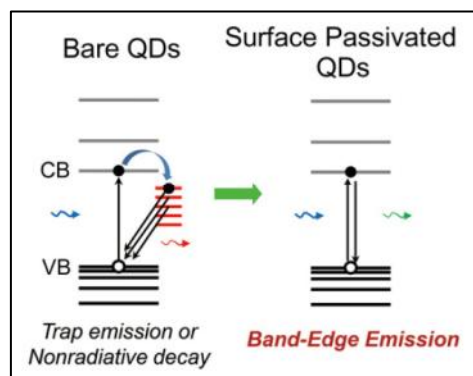


Abbildung 14: Schematische Darstellung zu den Vorgängen nach der Anregung durch ein Photon bei reinen Kernen (links) sowie Oberflächen-passivierter Quantum Dots (rechts)^[48]

Tiefer liegende Zustandsfallen im Material dienen oft als Auslöser von strahlungsfreier Rekombinationen durch Bildung von Phononen oder sogenannten Trap-Emissionen (siehe Abbildung 14). Dieser Prozess ist eine interne Umwandlung, bei der die frei werdende Energie als Gitter- oder Molekülschwingung abgebaut wird. Die ungesättigten Oberflächen-Zustände können ebenfalls zur strahlungslosen Rekombination beitragen. In dem Konzept des toten Layers wird angenommen, dass sich die Oberfläche vermehrt durch Elektronenansammlung bis zum Fermi-Niveau auflädt und damit ein elektrisches Feld erzeugt wird, welches neu geformte Elektron-Loch-Paare sofort in entgegengesetzter Richtung voneinander entfernt und eine strahlende Rekombination unterbindet.^[69] Die erfolgreiche Passivierung der Kern-Oberfläche durch organische oder anorganische Liganden ist dabei

entscheidend bei der Erhöhung der Quantenausbeute, da sie die äußeren Einflüsse vom Medium oder Sauerstoff mindern. Es wurde gezeigt, dass durch Photooxidations-Prozesse unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre die Oberfläche des Partikels angegriffen wird, was zum einen zu einer Blauverschiebung der Emission, zum anderen aber auch zu einer Verminderung der Quantenausbeute führte.^[70]

2.1.3 Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln

Zur Wahrung und Nutzung der in den vorangehenden Abschnitten diskutierten Eigenschaften bedarf es einer genauen Synthesekontrolle, um möglichst gleichmäßige, hochkristalline, reine sowie von Defekten freie Nanokristalle zu erhalten. Auf der einen Seite sind Nanopartikel erwünscht, die eine möglichst schmale Größenverteilung und dabei eine hohe Quantenausbeute aufweisen, auf der anderen Seite soll die Größe der Partikel genau einstellbar sein, um ihre Fluoreszenzeigenschaften zu kontrollieren. Für technische sowie biologische Anwendung ist darüber hinaus auch wichtig, dass die Nanoteilchen eine hohe kolloidale Stabilität und eine Beständigkeit gegen variierende äußere Einflüsse zeigen.

2.1.3.1 Darstellungsverfahren zur Gewinnung von Quantum Dots

2.1.3.1.1 Hot-Injection-Methode

Zur Darstellung von qualitativ hochwertigen, in ihrer Größe eng verteilten Halbleiter-Nanopartikeln wurde mit Veröffentlichung der Forschungen durch Bawendi et al. im Jahr 1993 die sogenannte ‚Hot-Injection-Methode‘ eingeführt.

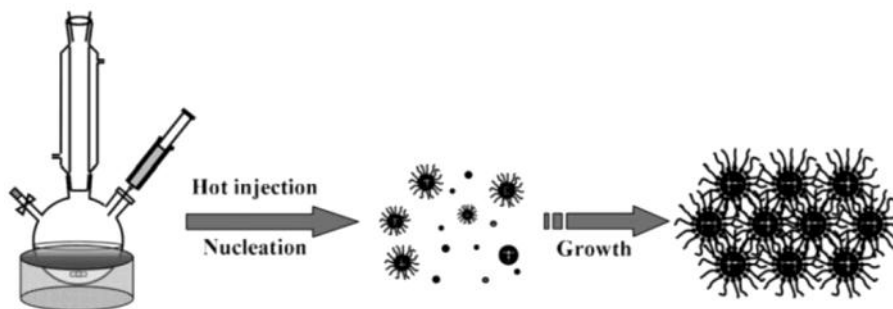


Abbildung 15: Ablauf der Synthese von Nanopartikeln nach der ‚Hot-Injection-Methode‘^[72]

Bei dieser Art der Synthese wird einer der beiden zur Darstellung notwendigen Vorstufen in einem hochsiedenden, organischen Lösungsmittel vorgelegt und bei hoher Temperatur im Bereich von 150 – 320 °C die zweite Komponente schnell injiziert. Während sich aus den

beiden Precursoren Nukleationskeime bilden, fällt die Temperatur der Lösung leicht ab und wird dann auf niedrigerem Niveau zum Wachstum der Partikel gehalten.^[71]

Eine Art thermischer Zersetzung stellt hierbei die Grundlage für das stattfindende Nukleieren sowie Wachsen der Partikel dar. In Abbildung 15 ist schematisch der Ablauf einer Synthese dargestellt. Bei der Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln spielen Liganden und Stabilisatoren sowie die synthetischen Bedingungen eine entscheidende Rolle in der Kontrolle der Rate für Nukleation und Wachstum. Durch Variation der Nukleations- sowie Wachstumstemperatur, der Zugabe-Mengen an Vorstufen sowie ihrer Verhältnisse zueinander und der verwendeten Art und Menge der Stabilisatoren wurden empirisch diese Einflussgrößen untersucht. In Abbildung 16 ist der unterschiedliche Ausgang einer Nanopartikel-Synthese bei schneller sowie langsamer Nukleation gezeigt. Im ersten Fall resultieren viele kleine Partikel, während im letzteren bei gleicher Vorstufenmenge wenige, größere Partikel entstehen.

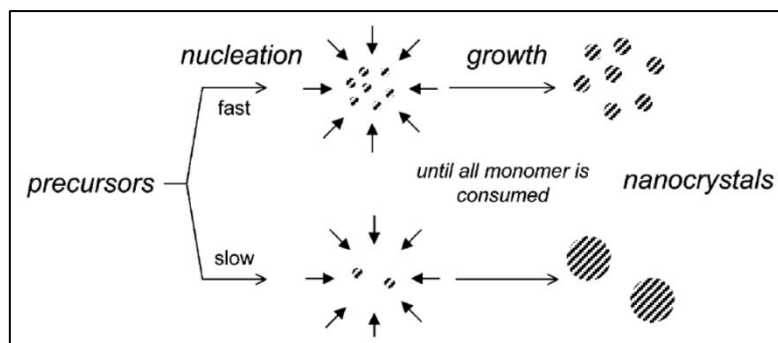


Abbildung 16: Darstellung des kinetischen Einflusses der Nukleation auf die NanoPartikel-Größe^[73]

Eine Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln läuft generell in folgenden Stufen ab: Nach anfänglicher Nukleation von Keimen aus einer homogenen Lösung an Vorstufen findet das Wachstum der dargestellten Nuklei statt. Zu einem definierten Zeitpunkt erfolgt Isolation der gewünschten Partikel sowie eventuelle postsynthetische Behandlung. Eine zeitliche Trennung von Nukleation und Wachstum hat sich als besonders wichtig gezeigt.^[73,74]

Der Aspekt der *green chemistry* in der chemischen Synthese bedeutet die Anwendung eines Sets von Prinzipien, die zur Verminderung oder der Eliminierung von Verwendung hochgiftiger oder schädlicher Chemikalien während des Prozesses und in vorangegangenen Schritten führen. Zwölf Faktoren spielen dabei eine wichtige Rolle, unter anderem die Vermeidung von Abfall, die Verwendung weniger gefährlicher Chemikalien sowie harmloserer Reaktionsmedien, Energieeffizienz und die Reduktion von Nebenprodukten. Der

Einbau eines Online-Kontrollmechanismus während der Synthese trägt auch dazu bei einen bestehenden Prozess grüner zu gestalten. Die Synthese von einer größeren Menge an Nanopartikeln mit weniger gefährlichen Chemikalien in kürzerer Zeit fällt auch in Teilaspekte des Bereichs *green chemistry*.^[75] Die erste Übertragung einiger dieser Faktoren auf die Darstellung von halbleitenden Nanopartikeln erfolgte 2003 durch Weller et al.^[18]

2.1.3.1.2 Mechanismen der Nukleation und des Wachstums

Studien von LaMer und Dinegar haben gezeigt, dass der Keimbildung während eines kurzen, zeitlich begrenzten Nukleations-Schritts durch Übersättigung in der Lösung eine längere Phase des langsamen Wachstums folgt. Ist der Anteil an Keimen, die während der Nukleations-Phase schon wächst, klein, so werden monodisperse Nanopartikel-Lösungen erhalten. Dieser erste Abschnitt wird als Fokussierung bezeichnet. Viele Systeme beinhalten einen zweiten, unabhängigen Wachstumsprozess – die sogenannte Ostwald-Reifung. Bei dieser lösen sich kleinere Partikel auf Grund der höheren Oberflächenenergie selbständig auf und geben ihre Monomere damit zur Anlagerung an größere Kristallite frei.^[76,77] Rohes Material kann oft mit einer Größenverteilung von 10-15% entnommen werden und durch die Anwendung größenselektiver Techniken zur Aufarbeitung zu monodispersen Lösungen mit Verteilungen von 5-10% verarbeitet werden.^[78]

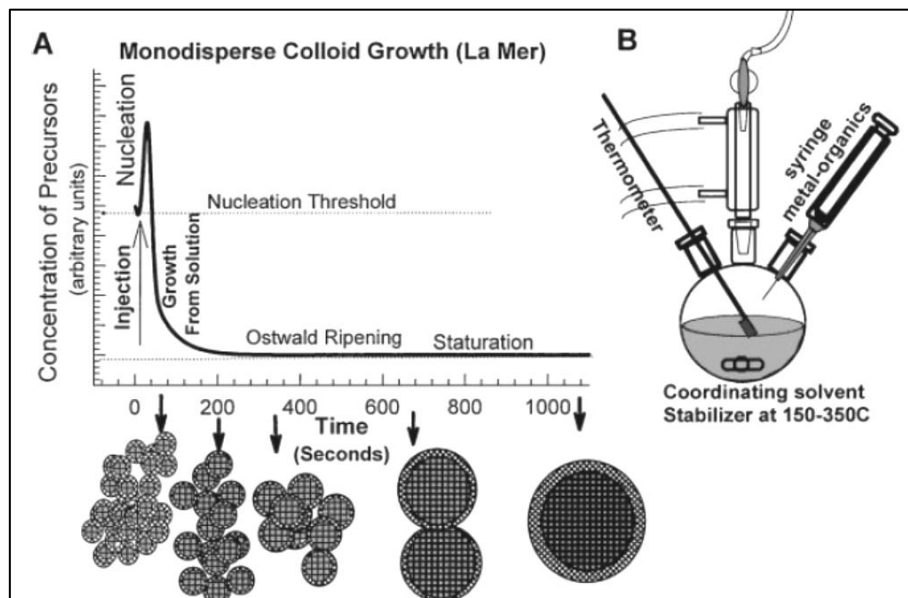


Abbildung 17: Graphische Darstellung des Ablaufs einer Nanopartikel-Synthese nach dem LaMer-Modell (A) sowie der Aufbau einer typischen zur Synthese verwendeten Apparatur (B)^[79]

In Abbildung 17 werden diese beiden Stufen der Synthese, die Nukleation nach der Injektion sowie das Wachstum mittels Ostwald-Reifung, graphisch dargestellt sowie ein typischer Reaktionsaufbau gezeigt. Bei einer konstanten Monomer-Konzentration und der Annahme, dass diffusions-kontrollierte Kinetik vorliegt, kann die Wachstumsrate mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung beschrieben werden.^[80]

$$S_r = S_b \exp\left(\frac{2\sigma \cdot V_m}{r \cdot RT}\right) \quad (5)$$

mit S_r sowie S_b : Löslichkeit des Nanopartikels sowie des entsprechenden makroskopischen Materials, σ : spezifische Oberflächenenergie, V_m : molares Volumen der Materialien, r : Radius des Partikels, R : ideale Gaskonstante und T : Temperatur

Sofern der Exponent wesentlich kleiner als eins ist, kann die diffusionskontrollierte Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel mit dem Radius r wie folgt geschrieben werden.

$$\frac{dr}{dt} = K \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) \cdot \left(\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (6)$$

mit K : zur Diffusionsrate des Monomers proportionale Konstante, δ : Dicke des Diffusions-Layers und r^* : kritischer Radius

Der kritische Radius stellt dabei den Wert dar, bei dem die Konzentration der Monomere in Lösung der Löslichkeit des Partikels entsprechen und damit eine Wachstumsrate von null resultiert. Alle Partikel, die kleiner als r^* sind, lösen sich langsam auf, während alle Partikel mit einem größeren Radius fortwährend wachsen. Dies kann auch gut in der graphischen Auftragung aus Abbildung 18 nachvollzogen werden. Bei einem Verhältnis von $r/r^*=1$ resultiert in der Auftragung der Wachstumsgeschwindigkeit eine Nullstelle.

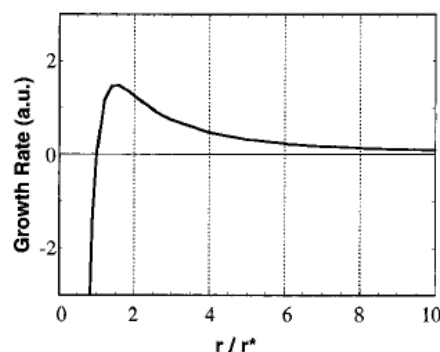


Abbildung 18: Auftragung der Wachstumsrate gegen das Verhältnis von Partikel-Radius zu kritischem Radius^[80]

Während der im Wachstum stattfindenden Ostwald-Reifung resultiert oftmals eine Verbreiterung der Größenverteilung der Partikel, weswegen diese Phase auch als

defokussierend bezeichnet wird. Durch erneute Vorstufen-Zugabe kann die kritische Größe wieder reduziert werden, was zu einer Fokussierung der Größenverteilung führt.

Mulvaney et al. haben in Octadecen als Lösungsmittel die Einflüsse verschiedener Liganden auf Nukleation sowie Wachstum untersucht. Liganden, die starke, lösliche Komplexe mit dem Monomer formen, können die Nukleations-Rate reduzieren und die Geschwindigkeit des Wachstums erhöhen, wohingegen Liganden, die stark an das Partikel binden, das Auflösen sowie die Neubildung von Keimen verhindern. Ölsäure gilt als ein Ligand, der starke Komplexe mit dem Monomer, in diesem Fall Cadmium, bildet. Wird der Synthese eine Phosphonsäure zugesetzt, die eher als Stabilisator der Partikel gilt, so kann beobachtet werden, dass die Nukleation viel kleinere Partikel liefert, die eine schmale Größenverteilung aufweisen und darüber hinaus in höherer Konzentration vorliegen. Wird hingegen mehr Ölsäure zugesetzt, so kann beobachtet werden, dass die gebildete Anzahl an Partikeln stark zurückgeht sowie die Größe der Partikel sofort nach Zugabe wesentlich größer ist. Die Ölsäure vermindert also die Anzahl der gebildeten Keime und erhöht gleichzeitig die Rate des Wachstums.^[81]

Kinetisch gesehen muss zur gelungenen Nukleation und Bildung von Partikeln mit dem kritischen Radius r^* eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, was mit höherer Temperatur bevorzugt ist. Die höhere Temperatur ermöglicht dabei gleichzeitig auch eine schnellere Diffusion der Monomere, eine Reduktion des kritischen Radius und der freien Enthalpie, wodurch der Boltzmann-Faktor die Wahrscheinlichkeit für erfolgreiche Nukleation erhöht. Findet die Nukleation über einen längeren Zeitraum statt, so wird in der Regel eine sehr polydisperse Lösung an Nanopartikeln erhalten. Ein Grund dafür, dass man dies nicht beobachtet, ist die Erhöhung des Wertes für den kritischen Radius r^* mit der Zeit, da die Sättigung in der Lösung mit weiterem Reaktionsfortschritt abnimmt. Partikel müssen mit der Zeit wachsen und größer als r^* bleiben, da sie sich sonst wieder auflösen würden. Da r^* wesentlich schneller wächst, als das Partikel-Ensemble, tritt früher als für Ostwald-Reifung erwartet eine entsprechende kinetische Verteilung ein. Diese Ergebnisse sind also nicht übereinstimmend mit dem LaMer-Modell für Nukleation und Wachstum, da dieses keine Änderung der Sättigung vorsieht und alle Partikel nach dem Nukleations-Schritt genug Monomere für langes Wachstum haben. Eine Mischung aus beiden Arten von Liganden, auf der einen Seite ein Stabilisator des Monomers in Lösung und auf der anderen Seite ein Stabilisator für das gebildete Partikel, erweist sich also als sinnvoll in der Kontrolle von Nukleation und Wachstum.

2.1.3.2 Formkontrolle

Vergleichbar zum Festkörper werden Nanopartikel durch Facetten abgeschlossen, die verschiedene kristallographische Ebenen nach außen exponieren. Gezielte Wahl der verwendeten Liganden beeinflusst neben der Kinetik der Nukleation sowie Wachstum auch die Ausbildung diverser Formen.^[82] Peng hat den Wachstumsmechanismus diverser II/VI-Nanopartikel in TOP/TOPO untersucht und dabei herausgefunden, dass die Vorstufen-Konzentration in Lösung eine entscheidende Rolle bei der Darstellung verschiedener Formen spielt. Die Nukleations-Keime reagieren bei genügend Zeit bzw. geringen Monomer-Konzentrationen zur stabilsten Form – dem Dot. Bei hoher Monomer-Konzentration erlauben die sogenannten *magic-sized clusters* die Bildung von Rods und anderen elongierten Formen. Es könnte sogar für die Ausbildung von vier Armen auf der (111)-Kristallebene des Partikels ausreichen, wodurch Tetrapods entstünden.^[83] In Abbildung 19 sind diese Zusammenhänge dargestellt.

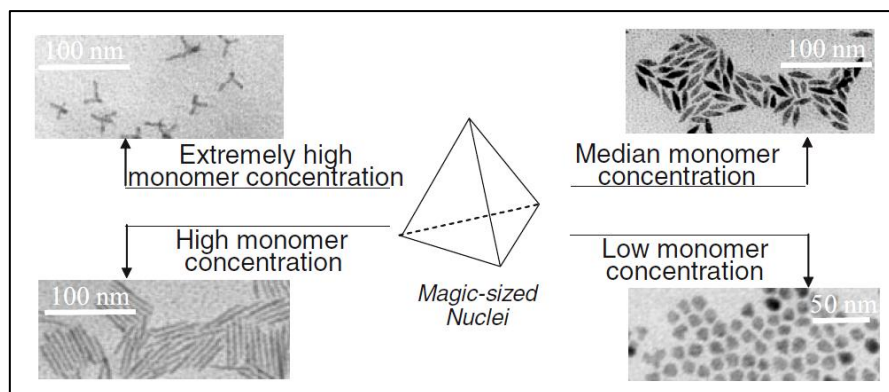


Abbildung 19: Monomer-abhängige Wachstumspfade bei CdSe-Nanopartikeln^[83]

Für die Bildung von Tetrapods wird bei CdTe angenommen, dass auf einen Nukleations-Keim in der Zinkblende-Struktur vier Arme in der Wurtzit-Struktur aufwachsen.^[84] Als weiteren Ansatz für die Bildung von anisotropem Wachstum wurde die Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Partikeln angenommen, die als Triebkraft von Kettenformation angesehen wird.^[85]

2.1.3.3 Schalenwachstum

Wie schon in Abschnitt 2.1.1.3 diskutiert, kommt es beim erfolgreichen Schalenwachstum um die dargestellten Kerne auf die Wahl eines geeigneten Halbleiter-Materials an, welches einerseits die gewünschte Bandstruktur im Kern/Schale-Partikel ermöglicht (Typ I mit der

Ausbildung einer Barriere für das Exziton oder Typ II mit einer gewissen Bandverschiebung zur räumlichen Trennung von Elektron und Loch), und andererseits eine möglichst geringe Gitterfehlstellung zum Material des Kerns aufweist, um ein gleichmäßiges, epitaktisches Aufwachsen zu ermöglichen. In einer Synthese von Nanopartikeln werden eine Vielzahl von Liganden zugesetzt, um die Kontrolle über Nukleation und Wachstum der Teilchen zu wahren, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Je nachdem, ob eine sogenannte ‚Ein-Topf-Synthese‘, also das Wachstum der Schale auf den Kern in derselben Reaktionslösung wie die Kern-Synthese durchgeführt werden soll oder aber der Kern zuvor durch Aufarbeitung gereinigt wird, liegen unterschiedliche Ligandenarten und –mengen in der Syntheselösung vor. Abbildung 20 beschreibt schematisch die Vorgänge während einer Schalensynthese.

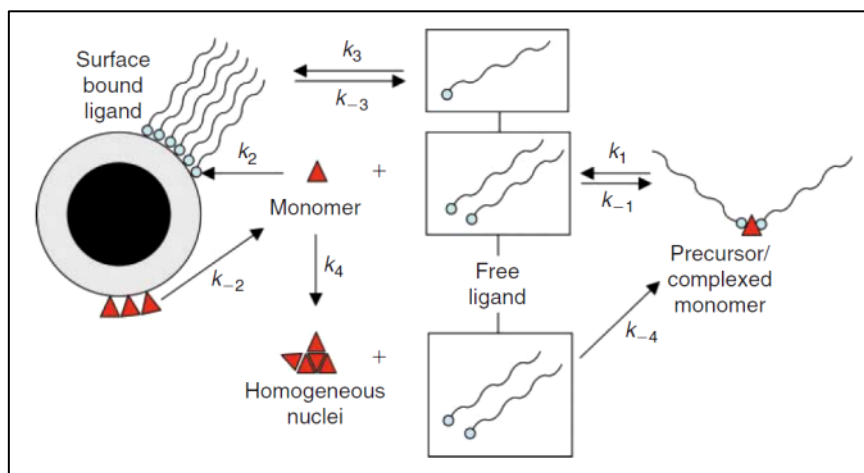
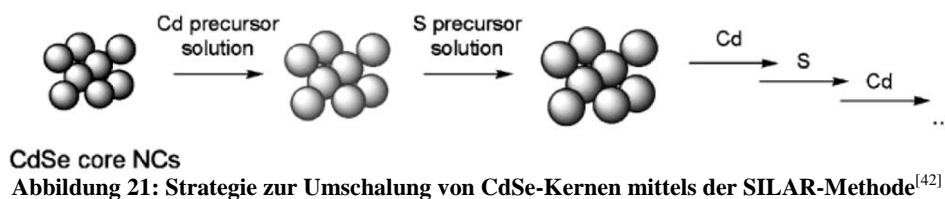


Abbildung 20: Übersicht der möglichen Konkurrenzreaktionen beim Aufwachsen einer anorganischen Schale^[86]

Das durch freie Liganden zu einem Komplex gebundene Monomer steht im Gleichgewicht zum freien Monomer sowie Liganden durch die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sowie k_{-1} im rechten Bereich der Abbildung. Die gewünschte Anlagerung von Monomeren an die Oberfläche des Partikels geschieht mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , kann aber auch durch eine Reaktion mit der Konstante k_{-2} wieder zum Ausgangszustand führen. Die möglichen, die Anlagerung beeinflussenden Prozesse sind neben dieser Rückreaktion vor allem die Anlagerung und starke Bindung zwischen freiem Ligand und Nanopartikel-Oberfläche (beschrieben mit k_3 und k_{-3}) sowie die eigenständige Bildung von Keimen aus dem zugesetzten Monomer-Material (k_4). Dieser auch homogene Nukleation genannte Vorgang ist während der Schalensynthese unerwünscht, sondern vielmehr soll eine heterogene Nukleation der Monomere auf der Partikel-Oberfläche stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit einer homogenen Nukleation wird durch hohe Reaktionstemperaturen sowie große Mengen an verwendeten Vorstufen erhöht, während allerdings die Qualität der

aufwachsenden Schale ebenfalls durch beide Faktoren verbessert wird, da dann eine dickere, kristalline Schale aufwächst.^[86] Ein Zusatz einer größeren Menge an Vorstufen in einem Schub führt auch oft zu einer drastischen Erhöhung der Größenverteilung, da unkontrolliertes, schnelles Wachstum auf den bestehenden Partikeln erfolgt.

Peng et al. haben daher im Jahr 2003 eine Methode entwickelt, die es erlaubt relativ monodisperse Kern/Schale-Partikel darzustellen. Sie verwenden dabei eine in der Welt der synthetischen Nanochemiker als SILAR-Methode (SILAR: *Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*) bezeichnete Synthese-Strategie.^[87] Das besondere dieser Methode ist, dass sukzessive und nacheinander geringe Mengen an Vorstufen zur Kern-Lösung hinzugegeben werden. Dabei werden ebenfalls die Zugaben an Kationen und Anionen getrennt, um so die homogene Nukleation zu vermeiden. Die zugegebenen Mengen werden durch mathematische auf den Volumen und Konzentrationen der Teilchen basierenden Rechnungen dahingehend angepasst, dass pro Zugabeschritt nie mehr als die Menge an Vorstufen zugegeben wird, die für die Ausbildung einer Monolage notwendig ist. Durch Wiederholung dieser einzelnen Zugabeschritte können damit auch Partikel mit einer Schalendicke von zehn Monolagen und mehr dargestellt werden. In Abbildung 21 ist diese Synthesestrategie schematisch gezeigt.



Ein zur SILAR-Methode alternativer Ansatz liegt darin die Monomere langsam und kontinuierlich mittels einer Spritzenpumpe der Syntheselösung zuzusetzen. Der Effekt der homogenen Nukleation kann so auch minimiert, wenn nicht sogar unterbunden werden.

2.2 Kontinuierliche Synthese von Nanopartikeln

Die kontinuierliche Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln – neben anderen – wurde im Arbeitskreis von Prof. Weller schon vor etwa zehn Jahren umgesetzt und seitdem stetig verbessert.^[22–24] Der entscheidende Vorteil, der dabei durch eine kontinuierliche Reaktionsführung erhofft wurde, war neben der möglichen Vergrößerung der produzierbaren

Mengen die Erhöhung der Reproduzierbarkeit. Die alt-bewährte Hot-Injection-Methode liefert für eine Vielzahl von verschiedenen Halbleiter-Partikeln erstklassige Ergebnisse in Bezug auf Größenverteilung und Fluoreszenzeigenschaften. Ein oft bemerkter Nachteil liegt allerdings in der starken Abhängigkeit vom Experimentator. Wurde dieselbe Synthese von zwei verschiedenen Experimentatoren oder auch nur an verschiedenen Tagen durchgeführt, so ließen sich Unterschiede in der Eigenschaft der Partikel ausmachen, die im Sinne einer technischen oder biomedizinischen Anwendung nicht vorteilhaft sind.

Diese Tatsache wurde auch von einigen weiteren universitären Forschungsgruppen erkannt und einige Publikationen konnten gefunden werden, die sich mit der Darstellung von Halbleiter-Nanopartikeln in einem kontinuierlichen Flussreaktor befassen. Im Jahr 2002 haben gleich drei Gruppen Artikel veröffentlicht, die sich mit der Darstellung von CdS im wässrigen bzw. CdSe im organischen Medium befassen.^[88–90] Dabei verwendeten sie Glasstrukturen als Reaktionsstrecke, die mittels eines Ölbad auf eine definierte Temperatur gebracht wurden. Bawendi et al. haben dieses Setup durch einen konvektiven Mischer vor dem eigentlichen Reaktionsbereich ergänzt, der aber nicht beheizt wurde.^[91] Die weitere Entwicklung führte dann in die Richtung der Synthese von Kern/Schale-Partikeln und auch III/V-Halbleitern, die normalerweise längere Reaktionszeiten erfordern.^[92–97] Alle veröffentlichten Methoden haben gemein, dass sie sich eher mit Kleinstmengen im Bereich von wenigen Millilitern befassen und nach vorheriger Durchmischung der Vorstufen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur die Lösung in einen Wachstumsbereich gegeben wird. Eine räumliche Trennung zwischen Nukleation und Wachstum, also eine nähere Abbildung der Hot-Injection-Methode, erfolgte bis zu den Arbeiten von Niehaus nicht.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Synthese in einem technischen Reaktionssystem erläutert.

2.2.1 Chemische Reaktoren

Ein Reaktor stellt in der technischen Chemie ein Gefäß dar, in welchem eine bestimmte Reaktion abläuft. Dieses Gefäß kann ein Kolben, ein Autoklav oder ein Rohr einer gewissen Länge sein. Es wird unterschieden zwischen diskontinuierlich und kontinuierlich arbeitenden Reaktoren. Im Falle eines diskontinuierlichen Produktionsansatzes werden die nötigen Edukte zusammengegeben, auf eine zur Reaktion notwendige Temperatur geheizt und dann so lange

bei dieser behandelt, bis der gewünschte Umsatz erfolgt ist. Nach dem Abkühlen wird der Reaktor entleert, gereinigt und ist für einen neuen Ansatz bereit. Bei einem kontinuierlichen Reaktor wird fortwährend am Eingang des Systems Edukt hinzugefügt und beim Ausgang Produktlösung entnommen. Die Reaktionszeit ist hierbei dadurch bestimmt wie schnell die Zu- bzw. Abnahme erfolgt und wird als Verweilzeit bezeichnet.

2.2.1.1 Ideale Reaktoren

Als ideale Reaktoren werden in der technischen Chemie drei Arten unterschieden, die im nachfolgenden näher erläutert werden.^[98]

- ideal durchmischter absatzweise betriebener Rührkesselreaktor (RK)
- ideal durchmischter kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor (kRK)
- idealer Strömungsrohrreaktor (SR)

Der absatzweise betriebene Rührkesselreaktor (RK) wird diskontinuierliche betrieben. Es wird von einer vollständigen Durchmischung auf molekularer Ebene ausgegangen und es treten keine Konzentrations- oder Temperaturgradienten auf. Das von der Reaktionsmasse eingenommene Volumen V ist keine konstante Größe, da es durch Änderungen in der Produktzusammensetzung variieren kann. Dieses ist zum Beispiel dann der Fall, wenn mit fortwährendem Reaktionsverlauf ein gasförmiges Produkt entsteht, der Reaktor aber unter konstantem Druck betrieben wird. Es findet weiterhin während der Reaktion weder Zu- noch Abführung von Produkten oder anderweitigen Substanzen statt.

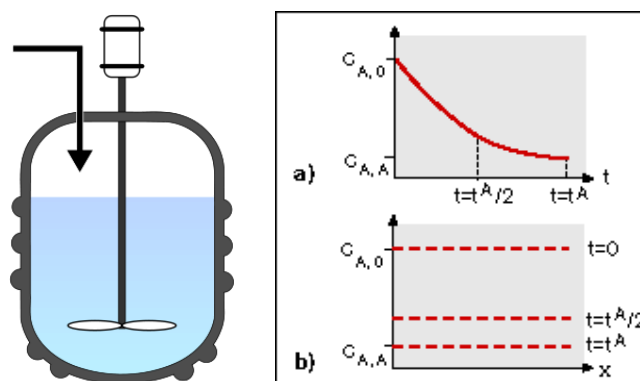


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines diskontinuierlich betriebenen Rührkessel (links) sowie die zeitliche (rechts, a) und die räumliche Abhängigkeit der Konzentration einer abreagierenden Komponente A (rechts, b)^[99]

In Abbildung 22 ist sowohl eine schematische Darstellung eines idealen absatzweise betriebenen Rührkessels dargestellt, als auch der Verlauf der Konzentration des Edukts A in Abhängigkeit der Zeit sowie des Ortes. Sehr deutlich wird sichtbar, dass die Konzentration über die Zeit auf Grund des fortwährenden Umsatzes abnimmt, aber nicht in Abhängigkeit des Ortes, da immer von einer idealen Durchmischung ausgegangen wird.

Die Reaktionsmasse im kontinuierlich betriebenen idealen Rührkesselreaktor (kRK) ist ebenfalls vollständig homogen, dem Reaktor zugeführte Komponenten vermischen sich sofort am Reaktoreingang mit der gesamten Reaktionsmasse, so dass keine Konzentrations- und Temperaturgradienten auftreten. Im Gegensatz zum normalen Rührkessel wird hier über die gesamte Zeit fortwährend Eduktlösung zugegeben bzw. Reaktionslösung abgenommen. Das zur Verfügung stehende Volumen ist durch die Anordnung von Zu- und Ablauf konstant. Treten zum Beispiel durch Dichteänderungen Unterschiede auf, so macht sich das in der Differenz zwischen Ab- und Zulauf bemerkbar.

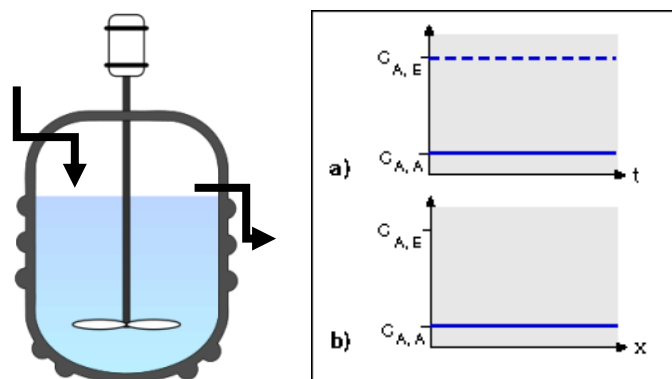


Abbildung 23: Schematische Darstellung eines kontinuierlich betriebenen Rührkessel (links) sowie die zeitliche (rechts, a) und die räumliche Abhängigkeit der Konzentration einer abreagierenden Komponente A (rechts, b)^[99]

In Abbildung 23 sind neben der schematischen Darstellung auch die Konzentrationsprofile einzusehen. Durch vollständige Rückvermischung sind bei dieser Reaktorart die Konzentrationsverhältnisse des Edukts A zu jeder Zeit und an jedem Ort gleich. Die Reaktionszeit ist bei dieser Art des Betriebs nicht mehr von der reinen Laufzeit des Systems abhängig, sondern vielmehr wird die hydrodynamische Verweilzeit definiert, die das Verhältnis vom zur Verfügung stehenden Reaktionsvolumen zum volumetrischen Zufluss beschreibt ($\tau = V/\dot{V}_0$). Nach einer Einlaufzeit von etwa 5τ arbeitet der Reaktor stationär, d.h. die Reaktionsmasse ändert ihre Zusammensetzung zeitlich nicht mehr.

Das letzte zu betrachtende System ist der ideale Strömungsrohrreaktor (SR). Hierbei werden die Edukte durch ein Rohr definierter Länge befördert und treten am Ende als Reaktionslösung mit einem gewissen Umsatz wieder aus. Unter stationären Bedingungen ist der Massenstrom an jedem Punkt gleich und unabhängig von der Zeit, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ändert sich jedoch mit zunehmender Entfernung zum Reaktoreingang. Als Flussprofil wird im Strömungsrohrreaktor eine Pfropfenströmung angenommen, bei der jede Dispersion oder Wärmeleitung in axialer Richtung unterbunden ist, so dass Konzentration und Temperatur über den Reaktorquerschnitt gleich sind.

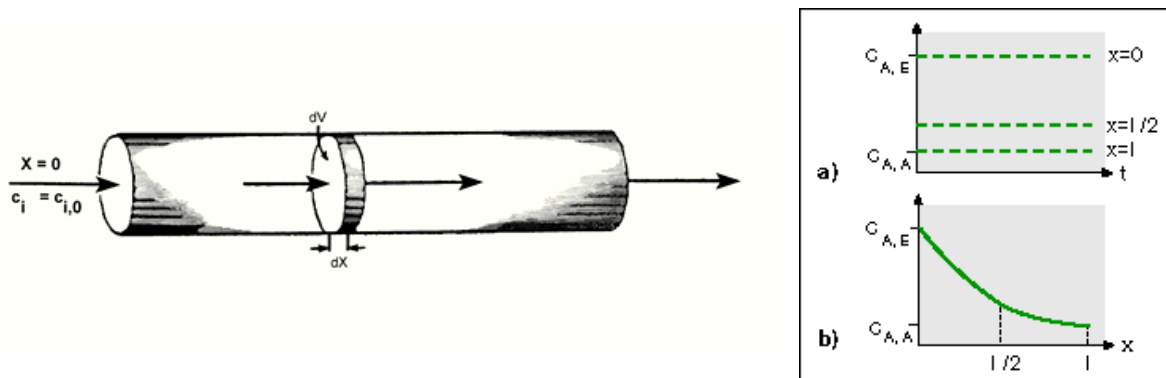


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines idealen Strömungsrohrreaktors (links) sowie die zeitliche (rechts, a) und die räumliche Abhängigkeit der Konzentration einer abreagierenden Komponente A (rechts, b) ^[99]

In einem Strömungsrohrreaktor wird eine Abhängigkeit der Konzentration des Stoffes A von der Position im Strömungsrohr erhalten. Die Zeit, die eine Reaktion zum Fortschritt benötigt, wird hierbei also in einen Weg transferiert.

Eine Möglichkeit zur Annäherung des Verhaltens eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels an das eines Strömungsrohrreaktors stellt den Aufbau einer Kaskade von kRK dar. Der Ausgang des ersten Kessels ist dabei gleichzeitig der Eingang des zweiten, es werden während des Prozesses keine weiteren Stoffe hinzugefügt bzw. entnommen. Durch Aufteilung in viele kleine Einzelvolumina, unter denen keine Rückvermischung stattfindet, nähert eine solche Kaskade mit N Stufen dabei das Verhalten des idealen Strömungsrohrs an.

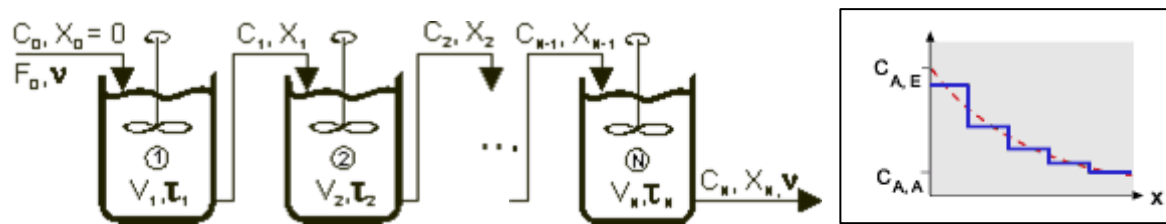


Abbildung 25: Schematische Darstellung einer Rührkessel-Kaskade (links) sowie die räumliche Abhängigkeit der Konzentration einer ab reagierenden Komponente A (rechts)^[99]

Dargestellt in Abbildung 25 ist ein entsprechender Aufbau einer solchen Kaskade und im rechten Bereich das erhaltene Diagramm zur Abhängigkeit der Konzentration von dem Ort für eine fünfstufige Abfolge. Wird diese Stufenanzahl weiter erhöht, so wird immer mehr das Verhalten des SR angenähert, welches durch die gestrichelte rote Linie symbolisiert wird.

2.2.1.2 Reale homogene Reaktoren

Oftmals weichen reale Systeme stark von den diskutierten idealen ab. Dennoch dienen die Erkenntnisse aus der Betrachtung idealer Reaktoren oft als Einschätzungsgrundlage für das Verhalten der entsprechenden realen Reaktoren. Die Ursache für die Abweichung von idealen Reaktoren liegt in der Ausbildung von radialen Konzentrations- sowie Temperaturdifferenzen im Reaktor. Dies kann zum Beispiel durch ein Abweichen von der für Rohre angenommenen Pfropfenströmung kommen, indem das Verhalten eher als turbulente Strömung einzustufen ist und damit zu axialer Dispersion führt. In Abbildung 26 sind gängige Strömungsverhalten in Rohren aufgezeigt. Hauptsächlich durch axiale Dispersion kommt es zu den beiden Abweichungen der turbulenten (2) sowie laminaren Strömung (3) in kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktoren.

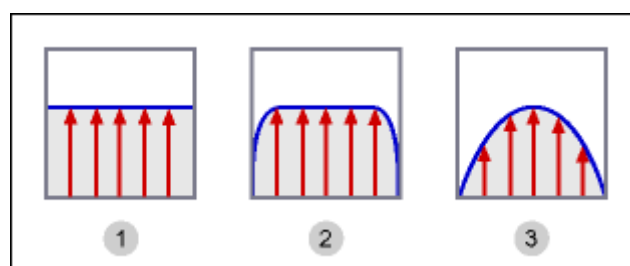


Abbildung 26: Strömungsprofile in Rohren; 1) ideale Pfropfenströmung, 2) turbulente Strömung oder 3) laminare Strömung^[99]

Es kann aber auch durch die Ausbildung von ungewünschten Totvolumina oder im kRK bei hochviskosen Medien oder ungeschickter Anordnung von Zu- und Ablauf zu einer Abweichung vom idealen Verhalten kommen. In Abbildung 27 werden sowohl die Idealverhalten, als auch die möglichen auftretenden Abweichungen von diesem graphisch für einen Rohrreaktor sowie einen kontinuierlichen Rührkessel gezeigt.

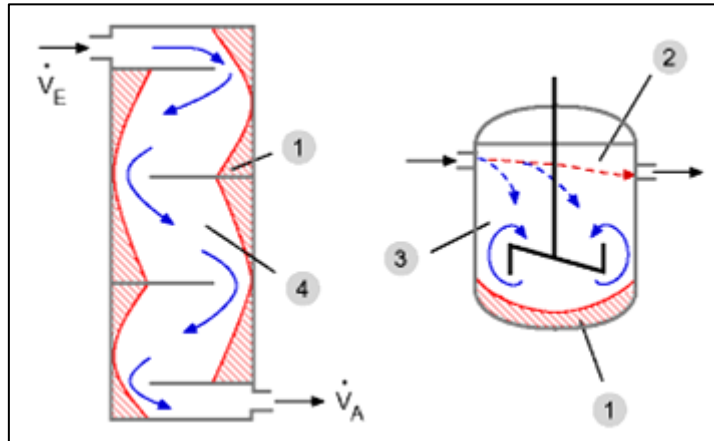


Abbildung 27: Auftreten von Totzonen in Rohrreaktoren (links) sowie im kontinuierlichen Rührkessel (rechts)^[99]

In der Abbildung 27 sind mit Hilfe der Kennzeichnungen die Bereiche angezeigt, die einem auftretenden Totvolumen (1) entsprechen, der Ausbildung von Kurzschlussströmen (2), der Bereich idealer Durchmischung (3) sowie idealer Pfropfenströmung in Rohren (4).

2.2.1.3 Verweilzeitverteilung

Auf Grund der Abweichungen vom idealen Verhalten kommt es bei chemischen Reaktoren auch zur Ausbildung einer Verweilzeitverteilung, da bei gleichzeitig ins System eintretenden Molekülen nicht mehr gesagt werden kann, dass sie das System auch zur selben Zeit wieder verlassen. Diese Verbreiterung der Verweilzeit kann auch negative Einflüsse auf die Produktqualität haben. Zur Diskussion der Verweilzeitverteilung wird angenommen, dass a) der Reaktor sich im stationären Zustand befindet und b) das Fluid inkompressibel ist und eine eventuell ablaufende Reaktion volumenbeständig.

Die Verweilzeitverteilung ist eine normierte Größe: nach unendlicher Beobachtungszeit haben alle dem Reaktor zum Zeitpunkt $t=0$ zugeführten Moleküle diesen wieder verlassen. Zur Charakterisierung der Verweilzeitverteilung werden das arithmetische Mittel sowie die mittlere quadratische Abweichung herangezogen. Die in der Praxis oft verwendete Altersfunktion $E(t)$ gibt an mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Anteil der zur Zeit

$t=0$ in den Reaktor gelangten Menge n_0 denselben nach der Zeit t am Ausgang wieder verlässt.

$$E(t) = \frac{\dot{n}(t)}{n_0} = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{n_0} \quad (7)$$

mit $\dot{n}(t)$: austretende Menge an Tracer, n_0 : ursprünglich eingehende Menge an Tracer,
 \dot{V} : volumetrischer Fluss, $c(t)$: Konzentration des Tracers zur Zeit t

Die zweite beliebte Art der Darstellung ist die F-Kurve, welche der Summenkurve der Verweilzeitverteilung entspricht. Sie lässt sich auch auf Basis der Altersfunktion $E(t)$ ausdrücken.

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} = \int_0^t E(t') dt' \quad (8)$$

mit c_0 : Anfangskonzentration des Spurstoffs

2.2.1.3.1 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Dem Reaktor wird zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung am Eingang mit Hilfe eines Spurstoffs (Tracer) ein Signal aufgezwungen, dessen Veränderung am Reaktorausgang gemessen und aufgezeichnet werden kann. Der Spurstoff darf dabei die physikalischen Eigenschaften des Reaktors nicht beeinflussen, sollte also zum Beispiel die gleiche Dichte und Viskosität haben. Darüber hinaus darf die Substanz nicht reagieren, adsorbiert werden und sollte auch in geringen Konzentrationen noch detektierbar sein. Die Spurstoffeingabe erfolgt normalerweise nach einer bekannten Funktion, üblich verwendet werden die Sprung- sowie Pulsfunktion.

Bei Verwendung der Sprungfunktion zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird am Eingang des Reaktors zum Zeitpunkt $t=0$ die Konzentration des Spurstoffs sprunghaft geändert und bei dem Wert belassen. Es wird am Reaktorausgang eine nach Danckwerts als F-Kurve bezeichnete Antwortfunktion erhalten, die dimensionslos zwischen 0 und 1 liegt.^[100] In Abbildung 28 ist beispielhaft der Eingang des Tracers nach der Sprungfunktion gezeigt.

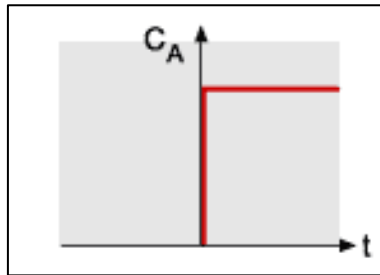


Abbildung 28: Bestimmung der Verweilzeitverteilung eines Systems mit Hilfe der Sprungfunktion^[99]

Alternativ wird zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung in der Praxis die Pulsfunktion verwendet. Bei dieser Art der Eingabe wird der Spurstoff in sehr kurzer Zeit und hoher Menge zugegeben, so dass am Ende die Dirac'schen Deltafunktion abgebildet wird. Diese ideale Form der Verteilung ähnelt dem Abbild einer Glocke. Die Zugabezeit des Tracers sollte hierbei klein sein im Vergleich zur Verweilzeit ($t < 0.01\tau$). In Abbildung 29 ist graphisch beispielhaft der Eingang des Spurstoffs nach der Pulsfunktion gezeigt.

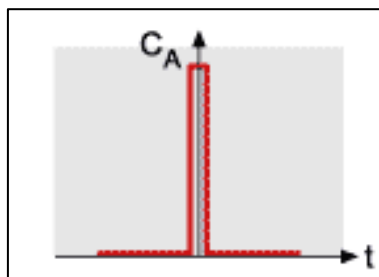


Abbildung 29: Bestimmung der Verweilzeitverteilung eines Systems mit Hilfe der Pulsfunktion^[99]

2.2.1.3.2 Verweilzeitverteilungen idealer Reaktoren

Im idealen Verhalten wirkt der Strömungsrohrreaktor nur als Verzögerungsglied. Die am Eingang eingespeiste Funktion des Spurstoffs wird identisch am Ende zurückerhalten. Dies ist in Abbildung 30 Bild 1 zu sehen.

Im idealen kontinuierlichen Rührkesselreaktor resultiert auf Grund der sofortigen Durchmischung des eintretenden Spurstoffs mit der Reaktionsmasse eine breite Verweilzeitverteilung. Direkt nach der Zugabe stellt sich eine mittlere Konzentration ein, die dann auch sofort abgeführt wird.

Die wahrscheinlichste Verweilzeit für ein eintretendes Volumenelement ist null, nach fünf Verweilzeiten sind bis auf 1% alle Spurstoffe wieder ausgetreten. Dieses Verhalten ist im Bild 2 der Abbildung 30 zu sehen.

Da eine Reaktorkaskade aus N direkt aufeinander folgenden, idealen Rührkesseln besteht und für jeden einzelnen die Übergangsfunktion der Verteilung bekannt ist, lässt sich durch Faltung eine entsprechende Verweilzeitverteilung am Reaktorausgang erhalten. Mit zunehmender Aufteilung des Reaktorvolumens in immer kleinere ideal durchmischte Einzelelemente wird die Verweilzeitverteilung enger und symmetrischer. Dabei nähert sich das Verhalten für N gegen unendlich immer mehr dem des idealen Strömungsrohrs an. Eine beispielhafte Darstellung für zwei sowie vier Rührkessel ist in Abbildung 30 Bild 3 gezeigt.

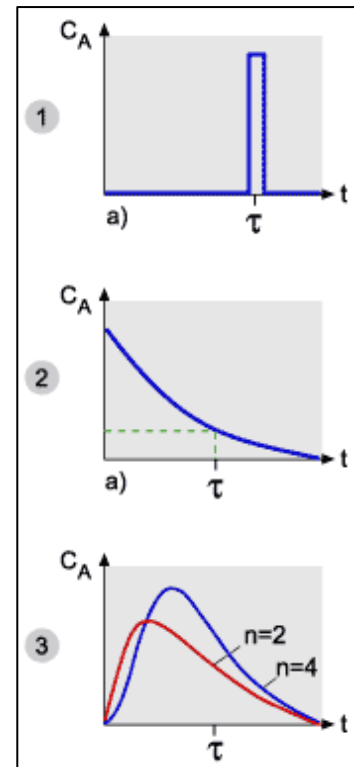


Abbildung 30: Antwortfunktion nach Eingabe eines Pulses bei 1) SR, 2) kRK und 3) RK-Kaskade

2.2.1.3.3 Verweilzeitmodelle realer Reaktoren

Die Bestimmung der Verweilzeitverteilung bei realen Reaktoren dient zum Vergleich des Verhaltens mit dem des idealen Pendant. Weiterhin können unerwünschte Kurzschlussströme oder Totzonen aufgespürt und eventuell durch konstruktive Maßnahmen beseitigt werden. Die Einstufung des realen Strömungsrohrreaktors wird durch die Lage zwischen dem idealen Rührkessel- sowie dem idealen Strömungsrohrreaktor erfolgen.

Ein gängiges Modell zur Beschreibung des Verhaltens im realen Strömungsrohrreaktor erfolgt mit Hilfe des Dispersionsmodells. Zusätzlich zum Verhalten im idealen Strömungsrohr wird bei der Betrachtung ein diffuser Term in axialer Richtung berücksichtigt. Die Durchmischung erfolgt dabei nicht allein durch molekulare Diffusion, die meist eher klein ist, sondern auch durch Abweichung von der idealen Pfropfenströmung. Diese Vorgänge sind linear vom Konzentrationsgradienten abhängig und können analog dem Fickschen Gesetz behandelt werden.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} \quad (9)$$

$$\frac{\partial c}{\partial \Theta} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z}$$

mit $\Theta = t/\tau = t \cdot u/L$, $Z = z/L$; u : Geschwindigkeit, L : Länge des Rohres und c : Konzentration

Modellparameter hierbei sind der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} bzw. die dimensionslose Bodenstein-Zahl $Bo = u \cdot L/D_{ax}$. Sie stellt das Verhältnis der charakteristischen Dispersionszeit zur hydrodynamischen Verweilzeit dar. Als reduzierte Verweilzeit wird hierbei θ eingeführt. Diese Differentialgleichung kann bei Kenntnis über die Randbedingungen am Ein- sowie Ausgang gelöst werden und ergibt die Verweilzeitkurve nach dem Dispersionsmodell. Nachfolgend ist die Lösung gezeigt für einen Reaktor, der bezüglich Dispersion an beiden Seiten offen und unendlich lang ist. Die Antwortfunktion C auf eine pulsartige Eingabe wird dadurch erhalten.

$$C = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \Theta}} \cdot \exp\left[\frac{-(1-\Theta)^2 \cdot Bo}{4\Theta}\right] \quad (10)$$

Die dazugehörige Verweilzeitverteilung unter Berücksichtigung verschiedener Werte für die Bodensteinzahl ist in Abbildung 31 dargestellt.

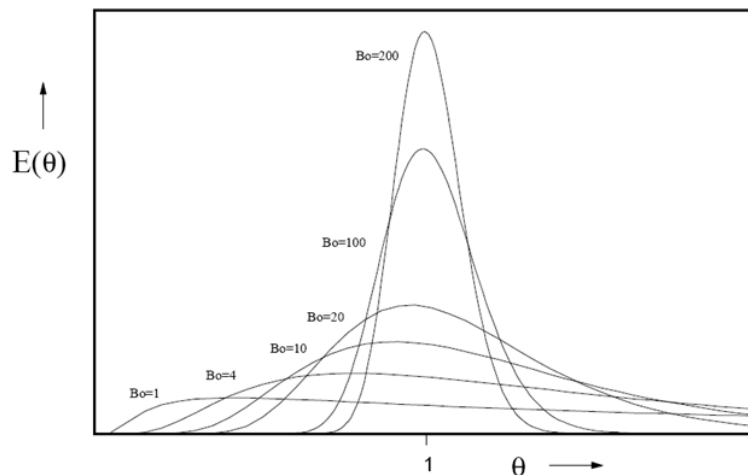


Abbildung 31: Verweilzeitverteilung nach dem Dispersionsmodell bei verschiedenen Bodensteinzahlen

Mit zunehmender Bodenstein-Zahl und damit abnehmender axialer Dispersion nähert sich das Verweilzeitverhalten dem eines idealen Strömungsrohrreaktors an.

2.2.1.3.4 Verweilzeitverhaltenen realer Reaktoren

In einem Strömungsrohrreaktor kann die uneinheitliche Verweilzeit eines Fluids im Wesentlichen auf folgende Dinge zurückgeführt werden: a) radiales Geschwindigkeitsprofil im laminaren Strömungsbereich, b) molekulare Diffusion und c) turbulente Durchmischung durch Verwirbelung und Geschwindigkeitsschwankungen.

Das Dispersionsmodell zu Grunde legend, kann nach Taylor^[101] und Aris^[102] der axiale Dispersionskoeffizient für laminare Strömung in Leerrohren bestimmt werden:

$$D_{ax} = D_m + \chi \frac{u^2 d_t^2}{D_m} \quad (11)$$

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{1}{Re \cdot Sc} + \frac{Re \cdot Sc}{\chi} \quad (12)$$

mit D_m : molarer Diffusionskoeffizient; $\chi = 1/192$ als Geometriefaktor für kreisförmige Rohrquerschnitte, $\frac{L}{d_R} > 0.04 \frac{u \cdot d_R}{D_m}$, $1 < Re < 200$ sowie $0.23 < Sc < 1000$; d_R : Durchmesser des Rohres

Dabei ist Pe_{ax} die axiale Péclet-Zahl, Re die Reynolds-Zahl und Sc die Schmidt-Zahl. Diese sind wie folgt definiert:

$$Pe_{ax} = \frac{\bar{u} \cdot d_R}{D_{ax}}; Re = \frac{\bar{u} \cdot d_R}{\nu}; Sc = \frac{\nu}{D_m} \quad (13)$$

mit \bar{u} : mittlere Strömungsgeschwindigkeit, ν : kinematische Viskosität

Mit Hilfe der Reynolds-Zahl kann innerhalb eines Strömungsrohrreaktors bestimmt werden, ob es sich um ein laminares ($Re < 2000$) oder turbulentes Flussprofil handelt. Die axiale Péclet-Zahl beschreibt die Dispersion in axialer Richtung.

Die Verweilzeitverteilung in realen Strömungsrohren wird nach dem Dispersionsmodell durch die Bodensteinzahl bestimmt, die zur Péclet-Zahl in folgendem Verhältnis steht:

$$Bo = \frac{\bar{u} \cdot L}{D_{ax}} = Pe_{ax} \frac{L}{d_R} \quad (14)$$

Aus der Beziehung wird deutlich, dass durch geeignete Wahl von Länge und Durchmesser des Rohres die Dispersion im turbulenten Strömungsbereich zurückgedrängt werden kann. Wird $Bo > 100$, so kann zur Auslegung des Reaktors das Verhalten des idealen Rohres angenommen werden.

2.3 Statistische Versuchsmethodik

Die statistische Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) stellt eine Schlüsselposition unter den Methoden und Werkzeugen des sogenannten Quality Engineerings dar. Es geht hierbei um eine frühzeitige, optimale Bestimmung von robusten Produkt- sowie Prozessparametern durch eine systematische Variation der Versuchsparameter, so dass bei der Auswertung der Ergebnisse ein Höchstmaß an Erkenntnissen aus den durchgeführten Experimenten gewonnen werden kann. Diesen Ansatz wird auch als Off-line-Quality-Engineering bezeichnet.^[103] Die Begründung der statistischen Versuchsplanung erfolgte in den 1920er Jahren durch R. A. Fisher in Großbritannien.^[104] Sie fand zunächst Anwendung im Agrarbereich, der Biologie sowie Medizin. Seit den 50er Jahren wurden durch Weiterentwicklungen und Verbesserungen der Methodik durch G. E. P. Box et al. entscheidende Beiträge zur Nutzung in der Industrie geleistet.^[105,106] Etwa zeitgleich begann der Japaner G. Taguchi die Methoden des DoE erfolgreich in die Produkt- und Prozessentwicklung vieler japanischer Firmen zu integrieren.^[107] Taguchis entscheidender Verdienst war auch die Methodiken des DoE einer breiten Gemeinschaft an Anwendern und Entscheidungsträgern verständlich zu machen.

In der Chemie finden die Ansätze und Methoden der statistischen Versuchsplanung durch ständig steigenden Wettbewerbsdruck und immer komplexere Zusammenhänge während der Produktherstellung langsam, aber kontinuierlich ihren Weg zum Einsatz.

2.3.1 Grundlagen

Ein DoE-Projekt gliedert sich grundsätzlich in die drei charakteristischen Phasen Planung, Durchführung und Auswertung (siehe Abbildung 32).^[108]



Abbildung 32: Genereller Ablauf eines Experiments in der statistischen Versuchsplanung

Während der für den Erfolg des Projekts wichtigsten Phase der Planung kommt es zur Teambildung unter Einbeziehung des technischen Personals, um eine möglichst detaillierte und robuste Systemanalyse anfertigen zu können. Die präzise Formulierung der Probleme und

Ziele sowie der Begrenzung des zu untersuchenden Versuchsraums ermöglicht den Weg zur Erstellung eines Versuchsplans.

Die Experimente werden anschließend durchgeführt und bezüglich definierter Zielgrößen ausgewertet, die einerseits eine verlässliche Bestimmungsmethode als Grundlage haben und andererseits hinreichend beschreibend für den Prozess und das Produkt sind. Es kommt während eines DoE-Projekts immer zu Streuungen der Zielgrößen. Diese werden zum Beispiel durch unterschiedliche Chemikalien-Chargen, verschiedene, aber baugleiche Apparaturen, äußere Einflüsse durch Witterung oder aber zeitliche Trends während der Durchführung hervorgerufen.

Um die Auswirkung von Störgrößen möglichst zu minimieren, werden in der statistischen Versuchsmethodik die Prinzipien der Wiederholung, Blockbildung und willkürlicher Anordnung der Experimente angewendet. Durch Wiederholungsversuche können Einzelergebnisse verifiziert und deren Streuung ermittelt werden. Das Ziel der Blockbildung dagegen besteht darin, verhältnismäßig gleichartige Versuchsblöcke zu definieren, innerhalb derer homogene Versuchsbedingungen herrschen. Dadurch können die interessierenden Ziel- und Einflussgrößen genauer studiert werden. Abschließend wird mit dem Prinzip der willkürlichen Experimentauswahl verhindert, dass ein nicht bedachter, aber vorhandener zeitlicher Trend einer Zielgröße fälschlicherweise als signifikant angesehen wird und damit das Modell beeinträchtigt. Insgesamt wird durch die Verwendung der drei Prinzipien erreicht, dass die Analyse der gezielt variierten Versuchsparameter nicht durch die Einflüsse unerwünscht wirkender Größen beeinträchtigt wird.

2.3.2 **Versuchsstrategie**

Das Verhalten von Systemen während der Produktion in der chemischen Industrie ist oft komplex und die zu untersuchenden Einflussgrößen wechselwirken häufig miteinander. Kenntnisse über die auftretenden Wechselwirkungen der Größen untereinander sind von großer Bedeutung. Eine Wechselwirkung zwischen zwei Einflussgrößen besteht dabei dann, wenn der Betrag der Zielgröße bei Variation einer der beiden Einflussgrößen von der Einstellung der anderen abhängt.

In der universitären Forschung werden bei der Erprobung neuartiger Synthesen oder Lösungen mit der Hoffnung auf schnellen Erfolg einzelne Einflussparameter durch

unsystematisches iteratives Variieren so lange verändert, bis ein vermeintliches Optimum der gewünschten Eigenschaft erreicht wurde. Diese auch als Trial-and-Error bekannte Versuchstrategie verwehrt dabei oft jegliche Erkenntnis über Systemzusammenhänge und kann auch zu nicht optimalen Einstellungen führen. Bei mehreren Einflussfaktoren wird oft einer der beiden variiert und das Ergebnis dokumentiert und auf dem Optimum der erhaltenen Kurve dann der zweite Faktor. Stünden die beiden Faktoren nicht in Wechselwirkung, so wäre diese Art der Versuchsdurchführung sicher zielführend sofern die Bereiche der Variation zuvor richtig festgelegt wurden. In Abbildung 33 ist diese Vorgehensweise graphisch dargestellt.

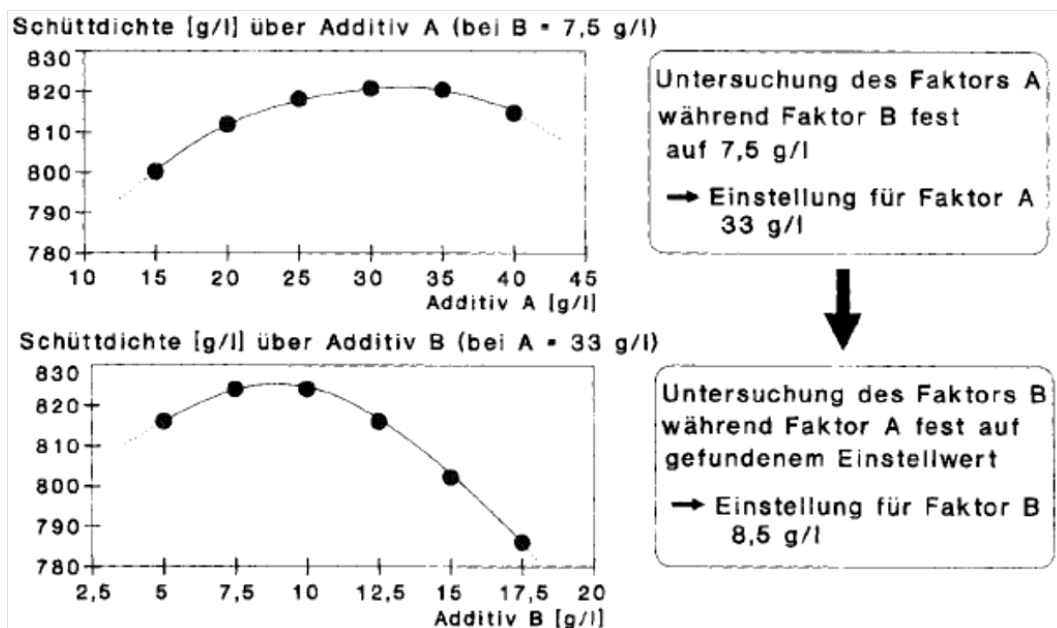


Abbildung 33: Untersuchung eines Prozesses mit Hilfe der Trial-and-Error Methode sowie der Einfaktor-Variation durch Variation zuerst des Faktors A (oben) und dann auf dem optimalen Wert für A des Faktors B (unten)^[108]

Beispielhaft wird hier die Abhängigkeit der Schüttdichte eines Materials vom Zusatz zweier Additive, A und B, untersucht. Im oberen Bereich der Abbildung wird dabei systematisch die Konzentration des Additivs A untersucht, während für B ein fester Wert von 7,5 g/L genommen wird. Beim Optimum der Zielgröße (33 g/L A) wird dann im unteren Bereich der Abbildung der Wert für B variiert und analog verfahren. Die sich daraus ergebenden optimalen Einstellungen für A und B betragen 33 g/L sowie 8,5 g/L. In Abbildung 34 ist dagegen aber nun gezeigt wie das Ergebnis für eine Untersuchung nach den Prinzipien der statistischen Versuchsmethodik aussähe.

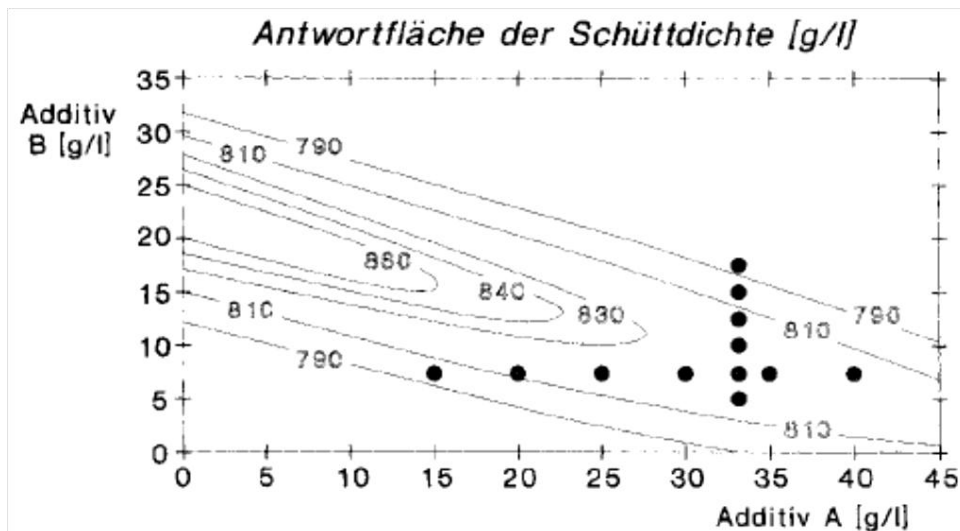


Abbildung 34: Graphische Darstellung zum Vergleich der erhaltenen optimalen Ergebnisse durch die in der Forschung oft ausgeführte Trial-and-Error Einfaktor-Variation (Punkte) sowie einem statistischen Experiments^[108]

Als schwarze Punkte dargestellt sind hierbei die oben nach der Einfaktor-Variation durchgeführten Versuche (Variation von A horizontal, von B vertikal). Der Höhenlinienplot zeigt deutlich, dass mit der Variation das globale Optimum nicht ermittelt werden kann. Dieses liegt eher im Bereich von 5 g/L A und 20 g/L B.

Bei Verwendung der statistischen Versuchsplanung werden alle in Betracht gezogenen Einflussgrößen auf systematische Weise derart ausgewogen variiert, dass bei der Auswertung ein Höchstmaß an Informationen und Erkenntnissen gewonnen wird. Einen Einblick in die dabei verwendeten Modelle erfolgt im nächsten Abschnitt.

2.3.3 Modelle in der statistischen Versuchsmethodik

2.3.3.1 Faktorielle Pläne

Als Herzstück statistischer Versuchspläne dient der faktorielle Plan, die am Häufigsten eingesetzten sind die zwei-stufigen faktoriellen Pläne. Zweistufig heißen diese Pläne deshalb, weil die Versuchsparameter jeweils nur auf zwei Stufen variiert werden, es gibt also einen unteren (-) und einen oberen (+) Wert. Bei einem vollständigen zwei-stufigen faktoriellen Versuchsplan werden alle Kombinationen des unteren mit allen Kombinationen des oberen Niveaus als Versuchseinstellung vorgegeben (2^n -Plan mit n = Anzahl der Einflussgrößen).

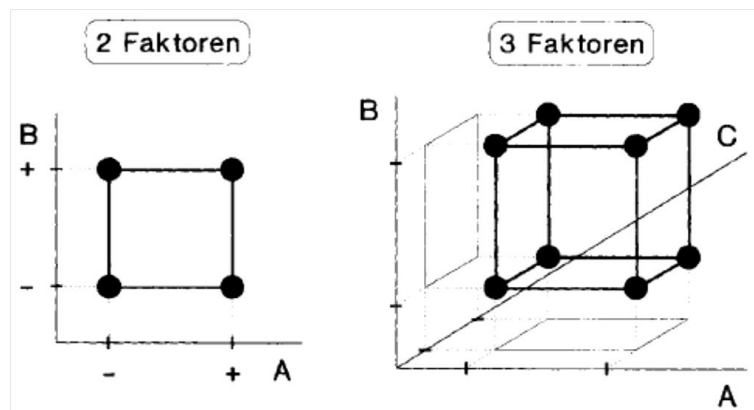


Abbildung 35: Aufbau eines 2ⁿ faktoriellen Plans mit zwei (links) bzw. drei Faktoren (rechts)^[108]

In Abbildung 35 ist der daraus resultierende Versuchsraum (Quadrat bzw. Würfel) mit den durchzuführenden Experimenten (Punkte) dargestellt. Der Vorteil der faktoriellen Pläne liegt dabei darin, dass der Versuchsraum ausgewogen abgedeckt wird und die Wirkung von Parametervariationen systematisch untersucht werden kann. Insbesondere werden neben der Auskunft über Haupteffekte eines Faktors Informationen zu den Wechselwirkungen der Parameter untereinander erhalten. Mit Erhöhung der zu untersuchenden Faktoren erhöht sich auch die durchzuführende Anzahl an Experimenten exponentiell. Sollen grundlegende Einflüsse bei mehr als vier Faktoren untersucht werden, so kann eine Halbierung der Versuchseinstellungen (ein sogenannter teil-faktorieller Plan) ohne entscheidenden Informationsverlust vorgenommen werden.

2.3.3.2 Pläne höherer Ordnung zur Optimierung

Sollen anhand der Versuchsmodelle Vorhersagen einer Zielgröße für Parametereinstellungen gemacht und detailliertere Informationen über das System gewonnen werden, so werden sogenannte *Response Surface Methods* (RSM) angewendet. Die zwei-faktoriellen Versuchspläne liefern zwar über die Regressionsanalyse auch eine empirische Modellfunktion, diese ist aber linearen Ursprungs und berücksichtigt dabei zum Beispiel keine auftretende Krümmung im Versuchsraum. Werden in dem Bereich der definierten unteren und oberen Werte für die Parametereinstellung Krümmungen im Versuchsraum erwartet, so müssen höhere Pläne zum Einsatz kommen, die die Parameter auf mehr als zwei Niveaus variieren. Effiziente und unter statistischen Gesichtspunkten günstige Pläne sind hierbei sogenannte Döhlert-Netzwerke, Box-Behnken-Designs und vor allem zentral-

zusammengesetzte Versuchspläne (siehe Abbildung 37). Diese Pläne liefern quadratisch empirische Modellfunktionen.

2.3.3.2.1 Döhlert-Netzwerk

Als Versuchsraum wird im Döhlert-Netzwerk eine hexagonale Anordnung der Experimente verwendet (Abbildung 36). Dieser Plan hat gegenüber dem faktoriellen Design den Vorteil, dass er auch relativ viele Versuche im Inneren des durch die Grenzen abgesteckten Versuchsraums beinhaltet und damit diesen besser modelliert. Ein großer Nachteil hingegen kann sein, dass bei schlechter Anpassung des Modells die durchgeführten Versuche nicht händisch in gewisse Abhängigkeiten gebracht werden können, da oft zwei Faktoren zugleich geändert werden.^[109,110]

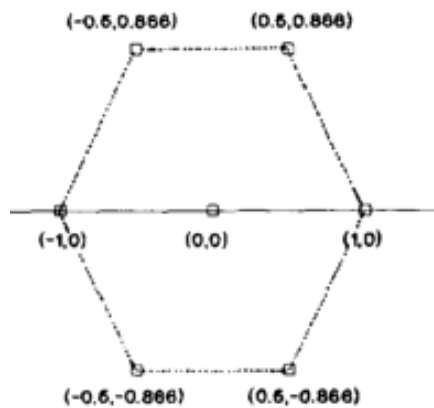


Abbildung 36: Verteilung der Versuchspunkte in einem klassischen Döhlert-Netzwerk

2.3.3.2.2 Box-Behnken-Design

Diese Art des Versuchsplans wurde 1960 durch G. E. P. Box und D. W. Behnken entwickelt und basiert auf einem voll-faktoriellen Plan mit 3^n Versuchen, wobei gezielt einige Experimente herausgelassen werden, um die Gesamtanzahl an durchzuführenden Versuchen zu verringern.^[111] Der Vorteil gegenüber einem Döhlert-Netzwerk besteht hier in der Vergleichbarkeit einzelner Versuche untereinander, da die Niveaus für die Faktoren auf drei Ebenen teilweise einzeln modifiziert werden. Ein Nachteil des Designs ist die nur hinreichende Abbildung des Inneren des Versuchsraums. Diese kann aber durch Hinzufügen eigener Versuche erzielt werden.

2.3.3.2.3 Zentral-zusammengesetzter Plan

Ein zentral-zusammengesetzter Plan (*central composite design*, CCD) basiert immer auf einem zweistufigen Versuchsplan (zwei-faktorieller Plan), der die Ecken des Parameterraums ausgehend vom Zentrum abdeckt, und zusätzlichen Versuchen, die neben einem Zentrumspunkt sternförmig angeordnete Versuche beinhalten. Dadurch wird ermöglicht auch nicht-lineare Zusammenhänge zu untersuchen.^[112] Die Anzahl der Sternpunkte ist doppelt so groß, wie die Anzahl an Faktoren. Mit der während dieser Arbeit verwendeten Software für statistische Versuchsplanung (STAVEX von Aicos) kann hier darüber hinaus gewählt werden, ob die Sternpunkte eher klassisch, also umschreibend, oder einschreibend sein sollen. Der Vorteil an einer eingeschriebenen Variante ist, dass der Versuchsraum im Inneren etwas besser abgedeckt wird.

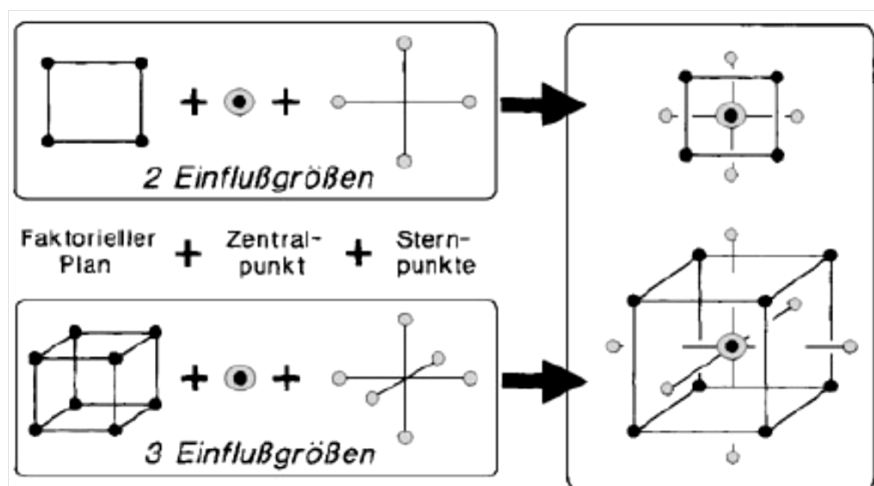


Abbildung 37: Aufbau eines zentral-zusammengesetzten Plans mit umschreibenden Stern-Versuchen bei zwei (oben) sowie drei Einflussgrößen (unten)^[108]

In Abbildung 37 ist der Aufbau eines zentral-zusammengesetzten Plans mit umschreibenden Sternpunkten für zwei sowie drei Einflussgrößen dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Prinzipien der statistischen Versuchsmethodik zur schnellen und effizienten Charakterisierung des Flussreaktors angewendet.

3 Aufgabenstellung

Fluoreszente Nanopartikel aus Halbleitermaterialien haben in den letzten Jahren beständig an Einfluss in Bereichen gewonnen, in denen es um Detektion, Nachverfolgung oder Modifikation von definierten Eigenschaften geht. Je präsenter ein System am Markt vertreten ist, desto anspruchsvoller werden auch die Anforderungen an die Größenordnung der darstellbaren Mengen sowie die Reproduzierbarkeit. Für technische, als auch biologische Anwendungen gehören verlässliche und reproduzierbare Eigenschaften, die sich in den optischen sowie elektronischen Daten widerspiegeln, zu den wichtigsten Notwendigkeiten.

Als Grundlage dienen die Arbeiten von Mekis^[22] sowie Niehaus^[23], die während ihrer Promotionszeit ein Flusssystem entwickelt haben, das unter anderem zur Darstellung von CdSe-Kernen benutzt werden konnte, und Tran^[24], die sich basierend darauf mit alternativen Schalensystemen und ihren Präparationen im kontinuierlichen Modus befasst hat. In dieser Arbeit werden folgende Projekte bearbeitet:

- Optimierung des bestehenden Flussreaktors zur Synthese von CdSe-Kernen mit einer Emission von 500 bis 625 nm sowie höherer Quantenausbeuten durch Verwendung von Komponenten, die einen Betrieb bei Temperaturen bis 350 °C zulassen
- Untersuchung der Möglichkeit zur Erzeugung von dotierten CdSe-Kernen im Fluss mit einer Blauverschiebung im Emissionsmaximum
- Erweiterung des Reaktors um ein weiteres Modul zur Umhüllung der CdSe-Kerne mit zwei voneinander unabhängigen Schalen zur Darstellung von Kern/Schale/Schale bzw. Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln
- Etablierung von Syntheseinstellungen zur Präparation von doppelt umschalten Nanopartikeln mit einem Emissionsmaximum von 550 bis 625 nm
- Erhöhung des Umsatzes zur Produktion von Halbleiter-Nanopartikeln mit dem Ziel des wirtschaftlich erfolgreichen Verkaufs
- Entwicklung einer Steuerungssoftware, die Produktionsabläufe automatisch durchführen und kontrollieren kann

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Es erfolgt eine chronologische Vorgehensweise in Bezug auf die Synthesen im Flussreaktor: nach Präsentation der Modifikationen des ersten Synthese-Moduls zur Darstellung von CdSe-Kernen werden die Untersuchungen zu den komplexeren Kern/Schale/Schale-Systemen aufgezeigt. Zum Schluss folgt eine Vorstellung der innerhalb dieser Arbeit entwickelten Steuerungssoftware.

4.1 Optimierung des Moduls zur Kernsynthese

Übergeordnetes Ziel der Optimierung im Synthesemodul des Kerns (siehe Abbildung 38, MODUL 2) ist die Produktion von sphärischen CdSe-Partikeln mit einer Emissionswellenlänge von 500 bis 625 nm bei einer möglichst hohen Quantenausbeute ($> 30\%$) und Stabilität in Lösung (aufgearbeitet über sechs Monate). Die Untersuchungen der CdSe-Synthese durch Niehaus dazu haben ergeben, dass die relativen Quantenausbeuten für hohe sowie sehr niedrige Ofentemperaturen maximal werden, während bei Temperaturen um $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Minimum resultierte.^[23] Die absoluten Quantenausbeuten in Syntheselösung haben im Schnitt 10-25% betragen. Hierbei sind die möglichen Temperaturen der Synthese durch die verwendeten Hochtemperaturpolymere begrenzt und reichen bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei Dauerbetrieb des Reaktors eher bis $240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.1 Reaktorlayout

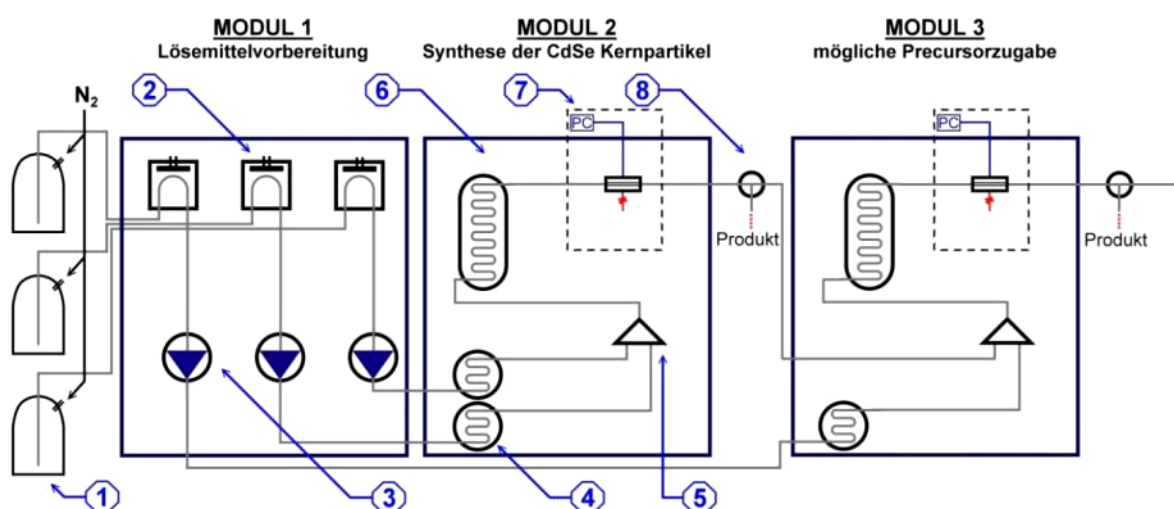


Abbildung 38: schematische Darstellung des Flussreaktors mit den Modulen 1 bis 3 zur CdSe-Kern Synthese

Das in Abbildung 38 gezeigte System besteht aus insgesamt drei Modulen. Modul 1 stellt dabei den Bereich dar, in welchem die notwendigen Lösungsmittel sowie Vorstufenlösungen prozessiert, das heißt vorbereitet und befördert werden, im Modul 2 kommt es dann zur Bildung und Darstellung der CdSe-Kerne, die nach Bedarf in Modul 3 mit weiteren Cadmium-Monomeren versetzt werden können, damit auch eine Bildung von größeren Partikeln ermöglicht wird. Die einzelnen in der Abbildung beschrifteten Komponenten werden nachfolgend erläutert.

