

CdSe-basierte Nanopartikelsysteme für spektroskopische Untersuchungen von Energietransferprozessen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Lars-Arne Meyer

geboren in Püttlingen

Mainz, 2022

Tag der mündlichen Prüfung: 14.04.2022

Dekanin:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

„Es ist nicht genug zu wissen – man muss es auch anwenden.

Es ist nicht genug zu wollen – man muss es auch tun.“

Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Amplitude der Lebenszeitkomponente
Å	Angström
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
Ac	Acetat
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
AK	Arbeitskreis
a. u.	Willkürliche Einheit (<i>arbitrary unit</i>)
bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	Circa
c_D	Konzentration des Donors in Abwesenheit des Akzeptors
c_{DA}	Konzentration des Donors in Anwesenheit des Akzeptors
cm	Zentimeter
c_{Probe}	Konzentration der Probe
c_{Ref}	Konzentration der Referenzprobe
c_s	Konzentration der maximalen Löslichkeit
$c(nu)_{max}$	Maximale Konzentration der Übersättigung
$c(nu)_{min}$	Minimale Konzentration, ab welcher Keimbildung stattfindet
c-ALD	Kolloidale Atomlagendeposition (<i>colloidal-atomic layer deposition</i>)
d	Durchmesser
D	Dimensional
DDTC	Diethyldithiocarbamat
DGUZ	Dichtegradientenultrazentrifugation
ΔG	Freie Gibbs-Energie
ΔG_R	Freie Gibbs-Energie für die Keimbildungsreaktion
ΔG_R^*	Kritische freie Gibbs-Energie für die Keimbildungsreaktion
ΔG_s	Freie Oberflächenenergie
ΔG_v	Freie Volumenenergie
d_{TEM}	Durchmesser, bestimmt durch Transmissionselektronenmikroskopie
E_{ET}	Energietransfereffizienz

$E_{ET,F}$	Energietransfereffizienz, berechnet über die Fluoreszenzintensität des Donors
$E_{ET,\tau}$	Energietransfereffizienz, berechnet über die Lumineszenzlebenszeit des Donors
E_{FRET}	Energietransfereffizienz, berechnet über die Fluoreszenzintensität des Donors und des Akzeptors
$E_{FRET,Direktanregung}$	Energietransfereffizienz, berechnet über die Fluoreszenzintensität des Donors und des Akzeptors unter Berücksichtigung der Direktanregung des Akzeptors
$E_{FRET,korr}$	Energietransfereffizienz, berechnet über die Fluoreszenzintensität des Donors und des Akzeptors unter Berücksichtigung der Flächenverhältnisse ohne Energietransfer
E_g	Bandlückenenergie
E_m	Emission
ϵ_{Max}	Maximaler molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ET	Energietransfer
eV	Elektronenvolt
F	Fläche
$F_{gemessen}$	Gemessene Fläche der Emissionsbande
F_{korr}	Konzentrationskorrigierte Fläche der Emissionsbande
F_A	Fläche der Emissionsbande des Akzeptors
$F_{A,ET}$	Fläche der Emissionsbande des Akzeptors, generiert durch Energietransfer
$F_{A,gemessen}$	Gemessene Fläche der Emissionsbande des Akzeptors
$F_{A,korr}$	Konzentrationskorrigierte Fläche der Emissionsbande des Akzeptors
$F_{A,Referenz}$	Fläche der Emissionsbande des Akzeptorreferenzprobe
F_D	Fläche der Emissionsbande des Donors in Abwesenheit des Akzeptors
F_{DA}	Fläche der Emissionsbande des Donors in Anwesenheit des Akzeptors
$F_{DA,gemessen}$	Gemessene Fläche der Emissionsbande des Donors in Anwesenheit des Akzeptors
$F_{DA,korr}$	Konzentrationskorrigierte Fläche der Emissionsbande des Donors in Anwesenheit des Akzeptors
F_{FS}	Fläche der Emissionsbande des Farbstoffes
F_{NPL}	Fläche der Emissionsbande der Nanoplättchen
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FS	Farbstoff
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
g	Gramm
g	Relative Zentrifugalbeschleunigung

γ	Oberflächenenergie
GPa	Gigapascal
h	Stunde
HH	Schweres Loch (<i>heavy hole</i>)
HIM	Heißinjektionsmethode (<i>hot injection method</i>)
Hz	Hertz
K	Kelvin
κ^2	Orientierungsfaktor
k. A.	keine Angabe
Kap.	Kapitel
k_{ET}	Energietransferrate
kg	Kilogramm
k_{nr}	Rate der nicht-strahlenden Relaxation
k_r	Rate der strahlenden Relaxation
K_{SV}	Stern-Volmer-Konstante
L	Liter
λ	Wellenlänge
LB	Leitungsband
λ_{det}	Detektionswellenlänge
LED	Lichtemittierende Diode
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
LH	Leichtes Loch (<i>light hole</i>)
$\lambda_{Max,Abs}$	Wellenlänge des Maximums am energetisch niedrigsten Übergang
$\lambda_{Max,Em}$	Wellenlänge des Maximums der Emission
$\lambda_{Max,Ex-Em}$	Wellenlänge des Maximums der Exzitonemission
$\lambda_{Max,Mn^{2+}-Em}$	Wellenlänge des Maximums der Mn^{2+} -Emission
M	Molare Masse
m	Meter
m^2	Quadratmeter
m^3	Kubikmeter
mbar	Millibar
meV	Millielektronenvolt
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute

ML	Monolage
mL	Milliliter
μ L	Mikroliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
μ mol	Mikromol
mol	Mol
ms	Millisekunde
μ s	Mikrosekunde
Myr	Myristat
n	Stoffmenge
n	Brechungsindex
N_A	Avogadro-Konstante
nm	Nanometer
NP	Nanopartikel
NPL	Zweidimensionales Halbleiternanoplättchen
ns	Nanosekunde
ODE	Oktadecen
PDI	Perylendiimid
PDI-C	Perylendiimid mit einer Carboxylgruppe
PDI-DC	Perylendiimid mit zwei Carboxylgruppen
PL	Photolumineszenz
pm	Pikometer
PMI	Perylenmonoimid
ps	Pikosekunde
PTFE	Polytetrafluorethylen
QD	Nulldimensionaler Halbleiternanopartikel (<i>quantum dot</i>)
QY	Lumineszenzquantenausbeute (<i>quantum yield</i>)
QY_{FS}	Anteilige Fluoreszenzquantenausbeute des Farbstoffes
QY_{NPL}	Anteilige Fluoreszenzquantenausbeute der Nanoplättchen
R	Alkylrest
r	Radius
r^*	Kritischer Keimbildungsradius
R_0	Försterradius
R^2	Bestimmtheitsmaß

ρ	Dichte
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
SO	Spinorbital (<i>spin orbital</i>)
SILAR	Sukzessive Ionenschichtabsorptionsreaktion (<i>successive ion layer adsorption and reaction</i>)
t	Zeit
τ	Lumineszenzlebenszeit
τ_{Anstieg}	Anstiegszeit
τ_{Mittel}	Mittlere amplitudengewichtete Lumineszenzlebenszeit
Tab.	Tabelle
TCSPC	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (<i>time-correlated single photon counting</i>)
TDPA	Tetra- <i>n</i> -dekyolphosphonsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOP	Tri- <i>n</i> -oktylphosphin
TOPO	Tri- <i>n</i> -oktylphosphinoxid
TOPSe	Tri- <i>n</i> -oktylphosphinselenid
UpM	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
ν	Frequenz
VB	Valenzband
vgl.	Vergleiche
ZF	Zentrifugation
z. B.	Zum Beispiel
°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent
a, c	Gitterparameter der Elementarzelle

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Energietransferprozesse anhand von drei verschiedenen CdSe-basierten Nanopartikelsystemen untersucht. Auf der Seite der energieübertragenden Materialien standen sphärische Kern/Schale-Halbleiternanopartikel und zweidimensionale Halbleiternanoplättchen. Als energieaufnehmende Systeme wurden Ionen, Fluoreszenzfarbstoffe und Quantenpunkte verwendet. Mn²⁺-dotierte CdSe/ZnS-Partikel wurden hergestellt und die neuen Systeme hinsichtlich der Optimierung der Syntheseroute und der Überprüfung der Reproduzierbarkeit des mehrstufigen Prozesses untersucht. Bezüglich der Nanoplättchen wurden Partikel mit einer Schichtdicke von vier bzw. fünf Monolagen synthetisiert, wobei für die ersteren noch eine zusätzliche Beschichtung mit ZnS stattfand. Drei verschiedene Perylendiimid-Farbstoffe dienten zur Untersuchung des Anbindungsprozesses und der Orientierungsabhängigkeit beim Energietransfer. Auf der von Xu *et al.*¹ basierenden Vorschrift zur Dimerisierung von Halbleiternanopartikeln wurde eine standardisierte Vorgehensweise zur Assemblierung und Anreicherung von Homo- und Heterodimeren mittels Dichtegradientenultrazentrifugation erstellt. Alle erhaltenen Partikel wurden hinsichtlich ihrer absorptions- und emissionsspektroskopischen Eigenschaften untersucht und ihre Größe mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt.

Abstract

In this thesis energy transfer processes in three CdSe-based nanoparticle systems have been studied. On the side of energy giving materials stand spherical core/shell semiconductor nanoparticles and two-dimensional nanoplatelets. As energy intaking systems ions, fluorescence dyes and quantum dots were used. Manganese-doped CdSe/ZnS particles were synthesized and the optimization and reproducibility of the new synthesis has been further looked into. Nanoplatelets with a thickness of four and five monolayers have been synthesized where the former one was coated with ZnS as a shell material. Three different modifications of a perylene diimide fluorescence dye have been used to investigate the binding onto the nanoplatelet surface and the dependence of the energy transfer from the orientation between particle and dye. Based on the method by Xu *et al.*¹ for the dimerization of semiconductor nanoparticles a standardized procedure to assemble and enrich homo- and hetero-dimers via ultracentrifugation in a density gradient could be achieved. All particles were analyzed regarding to their spectral properties (absorption and emission) and their sizes were determined by transmission electron microscopy.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	III
Kurzzusammenfassung	VIII
Abstract	VIII
Inhaltsverzeichnis	IX
1 Einleitung & theoretische Grundlagen	1
1.1 Halbleiternanokristalle	1
1.1.1 Nulldimensionale Quantenpunkte	2
1.1.1.1 Physikalische Eigenschaften von QDs	2
1.1.1.2 Synthese von QDs	5
1.1.1.3 Strukturelle Eigenschaften von QDs	8
1.1.2 Kern/Schale-QDs.....	9
1.1.2.1 Physikalische Eigenschaften von Kern/Schale-QDs.....	9
1.1.2.2 Synthese von Kern/Schale-QDs	11
1.1.3 Dotierte QDs.....	12
1.1.4 Zweidimensionale Nanoplättchen	15
1.1.4.1 Physikalische Eigenschaften von CdSe-NPLs	15
1.1.4.2 Synthese und Wachstum von NPLs	17
1.2 Energietransferprozesse	21
2 Mn²⁺-dotierte CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs	25
2.1 Synthese von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-QDs	25
2.2 Reproduzierbarkeitstest	31
2.3 Optimierungsversuche der entwickelten Syntheseroute	35
2.4 Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Position und Konzentration der Mn²⁺-Ionen	38
2.5 Räumliche Verteilung von Mn²⁺-Ionen in der ZnS-Schale	44
3 CdSe-NPLs und FS-NPL-Komplexe	47
3.1 Synthese der CdSe-basierten NPLs	47
3.1.1 Synthese von 5 MLs NPLs	47

3.1.2	Synthese von CdSe/ZnS-Kern/Schale-NPLs mit 4 MLs CdSe-Kern	50
3.2	FS-Anbindung	53
3.2.1	Anbindung von PDI-DC an 5 MLs CdSe-NPLs	55
3.2.1.1	Spektroskopische Charakterisierung	58
3.2.1.2	Lagerstabilität	63
3.2.1.3	Nachweis der spezifischen Anbindung von PDI-DC an die NPL-Oberfläche	65
3.2.1.4	Aufreinigung der Komplexe	67
3.2.1.5	Reproduzierbarkeitstests	72
3.2.1.6	Fluoreszenzlebensdauern von PDI-DC-NPL-Komplexen	75
3.2.1.7	Vergleich der verschiedenen Testreihen	80
3.2.2	Anbindung von PDI-C an 5 MLs CdSe-NPLs und spektrale Charakterisierung	87
3.2.3	Anbindung von PDI-DC an CdSe/ZnS-NPLs und spektrale Charakterisierung	91
4	CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-Dimere	96
4.1	Homodimere	100
4.1.1	Homodimerpartikelsysteme	100
4.1.2	Modifizierung der Probenpräparation vor der DGUZ	102
4.1.3	Anreicherung mittels DGUZ	104
4.1.3.1	CdSe/2CdS/2ZnS	106
4.1.3.2	CdSe/3CdS/ZnS	107
4.1.3.3	CdSe/4CdS/ZnS	108
4.2	Heterodimere	109
4.2.1	Heterodimerpartikelsysteme	109
4.2.2	Anreicherung der Dimere	113
4.2.3	Effizienz des Energietransfers	118
4.2.3.1	Berechnung über die Reduktion der Donoremision	119
4.2.3.2	Berechnung über die Reduktion der Fluoreszenzlebenszeit des Donors	120
4.2.3.3	Berechnung über die Emissionsflächenverhältnisse von Donor und Akzeptor	122
4.2.3.4	Vergleich der ET-Effizienzen	126

5 Experimenteller Teil.....	129
5.1 Verwendete Chemikalien	129
5.2 Verwendete Analysengeräte und Probenpräparation.....	130
5.2.1 Absorptionsspektroskopie	130
5.2.2 Statische Fluoreszenzspektroskopie	131
5.2.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	132
5.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie	133
5.2.5 Atomabsorptionsspektroskopie	134
5.2.6 Ultrazentrifuge.....	134
5.2.7 Weitere verwendete Geräte	134
5.2.7.1 Ultraschallbad.....	134
5.2.7.2 Vakuumpumpensystem	134
5.2.7.3 Zentrifugen	134
5.2.7.4 Temperaturregler und Heizquellen.....	135
5.3 Mn²⁺-dotierte CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs	136
5.3.1 Präkursorlösungen	136
5.3.1.1 TOPSe (0,2 mol/L).....	136
5.3.1.2 Zinkoleat (0,04 mol/L)	136
5.3.1.3 Schwefel-ODE (0,04 mol/L)	136
5.3.1.4 Mangan-Präkursor	136
5.3.2 Synthese der Mn ²⁺ -dotierten QDs	137
5.3.2.1 Synthese der CdSe-QDs	137
5.3.2.2 Synthese von CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs	137
5.3.2.3 Mn ²⁺ -Auftragung auf CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs	138
5.3.2.4 Einbettung von Mn ²⁺ in die Schale	138
5.4 CdSe-NPLs und FS-NPL-Komplexe	139
5.4.1 Präkursorlösungen	139
5.4.1.1 Selen-ODE	139
5.4.1.2 PDI in Toluol (10 µmol/L).....	139
5.4.1.3 PDI-C in Toluol (10 µmol/L).....	139
5.4.1.4 PDI-DC in Toluol (10 µmol/L).....	139

5.4.1.5 Cadmiummyristat	139
5.4.2 Synthese von 4 MLs CdSe-NPLs.....	140
5.4.3 Beschichtung von 4 MLs CdSe-NPLs mit nominell 2 MLs ZnS	140
5.4.4 Synthese der 5 MLs CdSe-NPLs.....	140
5.4.5 Synthese der FS-NPL-Komplexe	141
5.4.6 Aufreinigung der FS-NPL-Komplexe	141
5.5 CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-Dimere.....	141
5.5.1 Präkursorlösungen	141
5.5.1.1 TOPSe für Donorsystem (0,2 mol/L).....	141
5.5.1.2 TOPSe für Akzeptorsystem (0,86 mol/L)	142
5.5.1.3 Schwefel-ODE (0,1 mol/L)	142
5.5.1.4 Cadmiumoleat (0,1 mol/L).....	142
5.5.1.5 Cadmium-Zink-Oleat (0,1 mol/L).....	142
5.5.1.6 Zinkoleat (0,1 mol/L)	142
5.5.2 Synthese der QD-Systeme.....	142
5.5.2.1 CdSe-Kerne	142
5.5.2.2 Beschichtung	143
5.5.3 QD-Oligomerisierung und Anreicherung.....	143
5.5.3.1 QD-Oligomerisierung.....	143
5.5.3.2 Anreicherung und Trennung der QD-Oligomere	144
6 Zusammenfassung & Ausblick.....	145
7 Literaturverzeichnis	151
8 Anhang.....	164
8.1 Mn²⁺-dotierte CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs	164
8.2 CdSe-NPLs und FS-NPL-Komplexe	174
8.3 CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-Dimere.....	189
9 Erklärung	200

1 Einleitung & theoretische Grundlagen

Die heutige Welt verändert sich von Tag zu Tag in Richtung einer digitalen Zukunft. Im jetzigen Zeitalter stehen dabei vor allem die stetige Weiterentwicklung bereits vorhandener Alltagstechnologien und neue zukunftsweisende Erfindungen im Mittelpunkt menschlicher Bestrebungen. Diese sind ständige Motivationen für die Forschung, Materialien mit verbesserten Eigenschaften zu entwickeln. Neben dem Wunsch nach Modernisierung und immer Neuem spielt jedoch auch die Nachhaltigkeit in der heutigen Gesellschaft eine zunehmende Rolle. Fundamental ist daher nicht nur die Herstellung neuester Technik, sondern ebenso die tiefere Erforschung bereits bekannter Prozesse, um diese effektiver nutzen zu können.

Eine Vielzahl von Forschungsgebieten fokussiert sich dabei auf Objekte, deren Größe nur wenige Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) in mindestens einer Dimension aufweist.² Die sogenannten Nanopartikel (NPs) weisen aufgrund ihrer geringen Größe ein sehr hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis auf. Ebenso beeinflusst die geringe Größe das Verhalten von Ladungsträgern in Nanostrukturen, gerade in Bezug auf eine Beschränkung ihrer Bewegungsfreiheit. Dieses Phänomen wird als *quantum confinement* bezeichnet und sorgt zusätzlich zum hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis dafür, dass NPs Eigenschaften aufweisen, die sich deutlich von ihrem entsprechenden Bulkmaterial unterscheiden.³

NPs haben heute bereits den Einzug in das tägliche Leben gefunden. Sei es in Lebensmitteln,⁴ Kosmetika,⁵ Automotiveindustrie,⁶ Stromerzeugung⁷ oder elektronischen Geräten,⁸ NPs sind aus der Gesellschaft kaum mehr wegdenkbar. Dabei stehen im Bereich der anorganischen Materialien neben Gold-NPs^{9,10} vor allem nulldimensionale Halbleiternanopartikel, sogenannte Quantenpunkte (*quantum dots*, QDs) im Fokus vieler Forschungsanstrengungen.¹¹⁻¹⁴

1.1 Halbleiternanokristalle

Unter einer großen Vielfalt an Halbleitermaterialien bilden die II-VI-Halbleiter, mit ihrem berühmtesten Vertreter CdSe, die wohl am besten untersuchte Gruppe.^{15,16} Neben den Oxiden^{17,18} sind die anderen chalcogenidischen Vertreter dieser Gruppe Gegenstand aktueller Forschungen in Bereichen von optoelektronischen Anwendungen und anderen Technologien.¹⁹⁻²⁵

1.1.1 Nulldimensionale Quantenpunkte

1.1.1.1 Physikalische Eigenschaften von QDs

Energetisch betrachtet bilden nanoskalige Halbleiter den Übergang zwischen den diskreten Energieniveaus, welche in Molekülen auftreten, und den kontinuierlichen Zuständen in Makrokristallen, die als Valenz- und Leitungsband bezeichnet werden (vgl. Abb. 1.1). Durch die geringe Größe dieser Partikel bestehen sie, im Vergleich zum entsprechenden Bulkmaterial, aus nur sehr wenigen Atomen bzw. Ionen. Die Bänder der typischen Halbleitermaterialien entstehen durch die Überlappung der Energieniveaus einer sehr hohen Anzahl an Atomen, welche im Falle der QDs sehr beschränkt ist. Hierdurch kommt es zu weniger Überlappung der Energieniveaus an den Bandkanten und folglich zu einer Diskretisierung bzw. Quantisierung dieser Niveaus. Es wird vom Größenquantisierungseffekt gesprochen.²⁶⁻²⁸

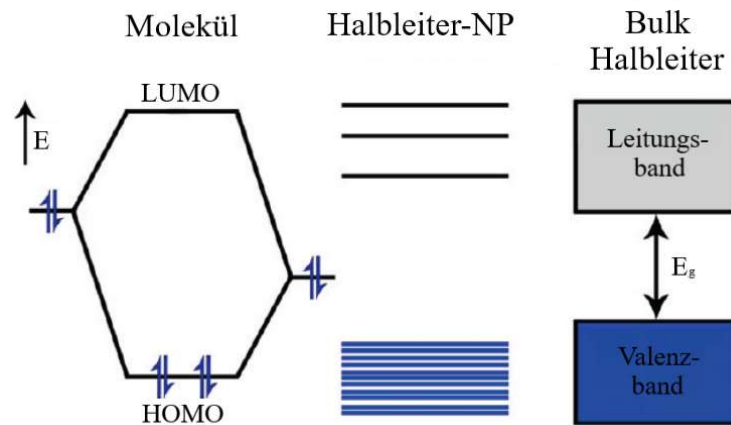


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Moleküls, eines Halbleiter-NP und eines Bulk Halbleiters nach Nie *et al.*²⁹ Der Text der Abbildung wurde ins Deutsche übersetzt.

Im makrokristallinen Halbleiter beschreibt die Bandlücke die Energie, welche mindestens notwendig ist, um ein Elektron aus dem energetisch niedrigeren Valenzband in das energetisch höhere Leitungsband anzuheben. Das Elektron im Leitungsband und das entstandene Loch im Valenzband werden durch schwache Coulomb-Wechselwirkungen gebunden und als Elektron-Loch-Paar bzw. Exziton bezeichnet. Das Elektron-Loch-Paar ist über das Material hinweg verteilt und weist dabei eine räumliche Trennung voneinander auf, welche als Bohrradius bekannt ist. Dieser ist unter anderem von der Dielektrizitätskonstante des entsprechenden Materials abhängig und somit für jedes Material verschieden. Für CdSe-QDs beträgt der Bohrradius beispielsweise etwa 5,6 nm.²⁸ Unterschreitet die Größe des entsprechenden Partikels den materialspezifischen Bohrradius, werden die Ladungsträger in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt und es kommt zum *quantum confinement*.³ Der Größenquantisierungseffekt bedingt durch die Abnahme der Anzahl an Atomen oder Ionen im Partikel eine geringe Überlappung von Zuständen an den Bandkanten. Mit der Quantisierung der Energieniveaus in diesem Bereich vergrößert sich auch die Bandlücke des Materials. Diese

ist folglich keine stoffspezifische Konstante mehr, wodurch sich optische Eigenschaften des Halbleiters mit der Reduktion der Größe ändern (vgl. Abb. 1.2).^{30,31}

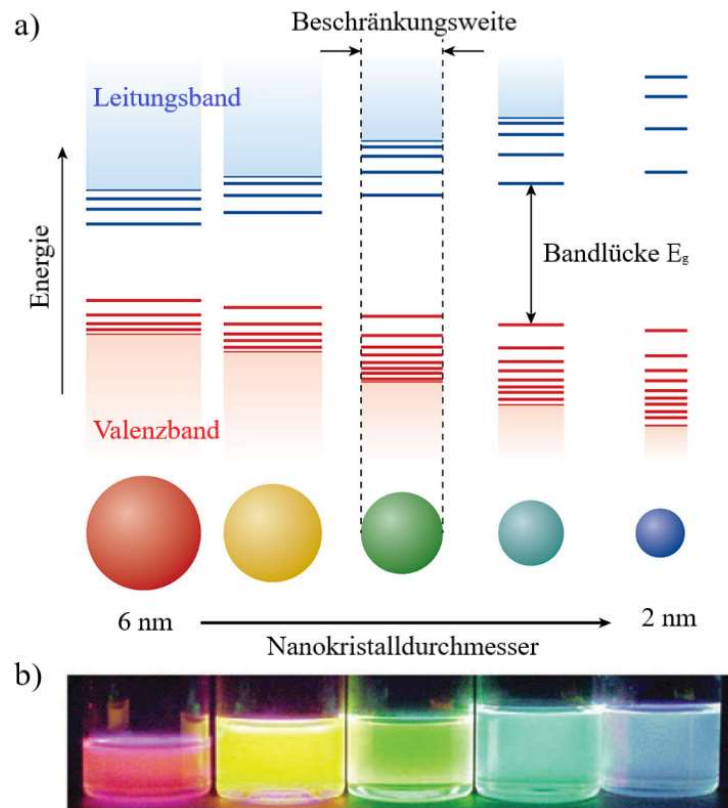


Abbildung 1.2: a) Schematische Darstellung des Größenquantisierungseffektes und der damit verbundenen Zunahme der Bandlücke am Beispiel CdSe und b) Farbverlauf von Dispersionen mit CdSe-QDs verschiedener Größe nach Donega *et al.*³⁰ Der Text der Abbildung wurde ins Deutsche übersetzt.

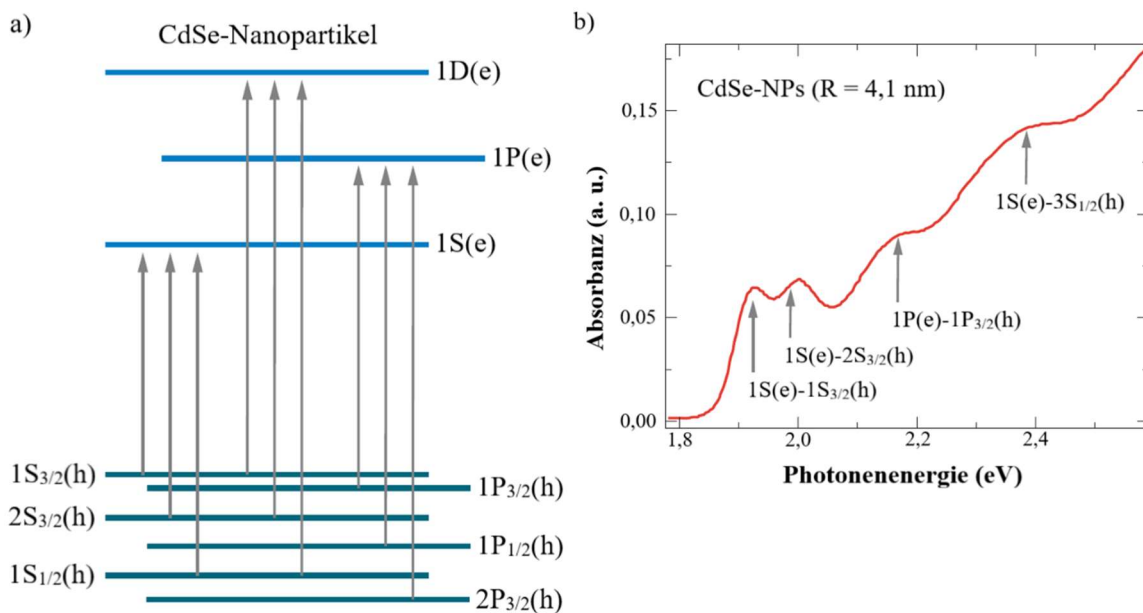


Abbildung 1.3: a) Schematische Darstellung der energetischen Struktur von Valenz- und Leitungsband am Beispiel von CdSe-NPs und b) Absorptionsspektrum einer CdSe-NP-Dispersion mit Zuordnung der Banden zu den zugehörigen exzitonen Übergängen nach Klimov *et al.*²⁶ Der Text der Abbildungen wurde ins Deutsche übersetzt.

Der Größenquantisierungseffekt führt zu einem Absorptionsspektrum von CdSe-QDs, welches je nach Größe der NPs einen Großteil des sichtbaren Bereiches des Lichtes abdecken kann. Wie in Abbildung 1.3 zu erkennen ist, können die Spektren dabei eine Überlagerung aus verschiedenen schmalen exzitonischen Übergängen und einem Kontinuumsbereich darstellen. Die Ausprägung dieser Übergänge ist jedoch von der Größe der Partikel und ihrer Kristallinität abhängig.^{26,32,33} Zudem kann die Lage der Übergänge je nach Kristallstruktur variieren.³⁴

Die Besonderheit der CdSe-QDs spiegelt sich nicht nur in der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich des Lichtes wider. Durch die Rekombination des Exzitons kann Energie in Form von Photonen frei werden, welche als Lumineszenz bezeichnet wird. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 1.4 dargestellt. Es erfolgt die Anregung eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband durch die Absorption eines hochenergetischen Photons (①). Die anschließende Relaxation des angeregten Elektrons in das niedrigste unbesetzte Orbital und des entstandenen Loches in das höchste besetzte Orbital (②) führen zum Exziton, welches in Abbildung 1.4 als grüner Schatten illustriert ist. Dieses kann über strahlende Prozesse unter Emission eines Photons (③) oder nicht-strahlend rekombinieren (④). Als Störprozesse können sowohl Elektron als auch Loch von bandnahen Fallenzuständen gefangen werden (⑤), wobei dieser Prozess reversibel ist (⑥).³⁵

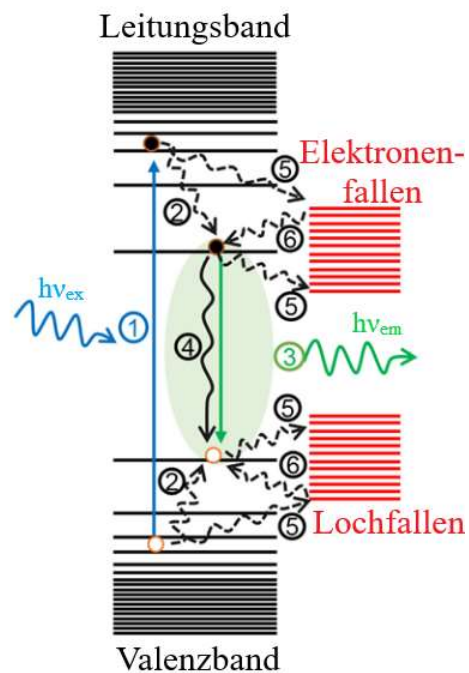


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Prozesse im Bandmodell eines QDs nach Anregung durch ein Photon nach Peng *et al.*³⁵ Der Text der Abbildung wurde ins Deutsche übersetzt.

1.1.1.2 Synthese von QDs

1993 beschrieben Bawendi *et al.* die nasschemische Synthese von CdS-, CdSe- und CdTe-QDs in einem hochsiedenden unpolaren Lösungsmittel unter Verwendung von Dimethylcadmium und den entsprechenden Tri-*n*-oktylphosphinchalkogeniden.³⁶ Diese Arbeit bildete die Grundlage für einen völlig neuen Zugang zu einer Materialklasse und hat ebenso den Zugang zur technologischen Nutzung von QDs geöffnet. In der Zeit seit der Veröffentlichung haben sich eine Vielzahl von QD-Synthesen etabliert.^{16,37,38}

Generell werden bei NP-Synthesen zwei Kategorien unterschieden.³⁹ Dies ist zum einen die *Top-Down*-Methode, zu denen z. B. die Zerkleinerung mittels Planetenkugelmühle⁴⁰ oder die Laserablation⁴¹ gehören. Hierbei werden makrokristalline Vorstufen solange zerkleinert, bis sich entsprechende nanoskalige Materialien gebildet haben. Die weitaus gängigere Methode für QDs ist jedoch die *Bottom-Up*-Methode, wobei die nanoskaligen Materialien aus molekularen Vorstufen aufgebaut werden. Aufgrund der deutlich besseren Steuerbarkeit von Größe, Form und Zusammensetzung der NPs ist dieses Vorgehen in einer Vielzahl von Bereichen die Methode der Wahl.⁴²

Die NPs können sowohl im wässrigen als auch im organischen Medium synthetisiert werden. Auch wenn in den letzten Jahren die Synthese im wässrigen Medium viele Fortschritte gemacht hat, steht sie hinsichtlich der Kontrollierbarkeit, der Vielfalt an Materialien, der Lumineszenzquantenausbeute (*quantum yield*, QY) und der Größendispersion der Synthese im organischen Medium noch nach. Im Gegenzug bietet sie jedoch Vorteile wie z. B. das Arbeiten bei mildereren Bedingungen und die Verwendung von umweltfreundlichen Substanzen.⁴³ In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Synthesen im organischen Medium durchgeführt und daher im Folgenden näher behandelt.

Bei Betrachtung der literaturbekannten Synthesemethoden für chalkogenidische NPs fallen im Wesentlichen zwei unterschiedliche Methoden auf. Dies ist zum einen die sogenannte *Heat-Up*-Synthese, bei der die jeweiligen Präkursoren bei Raumtemperatur (RT) vorgelegt werden und sich nach Erhitzen die reaktiven Spezies bilden, welche letztendlich zu den NPs reagieren.³⁴ Auf der anderen Seite steht die Heißeinjektionsmethode (*hot injection method*, HIM).⁴⁴ Diese Methode stellt einen weitaus größeren Anteil der literaturbekannten Synthesemethoden dar und soll daher an dieser Stelle etwas näher betrachtet werden.

Das Prinzip der HIM beruht auf der Injektion eines oder mehrerer Reaktanten in eine auf hohe Temperaturen erhitzte Vorlage. Hierbei kann es sich sowohl um reines Lösungsmittel als auch um vorgelegte Reaktanten handeln. Oft befinden sich in der Vorlage oberflächenstabilisierende Liganden, welche die entstandenen Partikel vor Aggregation schützen oder durch gezielte Anbindung an Facetten bestimmte Wachstumsrichtungen bevorzugen und somit verschiedene Geometrien ermöglichen. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Synthese stellt die Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln dar, welche auf sehr hohe Temperaturen erhitzt werden können.

Diese Bedingungen wirken sich positiv auf die Kristallinität der Produkte aus. Die Injektion sorgt für die schlagartige Erhöhung der Konzentration der Präkursoren und damit die zeitliche Trennung der Keimbildung und des Partikelwachstums.^{42,45,46} Eine schematische Darstellung eines HIM-Synthesetups ist in Abbildung 1.5 gegeben.

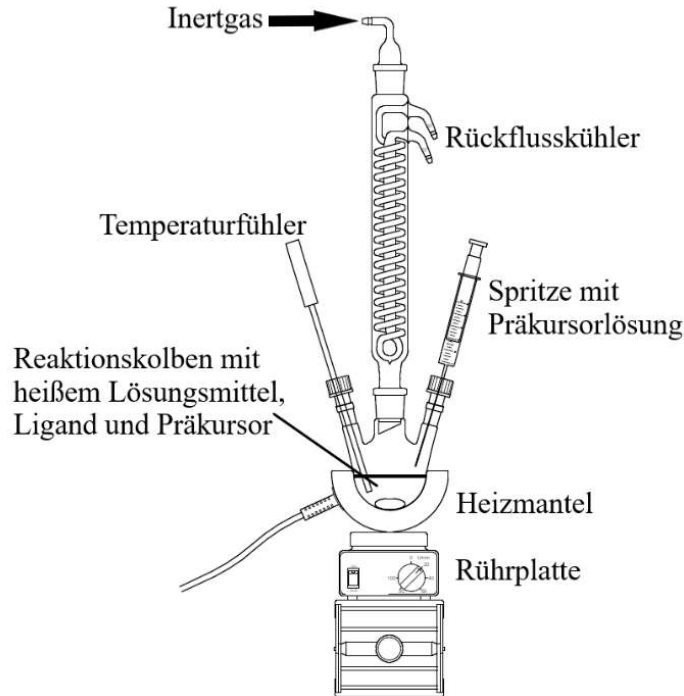


Abbildung 1.5: Schematischer Aufbau eines HIM-Synthesetups.

Die Steuerung von Partikelgröße und Größendispersion lässt sich anhand eines Wachstumsmodells beschreiben. Hierzu wird meist eine Kombination der klassischen Keimbildungstheorie nach Victor LaMer aus dem Jahr 1950⁴⁷ und der Ostwaldreifung nach Wilhelm Ostwald aus dem Jahr 1900 verwendet.⁴⁸ Der Prozess ist bis heute allerdings nicht vollständig verstanden und immer noch Gegenstand aktueller Untersuchungen.^{49–52}

Die Entstehung von NPs beginnt mit der Keimbildung. Hierbei reagieren in gleicher Phase befindliche Monomere in einem reversiblen Prozess zu Keimen, welche unterhalb ihres kritischen Keimbildungsradius r^* aufgrund der mit dem Radius steigenden freien Oberflächenenergie ΔG_S , welche aus der spezifischen Oberflächenenergie γ (Energie pro Fläche) berechnet wird, jederzeit zerfallen und sich wieder neu bilden. Eine energetische Beschreibung erfolgt über die freie Gibbs-Energie für die Keimbildungsreaktion ΔG_R , welche als eine Summe aus der freien Oberflächenenergie ΔG_S und der freien Volumenenergie ΔG_V einer Kugel beschrieben wird und nach Gleichung 1.1 den in Abbildung 1.6 a) gezeigten Verlauf ergibt.

$$\Delta G_R = \Delta G_V + \Delta G_S = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.1)$$

Δg_V stellt dabei die spezifische Volumenenergie (Energie pro Volumen) dar. An dieser Stelle soll zusätzlich das LaMer-Modell (vgl. Abb. 1.6 b)) betrachtet werden. Beim sprunghaften

Anstieg der Konzentration in Lösung findet beim Überschreiten der Sättigungskonzentration reversibel Keimbildung statt. Durch weitere Anlagerung von Monomeren an Keimen überwiegt ab r^* der Beitrag der freien Volumenenergie ΔG_V , wonach sich die Partikel im Wachstumsstadium befinden. Dieser Punkt stellt in Abbildung 1.6 b) das Maximum der Kurve dar. Die Entstehung der Keime kommt dabei einer Ausbildung einer neuen Phase gleich und führt somit zu einer Erniedrigung der Konzentration in der ursprünglichen Phase. Nach Unterschreitung der Sättigungsgrenze findet keine weitere Keimbildung statt und es folgt das Wachstum der Partikel durch Diffusion.^{48,51,53}

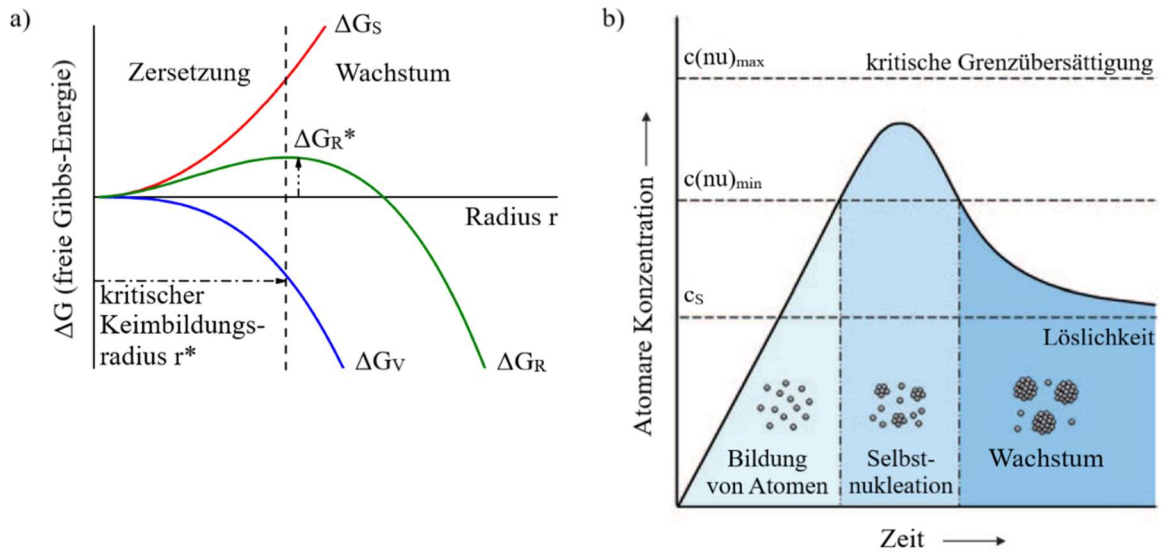


Abbildung 1.6: a) Schematische Darstellung der freien Gibbs-Energien des Keimbildungs- und -wachstumsprozesses in Abhängigkeit der Partikelgröße nach Hartnauer *et al.*⁵⁴ und b) klassisches LaMer-Modell zur Erzeugung von Atomen, Keimbildung und Kristallwachstum nach Skrabalak *et al.*⁵⁵ Der Text der Abbildungen wurde ins Deutsche übersetzt.

Durch die zeitliche Trennung der Keimbildung und des Keimwachstums können sehr enge Größenverteilungen erhalten werden. Dazu muss die Monomerkonzentration auf einer möglichst kleinen Zeitskala möglichst stark zunehmen. Im Idealfall kommt es so überall in der Reaktionslösung zur gleichzeitigen Ausbildung von Keimen, welche im Anschluss diffusionskontrolliert weiterwachsen. Bei einer Zunahme der Monomerkonzentration über einen etwas längeren Zeitraum wird die Keimbildung nicht mehr vom Keimwachstum getrennt. Dies führt zur Ausbildung neuer Keime, während andere bereits in der Wachstumsphase sind, und schließlich zu einer breiten Größenverteilung. Hier zeichnet sich der Vorteil der HIM ab. Durch zügiges Injizieren eines oder mehrerer Präkursoren kann die Zugabezeit sehr kurz gehalten und so eine enge Größenverteilung erhalten werden.⁵⁶

1.1.1.3 Strukturelle Eigenschaften von QDs

Eine Übersicht, in welchem Kristallgitter gängige II-VI Halbleitermaterialien typischerweise vorliegen, ist in Tabelle 1 dargestellt. Für in dieser Arbeit verwendete Materialien werden die beiden gängigsten Strukturtypen aufgeführt.

Tabelle 1.1: Strukturtypen, Gitterparameter und Bandlückenenergien bei 300 K von gängigen II-VI Halbleitern. Werte entnommen von <http://www.semiconductors.co.uk>.⁵⁷

Material	Strukturtyp	Gitterparameter / Å	E_g / eV
ZnS	Zinkblende	a: 5,41	3,68
	Wurtzit	a: 3,81 c: 6,23	3,91
ZnSe	Zinkblende	a: 5,67	2,82
ZnTe	Zinkblende	a: 6,10	2,39
CdS	Zinkblende	a: 6,08	2,50
	Wurtzit	a: 4,14 c: 6,71	2,50
CdSe	Zinkblende	a: 6,08	k. A.
	Wurtzit	a: 4,30 c: 7,01	1,74
CdTe	Zinkblende	a: 6,48	1,47

Sowohl die kubische Zinkblendestruktur als auch die hexagonale Wurtzitstruktur (Abb. 1.7) bilden aus ihren jeweiligen Bestandteilen dichteste Kugelpackungen, in denen die Hälfte der Tetraederlücken durch das entsprechende Gegenion besetzt ist. Die Stapelfolge entlang der (111)-Achse ergibt für Zinkblende die ABCABC-Reihenfolge, wohingegen Wurtzit die ABAB-Reihenfolge aufweist.⁵⁸

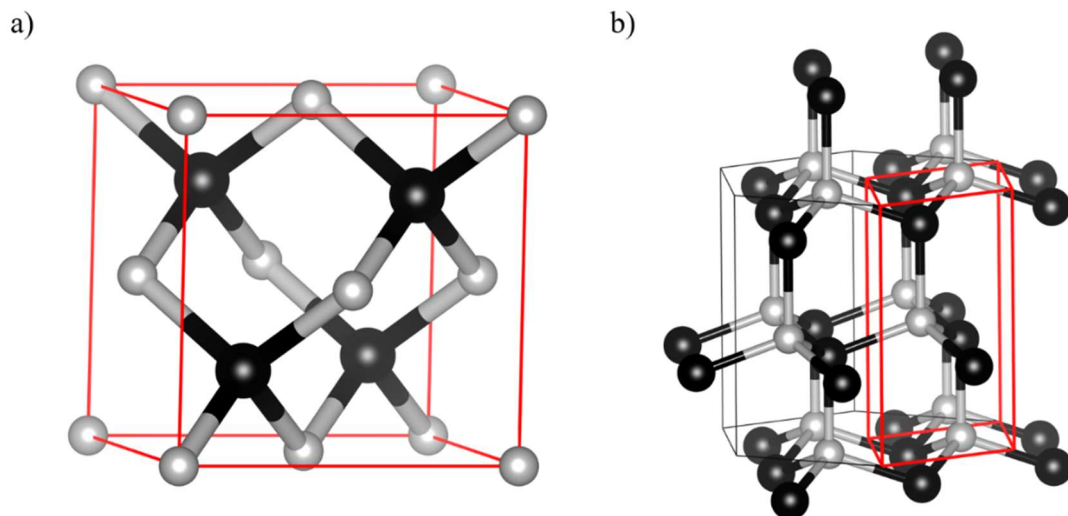


Abbildung 1.7: Auszug aus dem CdSe-Kristallgitter a) der Zinkblendestruktur und b) der Wurtzitstruktur. Grau = Cadmium, Schwarz = Selen. Elementarzellen sind in Rot eingezeichnet.

Bei sphärischen NPs handelt es sich durch die Facettierung ihrer Oberfläche stets um quasi-sphärische NPs, bei denen mit abnehmendem Durchmesser der Anteil an Oberflächenatomen bzw. -ionen zunimmt. Diese weisen eine unvollständige Koordination aus, womit unpassivierte Orbitale verbunden sind. NPs mit einer unzureichend passivierten Oberfläche weisen geringe Stabilitäten und niedrige QYs auf.^{29,59} Zur Eliminierung unvollständig koordinierter Ionen werden stabilisierende Moleküle, welche als Liganden bezeichnet werden, auf die Oberfläche aufgebracht. Gleichzeitig unterdrücken Liganden die Aggregation von NPs, welche durch Energieminimierung der Oberfläche angestrebt wird.⁶⁰ Als Liganden werden Moleküle verwendet, welche aufgrund ihrer Größe eine sterische Stabilisierung,⁶¹ aufgrund ihrer Ladung eine elektrostatische Stabilisierung⁶² oder aufgrund einer Kombination aus beiden Eigenschaften eine elektrosterische Stabilisierung⁶³ aufweisen. NPs in unpolaren organischen Lösungsmitteln erhalten in der Regel durch den Einsatz von langkettigen Fettsäuren,⁶⁴ Aminen,³⁴ Thiolen⁶⁵ oder Phosphinen⁶⁶ eine sterische Stabilisierung.

1.1.2 Kern/Schale-QDs

1.1.2.1 Physikalische Eigenschaften von Kern/Schale-QDs

Eine Erhöhung der chemischen Stabilität, der Photostabilität und der QY von QDs wird durch die Auftragung eines weiteren Halbleitermaterials als äußere Schale auf die Partikel erzielt. Durch die unterschiedliche Lage der Bänder zueinander (vgl. Abb. 1.8) lassen sich Kern/Schale-QDs in mehrere Typen einteilen.⁶⁷

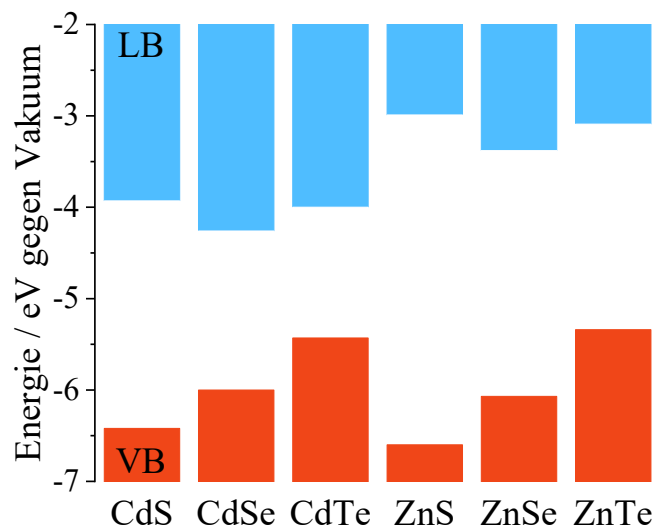


Abbildung 1.8: Energetische Lage von Valenzband (VB) und Leitungsband (LB) typischer Vertreter von II-VI Halbleitern. Werte adaptiert von Scholes *et al.*⁶⁸

Eine Unterteilung findet hierbei in die Haupttypen I und II statt (vgl. Abb. 1.9). Typ I Kern/Schale-NPs besitzen eine Schale, welche höhere Bandkanten als das Kernmaterial

aufweist. Es kommt zur Lokalisierung der Wellenfunktionen von Elektron und Loch im Kern. Ein Beispiel hierfür stellen CdSe/ZnS-Systeme dar.⁶⁹ Durch die Lokalisierung der Wellenfunktionen im Kern sind die Lagen der Absorptions- und Emissionsbanden primär von der Kerngröße abhängig. Eine stets auftretende teilweise Delokalisierung der Wellenfunktionen in die Schale bedingt jedoch eine mit der Beschichtung einhergehende geringe Verschiebung dieser Banden zu größeren Wellenlängen. Vorteil dieses Systems stellt eben diese Lokalisierung der Wellenfunktionen im Kern bzw. der kernnahen Region dar und somit die Abschirmung gegenüber Fallenzuständen auf den Oberflächen. Typ I QDs weisen somit im Vergleich zu unbeschichteten QDs signifikant erhöhte QYs auf, die je nach Zusammensetzung des Schalenmaterials Werte über 90 % erreichen können.⁷⁰ Eine Beschichtung mit einem Material, welches energetisch niedrigere Bandkanten aufweist, resultiert in QDs des inversen Typ I. Als Vertreter sei hier CdS/CdSe genannt.⁷¹ Die Wellenfunktionen befinden sich durch die invertierte Lage der Bandkanten im Schalenmaterial. Optische Eigenschaften lassen sich folglich über die Variation der Schalendicke einstellen. Durch die vorwiegende Lokalisierung der Wellenfunktionen in der Schale, weisen inverse Typ I QDs eine geringe QY auf als Typ I QDs.

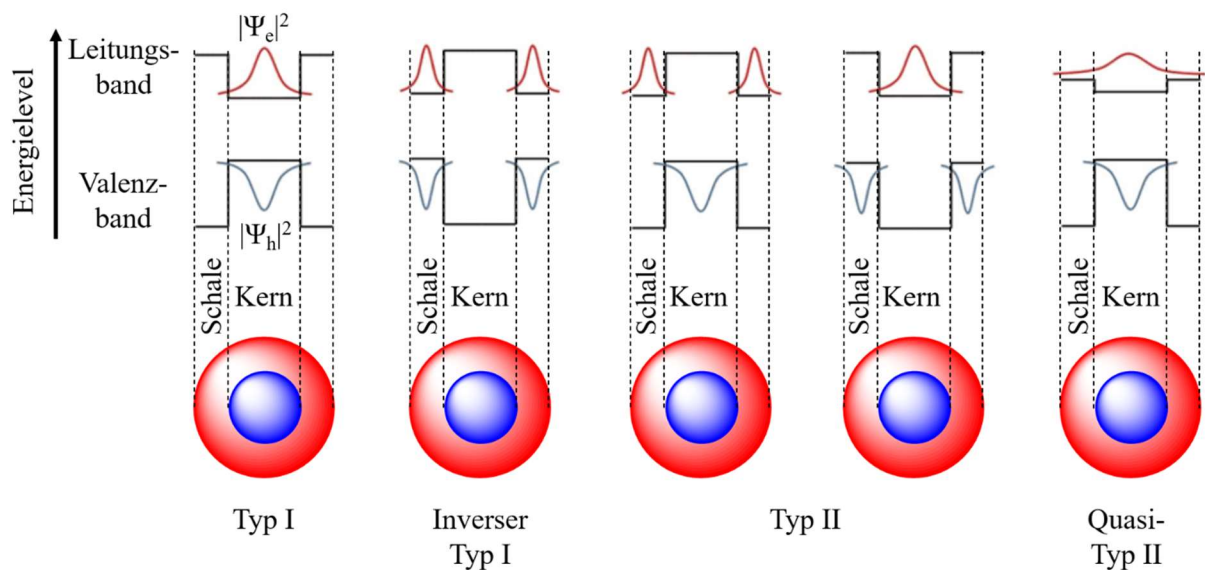


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der verschiedenen Typen von Kern/Schale-QDs nach Yang *et al.*⁷⁰

Für Typ I QDs sind die Bandkanten von Kern- und Schalenmaterial klar getrennt. Dies gilt sowohl für das Valenz- als auch das Leitungsband, deren Kanten beide entweder über oder unter den Bandkanten des jeweils anderen Materials liegen. Ist dies nicht der Fall, kommt es zu einer gestaffelten Anordnung der Bänder, was als Typ II bezeichnet wird. Hier kommt es je nach Anordnung der Bänder zu einer Lokalisierung einer Wellenfunktion im Kern, während die andere in der Hülle lokalisiert ist.⁷² Typ II Systeme weisen aufgrund der räumlichen Trennung von Elektron- und Lochwellenfunktion erheblich längere Lumineszenzlebenszeiten gegenüber unbeschichteten oder Typ I QDs auf.⁷³ Ebenso bedingt die Trennung der

Wellenfunktionen eine starke Verschiebung zwischen Absorption und Emission. Als Vertreter dieses Systems sei ZnSe/CdS genannt.⁷⁴ Einen Sonderfall stellen hier Systeme dar, deren Lochwellenfunktion auf den Kern beschränkt ist, aufgrund der energetischen Lage der Leitungsbandkanten, die Elektronwellenfunktion jedoch über den ganzen Partikel delokalisiert ist. Solche Systeme werden als Quasi-Typ II bezeichnet; CdSe/CdS sei hier als Beispiel genannt.⁷⁵ Je nach Definition des Typs wird dieses System auch als Typ I oder Quasi-Typ I kategorisiert.^{74,76}

1.1.2.2 Synthese von Kern/Schale-QDs

Kern/Schale-QDs werden typischerweise über die sogenannte sukzessive Ionenschichtadsorptionsreaktion (*successive ion layer adsorption and reaction*, SILAR) hergestellt. Hierbei handelt es sich um eine Reaktion, bei welcher abwechselnd Kationen und Anionen zur Ausbildung einer Monolage (ML) auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen werden.^{67,77} Diese Methode stammt aus dem Bereich der Abscheideprozesse und wird seit Jahrzehnten verwendet, um nanokristalline Schichtstrukturen zu synthetisieren. Hierbei haben sich neben Isolatoren, Halbleitern und Metallen auch temperaturempfindliche Materialien als geeignete Systeme herausgestellt, welche unter den moderaten Bedingungen der SILAR auf Substrate aufgetragen werden können.^{78,79} Ende der 1980er und zu Beginn der 1990er Jahre erschien eine Vielzahl an Publikationen, welche eine Beschreibung der Synthese von beschichteten QDs enthielten. Waren diese zunächst auf Direktsynthesen beschränkt, hat sich mit fortschreitender Untersuchung der Kern/Schale-NPs die zweistufige Synthese als favorisiert abgezeichnet.^{80,81} Dies liegt einerseits an der erhöhten Vielfalt an Materialien, die eingesetzt werden können, andererseits an der präziseren Steuerung der Kerngröße und der Anzahl an MLs der Schalenmaterialien.

Typische SILARs laufen unter Vorlage einer QD-Spezies in Gegenwart eines nicht koordinierenden Lösungsmittels und eines stabilisierenden Amins ab. Bei erhöhter Temperatur ($T > 150\text{ °C}$) erfolgt die abwechselnde Zugabe des kationischen und des anionischen Präkursors. Die Reaktionstemperatur spielt hierbei für die Qualität, also die Kristallinität und QY, eine entscheidende Rolle. Zu niedrige Temperaturen bedingen eine unzureichende Beschichtung, was wiederum zur Minderung der Kristallinität und der QY führt. Je höher die Anzahl an MLs, desto höher muss auch die Reaktionstemperatur gewählt werden, andernfalls findet keine Ablagerung der Ionen auf den QDs statt. Wird die Reaktionstemperatur zu hoch gewählt, kommt es bereits vor der Beschichtung zur Ostwaldreifung der Kerne, was in ungewollten Partikelgrößen und unerwünschten optischen Eigenschaften resultieren kann. Je nach Material und Größe der Kerne sowie Material und Anzahl an MLs der Schale müssen die Reaktionsbedingungen folglich aufeinander abgestimmt werden.^{66,67}

Zu Beginn der Entwicklung dieses Syntheseverfahrens wurde auf die Verwendung von äußerst toxischen und volatilen Chemikalien wie Diethylzink oder Dimethylcadmium als Präkursoren

gesetzt.^{66,77} Mittlerweile werden umweltfreundlichere Chemikalien verwendet, wobei meist Oleate oder Stearate der gewünschten Kationen zum Einsatz kommen. Als Anionenquellen werden meist elementar gelöste Substanzen oder die entsprechenden Phosphine verwendet. Auch diese Substanzen weisen noch eine hohe Toxizität auf.^{82–84}

Zwar bietet SILAR viele bereits zuvor erwähnte Vorteile, weist allerdings auch Nachteile auf. Hierunter fällt z. B. die mehrfache präzise Zugabe der Präkursoren sowie die strenge Kontrolle der Temperatur, welche bei jeder Zugabe eine kurzzeitige Reduktion erfährt.⁸⁵ Eine Lösung dieser Probleme stellt eine Eintopfreaktion dar, welche für schwefelbasierte Schalenmaterialien entwickelt wurde und auf die Verwendung von Diethyldithiocarbamat (DDTC) zurückgreift.⁸⁶ Hierbei handelt es sich um einen komplexierenden schwefelhaltigen Liganden, welcher sich bereits bei moderaten Temperaturen ($T < 150\text{ °C}$) zersetzt⁸⁷ und somit Reaktionstemperaturen bedingt, welche deutlich unter denen von SILAR liegen.¹⁶ Diese Methode wurde zuerst in Mikrofluidreaktoren beschrieben und 2011 von Døssing *et al.* auch für Batchversuche im Labormaßstab genauer untersucht.^{86,88} DDTC-Komplexe weisen ebenso eine hohe Lagerstabilität auf, was auch die Abschirmung gegenüber oxidativen Prozessen von sauerstoffempfindlichen Kationen wie z. B. Mn^{2+} betrifft.⁸⁹

1.1.3 Dotierte QDs

Zur weiteren Beeinflussung der Eigenschaften von QDs können Fremdionen in das Wirtsgitter eingebaut werden.⁹⁰ Diese als Dotanden bezeichnete Ionen können die physikalischen Eigenschaften der QDs maßgeblich verändern, wobei in zahlreichen Untersuchungen die optischen Eigenschaften im Fokus stehen.⁹¹ Metallionen der Hauptgruppen,^{92,93} Übergangsmetalle^{94–96} und Lanthanoide^{97–99} beeinflussen hierbei nicht nur die Absorption, sondern können ebenso nach einem Energietransfer (ET) zusätzliche Relaxationswege für die Lumineszenz generieren.