1. Spül- und Vorstufenlösungen: In 2 L Kolben mit integriertem Verschluss können die Lösungsmittel und für die Synthese benötigten Vorstufenlösungen inert unter Stickstoff gelagert und ans System gekoppelt werden.

2+3. Drei unabhängige Beförderungseinheiten: Mittels HPLC-Pumpen inkl. Entgasungseinheit wird das pulsationsfreie Fördern der angeschlossenen Lösungen mit einem Fluss von 0.1 bis 10 mL/min gewährleistet. Jede Pumpe besitzt die Möglichkeit zur Förderung vier verschiedener Lösungen oder einer prozentualen Mischung dieser.

4. Vorheizöfen (VO): Nach Bedarf installierbare Verweilstrecken mit geringem Volumen können benutzt werden, um Vorstufenlösungen vor der Vermischung in Bereich 5 auf eine definierte Temperatur vorzuheizen.

5. Mischkammern (MK): Bei einer definierten Temperatur können hier die zwei Fluidströme innerhalb kürzester Zeit durchmischt werden. Im Modul 2 (der Kern-Darstellung) hat die Mischkammer auch die besondere Bedeutung des Nukleationsortes zur Bildung der CdSe-Keime.

6. Wachstumsöfen (WO): Nach erfolgter Durchmischung in Bereich 5 wird die Partikel-Lösung zum Wachstum in einen (oder mehrere) Verweilstrecke(n) gegeben. Diese besitzen ein definiertes Volumen und können definiert beheizt werden, so dass die Verweilzeit und Syntheseigenschaften variiert werden können.

7. Online-Spektroskopie-Einheit: Mittels integrierter Absorptions- und Emissionsmessung samt eigens für den Prozess entwickelter Dünnschicht-Quarzglas-Küvetten kann während der Synthese die Qualität des Produktes überprüft werden.

8. Schaltventile: Die nach jedem Modul vorhandenen Schaltventile ermöglichen das Abbrechen der Synthese nach den einzelnen Reaktionsschritten und bieten so optimale Flexibilität in der Art des Endprodukts.

In Abbildung 39 ist das in einem Standard Laborabzug integrierte System zu sehen.



Abbildung 39: Foto des Flussreaktors im Laborabzug

4.1.2 Optimierung des bestehenden kontinuierlichen Reaktors

Das bisherige Flusssystem war auf Grund der Verwendung von Hochtemperaturpolymeren in Bereichen der Abdichtung sowie Verweilstrecke bis maximal 250 °C, bei dauerhafter Belastung bis maximal 240 °C nutzbar. Mit diesen Temperaturen war es bereits möglich qualitativ hochwertige Partikel mit sehr gut reproduzierbaren Eigenschaften darzustellen. In der klassischen ‚Hot-Injection-Methode‘ im Kolben sind für die Darstellung der CdSe-Kerne je nach Literatur jedoch bis zu 320 °C angegeben.^[18] Es stellte sich also anfänglich die Frage, ob eine ähnlich hohe Synthesetemperatur im kontinuierlichen Fluss ebenfalls eine Verbesserung der Partikel-Eigenschaften ermöglicht. Als Einstufung dienen hierbei die Werte für die Quantenausbeute (Ziel >30% in der Syntheselösung, >10% in Hexan), der Full-Width-at-Half-Maximum (FWHM, Ziel <32 nm) sowie ein charakteristisch ausgeprägtes Absorptionsspektrum (Sichtbarkeit mehrerer Übergänge).

Diese drei Eigenschaften sprechen für Nanopartikel sowohl mit hoher Kristallinität und stabiler, dauerhafter Absättigung der Oberfläche (Absorptionscharakteristika sowie

Quantenausbeute) als auch einer engen Größenverteilung (FWHM). Neben natürlicher Linienverbreiterung des Emissionssignals durch physikalische Eigenschaften des Partikels oder fluktuierende Einflüsse aus der Umgebung, steuert bei Messungen von Ensembles bei Raumtemperatur die Größenverteilung der Probe den entscheidendsten Beitrag zur Breite des Emissionssignals bei.^[61] Mit Vorliegen diverser Partikel-Größen innerhalb des Ensembles besitzen die Teilchen unterschiedlich große Bandlücken und somit variiert auch die Lage und damit die Breite des Emissionssignals.

4.1.2.1 Validierung der Hochtemperatursynthese

Zunächst wurde der Effekt einer höheren Syntheseemperatur ($T > 250\text{ °C}$) durch möglichst einfache Modifikation des Systems evaluiert. Dafür wurde ein Wachstumsofen aus Titan entworfen und in das System im Modul 2 integriert. Um den Unterschied zwischen der damit möglichen höheren Wachstumstemperatur und der „normalen“ aufzuzeigen, wurden zwei Läufe mit dem statistischen Versuchsplanungstool STAVEX simuliert. Für die Durchmischung der Vorstufenlösungen und die Nukleation wurde dieselbe Mischkammer verwendet (siehe auch 4.1.3).

In Tabelle 1 sind die für den Vergleich gewählten Syntheseparameter aufgelistet, die mit Hilfe des Softwarepakets variiert wurden.

Tabelle 1: Definition der Faktoren für die durchzuführenden DoE-Versuche

Parameter	Wertebereich
Gesamtfluss an Vorstufen	0.4 bis 1.6 mL/min
Verhältnis Se:Cd	5 bis 15
Temperatur Wachstumsofen (WO1)	170 bis 230 °C

Bei dem eigenständig gewählten Plan handelt es sich um ein Döhlert-Netzwerk, dessen Eigenschaften im Abschnitt 2.3.3.2.1 näher erläutert wurden. Die beim Experiment ausgewerteten Faktoren sind das Emissionsmaximum der dargestellten CdSe-Kerne, der FWHM, der eine gewisse Aussage über die Größenverteilung zulässt, sowie die Quantenausbeute, die nach Abschnitt 8.3.3 gegen Rhodamin 6G bestimmt wurde.

Durch die verwendete Versuchsplanungssoftware werden anhand mathematischer Berechnungen Anpassungsgüten des erhaltenen Modells für die spezifischen Messgrößen ermittelt. Basierend auf diesem Wert wird durch die Software eine Einstufung in die Modellgüten sehr gut (≥ 0.95), gut (zwischen 0.95 und 0.85), mittelmäßig (zwischen 0.85 und 0.75) und schlecht (< 0.75) vorgenommen.

Die Auswertung des durchgeführten Versuchsplans durch die verwendete Software ist in Tabelle 2 gezeigt. Die Anpassung für die Zielgrößen Emissionsmaximum (Em.max.) sowie Quantenausbeute (QA) sind sehr gut. Die Güte der Anpassung für den FWHM wird als schlecht bewertet. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass durch Variation der Einstellungen nur eine geringe Veränderung des Wertes für den FWHM resultiert, welcher nicht in eine statistische Auswertung überführt werden kann. Auch in nachfolgenden Untersuchungen ist die Anpassungsgüte für diese Zielgröße immer schlecht (siehe unter anderem in Abschnitt 4.1.3.1 und 4.1.3.2).

Tabelle 2: Auswertung der statistischen Versuchsreihe mit einer Wachstumstemperatur bis 230 °C

Zielgröße	Em.max.	FWHM	QA
Faktor / Optimum			
Gesamtfluss	–	1.6 mL/min	1.6 mL/min
Verhältnis Se:Cd	–	5	5
Temperatur WO1	–	beliebig	150 °C
Anpassungsgüte	sehr gut R ² : 0.99	schlecht R ² : 0.59	sehr gut R ² : 0.95

In der Abbildung 40 wird die Entwicklung des Emissionsmaximums der im kontinuierlichen Fluss dargestellten CdSe-Partikel in Abhängigkeit des Selenüberschusses (x-Achse) und der Wachstumstemperatur (y-Achse) graphisch in einem Höhenliniendiagramm dargestellt. Die Temperatur der Mischkammer ist bei 200 °C sowie der Gesamtfluss bei 1.0 mL/min fixiert.

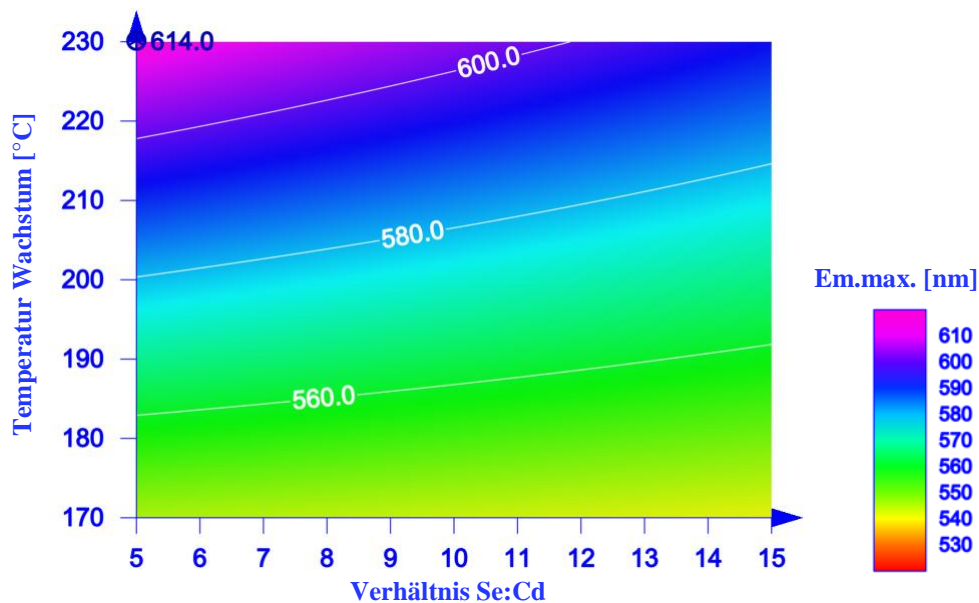


Abbildung 40: Graphische Auftragung der Abhängigkeit des Emissionsmaximums der dargestellten CdSe-Kerne von dem Verhältnis an Se:Cd sowie der Wachstumstemperatur

Auf Grund der fast parallel zur x-Achse verlaufenden Höhenlinien wird deutlich, dass der Selenüberschuss in dem Variationsbereich von 5 bis 15 bei den betrachteten Wachstumstemperaturen fast keinen Einfluss auf die Lage des Emissionssignals hat. Die Erhöhung der Wachstumstemperatur hingegen hat sehr wohl einen Einfluss. Je höher die Temperatur des Wachstumsofen WO1 gewählt wird, desto größer werden die Partikel.

In der Arbeit von Niehaus wird beschrieben, dass ab einer Temperatur von etwa 140 °C erst ein weiteres Wachstum bei den aus der Mischkammer kommenden CdSe-Keimen zu beobachten ist.^[23] Das Wachstum der Partikel bei Erhöhung der Wachstumstemperatur entspricht den Erwartungen, da erstens genügend freie Monomere in der Lösung vorhanden sind und zweitens die Anlagerung von Monomeren an den CdSe-Keim einer Reaktion erster Ordnung gehorcht.^[113] Darüber hinaus wird durch Temperaturerhöhung die Wachstumsreaktion immer stärker kinetisch kontrolliert und damit die Anlagerungsgeschwindigkeit neuer Monomere an die vorhandenen Keime erhöht.

Auf eine Abbildung der zweiten wichtigen Größe, des FWHM Wertes, wird hier auf Grund der schlechten Modellanpassung verzichtet. Diese schlechte Einstufung seitens der Software hat zur Folge, dass bei den durchgeführten Versuchen zu große mittlere Abweichungen zwischen Messwerten und vorhergesagten Werten für den FWHM vorliegen. Daher würde eine entsprechende Auftragung ein falsches Bild der Abhängigkeit liefern.

Zuletzt soll als weitere wichtige Zielgröße die Quantenausbeute betrachtet werden. Die Quantenausbeute wird nach Abschnitt 8.3.3 mittels der Schnittpunktmethode und Rhodamin 6G als Referenz bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Abhängigkeit des Selenüberschusses und der Wachstumstemperatur in Abbildung 41 gezeigt. Die Modellanpassung für diese Zielgröße ist erneut sehr gut und deutet auf sehr gut interpretierbare Daten mit hoher Robustheit hin.

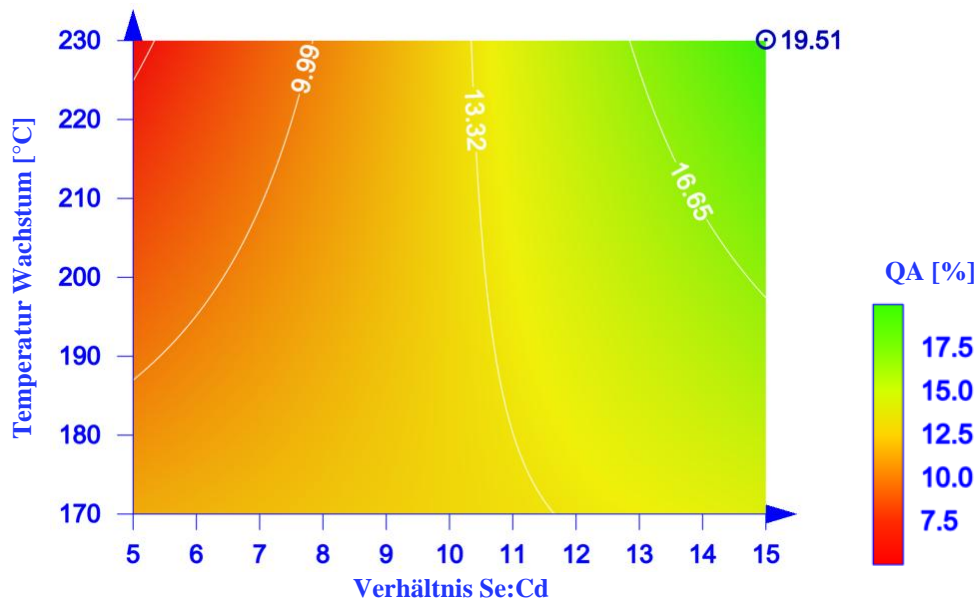


Abbildung 41: Graphische Auftragung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der dargestellten CdSe-Kerne von dem Verhältnis an Se: Cd sowie der Wachstumstemperatur

Die Abbildung zeigt für den Temperaturbereich von 170 bis 230 °C nur eine geringe Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur des Wachstumsofens. Wird hingegen die Abhängigkeit vom Selenüberschuss betrachtet, so lässt sich von fünffachem zu 15-fachem Selenüberschuss ein stetiger Anstieg bis hin zu einer Verdoppelung des erhaltenen Wertes erkennen.

Nach Austausch des Wachstumsofens gegen die entsprechende Variante aus Titan konnten Experimente mit Wachstumstemperaturen bis 290 °C bei sonst gleichen Einstellungen durchgeführt werden. Nach diesem Umbau wird ein Versuchsplan analog zu dem oben beschriebenen durchgeführt, um eine optimale Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen.

In Tabelle 3 ist die Auswertung der statistischen Versuchsplanung zusammengefasst. Deutlich zu erkennen ist, dass die Anpassungsgüte des Modells für die Quantenausbeute und das Emissionsmaximum sehr gut mit den Ergebnissen aus der Versuchsreihe mit einer

Ofentemperatur bis 230 °C zu vergleichen ist. Die vorhergesagten im Vergleich zu den erhaltenen Werten des FWHM allerdings stimmen nur mittelmäßig überein.

Tabelle 3: Auswertung der statistischen Versuchsreihe mit einer Wachstumstemperatur bis 290 °C

Zielgröße	Em.max.	FWHM	QA
Faktor / Optimum			
Gesamtfluss	–	beliebig	beliebig
Verhältnis Se:Cd	–	beliebig	15
Temperatur WO1	–	200 °C	280 °C
Anpassungsgüte	sehr gut R ² : 0.99	mittelmäßig R ² : 0.74	sehr gut R ² : 0.97

Die Abbildung 42 stellt die Abhängigkeit des Emissionsmaximums vom Selenüberschuss und der Wachstumstemperatur dar.

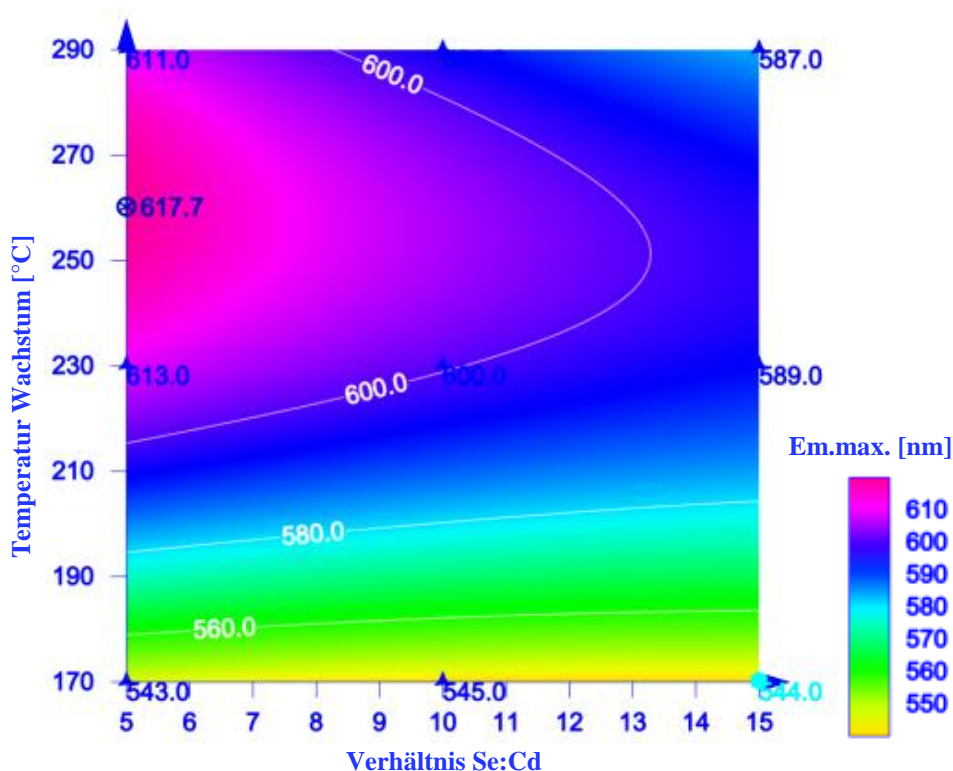


Abbildung 42: Graphische Auftragung der Abhängigkeit des Emissionsmaximums der dargestellten CdSe-Kerne von dem Verhältnis an Se:Cd sowie der Wachstumstemperatur

Bei Vergleich mit den in Abbildung 40 aufgezeigten Abhängigkeiten, sind ähnliche Tendenzen zu erkennen: die Partikel-Größe und damit das Emissionsmaximum steigt mit

Erhöhung der Wachstumstemperatur an und der Selenüberschuss hat innerhalb der gewählten Grenzen darauf kaum einen Einfluss. Sehr deutlich zeigt diese Abbildung die Ausprägung eines Extremwertes für das Emissionsmaximum bei etwa 250 °C Ofentemperatur. Werden zu dieser Erkenntnis noch die Ergebnisse der Untersuchung des FWHMs aus Abbildung 43 hinzu genommen, so lässt sich dieser Effekt durch Untersuchungen von Peng et al. erklären. Sie haben gezeigt, dass während des Wachstums von CdSe-Partikeln zwei Prozesse stattfinden: zunächst erfolgt nach Keimbildung ein schnelles Wachstum, welches die Größenverteilung stark reduziert – der sogenannte Fokussierungsschritt. Dann erfolgt langsames Wachstum durch Monomeranlagerung bis die vorhandenen Monomere aufgebraucht sind. Während des gesamten Prozesses gibt es eine kritische Partikel-Größe unterhalb derer Partikel schrumpfen und sich dann auflösen. Die freiwerdenden Monomere stehen dann den größeren Partikeln zum weiteren Wachstum zur Verfügung. Dieser unter dem Namen Ostwald-Reifung bekannte Prozess führt zu einer Verbreiterung der Größenverteilung und wird deshalb auch Defokussierung genannt.^[114]

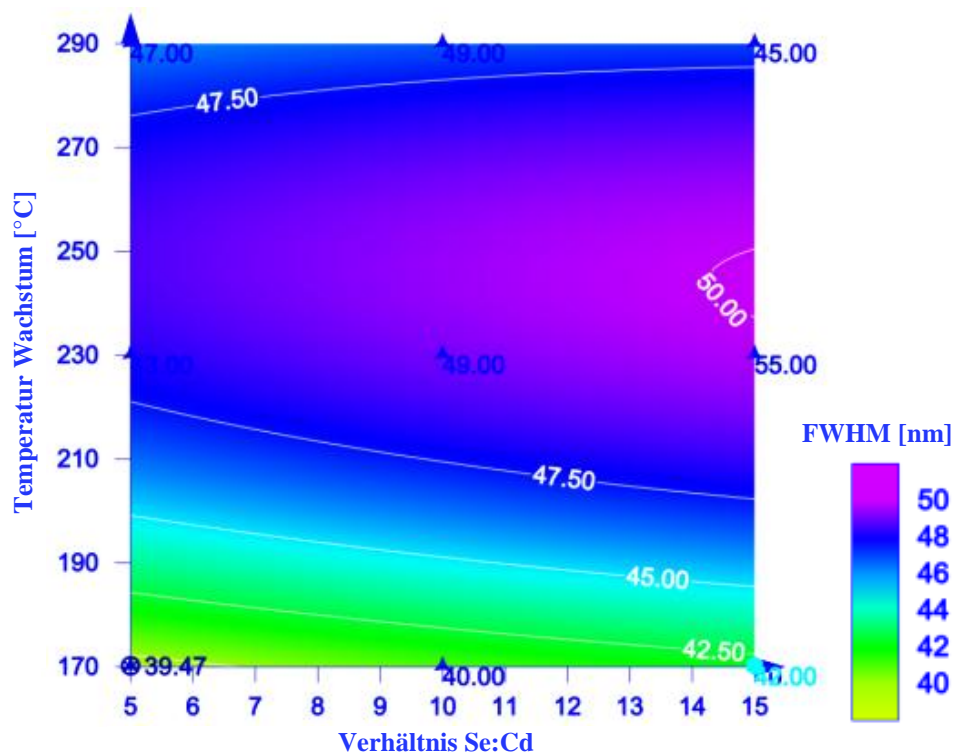


Abbildung 43: Graphische Auftragung der Abhängigkeit des FWHM der dargestellten CdSe-Kerne von dem Verhältnis an Se:Cd sowie der Wachstumstemperatur

In Abbildung 43 ist auch für den FWHM die Ausprägung eines Maximalwertes bei einer Ofentemperatur von 250 °C zu erkennen. Die verwendete Mischkammer wird bei dieser

Versuchsreihe mit konstanten 200 °C betrieben, was vermutlich nur zu einer geringen Nukleation führt. Werden die Vorstufen-Lösungen dann in den Verweiler geführt, so tritt dort im Fall der hohen Temperatur von 290 °C eine starke Nukleation ein, welche die Konzentration der Vorstufen schlagartig unter die Sättigungsgrenze senkt und es kann ein regelmäßiges Wachstum erfolgen. Wird der Wachstumsofen hingegen bei 250 °C betrieben, so findet vermutlich eine langsamere Nukleation statt, was dann zu einer breiten Größenverteilung an CdSe-Kernen führt, da die zuerst gebildeten Keime schon wachsen während nebenher noch neue gebildet werden. Eine Betrachtung der Konzentration der jeweils genommenen Proben gleichen Volumens bestätigt diese Überlegung: bei 250 °C Wachstumstemperatur enthält die Probe 90 µM und bei 290 °C schon 120 µM Nanopartikel.

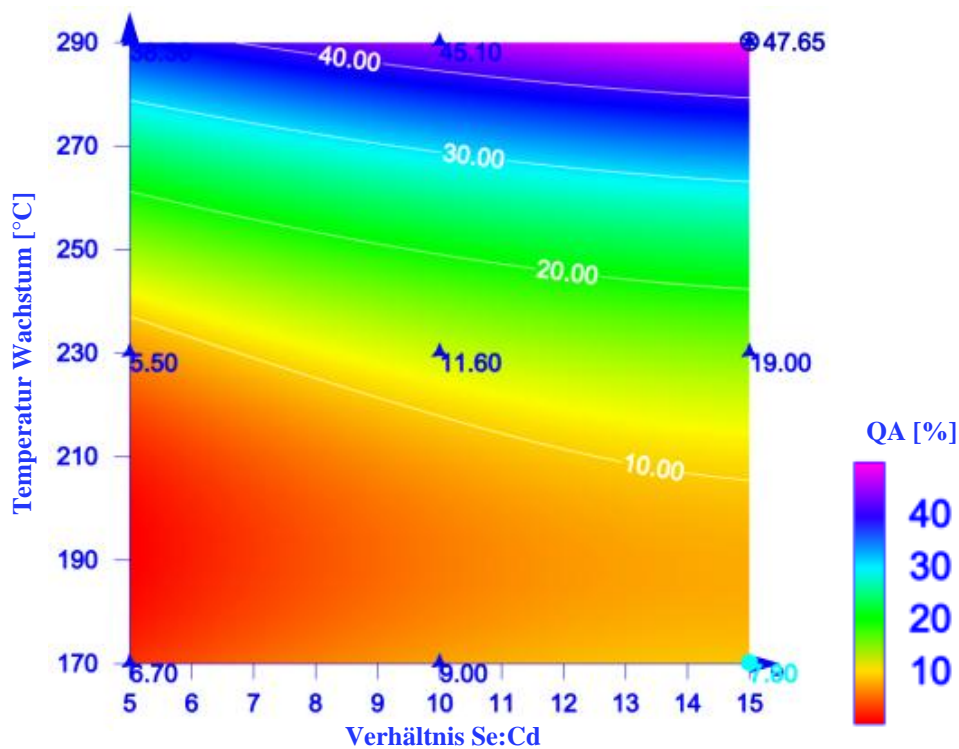


Abbildung 44: Graphische Auftragung der Abhängigkeit der Quantenausbeute der dargestellten CdSe-Kerne von dem Verhältnis an Se:Cd sowie der Wachstumstemperatur

In Abbildung 44 ist die Abhängigkeit der Quantenausbeute von dem Selenüberschuss sowie der Wachstumstemperatur dargestellt. Bei Temperaturen des Verweilers unter 230 °C werden die Ergebnisse der um 10% liegenden Quantenausbeute aus der Versuchsreihe zuvor (Abbildung 41) bestätigt, bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 290 °C kann eine Steigerung der Quantenausbeute um den Faktor vier beobachtet werden. Auch die

aufgenommenen Absorptionsspektren zeigen dies: für Partikel, die bei 290 °C im Verweiler behandelt wurden, sind weitere, höhere Übergänge klar ausgeprägt.

Zusammen mit den zuvor diskutierten Ergebnissen kann zum Ende dieses Kapitels festgehalten werden, dass die Einführung von höheren Temperaturen während der CdSe-Kern-Synthese nach Überschreiten einer kritischen Temperatur von etwa 270 °C zu einer erheblichen Verbesserung der Quantenausbeute (Steigerung um den Faktor vier) sowie einer stärkeren Ausprägung der Absorptionscharakteristika führt. Anzumerken ist allerdings die Verwendung einer hohen Wachstumstemperatur, welche dem klassischen Prozess der Nukleation bei hoher und des Wachstums bei geringerer Temperatur nicht widerspiegelt und damit zu ungewohnt hohen FWHM-Werten führt. In der Arbeit von Tran sind Werte von 35-40 nm für den FWHM bei CdSe-Kernen zu finden.^[24] Daher soll im nachfolgenden Abschnitt untersucht werden, inwiefern eine Nukleation bei hoher Temperatur zu einer Verbesserung der Partikel-Eigenschaften und auch zu einer größeren Variation in der Lage des Emissionsmaximums beitragen kann.

4.1.3 Evaluierung der Hochtemperatur-Nukleation

Im vorhergehenden Kapitel konnte erfolgreich gezeigt werden, dass eine Synthese unter stark erhöhten Wachstumstemperaturen erfolversprechende Verbesserungen der optischen Eigenschaften der CdSe-Kerne bedeutet. Da zu Beginn nur ein aus Titan gefertigter Verweiler für diese Untersuchungen herangezogen wurde, sollte anschließend über mögliche Mischstrukturen nachgedacht werden, die hohen Temperaturen bis 350 °C standhalten. Die Anforderungen an die Mischstruktur können wie folgt zusammengefasst werden:

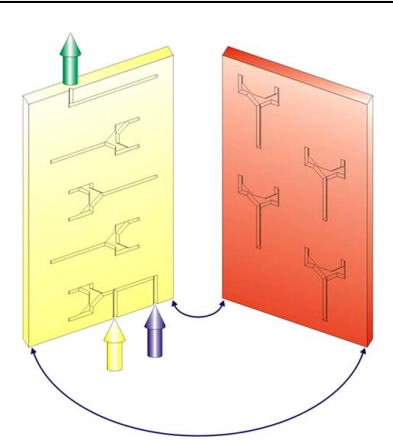
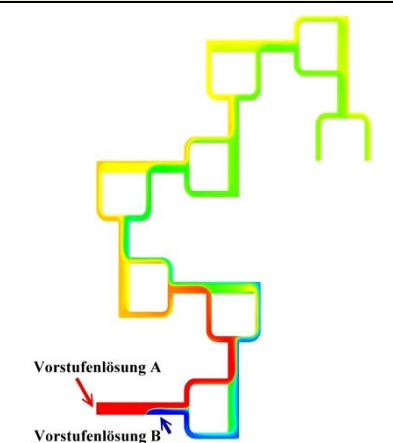
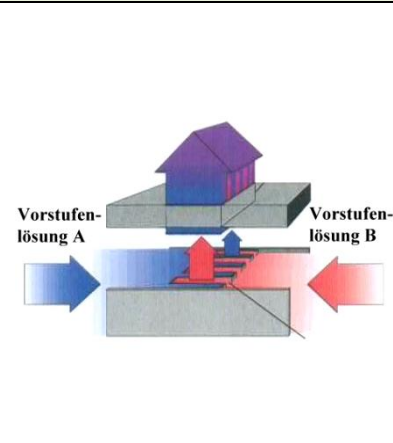
- chemische Inertheit gegenüber den aggressiven, metallionen-herauslösenden Chemikalien
- hohe Temperaturbeständigkeit bis 350 °C
- geringes Verweil-Volumen
- geeignete Methode zur leichten Abdichtung und leichtem Anschluss

Kommerziell verfügbare Mikromischer werden im Bereich der Hochtemperaturanwendungen bevorzugt aus Edelstahl bzw. Hastelloy gefertigt. Mögliche Alternativen aus Plastik fallen wegen fehlender Temperaturstabilität weg, aus Glas gefertigte Mikromischer lassen sich ohne

Verwendung von Polymerdichtungen nicht hinreichend abdichten. Die Wahl fiel daher auf zwei Sonderanfertigungen, die aus Titan bzw. Siliziumcarbid bestehen.

In Tabelle 4 werden die grundlegenden Eigenschaften der zur Verwendung im kontinuierlichen Flussreaktor vorgesehenen Mischkammern aufgezeigt und verglichen. Die bisher verwendete Mischkammer der TU Ilmenau (Abk.: TU) bietet im Vergleich zu den beiden Alternativen aus Titan (Interdigital-Mischer, Abk. ID) bzw. Siliziumcarbid (Split-Recombine-Mischer, Abk. SR) als Material die Nachteile der geringeren nutzbaren Temperatur auf Grund der zu verwendenden Polymerdichtungen als Abdichtung und des im Chip maximal erlaubten auftretenden Druckes.

Tabelle 4: Mischkammern zum Einsatz im kontinuierlichen Flussreaktor

TU Ilmenau Mischer (TU-Mischer)	Split-Recombine-Mischer (SR-Mischer)	Interdigital-Mischer (ID-Mischer)
Material: Silizium Abdichtung mittels PEEK bis max. 250 °C möglich	Material: Siliziumcarbid nicht demontierbar, bis 320 °C nutzbar	Material: Titan demontierbar, bis 350 °C nutzbar
Maximaldruck: 8 bar	Maximaldruck: 30 bar	Maximaldruck: 30 bar
Split-Recombine-Mischprinzip	Split-Recombine-Mischprinzip	Interdigital-Mischprinzip
		

Die beiden in den nachfolgenden Abschnitten zu testenden alternativen Mikromischer können bis 320 °C betrieben werden und halten einem Druck von 30 bar stand.

Es finden zwei verschiedene Mischprinzipien ihre Anwendung in den Mikromischkammern. Der Mischer der TU Ilmenau sowie die Variante aus Siliziumcarbid bedienen sich des sogenannten Split-Recombine-Mischprinzips, bei welchem die einkommenden Ströme wiederkehrend vereint, getrennt und erneut zusammengeführt werden.

Die Güte der Durchmischung nimmt dabei mit zunehmender Anzahl dieser Trenn- und Mischvorgänge sowie des Flusses, als auch des Grades an Flussunterschied zu.

Der Interdigital-Mischer aus Titan hingegen besitzt einen einzigen Durchmischungsschritt. Die beiden Fluidströme werden möglichst fein aufgeteilt und dann laufen dann fächerartig ineinander. Durch Variation der Abmessungen der Kanäle sowie des Austrittsschlitzes kann die Mischgüte beeinflusst werden. Diese Art der Durchmischung kann vor allem bei geringen Flüssen einen Vorteil gegenüber dem Split-Recombine-Prinzip darstellen.

4.1.3.1 DoE-Versuche zur Charakterisierung des SR-Mischers

Die SR-Mischkammer wurde als direkter Ersatz für die TU-Mischkammer im Modul 2 des Flussreaktors als Ersatz für MK1 eingebaut und in Betrieb genommen. Zunächst sollte gezeigt werden, dass die Verwendung dieser neuen Mischkammer eine vergleichbar gute Reproduktion der Partikel-Eigenschaften liefert. In Abbildung 45 sind dazu jeweils die Absorptions- sowie Emissionsspektren von zwei Durchläufen der CdSe-Darstellung gezeigt, die bei zwei verschiedenen Einstellungen (Fluss, Temperatur) erhalten wurden.

Die Experimente im linken Teil der Abbildung wurden bei einem Gesamtfluss von 0.85 mL/min, einem Überschuss an Selen von zehn sowie einer Nukleations- und Wachstumstemperatur von 290 °C dargestellt, während rechts der Fluss verdoppelt und die Temperatur der Mischkammer auf 310 °C erhöht wurde.

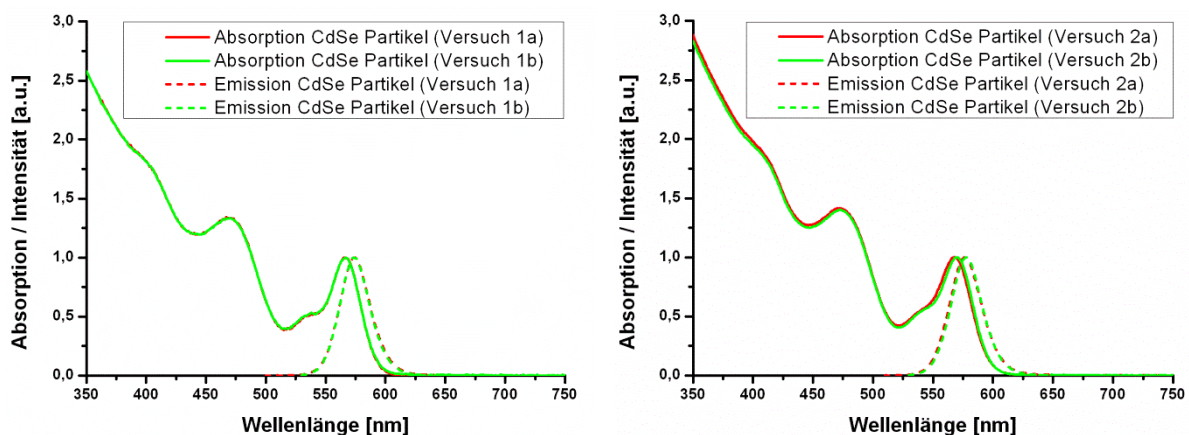


Abbildung 45: Auftragung der Absorptions- sowie Emissionsspektren von zwei Versuchsdurchläufen mit identischen Einstellungen (unterscheiden sich links und rechts in der gewählten Flussrate und Nukleationstemperatur)

In den graphischen Auftragungen sowie in der nachfolgenden Tabelle wird ersichtlich, dass die beiden Durchläufe jeweils CdSe-Partikel liefern, die neben ähnlichen oder gar identischen optischen Spektren auch vergleichbare Werte des Emissionsmaximums, des FWHMs sowie der Quantenausbeute liefern. Die reproduzierbare Darstellung von Kernpartikeln unter Verwendung dieser Mischkammer, auch bei höheren Nukleationstemperaturen kann damit bestätigt werden.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Messwerte für den Versuch der Reproduktion mit dem SR-Mischer

Versuch Nr.	Emissionsmaximum [nm]	FWHM [nm]	Quantenausbeute [%]
<i>Versuch 1a</i>	577	32	31.9
<i>Versuch 1b</i>	578	31	29.0
<i>Versuch 2a</i>	574	30	41.3
<i>Versuch 2b</i>	574	29	42.3

Auf Grund dieser Bestätigung der Reproduzierbarkeit bei den Synthesen kann ein Produktionslauf begonnen werden, der mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung entworfen wurde. Es sollten damit die Eigenschaften der Hochtemperatur-Nukleation erforscht werden. Dazu wurden folgende Parameter gewählt und entsprechend variiert (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Definition der Faktoren für die durchzuführenden DoE-Versuche mit der Split-Recombine-Mischkammer

Parameter	Wertebereich
Gesamtfluss an Vorstufen	0.85 bis 3.4 mL/min
Verhältnis Se:Cd	10 bis 40
Temperatur Mischkammer (MK1)	250 bis 310 °C
Temperatur WachstumsOfen (WO1)	150 bis 290 °C

Als Versuchsplan für die durchzuführende Optimierung wurde ein Box-Behnken-Plan als Grundlage ausgewählt, der durch weitere, manuell hinzugefügte Versuche ergänzt wurde. Zusammengefasst wurden 30 Versuche durchgeführt. Diese Art des Versuchsplans wurde in Abschnitt 2.3.3.2.2 erläutert. Der Vorteil gegenüber einem Döhlert-Netzwerk besteht hier in der Vergleichbarkeit einzelner Versuche untereinander, da die Niveaus für die Faktoren auf drei Ebenen teilweise einzeln modifiziert werden. Die zusätzlich hinzugefügten Versuche sind frei gewählt worden, mit dem Ziel den Innenbereich des Würfels besser abzubilden, ähnlich der Intention eines Döhlert-Netzwerkes.

Die Auswertung aus der Planungssoftware ist in Tabelle 7 zu sehen. Die Modellberechnung für die Zielgrößen Emissionsmaximum und Quantenausbeute haben eine sehr gute Anpassungsgüte, der FWHM kann durch statistische Modellierung nur gut nachgebildet werden.

Tabelle 7: Auswertung der statistischen Versuchsreihe mit dem SR-Mischer bis 310 °C

Zielgröße	Em.max.	FWHM	QA
Faktor / Optimum			
Gesamtfluss	–	3.4 mL/min	0.85 mL/min
Verhältnis Se:Cd	–	40	40
Temperatur MK1	–	250 °C	310 °C
Temperatur WO1	–	150 °C	150 °C
Anpassungsgüte	sehr gut R ² : 0.97	gut R ² : 0.90	sehr gut R ² : 0.97

In den nachfolgenden Abbildungen sind erneut die entsprechenden Höhenliniengraphen der Zielgrößen Emissionsmaximum, FWHM sowie Quantenausbeute zu sehen. Der linke Graph stellt dabei immer die Abhängigkeit der Zielgröße vom Fluss sowie der Temperatur der Mischkammer, der rechte die entsprechende vom Fluss und der Wachstumstemperatur dar. Die jeweils fixen Werte sind ein Selenüberschuss von zehn, sowie eine Verweiltemperatur von 290 °C (links) und eine Mischkammertemperatur von 310 °C (rechts).

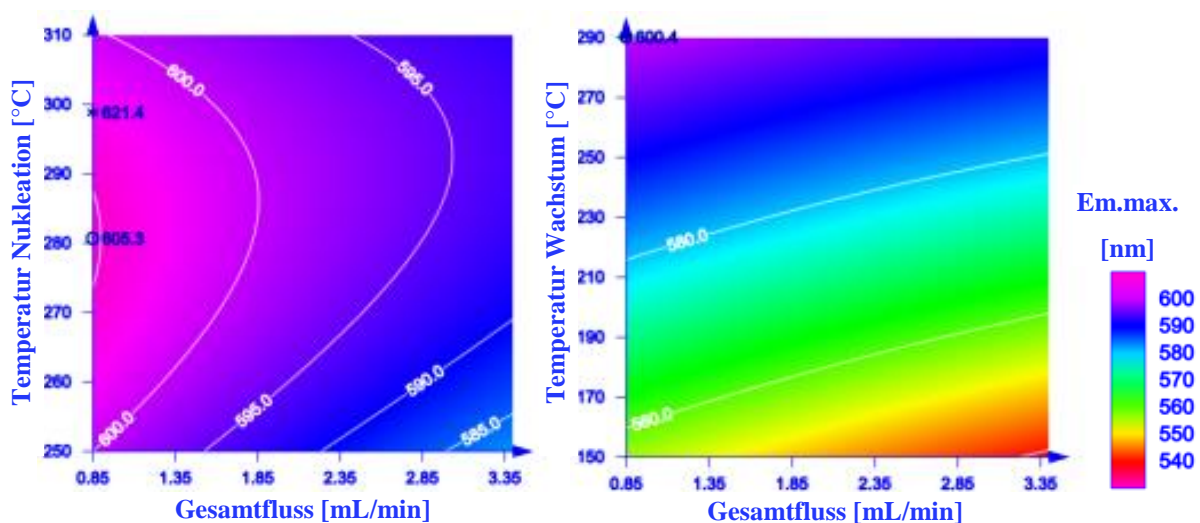


Abbildung 46: Höhenlinienplots der Abhängigkeit des Emissionsmaximums von Gesamtfluss sowie der Temperatur der Mischkammer (links) bzw. des Wachstumsofens (rechts)

Die Variation der Mischkammertemperatur (links) hat auf das Emissionsmaximum bei hoher Verweiltemperatur kaum Einfluss. Bei geringer Wachstumstemperatur hingegen (nicht gezeigt) beeinflusst eine höhere Nukleationstemperatur auch die Größe der Partikel, da das Volumen der Mischkammer groß genug ist, um das Wachstum zu ermöglichen. Für die Zielgrößen FWHM und Quantenausbeute ergeben sich allerdings deutlichere Einflüsse (in den nachfolgenden Abbildungen diskutiert).

Im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen zeigt die Auftragung in Abbildung 46 (rechts) keine Ausprägung eines Maximums mehr, sondern eine steigende Größenzunahme mit höherer Wachstumstemperatur (vgl. Abbildung 42). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass zum direkten Vergleich nur eine Schnittgerade aus der Auftragung in Abbildung 42 verglichen werden kann - die Parallele zur y-Achse durch einen Selenüberschuss von zehn - welche in dieser Auftragung 1.0 mL/min Gesamtfluss entspricht.

Die höhere Mischkammertemperatur von 310 °C führt dazu, dass mehr CdSe-Keime gebildet werden. Diese werden dann mit Zunahme der Wachstumstemperatur kontinuierlich größer. Auch der Vergleich mit den Ergebnissen bei einer Mischkammertemperatur von 230 °C zeigt deutlich, dass das Emissionsmaximum der CdSe-Kerne bei diesem Experiment immer kleiner ist.

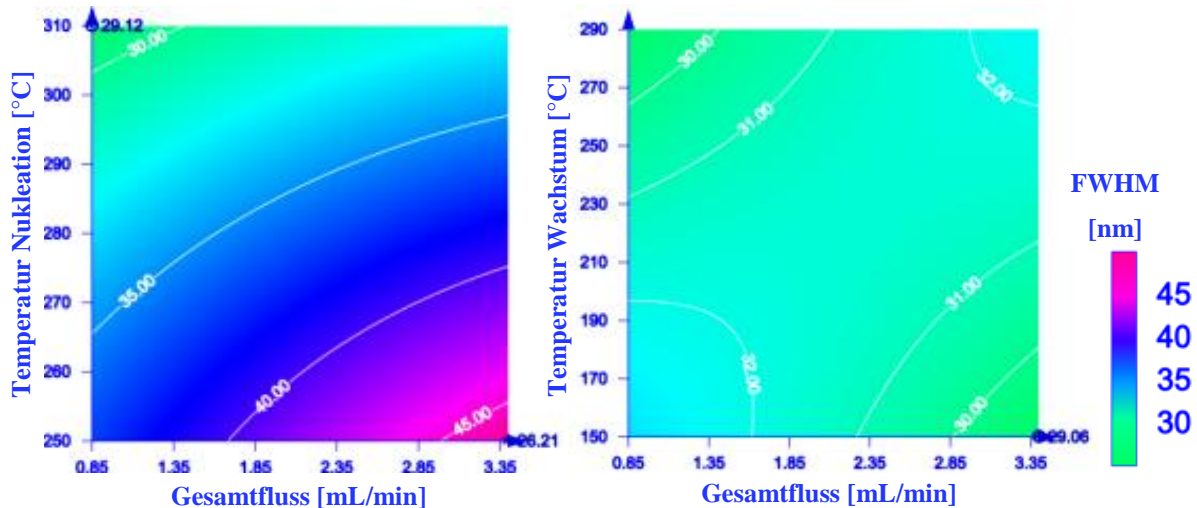


Abbildung 47: Höhenlinienauftragungen der Abhängigkeit des FWHM von Gesamtfluss sowie der Temperatur der Mischkammer (links) bzw. des Wachstumsofens (rechts)

In Abbildung 47 ist der FWHM in Abhängigkeit des Gesamtflusses sowie der Nukleations- (links) und Wachstumstemperatur aufgetragen (rechts). Der Vorteil einer Synthese bei hoher Mischkammertemperatur ist hier schon deutlicher zu erkennen. Während der FWHM des Endprodukts bei geringen Mischkammertemperaturen Werte bis zu 45 nm annehmen kann, sinkt dieser für Temperaturen über 290 °C auf unter 30 nm ab. Dies ist dadurch zu erklären,

dass bei höherer Nukleationstemperatur die Nukleation größtenteils oder vollständig in der Mischkammer stattfindet, während bei geringeren Temperaturen diese auch in den Wachstumsofen ausgelagert werden kann. Durch die bessere räumliche Trennung zwischen Nukleation und Wachstum gelingt es die Größenverteilung der Probe stark zu reduzieren.

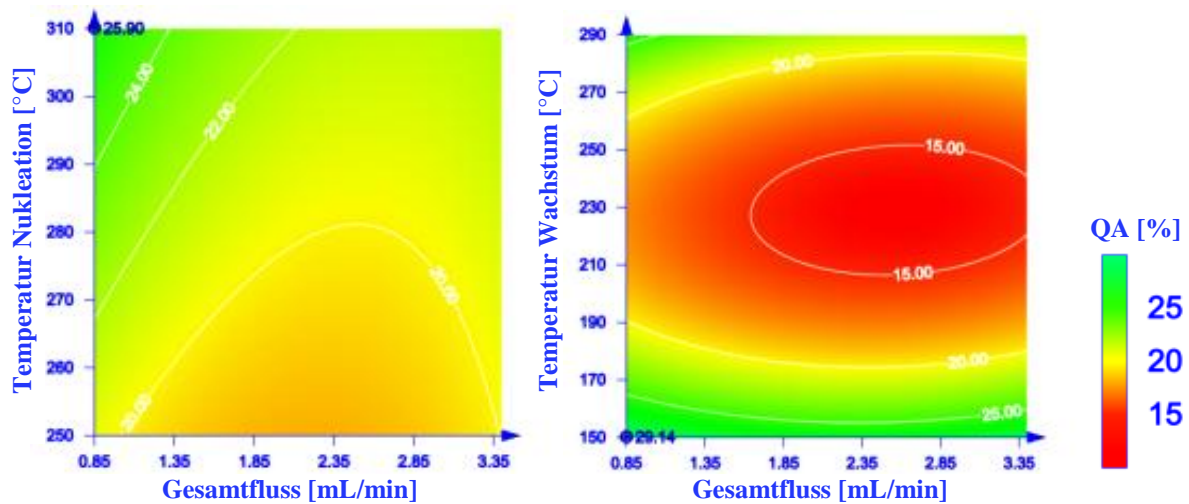


Abbildung 48: Höhenlinienplots der Abhängigkeit der Quantenausbeute von Gesamtfluss sowie der Temperatur der Mischkammer (links) bzw. des Wachstumsofens (rechts)

Bei Verwendung des SR-Mischers und hohen Mischkammertemperaturen ist kein großer Effekt auf die Quantenausbeute zu beobachten, wie Abbildung 48 verdeutlicht. Die Arten der Durchmischung zwischen dem TU- und dem hier betrachteten SR-Mischer unterscheiden sich nicht. Die Quantenausbeute nimmt hier mit Erhöhung der Nukleationstemperatur leicht zu, in Abhängigkeit der Wachstumstemperatur ist die Quantenausbeute bei geringen sowie hohen Temperaturen am größten. Während dieser Versuchsreihe gewechselte Chemikalienchargen haben eine Beeinflussung der Ergebnisse hervorgerufen. Um 230 °C bildet sich ein Minimum aus, welches zuvor bei Verwendung der TU-Mischkammer nicht zu erkennen war. Auch werden in dieser Versuchsreihe die hohen Werte der Quantenausbeuten für 290 °C Wachstumstemperatur nicht mehr erreicht.

Insgesamt konnte somit gezeigt werden, dass die Nukleation bei hohen Temperaturen und sonst gleichen Bedingungen wie erwartet zu einer Verringerung der Größenverteilung, zu erkennen an den kleineren FWHM-Werten, führt. Dies ist durch die erfolgreiche Trennung von Nukleations- und Wachstumsprozessen in den unterschiedlichen Komponenten zu erklären. Wird die Nukleation in den Wachstumsofen verschleppt, so resultiert eine breite Größenverteilung.

4.1.3.2 DoE-Versuche zur Charakterisierung der Interdigital-Mischkammer

Der ID-Mischer wurde als Ersatz für die TU-Mischkammer im Modul 2 des Flussreaktors als MK1 eingebaut und in Betrieb genommen. Zunächst wurde auch mit dieser gezeigt, dass eine gute Reproduktion der Partikel-Eigenschaften möglich ist.

Im linken Teil der Abbildung wurden die CdSe-Kerne bei einem Gesamtfluss von 1.7 mL/min, einem Überschuss an Selen von zehn sowie einer Nukleations- und Wachstumstemperatur von 290 °C dargestellt, während rechts der Fluss halbiert und die Temperatur der Mischkammer auf 230 °C gesenkt wurde.

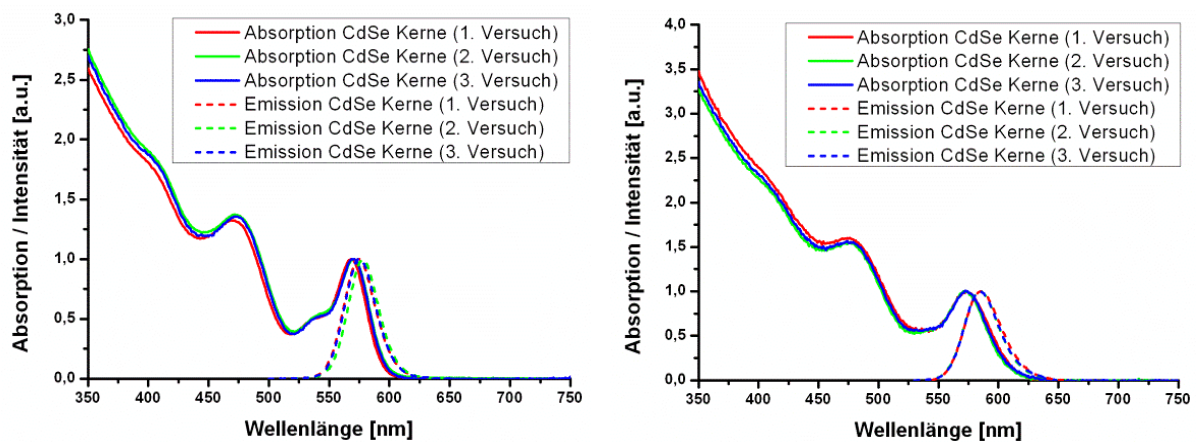


Abbildung 49: Auftragung der Absorptions- sowie Emissionsspektren von drei Versuchsdurchläufen mit identischen Einstellungen (links und rechts unterscheiden sich in der gewählten Flussrate und Nukleationstemperatur)

Die Absorptions- und Emissionsspektren für die jeweils drei Mal durchgeführten Experimente zeigen die gute Reproduzierbarkeit des Prozesses. Es gibt jedoch leichte Variationen bei kurzen Wellenlängen. Zur Erörterung der Reproduzierbarkeit sind in der nachfolgenden Tabelle die spektroskopischen Daten von insgesamt 11 unabhängig voneinander durchgeführten Versuchen aufgelistet, die mit den Einstellungen des Flussreaktors durchgeführt wurden, die die Grundlage der rechten Spektren in Abbildung 49 darstellen. Die Berechnung der Mittelwerte und der Standardabweichung für das erhaltene Emissionsmaximum, den FWHM sowie die Quantenausbeute zeigen nur eine geringe Abweichung auf. Starke Ausreißer sind nicht vorhanden, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass bei identischen Einstellungen auch die Eigenschaften der Teilchen ohne Ausreißer reproduziert werden können.

Tabelle 8: Reproduzierbarkeit der Partikel-Eigenschaften bei Verwendung der ID-Mischkammer

Versuch Nr.	Emissionsmaximum [nm]	FWHM [nm]	Quantenausbeute [%]
-1	593	31.9	27.9
-2	593	33.4	30.6
-3	591	32.0	30.6
-4	594	32.4	29.4
-5	593	33.6	29.0
-6	595	32.8	30.7
-7	592	32.9	30.1
-8	593	32.0	31.0
-9	592	33.5	28.8
-10	593	32.3	27.0
-11	592	31.7	26.5
Mittelwerte	592.8	32.6	29.2
Standardabweichung	1.0	0.7	1.5

In Tabelle 9 sind die Faktoren für diesen Versuchsplan angegeben. Änderungen an dem aufgestellten Plan im Vergleich zum vorhergehenden sind dabei die Reduktion des Gesamtflusses auf 1.7 mL/min statt 3.4 mL/min, sowie die Erhöhung der Nukleationstemperatur auf bis zu 320 °C.

Tabelle 9: Definition der Faktoren für die durchzuführenden DoE-Versuche mit der Interdigital-Mischkammer

Parameter	Wertebereich
Gesamtfluss an Vorstufen	0.85 bis 1.7 mL/min
Verhältnis Se:Cd	10 bis 30
Temperatur Mischkammer (MK1)	260 bis 320 °C
Temperatur Wachstumsofen (WO1)	150 bis 290 °C

Die Software hat für diesen Versuchsplan die Anpassungsgüten aus Tabelle 10 berechnet. Die Anpassungsgüten für das Emissionsmaximum und die Quantenausbeute wurden mit sehr gut bzw. gut ausgegeben, während der FWHM nur schlecht angepasst werden kann. Während der Durchführung der Versuche und auch im Verlauf der weiteren Verwendung der ID-Mischkammer wurden häufig Drucksteigerungen im Bereich der beiden Pumpen von Modul 2 festgestellt, die darauf schließen ließen, dass sich mit der Zeit Ablagerungen bildeten, die zur Verstopfung führten. Auf diese Problematik wird in Kapitel 4.1.4 näher eingegangen, diese

Tatsache hat aber keinen Einfluss auf die Partikel-Eigenschaften bzw. die Anpassungsgüte des Modells.

Tabelle 10: Auswertung der statistischen Versuchsreihe mit dem ID-Mischer bis 320 °C

Zielgröße	Em.max.	FWHM	QA
Faktor / Optimum			
Gesamtfluss	–	1.7 mL/min	1.31 mL/min
Verhältnis Se:Cd	–	21	22
Temperatur MK1	–	312 °C	320 °C
Temperatur WO1	–	150 °C	150 °C
Anpassungsgüte	sehr gut R ² : 0.98	schlecht R ² : 0.73	gut R ² : 0.91

Die Auftragung des Emissionsmaximums in Abhängigkeit von Fluss, Temperatur der Mischkammer bzw. des Wachstumsofens zeigt drei erwartete Resultate: zunächst ist die Größe der Partikel innerhalb des gewählten Flussbereichs und bei hoher Ofen- (links) bzw. hoher Mischkammertemperatur (rechts) unabhängig vom Fluss. Das bedeutet, dass das Wachstum sehr schnell passiert und schon nach einer Minute - der Verweilzeit im System bei dem Fluss von 1.7 mL/min - abgeschlossen ist.

Durch Erhöhung der Mischkammertemperatur bei einer Wachstumstemperatur von 290 °C (links in Abbildung 50) werden die gebildeten CdSe-Partikel geringfügig kleiner. Dieses liegt daran, dass die höhere Temperatur zur Produktion von mehr CdSe-Keimen führt, die dann durch Anlagerung der vorhandenen Monomere wachsen. Werden bei gleicher Ausgangsmenge an Monomeren mehr Keime gebildet, so resultieren kleinere Partikel in höherer Konzentration.

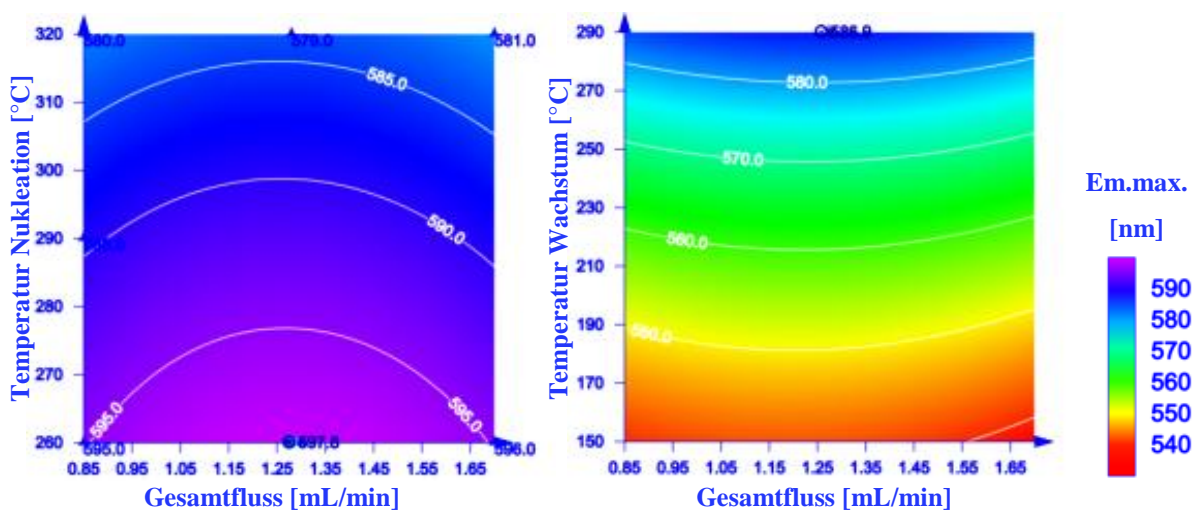


Abbildung 50: Höhenlinienplots der Abhängigkeit des Emissionsmaximums von Gesamtfluss sowie der Temperatur der Mischkammer (links) bzw. des Wachstumsofens (rechts)

Abschließend wird bestätigt, was schon bei Verwendung der SR-Mischkammer beobachtet wurde: mit Erhöhung der Wachstumstemperatur bei hoher Temperatur der Mischkammer werden größere Partikel hergestellt. Das Emissionsmaximum der Partikel, die hier bei 290 °C Ofentemperatur gebildet werden, liegt etwa 15 nm unter dem vergleichbaren Wert bei Verwendung der SR-Mischkammer (vgl. Abbildung 46). Dies bestätigt sich auch in der erhaltenen Konzentration an Kernen, die bei Verwendung der ID-Mischkammer höher ist.

Auf eine Auftragung der Abhängigkeit des FWHM-Wertes von der Nukleations- und Wachstumstemperatur sowie dem Gesamtfluss wird hier auf Grund der schlechten Modellanpassung verzichtet. Der FWHM ist etwa drei Nanometer schmaler, als bei Verwendung der SR-Mischkammer und ist damit ein Indiz für eine geringe Größenverteilung sowie Homogenität der Probe. Bei hohen Mischkammertemperaturen werden Werte von knapp 28 nm erreicht.

Zum Abschluss der Untersuchungen zum Einsatz einer Hochtemperaturmischkammer wird die Quantenausbeute bei Verwendung des ID-Mischers begutachtet. Es ergibt sich eine leichte Zunahme der Quantenausbeute mit Erhöhung der Mischkammertemperatur sowie sehr gute Werte bei hoher und niedriger Ofentemperatur (35 bzw. 45%) mit Ausbildung einer Senke um 230 °C Wachstumstemperatur (25-30%). Diese Ergebnisse sind annähernd vergleichbar mit denen SR-Mischkammer, aber von der absoluten Höhe der Quantenausbeute hier verbessert. Während bei ersterer nur Werte bis etwa 30% erreicht wurden, können hier Quantenausbeuten von bis zu 50% erreicht werden.

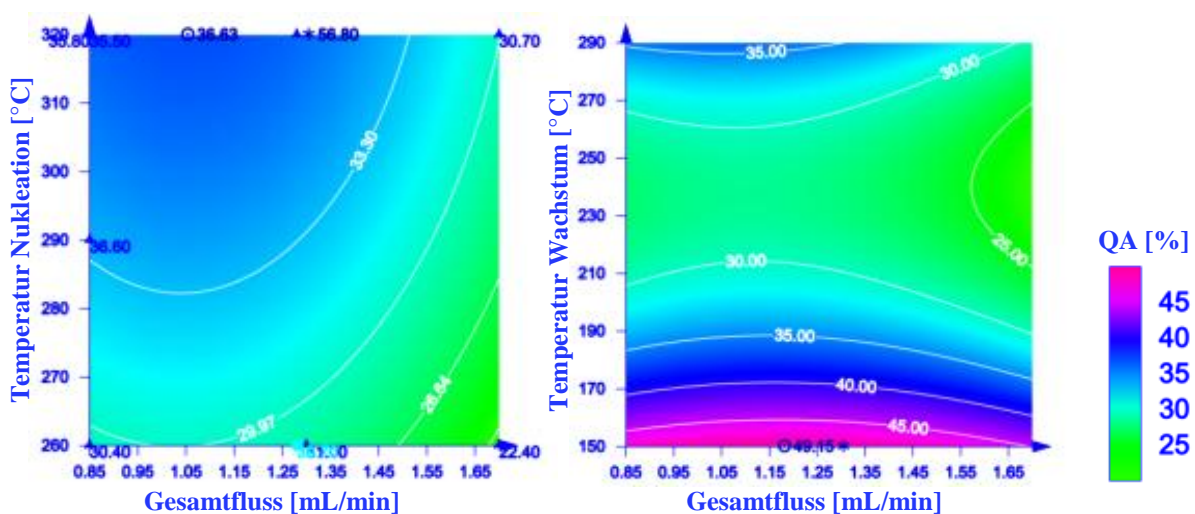


Abbildung 51: Höhenlinienplots der Abhängigkeit der Quantenausbeute von Gesamtfluss sowie der Temperatur der Mischkammer (links) bzw. des Wachstumsofens (rechts)

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass mit Etablierung einer Mischung der beiden Vorstufen für die Darstellung der CdSe-Kerne bei hohen Temperaturen bis 320 °C eine wesentliche Verbesserung der Eigenschaften erzielt werden konnte. Der FWHM konnte von um die 40 nm auf unter 30 nm reduziert werden, während die Quantenausbeute von etwa 10 auf bis zu 50% erhöht werden konnte. Die erkennbaren Charakteristika in den Absorptionsspektren konnten ebenfalls stark verbessert werden und allein durch eine Variation der Wachstumstemperatur können Partikel im Bereich von 540 bis 600 nm dargestellt werden, die mit ihren sonstigen Eigenschaften den definierten Qualitätsansprüchen genügen (siehe Abschnitt 4.1.2).

Da diese vorteilhaften Ergebnisse bei Verwendung des ID-Mischers deutlicher zu sehen waren, als bei Verwendung des SR-Mischers wurde für die nachfolgenden Versuche ersterer als Standardmischer verwendet. Im nächsten Abschnitt werden einige Versuche gezeigt, die den direkten Vergleich zwischen der neuen ID-Mischkammer für Hochtemperatursynthesen und des ursprünglich verwendeten TU-Mischers ermöglichen.

4.1.3.3 Vergleich zwischen TU- und ID-Mischkammer

Die nachfolgenden Abbildungen stellen jeweils Versuchsexperimente dar, die mit identischen Einstellungen durchgeführt wurden. Abbildung 52 hat dabei eine geringe Temperatur des Wachstumsofens von 170 °C, während Abbildung 53 das Ergebnis bei einer hohen Temperatur von 290 °C zeigt.

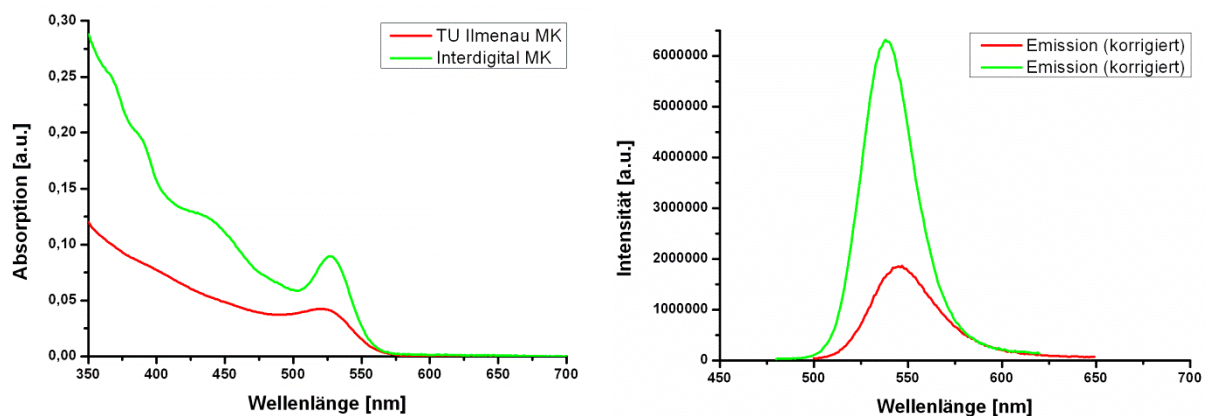


Abbildung 52: Darstellung von Absorptions- (links) sowie Emissionsspektrum zweier CdSe-Kernsynthesen bei Verwendung der TU Ilmenau- sowie Interdigital-Mischkammer

Bei niedriger Ofentemperatur kann in Abbildung 52 schon ein großer Unterschied bei den Charakteristika der Absorptionsspektren festgestellt werden. Während die Synthese mit der TU-Mischkammer zu einem eher simplen Absorptionsspektrum führt, bei welchem nur der erste Übergang als breites Signal erkennbar ist, so liefert die Synthese unter Verwendung des ID-Mischers ein Spektrum, bei welchem nicht nur der erste Übergang sehr gut ausgeprägt ist. Der Einfluss der Ofentemperatur hat auf die Eigenschaften der Partikel einen sehr geringen Einfluss, da erst ab etwa 170-180 °C ein merkliches Wachstum stattfindet.

Tabelle 11: Messdaten für den Vergleich der TU- sowie ID-Mischkammer bei geringer Ofentemperatur

Versuch Nr.	Emissionsmaximum [nm]	FWHM [nm]	Quantenausbeute [%]
TU-Mischkammer	545	40	9
ID-Mischkammer	527	33	22

In Tabelle 11 sind die wichtigsten spektroskopischen Messdaten aufgelistet. Die Quantenausbeute fällt bei Verwendung der ID-Mischkammer mehr als doppelt so hoch aus und der FWHM ist um 7 nm stark reduziert. Die Verschiebung zwischen Emissions- und Absorptionssignal weist darüber hinaus eine große Differenz auf. Sie beträgt für die ID-Mischkammer 11 nm, während bei Verwendung des TU-Mischers ein Unterschied von 23 nm resultiert. Auch in der Charakterisierung mittels TEM ist ein deutlicher Unterschied zwischen beiden erhaltenen Proben zu erkennen (Abbildung 54). Im Abschnitt 4.1.4 wird der sogenannte Stokes-Shift, welcher die Verschiebung zwischen Emissions- zum Absorptionsmaximum beschreibt, ausgiebig diskutiert.

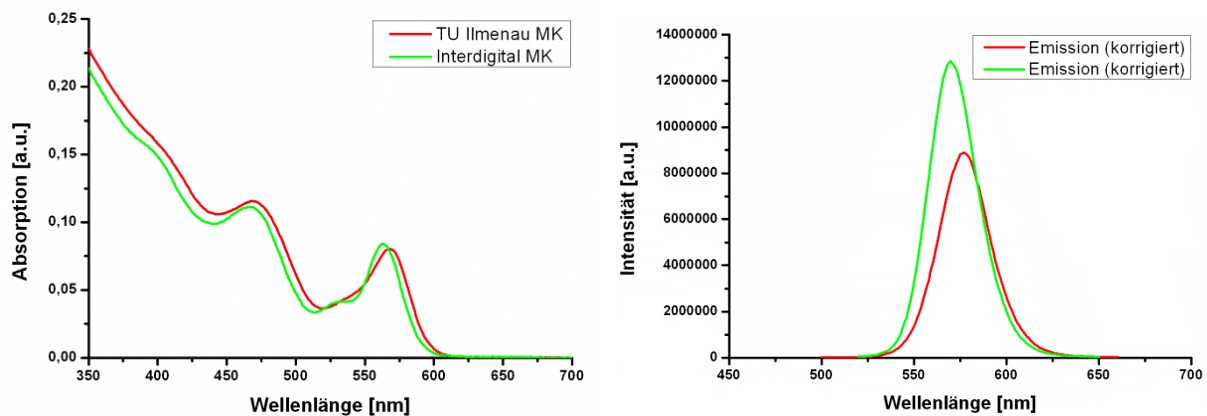


Abbildung 53: Darstellung von Absorptions- (links) sowie Emissionsspektrum zweier CdSe-Kernsynthesen bei Verwendung der TU Ilmenau- sowie Interdigital-Mischkammer

Im Gegensatz zur Abbildung 52 sind die Unterschiede der Absorptionsspektren bei hoher Wachstumstemperatur weniger deutlich ausgeprägt. Bei Verwendung der ID-Mischkammer sind allerdings zusätzliche Übergänge im Absorptionsspektrum sichtbar, die für eine gesteigerte Qualität der dargestellten Partikel sprechen. Die drei ausgeprägtesten Übergänge im Absorptionsspektrum bei 562 nm, 531 nm sowie 468 nm entsprechen jeweils Übergängen von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband. Sie sind gut aufgelöst und werden durch die Terme $1S_{3/2}1S_e$, $2S_{3/2}1S_e$ sowie $1P_{3/2}1S_e$ beschrieben.^[115]

Die Messdaten zu diesen beiden Versuchen sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Durch Verwendung der hohen Wachstumstemperatur werden für die beiden verschiedenen Mischkammern ähnliche Werte erhalten, was Quantenausbeute und FWHM betrifft.

Tabelle 12: Messdaten für den Vergleich der TU- sowie ID-Mischkammer bei hoher Ofentemperatur

Versuch Nr.	Emissionsmaximum [nm]	FWHM [nm]	Quantenausbeute [%]
TU-Mischkammer	577	32	45
ID-Mischkammer	570	31	50

Eine Analyse mittels TEM in Abbildung 54 zeigt darüber hinaus bei Verwendung der TU-Mischkammer unregelmäßig geformte Teilchen bei geringer Ofentemperatur, während bei hoher Wachstumstemperatur sphärische Partikel gebildet werden. Synthesen mit dem ID-Mischer liefern hingegen immer sphärische CdSe-Kerne.

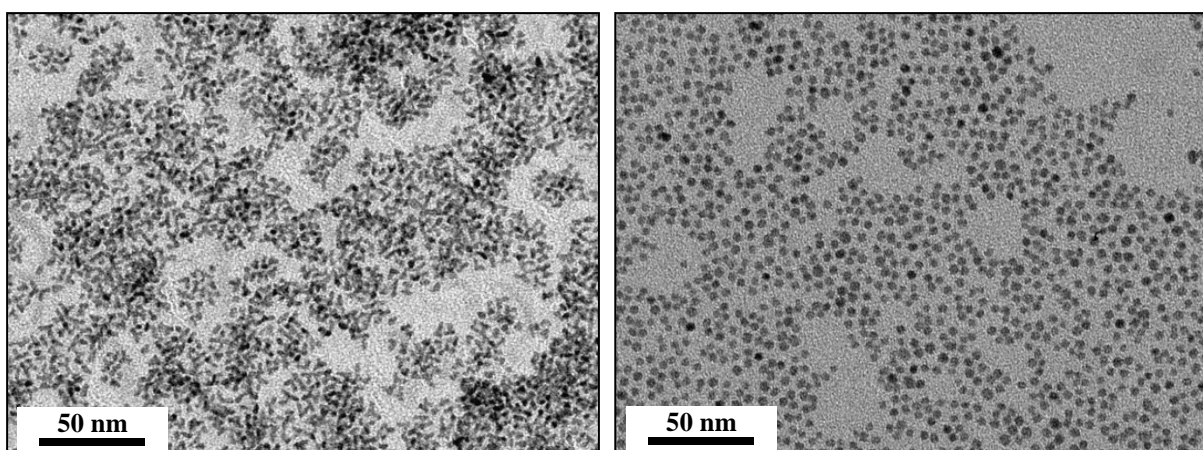


Abbildung 54: TEM-Aufnahmen bei Verwendung der TU-Mischkammer für geringe (links) sowie hohe Wachstumstemperatur (rechts)

Nanopartikel mit einer Verschiebung zwischen Emissions- und Absorptionsmaximum von mehr als 15 nm (Abbildung 54, links) zeigen eine unregelmäßige, Tetrapod-ähnliche Form der Teilchen. Das Volumen der verwendeten TU-Mischkammer ist auf Grund des mehrstufigen Mischverfahrens zur Erreichung einer optimalen Durchmischung wesentlich größer als bei dem ID-Mischer (70 gegenüber 9 μL). Vermutlich kommt es durch das wiederkehrende Aufteilen und Zusammenführen des Fluidstroms zu mehreren Nukleationsschritten, welche jeweils CdSe-Keime mit nur hinreichender Stabilisierung liefern. In der Mischkammer kann es daraufhin zu einer orientierten Anlagerung führen und damit zur Ausbildung unregelmäßiger, armartiger bis hin zu Tetrapod-ähnlicher Strukturen. Bei hoher Ofentemperatur hingegen zeigen die TEM-Aufnahmen für beide Mischkammern sphärische Partikel (Abbildung 54 und Abbildung 54, rechts).

In Abbildung 55 sind zum direkten Vergleich auch TEM-Aufnahmen der Partikel dargestellt, die unter Verwendung der ID-Mischkammer hergestellt wurden. Hier ist auch bei kleinen Wachstumstemperaturen eine sphärische Struktur der Kerne zu erkennen.

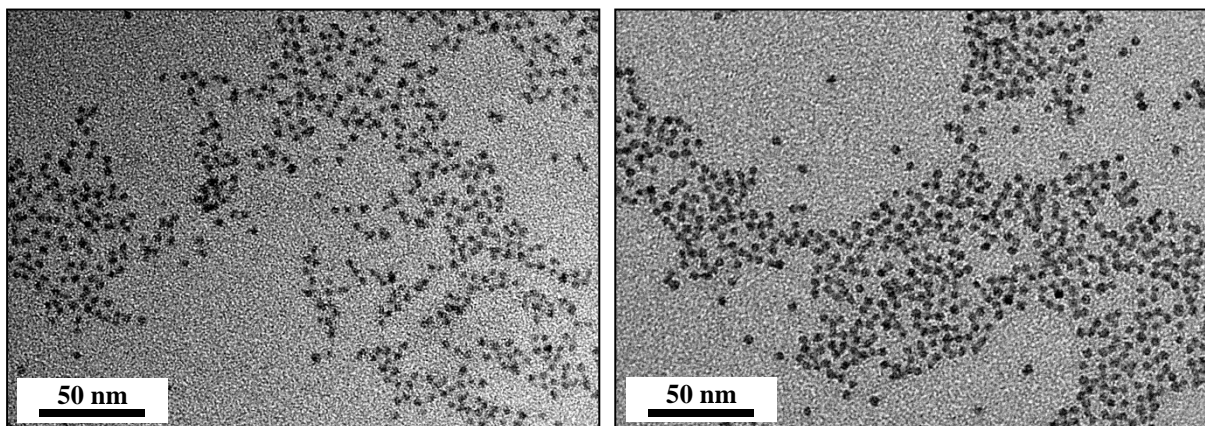


Abbildung 55: TEM-Aufnahmen bei Verwendung der ID-Mischkammer für geringe (links) sowie hohe Wachstumstemperatur (rechts)

Insgesamt zeigt dieser Vergleich, dass die Verwendung des einstufigen Mikromischers mit Interdigital-Mischprinzip qualitativ hochwertige Partikel liefert, die auch im Bereich einer Emission unter 550 nm die sphärische Form behalten. Der FWHM und die Verschiebung des Emissions- zum Absorptionsmaximum sind minimiert während Quantenausbeute und Konzentration in dieser Testreihe maximal sind. Problematisch waren allerdings auftretende Verstopfungen der ID- sowie SR-Mischkammer bei der Verwendung von hohen Temperaturen. Eine Analyse der Ablagerungen durch ICP-OES (optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) zeigte, dass es sich um

Cadmiumselenid handelt. Auf Grund der hohen Temperaturen und der feinen Kanalgrößen setzen sich die Strukturen relativ schnell zu. Bei der TU-Mischkammer wird dies nicht so schnell bemerkt, da diese erstens bei geringerer Temperatur betrieben wird und zweitens die Kanäle gut vier Mal so breit bzw. hoch sind.

Im nachfolgenden Abschnitt wird dieses Problem näher untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass die klassische Vorstufenlösung des Cadmiums die Ursache zu sein scheint. Sie zeigt auch bei alleinigem Hochheizen unter Stickstoff ab 280 °C im Kolben eine starke Verfärbung und wird schnell braunschwarz. Daher wurden Lösungszusätze untersucht, die die Lösung stabilisieren sollten.

4.1.4 Stabilisierungsmöglichkeiten der Cadmium-Vorstufenlösung

Zur Stabilisierung der Cadmium-Vorstufenlösung wurden folgende Ansätze verfolgt:

- a) Zusatz von TOP zur Cadmium-Lösung
- b) Zusatz von flüssigem TOPO zur Cadmium-Lösung
- c) Ersatz des Squalens durch flüssiges TOPO (vergleichbar zur Batchsynthese)

Durch Experimente a) sowie b) wurde versucht die Cadmium-Lösung durch Zusatz von weiteren Liganden zu stabilisieren, bei c) wurde untersucht, ob flüssiges TOPO (Isomergemisch von Cytec) als Ersatz für Squalen als Lösungsmittel die Synthese mehr der klassischen Batchsynthese annähert, die TOPO als Hauptkomponente verwendet. Der Zusatz von weiteren Stabilisatoren wie TOP oder TOPO, sowie der komplette Ersatz des Squalens durch TOPO führen zu einer vereinfachten Lösung des Cadmiumsalzes und zu einer verringerten Intensität der Färbung der dargestellten Vorstufenlösung. Werden Vergleichsexperimente mit identischen Einstellungen durchgeführt, so zeigen sich im Vergleich zur Standard-Lösung ohne zusätzliche Stabilisatoren die Bildung kleinerer Partikel mit geringeren Werten für den FWHM und einer höheren Quantenausbeute. Im Absorptionsspektrum sind darüber hinaus die einzelnen Übergänge deutlicher ausgeprägt, was für qualitativ höherwertige Proben spricht. Die Betriebszeit des Reaktors bei Verwendung einer Lösung mit zusätzlichen Stabilisatoren konnte zwar verbessert, aber das Problem der Bildung von Ablagerungen nicht gänzlich beseitigt werden.

Bei Verwendung von hohen Misch- bzw. Wachstumstemperaturen ergaben sich folgende in Tabelle 13 beschriebene, gemittelte Betriebszeiten.

Tabelle 13: Durchschnittliche Betriebszeiten bei Verwendung der Interdigital-Mischkammer

MK Temperatur	WO Temperatur	Durchschnittliche Betriebszeit
230 °C	290 °C	bis zu zwei Tage (16 h)
290 °C	290 °C	bis zu einem Tag (8 h)
320 °C	290 °C	im Schnitt 3-6 h
350 °C	290 °C	weniger als 3 h

Ein überraschendes Ergebnis lieferte das Verhalten der Lösung, bei welcher das Squalen durch TOPO als reines Lösungsmittel ersetzt wurde. Hier kommt es bei hoher Ofentemperatur (290 °C) zur Bildung von Kern-Partikeln mit geringer Quantenausbeute (kleiner 10%) und einer hohen Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum (> 20 nm).