Das wohl am meisten untersuchte Fremdion zur Dotierung von QDs stellt Mangan in der Oxidationsstufe +II dar.^{100–103} Dafür verantwortlich ist die simultane Beeinflussung von magnetischen und optischen Eigenschaften der QDs.⁹⁶ Wechselwirkungen zwischen d-Orbitalen der paramagnetischen Mn^{2+} -Dotanden und den s- und p-Orbitalen der QDs führen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, dem sogenannten *giant Zeeman splitting*.¹⁰⁴ Die als *diluted magnetic semiconductors* bezeichneten QDs sind aktueller Forschungsgegenstand in Informationstechnologien wie z. B. der Spintronik.^{105–107}

Bezüglich optischer Anwendungen nimmt Mn^{2+} im Vergleich zu anderen Dotanden eine besondere Stellung ein. Typischerweise ist die Lage der QD-Lumineszenzemissionsbande von der Partikelgröße abhängig (vgl. Abb. 1.2). Im Fall der Mn^{2+} -Emissionsbande ist die Lage hingegen stark druckabhängig und weitestgehend unabhängig von der Größe des Wirts.^{108–113} Der ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ Übergang des Mn^{2+} liegt ohne äußere Druckeinwirkungen bei ca. 590 nm und

verschiebt sich durch Druck (~ 30 meV/GPa) zu höheren Wellenlängen (vgl. Abb. 1.10).¹¹¹ Die Verschiebung führt zur einer Reduktion der atomaren Abstände und somit zu einer verstärkten Überlappung der s- und p-Orbitale des Leitungsbandes mit den d-Orbitalen des 4T_1 -Niveaus.⁹⁰ Hierfür können sowohl extern auf die QDs wirkende Drücke verantwortlich sein sowie innere Verzerrungen des Kristallgitters und damit ein verändertes Ligandenfeld der Mn^{2+} -Dotanden.^{109,111}

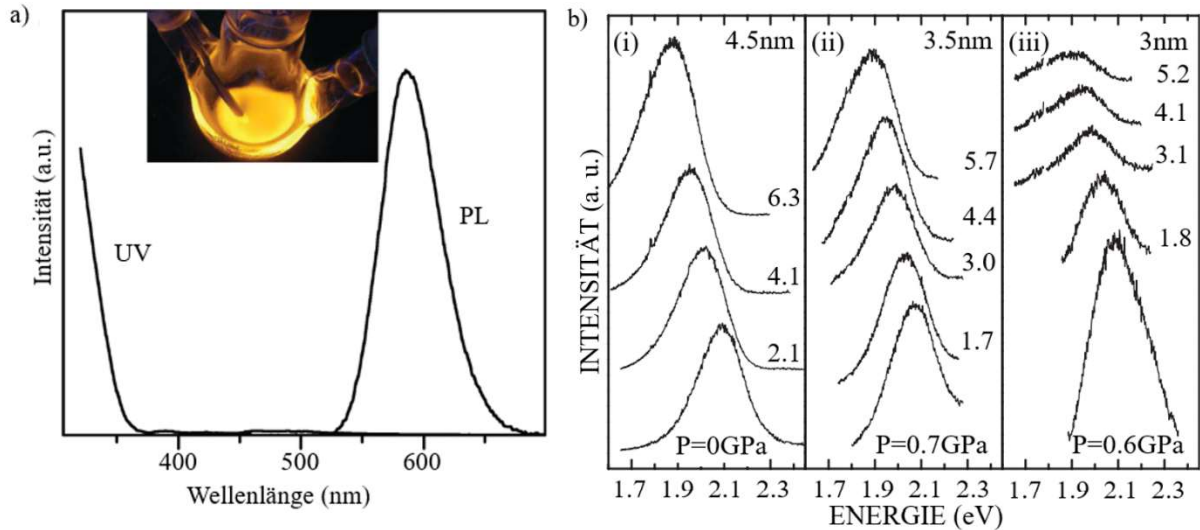


Abbildung 1.10: a) Absorptions- und Emissionsspektrum von Mn^{2+} -dotierten ZnS-QDs nach Zhong *et al.* mit einer Aufnahme einer entsprechenden QD-Dispersion unter UV-Licht.¹¹⁴ b) Emissionsspektren von 3 nm, 3,5 nm und 4,5 nm großen Mn^{2+} -dotierten ZnS-QDs bei verschiedenen Drücken nach Chen *et al.*¹¹¹ UV = Ultraviolett, PL = Photolumineszenz. Der Text der Abbildungen wurde ins Deutsche übersetzt.

Eine schematische Darstellung eines Energiediagrammes von Mn^{2+} -dotierten QDs ist in Abbildung 1.11 dargestellt. Durch Absorption von Licht wird ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband angehoben. Danach kann es durch strahlende und nicht-strahlende Prozesse ins Valenzband relaxieren, wonach ET auf die Mn^{2+} -Ionen stattfindet. Die zugrundeliegenden Prozesse dieses ET sind jedoch noch nicht vollständig geklärt. Zeitweise wurde hierfür ein Dexter-Prozess vorgeschlagen.¹⁰³ Viswanatha *et al.* publizierten 2020 eine Zusammenfassung verschiedener Studien, in der Argumente sowohl für einen Energie- als auch für einen Ladungstransfer diskutiert werden.¹¹⁵ Als Beispiel für einen ET sei hier eine sehr schnelle Auger-artige Rekombination des Exzitons unter Anregung des 6A_1 -Grundzustandes in das 4T_1 -Niveau genannt. Ebenso weisen Ergebnisse auf die kurzzeitige Entstehung einer Mn^{3+} -Spezies hin.¹¹⁶

Nach der Anregung des 4T_1 -Niveaus des Mangans führt strahlende Relaxation in das 6A_1 -Niveau zur charakteristischen Mn^{2+} -Emission.^{117,118} Für diese Emission werden typischerweise Lumineszenzlebenszeiten im Bereich von mehreren μs bis wenigen ms erhalten. Dies ist auf den eigentlich spin-verbotenen Übergang von 4T_1 ($S = 3/2$) zu 6A_1 ($S = 5/2$) zurückzuführen, welcher lediglich durch die Teilhybridisierung der s- und p-Orbitale des Leitungsbandes mit den d-Orbitalen des 4T_1 -Niveaus ermöglicht wird.^{119–121}

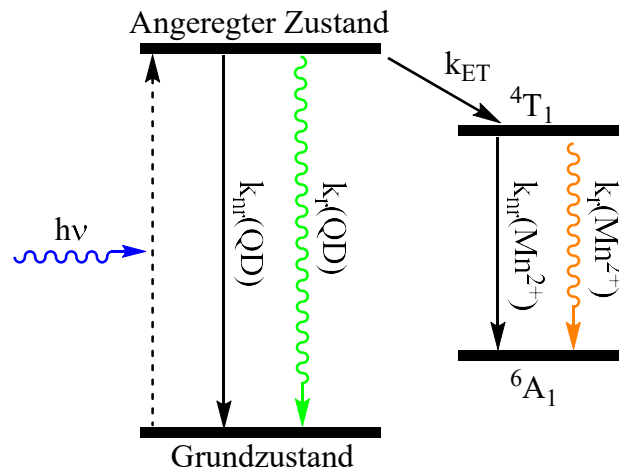


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung eines Energiediagrammes von Mn^{2+} -dotierten QDs. Nicht-strahlende Prozesse sind über gerade Pfeile dargestellt, während strahlende durch geschwungene Pfeile illustriert werden. Der gestrichelte Pfeil stellt die Absorption dar.

Die unbeeinflusste Lage der Mn^{2+} -Emissionsbande liegt bei einer Wellenlänge von ca. 590 nm, was einer Energie von $\sim 2,1$ eV entspricht.¹²² Eine Voraussetzung für das Auftreten der Mn^{2+} -Emission ist somit eine ausreichend große Bandlückenenergie. Ist diese zu gering, liegen die angeregten Zustände der Mn^{2+} -Ionen nicht mehr innerhalb der Bandlücke der QDs, wodurch keine Mn^{2+} -Emission erhalten wird.^{96,103} Anhand der in Tabelle 1.1 aufgeführten Bandlückenenergien zeichnen sich CdS, ZnS, ZnSe und ZnTe bereits im Makrokristall als geeignete Wirtssysteme zur Erzeugung der charakteristischen Emissionsbande des $4T_1 \rightarrow 6A_1$ Überganges bei Mn^{2+} -Dotierung ab. Diese vier Vertreter der II-VI-Halbleiter stellen diesbezüglich die meist untersuchten Systeme in der Literatur dar.^{89,123–129} Seit einigen Jahren werden auch nanoskalige halogenhaltige Perowskite mit Mn^{2+} dotiert. Auf diese wird aufgrund der steigenden Anzahl an Untersuchungen beispielhaft hingewiesen.^{130–138}

Einen entscheidenden Nachteil weisen die erwähnten Systeme allerdings in ihrer Absorption auf, welche größtenteils im UV-Bereich der elektromagnetischen Strahlung und nur in einigen Fällen noch geringfügig im violetten bis blauen Bereich des sichtbaren Lichtes stattfindet.^{114,139–141} Die niederenergetische Anregung durch sichtbares Licht lässt sich durch den Einsatz von CdSe als Wirt ermöglichen. Durch Verringerung der Partikelgröße ($d < 3,3$ nm) und dem daraus resultierenden Größenquantisierungseffekt kann die Bandlücke entsprechend vergrößert werden, um neben der Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes ebenfalls die charakteristische Mn^{2+} -Emission zu erhalten.^{96,142}

Im Fokus von literaturbekannten Syntheserouten zur Darstellung von Mn^{2+} -dotierten CdSe-QDs stehen hierbei oft die entstehenden elektronischen und magneto-optischen Eigenschaften.^{143–145} Eine Herstellung von Mn^{2+} -dotierten CdSe-QDs über die HIM hat sich in experimentellen Untersuchungen als nicht trivial abgezeichnet, was auf die schwache Anbindung von Mn^{2+} -Ionen an wachsende CdSe-NPs und die Ausscheidung von Dotanden zur Energieminimierung des Kristallgitters zurückgeführt wurde.^{146,147}

Die einzige literaturbekannte Syntheseroute, die zur Darstellung von Partikeln mit der charakteristischen Mn^{2+} -Emission führt, ist die Synthese aus sogenannten *single source precursors*, wobei es sich um komplexe Cluster handelt, welche bei hohen Temperaturen zu den gewünschten Produkten reagieren.^{145,148}

1.1.4 Zweidimensionale Nanoplättchen

Forschungsarbeiten bezüglich nanoskaliger Halbleitermaterialien beschäftigen sich neben nulldimensionalen QDs auch mit NPs anderer Geometrien, die *quantum confinement* in eine oder zwei Raumrichtungen aufweisen.^{31,149} Hierzu zählen unter anderem Nanostäbchen,¹⁵⁰ Nanofäden¹⁵¹ oder auch Nanoplättchen.¹⁵²

Zweidimensionale Halbleiternanoplättchen (NPLs) waren lange Zeit auf wenige Beispiele beschränkt, jedoch wurde durch die Arbeit von Dubertret *et al.* im Jahr 2008 der Grundstein für eine simple synthetische Zugänglichkeit dieser Strukturen gelegt.¹⁵³ Seitdem verschob sich der Fokus zahlreicher Forschungsinteressen hin zu dieser vergleichsweise neuen Partikelart in Bezug auf ihre Struktur und ihre optischen Eigenschaften.^{154–157}

1.1.4.1 Physikalische Eigenschaften von CdSe-NPLs

NPLs weisen im Gegensatz zu den nulldimensionalen QDs (siehe Kapitel 1.1.1) eine Quantisierung in lediglich einer Raumrichtung auf. Sowohl die Länge als auch die Breite überschreiten den für zweidimensionales CdSe geltenden Bohrradius von 3,5 nm.¹⁵⁸ Lediglich die Dicke der NPLs unterliegt der Quantisierung. Eine Besonderheit hierbei spielt die Tatsache, dass NPLs sich aus einer definierten Anzahl an MLs zusammensetzen und die Dicke somit Werten entspricht, die ein Vielfaches von 0,304 nm annehmen.¹⁵⁹

Bei der Anzahl an MLs werden in der Literatur zwei Nomenklaturen verwendet, je nachdem ob sich auf vollständige oder partielle MLs bezogen wird. Werden beispielsweise CdSe-NPLs mit 3 MLs beschrieben, sind diese strenggenommen aus 3 MLs CdSe und einer ML, welche ausschließlich aus Cadmium besteht, aufgebaut, weshalb die Nomenklatur 3,5 MLs ebenfalls zur Beschreibung herangezogen wird.¹⁶⁰ Für diese Arbeit wird die Nomenklatur für vollständig ausgebildete MLs verwendet.

Die unterschiedlichen Eigenschaften im Vergleich zu QDs bewirken, dass Absorption sowie Emission der NPLs nicht von der lateralen Größe abhängig sind, sondern von der Anzahl der MLs und somit für jede Spezies ein spezifisches Absorptionsspektrum entsteht (vgl. Abb. 1.12 a)).¹⁶¹ Die in Abbildung 1.12 a) markierten Übergänge sind anhand der Bandstruktur in Abbildung 1.12 b) erläutert. Sie sind dem *heavy hole*- (HH), dem *light hole*- (LH) und dem *spin orbit*-Übergang (SO) zuzuordnen und entstammen der stark anisotropen Quantisierung der NPLs und der damit einhergehenden Aufspaltung der Lochzustände.¹⁶²

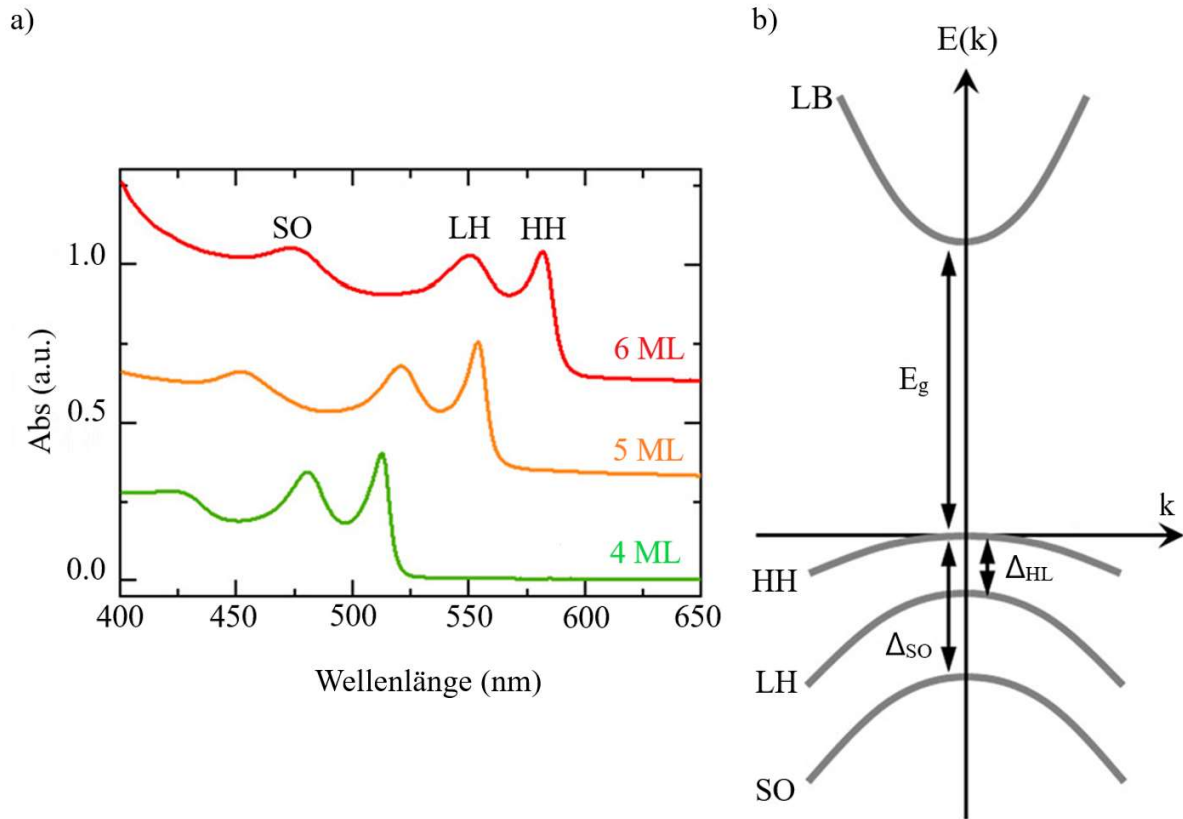


Abbildung 1.12: a) Absorptionsspektren von 4 MLs (grün), 5 MLs (orange) und 6 MLs (rot) CdSe-NPLs und b) schematische Darstellung der Bandstruktur von CdSe-NPLs nach Wu *et al.*¹⁶² Der Text der Abbildungen wurde ins Deutsche übersetzt.

Hinsichtlich der Fluoreszenz unterscheiden sich die NPLs ebenso von den sphärischen NPs. QDs weisen durch die Größendispersion eine höhere Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) ihrer Emissionsbande auf, welche für NPLs signifikant geringer ausfällt (vgl. Abb. 1.13 a)). Diese schmalbandigen Emissionen werden durch die präzise Dicke der NPLs verursacht (vgl. Abb. 1.13 b)). Somit entfällt die Bandenverbreiterung durch Größendispersion und eine höhere Farbechtheit wird erzielt. Die Lage der Fluoreszenz ist abhängig von der Anzahl an MLs und lässt sich nicht wie für QDs genauer einstellen.¹⁶³

NPLs können im Vergleich zu unbeschichteten nanoskaligen II-VI-Halbleitern anderer Geometrie deutlich höhere QYs ($\sim 50\%$) aufweisen, was durch ihre hohe Kristallinität und auf atomarer Ebene betrachtet sehr gleichmäßigen Oberflächen erklärt werden kann.¹⁶⁴ Eine Zunahme der lateralen Dimensionen geht mit einer Erhöhung an Oberflächenfallenzuständen einher, weshalb die Vergrößerung der NPLs typischerweise mit einer Reduktion der QY verbunden ist.¹⁶⁵

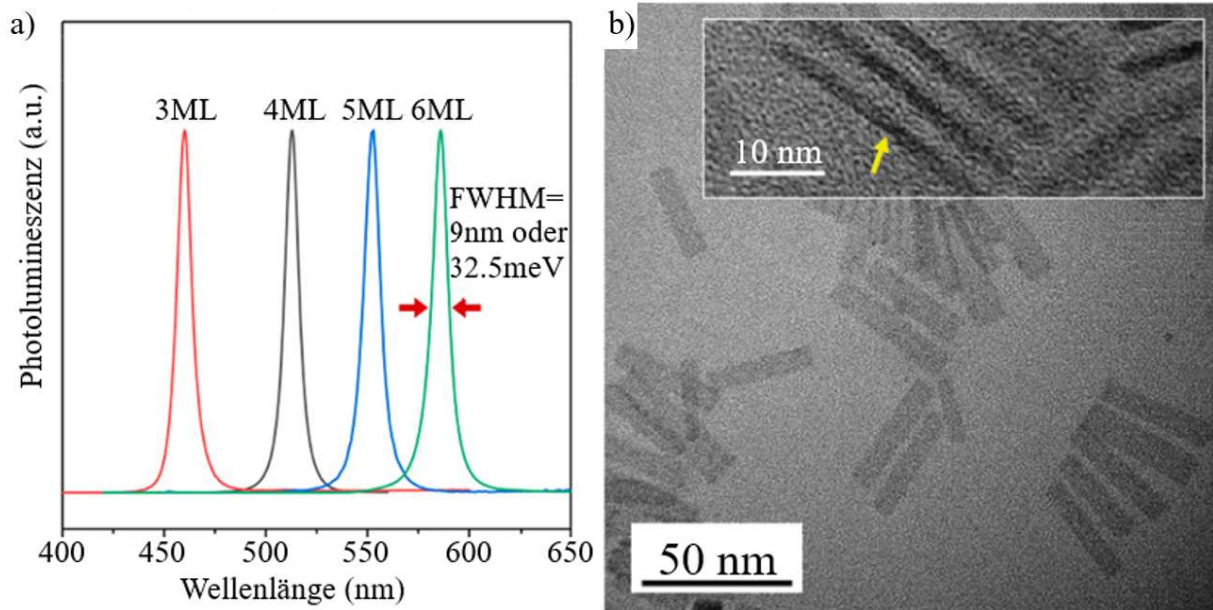


Abbildung 1.13: a) Emissionsspektren von 3 MLs (rot), 4 MLs (grau), 5 MLs (blau) und 6 MLs (grün) CdSe-NPLs nach Talapin *et al.*¹⁶⁶ und b) Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme von CdSe-NPLs; Einschub: NPLs, die auf ihren Kanten stehen nach Htoon *et al.*¹⁶⁷ Der Text der Abbildungen wurde ins Deutsche übersetzt.

Die Flächen von NPLs können mehrere 100 nm^2 annehmen, weshalb sie im Vergleich zu QDs sehr hohe Absorptionsquerschnitte aufweisen.¹⁶⁸ Nachteil dieser großen Oberflächen ist die Tendenz zur Energieminimierung, welche zur Aggregation durch sogenanntes *stacking* führt.¹⁶⁹ Wie im Einschub in Abbildung 1.13 b) gezeigt, können NPLs zu Stapeln heranwachsen. Diese als *stacks* bezeichnete Anordnungen sind mittlerweile ebenfalls Forschungsgegenstand zahlreicher Arbeiten.^{170–172} Eine weitere Besonderheit dieser im Vergleich zu QDs großen Strukturen ist die Lokalisation des Exzitons, welches sich in sphärischen Strukturen statistisch betrachtet im Zentrum befindet.^{173,174} NPLs eignen sich aufgrund der geringen FWHM der Emissionsbande sowie dem großem Absorptionsquerschnitt für Anwendungen, denen ET-basierte optische Prozesse zugrunde liegen. Die Abstandsabhängigkeit dieser Prozesse (vgl. Kap. 1.2) kann in Kombination mit einem lokalisierten Exziton und großer Grundfläche jedoch in geringen ET-Effizienzen resultieren.¹⁶⁵

1.1.4.2 Synthese und Wachstum von NPLs

Die Synthesebedingungen von NPLs hängen stark von der gewünschten Anzahl an MLs ab.¹⁵³ Für unterschiedliche Dicken ist jeweils eine eigene Vorgehensweise notwendig, wobei jedoch alle Vorschriften im Grunde dem gleichen Prinzip folgen. Dabei steht an erster Stelle die Entstehung von CdSe-QDs mit einer kubischen Zinkblendestruktur. Diese wird durch die Umsetzung eines Carbonsäuresalzes des Cadmiums mit elementarem Selen erzielt. Bei Zugabe eines weiteren kurzkettigen Carbonsäuresalzes wird das laterale Wachstum der NPs initiiert und das Wachstum der Partikel in die dritte Raumrichtung deutlich vermindert, jedoch nicht völlig unterbunden. Die „klassische“ Synthese nach dieser Vorgehensweise erlaubt es NPLs

mit einer Schichtdicke von bis zu 5 MLs zu synthetisieren.¹⁷⁵ Sollen NPLs mit einer höheren Anzahl an MLs hergestellt werden, muss z. B. auf den Einsatz von Halogenidionen zurückgegriffen werden.¹⁷⁶

Peng *et al.* stellten 2017 ein potenzielles Wachstumsmodell vor, in welchem sie die Schritte zur Bildung der NPLs einzeln verfolgten.¹⁷⁷ CdSe-Keime mit einem Durchmesser, welcher knapp über der Dicke der jeweiligen NPLs-Spezies liegt (z. B. 1,52 nm für 5 MLs CdSe-NPLs), elongieren durch Intrapartikelreifung zu Intermediaten mit ähnlicher Dicke zu den finalen NPLs und einer {100}-Grundfläche. Dieser Prozess kann nur in Gegenwart von zusätzlichem Carbonsäuresalz stattfinden, was praktisch in der Regel durch Cadmiummyristat und -acetat realisiert wird. Durch die Anlagerung zweier Intermediate über reaktive seitliche {110}-Facetten kommt es zur Ausbildung von zweidimensionalen Embryos. Eine Passivierung der {100}-Grundfläche wirkt durch die Absättigung mit Carboxylatmolekülen einer Anlagerung entgegen. Im darauffolgenden Schritt kommt es durch weitere Anlagerungen von Intermediaten an Embryos zum Wachstum letzterer. Gleichzeitig wandeln sich die seitlichen Facetten durch Intrapartikelreifung von {110}- zu {100}-Oberflächen um. Über flächenselektive Anlagerungen der {110}-Facetten kommt es zum finalen Wachstum der NPLs.¹⁷⁷ Ein schematischer Ablauf dieses Prozesses ist in Abbildung 1.14 dargestellt.

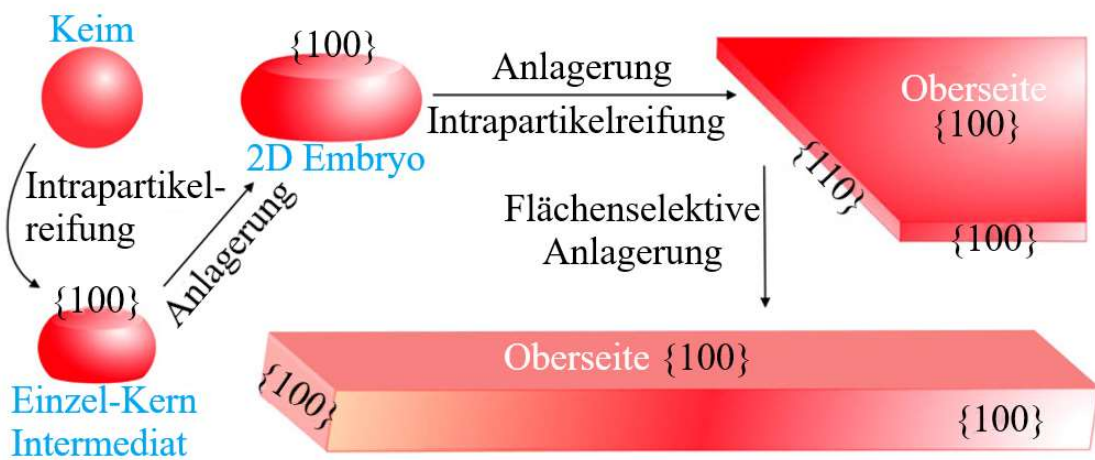


Abbildung 1.14: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von NPLs am Beispiel von CdSe nach Peng *et al.*¹⁷⁷ D = dimensional. Der Text der Abbildung wurde ins Deutsche übersetzt.

Ein weiteres Modell wurde von Norris *et al.* entwickelt, die in ihrer Arbeit über die Synthese von CdSe-NPLs aus einer Schmelze aus Cadmiumcarboxylat und Selen einen organo-selenischen Präkursor (vgl. Abb. 1.15) als Ursache für das anisotrope Wachstum ausmachen konnten.^{178–180}

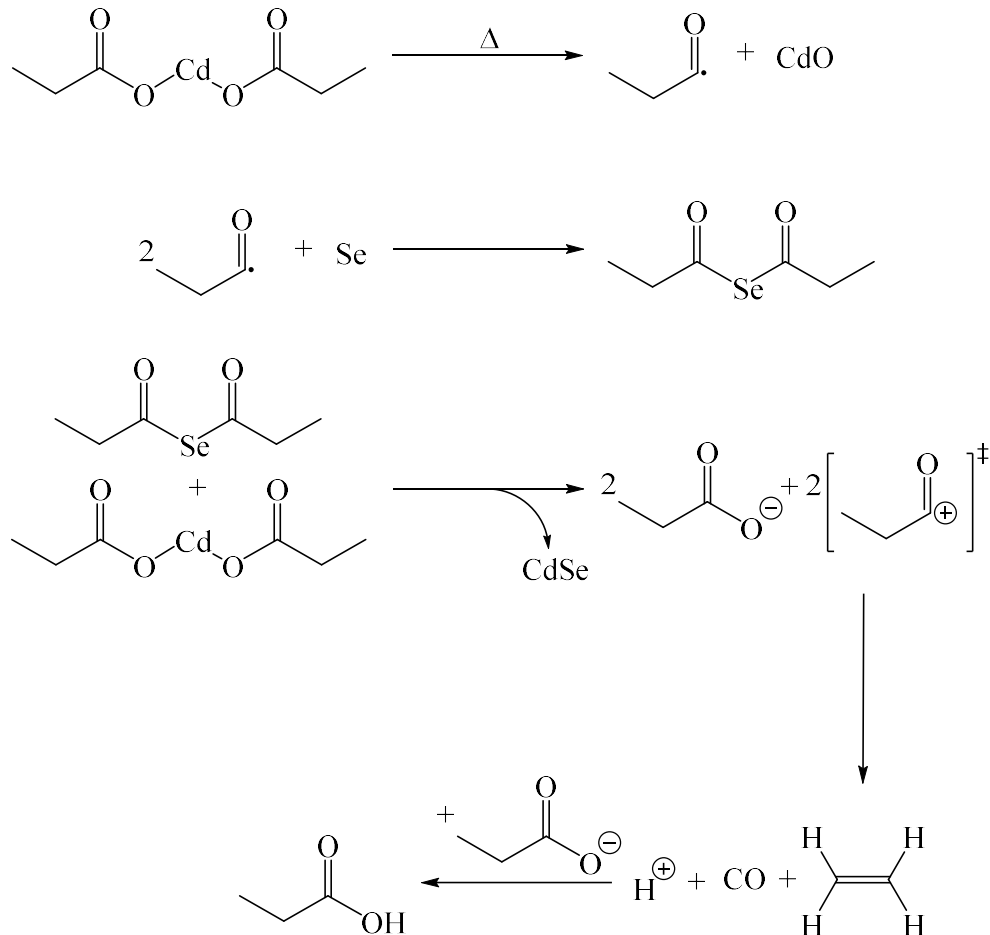


Abbildung 1.15: Reaktionsmechanismus zur Bildung der von Norris *et al.* beschriebenen reaktiven organo-selenischen Verbindung. Die Ausbildung von CdSe-NPLs wurde anhand des Einsatzes von Cadmiumpropionat untersucht.¹⁷⁹

Durch die hohen Konzentrationen, welche während der Synthese herrschen, wird die Kinetik nicht mehr von der Diffusion von Monomeren zum Kristall beschränkt. Den bestimmenden Schritt stellt hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit zur Anlagerung des Monomers an den wachsenden Kristall dar, was als Oberflächenreaktionslimitierung bezeichnet wird. Ein Kristall erfährt das zweidimensionale Wachstum durch die Anlagerung von Monomeren und deren Nukleation in Form von kleinen „Inseln“, welche erst bei Überschreiten eines kritischen Radius (ähnlich zur Keimbildung für QDs, vgl. Abb. 1.6) energetische Stabilität erreichen und nicht wieder zerfallen. In Abbildung 1.16 a) ist schematisch das Wachstum eines NPL dargestellt. Die Nukleation von Monomeren kann sowohl an den Kanten als auch auf der Oberfläche stattfinden, wobei die dabei benötigte Energie in Abhängigkeit der Anzahl an MLs und der lateralen Fläche in Abbildung 1.16 b) aufgeführt ist. Mit diesem Modell kann auch das Vorhandensein von NPLs mit verschiedenen MLs in Syntheseprodukten erklärt werden.^{178–180}

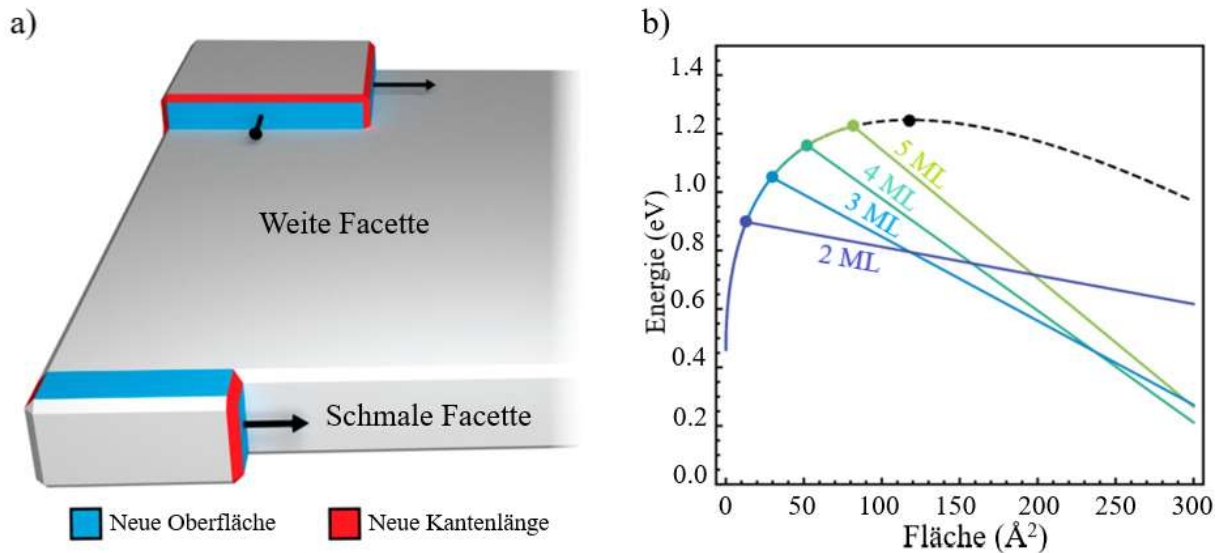


Abbildung 1.16: a) Schematische Darstellung der Nukleation an weiten und schmalen Facetten von NPLs und b) freie Energie in Abhängigkeit der lateralen Fläche und der Anzahl von MLs nach Norris *et al.*¹⁸¹ Der Text der Abbildungen wurde ins Deutsche übersetzt.

Analog zu den in Kapitel 1.1.2 vorgestellten Kern/Schale-QDs lassen sich andere II-VI-Halbleitermaterialien ebenso auf NPLs auftragen. Die anisotrope Struktur bereitet hier den Weg für zwei unterschiedliche Arten von Modifizierungen. Findet die Auftragung des Schalenmaterials entlang der Kanten statt, werden die Partikel als *core/crown*-NPLs (Kern/Korona) bezeichnet, während bei der Auftragung ober- und unterhalb der Oberfläche die Bezeichnung *core/shell* (Kern/Schale) in der Literatur verwendet wird. In Abbildung 1.17 sind die spektralen Zusammenhänge zu der Position des Schalenmaterials dargestellt. Für die Kern/Schale-NPLs findet eine teilweise Delokalisation des Exzitons in das Schalenmaterial statt, wodurch es zur Rotverschiebung von Absorption und Emission kommt. Das Aufwachsen des Schalenmaterials in lateraler Richtung entlang der Kanten bedingt ein weiteres Absorptionsmaximum, welches im gezeigten Beispiel dem *heavy hole* Übergang von 4 MLs CdS zugeordnet werden kann. Die Lage der Emission bleibt in diesem Fall nahezu unverändert, ist jedoch abhängig vom gewählten Schalenmaterial (vgl. Abb. 1.9).¹⁸²

Die Position des Schalenmaterials lässt sich durch die Reaktionsbedingungen steuern. Für das laterale Aufwachsen auf NPLs wird bei erhöhten Temperaturen ($T > 200 \text{ }^\circ\text{C}$) eine Kombination aus kurz- und langkettigen Carboxylliganden verwendet.¹⁸³ Auch Kern/Schale-NPLs können bei höheren Temperaturen unter Einsatz der gleichen Liganden erhalten werden. Im Gegensatz zu den Kern/Korona-NPLs wird jedoch zusätzlich ein langkettiges Amin verwendet, welches das Aufwachsen entlang der Dicke bedingt.¹⁸⁴ Kern/Schale-NPLs können ebenfalls über kolloidale Atomlagendeponition (*colloidal-atomic layer deposition*, c-ALD) hergestellt werden. Bei dieser Methode werden in separaten Schritten einzelne MLs aufgetragen, wodurch sich die Zusammensetzung der Schale aus verschiedenen Halbleitermaterialien gezielt steuern lässt.¹⁸⁵

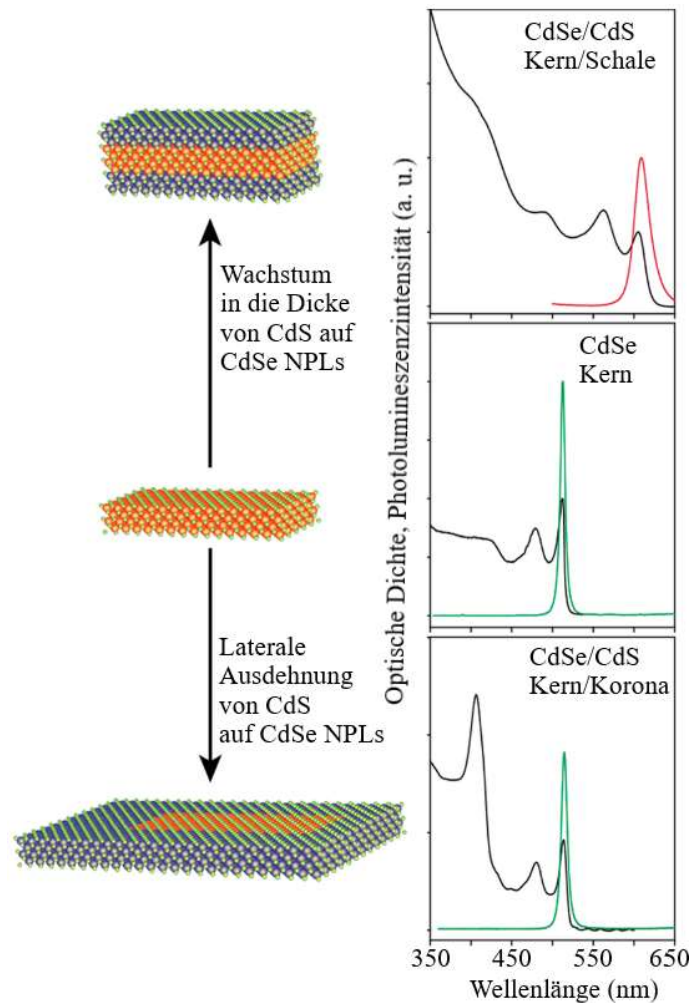


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung von CdSe-NPLs und von CdS-beschichteten CdSe-NPLs mit den Auswirkungen auf die Absorptions- und Emissionsspektren in Abhängigkeit der Position des CdS nach Dubertret *et al.*¹⁸² Der Text der Abbildung wurde ins Deutsche übersetzt.

1.2 Energietransferprozesse

Bei räumlicher Nähe im Nanometerbereich können lumineszierende Materialien untereinander Wechselwirkungen photophysikalischer Natur eingehen. Ein wichtiger Prozess stellt dabei der ET dar, welcher auf verschiedenen Wegen stattfinden kann.¹⁸⁶ Benötigt wird hierfür jeweils ein energieabgebendes System (Donor) und ein energieaufnehmendes System (Akzeptor). Eine Vielzahl von ET-Prozessen wurden zwischen Farbstoffen (FS),^{187–189} NPs,^{190–192} und NP-FS-Komplexen beschrieben.^{165,193,194} Auf in NPs dotierte Ionen als Akzeptoren wurde bereits in Kapitel 1.1.3 eingegangen.

Eine Form von strahlungslosem ET wurde in den 1940er Jahren von Theodor Förster beschrieben.^{195,196} Der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) findet zwischen einem Donor im angeregten Zustand und einem Akzeptor im Grundzustand statt. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 1.18 dargestellt. Ein wichtiges Kriterium für FRET sind neben Dipol-Dipol-Wechselwirkungen im Nanometerbereich auch eine passende energetische Lage,

was sich praktisch in einer spektralen Überlappung von Donoremission und Akzeptorabsorption äußert.

In diesem Kapitel wird sich nur grob mit den photophysikalischen Prozessen des FRET befasst. Viele umfangreiche Bücher beschreiben die Zusammenhänge sehr detailliert. *Principles of fluorescence spectroscopy* von Lakowicz sei als ein Beispiel genannt.¹⁹⁷

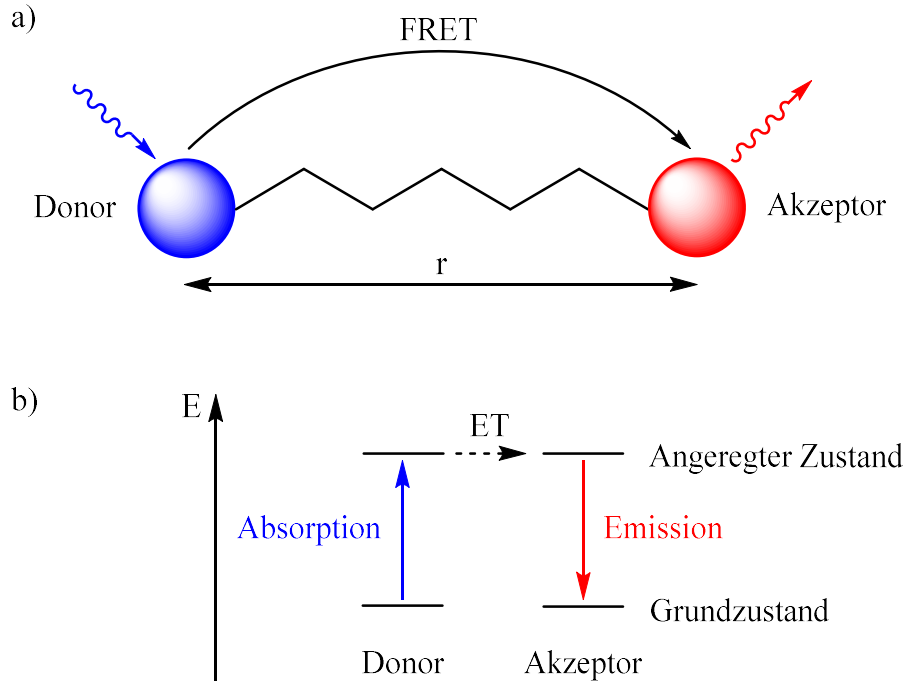


Abbildung 1.18: a) Schematische Darstellung von FRET zwischen Donor und Akzeptor mit dem Abstand r und b) schematische Darstellung der Energieniveaus von Donor und Akzeptor. Durch die Absorption eines Photons wird der Donor vom Grundzustand in den angeregten Zustand versetzt. Von dort aus findet ein strahlungsloser Resonanzenergietransfer in den angeregten Zustand des Akzeptors statt. Aus diesem Niveau erfolgt Emission in den Grundzustand des Akzeptors.

Die ET-Rate k_{ET} vom elektronisch angeregten Zustand des Donors in den elektronisch angeregten Zustand des Akzeptors wird durch

$$k_{ET}(r) = \frac{1}{\tau_D} * \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \quad (1.2)$$

beschrieben.¹⁹⁷ τ_D entspricht dabei der Lumineszenzlebenszeit des Donors in Abwesenheit des Akzeptors, R_0 dem Försterradius und r dem Abstand zwischen Donor und Akzeptor. Der Försterradius eines Donor-Akzeptor-Systems wird dabei als der Abstand definiert, an dem eine ET-Effizienz E_{ET} von 50 % erhalten wird. Die Hälfte der Anregungsenergie des Donors deaktiviert sich über ET zum Akzeptor, während die andere Hälfte durch strahlende oder nicht-strahlende Prozesse in den Grundzustand des Donors relaxiert. Änderungen im Abstand r resultieren aufgrund der r^{-6} -Abhängigkeit schnell in einer Zu- bzw. Abnahme von k_{ET} , weshalb sich FRET-Messungen für Abstandsbestimmungen von Fluorophoren im nm-Bereich eignen.¹⁹²

Der Försterradius wird für ein gegebenes System in Abhängigkeit des Orientierungsfaktors κ^2 nach Gleichung 1.3 berechnet.¹⁹⁷

$$R_0(\kappa^2) = \sqrt[6]{\frac{9000 * \ln(10) * \kappa^2 * QY_D}{128 * \pi^5 * N_A * n^4}} * J(\lambda) \quad (1.3)$$

Der Orientierungsfaktor κ^2 ist dabei abhängig von der Lage des Übergangsdipolmomentes der Donoremission zu der Lage des Übergangsdipolmomentes der Akzeptorabsorption und nimmt Werte zwischen 0 (senkrechte Ausrichtung) und 4 (kollineare Ausrichtung) an. n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels, in dem Donor und Akzeptor vorliegen, QY_D die Fluoreszenzquantenausbeute des Donors und N_A die Avogadro-Konstante. $J(\lambda)$ beschreibt das spektrale Überlappintegral zwischen der Donoremission und der Akzeptorabsorption und lässt sich über

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_D(\lambda) * \varepsilon_A(\lambda) * \lambda^4 d\lambda \quad (1.4)$$

berechnen.¹⁹⁷ $F_D(\lambda)$ steht dabei für die auf 1 normierte Fläche des Fluoreszenzspektrums des Donors, $\varepsilon_A(\lambda)$ für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten des Akzeptors und λ für die Wellenlänge.

Der Försterradius beschreibt den Abstand zwischen Donor und Akzeptor bei gegebenem κ^2 an dem E_{ET} 50 % beträgt. Hieraus ergibt sich die Abstandsabhängigkeit der ET-Effizienz,

$$E_{ET} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (1.5)$$

wobei ein Wert von $E_{ET} = 0,5$ bei $r = R_0$ erreicht wird.¹⁹⁷ Experimentell lässt sich die ET-Effizienz über die Verhältnisse der Flächen der Emissionsbanden von Donor in Abwesenheit des Akzeptors F_D und in Anwesenheit dieses F_{DA} zueinander berechnen. Nach der Anregung des Donors führt der ET zum Akzeptor zu einer reduzierten Anzahl an strahlenden Relaxationen in den Grundzustand des Donors, womit eine Auslöschung der Fläche seines Emissionsspektrums verbunden ist. Die Effizienz $E_{ET,F}$ lässt sich über

$$E_{ET,F} = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} \quad (1.6)$$

berechnen.¹⁹⁷ Die Depopulation des angeregten Zustandes des Donors findet in Abwesenheit des Akzeptors durch strahlende und nicht-strahlende Prozesse statt. Bei Einführung eines Akzeptors (vgl. Abb. 1.18 b)) kommt durch den ET-Prozess eine weitere Rate hinzu, wodurch sich die Lumineszenzlebenszeit des Donors verkürzt. Folglich kann $E_{ET,\tau}$ über die Lumineszenzlebenszeit des Donors in Abwesenheit des Akzeptors (τ_D) und in Anwesenheit dessen (τ_{DA}) berechnet werden.¹⁹⁷

$$E_{ET,\tau} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (1.7)$$

Während Gleichung 1.6 und 1.7 eine allgemeine Gültigkeit für die Donorauslöschung in ET-Prozessen aufweisen, lässt sich die Effizienz im Falle von FRET E_{FRET} aus dem Verhältnis der emittierten Photonen des Akzeptors zur Gesamtanzahl der emittierten Photonen berechnen. Hierfür gilt allgemein Gleichung 1.8.¹⁹⁸

$$E_{FRET} = \frac{F_A}{F_{DA} + F_A} \quad (1.8)$$

F_A und F_{DA} stellen die jeweiligen Flächen der Emissionsbanden des Akzeptors bzw. des Donors in Anwesenheit des Akzeptors dar. Unter Berücksichtigung verschiedener QYs für Donor- und Akzeptorsystem kann eine Korrektur erfolgen, woraus nach Umformung

$$E_{FRET} = 1 - \frac{\frac{F_{DA}}{QY_D}}{\frac{F_{DA}}{QY_D} + \frac{F_A}{QY_A}}$$

erhalten wird. QY_D ist die QY des Donors und QY_A die QY des Akzeptors.

Im Fall der Lumineszenzlebenszeiten in Gleichung 1.7 und des Verhältnisses der emittierten Photonen des Akzeptors zur Gesamtanzahl der emittierten Photonen in Gleichung 1.8 besteht eine Unabhängigkeit von der Konzentration an Donor und Akzeptor. Bei Betrachtung der Auslöschung der Donoremissionsfläche in Gleichung 1.6 müssen zusätzliche Verdünnungseffekte berücksichtigt werden. Unter Einbezug der Konzentration des Donors in Abwesenheit des Akzeptors (c_D) und in Anwesenheit dessen (c_{DA}) ergibt sich Gleichung 1.9.

$$E_{ET,F} = 1 - \frac{F_{DA} * c_D}{F_D * c_{DA}} \quad (1.9)$$

2 Mn²⁺-dotierte CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs

Unter einer Vielzahl von möglichen Dotanden in Kristallen nehmen Mn²⁺-Ionen eine Sonderstellung ein.¹⁹⁹⁻²⁰¹ Die Lage ihrer ⁴T₁ → ⁶A₁-Emissionsbande weist eine Druckabhängigkeit auf, weshalb sie als eine Art „Messinstrument“ genutzt werden kann. Ohne äußere Einflüsse liegt die Emission bei etwa 590 nm und geht unter Druckeinwirkung eine bathochrome Verschiebung ein.^{109,111} Mit einem Extinktionskoeffizienten von lediglich 1 – 10 L/(mol*cm) weist dieser spezielle Mn²⁺-Übergang allerdings nur eine sehr geringe Absorption auf, wodurch experimentelle Untersuchungen erschwert werden.²⁰² Eine Abhilfe wird durch die Dotierung von nanoskaligen Halbleiterpartikeln mit einzelnen Mn²⁺-Ionen erzielt.^{96,114,123} QDs weisen in der Regel sehr hohe Extinktionskoeffizienten auf und eignen sich somit besser für spektroskopische Untersuchungen.²⁰³ Durch die geeignete Wahl von Material und Größe der QDs kann nach Anregung ET auf das ⁴T₁-Niveau der Dotanden stattfinden, was nach Relaxation in das ⁶A₁-Niveau zur charakteristischen Emission führt.¹²⁷

Für Methoden wie Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) werden typischerweise die Kräfte angegeben, mit denen eine Probe abgerastert wird. Dabei wird die Kraft aus der Verbiegung eines *cantilevers* abgeleitet. Der Druck, welcher dabei tatsächlich auf die Probe ausgeübt wird, ist nicht bekannt.²⁰⁴ Eine Kombination von AFM und konfokaler Fluoreszenzmikroskopie zur Untersuchung von Mn²⁺-dotierten QDs kann möglicherweise die angelegte Kraft in Relation zur Verschiebung der Mn²⁺-Emissionsbande bringen und somit eine genaue Berechnung des auf die QDs herrschenden Druckes erlauben.

In diesem Kapitel werden die Entwicklung und Optimierung einer Syntheseroute zur Darstellung von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs sowie Absorptions- und Emissionsmessungen beschrieben. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und Lumineszenzlebenszeitmessungen erlauben einen tieferen Einblick auf den Einfluss der Dotanden auf die optischen Eigenschaften der QDs. Einzelpartikelspektroskopische Untersuchungen an den synthetisierten Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs wurden in der Dissertation von M. Bauer aus dem AK Basché behandelt.

2.1 Synthese von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-QDs

Eine Vielzahl verschiedener Syntheserouten wurde hinsichtlich ihrer Eignung getestet, um Mn²⁺-dotierte QDs mit der charakteristischen Mn²⁺-Emission bei ca. 590 nm zu erzeugen. Neben zahlreichen literaturbekannten Direktsynthesen und einer Diffusionsmethode zur Darstellung von Mn²⁺-dotierten CdSe-QDs, kamen ebenfalls Abwandlungen literaturbekannter Synthesewege zur Herstellung von Mn²⁺-dotiertem ZnSe, ZnS und CdS zum Einsatz.^{100,114,143,205-211}

Als besonders erfolgreich stellte sich dabei die von Cao *et al.* entwickelte Vorgehensweise heraus, welche als *radial-position-controlled doping* bezeichnet wird.^{89,212,213} In dieser mehrstufigen Methode werden CdS/ZnS-Kern/Schale-NPs als Wirtssystem verwendet. Ausgehend von CdS-Kernen erfolgt entweder die Auftragung eines Mn²⁺-Präkursors oder die Aufbringung einer Schicht ZnS mittels SILAR mit anschließender Auftragung des Mn²⁺-Präkursors. Als Präkursor dient hier entweder Mangan(II)-Acetat oder ein Mangandiethyldithiocarbamat-Komplex (Mn-DDTC), welche beide in Oleylamin vorgelegt werden. Der mehrstufige Prozess erlaubt eine freie Auswahl der Position der Mn²⁺-Ionen in den finalen Partikeln, sodass diese entweder an der Grenzfläche zwischen CdS-Kern und ZnS-Schale oder nach Auftragung einer finalen ML ZnS ausschließlich in der Schale lokalisiert sind.

Ein fundamentaler Unterschied zu anderen Dotierungsreaktionen liegt für die gewählte Methode in der genauen Positionierung der Dotanden in den NPs, welche typischerweise gleichmäßig über den Partikel verteilt sind (vgl. Kap. 1.1.2). Beim *radial-position-controlled doping* befinden sich alle Dotanden auf einer Schicht und haben so im Idealfall einen identischen Abstand zum Zentrum des QD.

In einer typischen Synthese zur Darstellung von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs wurde mit der Herstellung der CdSe-Kerne begonnen. Hierfür wurde eine in der Arbeitsgruppe etablierte Methode zur Darstellung von CdSe-QDs in Gegenwart von Tri-*n*-oktylphosphinoxid (TOPO), Tri-*n*-oktylphosphinselenid (TOPSe) und Tetra-*n*-dekyolphosphonsäure (*tetra-n-decylphosphonic acid*, TDPA) gewählt.⁶⁶ Die QDs wurden anschließend mittels SILAR mit ZnS als Schalenmaterial beschichtet, um die QY und die thermische Stabilität des Systems zu erhöhen. Während in der Literatur das Stearatsalz des Zinks²¹² verwendet wurde, eignete sich die Verwendung des Oleatsalzes besser zur Beschichtung von CdSe-Kernen. Nach der Beschichtung der Kerne mit ZnS erfolgte die Auftragung der Mn²⁺-Ionen auf die Partikel. Mn-DDTC, welches bei hohen Temperaturen auf die Oberfläche der QDs gebunden wird, erwies sich hierfür als geeignet. Durch Auftragung einer oder mehrerer MLs ZnS werden die Mn²⁺-Ionen in die Schale eingebettet und die damit verbundene charakteristische Mn²⁺-Emissionsbande generiert.²¹⁴ Der Reaktionsverlauf ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

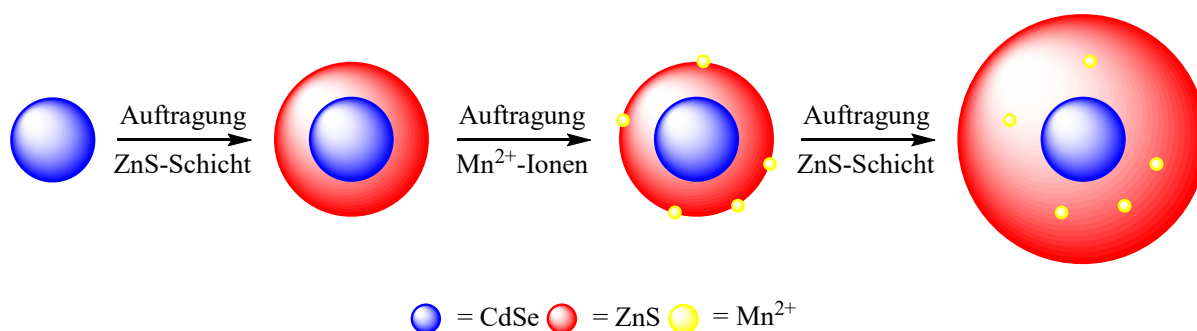


Abbildung 2.1: Reaktionsschema zur Synthese von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-Partikeln.

Absorptions- und Emissionsspektren der einzelnen Stufen sind an einem Beispiel mit CdSe-Kernen von etwa 2 nm Durchmesser, 2 MLs ZnS vor und 3 MLs ZnS nach der Auftragung von nominell 50 Mn²⁺-Ionen in Abbildung 2.2 dargestellt. Zur Erzeugung der Mn²⁺-Emission ist neben einer passenden energetischen Lage der Bänder eine entsprechend große Bandlücke des Wirtmaterials erforderlich. Diese beiden Kriterien weisen im Fall von CdSe nur sehr kleine QDs auf.¹⁰³ Von besonderer Bedeutung für die Reaktion erwies sich daher die geringe Größe der CdSe-Kerne von lediglich 2 nm, welche durch Reduzierung der Reaktionstemperatur und -zeit im Vergleich zur publizierten Vorgehensweise erzielt wurde.⁶⁶ Bei lediglich 2 nm Durchmesser wiesen CdSe-QDs einen starken Anteil an Oberflächendefektemission auf, welche durch die Auftragung von ZnS ausgelöscht wurde (vgl. Abb. 2.2 b)).

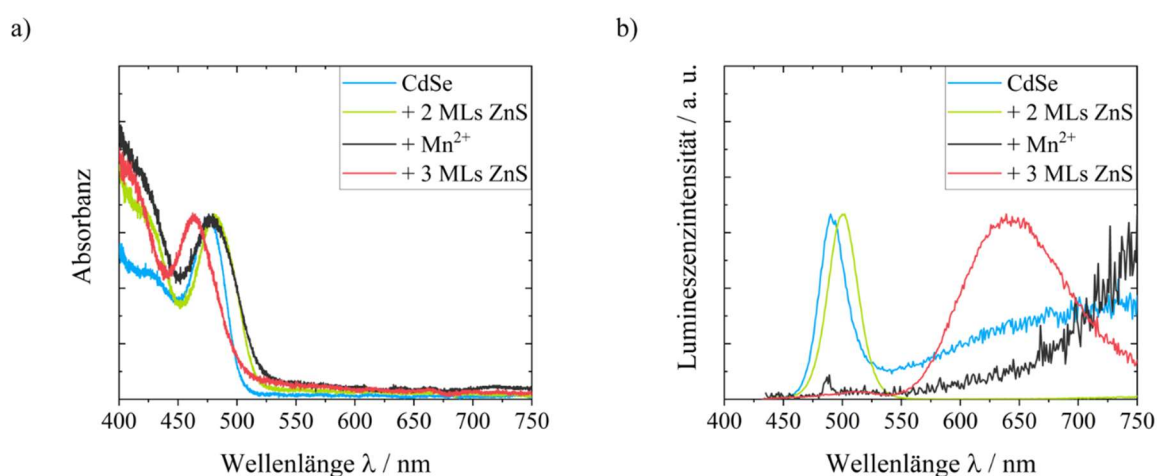


Abbildung 2.2: a) Normierte Absorptions- und b) normierte Emissionsspektren der einzelnen Stufen der Synthese von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

Die Auftragung der Mn²⁺-Ionen bedingte zunächst eine fast vollständige Auslöschung der Emission. Das von Cao *et al.* vorgestellte Bindungsmodell könnte dafür eine mögliche Erklärung liefern.⁸⁹ In diesem Modell werden die Mn²⁺-Ionen über zwei Schwefelanionen an die Partikeloberfläche gebunden. Es entsteht ein sechsfach-kordiniertes Zentrum an den Mn²⁺-Ionen, wovon die übrigen Koordinationsstellen von Oleylamin besetzt werden. Resultat dieser Anbindung an die QD-Oberfläche ist eine Art Mn²⁺-verbrückter Thiolligand. Moleküle, welche über Schwefel an die Oberfläche CdSe-basierte QDs anbinden, können Fallenzustände generieren, welche die Auslöschung der Emission durch strahlungslose Übergänge bedingen.⁶⁵ Neben der SILAR kommen in der Literatur auch andere Beschichtungsverfahren von QDs zum Einsatz, wie z. B. eine Eintopfreaktion mit Zn-DDTC (vgl. Kapitel 1.1.2). Auch für diese Reaktion wird beschrieben, dass die QY extrem erniedrigt wird, wenn neben der Zn-Quelle kein weiterer Ligand zugegeben wird.⁸⁶ Kurzkettige Thiolliganden werden auch hier als Erklärung für die Auslöschung der Emission herangezogen.²¹⁵ Das ansteigende Signal der PL-Messung der QDs nach Auftragung des Mn²⁺ ist auf eine fehlende wellenlängenabhängige Korrektur des verwendeten Spektrometers ab 600 nm in Kombination mit der Normierung der

Spektren zurückzuführen und stellt kein echtes Signal dar. Nach der Mn²⁺-Auftragung wird neben der Auslöschung der Emission eine geringe Blauverschiebung sowie eine leichte Verbreiterung des Absorptionsmaximums beobachtet. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur beschrieben, jedoch bisher nicht zufriedenstellend erklärt. Die Auftragung der äußeren ZnS-Schicht beseitigt etwaige Fallenzustände, was zur Reaktivierung strahlender Prozesse führt, wobei hier vor allem die breite Emissionsbande bei ca. 630 nm ins Auge fällt, welche für das charakteristische orangefarbene Leuchten der Dispersion sorgt (vgl. Abb. 2.3).



Abbildung 2.3: Toluolische Dispersionen der Synthesestufen unter UV-Licht (365 nm). Von links nach rechts: reine CdSe-Kerne, CdSe-Kerne mit 2 MLs ZnS, beschichtete Partikel mit Mn²⁺ auf der Oberfläche und finale Partikel mit Mn²⁺ in der ZnS-Schale.

Neben der Mn²⁺-Emission kann zusätzlich schwache Exzitonemission bei ~ 515 nm beobachtet werden. In der Literatur werden unterschiedliche Erklärungsansätze für dieses Auftreten beschrieben. Dies sind einerseits Partikel deren Größe einen Schwellenwert überschreitet und deren Bandlückenenergie folglich zu gering für den $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ Übergang ist, wodurch die angeregten Zustände der Mn²⁺-Ionen außerhalb der Bandlücke liegen. Ein ET kann in diesem Fall nicht mehr stattfinden und es wird ausschließlich Exzitonemission erhalten.¹⁰³ Als weiteres Szenario werden NPs angenommen, deren Bandlückenenergie nur geringfügig größer als die für den $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ Übergang benötigte Energie ist. Das Eintreten eines thermischen Gleichgewichtes kann zu Austauschprozessen zwischen den nahegelegenen exzitonischen Zuständen der QDs und den angeregten Zuständen der Mn²⁺-Ionen führen (vgl. Abb. 2.4).¹¹⁸ Diese NPs können sowohl Exziton- als auch Mn²⁺-Emission aufweisen. Des Weiteren seien hier QDs aufgeführt, welche aus statistischen Gründen nur einen geringen Dotierungsgrad aufweisen. Weniger Dotanden in den NPs werden mit einer reduzierten Wahrscheinlichkeit für den ET assoziiert und weisen folglich einen vergleichsweise höheren Anteil an Exzitonemission auf als Partikel mit höherem Dotierungsgrad.²¹³

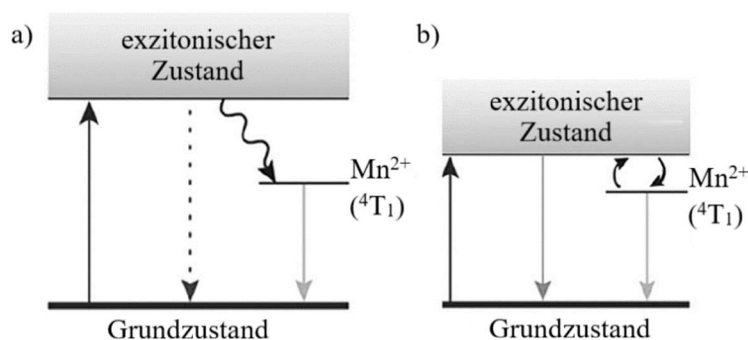


Abbildung 2.4: Energietransfermechanismus des exzitonischen Zustandes des Wirtsgitters auf die Mn²⁺-Energieniveaus bei a) ausreichendem energetischen Abstand der Zustände und b) bei energetisch naheliegenden Zuständen nach Pradhan *et al.*¹⁹⁹ Der Text der Abbildung wurde ins Deutsche übersetzt.