Der Unterschied in der Größe dieser Verschiebung ist auf mehrere Tatsachen zurückzuführen: zum Einen beinhaltet diese den resonanten Stokes-Shift, der durch die Tatsache zustande kommt, dass nach Anregung eines Elektrons in ein höheres Energieniveau dieses zunächst strahlungslos in das Grundniveau des Potentialtopfes relaxiert, bevor es unter Strahlung mit etwas verminderter Energie in den Ausgangszustand zurückkehrt. Da der Potentialtopf des angeregten Zustands gegenüber dem des Grundzustands etwas verschoben ist, resultiert eine Verschiebung zwischen absorbiertem Licht (zur Anregung) und emittiertem Licht. Zum Anderen tragen die Form der Partikel sowie die Größenverteilung im sogenannten nicht-resonanten Stokes-Shift entscheidend zur Erhöhung der Verschiebung bei. Unregelmäßig geformte Partikel sowie verzweigte Strukturen, wie Tetrapods, zeigen eine höhere Verschiebung im Vergleich zu gleichmäßigen, punktförmigen Partikeln.^[116,117]

Durch Charakterisierungen mittels TEM sollte dieser Effekt näher untersucht werden. Dazu werden nachfolgend die TEM-Aufnahmen von CdSe Partikeln verglichen, die a) bei hohen Temperaturen und zehnfachem Selenüberschuss (Abbildung 56) sowie b) bei hohen Temperaturen und 30-fachem Selenüberschuss dargestellt wurden (Abbildung 57).

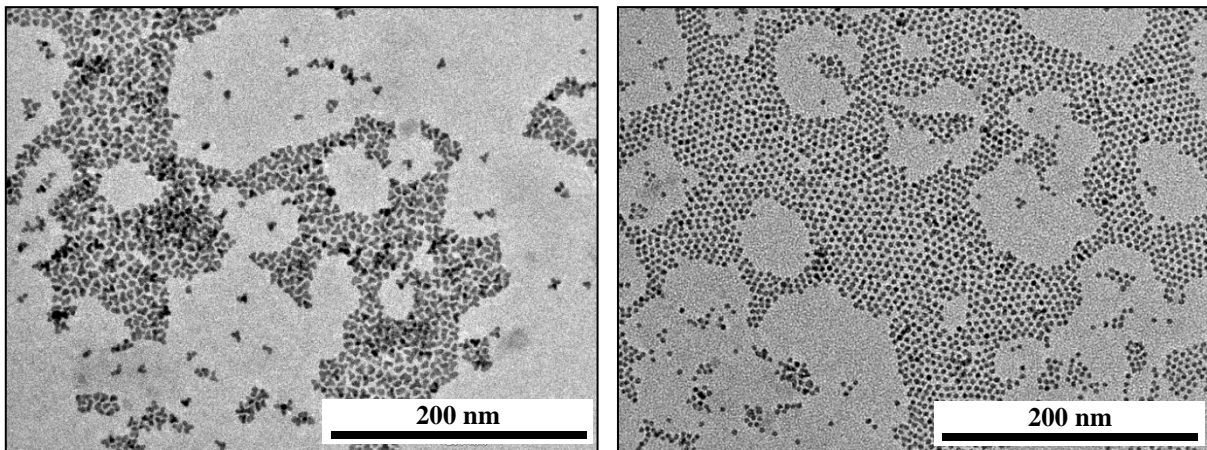


Abbildung 56: TEM-Aufnahmen bei Ersatz des Squalens durch TOPO (links) bzw. Zusatz von TOP (rechts) bei moderatem Selenüberschuss (zehnfach)

Bei diesem Vergleich wird deutlich, dass bei Verwendung von flüssigem TOPO als Lösungsmittel eine Ausbildung von Tetrapod-ähnlichen Partikeln erfolgt. Diese Formveränderung ist bei der Lösung mit zusätzlichem TOP als Stabilisator nicht zu beobachten. Auch TOPO-Zusatz von 1 eq zur Squalen-haltigen Cadmium-Lösung führt nicht zur Bildung von Tetrapods, sondern sphärischen Partikel. Diese sind allerdings etwas unregelmäßig geformter, als die oben rechts dargestellten.

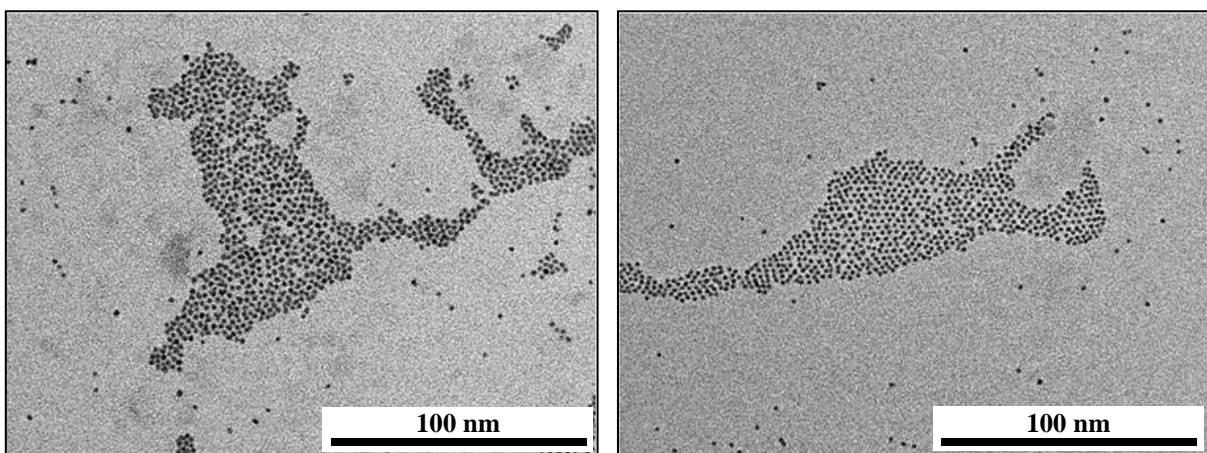


Abbildung 57: TEM-Aufnahmen bei Ersatz des Squalens durch TOPO (links) bzw. Zusatz von TOP (rechts) bei hohem Selenüberschuss (30-fach)

In Abbildung 57 ist der Vergleich zwischen der Lösung mit TOPO als Lösungsmittel (links) sowie TOP-stabilisierter Standard-Lösung (rechts) gezeigt. Wird der Überschuss des Selens erhöht, und damit die Menge an TOPO in der Synthese reduziert, so bilden sich sphärische Partikel, die aber generell eine breitere Größenverteilung und Tendenz zur Ausbildung von unregelmäßigen Formen bzw. armartigem Wachstum zeigen.

Wie schon zuvor gesagt bilden sich bei Verwendung von flüssigem TOPO als Ersatz des Squalens in der Cadmium-Lösung bei einem Selenüberschuss von zehn armartige, Tetrapod-ähnliche CdSe Partikel mit einer hohen Verschiebung zwischen Absorption und Emission und einer geringen Quantenausbeute.

Li et al. haben als Ursache für die Ausbildung verschiedener Formen bei der Synthese von CdSe-Kernen mit der Zinkblende Kristallstruktur als alleinige Ursache die verwendete Wachstumstemperatur ausgemacht. Allerdings muss hier angemerkt werden, dass sie neben Selen, Cadmium, Ölsäure und Octadecen keine weiteren Stabilisatoren verwendet haben.^[118] Im Gegensatz dazu scheint das flüssige TOPO jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Synthese zu haben, da sich sonst keine Unterschiede in der Morphologie bei identischen Reaktionsparametern zeigen würden.

Eine Synthese in TOPO als Lösungsmittel haben Lui et al. durchgeführt und dabei herausgefunden, dass die Bildung von Tetrapods dann bevorzugt ist, wenn eine hochkonzentrierte Selen-Lösung und kurzkettige Fettsäuren als Stabilisatoren zur Synthese verwendet werden. Sie nehmen auf Grund ihrer Experimente an, dass Verunreinigungen im TOPO (wie Phosphine und Phosphinsäuren) neben der Verwendung von Myristinsäure (C14 Fettsäure) dafür verantwortlich zu machen sind, dass ein verzweigtes Wachstum zu den Tetrapods stattfindet.^[119] Bei Verwendung von längerkettigen Fettsäuren als Stabilisator der Cadmium-Lösung nimmt die Tetrapod-Bildungsselektivität stark ab.

Das von Cytec Industries bereitgestellte flüssige TOPO ist eine Mischung aus vier verschiedenen Trialkylphosphinoxiden, die 93% der Zusammensetzung ausmachen. Neben diesen Hauptbestandteilen gibt es allerdings diverse Nebenprodukte, wie z.B. Phosphine oder höheroxidierte Phosphonsäuren. Diese Verunreinigungen könnten genau den Effekt haben, wie von Lui et al. beschrieben.

4.1.4.1 Untersuchung von Einflussgrößen auf die Darstellung von CdSe-Kernen

4.1.4.1.1 Variation der Mischkammertemperatur

In den nachfolgenden Abschnitten werden diverse Faktoren in ihrer Wirkung auf die Synthese untersucht. Begonnen wird in Abbildung 58 mit dem Einfluss der Mischkammertemperatur auf die dargestellten CdSe-Partikel. In allen Versuchen wird die ID-Mischkammer verwendet, die sich zuvor als die geeignetste Variante herausgestellt hatte.

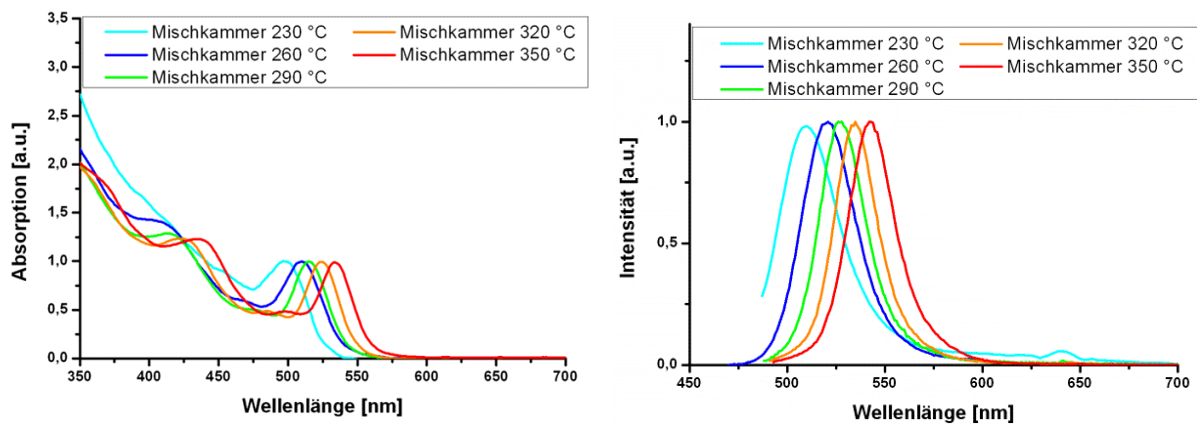


Abbildung 58: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren der Untersuchung zur Variation der Mischkammer-Temperatur bei geringer Wachstumstemperatur

In Abbildung 58 sind jeweils die Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) von Synthesedurchläufen gezeigt, bei denen die Temperatur der Mischkammer jeweils um 30 °C erhöht wird. Der Gesamtfluss an Vorstufen beträgt immer 1.7 mL/min, der Selenüberschuss ist zehnfach sowie die Wachstumstemperatur bei 150 °C. Durch Erhöhung der Mischkammertemperatur bei geringer Verweiltemperatur kann eine Variation des Emissionsmaximums im Bereich von 510 bis 540 nm erreicht werden, die Quantenausbeute variiert von 12% für 230 °C bis 50% bei 350 °C. Die Übergänge im Absorptionsspektrum bleiben über den gesamten Bereich ausgeprägt. Die Verschiebung der Emission durch Temperaturerhöhung lässt sich dadurch erklären, dass die Mischkammer trotz ihres geringen Eigenvolumens auch einen Einfluss auf den Wachstumsprozess hat und dass die Lösung eine gewisse Wegstrecke benötigt, um unter eine Temperatur abzukühlen, ab der keine Monomeranlagerung an die Keime mehr erfolgt.

Werden hingegen die aufgetragenen Spektren in Abbildung 59 bei einer hohen Ofentemperatur betrachtet, so wird der Einfluss der Mischkammertemperatur deutlich. Eine höhere Temperatur zur Nukleation bewirkt primär eine verbesserte Größenverteilung der Probe. Die Wachstumstemperatur wurde hier von 150 auf 290 °C erhöht.

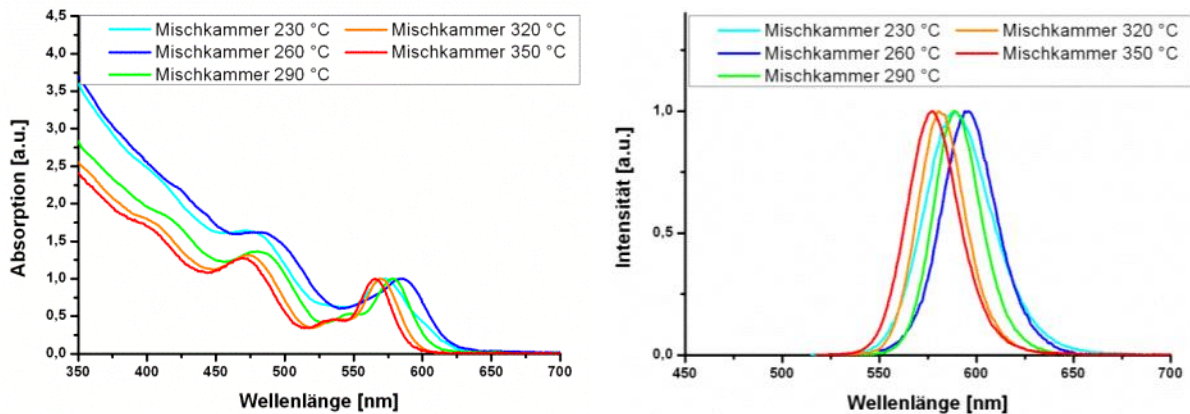


Abbildung 59: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren der Untersuchung zur Variation der MK-Temperatur bei hoher Wachstumstemperatur

Mit Erhöhung der Mischkammertemperatur verändern sich hier vor allem die Werte für den FWHM sowie die sichtbaren Charakteristika der Absorptionsspektren. Bei einer Mischkammertemperatur von 230 bzw. 260 °C ergeben sich FWHM-Werte von 40 bzw. 33 nm, während dieser für die höheren Temperaturen ab 290 °C auf 29 nm sinkt. Die Quantenausbeute der Partikel steigt mit zunehmender Temperatur von 20% für 230 sowie 260 °C auf 40% ab 290 °C. Die Anhebung der Nukleationstemperatur führt zu einer erhöhten Keimbildung, die dann im Verweiler kontinuierlich wachsen. Dadurch resultiert eine Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums hin zu kleineren Wellenlängen, während sich gleichzeitig aber auch die Homogenität der Probe verbessert. Diese Beobachtung wurde in den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3.2 schon ausgiebig diskutiert.

4.1.4.1.2 Variation der Wachstumstemperatur

In Abbildung 60 ist der Einfluss der Wachstumstemperatur bei einer festgelegten Mischkammertemperatur von 290 °C sowie einem Fluss von 1.7 mL/min bei zehnfachem Selenüberschuss anhand der Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren dargestellt.

Bei Betrachtung der Absorptionsspektren sind zwei deutliche Einflussfaktoren erkenntlich: zum einen tritt erst ab Temperaturen von 170 °C eine erkennbare Verschiebung des Absorptionsmaximums ein und zum anderen reicht eine Temperaturerhöhung des Wachstums auf 250 °C, um die maximale Absorptions- sowie Emissionswellenlänge zu erreichen.

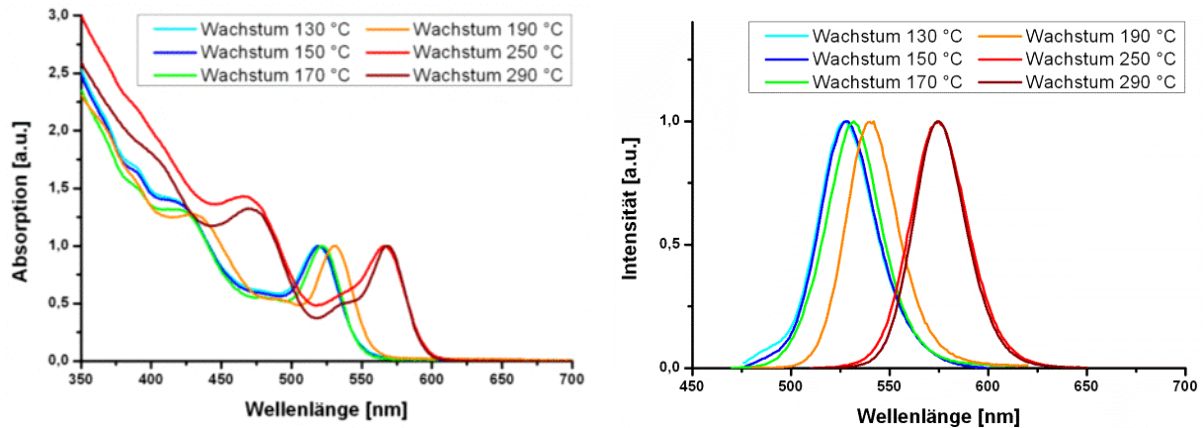


Abbildung 60: Absorptions- sowie Emissionsspektren der Untersuchung zur Variation der Wachstumstemperatur

Die Erhöhung auf 290 °C bringt eine weitere Verbesserung hinsichtlich der Qualität, die an der stärkeren Ausprägung von Elektronenübergängen im Absorptionsspektrum deutlich wird. Die Quantenausbeute durchläuft ein schon festgestelltes Minimum bei mittleren Wachstumstemperaturen (siehe Abbildung 51). Ausgehend von knapp 50% für 130 bzw. 150 °C sinkt sie auf 30% für 250 °C und steigt dann wieder auf über 40% für eine Ofentemperatur von 290 °C. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass im Bereich der Temperatur von 200 bis 260 °C Wachstumsprozesse ablaufen, die keine optimale Anlagerung von Monomeren an die bestehenden Systeme ergeben. Hierdurch sinkt die Quantenausbeute zunächst stark ab, bevor sie dann bei hohen Temperaturen wieder ansteigt.

4.1.4.1.3 Variation Selen-Verhältnis (30-fach bis zweifach)

Abschließend wird in diesem Kapitel die Untersuchung der Partikel-Eigenschaften in Abhängigkeit vom vorhandenen Selenüberschuss diskutiert. In Abbildung 61 sind die Absorptions- sowie Emissionsspektren aufgetragen.

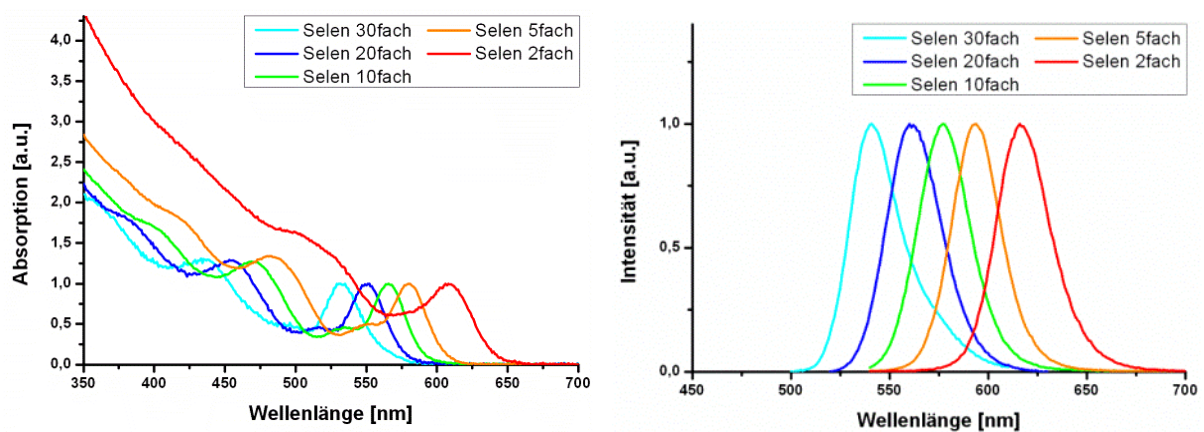


Abbildung 61: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren der Untersuchung zur Variation des Selenüberschusses

Der Gesamtfluss beträgt auch hier 1.7 mL/min und die Mischkammer- sowie Wachstumstemperatur 350 bzw. 290 °C. Durch Variation des Selenüberschusses kann eine Emissionsbandbreite von 540 bis 620 nm abgedeckt werden. Je geringer der Selenüberschuss während der Synthese, desto mehr Cadmium-Monomere werden vorgelegt und desto stärker wachsen die gebildeten Keime. Es resultieren damit größere Partikel bei geringem Selenüberschuss.

Dazu kommt eine starke Variation der optischen Eigenschaften. Partikel, die mit hohem Selenüberschuss dargestellt wurden, erreichen Quantenausbeuten bis 50% während diese bei zweifachem Selenüberschuss auf 16% abnimmt. Auch der FWHM nimmt für die Synthese mit nur zweifachem Überschuss an Selen stark zu und liegt dann bei 33 nm im Vergleich zu 28-30 nm. Das Verhältnis von Fokussierung und Defokussierung hängt stark von den eingesetzten Überschüssen, der Menge an Vorstufen und den Temperaturen ab. Im kontinuierlichen Fluss hat sich schon in der Arbeit von Niehaus im Vergleich zur Kolbensynthese gezeigt, dass hohe Selen-Überschüsse vorteilhaft sind.^[23] Eine normale Kolbensynthese wird mit vierfachem Überschuss an Selen durchgeführt. Werden diese Werte auch im Flussreaktor genutzt, so resultieren ein sehr schnelles Wachstum und eine Reduktion der Quantenausbeute. Dies ist sicherlich auf die komplette Veränderung der Liganden-Zusammensetzung in der Lösung zurückzuführen, da die Liganden- und Stabilisatormoleküle einen großen Einfluss auf die Kinetik von Nukleation und Wachstum haben.^[18,80]

4.1.5 Charakterisierung der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie

Die Untersuchung der Probe mittels Röntgendiffraktometrie zeigt, dass die Kristallstruktur der CdSe-Kerne aus dem kontinuierlichen System eher der kubischen Zinkblende, also der kinetischen Erscheinungsform zuzuordnen ist.

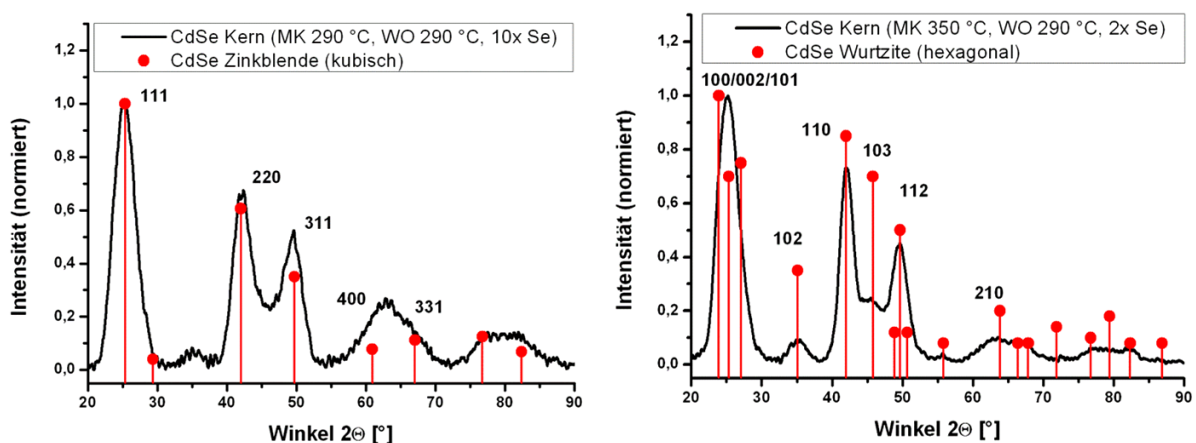


Abbildung 62: Röntgendiffraktogramme von zwei CdSe-Proben; Reflexe stammen aus einer Schrift von Talapin^[120]

Mit Verminderung des Selenüberschusses und Erhöhung der Nukleationstemperatur kann das Diffraktogramm sichtbar verändert werden und die Reflexe der hexagonalen Wurtzit-Form erscheinen in geringer Intensität. Die Intensität vor allem des Reflexes 103 bei etwa 46° ist im Vergleich zur Referenz allerdings viel zu gering, so dass ebenfalls von einem hohen kubischen Anteil in der Mischung ausgegangen werden muss (siehe auch Abbildung 67). Die thermodynamisch stabile Kristallstruktur für CdSe ist Wurtzit und daher ist anzunehmen, dass mit Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Reaktionszeiten bevorzugt diese gebildet wird. Die Energiedifferenz zwischen den beiden für CdSe möglichen Kristallstrukturen beträgt im Festkörper allerdings nur wenige meV pro Atom und deren Bildung kann auch stark durch die zugesetzten Liganden bzw. Lösungsmittel beeinflusst werden.^[31] Bei der Darstellung eines verwandten Systems, nämlich CdS-Partikeln, wurde herausgefunden, dass vor allem die Anwesenheit von Oleylamin als Stabilisator Zinkblende als Kristallstruktur bevorzugt.

Mulvaney et al. haben in ihren Studien gezeigt, dass unter Verwendung von Ölsäure als alleiniger Stabilisator der Cadmium-Lösung und unter Abwesenheit von Phosphonsäuren die Zinkblende-Kristallstruktur während der CdSe-Kernsynthese ausgebildet wird. Ebenfalls verwendetes Trioctylphosphin in der Selen-Lösung hat hierauf keinen Einfluss.^[121] Bei der Synthese von CdSe-Partikeln im kontinuierlichen Fluss werden als Hauptlösungsmittel Squalen sowie TOP verwendet und als Stabilisatoren Ölsäure und Oleylamin - alle Faktoren also, die als Zinkblende-bevorzugend herausgefunden wurden.

Durchgeführte Batch-Synthesen mit dem Ziel der Darstellung eines sogenannten Dot-Rod-Systems bestätigten den durch die XRD-Analytik erhaltenen Eindruck. Die normalerweise rein in Batch dargestellte CdSe/CdS Dot-Rods enthalten einen CdSe-Kern mit sphärischer Geometrie und durch geeignete Wahl der Stabilisatoren und Temperaturen während der Schalensynthese wird um diesen eine stäbchenförmige Schale gewachsen.^[122] Durch Talapin et al. wurde in der Literatur gezeigt, dass ein solches stäbchenförmiges Wachstum unter Einsatz des Stabilisators ODPA (Octadecylphosphonsäure) nur auf Kernen mit Wurtzit-Kristallstruktur passiert. In den Fällen, wo die Kerne in der Zinkblende-Struktur vorliegen, werden dagegen Tetrapods gebildet.^[120,123] Dies liegt an der Ausbildung einer reaktiven c-Achse in den Wurtzit-Strukturen durch Absättigung der übrigen Facetten durch das ODPA sowie der damit einhergehenden Möglichkeit eines anisotropen Wachstums bevorzugt in der Längsrichtung (siehe Abbildung 63 A).

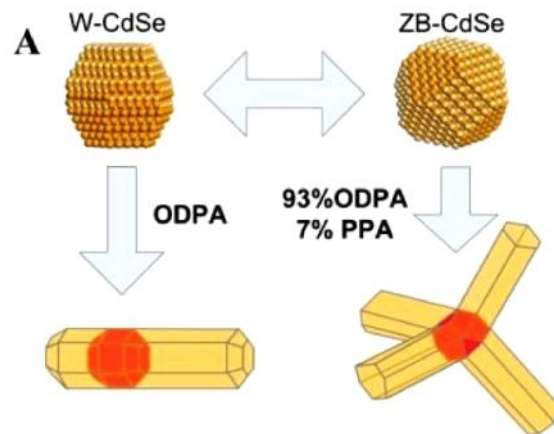


Abbildung 63: graphische Beschreibung der Schalen-Wachstumsarten bei Unterschieden in der Kristallstruktur

Werden die im Reaktor dargestellten CdSe Kerne in einer solchen Synthese zur Darstellung von CdSe/CdS Dot-Rods eingesetzt, so wird durch eine elektronenmikroskopische Analyse beobachtet, dass sich eine Vielzahl an verschiedenen Formen bildet. Die normalerweise mit einem solchen Schalenwachstum einhergehende Steigerung der Quanteneffizienz auf bis zu 80% blieb bei der durchgeführten Synthese aus.

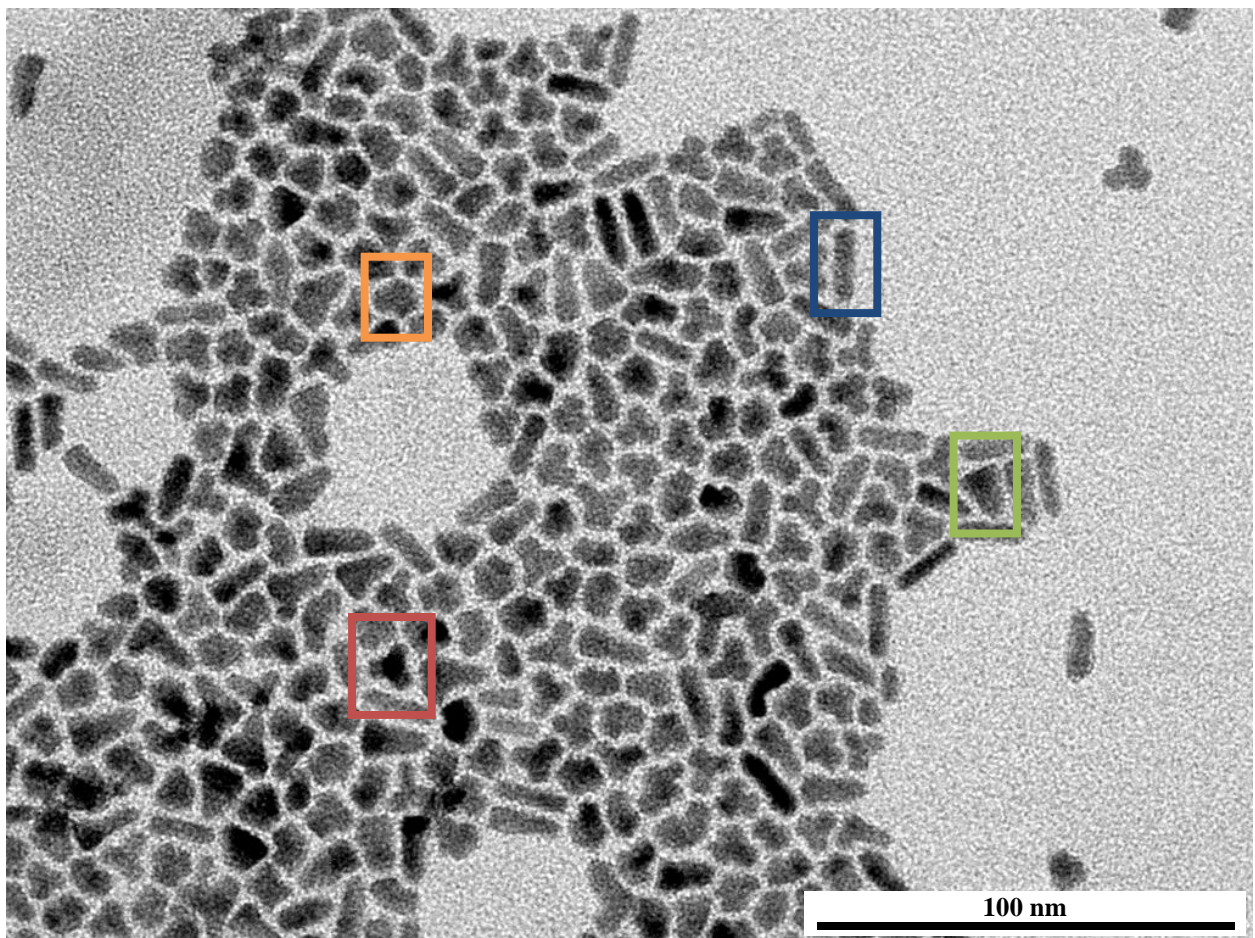


Abbildung 64: TEM-Aufnahme der Partikel nach einer Dot-Rod-Synthese im Kolben

Neben den gewünschten **Rods** sind auch **Tetrapods**, **Dreiecke** und **unregelmäßig geformte Nanopartikel** zu erkennen. Das stäbchenförmige Wachstum, welches bei CdSe-Kernen mit Wurtzit-Struktur auftreten sollte, kann auch bei dieser Synthese beobachtet werden, aber nur bei einer geringen Anzahl von Partikeln. Viele andere weisen eher Wachstum entlang mehrerer Vorzugsachsen oder ungerichtet auf, welches auf eine Zinkblende-Kristallstruktur der Kerne schließen lässt.

Damit bestätigt sich die Vermutung, dass in einer üblichen CdSe-Kern-Synthese im kontinuierlichen Flusssystem beide Kristallstrukturen ausgebildet werden und damit zum weiteren Wachstum beitragen. Je höher die gewählten Temperaturen und je geringer der Selenüberschuss, desto größer wird scheinbar der Anteil an gebildeten Wurtzit-Kristallen.

4.1.6 Produktion von CdSe-Kernen

4.1.6.1 Darstellung der CdSe-Partikel im kontinuierlichen Flusssystem

Durch gezielte Wahl der Parameter können mit dem optimierten System CdSe-Kerne mit einer Emission von 500 bis 625 nm hergestellt werden. In Abbildung 18 sind die Absorptions- als auch die Emissionsspektren dargestellt. Tabelle 14 zeigt die entsprechend verwendeten Parameter sowie die erhaltenen spektroskopischen Daten für das Emissionsmaximum, den FWHM sowie die Quantenausbeute.

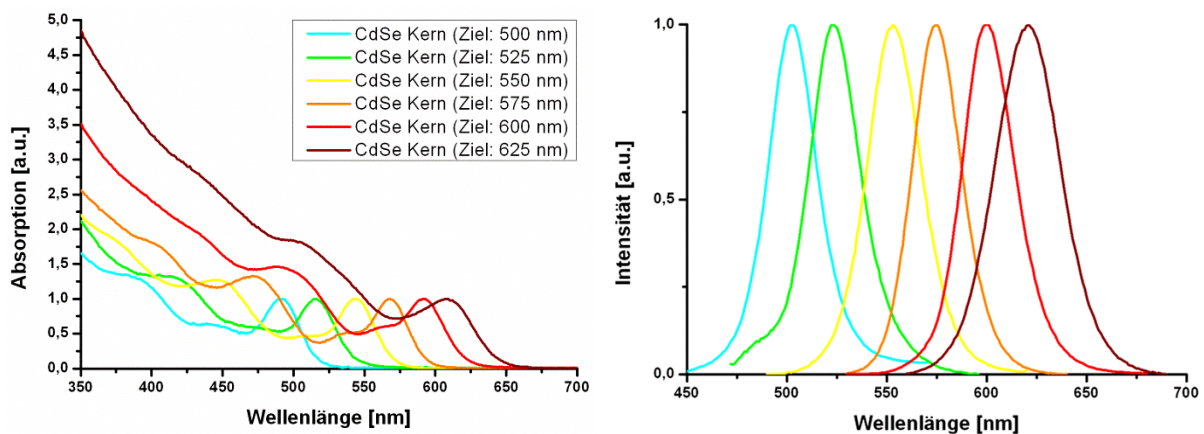


Abbildung 65: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren der im Flussreaktor synthetisierten CdSe-Kerne mit einer Bandbreite im Emissionsmaximum von 500 bis 625 nm

Die aufgenommenen Spektren zeigen sehr deutlich, dass durch gezielte Wahl der Parameter eine große Bandbreite an verschiedenen CdSe-Kernen dargestellt werden konnten, die allesamt qualitativ hochwertige sind. Der FWHM wird nur bei der Darstellung der 625er CdSe-Kerne breiter, da dort über das Modul 3 noch zusätzliche Vorstufenmonomere

hinzugegeben werden mussten, um diese Rotverschiebung mit einer guten Quantenausbeute zu erhalten. Ansonsten liegt der FWHM bei um die 30 nm während die Quantenausbeute für den Großteil der Proben bei 40% liegt.

Tabelle 14: Prozess- sowie Messwerte der CdSe-Kern-Darstellung im kontinuierlichen Flussreaktor

Experiment	Fluss [mL/min]	Se: Cd	Misch- temp. [°C]	Ofen- temp. [°C]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QA [%]
(500 ± 3) nm	5.95	25	310	150	503	29	43
(525 ± 3) nm	1.00	20	310	150	523	31	47
(550 ± 3) nm	6.80	30	310	290	553	32	44
(575 ± 3) nm	0.85	10	310	290	575	29	46
(600 ± 3) nm	1.70	30	290	290	600	31	30
(625 ± 3) nm	1.70	10	230	290	622	38	34

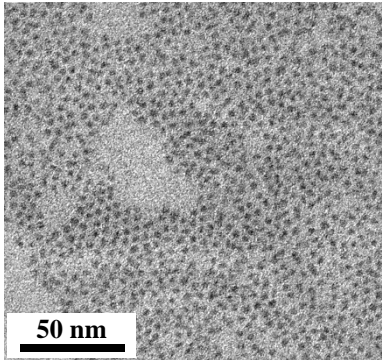
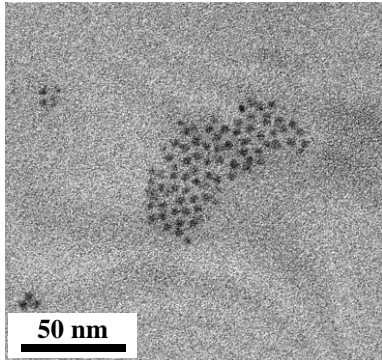
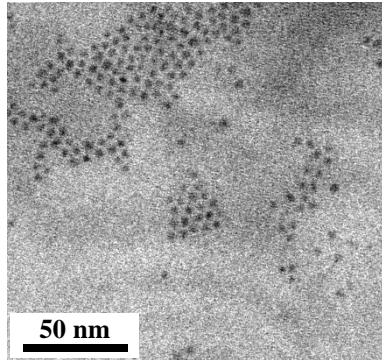
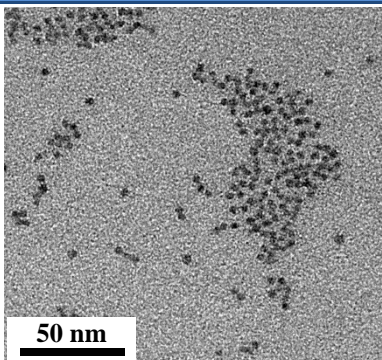
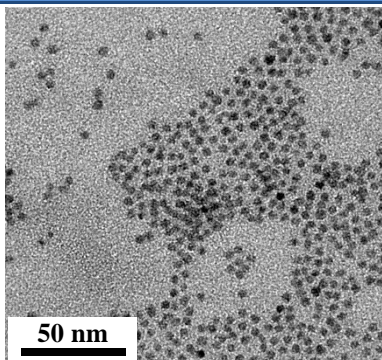
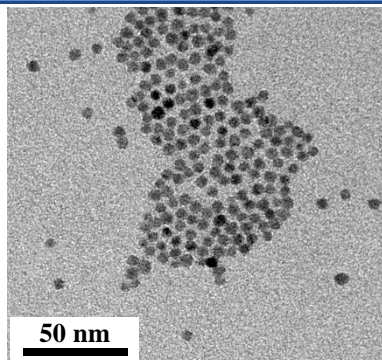
Die Produktionsmengen, die mit dem kontinuierlichen Flusssystem erreicht werden konnten, lagen im Bereich von zehn Gramm Partikel pro Tag. Der limitierende Faktor ist mit Sicherheit das Ansetzen der notwendigen Vorstufenlösungen.

Die Optimierung des Flussreaktors in Bezug auf die CdSe-Kern-Synthese konnte damit erfolgreich abgeschlossen werden. Durch Einbau von Komponenten, die Reaktionstemperaturen von über 250 °C gestatteten, war es möglich CdSe-Partikel mit einem Emissionsmaximum von 500 bis 625 nm darzustellen, die allesamt eine sphärische Erscheinungsform, eine enge Größenverteilung sowie eine erhöhte Quantenausbeute aufwiesen. Im Vergleich zu den vorher verwendeten Komponenten wurde damit die Bandbreite der Möglichkeiten stark erhöht.

4.1.6.2 Charakterisierung der CdSe-Kerne mittels Elektronenmikroskopie

Die dargestellten CdSe-Kerne wurden anschließend mittels Elektronenmikroskopie vermessen und charakterisiert. Zur Bestimmung der angegebenen Werte für den Durchmesser sowie die Standardabweichung wurden mindestens 100 Teilchen an drei verschiedenen Stellen auf dem TEM-Netz mittels JImage manuell ausgezählt. Der Kontrast der Partikel reicht nicht aus, um eine Anpassung der Bilder zur automatischen Messung durchzuführen.

Tabelle 15: TEM-Auswertung der Produktion von CdSe-Kernen mit einem Emissionsmaximum von 500 bis 625 nm

500 nm	525 nm	550 nm
 Durchmesser: 2.5 ± 0.4 nm	 Durchmesser: 2.9 ± 0.3 nm	 Durchmesser: 3.0 ± 0.3 nm
575 nm	600 nm	625 nm
 Durchmesser: 3.8 ± 0.3 nm	 Durchmesser: 4.6 ± 0.3 nm	 Durchmesser: 5.1 ± 0.5 nm

Die Größe der Partikel nimmt wie erwartet stetig zu. Die geringe Größenzunahme bei den Partikeln mit einem Emissionsmaximum von 525 sowie 550 nm ist durch die Tatsache zu erklären, dass mittels TEM der Gesamt-Partikel-Durchmesser gemessen wird und dieser sich aus einem kristallinen und amorphen Teil zusammensetzen kann. Es sollte hier allerdings berücksichtigt werden, dass auf Grund der Anzahl ausgezählter Partikel auch ein statistischer Fehler zu erwarten ist. Dieses kann die geringen Unterschiede in der Größe ebenfalls erklären.

4.1.6.3 Lagerstabilität der aufgearbeiteten CdSe Kerne in Hexan

Um die Stabilität der CdSe Kerne zu beurteilen, wurden die Proben aufgearbeitet und in Braunglasflaschen zum Schutz vor UV-Strahlung unter Stickstoff im Kühlschrank gelagert. In Abbildung 66 sind anschaulich Proben der CdSe-Kerne in verdünnter Lösung unter UV-Bestrahlung gezeigt.

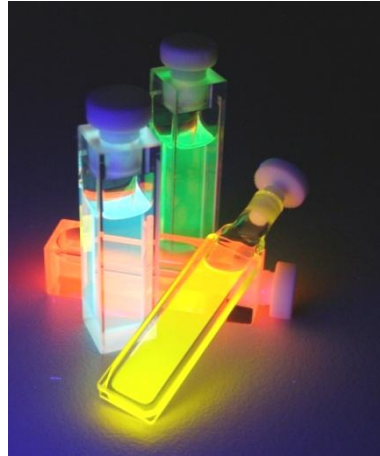


Abbildung 66: Fotos der CdSe-Kerne in Küvetten unter UV-Bestrahlung

Nach definierten Zeitabschnitten wurden Spektroskopie-Proben hergestellt und vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind für die Zeiträume nach einem und nach sechs Monaten in der Tabelle 16 dargestellt. Anhand der Daten lässt sich aussagen, dass die Partikel relativ stabil sind. Sie verlieren zwar über den Gesamtzeitraum von sechs Monaten bis zu 50% ihrer ursprünglichen Quantenausbeute, zeigen aber keinen Effekt in der Verschiebung des Emissionsmaximums oder ihrer Konzentration. Die reinen CdSe Kerne zeigen daher eine gute Stabilität in Hexan. Nicht gezeigt in der Auswertung sind die Ergebnisse, die mit Toluol als Lösungsmittel erhalten wurden. Sie sollen jedoch hier kurz erwähnt werden: Wird Toluol anstelle von Hexan verwendet, so brechen die Quantenausbeuten erheblich ein und auch eine enorme Verschiebung in den Emissionsmaxima zu kleineren Wellenlängen - vor allem bei kleinen CdSe-Kernen - ist erkennbar. Alivisatos et al. haben gezeigt, dass bei gezielter Behandlung von CdSe-Kernen mit Luft eine Oxidation des Selen zum Selenoxid erfolgt.^[70] Die Oberkante des Valenzbands wird aus den 4p-Orbitalen des Selen gebildet und nach Abgabe eines Elektrons in das Leitungsband resultiert ein Selen-Radikal, welches dann mit dem Sauerstoff der Luft reagiert, sofern die Oberfläche des Partikels nicht hinreichend mit stabilen, organischen Liganden abgesättigt ist. Es können aber auch Substanzen, die Radikale erzeugen, die Ursache für einen Angriff des CdSe-Partikels sein.^[124] Beide Phänomene erklären die Verschiebung des Emissionsmaximums zu kleineren Wellenlängen.

Tabelle 16: Messdaten zur Beurteilung der Lagerstabilität der aufgearbeiteten CdSe-Kerne

Zeit	Eigenschaft	500 nm Kern	525 nm Kern	550 nm Kern	575 nm Kern	600 nm Kern
Tag 0	Em.max. [nm]	500	519	556	576	600
	QA [%]	20.8	41.7	11.7	37.0	32.6
nach einem Monat	Em.max. [nm]	502	521	559	578	600
	QA [%]	19.2	42.8	9.6	34.6	28.4
nach sechs Monaten	Em.max. [nm]	507	523	561	577	603
	QA [%]	13.4	32.4	6.0	32.0	26.7
	Reduktion QA	-36 rel%	-22 rel%	-49 rel%	-14 rel%	-18 rel%

Mitunter ein Grund für die Stabilität der aufgearbeiteten CdSe Kerne könnte die Ausbildung einer Oxidschicht sein, die die Partikel passiviert. Dazu wurden HRTEM-Aufnahmen eines Kerns betrachtet und auf Unterschiede in den kristallinen Facetten beziehungsweise der amorphen Außenhülle hin untersucht. Gleichzeitig muss aber auch bedacht werden, dass durch Bildung einer schützenden Oxidschicht eventuell der effektive Kerndurchmesser verringert wird, was über die Zeit eine Blauverschiebung der Emission anzeigen sollte.

Dies wurde allerdings nicht beobachtet, sofern Hexan als Lösungsmittel verwendet wurde. Weiterhin sollte die Lagerung unter Stickstoff eine solche Ausbildung verhindern. In Abbildung 67 sind zwei HRTEM-Aufnahmen gezeigt.

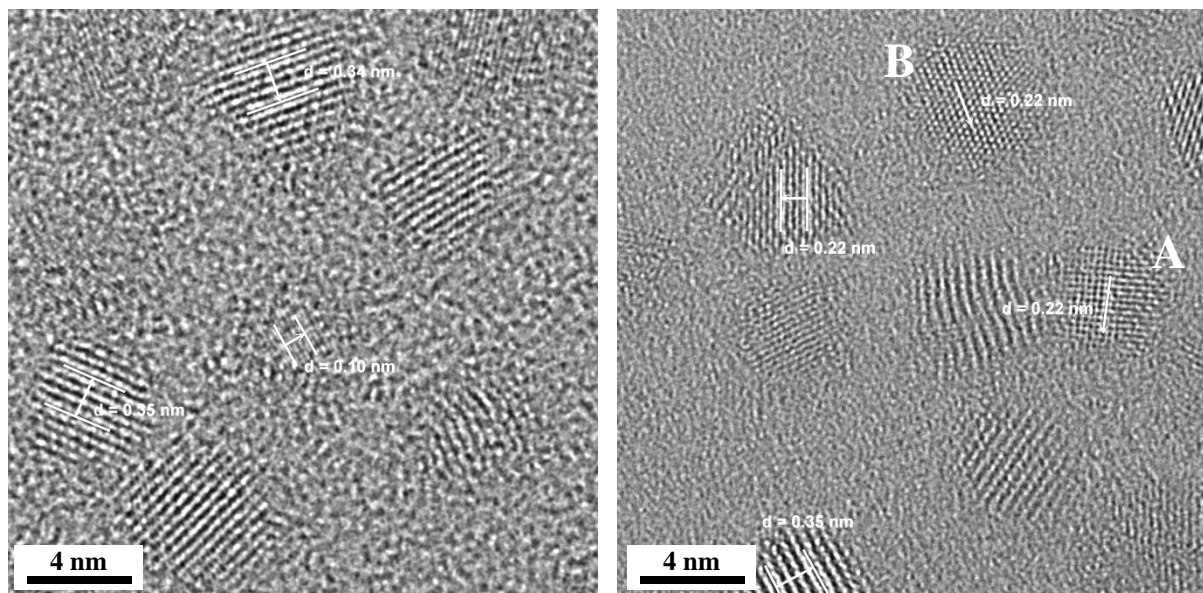


Abbildung 67: HRTEM-Aufnahmen von CdSe-Partikeln und Vermessung einiger Kristallebenen

In den hochauflösenden TEM-Aufnahmen kann deutlich erkannt werden, dass die abgebildeten Kristallebenen bis zum Rand des Partikels reichen. Würde durch Interaktionen

mit dem Sauerstoff der Luft mit der Zeit eine Umwandlung der äußeren anorganischen Schicht erfolgen, so wäre diese eher amorph und würde als Bereich ohne sichtbare Gitterebenen abgebildet werden. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um eine Diffusion des Sauerstoffs in das CdSe handelt und daher der Kristallverbund in dem Bereich gestört wird.

An diesen HRTEM-Aufnahmen kann aber ebenfalls gezeigt werden, dass es sich bei der Kristallstruktur der CdSe-Kerne nicht um eine reine Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur handelt (vgl. Abschnitt 4.1.5). Die Partikel A sowie B im rechten Bild zeigen gut aufgelöst die Anordnung der einzelnen Atome mit einer quadratischen beziehungsweise hexagonalen Anordnung und einem Abstand von 2.2 \AA zwischen den Netzebenen. In der kubischen Kristallstruktur entspricht diese Anordnung der Kristallebene (220), während diese in der Wurtzit-Struktur durch die Ebene (110) abgebildet wird. Das kleine Partikel im linken Bereich der Abbildung 68 zeigt einen Ebenenabstand von 1.0 \AA . In dem XRD der Zinkblende-Struktur entspräche dieses dem Reflex bei 106.2° und repräsentiert die Kristallebene (620). In dem entsprechenden Diffraktogramm für die hexagonale Anordnung tritt dieser Reflex nicht auf.^[31,125]

Damit konnte anhand der hochauflösenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt werden, dass beide für CdSe vorkommenden Kristallstrukturen bei den aus dem Flussreaktor dargestellten Partikeln vertreten sind. Aus der EDX-Messung (siehe Anhang 10.1) ergibt sich – wie auch für andere Kerngrößen – ein Verhältnis von Selen zu Cadmium von etwa 1.1-1.2:1. Selen ist damit also leicht im Überschuss im Partikel eingebaut.

4.1.7 Darstellung von zinkdotierten CdSe-Kernen

Das Ziel dieser Untersuchungen war der Einbau von Zink-Atomen in die CdSe-Kerne zur Darstellung von blau emittierenden Teilchen mit einer höheren Stabilität, als reine CdSe-Partikel. Durch den Einbau sollte eine Vergrößerung der Bandlücke hervorgerufen werden. Die Bildung einer Cd-Zn-Legierung durch Zusatz von Zink sollte daher eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu niedrigeren Wellenlängen führen.^[126]

Die publizierte Synthesemethode basiert darauf, dass die Bildung initialer CdSe- oder ZnSe-Nanopartikel erfolgt, in welche dann das jeweils andere Kation durch Behandlung bei hoher Temperatur (oberhalb einer für Alloy-Bildung notwendigen) eingebaut wird. Durch graduelle Variation des Zink-Einbaus wurden damit erfolgreich $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ -Alloy-Nanopartikel hergestellt, die ein Emissionsmaximum zwischen 460 und 590 nm aufwiesen.^[33]

4.1.7.1 Kontinuierliche Synthese bei geringer Ofentemperatur

Wird eine der Cadmium-Vorstufenlösung analoge Lösung mit Zinkacetat als Ausgangssalz verwendet, so kann keine Blauverschiebung des Emissionssignals festgestellt werden. In Abbildung 68 sind dafür typische Absorptions- sowie Emissionsspektren dargestellt. Der Cadmium-Vorstufenfluss wurde schrittweise 5 bzw. 10% durch die Zink-Vorstufe ersetzt. Die geförderte Menge an Selen sowie die Summe an Kationen (Cd + Zn) bleibt über den gesamten Zeitraum konstant, genau wie die Einstellungen der Temperatur von 290 °C für die Mischkammer und 150 °C für den Wachstumsofen.

In der Abbildung ist sehr deutlich zu erkennen, dass eine Verringerung der optischen Dichte am Maximum und damit der vermeintlichen Konzentration an CdSe Nanopartikeln resultiert. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zu kleineren Wellenlängen erfolgte nicht. Dieses deutet darauf hin, dass durch die geringere Menge an zur Verfügung stehendem Cadmium nur eine geringere Anzahl an Nanopartikeln gebildet wird, nicht aber etwa der Einbau von Zinkatomen in den Kristall erfolgt.

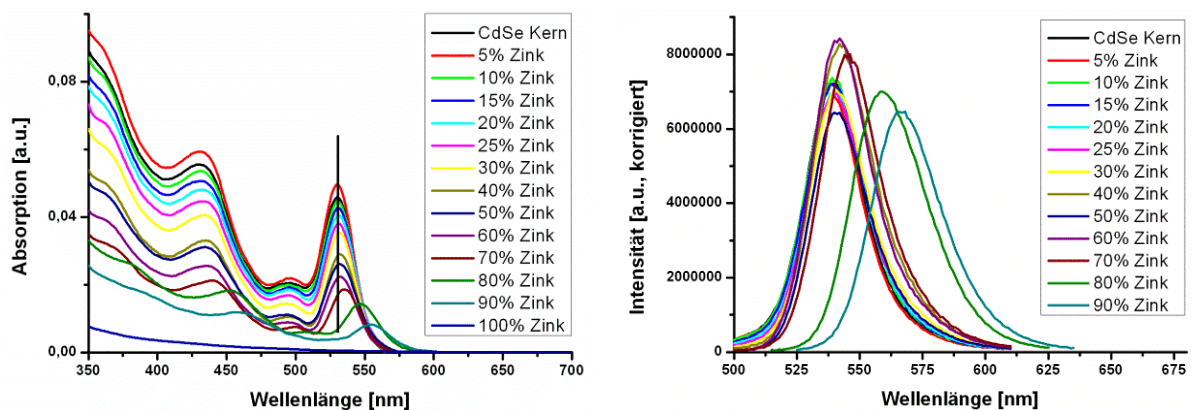


Abbildung 68: Darstellung der Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) des Versuches zum Einbau von Zink unter Verwendung von Zinkacetat als Ausgangssalz

Unter Umständen reicht die Reaktivität bei Verwendung von Zinkacetat als Quelle nicht aus, um einen Einbau bei den Temperaturen sowie Verweilzeiten zu ermöglichen. Knoll et al. verwenden für ihre Synthesen reaktivere Vorstufen wie Dimethylcadmium bzw. -zink.^[33] Dem Ansatz folgend wird die Mischkammertemperatur auf 320 °C erhöht und Diethylzink als Vorstufe verwendet. In Abbildung 69 sind die entsprechenden Spektren dargestellt.

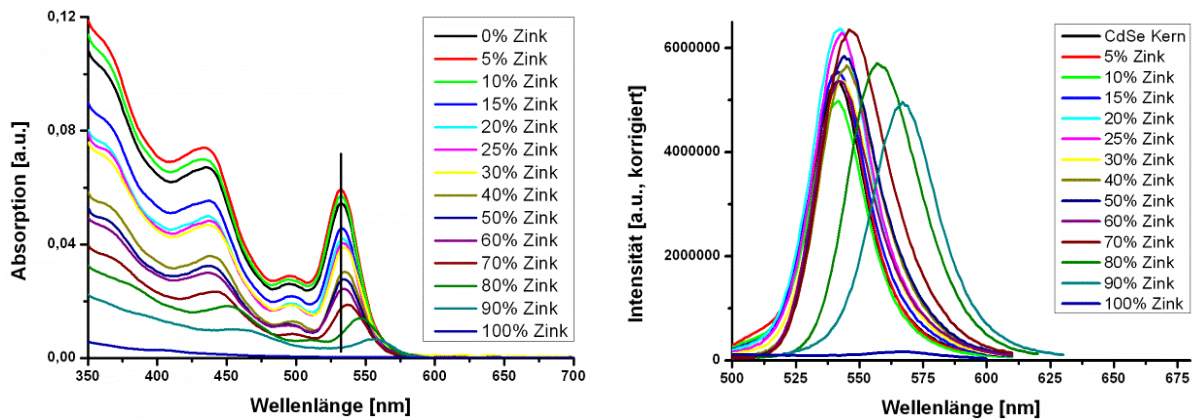


Abbildung 69: Darstellung der Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) des Versuches zum Einbau von Zink unter Verwendung von Diethylzink als Ausgangsverbindung

Auch in dieser Versuchsreihe wurde eine analoge Abfolge der Emissions- sowie Absorptionsspektren beobachtet (siehe Abbildung 68). Die einzige Verschiebung der beiden Maxima erfolgt nur in den Versuchen, bei denen mindestens 80% Zink zugesetzt wurde. Dieses kann einerseits dadurch erklärt werden, dass bei fehlender Interaktion des Zinks mit dem CdSe-Nanokristall die durch dessen Zusatz resultierende Verringerung an Cadmium jedoch einen entscheidenden Einfluss auf die Nukleation der CdSe-Keime hat. Andererseits kann auch die Ofentemperatur ausreichen, um ein Schalenwachstum zu CdSe/ZnSe-Nanopartikeln zu ermöglichen, die dann in Absorption sowie Emission rot verschoben sind.

Im nachfolgenden Abschnitt soll untersucht werden, ob bei den gewählten Bedingungen überhaupt eine Reaktion zwischen Zink und Selen zu beobachten ist.

4.1.7.2 Bildung von ZnSe-Partikeln im Reaktor

In der Abbildung 70 ist die Abhängigkeit der Zinkselenid-Darstellung im Flussreaktor von der Wachstumstemperatur dargestellt. Die Mischkammer wurde bei 320 °C betrieben und der Selenüberschuss betrug zehn zu eins.

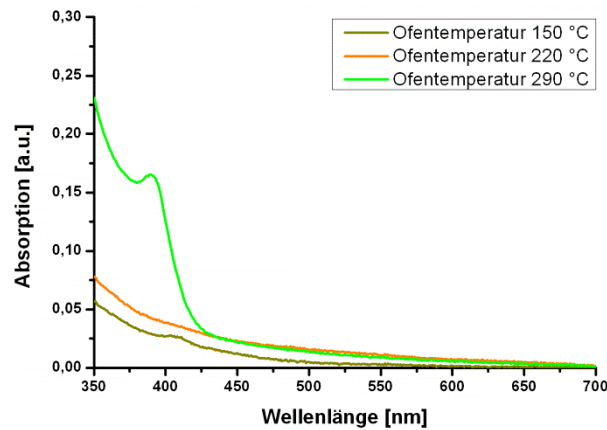


Abbildung 70: Absorptionsspektren der Versuche zur Darstellung von ZnSe-Partikeln im Flussreaktor in Abhängigkeit der Temperatur des Wachstumsofens

Die Abbildung zeigt deutlich, dass eine Bildung von Nanopartikeln aus ZnSe erst ab einer hohen Wachstumstemperatur von 290 °C erfolgt, wobei zum Nachweis der Bildung die Entstehung des charakteristischen Absorptionsmaximums dient.

Bei den durchgeführten Synthesen zur Dotierung des CdSe-Kerns mit Zink reicht die Wachstumstemperatur damit nicht aus, um einen Einbau während der Reaktion im Verweiler zu erreichen und das Volumen der Mischkammer ist dafür zu gering.

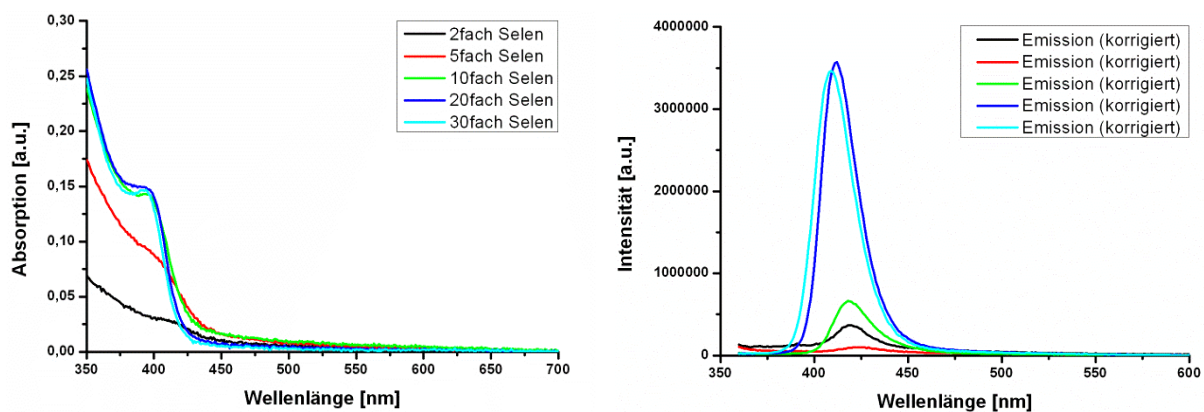


Abbildung 71: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) der Versuche zur Darstellung von ZnSe-Partikeln im Flussreaktor in Abhängigkeit des Selenüberschusses

Aus Abbildung 71 ist zu erkennen, dass mit Erhöhung des Selenüberschusses die Ausbildung eines diskreten Absorptionsüberganges im Spektrum erfolgt und die korrigierte Emissionsintensität stark zunimmt. Durch Veränderung des Selenüberschusses wird auch die beförderte Menge an Zink-Vorstufe beeinflusst. In einem Experiment mit zehnfachem Selenüberschuss werden in einer Minute 31 μmol Zink gefördert, während diese Menge für

fünffachen Selenüberschuss auf 42 μmol steigt und für zwanzigfachen auf 20 μmol sinkt. Im gleichen Zuge steigt aber auch mit höherem Überschuss an Selen die entsprechende zugesetzte Menge an Selen stark an, so dass die Gesamtvorstufenmenge ebenfalls ansteigt.

Die optische Dichte in den dargestellten Absorptionsspektren resultiert jeweils für eine Messlösung, der die identische Menge an Partikel-Lösung aus dem Flussreaktor zugesetzt wurde.

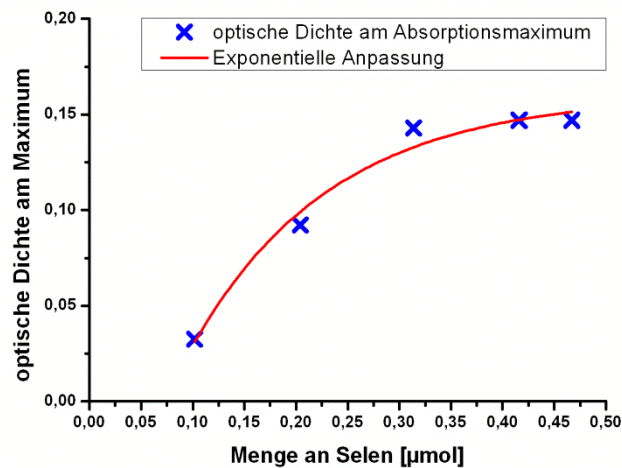


Abbildung 72: Auftragung der Absorptionsintensität am Maximum gegen die in Lösung vorhandene Menge an Selen

Aus der Auftragung der Konzentration an Selen gegen die Absorptionsintensität am Maximum lässt sich gut erkennen, dass zur effektiven Bildung von ZnSe-Nanopartikeln mit einem charakteristischen Absorptionsmerkmal eine höhere Menge an Selen und damit einhergehend ein höherer Überschuss an Selen von Nöten ist. Erst ab zehnfachem Überschuss an Selen strebt die Absorptionsintensität einem Maximalwert entgegen.

Wird die Keimbildung bei Nanopartikeln als eine Art Fällungsreaktion betrachtet, so entscheidet das Löslichkeitsprodukt darüber, ab wann sich ZnSe-Partikel bilden. Mit einer größeren Zugabe an Selen wird die Konzentration an Vorstufen in der Lösung insgesamt erhöht und damit das Gleichgewicht in Richtung der Partikel verschoben. Andererseits haben Charakterisierungen mittels Elektronenmikroskopie ergeben, dass sich bei geringem Selenüberschuss auch Partikel bilden. Diese neigen aber zur Agglomeration und scheinen nicht hinreichend stabilisiert zu sein. Bei zehnfachem Selenüberschuss entstehen Partikel, die eine unregelmäßige Form aufweisen und unter anderem durch armartiges bzw. Tetrapod-ähnliches Erscheinungsbild geprägt sind. Für dreißigfachen Selenüberschuss lassen sich erstmals kugelförmige Partikel erkennen, die aber ebenfalls oft zu Ansammlungen auf dem TEM-Netzchen vereint sind. Die TEM-Aufnahmen hierzu sind in Abbildung 73 zu sehen.

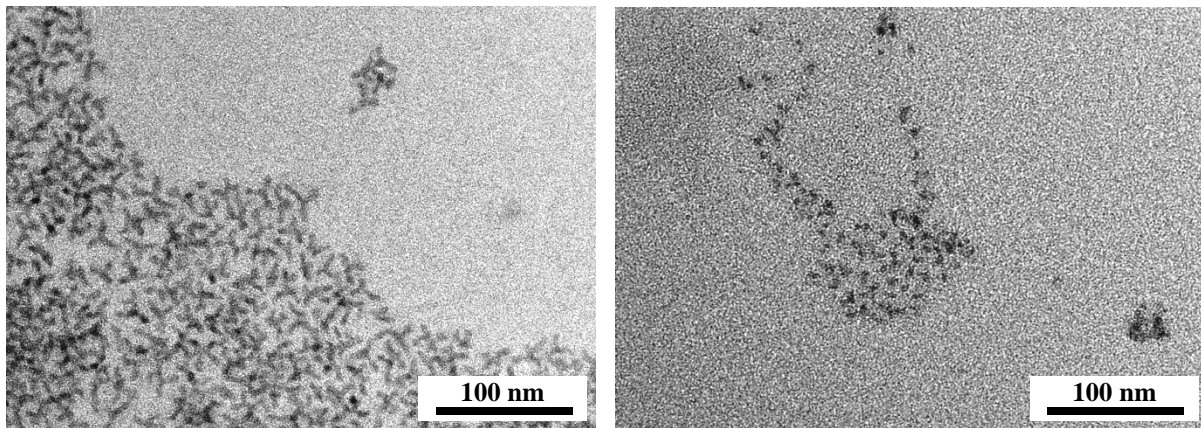


Abbildung 73: TEM-Aufnahmen einer ZnSe-Probe dargestellt unter zehnfachem Überschuss an Selen (links) sowie dreißigfachem Überschuss (rechts)

Hochauflösende Aufnahmen der Partikel aus Abbildung 73 links zeigen nur eine geringe Kristallinität und bestätigen das unregelmäßig geformte Erscheinungsbild. Das Verhältnis an Selen zu Zink aus entsprechenden EDX-Messungen (siehe Abschnitt 10.2) liegt bei etwa 1:1 und damit im Bereich des äquivalenten Einbaus beider Atome in die Partikel.

4.1.7.3 Kontinuierliche Synthese bei hoher Ofentemperatur (WO1)

Da erst bei hohen Ofentemperaturen entsprechende Absorptions- und Emissionsfeatures für ZnSe Kernpartikel erhalten werden konnten, wurde die Synthese mit dem stufenweisen Zusatz an Zink zur CdSe-Kernsynthese erneut bei hoher Ofentemperatur wiederholt:

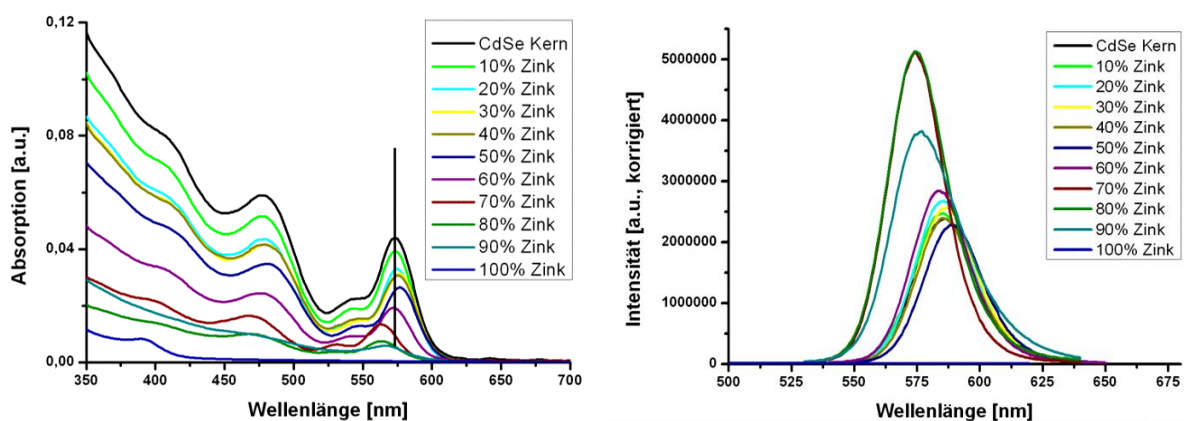


Abbildung 74: Darstellung der Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) des Versuches zum Einbau von Zink bei hoher Temperatur des Wachstumsofens

Für sehr hohen Anteil an Zink (ab 70%) während der Kernsynthese verschiebt sich das Absorptions- sowie Emissionsmaximum um 10 nm zu niedrigeren Wellenlängen und die Quantenausbeute erhöht sich von ca. 25 auf bis zu 50%.

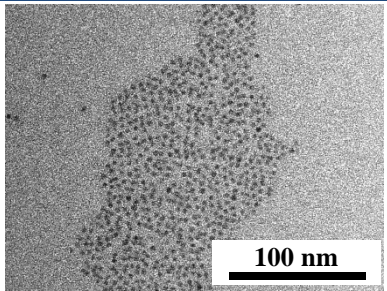
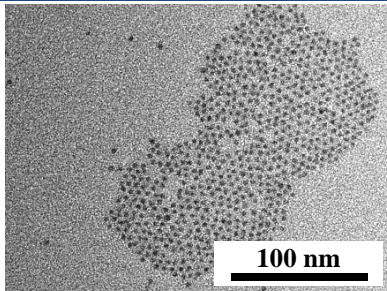
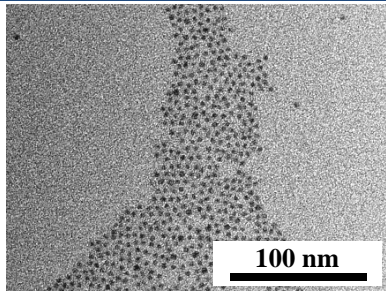
Die vorhergehende Untersuchung hatte gezeigt, dass eine Bildung von ZnSe-Partikeln erst ab einem fünffachen Überschuss des Selens zu erkennen ist. Dieser Wert würde etwa bei einer Zugabe von 50% Zink in diesem Experiment erreicht werden. Mit Annäherung an diesen Wert ist eine leichte Verschiebung des Absorptionssignals hin zu höheren Wellenlängen zu erkennen, was eventuell für das Aufwachsen einer dünnen ZnSe-Schale sprechen könnte. Wird die Zugabe an Zink weiter erhöht, so kommt es zur festgestellten Blauverschiebung. Bei diesem Versuch könnte also unter Umständen der Einbau von Zink erfolgt sein: die erreichte Verschiebung der Wellenlänge ist aber sehr gering. Weiterhin kann der beobachtete Effekt auch durch sich verändernde Einflüsse der hohen Zinkmenge auf Nukleation und Wachstum der CdSe-Partikel erklärt werden.

Durch Aufnahme eines Emissionsspektrums bei einer Anregung von 350 nm konnte ausgeschlossen werden, dass ZnSe-Partikel sich nebenher eigenständig bilden (vorausgesetzt, sie zeigen eine Fluoreszenz), da kein Emissionsfeature unter 400 nm sichtbar wurde.

4.1.7.4 Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Dotierungsversuche

In diesem Abschnitt sind in den Tabelle 17 bis Tabelle 19 die Messergebnisse der elektronenmikroskopischen Charakterisierung durch jeweils ein TEM-Bild sowie die Angabe des aus durchschnittlich 100 Partikeln ermittelten Partikel-Durchmessers nebst Standardabweichung zusammengefasst. Tabelle 17 beginnt dabei mit den Ergebnissen des Dotierungsversuches bei 150 °C Wachstumstemperatur sowie Zinkacetat als Vorstufensalz.

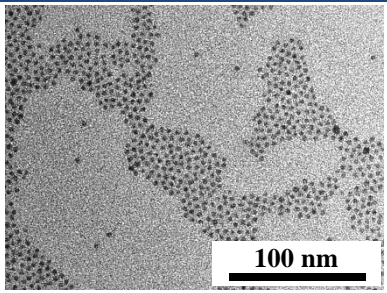
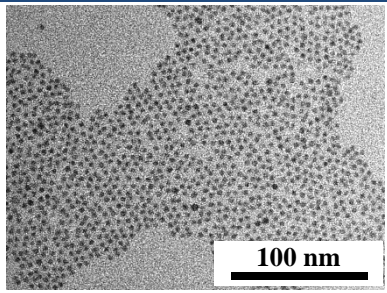
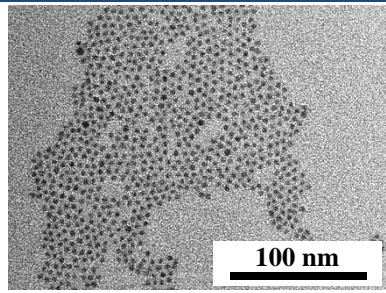
Tabelle 17: Darstellung der Messergebnisse aus der TEM-Charakterisierung für Zinkacetat als Vorstufe bei 150 °C Ofentemperatur

0% Zink	20% Zink	70% Zink
		
Durchmesser: 3.7 ± 0.4 nm	Durchmesser: 3.6 ± 0.3 nm	Durchmesser: 3.6 ± 0.3 nm

Obwohl das Absorptionsmaximum der unter 70% Zinkzusatz dargestellten Partikel eine Verschiebung von sechs Nanometern hin zu höheren Wellenlängen aufweist, verändert sich die mittels TEM bestimmte Größe nicht. Die mittels der von Peng et al. hergeleiteten Formel zur Bestimmung der Kristallit-Größe liegt im ersten Fall bei 2.7 nm, im letzteren bei 2.8 nm.^[58] Dieser Unterschied ist mittels TEM-Analytik nicht zu erkennen, wobei anzumerken ist, dass für eine entsprechende Aussage eine wesentlich größere Anzahl an Partikeln ausgezählt werden müsste. Was aber während der Vermessung augenscheinlich zu beobachten war, ist dass der Kontrast bei den Partikeln mit höherem Zinkzusatz sich während der Kernsynthese verbesserte.

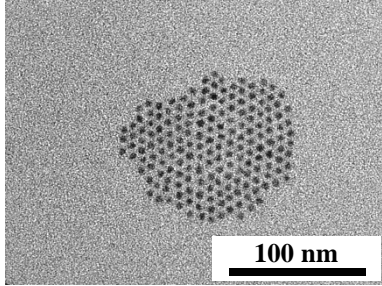
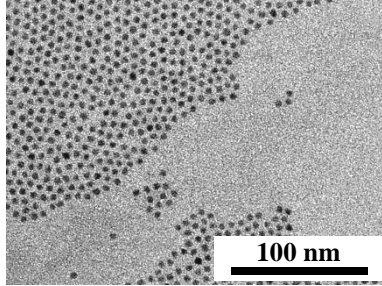
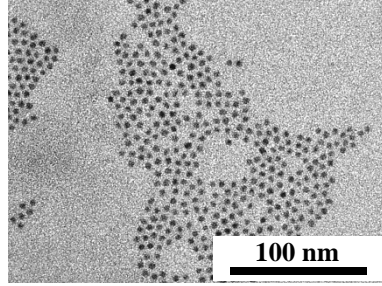
In der Tabelle 18 wurde die Untersuchung bei der Verwendung von Diethylzink als Vorstufe durchgeführt. Auch hier ist auf Grund der ausgezählten Teilchenanzahl nicht von einem als signifikant einzustufenden Effekt zu sprechen. Der Partikel-Durchmesser liegt analog zum vorherigen Experiment bei 3.6 nm.

Tabelle 18: Messergebnisse aus der TEM-Charakterisierung für Diethylzink als Vorstufe bei 150 °C Ofentemperatur

0% Zink	20% Zink	70% Zink
		
Durchmesser: 3.5 ± 0.4 nm	Durchmesser: 3.6 ± 0.3 nm	Durchmesser: 3.7 ± 0.3 nm

Abschließend werden in Tabelle 19 die entsprechenden Bilder der Partikel gezeigt, die bei Verwendung einer hohen Wachstumstemperatur von 290 °C unter Zusatz von 0, 20 und 70% Zinklösung im Flussreaktor dargestellt wurden. Auch hier ist keine eindeutige Aussage bzgl. einer Veränderung des Kernradius zu treffen, wobei eine Verringerung der Partikel-Größe von 0.2 nm beobachtet werden kann. Dieses würde zumindest auch die beobachtete Verschiebung des Absorptions- bzw. Emissionsmaximums um zehn Nanometer in Richtung höherer Energien erklären.

Tabelle 19: Messergebnisse aus der TEM-Charakterisierung für Diethylzink als Vorstufe bei 290 °C Ofentemperatur

0% Zink	20% Zink	70% Zink
		
Durchmesser: 4.4 ± 0.4 nm	Durchmesser: 4.3 ± 0.3 nm	Durchmesser: 4.2 ± 0.3 nm

Abschließend ist zu sagen, dass auch die Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie keinen eindeutigen Hinweis dafür liefern konnte, dass eine Inkorporation von Zink in die CdSe-Teilchen während der Synthese im Flussreaktor erfolgt ist.

4.1.8 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Unter Verwendung der Methode zur statistischen Versuchsplanung, insbesondere des Design-of-Experiments-Ansatzes (DoE), konnte gezeigt werden, dass während des Produktionsprozesses von CdSe-Nanopartikeln im kontinuierlichen Flussreaktor durch Erhöhung der Synthesetemperaturen auf das Niveau der ‚Hot-Injection-Methode‘ im Kolben eine deutliche Verbesserung der optischen Eigenschaft erzielt wird. Durch die Validierung von Komponenten für die Verwendung hoher Temperaturen im Mischbereich der beiden Vorstufen-Ströme wurden dadurch über einen großen Bereich sphärische Partikel erhalten, während zuvor oftmals Tetrapod-ähnliche, unregelmäßige Strukturen auftraten.

Ein festgestellter Nachteil durch Verwendung von Temperaturen größer 290 °C und Wechsel der Chemikalienchargen bestand im Auftreten von Verstopfungen innerhalb der feinen Strukturen, die auf der einen Seite zu Variationen in der Reproduzierbarkeit führen und auf der anderen Seite die Standzeit des Reaktors drastisch verkürzen. Durch Adaptionen der Vorstufenlösungen konnte dieses Problem minimiert, aber nicht vollständig gelöst werden. Als möglicher Ansatz zum Umgehen dieser Problematik sollte darüber nachgedacht werden einen anderen Stabilisator des Cadmiums zu benutzen. Die verwendete Ölsäure steht im Verdacht mit dem Cadmium-Monomer zu interagieren und dadurch zu Verstopfungen der Reaktorleitungen zu führen.

Mit Hilfe von Dotierungsversuchen durch Zink wurde in diesem Teil der Arbeit versucht eine Art Alloy im Kernbereich des Partikels zu bilden, um dadurch bei gleichbleibender Größe des Partikels eine Verschiebung der optischen Übergänge zu kleineren Wellenlängen zu erreichen. Ziel dabei war es, CdSe-basierte Nanopartikel zu erhalten, die eine blaue Fluoreszenz aufweisen und in Lösung stabil sind. Reine CdSe-Partikel mit einer blauen Emissionsfarbe würden sich auf Grund ihrer Größe schnell zersetzen. Zur Untersuchung einer Dotierung des CdSe-Kerns mit Zink wurden bei hohen Misch- und niedrigen Wachstumstemperaturen der Vorstufenlösung des Cadmiums graduell steigende Mengen an Zink zugesetzt. Es konnten keine Veränderungen der optischen Spektren festgestellt werden, die auf eine erfolgreiche Bildung einer Legierung schließen ließen. Nach Untersuchung der Eigenschaften bei Produktion von reinen ZnSe-Partikeln im kontinuierlichen Flussreaktor stellte sich heraus, dass die Bildung von Partikeln erst mit hohen Wachstumstemperaturen stattfindet. Dies bedeutet, dass die kurzzeitig vorhandene hohe Temperatur während der Durchmischung nicht ausreicht, um den Einbau von Zink-Ionen in das Kristallgitter des CdSe-Kerns zu ermöglichen. Zur Synthese verwendete, hochreaktive Zinkspezies in Form von Diethylzink brachten keine Veränderung.