Nach ET in das ⁴T₁-Niveau des Mn²⁺ kann Relaxation durch strahlende Prozesse in das ⁶A₁-Niveau erfolgen. Mit diesem quasi spin-verbotenen Übergang ist eine drastische Erhöhung der Lumineszenzlebensdauer im Vergleich zur exzitonischen Rekombination verbunden. Anhand dieser Tatsache lässt sich die Herkunft der Emissionsbande über die Erhöhung der Emissionslebensdauer nachweisen.^{117,128}

Messungen zu Bestimmungen von Lumineszenzlebensdauern wurden von M. Martin im Rahmen seiner Modularbeit aus dem Jahr 2018 „Spektroskopische Untersuchung einzelner Mangan-dotierter CdSe/ZnS-core/shell-Quantendots via konfokaler Fluoreszenzmikroskopie“ im AK Basché durchgeführt. Die hier beschriebenen und diskutierten Ergebnisse sind in ähnlicher Form bereits in dessen Arbeit dargestellt.

Die Lumineszenzlebensdauern wurden mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photon counting*, TCSPC) bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm aufgenommen. Zur Bestimmung der kurzlebigen Emissionen wurde mit einer Pulsrate von 1 MHz und einer Pulsbreite von 4 ns gearbeitet. Längerlebige Emissionen wurden mit einer Pulsrate von 100 Hz und einer Pulsbreite von 10 μs gemessen. Für beide Messeinstellungen erfolgte jeweils eine Detektion bei 515 nm (Exzitonemission) und bei 640 nm (Mn²⁺-Emission). Die Lumineszenzabklingkurven sind mit ihren entsprechenden Zerfallsmodellen in Abbildung 2.5 dargestellt. Die verschiedenen Zeitkomponenten und die Mittelwerte der Messungen sind in Tabelle 2.1 ($\lambda_{\text{det}} = 515 \text{ nm}$) und Tabelle 2.2 ($\lambda_{\text{det}} = 640 \text{ nm}$) aufgeführt. Zerfälle wurden an den in Abbildung 2.2 dargestellten Systemen gemessen. An alle Zerfälle wurden Exponentialfunktionen zur Ermittlung der Lebenszeitkomponenten und ihren Amplituden angepasst. Aus den einzelnen Komponenten erfolgte die Bestimmung der mittleren Lebenszeiten. Hierbei können sowohl die amplituden- sowie die intensitätsgewichteten Mittelwerte berechnet werden. Die amplitudengewichteten Mittelwerte sind dabei proportional zu den Lumineszenzintensitäten.²¹⁶ In späteren Kapiteln werden ET-Effizienzen sowohl über die Emissionsintensitäten als auch über die Lebenszeiten berechnet, weshalb in dieser Arbeit ausschließlich amplitudengewichtete Mittelwerte angegeben werden. Die zugrundeliegenden Formeln zur Berechnung der Lumineszenzlebenszeiten sind Kapitel 5.2.3 zu entnehmen. Eine

Anfertigung von Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) erfolgte für diesen Ansatz nicht.

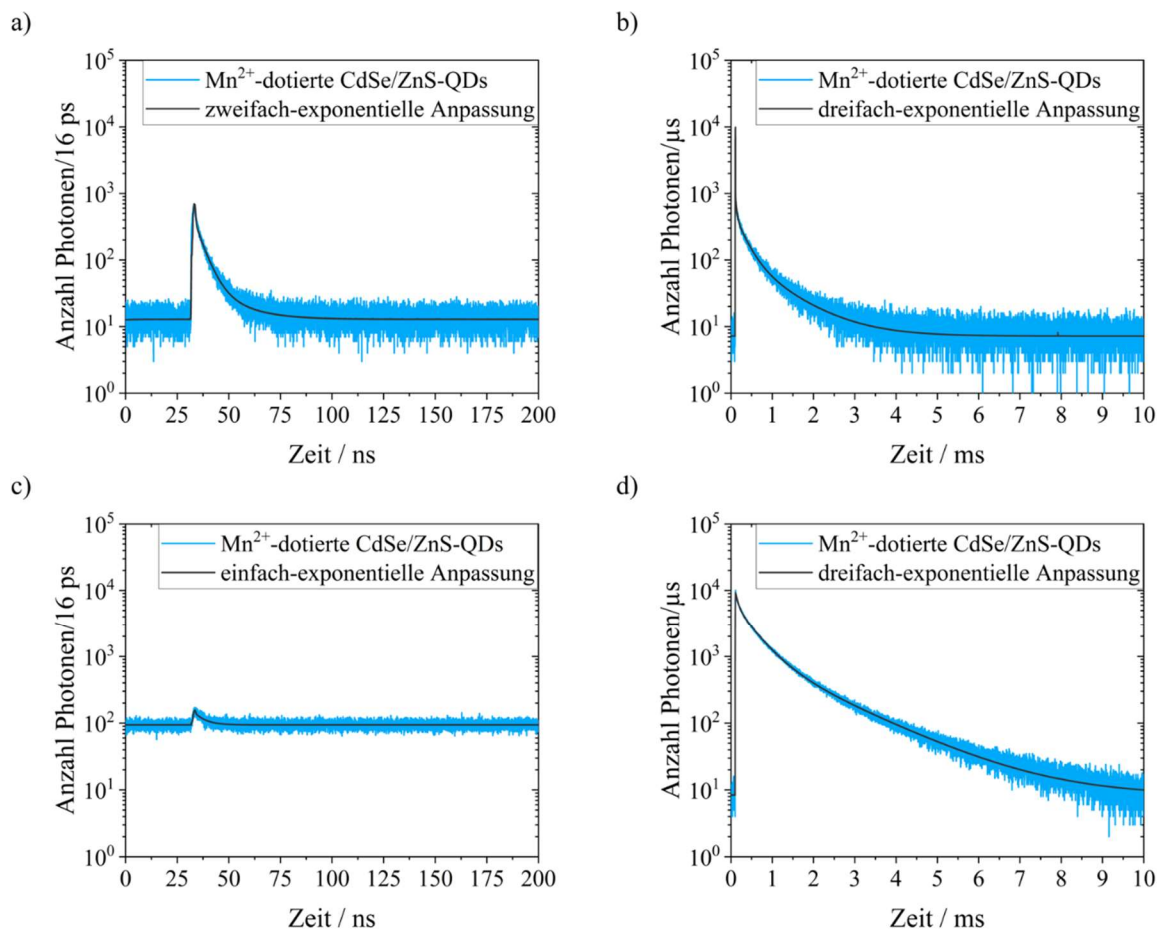


Abbildung 2.5: a) Lumineszenzabklingkurven von Mn^{2+} -dotierten CdSe/ZnS QDs in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$. a) $\lambda_{\text{det}} = 515 \text{ nm}$, 1 MHz Pulsrate und 4 ns Pulsbreite, b) $\lambda_{\text{det}} = 515 \text{ nm}$, 100 Hz Pulsrate und 10 μs Pulsbreite, c) $\lambda_{\text{det}} = 640 \text{ nm}$, 1 MHz Pulsrate und 4 ns Pulsbreite und d) $\lambda_{\text{det}} = 515 \text{ nm}$, 100 Hz Pulsrate und 10 μs Pulsbreite.

Tabelle 2.1: Lebenszeiten τ und Amplituden A der Lumineszenzlebensdauer-messungen der Mn^{2+} -dotierten CdSe/ZnS-QDs in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$.

$\lambda_{\text{det}} / \text{nm}$	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
515	346	4,2	38	1,4	3,9
640	51	5,0	-	-	5,0

Tabelle 2.2: Lebenszeiten τ und Amplituden A der Lumineszenzlebensdauer-messungen der Mn^{2+} -dotierten CdSe/ZnS-QDs in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$.

$\lambda_{\text{det}} / \text{nm}$	A_1	$\tau_1 / \mu\text{s}$	A_2	$\tau_2 / \mu\text{s}$	A_3	$\tau_3 / \mu\text{s}$	$\tau_{\text{Mittel}} / \mu\text{s}$
515	537	28,6	338	247,7	106	920,0	200,7
640	3872	67,2	4685	438,8	1150	1505,0	416,9

Unter allen Messbedingungen konnten Lumineszenzzerfälle detektiert werden. So wurde bei der Bestimmung der kurzlebigen Emissionen bei 515 nm ein Signal erhalten, welches sich durch einen zweifach-exponentiellen Zerfall beschreiben lässt (Abb. 2.5 a)). Bei einer Detektionswellenlänge von 640 nm konnte ebenfalls eine Zerfallskurve aufgezeichnet werden, wobei diese deutlich weniger intensiv ist (Abb. 2.5 c)). Aufgrund des geringen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses wurde der Zerfall einfach-exponentiell angepasst. Eine höhere Signalintensität könnte hier möglicherweise über einen zweifach-exponentiellen Zerfall beschrieben werden. Die Zeitkomponenten für die kurzlebigen Emissionen (vgl. Tab. 2.1) sind für beide Messungen im gleichen Größenbereich und auch in guter Übereinstimmung zu literaturbekannten Lebenszeiten von CdSe/ZnS-QDs.²¹⁷ Die geringe Abweichung lässt sich durch eine unzureichende Beschreibung erklären, welche durch das geringe Signal-zu-Rauschen-Verhältnis bei $\lambda_{\text{det}} = 640$ nm (vgl. Abb. 2.5 c)) bedingt wurde. Ähnliche Werte der beiden Lebenszeiten lassen darauf schließen, dass es sich bei dem Signal bei 640 nm ebenfalls um Photonen der Exzitonemission handelt. Deren Detektion in diesem Wellenlängenbereich ist untypisch und das dazugehörige Emissionsspektrum (vgl. Abb. 2.2) lässt dort keine Exzitonemission vermuten. Zum jetzigen Stand wurde eine derart kurze Lebenszeit für die Mn²⁺-Emission in keiner literaturbekannten Arbeit beschrieben, weshalb es sich womöglich um Oberflächendefektemission handelt, welche im niederenergetischen Bereich auftritt und erst durch die gewählten Messbedingungen detektiert wird.¹¹⁹

Bei den Messungen der langlebigen Emissionen ließen sich sowohl bei $\lambda_{\text{det}} = 515$ nm als auch bei $\lambda_{\text{det}} = 640$ nm Zerfallskurven aufzeichnen. Diese lassen sich jeweils mit Hilfe eines dreifach-exponentiellen Zerfalles beschreiben. Bei einer Detektionswellenlänge von 640 nm wurde unter den geänderten Messeinstellungen eine deutlich höhere Zählrate als zuvor erhalten und eine mittlere Lebenszeit von 417 μs , was in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten der Mn²⁺-Emission ist.^{117,135}

Zusätzlich interessant ist die Beobachtung, dass auch bei 515 nm langlebige Komponenten detektiert wurden. Die Zeitkonstanten sind etwa nur halb so groß wie beim Zerfall bei 640 nm. Für Exzitonemission sind diese Lebenszeiten deutlich zu lang und folglich auf einen Ausläufer der breitbandigen Mn²⁺-Emission zu geringeren Wellenlängen zurückzuführen ist. Eine Beschreibung eines anderen Überganges für Mn²⁺ in QDs, welcher für eine Lumineszenz mit Zerfällen im μs -Bereich verantwortlich sein könnte, ist nicht bekannt.

2.2 Reproduzierbarkeitstest

Um zu kontrollieren, ob die entwickelte vierstufige Syntheseroute zur Darstellung von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs reproduzierbar ist, wurde diese dreimal unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die einzelnen Stufen wurden hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften und ihrer über TEM bestimmten Durchmesser (vgl. Anhang

Kap. 8.1, Abb. 8.1, 8.2 und 8.3) miteinander verglichen. Für die finalen Partikel erfolgte zusätzlich ein Vergleich der mittels AAS bestimmten Mangankonzentrationen. Durch die notwendige Aufreinigung zwischen den einzelnen Stufen kommt es unter anderem zu einem Verlust von Partikeln, welcher darin resultiert, dass die Menge an verwendeten QDs nach der zweiten Stufe nur genähert werden kann. Unterschiedliche Verluste in verschiedenen Testreihen würden die Reproduzierbarkeit einschränken und die Syntheseroute für praktische Anwendungen womöglich ungeeignet machen.

Ausgegangen wurde für diese Experimente jeweils von CdSe-Kernen mit einem Durchmesser von etwa 2 nm, die im Anschluss bei 180 °C mit einer ML ZnS beschichtet wurden. Auf die beschichteten Partikel erfolgte die Auftragung von nominell 50 Mn²⁺-Ionen/NP bei 220 °C, bevor eine finale ML ZnS bei 220 °C als äußere Schicht aufgetragen wurde. Absorptions- und Emissionsspektren der verschiedenen Ansätze der jeweiligen Stufen sind in Abbildung 2.6 und 2.7 dargestellt.

Generell sind viele Ähnlichkeiten in der Form der einzelnen Spektren zu beobachten, wobei sich die Lage der Maxima geringfügig unterscheidet. Der Anteil an Oberflächendefektemission ist für Ansatz 2 (Abb. 2.7 a)) am höchsten, was möglicherweise mit der etwas höheren energetischen Lage des Absorptionsmaximums und der damit verbundenen geringeren Größe erklärt werden kann. Bereits geringe Unterschiede in der Partikelgröße können die Defektemission beeinflussen. Der Anteil der Exzitonemission an der Gesamtemission des mit Mn²⁺-dotierten Systems wird von Ansatz zu Ansatz geringer (Abb. 2.7 d)). Zudem verschiebt sich die Lage der Mn²⁺-Emissionsbande zu höheren Wellenlängen. Eine Diskussion über mögliche Ursachen für diese Beobachtungen erfolgt in Kapitel 2.4.

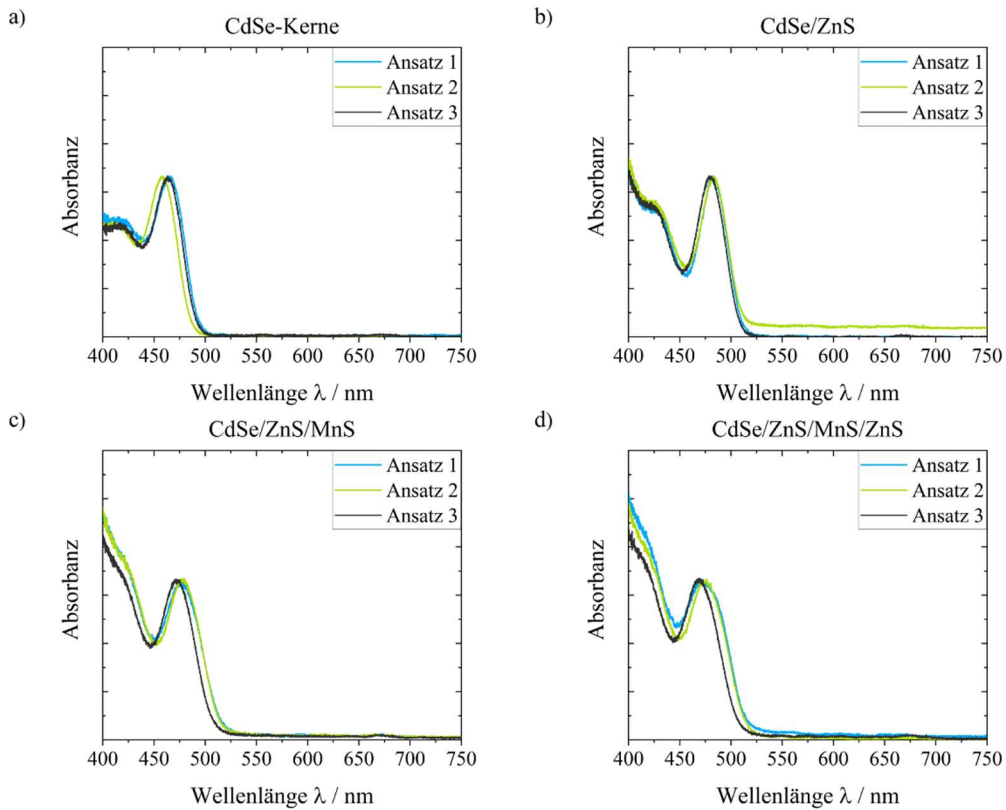


Abbildung 2.6: Normierte Absorptionsspektren in Toluol der verschiedenen Ansätze der Testreihe zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. a) Reine CdSe-Kerne, b) CdSe-Kerne mit einer ML ZnS, c) beschichtete Partikel mit Mn²⁺ auf der Oberfläche und d) finale Partikel mit Mn²⁺ in der ZnS-Schale.

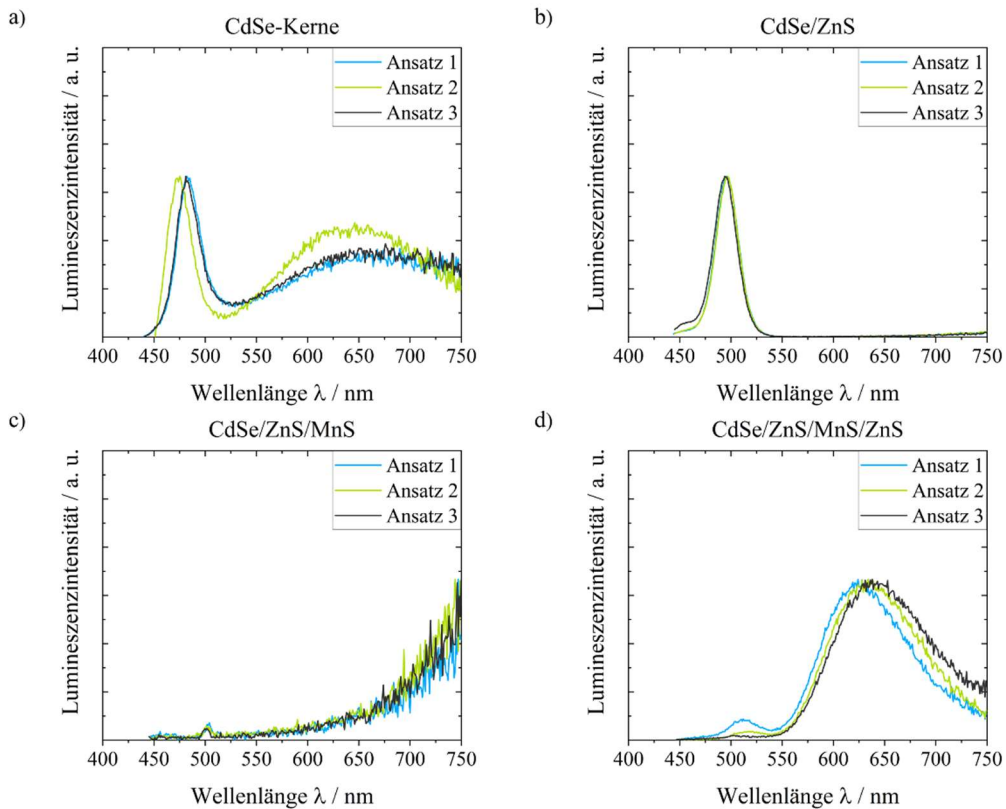


Abbildung 2.7: Normierte Emissionsspektren in Toluol der verschiedenen Ansätze der Testreihe zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit. a) Reine CdSe-Kerne, b) CdSe-Kerne mit einer ML ZnS, c) beschichtete Partikel mit Mn²⁺ auf der Oberfläche und d) finale Partikel mit Mn²⁺ in der ZnS-Schale.

Für eine aussagefähige Beurteilung der Reproduzierbarkeit werden die charakteristischen Werte der einzelnen Partikelsysteme genauer betrachtet. Dazu gehören Absorptions- und Emissionsmaxima, QYs, Verhältnis der Emissionsintensitäten, die mittels TEM bestimmten Durchmesser und die Mn²⁺-Konzentrationen. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3: Wichtigste Charakteristika der einzelnen Ansätze und ihren jeweiligen Stufen.

Charakteristik	Ansatz	System			
		CdSe	CdSe/ZnS	CdSe/ZnS/MnS	CdSe/ZnS/MnS/ZnS
$\lambda_{\text{Max,Abs}} / \text{nm}$	1	465	482	476	472
	2	458	484	475	476
	3	463	480	471	470
$\lambda_{\text{Max,Em}} / \text{nm}$	1	482	496	-	512 / 624
	2	475	497	-	518 / 634
	3	481	494	-	502 / 631
QY / %	1	3	20	-	20
	2	3	18	-	22
	3	3	14	-	12
Flächenverhältnis	1	-	-	-	41
	2	-	-	-	121
	3	-	-	-	100
$d_{\text{TEM}} / \text{nm}$	1	2,0	2,9	3,1	3,6
	2	2,0	2,9	3,2	3,8
	3	2,0	3,0	3,3	3,9
Mn ²⁺ -Ionen/NP	1	-	-	-	62
	2	-	-	-	51
	3	-	-	-	62

Wie zuvor bereits erwähnt, unterscheiden sich die Lagen der Maxima der drei Ansätze nur geringfügig. Sowohl die QYs als auch die Durchmesser der CdSe-Kerne sind in sehr guter Übereinstimmung. Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima nach Beschichtung ist ein bekannter Effekt und durch einen geringfügigen Austritt des Exzitons aus dem Kern in

die Schale zu erklären.⁶⁹ Eine durch die ZnS-Beschichtung beabsichtigte QY-Erhöhung wurde erzielt, wobei die Abweichungen untereinander im Rahmen zu erwartender Schwankungen für QYs von QDs liegen. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass zu dem Zeitpunkt der Untersuchungen keinerlei Versuche hinsichtlich einer Optimierung der QY stattgefunden hatten und in der Literatur höhere Werte von CdSe-QDs mit einer ML ZnS als Schale bekannt waren.²¹⁸ Nach der Auftragung des Mn²⁺ wurde in allen Ansätzen die Emission wie erwartet ausgelöscht und es kam zu einer leichten hypsochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima. Dieser beobachtete Effekt wurde bereits in der Diskussion zu den Spektren der QDs in Kapitel 2.1 beschrieben. Mit Auftragung einer weiteren Schicht ZnS wurden die Mn²⁺-Ionen in die NPs eingebettet und es kam zu der Ausbildung der charakteristischen Mn²⁺-Emission, welche eine ähnliche QY aufweist wie die jeweiligen Exzitonemissionen der Systeme vor der Mn²⁺-Auftragung. Für alle Schritte sind die Durchmesser, die mittels TEM bestimmt wurden, in guter Übereinstimmung.

Die Berechnung der Anzahl an Mn²⁺-Ionen/NP (Bestimmung mittels AAS, siehe Kapitel 5.2.5) führt hier zu Werten, welche nahe dem nominellen Wert von 50 Mn²⁺-Ionen/NP liegen. Allerdings muss an dieser Stelle erneut der Partikelverlust berücksichtigt werden, welcher nur als Näherung vernachlässigt wurde.

Die gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren in Abbildung 2.6 und 2.7 zeigen zwar geringfügige Unterschiede, unter Einbezug der sehr ähnlichen Partikeldurchmesser und Mn²⁺-Konzentrationen in den NPs (vgl. Tab. 2.3) erweist sich die gewählte Syntheseroute jedoch als reproduzierbar.

2.3 Optimierungsversuche der entwickelten Syntheseroute

Eine Reihe verschiedener Optimierungsversuche wurde an den untersuchten dotierten QDs durchgeführt. Begonnen wurde dabei mit der finalen Einbettung der Mn²⁺-Ionen in die ZnS-Schale. Für CdS-basierte Systeme wurde in der Literatur eine Erhöhung der QY beschrieben, wenn nach der Auftragung der letzten Schicht ZnS eine erneute Zugabe eines Zn-Präkursors stattfand.²¹³ Die dabei verwendete Menge ZnS entsprach der, welche zur Ausbildung von vier weiteren MLs nötig wäre. Mögliche Oberflächendefekte, die als Fallenzustände agieren können, sollen hierüber eliminiert werden. Beispielhafte Spektren eines Systems mit und ohne Zugabe von zusätzlichem Zn-Präkursor sind in Abbildung 2.8 dargestellt. Die QY stieg bei der Zugabe von zusätzlichem Präkursor von 13 % auf 50 %. Damit zeigte die Zugabe des Zn-Präkursors einen deutlichen positiven Effekt, welcher signifikant über den beim Reproduzierbarkeitstest (Kapitel 2.2) beobachteten Schwankungen liegt. Die Mn²⁺-Emission ist bei zusätzlicher Zugabe von Zn-Präkursor signifikant blauverschoben, die

Absorptionsbande hingegen nur geringfügig. Dies lässt sich mit der Druckabhängigkeit der Position der Mn²⁺-Bande erklären, wird aber an späterer Stelle noch konkreter diskutiert. Falls nicht anders erwähnt, erfolgte bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Mn²⁺-dotierten QDs als letzter Schritt eine Zugabe einer zusätzlichen Menge Zn-Präkursors.

Im Emissionsspektrum der Probe mit zusätzlicher Zugabe des Zn-Präkursors ist bei etwa 450 nm eine weitere Emissionsbande zu erkennen, welche vermutlich weder der Exziton- noch der Mn²⁺-Emission zuzuschreiben ist. In Kapitel 2.2 wurden in Abbildung 2.7 die Emissionsspektren der einzelnen Stufen der Syntheseroute dargestellt. Diese weisen eine zusätzliche Emission an der linken Flanke der Emissionsbande der CdSe/ZnS-QDs vor der Mn²⁺-Auftragung auf, welche jedoch nach der Einbettung der Dotanden nicht mehr auftritt. Diese zusätzliche Bande wurde in einer Vielzahl von Emissionsspektren nach der Beschichtung der CdSe-Kerne mit ZnS und teilweise auch in den Spektren finalen Partikel beobachtet, wovon zwei in den Abbildungen 2.8 und 2.9 dargestellt sind.

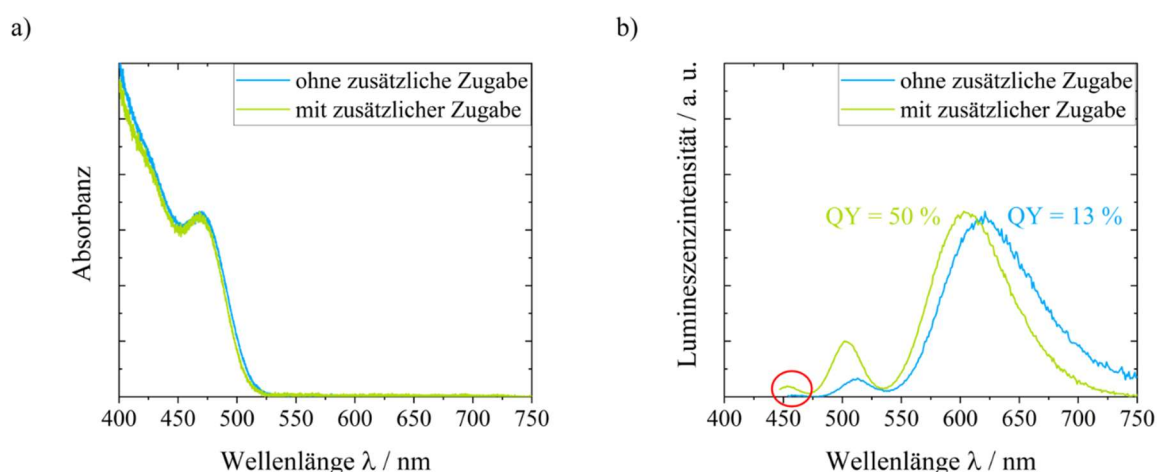


Abbildung 2.8: a) Normierte Absorptions- und b) normierte Emissionsspektren von Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs in Toluol ohne und mit zusätzlicher Zugabe von Zn-Präkursor. Die rote Markierung verweist auf die Position der zusätzlichen Emissionsbande.

In Abbildung 2.9 sind Absorptions- und Emissionsspektren einer CdSe-Probe mit 2 MLs ZnS (erste Schicht bei 180 °C und zweite bei 220 °C aufgebracht) in Toluol bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt.

Während die Absorptionsspektren nahezu identisch sind, tritt neben der Hauptbande eine hypsochrom-verschobene Nebenemission auf, welche teilweise mit der Hauptbande überlappt. Diese zusätzlichen Emissionen sind auf eine weitere Partikelspezies zurückzuführen, welche bei der ZnS-Beschichtung von CdSe-QDs entsteht. Aufgrund des lediglich geringen Größenunterschiedes, lassen sich beide Partikelspezies auf TEM-Aufnahmen nicht eindeutig unterscheiden (vgl. Anhang Kap. 8.1, Abb. 8.3).

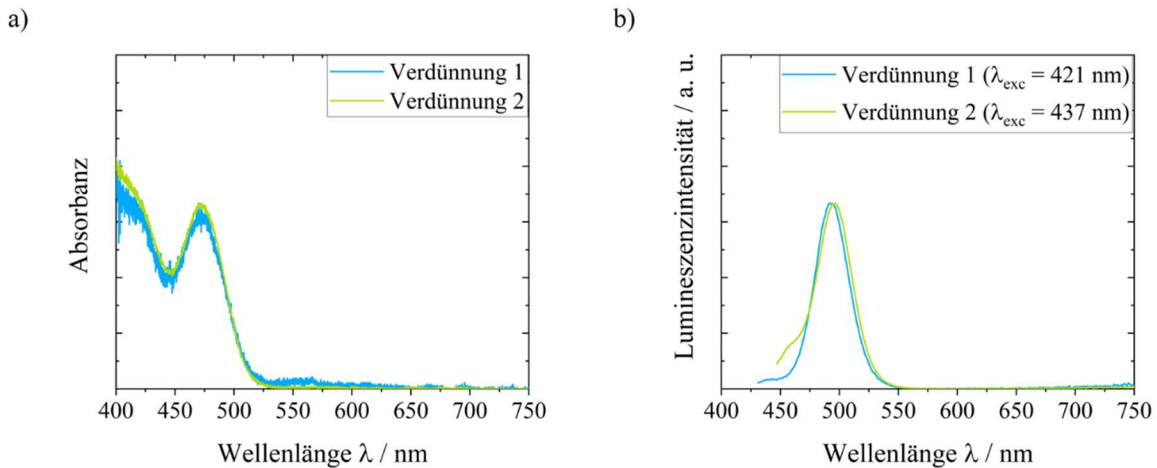


Abbildung 2.9: a) Normierte Absorptions- und b) normierte Emissionsspektren einer CdSe/ZnS-QD-Probe bei zwei unterschiedlichen Verdünnungen in Toluol.

Eine Reihe weiterer Versuchsparameter wurde variiert, um die zusätzliche Emissionsbande bei ZnS-beschichteten CdSe-QDs zu eliminieren. Folgende Parameter wurden für die Optimierung hinsichtlich der Unterdrückung einer weiteren Emissionsbande dabei variiert:

- Temperatur der Beschichtung
- Zugabezeitpunkt der ersten Menge Präkursor
- Zugabezeitpunkt von Oleylamin
- Konzentration der Reaktionslösung
- Verhältnis zwischen Oleylamin und 1-Oktadecen (1-ODE)
- Zugabemenge an Präkursorlösung
- Zeit zwischen zwei Zugaben

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Variation der genannten Parameter in keinem Fall in einer Synthese resultierte, deren Produkt eine einzige Emissionsbande aufwies. Auf die Darstellung der einzelnen Spektren wird verzichtet. Eine Optimierung der Synthese hinsichtlich einer Emissionsbande ohne zusätzliches Signal konnte folglich nicht erzielt werden. Konkrete Reaktionsbedingungen, die zu dessen Auftreten führen, konnten nicht ermittelt werden. Diese zusätzliche Bande wird im Folgenden als Verunreinigung interpretiert und in den Diskussionen nicht weiter berücksichtigt.

2.4 Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Position und Konzentration der Mn²⁺-Ionen

Eine anfängliche Motivation für die Synthese der Mn²⁺-dotierten CdSe-basierten Systeme war es, die Druckabhängigkeit der Mn²⁺-Emissionsbande mit Hilfe von korrelativer Fluoreszenz- und Rasterkraftmikroskopie an einzelnen Partikeln zu untersuchen.

CdSe kristallisiert in der gewählten Syntheseroute in der hexagonalen Wurtzitstruktur, wohingegen ZnS bevorzugt in der kubischen Zinkblendestruktur kristallisiert. Beim Aufwachsen von ZnS auf CdSe wird die Schale in die weniger bevorzugte hexagonale Struktur gedrängt. Mit steigender Anzahl an MLs kommt es jedoch immer weiter zu einem Übergang in die kubische Struktur. Hierdurch entsteht ein Bereich zwischen dem Kern und dem äußeren Rand der Schale, welcher Verzerrungen aufweist. Zusätzlich zu diesen Verzerrungen durch Strukturübergänge weisen ZnS und CdSe unterschiedliche Gitterparameter auf, welche bereits beim Vorliegen der gleichen Strukturtypen zu Spannungen führen.⁶⁶ Diese Verzerrungen und Spannungen wirken sich als interner Druck im Kristallgitter ebenso auf die Mn²⁺-Ionen aus und führen bereits, ohne äußeren Einfluss, zu einer Verschiebung der Mn²⁺-Emissionsbande.¹⁰⁹ Einflüsse auf die optischen Eigenschaften lassen sich durch die gewählte Methode des *radial-position-controlled doping* untersuchen, welche eine unterschiedliche Positionierung von Mn²⁺ in der ZnS-Schale erlaubt.

Bislang wurden alle Ansätze mit einer theoretischen Anzahl von 50 Mn²⁺-Ionen/NP durchgeführt. Es ist bekannt, dass sich Mn²⁺-Ionen im Partikel gegenseitig beeinflussen und so z. B. die Lebensdauer der Mn²⁺-Emission mit steigendem Dotierungsgrad sinkt und sich die Lage der Bande ändert.^{121,219} Daher spielt neben der Position der Mn²⁺-Ionen im Partikel ebenso deren Konzentration eine wichtige Rolle.

Die Variation dieser beiden Parameter wurde in einer Testreihe ausgehend von zwei unterschiedlichen Ansätzen mit CdSe-Kernen durchgeführt, welche unter gleichen Bedingungen synthetisiert wurden. Nach der Beschichtung eines Ansatzes mit einer ML ZnS und des anderen Ansatzes mit 2 MLs ZnS, erfolgte die Auftrennung in jeweils drei gleiche Teile. Für beide Grundsysteme wurden anschließend nominell 5, 50 und 100 Mn²⁺-Ionen/NP aufgetragen, bevor eine Einbettung des Mn²⁺ durch die Auftragung von 2 ML ZnS stattfand. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2.10 grafisch dargestellt. Absorptions- und Emissionsspektren der einzelnen Stufen vor der Auftragung der finalen Schicht ZnS sind inklusive TEM-Aufnahmen aller Stufen mit entsprechenden Histogrammen im Anhang (vgl. Kap. 8.1, Abb. 8.5–8.14) dargestellt.

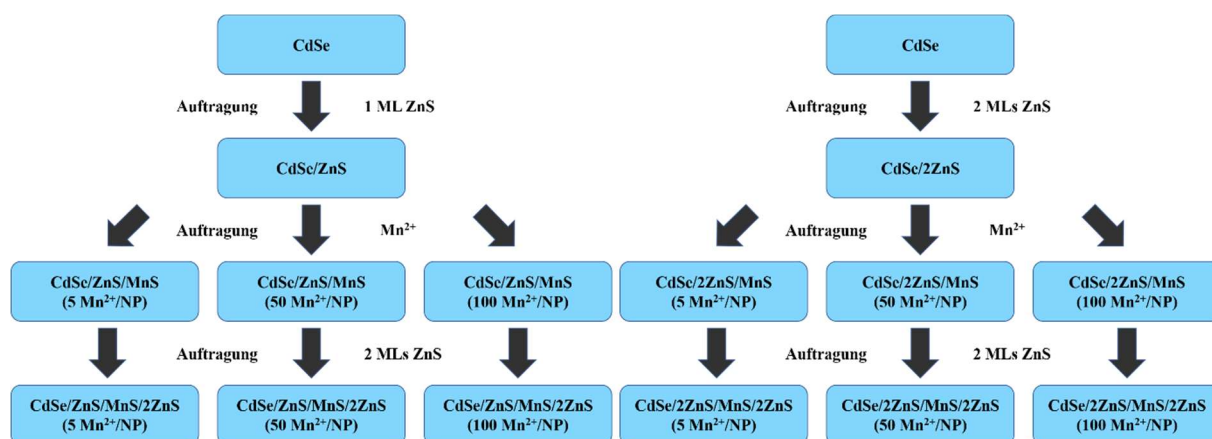


Abbildung 2.10: Grafische Darstellung zur Vorgehensweise der Untersuchung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Position und der Konzentration der Mn²⁺-Ionen in der Schale.

Zuerst wurde ein möglicher Zusammenhang zwischen der Lage der Mn²⁺-Ionen in der Schale und der Lage der Mn²⁺-Emissionsbande untersucht (vgl. Abb. 2.11). In den Absorptionsspektren lassen sich lediglich geringfügige Unterschiede erkennen. Der Einfluss auf die optischen Eigenschaften einer zusätzlichen ML ZnS vor der Auftragung der Mn²⁺-Ionen ist folglich sehr gering. Die Auswirkungen der zusätzlichen ML auf die Verschiebung der Mn²⁺-Emissionsbande fällt hingegen deutlicher aus. So ist die Lage der Bande für Systeme mit nur einer ML ZnS als Zwischenschicht in allen Systemen leicht zu größeren Wellenlängen verschoben.

Die Mn²⁺-Ionen befinden sich bei 2 ML ZnS als Zwischenschicht im Mittel weiter vom Kern entfernt. Eine Verzerrung durch ungleiche Gitteranordnungen und damit verbundene Spannungen durch unterschiedliche Gitterparameter scheinen an dieser Position bereits reduziert zu sein, was sich wiederum in einer Reduktion des effektiven Druckes auf die Mn²⁺-Ionen und somit auf die Lage der Emissionsbande auswirken könnte. Diese rückt näher an 590 nm, was der Lage der Bande ohne Druckeinwirkungen entspricht.

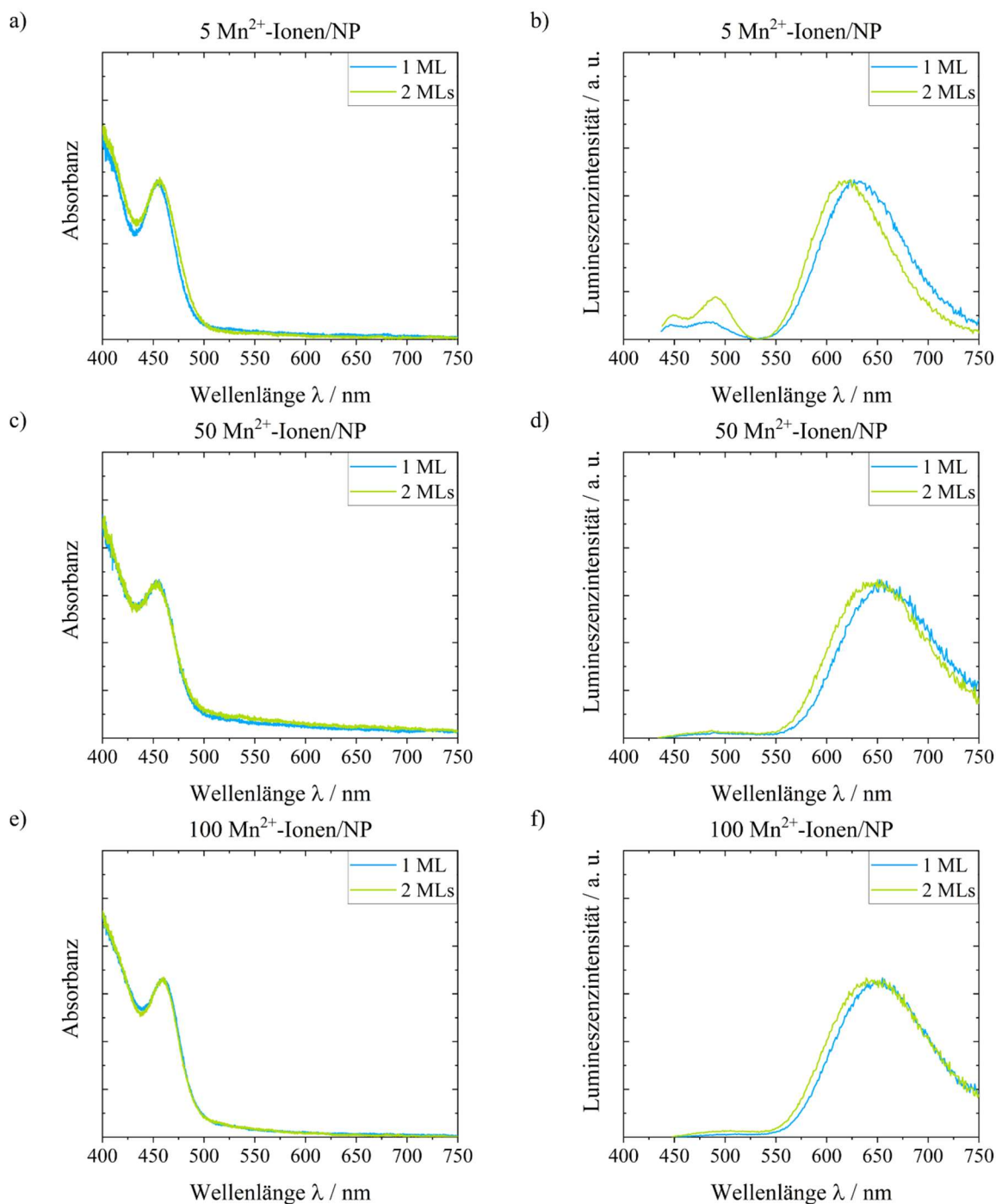


Abbildung 2.11: Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Mn²⁺-dotierten Kern/Schale Partikel-Dispersionen in Toluol. a) + b) 5 Mn²⁺ pro Partikel, c) + d) 50 Mn²⁺ pro Partikel und e) + f) 100 Mn²⁺ pro Partikel.

In Tabelle 2.4 sind die Absorptions- und Emissionsmaxima sowie die entsprechenden Gesamt-QYs (Exziton- und Mn²⁺-Emission) aufgelistet. Bezüglich der QYs werden keine signifikanten Unterschiede beobachtet. Die Schwankungen liegen im Bereich zuvor erhaltener Ergebnisse.

Tabelle 2.4: Absorptions- und Emissionsmaxima sowie Gesamt-QYs der einzelnen Ansätze.

Größe	MLs ZnS Zwischenschicht	Mn ²⁺ -Ionen/NP		
		5	50	100
$\lambda_{\text{Max,Abs}} / \text{nm}$	1	453	456	460
	2	457	453	460
$\lambda_{\text{Max,Mn}^{2+}\text{-Em}} / \text{nm}$	1	623	652	655
	2	624	650	639
$\lambda_{\text{Max,Ex-Em}} / \text{nm}$	1	449 / 492	-	-
	2	487	-	-
Gesamt-QY / %	1	48	24	28
	2	52	30	28

Die in Abbildung 2.11 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren sind entsprechend der Position der Mn²⁺-Ionen in den Partikeln angeordnet. Neben der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Position der Mn²⁺-Ionen ist ebenso die Abhängigkeit von deren Konzentration von Interesse. Daher sind die Spektren aus Abbildung 2.11 in Abbildung 2.12 nochmals in veränderter Darstellungsweise aufgeführt, um Unterschiede in den Konzentrationen der Dotanden besser herauszustellen.

Neben den geringfügig unterschiedlichen Lagen der Absorptions- und Emissionsmaxima weisen die Emissionsspektren noch weitere Abweichungen untereinander auf. Die Verläufe der Emissionsspektren der Proben mit 50 und 100 Mn²⁺/NP sind dabei nahezu identisch, wobei die Systeme mit 100 Mn²⁺/NP leicht zu niedrigeren Wellenlängen verschoben sind. Sowohl für 50 Mn²⁺/NP als auch für 100 Mn²⁺/NP ist quasi keine Exzitonemission mehr zu beobachten. Für Systeme mit 5 Mn²⁺/NP kann diese in beiden Fällen beobachtet werden. Auch die Lage der Mn²⁺-Bande ist hier aus Sicht der anderen Systeme signifikant hypsochrom verschoben. Weniger Mn²⁺-Ionen im Gitter könnten für weniger Spannungen und damit zu einer Reduktion des lokalen Druckes sorgen. Ob bei den Proben mit nominell 50 und 100 Mn²⁺-Ionen/NP noch unterschiedliche Spannungen innerhalb des Kristallgitters vorliegen, lässt sich anhand der Emissionsspektren nicht feststellen. Die Emissionsbanden der Proben mit 100 Mn²⁺-Ionen/NP sind in beiden Fällen leicht hypsochrom zu den Proben mit 50 Mn²⁺-Ionen/NP verschoben, weshalb durch Spannungen verursachte Drücke wohl keine signifikante Rolle mehr einnehmen.

Auch die QY (vgl. Tab. 2.4) ändert sich deutlich bei der Konzentrationszunahme von 5 auf 50 Mn²⁺-Ionen/NP, während eine weitere Erhöhung der Mn²⁺-Konzentration keine signifikante Änderung mehr bewirkt. Möglicherweise führt bei 5 Mn²⁺-Ionen/NP die geringe Konzentration

zu weniger Fehlstellen im Gitter und damit verbundenen Möglichkeiten einer strahlungslosen Relaxation in den Grundzustand, wodurch sich die höhere QY erklären ließe. Ebenso sind QY-Minderungen durch Wechselwirkungen der Dotanden untereinander bei höheren Konzentrationen nicht auszuschließen.²¹²

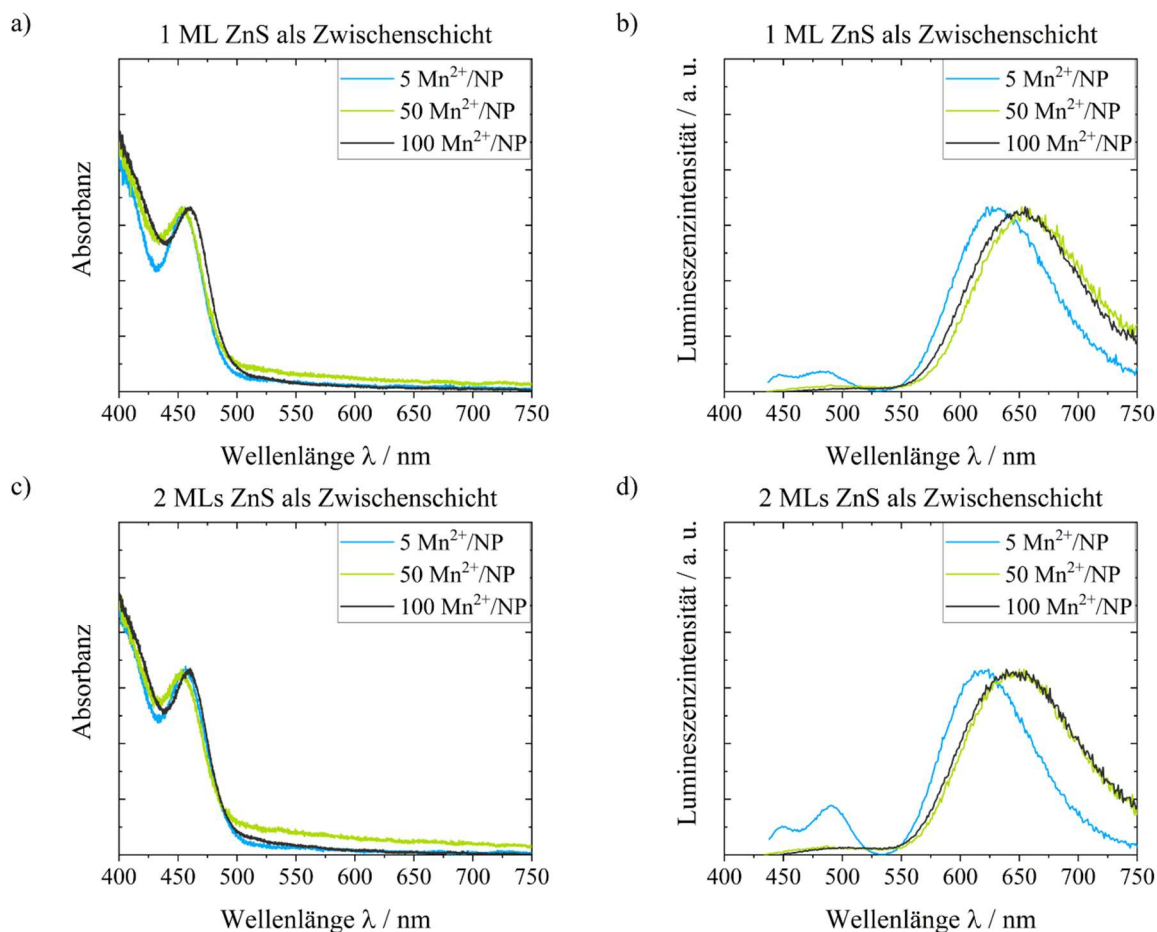


Abbildung 2.12: Normierte Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) der Mn²⁺-dotierten Kern/Schale-QDs in Toluol mit einer ML ZnS als Zwischenschicht (a) + b)) und 2 ML ZnS als Zwischenschicht (c) + d)).

Zur besseren Diskussion dieser Beobachtungen werden noch die über AAS (vgl. Kapitel 5.1.2.5) experimentell ermittelten Mn²⁺-Konzentration mit einbezogen (vgl. Tab. 2.5). Die Werte sind alle mindestens um den Faktor 2 im Vergleich zu ihren nominellen Werten erhöht. Für das System mit nominell 100 Mn²⁺/NP und 2 ML ZnS als Zwischenschicht wird ein Wert gemessen, welcher um einen Faktor von etwa 3 größer ist als nominell angenommen. Wie in Kapitel 2.2 bereits beschrieben, läuft die Umsetzung der NPs mit dem Mn²⁺-Präkursor nahezu quantitativ ab, ist jedoch stark von der eingesetzten Menge an NPs abhängig. Ein hoher Verlust an Partikeln vor der Mn²⁺-Auftragung könnte die erhöhten Mn²⁺-Konzentrationen in den QDs erklären. Eine ausschließliche Betrachtung der Konzentration an Mn²⁺-Ionen/NP liefert vorerst keine weiteren Aufschlüsse bezüglich der hypsochromen Verschiebung der Emissionsbanden der Proben mit nominell 100 Mn²⁺-Ionen/NP im Vergleich zu den Proben mit nominell 50 Mn²⁺-Ionen/NP.

Einen weiteren Einblick in die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Position und Konzentration der Mn²⁺-Ionen könnte die Fläche geben, welche nach der Auftragung der Mn²⁺-Ionen von diesen eingenommen wird. Hierzu wird Anzahl der Mn²⁺-Ionen und die Fläche, welche diese einnehmen (Ionenradius $r(\text{Mn}^{2+}) = 81 \text{ pm}$)²²⁰, durch die Oberflächen der QDs vor der Auftragung der Mn²⁺-Ionen (Berechnung über aus TEM ermitteltem Durchmesser) dividiert und somit der prozentual eingenommene Platz ermittelt. Der prozentuale Anteil, den die Mn²⁺-Ionen auf den Oberflächen annehmen, reicht von ca. 1 % bis zu 25 %. Folglich unterscheiden sich die mittleren Abstände der Mn²⁺-Ionen in den Systemen teilweise sehr stark. Die Reduzierung der QY und die bathochrome Verschiebung zwischen den Systemen mit nominell 5 Mn²⁺-Ionen/NP und den Systemen mit nominell 50 und 100 Mn²⁺-Ionen/NP findet folglich ab einem prozentualen Anteil von etwa 7 % an Mn²⁺-Ionen auf der Oberfläche statt. Jedoch lässt auch dieser Wert keine weiteren Schlussfolgerungen zu den Beobachtungen in Abbildung 2.13 zu.

Tabelle 2.5: Mittels AAS bestimmte Konzentrationen der Mn²⁺-Ionen/NP und der daraus resultierende prozentuale Anteil an Mn²⁺ an der Oberfläche vor der Mn²⁺-Auftragung.

Mn ²⁺ /NP (nominell)	MLs ZnS vor Auftragung	Mn ²⁺ /NP (gemessen)	d _{TEM} / nm vor Mn ²⁺ -Auftragung	Oberfläche / nm ² vor Mn ²⁺ -Auftragung	Anteil Mn ²⁺ an Oberfläche / %
5	1	11,4	2,8	24,6	1,2
	2	11,9	3,5	38,5	0,8
50	1	93,4	3,4	36,3	6,7
	2	109,3	3,1	30,2	9,4
100	1	225,6	3,1	32,2	18,2
	2	332,6	3,3	34,2	25,3

Die hypsochrom-verschobenen Emissionsbanden im Falle der Proben mit nominell 5 Mn²⁺-Ionen/NP gegenüber den anderen lassen sich auf die geringere Anzahl an Dotanden und die hiermit verminderten Gitterverzerrungen zurückführen. Der resultierende Druck auf die Mn²⁺-Ionen wird reduziert, wodurch die Emissionsbande in Richtung 590 nm verschoben wird.¹⁰⁹ Die erhöhten QYs lassen sich möglicherweise mit dem geringen Dotierungsgrad und der damit verbundenen Entfernung zwischen benachbarten Mn²⁺-Ionen begründen. Hier finden folglich nur geringe Wechselwirkungen der Dotanden untereinander statt.²¹²

Wie genau sich diese beiden Faktoren auf Systeme mit einer höheren Konzentration an Mn²⁺-Ionen auswirken, kann anhand der vorliegenden Daten der Proben mit nominell 50 und

100 Mn²⁺-Ionen/NP nicht erschlossen werden. Ab einem nominellen Wert von 50 finden bereits keine signifikanten Änderungen mehr statt. Die Herstellung und Analyse mehrerer Proben unter Berücksichtigung kleinerer Intervalle für die Mn²⁺-Konzentration mag hier möglicherweise Aufschlüsse bringen.

Im Falle der positionsabhängigen Untersuchungen könnten zusätzlich noch weitere Systeme mit beispielsweise 3 oder 4 MLs ZnS vor der Mn²⁺-Auftragung getestet werden. Eine höhere Anzahl MLs würde sich hinsichtlich synthetisch realisierbarer Systeme, aufgrund der nach der Mn²⁺-Auftragung benötigten weiteren Schicht ZnS, womöglich als ungeeignet herausstellen. Die Auftragung von 3 oder 4 MLs ZnS vor der Mn²⁺-Auftragung kann jedoch möglicherweise bereits konkretere Aufschlüsse bezüglich der hypsochromen Verschiebung der Emissionsbande mit steigender Anzahl MLs vor der Mn²⁺-Auftragung geben.

2.5 Räumliche Verteilung von Mn²⁺-Ionen in der ZnS-Schale

In den bisher gezeigten Systemen befanden sich die Mn²⁺-Ionen stets zwischen zwei ZnS-Schichten und somit im Mittel alle im gleichen Abstand zum CdSe-Kern (vgl. Abb. 2.1). Hierauf beruht das Syntheseprinzip des *radial-position-controlled doping*. Die gegenseitige Beeinflussung von Mn²⁺-Ionen bei geringen Abständen, was unter anderem auch die Reduktion der QY zur Folge hat,¹¹⁷ macht Systeme wünschenswert, in welchen die Dotanden eine möglichst große räumliche Distanz aufweisen. Ziel der Versuche in diesem Kapitel war es daher, die Mn²⁺-Ionen möglichst gleichmäßig in der ZnS-Schale zu verteilen.

Konkret bedeutet dies für die Synthese, dass die Inkorporation des Mn²⁺ in die Schritte zur Auftragung von ZnS eingearbeitet werden muss. Hierbei wurde weiterhin auf die Verwendung des Mn²⁺-Präkursors gesetzt, welcher typischerweise für das *radial-position-controlled doping* zur Anwendung kam. Die Verwendung von Manganoleat als Äquivalent zu Zinkoleat oder -stearat, welche zur Beschichtung von CdS-basierten Systemen verwendet werden, wurde aufgrund der sehr geringen Stabilität gegenüber oxidativen Prozessen ausgeschlossen. Vorläufige Experimente unter Verwendung dieses Präkursors konnten beim *radial-position-controlled doping* keine Erfolge erzielen.

Für erste Experimente wurde analog zur SILAR vorgegangen. Es wurden abwechselnd Kation- und Anionpräkursor zugegeben, was in diesem Fall Zn-Oleat und S-ODE entspricht. Begonnen wurde mit der Zugabe von Zn-Oleat. Bevor Schwefel zugegeben wurde, erfolgte an dieser Stelle allerdings zuerst die Zugabe des Mn²⁺-Präkursors. Die Intention hierbei war es, zuerst die Metallionen auf der Oberfläche der QDs anzulagern und diese dann durch die Zugabe von S-ODE ins Gitter zu binden. In Abbildung 2.13 sind die resultierenden Spektren zum Versuch (als Versuch 1 gekennzeichnet) inklusive der Spektren der als Grundlage dienenden QDs

dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Reaktion nicht zu den gewünschten Resultaten führte. Eine gleichmäßige Mn²⁺-Verteilung und Erzeugung der charakteristischen Mn²⁺-Emission war über diese Methode nicht realisierbar.

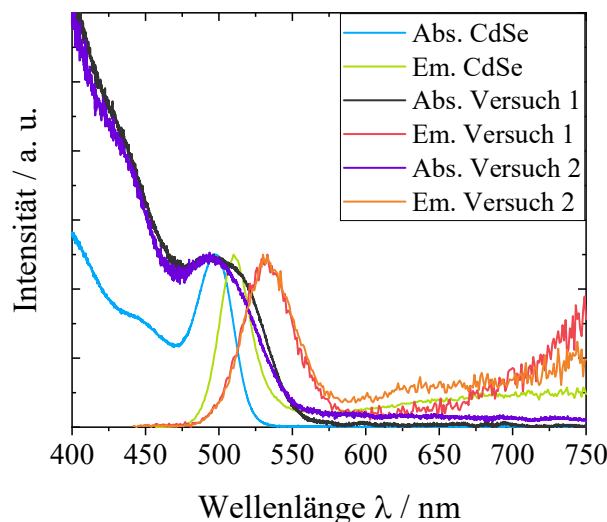


Abbildung 2.13: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren von CdSe-QDs und den Versuchen 1 und 2 zur gleichmäßigen Verteilung von Mn²⁺ in der ZnS-Schale. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

In darauffolgenden Experimenten (als Versuch 2 gekennzeichnet) wurde wie in typischen Synthesen zur Darstellung der Partikel vorgegangen und es erfolgte nach jeder ML ZnS die Zugabe des Mn²⁺-Präkursors. Auf eine Aufreinigung zwischen den einzelnen Schritten wurde aufgrund des einhergehenden Probenverlusts verzichtet. Letztendlich wurden 3 MLs ZnS aufgetragen, sodass sich dann jeweils zwischen Schicht 1 und 2 und zwischen 2 und 3 Mn²⁺-Ionen befinden sollten. Dies entspricht nicht einer gleichmäßigen Verteilung, kommt dieser jedoch näher als die ausschließliche Lage zwischen zwei MLs. Auch diese Vorgehensweise lieferte nicht die gewünschten Ergebnisse und resultierte in ähnlichen Spektren wie Versuch 1 (vgl. Abb. 2.13).

Die Spektren der Partikel nach der Auftragung von ZnS und Mn²⁺ lassen vermuten, dass die Schale der Partikel eine zu geringe Kristallinität aufweist, was in der Regel in einer breiten Absorptionsbande und in einer geringen QY resultiert.²²¹ Um dieser Problematik entgegenzuwirken, wurde eine ML ZnS auf die QDs aufgetragen, um die Stabilität der Partikel gegenüber thermischer Zersetzung zu erhöhen und um bereits ein Gitter von ZnS aufzubauen, bevor es zur Auftragung der Mischschicht aus Zink, Mangan und Schwefel kommt. Eine höherenergetische Anregung ($\lambda_{\text{exc}} = 432 \text{ nm} \rightarrow 390 \text{ nm}$) bewirkt in diesem Fall ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, wonach Mn²⁺-Emission zu beobachten ist (vgl. Abb. 2.14). Im Vergleich zu Emissionsspektren in den vorherigen Kapiteln ist die Emissionsbande mit einem Maximum von 661 nm signifikant bathochrom verschoben. Dort wurde die Rotverschiebung durch Gitterverzerrungen erklärt, welche in diesem Fall ausgeprägter sein sollten. Eine

Erklärung dieser These stellen Dotanden dar, welche die Verzerrungen des Gitters während des Aufwachsens weiter begünstigen. Die Anregung der Probe bei geringeren Wellenlängen und damit bei größeren Absorbanzen kommt einer Vermessung bei höheren Konzentrationen gleich und weist auf die sehr niedrige QY der Mn^{2+} -dotierten QDs hin.

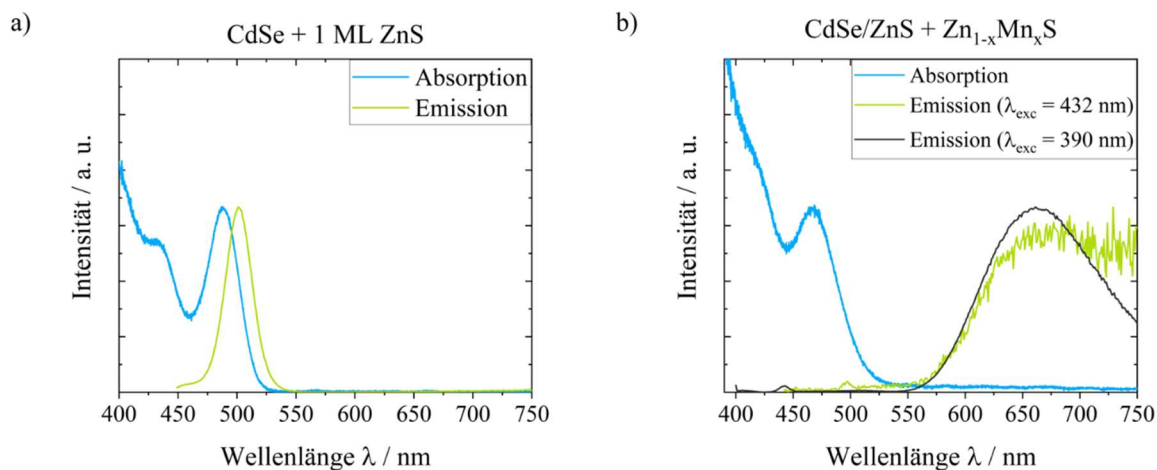


Abbildung 2.14: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum von CdSe-QDs mit einer ML ZnS und b) normierte Absorptions- und Emissionsspektren von CdSe/ZnS-Partikeln mit einer Mischbeschichtung aus $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bei $\lambda_{\text{exc}} = 432$ nm und $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

Wie anhand von Abbildung 2.13 und 2.14 ersichtlich ist, konnte eine erhöhte Verteilung der Mn^{2+} -Ionen in der ZnS-Schale unter Erzeugung der charakteristischen Mn^{2+} -Emission nicht zufriedenstellend erzielt werden. Zwar weisen die QDs, deren Spektren in Abbildung 2.14 gezeigt sind, Mn^{2+} -Emission auf, allerdings mit einer sehr geringen QY. Bezüglich einer Verteilung der Dotanden in der ZnS-Schale wurden durch die vorherige Auftragung einer ML ZnS auf die CdSe-Kerne bereits Einschränkungen vorgenommen. Eine Optimierung dieser Synthese hinsichtlich der QY und der Position der Mn^{2+} -Emissionsbande durch z. B. die Auftragung weiterer MLs ZnS resultiert in der Methode des *radial-position-controlled doping*.

Die Untersuchungen zeigten, dass für die Auftragung des Mn^{2+} thermisch stabile Partikel benötigt werden, was im Fall von CdSe-QDs mit einem Durchmesser von ~ 2 nm nicht gegeben ist. Eine Erhöhung der Stabilität der QDs scheint zwingend erforderlich, was in der Regel durch die Auftragung von ZnS erfolgt. Beschichtungen mit ZnS laufen unter der Zugabe eines weiteren Präkursors (Mn-DDTC) nicht erfolgreich ab und sorgen durch die starke Verzerrung der Gitterstruktur für einen Qualitätsverlust der Partikel. Letztendlich müssen die CdSe-QDs vor der Auftragung der Mn^{2+} -Ionen durch die Auftragung von mindestens einer ML ZnS gegenüber thermischer Zersetzung stabilisiert werden. Die in diesem Kapitel gezeigten Emissionsspektren weisen darauf hin, dass eine Zugabe von Mn^{2+} während des Aufbringens der ZnS-Schale in einer unzureichend kristallinen Schale resultiert, wodurch es zu einer hohen Anzahl an Fehlstellen kommt, welche strahlende Prozesse unterbinden. Somit konnte die Darstellung von Mn^{2+} -dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs über diese Methode nicht realisiert werden.

3 CdSe-NPLs und FS-NPL-Komplexe

Neben dotierten Fremdionen als Energieakzeptoren kann ET ebenfalls auf FS-Moleküle stattfinden, welche auf die Oberfläche von NPs gebunden sind. Derartige Untersuchungen von ET-Prozessen wurden bereits von T. Ren und A. Bottin aus dem AK Basché im Rahmen ihrer Dissertationen beschrieben.²²² Dabei befassten sie sich sowohl mit reinen CdSe-QDs als auch mit CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs als Donorsysteme und Rylendiimid-FS als Akzeptoren. Beide Arbeiten haben sich auf die Verwendung sphärischer NPs als Donorsysteme beschränkt.

Die Untersuchungen der vorgelegten Arbeit beschäftigen sich mit der Synthese von zweidimensionalen CdSe-basierten NPLs und deren Verwendung als Donorsystem für ET auf Rylendiimid-FS und stellen somit eine Weiterführung der Arbeiten von T. Ren und A. Bottin dar. Einzelpartikelspektroskopische Untersuchungen zu den in dieser Arbeit synthetisierten FS-NPL-Komplexen wurden in der Dissertation von M. Bauer aus dem AK Basché behandelt.

3.1 Synthese der CdSe-basierten NPLs

ET-Prozesse mit CdSe-basierten NPLs als Donoren wurden anhand zwei verschiedener Systeme untersucht. CdSe-NPLs mit einer Schichtdicke von 5 MLs dienten als Hauptsystem zur generellen Untersuchung auf spektrale Eigenschaften, Effizienzen und Fluoreszenzlebenszeiten. Die Verwendung von ZnS-beschichteten 4 MLs CdSe-NPLs als weiteres Donorsystem ermöglichte die genauere Betrachtung der Einflüsse der Schale auf ET-Prozesse hinsichtlich der Abstandsabhängigkeit und den Unterschieden in der Anbindung auf eine CdSe- bzw. ZnS-Oberfläche.

3.1.1 Synthese von 5 MLs NPLs

Die Synthese von CdSe-NPLs mit 5 MLs erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften.^{168,184} Cadmiummyristat wurde hierfür in 1-ODE gelöst und auf 250 °C erhitzt. Die Zugabe von Selen initiierte das Wachstum sphärischer Partikel. Durch die Zugabe von Cadmiumacetat wurde das Wachstum der entstandenen sphärischen Partikel in der lateralen Ebene aktiviert, wonach es zur Bildung der zweidimensionalen NPLs kam.¹⁸⁰ Nach beendeter Reaktion wurde dem Reaktionsgemisch Ölsäure zugesetzt, welche zur Stabilisierung der NPLs diente. Der Reaktionsablauf ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

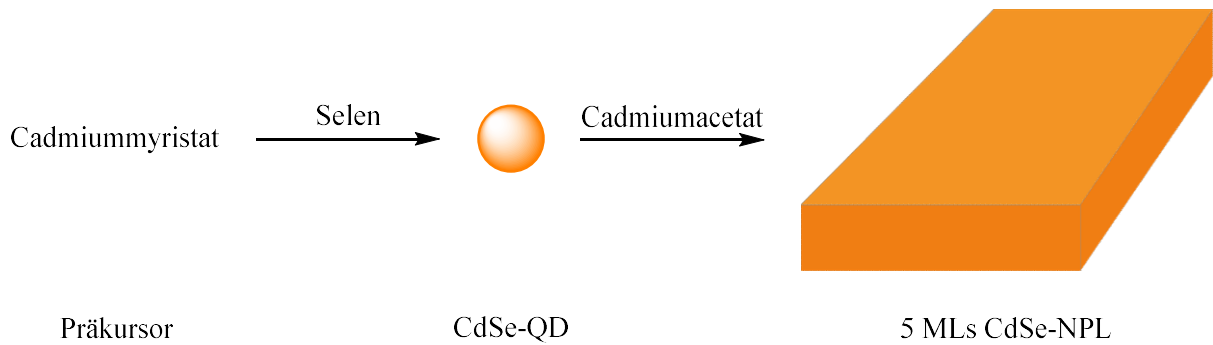


Abbildung 3.1: Reaktionsschema zur Herstellung von 5 MLs CdSe-NPLs.

Unterschiede zu literaturbekannten Synthesen von CdSe-NPLs fanden sich hauptsächlich in der Aufreinigung der NPLs. Diese geschah nicht durch Ausfällen unter Verwendung eines polaren Lösungsmittels, sondern mittels Abscheidung durch Zentrifugation. Im ersten Schritt wurde das Reaktionsgemisch mit Hexan versetzt und anschließend unter Bedingungen zentrifugiert, welche zur Sedimentation aller entstandener NPL-Spezies führten, während sphärische QDs im Überstand zurückblieben und verworfen wurden. Nach Wiederaufnahme des Niederschlages in einem apolaren Lösungsmittel (Hexan, Toluol oder Chloroform) erfolgte ein weiterer Zentrifugationsschritt, welcher die NPLs mit weniger MLs als Niederschlag abtrennte, wobei die 5 MLs CdSe-NPLs im Überstand verblieben. Dies ist aufgrund der größeren lateralen Dimensionen mit abnehmender Dicke der NPLs möglich.¹⁸⁰

Je nach gewünschter Zielsetzung wurden die NPLs nach der ersten Zentrifugation in Hexan oder in Toluol redispergiert. Standardmäßig erfolgt dies in der Literatur in Hexan, wobei zum jetzigen Stand keine Publikation bekannt ist, welche auf spezielle Gründe hierfür eingeht.¹⁵³ Für sphärische QDs werden in der Regel Hexan, Toluol oder Chloroform angegeben, was keine wesentlichen Auswirkungen auf die QDs hat.²²³ Im Fall der NPLs wurden allerdings teilweise deutliche Unterschiede beobachtet. Die NPLs weisen eine deutlich bessere Dispergierbarkeit in Hexan gegenüber Toluol auf. Bei Verwendung von Toluol war stets eine zusätzliche Behandlung im Ultraschallbad notwendig, um eine homogene Dispersion zu erhalten. Zusätzlich war die Konzentration der Dispersion nach dem zweiten Zentrifugationsschritt in Hexan etwa um einen Faktor 4 höher. Ebenso wiesen toluolische Dispersionen Stabilitäten über einen Zeitraum von nur etwa 24 h auf, während für die NPLs in Hexan über mehrere Wochen keine Veränderungen beobachtet werden konnten. Zudem zeigten die Dispersionen in Hexan eine höhere QY als jene in Toluol. Erklärungen für diese Beobachtungen konnten nicht ermittelt werden. Toluol als Dispersionsmedium wurde aufgrund der Unlöslichkeit der verwendeten Rylendiimid-FS in Hexan verwendet. Für die Herstellung der FS-NPL-Komplexe sollten durch unterschiedliche Lösungsmittel bedingte Einflüsse ausgeschlossen werden. Typische Absorptions- und Emissionsspektren einer Dispersion von 5 MLs CdSe-NPLs in Hexan und Toluol sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Betrachtung der TEM-Aufnahmen (Abb. 3.2 c) + d)) und der entsprechenden Histogramme (Abb. 3.2 e) + f)) lässt geringe Unterschiede in den lateralen Dimensionen erkennen, welche jedoch innerhalb der Standardabweichung liegen. Es

wird daher angenommen, dass es keine Einflüsse auf die laterale Größe nach der Wiederaufnahme in unterschiedlichen Lösungsmitteln gibt.

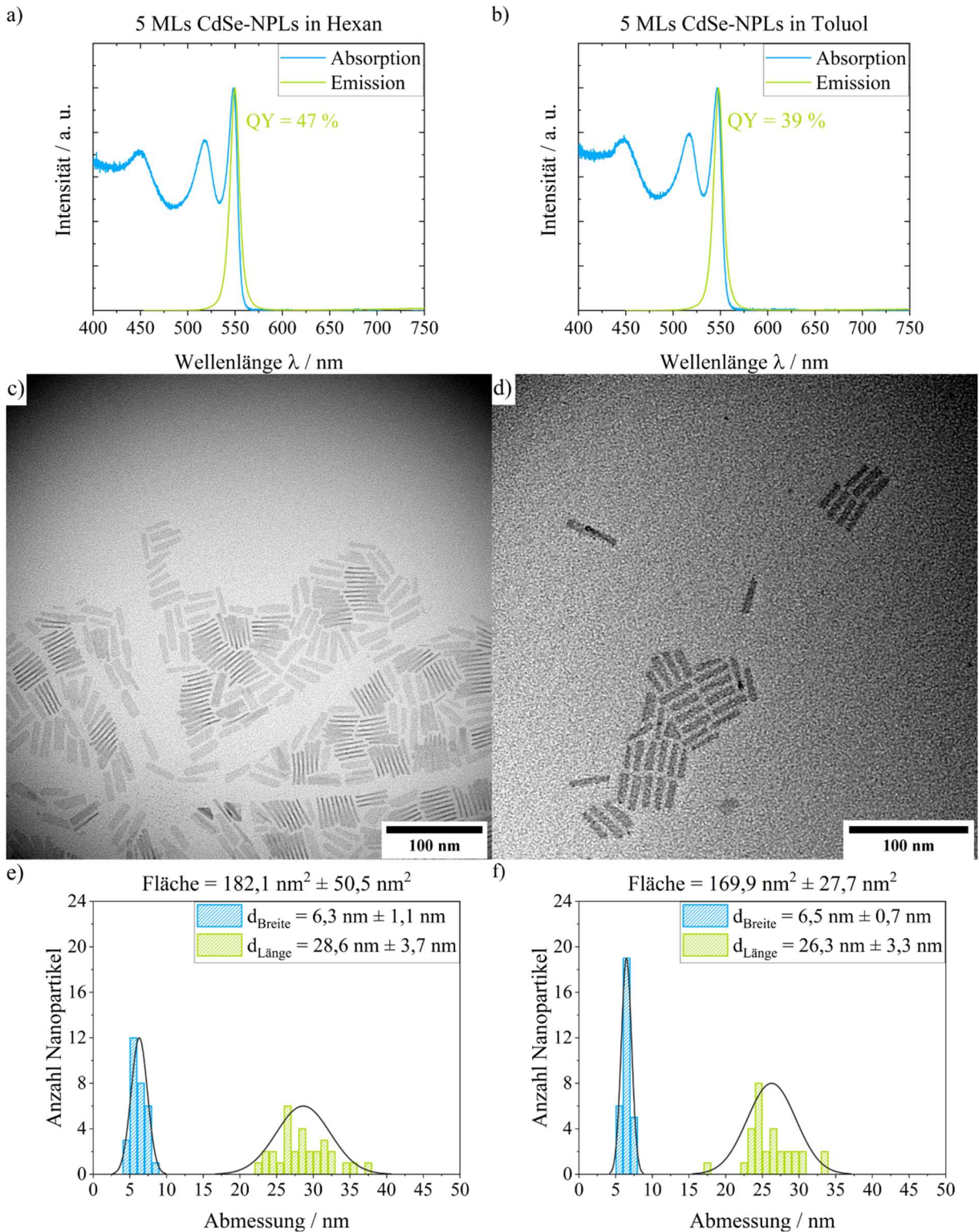


Abbildung 3.2: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren, TEM-Aufnahmen und Histogramme von 5 MLs CdSe-NPLs in Hexan (a) + c) + e) und in Toluol (b) + d) + f)).

3.1.2 Synthese von CdSe/ZnS-Kern/Schale-NPLs mit 4 MLs CdSe-Kern

Als zweites Donorsystem für ET-Prozesse basierend auf NPLs und Rylenidimid-FS wurden 4 MLs CdSe-NPLs gewählt, auf welche anschließend eine ZnS-Passivierungsschicht aufgetragen wurde. Die Synthese der Kerne erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift.²²⁴ Im Gegensatz zur Herstellung der 5 MLs CdSe-NPLs handelte es sich bei der Darstellung von 4 MLs NPLs um eine *heat-up* Synthese, bei welcher Selen von Reaktionsbeginn an zum Cadmiummyristat zugegeben wurde. Nach der Bildung der sphärischen Keime wurde das laterale Wachstum durch die Zugabe von Cadmiumacetat initiiert. Nach beendeter Reaktion wird dem Reaktionsgemisch Ölsäure zugesetzt, was zur Stabilisierung der NPLs diente. Der Reaktionsablauf ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Auch hier erfolgte die Aufreinigung durch gröÙenselektive Zentrifugation.

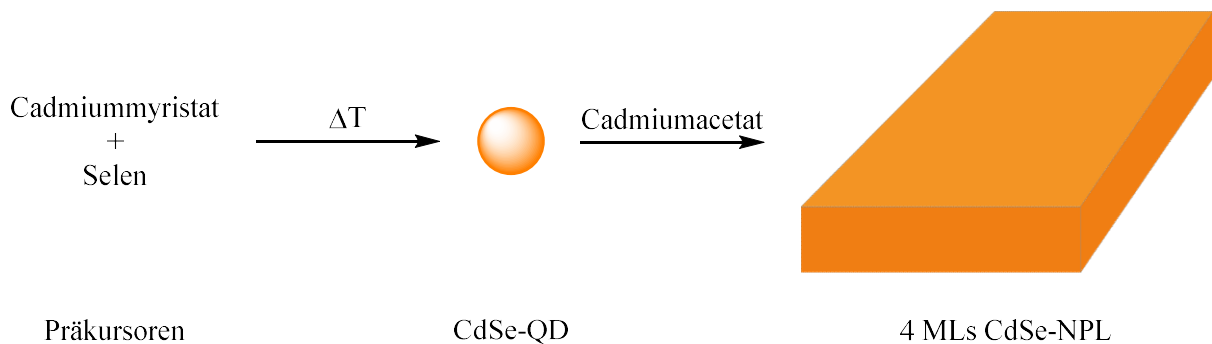


Abbildung 3.3: Reaktionsschema zur Herstellung von 4 MLs CdSe-NPLs.

Ein typisches Absorptions- und Emissionsspektrum einer 4 MLs CdSe-NPL-Suspension ist zusammen mit einer TEM-Aufnahme inklusive Histogramm in Abbildung 3.4 dargestellt. Neben der ca. 20 % geringeren Dicke der 4 MLs NPLs im Vergleich zu den 5 MLs NPLs sind eine hypsochrome Verschiebung der Absorption und Emission um ca. 40 nm sowie eine quasi-quadratische Grundfläche die wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Systemen.

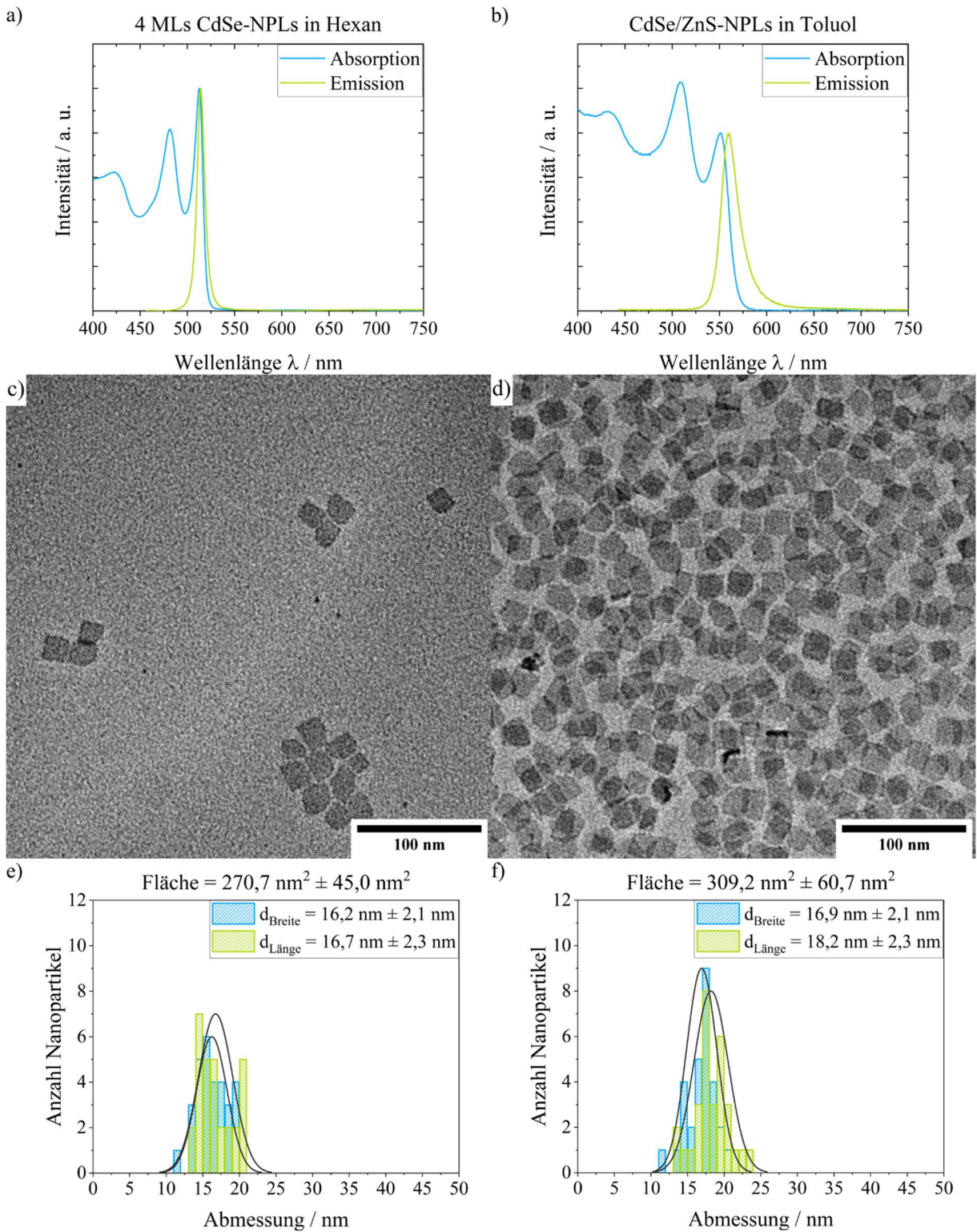


Abbildung 3.4: Absorptions- und Emissionsspektren, TEM-Aufnahmen und Histogramme von 4 MLs CdSe-NPLs in Hexan (a) + c) + e) und CdSe/ZnS-NPLs in Toluol (b) + d) + f)).

Bei der Beschichtung von NPLs wird je nach Reaktionsbedingungen entweder ein Wachstum entlang der lateralen Fläche oder auf den lateralen Flächen erzielt, was zur Ausbildung von Schichten ober- und unterhalb der ursprünglichen NPLs führt.²²⁵

Zur Herstellung von Kern/Schale-NPLs haben sich zwei Methoden in der Literatur etabliert. Die *high-temperature growth*-Methode liefert eine Synthese, für die eine genaue Einstellung der Anzahl an Schichten schwierig ist, die resultierenden Partikel in der Regel jedoch eine sehr hohe QY aufweisen. Ein weiterer Nachteil der Reaktion besteht im Probenverlust während der Reaktion.^{184,226} Die c-ALD lässt eine Beschichtung der NPLs ohne signifikanten Probenverlust zu und ermöglicht zugleich eine präzise Einstellung der Schichtdicke. Aufgrund der geringen Reaktionstemperaturen werden jedoch üblicherweise Systeme mit niedrigen QYs erhalten.^{215,227}

Für die benötigten CdSe/ZnS-NPLs spielen sowohl die Konzentration der Probe als auch die QY eine entscheidende Rolle, weshalb die Methode von Moreels *et al.* aus dem Jahr 2017 verwendet wurde.²¹⁵ Unter Verwendung von Zn-DDTC, Zinkchlorid, Oleylamin, Tri-*n*-oktylphosphin (TOP) und Kohlenstoffdisulfid werden bei erhöhten Temperaturen ZnS-Schichten aufgebracht. Ursprünglich für QDs entwickelt, konnten Moreels *et al.* die Methode auf NPLs übertragen und somit eine Methode zur Darstellung von CdSe/ZnS-NPLs zugänglich machen, welche im Vergleich zur c-ALD Partikel mit erhöhter QY darstellt und im Vergleich zur *high-temperature growth*-Methode keinen signifikanten Probenverlust zur Folge hat.

Die Synthese wird in der publizierten Arbeit entweder in Toluol oder in 1,2-Dichlorbenzol durchgeführt.²¹⁵ Der Wechsel des Reaktionsmediums von Toluol auf 1,2-Dichlorbenzol erlaubt dabei den Einsatz von höheren Reaktionstemperaturen, welche für die Auftragungen dicker ZnS-Schalen benötigt werden. Je nach Reaktionstemperatur und eingesetzter Präkursormenge ändert sich dabei die Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsbande sowie die QY der NPLs. Ebenso stellt das Verhältnis von Zn-DDTC zu den restlichen Präkursoren ein wichtiges Kriterium für die spektralen Eigenschaften dar. Nach einer Vielzahl von Synthesen zur Reproduktion der publizierten Ergebnisse konnten CdSe/ZnS-NPLs reproduzierbar hergestellt werden, deren Emissionsspektrum einen ausreichend großen spektralen Überlapp mit dem in der Arbeit verwendeten FS aufweist (vgl. Kap. 3.2.2, Abb. 3.27). Hierfür wurden nominell 2 MLs ZnS bei 150 °C aufgetragen. Anstelle von 1,2-Dichlorbenzol und Zinkchlorid wurden 1-ODE und Zinkacetat verwendet. Durch den Wechsel des Reaktionsmediums war eine veränderte Aufreinigung unter Verwendung von Toluol, Chloroform und Acetonitril notwendig. Die hohe Reaktionstemperatur war trotz der niedrigen Anzahl an MLs für eine höhere QY essentiell. Zn-DDTC lag in einem sechsfachen Überschuss zu Zinkacetat vor. Zusätzlich wurde die doppelte molare Menge an Kohlenstoffdisulfid in Bezug auf Zinkacetat eingesetzt. Absorptions- und Emissionsspektrum der NPLs sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Sowohl Absorption und Emission sind im Vergleich zu den unbeschichteten NPLs zu größeren Wellenlängen verschoben. Die QY hat sich an den im Beispiel gezeigten NPLs durch die Beschichtung von nominell 2 MLs ZnS von 35 % auf 18 % reduziert, was in guter Übereinstimmung mit literaturbekannteren Werten ist.²¹⁵ Die generelle Verringerung der QY

durch die Beschichtung von ZnS lässt sich durch die unterschiedlichen Gitterparameter von CdSe und ZnS erklären. Der Unterschied führt auf der großen, flachen Oberfläche zu einer erhöhten Anzahl an Fehlstellen. Zusätzlich zu den Gittereffekten können die in Kapitel 3.1.1 erwähnten Lösungsmittelleffekte von Hexan und Toluol eine Ursache für die verringerte QY darstellen. Eine Vermessung von insgesamt 23 ZnS-beschichteten NPLs ergab eine zusätzliche Dicke, welche im Mittel 1,31 nm beträgt (0,655 nm pro Seite). Dies entspricht in etwa 2 MLs ZnS (0,31 nm pro ML ZnS⁶⁶) und zeigt, dass die gewählte Vorgehensweise experimentell ermittelte Schichtdicken mit guter Übereinstimmung zu den nominellen Werten lieferte. Eine Vergrößerung der lateralen Fläche von 270 nm² auf 309 nm² widerspricht der theoretischen Annahme, dass bei Kern/Schale-NPLs ausschließlich Wachstum auf den Cd-reichen Oberflächen stattfindet. Beobachtungen im Laufe von durchgeführten Beschichtungsversuchen mittels *high-temperature growth* und c-ALD zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten CdSe/ZnS-NPLs zeigten in der Praxis jedoch stets ebenso ein geringes Wachstum der lateralen Fläche.

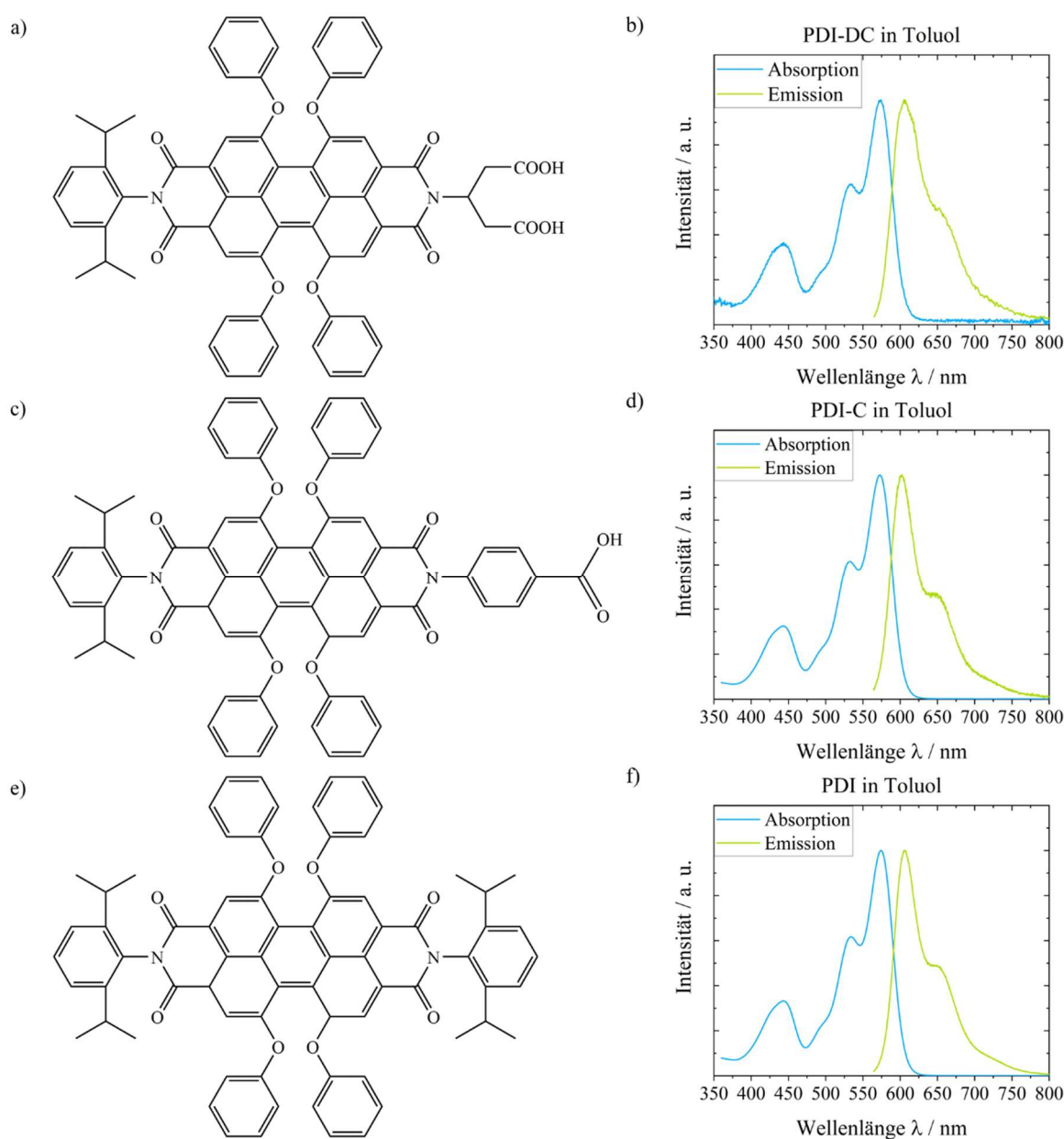
3.2 FS-Anbindung

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Rylendiimid-FS (vgl. Abb. 3.5) zur Untersuchung von ET-Prozessen verwendet. Grundgerüst dieser FS sind *bay*-substituierte Perylendiimide, welche über einen Linker an einem Imidstickstoff mit einer oder zwei Carboxylgruppen modifiziert sind. Diese dienen als Ankergruppen zur Anbindung auf den Kristalloberflächen der NPLs. Ein dritter FS ohne Ankergruppe diente zur Kontrolle auf unspezifische Anbindung an die Oberflächen der NPLs. Alle FS wurden von der Arbeitsgruppe Müllen des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz zur Verfügung gestellt.

In Anlehnung an die Arbeiten von T. Ren und A. Bottin wurde hauptsächlich Perylendiimid mit zwei Carboxylgruppen (PDI-DC) als Akzeptorsystem für die Untersuchung der ET-Prozesse verwendet.^{228,229} Als weiteres Akzeptorsystem wurde Perylendiimid mit nur einer Carboxylgruppe (PDI-C) verwendet. Durch den veränderten Linker zwischen Imidstickstoff und Ankergruppe wird zusätzlich bei PDI-C die freie Beweglichkeit des Grundgerüsts in Bezug zur NPL-Oberfläche eingeschränkt, womit eine veränderte Ausrichtung zwischen dem Übergangsdipolmoment der Emission des Donors und dem Übergangsdipolmoment der Absorption des Akzeptors verbunden ist. Perylendiimid ohne Ankergruppe (PDI) wurde zur Kontrolle der spezifischen Anbindung an die Oberfläche der NPLs verwendet. Alle Perylendiimiderivate weisen einen ähnlichen spektralen Verlauf auf (vgl. Abb. 3.5). Die wichtigsten spektroskopischen Charakteristika der verwendeten FS sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. QYs in Toluol wurden mit Kresylviolett in Methanol als Referenz-FS bestimmt (vgl. Kap. 8.2, Abb. 8.15, 8.16, 8.17 und Tab. 8.1).

Tabelle 3.1: Wichtigste spektroskopische Charakteristika der verwendeten Perylendiimiderivate in Toluol.

Größe	PDI-DC	PDI-C	PDI
$\lambda_{\text{Max,Abs}} / \text{nm}$	574	574	574
$\lambda_{\text{Max,Em}} / \text{nm}$	605	602	606
QY / %	86	93	95
$\epsilon_{\text{Max}} / \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$	36810	30508	46422

**Abbildung 3.5: Strukturformeln (links) sowie Absorptions- und Emissionsspektren (rechts) von PDI-DC (a + b)), PDI-C (c + d)) und PDI (e + f)). Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 555 nm.**

3.2.1 Anbindung von PDI-DC an 5 MLs CdSe-NPLs

Relevant für die Effizienz eines ET ist neben der räumlichen Nähe von Donor und Akzeptor und der Orientierung der Übergangsdipolmomente zueinander der spektrale Überlapp zwischen der Emission des Donors (5 MLs CdSe-NPLs) und der Absorption des Akzeptors. Dieser ist in Abbildung 3.6 anhand der drei verwendeten Perylendiimidderivate dargestellt. Zur Anbindung an NPLs wurde vorrangig PDI-DC verwendet, was im Text nicht weiter gekennzeichnet wird. PDI und PDI-C wurden in Kapitel 3.2.1.3 und 3.2.2 verwendet.

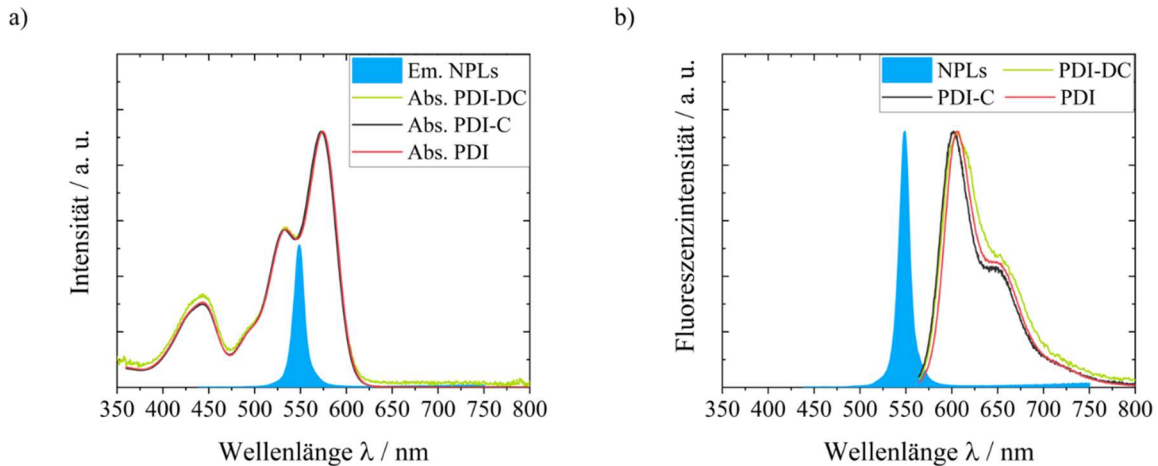


Abbildung 3.6: a) Beispielhaftes Emissionsspektrum einer 5 MLs CdSe-NPL-Probe und Absorptionsspektren der Perylendiimidderivate. Die Verhältnisse sind zur besseren Veranschaulichung des spektralen Überlappbereiches angepasst dargestellt. b) Beispielhaftes normiertes Emissionsspektrum einer 5 MLs CdSe-NPL-Probe und normierte Emissionsspektren der Perylendiimidderivate. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

Die CdSe-NPLs wurden für ihre Modifizierung in einem Glasgefäß vorgelegt und mit Toluol verdünnt, so dass alle Ansätze nach der Zugabe der FS-Lösung das gleiche Endvolumen aufwiesen. Nach Zugabe der jeweiligen Menge FS in Toluol wurden die Ansätze für eine Minute gerührt. Dabei binden die FS-Moleküle über die Ankergruppen auf die Cd^{2+} -reichen NPL-Oberflächen und verdrängen dabei Essig-, Myristin- und Ölsäure (vgl. Abb. 3.7).¹⁶⁵

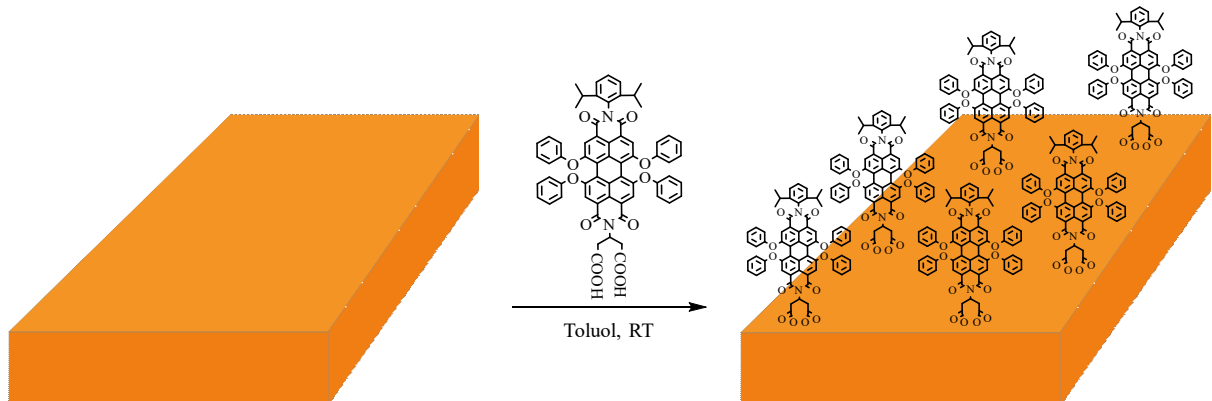


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Bildung von FS-NPL-Komplexen anhand des Beispiels PDI-DC.

A. Bottin und T. Ren verfolgten in ihren Dissertationen einen anderen Ansatz zur Herstellung von PDI-DC-QD-Komplexen. Die sphärischen Partikel wurden zusammen mit den entsprechenden Mengen PDI-DC in Chloroform oder Methanol vermischt, für 4 h im Ultraschallbad behandelt und anschließend mit Methanol zur Abtrennung von ungebundenen Liganden und FS aufgereinigt.²³⁰ Eine analoge Vorgehensweise unter Verwendung der NPLs führte mitunter zur völligen Auslöschung der Emission sowie dem drastischen Verlust an Komplexen durch Aggregation, weshalb eine für zweidimensionale NPLs geeignete Methode entwickelt wurde. Die in den Arbeiten von A. Bottin und T. Ren verwendeten CdSe-QDs sind sowohl mit TOP, TOPO als auch mit TDPA modifiziert, während sich auf der Partikeloberfläche der Kern/Schale-QDs hauptsächlich Oleylamin und Ölsäure befinden. Sowohl die Auslöschung der Emission als auch die Aggregation der NPLs und damit das unterschiedliche Verhalten gegenüber polarem Lösungsmittel wurde mit den verschiedenen Liganden in Zusammenhang gebracht. Ebenso konnte eine unterschiedliche Assemblierungsdynamik von NPLs gegenüber QDs auf die wesentlich größere Oberfläche zurückgeführt werden.

In dieser Arbeit erfolgte die Herstellung einer Vielzahl an als Testreihen bezeichneten Sequenzen von Mischungen aus CdSe-NPLs und FS in verschiedenen Verhältnissen, wobei sich die Spanne von einer Referenz ohne FS bis hin zu einem System mit nominell 150 FS/NPL erstreckte. Eine Übersicht der erstellten Ansätze ist in Tabelle 3.2 gegeben.

Tabelle 3.2: In dieser Arbeit untersuchte Testreihen von FS-NPL-Komplexen mit Angabe der jeweiligen FS/NPL-Verhältnisse der Ansätze, dem Verwendungszweck, das Kapitel in dem die jeweilige Testreihe vorgestellt wird, einen Verweis auf eine Übersicht der zugrundeliegenden NPLs sowie die mittlere laterale Größe und QY der Referenzprobe (falls vorhanden).

Bezeichnung	FS/NPL-Verhältnisse	Verwendungszweck	Kapitel	Übersicht der zugrundeliegenden NPLs	Fläche / nm ²	QY der Referenz / %
Testreihe-A	0, 5, 10, 20, 50, 100, 150	Spektroskopischen Eigenschaften	3.2.1.1	Abb. 8.18	202,1	28
Testreihe-B	0, 5, 50, 150	Lagerstabilität	3.2.1.2	Abb. 8.19	230,4	30
Testreihe-C	0, 50	Nachweis der spezifischen Anbindung	3.2.1.3	Abb. 8.20	152,9	28
Testreihe-D	0, 5, 10, 20, 50, 100, 150	Aufreinigung durch Zentrifugation	3.2.1.4.1	Abb. 8.21	203,2	Keine Referenz
Testreihe-E	0, 5, 10, 20, 50, 100, 150	Aufreinigung durch Fällung	3.2.1.4.2	Abb. 8.22	152,2	33
Testreihe-F	0, 5, 10, 20, 50, 100, 150	Aufreinigung durch Ultrafiltration	3.2.1.4.3	Abb. 8.23	165,2	23
Testreihe-G	50	Reproduzierbarkeitstest	3.2.1.5.1	Abb. 8.24	192,5	Keine Referenz
Testreihe-H	10	Reproduzierbarkeitstest	3.2.1.5.2	Abb. 8.25	112,7	Keine Referenz
Testreihe-I	0, 5, 10, 20, 50, 100, 150	Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeiten	3.2.1.6	Abb. 8.26	198,4	34

3.2.1.1 Spektroskopische Charakterisierung

Nach der Modifizierung der NPLs mit PDI-DC erfolgte eine spektroskopische Analyse der Komplexe, welche beispielhaft an Testreihe-A vorgestellt wird. Eine Aufreinigung zur Abtrennung von potenziell ungebundenem FS erfolgte nicht. Hierauf wird in Kapitel 3.2.1.4 eingegangen. Genauer betrachtet wurden die Absorptionsspektren, um eine Aussage über das FS/NPL-Verhältnis zu treffen. Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ wurden detektiert, um einen hohen Anteil an direkter Anregung der NPLs in Kombination mit einer möglichst geringen direkten Anregung an PDI-DC zu erhalten. Der Anteil an direkter Anregung der Akzeptor-FS ist selbst beim höchsten nominellen Verhältnis von 150 FS/NPL unter 10 % und wurde daher in Berechnungen vernachlässigt. Eine Aufnahme von Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{det}} = 650 \text{ nm}$ erlaubte die Überprüfung, ob Emission von dem ET auf PDI-DC stammt oder durch direkte Anregung des FS erfolgte. Weiterhin wurden Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 570 \text{ nm}$ aufgenommen, um ausschließlich Akzeptoremission über Direktanregung zu detektieren. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren von Testreihe-A sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

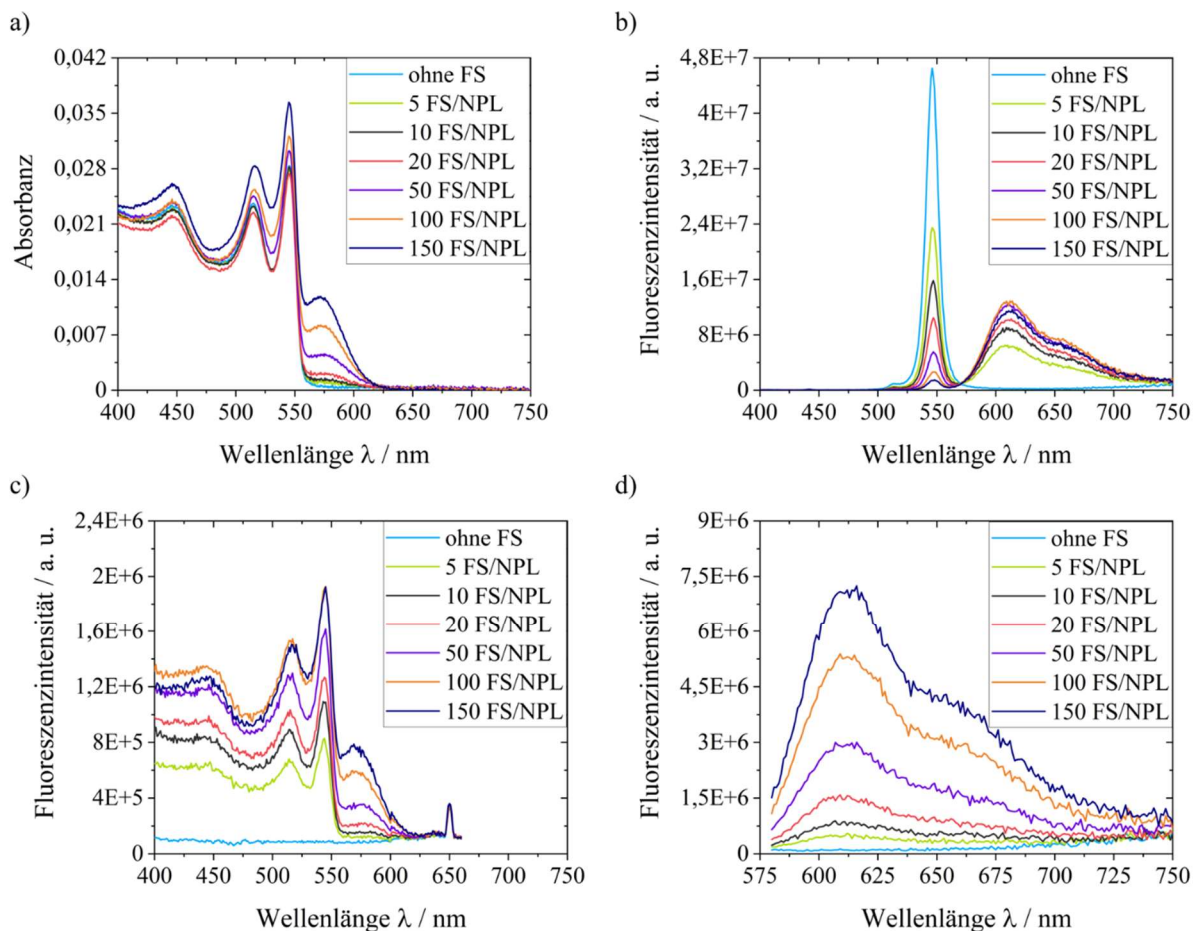


Abbildung 3.8: Spektren von PDI-DC-NPL-Komplexen (Testreihe-A) mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen in Toluol. a) Absorptionsspektren, b) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$, c) Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{det}} = 650 \text{ nm}$ und d) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 570 \text{ nm}$.

Die Absorbanz der Ansätze steigt im Bereich des Maximums der PDI-DC-Absorption (~ 574 nm) innerhalb der Testreihe mit steigendem FS/NPL-Verhältnis an. Bei kleinen Verhältnissen ist dieses Signal sehr wenig ausgeprägt, bei höheren bildet sich hingegen eine deutliche Bande aus. Im Vergleich zur NPL-Absorption sind die Signale von PDI-DC auch bei 150-fachen Überschuss deutlich geringer, was auf die höheren Extinktionskoeffizienten von CdSe-NPLs im Vergleich zu Rylendiimid-FS zurückzuführen ist.^{168,231} Für die Absorbanz im Bereich $\lambda < 550$ nm ist entgegen den Erwartungen eine stetige Zunahme mit steigender FS-Belegung nicht zu beobachten. Bleibt der Anteil an CdSe-Absorption für jedes System konstant, so sollte der Beitrag der PDI-DC-Absorption in diesem Bereich (vgl. Abb. 3.5) mit höherem Verhältnis steigen und ein Anstieg der Absorbanz in diesem Bereich beobachtet werden. Ein leichter Trend hierzu wird beobachtet, allerdings liegt beispielsweise die Absorbanz des Systems mit nominell 20 FS/NPL teilweise unter der Absorbanz der Referenz ohne FS. Dieses Verhalten wurde in einer Vielzahl von Testreihen beobachtet. Eine Erklärung hierfür konnte nicht ermittelt werden, weshalb dieses Phänomen als standardmäßige Schwankung der Absorbanz in diesem Bereich betrachtet wurde.

Die Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm zeigen die NPL-Exzitonemission bei ca. 548 nm sowie PDI-DC-Emission mit einem Maximum bei ~ 605 nm, wobei es im Bereich von ~ 560 nm zu einem geringen Überlapp der beiden Emissionsbanden kommt. Der Verlauf der Testreihe zeigt eine Reduktion der NPL-Emission mit steigender FS-Konzentration, welche auf die erhöhte Akzeptorkonzentration zurückzuführen ist und dem damit verbundenen Anstieg an ET. Mit steigender FS-Konzentration nimmt auch die PDI-DC-Emission bis zur Probe mit nominell 100 FS/NPL zu. Für die Probe mit nominell 150 FS/NPL wird eine Abnahme der PDI-DC-Emission beobachtet, obwohl die NPL-Emission weiterhin abnimmt. Homo-ET zwischen benachbarten Akzeptormolekülen wurde für solche Beobachtungen bereits als mögliche Ursache beschrieben.¹⁶⁵ In Kapitel 3.2.1.7 werden die verschiedenen Testreihen untereinander verglichen und diese Beobachtung genauer diskutiert. Eine geringere FS-Konzentration als erwartet wäre eine weitere Erklärung für die Abnahme der PDI-DC-Emission. Die direkte Anregung des FS in den Komplexen bei 570 nm zeigt jedoch den erwarteten Trend zunehmender Fluoreszenzintensität mit steigender Konzentration und lässt keinen Anteil an NPL-Emission erkennen. Der Einbruch der Emission bei $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm ist also nicht auf fehlenden FS zurückzuführen, ist jedoch ein Hinweis auf potenziell ungebundenen FS. Dies wird in Kapitel 3.2.1.4 näher behandelt. Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{det}} = 650$ nm in Abbildung 3.8 weisen eine hohe Ähnlichkeit zu den entsprechenden Absorptionsspektren auf, was auf eine Generierung des Emissionssignals durch ET hinweist. Unmodifizierte NPLs weisen kein Signal auf. Unterschiedliche Signalintensitäten der Anregungsspektren sind durch die unterschiedliche intensive Emissionssignale (vgl. Abb. 3.8 b)) bedingt. Die verschiedenen PDI-DC-Konzentrationen spiegeln sich in charakteristischen Farben durch unterschiedlich effizienten ET wider (vgl. Abb. 3.9).



Abbildung 3.9: Testreihe der PDI-DC-NPL-Komplexe unter UV-Licht (365 nm). Von links nach rechts: Referenz, 5 FS/NPL, 10 FS/NPL, 20 FS/NPL, 50 FS/NPL, 100 FS/NPL, 150 FS/NPL, PDI-DC in Toluol.

Die Berechnung der FS/NPL-Verhältnisse (vgl. Tab. 3.2) erfolgt über das Maximum der NPL-Absorption bei ~ 545 nm und das Maximum der FS-Absorption bei ~ 574 nm. Ein Anteil an potenziell ungebundenem FS wurde vorerst vernachlässigt. Über die jeweilige Absorbanz und die Extinktionskoeffizienten konnte so die jeweilige Teilchenanzahl berechnet und ins Verhältnis gesetzt werden. Über die Fläche der für diesen Ansatz verwendeten NPLs wurde ein molarer Extinktionskoeffizient von $1,51 \cdot 10^7$ L/(mol*cm) abgeschätzt. Zur Berechnung der Verhältnisse wurden mehrere Aspekte berücksichtigt. Das PDI-DC Absorptionsspektrum überlagert teilweise mit dem energetisch niedrigsten Maximum der NPLs, weshalb für jede Probe die Konzentration an NPLs gleich der Referenzprobe ohne FS gesetzt wurde. Für die Referenzprobe kann kein FS-Signal erhalten werden, trotzdem ist die Absorbanz bei 574 nm (Maximum FS-Absorption) aufgrund des Untergrundrauschens ungleich null. Die Absorbanz bei 574 nm der Referenz ohne FS wurde daher von den erhaltenen Werten der restlichen Proben abgezogen. Für alle Systeme liegen die berechneten Werte etwas über den nominell erwarteten. Grundrauschen des Absorptionssignals kann an dieser Stelle als Erklärung dienen. Ebenso können Adsorptionseffekte von NPLs und PDI-DC an Oberflächen von verwendeten Geräten eine Ursache sein. Auf diese Effekte wird bei der Diskussion der Lagerstabilität der FS-NPL-Komplexe in Kapitel 3.2.1.2 näher eingegangen.

Tabelle 3.3: Über die Absorbanz der entsprechenden Maxima errechnete Verhältnisse von PDI-DC zu NPLs der verschiedenen Ansätze als Vergleich zu den nominellen Verhältnissen.

FS/NPL-Verhältnis	
nominell	berechnet
0	0
5	7,4
10	13,9
20	24,3
50	57,6
100	110,5
150	162,9

Die Flächenbestimmungen der Fluoreszenzemissionsbanden erfolgten im Falle von CdSe-NPLs durch die Anpassung einer Pseudo-Voigt-Verteilung (Gleichung 3.1) an die Emissionsbanden und anschließender Integration.

$$V_p(\lambda) = A * \left\{ \eta * \frac{1}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_{max}}{\omega}\right)^2} + (1 - \eta) * \exp \left[-\ln(2) * \left(\frac{\lambda - \lambda_{max}}{\omega}\right)^2 \right] \right\} \quad (3.1)$$

Die Flächenbestimmungen der Fluoreszenzemissionsbanden erfolgten im Falle von PDI-DC durch die Anpassung einer Summe aus zwei Gauß-Verteilungen (Gleichung 3.2) an die Emissionsbanden und anschließender Integration.

$$\begin{aligned} G(\lambda) &= G_1(\lambda) + G_2(\lambda) \\ &= A_1 * \exp \left(-\frac{(\lambda - \lambda_{max})^2}{2\sigma_1^2} \right) + A_2 * \exp \left(-\frac{(\lambda - \lambda_{max})^2}{2\sigma_2^2} \right) + c \end{aligned} \quad (3.2)$$

Im Fall der FS-NPL-Komplexe wurde eine Summe der beider Verteilungen (Gleichung 3.3) zur Anpassung gewählt:

$$S(\lambda) = V_p(\lambda) + G_1(\lambda) + G_2(\lambda) \quad (3.3)$$

Gleichung 3.1 bis 3.3 sind rein formelle Anpassungen zur Flächenbestimmung der Emissionsbanden, denen keine physikalischen Zusammenhänge zugrunde liegen. Über die Flächen der Emissionsbanden konnten die QYs der einzelnen Komponenten bestimmt werden (vgl. Tab. 3.4). Es handelt sich bei den angegebenen QYs nicht um absolute Werte, sondern um Anteile an der Gesamt-QY, bei der es sich um einen absoluten Wert handelt. Die Berechnung der QYs erlaubte an dieser Stelle die Betrachtung des Verlaufes der NPL- sowie der PDI-DC-Emission. Eine reine Betrachtung der Flächen ist aufgrund geringfügig unterschiedlicher Absorbanzen der Ansätze bei $\lambda_{exc} = 390$ nm womöglich fehlerbehaftet. Die

QYs der NPLs als Donorsystem nimmt mit steigender FS-Konzentration entsprechend den Erwartungen ab. Gleichzeitig steigen die QYs der PDI-DC-Emission mit Ausnahme der Probe mit nominell 150 FS/NPL. Ansätze mit FS weisen im Vergleich zur Referenz höhere Gesamt-QYs auf. Dies ist auf die erhöhte QY von reinem PDI-DC gegenüber den NPLs zurückzuführen. ET von Donor zu Akzeptor ist für diese Komplexe mit einem Anstieg an strahlenden Relaxationsprozessen verbunden, wodurch sich die Gesamt-QYs bei steigender FS-Konzentration erhöhen.

Tabelle 3.4: QYs der PDI-DC-NPL-Komplexe (Testreihe-A). Die QYs der einzelnen Komponenten sind keine absoluten Werte, sondern stellen die Anteile der Gesamt-QY dar, bei der es sich um einen absoluten Wert handelt.

Ansatz	Bande	QY / % (Einzel)	QY / % (Gesamt)
Referenz	NPL	28	28
5 FS/NPL	NPL	14	33
	PDI-DC	19	
10 FS/NPL	NPL	9	35
	PDI-DC	26	
20 FS/NPL	NPL	6	38
	PDI-DC	32	
50 FS/NPL	NPL	3	39
	PDI-DC	36	
100 FS/NPL	NPL	1	40
	PDI-DC	39	
150 FS/NPL	NPL	1	36
	PDI-DC	35	

3.2.1.2 Lagerstabilität

PDI-DC-QD-Komplexe von T. Ren zeigten bezüglich der Lagerstabilität auch nach mehreren Wochen keine signifikanten Änderungen in ihren Absorptions- und Emissionsspektren.²²² Eine analoge Untersuchung sollte auch an den FS-NPL-Komplexen erfolgen. Aufgrund ihrer Tendenz zur Aggregation durch *stacking*,¹⁶⁹ haben sich reine CdSe-NPLs in Toluol als wenig geeignet für Lagerung über einen längeren Zeitraum herausgestellt. Die Analyse einer durchgeführten Testreihe (Rührzeit 4 h anstatt 1 min), direkt nach der Herstellung und nach vier Tagen, zeigt, dass die zeitliche Stabilität der Komplexe je nach FS-Konzentration variiert (vgl. Abb. 3.11).

Sowohl Absorption als auch Emission verlieren für die Referenz an Intensität, wobei eine Reduktion der Emission bei erniedrigter Absorption erwartet wird. Für die Probe mit nominell 5 FS/NPL sinkt die Absorption leicht ab. Der schnellere Verlust von NPL-Emission im Vergleich zur PDI-DC-Emission beeinflusst ebenso die Verhältnisse der Emissionsbanden. Die Probe mit nominell 50 FS/NPL zeigt eine Reduktion von beiden Emissionsbanden, was auf die niedrigere Absorption der Dispersion zurückgeführt werden kann. Der Untergrund ist für die Messungen der Komplexe nach vier Tagen etwas angehoben, wobei die Abgrenzung des PDI-DC-Signals vom Untergrund in etwa konstant geblieben ist, wohingegen der Anteil der NPL-Absorption deutlich gesunken ist. Ein konstant angehobener Untergrund lässt sich hier durch Schwebeteilchen in den untersuchten Proben erklären. Durch *stacking* der NPLs kam es zur Bildung größerer Aggregate, an denen Lichtstreuung während der Messung stattfinden konnte. Für sphärische QDs als Donorsysteme hatten sich hohe zeitliche Stabilitäten der Komplexe gezeigt.²²² Toluol als Dispersionsmedium erwies sich als ungeeignet für die Lagerung von NPL-basierten Komplexen. Durch das bereits erwähnte *stacking* der NPLs kann es unter anderem zur Abspaltung von PDI-DC-Molekülen kommen, wodurch die FS/NPL-Verhältnisse reduziert werden. Auch die große laterale Fläche der NPLs stellt eine Problematik dar. Die angestrebte Minimierung der Oberflächenenergie resultiert neben *stacking* auch in Adsorption an Glasoberflächen (vgl. Abb. 3.10) bei längerer Lagerung.