Als besonders einflussreich während der reinen ZnSe-Darstellung hat sich auch der Selenüberschuss herausgestellt. Hier sollten durch genauere Experimente mit jeweils geringen Veränderungen der Verhältnisse von Cadmium zu Zink zu Selen die Verweilzeiten in dem Synthesebereich adaptiert und optimiert werden.

Durch Zusatz eines weiteren reaktiven Anions, zum Beispiel Schwefel, kann darüber hinaus das Zink vielleicht auch zur Reaktion gezwungen und eine Ausbildung einer quaternären Alloy-Struktur erreicht werden, die ebenfalls eine Vergrößerung der Bandlücke und damit eine Verschiebung des Absorptions- sowie Emissionsmaximums hin zu kleineren Wellenlängen bewirkt.^[127] Auch Schwefel allein sollte bei CdSe-Partikeln gleicher Größe zu einer Verschiebung der Wellenlänge zum Blauen hin verursachen.^[128]

Abschließend bleibt festzuhalten, dass es mit dem optimierten kontinuierlichen Flussreaktor unter Verwendung hoher Temperaturen für Nukleation und Wachstum möglich war, qualitativ hochwertige, in Lösung stabile CdSe-Kern-Partikel mit hoher Quantenausbeute und einem Emissionsmaximum von 500 bis 625 nm darzustellen. Die Größenverteilung der Partikel lag durchschnittlich bei unter acht Prozent und die Quantenausbeute erreichte teilweise bis 50%.

4.2 Synthese von Kern/Schale/Schale-Nanopartikeln im kontinuierlichen Fluss

4.2.1 Einleitung

Nach erfolgreicher Optimierung des Flussreaktors zur Darstellung von CdSe-Kernen wurde das System dahingehend erweitert, dass eine Umhüllung der produzierten Partikel mit zwei aufeinander folgenden Schalen aus anorganischen Materialien im Fluss durchgeführt werden kann. Es sollte die Darstellung des klassischen Kern/Schale/Schale-Systems bestehend aus einer CdS- und einer ZnS-Schale (CdSe/CdS/ZnS, KSS) sowie eines alternativen Systems mit einer ZnCdS-Alloy- und einer ZnS-Schale (CdSe/ZnCdS/ZnS, KAS) untersucht werden.

Die entscheidenden Kriterien zur Beurteilung der KSS- bzw. KAS-Partikel aus dem kontinuierlichen Flussreaktor sind während dieser Untersuchung dabei eine geringe Größenverteilung (anhand des FWHM, < 35 nm), eine hohe Quantenausbeute ($> 50\%$) sowie eine hohe Aufarbeitungsstabilität (Erhalt der Quantenausbeute nach doppeltem Aufarbeiten). Da das Hauptinteresse der Hochskalierung der KSS-Synthese bei den technischen Anwendungen der Partikel liegt, ist darüber hinaus besonders eine hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen. Die dargestellten Partikel sollen Lager- (drei Monate in Lösung unter Erhalt der optischen Eigenschaften), als auch bestrahlungstabil sein (dauerhafte Bestrahlung und Vermessung in einem Emissionsspektrometer), um mindestens eine Vergleichbarkeit zu den im Kolben dargestellten Systemen zu gewährleisten. Am Ende dieses Kapitels werden vergleichende Untersuchungen zu den Stabilitätsfaktoren gezeigt.

Die Optimierung der Synthese von CdSe-Kernen wurde eingehend durchgeführt, da angenommen wird, dass die optischen Eigenschaften dieses Ausgangsmaterials den größten Einfluss auf die entsprechenden des Endproduktes haben. Das bedeutet, dass ausgehend von einem Partikel mit geringem FWHM und hoher Quantenausbeute auch ein entsprechend optimiertes KSS- bzw. KAS-System erhalten werden kann. Das Ziel der Produktion von diesen Partikeln im kontinuierlichen Fluss war die Abdeckung eines Emissionsbereiches von 550 bis 625 nm.

4.2.2 Reaktorlayout

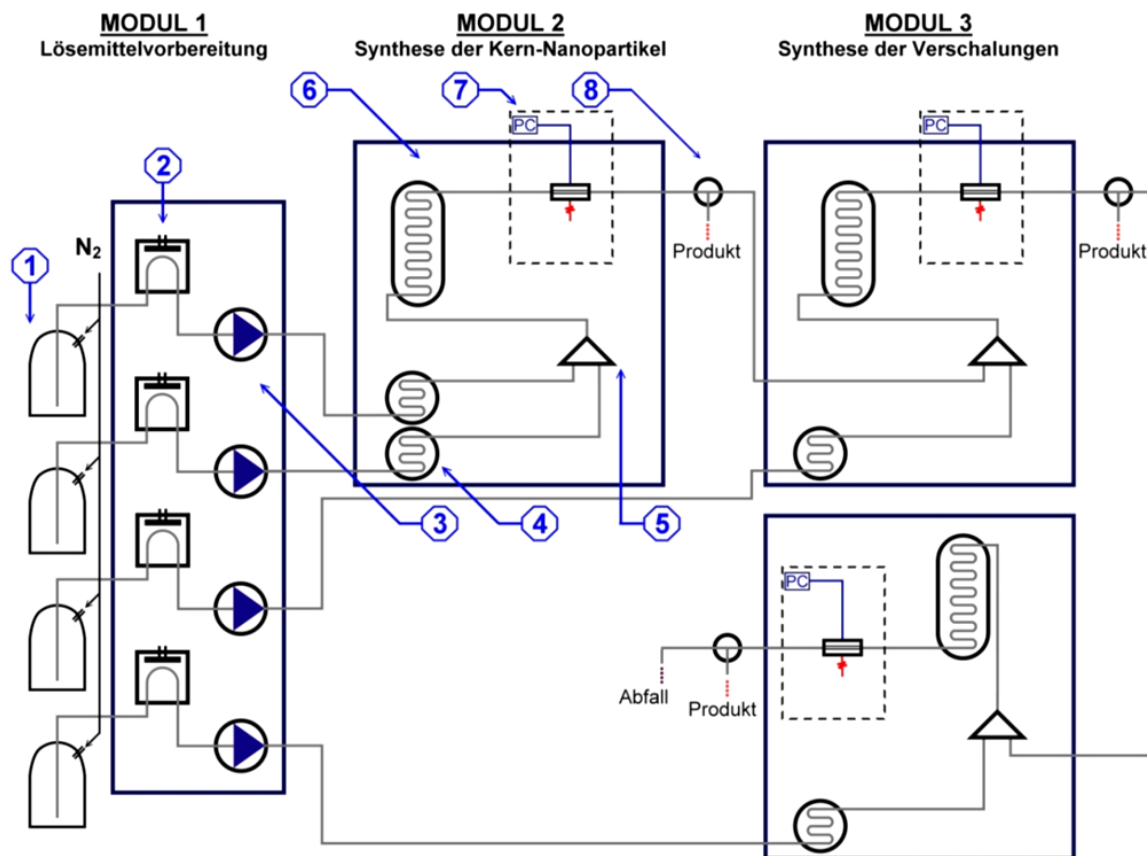


Abbildung 75: Aufbau des kontinuierlichen Flussreaktors zur Synthese von Kern/Schale/Schale-Partikeln

Das bestehende System für die Kerndarstellung (siehe Abschnitt 4.1.1) wurde durch das Modul 3 erweitert, welches aus zwei baugleichen Einheiten zusammengesetzt ist. Jede einzelne ermöglicht dabei die Zugabe von neuen Vorstufenmaterialien und das Aufwachsen einer Schale auf die bestehenden Partikel. Die im Modul 2 dargestellten CdSe-Kerne können im ersten Teil des Modul 3 mit den entsprechenden Materialien versetzt werden, die die erste Schale ausbilden, und dann im zweiten mit gleichen oder anderen Materialien versetzt werden, um die äußere, zweite Schale aufzuwachsen. Dadurch wird die Synthese von KSS- sowie KAS-Systemen ermöglicht. Studien zur Darstellung von Kern/Schale- (KS) bzw. Kern/Alloy-Schale-Partikeln (KA) von Niehaus sowie Tran dienten als Grundlage dieser Untersuchungen.^[23,24] Als Vorstufenlösung für das Aufwachsen einer schwefelhaltigen Schale wurde Trimethylsilylsulfid (TMSS) verwendet, welches eine hohe Reaktivität hat. Eine Charakterisierung der Verweilzeitverteilung des Systems erfolgt im Anhang (Abschnitt 10.4).

Tran hat als Versuch der Verbesserung des gleichmäßigen Aufwachsens einer dickeren Schale ein neuartiges Modul verwendet, welches eine für kleine Moleküle

durchlässige Membran als zentrales Element besitzt. Durch Verwendung dieser Membran sollte die fortwährende, langsame Zugabe an Vorstufenmolekülen verbessert werden.

Im hier verwendeten kontinuierlichen Flussreaktor wurde als Mischkammer im Modul 2 die ID-Mischkammer verwendet, die sich zuvor als beste Variante herausgestellt hatte (Abschnitt 4.1.3.3), und für Modul 3 der TU-Mischer. Bei diesem erfolgt die Zugabe neuer Vorstufenmoleküle ohne zeitlichen Gradienten in einem Schritt. Das Ziel innerhalb der beiden Module zum Schalenwachstum war die heterogene Nukleation von Vorstufenmaterial auf die bestehenden CdSe-Kerne und nicht die homogene Bildung neuer Partikel. Die homogene Nukleation - auch als Nebennukleation bezeichnet - ist unerwünscht und vermindert die freien Monomere, die für das Aufwachsen auf den CdSe-Kern vorhanden sind.

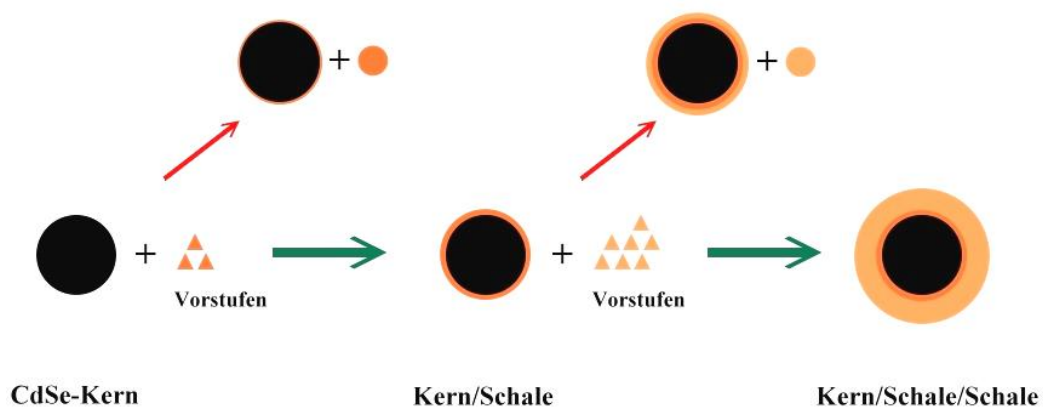


Abbildung 76: Mögliche Reaktionswege bei der Umschaltung von CdSe-Kernen

In der Abbildung 76 sind die verschiedenen Prozesse während der Syntheseroute zum doppelt umschalteten Kern-Partikel gezeigt. Der CdSe-Kern links wird im TU-Mischer zunächst in der Mischkammer mit den Vorstufen versetzt. Der gewünschte Weg ist grün dargestellt und führt zu einer gleichmäßigen Umschaltung des Kerns mit dem neuen Halbleitermaterial. Die möglicherweise auftretende Nebenreaktion würde zu einzelnen Partikeln aus dem neuen Material führen und demzufolge einer verringerten Schalendicke um den Kern. Dieses ist auch beim zweiten Schritt zur Ausbildung einer weiteren Schale denkbar (Abbildung rechts). Van Embden et al. haben einige Faktoren, die zu einer homogenen bzw. heterogenen Nukleation beim Schalenwachstum führen, ausführlich untersucht (siehe Abschnitt 2.1.3.3).

Im nachfolgenden Abschnitt wird eine halb-kontinuierliche Synthese dargestellt, bei der CdSe-Kerne aus dem kontinuierlichen Flussreaktor zum Aufwachsen der beiden Schalen im Kolben verwendet wurden. Die entsprechende Arbeitsanweisung für diese Synthese ist im Abschnitt 8.2.1 beschrieben.

4.2.3 Halb-kontinuierliche Synthese von KSS Partikeln

Die CdSe-Kernpartikel wurden im Reaktor dargestellt und dann im Kolben durch eine CdS- sowie eine ZnS-Schale umhüllt. Die Cadmium- sowie Zink-Vorstufenlösungen lagen in Trioctylphosphin (TOP) vor und H₂S-Gas diente als Schwefelquelle. Das Schalen-Wachstum wird bei 220 °C mittels der SILAR-Methode durchgeführt.^[87]

In Abbildung 77 sind ausgehend von den CdSe-Kernen aus dem Reaktor (rot) die Absorptions- als auch Emissionsspektren des Kern/Schale- sowie des Kern/Schale/Schale-Partikels gezeigt. Mit Aufbringen der CdS-Schale resultiert eine deutlich erkennbare Verschiebung des Absorptions- sowie Emissionsmaximums zu höheren Wellenlängen, wie es für das erfolgreiche Aufwachsen erwartet wird.

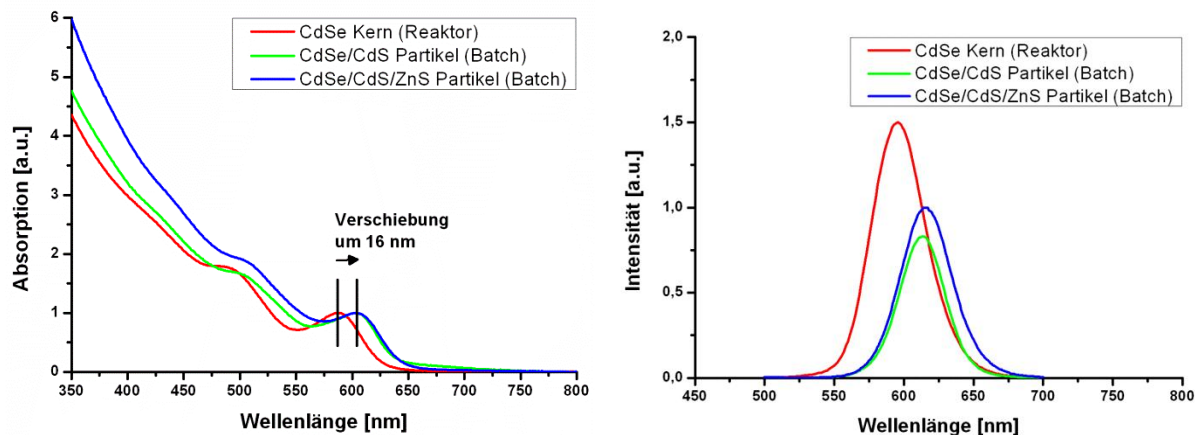


Abbildung 77: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren der semi-kontinuierlichen Synthese eines Kern/Schale/Schale-Partikels

Die genauen spektroskopischen Charakterisierungen sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Es resultiert eine Verschiebung des Emissionsmaximums um 20 nm, während der FWHM mit 43-45 nm etwa gleich bleibt. Durch Aufwachsen einer Schale sollte die Quantenausbeute erwartungsgemäß eher steigen, da möglicherweise vorhandene Oberflächendefekte des Kerns durch Aufbringen einer anorganischen Schale abgesättigt werden. Dieser Effekt ist hier nicht zu beobachten, die Quantenausbeute sinkt von 45 auf 30%. Zwei Faktoren könnten dafür eine Erklärung sein. Auf der einen Seite unterscheiden sich im Kolben sowie im Reaktor dargestellte CdSe-Kerne durch ihre Kristallstruktur. Während eine klassische Kolbensynthese eine Wurtzit-Struktur liefert und die Partikel eine eher geringe Quantenausbeute aufweisen (in der Regel kleiner 10%), haben die CdSe-Kerne aus dem kontinuierlichen Flussreaktor eine

Zinkblende-Kristallstruktur und erreichen Quantenausbeuten bis 50% (vergleiche Abschnitt 4.1.5 und Abschnitt 4.1.6.1). Auf der anderen Seite zeigen die CdSe-Kerne aus dem Reaktorsystem neben der guten Quantenausbeute auch eine lange Stabilität bei Lagerung in Hexan (siehe Abschnitt 4.1.6.3). Dieses könnte bedeuten, dass die Oberfläche des Partikels gut mit organischen, stark haftenden Liganden passiviert ist und damit ein Aufbringen neuer Vorstufenmoleküle erschwert ist.

Tabelle 20: Spektroskopische Messdaten zur Charakterisierung der KSS-Synthese

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Bemerkung
-K	587	595	45	44.8	
-KS	603	613	38	24.7	
-KSS	603	615	43	30.4	

Im Vergleich zur klassischen Kolbensynthese muss hier das Schalenmaterial auf eine andere Kristallstruktur aufgebracht werden. Daher mussten die genauen synthetischen Einstellungen, wie Menge und Art der Zugabe, Reaktionszeit und Temperatur, nachfolgend angepasst werden, um Kern/Schale/Schale-Partikel mit einer Quantenausbeute von mehr als 40% zu erhalten. Dieses ist allerdings nicht Teil der vorliegenden Arbeit.

In Abbildung 78 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kerne, Kern/Schale- und Kern/Schale/Schale-Partikel gezeigt.

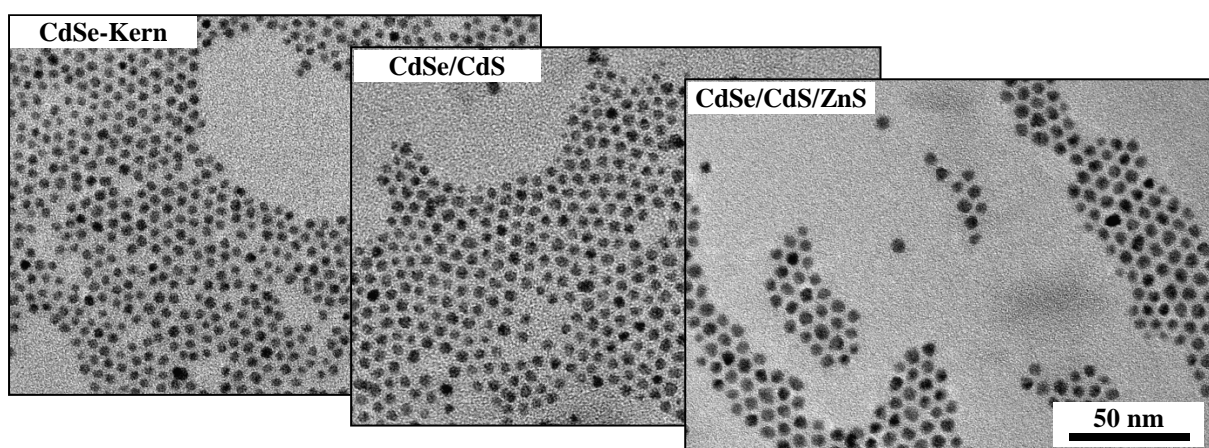


Abbildung 78: TEM-Aufnahmen des Kerns, Kern-Schale- sowie Kern/Schale/Schale-Partikel

Die dargestellten KSS-Partikel weisen eine sphärische Form auf, die teilweise etwas ungleichmäßig wirkt. Anhand der Aufnahmen ist ein Größenzuwachs der Partikel mit jedem

Wachstumsschritt zu erkennen, die genauen Messdaten dazu sind in Tabelle 21 dargestellt. Es werden in dieser Synthese etwa 1.3 Monolagen an Cadmiumsulfid und 1.0 Monolagen an Zinksulfid auf die CdSe-Kerne aus dem Flussreaktor aufgebracht (es wird angenommen, dass eine Monolage im Schnitt 0.3 nm dick ist). In klassischen Kolbensynthesen werden normalerweise mehr Monolagen an Zinksulfid abgeschieden, um eine bessere Stabilisierung der Eigenschaften zu erhalten. Die TEM-Aufnahmen zeigen nur wenige wesentlich kleinere Partikel, die für eine ungewollte Nebennukleation sprechen würden.

Tabelle 21: Messdaten zur TEM-Charakterisierung des semi-kontinuierlichen Produktionsansatzes

Probe	Partikel-Durchmesser	Monolagen Schale
CdSe Kern	4.6 ± 0.5 nm	--
CdSe/CdS Kern/Schale	5.4 ± 0.5 nm	1.3 ML CdS
CdSe/CdS/ZnS Kern/Schale/Schale	6.0 ± 0.8 nm	1.0 ML ZnS

Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass auf die im kontinuierlichen Flussreaktor produzierten CdSe-Kerne eine Abfolge von zwei Schalen aufzubringen sind und damit das klassische Kern/Schale/Schale-System darstellbar ist.

4.2.4 Erste Synthese von CdSe/CdS/ZnS KSS-Partikeln im Fluss

Der Unterschied der Schalensynthese im kontinuierlichen Fluss von der Synthese im Kolben liegt neben den verschiedenen Schwefelquellen bei der Art der Zugabe an Material zum Wachstum. Während die SILAR-Methode auf einer abwechselnden, schrittweisen Zugabe geringer Mengen an Kation sowie Anion basiert und damit die Schalendicke durch Vielfache dieser Elementarschritte eingestellt werden kann, wird im hier verwendeten kontinuierlichen Flussreaktors die Gesamtmenge an Monomeren für eine Schalensynthese auf einmal zugegeben. Damit ist die maximal mögliche Zugabe-Menge dadurch begrenzt, dass eine homogene Nukleation der zugesetzten Vorstufen vermieden werden soll.

In Tabelle 22 sind die Einstellungen des Flussreaktors zusammengefasst, die zur Darstellung des Kern/Schale/Schale-Partikels benutzt wurden. Nach jeder entsprechenden Stufe wurde eine Probe zur Charakterisierung genommen. Es wurde angenommen, dass ein während des ersten Schalenwachstums-Schritts geförderter Schwefelüberschuss ausreichend ist, auch die äußere Schale noch hinreichend gut aufzuwachsen. Die Mischkammer- sowie Ofentemperatur wurde unter Berücksichtigung der Erkenntnisse von Tran sowie Niehaus so

gewählt, dass ein gutes und gleichmäßiges Wachstum der Hülle erhalten wird ohne eine Nebennukleation zu fördern.^[23,24]

Tabelle 22: Einstellungen des Flussreaktors zur Darstellung eines Kern/Schale/Schale-Partikels

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
	1.70	10	200	290	0.30	100 00	2.0	125	125
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	
					0.50	0.0	125	150	
Verweilzeit Modul 2: 1.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 6.3 min	

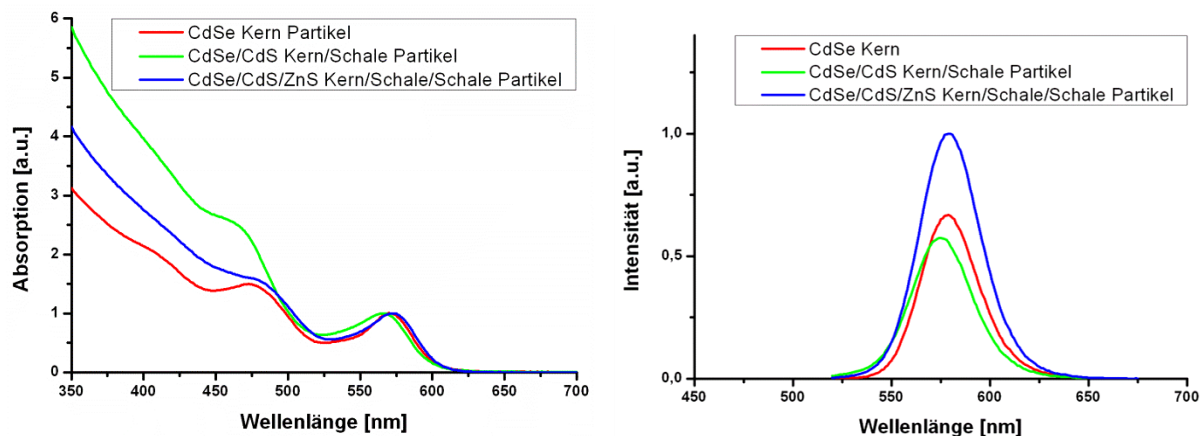


Abbildung 79: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren zur ersten Synthese eines KSS-Partikels im kontinuierlichen Fluss

Aus Abbildung 79 ist bei der Synthese im ersten Schritt des Schalenwachstums eine Verschiebung der Absorption, als auch der Emission hin zu kleineren Wellenlängen zu erkennen. Auf Grund der Delokalisierung der Wellenfunktion aus dem Kernbereich in Teile der CdS-Schale sollte eine Verschiebung ins Rötliche resultieren.^[41,129] Dies ist bei dieser Synthese jedoch nicht zu erkennen. Schwefel wird hier im Überschuss hinzugefügt und ist als Vorstufe mit Trimethylsilylsulfid äußerst reaktiv. Es ist daher durchaus möglich, dass bei den Synthesetemperaturen die Schwefelvorstufe teilweise in den CdSe-Kern diffundiert, wodurch eine Art $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ -Alloy gebildet und das Absorptions- sowie Emissionsmaximum ins Blaue verschoben wird.^[19,128] Eine Betrachtung der aufgenommenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 80 ergibt jedoch, dass kein homogenes, stabiles Kern/Schale- oder Alloy-Partikel gebildet wurde, sondern vielmehr eine Art von Übergangsprodukt. Dieses ist

dadurch charakterisiert, dass sowohl das Kernmaterial eine Veränderung erfährt, so dass eine leichte Blauverschiebung resultiert, als auch die Teilchen sich in der TEM-Analytik kettenartig auf dem Netzchen anordnen und ein großer amorpher Teil zwischen den einzelnen Partikeln sichtbar wird. Es findet also demnach kein kristallines Umschalen des Kerns statt.

Insgesamt kann mit Aufbringen der äußeren ZnS-Schale allerdings die Quantenausbeute vom Kern zum endgültigen Kern/Schale/Schale-Partikel um den Faktor 1.5 auf 60% verbessert werden. Auch der FWHM liegt mit 36 nm unter der Zielvorgabe für diese Art von Partikel. Die genauen Daten der spektroskopischen Charakterisierung sind in Tabelle 23 einzusehen.

Tabelle 23: Spektroskopische Daten zur ersten Synthese eines KSS-Partikels im kontinuierlichen Fluss

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
-K	570	579	35	39.7	120	
-KS	566	574	36	35.7	90	riecht nach TMSS
-KSS	572	580	36	61.3	50	

Die Analyse durch TEM-Messungen ergibt vor allem für das erste Schalenwachstum eine sehr inhomogene Verteilung an Partikel-Größe sowie -Form. Die zur Charakterisierung entnommene Probe riecht darüber hinaus stark nach TMSS, was ein Anzeichen für unvollständigen Umsatz ist. Im mittleren Bild für das Kern/Schale-Partikel kann gut die auftretende Verkettung und Agglomeration auf dem TEM-Netz erkannt werden. Eine sphärische Grundform der Partikel ist allerdings vorhanden.

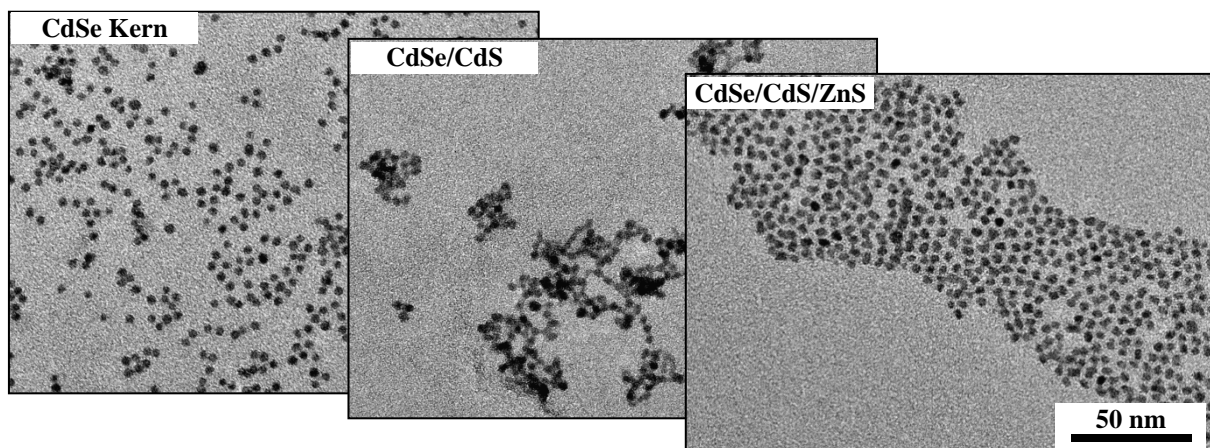


Abbildung 80: TEM-Aufnahmen des Kerns, Kern/Schale- sowie KSS-Partikels der ersten Synthese im Fluss

Die auf die CdSe-Kerne aufgewachsene Gesamtschalendicke fällt mit etwa 1.7 Monolagen für beide Hüllen noch geringer aus, als in der im vorherigen Abschnitt beschriebenen halbkontinuierlichen Synthese. Form, Anordnung sowie Größenverteilung der KSS-Partikel sind sphärisch und recht homogen. Für die Größenbestimmung wurden jeweils etwa 100 Teilchen vermessen.

Tabelle 24: Auswertung der TEM-Messungen bzgl. Partikel-Durchmesser und Schalendicke

Probe	Partikel-Durchmesser	Monolagen Schale
CdSe Kern	4.0 ± 0.3 nm	--
CdSe/CdS KS	<i>nicht bestimmbar</i>	--
CdSe/CdS/ZnS KSS	5.0 ± 0.5 nm	1.7 ML Schale

Mittels energiedispersiver Röntgenstrahlungsspektroskopie (EDX) wurde diese Versuchsreihe im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) analysiert, um das Aufwachsen der einzelnen Schalen anhand der entsprechenden Elemente verfolgen zu können. Das im KS-Produkt als neues Element zusätzlich auftretende Schwefel und im KSS-Produkt darüber hinaus noch vorhandene Zink entspricht den Erwartungen, da eine CdS- und eine ZnS-Hülle um die CdSe-Kerne aufgewachsen sein sollte. Die genauen Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 25 gezeigt.

Tabelle 25: Messergebnisse der EDX-Untersuchung im hochauflösenden TEM

Sample	%Cd	%Se	%S	%Zn
CdSe Core (K)	54	46		
CdSe/CdS (KS)	56 (K: 34)	28	16	
CdSe/CdS/ZnS (KSS)	39 (KS: 32)	16	23 (KS: 9)	22

Unter der Annahme, dass sich durch das Schalenwachstum das Verhältnis von Cadmium zu Selen im Kernpartikel nicht verändert, so kann dieses Verhältnis (54:46 ergibt 1.2) in den nachfolgenden Messungen herangezogen werden, um einen ungefähren Eindruck zu erhalten, wie die Elementzusammensetzung in der Schale ist. Dieses wurde in obiger Tabelle durch die entsprechenden Angaben in den Klammern berücksichtigt (%Se · 1.2).

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit jedem Schritt des Schalenwachstums die beiden Elemente, die zur Schalensynthese zugegeben wurden, in der EDX-Analyse nachgewiesen werden bzw. sich ihr Anteil erhöht. So ergibt sich anhand dieser Daten für die erste Schale (CdS) ein absolutes Verhältnis von 22:16 für Cd:S, für die äußere Schale (ZnS) eins von 22:14 für Zn:S. Bei den Messwerten des KSS-Partikels steigt allerdings auch der Wert für Cadmium leicht, weshalb eine Einlagerung von nicht vollständig umgesetztem Cadmium in

die äußere Schale wahrscheinlich ist. Ein weiteres Anzeichen für die kontinuierliche Aufbringung neuen Schalenmaterials stellt der sinkende absolute Messwert für den Selen-Anteil dar. Anhand dieser Messwerte kann allerdings nicht gesagt werden, ob eine Bildung einer definierten Hülle erfolgt ist oder sich zwischen den einzelnen Partikeln - vor allem bei dem KS-System - eher eine amorphe CdS-Ablagerung gebildet hat, die für die auftretende Vernetzung zuständig ist. Das Verhältnis von Metall (Cadmium sowie Zink) zu den Anionen (Selen und Schwefel) steigt mit dem Aufbringen der äußeren Schale auf etwa 3:2 an. Dieses könnte dafür sprechen, dass eine Zink-reiche Oberfläche gebildet wird.

Es ist festzuhalten, dass eine Synthese von Kern/Schale/Schale-Partikeln im kontinuierlichen Flusssystem funktioniert hat. Mit Aufbringen der schützenden, äußeren ZnS-Schale ist eine Zunahme der Quantenausbeute zu erkennen und die TEM-Analyse hat ein durchschnittliches Aufwachsen von 1.7 Monolagen an Schalenmaterial ergeben.

4.2.5 Statistische Versuchsplanung bei der KSS-Synthese im Fluss

Zur Optimierung der Synthese soll in diesem Abschnitt ein statistisches Versuchsexperiment betrachtet werden. Dadurch sollten die zur Synthese der äußeren ZnS-Schale entscheidenden Parameter - Schwefelzugabe, Wachstumstemperatur und Verweilzeit - variiert und ein Modell erstellt werden. Die Einstellungen der Kern/Schale-Partikel am Reaktor wurden über den gesamten Versuchsraum konstant gelassen. Als Kern/Schale-Partikel wurde ein CdSe/CdS-System mit einer Emissionswellenlänge von 590 nm gewählt, welches durch folgende Einstellungen am Reaktor erhalten wurde.

Tabelle 26: Einstellungen zur Darstellung des für den DoE verwendeten Kern/Schale-Partikel

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd/Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
	0.85	10	230	290	0.30	100 00	1.0	110	100
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min				Verweilzeit Modul 3a: 3.8 min					

Um einen zu hohen Rückdruck im System zu vermeiden, wurde der Gesamtfluss eher gering gewählt. Die zur Kontrolle der Synthese verbauten Spektroskopiezellen aus Quarzglas würden sonst unweigerlich zerstört werden. Die Druckprüfung und Freigabe der verbauten Durchflussküvetten seitens des Herstellers erfolgt bis fünf Bar. Die Durchführung einer Synthese bei doppeltem Fluss hätte einen Rückdruck von etwa sechs Bar zur Folge. In Abschnitt 10.3 wird der theoretisch zu erwartende Druckverlust über das gesamte System berechnet. Dieser stimmt gut mit dem praktischen Wert bei Raumtemperatur überein.

Als Versuchsplan wurde auf diesen Daten ein zentral-zusammengesetzter Plan ausgewählt (Abschnitt 2.3.3.2.3). Als auszuwertende Zielgrößen durch das Softwareprogramm wurden die Quantenausbeute, Aufarbeitungsstabilität (Stabilität) und der FWHM festgelegt. Durch das Aufwachsen der ZnS-Schale sollte keine Veränderung des Emissionsmaximums resultieren, weshalb auf eine Auswertung dieses Wertes verzichtet wurde. Für das Experiment wurden folgende Parameter variiert.

Tabelle 27: Faktoren zur Durchführung des DoE zur Untersuchung des Wachstums der zweiten Schale

Parameter	Wertebereich
Fluss Modul 3	0.4 bis 1.0 mL/min
Temperatur Wachstumsofen (WO3)	100 bis 150 °C
Zugabe an Schwefel	0.3 bis 1.0 Äquivalente

Die Verweilzeit in dem Wachstumsofen für das Aufbringen der äußeren ZnS-Schale variierte damit von 3.6 bis 5.0 min. Die Beförderung erfolgte in diesem Versuchsplan gemäß der technischen Zeichnung aus Abbildung 75 mit jeweils einer Pumpe, bei welcher die entsprechenden Verhältnisse von Kation und Anion modifiziert werden. Folgender Versuchsplan ergibt sich durch die Generierung des CCD mit Hilfe des Softwarepakets STAVEX:

Tabelle 28: Versuchsübersicht des DoE zur Untersuchung des Wachstums der äußeren Schale

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3 – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KS	0.85	10	230	290	0.30	100 00	1.0	110	100
					Modul 3 – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
-1					0.40	0.30	100	100	100
-2					1.00	0.30	100	100	100
-3					0.40	1.0	100	100	100
-4					1.00	1.0	100	100	100
-5					0.40	0.30	100	150	150
-6					1.00	0.30	100	150	150
-7					0.40	1.0	100	150	150
-8					1.00	1.0	100	150	150
-9					0.70	0.65	100	125	125
-10					0.45	0.65	100	125	125
-11					0.96	0.65	100	125	125
-12					0.70	0.35	100	125	125
-13					0.70	0.95	100	125	125
-14					0.70	0.65	100	104	104
-15					0.70	0.65	100	146	146

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass die Aufarbeitungsstabilität der Partikel ein neben der Quantenausbeute und dem FWHM ein entscheidendes Kriterium für die Optimierung der KSS-Synthesen im kontinuierlichen Fluss ist. Die Aufarbeitungsstabilität wird in den folgenden Tabellen immer mit „Stabilität“ bezeichnet und beschreibt das Verhältnis der Quantenausbeute nach zweimaligem Aufarbeiten zum ursprünglichen Wert nach der Synthese ohne Aufarbeitung. Resultiert ein Partikel mit einer dicken, gleichmäßigen und kristallinen Schale, so sollte dieser Wert 100% betragen, da dann durch Aufarbeitung keine zusätzlichen Defektstellen generiert würden.

Tabelle 29: Messwerte zum DoE zur Untersuchung des Wachstums der äußeren Schale

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
-K	575	587	34.7	34.4	44	73	
-KS	582	589	37.5	39.9	32	65	
-1	583	596	36.1	44.4	63	50	
-2	582	592	36.4	45.4	61	42	
-3	584	596	38.0	41.8	58	45	
-4	584	593	38.7	47.5	84	34	
-5	587	597	36.0	36.7	66	44	
-6	585	595	36.2	41.0	63	32	
-7	585	598	38.2	42.6	71	51	
-8	588	604	41.8	40.5	79	35	
-9	584	593	37.7	47.0	60	38	
-10	583	595	37.4	39.7	65	51	
-11	584	595	37.0	42.8	61	34	
-12	583	594	36.0	40.6	61	43	
-13	585	596	38.4	41.1	75	39	
-14	583	595	36.4	44.4	60	41	
-15	586	596	36.5	43.0	63	40	

In Tabelle 29 sind die entsprechenden Messdaten aller durchgeführten KSS-Experimente dieses Versuchsplans aufgelistet. Eine Korrelation der Daten untereinander ist jedoch nur unter Berücksichtigung der Einstellungen aus Tabelle 28 möglich. Unabhängig dessen kann gesagt werden, dass die KSS-Partikel im Vergleich zum CdSe-Kern eine Verschiebung ihres Emissionsmaximums von bis zu 17 nm zeigen. Die im vorhergehenden Abschnitt 4.2.4 durchgeführte Synthese hatte keine Verschiebung gezeigt.

Die Größenordnung dieser Verschiebung wird hauptsächlich von der verwendeten Wachstumstemperatur und der Höhe des Schwefelzusatzes beeinflusst, sie steigt jeweils mit Zunahme einer der beiden Werte. Die Quantenausbeute steigert sich von 34% für den Kern

auf bis zu 48% für die KSS-Produkte, der FWHM erhöht sich für hohe Synthesetemperaturen und größere Menge an Schwefel auf einen Wert von 42 nm, während er sonst im Bereich um 37 nm liegt. Die Aufarbeitungsstabilität liegt bei ca. 60-80% und damit höher, als für den Kern (44%) oder das Kern/Schale-Partikel (32%).

In Abbildung 81 werden exemplarisch sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren zweier Versuche dargestellt, welche sich nur in der Wachstumstemperatur bei der Synthese unterscheiden. Diese wurde von 100 auf 150 °C erhöht, während die Zugabe an Schwefel (äquimolar) sowie der Fluss (1.0 mL/min) gleich blieben.

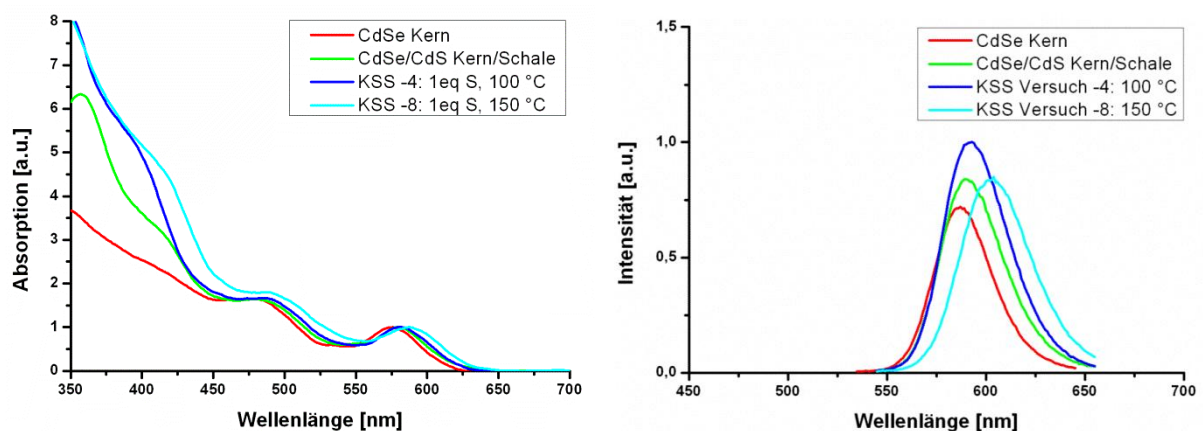


Abbildung 81: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren zweier ausgewählter Synthesen im Vergleich zum Kern und dem Kern/Schale-System als Vorstufen

Anhand der Auftragung kann gezeigt werden, dass mit Erhöhung der Temperatur im Wachstumsofen auch eine Verschiebung von Absorptions- sowie Emissionsmaximum zu höheren Wellenlängen einhergehen. Die Größe der Verschiebung bei höherer Wachstumstemperatur lässt darauf schließen, dass sich eher eine Art ZnCdS-Alloy Schale ausbildet. Die Bandlücke würde dadurch herabgesetzt und die im Kernpartikel weitestgehend fokussierte Wellenfunktion könnte weiter in die Schale hinein dringen und zu einer Rotverschiebung des Signals führen. Neben einer Temperaturerhöhung des Wachstumsofens führt auch ein erhöhter Zusatz von Schwefel während des Wachstums zu diesem Effekt.

Die vorhandenen spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 29) zeigen darüber hinaus, dass eine erhöhte Zugabe von Schwefel für das Schalenwachstum zu einer Zunahme der Größenverteilung (FWHM von 36 nm: z.B. Probe 5 und 6 gegenüber FWHM von 40 nm: Probe 7 und 8), einer leichten Erhöhung der Quantenausbeute (39 gegenüber 41%), aber zu einer Verbesserung der Aufarbeitungsstabilität führt (65 zu 75%). Eine Temperaturerhöhung

im Wachstumsofens führt nur bei hohem Schwefelzusatz sowie schnellem Fluss zu einer Verbreiterung des Emissionssignals (FWHM von 39 nm bei Probe 4 zu 42 nm bei Probe 8, siehe auch Abbildung 81), aber einer Erniedrigung der Quantenausbeute (48 gegenüber 41%). Auf der anderen Seite steigt dadurch allerdings die ermittelte Aufarbeitungsstabilität von durchschnittlich 60-65% auf bis zu 85%. Die erhöhte Temperatur trägt scheinbar dazu bei, dass sich eine stabilere und dickere Schalenstruktur ausbilden kann, die das Partikel beim Aufarbeiten besser schützt.

Werden die erhaltenen Versuchsergebnisse in das Softwareprogramm eingegeben, so werden als Ergebnis die einzelnen Abhängigkeiten der Zielgrößen von den variierten Faktoren dargestellt. Die Optimierungsrichtung wird vom Nutzer manuell vorgegeben.

Tabelle 30: Modellanalyse der Software für statistische Versuchsplanung

Zielgröße	QA	Stabilität	FWHM
Faktor / Optimum			
Fluss	0.93	1.0	0.79
Temperatur WO	100	122	100
Zugabe Schwefel	0.62	1.0	0.30
Optimierungsrichtung	max	max	min
(untere Schranke)	42.9	73.7	34.2
optimaler Wert	48.0	82.9	35.7
(obere Schranke)	53.0	92.1	37.1
Anpassungsgüte	schlecht R ² : 0.65	mittelmäßig R ² : 0.88	mittelmäßig R ² : 0.91

Die mathematische Modellanalyse offenbart eine schlechte Anpassung des Modells an die erhaltenen Messwerte, weshalb die Darstellung in graphischer Form nur bedingte Aussagekraft hätte. Die Güte des Modells wurde durch einen, die Synthese beeinflussenden, Faktor, der bei der Modellierung nicht berücksichtigt und daher nicht untersucht wurde, vermindert: auftretende Nebennukleation.

Zu Beginn des Abschnitts 4.2.2 wurden die verschiedenen möglichen Reaktionswege während des Versuchs der Umschalung von den CdSe-Partikeln dargelegt. Durch Anregung der Proben mit Licht der Wellenlänge 380 nm (oder tiefer) und anschließender Vermessung im Emissionsspektrometer können Spezies sichtbar gemacht werden (sofern sie fluoreszieren), die als mögliche Produkte der homogenen Nukleation während der Synthese

entstanden sein konnten. Wie in Abbildung 82 zu erkennen, tritt bei den KSS-Proben ein deutliches Signal im Emissionsspektrum auf, welches anderen Nebenprodukten zuzuordnen ist. Die Emissionswellenlänge liegt wesentlich geringer, da es sich bei den Halbleitermaterialien, die zur Bildung dieser Partikel beitragen könnten, um CdS und ZnS oder eine Mischung beider handelt. Diese emittieren im blauen Bereich des sichtbaren Lichts.

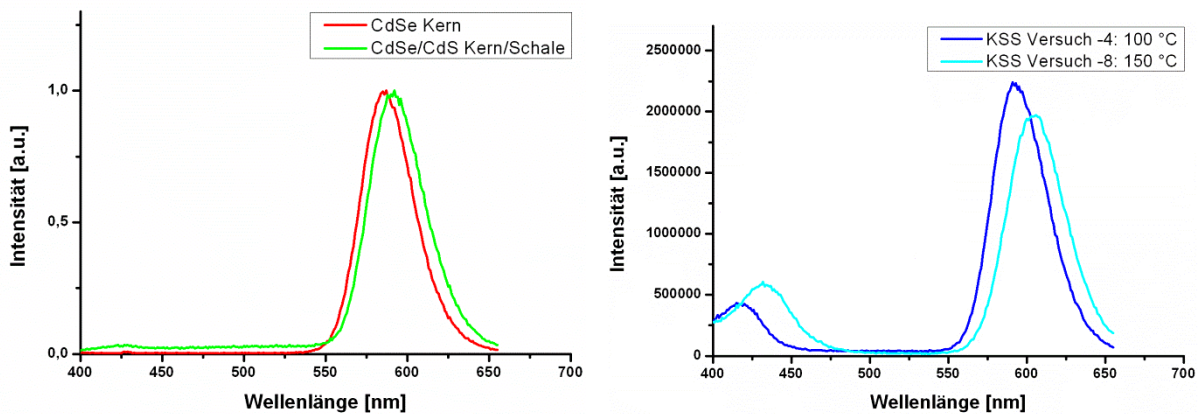


Abbildung 82: Emissionsspektren des Kerns sowie des Kern/Schale-Partikels (links) im Vergleich zu den KSS-Partikeln (rechts) bei Anregung der Probe bei 380 nm

Bei 430 nm ist bei beiden Proben ein deutlicher Emissionspeak zu erkennen, welcher zuvor beim Kern und dem Kern/Schale-System nicht zu beobachten war. Die Intensität des Signals kann allerdings schlecht miteinander verglichen werden, da nicht bekannt ist, wie hoch die Quantenausbeute der zusätzlich gebildeten Partikel ist.

Durch die Aufnahme eines Anregungsspektrums kann untersucht werden, welche Absorptionseigenschaften beide in der Probe vorhandenen Spezies zeigen. In Abbildung 83 sind die Anregungsspektren der Probe -4 beider Spezies (Emissionsmaximum der KSS-Partikel bei 595 nm, des Nebenprodukts bei 420 nm) sowie das Absorptionsspektrum der Probe dargestellt. Auf Grund technischer Probleme konnte beim Anregungsspektrum für das Emissionssignal bei 595 nm nur ein Teil des Gesamtspektrums aufgenommen werden. Die Messung zeigt dennoch sehr deutlich, dass es sich bei der dargestellten Probe um eine Mischung zwei Halbleiter-Nanopartikel handelt. Das Nebenprodukt hat ein Absorptionsmaximum von 405 nm und ist sehr ausgeprägt vorhanden. Eine weitere Quantifizierung kann nicht getroffen werden, da die Materialkomposition nicht bekannt ist.

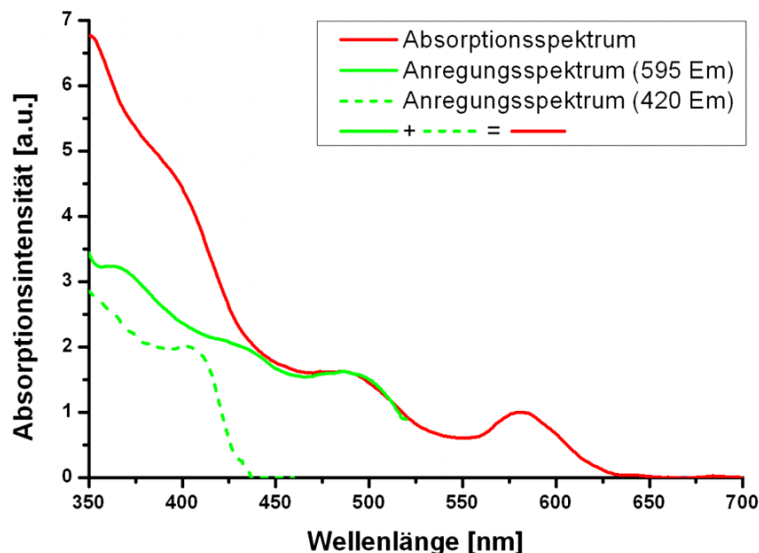


Abbildung 83: Absorptions- sowie Anregungsspektren der beiden vorhandenen Spezies in der Probe -4 (auf Grund technischer Probleme konnte das Anregungsspektrum nicht vollständig aufgenommen werden)

Wird das Absorptionsspektrum des zugehörigen CdSe-Kerns mit dem Anregungsspektrum der zugehörigen KSS-Partikel überlagert, so wird weiterhin deutlich, dass diese sich in der Absorptionsintensität im Bereich unter 450 nm nicht signifikant unterscheiden, was für ein Aufwachsen einer nur sehr dünnen Schale spricht. Charakterisierungen vorhergehender Proben mittels TEM haben gezeigt, dass neben Agglomerationen ein Schalenwachstum von maximal einer Monolage stattgefunden hat.

Aufbauend auf materialwissenschaftlichen Eigenschaften der Schalenstruktur kann berechnet werden, wie viel Schale durch die hinzugefügten Vorstufen erzeugt werden sollte. Diese Rechnung ist beispielhaft im Anhang (Abschnitt 10.5) gezeigt und ergibt, dass bei der SyntheseEinstellung für die Proben -4 sowie -8 eine Gesamtschalendicke von 2.8 Monolagen möglich gewesen wäre.

Auf Grund der durch diese Untersuchung erhaltenen Daten, wurde versucht mit Hilfe der routinemäßig durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen eine einfache Methodik zu entwickeln, die es erlaubt den prozentualen Anteil der Nebenspezies zu bestimmen. Alle Proben werden in einem Fluoreszenzspektrometer vermessen und ihre Quantenausbeute gegen Rhodamin 6G als Referenzfarbstoff bestimmt (vgl. Abschnitt 8.3.3). Zur Bestimmung der Quantenausbeute wird die Probe in der Regel mit einer Wellenlänge von 470 bis 500 nm angeregt, bei welcher die Nebenspezies nicht absorbiert (siehe Abbildung 83, gestrichelte grüne Linie). In diesem Fall stammen die emittierten, gemessenen Photonen nur von dem KSS-Produkt. Gleichzeitig wird ein Emissionsspektrum bei Anregung mit Licht der

Wellenlänge 350 bzw. 380 nm aufgenommen. Hier wird je nach Quantität des vorliegenden Nebenprodukts ein gewisser Anteil des eingestrahnten Lichtes durch dieses absorbiert und steht damit nicht mehr zur Absorption durch das KSS-Produkt zur Verfügung. Die Intensität des Emissionssignals sollte sich daher verringern je mehr Nebenprodukt vorhanden ist. Im Abschnitt 10.6 wird die Entwicklung einer Rechenmethode vorgestellt, welche die Flächen unter beiden Emissionssignalen (Anregung beim Schnittpunkt gegenüber Anregung bei niedriger Wellenlänge) in ein Verhältnis bringt, um ein Maß für die bei geringer Anregungswellenlänge absorbierten Photonen zu erhalten.

Für die vorangehend diskutierte Probe -4 dieser Versuchsreihe ergibt sich bei Betrachtung der Anregungsspektren, dass von den in Lösung vorhandenen KSS-Partikeln etwa 56% aller eingestrahnten Photonen absorbiert werden. Der Rest wird durch die ungewollten kleineren Partikel aufgenommen, wobei das von diesen emittierte Licht auch wieder zu einer Anregung der KSS-Partikel beitragen kann. Durch die im Anhang (Abschnitt 10.6) beschriebene Herangehensweise wird ein Wert von 53% erhalten. Dieser liegt leicht unter dem entsprechenden Anteil bei Betrachtung der Anregungsspektren, stellt aber auf Grund der vorgenommenen Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung dar.

4.2.6 Systemoptimierung zur Vermeidung der Nebenkeim-Bildung

Die Experimente der statistischen Versuchsplanung haben auf der einen Seite gezeigt, dass eine Anpassung der Kern/Schale/Schale-Synthese im kontinuierlichen Flusssystem nur mit schlechter bis mittelmäßiger Anpassungsgüte möglich ist und haben auf der anderen Seite einen Schwachpunkt des Syntheseansatzes offenbart: ungewollte Bildung von homogenen Nukleationskeimen während des Schalenwachstums. Ziel der Zugabe von Vorstufen für die Schalensynthese ist ein kristallines Abscheiden des Materials auf den aus Modul 2 kommenden CdSe-Kernen, beziehungsweise den nachfolgenden Kern/Schale-Partikeln, ohne dabei andersartige, neue Keime zu bilden.

Ein entscheidender Faktor bei der Synthese der umhüllenden Schalen ist unter anderem die Reaktivität des Trimethylsilylsulfids, welches als Schwefelquelle eingesetzt wird. Nagel konnte in ihrer Arbeit für Bleisulfid-Nanopartikel zeigen, dass selbst bei Raumtemperatur eine entsprechende Partikel-Bildung stattfinden kann, sofern TMSS als Vorstufe genutzt wird.^[130] Wird in dem hier verwendeten Flussreaktor bei Raumtemperatur eine definierte Menge an TMSS sowie Cadmium ohne das Aufheizen der Komponenten

gepumpt, so wird eine nach TMSS riechende, leicht gelb gefärbte Lösung erhalten, welche ein für Nanopartikel übliches Absorptionsmerkmal aufweist. Durch reine Zusammengabe dieser beiden Vorstufen werden also schon CdS-Partikel gebildet.

Um eine Vermeidung der Nebenkeim-Bildung zu erreichen, wurden verschiedene Ansätze gewählt. Diese sollen nachfolgend zunächst theoretisch erörtert werden:

- a) Die Zugabe an Vorstufen für die Synthese der mittleren CdS-Schale wird reduziert, um die Konzentration an neuen Vorstufen zu verringern und eine Bildung neuer, separater Keime zu unterbinden.
- b) Als Alternative zu der durch Tran etablierten Cadmium-Vorstufenlösung mit Stabilisatoren^[24] wird nach AAV6 eine Lösung angesetzt und verwendet, die auf diese Stabilisatoren verzichtet. Die verwendete Standardlösung nach AAV5 wird durch Lösen von Cadmiumacetat in einem Gemisch aus Ölsäure, Oleylamin und Squalen dargestellt. Diese Zusammensetzung von Stabilisatoren (Fettsäure und Amin) wird normalerweise nur verwendet, wenn es darum geht eine Kernsynthese mittels Hot-Injection-Methodik durchzuführen, wie dieses auch im kontinuierlichen System im Modul 2 der Fall ist. Für ein erfolgreiches Schalenwachstum ist allerdings fragwürdig, ob diese Stabilisierung des Ausgangsions nicht zu einer Bevorzugung der Partikel-Bildung gegenüber dem Umschalen der bestehenden CdSe-Kerne führt.
- c) Durch getrenntes Pumpen der Vorstufen für jedes Modul wird verhindert, dass das reaktive TMSS schon vor Vermischung mit den Kern- beziehungsweise Kern/Schale-Partikeln eine Reaktion mit der gleichzeitig gepumpten Lösung, welche die Kationen enthält, eingeht. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die geförderten Lösungen in der Silizium-Mischkammer eine gewisse Zeit vorgeheizt werden, bevor es zum ersten Durchmischungsschritt (Split-Recombine-Schritt) kommt. Während dieser kurzen Zeit ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass sich in den jeweiligen Lösungen CdS- oder ZnS-Partikel bilden.

Nachfolgend sind in Tabelle 31 die Einstellungen der Synthesen gezeigt, die untereinander verglichen werden sollen. Ziel der Untersuchung ist die Minimierung des Signals für die Nebenkeim-Bildung bei Erhalt der sonstigen Eigenschaften, wie Größenverteilung und Quantenausbeute. Zum Vergleich und zur Abschätzung der jeweils getätigten

Systemmodifikation (Buchstabe a) bis c) oben im Vergleich zum DoE Versuch vorher) werden die folgenden drei Versuche untereinander verglichen.

Tabelle 31: Versuchsübersicht zum Vergleich der einzelnen Umsetzungen der Systemoptimierung

Nr.	Modul 1 – Kern-Synthese				Modul 2 – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KS	0.85	10	230	290	0.15	100 00	1.0	110	100
					Modul 3 – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
-4					1.00	1.0	100	100	100
-8					1.00	1.0	100	150	150
-11					0.96	0.65	100	125	125

Die Synthesen wurden an verschiedenen Tagen durchgeführt, da vor Beginn teilweise Umbauarbeiten am Flusssystem notwendig waren. In der Beschriftung der Messwerte sowie der entsprechenden Graphen tauchen Zuordnungen auf, die in Tabelle 32 kurz zusammengefasst werden.

Tabelle 32: Übersicht über die der Probenbezeichnung zuzuordnenden System-Modifikation

Probenzuordnung	Beschreibung
keine	aus den DOE Versuchen aus Abschnitt 4.2.5
a)	Reduktion des Vorstufenflusses
b)	weiterhin neue Cadmium-Vorstufenlösung (ohne Stabilisatoren)
c)	zusätzlich getrennte Zugabe der Vorstufen

Nachfolgend werden zunächst die Absorptionsspektren der vier zu Grunde liegenden Kern sowie Kern/Schale-Versuche dargestellt. Einerseits soll damit gezeigt werden, dass die Kerne vergleichbare Absorptionsspektren und damit Eigenschaften zeigen, die von den Änderungen nicht betroffen sind, und andererseits, um die Unterschiede in den Absorptionsspektren der Kern/Schale-Zwischenstufe zu demonstrieren.

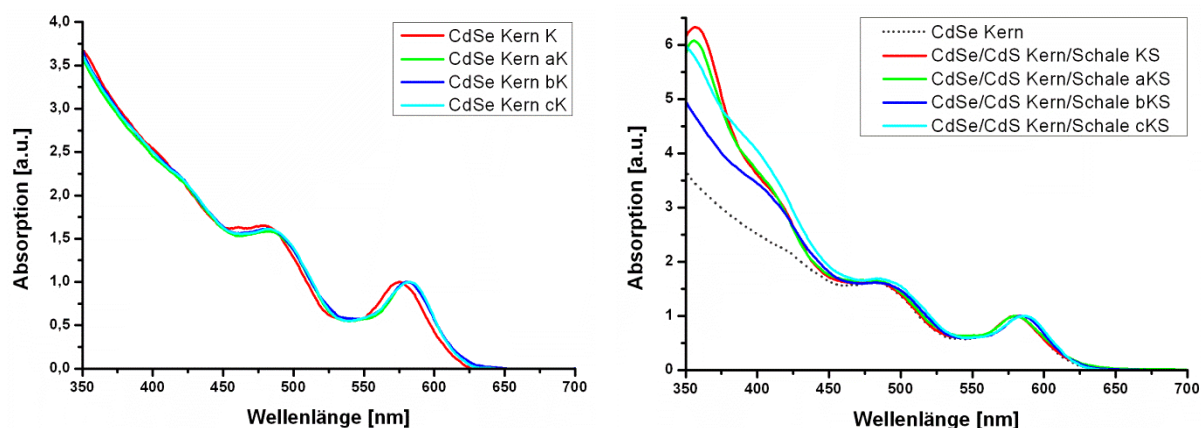


Abbildung 84: Absorptionsspektren der Kern- (links) sowie Kern/Schale-Partikel im Vergleich

Die Absorptionsspektren der in den vier Durchläufen erhaltenen CdSe-Kerne, dargestellt in Abbildung 84, liegen gut übereinander. Der größte Unterschied besteht bei Kern K, der als erstes hergestellt wurde. Dieser ist im Vergleich zu den anderen Partikeln etwas kleiner (Emissionsmaximum -6 nm) sowie etwas breiter verteilt (FWHM $+2$ nm). Die Absorptionsspektren der entsprechenden Kern/Schale-Partikel weisen einen größeren Unterschied auf, der sich aber nur auf den Bereich der Absorption unter 450 nm bezieht. Dort variieren die Absorptionsintensitäten stark. In Tabelle 33 sind die erhaltenen spektroskopischen Daten zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 33: Übersicht der spektroskopischen Eigenschaften der Kern- sowie Kern/Schale-Partikel

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
K	575	587	34.7	34.4	44	73	
aK	582	593	31.9	27.9		97	Stabilität nicht bestimmt
bK	581	594	32.4	29.4		105	
cK	583	595	32.8	30.7		96	
KS	582	589	37.5	39.9	32	65	
aKS	586	597	33.0	31.2		87	Stabilität nicht bestimmt
bKS	584	597	36.5	41.3		101	
cKS	587	598	35.4	35.7		79	

Für den ersten Versuch bei geringer Ofentemperatur und schnellem Fluss sind nachfolgend die Absorptions- sowie Emissionsspektren dargestellt. Zum Vergleich sind entsprechende Spektren eines CdSe-Kerns aufgetragen. Die absolute Intensität der Emissionsspektren wurde dahingehend angepasst, dass die erhaltenen Quantenausbeuten der Proben relativ zur höchsten, erhaltenen Quantenausbeute abgebildet werden.

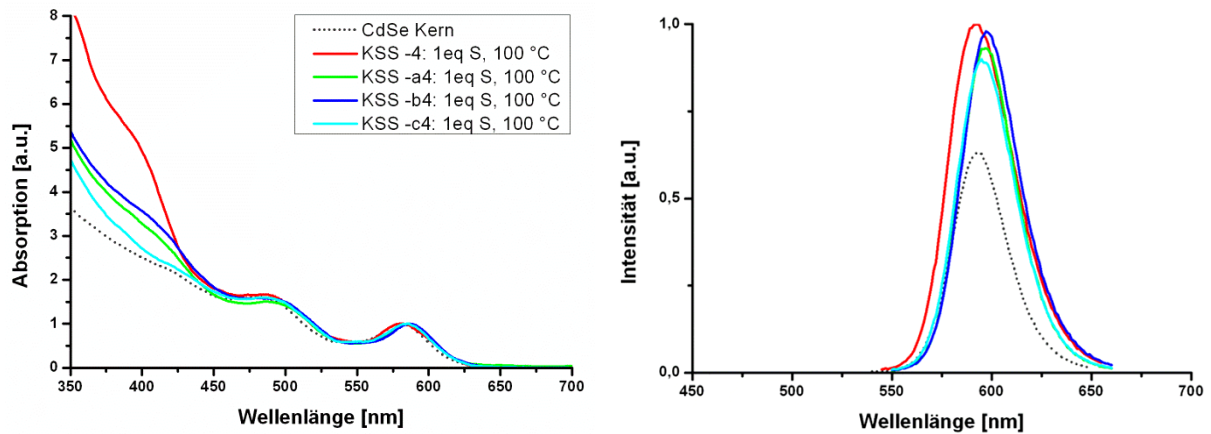


Abbildung 85: Absorptions- sowie Emissionsspektren der vier KSS Versuche im Vergleich zum Kern

Sehr deutlich wird an den Absorptionsspektren in Abbildung 85 der große Unterschied in der Intensität der Absorption unter 450 nm sichtbar. Dieser Umstand ist zunächst nur bei Proben, welche vor den Umbauten zur Systemoptimierung genommen wurden, stark ausgeprägt und geht für jeden Schritt der durchgeführten Optimierung zurück.

Auffällig ist bei den Proben nach der Optimierung, dass die Absorption in dem oben genannten Spektralbereich auch im Vergleich zum Kern/Schale-Partikel zurückgeht, was für eine Alloy-Bildung im letzten Wachstumsschritt sprechen kann. Diese Beobachtung ist auch bei den beiden noch folgenden Vergleichen zu erkennen.

In Tabelle 34 sind die erhaltenen Messwerte der KSS-Systeme im Vergleich zum CdSe-Kern bK dargestellt. Für KSS-Probe -4, die vor den durchgeführten Umbauten dargestellt wurde, ist keine Verschiebung des Emissionsmaximums erkennbar und auch die Größenverteilung (FWHM von 39 nm) ist maximal im Vergleich mit den anderen Proben. Die Aufarbeitungsstabilität erreicht bei dieser Probe sowie bei der Probe -c4 ihren höchsten Wert. Probe -c4 beinhaltet neben der getrennten Zuführung der Vorstufen, eine adaptierte Cadmium-Lösung der Zwischen-Schale bei vermindertem Fluss.

Tabelle 34: Übersicht der spektroskopischen Eigenschaften der Kern/Schale/Schale-Partikel

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
bK	581	594	32.4	29.4	44	105	
-4	584	593	38.7	47.5	84	34	
-a4	587	597	32.7	44.0	59	42	
-b4	588	597	34.0	45.8	54	38	
-c4	586	595	34.3	42.9	79	40	

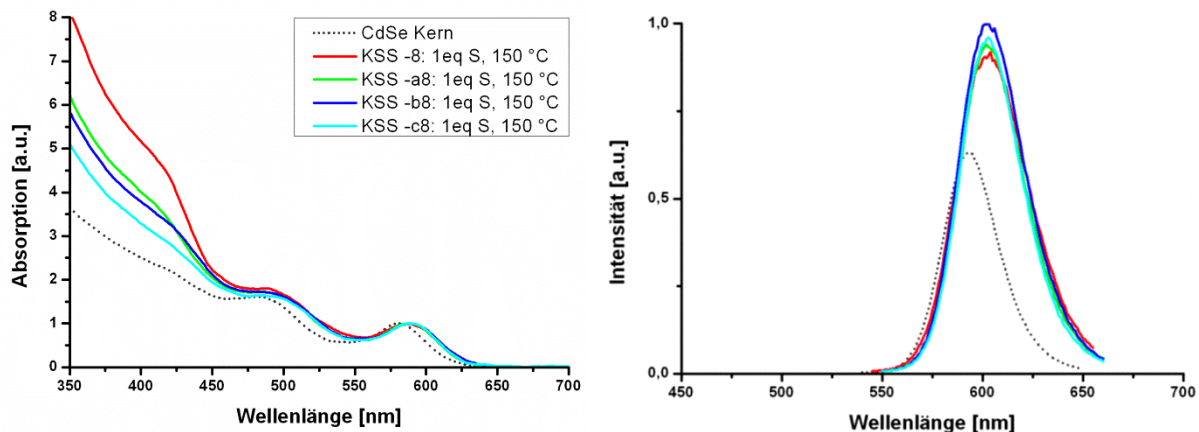


Abbildung 86: Absorptions- sowie Emissionsspektren der vier KSS Versuche im Vergleich zum Kern

Wird die Wachstumstemperatur im letzten Syntheseschritt auf 150 °C erhöht, so ergeben sich eine wesentlich größere Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums sowie eine Verbreiterung des FWHM-Wertes. Beides spricht für ein ausgeprägtes Wachstum, welches auch andere Strukturen und Zusammensetzungen ermöglicht (ebenfalls beobachtet auf Seite 111). Die vorhandene Verschiebung kann durch die geringen Schalendicken und die möglicherweise stattfindende Ausbildung einer Alloy-Schale durch die hohe Reaktivität der Schwefel-Vorstufe erklärt werden.

Tabelle 35: Übersicht der spektroskopischen Eigenschaften der Kern/Schale/Schale-Partikel

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
K	581	594	32.4	29.4	44	105	
-8	588	604	41.8	40.5	79	35	
-a8	588	602	37.9	41.4	60	39	
-b8	590	603	38.4	44.2	75	38	
-c8	590	603	36.4	42.3	90	38	

Aus Tabelle 35 kann entnommen werden, dass die ermittelten Werte eng beieinander liegen: die Quantenausbeuten sind ähnlich hoch, der FWHM liegt bei etwa 42 nm und das Emissionsmaximum bei ca. 600 nm. Die Aufarbeitungsstabilität scheint aber für die Probe -c8 besonders groß zu sein.

In Abbildung 87 sind die Spektren des Versuchs 11 zu erkennen. Hierbei wurde die im letzten Wachstumsschritt zugesetzte Schwefel-Menge auf 0.65 Äquivalente gesenkt und die Wachstumstemperatur auf 125 °C eingestellt.

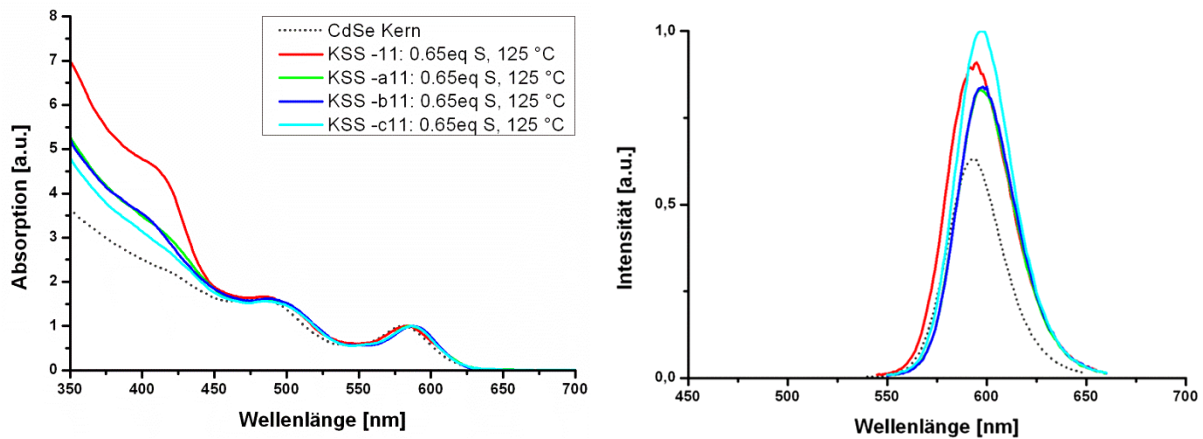


Abbildung 87: Absorptions- sowie Emissionsspektren der vier KSS Versuche im Vergleich zum Kern

Auch für diesen Versuch zeigen sich in Abbildung 87 sowie Tabelle 36 vergleichbare Resultate zu den zuvor diskutierten Ergebnissen.

Tabelle 36: Übersicht der spektroskopischen Eigenschaften der Kern/Schale/Schale-Partikel

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	581	594	32.4	29.4	44	105	
-11	584	595	37.0	42.8	61	34	
-a11	587	597	33.9	39.0	68	40	
-b11	587	598	34.0	39.4	55	36	
-c11	587	597	33.1	46.9	79	40	

Für alle Versuche wurden Emissionsspektren bei einer Anregung der Probe mit 380 nm aufgenommen. Die erhaltenen Spektren wurden durch die Absorptionsintensität der Probe bei der Anregungswellenlänge korrigiert, um einen relativen Vergleich zu ermöglichen. In den einzelnen Übersichten, die unter Abbildung 88 zusammengefasst sind, zeigt sich von der Betrachtung der Intensitäten zueinander eine eindeutige Tendenz: während die Signalhöhe des zweiten Signals bei 420 nm mit jeder weiteren Stufe des Umbaus abnimmt, nimmt die Intensität des Signals für die KSS-Stufe zu (Umbauten siehe Tabelle 32). Das Emissionsspektrum vor dem Umbau ist durch die hohe Intensität des Signals bei kleiner Wellenlänge charakterisiert, die geringste Intensität des Signals ist für die KSS-Partikel kennzeichnend. Analog zur in Abschnitt 4.2.5 und im Anhang unter 10.6 diskutierten Vorgehensweise wurden auch hier die bei geringer Anregungswellenlänge absorbierten Photonen durch die KSS-Partikel bestimmt.

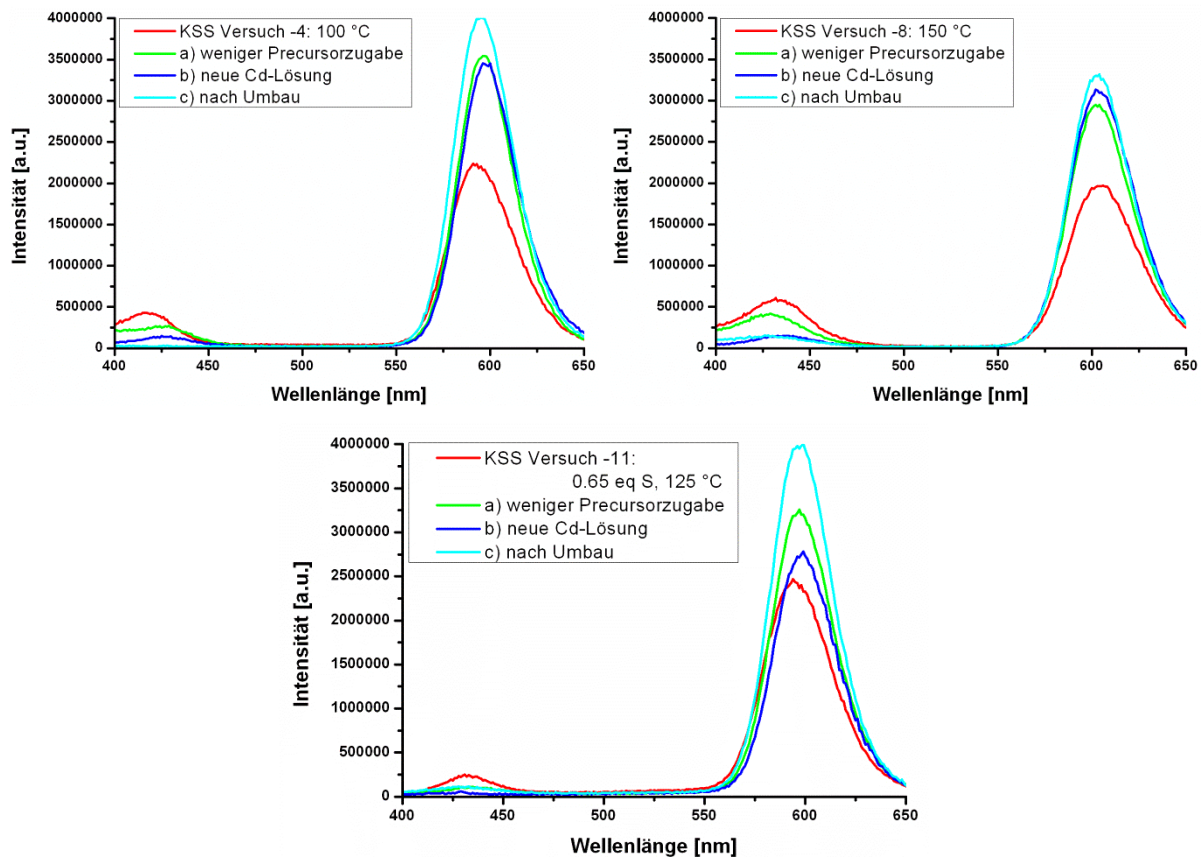


Abbildung 88: Emissionsspektren aller Proben bei Anregung mit 380 nm

Mit jeder Stufe des Systemumbaus bzw. Modifikationen der Lösungen und Variation der Durchführung verändert sich auch der erhaltene Durchschnittswert für den prozentualen Anteil der absorbierten Photonen, die durch die KSS-Probe bei geringer Anregungswellenlänge absorbiert wurden. Für den Ausgangsversuch vor dem Umbau entspricht dieser Wert im Mittel 58%, durch Reduktion der Zugabe-Menge an Vorstufen in der mittleren CdS-Schale konnte er auf 80% verbessert werden. Durch die verbesserte Zusammensetzung der Cadmium-Lösung ohne zusätzliche Stabilisatoren wurden 85% erhalten und nach Trennung des Vorstufenflusses letztlich ein Wert von 89%.

Mit Hilfe der einzelnen Änderungen ergab sich also jedes Mal eine deutlich sichtbare Verbesserung der optischen Eigenschaften. Durch Reduktion des Vorstufenflusses im kontinuierlichen Flusssystem und den Austausch der Vorstufenlösung durch eine Lösung, welche ohne die Zusätze Oleylamin und Ölsäure auskam, konnte das spektroskopisch beobachtbare Signal für eine separate Bildung von Partikeln im Bereich unter 450 nm stark minimiert werden. Die zuvor u.a. von Tran verwendete Lösung mit Stabilisatoren scheint also

die Nebennukleation zu fördern. Dort war im Absorptionsspektrum des Kern/Schale-Partikels immer ein Maximum bei 350 nm zu erkennen, welches vermutlich für die eigenständige Ausbildung von CdS-Partikeln spricht.

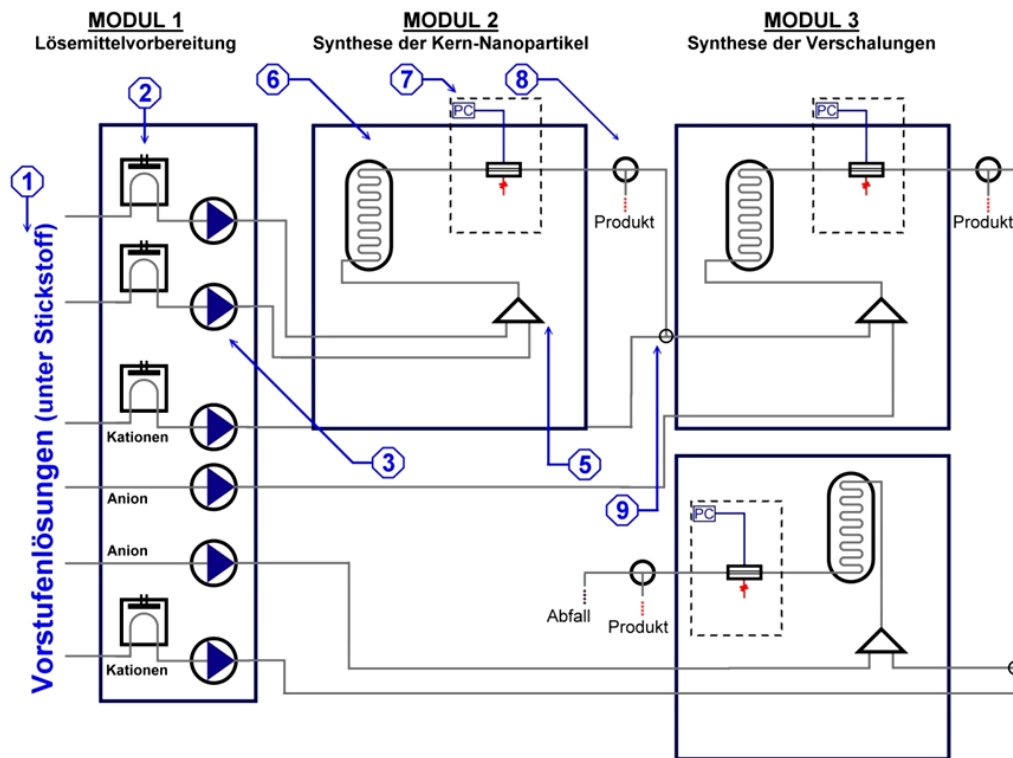


Abbildung 89: Layout des Flussreaktors nach dem Umbau auf zwei Pumpen pro Modul zur getrennten Beförderung von Anion und Kation im Schalenwachstum

Als letzte Änderung wurde das System gemäß Abbildung 89 umgebaut: Die Vorstufenflüsse vor jeder Mischkammer wurden aufgeteilt, so dass Anion und Kationen getrennt voneinander gefördert wurden. Die Lösung mit den kationischen Komponenten wurde zuvor an Position 9 mit dem vorherigen Fluss an Nanopartikeln vereint, während das TMSS direkt in den zweiten Eingang des TU-Mischers geführt wurde. Die zuvor verbauten Vorheizöfen (Nummer 4) wurden ausgebaut, da keine Temperierung der Lösungen nötig war. Insgesamt besteht das System damit nach dem Umbau aus sechs Pumpen, jeweils zwei pro Syntheseinheit. Die getrennte Beförderung der Vorstufenlösungen hat neben einer Reduktion der Nebenkeimbildung auch dazu geführt, dass das Reaktordesign insgesamt robuster wurde. Die zuvor regelmäßig zu wechselnden Rückschlagventile der HPLC-Pumpen mussten innerhalb der folgenden sechs Monaten nur ein Mal ausgetauscht werden und die häufig durch Verstopfung zerstörten TU-Mischkammern im Modul 3 gar nicht. Vor dem Umbau bestand oft das

Problem, dass der Eingang der Mischkammer, in welchen die Vorstufen geführt wurden, durch gelbe Ablagerungen verstopft und daher der Chip irgendwann gesprengt wurde.