Abbildung 3.10: Leere, nicht gespülte Küvetten einer PDI-DC-NPL- (links) und einer NPL-Dispersion (rechts) in Toluol unter UV-Licht (365 nm).

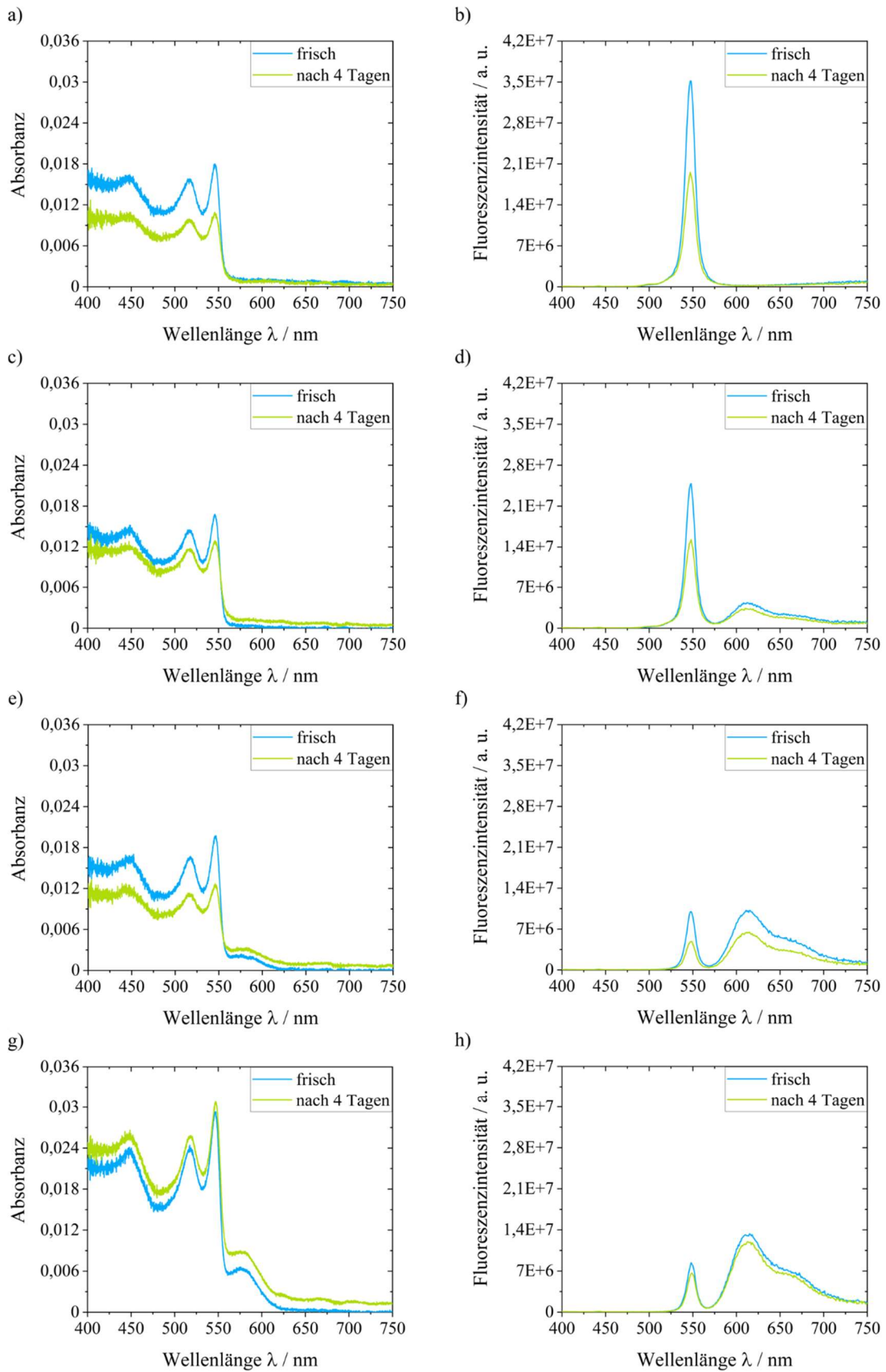


Abbildung 3.11: Absorptions- und Emissionsspektren von PDI-DC-NPL-Komplexen (Testreihe-B) in Toluol direkt nach der Synthese und nach vier Tagen Lagerung. a) + b) Referenz ohne FS, c) + d) 5 FS/NPL, e) + f) 50 FS/NPL und g) + h) 150 FS/NPL. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 390 nm. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

3.2.1.3 Nachweis der spezifischen Anbindung von PDI-DC an die NPL-Oberfläche

Als Bindungsmodell für die FS-NPL-Komplexe wird eine Anbindung des PDI-DC an die Cd^{2+} -reiche NPL-Oberfläche über die Carboxylatgruppen angenommen.²³² Eine Anbindung über die Sauerstoffionen an die metallionenreiche Oberfläche kann dabei über verschiedene Modi stattfinden (vgl. Abb. 3.12) und ist nicht nur energetisch bevorzugt, sondern auch durch die Verdrängung anderer Liganden auf der Oberfläche entropisch begünstigt.¹⁶⁵

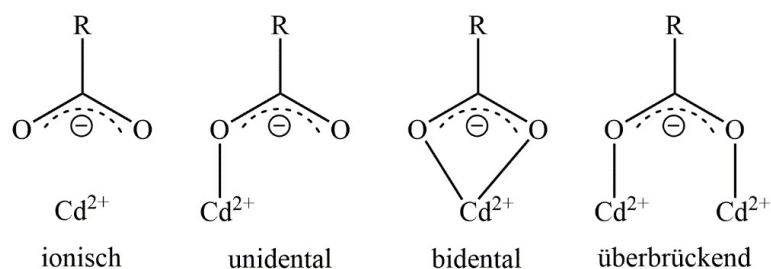


Abbildung 3.12: Verschiedene Bindungsmodi der Interaktion zwischen Carboxylatgruppen und Cd^{2+} -Kationen auf der Oberfläche von CdSe-NPLs.²³³ R = Alkylrest.

Theoretisch besteht zudem die Möglichkeit der Anlagerung des großen unpolaren Restes des PDI-DC-Gerüsts an die unpolaren Ketten von Myristin- und Ölsäure, womit eine unspezifische Anbindung verbunden wäre. ET zwischen NPLs und PDI-DC wäre aufgrund der geringen Distanz auch hierüber möglich.

Zur Überprüfung auf unspezifische Anbindung wurde PDI als Rylendiimid-FS ohne Ankergruppen verwendet. Eine analoge Vorgehensweise zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Umsetzung von PDI-DC mit NPLs und der anschließenden spektroskopischen Charakterisierung erlaubte die Betrachtung von Unterschieden und Gemeinsamkeiten bei der Verwendung von FS mit und ohne Ankergruppe. Hierfür wurde neben einer Probe mit nominell 50 PDI/NPL zusätzlich eine Probe mit nominell 50 PDI-DC/NPL sowie eine Referenzprobe ohne FS erstellt. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren der drei Ansätze sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Erhöhte Absorbanzen der Ansätze, welchen FS zugesetzt wurde, sind auf den Überlapp der Absorbanzen von NPLs und FS zurückzuführen und für die Proben mit PDI und PDI-DC aufgrund der unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten (vgl. Tab. 3.1) leicht verschieden.

Nach Anregung der Proben bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ wurde für den Ansatz mit PDI-DC eine deutliche FS-Emission erhalten und zugleich eine Abschwächung der Exzitonemission. Das Anregungsspektrum der PDI-DC-NPL-Probe bei $\lambda_{\text{det}} = 650 \text{ nm}$ weist einen ähnlichen Verlauf wie das entsprechende Absorptionsspektrum auf, was auf eine Entstehung der Emissionsbande durch ET hinweist. Für PDI wurde ebenso FS-Emission beobachtet. Die Intensität dieser Emissionsbande ist allerdings sehr gering und wahrscheinlich auf die direkte Anregung des FS bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ zurückzuführen. Direkte Anregung wurde bisher vernachlässigt, findet jedoch

wie in Kapitel 3.2.1.1 bereits erwähnt in geringem Ausmaß statt. Der Verlauf des Anregungsspektrums ist ähnlich zu dem des Absorptionsspektrums, was die Annahme der Herkunft des Emissionssignals aus direkter Anregung unterstützt. Die Vermutung, dass im Fall der PDI-DC-Modifikation spezifische Anbindung des FS über Carboxylatgruppen stattfindet, wird anhand der Emissions- und Anregungsspektren bekräftigt.

Zusätzlich zu der geringen FS-Emission der PDI-NPL-Probe in Abbildung 3.13 b) kann eine Reduktion der NPL-Emissionsbande im Vergleich zur Referenzprobe ohne FS beobachtet werden. Ungebundener FS, welcher über die großen unpolaren Gruppen (vgl. Abb. 3.5) mit den unpolaren Resten der NPL-Liganden wechselwirkt und somit die direkte Umgebung der NPLs ändert, wäre eine mögliche Erklärung. Zu diesen Beobachtungen könnten weitere Experimente bessere Aufschlüsse zu den ablaufenden Prozessen liefern. Für zukünftige Untersuchungen könnten anhand der Herstellung und spektralen Charakterisierung einer vollständigen Testreihe analog zu Testreihe-A in Kapitel 3.2.1.1 in einer ersten Instanz Aufschlüsse über die Konzentrationsabhängigkeit dieser Beobachtung erlangt werden.

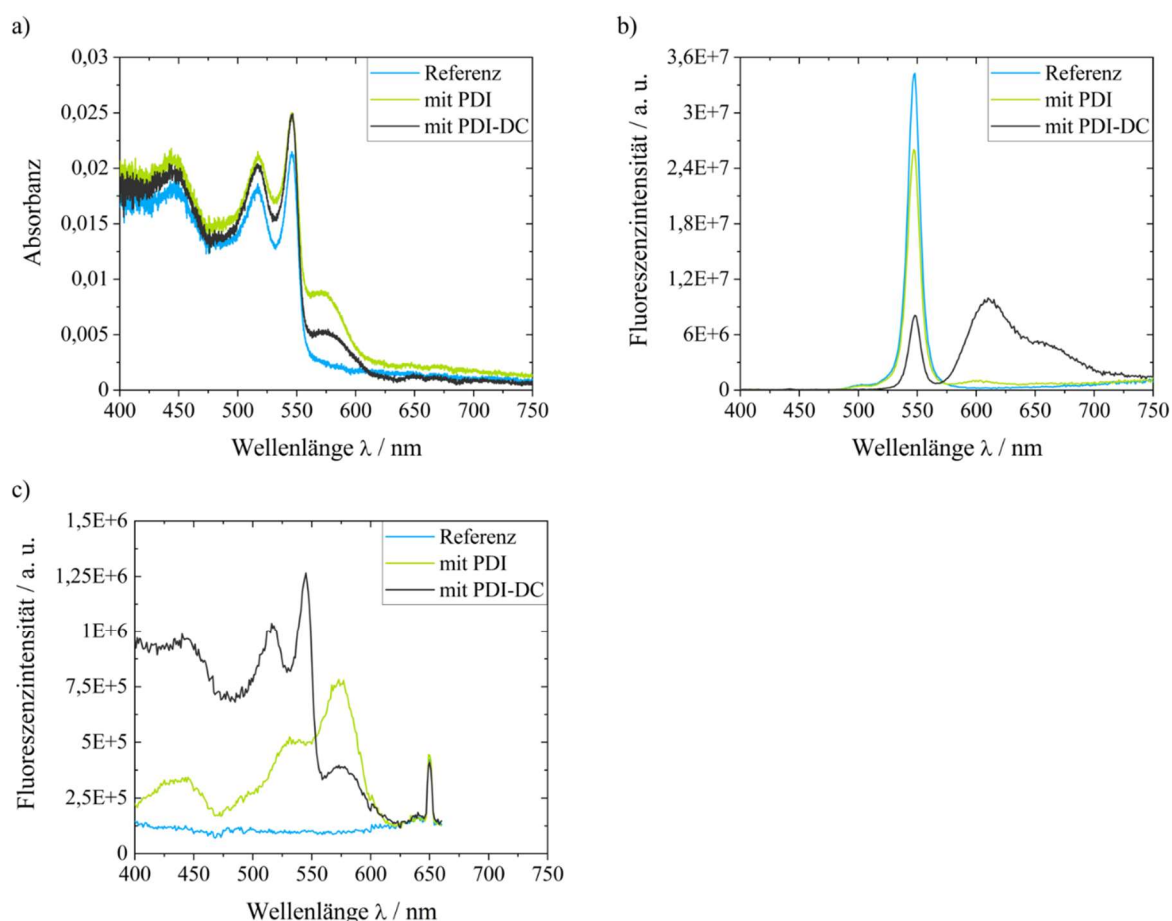


Abbildung 3.13: Spektren von FS-NPL-Komplexen (Testreihe-C) mit nominell 50 FS/NPL und einer Referenz ohne FS gemessen in Toluol. a) Absorptionsspektren b) Emissionsspektren bei $\lambda_{exc} = 390$ nm und c) Anregungsspektren bei $\lambda_{det} = 650$ nm.

3.2.1.4 Aufreinigung der Komplexe

Ungebundene FS-Moleküle sind mögliche Fehlerquellen in der Analyse und der Interpretation bisheriger Ergebnisse. Zur Erzielung einer erfolgreichen Aufreinigung der NPLs durch Abtrennung potenziell ungebundener FS-Moleküle wurden daher drei verschiedene Ansätze getestet.

3.2.1.4.1 Aufreinigung durch Zentrifugation

Die Abtrennung von NPs von ihrem Dispersionsmedium und den darin gelösten Substanzen erfolgt typischerweise durch Zentrifugation bei hohen Geschwindigkeiten. NPLs erfahren durch ihre vergleichsweise hohe Dichte und Größe eine Zentrifugalbeschleunigung, welche ausreichend sein sollte, um sie im Laufe der Zentrifugation am Boden des Zentrifugationsgefäßes abzuschneiden. Zur Untersuchung dieser Idee erfolgte die Synthese einer Testreihe unter den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Bedingungen. Im Anschluss wurden die Komplexe für 40 min bei 20.000 g zentrifugiert. Die Spektren der unverdünnten Überstände von Testreihe-D (vgl. Abb. 3.14) zeigen in allen Fällen Signale. Bei einer erfolgreichen Abscheidung der Komplexe sollten weder Absorptions- noch Emissionssignale der Komplexe zu beobachten sein. Auf eine Aufnahme von Anregungsspektren und Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 570 \text{ nm}$ wurde an dieser Stelle verzichtet. Die Ergebnisse der Absorptions- und Emissionsmessungen lieferten die nötigen Erkenntnisse. Längere oder schnellere Zentrifugation der Proben wurde aufgrund des hohen Aufwandes und der geringen Verbesserungsaussichten nicht weiterverfolgt. Eine erfolgreiche Abtrennung von potenziell ungebundenem FS konnte über diese Methode folglich nicht erzielt werden.

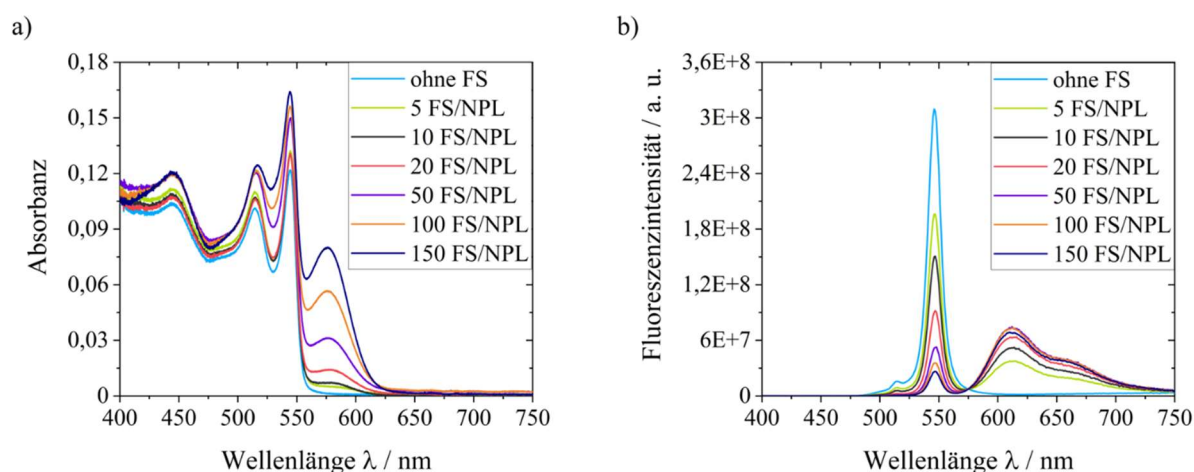


Abbildung 3.14: a) Absorptions- und b) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ von PDI-DC-NPL-Komplexen (Testreihe-D) mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen in Toluol nach Zentrifugation.

3.2.1.4.2 Aufreinigung durch Fällung

NPs, welche durch klassische Zentrifugation nicht vollständig abgeschieden werden können, lassen sich durch die Zugabe eines weiteren Lösungsmittels, in welchem die NPs nicht stabil sind, fällen. Hierfür werden in der Regel polare Lösungsmittel wie Methanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Die Probleme der QY-Reduktion durch Behandlung mit polarem Lösungsmittel sowie eine mögliche Abtrennung von gebundenen FS-Molekülen wurden hierbei vorerst vernachlässigt. Weisen polare Lösungsmittel zusätzlich eine Acidität auf, wird der Effekt der FS-Abtrennung von der NPL-Oberfläche verstärkt.⁶⁰ Zur Reduktion dieses Effektes wurde Ethanol als wenig saures Lösungsmittel verwendet.

Es erfolgte die Aufnahme von Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren (vgl. Abb. 3.15 a) + c) + e)) vor der Fällung, um Unterschiede vor und nach der Aufreinigung aufzuweisen. Die Aufreinigung erfolgte durch Vermischen der NPL-Dispersion mit Ethanol in einem 1:3-Verhältnis und anschließender Zentrifugation. Niederschlag und Überstand wurden separat analysiert. Der Niederschlag wurde in 500 μ L Toluol redispergiert und für die Analyse auf eine gleiche theoretische Konzentration wie die Proben vor der Aufreinigung verdünnt (vgl. Abb. 3.15 b) + d) + f)).

Die Intensität der Emission war nach der Fällung deutlich reduziert, was teilweise auch durch die geringere Absorbanz bedingt ist, weshalb ein Vergleich der Gesamt-QYs an dieser Stelle sinnvoller als ein Vergleich der Spektrenintensitäten ist (vgl. Abb. 3.16). Die QYs aller Ansätze reduzierten sich um einen Faktor von etwa 4–5. Dies kann auf die Abtrennung von Liganden zurückgeführt werden, welche beim Fällern mit Ethanol von der NPL-Oberfläche gelöst werden. Hierdurch erhöht sich die Anzahl an Oberflächendefekten, welche nicht-strahlende Relaxation begünstigen.

Geringere QYs und damit verbundene geringe Signalintensitäten lassen sich in Ensemblemessungen durch konzentriertere Dispersionen umgehen, stellen jedoch für Anwendungsbereiche in der Einzelpartikelspektroskopie Probleme dar. Dies ist der Grund, weshalb auf eine Aufreinigung der Komplexe zunächst verzichtet wurde. Die Emissionsspektren zeigen auch hier, dass die Intensität der PDI-DC-Emission mit steigendem FS/NPL-Verhältnis vorerst zunimmt und bei den höchsten Verhältnissen wieder nachlässt. In Kapitel 3.2.1 wurde die Reduktion der Emissionsbande der Probe mit nominell 150 FS/NPL im Vergleich zu der mit 100 FS/NPL beschrieben. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür war das Vorliegen von ungebundenem FS in Lösung. Die hier vorgestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass dies nicht der Fall ist. Ähnliche Beobachtungen können auch in den Emissionsspektren nach der Fällung mit Ethanol beobachtet werden. Ungebundene FS-Moleküle sollten hier nicht mehr vorliegen.

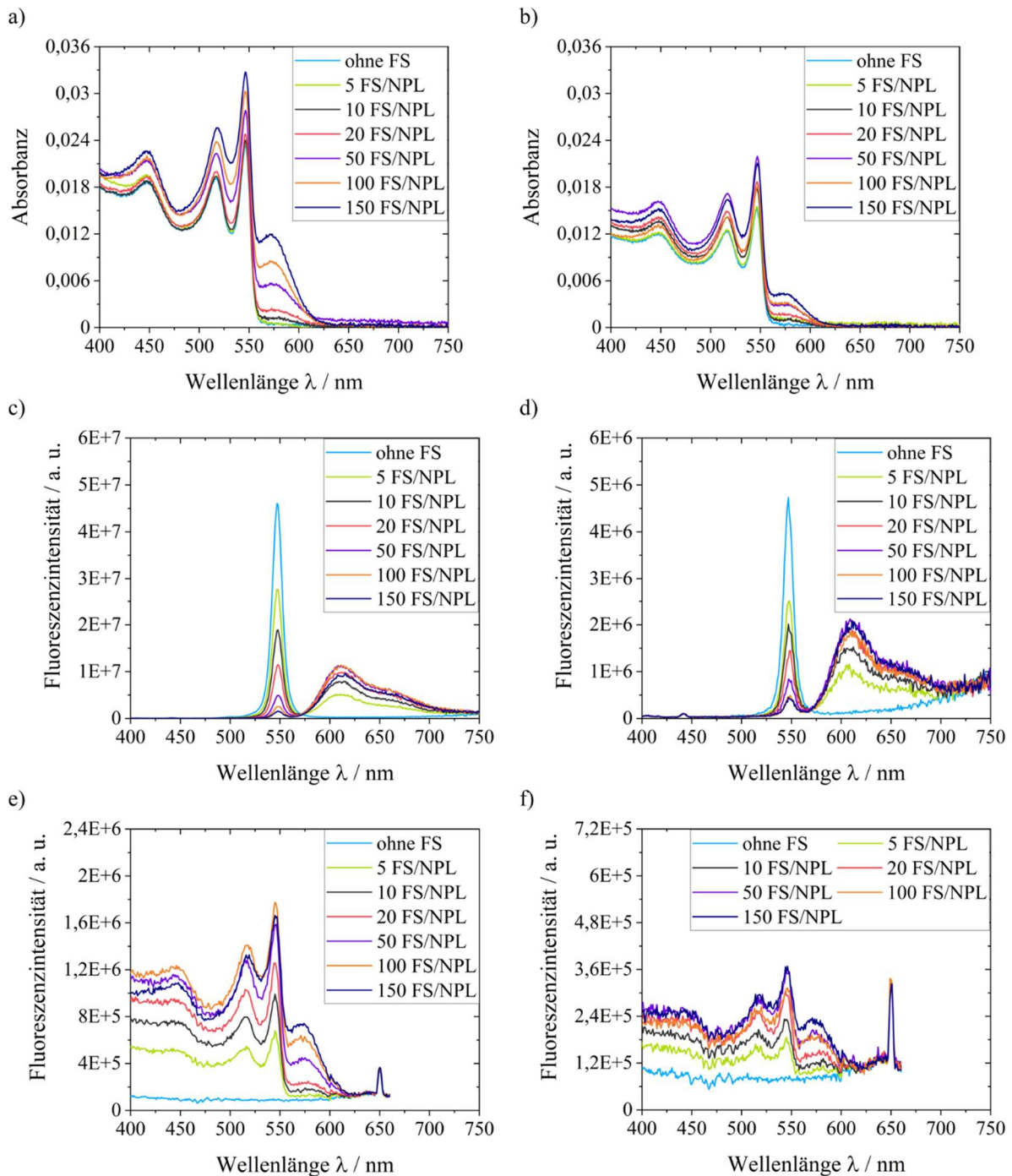


Abbildung 3.15: Spektren von PDI-DC-NPL-Komplexen (Testreihe-E) mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen in Toluol. a) + b) Absorptionsspektren, c) + d) Emissionsspektren bei $\lambda_{exc} = 390$ nm und e) + f) Anregungsspektren bei $\lambda_{det} = 650$ nm. a) + c) + e) Vor der Fällung und b) + d) + f) nach Ausfällen mit Ethanol, Zentrifugation und Wiederaufnahme in Toluol.

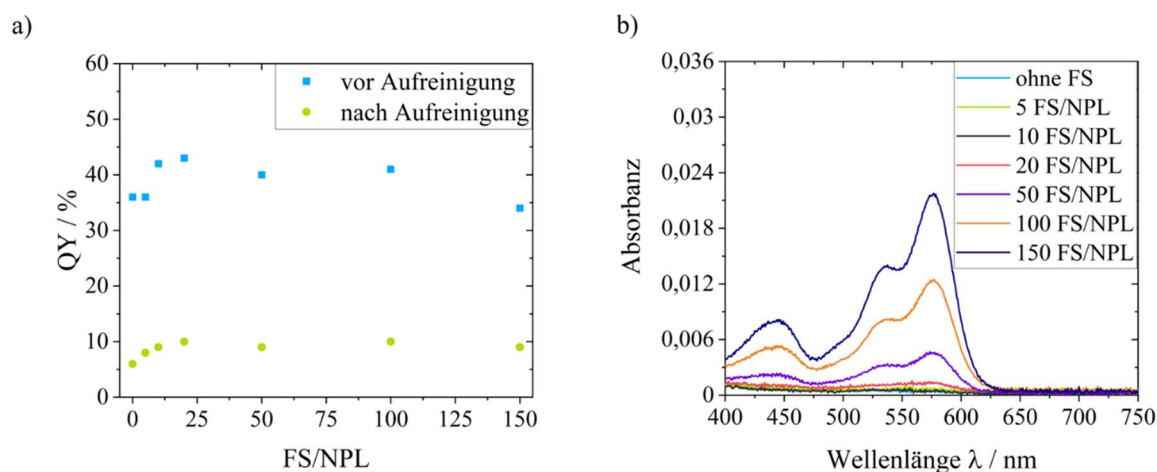


Abbildung 3.16: a) QYs der Systeme in Toluol vor und nach der Aufreinigung durch Ausfällen mit Ethanol. b) Absorptionsspektren der nach der Zentrifugation entnommenen Überstände.

Die Absorbanz jeder Probe hat eine deutliche Reduktion erfahren. Eine Veränderung der FS/NPL-Verhältnisse wurde erneut über die Absorptionsmaxima der jeweiligen Proben untersucht. Diese Werte sind denen vor der Aufreinigung und der im Überstand ermittelten freien FS-Moleküle in Tabelle 3.5 gegenübergestellt. Auf eine Darstellung der Referenzprobe wird aufgrund der Abwesenheit von FS verzichtet. Für die Probe mit nominell 5 FS/NPL wurde nach der Fällung ein höheres FS/NPL-Verhältnis als davor ermittelt. Diese Berechnung kann jedoch aufgrund des starken Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses im Bereich der FS-Absorption als fehlerbehaftet eingestuft werden. Ab der Probe mit nominell 10 FS/NPL bis zur Probe mit nominell 150 FS/NPL steigt der prozentuale Verlust an FS durch die Fällung mit Ethanol stetig an (18 % \rightarrow 51 %). Eine erhöhte Anzahl an FS-Molekülen auf der NPL-Oberfläche ist bei der Fällung folglich auch mit einer Zunahme von abgetrennten Liganden verbunden. Die absorptionsspektroskopische Analyse des Überstandes (Abb. 3.16 b)) liefert letztendlich Schlussfolgerungen über den abgetrennten bzw. ungebundenen FS zu, welcher nach der Zentrifugation im Überstand zurückgeblieben ist. Um in allen Systemen ausreichend Signalintensität zu erhalten, wurde sämtliches Probevolumen des Überstandes verwendet, weshalb kein direkter Vergleich der dargestellten Absorbanzen möglich ist. Spektren der Referenz, der Proben mit nominell 5 FS/NPL und 10 FS/NPL sind nicht zu unterscheiden. Für die Proben mit 20 FS/NPL–150 FS/NPL wird eindeutig Absorption detektiert. Eine Konzentration an freiem FS unterhalb der Detektionsgrenze erscheint folglich für die Proben mit nominell 5 FS/NPL und 10 FS/NPL als wahrscheinlich. Die Zunahme der Absorbanz bei steigender FS-Konzentration zeigt, dass sich eine nicht vernachlässigbare Menge an FS im Überstand befand. Verhältnisse von NPLs und FS vor und nach der Aufreinigung sind in Tabelle 3.5 neben der Menge an FS aufgelistet, welche im Überstand nachgewiesen wurde. Hieraus ergibt sich eine Differenz, welche lediglich für die Proben mit den drei höchsten nominellen Verhältnissen nachvollziehbare Ergebnisse liefert. Das theoretische FS/NPL-Verhältnis nach der Aufreinigung ergibt sich aus der Differenz des Verhältnisses vor der Aufreinigung und der Menge an detektiertem freiem FS im Überstand.

Tabelle 3.5: Über die Absorbanz der entsprechenden Maxima errechnete FS/NPL-Verhältnisse der verschiedenen Ansätze vor und nach der Aufreinigung sowie die Anzahl an freiem FS/NPL im Überstand und die Differenz zwischen den berechneten und den gemessenen FS/NPL-Verhältnissen. Die Verhältnisse wurden analog zu Kapitel 3.2.1.1 berechnet.

FS/NPL nominell	FS/NPL vor Aufreinigung (berechnet)	Anzahl an freiem FS/NPL im Überstand	FS/NPL nach Aufreinigung (berechnet)	FS/NPL nach Aufreinigung (gemessen)	Differenz FS/NPL Berechnung und Messung
5	2,3	2,9	(-0,6)	13,0	+12,4
10	12,6	1,8	10,8	11,8	+1
20	28,1	5,0	23,1	22,0	-1,1
50	70,6	16,8	53,8	37,8	-16
100	107,3	45,1	62,2	40,2	-22
150	152,9	78,6	74,8	55,5	-19,3

Neue Erkenntnisse bezüglich ungebundenem FS in den FS-NPL-Komplex-Dispersionen konnten durch die Aufreinigung nur bedingt erlangt werden. Die Ergebnisse bekräftigen die Vermutung, dass ungebundener FS nicht für die Abnahme der PDI-DC-Emission bei hohen Verhältnissen verantwortlich ist. Emissionsspektren nach der Fällung mit Ethanol und Wiederaufnahme in Toluol zeigten ähnliche Verläufe wie die Emissionsspektren vor der Aufreinigung. Ungebundener FS sollte jedoch nicht mehr vorliegen. Interessant ist das Auftreten dieses Verhaltens, obwohl die berechneten FS/NPL-Verhältnisse nach der Fällung nicht höher als 55,5 sind und der Verlauf der PDI-DC-Emission bei diesen Verhältnissen vor der Aufreinigung noch erwartungsgemäß war. Diese Beobachtung lässt sich wahrscheinlich auf die Veränderung der Oberfläche der CdSe-NPLs durch die Fällung zurückführen, wobei die genauen Ursachen hierfür nicht bekannt sind.

Aufgrund der Reduktion der QYs der Systeme eignet sich die Fällung der NPLs durch polare Lösungsmittel nur bedingt. Eine Erklärung für die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen Verhältnissen der Proben lässt sich womöglich wieder in den Adsorptionseigenschaften finden. Sowohl CdSe-NPLs als auch PDI-DC adsorbieren an Glasoberflächen, wobei dieser Effekt bei niedrig konzentrierteren Lösungen stärker ausgeprägt ist. Höher konzentrierte Lösungen sättigen die Oberfläche, mit der sie in Kontakt stehen, womöglich schneller ab. Für jedes System kommt es also zum Verlust an FS und NPL durch Adsorption an Oberflächen, was bereits in Kapitel 3.2.1.2 erwähnt wurde.

3.2.1.4.3 Aufreinigung durch Ultrafiltration

Lassen sich NPs aufgrund ihrer geringen Größe, zu geringer Konzentration oder anderer Gründe nicht abzentrifugieren oder ausfällen, kann Ultrafiltration zur Anwendung kommen. Die FS-NPL-Komplexe wurden hierbei gegen eine PTFE-Membran (0,2 μm) zentrifugiert, welche nur für Lösungsmittel und ungebundenen FS durchlässig sein sollte, womit die aufgereinigten Komplexe im Retentat verbleiben sollten. Die Absorptions- und Emissionsspektren von Testreihe-F, welche für diese Untersuchungen verwendet wurde, sind in Abbildung 3.17 dargestellt.

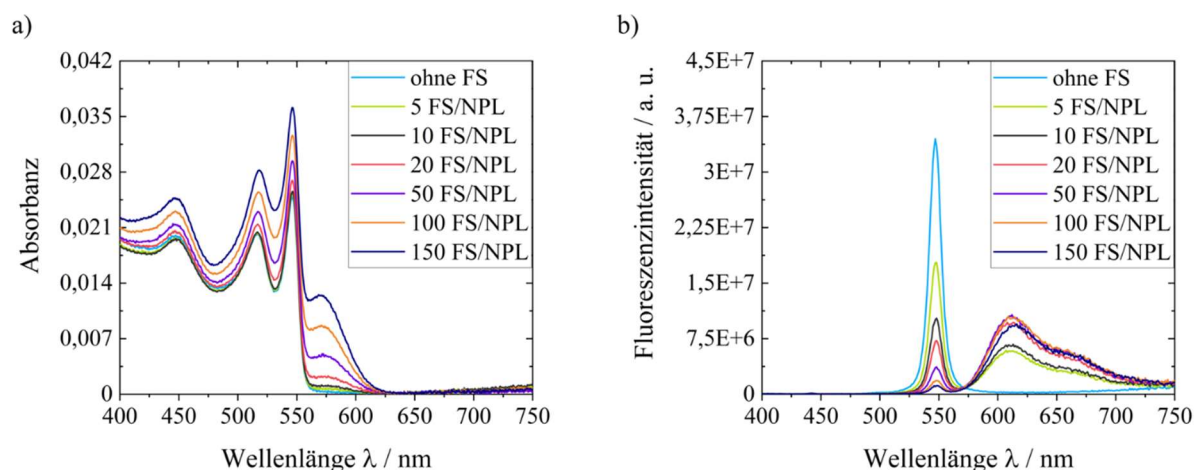


Abbildung 3.17: Spektren von CdSe-NPLs-PDIDC-Komplexen (Testreihe-F) zur Aufreinigung der Komplexe durch Ultrafiltration mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen gemessen in Toluol. a) Absorptions- und b) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$.

Diese Methode stellte sich als ungeeignet zur Aufreinigung heraus. Bereits ohne Zentrifugation ging ein Teil der Dispersion durch die Membran. Nach der Zentrifugation verblieb ein Teil der Dispersion im Retentat und ein Teil im Niederschlag. Eine erfolgreiche Trennung konnte somit nicht erzielt werden. Auf eine Charakterisierung der Partitionen nach der Zentrifugation wurde verzichtet.

3.2.1.5 Reproduzierbarkeitstests

Zum Ausschluss präparativer Fehler während der Komplexherstellung wurden Reproduzierbarkeitstests durchgeführt. Hierfür wurden fünf Ansätze mit einem gleichen nominellen FS/NPL-Verhältnis hergestellt und mittels Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektroskopie analysiert. Diese Vorgehensweise erfolgte sowohl für 50 FS/NPL als auch für 10 FS/NPL. Ein Verhältnis von 50 FS/NPL sollte Absorptions- und Emissionsspektren mit signifikanten FS-Signalen repräsentieren. Durch die Untersuchung von Proben mit einem Verhältnis von 10 FS/NPL sollten Einflüsse bei geringerem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis besser aufgezeigt werden. Die Modifizierung der NPLs erfolgte analog zu der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Vorgehensweise. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden allerdings jeweils fünf Ansätze mit gleichen nominellen Verhältnissen hergestellt.

3.2.1.5.1 Reproduzierbarkeitstest mit nominell 50 FS/NPL

Für die Reproduzierbarkeitstest mit nominell 50 FS/NPL wurden die NPLs der Testreihe-G verwendet. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren sowie die Verhältnisse der Maxima von Absorbanz und Anregung der NPLs und PDI-DC sind inklusive der relativen integralen Fluoreszenzintensitäten der NPL- und PDI-DC-Emissionen in Abbildung 3.18 dargestellt.

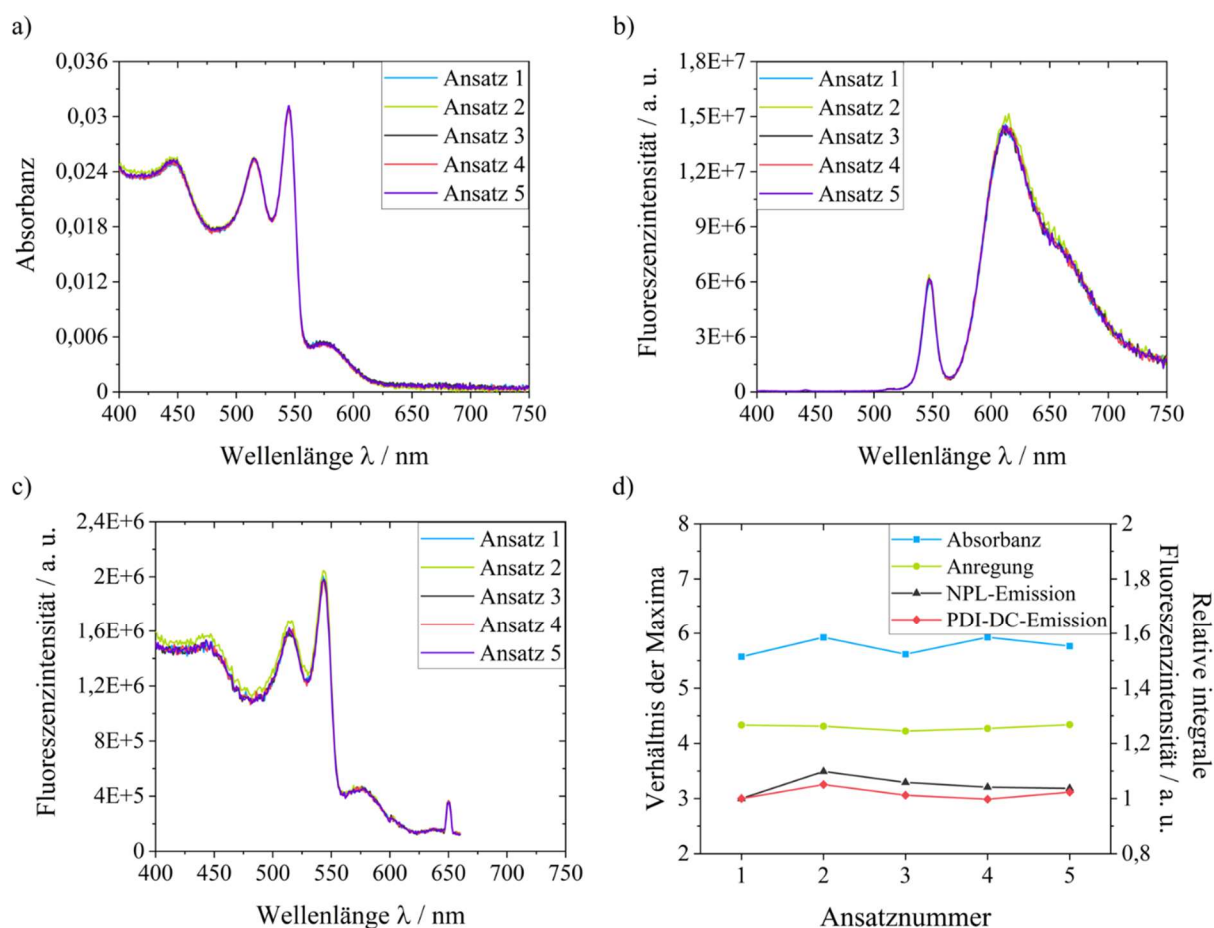


Abbildung 3.18: a) Absorptionsspektren, b) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ und c) Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{det}} = 650 \text{ nm}$ von PDI-DC-NPL-Komplexen (Testreihe-G) mit nominell 50 FS/NPL in Toluol. d) Verhältnisse der Maxima der Absorbanz (blau) und Anregung (grün) der NPLs und PDI-DC sowie die relativen integralen Fluoreszenzintensitäten der NPL- (schwarz) und PDI-DC-Emissionen (rot).

Die Verläufe der jeweiligen Spektren sind größtenteils in sehr guter Übereinstimmung. Ansatz 2 zeigt eine geringfügig höhere PDI-DC-Emission, was sich auch in der Intensität des Anregungsspektrums widerspiegelt. Hierbei handelt es sich jedoch um vernachlässigbar kleine Differenzen. Dies wird durch die Betrachtung der relativen integralen Fluoreszenzintensitäten verdeutlicht (vgl. Abb. 3.18 d)). Ansatz 1 wurde dabei als Referenz willkürlich auf 1 gesetzt. Die Werte schwanken zwischen 1,0 und 1,1, womit die relative Abweichung $\leq 10 \%$ ist. Ein gewisser Anteil an Rauschen in den Signalen bei den gegebenen Konzentrationen kann zu den ermittelten Differenzen führen. Die Verhältnisse der Maxima der Absorbanzen von NPLs und PDI-DC liegen etwas über denen der Anregung. Dies lässt sich womöglich mit der anteiligen

Direktanregung von PDI-DC erklären, welche zwar in Berechnungen vernachlässigt wird, in geringem Ausmaß jedoch stattfindet. An dieser Stelle kann ein Beitrag dieser zu einem geringfügig höheren Signal in den Anregungsspektren führen, wodurch sich das Verhältnis der Maxima von NPLs zu PDI-DC leicht reduziert. Präparative Fehler, welche zu Unterschieden zwischen Testreihen führen können, erscheinen aufgrund der hier dargestellten Daten unwahrscheinlich. Adsorptionseffekte von NPLs und FS an Reaktionsgefäßen, Magnetrührstäbchen, Pipettenspitzen und Küvetten sind jedoch ebenso potenzielle Fehlerquellen. Diese würden sich bei geringen FS-Konzentrationen und dem damit verbundenen geringeren Signal vergleichsweise stärker auswirken.

3.2.1.5.2 Reproduzierbarkeitstest mit nominell 10 FS/NPL

Für die Reproduzierbarkeitstest mit nominell 10 FS/NPL wurden die NPLs der Testreihe-H verwendet. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren sowie die Verhältnisse der Maxima von Absorbanz und Anregung der NPLs und PDI-DC sind inklusive der relativen integralen Fluoreszenzintensitäten der NPL- und PDI-DC-Emissionen in Abbildung 3.19 dargestellt.

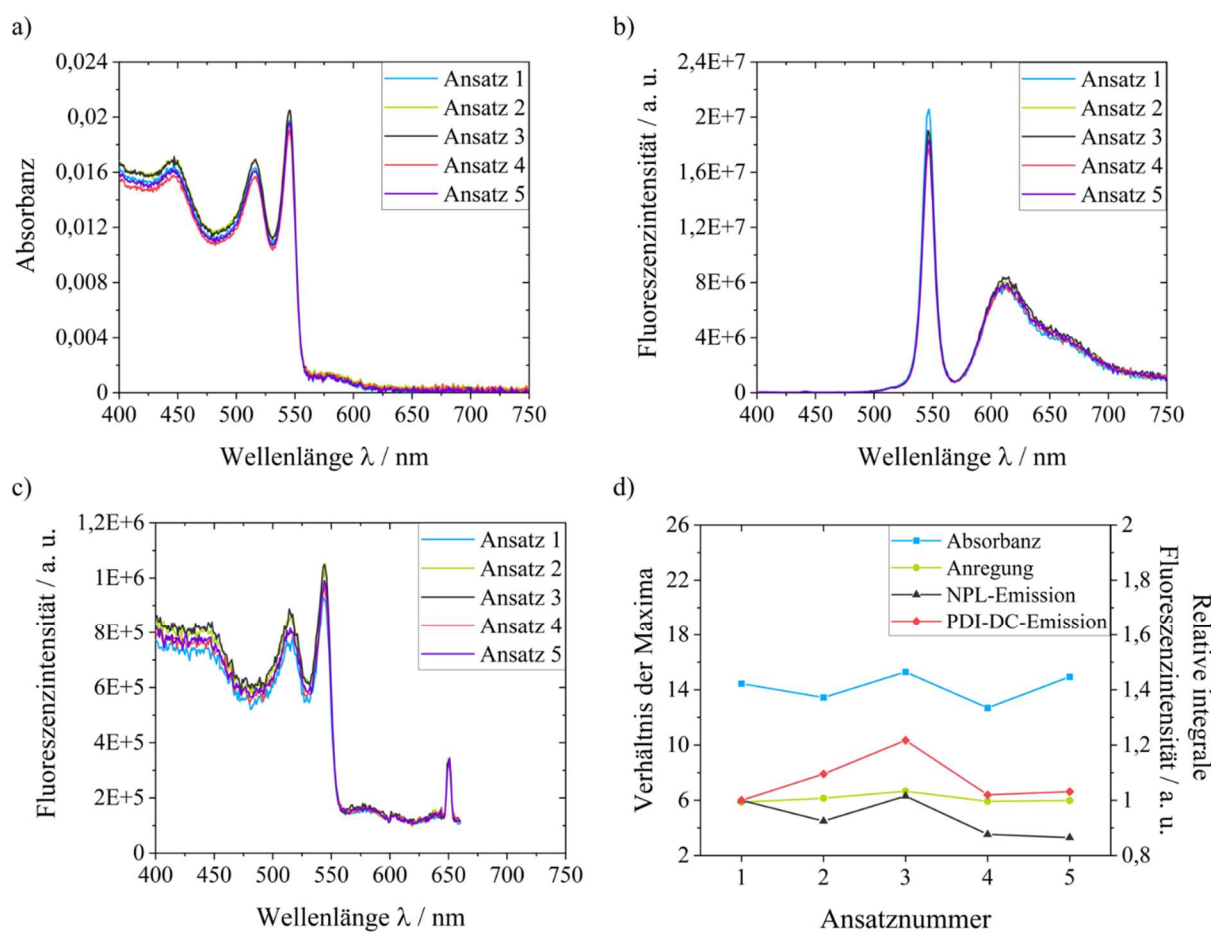


Abbildung 3.19: a) Absorptionsspektren, b) Emissionsspektren bei $\lambda_{exc} = 390$ nm und c) Anregungsspektren bei $\lambda_{det} = 650$ nm von PDI-DC-NPL-Komplexen (Testreihe-H) mit nominell 10 FS/NPL in Toluol. d) Verhältnisse der Maxima der Absorbanz (blau) und Anregung (grün) der NPLs und PDI-DC sowie die relativen integralen Fluoreszenzintensitäten der NPL- (schwarz) und PDI-DC-Emissionen (rot).

Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren der fünf Ansätze weisen für geringere nominelle Verhältnisse etwas größere Unterschiede auf als die Daten in Kapitel 3.2.1.5.1. Verhältnisse der Maxima der Anregungsspektren (Abb. 3.24 d)) sind auch hier konstant. Für die Maxima der Absorbanz schwanken die Werte geringfügig stärker, bewegen sich jedoch alle um einen Wert von etwa 14. Differenzen zwischen den Maximaverhältnissen von Absorbanz und Anregung können auch hier auf die anteilige Direktanregung von PDI-DC zurückgeführt werden.

Die relative integrale Fluoreszenzintensität schwankt für diese Ansätze von etwa 0,9 bis 1,2. Bei etwa gleicher Intensität der NPL-Emission von Ansatz 1 und 3 ist die PDI-DC-Emission von Ansatz 3 etwa 20 % höher. Die Betrachtung der Emissionsspektren in Abbildung 3.24 b) zeigt jedoch, dass die NPL-Emission für Ansatz 1 die höchste Intensität aufweist, weshalb an dieser Stelle eine unzureichende Anpassung an die Fluoreszenzemissionsbanden als Ursache angenommen werden kann. Die hier dargestellten Ergebnisse weisen folglich ebenso wie die Daten aus Kapitel 3.2.1.5.1 darauf hin, dass die entwickelte Methode reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Bei geringen FS/NPL-Verhältnissen nimmt jedoch der Einfluss des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses zu.

3.2.1.6 Fluoreszenzlebensdauern von PDI-DC-NPL-Komplexen

Der ET der NPLs auf PDI-DC geht neben veränderten Emissionsintensitäten ebenso mit einer Beeinflussung der Fluoreszenzlebenszeiten der NPLs einher. Zur Charakterisierung dieses Effektes erfolgten TCSPC-Messungen an einer Reihe von Komplexen sowie unmodifizierten NPLs und freiem FS. Für diese Experimente wurden die NPLs der Testreihe-I verwendet. Absorptions- und Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ von Testreihe-I sind in Abbildung 3.20 dargestellt.

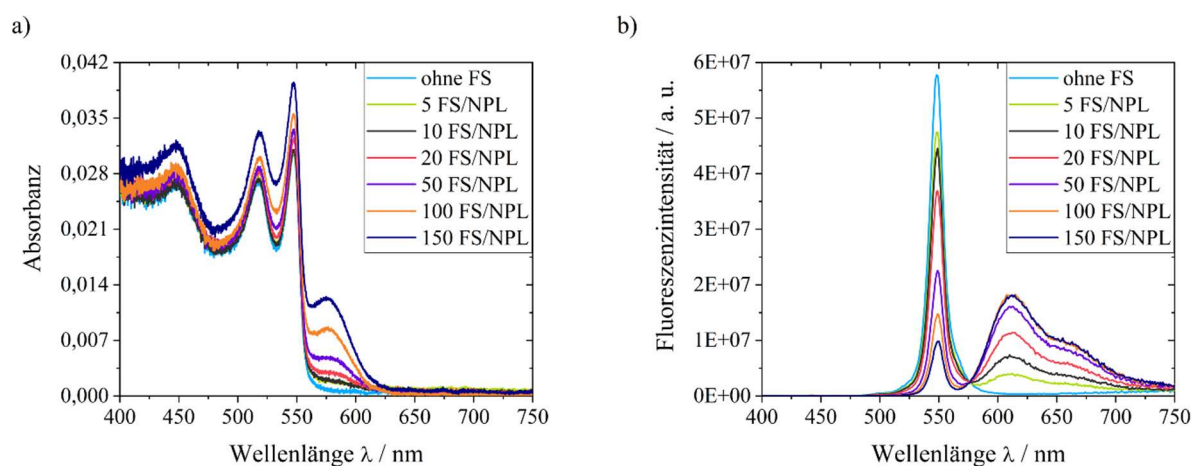


Abbildung 3.20: Spektren von PDI-DC-NPL-Komplexen (Testreihe-I) mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen in Toluol für die Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeiten. a) Absorptions- und b) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$.

Bedingt durch die hohe Anzahl an Proben und die Vielfalt an Messparametern, war eine Synthese der NPLs, Modifizierung mit PDI-DC, spektroskopische Untersuchungen und die TCSPC-Messungen zur Aufnahme der Fluoreszenzabklingkurven am selben Tag nicht möglich. Im Gegensatz zu den anderen Testreihen in Kapitel 3 erfolgte die Modifizierung mit PDI-DC erst einen Tag nach der Synthese der NPLs. Hier dargestellte Ergebnisse und Diskussionen sind bereits in ähnlicher Form in der Dissertation von M. Bauer aufgeführt. Dort wird der Einfluss des ETs auf die einzelnen Fluoreszenzlebenszeitkomponenten näher untersucht, während in diesem Kapitel nur auf die mittleren Lebenszeiten und Zusammenhänge dieser mit den FS-Konzentrationen eingegangen wird.

Eine Übersicht über die Anregungs- und Detektionswellenlängen ist in Abbildung 3.21 a) dargestellt. Die Anregung der FS-NPL-Komplexe erfolgte bei 370 nm (1, hoher Anteil NPL-Absorption, sehr geringer Anteil PDI-DC-Absorption), 475 nm (2, hoher Anteil NPL-Absorption, geringer Anteil PDI-DC-Absorption) und bei 575 nm (4, kein Anteil NPL-Absorption, hoher Anteil PDI-DC-Absorption). Als Detektionswellenlänge wurden sowohl 548 nm (3, Maximum NPL-Emission) als auch 614 nm (5, Maximum PDI-DC-Emission) gewählt. Alle Anregungen erfolgten bei einer Pulsrate von 1 MHz. Anpassungen an die Fluoreszenzzerfälle sind inklusive entsprechender Parameter im Anhang (Kap. 8.2, Abb. 8.27–8.31 und Tab. 8.2–8.6) aufgeführt. Normierte Fluoreszenzabklingkurven sind in Abbildung 3.21 b)–f) dargestellt. An alle Zerfälle wurden Exponentialfunktionen zur Ermittlung der Lebenszeitkomponenten und ihrer Amplituden angepasst. Aus den einzelnen Komponenten erfolgte die Bestimmung der mittleren amplitudengewichteten Lebenszeit. Die zugrundeliegenden Formeln sind Kapitel 5.2.3 zu entnehmen.

Die mittleren amplitudengewichteten Fluoreszenzlebenszeiten der NPL-Emission ($\lambda_{\text{det}} = 548 \text{ nm}$) sind Tabelle 3.6 zu entnehmen und unterscheiden sich für unmodifizierte NPLs je nach Anregungswellenlänge um $\sim 1 \text{ ns}$, wobei die Differenz mit steigender FS-Konzentration abnimmt. Eine Anpassung mit Hilfe von drei Exponentialfunktionen erwies sich als ausreichend um die Zerfälle für $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ zu beschreiben. Für die Zerfälle bei $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ eigneten sich hingegen vierfach-exponentielle Anpassungen besser. Die zusätzliche Lebenszeitkomponente bei $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ lässt sich womöglich mit dem höheren Signal-zu-Rauschen-Verhältnis erklären. Die Entstehung einer zusätzlichen Komponente bei größeren Anregungswellenlängen kann ausgeschlossen werden. Es handelt sich bei den Anpassungen lediglich um Modelle zur Abschätzung der Fluoreszenzlebenszeiten. In der Literatur können einzelne Komponenten keinen konkreten physikalischen Prozessen zugeordnet werden.^{158,234}

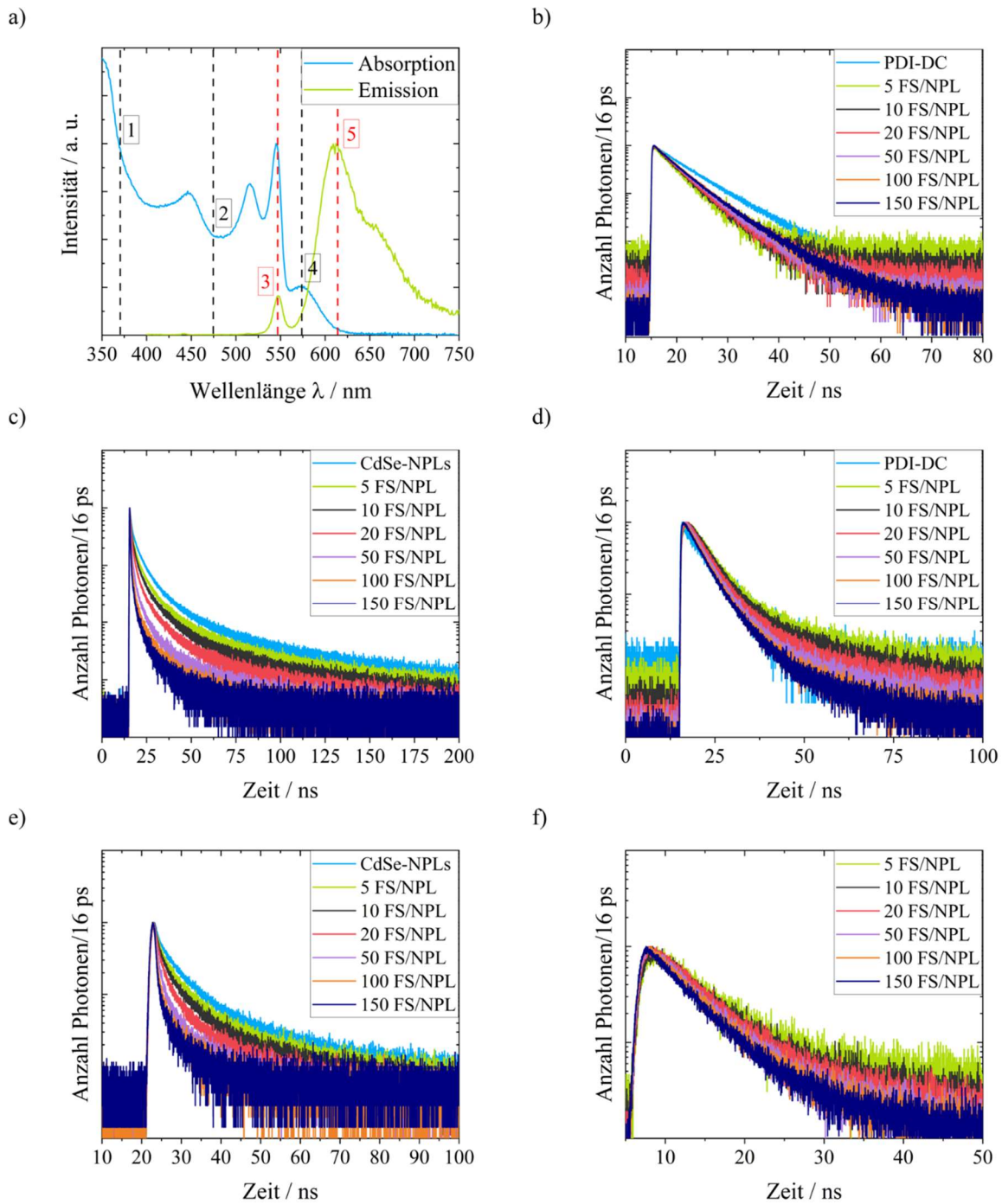


Abbildung 3.21: a) Beispielhaftes Absorptions- und Emissionsspektrum eines PDI-DC-NPL-Komplexes in Toluol. Schwarz-gestrichelte Linien entsprechen den Anregungswellenlängen und rot-gestrichelte den Detektionswellenlängen. Fluoreszenzabklingkurven der PDI-DC-NPL-Testreihe-I bei b) $\lambda_{\text{exc}} = 574 \text{ nm}$ / $\lambda_{\text{det}} = 614 \text{ nm}$, c) $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ / $\lambda_{\text{det}} = 548 \text{ nm}$, d) $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ / $\lambda_{\text{det}} = 614 \text{ nm}$, e) $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ / $\lambda_{\text{det}} = 548 \text{ nm}$ und f) $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ / $\lambda_{\text{det}} = 614 \text{ nm}$. Alle Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

Tabelle 3.6: Mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten der NPL-Emission der untersuchten Proben bei $\lambda_{\text{det}} = 548$ nm.

Probe	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$	
	$\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$
CdSe-NPLs	3,3	2,3
5 FS/NPL	2,4	1,6
10 FS/NPL	2,0	1,4
20 FS/NPL	1,4	1,0
50 FS/NPL	0,8	0,6
100 FS/NPL	0,4	0,4
150 FS/NPL	0,3	0,2

Mit 3,3 ns und 2,3 ns befinden sich die Lebenszeiten der unmodifizierten NPLs in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten.^{165,235} Durch die Modifizierung mit FS sinkt wie erwartet die mittlere Fluoreszenzlebenszeit der Komplexe, was durch die zusätzliche Depopulierung des angeregten Zustandes der NPLs über ET zu PDI-DC erklärt werden kann. Dabei wird der Effekt für beide Anregungswellenlängen deutlich. Für die höchsten Verhältnisse sinkt τ_{Mittel} um ca. 90 % von 3,3 ns auf 0,3 ns (370 nm) und von 2,3 ns auf 0,2 ns (475 nm).

Tabelle 3.7: Mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten und Anstiegszeiten der PDI-DC-Emission der untersuchten Proben bei $\lambda_{\text{det}} = 614$ nm.

Probe	$\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{exc}} = 574 \text{ nm}$
	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$	$\tau_{\text{Anstieg}} / \text{ps}$	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$	$\tau_{\text{Anstieg}} / \text{ps}$	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
PDI-DC	5,9	-	6,6	-	6,7
5 FS/NPL	6,3	850	6,4	830	4,3
10 FS/NPL	6,2	860	6,2	750	4,5
20 FS/NPL	5,8	780	5,8	650	4,6
50 FS/NPL	5,4	600	5,4	460	4,8
100 FS/NPL	5,3	450	5,3	310	5,1
150 FS/NPL	5,2	240	5,2	220	5,1

Die mittleren amplitudengewichteten Lebenszeiten der PDI-DC-Emission ($\lambda_{\text{det}} = 614 \text{ nm}$) sind Tabelle 3.7 zu entnehmen. Für $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ konnten kurzlebige Anstiegszeiten bestimmt werden, welche aus der Depopulation des angeregten Zustandes der NPLs in den angeregten Zustand von PDI-DC stammen. Lebenszeiten von PDI-DC weichen mit Werten von 5,9 ns (370 nm), 6,6 ns (475 nm) und 6,7 ns (574 nm) lediglich gering

voneinander ab. Die kürzere Lebenszeit für $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ kann durch das geringe Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, welches durch die geringe Absorption von PDI-DC bei dieser Wellenlänge bedingt wird, möglicherweise fehlerbehaftet sein. Diese geringe Abweichung kann eine Ursache für den Verlauf der mittleren Fluoreszenzlebenszeiten sein, welche bei $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ zuerst zunehmen, bevor sie wieder abnehmen ($5,9 \text{ ns} \rightarrow 6,3 \text{ ns} \rightarrow 5,2 \text{ ns}$). Mit steigendem FS/NPL-Verhältnis sinken die mittleren Lebenszeiten im Vergleich zum freien FS auf etwa $5,2 \text{ ns}$. Die direkte Anregung des PDI-DC im Komplex ergibt eine Reduktion von $\tau_{\text{Mittel}} = 6,3 \text{ ns}$ für freien FS auf $\tau_{\text{Mittel}} = 4,3 \text{ ns}$ für die Probe mit nominell 5 FS/NPL. Danach steigt τ_{Mittel} auf $5,1 \text{ ns}$ für die Probe mit nominell 150 FS/NPL an. Die Lebenszeiten für das höchste Verhältnis weisen für alle drei Anregungswellenlängen in etwa den gleichen Wert auf, wohingegen die Lebenszeiten für geringe Verhältnisse bei einer direkten Anregung deutliche Unterschiede zu der Anregung über ET aufzeigen. Zur Untersuchung dieses widersprüchlichen Verhaltens wären weitere Experimente notwendig. Ein veränderter Einfluss der Umgebung durch die Anbindung an CdSe-NPLs, welcher sich bei direkter Anregung auf die Lebenszeiten von PDI-DC auswirkt mag womöglich ein Grund hierfür sein.

Die Anstiegszeiten sinken wie erwartet mit steigender FS-Konzentration von 850 ps (370 nm) und 830 ps (475 nm) auf 240 ps (370 nm) und 220 ps (475 nm). Während für $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ eine stetige Abnahme zu beobachten ist, bleibt die Anstiegszeit für $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ vorerst unverändert, gleicht sich im Verlauf der Testreihe allerdings den Werten bei einer Anregung mit 475 nm an. Hierbei handelt es sich jedoch um geringe Diskrepanzen, welche unter anderem auf die geringe Signalintensität bei kleinen FS/NPL-Verhältnissen zurückgeführt werden können.

Eine Stern-Volmer-Analyse stellt allgemein den Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzlebenszeit oder ausgelöschter Fluoreszenzintensität eines fluoreszierenden Stoffes und der Konzentration eines fluoreszenzauslöschenden Stoffes dar. In diesem konkreten Fall handelt es sich bei der Konzentration des fluoreszenzauslöschenden Stoffes um die FS/NPL-Verhältnisse, welche im Verlauf der Testreihe zunehmen. PDI-DC fungiert in diesem Fall als Akzeptor beim ET, wodurch es zur Fluoreszenzauslöschung der CdSe-NPLs kommt. Dieser Zusammenhang kann grafisch dargestellt werden und folgt aus mathematischer Sicht dabei Gleichung 3.4.

$$\frac{F_D}{F_{DA}} = 1 + K_{SV} * \frac{FS}{NPL} \quad (3.4)$$

K_{SV} stellt dabei die Stern-Volmer-Konstante dar, F_D die Fläche des Donors in Abwesenheit des Akzeptors und F_{DA} Fläche des Donors in Anwesenheit des Akzeptors. Analog zu dem über die Emissionsflächen dargestellten Zusammenhang kann dieser über die Fluoreszenzlebenszeit des Donors in Abwesenheit des Akzeptors (τ_D) und in Anwesenheit dessen (τ_{DA}) mittels Gleichung 3.5 berechnet werden.

$$\frac{\tau_D}{\tau_{DA}} = 1 + K_{SV} * \frac{FS}{NPL} \quad (3.5)$$

Die Auftragungen wurden sowohl für die nominellen als auch für die berechneten FS/NPL-Verhältnisse durchgeführt (vgl. Abb. 3.22). Verhältnisse von Emissionsflächen und Lebenszeiten lassen sich gut über lineare Anpassungen beschreiben (vgl. Tab. 3.8), wohingegen in Experimenten mit sphärischen QDs als Donorsystem ein Zusammenhang erkannt wurde, welcher eindeutig nicht linear ist.¹⁹⁴ Aufgrund von anderen Geometrien des PDI-DC auf sphärischen und planaren NPs und der großen Differenz an FS/NPL sind hier jedoch durchaus Unterschiede denkbar. Die Steigungen der Geraden liegen zwischen 0,047 und 0,063 und damit alle in der gleichen Größenordnung. Nominelle Verhältnisse können geringfügig besser mit linearen Modellen angepasst werden als berechnete.

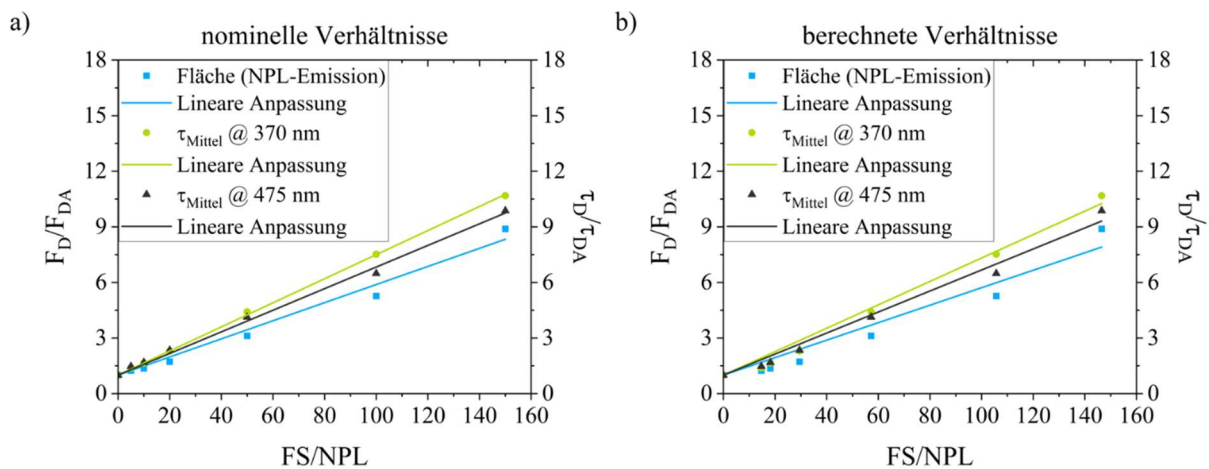


Abbildung 3.22: Stern-Volmer-Auftragungen der NPL-Emissionsbanden (blau), der mittleren Lebenszeiten bei $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm} / \lambda_{det} = 548 \text{ nm}$ (grün) und $\lambda_{exc} = 475 \text{ nm} / \lambda_{det} = 548 \text{ nm}$ (schwarz) für die a) nominellen FS/NPL-Verhältnisse und b) berechneten FS/NPL-Verhältnisse der PDI-DC-NPL-Komplexe (Testreihe-I).

Tabelle 3.8: Ergebnisse der linearen Anpassungen der Stern-Volmer-Auftragungen aus Abbildung 3.22.

Auftragung	Nominelle Verhältnisse		Berechnete Verhältnisse	
	Steigung	R ²	Steigung	R ²
Flächen	0,049	0,993	0,047	0,978
$\tau_{\text{Mittel @ 370 nm}}$	0,065	0,999	0,063	0,995
$\tau_{\text{Mittel @ 475 nm}}$	0,058	0,999	0,057	0,994

3.2.1.7 Vergleich der verschiedenen Testreihen

An dieser Stelle soll ein Vergleich der einzelnen Testreihen untereinander stattfinden. Behandelt werden hierbei ausschließlich die Testreihen, für welche alle FS/NPL-Verhältnisse angesetzt wurden und für die eine spektroskopische Charakterisierung vor der

Weiterverwendung erfolgte. Explizit handelt es sich hierbei um Testreihe-A, Testreihe-E, Testreihe-F und Testreihe-I (vgl. Tab. 3.3).

3.2.1.7.1 Försterradius und ET-Effizienzen

Unter der Annahme, dass es sich beim untersuchten ET um FRET handelt, wird die Berechnung des Försterradius am Beispiel von Testreihe-A durchgeführt. Anhand des Emissionsspektrums der in Abbildung 3.8 b) gezeigten Referenzprobe ohne FS wird das spektrale Überlappintegral mit dem in Abbildung 3.5 dargestellten Absorptionsspektrums von PDI-DC bestimmt. Das Emissionsspektrum der NPLs wird für die Berechnung des Überlappintegrals auf eine Fläche von 1 normiert und für PDI-DC wird der molare Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen (vgl. Abb. 3.23 a)). Nach Gleichung 1.4 wird folgendes Überlappintegral erhalten:

$$J = 1,8445 * 10^{15} \frac{nm^4}{M * cm}$$

Durch die Bestimmung des Überlappintegrals kann anschließend mit Hilfe von Gleichung 1.3 der Försterradius der in Abbildung 3.8 gezeigten FS-NPL-Komplexe in Abhängigkeit des Orientierungsfaktors κ^2 berechnet werden. Die für die Berechnung verwendete QY der NPLs wurde zu 28 % bestimmt (vgl. Tab. 3.3). Der Brechungsindex von Toluol beträgt 1,497. Somit ergibt sich nach Gleichung 1.3:

$$R_0(\kappa^2) = \sqrt[6]{9,0345 * 10^3 * nm^6 * \kappa^2} = 4,564 nm * \sqrt[6]{\kappa^2}$$

Die genaue Orientierung der FS-Moleküle auf der Oberfläche der NPLs ist nicht bekannt, weshalb in Abbildung 3.23 b) der grafische Zusammenhang zwischen κ^2 und dem Försterradius R_0 aufgeführt ist.

Das Übergangsdipolmoment der Absorption von PDI-DC verläuft entlang der langen Molekülachse²³⁶ während das Übergangsdipolmoment der Emission der NPLs planar innerhalb ihrer Grundfläche orientiert ist.¹⁵⁷ Eine senkrechte Ausrichtung der FS-Moleküle auf der NPL-Oberfläche ($\kappa^2 = 0$) würde folglich keinen ET zulassen. Eine Verkippung der FS-Moleküle ist mit einer Zunahme des Försterradius verbunden, welcher bei einer kollinearen Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zur NPL-Oberfläche ($\kappa^2 = 4$) etwa 5,7 nm entsprechen würde. Die Struktur von PDI-DC (vgl. Abb. 3.5) weist zwischen den Carboxylgruppen und dem Imidstickstoff einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff auf, womit eine Verkippbarkeit des Grundgerüsts in Bezug zu der Oberfläche der NPLs verbunden ist. Eine senkrechte Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zueinander erscheint daher unwahrscheinlich. Eine kollineare Ausrichtung der Übergangsdipolmomente wäre nur im Fall einer Anbindung von PDI-DC an die seitlichen Facetten gegeben inklusive der Annahme, dass es entlang der langen Molekülachse zu keiner Verkippung kommt. Die Anbindung an die seitlichen Facetten wird als

Möglichkeit in Betracht gezogen, erscheint aus statistischen Gründen unter Einbezug der deutlich größeren Grundfläche jedoch unwahrscheinlicher.

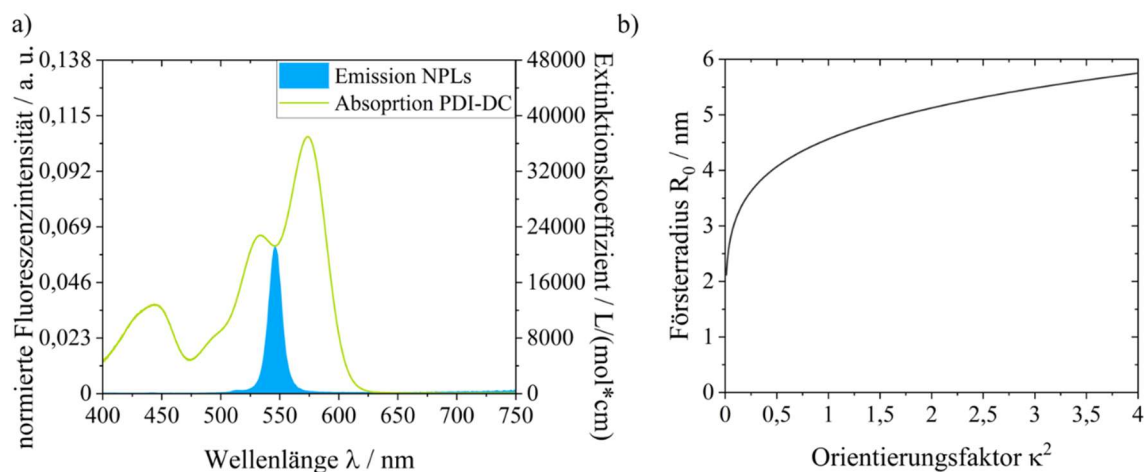


Abbildung 3.23: a) Normiertes Emissionsspektrum von 5 MLs CdSe-NPLs (blau) und Extinktionskoeffizient von PDI-DC (grün) in Toluol. b) Försterradius R_0 in Abhängigkeit des Orientierungsfaktors κ^2 .

In der Dissertation von M. Bauer wurde eine Reihe theoretischer Berechnungen zum Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment der Absorption von PDI-DC und dem Übergangsdipolmoment der Emission von CdSe-NPLs durchgeführt. Es wurde ein Winkel von $\sim 35^\circ$ berechnet, welcher als mittlere Orientierung mehrerer FS auf der NPL-Oberfläche zu interpretieren ist. Unter Berücksichtigung eines Modells zur relativen Lage der Verbindungsachsen der Übergangsdipolmomente zueinander wurde anhand dieses Winkels κ^2 zu 2,7 bestimmt. Aus diesem Wert ergibt sich anhand des Verlaufes der Abhängigkeit des Försterradius von κ^2 (vgl. Abb. 3.23 b)) der hier vorgestellten Testreihe-A ein Försterradius von $R_0 = 5,4$ nm.

Als Nächstes sollen die ET-Effizienzen von Testreihe-A, Testreihe-E, Testreihe-F und Testreihe-I untereinander verglichen werden. Die Erhöhung der FS/NPL-Verhältnisse sollte mit einem Anstieg der ET-Effizienz aufgrund steigender Akzeptorkonzentration verbunden sein. Zur Berechnung wurden zwei Methoden verwendet. Mit Hilfe von Gleichung 1.6 lässt sich $E_{ET,F}$ über die Flächenverhältnisse der Donoremission bei An- und Abwesenheit des Akzeptors berechnen. Die berechneten ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ sind in Tabelle 3.9 aufgelistet. Testreihe-A, Testreihe-E und Testreihe-F weisen ET-Effizienzen auf, welche in guter Übereinstimmung innerhalb der gleichen nominellen Verhältnisse sind. Geringfügige Abweichungen sind hier vor allem bei geringen FS-Konzentrationen zu beobachten. Testreihe-I hingegen weist kleinere Werte für $E_{ET,F}$ auf, wobei die Abweichungen erneut bei geringen FS/NPL-Verhältnissen stärker ausfallen.

Tabelle 3.9: Über die Auslöschung der Donoremission berechnete ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ der einzelnen Ansätze von Testreihe-A, Testreihe-E, Testreihe-F und Testreihe-I.

Nominelles Verhältnis	$E_{ET,F}$			
	Testreihe-A	Testreihe-E	Testreihe-F	Testreihe-I
5 FS/NPL	0,52	0,45	0,53	0,27
10 FS/NPL	0,69	0,64	0,74	0,36
20 FS/NPL	0,82	0,79	0,83	0,50
50 FS/NPL	0,91	0,91	0,92	0,72
100 FS/NPL	0,96	0,96	0,96	0,83
150 FS/NPL	0,98	0,98	0,98	0,89

Zur besseren Veranschaulichung sind die ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ in Abhängigkeit des FS/NPL-Verhältnisses in Abbildung 3.24 grafisch dargestellt. Um Unterschiede durch Abweichungen in ermittelten FS-Konzentrationen auszuschließen, sind sowohl die nominellen als auch die berechneten Verhältnisse aufgetragen. Die ET-Effizienzen steigen in allen Fällen deutlich an und erreichen ein Maximum im Bereich von 0,89–0,98 für die höchsten FS/NPL-Verhältnisse. Eine Erklärung für den weniger starken Anstieg für Testreihe-I findet sich in der Probenpräparation. Die Anbindung von PDI-DC erfolgte im Fall von Testreihe-I erst einen Tag nach der Synthese der NPLs. Zu diesem Zeitpunkt hat die NPL-Probe bereits eine Reduktion der Emission erfahren, welche auf Alterungsprozesse durch Lagerung (vgl. Kap. 3.2.1.2) zurückgeführt werden kann. Eine geringere Fläche F_D der Referenzprobe bedingt in Gleichung 1.6 kleinere Werte für $E_{ET,F}$.

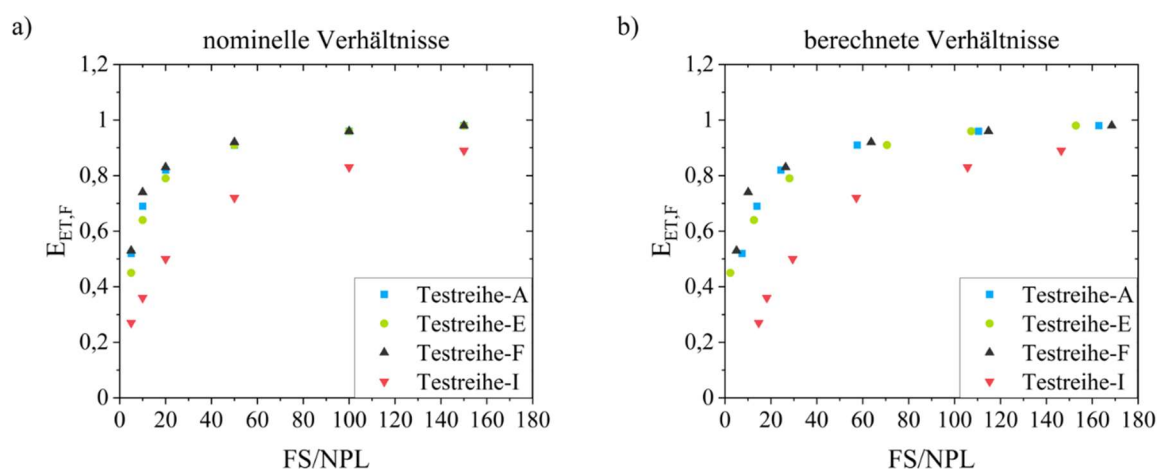


Abbildung 3.24: Über die Auslöschung der Donoremission berechnete ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ von Testreihe-A, Testreihe-E, Testreihe-F und Testreihe-I in Abhängigkeit der a) nominellen und b) berechneten FS/NPL-Verhältnisse.

Analog zu Gleichung 1.6 kann mittels Gleichung 1.7 $E_{ET,\tau}$ über die mittleren Fluoreszenzlebenszeiten des Donors in Ab- und in Anwesenheit des Akzeptors bestimmt werden. Berechnungen von $E_{ET,\tau}$ -Werten erfolgten ausschließlich für Testreihe-I. Die Werte sind denen von $E_{ET,F}$ von Testreihe-I in Tabelle 3.10 gegenübergestellt und sind innerhalb der nominellen Verhältnisse in guter Übereinstimmung. Hiermit wird bestätigt, dass es sich bei den Abweichungen der Werte von $E_{ET,F}$ von Testreihe-I zu Testreihe-A, Testreihe-E und Testreihe-F nicht um Ausreißer handelt. Ein potenzieller Erklärungsansatz hierfür stellt erneut der Alterungsprozess der NPLs, an welche die Anbindung im Fall von Testreihe-I stattfand, dar. Der Alterungsprozess zeigte womöglich ebenso Auswirkungen auf die Fluoreszenzlebenszeiten, wobei ein direkter Zusammenhang jedoch nicht bekannt ist. Interessant wäre daher noch die Herstellung einer weiteren Testreihe. Hierbei sollte die Anbindung von PDI-DC an die NPLs direkt nach der Synthese stattfinden, worauf TCSPC-Messungen erfolgen. Hierdurch können Einflüsse des Alterungsprozesses auf die Fluoreszenzlebenszeiten untersucht werden.

Tabelle 3.10: $E_{ET,F}$ und $E_{ET,\tau}$ der einzelnen Ansätze von Testreihe-I. $E_{ET,\tau}$ wurde sowohl für die mittleren Fluoreszenzlebenszeiten nach der Anregung bei $\lambda_{exc} = 370$ nm als auch bei $\lambda_{exc} = 475$ nm bestimmt.

Nominelles Verhältnis	$E_{ET,F}$	$E_{ET,\tau}$ (370 nm)	$E_{ET,\tau}$ (475 nm)
5 FS/NPL	0,27	0,27	0,30
10 FS/NPL	0,36	0,39	0,39
20 FS/NPL	0,50	0,58	0,57
50 FS/NPL	0,72	0,76	0,74
100 FS/NPL	0,83	0,88	0,83
150 FS/NPL	0,89	0,91	0,91

3.2.1.7.2 Akzeptoremission

In der Diskussion der Emissionsspektren von Testreihe-A in Kapitel 3.2.1.1 wurde die Abnahme der PDI-DC-Emission der Probe mit nominell 150 FS/NPL im Vergleich zur Probe mit 100 FS/NPL beschrieben. Mit steigender FS-Konzentration und abnehmender NPL-Emission sollte ebenso die PDI-DC-Emission zunehmen. Als mögliche Ursachen hierfür wurden freie FS-Moleküle in Lösung bereits in Kapitel 3.2.1.4 ausgeschlossen. Eine weitere Erklärung dieser Beobachtung wäre homo-ET zwischen benachbarten FS-Molekülen durch Platzmangel auf der NPL-Oberfläche, was zur Selbstauslöschung der Akzeptoremission führen würde.¹⁶⁵ Dieses Verhalten konnte in allen bisher vorgestellten Testreihen beobachtet werden. Es sollen daher die Belegungsdichten der FS-Moleküle auf den NPL-Oberflächen genauer begutachtet werden. PDI-DC wurde in diesem Berechnungsmodell analog zu der Dissertation

von T. Ren als Zylinder mit einer Breite von 1,5 nm angenommen.²²² Ein PDI-DC-Molekül benötigt somit einen Platz von ca. 1,77 nm². Bei der Berechnung der maximalen Belegungsdichten wurden die seitlichen Facetten der NPLs, an welche eine Anbindung theoretisch ebenfalls stattfinden kann, nicht berücksichtigt. In Tabelle 3.11 sind die mittleren Flächen der jeweiligen NPLs der vier Testreihen aufgeführt. Ebenso wird die maximale Belegungsdichte an PDI-DC-Molekülen auf den NPLs den berechneten FS/NPL-Verhältnissen der jeweiligen Proben mit nominell 150 FS/NPL gegenübergestellt. Die maximale Belegungsdichte wurde für keine Probe erreicht, wobei die berechneten Verhältnisse von Testreihe-E und Testreihe-F dieser bereits nahegekommen sind. Unter Berücksichtigung von Testreihe-A und Testreihe-I erscheint homo-ET und die daraus folgende Selbstausschöpfung der Akzeptoremission bedingt durch Platzmangel jedoch unwahrscheinlich. Geringe Einflüsse durch homo-ET können jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Tabelle 3.11: Flächen der jeweiligen NPLs der vier Testreihen sowie das berechnete FS/NPL-Verhältnis der Proben mit nominell 150 FS/NPL und der maximalen theoretischen Belegungsdichte.

Bezeichnung	Fläche / nm ²	Maximales FS/NPL-Verhältnis (gemessen)	Maximales FS/NPL-Verhältnis (theoretisch)
Testreihe-A	202,1	162,9	228
Testreihe-E	152,2	152,9	172
Testreihe-F	165,2	168,5	186
Testreihe-I	198,4	146,5	224

Neben der Betrachtung der Auslöschung der Donoremission in Kapitel 3.2.1.7.1 soll die Zunahme der Akzeptoremission für die vier Testreihen genauer betrachtet werden. Diese zeigen neben der unterschiedlich starken Auslöschung der NPL-Emission mit erhöhter FS-Konzentration ebenfalls eine unterschiedliche Entwicklung in der Intensitätszunahme der PDI-DC-Emission. Findet ET von Donor auf Akzeptor statt, so wird die Emission des Donors ausgelöscht, während die des Akzeptors zunimmt. Bedingt durch die höhere QY von PDI-DC (86 %, vgl. Tab. 3.1) gegenüber den NPLs, sollte die Intensität der PDI-DC-Emission stärker zunehmen als die der NPL-Emission abnimmt. Unterschiede in den QYs der NPLs, welche durch unterschiedliche zugrundeliegende NPLs der Testreihen (vgl. Tab. 3.3) verursacht werden, stellen eine mögliche Erklärung für die beobachteten Abweichungen dar. Durch Kombination der QY des freien FS in Toluol mit denen der jeweiligen NPL-Referenzsysteme ohne FS wird mittels Gleichung 3.6 für jede Testreihe ein Faktor berechnet, mit welchem die Fläche der PDI-DC-Emission (F_{FS}) theoretisch zunehmen sollte, während ein bestimmter Anteil der NPL-Emission (F_{NPL}) ausgelöscht wird.

$$\text{Theoretische Zunahme des Flächenverhältnisses} = \frac{QY_{FS}}{QY_{NPL}} \quad (3.6)$$

Die errechneten Flächenverhältnisse F_{FS}/F_{NPL} sind mit den theoretischen Werten, welche mittels Gleichung 3.6 berechnet wurden, für die vier Testreihen in Tabelle 3.12 dargestellt. Sämtliche Werte liegen in einem Bereich von 1,0–1,7 und damit in der gleichen Größenordnung, jedoch signifikant von ihren jeweiligen theoretischen Werten entfernt. ET von den NPLs auf den FS kann beobachtet werden und mit Flächenverhältnissen $F_{FS}/F_{NPL} \geq 1,0$ ist eine stärkere Zunahme der PDI-DC-Emission als eine Auslöschung der NPL-Emission (Ausnahme: Probe mit nominell 150 FS/NPL, Testreihe-E) verbunden. Die Zunahme der Fläche fällt jedoch teilweise um einen Faktor > 2 zu gering aus, weshalb an dieser Stelle noch andere Prozesse eine ausschlaggebende Rolle spielen müssen. Eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen wäre eine veränderte QY von Donor und Akzeptor durch veränderte Umgebungen nach der Anbindung.

Tabelle 3.12: Verhältnis der Flächen zwischen gelöschter NPL-Emission und erzeugter PDI-DC-Emission der einzelnen Testreihen in Abhängigkeit ihrer nominellen und berechneten FS/NPL-Verhältnisse.

Nominell	Testreihe-A		Testreihe-E		Testreihe-F		Testreihe-I	
	Berechnet	F_{FS}/F_{NPL}	Berechnet	F_{FS}/F_{NPL}	Berechnet	F_{FS}/F_{NPL}	Berechnet	F_{FS}/F_{NPL}
5	7,4	1,3	2,3	1,2	5,0	1,5	14,7	1,2
10	13,9	1,3	12,6	1,3	10,1	1,2	18,2	1,7
20	24,3	1,3	28,1	1,3	26,4	1,6	29,5	1,7
50	57,6	1,4	70,6	1,3	63,7	1,6	57,2	1,5
100	110,5	1,4	107,3	1,3	114,8	1,5	105,7	1,5
150	162,9	1,2	152,9	1,0	168,5	1,4	146,5	1,4
Theorie		3,1		2,5		3,1		2,5

3.2.2 Anbindung von PDI-C an 5 MLs CdSe-NPLs und spektrale Charakterisierung

Als weiterer FS zur Anbindung an 5 MLs CdSe-NPLs wurde PDI-C verwendet. Hier befindet sich lediglich eine Carboxylgruppe im Molekül. Von größerer Bedeutung ist jedoch, dass durch den veränderten Linker zwischen Imidstickstoff und Ankergruppe die Flexibilität der Position des Grundgerüsts zur NPL-Oberfläche eingeschränkt wird. PDI-DC verfügt über einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff am Imidstickstoff, womit eine erhöhte Flexibilität der Position des Grundgerüsts im Vergleich zu PDI-C verbunden ist. Diese Differenzen sollten Auswirkungen auf die ET-Effizienz haben, weshalb eine spektroskopische Untersuchung einer Testreihe unter Verwendung von PDI-C erfolgte und die spektralen Charakteristika anschließend mit denen von Testreihe-A aus Kapitel 3.2.1.1 verglichen wurden.

Die Anbindung von PDI-C erfolgte analog zu der PDI-DC-Modifikation, welche in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde. Sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektrum der zugrundeliegenden NPLs sind inklusive einer TEM-Aufnahme mit entsprechendem Histogramm dem Anhang (Kap. 8.2, Abb. 8.32) zu entnehmen.

Wie auch für die PDI-DC-Anbindung steigt die Absorbanz im Bereich des Maximums der PDI-C-Absorption (~ 574 nm) mit steigendem FS/NPL-Verhältnis (vgl. Abb. 3.25). Ebenso steigt die Absorbanz im Bereich der NPL-Absorption bedingt durch einen geringen Anteil an PDI-C-Absorption, welche in diesem Bereich stattfindet. Eine Anregung der Komplexe bei $\lambda_{exc} = 390$ nm zeigt den erwarteten Trend, welcher sich in einer kontinuierlichen Reduktion des NPL-Signals und einer stetigen Zunahme des PDI-C-Signals äußert. Dieser Trend wurde bereits für die PDI-DC-Testreihen erwartet, konnte jedoch wie in Kapitel 3.2.1.7.2 beschrieben, nicht beobachtet werden. Dort wird das maximale FS-Fluoreszenzsignal bei einem Verhältnis von 100 FS/NPL erhalten, wonach wieder eine Reduzierung erfolgte (vgl. Abb. 3.8). Die direkte Anregung von PDI-C bei $\lambda_{exc} = 570$ nm zeigt einen kontinuierlichen Anstieg des Signals mit zunehmender FS-Konzentration und bestätigt somit ebenfalls die Erwartungen. Anregungsspektren bei $\lambda_{det} = 650$ nm weisen eine hohe Ähnlichkeit zu den entsprechenden Absorptionsspektren auf, was auf eine Generierung des Emissionssignals durch ET hinweist. Im Fall des Anregungsspektrums für die Referenz ohne FS wird ein wenig intensives Signal detektiert. Dies konnte in vorherigen Testreihen nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 3.8) und ist auf die Verwendung eines anderen Spektrometers mit höherer Empfindlichkeit zurückzuführen.

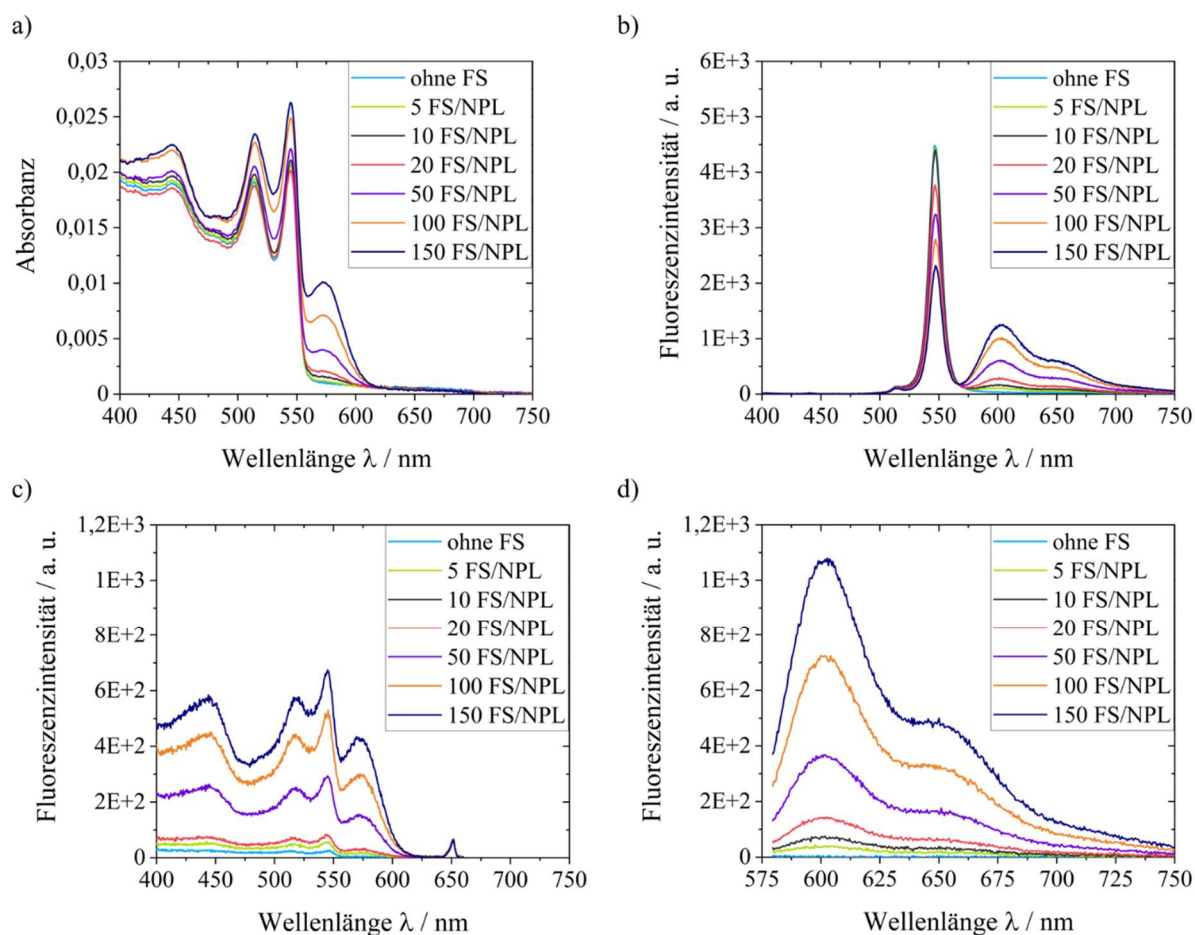


Abbildung 3.25: Spektren von PDI-C-NPL-Komplexen mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen in Toluol. a) Absorptionsspektren, b) Emissionsspektren bei $\lambda_{exc} = 390$ nm, c) Anregungsspektren bei $\lambda_{det} = 650$ nm und d) Emissionsspektren bei $\lambda_{exc} = 570$ nm.

Tabelle 3.13: Über die Absorbanz der entsprechenden Maxima errechnete Verhältnisse von PDI-C zu NPLs der verschiedenen Ansätze als Vergleich zu den nominellen Verhältnissen.

FS/NPL-Verhältnis	
nominell	berechnet
0	0,0
5	3,6
10	9,3
20	16,6
50	46,4
100	95,8
150	142,0

Die Berechnung der FS/NPL-Verhältnisse (vgl. Tab. 3.13) erfolgte analog zu Kapitel 3.2.1.1 über das Maximum der NPL-Absorption bei ~ 545 nm und das Maximum der FS-Absorption bei ~ 574 nm. Der aus der lateralen Fläche abgeschätzte Extinktionskoeffizient der

zugrundeliegenden NPLs beträgt $1,05 \cdot 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Die berechneten Verhältnisse liegen in allen Fällen geringfügig unter den nominellen Werten.

Über die Flächen der Emissionsbanden können analog zur Vorgehensweise in Kapitel 3.2.1.1 die QYs der einzelnen Komponenten bestimmt werden (vgl. Tab. 3.14). Es handelt sich bei den angegebenen QYs nicht um absolute Werte, sondern um Anteile an der Gesamt-QY, bei der es sich um einen absoluten Wert handelt. Die Berechnung der QYs erlaubt erneut die Betrachtung des Verlaufes der NPL- sowie der PDI-C-Emission. Eine reine Betrachtung der Flächen ist auch hier aufgrund geringfügig unterschiedlicher Absorbanzen der Ansätze bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ womöglich fehlerbehaftet. Die QYs der NPLs als Donorsystem nimmt mit steigender FS-Konzentration entsprechend den Erwartungen ab, wohingegen die der PDI-C-Emission kontinuierlich zunimmt. Ansätze mit FS weisen im Vergleich zur Referenz höhere Gesamt-QYs auf. Dies wurde im Fall der PDI-DC-Anbindung auf die höhere QY des Akzeptors gegenüber der des Donors zurückgeführt. PDI-C weist wie PDI-DC eine höhere QY als die NPL-Referenz auf (vgl. Tab. 3.1 und 3.2), weshalb auch hier ein Anstieg der QYs der Ansätze mit FS erwartet wurde.

Tabelle 3.14: QYs der PDI-C-NPL-Komplexe. Die QYs der einzelnen Komponenten sind keine absoluten Werte, sondern stellen die Anteile der Gesamt-QY dar, bei der es sich um einen absoluten Wert handelt.

Ansatz	Bande	QY / % (Einzel)	QY / % (Gesamt)
Referenz	NPL	54	54
5 FS/NPL	NPL	52	55
	PDI-C	3	
10 FS/NPL	NPL	51	58
	PDI-C	6	
20 FS/NPL	NPL	47	60
	PDI-C	13	
50 FS/NPL	NPL	34	62
	PDI-C	28	
100 FS/NPL	NPL	29	75
	PDI-C	46	
150 FS/NPL	NPL	24	83
	PDI-C	59	

Als Nächstes sollen analog zu Kapitel 3.2.1.7.1 die ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ der Testreihe mit PDI-C berechnet werden. Zum Vergleich beider FS-Akzeptoren, PDI-DC und PDI-C, werden

die ermittelten Werte denen von Testreihe-A der PDI-DC-Anbindung gegenübergestellt (vgl. Tab. 3.15). Für die PDI-DC-Anbindung wurden deutlich höhere ET-Effizienzen ermittelt.

Tabelle 3.15: Über die Auslöschung der Donoremission berechnete ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ der einzelnen Ansätze der PDI-C-Testreihe und der PDI-DC-Testreihe-A.

Nominelles Verhältnis	$E_{ET,F}$	
	PDI-C	PDI-DC
5 FS/NPL	0,02	0,52
10 FS/NPL	0,03	0,69
20 FS/NPL	0,17	0,82
50 FS/NPL	0,29	0,91
100 FS/NPL	0,41	0,96
150 FS/NPL	0,53	0,98

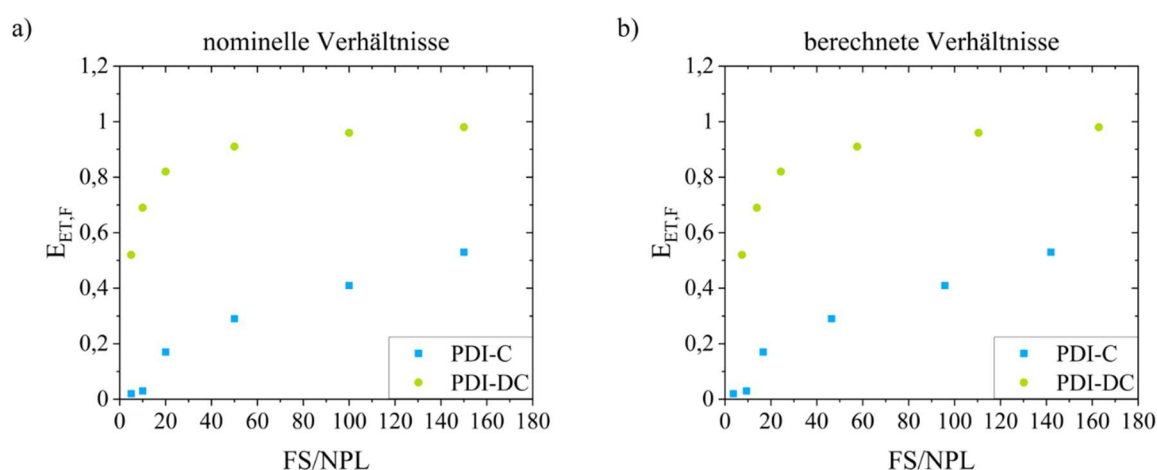


Abbildung 3.26: Über die Auslöschung der Donoremission berechnete ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ der PDI-C-Testreihe und der PDI-DC-Testreihe-A in Abhängigkeit der a) nominellen und b) berechneten FS/NPL-Verhältnisse.

Zur besseren Veranschaulichung sind die ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ in Abhängigkeit des FS/NPL-Verhältnisses in Abbildung 3.26 grafisch dargestellt. Um Unterschiede durch Abweichungen in ermittelten FS-Konzentrationen auszuschließen, sind sowohl die nominellen als auch die berechneten Verhältnisse aufgetragen. Die Auftragungen zeigen eine deutlich schnellere Zunahme von $E_{ET,F}$ mit steigender FS-Konzentration im Fall der PDI-DC-Anbindung. Unter Verwendung von PDI-C wird $E_{ET,F} = 0,53$ für die Probe mit 150 FS/NPL erhalten. Eine vergleichbare ET-Effizienz wird bei der Anbindung von PDI-DC bereits bei 5 FS/NPL erzielt. Diese Beobachtung bekräftigt die Annahme, dass der ET im Fall von PDI-C als Akzeptor aufgrund der geringeren Flexibilität der Lage des Grundgerüsts zur NPL-Oberfläche weniger effizient ist. Der Unterschied zwischen PDI-C und PDI-DC liegt somit in dem Linker zwischen dem Grundgerüst und der Ankergruppe. Am

Imidstickstoff-benachbartem Kohlenstoff in PDI-C liegt sp^2 -Hybridisierung vor während an analoger Position in PDI-DC der Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert ist. In beiden Fällen ist eine freie Drehbarkeit zwischen Imidstickstoff und dem entsprechenden Kohlenstoffatom gegeben, jedoch wird für PDI-C durch die zusätzliche π -Bindung zum nächsten Kohlenstoff die Verkipfung des Grundgerüsts relativ zur NPL-Oberfläche eingeschränkt. Damit verbunden ist eine senkrechttere Ausrichtung von PDI-C auf der Oberfläche und damit eine senkrechttere Ausrichtung der Übergangsdipolmomente der Emission des Donors und der Absorption des Akzeptors zueinander. Dies ist mit einer Reduktion von κ^2 verbunden (vgl. Abb. 3.23 b)) und führt somit zu reduzierten ET-Effizienzen.

3.2.3 Anbindung von PDI-DC an CdSe/ZnS-NPLs und spektrale Charakterisierung

Als weiteres Donorsystem für ET-Prozesse basierend auf NPLs und PDI-DC wurden 4 MLs CdSe-NPLs gewählt, auf welche anschließend eine ZnS-Passivierungsschicht aufgetragen wurde. Hiermit ist nicht nur der Wechsel der Metallionen auf der Oberfläche der NPLs verbunden, an welche die Carboxylgruppen der verwendeten FS-Moleküle anbinden. Die Auftragung von ZnS auf die Oberfläche der NPLs führt ebenso zu einer Abstandserhöhung zu dem im Kern bzw. in der kernnahen Region lokalisierten Exziton, womit eine Abnahme der ET-Effizienz verbunden sein sollte.

Die Auftragung von ZnS auf CdSe-NPLs ist, wie in Kapitel 3.1.2 vorgestellt, mit einer signifikanten bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande verbunden. Als Ausgangssystem wurden daher 4 MLs NPLs verwendet, um weiterhin einen hohen spektralen Überlapp zwischen Donoremission und Akzeptorabsorption zu garantieren (vgl. Abb. 3.27 a)). Sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektrum der zugrundeliegenden NPLs sind inklusive einer TEM-Aufnahme mit entsprechendem Histogramm Abbildung 3.4 zu entnehmen. Zur selektiven Anregung der NPLs können die Komplexe weiterhin bei $\lambda_{exc} = 390$ nm vermessen werden. Aufgrund der veränderten spektralen Lage der CdSe/ZnS-NPL-Absorption wurde eine Wellenlänge von 600 nm gewählt, um ausschließlich Akzeptoremission über Direktanregung zu erzeugen. Die Emissionswellenlänge zur Detektion der Anregungsspektren wurde aufgrund der lang auslaufenden Bande der CdSe/ZnS-Emission zu höheren Wellenlängen (vgl. Abb. 3.27 b)) auf 725 nm gesetzt.

Die Anbindung von PDI-DC auf die ZnS-beschichteten 4 MLs CdSe-NPLs erfolgte analog zur Vorgehensweise für unbeschichtete 5 MLs CdSe-NPLs. Ein wichtiger Unterschied liegt hier jedoch in der Konzentration der NPLs. Durch die Beschichtung der NPLs war der Extinktionskoeffizient nicht mehr bekannt, weshalb die Konzentration der NPLs abgeschätzt wurde. Eine Unterbindung von Partikelverlust lässt sich praktisch kaum realisieren und die

Annahme, dass die Partikelanzahl sich nach der Beschichtung nicht verändert hat, dient ausschließlich als Näherung.

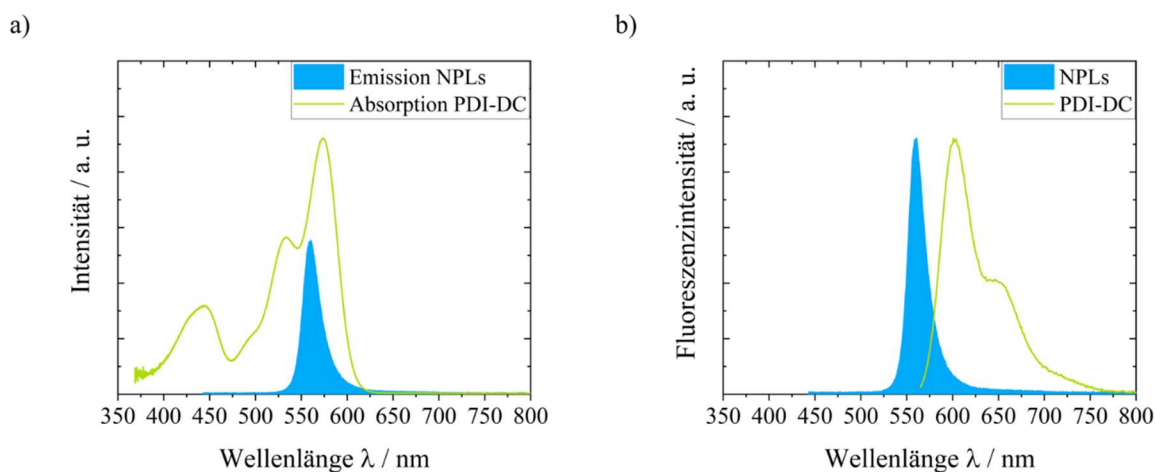


Abbildung 3.27: a) Emissionsspektrum der verwendeten CdSe/ZnS-NPLs und Absorptionsspektrum von PDI-DC. Die Verhältnisse sind zur besseren Veranschaulichung des spektralen Überlappbereiches angepasst dargestellt. b) Normierte Emissionsspektren der verwendeten CdSe/ZnS-NPLs und von PDI-DC. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

Die Spektren der Testreihe sind in Abbildung 3.28 dargestellt. Im Fall der Absorptionsspektren ist der erwartete Trend der Absorptionzunahme mit steigendem FS/NPL-Verhältnis zu beobachten. Bei Betrachtung der Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$) ist eine stetige Reduzierung der NPL-Emission mit zunehmender PDI-DC-Konzentration zu erkennen. Ebenso steigt die PDI-DC-Emission im Verlauf der Testreihe, wobei das Signal der Probe mit nominell 150 FS/NPL im Vergleich zur Probe mit 100 FS/NPL abnimmt. Dies wurde bereits in Emissionsspektren von Testreihen unter Verwendung der 5 MLs CdSe-NPLs beobachtet. Auffällig ist im Fall der ZnS-beschichteten 4 ML CdSe-NPLs ebenfalls die kontinuierliche Abnahme der Gesamtintensität der Emissionen mit zunehmender FS-Konzentration. Ein solches Verhalten konnte bislang nicht in Anbindungen an unbeschichtete CdSe-NPLs (vgl. Kap. 3.2.1 und 3.2.2) beobachtet werden. Die dort beschriebenen Testreihen zeigten stets eine Zunahme der Fluoreszenzintensität.

Die Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{det}} = 725 \text{ nm}$ weisen für alle Proben Fluoreszenz nach, was für die Referenzprobe womöglich auf den Ausläufer der Emissionsbande der CdSe/ZnS-NPLs zu höheren Wellenlängen hin zurückgeführt werden kann. Für die Referenz und die beiden Proben mit den geringsten FS/NPL-Verhältnissen wurden Anregungsspektren erhalten, welche eine hohe Ähnlichkeit mit den jeweiligen Absorptionsspektren aufweisen. Proben mit höheren FS/NPL-Verhältnissen zeigen jeweils ein Anregungsspektrum, welches stark dem Absorptionsspektrum von reinem PDI-DC ähnelt und auf die Existenz von freiem FS hinweist. Die direkte Anregung von PDI-DC bei 600 nm ermöglicht lediglich die Aufnahme eines Teilspektrums. Dabei weist das Signal der Probe mit nominell 150 FS/NPL nur geringfügig

mehr Intensität als jenes der Probe mit nominell 100 FS/NPL. Auch hier entsprechen die gemessenen Signalintensitäten nicht den Erwartungen.

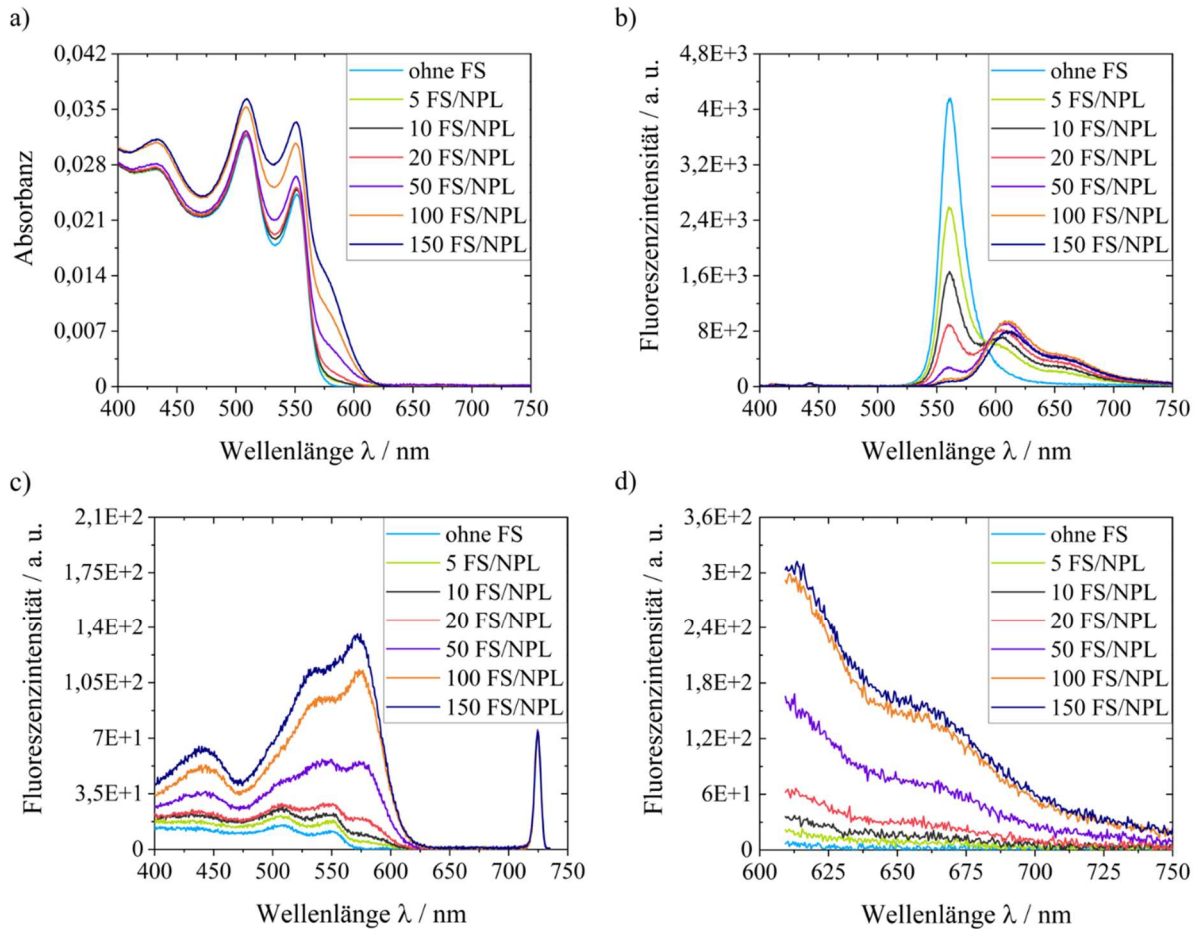


Abbildung 3.28: Spektren von PDI-DC-Kern/Schale-NPL-Komplexen mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen in Toluol. a) Absorptionsspektren, b) Emissionsspektren bei $\lambda_{exc} = 390$ nm, c) Anregungsspektren bei $\lambda_{det} = 725$ nm und d) Emissionsspektren bei $\lambda_{exc} = 600$ nm.

Die Berechnung der FS/NPL-Verhältnisse erfolgte über das Maximum der FS-Absorption bei 574 nm und der theoretisch berechneten Menge an CdSe/ZnS-NPLs unter der Annahme, dass kein Partikelverlust während der Beschichtung stattgefunden hat. Die berechneten FS/NPL-Verhältnisse von FS zu NPLs sind Tabelle 3.16 zu entnehmen. Diese befinden sich alle geringfügig über den nominellen Werten, sind jedoch in guter Übereinstimmung mit diesen. Die Betrachtung der Anregungsspektren lässt freien FS vermuten, was für die Berechnungen jedoch vernachlässigt wurde.

Tabelle 3.16: Über die Absorbanz der PDI-DC-Maxima und die theoretische Menge an NPLs errechnete Verhältnisse von PDI-DC zu CdSe/ZnS-NPLs der verschiedenen Ansätze als Vergleich zu den nominellen Verhältnissen.

FS/NPL-Verhältnis	
Nominell	Berechnet
0	0,0
5	7,6
10	10,2
20	21,6
50	58,5
100	114,3
150	164,9

Zur Verifizierung der Beobachtungen zu den Emissionsspektren in Abbildung 3.28 b) wurden erneut die QYs der Ansätze berechnet (vgl. Tab. 3.17). Mit steigendem FS/NPL-Verhältnis ist eine Reduktion der QYs der NPLs erkennbar, während die der PDI-DC-Emission zunimmt. Wie für alle PDI-DC-Anbindungen, welche in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sinkt die QY der Akzeptoremission von der Probe mit nominell 150 FS/NPL im Vergleich zur Probe mit 100 FS/NPL. Dieses Ergebnis untermauert die These, dass die erwähnte Reduktion des Signals der Probe mit 150 FS/NPL unabhängig von der Fläche ist. Mit 309 nm^2 sind die zugrundeliegenden NPLs um einen Faktor von $\sim 1,5$ größer als die unbeschichteten NPLs (vgl. Tab. 3.2), welche in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 verwendet wurden. FS-Moleküle sollten hier ausreichend Platz zur Verfügung haben, damit homo-ET zwischen nahegelegenen Akzeptoren nicht stattfindet.

Zudem zeigen die in Tabelle 3.17 aufgeführten Gesamt-QYs, dass entgegen der Erwartungen eine stetige Reduktion der Gesamt-QYs mit zunehmender FS-Konzentration stattfand. Eine Steigerung der Gesamt-QY von Proben mit FS gegenüber der Referenz wurde mit einem ET auf PDI-DC bzw. PDI-C begründet, welche als freie FS gegenüber den jeweiligen NPLs erhöhte QYs aufweisen. Ein ET sollte folglich mit einer Zunahme an Fluoreszenzintensität verbunden sein.

Tabelle 3.17: QYs der PDI-DC-Kern/Schale-NPL-Komplexe. Die QYs der einzelnen Komponenten sind keine absoluten Werte, sondern stellen die Anteile der Gesamt-QY dar, bei der es sich um einen absoluten Wert handelt.

Ansatz	Bande	QY / % (Einzel)	QY / % (Gesamt)
Referenz	NPL	18	18
5 FS/NPL	NPL	12	15
	PDI-DC	3	
10 FS/NPL	NPL	8	12
	PDI-DC	4	
20 FS/NPL	NPL	5	11
	PDI-DC	6	
50 FS/NPL	NPL	2	10
	PDI-DC	8	
100 FS/NPL	NPL	1	9
	PDI-DC	8	
150 FS/NPL	NPL	1	8
	PDI-DC	7	

Die Ergebnisse der PDI-DC-Anbindung an ZnS-beschichtete 4 MLs CdSe-NPLs zeigen hinsichtlich der absorptions- und emissionspektroskopischen Charakteristika Ähnlichkeiten zu den Anbindungen an unbeschichtete 5 ML CdSe-NPLs. Mit steigender FS-Konzentration nimmt das Signal der PDI-DC-Absorption zu. Ebenso sinkt das Signal der NPL-Emission, während zeitgleich die Intensität der PDI-DC-Emission steigt. Die Fluoreszenz des Akzeptors nimmt dabei nur bis zur Probe mit nominell 100 FS/NPL zu, woraufhin eine Reduktion des Signals der Probe mit 150 FS/NPL zu beobachten ist. Unterschiede zur Anbindung an unbeschichtete NPLs liegen bei der Betrachtung der Gesamt-QYs, welche entgegen den Erwartungen mit steigender PDI-DC-Konzentration abnehmen. Alle Synthesen wurden wiederholt, um eventuelle präparative Fehler auszuschließen. Die Wiederholung der Vorgehensweise unter Verwendung ähnlicher CdSe/ZnS-NPLs resultierte in vergleichbaren Beobachtungen (vgl. Kap. 8.2 Abb. 8.33). Möglich ist eine prinzipielle Änderung des ET-Prozesses bedingt durch die ZnS-Beschichtung. Zur Überprüfung dieser These sind jedoch weiterführende Experimente notwendig, welche nicht mehr Teil dieser Arbeit sind. Ebenso ist eine weniger gute Anbindung der Carboxylatgruppen auf die ZnS-Oberfläche eine mögliche Erklärung. Ungebundene FS-Moleküle, welche in den Anregungsspektren (vgl. Abb. 3.28 c)) ausgemacht werden konnten, wären ein potenzielles Indiz hierfür.

4 CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-Dimere

Neben dem in Kapitel 2 und 3 diskutierten ET von NPs auf dotierte Fremdionen und FS kann dieser ebenso zwischen QDs stattfinden.¹ Voraussetzung hierfür ist neben einer spektralen Überlappung von Donoremmission und Akzeptorabsorption eine ausreichende räumliche Nähe der Partikel.¹⁹⁷ Diese wird entweder durch die Verbrückung von Partikeln durch entsprechende Linkermoleküle oder durch induzierte Aggregation nach gezieltem Abspülen der stabilisierenden Liganden realisiert.¹ Dabei entstehende Spezies wie Dimere, Trimere und höhere Oligomere lassen sich mittels Dichtegradientenultrazentrifugation (DGUZ) von den Monomeren und voneinander abtrennen.^{237,238}

Die Synthese und Fraktionierung von Oligomeren wurde anhand CdSe-basierter Kern/Schale-QD-Systeme bereits 2011 von Xu *et al.* publiziert¹ und stellte später die Grundlage für die Arbeiten von N. Hu im AK Basché dar, welcher in seiner Dissertation eine Vielzahl von Dimersystemen beschrieben hat.²³⁹ Die von N. Hu dargestellten Ergebnisse konnten in der von ihm beschriebenen Form jedoch nicht reproduziert werden. Ziel dieses Kapitels ist daher eine besser reproduzierbare Darstellung solcher Dimersysteme. Die Untersuchungen der Dimere bezüglich ET-Prozessen sollen mittels Absorptions- und Emissions- sowie Einzelpartikelspektroskopie durchgeführt werden.

Im Folgenden sollen zwei Arten von Dimeren unterschieden werden. Hierbei handelt es sich um Homo- und Heterodimere (vgl. Abb. 4.1), wobei letztere aus QDs unterschiedlicher Größe oder Zusammensetzung bestehen.