Insgesamt konnte das Design des Reaktors bezüglich des Wachstums einer CdS- sowie einer anschließenden ZnS-Schale um einen CdSe Kern optimiert werden. Auf Grund der Tatsache, dass eine Nebennukleation auch hiernach nicht vollends ausgeschlossen werden konnte, wurde auf die Durchführung von aufwendigen, mehrstufigen Design of Experiments Untersuchungen verzichtet.

4.2.7 Vergleich von Kern/Schale/Schale mit Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln

In diesem Abschnitt werden die synthetischen Eigenschaften der mittleren Schale näher untersucht: hat eine CdS oder eine Alloy $Zn_xCd_{1-x}S$ -Schale die besseren Eigenschaften auf das Endprodukt? Die Einführung einer Alloy-Schale als Übergang zwischen dem CdSe-Kern und der äußeren ZnS-Schale wurde ausgiebig von Tran untersucht und beinhaltet den Vorteil, dass die Unterschiede in den Gitterkonstanten zwischen Kern- und Schalenmaterial reduziert wird, wodurch unnötige Spannungen an den Grenzflächen sowie die Ausbildung von Fehlstellen verringert werden.^[24]

Um den in Abschnitt 4.2.1 definierten Anforderungen an die KSS-Partikel gerecht zu werden, wurde für die folgenden Experimente die Mischtemperatur bei der Darstellung des CdSe-Kerns auf 290 °C erhöht. Diese bewirkt die Darstellung von Kernpartikeln, die eine geringere Größenverteilung aufweisen und bei denen im Absorptionsspektrum mehrere Übergänge deutlich aufgelöst und erkennbar sind. Insgesamt spricht dieses für eine bessere Qualität der Kerne. Die Betriebszeit des Reaktors verringert sich dadurch natürlich, worauf auch schon im Bereich der CdSe-Kernsynthese-Optimierung eingegangen wurde (siehe Abschnitt 4.1.4).

In Tabelle 37 werden die genauen Versuchsparameter für diese Untersuchung gelistet. Für die Darstellung der Alloy-Schale wurde ein leichter Überschuss an Zink zugesetzt (Zn:Cd, 6:4).

Tabelle 37: Versuchübersicht zum Vergleich des KSS- zum KAS-Partikels (Emissionsmaximum 600 nm)

	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale					
Nr.	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]	
-K/-KS	0.85	10	290	290	0.30	100 00	1.0	110	100	
-K/-KA	0.85	10	290	290	0.30	40 60	1.0	110	100	
	Modul 3b – äußere Schale									
	Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]					
	1.00	1.0	100	150	150					
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min			Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 3.9 min				

In Abbildung 90 sind auf der linken Seite die entsprechenden Absorptionsspektren der Endprodukte im Vergleich zum CdSe-Kern dargestellt. Deutlich kann beobachtet werden, dass die Absorptionsintensität im Bereich unter 450 nm für das System mit einer CdS-Zwischenschale stärker ansteigt, als für eine $Zn_xCd_{1-x}S$ -Alloy-Schale. Der Grund für die Zunahme dieser Intensität liegt dabei in den optischen Eigenschaften von CdS als Material. Wird der Anteil an CdS im Hüllenmaterial reduziert, so reduziert sich auch die entsprechende Absorptionsintensität.

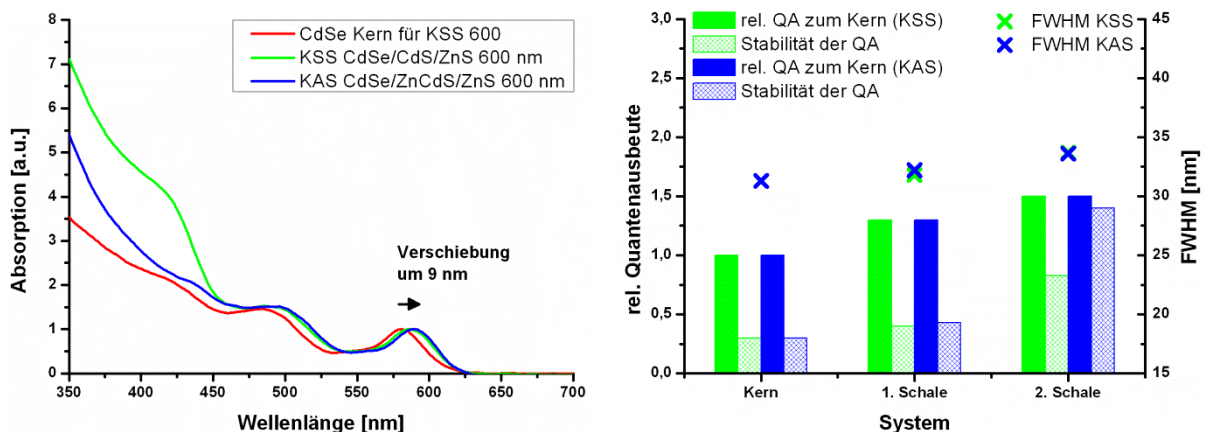


Abbildung 90: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KSS- sowie KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Im rechten Bereich der Abbildung 90 wird eine vergleichende Darstellung gewählt, die gleichzeitig drei wichtige Eigenschaften der dargestellten Partikel vergleicht. Zunächst wird die Entwicklung der Quantenausbeute ausgehend vom Kern zum KSS- bzw. KAS-Partikel (gefüllte grüne bzw. blaue Balken) gezeigt und untereinander verglichen. Die Aufarbeitungsstabilität der Partikel (straffierte grüne bzw. blaue Balken) wird jeweils neben dem zugehörigen Balken für die Quantenausbeute dargestellt und zu guter Letzt wird der

FWHM der Probe (grüne bzw. blaue Kreuze) graphisch abgebildet. Die x-Achse bildet dabei die entsprechenden Stufen der Synthese ab, links befinden sich die Daten zum Kern, gefolgt vom KS- bzw. KA-Partikel bis zum KSS- bzw. KAS-System auf der rechten Seite. Eine gute Passivierung des Kerns durch die umhüllenden Schalen geht idealerweise mit einem Anstieg der gefüllten, farbigen Balken von links nach rechts einher, da die Quantenausbeute zunimmt. Eine gute Aufarbeitungsstabilität der Proben ist dann gegeben, wenn die straffierten Balken genauso hoch reichen wie die gefüllten.

Für den oben gezeigten Versuch lässt sich erkennen, dass die Quantenausbeute des KSS- sowie KAS-Systems etwa den 1.5-fachen Wert des Kerns annimmt und auch der FWHM unabhängig von der verwendeten mittleren Schale mit etwa 34 nm identisch ist. Die Aufarbeitungsstabilität hingegen ist für das KAS-System mit 93% gegenüber 55% für das KSS-System wesentlich höher. In Tabelle 38 sind alle spektroskopischen Daten nochmal zusammengefasst.

Tabelle 38: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten aller Stufen bis zum KSS- sowie KAS-System

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	582	593	32.6	27.0	30	81	
KS	585	593	31.8	35.2	31	65	
KSS	587	601	33.7	40.5	55	32	
K	582	592	30.0	36.5	30	79	
KA	586	596	32.2	46.4	33	57	
KAS	589	602	33.6	51.1	93	30	

Die Quantenausbeute kann bei Verwendung einer Alloy-Zwischenschale gegenüber der normalen CdS-Schale von 41 auf 51% gesteigert werden. Vermutlich ist dieses auf eine gleichmäßigere und bessere Umhüllung der Kern-Partikel zurückzuführen. Die Eigenschaften der als Zwischenstufe charakterisierten Kern/Schale-(KS) bzw. Kern/Alloy-Schale-(KA) Partikel unterscheiden sich nicht voneinander, erst durch eine weitere Umschalung mit ZnS kommen die Unterschiede zum Tragen. Die ZnCdS-Mittelschale muss daher einen positiven Einfluss auf das kristalline Wachstum einer ZnS-Schale haben, wodurch Spannungen an den Grenzflächen und damit die Ausbildung von Fehlstellen reduziert wird. Auch die erhöhte Aufarbeitungsstabilität ist hierfür ein Indiz, da durch das Ablösen von organischen Liganden von der Partikel-Oberfläche ein Angreifen der anorganischen Struktur ermöglicht wird. Ist diese möglichst homogen und damit stabil auf den Kern aufgebracht, wird dieser Effekt

minimiert und die Partikel behalten ihre ursprüngliche Quantenausbeute auch nach doppeltem Aufarbeiten.

Im Vergleich zur vorhergehenden Synthese wurde bei der nachfolgenden Untersuchung die Einstellung zur Darstellung des Kerns verändert (mehr Selen-Überschuss). Die genauen Parameter sind in Tabelle 39 einzusehen.

Tabelle 39: Versuchsübersicht zum Vergleich des KSS- zum KAS-Partikels (Emissionsmaximum 575 nm)

Modul 2 – Kern-Synthese					Modul 3a – erste Schale				
Nr.	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KS	0.85	30	290	290	0.30	100 00	1.0	110	100
-K/-KA	0.85	30	290	290	0.30	40 60	1.0	110	100
Modul 3b – äußere Schale									
	Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]				
	1.00	1.0	100	150	150				
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min		Verweilzeit Modul 3b: 3.9 min		

In Abbildung 91 sind die entsprechenden Auftragungen zur Untersuchung der Unterschiede bei der Synthese von Partikeln mit einem Emissionsmaximum von 575 nm gezeigt. Es resultiert eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 20 nm hin zu höheren Wellenlängen im Vergleich zu 9 nm bei der Darstellung des 600er Systems. Im Sinne der Zunahme an Absorptionsintensität im niederwelligen Bereich sind auch hier analoge Beobachtungen zu machen.

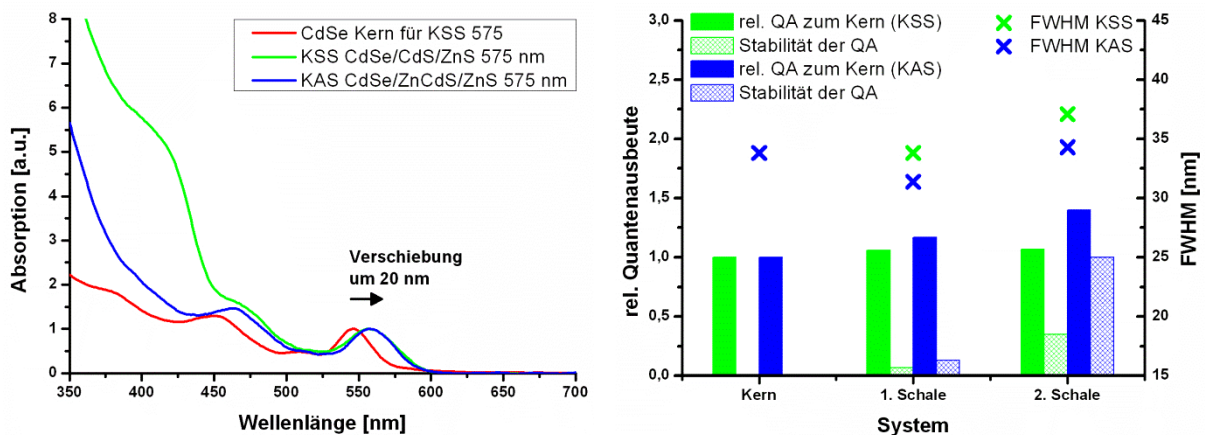


Abbildung 91: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KSS- sowie KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Die Auftragung der relativen Quantenausbeute im rechten Bereich der Abbildung zeigt, dass im Unterschied zur vorhergehenden Synthese die Steigerung der Quantenausbeute hier für das System mit einer Alloy-Zwischenschale mit etwa 1.5 besser ausfällt, als für das entsprechende Partikel mit einer CdS-Schale (1.1). Auch der FWHM ist beim KAS-Partikel reduziert (34 gegenüber 37 nm) und die Aufarbeitungsstabilität um den Faktor zwei besser (71 gegenüber 33%). In Tabelle 40 sind die spektroskopischen Daten zu diesem Versuch zusammengefasst. Die absolute Quantenausbeute des KAS-Partikels liegt bei einer Emissionswellenlänge von 577 nm bei etwa 70%.

Tabelle 40: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten aller Stufen bis zum KSS- sowie KAS-System

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	546	556	33.2	38.6	0	85	
KS	552	567	33.8	41.0	7	56	
KSS	560	576	37.1	41.0	33	27	
K	548	558	34.2	50.3	0	76	
KA	554	567	31.4	59.0	11	51	
KAS	559	577	34.3	69.7	71	23	

Abschließend wird nachfolgend eine vergleichende Darstellung untersucht, bei dem die beiden Partikel-Systeme mit einer Emissionswellenlänge von 550 nm dargestellt wurden. Um diese Emissionswellenlänge zu erreichen, muss ein erheblich kleinerer CdSe-Kern eingesetzt werden (Wachstumstemperatur des Kerns auf 150 °C reduziert), da durch das Deponieren des Schalenmaterials eine mit 25 nm noch größere Verschiebung als zuvor resultiert. Dies ist auch erwartungsgemäß, da sich durch geringe Änderung der Größe bei kleinen Partikeln eine stärkere Verschiebung der Bandlücke zeigt, als durch entsprechende Veränderung bei größeren. In Tabelle 41 sind die zur Synthese verwendeten Parameter dargelegt.

Tabelle 41: Versuchsübersicht zum Vergleich des KSS- zum KAS-Partikels (Emissionsmaximum 550 nm)

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KS	0.85	10	290	150	0.30	100 00	1.0	110	100
-K/-KA	0.85	10	290	150	0.30	40 60	1.0	110	100
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					1.00	1.0	100	150	150
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min			Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 3.9 min			

Die entsprechenden Absorptionsspektren sowie das Diagramm zur Darstellung der wichtigsten Begutachtungsfaktoren sind in Abbildung 92 gezeigt. Die Intensität der Absorption steigt hier im Bereich bei unter 450 nm auch für das KAS-System viel stärker an, als bei den Versuchen zuvor. Auf Grund der zu wählenden Einstellungen gelangen nicht umgesetzte Cadmium-Vorstufen in das Modul 3 und können zum Schalenwachstum beitragen.

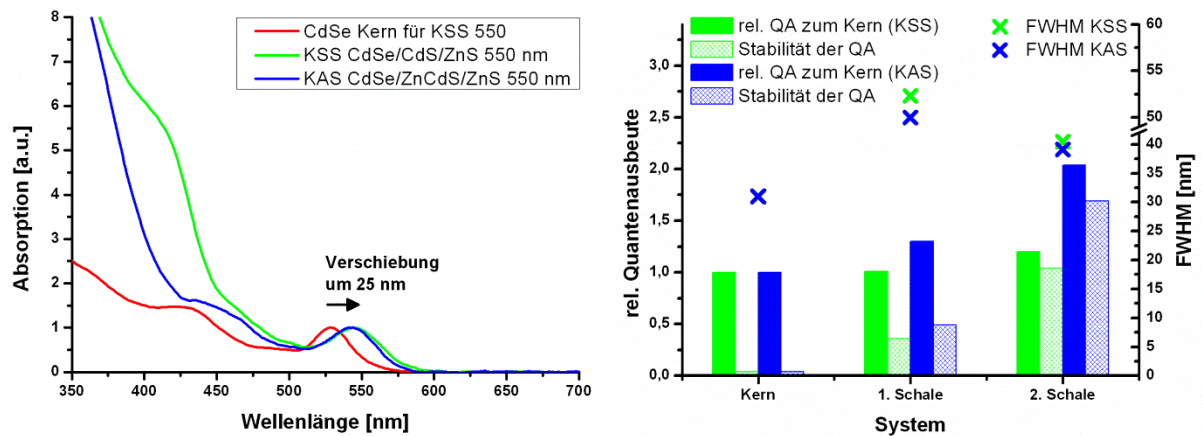


Abbildung 92: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KSS- sowie KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Die Beobachtungen zum 575er Partikel-System lassen sich hier analog finden. Die Quantenausbeute steigt relativ zum Kern auf das doppelte für die Partikel mit der Alloy-Zwischenschale im Vergleich zum 1.2 fachen bei dem System mit klassischer CdS-Schale. Ein interessantes Verhalten hier ist die Entwicklung des FWHM, das auf dem erwähnten Überschuss an Cadmium aus Modul 2 resultiert. Zunächst steigt dieser während der Synthese der ersten Schale auf Werte um 50 nm, fällt dann aber im letzten Syntheseschritt wieder stark auf einen Wert unter 40 nm ab. Im Vergleich ist dieser Wert für das KAS-Partikel geringfügig besser, als für das KSS-System.

Tabelle 42: Zusammenfassung der spektroskopischen Daten aller Stufen bis zum KSS- sowie KAS-System

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
K	529	539	31.6	44.7	4	70	
KS	532	559	52.3	44.8	35	78	
KSS	547	565	40.5	53.5	87	35	
K	523	534	30.5	43.5	4	72	
KA	531	552	50.0	56.7	38	44	
KAS	543	559	39.1	88.6	83	23	

In Tabelle 42 sind die Messdaten zu diesem Versuch zusammengefasst. Die Quantenausbeute steigt für das System mit der Alloy-Schale auf etwa 90%. Insgesamt kann hier eine gewisse Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Emissionswellenlänge des dargestellten Partikels beobachtet werden. Dieses ist vermutlich auf einen Unterschied in der dargestellten Schalendicke zurückzuführen. Je dicker - vor allem die äußere - Schale ist, desto geschützter ist das Partikel und damit sollte die Quantenausbeute erhöht sein.

Die Art der dargestellten Zwischenschale hat für diese gezeigten Systeme einen erheblichen Einfluss auf die absolute Quantenausbeute sowie die Aufarbeitungsstabilität. Die Quantenausbeuten eines typischen KAS-Produktes liegen im Durchschnitt fünf bis 30 Prozentpunkte über dem entsprechenden Wert für das klassische KSS-System, ebenso wie die Aufarbeitungsstabilitäten. Bei der Nebennukleation war kein Unterschied erkennbar, die erhaltenen Emissionsspektren bei Anregung mit 380 nm haben alle noch entsprechende Signale der ungewollten Nebenkeime gezeigt. Der prozentuale Anteil der durch die KSS- bzw. KAS-Partikel absorbierten Photonen bei dieser Anregung schwankte zwischen 60 und 90%. Die diskutierten Versuche wurden sowohl mit einem äquimolaren Zusatz an Schwefel als auch einer höheren Ofentemperatur bei der Darstellung der ZnS-Schale durchgeführt, obwohl im Abschnitt zuvor gezeigt wurde, dass beide Faktoren eine Erhöhung der Nebenkeim-Bildung zur Folge haben.

Zur weiteren Analyse wurden die Proben stark verdünnt in Toluol aufbewahrt (nur eine leichte Färbung sichtbar) und über einen Zeitraum von zwei Wochen unter Lichtausschluss gelagert. Anschließend wurden sie ohne und mit UV-Bestrahlung fotografiert und es zeigte sich, dass die KSS-Proben eine erhebliche Veränderung in der Emissionseigenschaft sowie der Stabilität aufwiesen. In Abbildung 93 sowie Abbildung 94 sind die entsprechenden Aufnahmen gezeigt.

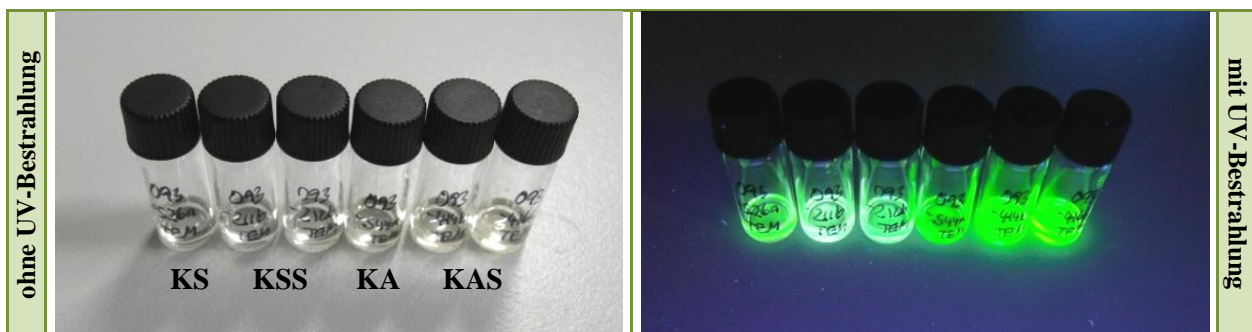


Abbildung 93: Verdünnte Proben der 550 nm KSS (drei Gefäße links) und KAS (drei Gefäße rechts) nach etwa zwei Wochen (links: ohne UV-Bestrahlung, rechts: mit UV-Bestrahlung)

Die Aufnahmen verdeutlichen, dass die KSS-Partikel in stark verdünnten Lösungen keine ausreichende Stabilität zeigen. Die Färbung der Lösung (ohne Bestrahlung) verschwindet gänzlich und die resultierende Emissionsfarbe bei entsprechender Anregung hat sich stark von grün nach weißlich grün verändert. Deutlich können auch über die Zeit gebildete Agglomerate in den hochverdünnten Lösungen der KSS-Partikel erkannt werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind vergleichbare Aufnahmen für die beiden weiteren Untersuchungen aus diesem Abschnitt gezeigt. Diese Proben waren nach Anregung mit UV orange (575 nm Emissionsmaximum) bzw. rot fluoreszierend (600 nm). Während die Fluoreszenz für die KSS-Partikel oben noch grün erscheint, ist sie unten eher komplett weiß. Dies ist ein weiteres Indiz für die schlechtere Stabilität der Kern/Schale/Schale-Systeme. Die KAS-Proben behalten hingegen ihre Emissionseigenschaften in dieser rein visuellen Begutachtung bei.

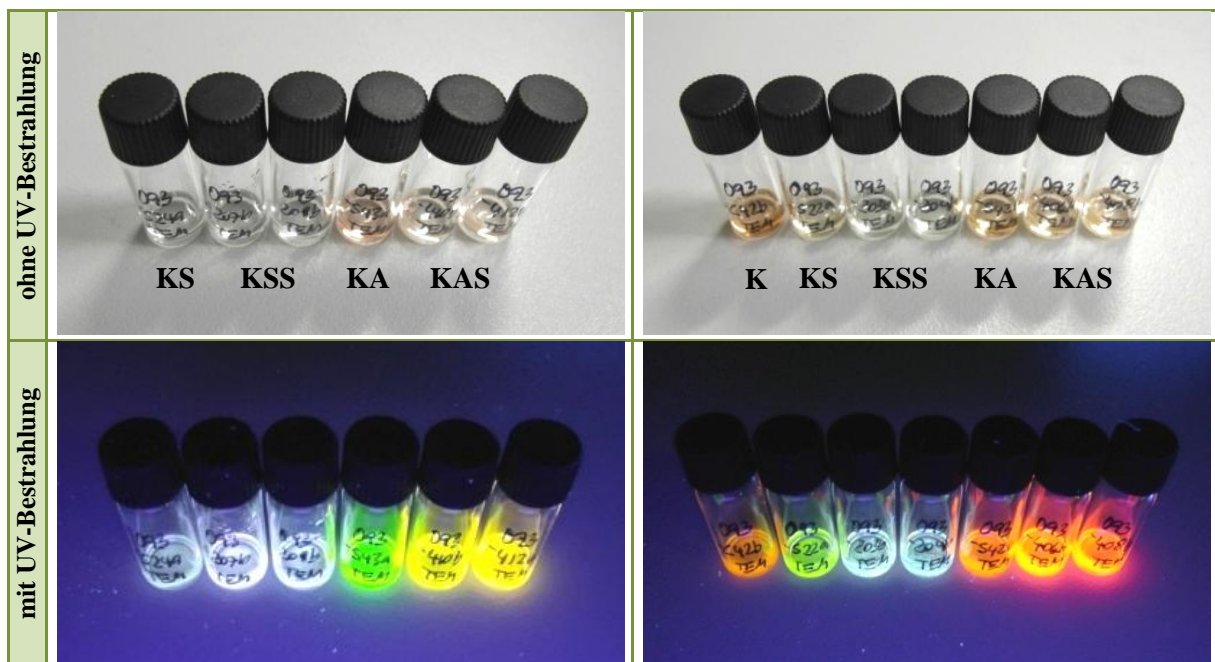


Abbildung 94: TEM Proben der 575 nm KSS (linke Spalte, drei Gefäße links) und KAS (linke Spalte, drei Gefäße rechts) sowie der 600 nm KSS (rechte Spalte, drei vier Gefäße links) und KAS (rechte Spalte, drei Gefäße rechts) nach etwa zwei Wochen

Für die untersuchten Kern/Schale/Schale-Partikel mit der Emissionsfarbe grün (550 nm), orange (575 nm) sowie rot (600 nm) hat sich herausgestellt, dass das Aufwachsen einer $Zn_xCd_{1-x}S$ -Alloy-Schale Vorteile gegenüber dem klassischen KSS-Partikel mit einer reinen CdS-Zwischenschale bietet. Es werden höhere Quantenausbeuten und eine verbesserte

Aufarbeitungsstabilität erreicht. Die Untersuchung der Partikel in verdünnter Lösung hat darüber hinaus deutlich gezeigt, dass die klassischen KSS-Systeme im Vergleich zu der KAS-Variante ihre Emissionsfarbe innerhalb kurzer Zeit verlieren und auch Agglomerate bilden. Auf Grund dieser Erkenntnisse wurden in den nachfolgenden Untersuchungen und der anschließenden Produktion nur Systeme mit einer Alloy-Schale dargestellt.

4.2.8 Untersuchung von Abhängigkeiten in der KAS-Darstellung

In den nachfolgenden Abschnitten soll der Einfluss verschiedener Parameter auf die Darstellung der KAS-Partikel untersucht werden. Neben der Änderung der Synthesebedingungen für die abschließende ZnS-Schale (Variation des Flusses: Abschnitt 4.2.8.1, Variation der Ofentemperatur: Abschnitt 4.2.8.2, Änderung des Zusatzes an Schwefel: Abschnitt 4.2.8.3) werden weiterhin Faktoren untersucht, die eine Veränderung im Kern- bzw. Kern/Alloy-Schale-Partikel hervorrufen (Schwefelüberschuss in der mittleren Schale: Abschnitt 4.2.8.4, Selenüberschuss bei der Kern-Synthese: Abschnitt 4.2.8.5).

4.2.8.1 Flussgeschwindigkeit der Vorstufen

Als erstes wurde die Abhängigkeit der Darstellung von KAS-Partikeln vom Vorstufenfluss bei der Synthese der abschließenden ZnS-Schale untersucht. Die Vorstufen wurden mit einem Gesamtfluss von 0.4 mL/min sowie mit 1.0 mL/min hinzugefügt, wie auch der Tabelle 43 zu entnehmen ist.

Tabelle 43: Untersuchung der Abhängigkeit vom Vorstufenfluss bei der Darstellung der äußeren Schale

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	290	0.30	100 00	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					0.40	1.0	100	125	125
					1.00	1.0	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 5.7 bzw. 3.9 min	

In Abbildung 95 sind die entsprechenden Auftragungen gezeigt.

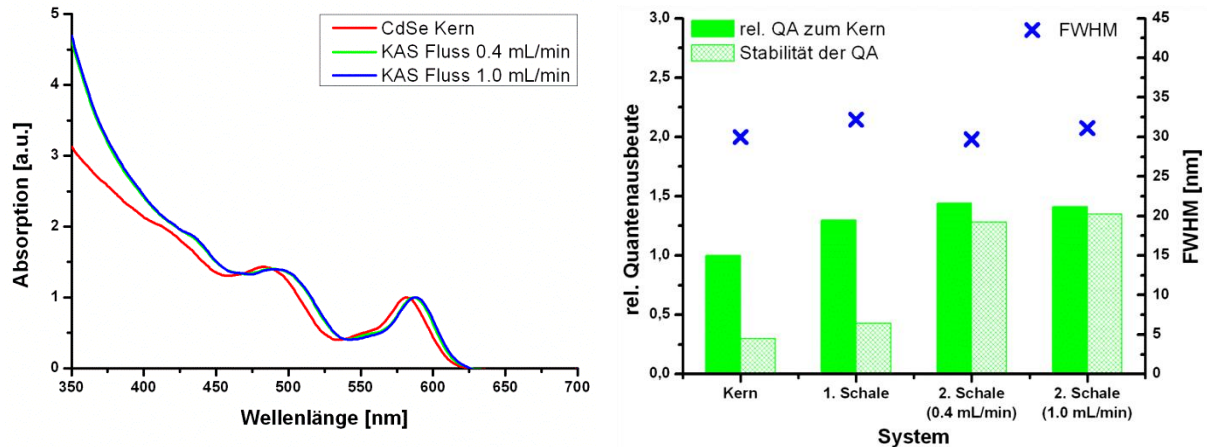


Abbildung 95: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Eine Erhöhung des Vorstufenflusses hat keine große Auswirkung auf die Verschiebung des Absorptionsspektrums. Die Aufarbeitungsstabilität erhöht sich leicht mit schnellerem Vorstufenfluss, alle spektroskopischen Daten sind in Tabelle 44 zusammengefasst.

Tabelle 44: Spektroskopische Daten der Versuchsreihe Variation des Vorstufenflusses

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	582	592	30.0	36.5	30	79	
KA	586	596	32.2	46.4	33	57	
KAS	587	598	29.7	52.4	89	46	0.4 mL/min Fluss
KAS	588	598	31.1	51.3	96	31	1.0 mL/min Fluss

Auch unter Berücksichtigung dieser Daten zeigt sich, dass der Vorstufenfluss eher einen geringen Einfluss hat. Durch hohen Fluss erhöht sich die Aufarbeitungsstabilität leicht, während die anderen Parameter wie Emissionsmaximum, Quantenausbeute und FWHM gleich bleiben. Durch die Zuführung von mehr Vorstufenmaterial wird auch die Rate der Nebenkeim-Bildung nicht beeinflusst. Durch Vergleich der Emissionsintensitäten gemäß der dargestellten Berechnung im Anhang 10.6 ergibt sich für beide Proben ein Wert von 85%.

4.2.8.2 Temperatur des Wachstumsofens

Die nächste Untersuchung soll den Einfluss der Wachstumstemperatur erörtern. Bei den anfänglichen Untersuchungen (Abschnitt 4.2.6) hatte sich herausgestellt, dass eine höhere Wachstumstemperatur die Rate der Nebenkeim-Bildung erhöht. Zu dem Zeitpunkt wurde mit

100 sowie 150 °C gearbeitet. In diesem Abschnitt wird daher 125 und 150 °C als Temperatur des Wachstumsofens gewählt. Die genauen Einstellungen sind in Tabelle 45 beschrieben.

Tabelle 45: Untersuchung der Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur beim Schalenwachstum

Modul 2 – Kern-Synthese					Modul 3a – erste Schale				
Nr.	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	290	0.30	100 00	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					1.00	1.0	100	125	125
					1.00	1.0	100	150	150
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min		Verweilzeit Modul 3b: 3.9 min		

In Abbildung 96 sind die Absorptionsspektren sowie der Vergleich der Quantenausbeuten, Stabilität und des FWHM untereinander dargestellt. Eine Erhöhung der Wachstumstemperatur führte dazu, dass sich die Absorptionsspektren untereinander schon sichtbar, vor allem im Bereich unter 500 nm, unterscheiden. Die optische Dichte in dem Bereich ist leicht erhöht, das Absorptionsmaximum bleibt aber identisch.

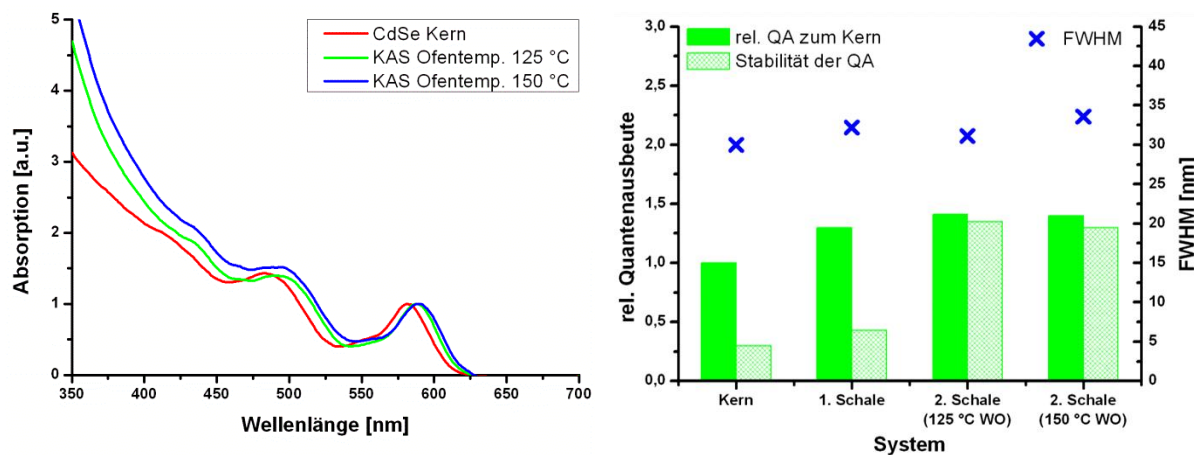


Abbildung 96: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Die Berücksichtigung der spektroskopischen Daten aus Tabelle 46 zeigt, dass eine Erhöhung der Wachstumstemperatur keine wesentlichen Einflüsse auf die Quantenausbeute bzw. die Stabilität der Teilchen hat. Durch die höhere Wachstumstemperatur findet vermutlich eine schnellere Anlagerung von Monomeren an die vorhandenen CdSe-Kerne statt, wodurch die

Größenverteilung der Probe zunimmt (FWHM von 34 zu 31 nm) und eventuell auch eine gewisse Varianz in der Formverteilung der Partikel (Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum nimmt um 3 nm zu, vgl. Abschnitt 2.1.2.2.2) resultiert.

Tabelle 46: Spektroskopische Daten der Versuchsreihe Variation der Wachstumstemperatur

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	582	592	30.0	36.5	30	79	
KA	586	596	32.2	46.4	33	57	
KAS	588	598	31.1	51.3	96	31	125 °C Ofentemperatur
KAS	589	602	33.6	51.1	93	30	150 °C Ofentemperatur

Durch Anregung der Probe bei 350 nm und Aufnahme eines Emissionsspektrums kann darüber hinaus gezeigt werden, dass eine höhere Ofentemperatur das Risiko der Nebenkeimbildung erhöht. Bei der Bestrahlung mit geringer Wellenlänge (380 nm) werden 87% für die geringe bzw. 82% für die höhere Ofentemperatur von den KAS-Systemen absorbiert. Mit Erhöhung der Ofentemperatur wurden also vermutlich ein wenig mehr Nebenprodukte gebildet, die von der Gesamtzahl der eingestrahnten Photonen mehr absorbieren.

Eine weitere Möglichkeit zum Wachstum einer dickeren Schale neben der Erhöhung des Vorstufenflusses und der Wachstumstemperatur stellt die Verlängerung der Wachstumsstrecke dar. Es war möglich einen Ofen mit wesentlich größerem Volumen zu testen, dessen Rohre einen Innendurchmesser von 2.0 mm haben. Dieses hatte allerdings am Ende zu einer sichtbar inhomogenen Verteilung der Lösung geführt, was an schwankender Färbung am Ausgang des Flussreaktors zu erkennen war. Daher wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt und ausgewertet.

4.2.8.3 *Schwefelzusatz während des Schalenwachstums*

Eine weitere Beeinflussung der Synthese durch Veränderungen im Reaktionsbereich der äußeren Schale stellt der Schwefelzusatz dar, welcher hier bei zwei Synthesen untersucht werden soll. Zunächst wird dafür der Vorstufenfluss auf 0.4 mL/min festgesetzt, die genauen Einstellungen am Flussreaktor können in Tabelle 50 eingesehen werden.

Tabelle 47: Untersuchung der Abhängigkeit vom Schwefelüberschuss beim Schalenwachstum

Modul 2 – Kern-Synthese					Modul 3a – erste Schale				
Nr.	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	290	0.30	100 00	1.0	110	120
Modul 3b – äußere Schale									
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					0.40	0.65	100	125	125
					0.40	1.0	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min				
					Verweilzeit Modul 3b: 5.7 min				

In Abbildung 97 kann anhand der Absorptionsspektren beobachtet werden, dass mit dem Zusatz von mehr Schwefel eine leichte Verschiebung des Absorptionsspektrums hin zu höheren Wellenlängen resultiert. Auf der einen Seite kann dieses ein Anzeichen zur Ausbildung einer dickeren Schale sein, während aber auch die Ausweitung der mittleren Alloy-Schale durch die hohe Reaktivität der Schwefel-Vorstufe denkbar ist. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums hin zu höheren Wellenlängen wird durchweg bei allen Synthesen beobachtet, sofern der Schwefel-Zuschuss im letzten Schritt erhöht wird.

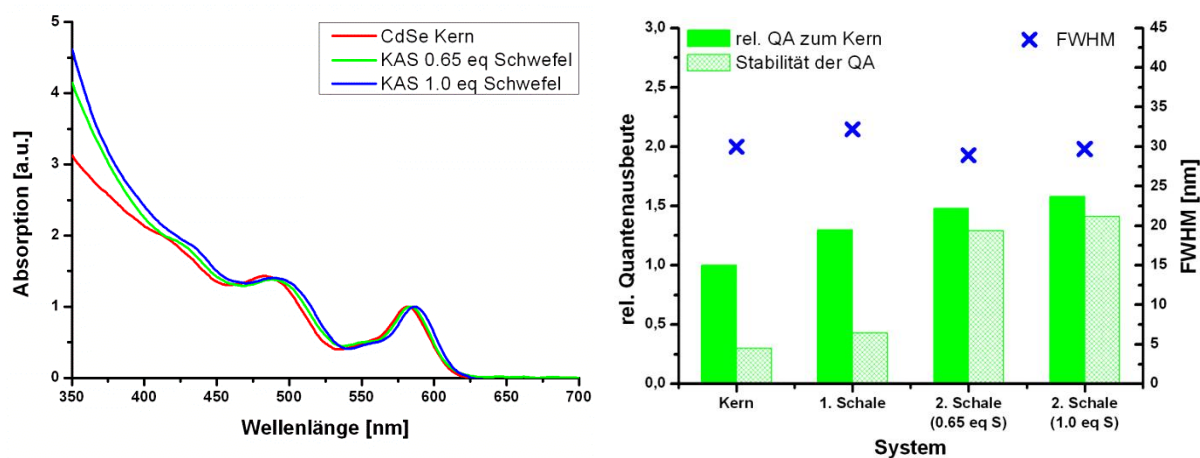


Abbildung 97: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Eine größere Menge an Schwefel in der Synthese der äußeren ZnS-Schale verbessert allerdings die Quantenausbeute, während die Aufarbeitungsstabilität unverändert bleibt. Die detaillierten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 48 aufgelistet. Der Zusatz einer äquimolaren Menge an Schwefel führt aber auch zu einer erhöhten Tendenz zur Bildung von Nebenkeimen. Bei der im Anhang 10.6 gezeigten Rechenmethode resultiert für diese Synthese ein Wert von 94% für die Anzahl der durch das KAS-System absorbierten Photonen bei 0.65 eq Schwefel, während bei äquimolarer Verwendung ein Wert von nur 85% resultiert.

Tabelle 48: Spektroskopische Daten der Versuchsreihe Variation des Schwefel-Zuschusses

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	582	592	30.0	33.0	30	79	
KA	584	595	32.2	43.0	33	57	
KAS	584	596	28.9	48.8	90	53	0.65 eq Schwefel
KAS	587	598	29.7	52.4	89	46	1.0 eq Schwefel

Werden analoge Untersuchungen bei einem Vorstufenfluss von 1.0 mL/min durchgeführt, wie in Tabelle 49 dargestellt, so resultieren ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 49: Untersuchung der Abhängigkeit vom Schwefelüberschuss beim Schalenwachstum

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	290	0.30	100 00	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					1.00	0.65	100	125	125
					1.00	1.0	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 3.9 min	

Die Absorptionsspektren aus Abbildung 98 zeigen wie schon zuvor diskutiert eine gleichmäßige Verschiebung hin zu höheren Wellenlängen, die Quantenausbeute bleibt gleich, während die Aufarbeitungsstabilität mit höherem Schwefelzuschuss leicht erhöht wird. Der FWHM erhöht sich leicht von 28 auf 31 nm.

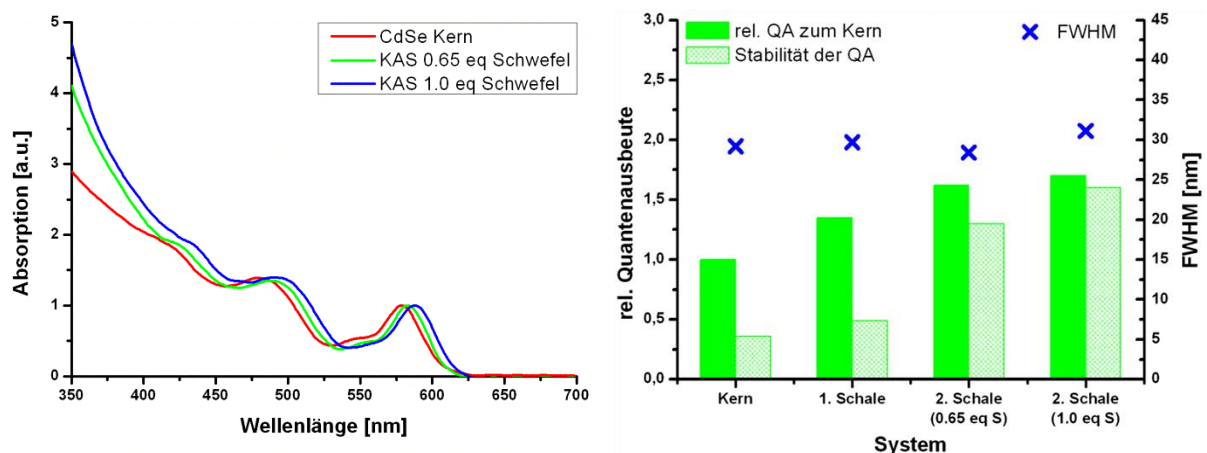


Abbildung 98: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

In Tabelle 50 sind die detaillierten Messwerte dieser Untersuchung aufgelistet.

Tabelle 50: Spektroskopische Daten der Versuchsreihe Variation des Schwefel-Zuschusses

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
K	579	591	29.2	30.2	36	101	
KA	582	593	29.7	40.9	36	90	
KAS	583	594	28.4	48.8	80	36	0.65 eq Schwefel
KAS	588	598	31.1	51.3	96	31	1.0 eq Schwefel

Die resultierende, relative Signalintensität der Emission bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 350 nm beträgt 100% bei geringer Zugabe an Schwefel und fällt auf 87% bei äquimolarer Zugabe. Mit einem erhöhten Verhältnis von Schwefel zu Zink nimmt das Wachstum vermutlich zu, was zum einen an der Rotverschiebung des Emissionsmaximums als auch an der Erhöhung des FWHMs zu erkennen ist. Eine dickere Schale um die dargestellten Kern/Alloy-Schale-Schale-Partikel erhöht darüber hinaus auch die Aufarbeitungsstabilität, was hier ebenfalls sichtbar wird. Die Zugabe von äquimolarer Menge an Schwefel während des Wachstums der äußeren ZnS-Schale führt allerdings zu einer leicht gesteigerten Bildung der Nebenkeime. Insgesamt ist festzuhalten, dass bei einer äquimolaren Zugabe an Schwefel die negative Bildung von Nebenkeimen erhöht ist und damit die anderen positiven Einflüsse auf die Quantenausbeute und Stabilität überschattet.

4.2.8.4 Einfluss des Schwefelüberschusses der mittleren Schale auf das Produkt

Mit den folgenden Experimenten sollte untersucht werden, inwiefern die Variation des Überschusses an Schwefel während der Darstellung der mittleren Schalenstruktur Einflüsse auf das resultierende Endprodukt hat. Weiterhin konnte die Zugabe an Schwefel bei der Synthese der äußeren Schale reduziert werden, was eventuell die Anzahl der gebildeten Nebenkeime reduziert. Die genauen Einstellungen für die Synthese sind in Tabelle 51 zusammengefasst. Es wurde darauf geachtet, dass die molare Menge an Kationen während der Untersuchung immer gleich blieb.

Tabelle 51: Untersuchung der Abhängigkeit vom Schwefelüberschuss beim Schalenwachstum

Modul 2 – Kern-Synthese					Modul 3a – erste Schale				
Nr.	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	215	0.30	40 60	1.0	110	120
-K/-KA	0.85	10	290	215	0.35	40 60	1.5	110	120
-K/-KA	0.85	10	290	215	0.40	40 60	2.0	110	120
-K/-KA	0.85	10	290	215	0.45	40 60	2.5	110	120
Modul 3b – äußere Schale									
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					0.77	0.3	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.3-3.7 min				
					Verweilzeit Modul 3b: 3.5-3.9 min				

In Abbildung 99 sind die entsprechenden graphischen Auftragungen zur Verdeutlichung der Absorptionseigenschaften, als auch der Quantenausbeute und Stabilität gezeigt. Bei den Synthesen wird jeweils der hinzugefügte Schwefelüberschuss in der mittleren Schale um 0.5 Äquivalente erhöht.

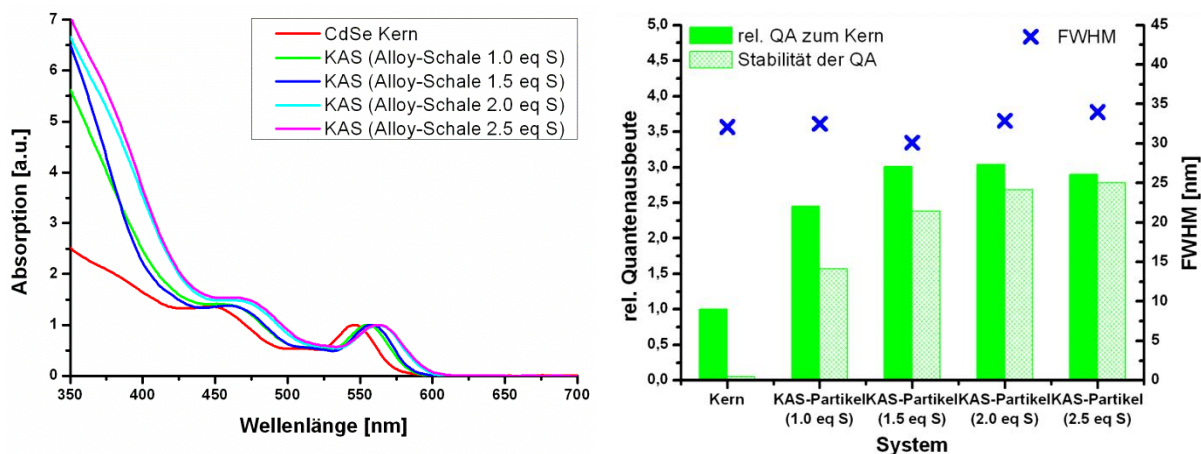


Abbildung 99: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KAS-Partikel (links) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Anhand der Absorptionsspektren in Abbildung 99 wird deutlich, dass mit zunehmender Zugabe an Schwefel zur Darstellung der mittleren Schale sich das Absorptionsmaximum des KAS-Produkts von 556 nm auf bis zu 564 nm verschiebt. Auch die optische Dichte im Bereich unter 450 nm nimmt fortwährend zu. Beides spricht für ein Aufwachsen einer dickeren Alloy-Schale. Die Quantenausbeute der resultierenden KAS-Partikel erreicht im Bereich des 1.5- bis 2-fachen Überschusses an Schwefel bei etwa 68% einen Maximalwert. Mit äquivalenter Zugabe an Schwefel liegt sie bei 55%, mit höherer Zugabe ab 2.5 Äquivalenten fällt sie leicht auf 65% ab. Die Größenverteilung durchläuft bei der

Verwendung des 1.5-fachen Überschusses an Schwefel einen Minimalwert und steigt danach um 4 nm an. Die resultierende Aufarbeitungsstabilität steigt kontinuierlich mit Erhöhung der Zugabe-Menge an Schwefel von 64 auf 96%.

Tabelle 52: Spektroskopische Daten zur Variation des Schwefel-Zuschusses in der mittleren Schale

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	546	559	32.1	22.5	5	96	
KAS 1.0	556	571	32.5	55.1	64	40	
KAS 1.5	558	572	30.1	67.8	79	42	
KAS 2.0	563	580	32.9	68.5	88	39	
KAS 2.5	564	581	34.0	65.4	96	37	

Abbildung 100 zeigt die Emissionsspektren der vier erhaltenen KAS-Produkte bei einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 380 nm. Es wird deutlich, dass sich zum Einen das Maximum der Emission der Nebenprodukte mit höherem Schwefelzuschluss von 390 auf 410 nm verschiebt, und zum Anderen die Intensität dieses Signals zunimmt. Nun wird in der Darstellung der äußeren Schale bei allen Versuchen eine geringe Menge an Schwefel (0.3 eq) hinzugefügt, was dazu führt, dass für den Versuch mit 2.5 Äquivalenten an Schwefel im Endeffekt ein ausgeglichenes Verhältnis von Kationen zu Anionen vorliegt.

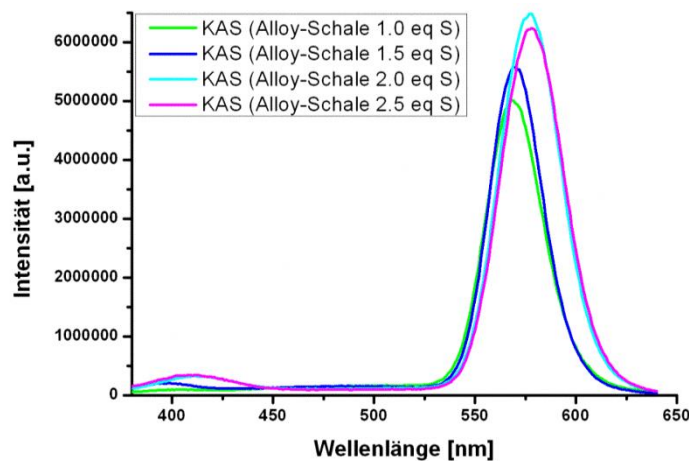


Abbildung 100: Emissionsspektren der KAS-Proben bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 350 nm

Von den vier oben dargestellten KAS-Partikeln wurden TEM-Bilder aufgenommen, um den Einfluss der Zugabe-Menge an Schwefel während der Darstellung der mittleren Schale auf die

Bildung von kleineren, separaten Partikeln zu erhalten. Nachfolgend erfolgt in Abbildung 101 eine Zusammenstellung charakteristischer Bilder der Proben.

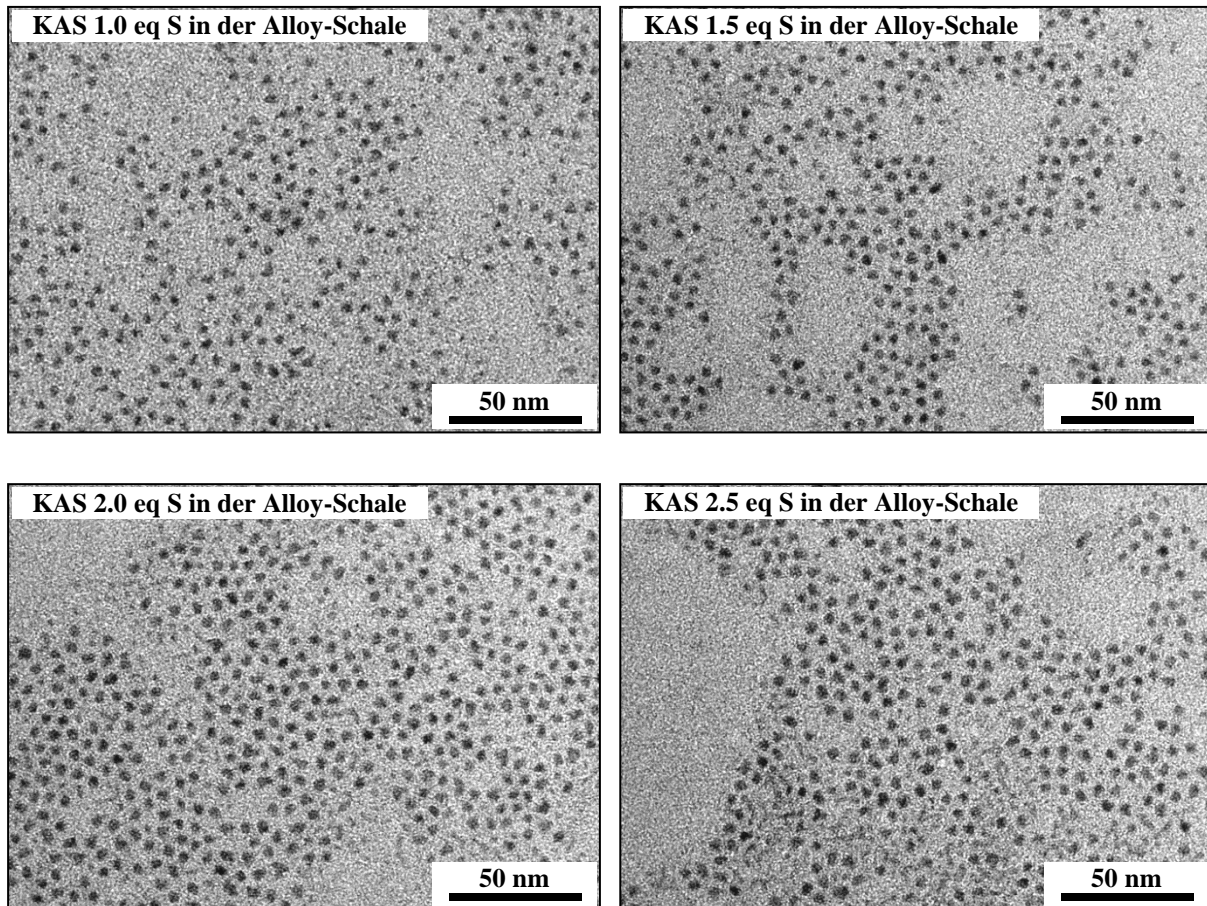


Abbildung 101: TEM-Bilder der KAS-Partikel der Versuchsreihe Variation des Schwefel-Zuschusses bei der Darstellung der mittleren Schale

Die TEM-Aufnahmen zu dieser Versuchsreihe zeigen deutlich, dass mit zunehmendem Schwefel-Überschuss während der Synthese sowohl eine Erhöhung der Anzahl, als auch der Größe der sichtbar wesentlich kleineren Partikel resultiert. Darüber hinaus wird auch eine größere Rate der Agglomeration und Vernetzung in der Probe sichtbar.

Tabelle 53: Auswertung des Partikel-Durchmessers aus den TEM-Aufnahmen

Probe	Partikel-Durchmesser
KAS 1.0 eq S in der Alloy-Schale	4.5 ± 0.3 nm
KAS 1.5 eq S in der Alloy-Schale	4.6 ± 0.3 nm
KAS 2.0 eq S in der Alloy-Schale	4.6 ± 0.2 nm
KAS 2.5 eq S in der Alloy-Schale	4.8 ± 0.3 nm

Die Auswertung der Partikel-Durchmesser gibt darüber hinaus keinen eindeutigen Aufschluss über ein stärkeres Wachstum, welches zur Ausbildung einer dickeren Schale führen würde. Der Differenz in den Durchmessern vom ersten bis zum letzten Versuch entspräche bei hinreichend großer Zählprobe einer Zunahme der Schalendicke von nur 0.3 Monolagen.

Die erhoffte Unterbindung der Nebennukleation und Bildung kleinerer Partikel während des Schalenwachstums kann also auch durch eine Verlagerung des Zugabeortes an Schwefel nicht erzielt werden. Je höher der Überschuss an Schwefel während der Darstellung der Alloy-Schale ist, desto mehr Nebenkeime werden mit Hilfe der TEM-Charakterisierung sichtbar.

4.2.8.5 Abhängigkeit vom Selenüberschuss im CdSe Kern

Die Eigenschaften des Kerns spiegeln sich zum Großteil auch in den entsprechenden des Endprodukts wider, weshalb in diesem Abschnitt als weiterer Faktor der Einfluss des Selenüberschusses während der CdSe-Kern-Synthese untersucht werden soll. Dazu wurden zwei Wellenlängen des Zielsystems ausgewählt, welche durch Anpassungen im Selenüberschuss sowie der Ofentemperatur des Moduls 2 dargestellt werden konnten: ein KAS-System mit 575 nm bzw. eines mit 550 nm Emissionsmaximum.

Zur Darstellung eines KAS-Partikels mit einem Emissionsmaximum bei 575 nm wird ein CdSe-Kern mit einer Emission von etwa 560 nm als Ausgang benötigt. Diese Emissionswellenlänge kann durch verschiedene Einstellungen im Modul 2 erhalten werden: In dem nachfolgenden Vergleich wurde dieses einerseits durch eine Synthese mit zehnfachem Überschuss von Selen bei einer Mischkammertemperatur von 290 °C und einer Ofentemperatur von 215 °C erreicht, andererseits wurde ein 27-facher Überschuss an Selen und eine Ofentemperatur von 290 °C gewählt. Die genauen Einstellungen können der Tabelle 54 entnommen werden.

Tabelle 54: Untersuchung der Abhängigkeit vom Schwefelüberschuss beim Schalenwachstum

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	215	0.30	40 60	1.0	110	120
-K/-KA	0.85	27	290	290	0.30	40 60	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					1.00	1.0	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min			Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min		Verweilzeit Modul 3b: 3.9 min				

In Abbildung 102 sind die entsprechenden Ergebnisse graphisch aufgetragen.

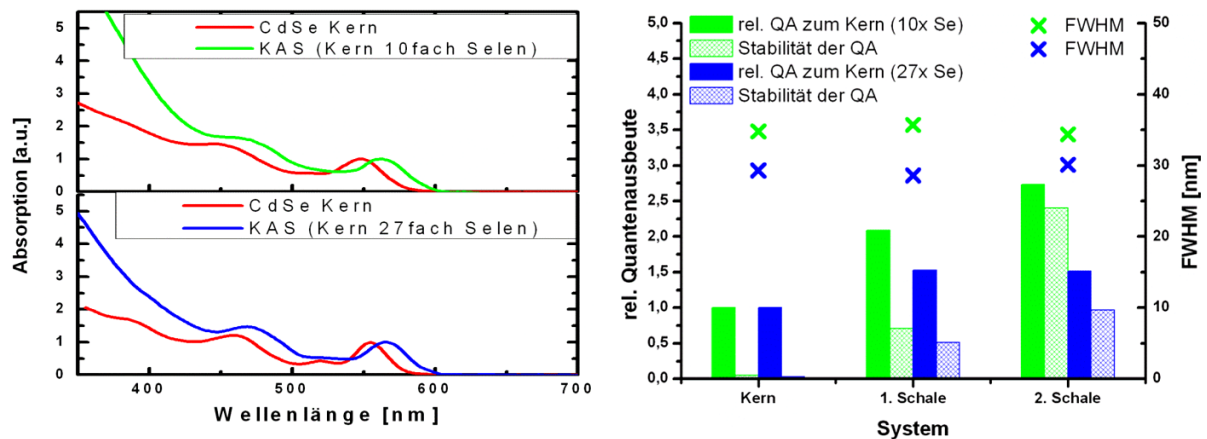


Abbildung 102: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KAS-Partikel (links oben: Se-Überschuss bei der Kernsynthese 10fach, links unten: 27fach) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Die Absorptionsspektren zeigen, dass aus den beiden Kern-Partikeln, dessen Absorptionsspektren doch beträchtliche Unterschiede zeigen, zwei ähnlich aussehende Spektren für die KAS-Partikel resultieren. Ein offensichtlicher Unterschied zwischen beiden liegt in dem Anstieg der optischen Dichte unter 400 nm. Für den bei zehnfachem Selen-Überschuss dargestellten Kern wird eine etwa 1.4fach höhere optische Dichte bei 350 nm erhalten. Bei dem Versuch mit zehnfachem Selenüberschuss sehen sowohl das Absorptionsmaximum des Kerns als auch des KAS-Partikels etwas breiter aus, was sich auch im FWHM der Partikel niederschlägt. Nach der Synthese zeigen beide KAS-Partikel eine Quantenausbeute von 60%.

Anhand des rechten Bereichs aus Abbildung 102 wird gut ersichtlich, dass die Quantenausbeute sich ausgehend vom Kern um das Dreifache für den Versuch mit zehnfachem Selenüberschuss steigert, während bei Verwendung von höherem Selen-Anteil bei der Kern-Synthese nur eine etwa 1.5-fache Zunahme resultiert. Die Aufarbeitungsstabilität nimmt darüber hinaus mit der Erhöhung des Selen-Anteils ab und fällt von 88 auf 64%. Auch in dieser Auftragung wird deutlich, dass der FWHM des Endprodukts hauptsächlich durch den Kern definiert wird. Dieser liegt bei den unter hohem Selenüberschuss dargestellten KAS-Partikeln bei ca. 30 nm, während bei geringerem Überschuss ein Wert von etwa 34 nm resultiert. In Tabelle 55 sind die spektroskopischen Daten zu diesem Versuch nochmal zusammengefasst.

Tabelle 55: Spektroskopische Daten zur Variation des Selenüberschusses bei der CdSe-Kern-Synthese

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	549	562	34.8	21.7	5	85	10fach Selen
KA	558	576	35.7	45.3	34	61	
KAS	563	578	34.4	59.2	88	36	
K	555	559	29.3	40.0	3	80	27fach Selen
KA	561	572	28.6	61.2	33	55	
KAS	566	580	30.1	60.4	64	31	

Eine Überprüfung der auftretenden Nebennukleation erfolgt analog zu den vorhergehenden Untersuchungen durch Anregung der Probe mit Licht der Wellenlänge 350 nm. Es ergibt sich nach der Vorschrift im Abschnitt 10.6 ein Anteil an absorbierten Photonen von 85% für das KAS-Partikel, welches auf einem unter zehnfachem Selenüberschuss dargestellten Kerns basiert, und von nur 55% für das Partikel, bei welchem ein höherer Selenüberschuss verwendet wurde. Dies lässt die Vermutung zu, dass bei Verwendung des Selen-reichen CdSe-Kerns eine höhere Rate an Nebenkeim-Bildung vorliegt. Die höhere Wachstumstemperatur für diesen Kern führt unter Umständen zu einer Erhöhung der Stabilität des CdSe-Kristalls, wodurch die Anlagerung von Schalenmaterial gehemmt ist und daher mehr Nebenkeime gebildet werden.

Diese Untersuchung wurde analog auch für KAS-Partikel mit einer Emissionswellenlänge von 550 nm durchgeführt. Die genauen Einstellungen sind in Tabelle 56 aufgeführt.

Tabelle 56: Untersuchung der Abhängigkeit vom Schwefelüberschuss beim Schalenwachstum

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	150	0.30	40 60	1.0	110	120
-K/-KA	0.85	27	290	215	0.30	40 60	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					1.00	1.0	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 3.9 min	

Für die Darstellung des CdSe-Kerns, der für diesen Vergleich unter zehnfachem Überschuss an Selen produziert wurde, wurden eine Mischkammertemperatur von 290 °C und eine Ofentemperatur von 150 °C verwendet. Im Gegensatz dazu wurde die Ofentemperatur bei dem Kern mit 27-fachem Selenüberschuss auf 215 °C erhöht. Dadurch wurden CdSe-Kerne erhalten, die bei 535 nm emittierten.

In Abbildung 103 sind die entsprechenden spektroskopischen Daten zum Vergleich aufgetragen. Die gezeigten Absorptionsspektren beider Versuche bestätigen die zuvor erhaltenen Erkenntnisse ebenfalls: wird ein unter zehnfachem Überschuss an Selen dargestellter Kern zur Synthese verwendet, tritt ein stärkeres Schalenwachstum ein.

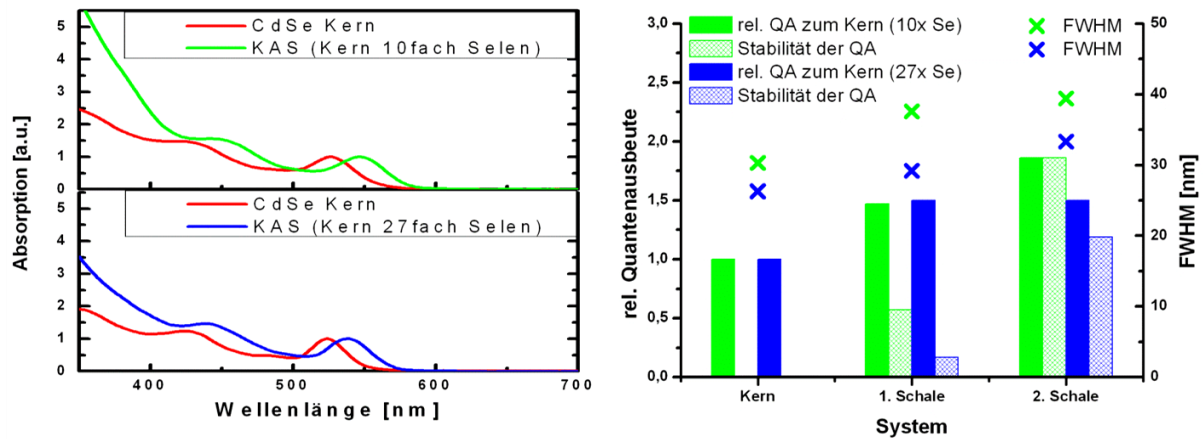


Abbildung 103: Darstellung der Absorptionsspektren des Kerns sowie der zugehörigen KAS-Partikel (links oben: Se-Überschuss bei der Kernsynthese 10fach, links unten: 27fach) sowie einer Zusammenfassung zur Stabilität und dem FWHM der Teilchen (rechts)

Auch hier steigt die optische Dichte im Vergleich im Bereich unter 400 nm erheblich stärker an. Es zeigt sich, dass der FWHM-Wert des Kerns den des Endproduktes maßgeblich bestimmt. Dieser ist mit 33 nm bei Verwendung eines höheren Selen-Überschusses wesentlich geringer als bei geringem Selen-Überschuss (39 nm). Die Quantenausbeute steigert sich hier ebenfalls um den Faktor zwei bei der Synthese, die einen geringeren Selen-Überschuss während der Kern-Darstellung verwendet, verglichen mit einer Erhöhung um den Faktor 1.5 bei dem alternativen Kern. Die Aufarbeitungsstabilität ist bei Verwendung des größeren Selen-Überschusses mit 80% ebenfalls reduziert.

Tabelle 57: Spektroskopische Daten zur Variation des Selenüberschusses bei der CdSe-Kern-Synthese

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
K	527	536	30.3	37.4	0	96	10fach Selen
KA	541	549	37.6	55.1	39	87	
KAS	548	563	39.4	69.7	100	38	
K	525	536	26.3	40.5	0	91	27fach Selen
KA	536	547	29.2	60.1	11	79	
KAS	538	552	33.3	60.0	79	40	

Bei der Überprüfung der Nebenkeim-Bildung ergibt sich hier überraschenderweise ein anderes Bild: das Signal bei geringer Anregungswellenlänge für den unter Selen-reichen

Bedingungen dargestellten Kern ist von der Intensität identisch mit dem bei normaler Anregungswellenlänge erhaltenen. Das der anderen Probe hingegen repräsentiert nur 60% der absorbierten Photonen. Ein Unterschied in der Zusammensetzung der Lösung nach der Kern-Synthese könnte für die verschiedenen Wachstumsvorgänge der Schale verantwortlich sein. Beide Kern-Synthesen liefern eine identische Anzahl an Partikeln bei gleicher Größe. Bei dem Versuch mit 27-fachem Selen-Überschuss wird damit mehr Cadmium aufgebraucht, als bei der Synthese mit nur zehnfachem Selen-Überschuss. Bei der letzten wurde auch drei Mal so viel Cadmium gefördert und daher bleibt noch ein beträchtlicher Überschuss bestehen. Mit den reaktiven Schwefel-Vorstufen im Schalenwachstum bilden sich dann entsprechend einige Nebenkeime. Durch diese Erhöhung der freien Vorstufen in dem Bereich des Schalenwachstums wird möglicherweise die Rate der Nebenkeim-Bildung dort erhöht.

Die Ergebnisse des vorhergehenden Versuchs zur Darstellung von KAS-Partikeln mit einem Emissionsmaximum haben in Bezug auf den Selen-Überschuss als betrachtete Größe ein anderes Ergebnis geliefert. Hier zeigten die unter Selen-reichen Bedingungen dargestellten Kerne eine erheblich höhere Rate an Nebenkeimbildung. Beide Synthesen verbindet jedoch die Ofentemperatur von 215 °C, welches die Vermutung nahelegt, dass diese eine gegenüber weiterer Umschalung eher reaktive Oberfläche bildet. Damit wird die Reaktion an der Oberfläche im Vergleich zur homogenen Nukleation begünstigt. Bei der reinen Betrachtung der CdSe-Kerne in statistischen Untersuchungen wurde dieses Temperaturfenster (200-260 °C) allerdings für sich gesehen eher als schlecht in Bezug auf die spezifischen Eigenschaften (vor allem die Quantenausbeute) des Kerns eingestuft (vgl. Abschnitt 4.1.2.1 sowie 4.1.3.1). Dieses würde aber mit der obigen Begründung der nicht vollständig abgesättigten und inerten Oberfläche einhergehen.

Obwohl ein bei höheren Temperaturen dargestellter CdSe-Kern, welcher in der Synthese den 27-fachen Selenüberschuss bedarf, zu höheren Quantenausbeuten und wesentlich geringeren Größenverteilungen führt, hat sich in diesen Experimenten gezeigt, dass die resultierenden KAS-Partikel nicht so stabil gegenüber Aufarbeitung sind. Während bei den KAS-Partikeln, die unter Verwendung eines mit zehnfachem Selen-Überschuss dargestellten Kerns produziert wurden, die Quantenausbeute nach doppeltem Aufarbeiten fast erhalten bleibt, bricht diese für die anderen Systeme auf bis zu 60 rel% ein. In den Absorptionsspektren ist im direkten Vergleich eine weniger stark ausgeprägte Steigerung der Absorption unter 400 nm zu erkennen. Dies könnte ein Indiz für ein geringeres Schalen-Wachstum sein. Nach doppelter Aufarbeitung lässt sich auch beobachten, dass die KAS-Partikel, die auf einem unter hohem

Selenüberschuss dargestellten Kerns basieren, in der Lösung agglomerieren und sich absetzen – sie sind also nicht stabil.

Zusammenfassend lässt sich für alle untersuchten Faktoren festhalten, dass den stärksten Einfluss auf die Eigenschaften des KAS-Produktes der CdSe-Kern hat. Zwar kann durch Variation der Flussgeschwindigkeit, der Wachstumstemperatur oder des Schwefel-Zusatzes im letzten Syntheseschritt die Intensität des Signals der Nebenkeim-Bildung verringert und der FWHM sowie die Quantenausbeute leicht variiert werden, doch haben diese Änderungen nur marginal bedeutsame Änderungen zur Folge. Wird allerdings das Verhältnis von Selen zu Cadmium erhöht, so resultieren neben einem verringerten FWHM-Wert Nanopartikel gleicher Emission, welche aber keine verbesserte Quantenausbeute besitzen und eine schlechtere Stabilität gegen Aufarbeitung zeigen. Die Wachstumstemperatur des Kerns beeinflusst natürlich die endgültige Lage des Emissionsmaximums am stärksten, aber scheinbar auch die Erfolgsaussicht auf eine homogene und gute Umschalung und damit Passivierung des Kerns sowie Verminderung der Nebenkeimbildung. Bei einer Wachstumstemperatur von 215 °C resultieren sowohl bei nur zehnfachem, als auch bei dem Versuch mit 27-fachem Selen-Überschuss weniger Nebenkeime, als bei 150 bzw. 290 °C. Dieses lässt vermuten, dass die abschließende Behandlung der Kerne mit einer hohen Temperatur (290 °C Mischung im ersten Fall bzw. 290 °C Wachstum im zweiten) zu einer geringeren Reaktivität der Oberfläche führt, welche die weitere Anlagerung von Vorstufen zur heterogenen Nukleation erschwert.

4.2.9 Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 550 bis 625 nm

In den vorangehenden Studien wurden einige entscheidende Faktoren für die erfolgreiche Darstellung von Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln gefunden. Während eine hohe Wachstumstemperatur (ZnS-Schale) von 150 °C einen negativen Einfluss auf zwei wichtige Parameter hat, nämlich die Größenverteilung und die Nebenkeim-Bildung, führt ein höherer Fluss zu einer Erhöhung der Stabilität nach zweimaligem Aufarbeiten und teilweise zu einer Verminderung des FWHM-Wertes. Als der bedeutendste Faktor hat sich die Zugabe-Menge an Schwefel gezeigt: eine äquimolare Zugabe an Schwefel erhöht die Intensität des auftretenden Emissionssignals bei unter 450 nm, was darauf schließen lässt, dass wesentlich

mehr Vorstufenmaterial zur Bildung neuer, kleinerer Keime verwendet wird, als zur Umschalung der vorhandenen Kern/Alloy-Schale-Partikels.

Für die folgenden Versuche war das Ziel KAS-Partikel mit einer Emissionswellenlänge von 550, 575, 600 sowie 625 nm im kontinuierlichen Fluss darzustellen. Die genauen Einstellungen zur Darstellung jedes einzelnen Systems wurden zuvor durch Validierungsversuche erhalten. Diese Vorversuche, die der Minimierung von Nebennukleation bei Erhalt der geforderten Qualitätsmerkmale (Abschnitt 4.2.1) dienten, sind nachfolgend genannt.

- a) Untersuchung der Synthese des zu Grunde liegenden Kern/Alloy-Schale-Systems und Einstufung durch Fluss- (0.1 bis 0.3 mL/min) sowie Temperaturvariation des Wachstums (100 bis 125 °C).
- b) KAS-Synthese mit Variation im Zusatz an Schwefel bei der Darstellung der äußeren Schale. Die Wachstumstemperatur wurde hier bei 125 °C konstant gehalten.

Auf Grund der Diskussion im letzten Abschnitt wurde darauf geachtet, dass bei der Kern-Synthese kein zu großer Überschuss an Selen verwendet wird.

4.2.10 Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 600 nm

Beispielhaft wird an der Produktion von Kern/Alloy-Schale/Schale-Nanopartikeln mit einem Emissionsmaximum von 600 nm die oben genannte Prozedur zur Optimierung der Synthese gezeigt.

4.2.10.1 Optimale Einstellungen zur Darstellung des KA-Partikels

Bevor die entsprechende Synthese des KAS-Systems im kontinuierlichen Flussreaktor durchgeführt wurde, wurden die Einstellungen der Kern/Alloy-Schale-Vorstufe durch Fluss- (in der Versuchsbeschreibung bedeutet f = kleiner Fluss, 0.21 mL/min und F = höherer Fluss, 0.30 mL/min) und Temperaturanpassung (t = geringe Temperatur, 100 °C und T = höhere Temperatur, 120 °C) dahingehend optimiert, dass das Signal der Nebennukleation minimal war. Bei diesen Versuchen wurde auf eine Bestimmung der Aufarbeitungsstabilität verzichtet, da diese nicht das gewünschte Endprodukt darstellen und die äußere ZnS-Schale den entscheidenden Beitrag zur Stabilität hat. Dies konnte bei den vorhergehenden Versuchsreihen gezeigt werden. In der sind die genauen Einstellungen am Flusssystem gezeigt.

Tabelle 58: Voruntersuchung zum Kern/Alloy-Schale-System bei der KAS-Produktion

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3 – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K	0.85	9	290	150					
-KA ft					0.21	40 60	1.0	110	100
-KA Ft					0.30	40 60	1.0	110	100
-KA fT					0.21	40 60	1.0	110	120
-KA FT					0.30	40 60	1.0	110	120
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min Verweilzeit Modul 3a: 3.6/3.9 min									

In Abbildung 104 sind die im Vergleich zum CdSe-Kern erhaltenen Absorptions- sowie die Emissionsspektren bei einer geringen Anregungswellenlänge gezeigt. Für die weitere Optimierung des Produktionsablaufes galt es Einstellungen für das Zwischenprodukt zu wählen, welche eine möglichst geringe Intensität des Signals für das Nebenprodukt zeigen.

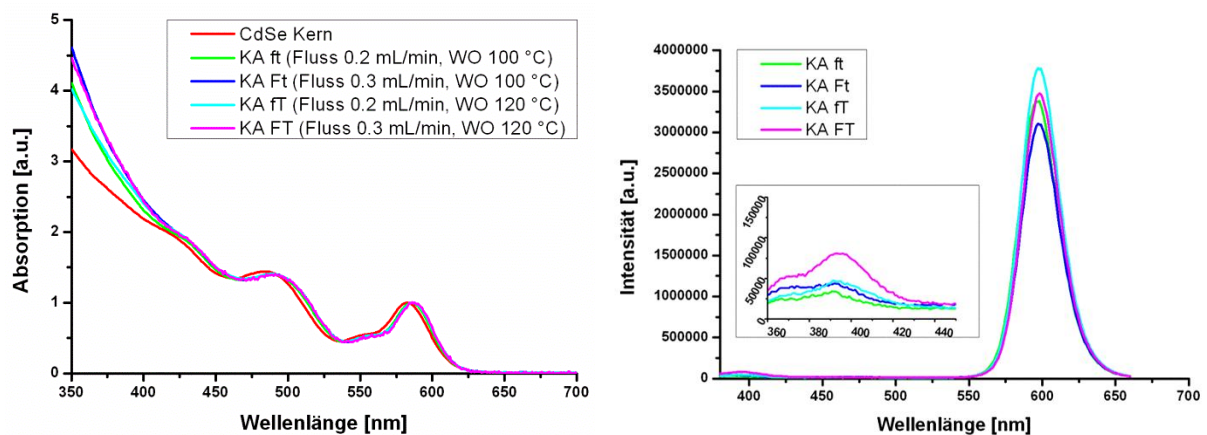


Abbildung 104: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren der KA-Partikel (rechts)

Die Absorptionsspektren unterscheiden sich am deutlichsten bei Variation des Flusses und weniger bei Variation der Wachstumstemperatur. Die optische Dichte steigt im Bereich ab unter 400 nm geringfügig stärker an, sofern ein höherer Vorstufenfluss verwendet wurde. Darüber hinaus sind alle erhaltenen spektroskopischen Daten, die in Tabelle 59 zusammengefasst sind, vergleichbar. Es gibt keine eindeutige Tendenz. Die rechte Auftragung zeigt die Emissionsspektren bei geringer Anregungswellenlänge. In allen Spektren sind nur geringe Intensitäten erkennbar, die den kleineren Nebenkeimen zugeordnet werden können. Wird allerdings der Anteil der absorbierten Photonen berechnet, so erhält man mit Erhöhung des Flusses eine Verminderung dieses Wertes auf gut 83% (im Vergleich zu 92% bei kleinerem Fluss).

Tabelle 59: Spektroskopische Daten der Voruntersuchung des KA-Partikels

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
K	583	597	30.3	28.0	100	
KA ft	586	598	29.3	39.3	75	
KA Ft	587	599	29.0	41.0	76	
KA fT	587	599	28.7	43.5	78	
KA FT	587	599	28.6	41.9	73	

Ansonsten zeigen alle Proben vergleichbare Werte für Quantenausbeute und FWHM, weswegen als Ergebnis dieser Untersuchung die Einstellungen KA fT zur weiteren Synthese gewählt wurden.

4.2.10.2 Optimale Einstellungen zum Aufwachsen der äußeren ZnS-Schale

Unter Verwendung dieser Einstellungen wurde anschließend eine Versuchsreihe für das Aufwachsen der äußeren ZnS-Schale durchgeführt, bei der die Temperatur des Wachstumsofens mit 125 °C und der Vorstufenfluss der Zink-Lösung mit 0.67 mL/min fixiert wurden. Der entscheidende Faktor, der in dieser Reihe modifiziert wurde, war die Zugabemenge an Schwefel-Vorstufe. Diese variierte von 0.5 bis 1.0 Äquivalente, um für jede einzelne Synthese einen optimalen Wert zu erhalten. Die genauen Einstellungen am Flussreaktor sind in Tabelle 60 gezeigt.

Tabelle 60: Übersicht der Einstellungen am Flussreaktor zur Voruntersuchung der KAS-Produktion

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	9	290	290	0.20	40 60	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]	
KAS 0.5 bis 1.0					0.5 bis 1.0	100	125	125	
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min				Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 3.6-3.9 min		

In Abbildung 105 sind sowohl die Absorptionsspektren dreier ausgewählter Synthesen im Abstand von 0.2 Äquivalenten an Schwefel-Zugabe sowie der Verlauf der Parameter Quantenausbeute, Stabilität und FWHM für die gesamte Versuchsreihe graphisch dargestellt.