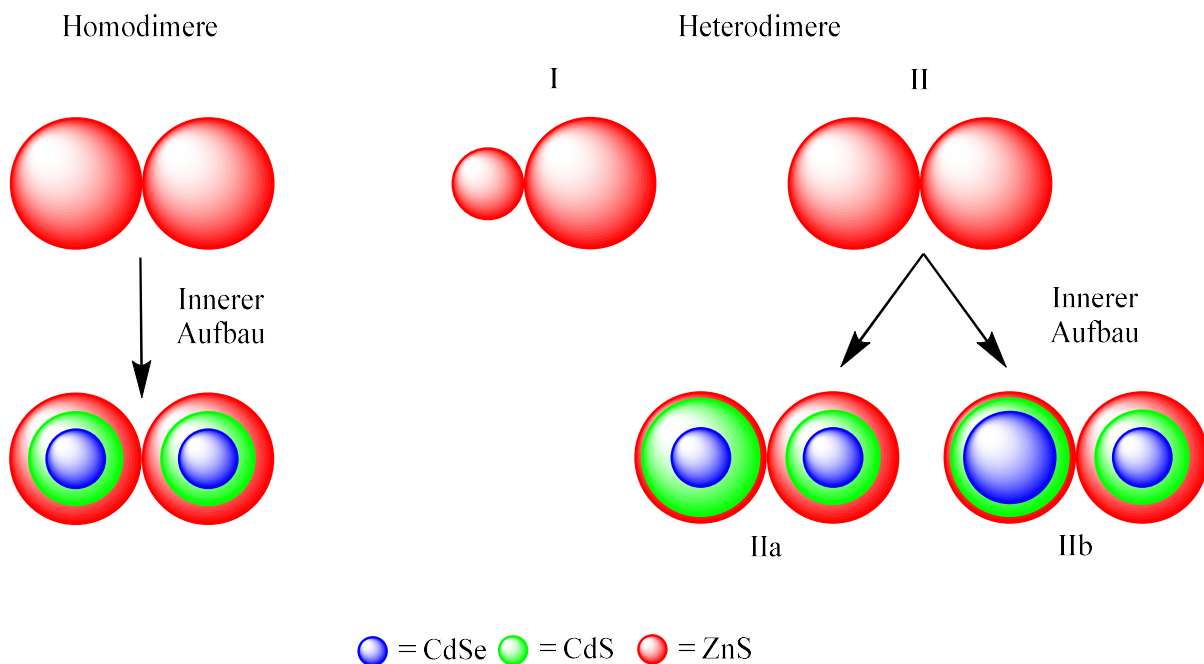


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Dimerkategorien am Beispiel CdSe/CdS/ZnS.

Homodimere sind Dimere aus nur einer Partikelsorte. Aufgrund der praktisch unvermeidbaren Größendispersion einer Partikelprobe handelt es sich streng genommen jedoch um quasi-Homodimere.

Heterodimere lassen sich wie bereits erwähnt in zwei Kategorien unterteilen. Dies ist zum einen die Kategorie *I*, in der die beiden QD-Komponenten unterschiedliche Größen aufweisen. ET findet hier aufgrund der Vergrößerung der Bandlücke mit abnehmenden Partikeldurchmesser typischerweise von kleineren auf größere NPs statt, hängt jedoch zusätzlich von deren Zusammensetzung ab. Kategorie *II* besteht aus QD-Komponenten, welche die gleiche oder zumindest eine ähnliche Größe aufweisen. Diese Kategorie ist mittels TEM nicht von Homodimeren unterscheidbar und lässt sich somit nur mit spektroskopischen Methoden von diesen abgrenzen. Für Kern/Schale-NPs lässt sich diese Kategorie in zwei weitere Unterkategorien aufspalten. Kategorie *IIa* umfasst NPs, deren Kerne die gleiche Größe aufweisen, die sich aber im Aufbau ihrer Schale und damit in ihren optischen Eigenschaften unterscheiden. Kategorie *IIb* umfasst NPs, deren Kerne verschiedene Größen aufweisen. Die ähnlichen Durchmesser der beschichteten QDs werden durch das gezielte Einstellen der Schalenzusammensetzung erreicht.

Die hier beschriebene Darstellung von QD-Dimeren beruht auf der gezielten Assemblierung von Monomeren und anschließenden Anreicherung gewünschter Spezies (Dimere, Trimere oder höhere Oligomere) mittels DGUZ. Für die Assemblierung werden QDs in Suspension durch Zugabe eines weiteren Lösungsmittels (in der Regel handelt es sich hierbei um kurzkettige polare organische Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Aceton oder Ähnliches) destabilisiert, indem sich Liganden von der Oberfläche abtrennen. Dies liegt zum einen am Gleichgewicht zwischen gebundenen und ungebundenen Liganden, welches sich bei Zugabe von weiterem Lösungsmittel in Richtung von ungebundenen Liganden verlagert. Des Weiteren sind leicht azide Lösungsmittel wie Methanol in der Lage, Liganden wie Carboxylate von QD-Oberflächen zu lösen.⁶⁰ Eine Abtrennung von Liganden resultiert in Lücken auf der NP-Oberfläche, welche aus unkoordinierten Ionen bestehen und eine erhöhte Reaktivität aufweisen. Die angestrebte Energieminimierung wird durch die Assemblierung von QDs über die entstandenen Lücken erzielt. Je nach Anzahl an freien Stellen auf der Oberfläche von QDs kommt es zur Bildung unterschiedlicher Oligomere. Nach Zentrifugation und Wiederaufnahme der Partikel in einem geeigneten Lösungsmittel kann die Verteilung der Spezies mittels TEM überprüft werden.²³⁹

Eine wiederholte Durchführung dieses Assemblierungsprozesses führt allerdings nicht zu einer Dispersion mit einem hohen Anteil an Dimeren. Eine Abspaltung von Liganden an nur einer Position der Oberfläche von QDs ist statistisch unwahrscheinlich, weshalb der Anteil an höheren Oligomeren schneller zunimmt als der Dimeranteil. Zur Anreicherung der Dimere wird daher die DGUZ verwendet. Im Gegensatz zur klassischen Differentialzentrifugation eines homogenen Mediums wird bei der DGUZ ein Gradient aus Lösungsmittelschichten

unterschiedlicher Dichten (steigende Dichte von oben nach unten) aufgebaut, wodurch kleinere Spezies stärker retardiert werden (vgl. Abb. 4.2).²⁴⁰

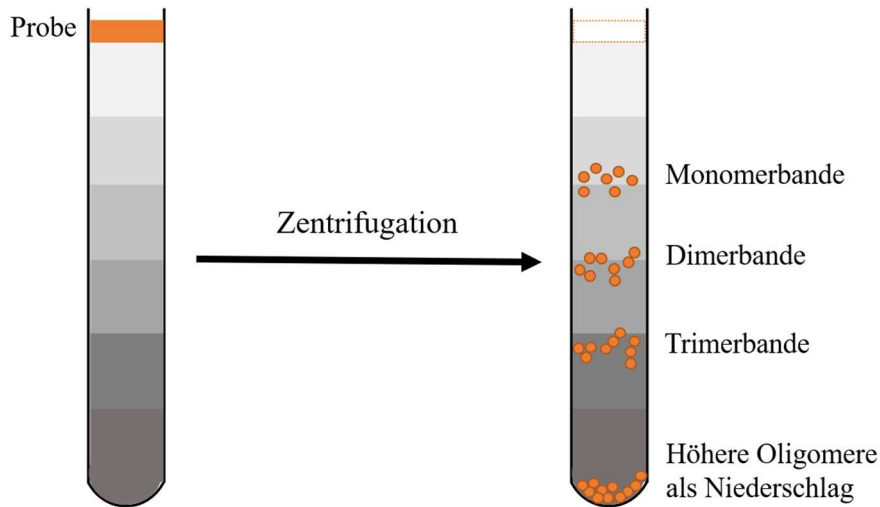


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung einer DGUZ. Verschiedene Grautöne stellen Bereiche unterschiedlicher Dichte dar, wobei mit zunehmender Intensität eine höhere Dichte illustriert wird.

Aufgrund des geringen Größenbereiches, in dem QDs typischerweise vorliegen, wird die Dichtegradientenzentrifugation oftmals in einer Ultrazentrifuge durchgeführt, um entsprechende Beschleunigungskräfte zu generieren. Die DGUZ erlaubt es, auch kleine Partikel mit sehr ähnlicher Dichte nach ihrer Größe aufzutrennen, wie es der Fall für die Auftrennung von CdSe-basierten Oligomeren ist.¹

Das schematische Profil des in dieser Arbeit verwendeten Ausschwingrotors ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Als Kenngröße für die DGUZ wird, wie auch bei anderen Zentrifugationsarten, die Sedimentationsdistanz s verwendet, welche der Distanz der Spezies entspricht, die diese bei gegebenen Bedingungen während der Zentrifugation zurücklegt.

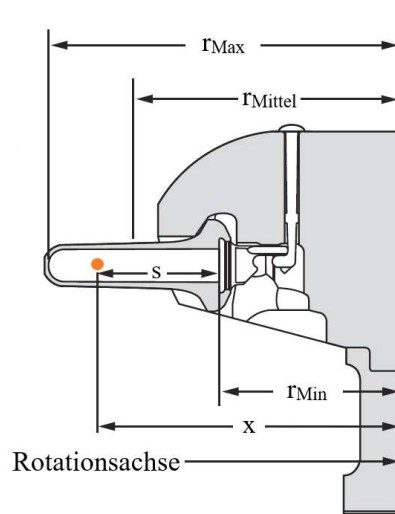


Abbildung 4.3: Schematisches Profil des in dieser Arbeit eingesetzten SW-60 Ti Rotors der Firma Beckmann mit $r_{\text{Max}} = 120,3 \text{ mm}$, $r_{\text{Mittel}} = 91,7 \text{ mm}$ und $r_{\text{Min}} = 63,1 \text{ mm}$. Entnommen und modifiziert aus der Geräteanleitung.

Die Berechnung der Sedimentationsdistanz ist der Dissertation von N. Hu²³⁹ entnommen und stellt die Entfernung der Spezies von der Rotationsachse x abzüglich der Ausgangsposition der Spezies zu Beginn der Zentrifugation r_{Min} dar:

$$s = x - r_{Min} \quad (4.1)$$

r_{Min} ist abhängig vom eingesetzten Rotor und in diesem Fall 63,1 mm. x kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$x = \frac{p}{e^{-p(t-c)} - q} \quad (4.2)$$

mit

$$p = \frac{K\omega^2 d_{\ddot{a}q}^2}{18\eta} * (\rho - \rho_0 + c_\rho r_{Min}) \quad (4.3)$$

$$q = -\frac{K\omega^2 d_{\ddot{a}q}^2}{18\eta} * c_\rho \quad (4.4)$$

$$K = 0,843 * \log_{10} * \frac{F_{\ddot{a}q}}{0,065F} \quad (4.5)$$

$$C = \frac{1}{p} * \ln\left(\frac{p}{r_{Min}} + q\right) \quad (4.6)$$

Dabei bedeuten:

- x : Abstand der Spezies von der Rotorachse in mm
- r_{Min} : Mindestabstand der Spezies von der Rotationsachse, in dieser Arbeit 63,1 mm
- t : Zentrifugationsdauer (ZF-Dauer) in s, wird als Parameter vor jedem Lauf gewählt
- K : Korrekturfaktor für die Vereinfachung, dass Oligomere sich verhalten wie eine Kugel desselben Volumens (typischerweise Werte zwischen 2 und 4)
- ω : Winkelgeschwindigkeit des Rotors, in dieser Arbeit 5236 s⁻¹
- $d_{\ddot{a}q}$: Durchmesser einer Kugel mit äquivalentem Volumen eines Oligomers in m
- ρ : Dichte der Partikel in kg/m³, variiert je nach eingesetztem System
- ρ_0 : Dichte der leichtesten Phase, in dieser Arbeit 1106 kg/m³
- c_ρ : Dichtegradient entlang des Zentrifugengefäßes, in dieser Arbeit 10 kg/(m³*mm)
- η : Mittlere Viskosität des Dichtegradienten, in dieser Arbeit 0,000977 (kg*s)/(m*s²)
- F : Oberfläche der Partikel in m²
- $F_{\ddot{a}q}$: Querschnittsfläche einer Kugel mit äquivalentem Volumen eines Oligomers in m²

4.1 Homodimere

Homodimere wurden in dieser Arbeit vorrangig hergestellt, um die Darstellung von QD-Dimeren zu optimieren. Hierbei wurde sich an der Vorgehensweise orientiert, wie sie in der Dissertation von N. Hu beschrieben ist.²³⁹ Partikelsysteme, an denen die Optimierungsversuche stattfanden, werden in Kapitel 4.1.1 aufgeführt. In Kapitel 4.1.2 werden die unternommenen Modifizierungen zu der von N. Hu beschriebenen Vorgehensweise vorgestellt. Hieraus konnte folgende allgemeine Methode zur Darstellung von QD-Dimeren entwickelt werden:

Für die Oligomerisierung der QDs wurden $\sim 10^{15}$ Partikel in Toluol in ein 50 mL Zentrifugenröhrchen gegeben und mit Cyclohexan auf 0,5 mL aufgefüllt. Zum Cyclohexan-Toluol-Gemisch wurden 15 mL Methanol zugegeben. Die Partikeldispersion wurde für 5 min bei 3000 g zentrifugiert, wonach der Überstand verworfen und der Niederschlag in 1 mL Cyclohexan redispersiert wurde. Diese Verfahrensweise wurde als ein „Zyklus“ bezeichnet und in Abhängigkeit des Partikelsystems entsprechend oft wiederholt.

Die Anreicherung und Trennung der QD-Oligomere erfolgte mittels DGUZ. Hierzu wurden jeweils 0,35 mL eines Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan-Gemisches schichtweise in ein Ultrazentrifugenröhrchen gegeben. Es wurden sechs Schichten aufgebaut, wobei Tetrachlorkohlenstoff in den jeweiligen Schichten einen Anteil von 90 %, 80 %, 70 %, 60 %, 50 % und 40 % (v/v) aufwies. Der Gradient wurde ausgehend von dem Gemisch mit der niedrigsten Dichte aufgebaut und anschließend mit der nächsten Schicht unter Zuhilfenahme einer Spritze unterschichtet. Nach Aufbau des Gradienten wurden 400 μ L QD-Probe auf die oberste Schicht gegeben. Die Zentrifugation erfolgte bei 50000 UpM (maximale Beschleunigung und maximale Abbremsung) und einer Temperatur von 15 °C in einer evakuierten Kammer. Pro Fraktion wurden 200 μ L entsprechend ihrer theoretischen Lage der Bande mit Hilfe einer Pipette entnommen.

4.1.1 Homodimerpartikelsysteme

Für die Erarbeitung einer reproduzierbaren Vorgehensweise wurden drei Partikelsysteme hergestellt, welche sich durch die Zusammensetzung ihrer Schale und ihres Durchmessers unterscheiden (vgl. Abb. 4.4). TEM-Aufnahmen zeigen quasi-sphärische Partikel, deren Durchmesser von 5,6 nm bis 8,1 nm reichen. Allen Systemen liegen CdSe-Kerne mit einem Durchmesser von 2,6 nm zugrunde, deren Absorptions- und Emissionsspektrum sowie eine TEM-Aufnahme mit entsprechendem Histogramm im Anhang (Kap. 8.3, Abb. 8.34) dargestellt sind. In Tabelle 4.1 sind die über TEM-Aufnahmen bestimmten mittleren Durchmesser, die Maxima der Absorption und Emission sowie die QYs der drei Systeme aufgelistet.

Tabelle 4.1: Über TEM ermittelte Durchmesser, Maxima von Absorption und Emission sowie QYs der untersuchten Partikelsysteme.

Bezeichnung	d_{TEM} / nm	$\lambda_{\text{Max,Abs}}$ / nm	$\lambda_{\text{Max,Em}}$ / nm	QY / %
CdSe/2CdS/2ZnS	5,6	559	577	65
CdSe/3CdS/ZnS	6,3	572	588	47
CdSe/4CdS/ZnS	8,1	580	596	47

Für CdSe/2CdS/2ZnS wird ein zusätzliches Emissionssignal bei ~ 470 nm beobachtet. Dieses stammt von kleineren Partikeln, welche auch in der zugehörigen TEM-Aufnahme (vgl. Abb. 4.4 b)) beobachtet werden können. Wie schon für die Mn^{2+} -dotierten QDs (vgl. Kap. 2) wurden hier bei der Beschichtung kleinere QDs als Nebenprodukt erhalten, deren Entstehung während der Synthese nicht unterdrückt werden konnte.

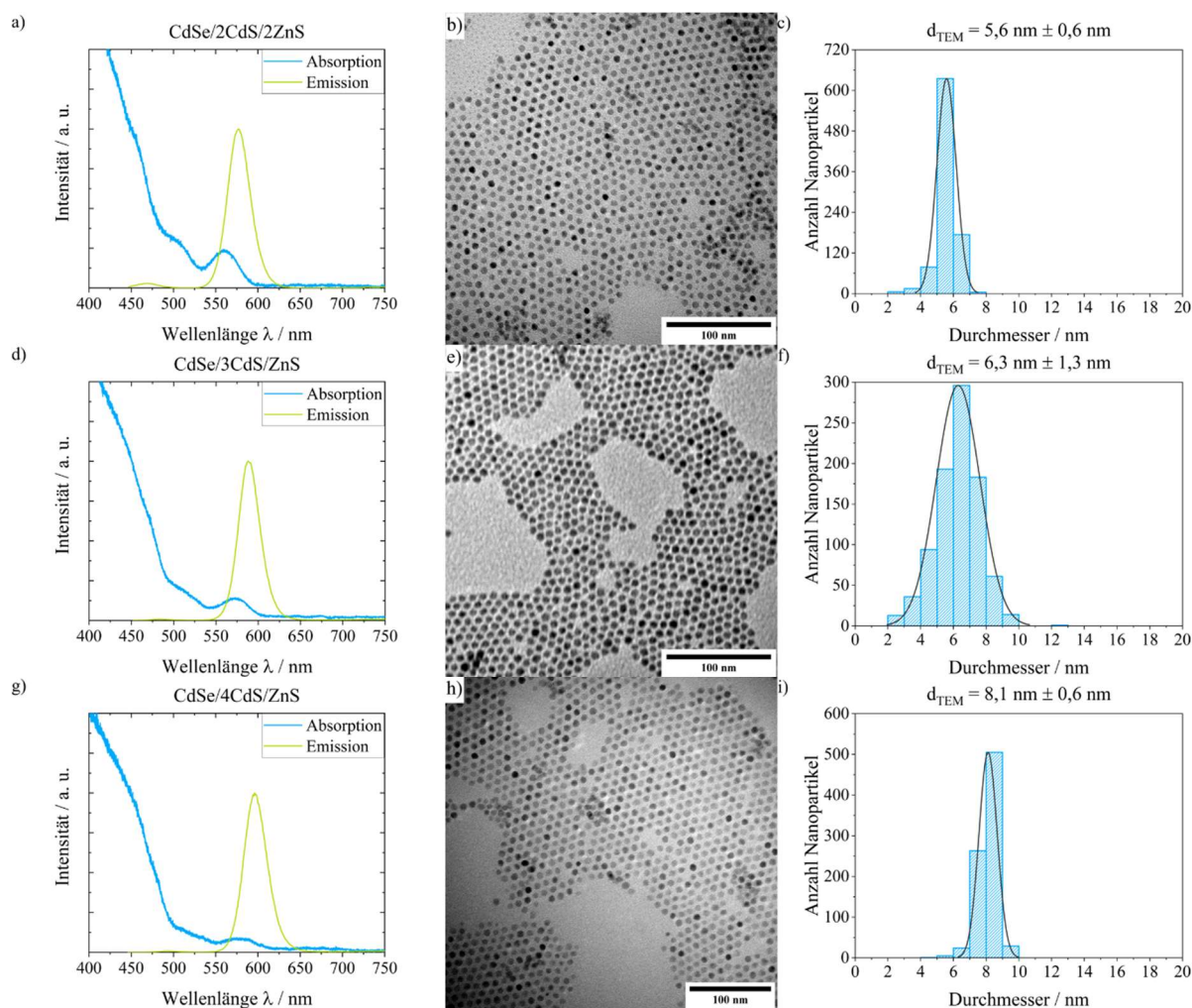


Abbildung 4.4: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren in Toluol (links), TEM-Aufnahmen (Mitte) und entsprechende Histogramme (rechts) der in dieser Arbeit getesteten Kern/Schale-QDs für Homodimere. a)–c) CdSe/2CdS/2ZnS, d)–f) CdSe/3CdS/ZnS und g)–i) CdSe/4CdS/ZnS.

4.1.2 Modifizierung der Probenpräparation vor der DGUZ

Die von N. Hu erarbeitete Vorgehensweise erwies sich hinsichtlich der Reproduzierbarkeit als problematisch. Fehlende Informationen zu relevanten Schritten führten zur vollständigen Überarbeitung der Probenpräparation vor der DGUZ. Zu Beginn dieser Arbeit wurde vorgegangen wie von N. Hu beschrieben und $\sim 10^{15}$ Partikel mit Toluol auf 0,5 mL verdünnt. Nach der Zugabe von 15 mL Methanol und der Zentrifugation der QDs für 30 min bei 4000 UpM (1780 g) wurde der Überstand verworfen und der Niederschlag in Cyclohexan redispergiert. Anstelle der angegebenen 0,3 mL wurden 1 mL Cyclohexan verwendet, um Evaporationseffekte, bedingt durch den hohen Dampfdruck des Lösungsmittels, und damit verbundene Schwierigkeiten bei der Wiederaufnahme der QDs zu reduzieren. Dieses Verfahren wurde überprüft, um eine ausreichende Reproduzierbarkeit sicherzustellen.

Ohne erkennbares Muster kam es vereinzelt zu erheblichen Probenverlusten nach der Zentrifugation oder zur Bildung größerer Aggregate, welche sich in Form von optisch erkennbaren Schwebeteilchen in der Dispersion äußerten. Es stellte sich heraus, dass es sich hierbei um ein Problem handelte, welches unabhängig von der getesteten Vorgehensweise auftrat und auf den Trocknungsprozess der QDs nach der Zentrifugation zurückgeführt werden konnte. Beim Abtrennen der QDs aus dem Lösungsmittelgemisch und dem anschließenden Dekantieren des Überstandes verbleibt stets eine geringe Menge Restflüssigkeit im abgeschiedenen Feststoff. NPs werden in der Regel mit Hilfe eines Gasstromes, durch Anlegen eines Unterdruckes oder durch Erhöhung der Temperatur vom restlichen Lösungsmittel getrennt. Durch diesen Vorgang wird aus einem sichtlich feuchtem Feststoff ein trockenes Pulver. Zur Reduktion der Oberflächenenergie tendieren die NPs nach der Abtrennung der Liganden zur Assemblierung. Dieser Effekt wird durch den Trocknungsprozess verstärkt. Die Aggregate lassen sich nur noch schlecht redispergieren, was zu dem beobachteten Probenverlust führt. Zur Reduktion dieser Problematik wurde der Niederschlag kurzzeitig unter mäßigem Stickstoffstrom lediglich angetrocknet und danach zügig in Cyclohexan redispergiert.

Nach einer ersten Zentrifugation konnten mittels optischer Kontrolle noch QDs im Überstand beobachtet werden. Der Wiederaufnahme des Niederschlages in Cyclohexan folgte eine Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren der redispergierten QDs (vgl. Abb. 4.5). Das Absorptionsspektrum zeigt nur noch ein schwaches Signal, welches sich durch die nicht vollständig abgeschiedenen QDs im Überstand erklären lässt. Werden die QDs vor der Zentrifugation mit Cyclohexan anstelle von Toluol auf 0,5 mL verdünnt, so wird der Probenverlust durch vollständige Sedimentation der QDs während der Zentrifugation signifikant reduziert. Einen Einfluss auf die Lage der Emissionsbande konnte nicht beobachtet werden.

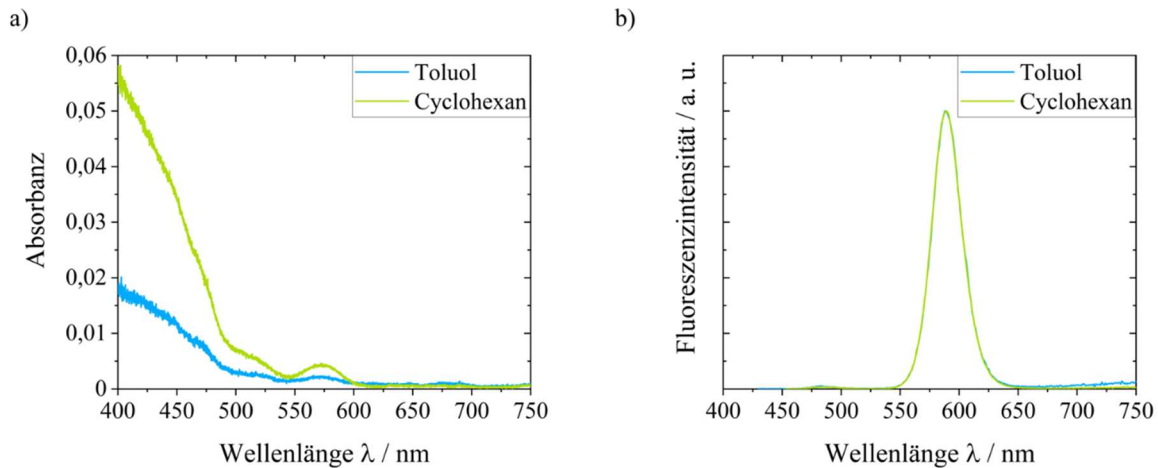


Abbildung 4.5: Vergleich der a) Absorptions- und b) normierten Emissionsspektren von CdSe/3CdS/ZnS nach einem Zyklus bei 1780 g mit Vorlage der QDs in Toluol (blau) und in Cyclohexan (grün). Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

In der von N. Hu dargestellten Oligomerisierung wurde für 30 min bei 1780 g zentrifugiert, was bei Proben, welche mehrere Zyklen vor der DGUZ benötigen, mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden ist. Daher wurde untersucht, ob sich wesentliche Unterschiede zwischen 30-minütiger und 5-minütiger Zentrifugation ergeben. Abbildung 4.6 zeigt eine leicht geringere Absorbanz für die Probe nach 30 min, welche jedoch nicht signifikant ausfällt. Die ZF-Dauer pro Zyklus wurde daher auf 5 min reduziert. Zur Maximierung der Abscheidung der QDs bei stark verminderter ZF-Dauer wurde die relative Zentrifugalbeschleunigung in künftigen Experimenten von 1780 g auf 3000 g erhöht.

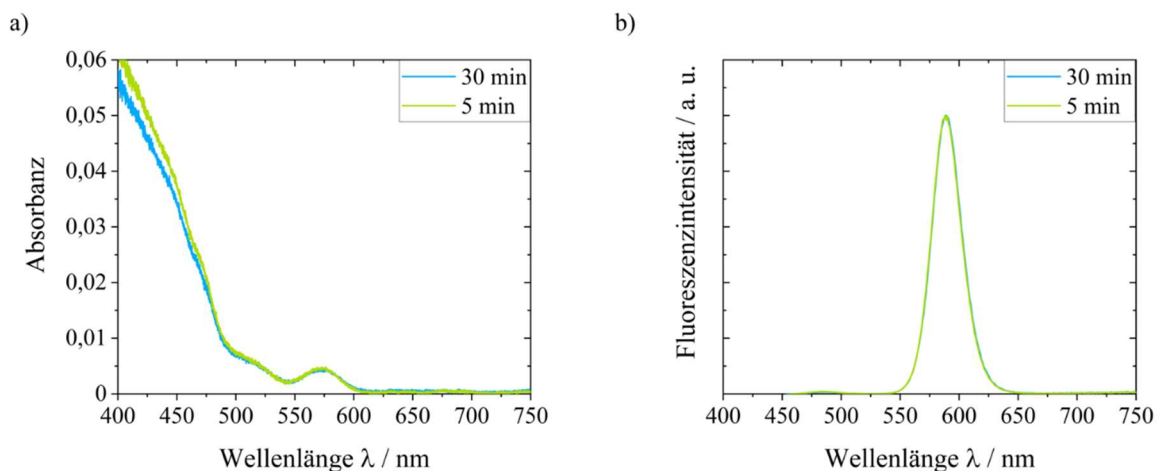


Abbildung 4.6: Vergleich der a) Absorptions- und b) normierten Emissionsspektren von CdSe/3CdS/ZnS nach einem Zyklus bei 1780 g mit ZF-Dauern von 30 min (blau) bzw. 5 min (grün). Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

Für eine reproduzierbare Probenpräparation vor der DGUZ ist es wichtig, dass sich die Absorbanz der QD-Dispersionen nach einem Zyklus nicht signifikant von jener nach beispielsweise 3 Zyklen unterscheidet und somit ein Probenverlust bei einer erhöhten Anzahl an Zyklen ausgeschlossen werden kann. Dafür wurden vier Proben erstellt, welche keinen, 1, 2 bzw. 3 Zyklen durchlaufen hatten. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Proben sind in

Abbildung 4.7 dargestellt. Es sind lediglich leichte Abweichungen in den Absorbanzen der QD-Dispersionen zu beobachten, was auf geringen Probenverlust schließen lässt. Weder die Lage der Absorptions- noch der Emissionsspektren weisen wesentliche Unterschiede auf.

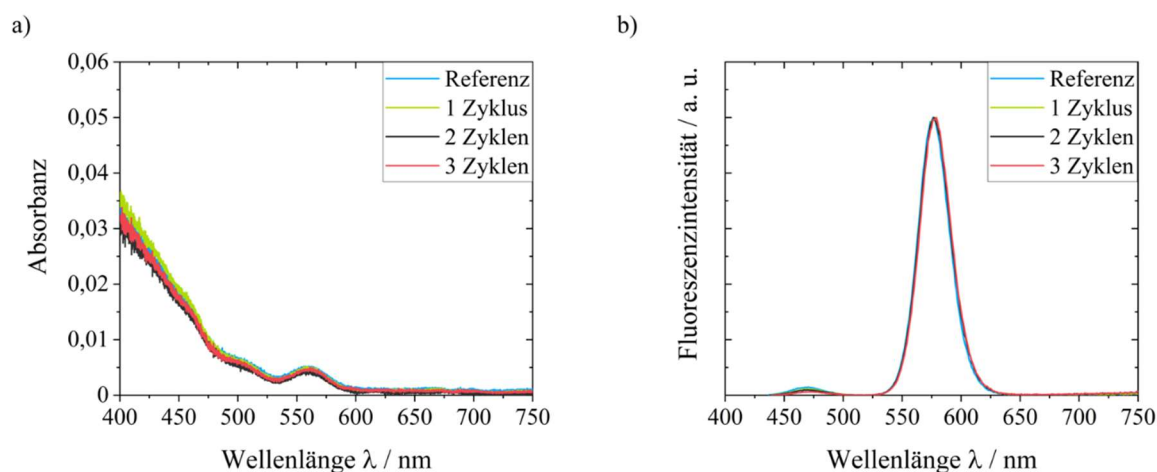


Abbildung 4.7: Vergleich der a) Absorptions- und b) normierten Emissionsspektren von CdSe/2CdS/2ZnS nach unterschiedlich häufig durchlaufenden Zyklen. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

Durch die Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel, in welchem die QDs vor der ersten Zentrifugation vorgelegt wurden, die herabgesetzte ZF-Dauer in Kombination mit einer leicht erhöhten relativen Zentrifugalbeschleunigung, einem erhöhten Volumen zur Wiederaufnahme des QD-Niederschlags und einem angepassten Trocknungsvorgang nach dem Verwerfen des Überstandes konnte die Probenpräparation vor der DGUZ optimiert werden. Ein signifikanter Probenverlust während der Zyklen kann damit ausgeschlossen werden. Auf eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der Probe bezüglich Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren mittels TEM wurde verzichtet.

4.1.3 Anreicherung mittels DGUZ

Für jedes Partikelsystem ist in Abhängigkeit der mittleren Teilchengröße eine unterschiedliche Zyklenanzahl notwendig, welche vor der DGUZ durchlaufen werden muss, um einen Dimeranteil von mindestens 50 % in der entsprechenden Fraktion nach der DGUZ zu erhalten. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Durchmesser und der benötigten Anzahl an Zyklen konnte nicht beobachtet werden. Ursachen hierfür lassen sich womöglich in der Geometrie der QDs und der Beschaffenheit ihrer Oberfläche finden. Letztendlich wurden für jedes Partikelsystem (vgl. Abb. 4.4) mehrere Proben mit unterschiedlicher Anzahl an Zyklen erstellt. Durch Untersuchungen der Dimerbande mittels TEM wurde die optimale Zyklenanzahl für die jeweiligen QDs ermittelt.

Für die DGUZ wurde erneut auf die Vorgehensweise von N. Hu zurückgegriffen. Anstelle der dort eingesetzten 0,15 mL Probe wurden 0,4 mL verwendet. Dies ist auf das erhöhte Volumen bei der Wiederaufnahme der QDs nach der Zentrifugation und der damit verbundenen

erniedrigten Konzentration im Vergleich zur bisherigen Darstellungsmethode zurückzuführen. Zusätzlich wurde die Ultrazentrifuge anstelle der angegebenen 4 °C auf 15 °C temperiert, wodurch sich die Wartezeit deutlich reduzierte. Die Berechnung der Positionen der verschiedenen Oligomere in der zentrifugierten Probe erfolgte unter Verwendung von Gleichungen 4.1 bis 4.6. Sowohl die ZF-Dauer als auch die zugrunde gelegten Dichten und die daraus resultierenden theoretischen Positionen der Banden sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die ZF-Dauern wurden so gewählt, dass ein ausreichend großer Abstand zwischen Monomer-, Dimer- und Trimerbande erhalten wurde, um eine Vermischung von Fraktionen während der Entnahme zu minimieren. Im Folgenden werden Trimerbanden als Bande mit höheren Oligomeren bezeichnet. Die theoretischen Positionen der Banden wurden nach der DGUZ auf den Röhren ausgehend von der Startposition markiert. Anschließend wurden von oben beginnend an diesen Positionen jeweils 200 µL Probe mit Hilfe einer Pipette entnommen. Die an den entsprechenden Banden entnommenen Proben werden im Folgenden als Fraktion 1, Fraktion 2 und Fraktion 3 bezeichnet.

Tabelle 4.2: ZF-Dauer, Dichte und theoretische Bandenpositionen nach Gleichung 4.1 der verschiedenen Partikelsysteme bei 50000 UpM.

Bezeichnung	ZF-Dauer / min	ρ / kg/m ³	Bande 1 / mm	Bande 2 / mm	Bande 3 / nm
CdSe/2CdS/2ZnS	24	4468	16	26	32
CdSe/3CdS/ZnS	20	4675	19	30	36
CdSe/4CdS/ZnS	11	4662	17	26	32

Nach Entnahme der Fraktionen erfolgte eine Untersuchung mittels TEM. Hierbei wurden (mit Ausnahme von Fraktion 3 von CdSe/4CdS/ZnS) jeweils mindestens 100 Spezies ausgezählt, um eine signifikante Statistik zu erhalten. Bei bildgebenden Messmethoden wie TEM ist es nicht vollständig auszuschließen, dass sich die tatsächlichen Verhältnisse der Spezies von den ermittelten Werten unterscheiden. Zufällig ausgewählte Bildabschnitte müssen keine statistisch signifikante Verteilung widerspiegeln. Spektroskopische Charakterisierungen der Fraktionen wurden aufgrund der teilweise sehr niedrigen Konzentrationen nicht durchgeführt.

4.1.3.1 CdSe/2CdS/2ZnS

Das CdSe/2CdS/2ZnS-System wurde nach dem Durchlaufen von 5 Zyklen für 24 min bei 50000 UpM mittels DGUZ zentrifugiert. Die drei Fraktionen wurden entsprechend ihrer theoretischen Bandenpositionen (vgl. Tab. 4.2) entnommen und die Zusammensetzung mittels TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 4.8) charakterisiert. In Fraktion 2 konnte ein Dimeranteil von 68 % erzielt werden.

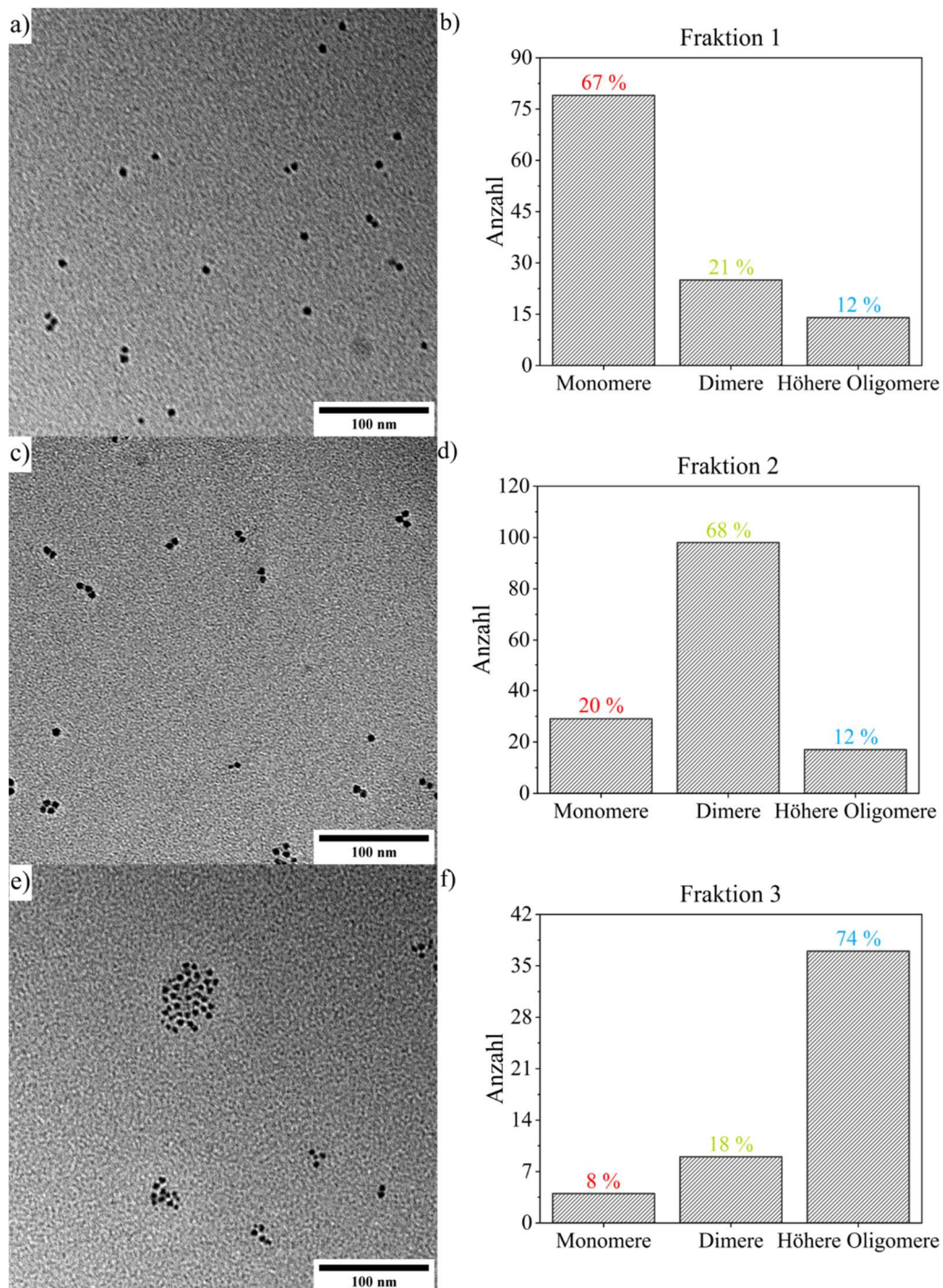


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen (links) und entsprechender Anteil an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren (rechts) von Fraktion 1 (a + b)), Fraktion 2 (c + d)) und Fraktion 3 (e + f)) der CdSe/2CdS/2ZnS-QDs nach 5 Zyklen und anschließender DGUZ für 24 min bei 50000 UpM.

4.1.3.2 CdSe/3CdS/ZnS

Das CdSe/3CdS/ZnS-System wurde nach dem Durchlaufen von 3 Zyklen für 20 min bei 50000 UpM mittels DGUZ zentrifugiert. Die drei Fraktionen wurden entsprechend ihrer theoretischen Bandenpositionen (vgl. Tab. 4.2) entnommen und die Zusammensetzung mittels TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 4.9) charakterisiert. In Fraktion 2 konnte ein Dimeranteil von 83 % erzielt werden.

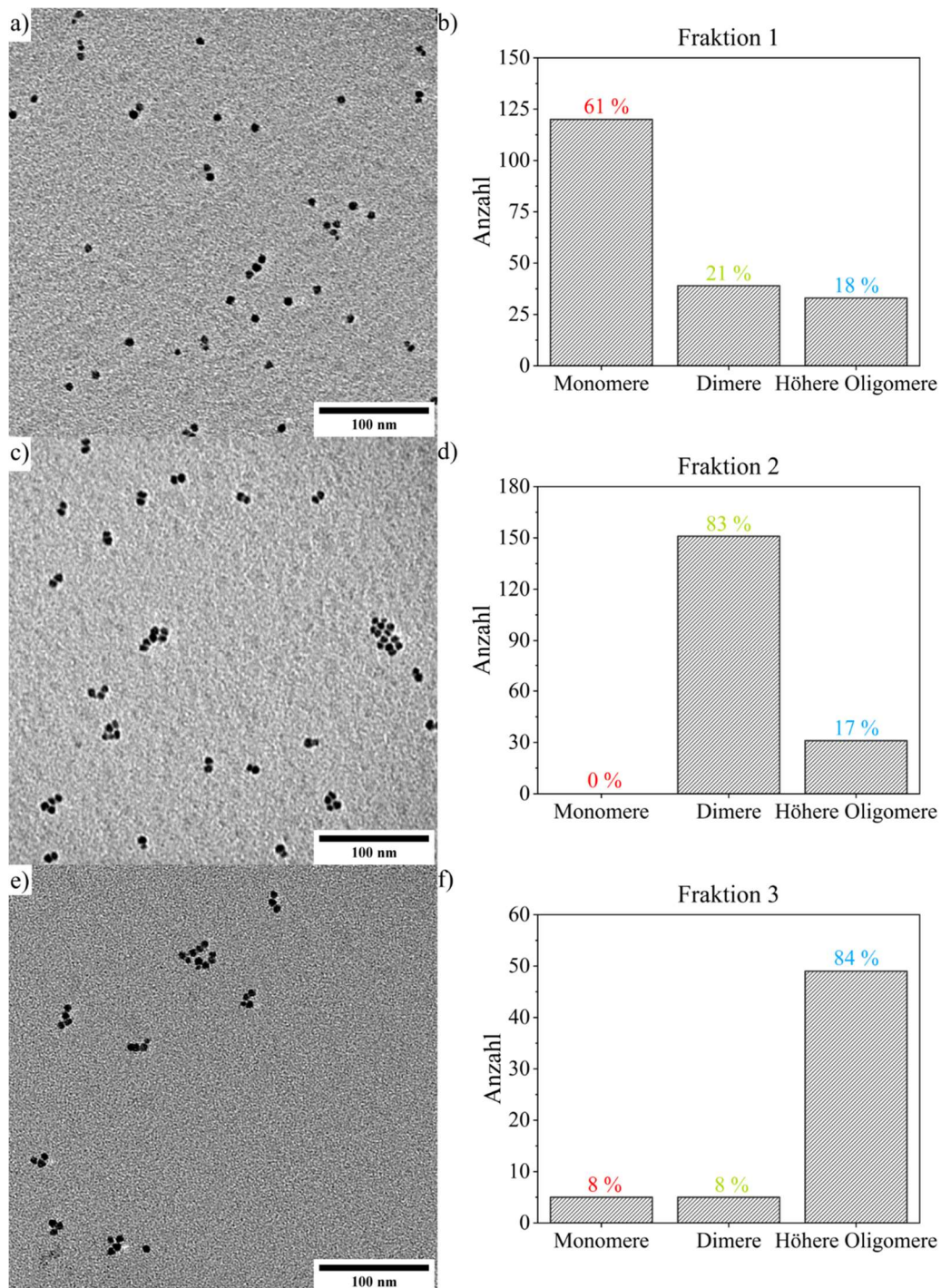


Abbildung 4.9: TEM-Aufnahmen (links) und entsprechender Anteil an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren (rechts) von Fraktion 1 (a + b)), Fraktion 2 (c + d)) und Fraktion 3 (e + f)) der CdSe/3CdS/ZnS-QDs nach 3 Zyklen und anschließender DGUZ für 20 min bei 50000 UpM.

4.1.3.3 CdSe/4CdS/ZnS

Das CdSe/4CdS/ZnS-System wurde nach dem Durchlaufen von 3 Zyklen für 11 min bei 50000 UpM mittels DGUZ zentrifugiert. Die drei Fraktionen wurden entsprechend ihrer theoretischen Bandenpositionen (vgl. Tab. 4.2) entnommen und die Zusammensetzung mittels TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 4.10) charakterisiert. In Fraktion 2 konnte ein Dimeranteil von 63% erzielt werden.

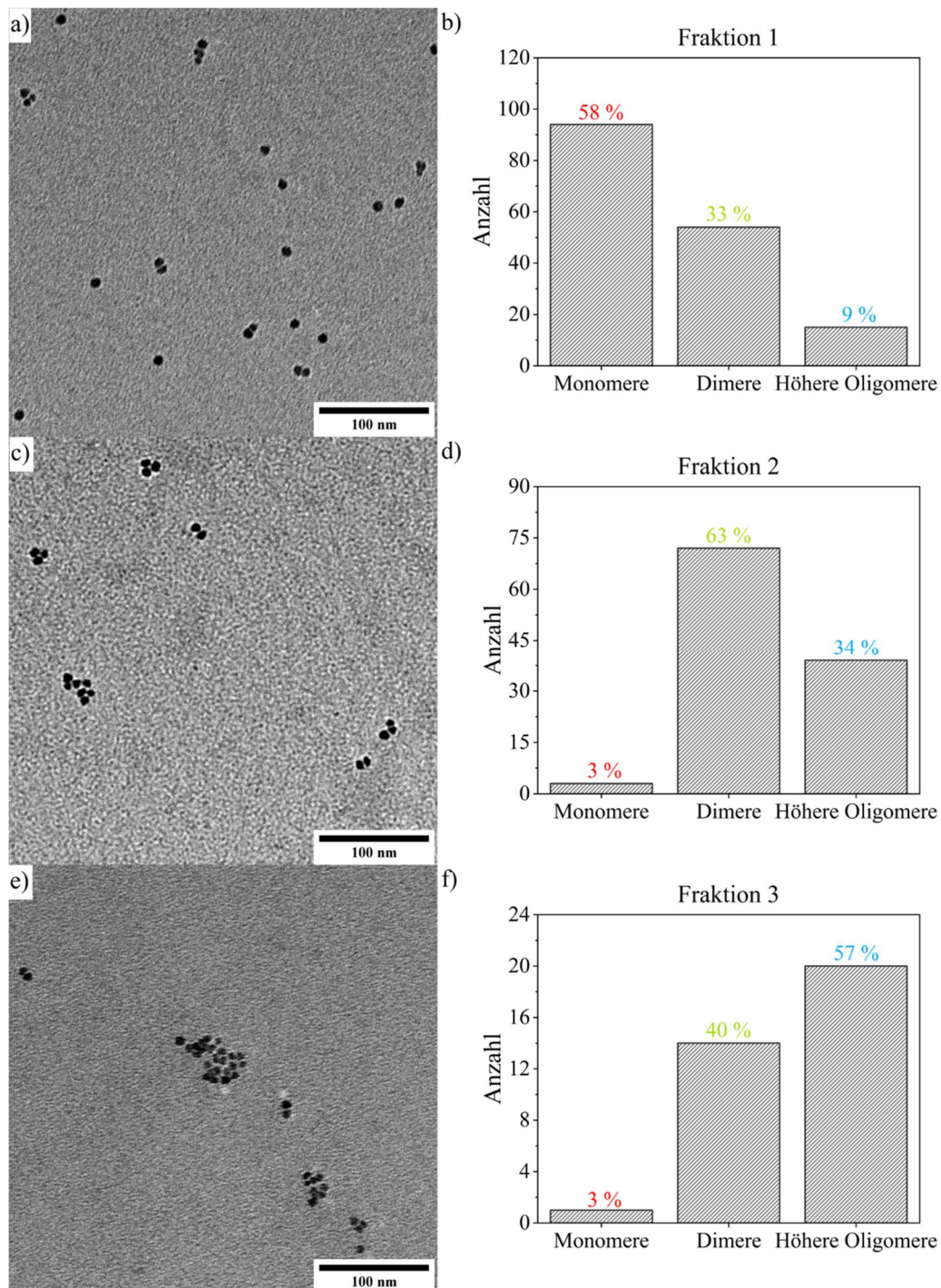


Abbildung 4.10: TEM-Aufnahmen (links) und entsprechender Anteil an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren (rechts) von Fraktion 1 (a + b)), Fraktion 2 (c + d)) und Fraktion 3 (e + f)) der CdSe/4CdS/ZnS-QDs nach 3 Zyklen und anschließender DGUZ von 11 min bei 50000 UpM.

4.2 Heterodimere

Nach erfolgreicher Optimierung der Probenvorbereitung für die DGUZ und der anschließenden Anreicherung von Homodimeren in den entsprechenden Fraktionen wurde die Vorgehensweise auf ein Heterodimersystem übertragen.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von Kategorie *I/b* Heterodimeren. Während die Kerne einen signifikanten Unterschied in ihrem Durchmesser aufwiesen, wurde durch die gezielte Aufbringung mehrerer Schalen ein ähnlicher Durchmesser der beschichteten QDs erhalten. Einzelne QD-Dimere konnten anschließend mittels einer Kombination aus AFM und konfokaler Fluoreszenzmikroskopie bezüglich ET-Prozessen untersucht werden. Diese Untersuchungen sind Gegenstand der Dissertation von M. Galle aus dem AK Basché und werden in der vorgelegten Arbeit nicht behandelt. Beispielhaft ist in Abbildung 4.11 ein Höhenbild eines Heterodimers inklusive Emissionsspektrum dargestellt.

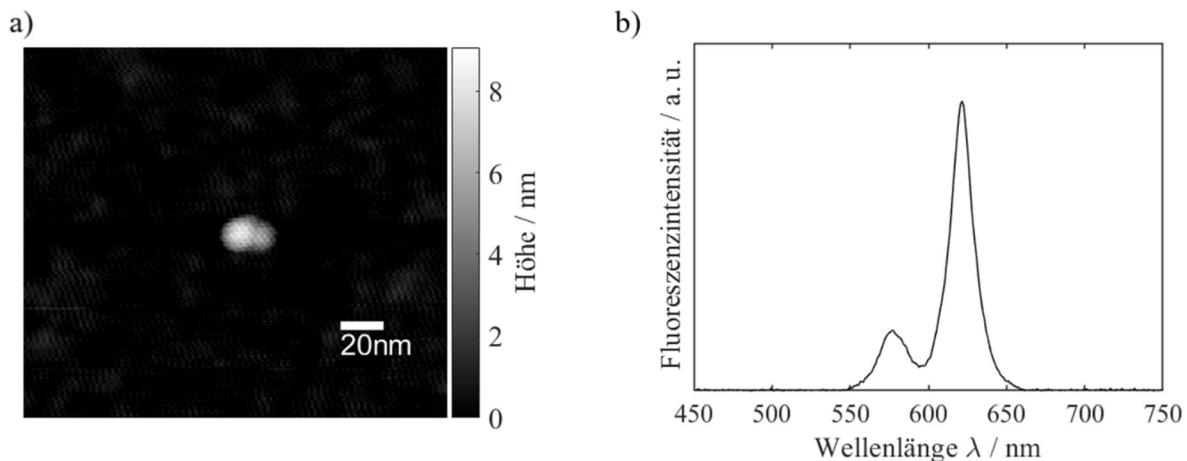


Abbildung 4.11: a) AFM-Höhenbild eines Heterodimers und b) Emissionsspektrum des Heterodimers. Die Abbildungen wurden von M. Galle zur Verfügung gestellt. Intensitätsverhältnisse der Emissionssignale können aufgrund von Blinken von tatsächlichen Verhältnissen abweichen.

4.2.1 Heterodimerpartikelsysteme

Die Synthese des Donorsystems basiert auf CdSe-QDs, welche über die in der Arbeitsgruppe etablierte Methode synthetisiert wurden.⁶⁶ Auf diese Partikel wurden mittels SILAR eine ML CdS, 2 MLs $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ und 2 MLs ZnS aufgetragen. Sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren sowie TEM-Aufnahmen mit entsprechenden Histogrammen sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Kerne weisen eine mittlere Größe von 2,6 nm auf. Durch die Auftragung des Schalenmaterials wurde eine mittlere Größe von 5,6 nm erzielt.

Die CdSe-QDs, welche als Kerne für das Akzeptorsystem dienen, wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Cao *et al.* synthetisiert.³⁴ Es konnte nicht die bislang verwendete Methode zur Herstellung von CdSe-QDs verwendet werden. Diese generiert bei größeren QDs

keine sphärischen NPs, sondern Partikel, welche aufgrund ihrer Wurtzitstruktur und der erhöhten Reaktionsdauer entlang der c-Achse elongiert sind.²³⁹ Die QDs werden, anstelle einer Phosphonsäure als Ligand, mit Hilfe von Stearinsäure und Oleylamin synthetisiert. Auf diese Partikel wurden mittels SILAR eine ML CdS, 2 MLs Cd_{0,5}Zn_{0,5}S und eine ML ZnS aufgetragen. Sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren sowie TEM-Aufnahmen mit entsprechenden Histogrammen sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Kerne weisen eine mittlere Größe von 3,1 nm auf und sind somit etwa 0,5 nm größer als die Kerne des Donorsystems. Durch die Auftragung der Schalenmaterialien wurde eine mittlere Größe von 5,7 nm erzielt. Beschichtete QDs des Donor- und des Akzeptorsystems weisen somit einen sehr ähnlichen Durchmesser auf, während sich die Kerne in ihren Größen signifikant unterscheiden.

Die wichtigsten Charakteristika der Donor- und Akzeptor-QDs sind zur Übersicht in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Über TEM ermittelte Durchmesser, Maxima der Absorption und Emission sowie QYs, FWHMs und Dichten der Donor- und Akzeptor-QDs.

Bezeichnung	$d_{\text{TEM}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Max,Abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Max,Em}} / \text{nm}$	QY / %	FWHM / nm
Donor	5,6	553	569	56	29
Akzeptor	5,7	596	612	34	26

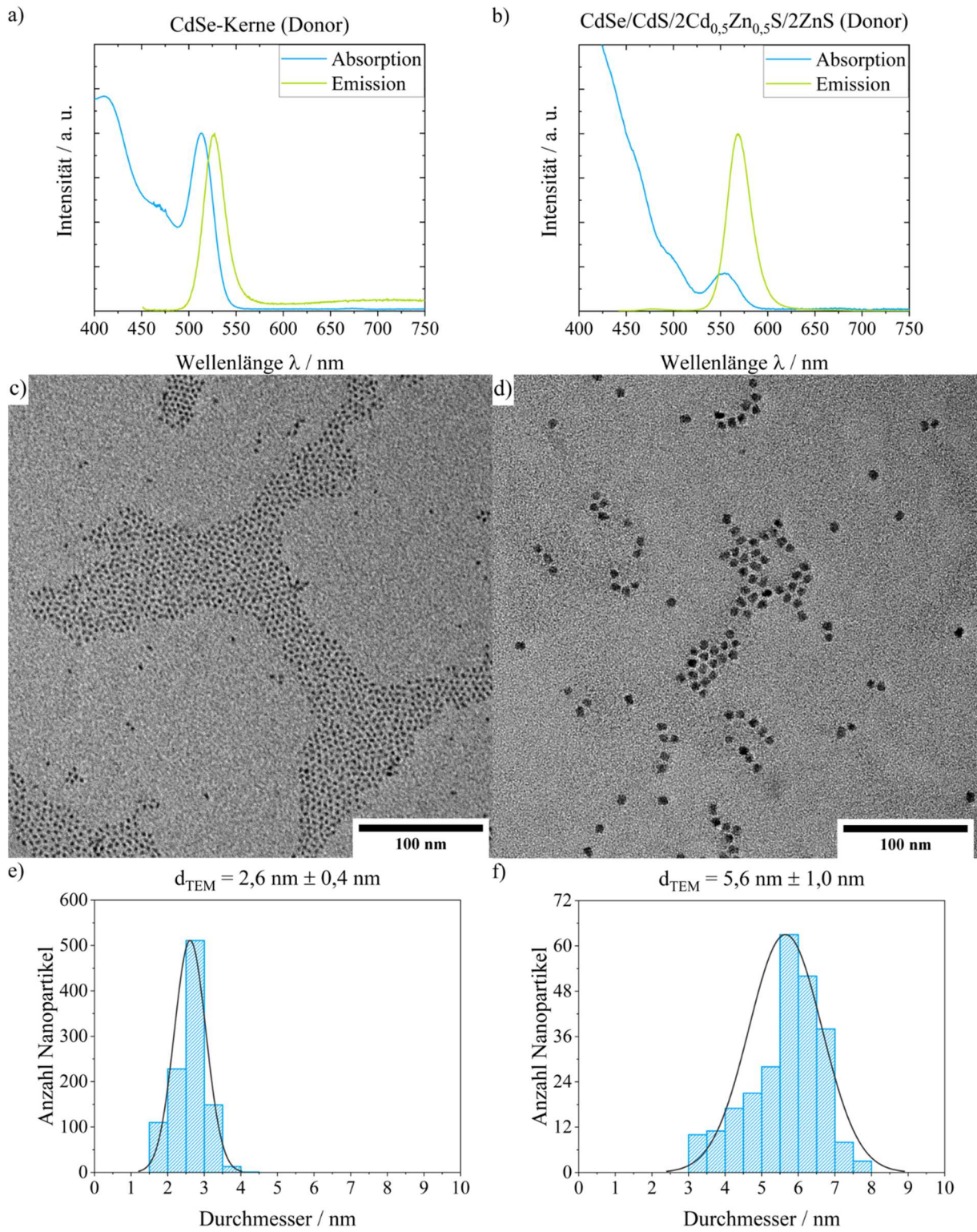


Abbildung 4.12: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren in Toluol, TEM-Aufnahmen und entsprechende Histogramme der CdSe-Kerne (a) + c) + e)) und CdSe/CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/2ZnS-QDs (b) + d) + f)) des Donorsystems.

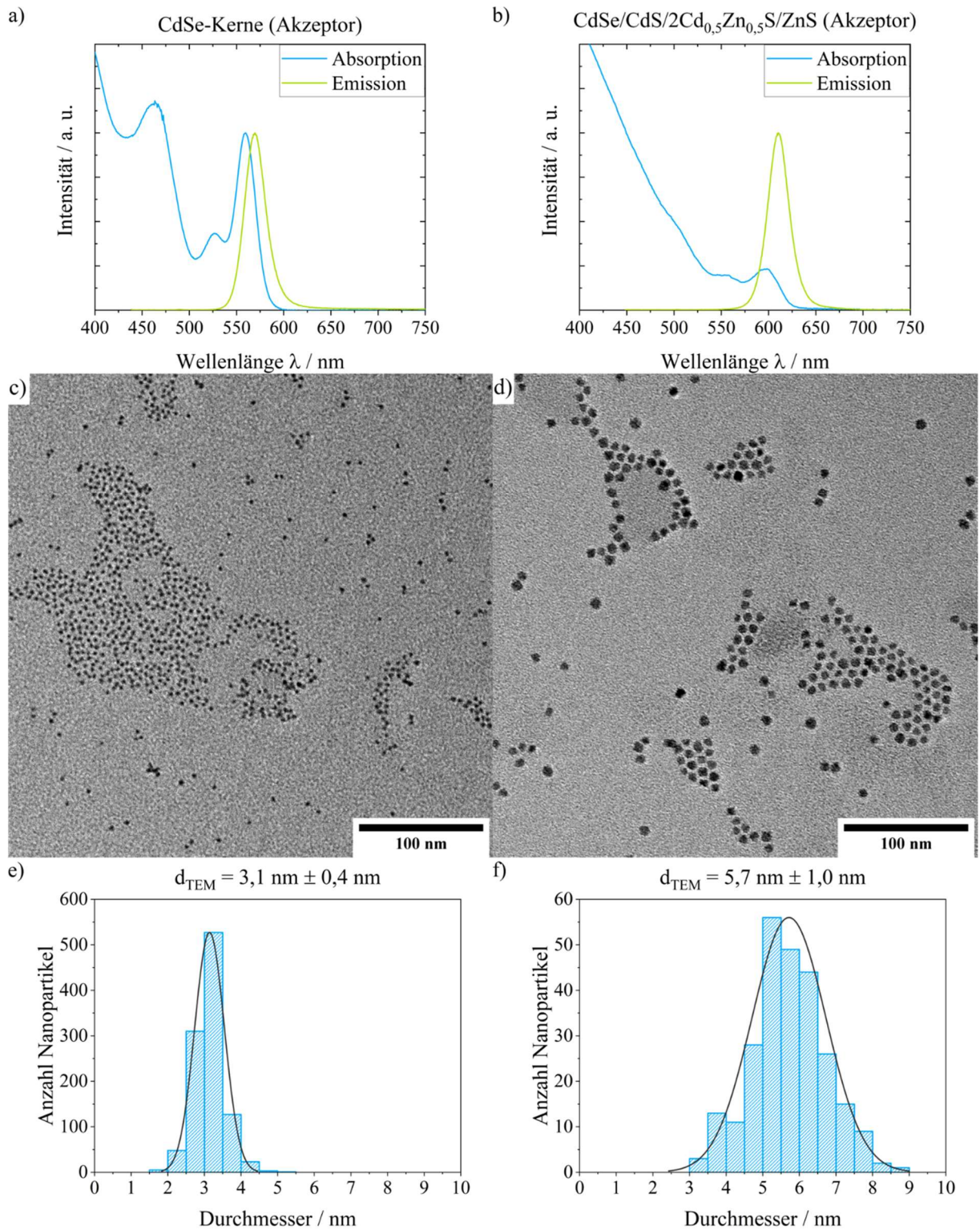


Abbildung 4.13: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren in Toluol, TEM-Aufnahmen und entsprechende Histogramme der CdSe-Kerne (a) + c) + e)) und CdSe/CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/ZnS-QDs (b) + d) + f))) des Akzeptorsystems.