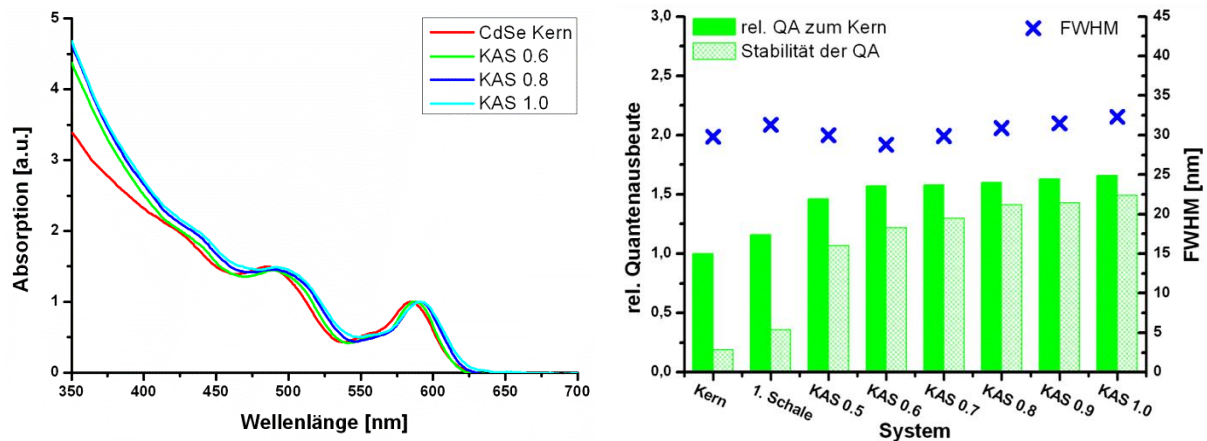


Abbildung 105: Darstellung der Absorptionsspektren ausgewählter Versuche (links) sowie des Verlaufs der Zielgrößen Quantenausbeute, Stabilität und FWHM aller Versuche (rechts)

Mit zunehmender Menge an Schwefel, die der Schalensynthese zugesetzt wurde, verschiebt sich das Absorptionsmaximum der Partikel um 4 nm von 588 nm auf 592 nm, das Emissionsmaximum verschiebt sich analog. Die Quantenausbeute der erhaltenen KAS-Partikel befindet sich ab ca. 0.6 Äquivalenten Zugabe auf ihrem Maximalwert von 50%, die Aufarbeitungsstabilität nähert sich ihrem Maximalwert von 90% bei 0.8 Äquivalenten Schwefel-Zusatz. Der FWHM steigt mit zunehmender Zugabe-Menge leicht von 30 auf 32 nm. In Tabelle 61 sind alle spektroskopischen Daten zur Einsicht tabelliert.

Tabelle 61: Spektroskopische Daten der Voruntersuchung des KAS-Partikels

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	584	595	29.8	31.0	19	83	
KA	588	597	31.3	36.0	24	74	
KAS 0.5	588	598	30.0	45.2	73	39	
KAS 0.6	589	598	28.8	48.5	78	33	
KAS 0.7	590	600	29.9	48.9	82	35	
KAS 0.8	591	601	30.9	49.6	88	32	
KAS 0.9	591	603	31.5	50.6	88	33	
KAS 1.0	592	602	32.3	51.5	90	30	

Die durchgeführte Überprüfung der Intensitätsübereinstimmung des Emissionssignals der Probe bei normaler und niederwelliger Anregung ergibt für diesen Durchlauf eine 100%ige Übereinstimmung beider Flächen für die Schwefelzugabe bis 0.8 Äquivalente und danach eine noch 93%ige Deckung. Mit höherem Schwefelzusatz als 0.8 Äquivalente tritt demzufolge eine geringfügige, aber bemerkbare Nebenkeim-Bildung auf.

4.2.10.3 Produktionslauf der KAS-Partikel 600

Für die Produktion von Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln mit einem Emissionsmaximum von 600 nm wurden auf Grund der vorhergehenden Untersuchung die Einstellungen gewählt, bei denen zuletzt 0.8 Äquivalente Schwefel zur Schalensynthese zugegeben werden. Die genauen Einstellungen zur Produktion können der Tabelle 62 entnommen werden.

Tabelle 62: Einstellungen zur Produktion von KAS-Nanopartikeln mit einer Emission bei 600 nm

Nr.	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	9	290	290	0.20	40 60	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					0.94	0.8	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min		Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min			Verweilzeit Modul 3b: 4.0 min				

Die Absorptions- sowie Emissionsspektren des Produktionslaufes sind in Abbildung 106 gezeigt. Durch Schalenwachstum resultiert eine Verschiebung des Emissionssignals von 5 nm, die Quantenausbeute steigert sich von 34% für den CdSe-Kern auf 54% für die KAS-Partikel. Das entspricht einer 1.6-fachen Steigerung der Quantenausbeute durch doppelte Umschalung der Kerne.

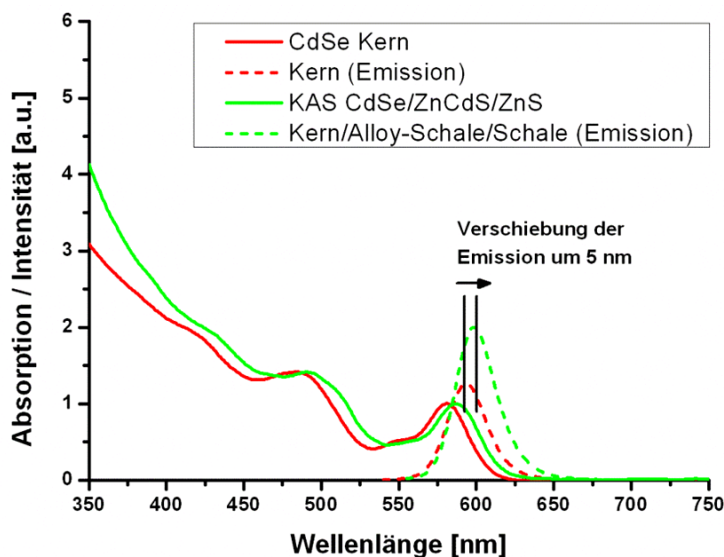


Abbildung 106: Auftragung des Absorptions- sowie Emissionsspektrums des Kerns im Vergleich zum KAS-Partikel

In Tabelle 63 sind die spektroskopischen Daten dieses Produktionslaufes gelistet. Der FWHM-Wert der Proben blieb mit 31 nm klein und die Aufarbeitungsstabilität lag bei etwa 90%, wie es auch aus den Vorversuchen zu erwarten war.

Tabelle 63: Spektroskopische Daten der Produktion von KAS-Partikeln mit einem Em.max. von 600 nm

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [µM]	Bemerkung
K	582	594	29.4	34.0	36	64	
KA	585	596	30.2	46.4	46	53	
KAS	587	599	30.7	53.7	87	32	

Zur genaueren Bestimmung der Quantenausbeute wurde diese von den Endproben und der doppelt gefällten Probe jeweils mittels der Steigungsmethode ermittelt (siehe Abschnitt 8.3.3 für Details und Rechnung). Dazu wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt, die am Absorptionsmaximum der Partikel-Probe mit einer optischen Dichte von 0.10 beginnt und dann in sieben Schritten jeweils um die Hälfte reduziert wird, also für die letzte Messprobe eine optische Dichte von 0.0016 aufwies. Für diese KAS-Partikel entspricht das einer Konzentration an Partikeln in der Küvette von etwa 0.40 µM bis 6.2 nM. In Abbildung 107 sind die erhaltenen Messwerte inklusive linearer Regression für die Probe und die Referenz und in Abbildung 108 für die entsprechende doppelt gefällte Probe gezeigt. Der y-Achsenabschnitt der Gerade ist hierbei nicht gleich null, da das Spektrometer-Rauschen nicht von jeder einzelnen Messungen subtrahiert wurde.

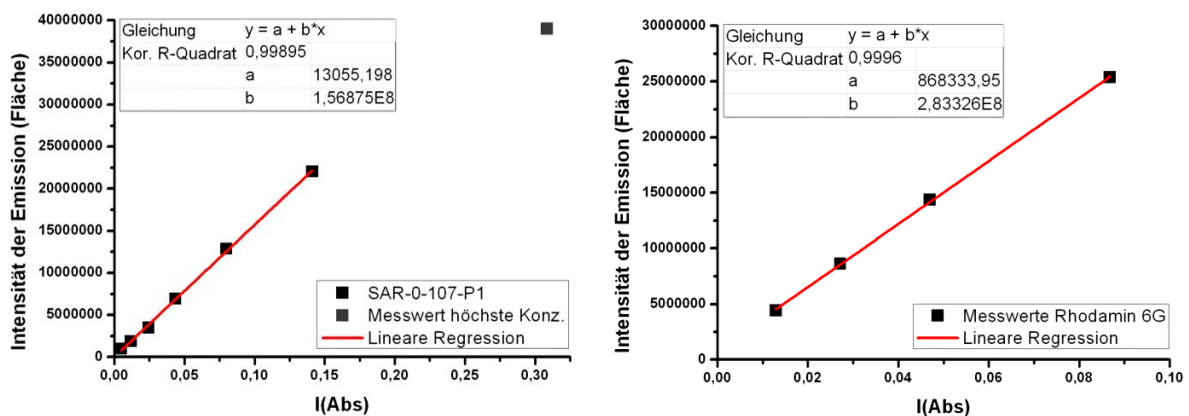


Abbildung 107: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (Synthese)

Der erhaltene Wert der Fläche für die höchste Konzentration bei der Probe wurde nicht mit zur linearen Regression herangezogen, da die Intensität des Emissionssignals hier schon sichtbar durch Effekte, wie Reabsorption der emittierten Photonen, vermindert wurde. Die durch die lineare Regression erhaltenen Steigungen werden zur Bestimmung der Quantenausbeute herangezogen:

$$QY(KAS600) = \frac{1,569E8}{2,833E8} \cdot 96\% \cdot 1,02218 = 54,3\%$$

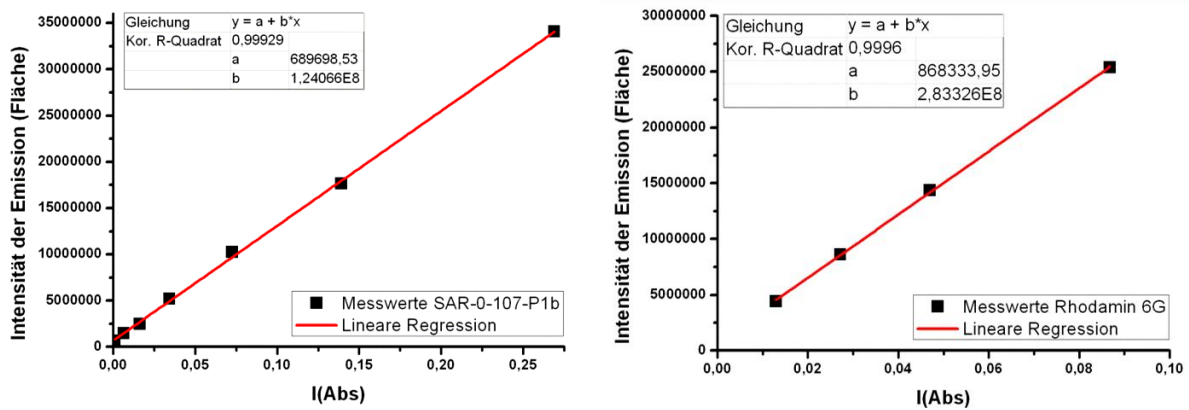


Abbildung 108: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (doppelt gefällt)

$$QY(KAS600_gefällt) = \frac{1,241E8}{2,833E8} \cdot 96\% \cdot 1,02218 = 43,0\%$$

Die Ermittlung der Quantenausbeuten mittels der Steigungsmethode ergibt eine Aufarbeitungsstabilität von 80%. Diese liegt geringfügig unter dem durch die Schnittpunktmethode ermittelten Wert (siehe Tabelle 63).

Insgesamt wurden bei dieser Produktion die in 4.2.1 definierten Anforderungen an die optischen Merkmale der Nanopartikel erfüllt, der FWHM liegt unter 35 nm, die Quantenausbeute übersteigt 50% und es wird eine hohe Aufarbeitungsstabilität erreicht.

4.2.11 Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 550 nm

Bei der Produktion von Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel mit einem Emissionsmaximum von 550 nm muss für den CdSe-Kern eine Einstellung gewählt werden, bei der Wachstum nur für eine kurze Zeit erfolgt, und zwar in der ID-Mischkammer direkt. Der Wachstumsofen wird auf eine Temperatur eingestellt (150 °C), bei der noch keine weitere Anlagerung von vorhandenen Monomeren an die CdSe-Nuklei erfolgt. Dies bedeutet weiterhin, dass in der Lösung immer noch nicht umgesetzte Cadmium-Monomere vorhanden sind. Daher werden für die Darstellung der ersten Schale nur Zink und TMSS zugegeben.

Analog zu der Betrachtung im Abschnitt 4.2.10.1 sowie 4.2.10.2 wurden Versuche für die optimalen Synthese-Einstellungen der mittleren Alloy-Schale sowie der äußeren ZnS-Schale durchgeführt. Diese werden hier nicht im Detail diskutiert. Die nach Abschnitt 10.6 im Anhang durchgeführte Bestimmung zur Ermittlung der durch die KAS-Partikel absorbierten Photonen bei niedriger Anregungswellenlänge ergibt für alle Versuche einen Wert um 85%. Es ist also damit zu rechnen, dass sich eine gewisse Anzahl an Nebenkeimen ausgebildet hat

und dieses im derzeitigen Aufbau nicht zu verhindern ist. Die genauen Einstellungen für die Produktion können der Tabelle 64 entnommen werden.

Tabelle 64: Einstellungen zur Produktion von KAS-Nanopartikeln mit einer Emission bei 550 nm

Modul 2 – Kern-Synthese					Modul 3a – erste Schale				
Nr.	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	15	290	150	0.20	00 100	1.0*	110	140
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					0.90	0.7	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min Verweilzeit Modul 3b: 4.1 min									

* Der genaue Schwefelüberschuss kann nicht angegeben werden, da nicht bekannt ist wie viel Cadmium sich zuvor noch frei in der Lösung befindet.

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass für die Produktion der KAS-Partikel mit einem Emissionsmaximum von 550 nm für die mittlere Schale eine Wachstumstemperatur von 140 °C verwendet werden konnte sowie als Menge an Schwefel in der äußeren Schale ein Zusatz von 0.7 Äquivalenten. Bei den gewählten Einstellungen war der FWHM am geringsten (32 nm im Vergleich zu 33-40 nm für die anderen Mengen), die Quantenausbeute sowie die Aufarbeitungsstabilität maximal (74% bzw. 90%). In Abbildung 109 sind die entsprechenden Spektren des Produktionslaufs dargestellt.

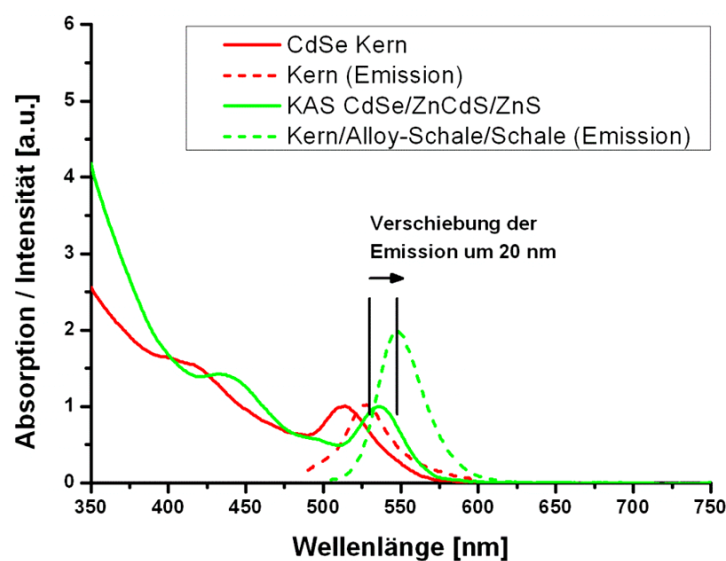


Abbildung 109: Auftragung des Absorptions- sowie Emissionsspektrums des Kerns im Vergleich zum KAS-Partikel

Bei diesen wesentlich kleineren Partikeln resultiert durch Aufwachsen der beiden Schalen eine Verschiebung der Emission um 20 nm hin zu höheren Wellenlängen. Die Quantenausbeute verdoppelt sich vom Kern ausgehend von 34 auf 71% und die Aufarbeitungsstabilität liegt bei 94%. In Tabelle 65 sind die erhaltenen spektroskopischen Daten zusammengefasst.

Tabelle 65: Spektroskopische Daten der Produktion von KAS-Partikeln mit einem Em.max. von 550 nm

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	513	528	35.1	34.4	0	65	
KA	532	543	38.5	56.7	55	60	
KAS	535	548	34.2	70.8	94	36	

Auch hier wurde die Quantenausbeute der Probe nach der Synthese sowie nach doppeltem Aufarbeiten durch die Steigungsmethode bestimmt. Die entsprechenden Auftragungen dazu sind in Abbildung 110 und Abbildung 111 einzusehen. Die erhaltenen Werte für die Quantenausbeute liegen nach dieser Methode bestimmt um gut 15 absolute Prozent höher als bei der Schnittpunktmethode, welche bei den Werten aus der Tabelle verwendet wurde. Den verlässlicheren Wert der Bestimmung stellt allerdings die Steigungsmethode dar, da zur Berechnung der Quantenausbeute insgesamt vier oder mehr Messwerte herangezogen werden und sich damit ergebende Schwankungen, die bei einem einzelnen Messwert auftreten können, heraus mitteln. Die Steigungsmethode ergibt für die KAS-Partikel direkt nach der Synthese eine Quantenausbeute von 85%.

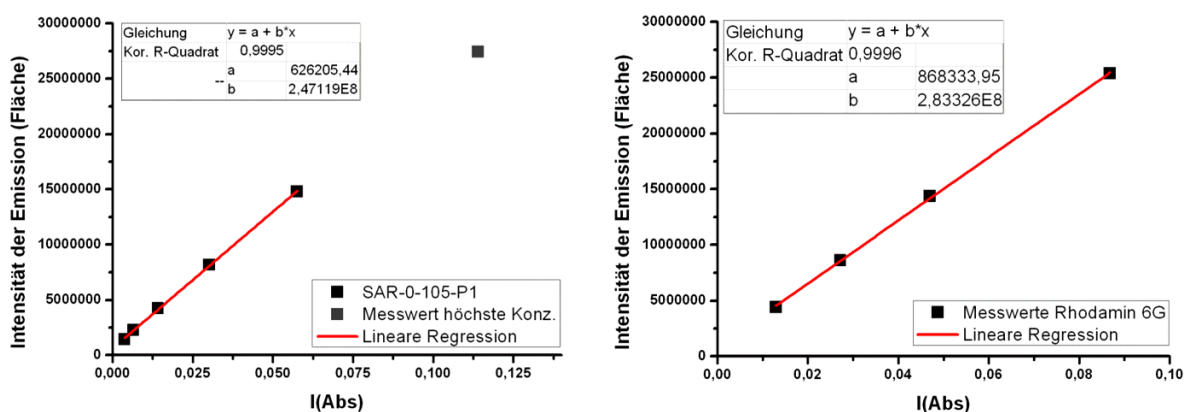


Abbildung 110: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (Synthese)

$$QY(KAS550) = \frac{2,471E8}{2,833E8} \cdot 96\% \cdot 1,02218 = 85,6\%$$

Nachfolgend gezeigt sind die entsprechenden Auftragungen für die doppelt gefällte Probe. Aus den beiden berechneten Werten für die Quantenausbeute ergibt sich eine Aufarbeitungsstabilität von 95%, welche gut mit dem erhaltenen Wert aus der Schnittpunktmethode übereinstimmt.

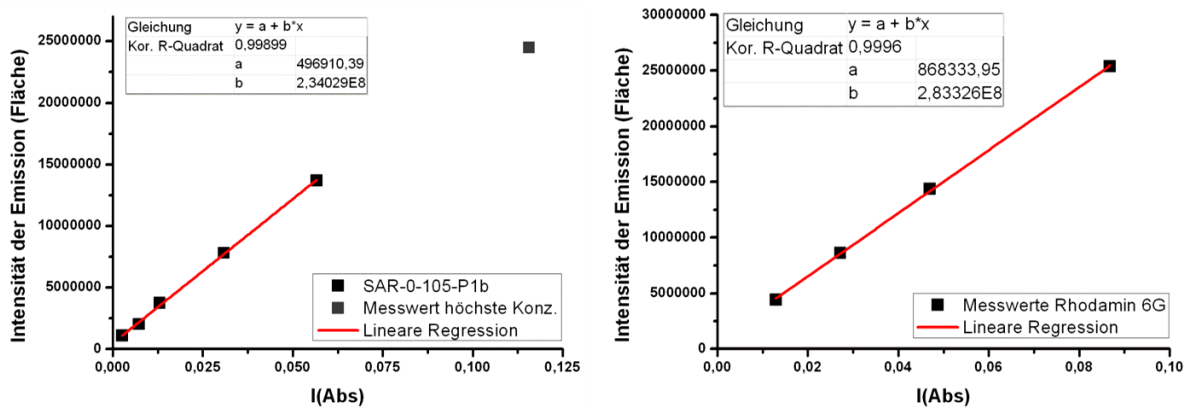


Abbildung 111: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (doppelt gefällt)

$$QY(KAS_gef\ddot{a}llt) = \frac{2.340E8}{2.833E8} \cdot 96\% \cdot 1.02218 = 81.1\%$$

Insgesamt konnten auch bei dieser Produktion die definierten Anforderungen an die optischen Merkmale der Nanopartikel erfüllt werden, der FWHM liegt unter 35 nm, die Quantenausbeute übersteigt 50% und die KAS-Partikel zeigen eine hohe Aufarbeitungsstabilität.

4.2.12 Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 575 nm

Für die Produktion der Kern/Alloy-Schale/Schale-Nanopartikel mit einem Emissionsmaximum von 575 nm wurden in den durchgeführten Voruntersuchungen für die Alloy-Schale eine optimale Wachstumstemperatur von 120 °C bei einem Vorstufenfluss von 0.3 mL/min erhalten. Bei der äußeren Schale ergab sich der beste Kompromiss für die Zugabe-Menge an Schwefel ebenfalls ein Zusatz von 0.7 Äquivalenten. Für die Versuchsreihe der unterschiedlichen Schwefel-Menge ergab sich unerwartet ein geringer Wert von nur 65% für den Anteil der durch die KAS-Partikel absorbierten Photonen bei niedriger Anregungswellenlänge. Dieses ist nicht erklärbar, deckt sich aber gut mit der noch folgenden Betrachtung der TEM Aufnahmen (Abschnitt 4.2.15).

Die zur Produktion verwendeten Einstellungen sind in Tabelle 66 gezeigt.

Tabelle 66: Übersicht der Einstellungen am Flussreaktor zur Voruntersuchung der KAS-Produktion

Modul 2 – Kern-Synthese					Modul 3a – erste Schale				
Nr.	Fluss [mL/min]	Se: Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	10	290	215	0.30	40 60	1.0	110	120
Modul 3b – äußere Schale									
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					0.90	0.7	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min					Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min				
					Verweilzeit Modul 3b: 4.1 min				

In Abbildung 112 sind die Absorptions- sowie Emissionsspektren des Kerns und des dargestellten Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikels aufgetragen. Durch Aufwachsen der Alloy- sowie der ZnS-Schale resultiert eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 14 nm in Richtung höherer Wellenlänge.

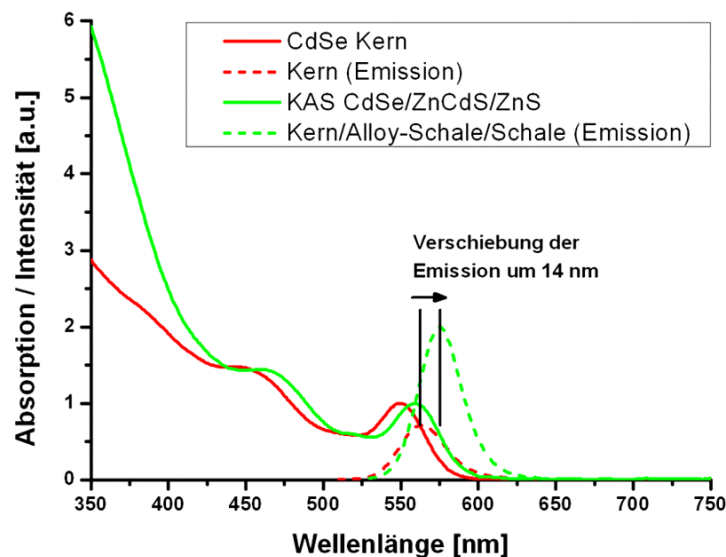


Abbildung 112: Auftragung des Absorptions- sowie Emissionsspektrums des Kerns im Vergleich zum KAS-Partikel

Die Quantenausbeute des KAS-Partikels ist im Vergleich zum CdSe-Kern fast drei Mal so hoch, sie steigt von 23 auf 61%, der FWHM liegt bei 33 nm und die Aufarbeitungsstabilität bei 85%. Insgesamt zeigen die erhaltenen Daten ein erfolgreiches Aufwachsen einer passivierenden anorganischen Schale.

Tabelle 67: Spektroskopische Daten der Produktion von KAS-Partikeln mit einem Em.max. von 575 nm

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	549	562	34.6	22.8	5	89	
KA	559	574	32.8	32.0	73	56	
KAS	559	576	32.8	61.0	85	38	

Die Bestimmung der Quantenausbeute mittels Steigungsmethode erfolgt in der Abbildung 113 sowie Abbildung 114.

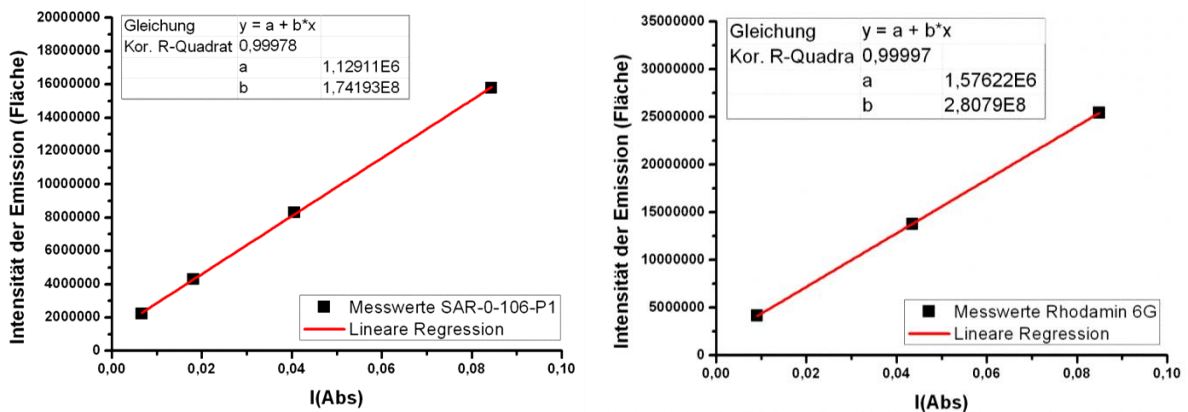


Abbildung 113: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (Synthese)

$$QY(KAS575) = \frac{1.742E8}{2.808E8} \cdot 96\% \cdot \frac{1.375^2}{1.360^2} = 60.9\%$$

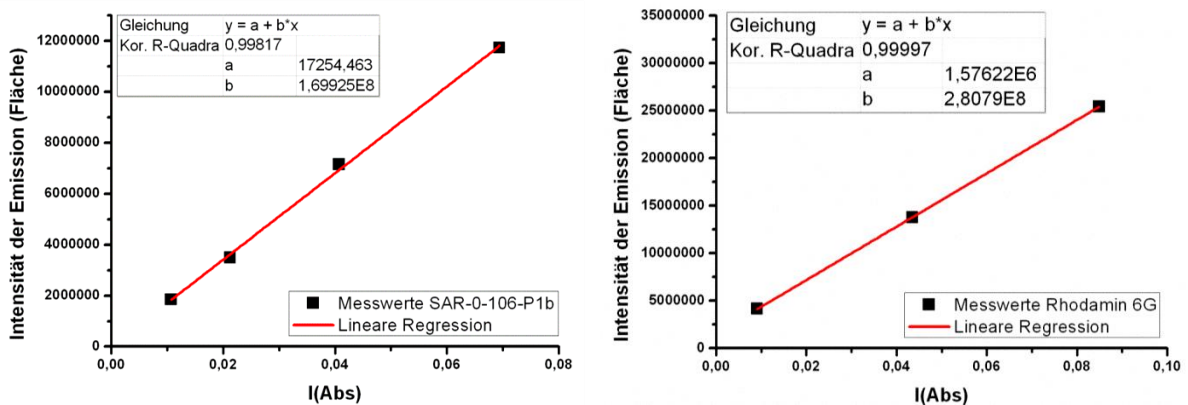


Abbildung 114: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (doppelt gefällt)

$$QY(KAS575_gefällt) = \frac{1.699E8}{2.808E8} \cdot 96\% \cdot \frac{1.375^2}{1.360^2} = 59.4\%$$

Die Ermittlung der Quantenausbeuten mittels der Steigungsmethode ergibt eine Aufarbeitungsstabilität von 98% und liegt damit um einiges höher, als mit der Schnittpunktmethode bestimmt. Die absolute Quantenausbeute stimmt mit dem vorher erhaltenen Wert gut überein.

Auch die Produktion von Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln mit einem Emissionsmaximum bei 575 nm lieferte ein Partikel-System, welches den definierten Anforderungen entspricht.

4.2.13 Produktion von KAS-Partikeln mit einer Emission von 625 nm

Abschließend wurde ein Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel mit einer Emissionswellenlänge von 625 nm dargestellt. Zum Erreichen dieser Eigenschaft muss mit einem relativ großen CdSe-Kern begonnen werden, da durch Aufbringen der Schalen nur mit einer geringen Verschiebung der Übergänge zu rechnen ist. Daher wurde zur Darstellung eines Kerns mit einem Emissionsmaximum bei 615 nm das Selen- zu Cadmium-Verhältnis herabgesetzt, wodurch größere CdSe-Kerne gebildet werden (vgl. Abschnitt 4.1.4.1.3). Die anschließend durchgeführten Versuche zur Einstufung der Kern/Alloy-Schale-Zwischenstufe sowie des Wachstums der äußeren Schale haben eine Wachstumstemperatur von 120 °C sowie ein Vorstufenfluss von 0.3 mL/min für die Alloy-Schale ergeben und einen Zusatz an Schwefel von 0.9 Äquivalenten. Insgesamt werden bei der Voruntersuchung KAS-Partikel erhalten, die etwa 90% der Photonen absorbieren, welche bei niedriger Anregungswellenlänge eingestrahlt werden. In Tabelle 68 sind gewählten Einstellungen zusammengefasst.

Tabelle 68: Übersicht der Einstellungen am Flussreaktor zur Voruntersuchung der KAS-Produktion

	Modul 2 – Kern-Synthese				Modul 3a – erste Schale				
Nr.	Fluss [mL/min]	Se:Cd	T MK1 [°C]	T WO1 [°C]	Fluss [mL/min]	Verh. Cd Zn	eq S	T MK2 [°C]	T WO2 [°C]
-K/-KA	0.85	4	290	290	0.30	30 70	1.0	110	120
					Modul 3b – äußere Schale				
					Fluss [mL/min]	eq S	T MK3 [°C]	T WO 3.1 [°C]	T WO 3.2 [°C]
					1.07	0.9	100	125	125
Verweilzeit Modul 2: 2.0 min Verweilzeit Modul 3a: 3.9 min Verweilzeit Modul 3b: 3.7 min									

Durch den geringen Überschuss an Selen während der Kern-Synthese verbreitert sich das Absorptions- sowie Emissionsmaximum des Kerns erheblich. In Abbildung 115 sind die entsprechenden Absorptions- sowie Emissionsspektren des Kerns und des Endprodukts dargestellt.

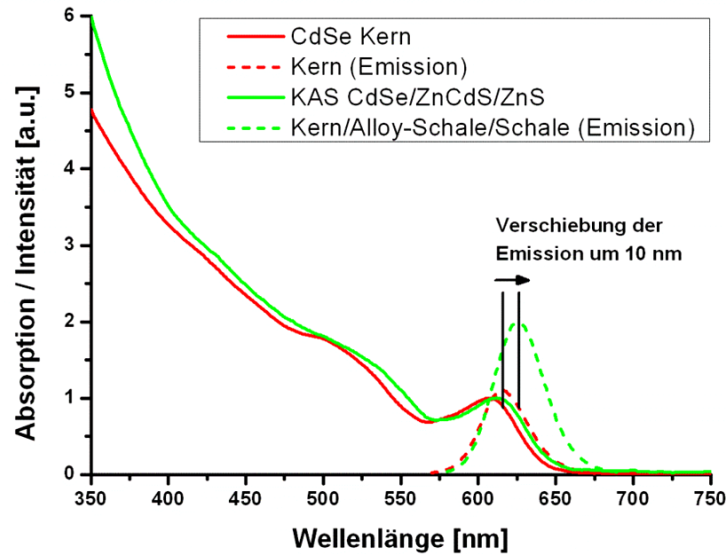


Abbildung 115: Auftragung des Absorptions- sowie Emissionsspektrums des Kerns im Vergleich zum KAS-Partikel

Durch Aufwachsen der beiden Schalen resultiert eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 10 nm und die Quantenausbeute wird von 16 auf 33% verdoppelt. Der FWHM der dargestellten Partikel liegt mit 38 nm über dem definierten Maximalwert von 35 nm. Die Aufarbeitungsstabilität hingegen liegt mit 93% auf einem hohen Niveau. In Tabelle 69 können die spektroskopischen Daten eingesehen werden.

Tabelle 69: Spektroskopische Daten der Produktion von KAS-Partikeln mit einem Em.max. von 625 nm

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
K	607	616	35.9	16.4	59	60	
KA	612	623	39.2	31.1	55	39	
KAS	613	626	38.3	32.8	93	23	

Die Bestimmung der Quantenausbeute mittels Steigungsmethode erfolgt in der Abbildung 116 sowie Abbildung 117.

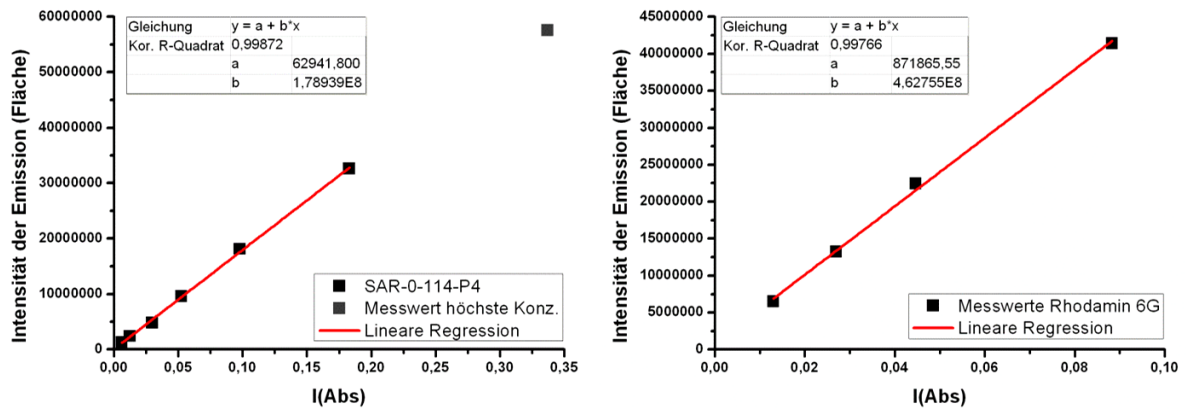


Abbildung 116: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (Synthese)

$$QY(KAS625) = \frac{1.789E8}{4.628E8} \cdot 96\% \cdot \frac{1.375^2}{1.360^2} = 37.9\%$$

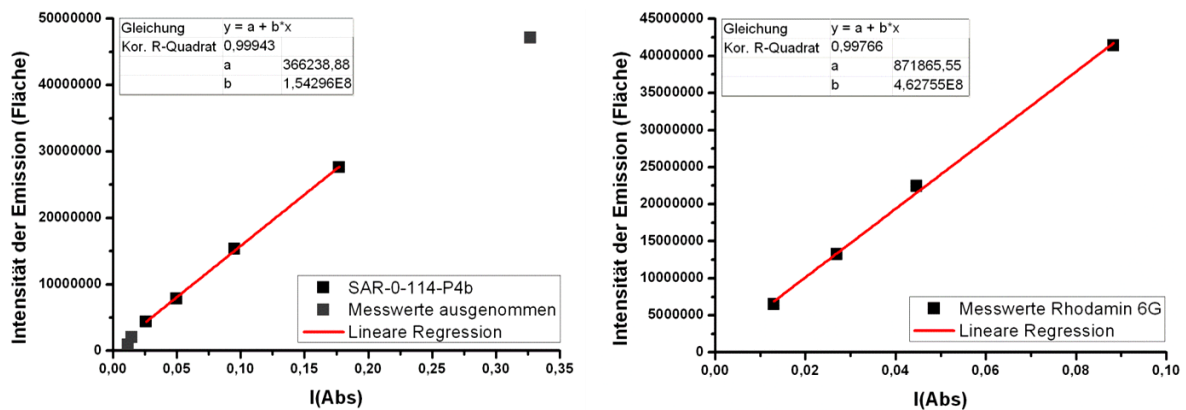


Abbildung 117: Auftragungen zur Bestimmung der Quantenausbeute nach der Steigungsmethode (doppelt gefällt)

$$QY(KAS625_gefällt) = \frac{1.543E8}{4.628E8} \cdot 96\% \cdot \frac{1.375^2}{1.360^2} = 32.7\%$$

Die Ermittlung der Quantenausbeuten mittels der Steigungsmethode ergibt eine Aufarbeitungsstabilität von 86% und liegt damit etwas niedriger, als mit der Schnittpunktmethode bestimmt. Der absolute Wert für die Quantenausbeute liegt mit 38% etwas höher als bei der direkten Messung gegen Rhodamin 6G.

Bei diesem KAS-Partikel mit einer Emissionswellenlänge von 625 nm konnten die definierten Zielparameter nicht erreicht werden. Die Quantenausbeute liegt deutlich unter 50% und auch der FWHM übersteigt die 35 nm wesentlich. Es konnte auch hier wieder gezeigt werden, dass der zur Synthese verwendete Kern einen erheblichen Einfluss auf das resultierende Endprodukt zeigt.

4.2.14 Produktion von KAS-Partikeln aus dem Flussreaktor

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Darstellung von Kern/Alloy-Schale/Schale-Systemen in einem Emissionsbereich von 550 bis 625 nm mit dem kontinuierlichen Flusssystem möglich war. Durch Optimierung der Wachstumstemperatur, Flussgeschwindigkeiten, Vorstufensynthese und Schwefel-Zusatz konnte die Quantenausbeute des doppelt umschalten Kerns – abhängig von der Wellenlänge der Emission – auf 40-85% gesteigert werden. Nur bei dem Partikel-System mit einem Emissionsmaximum bei höherer Wellenlänge (625 nm) konnten die in Abschnitt 4.2.1 definierten Mindestanforderungen nicht erreicht werden.

In Abbildung 118 sind die Absorptions- sowie Emissionsspektren der dargestellten KAS-Partikel aus den Produktionen im Flussreaktor nochmal zusammenfassend dargestellt.

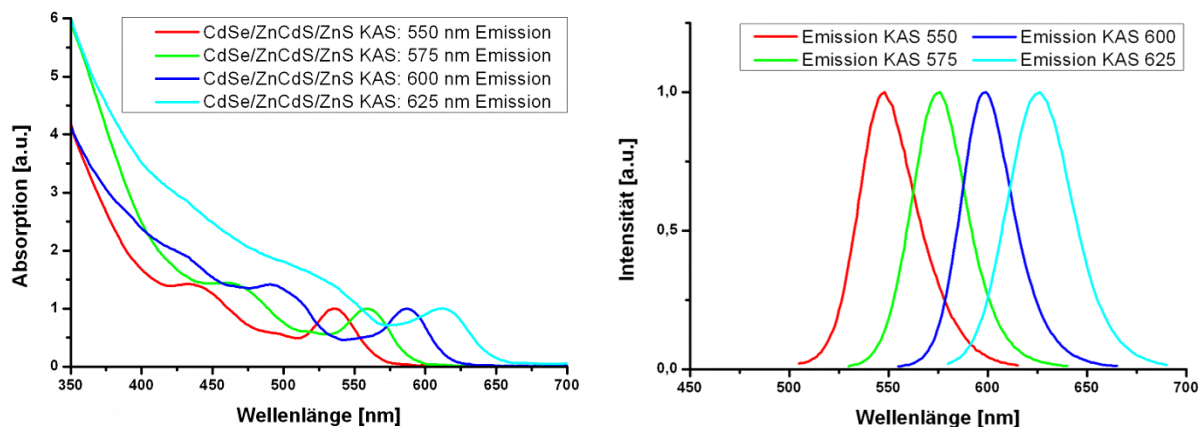


Abbildung 118: Darstellung der Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) der Produktionsläufe im kontinuierlichen Flussreaktor

Die Bandbreite an mit Hilfe des kontinuierlichen Flusssystems erreichbaren Emissionsfarben ist in Abbildung 119 dargestellt. In der linken Spalte befinden sich verdünnte Proben der CdSe-Kerne, die dann durch Umhüllung mit anorganischem Material in die rechts abgebildeten KAS-Partikel umgesetzt wurden.

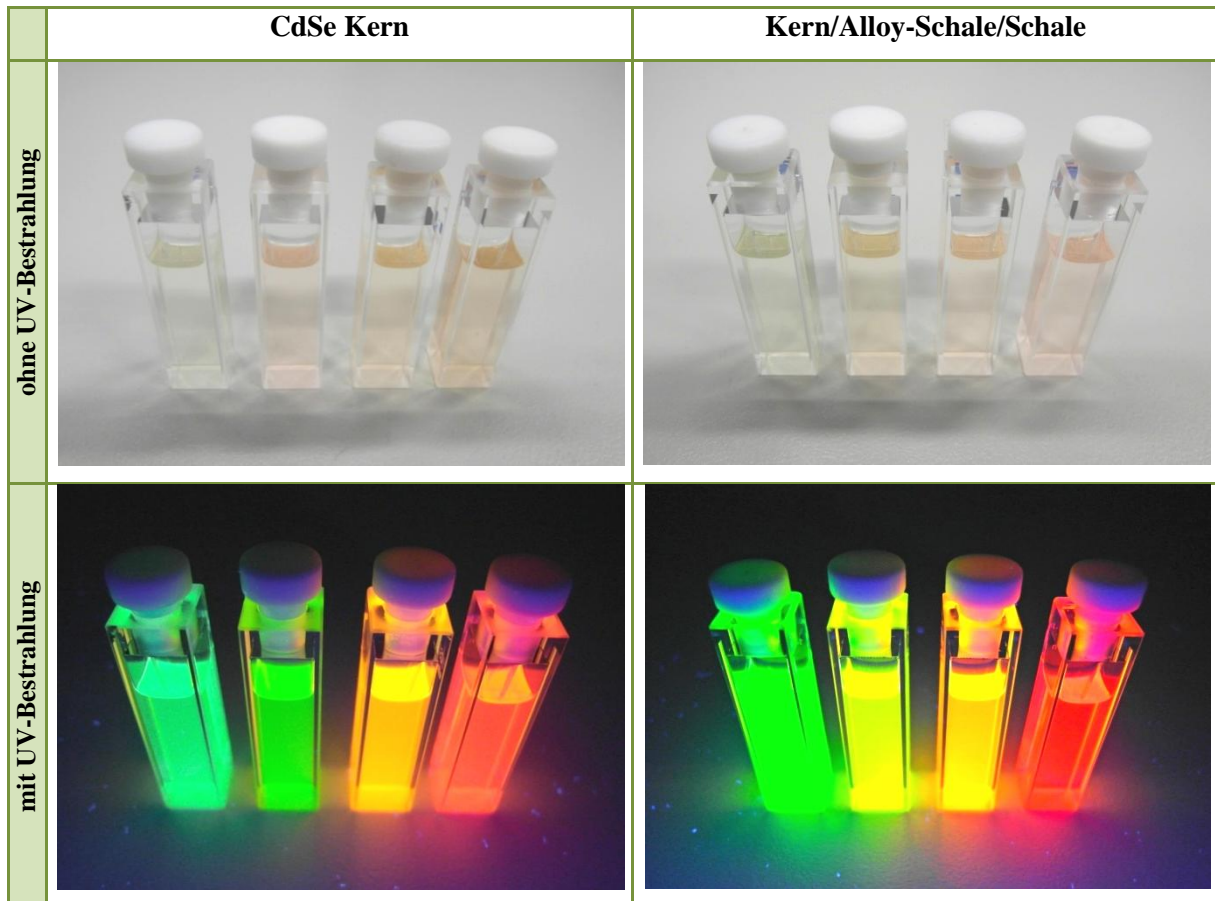


Abbildung 119: CdSe-Kern- sowie daraus resultierende KAS-Partikel ohne und mit UV-Bestrahlung

4.2.15 Charakterisierung der KAS Produktionen mittels TEM

Die produzierten Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel wurden anschließend mittels Transmissionselektronenmikroskopie genauer charakterisiert, um unter anderem eine Abschätzung darüber zu erhalten wie dick die Schale aufgewachsen wurde und welche Form die Partikel besitzen. Die nachfolgenden TEM-Aufnahmen stellen jeweils die Entwicklung vom Kern über das Kern/Alloy-Schale- hin zum KAS-System dar und sind in Reihenfolge mit steigender Emissionswellenlänge des Endprodukts geordnet.

Unter der Annahme, dass die Schalenmaterialien in der gleichen Kristallstruktur auf der Oberfläche des CdSe-Kerns abgeschieden werden, beträgt die einfache Dicke einer Monolage an Schale 0,3 nm. Dies ergibt sich aus der Hälfte des Wertes für die Gitterkonstante von makroskopischem Material in der Zinkblende-Struktur.^[131]

Für das KAS-Produkt mit einer Emissionswellenlänge von 550 nm sind die entsprechenden TEM-Aufnahmen in Abbildung 120 wiedergegeben.

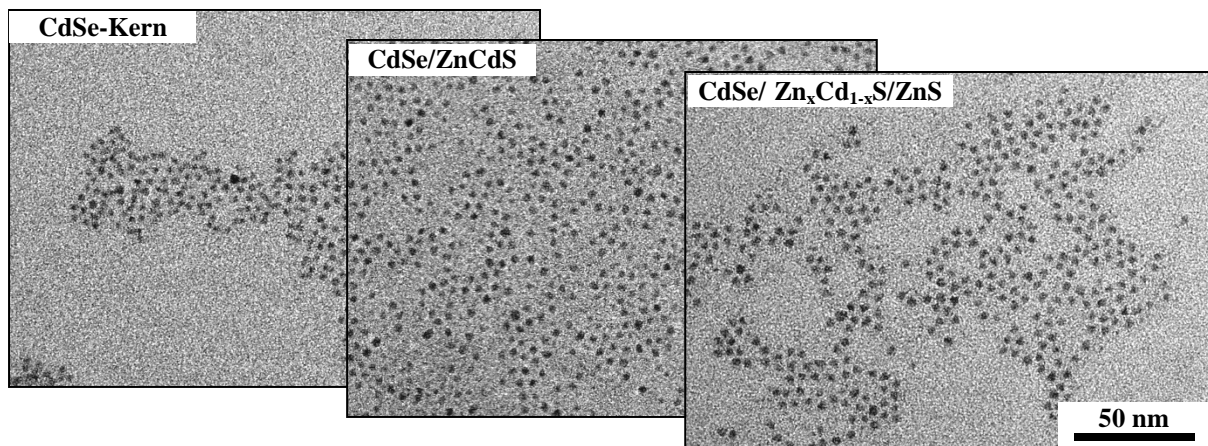


Abbildung 120: TEM-Aufnahmen des Kerns (links), Kern/Alloy-Schale- (mitte) sowie KAS-Partikels (rechts) mit der Emissionswellenlänge von 550 nm

Es handelt sich hierbei um relativ kleine Partikel, die im TEM einen schlechten Kontrast aufweisen. Von links nach rechts zeigen die Partikel aber einen deutlicheren Kontrast, was an der Zunahme ihrer Größe von 3.2 auf 4.1 nm im Durchmesser liegt. Von jeder Probe wurde der Durchmesser von mindestens 150 Teilchen durch Einfassung des Partikels in einen Kreis bestimmt. In Tabelle 70 sind die erhaltenen Daten zusammengefasst.

Tabelle 70: Zusammenfassung der Messdaten aus der TEM-Analyse zum Durchmesser der Partikel

Probe	Partikel-Durchmesser	Monolagen Schale
CdSe Kern	3.2 ± 0.3 nm	--
CdSe/Zn_xCd_{1-x}S Kern/Alloy-Schale	3.6 ± 0.3 nm	0.7 ML Zn _x Cd _{1-x} S
Kern/Alloy-Schale/Schale	4.1 ± 0.3 nm	0.8 ML ZnS
		<i>gesamt 1.5 ML</i>

Insgesamt konnten um die kleinen CdSe-Kerne mit einem Durchmesser von 3.2 nm erfolgreich 1.5 Monolagen an Alloy- sowie ZnS-Schale aufgewachsen werden. Die von den Kern/Alloy-Schale-Partikeln erhaltenen Aufnahmen zeigten oft eine größere Separierung der Partikel und auch eine gleichmäßige Anordnung der Partikel auf dem TEM-Netz bleibt hier aus.

Für das KAS-Produkt mit einer Emissionswellenlänge von 575 nm wurden folgende Ergebnisse erhalten:

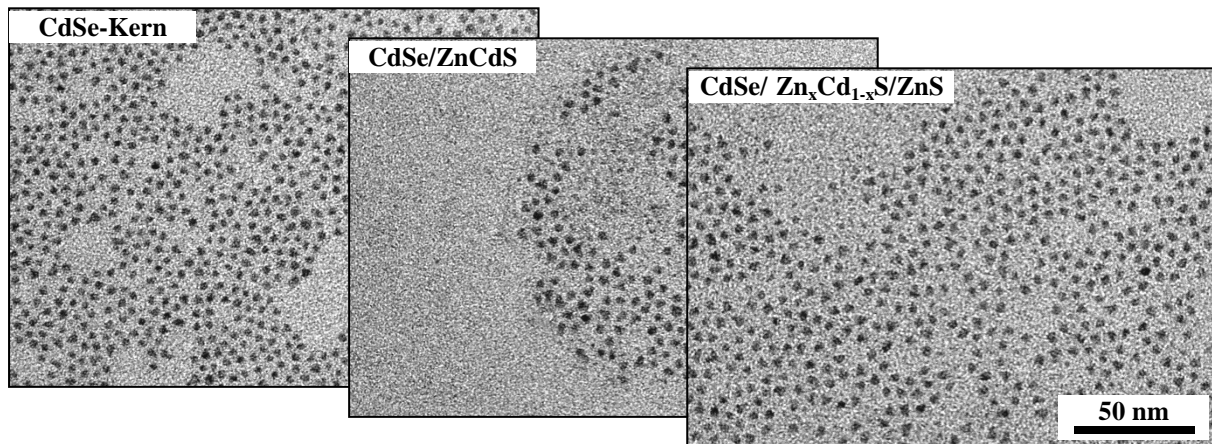


Abbildung 121: TEM-Aufnahmen des Kerns (links), Kern/Alloy-Schale- (Mitte) sowie KAS-Partikels (rechts) mit der Emissionswellenlänge von 575 nm

Die TEM-Bilder der Produktionsreihe zur Darstellung der bei 575 nm emittierenden KAS-Partikel zeigen schon in der Synthese der ersten Zwischenschale Anzeichen von kleinen Partikeln, die separat vorliegen. Die Partikel werden in ihrer Form etwas ungleichmäßiger, sind aber grundsätzlich sphärischer Form. Diese Tendenz bestätigt sich auch in der Aufnahme der Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel. Hier sind direkt angrenzend Ansammlungen von wesentlich kleineren Teilchen zu erkennen. Aus Tabelle 71 lässt sich entnehmen, dass das Aufwachsen der äußeren Schale keinen Einfluss auf die Partikel-Größe hat. Die zugegebenen Vorstufen-Moleküle haben also eher neue, kleinere Partikel gebildet, die in dieser elektronenmikroskopischen Charakterisierung sichtbar werden.

Tabelle 71: Zusammenfassung der Messdaten aus der TEM-Analyse zum Durchmesser der Partikel

Probe	Partikel-Durchmesser	Monolagen Schale
CdSe Kern	4.3 ± 0.4 nm	--
CdSe/Zn_xCd_{1-x}S Kern/Alloy-Schale	4.8 ± 0.4 nm	0.8 ML Zn _x Cd _{1-x} S
Kern/Alloy-Schale/Schale	4.7 ± 0.4 nm	kein Zuwachs
		<i>gesamt 0.8 ML</i>

Die Charakterisierung hat ergeben, dass nur die erste Schale mit 0.8 Monolagen erfolgreich aufgewachsen ist. Bei der Endprobe ist kein Größenzuwachs erkennbar und auch in der Abbildung 122 ist deutlich zu erkennen, dass neben den großen Partikeln ein Film an kleinen Partikeln vorliegt. Es ist daher anzunehmen, dass im letzten Schritt des Prozesses die

entsprechenden reaktiven Vorstufen eher eigenständige, neue Partikel gebildet haben, anstatt auf die bestehenden Kern/Alloy-Schale-Partikel aufzuwachsen.

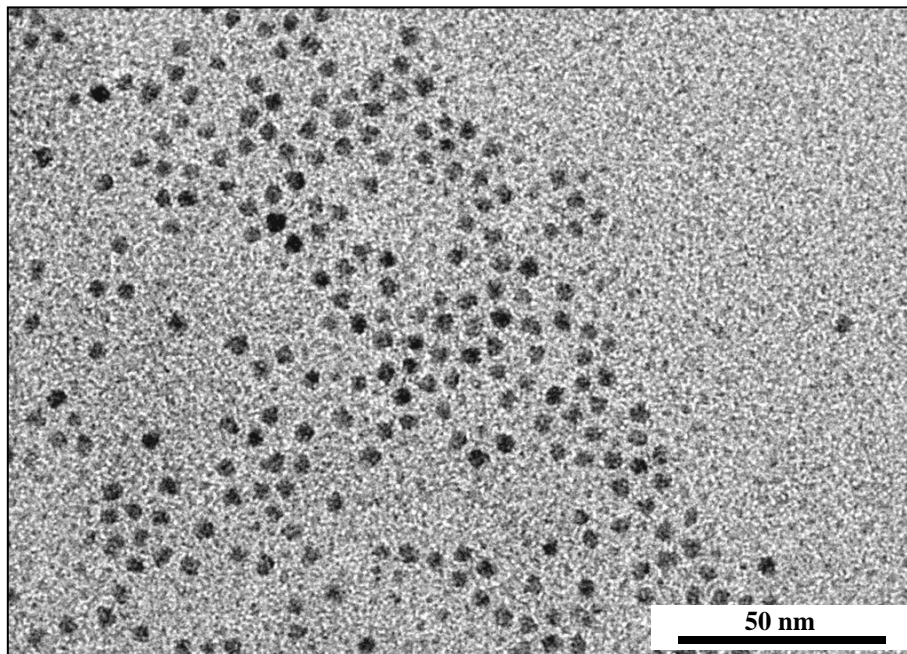


Abbildung 122: TEM-Aufnahme, die sowohl gewollte, große Partikel, als auch einen Film aus wesentlich kleineren Partikeln zeigt

Die spektroskopisch erhaltenen Werte ließen auf so ein Verhalten keinen Rückschluss, da sich sowohl die Quantenausbeute als auch die Aufarbeitungsstabilität vom Kern über das Kern/Alloy-Schale- hin zum Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel stetig verbessert hatten. Auch ist kein Grund zu erkennen, weshalb bei diesem speziellen System ein Wachstum gehindert ist, da sich die Zusammensetzung der Oberfläche nicht grundlegend von den anderen Systemen unterscheiden sollte.

Im Vergleich dazu lieferte die TEM-Auswertung (nicht gezeigt) für eine Synthese basierend auf einem CdSe-Kern, der unter 27-fachem Selenüberschuss dargestellt wurde, ein Wachstum von Alloy- sowie ZnS-Schale von 0.4 bzw. 0.6 nm im Durchmesser der Partikel-Größe. Das entspricht einer Ausbildung von etwa 0.7 Monolagen Alloy- und einer Monolage an Zinksulfid-Schale. Diese Partikel sind nach zweimaligem Aufarbeiten aber instabil und setzen sich innerhalb weniger Tage als Film ab (vgl. Abschnitt 4.2.8.5).

Das in Abbildung 121 dargestellte TEM-Bild für die Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel wurde nach gröbenselektiver Aufreinigung der Probe erhalten. Dazu wurde die Reaktionslösung durch geringe, ähnlich einer Titration durchgeführte Zugabe an Fällungsmittel stufenweise gefällt. Die größeren Partikel besitzen eine höhere Van-der-Waals

Anziehung und fallen daher tendenziell früher aus als die kleineren.^[71,113] In dem TEM-Bild sind daher im Vergleich zur Abbildung 122 wesentlich weniger kleine Partikel im Hintergrund erkennbar.

Im Gegensatz zu den anderen Systemen zeigen diese Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln in der Photostabilität (siehe Abschnitt 4.2.16.2) ein größeres Absinken der Quantenausbeute nach 14 Stunden Bestrahlung mit 380 nm, also energiereichem Licht, auf 50 rel%. Dies ist sicherlich dadurch zu erklären, dass eine endgültige Passivierung durch eine erfolgreich ausgebildete äußere ZnS-Schale bei diesem System nicht erfolgt ist. Auch zeigte die Analyse bei hoch-energetischer Anregung der Probe mit Licht, dass nur ein relativ geringer Anteil der eingestrahnten Photonen (65%) durch die eigentlichen KAS-Partikel absorbiert wurde, während der Rest durch die vermeintlich gebildeten, kleineren Nebenkeime aufgenommen wurde (siehe Abschnitt 4.2.12).

Für das KAS-Produkt mit einer Emissionswellenlänge von 600 nm sind die entsprechenden Aufnahmen der elektronenmikroskopischen Charakterisierung in Abbildung 123 gezeigt. Die Partikel besitzen auf Grund des größeren Durchmessers einen erhöhten Kontrast und sind daher gut darstellbar.

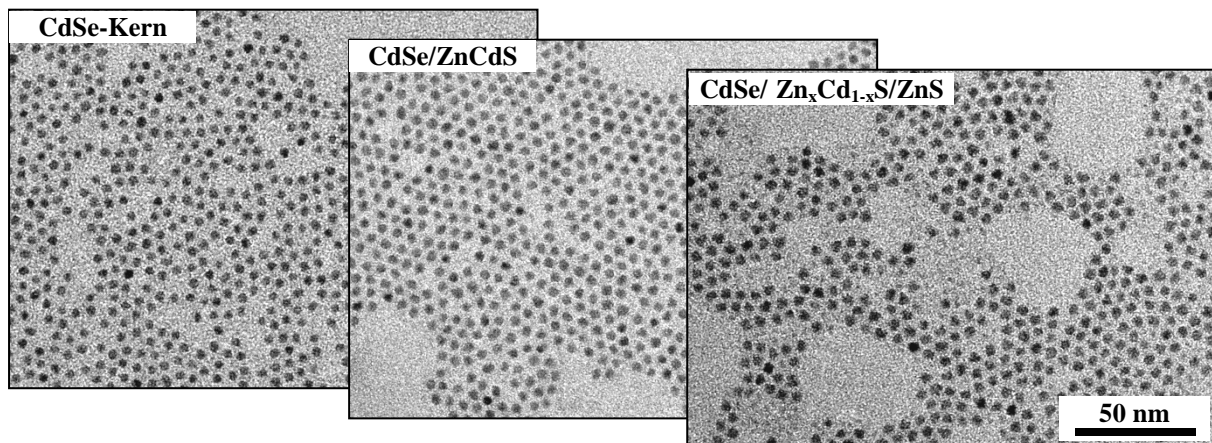


Abbildung 123: TEM-Aufnahmen des Kerns (links), Kern/Alloy-Schale- (mitte) sowie KAS-Partikels (rechts) mit der Emissionswellenlänge von 600 nm

Die sphärische Form der Partikel ist bei den CdSe-Kernen sowie den Kern/Alloy-Schale-Partikeln gut erkennbar. Die KAS-Teilchen sind zwar grundsätzlich auch noch als sphärisch anzusehen, zeigen aber doch schon erhebliche Unregelmäßigkeiten in ihrer Form auf. Auch

werden hier einige kleinere Partikel festgestellt. In Tabelle 72 werden die einzelnen Partikel-Größen der Synthesestufen analysiert.

Tabelle 72: Zusammenfassung der Messdaten aus der TEM-Analyse zum Durchmesser der Partikel

Probe	Partikel-Durchmesser	Monolagen Schale
CdSe Kern	4.1 ± 0.3 nm	--
CdSe/Zn_xCd_{1-x}S Kern/Alloy-Schale	4.6 ± 0.3 nm	0.8 ML Zn _x Cd _{1-x} S
Kern/Alloy-Schale/Schale	5.2 ± 0.3 nm	1.0 ML ZnS
		<i>gesamt 1.8 ML</i>

Bei den Partikeln mit einem Emissionsmaximum von 600 nm kann ein Aufwachsen von 1.8 Monolagen an Schale beobachtet werden. In beiden Schritten des Schalenwachstums ist eine Zunahme des Partikel-Durchmessers von 0.5 bzw. 0.6 nm erkennbar. Damit ist die Dicke der aufgewachsenen Schale mit dem Partikel-System der Emission von 550 nm vergleichbar.

Abschließend erfolgt die Diskussion der elektronenmikroskopischen Charakterisierung der KAS-Partikel mit einem Emissionsmaximum von 625 nm.

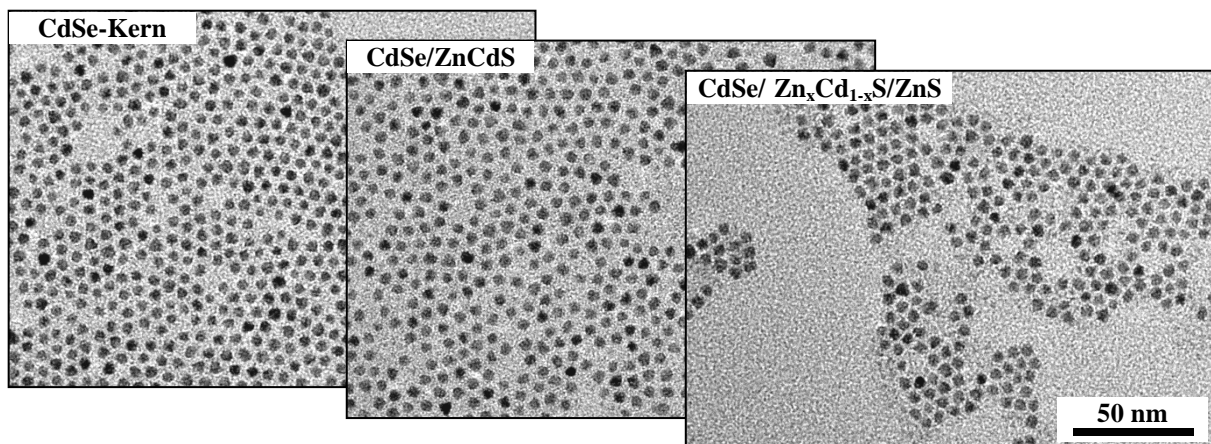


Abbildung 124: TEM-Aufnahmen des Kerns (links), Kern/Alloy-Schale- (mitte) sowie KAS-Partikels (rechts) mit der Emissionswellenlänge von 625 nm

Abbildung 124 zeigt dabei die sphärische Form der Partikel, wobei schon beim CdSe-Kern eine gewisse Größenverteilung erkennbar ist. Der Zuwachs im Durchmesser der Partikel beträgt 0.4 nm für die erste Schale sowie 0.3 nm für die äußere Schale. Insgesamt haben die CdSe-Kerne einen Durchmesser von 5.0 nm und die Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel sind 5.7 nm groß. Tabelle 73 fasst diese Daten nochmal zusammen. Insgesamt konnte ein Wachstum von 1.2 Monolagen Schale erzielt werden. Auf Grund der begrenzten Menge an Vorstufen, die ohne das Risiko einer Nebenkeim-Bildung hinzugefügt werden konnten, ist es

plausibel, dass die maximal mögliche Schalendicke mit größer werdendem Kern abnimmt. Das auf Partikel aufzuwachsene Volumen an Schale steigt mit der Potenz drei des Partikel-Radius an und erklärt damit, weshalb auf einen kleineren Kern bei gleicher Zugabe an Vorstufen mehr Schale aufwachsen kann als bei einem großen.

Tabelle 73: Zusammenfassung der Messdaten aus der TEM-Analyse zum Durchmesser der Partikel

Probe	Partikel-Durchmesser	Monolagen Schale
CdSe Kern	5.0 ± 0.4 nm	--
CdSe/Zn_xCd_{1-x}S Kern/Alloy-Schale	5.4 ± 0.3 nm	0.7 ML Zn _x Cd _{1-x} S
Kern/Alloy-Schale/Schale	5.7 ± 0.4 nm	0.5 ML ZnS
		<i>gesamt 1.2 ML</i>

Die TEM-Charakterisierung der KAS-Produkte hat ergeben, dass mit dem derzeitigen Aufbau des Flussystems unter Vermeidung der Nebenkeim-Bildung nur ein Schalenwachstum bis zu einer Gesamtdicke von 1.8 Monolagen möglich ist. Zum Erreichen einer optimalen Passivierung gegenüber äußerer Einflüsse scheint diese Gesamtschalendicke eher gering. In der klassischen Kolbensynthese (siehe Abschnitt 4.2.16.3) werden im Schnitt 3.0 bis 3.5 Monolagen an Schale um den CdSe-Kern aufgewachsen. Im Vergleich zur Synthese im Reaktor werden im Kolben dabei aber CdSe-Kerne in der Wurtzit-Kristallstruktur verwendet und mit Schalenmaterial umhüllt.

Shin et al. haben für Zinkblende-basierte Systeme gezeigt, dass eine hinreichende Stabilisierung der Partikel und einhergehend damit ein geringer Verlust an Quantenausbeute beim Transfer ins wässrige Medium erst mit jeweils zwei Monolagen an CdS- sowie ZnS-Schale erfolgt.^[132] Gleichzeitig wird aber auch festgehalten, dass das Wachstum einer anorganischen Schale um CdSe-Kerne in der Zinkblende-Struktur ein gleichmäßigeres Ergebnis liefern sollte, da das Schalen-Wachstum bei Wurtzit-Kristallen entlang der c-Achse kinetisch favorisiert wird.^[21] Dies kann mit den obigen TEM-Aufnahmen im Vergleich zu den Aufnahmen der im Kolben dargestellten KSS-Systeme aus Abschnitt 4.2.16.3 gut gezeigt werden. Bei der Kolbensynthese entsteht eine große Anzahl verschiedener Größen, die aber nicht zu einer Verbreiterung des Emissionssignals führen müssen, sofern die Dicke der äußeren ZnS-Schale den Variationsgrund für die Größe darstellt.

Die nachfolgenden Charakterisierungen der Lager- sowie Photostabilität werden vorhandene Stabilitätsunterschiede der im kontinuierlichen Fluss dargestellten Partikel gegenüber den klassischen aufzeigen, sofern Differenzen festzustellen sind.

4.2.16 Vergleich der Stabilität sowie Reproduzierbarkeit Reaktor / Kolben

4.2.16.1 Lagerstabilität der im Reaktor produzierten KAS-Partikel

Ziel dieser Untersuchung der Synthese Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln in einem kontinuierlich betriebenen Flusssystem ist das Anbieten, der Verkauf und die Verwendung dieser Partikel in technischen Bereichen. Dafür ist die Angabe einer Lagerstabilität unabdingbar und stellt einen wichtigen Parameter da. Um einen Anhaltspunkt bezüglich dieser Lagerstabilität zu erhalten, wurden die etwa 30-40 μM Lösungen in Hexan nach dem Aufarbeiten jeweils nach einer Woche und einem Monat erneut vermessen. Die Lösungen wurden dazu in Glasgefäßen unter Lichtausschluss aufbewahrt. Sie befinden sich unter Luft und bei Raumtemperatur. Die Messlösungen wurden jedes Mal frisch präpariert. In Tabelle 74 sind die erhaltenen Werte für das Emissionsmaximum sowie die Quantenausbeute dokumentiert.

Tabelle 74: Messdaten zur Lagerstabilität der KAS-Partikel-Produktion

Zeit	Eigenschaft	550 nm KAS-Partikel	575 nm KAS-Partikel	600 nm KAS-Partikel	625 nm KAS-Partikel
Tag 0	Em.max. [nm]	548	575	598	626
	QA [%]	81.1	59.4	43.0	32.7
nach einer Woche	Em.max. [nm]	548	575	600	626
	QA [%]	78.2	45.9	43.7	34.8
nach einem Monat	Em.max. [nm]	550	578	599	626
	QA [%]	78.4	40.4	33.4	34.3
	Reduktion QA	-3 rel%	-32 rel%	-22 rel%	+5 rel%

Die Messung der KAS-Partikel über einen Zeitraum von einem Monat zeigt keine Verschiebung des Emissionsmaximums. Bei der Quantenausbeute gibt es jedoch schon erkennbare Unterschiede. Während diese für die Nanopartikel mit einem Emissionsmaximum von 550 sowie 625 nm konstant ist, lässt sich bei den anderen Wellenlängen ein Rückgang von 22 rel% (600 nm) bzw. 32 rel% (575 nm) feststellen. Die im vorhergehenden Abschnitt erfolgte TEM-Charakterisierung hat vor allem für die Probe mit einer Emission bei 575 nm ergeben, dass keine hinreichend dicke Schale aufgewachsen wurde. Der CdSe-Kern wird also nur durch eine hauchdünne, 0.8 Monolagen dicke Schale aus anorganischem Material geschützt. Daher ist dieser Rückgang nicht überraschend.

Die bisherige Analytik des KAS-Partikels mit einem Emissionsmaximum von 600 nm hingegen offenbarte keine sofort ersichtliche Schwachstelle, weswegen dieses System bei

Lagerung stabil sein sollte. Auch im Hinblick auf die Aufarbeitungsstabilität oder Nebenkeim-Bildung wies diese Probe keine Besonderheiten auf.

Zusätzlich zu der Lagerstabilität der Proben soll die Photostabilität bei Bestrahlung mit energiereichem Licht (380 nm) überprüft werden. Diese Untersuchung wird im nachfolgenden Abschnitt betrachtet.

4.2.16.2 Photostabilität der im Flussreaktor dargestellten KAS-Partikel

Bei den Bestrahlungsversuchen wurde darauf geachtet, dass die Proben dieselbe optische Dichte am Anregungspunkt (380 nm) besaßen und dass die Lampe immer mit vergleichbarer Intensität (5.7 A, identische Schlitzeinstellungen) auf die gefüllte Küvette einstrahlte. Die Messung erfolgte im Fluoreszenzspektrometer der Firma MUT mit einer Akquise der Messdaten alle zwei Minuten über einen Zeitraum von 14 Stunden. Die entsprechenden zeitlichen Verläufe der Emissionsintensität am Maximum sind in Abbildung 125 gezeigt.

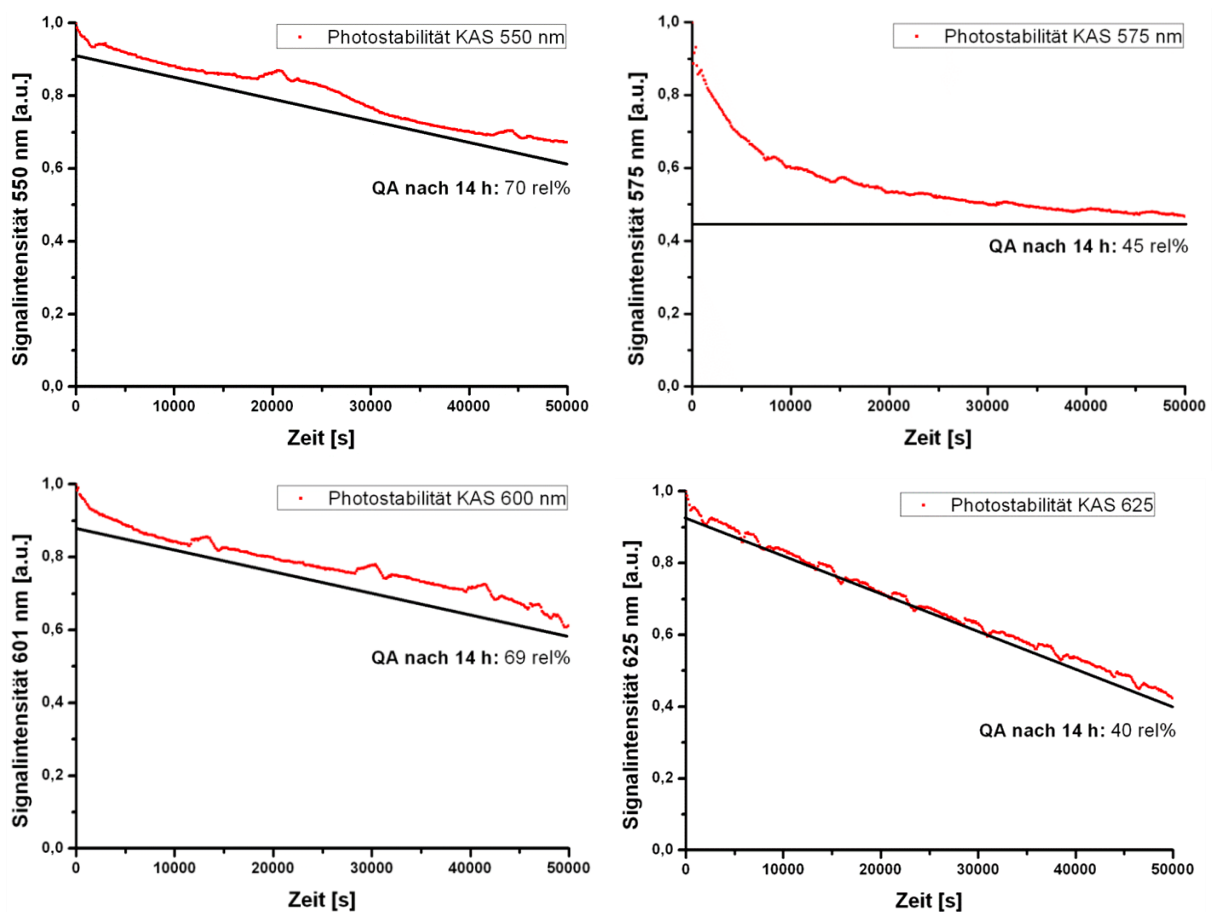


Abbildung 125: Untersuchungen zur Photostabilität der KAS-Partikel durch dauerhafte Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 380 nm über einen Zeitraum von 14 Stunden

Es ist zu erwarten, dass die Partikeln, die eine geringe Schalendicke haben, einen stärkeren Verlust der Quantenausbeute zeigen. Licht der Wellenlänge 380 nm besitzt eine hohe Energie und kann bei kolloidalen Partikeln zu dessen Angriff und sogar Abbau führen. Bei den vorliegenden KAS-Partikeln ist das Loch im Kern fokussiert, während sich das Elektron freier innerhalb des Partikels bewegen kann. Eine irreversible Verringerung der Quantenausbeute durch Bestrahlung mittels hochenergetischen Lichts deutet dabei auf eine strukturelle Veränderung hin. Es wurde in der Literatur gezeigt, dass Photooxidation von CdSe-Kernen in aeroben Medien zur Ausbildung eines Selenoxid-Signals und bei CdS zur Bildung von freien Cd^{2+} - und Sulfat-Ionen führen kann.^[70,133] Die anionische Komponente wird also dementsprechend oxidiert. Andererseits kann es durch Einwirkung von Radikalen, die aus dem Medium durch energiereiches Licht gebildet werden können, zum Angriff des CdSe-Kerns kommen, wodurch die effektive Größe reduziert wird oder sich Defektstellen bilden, die zu einer Reduktion der Quantenausbeute führen.^[124] Eine dickere Schale verhindert derartige Oxidations- bzw. Zersetzungsprozesse im Bereich des Kerns effektiver, wie auch gut an der Stabilität der Partikel aus der Kolben-Synthese gesehen werden kann (siehe Abschnitt 4.2.16.3 Ende).

Die hier untersuchten KAS-Proben aus dem kontinuierlichen Flussreaktor haben eine Schalendicke von unter zwei Monolagen. Die Partikel mit einem Emissionsmaximum bei 550 bzw. 600 nm zeigen einen Verlust von 30% ihrer ursprünglichen Emissionsintensität nach der 14-stündigen Bestrahlung, haben dabei auch mit 1.5 bzw. 1.8 Monolagen an anorganischer Schale eine im Vergleich zu den anderen beiden Systemen dickere Schale. Die anderen beiden Partikel-Systeme verlieren bis zu 60% ihrer Emissionsintensität und bestätigen damit die zuvor diskutierten Aspekte. Die im kontinuierlichen Fluss darstellbaren Schalendicken sind für eine zu Batch-Partikeln vergleichbare Stabilität scheinbar zu gering. Die Darstellung einer dickeren Schale ist mit dem derzeitigen Aufbau des Systems und den verwendeten Vorstufenlösungen nicht möglich.

4.2.16.3 Vergleich von drei durchgeführten Kolben-Synthesen

In diesem Abschnitt sollen drei reine Kolben-Synthesen mit identischen Syntheseparametern (Temperaturen, Zeiten, Vorstufen-Mengen, Ansatzgröße) verglichen werden (sowohl Kern-Synthese, als auch Umschalung im Kolben). Das Ziel der Synthesen war die Darstellung von Kern/Schale/Schale-Partikel (CdSe/CdS/ZnS) mit einer Emissionswellenlänge von 600 nm

und geringer Größenverteilung. In Abbildung 126 werden zunächst die entsprechenden Absorptions- und Emissionsspektren der drei Synthesen dargestellt. Jedes Diagramm repräsentiert dabei eine durchgeführte Synthese und es werden jeweils die Spektren des Kerns und des Kern/Schale/Schale-Produkts abgebildet.

Während die Absorptionsspektren der dargestellten Kern-Partikel noch recht ähnlich sind, so gibt es bei den entsprechenden drei Produkten doch erhebliche Unterschiede zueinander.

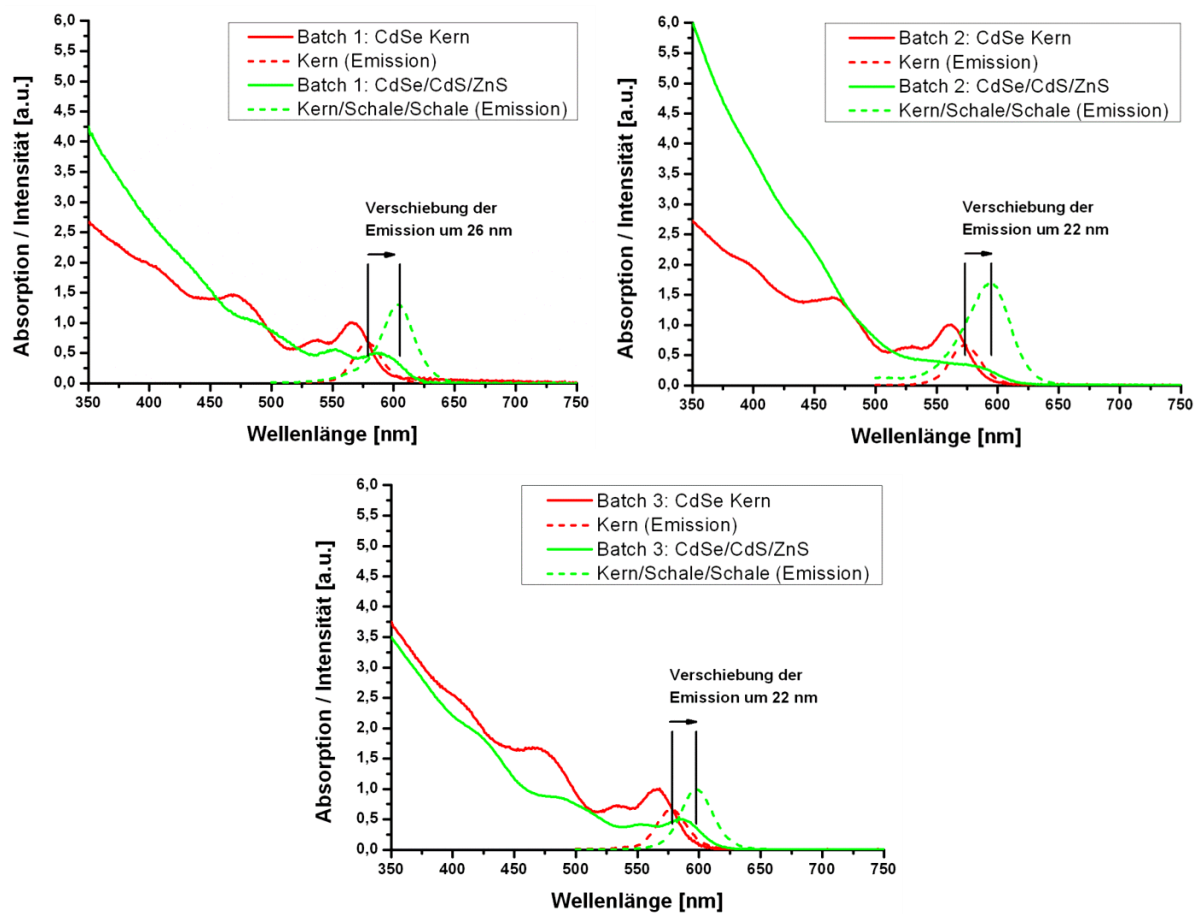


Abbildung 126: Absorptions- sowie Emissionsspektren von drei unabhängig voneinander durchgeführten Kolben-Synthesen zur Darstellung von Kern/Schale/Schale-Partikeln

Zum Direktvergleich werden in den beiden nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 127 und Abbildung 128) jeweils die Absorptionsspektren der Kern-Partikel bzw. der KSS-Partikel den Emissionsspektren gegenübergestellt. Beim CdSe-Kern liefern alle drei Synthesen mit ähnlichen Emissionswellenlängen (578, 573, 576 nm) und Quantenausbeuten (29, 28, 31%)

vergleichbare Werte. Wird allerdings die Auftragung für die Kern/Schale/Schale-Partikel betrachtet, so ergeben sich nicht nur in den Absorptionsspektren erhebliche Unterschiede.

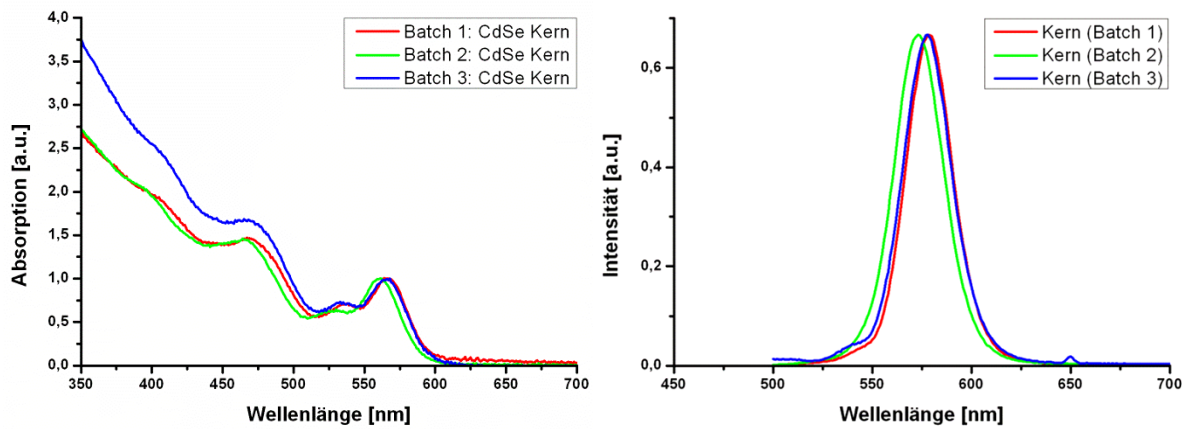


Abbildung 127: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) der drei Kern-Synthesen im Batch-Modus

Das erzielte Emissionsmaximum der KSS-Partikel liegt in einem Intervall von ± 5 nm um die Zielwellenlänge von 600 nm herum, die Quantenausbeute variiert stark von 50 bis 70% und die Größenverteilung ist sehr verschieden (FWHM von 31 bis 44 nm). Auch der Verlauf der Absorptionsspektren unterscheidet sich untereinander stark. Sind bei dem ersten sowie dritten Ansatz noch Absorptionsfeatures erkennbar, so verschwinden diese beim zweiten Ansatz nahezu komplett. Auch der Anstieg der optischen Dichte im Bereich unter 450 nm unterscheidet sich stark zwischen den einzelnen Synthesen, was für eine unterschiedlich starke Ausbildung an anorganischer, CdS-haltiger Schale spricht.

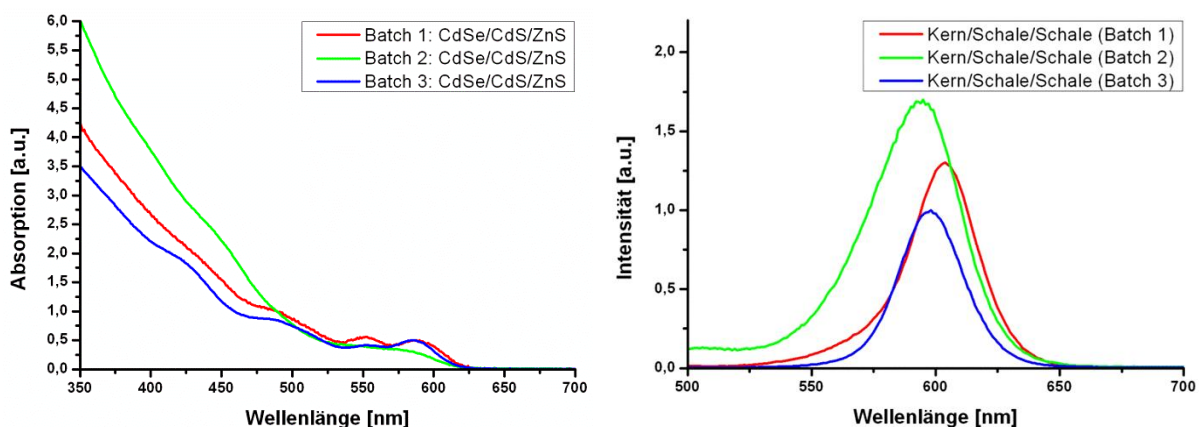


Abbildung 128: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) der drei KSS-Synthesen im Batch-Modus

In Tabelle 75 sind die Daten der spektroskopischen Charakterisierung der drei Kolbe-Synthesen zusammengefasst, wobei nur das Endprodukt zur Diskussion vorgesehen wurde.

Tabelle 75: Spektroskopische Daten der Kolben-Synthesen zur Darstellung von KSS-Partikeln

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Bemerkung
Batch 1	587	604	32.1	60.0	
Batch 2	571	595	43.7	71.0	Abs.max. schwer bestimmbar
Batch 3	585	598	30.5	49.0	
$\bar{x} \pm \Delta x$		599.0 ± 4.6	35.4 ± 7.2	60.0 ± 11	

Zur weiteren Analyse der durchgeführten Kolben-Synthesen wurden die Endprodukte mittels TEM untersucht. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 129 einzusehen.

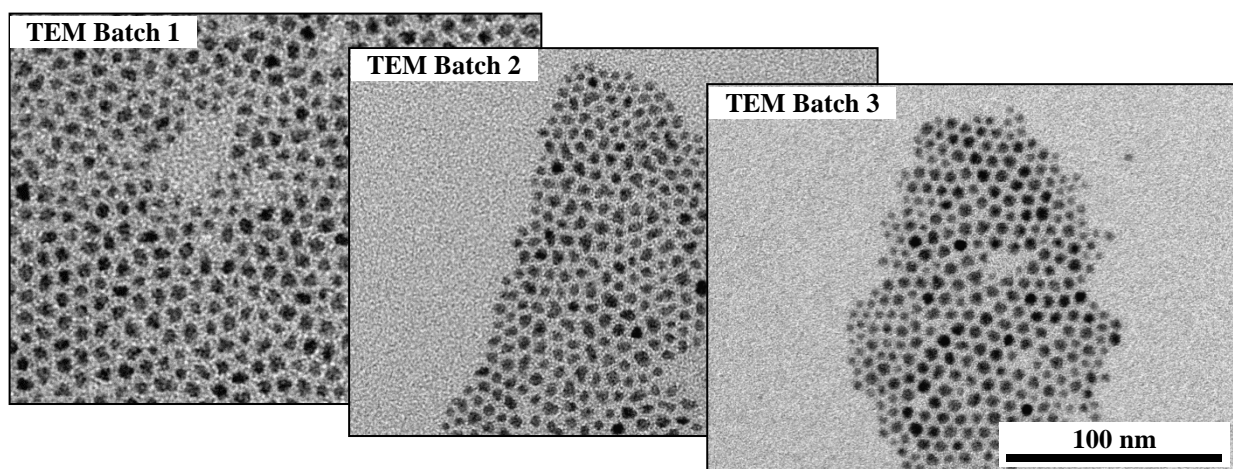


Abbildung 129: TEM-Bilder der KSS-Partikel aus den drei unabhängigen Kolben-Synthesen

Die TEM-Aufnahmen zeigen allesamt eine große Verteilung in Bezug auf Größe und Form der Partikel. Neben gut erkennbaren kleineren Partikeln variiert die Form der KSS-Partikel von sphärisch über elongiert bis dreieckig. Auf eine Auszählung einer signifikanten Anzahl an Partikeln zur Bestimmung der Partikel-Größe wurde verzichtet, da nicht genau differenziert werden konnte, welche Partikel KSS-Art sind und welche eher als Nebenprodukte anzusehen sind. Eine grobe Einschätzung ergibt, dass die Synthesen eine Schalendicke etwa drei bis vier Monolagen ergaben.

Bei den Synthesen im kontinuierlichen Flussreaktor war eines der beobachteten Probleme die Bildung von Nebenprodukten, die die Qualität der gewünschten Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel verminderten. Eine Untersuchung der beiden neueren Batches 2 und 3 bzgl. auftretender zusätzlicher Signale im Emissionsspektrum, lieferten ähnliche Ergebnisse, wie in Abbildung 130 zu sehen ist. Bei beiden Proben wird ebenfalls ein deutliches Signal im

niederwelligen Bereich sichtbar, welches das Vorhandensein kleinerer Partikel anzeigt. Die relative Intensität dieses Signals ist bei Batch 2 wesentlich höher als bei Batch Nummer 3. Es konnte damit gezeigt werden, dass auch die Bedingungen der Synthese im Kolben nicht optimal sind, so dass auch hier kleinere, nicht gewollte Partikel entstehen, welche nachträglich durch aufwendiges, gröbenselektives Fällern entfernt werden müssen.

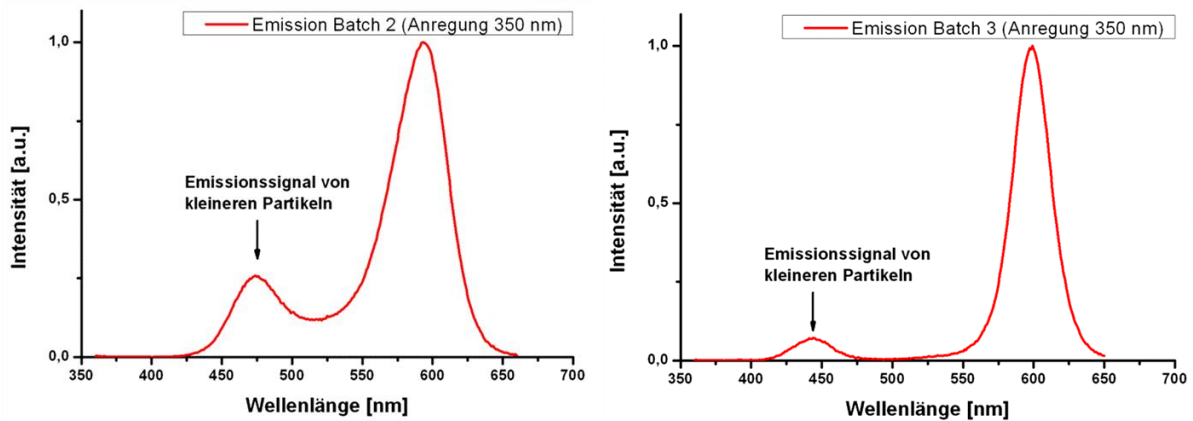


Abbildung 130: Emissionsspektren der Batches 2 und 3 bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 350 nm

Als zweites Kriterium wird bei den beiden Synthesen aus dem Kolben auch die Photostabilität bei dauerhafter Bestrahlung mittels hochenergetischen Lichts begutachtet. Dazu wurden die beiden Proben analog zu den KAS-Proben aus dem Reaktor jeweils für 14 Stunden dauerhaft mit Licht der Wellenlänge von 380 nm bestrahlt, während alle zwei Minuten ein Wert aufgezeichnet wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 131 dargestellt.

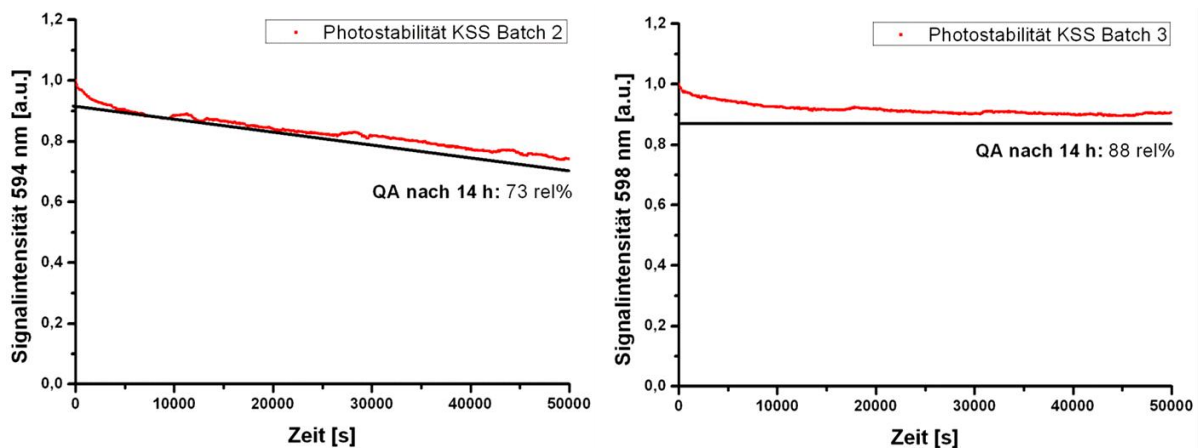


Abbildung 131: Untersuchungen zur Photostabilität der KSS-Partikel aus dem Kolben durch dauerhafte Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 380 nm über einen Zeitraum von 14 Stunden

Im Vergleich mit den Partikeln aus dem Flusssystem zeigt Batch 2 eine ähnliche Tendenz zur Abnahme der Fluoreszenzintensität mit der Zeit, während Batch 3 stabiler ist. Obwohl die im Kolben dargestellten Partikel im TEM eine relativ große Variation an Form und Größe zeigen, sind sie im Vergleich zu den KAS-Proben aus dem Reaktor stabiler, was auf die dickere Schale zurückzuführen ist. Diese Vergleiche dienen als Benchmark für die im Fluss dargestellten Partikel. Sie zeigen, dass an der Stabilität der Reaktorpartikel weiter gearbeitet werden muss. Diese kann vermutlich nur dadurch erhöht werden, dass die Umhüllung der Kern-Partikel mit einer dickeren Schale ermöglicht wird. Die nebenher vorhandenen Partikel mit einem Emissionsfeature bei höherer Energie scheinen nicht negativ zur Stabilität beizutragen, da diese auch hier vorhanden sind.

4.2.16.4 Reproduzierbarkeit von unabhängigen KAS-Synthesen im Reaktor

Oftmals wird mit der Erwähnung eines kontinuierlichen Prozesses zur Darstellung von Produkten eine erhöhte Reproduzierbarkeit in Verbindung gebracht, welche nachfolgend bezogen auf die Produktion der Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel untersucht werden soll. Als Vergleich werden nachfolgend für alle im Abschnitt 4.2.9 diskutierten Produktionen die erhaltenen spektroskopischen Messdaten untereinander verglichen und die Reproduzierbarkeit abgeschätzt. In Abbildung 132 wird hierfür zunächst mit dem KAS-Partikel der Emissionswellenlänge 550 nm begonnen.

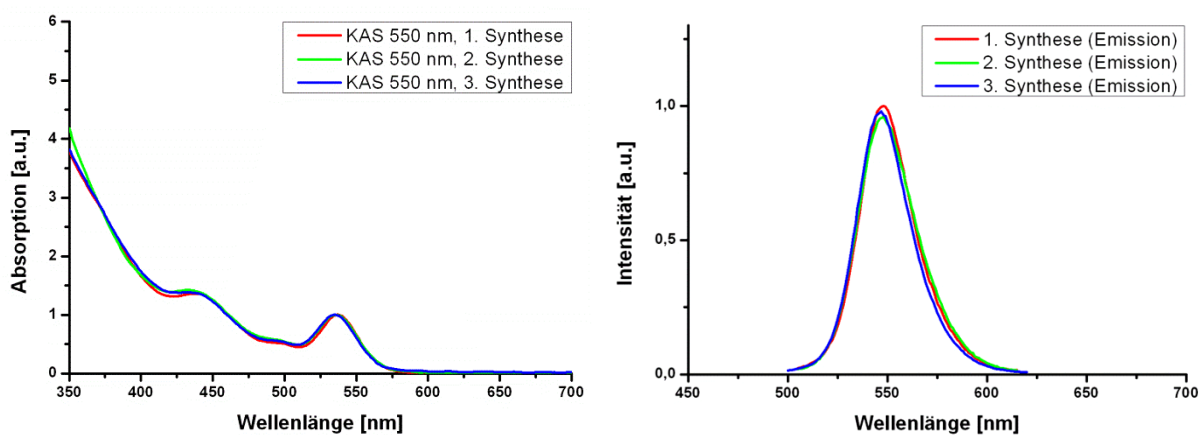


Abbildung 132: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) von drei KAS-Synthesen im Flussreaktor

Für drei voneinander unabhängig durchgeführter Synthese sind dort die Absorptions- sowie Emissionsspektren dargestellt, welche eine gute Übereinstimmung der einzelnen Spektren zeigen. Die spektroskopischen Daten können in Tabelle 76 eingesehen werden. Die

Produktion von KAS-Partikeln mit einem Emissionsmaximum bei 550 nm waren sehr reproduzierbar durchführbar. Das Emissionsmaximum kann mit einer Genauigkeit von ± 0.6 nm, der FWHM mit ± 1.5 nm und die Quantenausbeute mit $\pm 1.5\%$ reproduziert werden. Im Vergleich zu den durchgeführten Kolben-Synthesen stellt dies eine klare Verbesserung dar.

Tabelle 76: Spektroskopische Daten der Flussreaktor-Synthesen zur Darstellung von KAS-Partikeln

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μ M]	Bemerkung
KAS1	538	548	31.6	73.7	89	43	
KAS2	535	548	34.2	70.8	94	36	
KAS3	536	547	31.4	72.4		37	nicht aufgearbeitet
$\bar{x} \pm \Delta x$		547.7 ± 0.6	32.4 ± 1.6	72.3 ± 1.5			

Für das KAS-Partikel mit dem Emissionsmaximum bei 575 nm ergeben sich die in Abbildung 133 und Tabelle 77 dargestellten Eigenschaften.

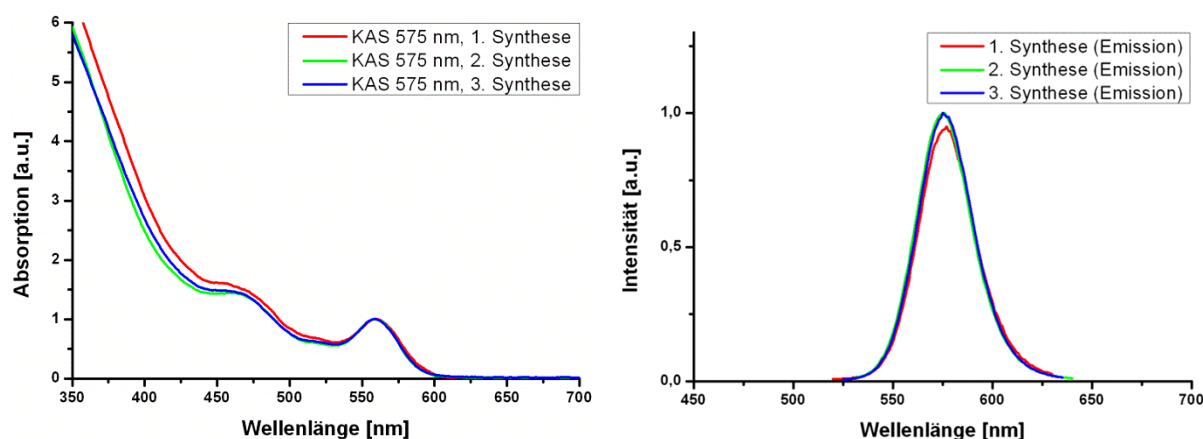


Abbildung 133: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) von drei KAS-Synthesen im Flussreaktor

Bei diesen drei Synthesedurchgängen im kontinuierlichen Flussreaktor kann das Emissionsmaximum mit einer Genauigkeit von ± 1.0 nm, der FWHM mit ± 0.3 nm und die Quantenausbeute mit $\pm 1.7\%$ reproduziert werden. Obwohl sich das Absorptions- und Emissionsspektrum der ersten Durchführung sichtlich von den anderen beiden abhebt, sind die Eigenschaften, unter anderem auch die Aufarbeitungsstabilität, vergleichbar. Auf Grund der geringen Flussraten im Bereich der Schalen-Synthese können schon kleinste Verschmutzungen bzw. Abweichungen zu diesen Änderungen führen.

Tabelle 77: Spektroskopische Daten der Flussreaktor-Synthesen zur Darstellung von KAS-Partikeln

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
KAS1	560	577	33.1	57.9	90	41	
KAS2	559	576	32.8	61.0	85	38	
KAS3	559	575	32.6	60.9		40	nicht aufgearbeitet
$\bar{x} \pm \Delta x$		576.0 ± 1.0	32.8 ± 0.3	59.9 ± 1.7			

In Abbildung 134 und Tabelle 78 werden die Versuche zur Reproduzierbarkeit des KAS-Partikels mit einem Emissionsmaximum von 600 nm dargestellt.

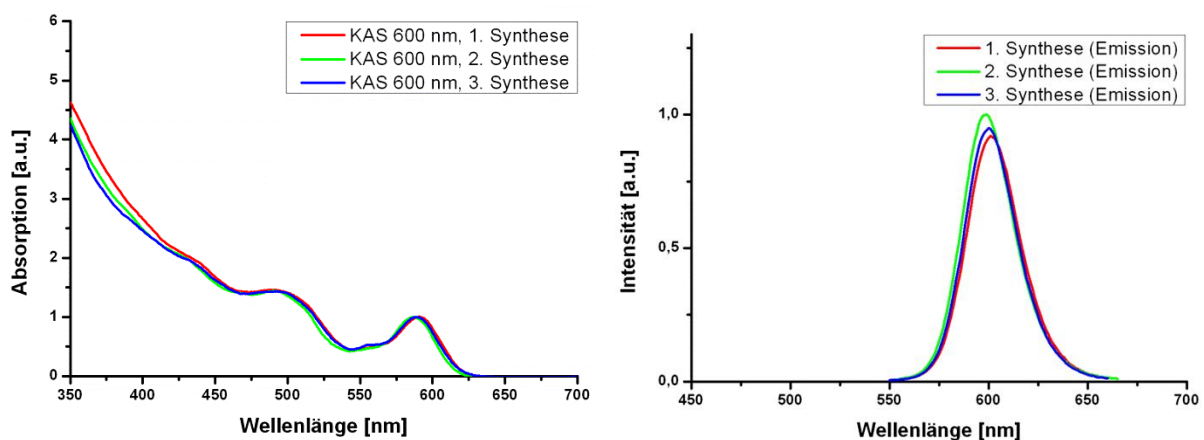


Abbildung 134: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) von drei KAS-Synthesen im Flussreaktor

Die Absorptions- sowie Emissionsspektren der drei Versuche liegen gut übereinander, wobei auch hier beim ersten Versuch eine gewisse Abweichung im niederwelligen Bereich des Absorptionsspektrums zu erkennen ist. Die drei Zielgrößen Emissionsmaximum, FWHM sowie Quantenausbeute konnten mit einer Genauigkeit von ± 1.0 nm, ± 0.2 nm sowie $\pm 2.1\%$ gut reproduziert werden.

Tabelle 78: Spektroskopische Daten der Flussreaktor-Synthesen zur Darstellung von KAS-Partikeln

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
KAS1	591	601	30.9	49.6	88	32	
KAS2	587	599	30.7	53.7	87	32	
KAS3	589	600	30.6	50.9		34	nicht aufgearbeitet
$\bar{x} \pm \Delta x$		600.0 ± 1.0	30.7 ± 0.2	51.4 ± 2.1			

Zum Abschluss wird die gute Reproduzierbarkeit von KAS-Synthesen im kontinuierlichen Flussreaktor an dem Partikel-System mit einem Emissionsmaximum von 625 nm in der Abbildung 135 sowie der Tabelle 79 gezeigt. Die Absorptions- und Emissionsspektren zeigen keine großen Unterschiede und bilden sich gegenseitig gut ab.

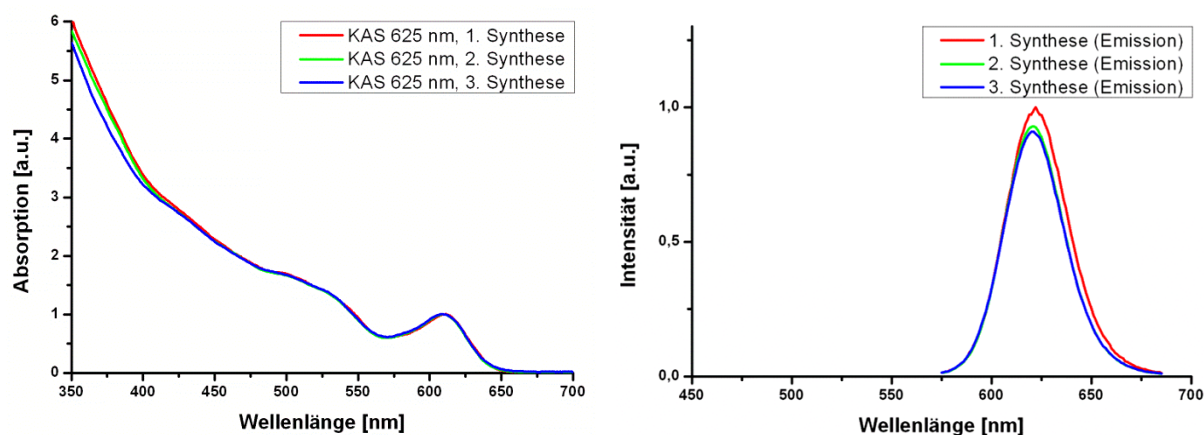


Abbildung 135: Absorptions- (links) sowie Emissionsspektren (rechts) von drei KAS-Synthesen im Flussreaktor

Das Emissionsmaximum kann mit einer Genauigkeit von ± 0.6 nm, der FWHM mit ± 0.7 nm und die Quantenausbeute mit $\pm 2.0\%$ reproduziert werden.

Tabelle 79: Spektroskopische Daten der Flussreaktor-Synthesen zur Darstellung von KAS-Partikeln

Nr.	Abs.max. [nm]	Em.max. [nm]	FWHM [nm]	QY [%]	Stabilität [%]	Konz. [μM]	Bemerkung
KAS1	611	622	36.2	41.9	65	25	
KAS2	610	621	34.9	39.0	73	35	
KAS3	609	621	35.4	38.0		35	nicht aufgearbeitet
$\bar{x} \pm \Delta x$		621.3 ± 0.6	35.5 ± 0.7	39.6 ± 2.0			

Anhand der vier während dieser Arbeit dargestellten Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel mit einem Emissionsmaximum von 550 bis 625 nm konnte eine hohe Reproduzierbarkeit demonstriert werden. Durch Vergleich von drei unabhängig voneinander durchgeführten Synthesen wurde gezeigt, dass als Ziel das Emissionsmaximum mit einer Genauigkeit von ± 1 nm eingestellt werden konnte, der FWHM sowie die Quantenausbeute wiesen im Durchschnitt eine Genauigkeit von ± 0.7 nm bzw. relativen $\pm 3\%$ auf. Damit stellt der Ansatz der kontinuierlichen Flusssynthese von komplizierter aufgebauten Halbleiter-Nanopartikeln eine verbesserte Methode zur Darstellung reproduzierbarer Teilchen dar.

4.2.17 Fazit und Ausblick

In diesem zweiten Teil der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sowohl durch entsprechende Anpassung im Aufbau des kontinuierlichen Flussreaktors als auch in der Adaption von Vorstufen-Lösungen mit drei Modulen eine Produktion von komplexen Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikeln in einer höheren Reproduzierbarkeit möglich war, als in vergleichbaren Kolben-Ansätzen. Durch Umschalung der Kern-Partikel mit Hilfe von zwei verschiedenen, anorganischen Halbleiter-Materialien konnte die Quantenausbeute des betrachteten Systems um den Faktor zwei, sowie die Stabilität während der Aufarbeitung erheblich gesteigert werden. Es konnten KAS-Partikel mit einem Emissionsmaximum von 550 bis 625 nm und einer Quantenausbeute bis 85% dargestellt werden.

Die Lager- sowie Photostabilität der Produkte wurde untersucht und mit Partikeln aus einer klassischen Kolben-Synthese verglichen. Auf Grund der geringeren Schalendicken zeigte sich vor allem in der dauerhaften Bestrahlung eine fehlende Stabilität der Emissionseffizienz. Die erreichbare Schalendicke um die Kerne ist auf Grund des Gesamtaufbaus auf etwa zwei Monolagen beschränkt und muss zur Erhöhung der Stabilität der Produkte durch Variationen an den Vorstufen und den verwendeten Komponenten noch deutlich erhöht werden.

Während der Untersuchungen zeigte sich Früh durch Aufnahme von Emissionsspektren bei Anregung mit Licht geringer Wellenlänge, dass ein Signal nicht unerheblicher Intensität bei kleinen Wellenlängen vorhanden war. Dieses Signal konnte mittels Anregungsspektroskopie untersucht und der separaten, homogenen Nukleation von neuen Nanopartikeln zugeordnet werden. System-Modifikationen, Parameter-Anpassungen und Lösungs-Adaptionen führten zu einer Optimierung des Schalenwachstums im Sinne der Reduktion dieser auftretenden Nebenkeim-Bildung. Entscheidend hierbei waren eine Trennung der Vorstufenzuführung sowie die Verwendung nur geringer Flüsse während der Umschalung. Dagegen konnte die maximal aufwachsbar Schalendicke auf Grund der Art der verwendeten Zugabe und Durchmischung sowie der Reaktivität der Schwefel-Vorstufe nicht weiter gesteigert werden.

Zur Ermöglichung des Wachstums einer dickeren Schale um die CdSe-Kern-Partikel unter Vermeidung einer homogenen Nukleation gibt es verschiedene Ansatzmöglichkeiten, die hier jedoch nicht im Fokus standen. Für nachfolgende Studien könnte versucht werden die Schalen mit einer weniger reaktiven Vorstufe darzustellen, um den Ausgang der Synthese durch Variation von Flussrate und Temperatur besser vorherbestimmen zu können. Andererseits

muss auch bedacht werden, dass die im Flussreaktor dargestellten Partikel eine Zinkblende-Kristallstruktur aufweisen und sich dadurch von denen aus dem Batch unterscheidet. Bawendi et al. haben gezeigt, dass vor allem die Verwendung von Wurtzit-Kernen die Darstellung von Kern/Schale-Partikeln mit einer sehr dicken Schale ermöglicht, die eine Emissionseffizienz von 90% und mehr haben.^[134] Eine Reproduktion dieser Daten auf der Basis von Zinkblende-Kernen war nicht möglich, weshalb dieses bei zukünftigen Untersuchungen berücksichtigt werden muss. Darüber hinaus sollte ein andersartiges Zugabe-Prinzip untersucht werden. In der Arbeit von Tran wurde ein Membranmodul vorgestellt, welches die Vorstufen-Moleküle graduell von außen nach innen über eine Membran in den Reaktionsraum gelangen lässt.^[24] Der Vorteil an dieser Art der Zugabe liegt darin, dass nicht auf einmal eine große Menge an Vorstufen-Material in die Lösung gegeben und damit eine kritische Konzentration überschritten wird, ab der es zur homogenen Nukleation kommt. Die Zugabe erfolgt vielmehr über einen gewissen Bereich und entspräche damit eher der Nachahmung des in der Kolben-Synthese häufig verwendeten SILAR-Prozess, bei dem nacheinander immer kleine Mengen an Vorstufe der Reaktionslösung zugesetzt werden.

5 Entwicklung einer Software zur automatisierten Steuerung

Das Ziel der Softwareentwicklung war die kontinuierliche Produktion von Kern/Schale/Schale (KSS) Nanopartikeln im Flussreaktor mit Hilfe eines Computers: Steuerung und Kontrolle der Synthese sowie Export von Messdaten zur externen Auswertung waren grundlegende Anforderungen. Weiterhin ist ein automatischer Syntheseablauf bei der Planung bedacht worden, damit auch unerfahrene Nutzer schnell und einfach Produktionsarbeiten am Flusssystem übernehmen können.

Als Programmiersprache wurde LabView aus dem Hause National Instruments gewählt. LabView ist die Abkürzung von *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench* und stellt eine grafische Entwicklungsumgebung mit der Möglichkeit zur Integration der verschiedensten Hardware- sowie Messkomponenten bereit. Mit LabView besteht die Möglichkeit zur Erstellung einer Steuerungssoftware, mit welcher die Benutzung von Laborequipment automatisiert werden kann. Durch im Programm verwendete Blockdiagramme kann der Fluss an Informationen sowohl für einen erfahrenen, als auch einen unerfahrenen Programmierer visuell dargestellt werden, und bietet damit die Möglichkeit zum schnellen Verständnis und zur einfachen Adaption.

5.1 Anforderungen an die Steuerungssoftware

Bei dem betriebenen Reaktor zur Produktion von einfachen CdSe-Kernpartikeln bis hin zu komplexeren Kern/Schale/Schale-Teilchen kommt es nicht auf eine blitzschnelle Signalverarbeitung und Befehlsweitergabe an, welche LabView ebenfalls beherrscht, sondern vielmehr auf die integrative Implementation von Steuer-, Sicherheits- und Charakterisierungsmechanismen. Insgesamt wurden bei der Entwicklung der Steuerungssoftware für den Flussreaktor folgende Komponenten bedacht:

Steuermechanismen:

- vier HPLC Pumpen incl. Degassereinheiten zur Beförderung der Fluide
- ein Elotech Temperaturregler zur Steuerung von 16 Temperaturzonen
- zwei Vier-Wege Schaltventile
- ein Magnetventil sowie Positioniersystem zur automatisierten Probennahme

Sicherheitsmechanismen:

- Druckauslesung der vier HPLC Pumpen
- eine Waage zur Online-Flusskontrolle
- zwei Webcams zur visuellen Kontrolle

Charakterisierungsmechanismen:

- Absorptions- und Emissionsspektrometer (von 400 bis 800 nm) mit vier Messkanälen
- automatische Berechnung der Verweilzeiten anhand vorgegebener Volumen

Neben dem Einbau der diversen Hardwarekomponenten und Aufbau der Kommunikation zwischen selbigen war eine besondere Herausforderung das Vorsehen und Einbauen von Kontrollmechanismen und diversen Berechnungen am System. So kann der Flussreaktor zum Beispiel durch Austausch von Lösungen und Komponenten immer wieder den aktuellen Gegebenheiten angepasst werden. Wird eine Komponente geändert, so ändern sich auch Folgegrößen, die für die Synthese entscheidend sind. Daher war es notwendig auch Informationen bereitzuhalten, die nicht unmittelbar zur Steuerung des Systems notwendig sind. Dazu zählen zum Beispiel die verbauten Komponenten mit ihren Volumina und die an den Pumpen angeschlossenen Lösungen.

5.2 Aufbau und Design der Steuerungssoftware

Die Konzeption sowie Planung der Software wurde im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen und entsprechend durch die Firma WKS Informatik GmbH aus Ravensburg programmiert. Die Steuerungssoftware wurde als Server/Client-Applikation mit drei verschiedenen Nutzern konzipiert: Admin, Forschung sowie Produktion. Die Nutzer unterscheiden sich in den erlaubten Systemmanipulationen. Kann der Nutzer Produktion nur vorgefertigte Synthesen eines Partikel-Systems laden und automatisiert durchführen lassen, so ist es dem Nutzer Forschung erlaubt die Parameter manuell zu variieren und diese auch während eines Laufs zu ändern. Der Nutzer Admin dient zur Einstellung und Verwaltung des Systems, kann aber auch Synthesen im Stil des Nutzers Forschung durchführen. Folgende Oberfläche wurde für den Nutzer Forschung und Admin erstellt:

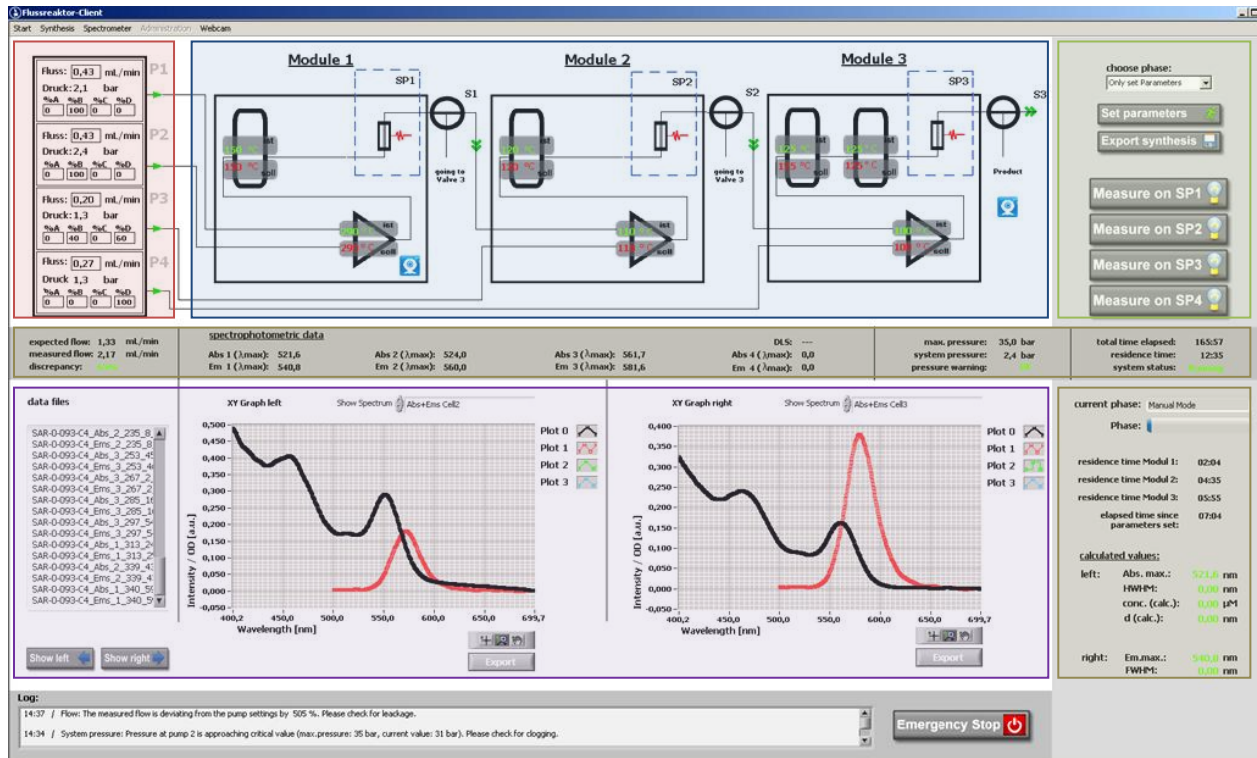


Abbildung 136: Abbild der Softwareoberfläche zur Steuerung des kontinuierlichen Flussreaktors

Nachfolgend werden die einzelnen Bereiche erläutert:

Pumpensteuerung: In diesem Bereich können die Flüsse sowie die zu befördernden Verhältnisse der Kanäle A bis D der einzelnen HPLC Pumpen vorgegeben werden. Durch Klick auf die entsprechende Pumpennummer oben rechts können detaillierte Informationen zu den verwendeten Lösungen aufgerufen werden.

Reaktoraufbau: Schematisch gezeigt wird in diesem Bereich der Aufbau des Reaktionssystems. Die Mischkammern werden durch Dreiecke, die Öfen durch Ovale, die Online-Spektroskopie-Einheit durch eine symbolische Zelle sowie die Schaltventile durch umkreiste Wegentscheider dargestellt. Neben der Einstellung von Temperaturen und Flussweichen können hier aktuelle Werte abgelesen werden. Durch einfachen Klick auf die Komponenten können detaillierte Informationen erhalten werden, durch Klick auf die blauen Kamerasymbole werden die beiden verbauten Webcams in einem Popup angezeigt.

Befehlsbereich: Hier kann der Nutzer Forschung bzw. Admin manuell das Spektrometer an den entsprechenden Zellen zur Aufnahme eines Absorptions- sowie Emissionsspektrums ansteuern sowie dem System mitteilen, dass neue Werte zur Übermittlung bereitstehen. Es wurden auch ein paar automatisch ablaufende Phasen vorgesehen, die zum Beispiel das Spülen des Systems zu Beginn und zum Ende einer Synthese selbstständig durchführen.

Visualisierungsbereich: Ein Großteil der Oberfläche wird durch die Möglichkeit der Visualisierung beansprucht. Absorptions- und Emissionsdaten können hier einzeln oder kombiniert dargestellt werden und der Nutzer kann aus diversen Auftragsungen aller mitgeschriebenen Messwerte wählen. Darunter unter anderem den Temperatur-, Fluss- und Druckverläufen sowie die Änderung des Absorptions- bzw. Emissionsmaximums.

Kontrollwerte: Am Rand und in einem hervorgehobenen Trennbereich in der Mitte der Oberfläche können erfasste, wichtige Messwerte begutachtet werden. Neben der ermittelten Werte für Absorption sowie Emission der Proben gehören dazu auch der Ist- sowie Sollfluss, der Druck im System sowie die ermittelten Verweilzeiten. Anhand eventuell angezeigter einzelner Absorptions- bzw. Emissionsspektren im Visualisierungsbereich werden auch Partikel-Eigenschaften errechnet: Absorptions- und Emissionsmaximum, Halbwertsbreiten sowie Größe der Partikel und Konzentration der Partikel-Lösung.

5.3 Automatischer Produktionsablauf mit der Steuerungssoftware

Die Oberfläche des Nutzers Produktion ähnelt stark der eben vorgestellten Ansicht. Nachfolgend ist ein entsprechender Screenshot gezeigt.

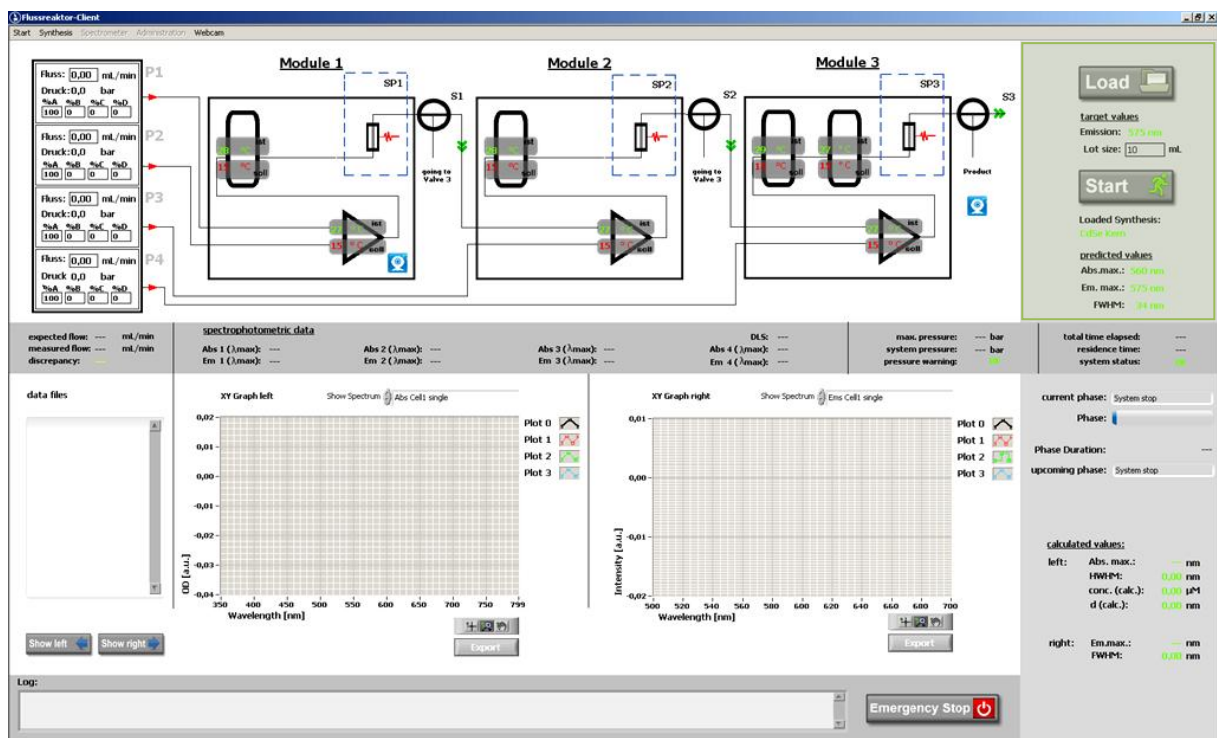


Abbildung 137: Softwareoberfläche für den Nutzer Produktion

Neben der veränderten Rechtevergabe unterscheidet sich die Oberfläche äußerlich nur durch den grün markierten Bereich. Während der Nutzer Forschung durch den Befehl ‚set parameters‘ unter dem Dropdown oben rechts Werte manuell definieren und ans System übermitteln kann, ist es dem Nutzer Produktion nur erlaubt über die Schaltfläche ‚Load‘ vordefinierte Synthesen zu laden. Nach Start der Synthese werden automatisch folgende Phasen angesteuert:

1. Initialisierungsphase

Während dieser Phase werden die Temperaturen für die verwendeten Komponenten gesetzt und der Reaktor wird mit reinem Lösungsmittel gespült, bis der vom Spektrometer erhaltene Wert für die optische Dichte bei 400 nm im Absorptionsspektrum unter einem vordefinierten Wert liegt. Anschließend wird das System mit den während der Synthese erforderlichen Lösungsmitteln für zwölf Minuten gespült.

2. Anlaufphase

Zu Beginn der nächsten Phase werden die Temperaturen überprüft und abgeglichen sowie die Pumpen genau eingestellt. Die Verweilzeitmessung (drei Mal das Volumen des Kern-Moduls) wird gestartet und ein automatischer Iterationsprozess angestoßen. Während dieses Prozesses wird das gemessene Emissionsmaximum dem aus der Synthese vorgegebenen Wert angeglichen, bis es in einem vordefinierten Intervall um die Ziel-Emission liegt. Ist nach dreimaliger Iteration dieses Kriterium nicht erfüllt, so kommt ein automatisches Entscheidungsfenster für den Nutzer.

3. Produktion

Nachdem die vorgegebene Zielwellenlänge erreicht wurde beziehungsweise bei komplexeren Partikel-Systemen die nach der Iteration notwendige Verweilzeit für die Schalensynthese verstrichen ist, wird die am Ende des Systems verbaute Linearachse in die Position zur Probensammlung gefahren.

4. Abkühlphase

Wurde die definierte Menge an Produkt hergestellt oder die Synthese durch den Nutzer manuell beendet, so wird das System automatisch mit Lösungsmittel gespült und die Temperaturen der Komponenten auf 15 °C zurückgesetzt. Währenddessen wird im Absorptionsspektrum der letzten Zelle die optische Dichte bei 400 nm gemessen und sobald diese unter den definierten Wert fällt, das System in die nächste Phase übergeben.

5. Systemstopp

Alle Komponenten werden in dieser Phase ausgeschaltet und die Software kann geschlossen werden.

Auch nach Beendigung der Synthese und der Software kann der Nutzer die Daten begutachten. Dazu kann die während des Prozesses generierte TDMS-Datei in die Software importiert und entsprechend gewünschte Auftragung analysiert und exportiert werden. Nachfolgend werden zu den einzelnen Schritten der Produktion Screenshots der Software gezeigt.

The screenshot displays the 'Fluoreaktor-Client' software interface. A central window titled 'Synthesis -> Database' is open, showing a table of synthesis data. The table has the following columns: Date, LOT-Nr. (orig. synthesis), Name, Particulate, Color, Abs. [nm], Em. [nm], FWHM [nm], QY [%], and Co. [μ]. The table contains several rows of data, including entries for 'CdSe Kern', 'CdSe', and 'CdSe' with various parameters like 'gelb', 'violett', and 'violett'.

Other visible elements include:

- Control panels for flow rates (Fluss) and pressure (Druck) for four different points (P1, P2, P3, P4).
- A spectrophotometric data graph showing 'Abs 1 (1max)' and 'Em 1 (1max)' vs 'Wavelength [nm]'.
- Buttons for 'Load', 'Start', and 'Emergency Stop'.
- Various status indicators and calculated values on the right side of the interface.

Abbildung 138: Screenshot der Software bei geöffneter Synthesedatenbank zum Laden einer Synthese-Vorschrift

In Abbildung 138 kann die in die Software eingebaute Synthesedatenbank betrachtet werden. Dort sind alle vom Admin beziehungsweise Forscher angelegten Synthesen hinterlegt, die dann geladen werden können. Nach Auswahl einer Synthese kann der Nutzer die damit verbundenen Einstellungen begutachten und die Software überprüft die hinterlegten Komponenten mit den aktuell verbauten. Das Resultat ist in der nachfolgenden Abbildung zu sehen.

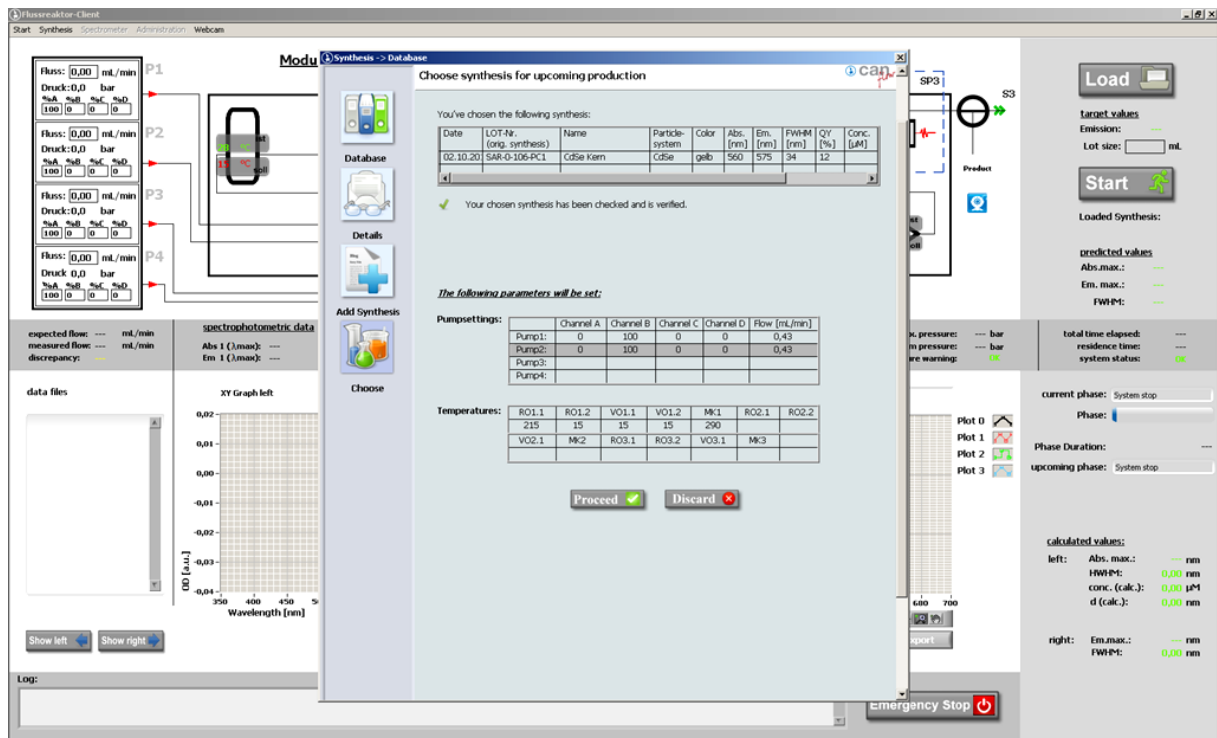


Abbildung 139: Übersicht über die bei der gewählten Synthese hinterlegten Einstellungen

Durch die Schaltfläche ‚choose‘ wird die Synthese dann ins System geladen und der Nutzer kann selbige im oberen rechten Bereich der Oberfläche durch den Befehl ‚Start‘ automatisch beginnen. Wird eine ‚Lot size‘ definiert, so produziert das System dann die entsprechend definierte Menge, wird dieser Wert nicht vergeben, so wartet das System auf Nutzerinput.

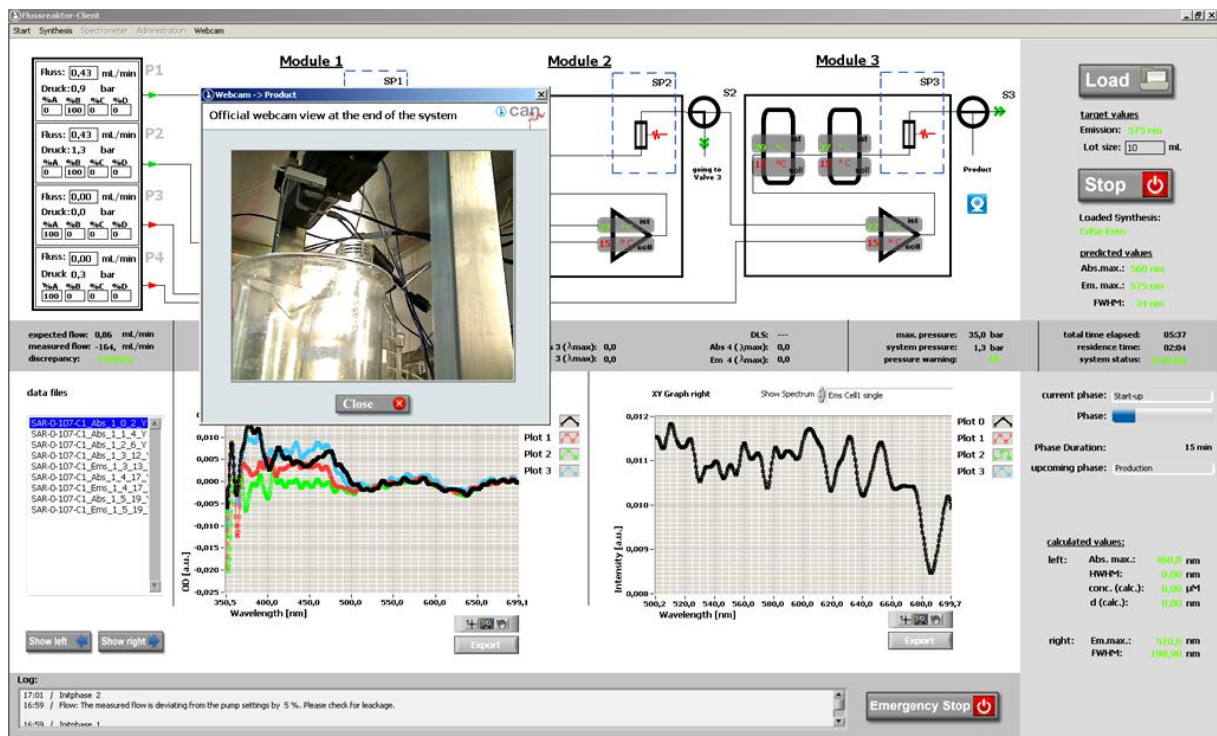


Abbildung 140: Systemoberfläche mit geöffneter Webcam in der Anlaufphase

Während der dann folgenden Anlaufphase kann gut demonstriert werden, dass automatisch Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen werden. Im weiteren Verlauf der Synthese kann man in der Anlaufphase sehr gut die langsame Entwicklung eines Absorptionssignals erkennen. Dies ist in Abbildung 141 im unteren Bereich der Software zu sehen. Die Emission ist erst wesentlich später zu erkennen, als die Entwicklung der Absorptionsspektren. Dies mag daran liegen, dass die Intensität der Anregungsquelle nicht optimal eingestellt ist oder aber auch an einer fehlenden hohen Qualität der Probe in der Anfangsphase.

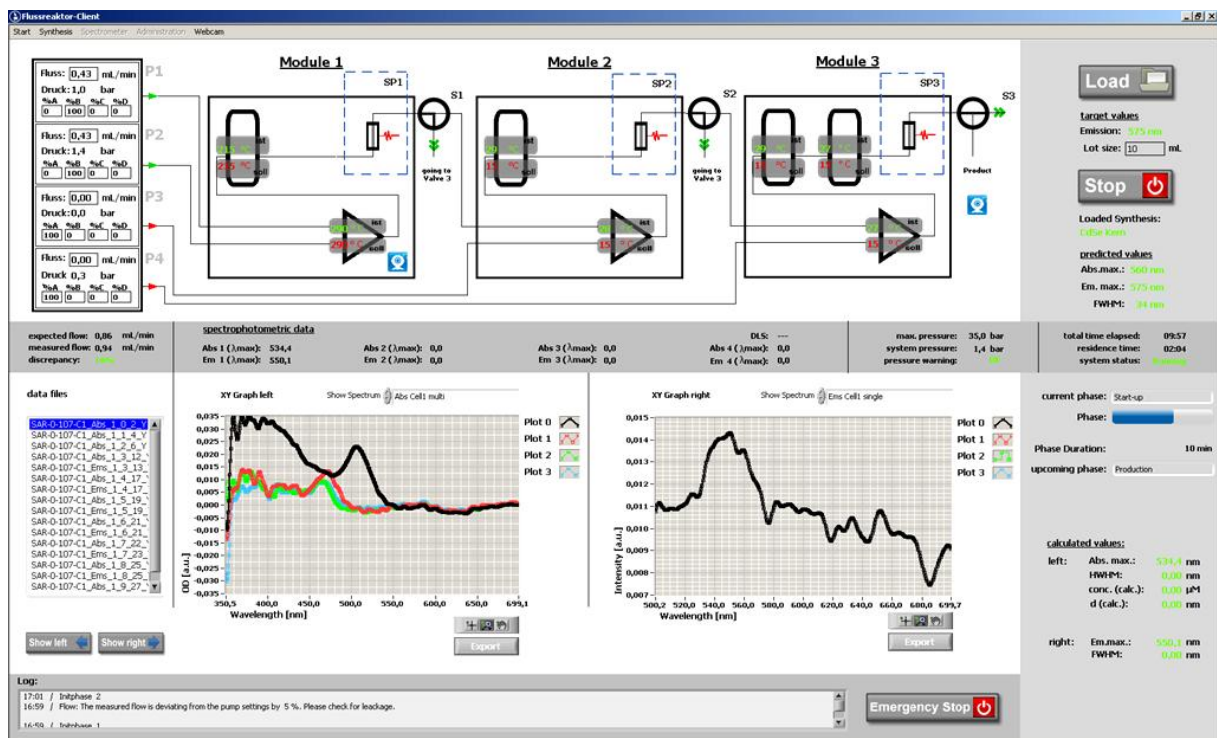


Abbildung 141: Langsame Entwicklung von Absorptionssignalen während der Anlaufphase (links unten)

Nach der abgelaufenen Verweilzeit wird das Emissionsmaximum des darauf folgenden Spektrums bestimmt. Liegt dieses innerhalb eines Intervalls von ± 3 nm um das definierte Ziel herum, so wird in die Phase Produktion gewechselt. Ist dieses nicht der Fall, so wird der vom Admin festgelegte Parameter (in diesem Fall die Temperatur des Wachstumsofens WO1) entsprechend nach oben korrigiert, wenn die Abweichung negativ, beziehungsweise nach unten sofern die Abweichung positiv ist.

In der nachfolgenden Abbildung 142 ist gut zu erkennen, dass der Wachstumsofen WO1 eine um 10 °C höhere Temperatur hat, als zuvor und dass die erhaltenen Absorptions- und Emissionsspektren sich immer mehr annähern über den Verlauf von vier Messungen. Das Emissionsmaximum wird mit 572 nm bestimmt und liegt damit innerhalb des definierten Intervalls. Damit schaltet das System nach Ablauf der Verweilzeit von drei Tau automatisch in die Phase Produktion.

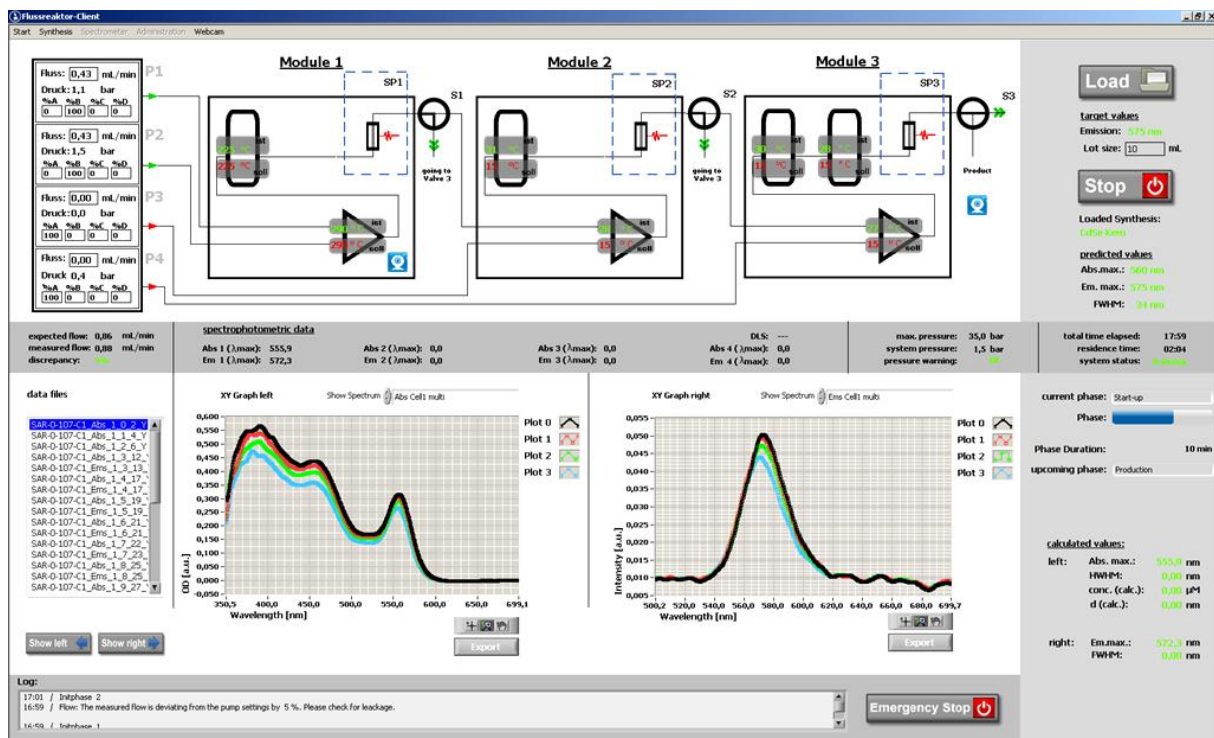


Abbildung 142: Anpassung der Komponententemperatur zur Annäherung an das definierte Emissionsmaximum

Während der laufenden Produktion kann durch geeignete Wahl der Aufträgen sehr gut der Fortgang und die Konstanz der erhaltenen Werte verfolgt werden. So ist in Abbildung 143 im rechten Graphen die Auftragung des Emissionsmaximums aus Messzelle 1 gegen die Zeit dargestellt und sehr deutlich kann der nach der Anlaufphase konstante Wert von 572 nm beobachtet werden.

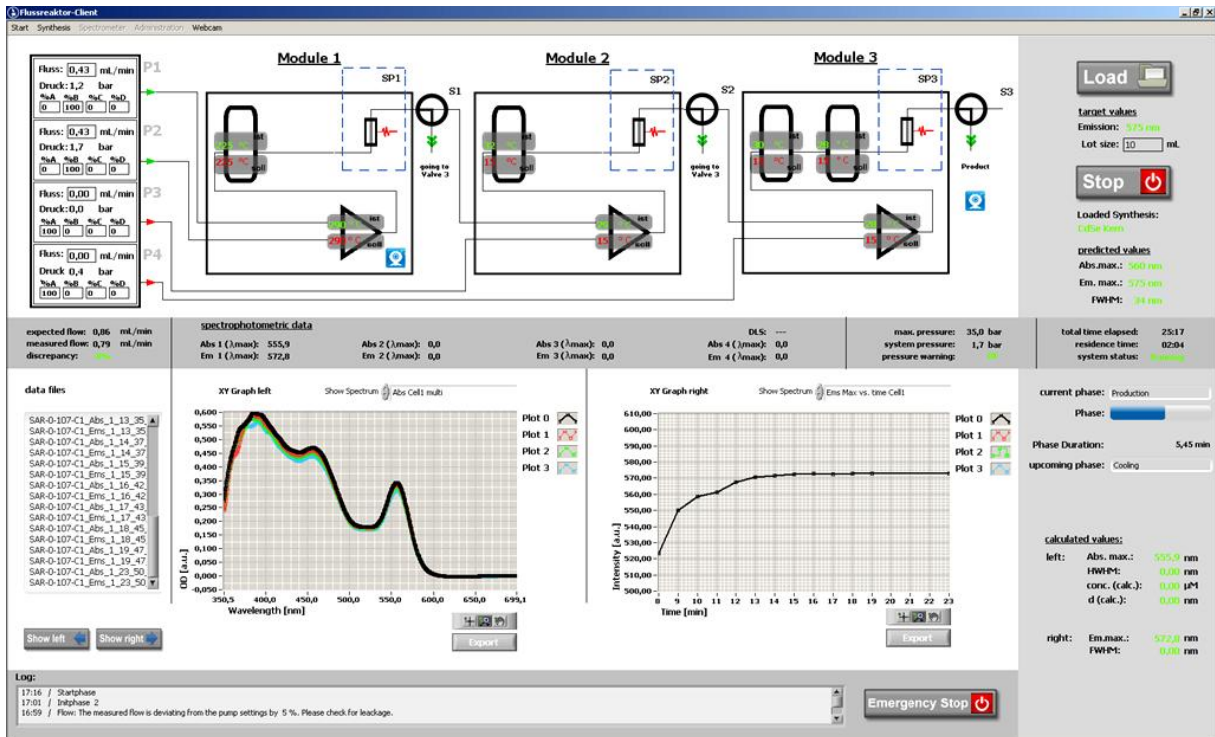


Abbildung 143: Darstellung von Parameterwerten gegen die Zeit während des Betriebs

Ist die vorgegebene Produktionsmenge erreicht, wobei die Software automatisch die Menge durch den Gesamtfluss teilt und sich damit die Zeit berechnet, so wird das System in die Abkühlphase versetzt und nach Reduktion aller Temperaturen mit reinem Lösungsmittel (Kanal A) gespült.

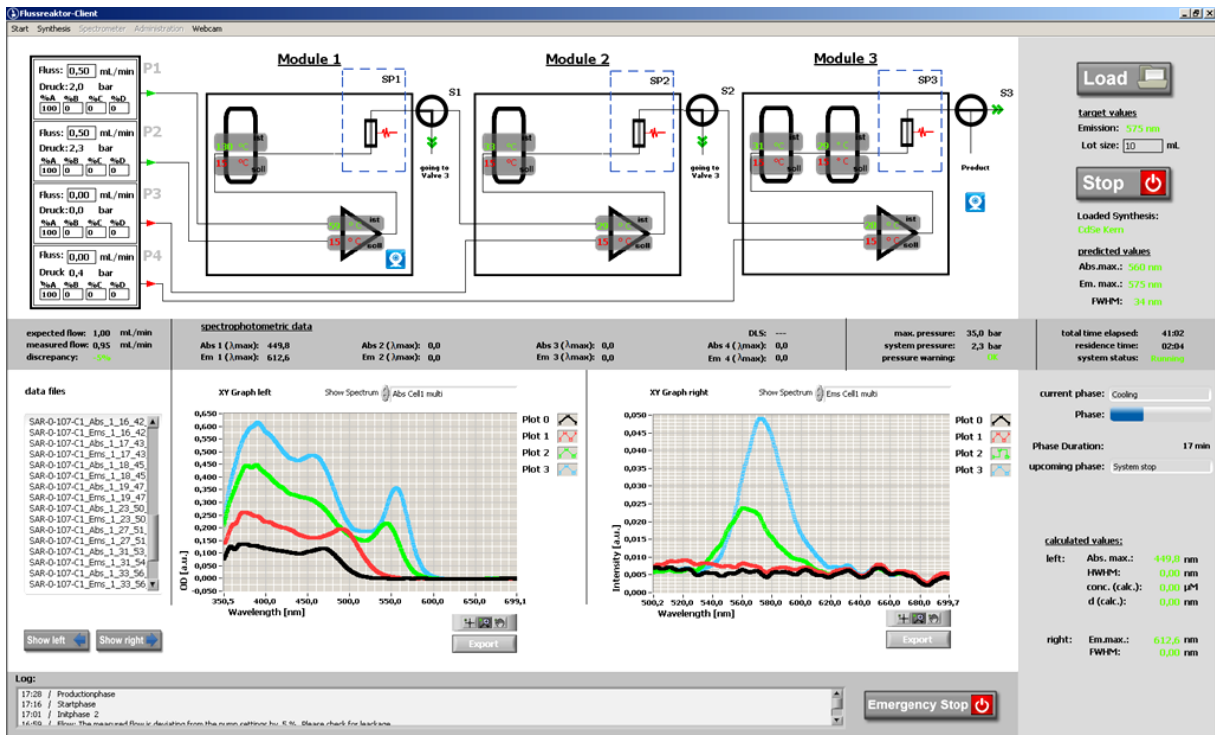


Abbildung 144: Softwareoberfläche nach dem Ende der Produktion im Status ‚cooling‘

In der vorangegangenen Abbildung wird der durchgeführte Spülvorgang gut verdeutlicht, bei welchem die Absorption und Emission der Lösung langsam verschwinden. Fällt die optische Dichte im Absorptionsspektrum bei 400 nm unter einen Wert von 0.05, so wird das System automatisch abgeschaltet. In Abbildung 145 ist das Ende der Produktion zu sehen. Die Software kann danach geschlossen werden.

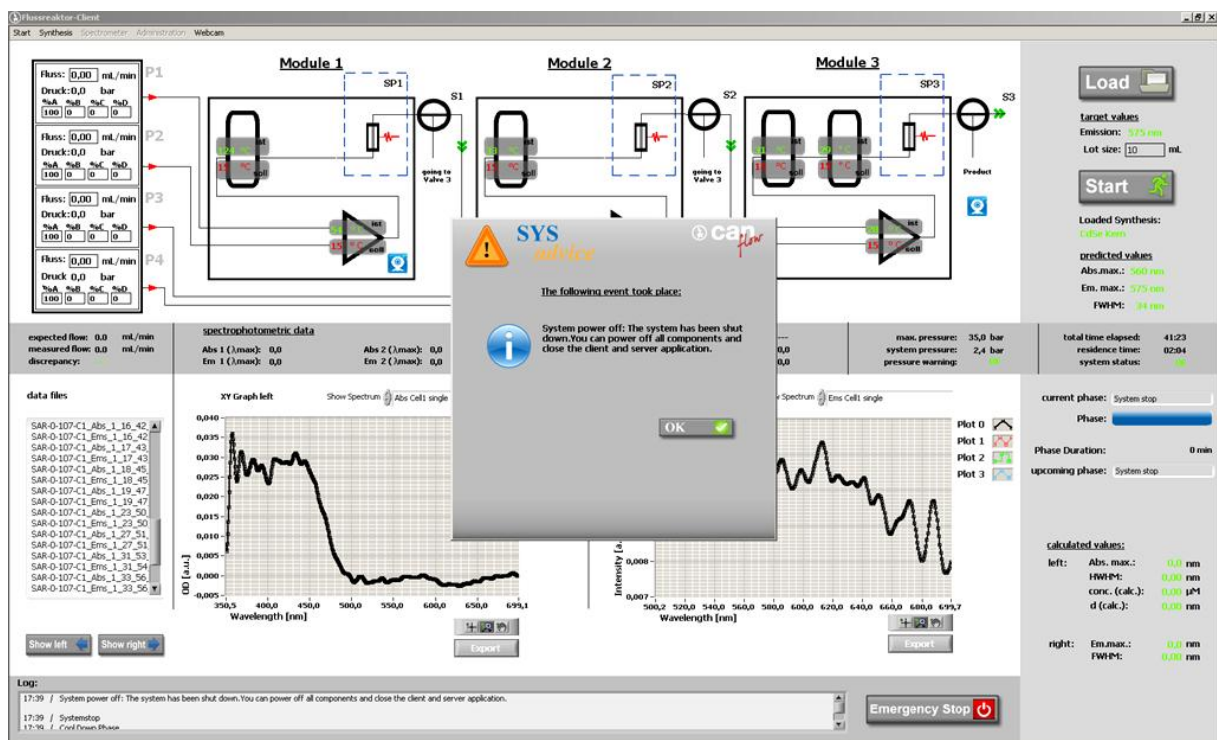


Abbildung 145: Softwareoberfläche nach Beendigung der Produktion

Mit Hilfe der graphisch basierten Programmiersprache LabView konnte eine Steuerungssoftware entwickelt werden, die es dem erfahrenen Nutzer ermöglicht Änderungen am System direkt von einem im Netzwerk befindlichen Computer aus durchzuführen und den Status zu überprüfen. Für Nutzer, die mit dem System keine große Vertrautheit haben, aber doch ab und an Produktionsläufe fahren können müssen, wurde eine spezielle Routine entwickelt, die es nicht nur ermöglicht Produktionsprozesse automatisiert ablaufen zu lassen, sondern vielmehr auch das gewünschte Emissionsmaximum durch definierte Anpassungen im Synthesebereich anzugleichen.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass das durch Niehaus entwickelte kontinuierliche System zur Darstellung von fluoreszenten Halbleiter-Nanopartikeln dahingehend erweitert und optimiert werden konnte, auch komplexere Kern/Alloy-Schale/Schale-Partikel mit einer Bandbreite des Emissionsmaximums von 550 bis 625 nm darzustellen.

Zunächst wurde das zur Synthese von CdSe-Kernen verwendete Modul 2 des kontinuierlichen Flussreaktors durch den Einbau von hochtemperaturfähigen Komponenten an die bei klassischen Kolben-Synthesen herrschenden Bedingungen herangeführt. Weiterhin wurden ein Wachstumsofen verwendet, der bis über 290 °C nutzbar ist und Mischkammer-Strukturen untersucht und untereinander verglichen, die bis zu 350 °C betrieben werden können. Durch diese Modifikationen konnten qualitativ hochwertige CdSe-Kerne mit einem Emissionsbereich von 500 bis 625 nm produziert werden. Sie besaßen bei hoher Fluoreszenz-Quantenausbeute von bis zu 50% eine sphärische Partikel-Form, eine geringe Größenverteilung der Partikel-Durchmesser von in der Regel unter acht Prozent, sowie eine hohe kolloidale Stabilität in Hexan. Auf Basis dieser hervorragenden Eigenschaften konnte eine Vielzahl optischer Übergänge im Absorptionsspektrum wesentlich ausgeprägter als zuvor berichtet sichtbar und die Halbwertsbreite typischer Emissionsspektren auf unter 30 nm reduziert werden.

Um den Anforderungen nach reproduzierbaren, qualitativ hochwertigen und stabilen Nanopartikeln für technische Anwendungen gerecht zu werden, wurde das Flussreaktor-Design um ein weiteres Modul zur Schalensynthese erweitert und bietet damit die Möglichkeit zur Darstellung von Kern/(Alloy-)Schale/Schale-Partikeln. Die kontinuierliche Synthese von sphärischen Kernpartikeln in einem Bereich der Emissionsfarbe von grün bis dunkelrot war für die Darstellung von KAS-Partikeln mit einem Emissionsmaximum von 550 bis 625 nm eines der Hauptkriterien. Das erfolgreiche Aufbringen zweier voneinander unabhängiger Schalensysteme aus Halbleiter-Materialien konnte während dieser Arbeit gezeigt werden. Die Eigenschaften des zur Synthese verwendeten Kerns zeigten mitunter den größten Einfluss auf das gewonnene Endprodukt.

Nach Optimierung der Synthesebedingungen zur Vermeidung von homogener Nukleation der zugesetzten Vorstufenlösungen konnte das Wachstum der Schale bis zu einer

Dicke von zwei Monolagen im kontinuierlichen Flussreaktor erfolgreich durchgeführt werden. Die Quantenausbeute der Partikel stieg durch doppelte Umschalung auf bis zu 85% gesteigert werden und die erzielte Stabilität unter Luft, aber Lichtausschluss, wurde über einen Zeitraum von einem Monat in Hexan mit nahezu gleichbleibenden optischen Eigenschaften verifiziert. Durch Modifikationen an der Schalensynthese wird das größte Potenzial zur Ausbildung einer dickeren Schale unter Vermeidung von Fremdpartikel-Bildung gesehen, was eine weitere Verbesserung der Lagerstabilität und optischen Eigenschaften zur Folge haben sollte.

Zeitgleich mit der technischen Weiterentwicklung des Systems wurde eine Steuerungs- sowie Überwachungssoftware konzipiert und mittels der graphischen Programmiersprache LabView in eine übersichtliche und funktionale Oberfläche umgesetzt. Diese Software basiert auf einem Drei-Nutzer-Prinzip: dem Admin, dem Forscher/Entwickler sowie dem Nutzer Produktion. So wird sowohl erfahrenen Nutzern als Administrator oder Forscher gestattet individuell das System zu steuern und zu manipulieren, als auch unerfahrenen Produktionsnutzern eine Darstellung von komplexen Halbleiter-Nanokristallen ermöglicht. Die Steuerungssoftware übernimmt dabei das Setzen von Werten, das Durchführen von speziellen Phasen inklusive der Produktion und die automatische Überwachung wichtiger Systemwerte. Eine Weiterentwicklung der Software könnte die Hinterlegung eines Prozessmodells für die automatische Auswahl der zur Synthese notwendigen Parameter bei Angabe der gewünschten Emissionswellenlänge darstellen.

Die Software ist netzwerkfähig und kann somit auch im Remote-Betrieb zur Kontrolle einer laufenden Synthese verwendet werden.

7 Summary

This PhD thesis has successfully dealt with the enhancement of a continuous flow reactor for the production of semiconductor nanoparticles. This system has been initially studied by Niehaus for the syntheses of core and core/shell particles. Through optimization and adaption of the system, the syntheses of more complex core/shell/shell structures have become feasible. During this work a variety of core/alloy-shell/shell nanoparticles with an emission maximum between 550 and 625 nm has been synthesized.

In the first instance the existing flow reactor has been modified with high-temperature components for the CdSe core production to better mimic the traditional hot-injection methodology for the synthesis of high quality semiconductor nanoparticles. Therefore, a growth oven was implemented, which can withstand temperatures of 290 °C and more. A small set of mixing structures, which can achieve temperatures up to 350 °C, were compared among each other and to the original one. Through these modifications the production of CdSe nanocrystals with an emission maximum from 500 to 625 nm has become feasible. They all featured high quantum efficiency up to 50% while maintaining a spherical particle shape and showing an excellent colloidal stability in hexane. The size distribution has been below eight percent enabling the visibility of pronounced features in the absorption spectrum. Together with the reduced value for the FWHM of generally below 30 nm these show the high quality of the synthesized particles.

In order to fulfill the demands of technical applications for stable, fluorescent nanoparticles in high quality and quantity the design of the continuous flow system has been upgraded by another module for the production of passivating inorganic shells around the core particles. With this new apparatus the production of core/double-shell nanocrystals was enabled. The continuous production of CdSe nanoparticles with an emission color from green to red has been one of the main criteria for achieving core/alloy-shell/shell nanoparticles with an emission between 550 and 625 nm. It has been shown that covering the CdSe cores by two different inorganic shells is possible. The properties of the used core nanoparticles thereby have the most significant impact on the properties of the resulting nanocrystals.

The synthetic procedure for surrounding the existing core nanoparticles with two shells has been optimized in order to avoid homogeneous self-nucleation of the added precursor solutions. Afterwards, the growing of shells around the particles by this continuous

flow machine has been successfully shown up to a thickness of two monolayers. The quantum efficiency was enhanced towards 85% and the storage stability in hexane, under air and without light tested and verified for a period of one month. The optical properties did not change significantly during this time. Nevertheless, the shell coverage is too low to achieve comparable stability properties to in batch produced nanoparticles. Modifications to the mode of shell synthesis in this continuous flow reactor are supposed to yield a big effect on the further grow of thicker shells around the particles without enhancing the homogeneous nucleation of small particles. This would lead to a further improvement of the shelf life as well as the optical properties and stability.

With further improvement of the technical apparatus for the production of these more complex semiconductor nanoparticles, the development of a control and analyzes software was pursued. This software has been implemented using the LabVIEW graphical programming language in a clear and functional surface. It is based on a three user's concept: admin, researcher and producer. With this concept it is possible to allow experienced users to control and manipulate system's properties manually, while non-experienced lab users can choose from saved reactions for the automatic production of complex nanoparticles. The control software performs setting of values both performing defined phases, including the production, and automatic monitoring of important system values. Further improvement of this software could be achieved by integrating a process model, which allows for determination of optimal system settings just by defining the emission wavelength of the desired particles.

This software is networking enabled and can therefore be used in remote operation from any office computer to control and modify a running production.

8 Experimenteller Teil

8.1 Darstellung von Vorstufenlösungen

8.1.1 Darstellung der Cadmium-Lösung für die Darstellung des CdSe-Kerns im Flussreaktor (AAV1)

In einem klassischen Ansatz wurden 12.7 g (55.0 mmol) Cadmiumacetat in 500 mL (1.10 mol) Squalen, 39.0 mL (110 mmol) Ölsäure und 225 mL (700 mmol) Oleylamin aufgeschlämmt und unter Erhitzen auf 150 °C gelöst. Es bildete sich eine klare, leicht gelbliche Lösung, welche zwei Stunden lang unter vermindertem Druck bei 100 °C entgast wurde. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

8.1.2 Darstellung der Selen-Lösung für die Darstellung des CdSe- sowie ZnSe-Kerns im Flussreaktor (AAV2)

Unter Inertgas-Atmosphäre wurden 86.4 g (1.09 mol) Selen in 750 mL (1.51 mol) Trioctylphosphin (TOP) gelöst. Die entstandene klare Lösung wurde mit 750 mL (1.65 mol) Squalen versetzt. Die farblose, klare Lösung wurde unter Schutzgas gelagert.

8.1.3 Modifikation der Cadmium-Lösung für die Darstellung des CdSe-Kerns im Flussreaktor (AAV3)

Zur Modifikation der Cadmium-Lösung aus AAV1 wurden je nach Beschreibung als Ersatz für die gleiche Menge Squalen entweder 27.5 mL (55.0 mmol, 1 eq) oder 55.0 mL (110 mmol, 2 eq) TOP beziehungsweise 22.8 mL (55.0 mmol, 1 eq) oder 500 mL (1.20 mol, Ersatz) Trioctylphosphinoxid (TOPO) als flüssiges Isomerengemisch von Cytec als zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit hinzugegeben. Das Ansetzen der alternativen und zum Test verwendeten Vorstufenlösung erfolgt analog zur AAV1.

8.1.4 Darstellung einer Zink-Lösung für die Dotierungsversuche (AAV4)

In einem klassischen Ansatz wurden 2.8 g (15 mmol) Zinkacetat oder alternativ 1.5 mL (1.8 g, 15 mmol) Diethylzink in 120 mL (0.26 mol) Squalen, 11 mL (33 mmol) Ölsäure und 61 mL (0.19 mol) Oleylamin aufgenommen und – sofern Zinkacetat verwendet wurde – unter Erhitzen auf 150 °C gelöst. Es bildete sich eine klare, leicht gelbliche Lösung, welche zwei

Stunden lang unter vermindertem Druck bei 100 °C entgast wurde. Im Falle von Diethylzink als Vorstufe wird auf eine Entgasung verzichtet. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

8.1.5 Darstellung der Cadmium-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV5)

In einem klassischen Ansatz wurden 12.7 g (55.0 mmol) Cadmiumacetat in 500 mL (1.10 mol) Squalen, 39.0 mL (110 mmol) Ölsäure, 55.0 mL (110 mmol) TOP und 225 mL (700 mmol) Oleylamin aufgeschlämmt und unter Erhitzen auf 150 °C gelöst. Es bildete sich eine klare, leicht gelbliche Lösung, welche zwei Stunden lang unter vermindertem Druck bei 100 °C entgast wurde. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

8.1.6 Modifikation der Cadmium-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV6)

Zur Darstellung einer alternativen Vorstufenlösung für die Aufbringung einer CdS- bzw. ZnCdS-Schale auf die vorhandenen CdSe-Kerne wurden 33.2 g (144 mmol) Cadmiumacetat in 214 mL (432 mmol) TOP und 786 mL (1.73 mol) Squalen aufgeschlämmt und unter Erhitzen auf 150 °C gelöst. Die so entstandene hellgelbe, klare Lösung wurde unter vermindertem Druck zwei Stunden bei 100 °C entgast, abgekühlt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

8.1.7 Darstellung der Schwefel-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV7)

In der Glovebox wurden 60.0 mL (284 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid in 930 mL (2.08 mol) TOP bei Raumtemperatur gelöst und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

8.1.8 Darstellung der Zink-Lösung für das Aufwachsen einer Schale im kontinuierlichen Fluss (AAV8)

Unter Rühren wurden 45.9 g (250 mmol) Zinkacetat in 1250 mL (2.80 mol) TOP bei 150 °C gelöst und anschließend mit 486 mL (1.07 mol) Squalen versetzt. Die darauf gebildete farblose, klare Lösung wurde abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

8.2 Arbeitsvorschriften

8.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die kombinierte Synthese von KSS-Partikeln im Flussreaktor und Kolben (AAV9)

Für das Aufwachsen von einer CdS sowie einer ZnS-Schale auf vorhandene, im kontinuierlichen Fluss dargestellte CdSe-Kerne wurden zunächst 4.0 g (10 mmol) TOPO in einem 25 mL Dreihalskolbe eingewogen und bei 120 °C für eine Stunde getrocknet. Nach Zugabe von 5.0 g (20 mmol) Hexadecylamin (HDA) und 0.20 g (7.2 mmol) Tetradecylphosphonsäure (TDPA) wurde erneut für 30 min unter Vakuum getrocknet. Zu dieser Stabilisatorlösung wurde nach Abkühlen 1 µmol der nach AAV12 ein Mal aufgearbeiteten Kerne aus dem Flussreaktor hinzugegeben und vorsichtig unter vermindertem Druck das Hexan entfernt.

Zum Wachstum der CdS Schale wurden bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C zunächst nun 1.4 mL (0.24 mmol) einer 0.17 M Cadmiumacetat/TOP-Lösung und dann in vier Schritten im Abstand von zehn Minuten je 1.8 mL (0.08 mmol) H₂S-Gas gegeben. Es wurde anschließend für 20 Minuten bei der Reaktionstemperatur gerührt. Zum Aufbringen der äußeren ZnS-Schale wurden dann erst 2.3 mL (0.46 mmol) einer 0.20 M Zinkacetat/TOP-Lösung und dann abwechselnd in vier Schritten im Abstand von zehn Minuten je 3.8 mL (0.17 mmol) H₂S-Gas gegeben. Die Reaktion wurde abgekühlt und bei unter 80 °C mit dem Äquivalenten an Hexan, p.a. versetzt und analog zur AAV12 aufgearbeitet.

8.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die manuelle Reaktorsynthese (AAV10)

In Abhängigkeit von der Anzahl der betriebenen Module (Kern: Modul 1, Kern/Schale bzw. Kern/Alloy-Schale: Modul 1+2, Kern/Schale/Schale bzw. Kern/Alloy-Schale/Schale: Modul 1-3) wurde der Reaktor mit den unter AAV1 bis AAV8 beschriebenen Lösungen gespült und alle Parameter (Temperaturen, Flussraten, Mischungsverhältnisse) auf die gewünschten Werte eingestellt. Nach Erreichen dieser Werte wurde das Dreifache der errechneten Verweilzeit gewartet während auch durch online Messungen der Absorptions- sowie Emissionsspektren das Einstellen eines stationären Zustands überprüft wurde.

Nach Beendigung der Produktion wurde das Flusssystem so lange mit reinem Lösungsmittel gespült, bis keine Nanopartikel mehr durch Absorptionsspektroskopie gefunden werden konnten. Die Aufarbeitung der Nanopartikel erfolgte gemäß AAV12.

8.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Kolben-Synthese von Kern/Schale/Schale-Partikeln (AAV11)

In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 64 g (0.17 mol) TOPO bei 180 °C eine Stunde unter Vakuum getrocknet und anschließend auf 120 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 40 g (0.17 mol) HDA und 1.6 g (5.7 mmol) TDPA wurde erneut für 30 Minuten unter Vakuum konditioniert. Mittels einer Spritze wurden 16 mL (16 mmol) einer 1.0 M Selen/TOP-Lösung hinzugegeben und nach Erhitzen der Reaktionslösung auf 300 °C schnell mit 24 mL (4.1 mmol) einer 0.17 M Cadmiumacetat/TOP-Lösung versetzt, um die CdSe-Keime zu bilden. Die Temperatur wurde sofort auf 260 °C reduziert und für 1h 45 min das Wachstum der CdSe-Kerne gestattet. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und 100 mL Toluol hinzugegeben, bevor die Partikel-Lösung nach AAV12 aufgearbeitet wird.

Zur Vorbereitung des Schalenwachstums wurden in einem neuen 250 mL Dreihalskolben 32 g (83 mmol) TOPO für eine Stunde bei 180 °C getrocknet, nach Abkühlen auf 120 °C mit 40 g (0.17 mol) HDA sowie 1.6 g (5.7 mmol) TDPA versetzt und erneut für 30 Minuten unter Vakuum behandelt. Die in Hexan, p.a. aufgenommenen Kern-Partikel wurden hinzugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt bevor die Reaktionslösung auf 220 °C geheizt wurde. Dann wurden zunächst 24 mL (4.1 mmol) einer 0.17 M Cadmiumacetat/TOP-Lösung und anschließend in vier Schritten im Abstand von zehn Minuten je 24 mL (1.1 mmol) H₂S-Gas zur Lösung hinzugegeben. Nach der letzten Zugabe wurde 15 Minuten gewartet bevor zunächst 24 mL (4.8 mmol) einer 0.20 M Zinkacetat/TOP-Lösung und anschließend in vier Schritten im Abstand von zehn Minuten je 48 mL (2.2 mmol) H₂S-Gas hinzugegeben wurden. Nach der letzten Zugabe wurde für 16 Stunden bei der Reaktionstemperatur gerührt, weitere 12 mL (2.4 mmol) der Zinkacetat-Lösung hinzugegeben und drei weitere Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Nanopartikel-Lösung nach AAV12 aufgearbeitet.

8.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aufarbeitung der Nanopartikel-Lösungen (AAV12)

Die Reaktionslösung aus dem Flussreaktor wurde mit dem Äquivalenten an Hexan, p.a. und anschließend mit absolutem Ethanol versetzt, bis sich eine Trübung zeigte. Darauf folgend wurde die Lösung bei 10000 g zentrifugiert und der klare Überstand verworfen. Die Nanopartikel wurden in Hexan, p.a. gelöst und je nach Bedarf erneut mit absolutem Ethanol

versetzt und zentrifugiert. Abschließend wurden die Nanopartikel erneut in Hexan, p.a. aufgenommen und im Dunkeln in Glasfläschchen gelagert.

8.3 Charakterisierungsmethoden

Folgende Charakterisierungsmethoden wurden für diese Arbeit angewandt:

UV/Vis Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM).

8.3.1 UV-VIS Absorptionsspektroskopie

Die Vermessung der Proben erfolgte in einem CARY 500 UV-VIS-NIR Spectrophotometer der Firma Agilent. Eine definierte Menge der Probe wurde zur Vermessung in einem organischen Lösungsmittel (in der Regel Hexan, p.a.) gelöst und anschließend in einer Quarzglas- bzw. Kunststoffküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen. Der Abgleich zum reinen Lösungsmittel in der gleichen Küvettenart erfolgte im Spektrometer automatisch. Bei Verwendung von Kunststoffküvetten wurde zuvor durch Sichtkontrolle darauf geachtet, dass die Verarbeitung dieser keine ungleichmäßigen Trübungen oder Streifen hinterlassen hat. Durch Messung der eingestrahlten Intensität vor und nach dem Durchstrahlen der Probe lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes die optische Dichte der Lösung berechnen.

$$OD = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (15)$$

mit OD = optische Dichte
 I = Strahlungsintensität nach Probendurchgang
 I₀ = Strahlungsintensität vor Probendurchgang
 ε = Extinktionskoeffizient (wellenlängenabhängig)
 c = Konzentration
 d = Schichtdicke

Vor Auftreffen des Lichtstrahls auf Probe sowie Referenz wird dieses mittels einer Konstruktion aus aufeinander abgestimmten Gittern in monochromatisches Licht umgewandelt. Diese Wellenlänge wird dann im Bereich von 350 bis 800 nm variiert, um so ein Absorptionsspektrum der Probe zu erhalten.

Anhand der erhaltenen Werte aus dem Absorptionsspektrum (Absorptionsmaximum, optische Dichte am Maximum sowie HWHM – *Half-Width-at-Half-Maximum*) können Partikeleigenschaften errechnet werden, wie zum Beispiel die Größe der Partikel bezogen auf den

kristallinen Bereich und die Konzentration der Partikel in Lösung. Diese Berechnungen gelten allerdings nur für reine CdSe Kernpartikel, für welche empirisch durch mehrere Gruppen eine Berechnung etabliert wurde.^[58,59]

Für die Messungen im Fluss wurde ein Spektrometer der Firma m·u·t verwendet. Dieses Spektrometer besteht aus einem Lampenteil mit einer Halogenlampe für die Absorptionsmessungen. Der Detektor besteht aus einem Dioden-Array. Dieses ermöglicht besonders kurze Messzeiten. Das Gerät besitzt einen Messbereich von 200 bis 1200 nm und ist somit für Messungen im UV-VIS und NIR Bereich geeignet. Die Einkopplung in den Fluss erfolgte über Lichtleiterkabel. Als Küvetten wurden Durchflussküvetten aus Quarzglas der Firma Hellma verwandt. Sie besaßen eine Schichtdicke von 0.2 nm.

8.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Zur Vermessung der Emissionseigenschaften der Proben wurde ein PTI QuantaMaster™ 40 mit einer 150 W Xenon Bogenlampe als Anregungsquelle und einem hochempfindlichen Multi-Mode PTI PMT-Detektor Model 914. Die Anregung der Probe erfolgt im 90° Winkel zur entsprechenden Vermessung. Es besteht neben der Möglichkeit der Einzelprobenmessung auch die Option zur zeitbasierten Aufnahme der Entwicklung der Fluoreszenzintensität bei einer definierten Wellenlänge.

Die Proben wurden nicht gesondert präpariert, sondern vielmehr direkt im Anschluss an die Messung der Absorption im Emissionsspektrometer vermessen. Sofern die Schnittpunktmethode als Art der Quantenausbeutebestimmung verwendet wurde, wurde die Anregungswellenlänge mit dem Schnittpunkt der Absorptionsspektren von Probe und Referenz gewählt. Wurde die Steigungsmethode angewendet, so sind alle Proben bei 500 nm angeregt und vermessen worden. (siehe 8.3.3)

Die Messungen im kontinuierlichen Flussreaktor erfolgten mit dem bereits unter Abschnitt 8.3.1 beschriebenen Spektrometer der Firma m·u·t. Für die Anregung der untersuchten Proben kam eine Xenon-Lampe zum Einsatz, der ein Monochromator nachgeschaltet wurde, um die gewünschte Anregungswellenlänge zu selektieren.

8.3.3 Bestimmung der Quantenausbeute

Die Quantenausbeute einer Probe ist definiert als das Verhältnis von emittierten Photonen zur Zahl der absorbierten. Werden genauso viele Photonen emittiert, wie durch die Probe bei der Anregungswellenlänge aufgenommen wurden, so resultiert demgemäß eine Quantenausbeute von 100%. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute wird gegen einen Standard bestimmt, bei dem die Quantenausbeute bekannt ist. In dieser Arbeit wird standardmäßig Rhodamin 6G als Standard verwendet, welches in Ethanol eine Quantenausbeute von 95% aufweist.^[68]

Zur Bestimmung der Quantenausbeute der Probe wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Ansätze benutzt: der erste basiert auf der Methode des Schnittpunkts von Probe und Referenz im Absorptionsspektrum, um sicherzustellen, dass die gleiche Anzahl an Photonen absorbiert wird. Dieser Ansatz liefert eine Genauigkeit von etwa ± 10 rel%. Nach Aufnahme eines Emissionsspektrums der Probe und der Referenz bei identischer Anregungswellenlänge (dem Schnittpunkt aus der Absorptionsmessung) erfolgt die Berechnung der Quantenausbeute wie folgt:

$$QA = \frac{A(\text{Probe})}{A(\text{Referenz})} \cdot 96\% \cdot \frac{n^2(\text{Probe})}{n^2(\text{Referenz})} \quad (16)$$

mit A = Fläche unter dem Emissionssignal
 n = Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels

Der alternative Ansatz zur verlässlicheren Bestimmung der Quantenausbeute ($\pm 3-5$ rel%) verwendet eine definierte Anzahl an dargestellten Verdünnungen der Probe sowie der Referenz, die alle bei der selben Wellenlänge angeregt und mittels Emissionsspektroskopie vermessen werden. Die optische Dichte der Probe darf dabei nicht zu hoch sein, da sonst eventuell durch Effekte wie Reabsorption der Photonen die Intensität der gemessenen Fluoreszenz vermindert wird.^[67,68,135] Anschließend erfolgt eine graphische Auftragung der Absorptionsintensität, welche durch $\text{Int} = 1 - 10^{-OD}$ aus der optischen Dichte (OD) berechnet wird, und der Fläche unter dem zugehörigen Emissionssignal. Durch lineare Regression wird jeweils für die Referenz und die Probe eine Ausgleichsgerade erhalten, dessen Steigung der entscheidende Wert in der Berechnung der Quantenausbeute nach dieser Methode darstellt:

$$QA = \frac{m(\text{Probe})}{m(\text{Referenz})} \cdot 96\% \cdot \frac{n^2(\text{Probe})}{n^2(\text{Referenz})} \quad (17)$$

mit m = Steigung der Ausgleichsgeraden
 n = Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels

In dieser Arbeit wurden die Quantenausbeuten standardmäßig nach der Schnittpunktmethode bestimmt, für den Fall der Produktionsansätze der KAS-Partikel wurde allerdings die Steigungsmethode als Vergleich angewandt. Die entsprechenden Graphen sind dort einzusehen.

8.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Röntgenbeugungsmethode, mit der die Kristallinität und die Gitterstruktur einer Substanz festgestellt werden kann. Die Messungen wurden an einem X'pert System der Firma Philips mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Als Röntgenlicht wurde die Kupfer-K_α-Strahlung der Glühkathode verwandt.

Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 100 pm. Sie wird erzeugt, indem eine Metalloberfläche mit hochenergetischen Elektronen beschossen wird. Die Elektronen werden beim Auftreffen auf das Metall abrupt abgebremst und erzeugen dabei Strahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum von Wellenlängen, die so genannte Bremsstrahlung. Weiterhin kommt es durch elektronische Anregungen in den Atomen zu einem diskreten Spektrum mit einer für das verwendete Element charakteristischen Wellenlänge. Diese in höherer Intensität auftretenden Wellenlängen werden als K_{α1/2} bzw. K_β-Strahlung bezeichnet. In der Messung wird nur die K_{α1/2}-Strahlung verwendet, die sehr monochromatisch ist.

Für die meisten Einfallswinkel θ ist die Wellenlängendifferenz der gebeugten Strahlen kein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ und die Interferenz ist meist destruktiv.^[136] Bei konstruktiver Interferenz erfüllen die Einfallswinkel die Bragg-Bedingung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (18)$$

mit d = Abstand der Gitterebenen

Die erhaltenen Reflexe von nanokristallinen Substanzen weisen Verbreiterung auf im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern, die scharfe Reflexe liefern. Je kleiner die Nanokristalle sind bzw. je weniger Netzebenen zum Beugungsreflex beitragen, desto stärker ist die Verbreiterung. Diese kommt durch die kristallinen Netzebenen zu Stande, die keine perfekten Ebenen sind, auf Grund von Gitterschwingungen, Fehlstellen und der inhärenten atomaren Rauheit. Die Debye-Scherrer Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reflexbreite und der Kristallitgröße:

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57.3}{D \cdot \cos \theta} \quad (19)$$

- mit H_B = Halbwertsbreite des Reflexes
 λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (0.154 nm)
 θ = Beugungswinkel
 K = Formfaktor (näherungsweise: $K = 1$)
 D = Teilchendurchmesser senkrecht zur reflektierten Netzebene

Da die Reflexe im Röntgendiffraktogramm ausschließlich durch den kristallinen Teil der Nanoteilchen verursacht werden, wird durch diese Rechnung auch nur der mittlere Durchmesser der kristallinen Domänen bestimmt. Der so berechnete Durchmesser kann daher nur bei vollständig kristallinen Nanoteilchen mit dem aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Durchmesser übereinstimmen. Bei teilweise amorphen Proben ist der mit der Debye-Scherrer-Formel bestimmte Wert kleiner.

Außerdem können Textur-Effekte, die durch bevorzugte Orientierung der Nanokristalle beim Eintrocknen der kolloidalen Lösung auf dem Silicium-Wafer entstehen, die Ergebnisse verändern. Diese Effekte werden vor allem bei anisotroper Kristallausdehnung beobachtet.

8.3.5 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Ein TEM wird eingesetzt, wo eine Punktauflösung besser als $1 \mu\text{m}$ gefordert wird, wenn die Probe sich extrem dünn (1-100 nm) präparieren lässt und wenn die Probe sowohl vakuumtauglich, als auch einigermaßen strahlenbeständig ist. In Abbildung 146 ist der Aufbau eines Elektronenmikroskops gezeigt.^[137,138]

Es gibt zwei Arten von Elektronen-quellen, die zum Einsatz kommen: Zum einen thermische Quellen und zum anderen Feldemissionsquellen

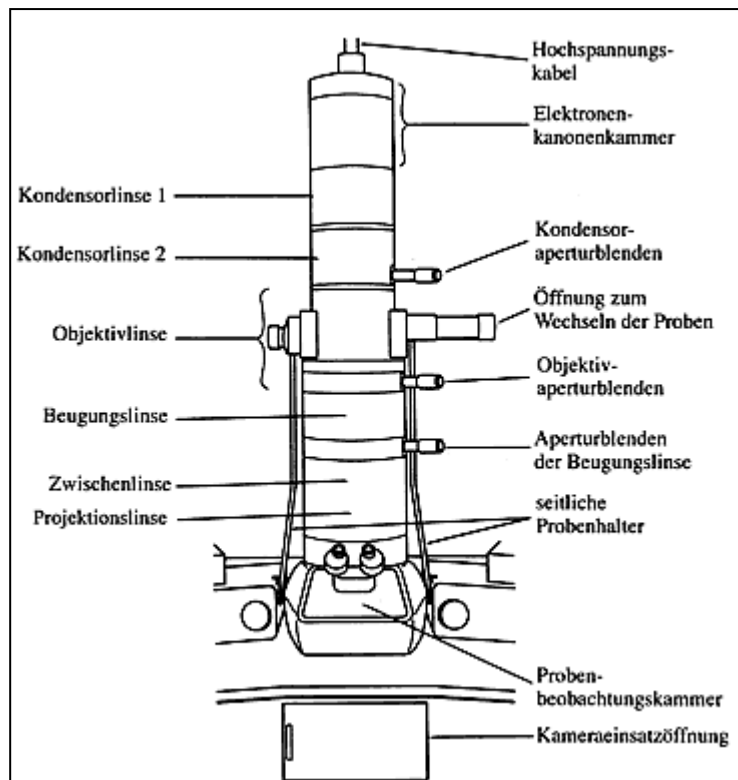


Abbildung 146: Aufbau eines Transmissions-Elektronenmikroskop

(FEG). Die thermische Elektronenquelle besteht aus Kathode, Wehnelt-Elektrode und Anode. Der Emitter, eine Wolfram-Haarnadel-Kathode, wird auf 2000-2700 K beheizt. Über die Wehnelt-Spannung werden die Größe des emittierenden Kathodenbereichs und ein engster Bündelquerschnitt (*Crossover*) durch Umlenkung der Elektronen hin zur optischen Achse eingestellt. Die Anode erzeugt ein elektrisches Feld zur Beschleunigung der Elektronen. Bei der thermischen Elektronenquelle werden die Elektronen allein durch thermische Anregung ausgelöst. Bei der absoluten Temperatur sind alle Zustände bis zur Fermi-Energie E_F besetzt, während die darüber liegenden Niveaus frei sind. Durch thermische Energie muss daher mindestens die Austrittsarbeit $W = |V_0| - E_F$ aufgebracht werden, damit ein Elektron den Festkörper verlassen kann.

Bei der Feldemissionsquelle wird Spitzenkathoden aus Wolframdraht verwendet, um starke elektrische Felder ($E > 10^9$ V/m) an der Kathodenoberfläche zu erzeugen. Damit wird die Potentialbarriere zwischen Festkörper und Vakuum so dünn, dass Elektronenemission über den Tunneleffekt einsetzen kann. Zwischen einem Extraktor und der Anode werden die Elektronen weiter beschleunigt. Es entsteht eine kleine virtuelle Quelle, die vom Beschleunigungssystem abgebildet wird. Feldemissionsquellen benötigen ein extrem gutes Ultrahochvakuum und emittieren nur einen geringen Strom. Weiterhin sind die mechanischen Zugspannungen auf das Kathodenmaterial sehr hoch. Zum Ausgleich dieser Nachteile wurden Schottky-Feldemissionsquellen entwickelt: Durch ein elektrisches Feld unmittelbar vor der Kathode ($E > 10^7$ V/m) und deren Beschichtung mit ZrO_2 wird die Austrittsarbeit abgesenkt. Die Kathode muss nur noch auf 1800 K geheizt werden. Das verschmälert die Energiebreite im Vergleich zu thermischen Quellen.

Im Elektronenmikroskop trifft ein Elektronenstrahl das Objekt, wobei einige der Elektronen durch die Wechselwirkung mit den Atomen im Objekt gestreut werden. Zwei Arten werden dabei unterschieden: Bei der elastischen Streuung ist die kinetische Energie der Elektronen vor und nach dem Stoß gleich, auf Grund deren geringeren Masse gegenüber der Masse des Streuers (Atomkern, Festkörper). Die unelastische Streuung tritt ein, wenn bei einem Stoß zwischen dem einfallenden Elektron und einem Elektron der Atomhülle so viel Energie übertragen wird, dass es vom Atom abgetrennt wird. Es kommt zu einem merklichen Energieverlust des Elektrons.

In einer Probe findet beim TEM nur elastische und unelastische Streuung, aber keine Absorption statt. Mit Hilfe einer Kontrastblende werden die gestreuten Elektronen „absorbiert“. Stärker streuende oder dickere Objektstellen erscheinen im Bild dunkler

(Dickenkontrast). Enthält die Probe Elemente unterschiedlicher Kernladungszahl Z , sind die Objektstellen im Bild dunkler, bei denen Z größer ist (Materialkontrast). Weiterhin gibt es eine Hellfeldabbildung, bei der die Aperturblende auf die optische Achse zentriert ist. Stark streuende Objektbereiche erscheinen im Bild dunkler. Bei der Dunkelfeldabbildung wird die Blende seitlich verschoben und es kommt zur Kontrastumkehr.

Bei der unelastischen Streuung von Elektronen an der Probe, vor allem im inneren Bereich der Kern-Elektronen, kommt es unter anderem zur Aussendung spezifischer, für das Element charakteristischer Röntgenstrahlung, die nachfolgend detektiert werden kann. Durch die energiereichen Elektronen, welche mit der Probe wechselwirken, werden dabei Elektronen der inneren K-Schale herausgelöst. Die entstandene Lücke wird schnellstmöglich durch höherliegende Elektronen des Elements aus der L-Schale aufgefüllt, wobei bei diesem Prozess charakteristische Röntgenstrahlen abgegeben werden. Dieser Prozess wird bei der Aufnahme eines EDX-Spektrums (EDX = energiedispersive Röntgenstrahlung) zu Nutze gemacht, um die Probe bezüglich der Zusammensetzung ihrer Elemente zu charakterisieren.

9 Literatur

- [1] N. Taniguchi, *Japan Society of Precision Engineering* **1974**.
- [2] A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861–1873.
- [3] L. E. Brus, *Appl. Phys. A* **1991**, 53, 465.
- [4] A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science* **1992**, 256, 1425.
- [5] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933–937.
- [6] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, *J. Phys. Chem.* **1994**, 88, 7665.
- [7] V. Colvin, M. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, 370, 354.
- [8] J. M. Bruchez, M. Moronne, S. Gin, P.; Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, 281, 2013.
- [9] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, 290, 314.
- [10] V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16827.
- [11] A. Nozik, *J. Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 193.
- [12] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, 295, 2425.
- [13] H. Liu, J. Tang, I. J. Kramer, R. Debnath, G. I. Koleilat, X. Wang, A. Fisher, R. Li, L. Brzozowski, L. Levina, et al., *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3832.
- [14] R. Hergt, S. Dutz, R. Muller, M. Zeisberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, S2919.
- [15] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayad, *Plasmonics* **2007**, 2, 107.
- [16] BMBF, *Pressemitteilung* **2006**, 190.
- [17] C. B. Murray, D. J. Noms, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706–8715.
- [18] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7454–7462.
- [19] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019–7029.
- [20] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Letters* **2001**, 1, 207–211.

- [21] D. V Talapin, I. Mekis, S. Go, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18826–18831.
- [22] I. Mekis, *Dissertation Universität Hamburg* **2005**.
- [23] J.-S. Niehaus, *Dissertation Universität Hamburg* **2012**.
- [24] V.-H. Tran, *Dissertation Universität Hamburg* **2012**.
- [25] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
- [26] W. Thomson, *Philos. Mag.* **1871**, *42*, 448.
- [27] A. N. Goldstein, C. M. Eicher, A. P. Alivisatos, *Science* **1992**, *256*, 1425.
- [28] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway, *Materials* **2010**, *3*, 2260–2345.
- [29] A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **1993**, *42*, 173–266.
- [30] A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **2001**, *50*, 1–208.
- [31] A. Nag, A. Hazarika, K. V Shanavas, S. M. Sharma, I. Dasgupta, D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 706–712.
- [32] S. . Lade, M. . Uplane, C. . Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* **2001**, *68*, 36–41.
- [33] X. Zhong, M. Han, Z. Dong, T. J. White, W. Knoll, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8589–94.
- [34] R. E. Bailey, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100–6.
- [35] X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13559–63.
- [36] J. Bang, H. Yang, P. H. Holloway, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 973–8.
- [37] E. Kuçur, W. Bücking, R. Giernoth, T. Nann, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20355–60.
- [38] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567–75.
- [39] M. a. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468–471.
- [40] B. O. Dabbousi, F. V Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463–9475.
- [41] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basché, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7480–7488.
- [42] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–68.

- [43] Y. Ebenstein, T. Mokari, U. Banin, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4033–4035.
- [44] A. Y. Nazzal, X. Wang, L. Qu, W. Yu, Y. Wang, X. Peng, M. Xiao, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5507–5515.
- [45] A. Piryatinski, S. a Ivanov, S. Tretiak, V. I. Klimov, *Nano letters* **2007**, *7*, 108–15.
- [46] S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler, M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466–7.
- [47] S. a Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder, V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11708–19.
- [48] J. Lim, W. K. Bae, J. Kwak, S. Lee, C. Lee, K. Char, *Optical Materials Express* **2012**, *2*, 594.
- [49] S. S. Lo, T. Mirkovic, C.-H. Chuang, C. Burda, G. D. Scholes, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 180–97.
- [50] S. Deka, A. Quarta, M. G. Lupo, A. Falqui, S. Boninelli, C. Giannini, G. Morello, M. De Giorgi, G. Lanzani, C. Spinella, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2948–58.
- [51] A. L. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 772.
- [52] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921–924.
- [53] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566.
- [54] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [55] P. Laube, “Halbleitertechnologie,” can be found under http://www.halbleiter.org/grundlagen/leiter/#Das_Baendermodell, **n.d.**
- [56] “<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>,” **2012**.
- [57] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature* **1999**, *400*, 542–544.
- [58] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *125*, 2854–2860.
- [59] J. Jasieniak, L. Smith, J. Van Embden, P. Mulvaney, M. Califano, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468–19474.
- [60] D. Norris, M. Bawendi, *Physical Review B* **1996**, *53*, 16338–16346.
- [61] S. a. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1243–1256.

- [62] D. E. Gómez, M. Califano, P. Mulvaney, *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2006**, 8, 4989–5011.
- [63] G. D. Scholes, G. Rumbles, *Nature materials* **2006**, 5, 683–96.
- [64] A. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, M. Bawendi, *Physical review B* **1996**, 54, 4843–4856.
- [65] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 9869.
- [66] A. L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 475–521.
- [67] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 991–1024.
- [68] M. Grabolle, M. Spieles, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. Eychmüller, U. Resch-Genger, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 6285–6294.
- [69] T. H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surface and Interfaces.*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, **2000**.
- [70] J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4109–4117.
- [71] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706–8715.
- [72] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4630–60.
- [73] E. V Shevchenko, D. V Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9090–101.
- [74] D. V Talapin, J.-S. Lee, M. V Kovalenko, E. V Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 389–458.
- [75] J. a Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2228–69.
- [76] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847–4854.
- [77] H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 482.
- [78] A. Chemseddine, H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 636–637.
- [79] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545–610.
- [80] X. Peng, J. Wickham, a. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5343–5344.
- [81] C. R. Bullen, P. Mulvaney, *Nano Letters* **2004**, 4, 2303–2307.
- [82] Y. Yin, a P. Alivisatos, *Nature* **2005**, 437, 664–70.

- [83] X. Peng, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 459–463.
- [84] L. Manna, D. J. Milliron, A. Meisel, E. C. Scher, a P. Alivisatos, *Nature materials* **2003**, *2*, 382–5.
- [85] Z. Tang, N. a Kotov, M. Giersig, *Science* **2002**, *297*, 237–40.
- [86] J. van Embden, J. Jasieniak, D. E. Gómez, P. Mulvaney, M. Giersig, *Austr. J. Chem.* **2007**, *60*, 457.
- [87] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567–75.
- [88] J. B. Edel, R. Fortt, J. C. DeMello, A. J. DeMello, *Chem. commun.* **2002**, 1136–7.
- [89] H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, M. Uehara, H. Maeda, P. Mulvaney, *Chemistry Letters* **2002**, 1072–1073.
- [90] E. M. Chan, R. a. Mathies, a. P. Alivisatos, *Nano Letters* **2003**, *3*, 199–201.
- [91] B. K. H. Yen, N. E. Stott, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1858–1862.
- [92] H. Wang, H. Nakamura, M. Uehara, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 603–608.
- [93] H. Wang, X. Li, M. Uehara, Y. Yamaguchi, H. Nakamura, M. Miyazaki, H. Shimizu, H. Maeda, *Chem. Commun.* **2004**, 48–9.
- [94] W. Luan, H. Yang, N. Fan, S.-T. Tu, *Nanoscale Research Letters* **2008**, *3*, 134–139.
- [95] J.-Y. Chang, C.-H. Yang, K.-S. Huang, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 305305.
- [96] A. L. Abdelhady, M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18768.
- [97] J. Baek, P. M. Allen, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 653–656.
- [98] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [99] “www.chemgapedia.de,” **2012**.
- [100] P. V. Danckwerts, *Chem. Engng. Sci.* **1953**, *2*, 1–13.
- [101] G. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A* **1954**, *223*, 446–468.
- [102] R. Aris, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1956**, *235*, 67–77.
- [103] R. N. Kacker, *J. Quality. Technol.* **1985**, *17*, 176–209.

- [104] R. A. Fisher, *The Design of Experiments*, Oliver & Boyd, London, **1966**.
- [105] G. E. P. Box, K. B. Wilson, *J. Roy. Stat. Soc.* **1951**, *B13*, 1–45.
- [106] G. E. P. Box, N. R. Draper, *Empirical Model-Building and Response Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [107] G. Taguchi, *System of Experimental Design*, Kraus International Publications, New York, **1987**.
- [108] S. Soravia, *Chemie Ingenieur Technik* **1996**, *68*, 71–82.
- [109] D. H. Doehlert, *Journal of the Royal Statistical Society. Series C* **1970**, *19*, 231–239.
- [110] M. Nechar, M. F. M. Molina, L. C. Rodriguez, J. M. B. Sendra, *Analytica Chimica Acta* **1995**, *316*, 185–193.
- [111] G. E. P. Box, D. W. Behnken, *Technometrics* **1960**, *2*, 455–475.
- [112] K. D. Siebertz, T. Bebbler, *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [113] D. V Talapin, A. L. Rogach, E. V Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5782–90.
- [114] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, **1998**, *7863*, 5343–5344.
- [115] A. I. Ekimov, F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, E. Polytechnique, T. U. Minchen, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 100–107.
- [116] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. a El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–102.
- [117] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V Mikulec, M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9869–9882.
- [118] L. Liu, Z. Zhuang, T. Xie, Y.-G. Wang, J. Li, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16423–9.
- [119] H. Liu, H. Tao, T. Yang, L. Kong, D. Qin, J. Chen, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 045604.
- [120] D. V Talapin, J. H. Nelson, E. V Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, a P. Alivisatos, *Nano letters* **2007**, *7*, 2951–9.
- [121] J. Jasieniak, C. Bullen, J. van Embden, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20665–8.
- [122] D. V Talapin, R. Koeppe, S. Go, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, H. Weller, *Nano letters* **2003**, *3*, 1677–1681.
- [123] J. Huang, M. V Kovalenko, D. V Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15866–8.

- [124] R. E. Galian, M. de la Guardia, J. Pérez-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 892–3.
- [125] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, Y. C. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6712–5.
- [126] X. Zhong, Z. Zhang, S. Liu, M. Han, W. Knoll, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15552–15559.
- [127] Z. Deng, H. Yan, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17744–5.
- [128] H. H. Streckert, A. B. Ellis, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4921–4926.
- [129] D. Schoos, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller, *Physical Review B* **1994**, *49*, 72–78.
- [130] M. Nagel, *Dissertation Universität Hamburg* **2007**.
- [131] F. Benkabou, H. Aourag, M. Certier, *Materials Chemistry and Physics* **2000**, *66*, 10–16.
- [132] S. J. Lim, B. Chon, T. Joo, S. K. Shin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1744–1747.
- [133] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5649–5655.
- [134] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, et al., *Nature materials* **2013**, *12*, 445–51.
- [135] S. Fery-Forgues, D. Lavabre, *Journal of Chemical Education* **1999**, *76*, 1260.
- [136] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [137] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen-Methoden-Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [138] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Material Science*, Springer Science, New York, **2009**.
- [139] P. von Böckh, *Fluidmechanik*, Springer Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [140] “Carl-Roth - MSDS Squalen,” can be found under http://www.carlroth.com/media/_de-de/sdpdf/5341.PDF, **2012**.
- [141] W. Zhu, M. D. Ediger, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7550.
- [142] “<http://www.merck.de>,” **2012**.
- [143] “<http://www.sigmaaldrich.com>,” **2012**.

10 Anhang

10.1 EDX Messung zum CdSe-Kern

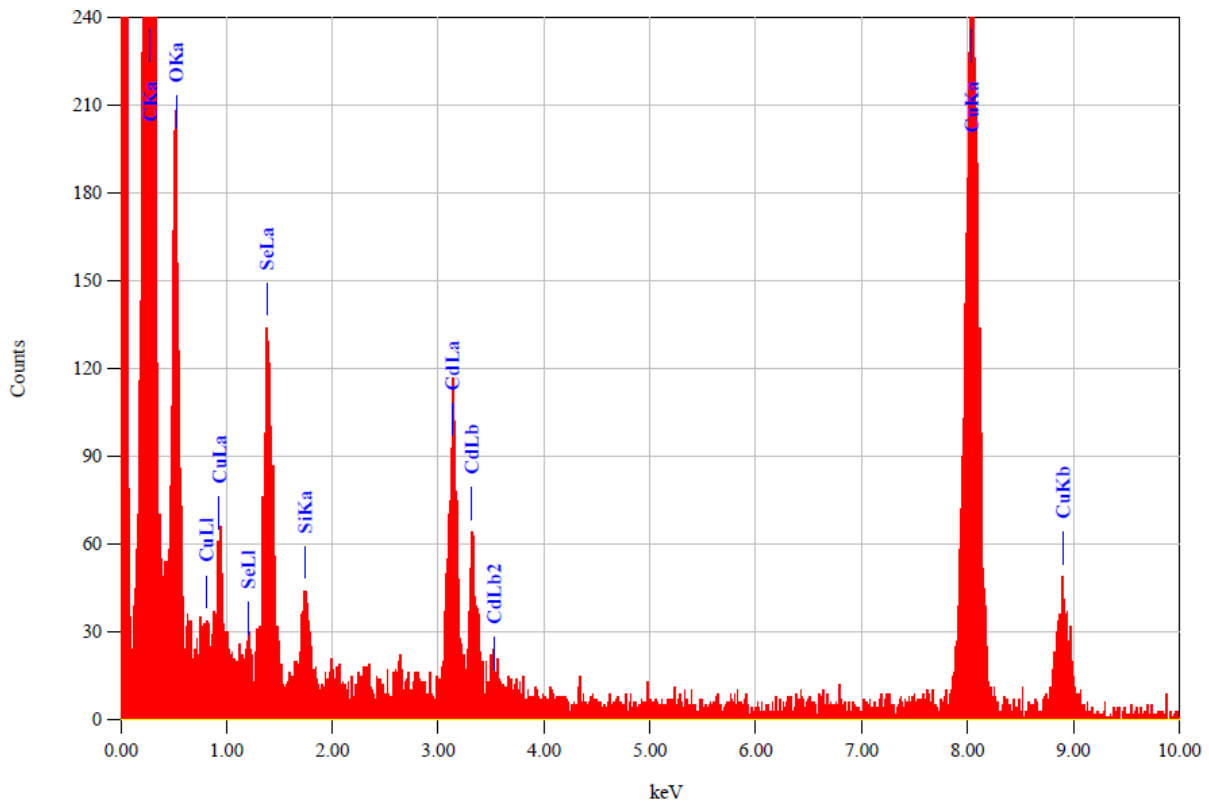


Abbildung 147: EDX-Spektrum einer Probe eines CdSe-Kerns

Acquisition Parameter

Acc. Voltage	: 120.0 kV	Probe Current	: 1.00000 nA
Real Time	: 185.93 sec	Dead Time	: 3 %
Live Time	: 180.00 sec	Counting Rate	: 257 Counts/sec
Preset	: Live Time 180 sec		
Energy Range	: 0 - 20 keV	PHA Mode	: T4

Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.6319

Element	(keV)	Mass%	Counts	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K*	(Excluded)								
O K*	(Excluded)								
Si K*	(Excluded)								
Cu K*	(Excluded)								
Se L*	1.379	44.89	926.72	0.47	53.70				1.1070
Cd L* (Ref.)	3.133	55.11	1259.32	0.38	46.30				1.0000
Total		100.00			100.00				

Abbildung 148: Messdaten zum EDX-Spektrum einer Probe eines CdSe-Kerns

10.2 EDX-Messung zum ZnSe-Kern

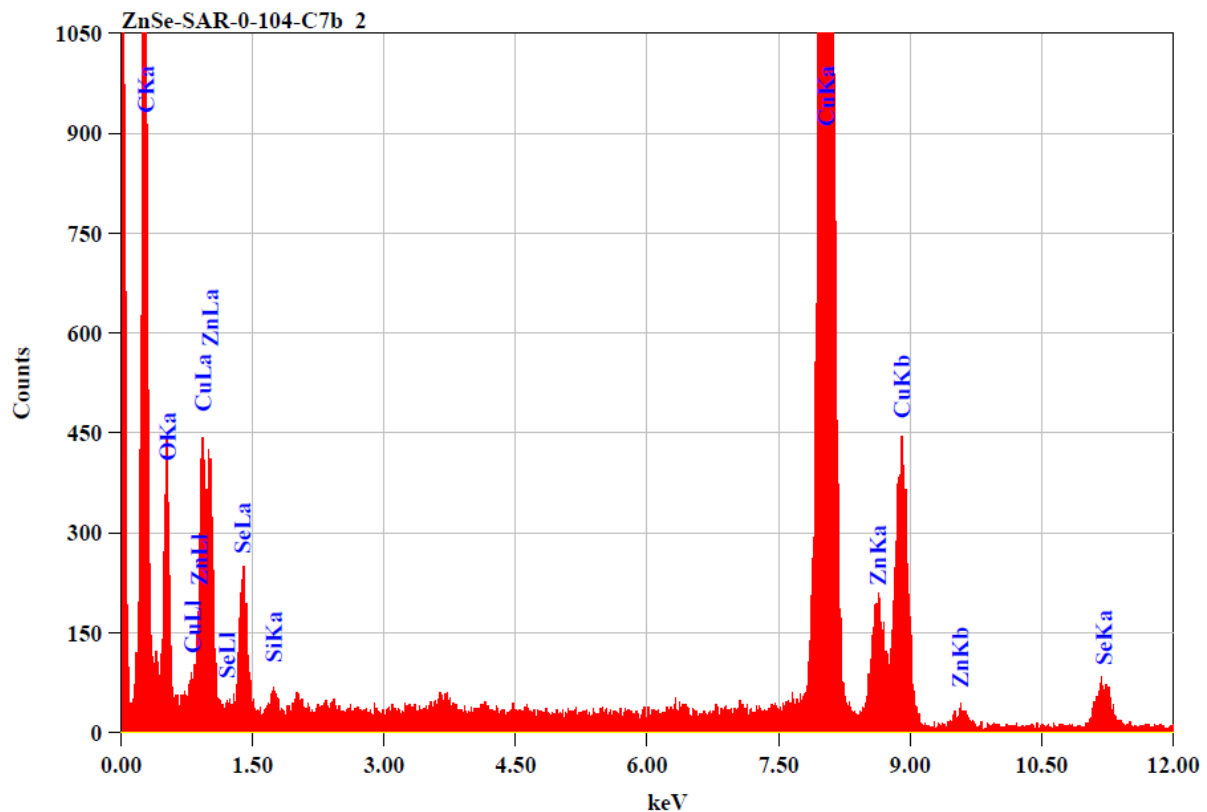


Abbildung 149: EDX-Spektrum einer Probe eines ZnSe-Kerns

Acquisition Parameter

Acc. Voltage	: 200.0 kV	Probe Current	: 1.00000 nA
Real Time	: 197.55 sec	Dead Time	: 8 %
Live Time	: 180.00 sec	Counting Rate	: 750 Counts/sec
Preset	: Live Time 180 sec		
Energy Range	: 0 - 20 keV	PHA Mode	: T4

Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.2904

Element	(keV)	Mass%	Counts	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K*	(Excluded)								
O K*	(Excluded)								
Si K*	(Excluded)								
Cu K*	(Excluded)								
Zn K*	(Ref.)	8.630	46.39	3059.97	0.16	51.11			1.0000
Se L*		1.379	53.61	1832.12	0.18	48.89			1.9298
Total			100.00			100.00			

Abbildung 150: Messdaten zum EDX-Spektrum einer Probe eines ZnSe-Kerns

10.3 Berechnung des theoretischen Druckverlustes im Flussreaktor

Der erwartete Druckverlust kann auch theoretisch berechnet werden, wobei dabei am einfachsten nur die Ermittlung des Druckverlustes bei geraden Röhren erfolgt. Die Rechnung erfolgt auf Grundlage des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes als Beziehung zwischen

Druckverlust und Volumenstrom.^[139] Die verwendeten Rohre im kontinuierlichen Flusssystem sind allerdings kreisförmig gebogen, wodurch auf die bewegte Masse auch eine Zentrifugalkraft Einfluss ausübt. Die verbauten Rohre haben einen Innendurchmesser von 1.0 mm und eine summierte Länge von 20 m. Nicht berücksichtigt werden Verbindungsstücke und Mischkammern, die natürlich feinere Strukturen haben. Als Referenzlösung wird Squalen mit einer Flussgeschwindigkeit von 3.0 mL/min benutzt. Dieses besitzt eine Dichte von 0.86 kg/m³ und eine dynamische Viskosität von 15 mPas bei 20 °C^[140] beziehungsweise 1.8 mPas bei Temperaturen über 130 °C.^[141]

Um den Druckverlust mit den beschriebenen Parametern zu berechnen, wird zunächst die Reynoldszahl Re berechnet, um zu entscheiden, ob es sich um ein laminares oder turbulentes Strömungsprofil handelt.

$$Re = \frac{c \cdot d}{\nu} = \frac{0.059 \text{ m/s} \cdot 0.001 \text{ m}}{1.74 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}} = 3.4 \quad (20) \quad (\text{bei } 20 \text{ °C, bei } >130 \text{ °C: } Re = 30)$$

mit c = Fluidgeschwindigkeit [m/s]

d = Rohrdurchmesser [m]

ν = kinematische Viskosität ($\nu = \text{dyn. Viskosität/Dichte}$) [m²/s]

Die Reynoldszahl liegt unter 2320 und damit ist das Flussprofil der laminaren Strömung zuzuordnen. Anschließend wird Rohrreibungszahl λ bestimmt, bei der die Rohrrauigkeit auf Grund des laminaren Flussprofils keinen Einfluss hat.

$$\lambda = \frac{64}{Re} = 18.8 \quad (21) \quad (\text{bei } 20 \text{ °C, bei } >130 \text{ °C } \lambda = 2.1)$$

Mit diesen beiden Werten kann nun der theoretische Druckverlust Δp über die gesamte Rohrlänge berechnet werden.

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{c^2 \cdot \rho}{2} = 18.8 \cdot \frac{20 \text{ m}}{0.001 \text{ m}} \cdot \frac{(0.059 \text{ m/s})^2 \cdot 860 \text{ kg/m}^3}{2} = 580000 \text{ Pa} = 5.8 \text{ bar} \quad (22)$$

(bei 20 °C, bei >130 °C $\Delta p = 0.7 \text{ bar}$)

mit l = Länge des Rohres

Der praktische Druckverlust im Flussreaktor bei Raumtemperatur kann damit gut reproduziert werden. Bei höheren Betriebstemperaturen spielt sicherlich eine große Rolle, dass das Medium im Transferbereich zwischen zwei beheizten Einheiten wieder relativ schnell abkühlt und damit die Viskosität erhöht wird.

10.4 Bestimmen der Verweilzeitverteilung des kontinuierlichen Flussreaktors

Zur Charakterisierung des kontinuierlichen Flussreaktors sollte eine Verweilzeitverteilung aufgezeichnet werden. Für die Module der Kern- sowie Kern/Schale-Partikel-Darstellung wurden entsprechende Untersuchungen in den Arbeiten von Niehaus und Tran durchgeführt.^[23,24] Aus diesem Grund werden hier nur die entsprechenden Daten für eine Einstufung des kompletten Systems nach Abbildung 75 gezeigt.

Als grundlegende Methode zur Aufzeichnung einer graphischen Verweilzeitverteilung diente die in der Theorie diskutierte Sprungfunktion (vgl. Abschnitt 2.2.1.3.1), bei der an einem definierten Zeitpunkt die Konzentration eines Spurstoffs - es wurde hier eine rot gefärbte Lösung mit CdSe-Nanopartikeln in Squalen verwendet - sprunghaft erhöht wird. Nachdem der Spurstoff zunächst bis zur ID-Mischkammer in Modul 2 gepumpt wurde, wurde das gesamte System (Modul 2 und beide Module 3) über den zweiten Zugang mit Squalen als Lösungsmittel durchspült. Zur Zeit $t = 0$ wurde der Strom zu gleichen Anteilen auf beide Zugangswege der ID-Mischkammer aufgeteilt (je 0.43 mL/min), so dass der Gesamtfluss erhalten blieb. Mit Hilfe der Steuerungssoftware für den Reaktor wurden in kurzen Zeitabständen regelmäßig Absorptionsspektren aufgenommen, bei denen anschließend die optische Dichte bei einer Wellenlänge von 480 nm bestimmt wurde. In Abbildung 151 ist diese Auftragung für den Anstieg des Spurstoffs graphisch gezeigt.

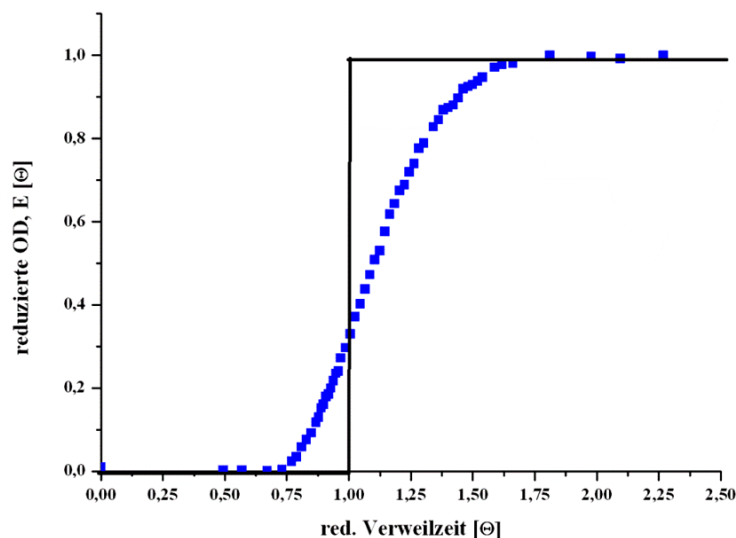


Abbildung 151: Graphische Auftragung der reduzierten optischen Dichte des Spurstoffs bei 480 nm beim Anstieg

Die verbauten Komponenten und Rohre im gesamten Reaktionskreislauf haben eine Länge von 187 dm, was einem Volumen von 14.5 mL entspricht. Die Verweilzeit τ wurde für die

Betrachtung dementsprechend in obiger und nachfolgender Abbildung bei 1012 Sekunden gleich eins gesetzt. Der Wendepunkt dieser Kurve liegt in guter Übereinstimmung etwa beim erwarteten Wert von $\Theta = 1$. Geringfügige Abweichungen können z.B. durch eine Störung im Pumpenbetrieb erklärt werden. Es ist vor allem zu Beginn eine gewisse Verzögerung im Diagramm erkenntlich, die unter Umständen darauf basiert, dass der Spurstoff während des alleinigen Pumpens von Squalen etwas zurückgedrängt wurde. In Abbildung 152 ist eine vergleichbare geringfügige Verschiebung erkennbar.

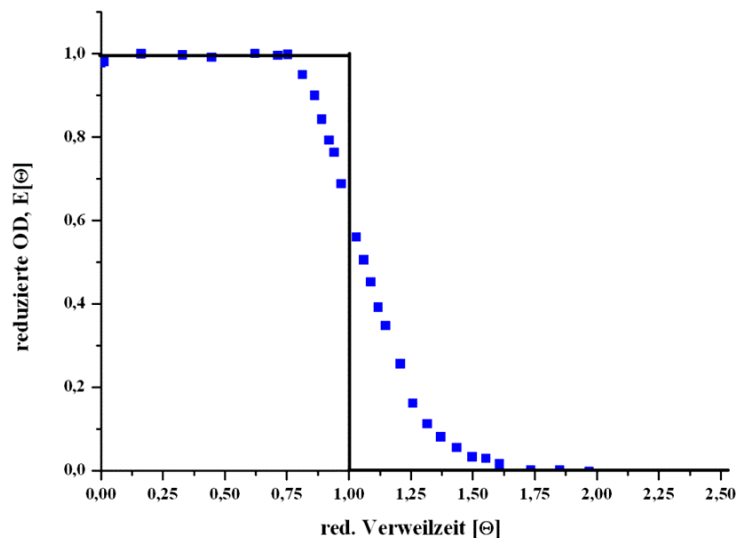


Abbildung 152: Graphische Auftragung der reduzierten optischen Dichte des Spurstoffs bei 480 nm beim Abklingen

Die Verweilzeitverteilung aus Abbildung 151 wird nach Differenzierung graphisch gegen eine Näherung zur Ermittlung der Bodensteinzahl nach Gleichung 11 aufgetragen. Die beste Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Messwerten und der Näherung tritt für eine Bodensteinzahl von 37 ein. Als Faustregel wird gesagt, dass für Bodensteinzahlen > 100 die axiale Dispersion vernachlässigt werden kann. Für ideale Rohrreaktoren tendiert die Bodensteinzahl gegen unendlich, für Rührkessel gegen 0. Die graphische Darstellung ist in Abbildung 153 gezeigt.

Durch diese Untersuchung wird also deutlich, dass bei den verwendeten Rohrleitungen und -längen die axiale Dispersion nicht mehr zu vernachlässigen ist. Im Idealfall wird in einem Strömungsrohr von einer pfpfenartigen Strömung ausgegangen. Im realen Strömungsrohr hingegen wird diese Pfpfenströmung durch die axiale Dispersion, also eine Art ungerichtete Rückmischung, ergänzt.

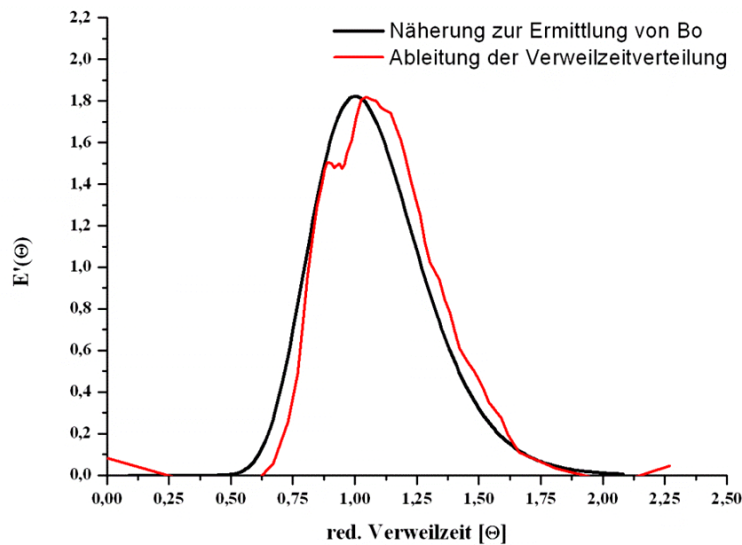


Abbildung 153: Darstellung zur graphischen Ermittlung der Bodensteinzahl

Der axiale Dispersionskoeffizient (D_{ax}) lässt sich nach Gleichung 10 unter Verwendung von $u = 0.018 \text{ dm/s}$, $L = 187 \text{ dm}$ sowie $Bo = 37$ berechnen und beträgt bei dem verwendeten Aufbau demzufolge 0.091 s^{-1} .

10.5 Berechnung der theoretisch möglichen Schalendicke

CdS-Schale: Der im Modul 2 dargestellte CdSe-Kern hat etwa eine Größe von 3.7 nm sowie eine Konzentration von 100 μM in Lösung. Im Schritt des ersten Schalenwachstums werden zu 86 nmol Kernen 0.30 mL Schalenstufen gepumpt (Verhältnis Cadmium zu Schwefel 1:1), das bedeutet es werden 28.8 μmol hinzugegeben. In nachfolgender Abbildung ist das Berechnungsformular gezeigt, mit dessen Hilfe die Berechnung der theoretisch möglichen Schalendicken in Monolagen erfolgt. Es wird angenommen, dass eine 100%ige Umsetzung erfolgt.

CdS-Shell:	x	Radius Core:	1,85 nm	Monomere pro NP:	335 Stück	14
	x	Anzahl NP:	8,60E-08 mol			
VdW-Radien	9	Zugabe Cd:	2,88E-02 mmol	Volumen (Shell):	16,67 nm ³	
	10	Zugabe S:	2,88E-02 mmol	Dicke (Shell):	0,33 nm	
				Anzahl ML:	0,97	
		D Monolayer:	0,338 nm	r(Teilchen, ges.):	2,18 nm	15
		m CdS:	2,40E-25 kg	Masse pro Shell:	8,0E-20 g	
		ρ CdS:	4820 kg/m ³	Molmasse (ca.):	48388 g/mol	16

Abbildung 154: Berechnung der theoretisch möglichen Schalendicke

Im linken Bereich werden die entsprechend bekannten Größen vorgelegt (von oben nach unten: Radius des Kerns, Anzahl der Nanopartikel in mol, Zugabe an Schwefel sowie Cadmium, Dicke einer Monolage (aus kristallographischen Daten), die Masse eines CdS-Monomers sowie die Dichte des Festkörpermaterials). Der Wert 14 drückt aus, wie viele dieser CdS-Monomere pro Kern-Nanopartikel zugegeben werden. Anhand dieses Wertes kann unter Berücksichtigung der Masse eines Monomers und der makroskopischen Dichte berechnet werden, wie viel Kubiknanometer an Schale aufgetragen werden können. Durch mathematische Überlegungen zum Volumen einer Kugelschale kann daraus der darstellbare Radius (Dicke an Shell) ermittelt werden, der dann in Monolagen übersetzt werden kann.

Es kann bei den gewählten Einstellungen maximal eine Monolage an CdS-Schale dargestellt werden.

ZnS-Schale: Eine analoge Rechnung kann zum Aufwachsen der äußeren Schale durchgeführt werden. Folgende Werte werden dafür angenommen: äquimolare Zugabe an Schwefel, Kern/Schale-Durchmesser von 4.3 nm und eine identische Konzentration von 100 μM , diesmal aber beträgt das Volumen 1.16 mL (86 nmol pro 1.16 mL).

Werden anhand dieser Vorgaben die möglichen Schalendicken bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten der Vorstufenlösung berechnet, so ergeben sich folgende Ergebnisse:

Fluss:	0.4 mL	38 μmol Vorstufe	0.84 ML möglich
	0.6 mL	57 μmol Vorstufe	1.19 ML möglich
	0.8 mL	76 μmol Vorstufe	1.52 ML möglich
	1.0 mL	95 μmol Vorstufe	1.82 ML möglich

Die gewählten Einstellungen bei 1.0 mL/min Schalenfluss erlauben also das Aufwachsen von maximal 1.8 Monolagen an ZnS-Schale.

10.6 Herleiten einer Korrektur zur Ermittlung des prozentualen

Anteils an durch die KSS/KAS-Partikel absorbierten Photonen

Liegen die Anregungswellenlängen im Fluoreszenzspektrometer weit auseinander, so muss berücksichtigt werden, dass sich die Intensität der Xenon-Bogenlampe (Ushio UXL-151H 150 W) unterscheiden kann. Da die Lampenintensität proportional zur Aussendung von

Photonen ist, verändert sich damit auch die Anzahl der ausgesendeten Photonen, die von der Partikel-Probe absorbiert werden können. In einer Frontal-Messung wurde daher im verwendeten Fluoreszenzspektrometer der Firma m·u·t eine Probe hochkonzentrierten Farbstoffs (Rhodamin 6G) in einer 1 mm Quarzglas-Küvette vermessen. Die optische Dichte hat dabei einen Wert von zwei zu übersteigen, damit das Ergebnis nicht durch unterschiedliche Absorption bei den verschiedenen Wellenlängen beeinflusst wird. Die Küvette wurde in etwa mit einem 55°-Winkel in den Strahlengang des Spektrometers eingesetzt, so dass eine Spiegelung des Anregungslichtes in den Detektionsraum vermieden wird. Es wurden die Emissionsspektren aufgezeichnet, die bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen erhalten wurde. Die erhaltenen Flächen unter dem Emissionssignal wurden nachfolgend aufgetragen.

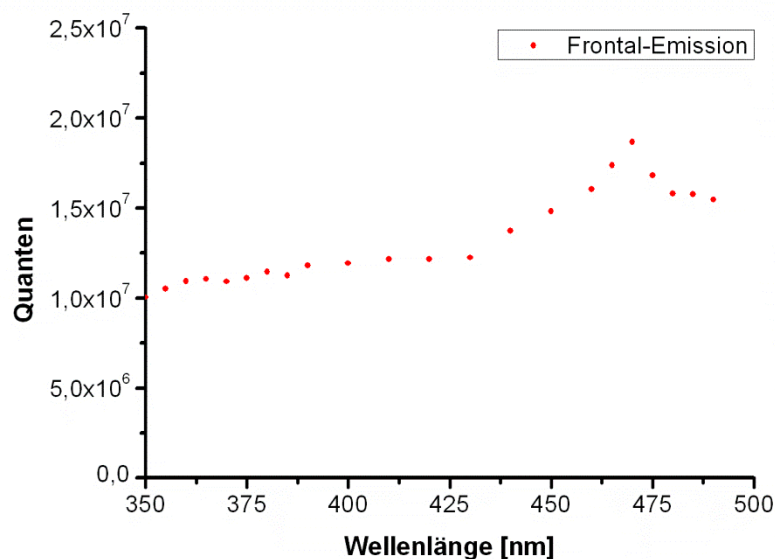


Abbildung 155: Anzahl der in Frontal-Messung emittierten Quanten gegen die Anregungswellenlänge

In Abbildung 155 wird deutlich gezeigt, dass die Anzahl der erhaltenen Quanten teilweise sehr abhängig von der Anregungswellenlänge ist. Normalerweise werden die zu vermessenden Proben im Bereich von 480 bis 500 nm angeregt und liegen damit in einem Bereich ähnlicher Quantenanzahl ($1,6 \cdot 10^7$). Für eine Anregung bei 350 bzw. 380 nm fällt die Intensität der Lampe allerdings auf etwa $1,0 \cdot 10^7$ bzw. $1,2 \cdot 10^7$ Quanten ab. Da die Quantenausbeute des Farbstoffs über den gesamten Wellenlängenbereich konstant ist, muss die Ursache für diesen Unterschied die Ausgangsintensität der Lampe im Spektrometer sein. Die gemessene Intensität bei einer Anregung mit 350 nm entspricht etwa 63%, bei 380 nm etwa 75% der Intensität bei normaler Anregungswellenlänge (z.B. 490 nm).

Als Fluoreszenzfarbstoff mit bekannter Quantenausbeute wird in der gesamten Arbeit hauptsächlich Rhodamin 6G verwendet. Zur direkten Korrelation müsste von einer Lösung

dieses Farbstoffes die Emission bei der gleichen Anregungswellenlänge aufgenommen und das erhaltene Spektrum mittels der Absorptionsintensität bei diesen Wellenlängen korrigiert werden. Auf Grund der niedrigen Absorption der Farbstoffprobe bei den Wellenlängen 350 und 380 nm ist die Korrektur sehr fehlerbehaftet und spiegelt die zuvor genannten Intensitätsunterschiede der Lampe nicht ab, obwohl dieses zu erwarten wäre.

Daher wurde ein Emissionsspektrum bei einer Anregung von 490 nm aufgenommen, dieses durch die Absorptionsintensität korrigiert und dann entweder mit 0.65 multipliziert (für Erhalt eines Äquivalenten bei 350 nm Anregung) bzw. mit 0.77 (für 380 nm Anregung). Die so erhaltenen Flächen dienten als Referenzflächen zur Bestimmung der Quantenausbeute der KSS- bzw. KAS-Partikel bei geringer Anregungswellenlänge. Es wird davon ausgegangen, dass die Quantenausbeute des Nanopartikels wellenlängenunabhängig ist. Daher wurde anschließend der Anteil der Absorption ermittelt, welcher zur identischen Quantenausbeute führt, die bei der Probe der nach der Schnittpunktmethode bestimmte wurde. Dieser Prozentsatz wird in der Diskussion als Anteil der durch das KAS- oder KSS-System absorbierten Photonen bezeichnet. Ist dieser Wert nahe 100% bedeutet dies, dass wenige Nebenkeime vorhanden sind.

10.7 Chemikalien

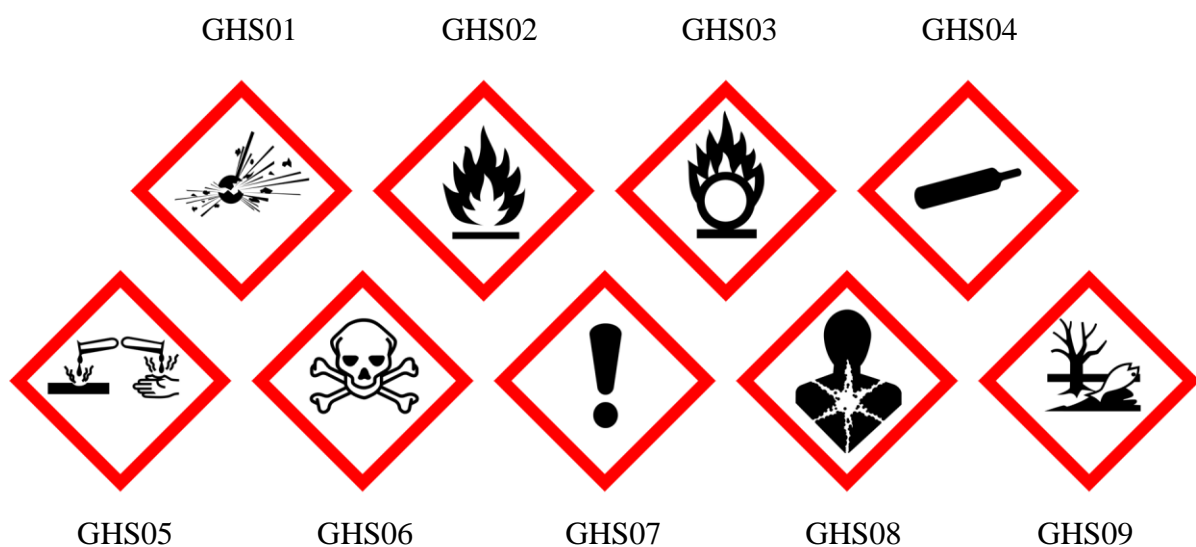
Tabelle 80: Sicherheitshinweise der verwendeten Chemikalien^[142,143]

Chemikalien	Firma	Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Cadmiumacetat	Chempur	07, 09 Achtung	302-312-332- 410	273-280-501
Chloroform	Merck	07, 08 Achtung Karz. Kat 2	302-315-351- 373	281
Diethylzink	Aldrich	02, 05, 09 Gefahr	225-250-260- 314-410	210-222-223- 231+232- 370+378-422
Ethanol	Merck	02 Gefahr	225	210
Hexamethyldisilathian	Aldrich	02, 07, 08 Gefahr	225-319-334- 335	210-261-305- 351-338-342

Chemikalien	Firma	Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Oleylamin techn. > 70 %	Julius Hoesch	05, 09 Gefahr	314-400	273-280-305- 351-338
Ölsäure techn. 90 %	Aldrich	07 Achtung	315	-
Selen	Alfa Aesar	06, 07 Gefahr	301-331-373- 413	261-301-310- 311
Squalen	Aldrich	-	-	-
Toluol	Merck	02, 07, 08 Gefahr Repro. Kat. 2	225-304-315- 336-361-373	210-261-281- 301-310-331
Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid	Cytec	07, 09 Achtung	319-411	262-273- 305+351+338
Tri- <i>n</i> -octylphospin	Aldrich	05 Gefahr	314	280-305-351- 338-310
Zinkacetat	Aldrich	07, 09 Achtung	302-319-410	273- 305+351+338- 501

10.8 Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

Piktogramme



01	explosionsgefährlich
02	entzündbar
03	oxidierend
04	Gase unter Druck
05	ätzend
06	akute Toxizität
07	Achtung/Gefahr
08	gesundheitsgefährlich
09	umweltgefährdend

GEFAHRENHINWEISE (H-Sätze)

H200-Reihe: Physikalische Gefahren

H200	Instabil, explosiv
H201	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
H202	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H203	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H204	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
H205	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H221	Entzündbares Gas.
H222	Extrem entzündbares Aerosol.
H223	Entzündbares Aerosol.
H224	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H228	Entzündbarer Feststoff.
H240	Erwärmung kann Explosion verursachen.
H241	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
H242	Erwärmung kann Brand verursachen.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H251	Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H252	In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H300-Reihe: Gesundheitsgefahren

H300	Lebensgefahr bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.

- H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315 Verursacht Hautreizungen.
H317 Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318 Verursacht schwere Augenschäden.
H319 Verursacht schwere Augenreizung.
H330 Lebensgefahr bei Einatmen.
H331 Giftig bei Einatmen.
H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334 Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335 Kann die Atemwege reizen.
H336 Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340 Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H341 Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H350 Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H350 i Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H360 Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H360 F Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H360 D Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360 FD Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H360 Fd Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H360 Df Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361 Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H361 f Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
H361 d Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H361 fd Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H362 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
H370 Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H371 Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H372 Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H373 Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).

H400-Reihe: Umweltgefahren

- H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

Ergänzende Gefahrenmerkmale und Kennzeichnungselemente (EUH-Sätze)

EUH 001	In trockenem Zustand explosiv.
EUH 006	Mit und ohne Luft explosionsfähig.
EUH 014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH 018	Kann bei Verwendung explosionsfähige/ entzündbare Dampf/ Luft-Gemische bilden.
EUH 019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH 044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
EUH 029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH 031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
EUH 032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
EUH 066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
EUH 070	Giftig bei Berührung mit den Augen.
EUH 071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.
EUH 059	Die Ozonschicht schädigend.
EUH 201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
201 A	Achtung! Enthält Blei.
EUH 202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
EUH 203	Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH 207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
EUH 208	Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
209 A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH 210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH 401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

SICHERHEITSHINWEISE (P-Sätze)

P 100-Reihe: Allgemeines

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

P 200-Reihe: Prävention

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
P221	Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
P222	Kontakt mit Luft nicht zulassen.
P223	Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufblähen unbedingt

- verhindern.
- P230 Feucht halten mit ...
- P231 Unter inertem Gas handhaben.
- P232 Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233 Behälter dicht verschlossen halten.
- P234 Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- P235 Kühl halten.
- P240 Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241 Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
- P242 Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
- P243 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- P244 Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250 Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben.
- P251 Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260 Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
- P261 Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
- P262 Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263 Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
- P264 Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270 Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271 Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272 Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
- P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
- P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- P282 Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283 Schwer entflammbare / flammhemmende Kleidung tragen.
- P284 Atemschutz tragen.
- P285 Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
- P231 + P232 Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
- P235 + P410 Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

P 300-Reihe: Reaktion

- P301 BEI VERSCHLUCKEN:
- P302 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:
- P303 BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):
- P304 BEI EINATMEN:
- P305 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:
- P306 BEI KONTAMINierter KLEIDUNG:
- P307 BEI EXPOSITION:
- P308 BEI EXPOSITION ODER FALLS BETROFFEN:
- P309 BEI EXPOSITION ODER UNWOHLSEIN:
- P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P311 GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P312 Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P313 Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).

- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P312 BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301 + P330 BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
+ P331
- P302 + P334 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P302 + P350 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P302 + P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P303 + P361 BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten
+ P353 Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P304 + P340 BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P304 + P341 BEI EINATMEN: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.

- P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P306 + P360 BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307 + P311 BEI EXPOSITION: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P308 + P313 BEI EXPOSITION ODER FALLS BETROFFEN: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P309 + P311 BEI EXPOSITION ODER UNWOHLSEIN: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P332 + P313 Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P333 + P313 Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P335 + P334 Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P337 + P313 Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P342 + P311 Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P370 + P376 Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P370 + P378 Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
- P370 + P380 Bei Brand: Umgebung räumen.
- P370 + P380 + P375 Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P371 + P380 + P375 Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

P 400-Reihe: Aufbewahrung

- P401 ... aufbewahren.
- P402 An einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P404 In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P406 In korrosionsbeständigem / ... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
- P407 Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.
- P410 Vor Sonnenbestrahlung schützen.
- P411 Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.
- P412 Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P413 Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren
- P420 Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
- P422 Inhalt in / unter ... aufbewahren
- P402 + P404 In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
- P403 + P233 Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P403 + P235 Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P403 Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P410 + P412 Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
- P411 + P235 Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren

P 500-Reihe: Entsorgung

- P501 Inhalt / Behälter ... zuführen.

10.9 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die immer und jederzeit für mich da waren. Während der gesamten Zeit des Studiums konnte ich mich immer auf meine Eltern verlassen, sie gaben mir jederzeit Halt und unterstützten mich in all meinen Entscheidungen. Ohne ihre dauerhafte und wertvolle Unterstützung wäre mein Weg sicher anders verlaufen. Auch meiner geliebten Uroma möchte ich hiermit ganz herzlich für den fortwährenden Beitrag danken, den sie mir immer entgegenbrachte. Auch wenn sie die endgültige Fertigstellung nicht mehr erleben durfte, hoffe ich, dass sie stolz auf mich ist. Meinen Freunden danke ich für das entgegengebrachte Verständnis während stressiger Zeiten sowie die immer wieder herzlichen Abwechslungen.

Ich möchte mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Horst Weller für die Übertragung dieser aktuellen und interessanten Aufgabenstellung sowie die gute Betreuung bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Schröder-Oeynhausen für die vertragliche Absicherung unter dem Hut des Centrums für Angewandte Nanotechnologie (CAN GmbH). Bei Herrn Prof. Mews möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Für die Hilfe bei analytischen Charakterisierungen danke ich ganz herzlich Maren Korsten, Andreas Kornowski und Sylvia Bartholdi-Nawrath für die Vermessung vieler Proben im Elektronenmikroskop und Almut Barck für kristallografische Analysen mittels XRD.

Christoph, Jan sowie Kathrin Hoppe danke ich für die geduldige und kompetente Korrektur der Erstversion und die zahlreichen Ratschläge und Verbesserungshinweise.

Dem gesamten DOT-Team, allen voran Huong, Jan, Carsten, Katharina und Tobias, danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, die fruchtbaren Diskussionen und auch amüsanten Unternehmungen in der Freizeit. Besonders Huong möchte ich für die häufigen, teils frustrierenden und doch oft weiterführenden Diskussionen rund um die praktische Arbeit mit dem Reaktor danken.

Meiner langjährigen Kommilitonin Manuela danke ich für die angenehme Gesellschaft im Büro und die vielen fachlichen, als auch privaten Gespräche. Weiterhin bedanke ich mich bei

der gesamten Belegschaft des CAN sowie den Mitgliedern des AK Weller für die gemeinsamen Jahre, vor allem Dominique, Manuela und Charis für die Opferung vieler Stunden, um mir mittags beim Joghurt-Essen zuzuschauen.

Auf Grund ihres unermüdlichen Einsatzes zur Perfektionierung des Reaktors seien hier ebenfalls Frank Bürli für die Hilfe bei allerlei elektronischen Fragen, sowie der feinmechanischen Werkstatt für alle Sonderanfertigungen gedankt. Besonders hervorheben möchte ich hier Herrn Freund und Herrn Uselis.

Dankeschön!

10.10 Lebenslauf

Daniel Neß

Diplom-Chemiker

Weberstraße 8 • 22083 Hamburg

Telefon: 0151 640 251 96

E-Mail: daniel.ness@gmx.net



Persönliche Daten

Geburtsdatum	10.03.1984
Geburtsort	Wismar, Mecklenburg-Vorpommern
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	ledig

Berufserfahrung

01/2013 - heute	Centrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) GmbH Eigenständige Bearbeitung neuer Forschungsprojekte im Bereich der Entwicklung und Verbesserung von Nanomaterialien Teilzuständigkeit für Marketing, Vertrieb, Messen und PR
01/2009 - 12/2012	Promotion in der CAN GmbH <i>Titel der Arbeit:</i> ‚Erweiterung und Optimierung der kontinuierlichen Synthese von Kern/Schale/Schale Halbleiter-Nanopartikeln durch mikrofluidische Hochtemperatur-Komponenten‘
06/2005 - 05/2008	Schülerhilfe Buchholz Nachhilfelehrer für Mathematik, Chemie und Physik
04/2008 - 05/2008	Universität Hamburg Leitung eines Tutoriums für die Vorlesung ‚Spektroskopie‘

01/2001 - 12/2007 **RNsystems Computerservices und –verkauf**
Gründer und Gesellschafter

Studium

04/2004 - 12/2008 **Studium der Chemie an der Universität Hamburg**
Abschluss: Diplom
Diplomarbeit mit dem Thema ‚Non-heme iron complexes for *cis*-dihydroxylation‘

Schulbildung

08/2000 - 01/2004 **Doppelqualifikation zum chemisch-technischen Assistenten (CTA)** am Gymnasium Altona sowie der Gewerbeschule Bergedorf zeitgleich mit dem Abitur

04/1999 - 06/2003 **Abitur am Friedrich-Ebert-Gymnasium, Hamburg**
Leistungskurse: Chemie, Mathematik

Auslandsaufenthalte

06/2008 - 12/2008 **University of Minnesota, Minneapolis, USA**
Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Lawrence Que

06/2007 - 08/2007 **University of Minnesota, Minneapolis, USA**
Forschungspraktikum im Rahmen des Chemiestudiums

Besondere Fachkenntnisse

Analytik UV/Vis Absorptions- und Emissionsspektroskopie
Dynamischer Lichtstreuung (*DLS*), Röntgenpulverdiffraktion (*XRD*), Elektronenmikroskopie (*TEM*)
Kenntnisse in magnetischer Kern- (*NMR*) und Elektronenspinresonanz (*EPR*) sowie Massenspektrometrie (*MS*)

Auszeichnungen / Stipendien

06/2008 - 12/2008 Stipendien von der Degussa Stiftung, dem Kölner Gymnasial- und Stiftungsfonds sowie der Universität Hamburg

06/2007 - 08/2007 Kurzzeitstipendium des DAAD (IREU-Programm)

2007 Stipendium der Emma- und Hilde Stechert Stiftung

06/2006 Auszeichnung für eines der besten Vordiplome

Qualifikationen

Sprachen

Deutsch: Muttersprache

Englisch: fließend in Wort und Schrift

EDV

MS-Office (Word, Excel, Powerpoint) und Windows; SciFinder, Origin, Chemdraw, ImageJ; Google Adwords und HTML; Grundkenntnisse in NI LabView Programmierung

Messen / Weiterbildungen / Veröffentlichungen

Messen/Kongresse

NSTI Nanotech, Boston 2011, Santa Clara 2012 und Washington, D.C. 2013; Euro Nano Forum, Dublin 2013; MRS Fall Meeting & Exhibition, Boston 2012; IMRET, Lyon 2012; Symposium on Continuous Flow Reactor Technology for Industrial Applications, Paris 2010 und Como 2011; NanoMaterials, London 2009 und 2010

Weiterbildungen

Schulung zum Versand gefährlicher Güter (PK1, IATA, 2013); BWL für Chemiker (UNI Hamburg, Kurs 1 und 2, 2010); Certified LabView Associate Developer (Hamburg, 2010); Versuchsplanung mit DOE (Basel, 2010); Qualitätsverbesserung und Kostenreduzierung durch statistische Versuchsmethodik (Frankfurt, 2009)

Veröffentlichungen

Sustainable Synthesis of Semiconductor Nanoparticles in a Continuous Flow Reactor (*MRS Proc.* 2012); Olefin *cis*-Dihydroxylation with Bio-Inspired Catalysts (*JACS* 2010)

Patente

Mitentwickler einer Miniplant-Anlage (Offenlegung am 31.08.2013, beim Deutschen Patentamt eingereicht)