Neben dem Größenunterschied der zugrundeliegenden Kerne sind für die angestrebten Systeme die spektrale Lage der Emissionsbanden sowie der spektrale Überlapp von Donoremission und Akzeptorabsorption wichtig für spätere Untersuchungen. Während der Unterschied der Kerngrößen und der Überlapp von Donoremission und Akzeptorabsorption einen relevanten Einfluss auf den ET haben, handelt es sich bei der Lage der Emissionsbanden zueinander um eines der Kriterien für die einzelpartikelspektroskopischen Experimente. Analog zur Ensemblespektroskopie ermöglicht eine ausreichende spektrale Trennung der beiden Emissionsbanden eine separate Untersuchung von Donor und Akzeptor. Der spektrale Überlapp der Donoremission und der Akzeptorabsorption sowie der Überlapp der Emissionsspektren von Donor und Akzeptor sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Unter Einbezug der Halbwertsbreiten ist die spektrale Trennung der Maxima der Emissionsbanden von 43 nm ausreichend, um durch die Wahl passender optischer Filter beide Emissionen getrennt zu untersuchen.

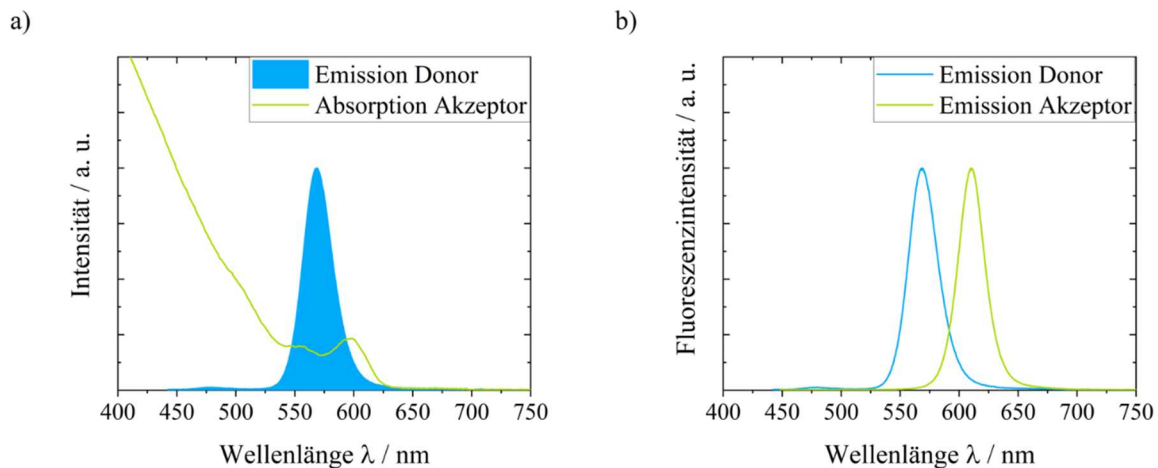


Abbildung 4.14: a) Normiertes Emissionsspektrum des Donors und normiertes Absorptionsspektrum des Akzeptors und b) normierte Emissionsspektren des Donors und des Akzeptors. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt. Die Anregungswellenlängen betragen für Donor und Akzeptor 433 nm bzw. 439 nm.

4.2.2 Anreicherung der Dimere

Nach der Synthese des Donor- und des Akzeptorsystems wurden die QDs in einem 1:1-Verhältnis vermischt und analog zu Kapitel 4.1.2 vor der DGUZ präpariert. Insgesamt wurden drei verschiedene Testreihen zu den QD-Gemischen durchgeführt. Hierzu gehörten eine Testreihe, für welche eine geeignete Zyklenanzahl vor der DGUZ ermittelt wurde (Testreihe-1), eine Testreihe, über welche die Reproduzierbarkeit der Vorgehensweise überprüft wurde (Testreihe-2) sowie eine Testreihe zur Bestimmung der ET-Effizienz von Proben nach einer unterschiedlichen Anzahl an durchlaufenen Zyklen (Testreihe-3). Für letztere Testreihe erfolgte keine DGUZ. Eine Übersicht über die dargestellten Testreihen ist in Tabelle 4.4 gegeben.

Tabelle 4.4: Bezeichnungen der in dieser Arbeit vorgestellten Testreihe des QD-Gemisches, den jeweils durchlaufenen Zyklen, der Verwendungszweck der jeweiligen Ansätze und die Charakterisierungsmethoden, welche an den Ansätzen durchgeführt wurden.

Bezeichnung	Durchlaufene Zyklen	Verwendungszweck	Charakterisierungen
Testreihe-1	0, 1, 2, 3 und 4	Bestimmung Zyklusanzahl, Bestimmung E_{ET}	Absorption, Emission, TEM von Fraktion 2
Testreihe-2	Drei Proben mit jeweils 2 Zyklen	Reproduzierbarkeitstests	TEM aller Fraktionen
Testreihe-3	0, 1, 2, 3 und 4	Bestimmung E_{ET}	Absorption, Emission, TCSPC

Zu Beginn wurde mittels Austestens die Zyklusanzahl ermittelt, für welche in Fraktion 2 ein Dimeranteil von mindestens 50 % erhalten wurde. Dazu wurden Proben hergestellt, welche jeweils 1, 2, 3 oder 4 Zyklen durchlaufen hatten (Testreihe-1). Absorptions- und Emissionsspektren der Proben sind mit einer Referenz, welche keinen Zyklus durchlaufen hatte, in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Absorptionsspektren der Proben zeigen eine Abnahme der Absorption mit steigender Zyklusanzahl. Interessant sind die Verhältnisse der Emissionsmaxima von Donor und Akzeptor, welche sich mit zunehmender Zyklusanzahl zugunsten der Akzeptoremission verschieben. Dies deutet auf die Bildung von Oligomeren hin, bei denen ET häufiger auf das Akzeptorsystem stattfinden kann und damit die Akzeptoremission erhöht. Generell weisen die Akzeptor-QDs jedoch im Bereich der Anregungswellenlängen eine höhere Absorption als die Donor-QDs auf, weshalb diese auch stärker angeregt werden. Eine quantitative Analyse der Verhältnisse der Emissionsflächen wird in Kapitel 4.2.3 behandelt.

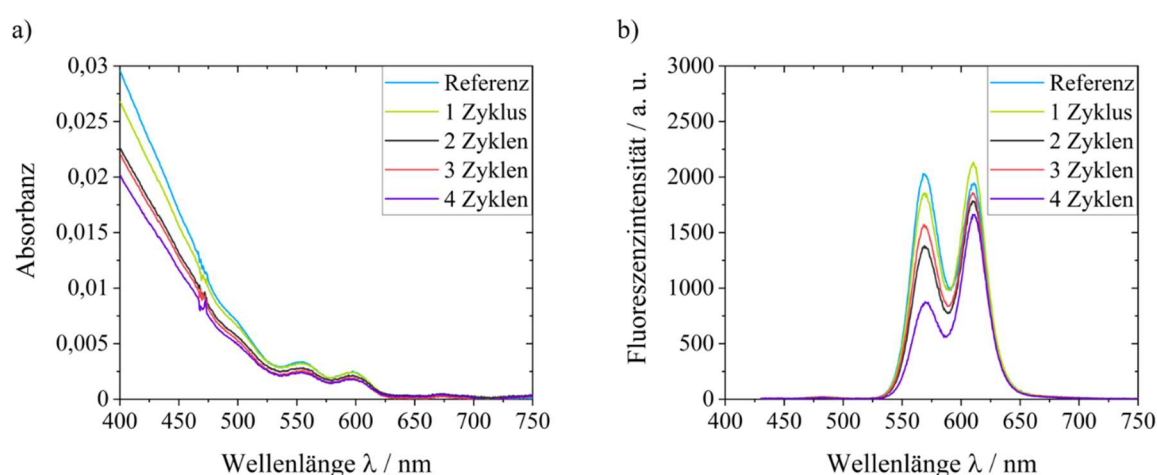


Abbildung 4.15: a) Absorptions- und b) Emissionsspektren des QD-Gemisches (Testreihe-1) aus Donor- und Akzeptorsystem in Toluol nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen. Die Anregungswellenlängen betragen 429 nm, 427 nm, 424 nm, 423 nm und 421 nm.

Nach dem Durchlaufen der Zyklen wurden die QDs anschließend mittels DGUZ (30 min / 50000 UpM / 15 °C) fraktioniert und mittels TEM analysiert (vgl. Abb. 4.16). Auf eine Darstellung der Probe nach einem Zyklus wird aufgrund der zu geringen Belegungsichte auf dem TEM-Probenträger verzichtet. Der Anteil an Dimeren und höheren Oligomeren an dieser Position schien zu gering gewesen zu sein. Die theoretischen Bandenpositionen der einzelnen Fraktionen sind Tabelle 4.5 zu entnehmen.

Tabelle 4.5: Dichte und theoretische Bandenpositionen der verschiedenen Partikelsysteme nach 30 min bei 50000 UpM.

Bezeichnung	ρ / kg/m ³	Bande 1 / mm	Bande 2 / mm	Bande 3 / nm
CdSe/CdS/2Cd _{0,5} Zn _{0,5} S/2ZnS	4330	20	32	40
CdSe/CdS/2Cd _{0,5} Zn _{0,5} S/ZnS	4570	22	35	44
Kern/Schale-QD-Mix	4450	21	34	42

Die Probe nach 2 Zyklen zeigt mit 51 % einen Dimeranteil, welcher knapp über dem angestrebten Wert von mindestens 50 % liegt. Mit steigender Zyklusanzahl nimmt der Anteil an Dimeren wieder ab und die höheren Oligomere werden zur Hauptspezies. Im Vergleich zu den Homodimeren in Kapitel 4.1 setzt sich Fraktion 2 nur aus knapp über 50 % Dimeren zusammen. Dies kann mit der breiten Größenverteilung der QDs des Gemisches in Kombination mit den unterschiedlichen Dichten der Donor- und Akzeptor-QDs begründet werden. Die Größenunterschiede sind im Falle der für die Homodimere verwendeten QDs deutlich geringer, wodurch sich dort die Fraktionen stärker unterscheiden. Zusätzlich wirken sich noch Unterschiede in den Dichten der QDs auf die Auftrennung aus. Im Falle der Heterodimere können theoretisch Monomere mit hoher Dichte und großem Durchmesser sowie höhere Oligomere aus Partikeln mit geringer Dichte und geringem Durchmesser die gleiche Sedimentationsdistanz s aufweisen wie die Zielfraktion aus Dimeren, bestehend aus Partikeln mit mittlerer Dichte und mittlerem Durchmesser (vgl. Gl. 4.1).

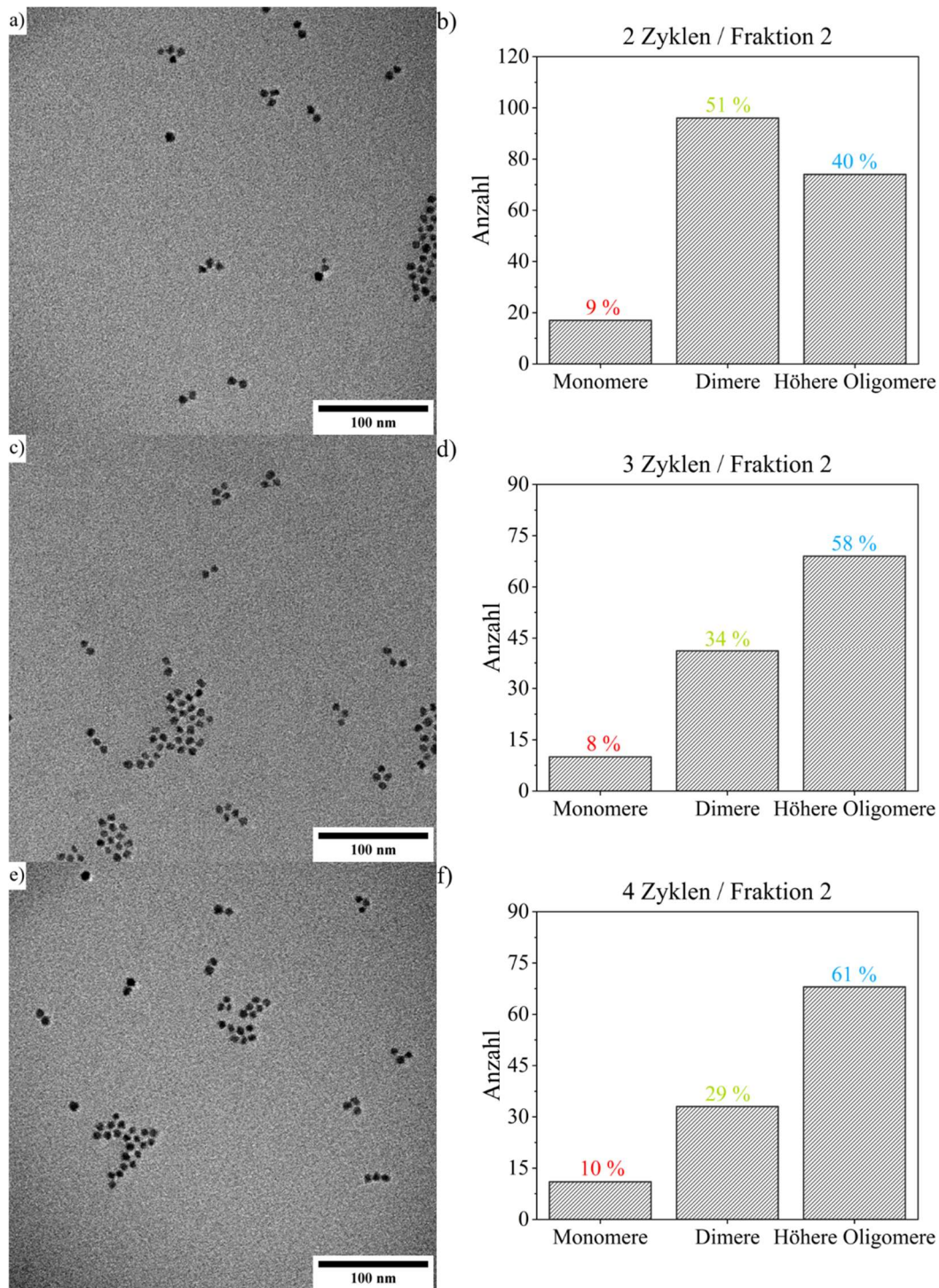


Abbildung 4.16: TEM-Aufnahmen (links) und entsprechender Anteil an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren (rechts) von Fraktion 2 des Gemisches aus Donor- und Akzeptorsystem nach 2 Zyklen (a) + b)), 3 Zyklen (c) + d)) und 4 Zyklen (e) + f)) und anschließender DGUZ für 30 min bei 50000 UpM.

Ein wichtiger Aspekt der beschriebenen Vorgehensweise zur Darstellung von *IIB* Heterodimeren war die Reproduzierbarkeit. Ausgehend von demselben QD-Gemisch aus Donor- und Akzeptorsystem wurde die Vorgehensweise für Proben nach 2 Zyklen dreimal durchgeführt (Testreihe-2). In den jeweiligen Fraktionen konnten 58 %, 52 % und 55 % Dimere angereichert werden. Von der Probe mit einem Dimeranteil von 58 % wird die Verteilung an Spezies der anderen Fraktionen ebenfalls gezeigt (vgl. Abb. 4.17). Weitere Verteilungen der

anderen Ansätze können den Abbildungen 8.35 und 8.35 im Anhang Kapitel 8.3 entnommen werden. Unter Berücksichtigung der Probe, welche im Rahmen der Zyklusanzahlbestimmung hergestellt wurde, konnten somit insgesamt vier Systeme mit Dimeranteilen zwischen 51 % und 58 % hergestellt werden.

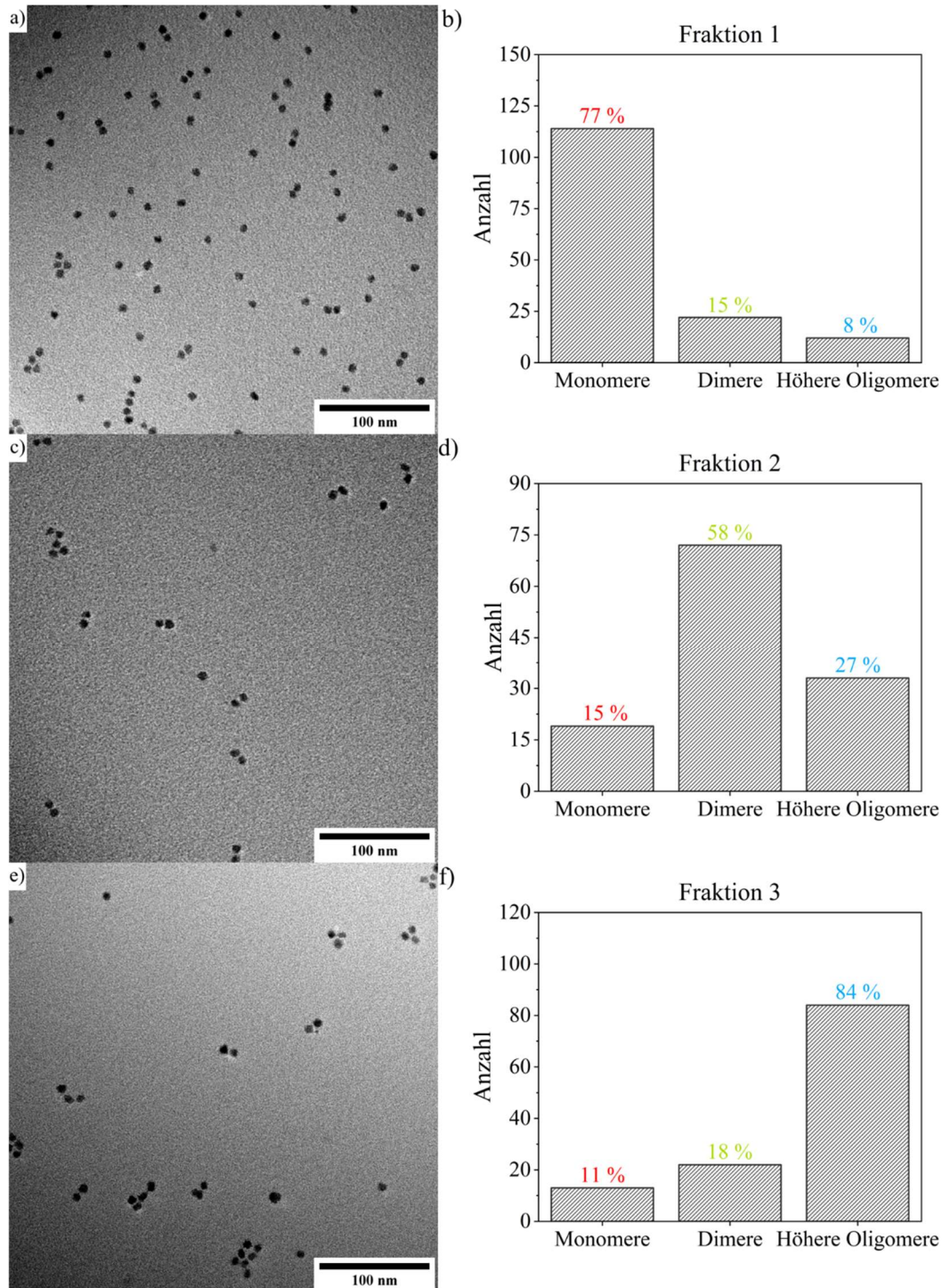


Abbildung 4.17: TEM-Aufnahmen (links) und entsprechender Anteil an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren (rechts) von Fraktion 1 (a + b)), Fraktion 2 (c + d)) und Fraktion 3 (e + f)) des Gemisches aus Donor- und Akzeptorsystem nach 2 Zyklen und anschließender DGUZ für 30 min bei 50000 UpM.

Die DGUZ trennt nicht nur Dimere von Monomeren und anderen Oligomeren ab, sondern geht ebenso mit einer Auftrennung der QDs nach der Teilchengröße einher. Anhand der erhaltenen TEM-Aufnahmen der Dimerfraktion in Abbildung 4.16 wurde überprüft, ob es zu einer Veränderung des mittleren Durchmessers durch die DGUZ gekommen ist. Das entsprechende Histogramm ist in Abbildung 4.18 dargestellt und zeigt einen mittleren Durchmesser von 5,5 nm. Damit ist der mittlere Durchmesser der QDs nach der DGUZ in guter Übereinstimmung mit jenem, welcher zur Berechnung der theoretischen Lage der Bande angenommen wurde.

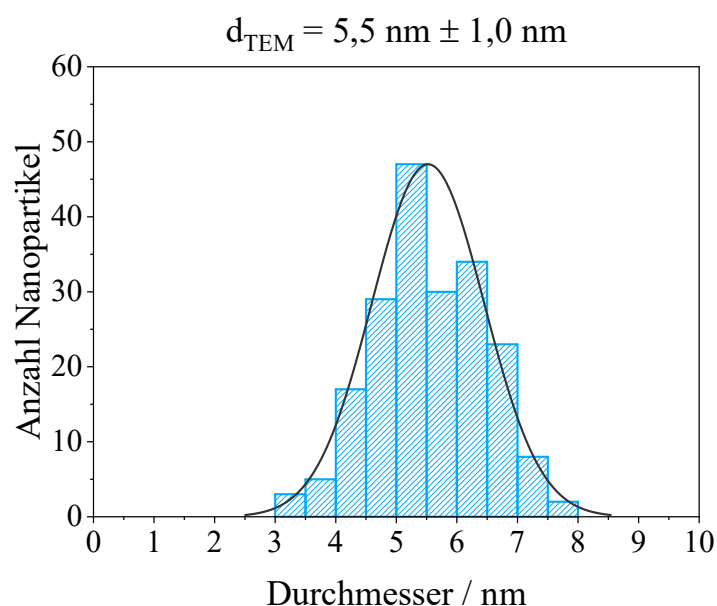


Abbildung 4.18: Histogramm der Größenverteilung der in Abbildung 4.16 c) gezeigten Dimerfraktion.

4.2.3 Effizienz des Energietransfers

In Kapitel 4.2.1 wurden die Absorptions- und Emissionsspektren von Kern/Schale-QD-Mix-Proben (Testreihe-1) vorgestellt, welche unterschiedlich viele Zyklen vor der DGUZ durchlaufen hatten (vgl. Abb. 4.15). Mit steigender Zyklenanzahl reduzierte sich die Donoremission unter gleichzeitigem Anstieg der Akzeptoremission. Im Verlauf der Untersuchungen dieser Testreihe wurden jedoch keine Fluoreszenzlebenszeitmessungen durchgeführt, welche ebenfalls zur Quantifizierung der ET-Effizienz verwendet werden können. Eine nachträgliche Vermessung der Proben fand aufgrund der geringen Lagerstabilität, welche durch die abgespülten Liganden bedingt wird, nicht statt.

Die Prozedur der Probenpräparation vor der DGUZ wurde daher analog zu den Dispersionen von Testreihe-1 wiederholt. Zur spektralen Analyse wurden erhöhte Konzentrationen verwendet. Dies ermöglichte die Aufnahme von Absorptions- und Emissionsspektren mit anschließender Aufzeichnung von Fluoreszenzzerfallskurven mittels TCSPC-Messungen, für welche erhöhte Absorbanzen einen positiven Einfluss auf das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ausüben.

Die Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) der Proben (Testreihe-3) sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Analog zu den Spektren von Testreihe-1 in Abbildung 4.15 wird eine Reduktion der Absorbanz mit steigender Zyklenanzahl sowie eine Verminderung der Intensität der Donor- und Akzeptoremissionsbande beobachtet. Die Verläufe der Emissionsspektren der jeweiligen Proben von Testreihe-1 und Testreihe-3 weisen teilweise starke Unterschiede auf, was auf die unterschiedlichen Anregungswellenlängen und die unterschiedlichen Absorbanzen von Donor und Akzeptor bei den jeweiligen Wellenlängen zurückgeführt werden kann. Der Anteil an der Gesamtabsorbanz ist im Fall der Akzeptor-QDs höher als die der Donor-QDs, weshalb diese stärker angeregt wurden. Dieses Verhältnis verschiebt sich bei einem Wechsel der Anregungswellenlänge von z. B. 421 nm zu 480 nm zu Gunsten der Akzeptor-QDs. Für die Bestimmung der ET-Effizienzen sind jedoch nicht die Flächenverhältnisse ausschlaggebend, sondern die Veränderung dieser mit steigender Zyklenanzahl. Für beide Testreihen werden in den Gemischen aus Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren Verschiebungen in Richtung Akzeptoremission beobachtet.

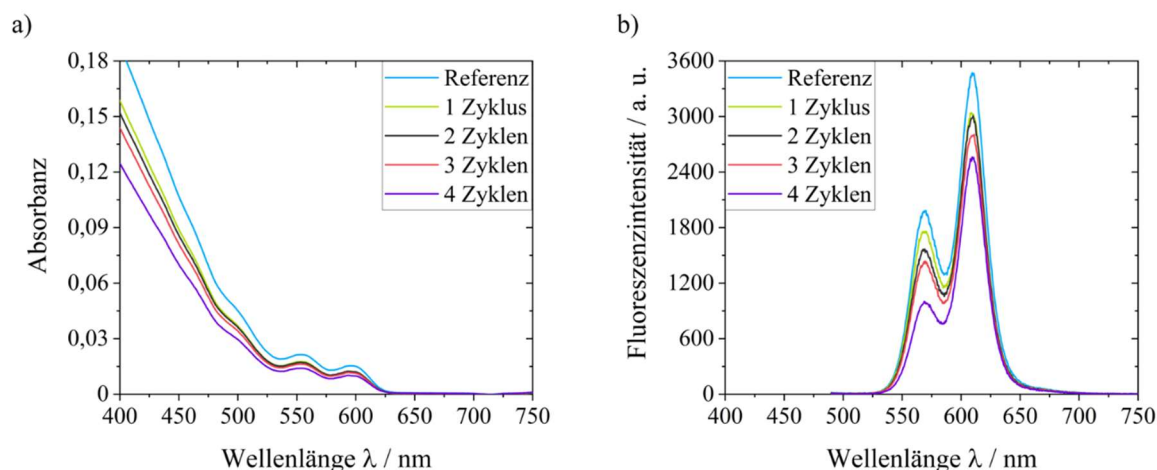


Abbildung 4.19: a) Absorptions- und b) Emissionsspektren des QD-Mix aus Donor- und Akzeptorsystem in Toluol nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 480 nm.

Die ET-Effizienzen von Testreihe-3 werden in den folgenden Kapiteln über verschiedene Berechnungsmethoden ermittelt, anschließend untereinander verglichen und diskutiert. Zum Schluss erfolgt noch ein Vergleich der über die Flächen bestimmten ET-Effizienzen von Testreihe-1 und Testreihe-3.

4.2.3.1 Berechnung über die Reduktion der Donoremission

Für die Berechnung von $E_{ET,F}$ lässt sich analog zu Kapitel 3.2.1.7 das Flächenverhältnis von Donoremission bei Anwesenheit des Akzeptors (F_{DA}) und Donoremission in Abwesenheit von Akzeptor (F_D) verwenden. Im Gegensatz zu den für die PDI-DC-modifizierten NPLs sind hier die Konzentrationen der Dispersionen mit verschiedener Zyklenanzahl jedoch nicht mehr identisch, weshalb diese Unterschiede in der Berechnung berücksichtigt werden müssen.

Die Konzentrationen der Dispersionen wurden über das Absorptionsmaximum der Akzeptor-QDs bei 596 nm berechnet. Es wurde dabei als Näherung angenommen, dass es bei der Beschichtung der QDs zu keinem Partikelverlust kam. Über die Reduktion der Absorbanz der Proben nach Durchlaufen der Zyklen wurde die Konzentration über die der Referenz berechnet. Es wurde ein gleichmäßiger Partikelverlust von Donor- und Akzeptor-NPs angenommen. Flächen der Emissionsbanden von Donor und Akzeptor wurden über eine Summe aus zwei Pseudo-Voigt-Funktionen (Gleichung 3.1) ermittelt. Diese diente ausschließlich zur formellen Anpassung der Fläche, wobei kein physikalischer Zusammenhang besteht. Konzentrationen der Proben sind inklusive der Emissionsflächen der Donoren und den über Gleichung 1.9 berechneten Effizienzen $E_{ET,F}$ für jede Probe in Tabelle 4.6 dargestellt. Bei F_{DA} für die Referenz handelt es sich um den Wert für F_D unter der Annahme, dass für die Referenz kein ET stattfindet.

Tabelle 4.6: Konzentrationen und Flächen der Donoremissionsbande der Kern/Schale-QD-Mix-Proben nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen und die daraus resultierende ET-Effizienz $E_{ET,F}$.

Probe	c / mol/L	F_{DA}	$E_{ET,F}$
Referenz	$6,24 * 10^{-7}$	53792	-
1 Zyklus	$4,99 * 10^{-7}$	47987	(-0,12)
2 Zyklen	$5,01 * 10^{-7}$	42168	0,02
3 Zyklen	$4,70 * 10^{-7}$	38384	0,05
4 Zyklen	$4,07 * 10^{-7}$	25907	0,26

Für $E_{ET,F}$ der Probe nach einem Zyklus wurde ein negativer Wert erhalten. Es wird daher davon ausgegangen, dass sich zu wenige Dimere und höhere Oligomere nach einem Zyklus in der Probe bildeten. Nach 2 und 3 Zyklen wurden sehr geringe Effizienzen beobachtet und mit 0,26 erreichte die Effizienz in Testreihe-3 für die Probe nach 4 Zyklen ihr Maximum.

4.2.3.2 Berechnung über die Reduktion der Fluoreszenzlebenszeit des Donors

Die Aufnahme von Fluoreszenzzerfallskurven ($\lambda_{exc} = 480$ nm) lieferte Erkenntnisse über den Einfluss des ET auf die Fluoreszenzlebenszeiten. Zur Bestimmung der Donorlebenszeiten erfolgte die Detektion bei 550 nm. Eine Detektion bei 630 nm erlaubte die Untersuchung der Akzeptorlebenszeitkomponenten. Alle Anregungen erfolgten bei einer Pulsrate von 1 MHz. Die Fluoreszenzabklingkurven sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Die durch an die Zerfälle angepassten Exponentialfunktionen (vgl. Kap. 8.3 Abb. 8.37 und 8.38) ermittelten Lebenszeitkomponenten und ihre Amplituden sind in den Tabellen 4.7 und 4.8 dargestellt. Aus den einzelnen Komponenten erfolgte die Bestimmung der mittleren amplitudengewichteten

Lebenszeit. Die zugrundeliegenden Formeln sind Kapitel 5.2.3 zu entnehmen. Aus Gründen der Vollständigkeit wurden die Akzeptor-QDs zusätzlich bei $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$ vermessen, um die Lebenszeitveränderungen, bedingt durch die Zyklen ohne Einfluss des ET, zu kontrollieren. Zusätzlich erfolgte die Vermessung einer Donor- und Akzeptorprobe in Abwesenheit der jeweils anderen Spezies. Hierfür wurden sowohl eine Referenz als auch eine Probe nach 4 Zyklen vermessen. Diese Ergebnisse können den Abbildungen 8.39 bis 8.42 und Tabelle 8.7 bis 8.10 im Anhang Kapitel 8.3 entnommen werden. Für alle Proben wurden Anregungsspektren bei den jeweiligen Detektionswellenlängen aufgenommen (vgl. Kap. 8.3, Abb. 8.43 und 8.44).

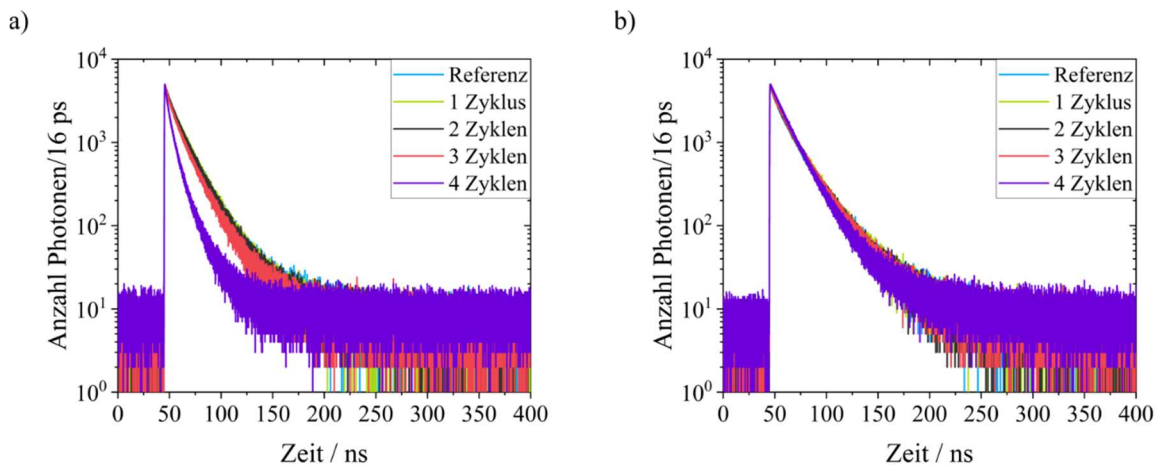


Abbildung 4.20: Fluoreszenzabklingkurven der QD-Mix-Proben von Testreihe-3 nach verschieden häufig durchlaufenen Zyklen bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ und a) $\lambda_{\text{det}} = 550 \text{ nm}$ zur Ermittlung der Lebenszeitkomponenten des Donors und b) $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$ zur Ermittlung der Lebenszeitkomponenten des Akzeptors. Die Messungen wurden in Toluol durchgeführt.

In Tabelle 4.7 sind zusätzlich zu den mittleren Lebenszeiten die über Gleichung 1.7 berechneten Werte für $E_{ET,\tau}$ aufgeführt. Durch die nahezu gleichen Werte für τ_{Mittel} der Probe nach 2 Zyklen und der Referenz wurde eine vernachlässigbar geringe Effizienz ermittelt. Für die Probe nach 3 Zyklen wurde eine geringere ET-Effizienz als für die Probe nach einem Zyklus erhalten, was der Erwartung einer steigenden Effizienz mit erhöhter Zyklenanzahl widerspricht. Eine signifikante Änderung der mittleren Lebenszeit und damit eine erhöhte $E_{ET,\tau}$ wurde für die Probe nach 4 Zyklen erhalten.

Tabelle 4.7: Amplituden, Fluoreszenzlebenszeitkomponenten und mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten der vermessenen Proben bei $\lambda_{exc} = 480$ nm und $\lambda_{det} = 550$ nm. Über die mittleren Lebenszeiten wurde die ET-Effizienzen berechnet.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	τ_{Mittel} / ns	$E_{ET,\tau}$
Referenz	1663	4,0	3656	16,6	65	65,0	13,3	-
1 Zyklus	148	4,8	3636	11,7	63	59,0	10,3	0,23
2 Zyklen	1151	2,8	3608	14,0	571	28,9	13,2	0,01
3 Zyklen	1571	3,6	3340	13,4	406	29,9	11,8	0,11
4 Zyklen	2131	2,1	3089	7,0	417	18,7	6,0	0,55

Ein direkter Einfluss des ET auf die Fluoreszenzlebenszeiten des Akzeptors (vgl. Tab. 4.8) kann nicht beobachtet werden. Die mittlere Lebenszeit der Probe nach 4 Zyklen verlängert sich geringfügig. Anstiegszeiten konnten aus den gemessenen Daten nicht ermittelt werden.

Tabelle 4.8: Amplituden, Fluoreszenzlebenszeitkomponenten und mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten der vermessenen Proben bei $\lambda_{exc} = 480$ nm und $\lambda_{det} = 630$ nm.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	τ_{Mittel} / ns
Referenz	1605	5,0	3418	19,6	134	57,9	16,1
1 Zyklus	1498	4,5	3532	19,1	196	49,2	16,0
2 Zyklen	1455	4,9	3496	19,2	176	49,7	16,2
3 Zyklen	1087	3,6	3731	17,3	400	39,1	16,1
4 Zyklen	4321	14,9	579	20,9	225	42,8	16,8

4.2.3.3 Berechnung über die Emissionsflächenverhältnisse von Donor und Akzeptor

Über Gleichung 1.8 lassen sich die ET-Effizienzen E_{FRET} über das Verhältnis von anteiliger Akzeptoremission zur Gesamtemission berechnen. Die ermittelten Flächen der Emissionsbanden von Donor und Akzeptor sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Anhand dieser wurde unter Einbezug der QYs (vgl. Tab. 4.3) E_{FRET} berechnet. Aufgrund unterschiedlicher Anteile an der Gesamtabsorbanz sowie verschiedener QYs der QDs weisen die Emissionsbanden der Donor- und Akzeptor-QDs der Referenzprobe bereits ein Flächenverhältnis auf, welches als Referenz bei der Berechnung von E_{FRET} berücksichtigt werden muss. Die korrigierte Effizienz $E_{FRET,korr}$ lässt sich mittels Gleichung 4.7 berechnen.

$$E_{FRET,korr} = \frac{E_{FRET} - \text{Flächenverhältnis}_{Referenz}}{1 - \text{Flächenverhältnis}_{Referenz}} \quad (4.7)$$

Tabelle 4.9: Gemessene Flächen der Donor- und Akzeptoremission sowie die über Gleichung 1.8 und Gleichung 4.7 berechneten ET-Effizienzen.

Probe	c / mol/L	F _{DA}	F _A	E _{FRET}	E _{FRET,korr}
Referenz	6,24 * 10 ⁻⁷	53792	114940	-	-
1 Zyklus	4,99 * 10 ⁻⁷	47987	100300	0,77	(-0,05)
2 Zyklen	5,01 * 10 ⁻⁷	42168	98549	0,79	0,05
3 Zyklen	4,70 * 10 ⁻⁷	38384	91881	0,80	0,09
4 Zyklen	4,07 * 10 ⁻⁷	25907	82991	0,84	0,27

Die Werte für $E_{FRET,korr}$ weisen einen sehr ähnlichen Trend zu denen von $E_{ET,F}$ auf. Über die hier gewählte Berechnungsmethode wurden allerdings die Anteile an direkter Anregung des Akzeptors vernachlässigt. Zusätzlich zu der in Abbildung 4.18 dargestellten Zyklenreihe des QD-Mix erfolgte die Herstellung einer Donor- und Akzeptorreferenzprobe und einer Donor- und Akzeptorprobe nach 4 Zyklen. Die Absorptions- und Emissionsspektren der vier Proben sind Abbildung 4.21 und 4.22 zu entnehmen.

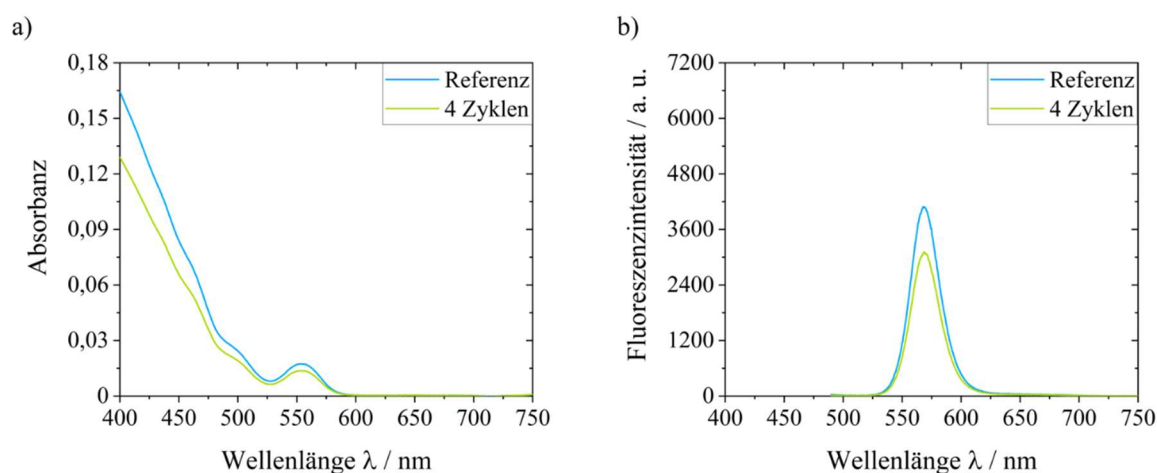


Abbildung 4.21: a) Absorptions- und b) Emissionsspektren der CdSe/CdS/2Cd_{0,5}Zn_{0,5}S/2ZnS-QDs (Donor) nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen in Toluol. Die Anregungswellenlängen betragen in beiden Fällen 480 nm.

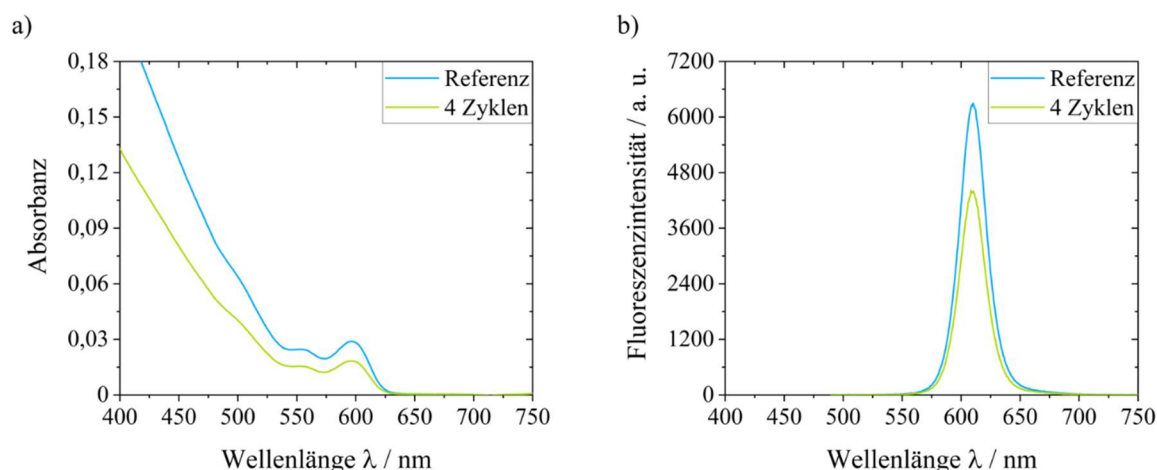


Abbildung 4.22: a) Absorptions- und b) Emissionsspektren der CdSe/CdS/2Cd_{0,5}Zn_{0,5}S/ZnS-QDs (Akzeptor) nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen in Toluol. Die Anregungswellenlängen betragen in beiden Fällen 480 nm.

In Tabelle 4.10 sind die Konzentrationen, welche über die Absorbanzen am energetisch niedrigsten Übergang (553 nm bzw. 596 nm) bestimmt wurden, aufgeführt. Auch hier erfolgte die Näherung, dass während der Beschichtung der QDs kein Probenverlust stattgefunden hat. Über Gleichung 4.8 wurden die korrigierten Emissionsflächen der Proben nach 4 Zyklen berechnet.

$$F_{\text{korr}} = \frac{c_{\text{Referenz}}}{c_{\text{Probe}}} * F_{\text{gemessen}} \quad (4.8)$$

Unter Einbezug des Probenverlustes, welcher während der Probenpräparation aufgetreten ist, wurden nur geringe Unterschiede zwischen den Referenzen und den jeweiligen Proben nach 4 Zyklen erhalten (vgl. Tab. 4.10). Die reduzierten Emissionsflächen in Abbildung 4.21 b) und 4.22 b) sind folglich durch die verminderten Konzentrationen der Proben und durch Schwankungen während den Fluoreszenzemessungen zu erklären.

Tabelle 4.10: Absorbanzen der Proben bei 553 nm bzw. 596 nm, die daraus resultierenden Konzentrationen der Dispersionen sowie der Partikelverlust nach 4 Zyklen. Über die geänderten Konzentrationen konnte eine Konzentrationskorrektur für die gemessenen Flächen der Proben nach 4 Zyklen erfolgen. Durch Vergleich der korrigierten Flächen der Proben nach 4 Zyklen mit denen der Referenzen ergaben sich die Differenzen.

Probe	Absorbanz	c / mol/L	Verlust / %	F _{gemessen}	F _{korr}	Differenz / %
Donor_Referenz	0,0173	6,24 * 10 ⁻⁷	21	136120	136120	- 4
Donor_4 Zyklen	0,0137	4,91 * 10 ⁻⁷		103303	131285	
Akzeptor_Referenz	0,0288	6,24 * 10 ⁻⁷	37	192798	192798	< - 1
Akzeptor_4 Zyklen	0,0183	3,96 * 10 ⁻⁷		133261	191242	

Anhand der Absorbanzen der Proben bei 480 nm (vgl. Abb. 4.21 und 4.22) wurde ein mittleres Verhältnis von $Absorbanz_{Akzeptor}/Absorbanz_{Donor}$ von 2 berechnet. Über dieses wurde die Gesamtabsoorbanz im QD-Mix in ihre Anteile an Donor- und Akzeptorabsorbanz aufgetrennt. Der Probenverlust während des Durchlaufens der Zyklen wurde an dieser Stelle für alle Proben korrigiert und daher mit den Absorbanzwerten der Referenz gleichgesetzt. Bei einer Gesamtabsoorbanz von 0,0617 bei 480 nm ergaben sich anteilige Absorbanzen von 0,0206 für die Donor-QDs und 0,0411 für die Akzeptor-QDs. Die korrigierten Flächen wurden über Gleichung 4.8 berechnet und sind in Tabelle 4.11 aufgelistet.

Tabelle 4.11: Anhand der Konzentrationsunterschiede berechnete korrigierte Emissionsflächen von Donor und Akzeptor in den QD-Mix-Proben.

Probe	c / mol/L	$F_{DA,gemessen}$	$F_{DA,korr}$	$F_{A,gemessen}$	$F_{A,korr}$
Referenz	$6,24 * 10^{-7}$	53792	53792	114940	114940
1 Zyklus	$4,99 * 10^{-7}$	47987	60008	100300	125425
2 Zyklen	$5,01 * 10^{-7}$	42168	52521	98549	122744
3 Zyklen	$4,70 * 10^{-7}$	38384	50961	91881	121987
4 Zyklen	$4,07 * 10^{-7}$	25907	39720	82991	127239

Bei den konzentrationskorrigierten Flächen für den Akzeptor $F_{A,korr}$ handelt es sich um Summen aus ET und direkter Anregung des Akzeptors. Der Anteil an direkter Anregung des Akzeptors wurde als 114.940 festgelegt, was der Fläche des Akzeptors in der Referenz entspricht, in der kein ET angenommen wird. Hieraus ergab sich nach Gleichung 4.9 die Emissionsfläche des Akzeptors $F_{A,ET}$, welche durch ET generiert wird.

$$F_{A,ET} = F_{A,Referenz} - F_{A,korr} \quad (4.9)$$

Unter Hinzunahme der in Tabelle 4.11 aufgeführten konzentrationskorrigierten Flächen der Donoremission ergab sich folgender Zusammenhang für die ET-Effizienz unter Berücksichtigung der Direktanregung des Akzeptors im QD-Mix:

$$E_{FRET,Direktanregung} = 1 - \frac{\frac{F_{DA,korr}}{QY_D}}{\frac{F_{DA,korr}}{QY_D} + \frac{F_{A,ET}}{QY_A}} \quad (4.10)$$

Die Werte für $E_{FRET,Direktanregung}$ (vgl. Tab. 4.12) liegen für die Proben nach 1, 2 und 3 Zyklen sehr nahe zusammen, weshalb in diesem Bereich eher von Schwankungen auszugehen ist, als von tatsächlichen Veränderungen. Nach 4 Zyklen stieg die Effizienz signifikant an.

Tabelle 4.12: Konzentrationen, konzentrationskorrigierte Emissionsflächen des Akzeptors, durch ET erzeugte Emissionsfläche des Akzeptors und die daraus ermittelten ET-Effizienzen unter Berücksichtigung der Direktanregung des Akzeptors im QD-Mix.

Probe	c / mol/L	$F_{A,korr}$	$F_{A,ET}$	$E_{FRET,Direktanregung}$
Referenz	$6,24 * 10^{-7}$	114940	-	-
1 Zyklus	$4,99 * 10^{-7}$	125425	10485	0,22
2 Zyklen	$5,01 * 10^{-7}$	122744	7804	0,20
3 Zyklen	$4,70 * 10^{-7}$	121987	7047	0,19
4 Zyklen	$4,07 * 10^{-7}$	127239	12299	0,34

4.2.3.4 Vergleich der ET-Effizienzen

Insgesamt wurden die ET-Effizienzen über vier verschiedene Berechnungsmethoden ermittelt. Zuerst erfolgte die Bestimmung über die Reduktion der Donoremissionsfläche und anschließend über die Veränderung der Fluoreszenzlebenszeit der Donoremission. Unter Einbezug der Akzeptoremission konnten sowohl ET-Effizienzen mit als auch ohne Berücksichtigung der Direktanregung des Akzeptors errechnet werden. Alle Effizienzen sind vergleichend in Tabelle 4.13 zusammengestellt.

Tabelle 4.13: Übersicht über die in Kapitel 4.2.3.1 bis 4.2.3.3 berechneten ET-Effizienzen der QD-Mix-Proben von Testreihe-3.

Probe	$E_{ET,F}$	$E_{ET,\tau}$	$E_{FRET,korr}$	$E_{FRET,Direktanregung}$
1 Zyklus	(-0,12)	0,23	(-0,05)	0,22
2 Zyklen	0,02	0,01	0,05	0,20
3 Zyklen	0,05	0,11	0,09	0,19
4 Zyklen	0,26	0,55	0,27	0,34

Die Probe nach 1 Zyklus zeigt für die $E_{ET,\tau}$ und $E_{FRET,Direktanregung}$ sehr ähnliche Werte, wobei zeitgleich für andere Berechnungsmethoden anscheinend kein ET stattfindet. In diesen beiden Berechnungsmethoden sind möglicherweise Schwankungen der QYs und damit der Emissionsfläche für die ermittelten Werte verantwortlich. Unter Berücksichtigung der Direktanregung kann $E_{FRET,Direktanregung}$ von 0,20 für die Probe nach 2 Zyklen erhalten werden. Über die anderen Berechnungsmethoden lassen sich nur sehr geringe Effizienzen $< 0,05$ errechnen. Einen ähnlichen Trend zeigt die Probe nach 3 Zyklen, wobei hier die Abweichungen weniger stark ausfallen. Signifikante ET-Effizienzen können für die Probe nach 4 Zyklen

berechnet werden. $E_{ET,F}$ und $E_{FRET,korr}$ sind sehr ähnlich und auch $E_{FRET,Direktanregung}$ befindet sich im gleichen Größenbereich. Einzig für $E_{ET,\tau}$ mit 0,55 wurde hier einen erhöhten Wert errechnet. Insgesamt sind die Schwankungen zwischen den einzelnen Berechnungsmethoden erheblich. Einzig für die Probe mit 4 Zyklen wurde in allen Fällen eine signifikante ET-Effizienz ermittelt. Die Schwankungen sind möglicherweise auf die Herstellungsmethode zurückzuführen. Durch die Fällung der QDs mit Methanol, anschließender Trocknung und Redispersion sind womöglich die Zusammensetzungen aus Monomer, Dimer und höheren Oligomeren nicht reproduzierbar. Im Falle der Probe nach 4 Zyklen könnte eine Schwelle überschritten worden sein, bei der ein ausreichend großer Anteil an Liganden abgespült wurde. Ab dieser Anzahl an Zyklen wäre die Bildung einer erhöhten Anzahl an Oligomeren die Folge, für welche ET in den Emissionsspektren beobachtet werden kann. Zur Überprüfung dieser Behauptung müssten zusätzlich noch Proben mit 5 oder 6 Zyklen hergestellt werden. Eine weitere Erklärung für die starken Schwankungen könnten die unterschiedlichen Verluste an Donor und Akzeptor während des Durchlaufens der Zyklen darstellen. Diese sind für die einzelnen Systeme (vgl. Tab. 4.8) nicht gleich, wodurch spätere QD-Verhältnisse von dem eingesetzten 1:1-Verhältnis abweichen können. Hiermit wäre zwar eine weitere Bildung von Dimeren und Oligomeren nicht ausgeschlossen, allerdings wären Heterodimere hierdurch stark reduziert und der Anteil an Homodimeren überwiegend. Diese beeinflussen die Emissionsspektren weniger stark als Heterodimere. Statistische Auswertungen im Zuge der AFM-Untersuchungen von M. Galle an einzelnen QD-Spezies von Proben nach der DGUZ (vgl. Abb. 4.17) zeigten, dass es sich bei einem Großteil der Dimere (> 50 %) um Homodimere handelte. Konkrete Gründe, welche die Assemblierung gleicher QDs begünstigen konnten nicht ermittelt werden. Sowohl die Größe als auch die äußere Schale und die Liganden von Donor- und Akzeptor-QDs sind identisch.

Die Reproduzierbarkeit beim Durchlaufen der Zyklen soll über den Vergleich der ET-Effizienzen von Testreihe-3 und Testreihe-1 erfolgen. Die Werte für $E_{ET,F}$, $E_{FRET,korr}$ und $E_{FRET,Direktanregung}$ der beiden Testreihen sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Sämtliche Berechnungen für Testreihe-1 erfolgten analog zu den in Kapitel 4.2.3.1 und 4.2.3.3 vorgestellten Berechnungen zu den ET-Effizienzen von Testreihe-3. Zugrundeliegende Flächen und Berechnungen sind im Anhang Kapitel 8.3 den Tabellen 8.11 bis 8.15 zu entnehmen.

Tabelle 4.14: Vergleich der verschiedenen ET-Effizienzen der QD-Mix-Proben von Testreihe-1 (vgl. Abb. 4.15) und Testreihe-3 (vgl. Abb. 4.19).

Probe	$E_{ET,F}$		$E_{FRET,korr}$		$E_{FRET,Direktanregung}$	
	1	3	1	3	1	3
1 Zyklus	0,07	(-0,12)	0,09	(-0,05)	0,17	0,22
2 Zyklen	0,23	0,02	0,18	0,05	0,10	0,20
3 Zyklen	0,01	0,05	0,12	0,09	0,29	0,19
4 Zyklen	0,43	0,26	0,39	0,27	0,33	0,34

Wie bereits für Testreihe-3 beschrieben, variieren ebenso die ET-Effizienzen der Proben von Testreihe-1 untereinander stark. Für die Probe nach 4 Zyklen wurde auch hier für alle Berechnungsmethoden eine signifikante ET-Effizienz ermittelt, während die der Proben mit weniger Zyklen keinem erkennbaren Trend folgen. Ein Vergleich der Effizienzen von Testreihe-1 und Testreihe-3 lässt erkennen, dass die Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten. Die Abwesenheit eines erkennbaren Musters der Proben mit weniger als 4 Zyklen lässt jedoch darauf schließen, dass die Zusammensetzung aus Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren einen entscheidenden Einfluss auf die ET-Effizienzen hat. Zusätzlich ist das Verhältnis an Homo- und Heterodimeren unbekannt sowie die Zusammensetzung von höheren Oligomeren, deren ET-Effizienzen sich je nach Anzahl an Akzeptoren und Donoren verändert. Beide Faktoren spielen bei den in diesem Kapitel durchgeführten Berechnungen eine ausschlaggebende Rolle.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Standardlösungsmittel wurden vom Chemikalienlager der Universität Mainz bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1 : Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Bezeichnung	Hersteller	Reinheit / %	M / g/mol
Cadmiumacetat-Dihydrat	Sigma-Aldrich	98	266,52
Cadmiumnitrat-Tetrahydrat	Sigma-Aldrich	> 99	308,47
Cadmiumoxid	Sigma-Aldrich	99,5	128,41
Manganacetat-Tetrahydrat	Acros	99,999	245,09
Natriumdiethyldithiocarbamat-Tetrahydrat	Sigma-Aldrich	k. A.	225,31
Kohlenstoffdisulfid	Acros	99,9	76,13
Natriummyristat	Sigma-Aldrich	≥ 99	250,35
1-Oktadecen	Acros	90	252,48
Oleylamin	Sigma-Aldrich	70	267,49
Ölsäure	Sigma-Aldrich	90	282,46
PDI	AK Müllen	-	1079,26
PDI-C	AK Müllen	-	1041,13
PDI-DC	AK Müllen	-	1049,10
Perylenmonoimid (PMI)	AK Müllen	-	481,60
Schwefel	Sigma-Aldrich	99,98	32,06
Selen	Alfa Aesar	99,999	78,96
Stearinsäure	Sigma-Aldrich	≥ 98,5	284,48
Tetra- <i>n</i> -dekyolphosphonsäure	M. Wagner (AK Basché)	-	278,37
Tri- <i>n</i> -oktylphosphin	abcr	97	370,72
Tri- <i>n</i> -oktylphosphinoxid	Merck	≥ 98	386,63
Zinkacetat	Sigma-Aldrich	99,99	183,48
Zinkdiethyldithiocarbamat	Sigma-Aldrich	97	361,91
Zinkoxid	Sigma-Aldrich	99,999	81,39

5.2 Verwendete Analysengeräte und Probenpräparation

5.2.1 Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektren wurden entweder an einem Omega 20 Spektrometer der Firma Bruins Instruments, an einem Lambda 850 der Firma Perkin Elmer oder an einem Duetta der Firma Horiba aufgenommen. In den ersten beiden Fällen handelt es sich um Zweistrahlphotospektrometer, welche eine simultane Vermessung von Probe und Referenz erlauben. Das Duetta ist ein Einstrahlphotospektrometer, welches eine getrennte Aufnahme von Probe und Referenz erfordert. Alle Proben wurden in Quarzglasküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm vermessen. Als Referenz diente hierbei immer das jeweilige reine Lösungsmittel.

Die Aufnahme von Absorptionsspektren am Omega 20 erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 360 nm bis 1100 nm mit einem Inkrement von 0,1 nm. Die Spaltbreite betrug 0,5 mm. Die Aufnahme von Absorptionsspektren am Lambda 850 erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 360 nm bis 800 nm mit einem Inkrement von 1 nm. Die Spaltbreite betrug 1 nm. Die Aufnahme von Absorptionsspektren am Duetta erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 360 nm bis 900 nm mit einem Inkrement von 0,5 nm und einer Integrationszeit von 0,01 s. Die Spaltbreite betrug hierbei 5 nm.

Die molare Konzentration der Dispersionen wurde mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes bestimmt:

$$A = \varepsilon * c * d \quad (5.1)$$

A ist hierbei die Absorbanz am Maximum des energetisch niedrigsten Übergangs, ε der molare dekadische Extinktionskoeffizient in $L/(\text{mol} * \text{cm})$, c die molare Konzentration der CdSe-NPs in mol/L und d die optische Weglänge in cm.

Vor Beschichtungsversuchen der Kerne wurde der Durchmesser der CdSe-QDs und die Partikelkonzentration der Dispersionen nach den empirisch ermittelten Formeln von Peng et al. bestimmt.²⁰³

$$d = (1,6122 * 10^{-9})\lambda^4 \frac{1}{\text{nm}^3} - (2,6575 * 10^{-6})\lambda^3 \frac{1}{\text{nm}^2} + (1,6242 * 10^{-3})\lambda^2 \frac{1}{\text{nm}} - 0,4227\lambda + 41,57 \text{ nm} \quad (5.2)$$

d entspricht hierbei dem mittleren Durchmesser der Partikel in nm und λ der Wellenlänge des Maximums des energetisch niedrigsten Überganges in nm. Über den Zahlenwert des

Durchmessers lässt sich der molare dekadische Extinktionskoeffizient in L/(mol*cm) berechnen.

$$\varepsilon = 5857 * d^{2,65} \quad (5.3)$$

Aus diesem Extinktionskoeffizienten wurde anschließend unter Zuhilfenahme von Formel 5.1 die Partikelkonzentration berechnet.

Zur Berechnung der Partikelkonzentration von CdSe-NPLs wurden die empirisch ermittelten Formeln von Demir *et al.* für den molaren Extinktionskoeffizienten verwendet.¹⁶⁸ Dabei wurde Formel 5.4 zur Bestimmung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von 5 MLs CdSe-NPLs und Formel 5.5 zur Bestimmung dessen von 4 MLs CdSe-NPLs herangezogen.

$$\varepsilon = 6.601.566 + 1730 * A^{1,60} \quad (5.4)$$

$$\varepsilon = 3.283.508 + 1691 * A^{1,72} \quad (5.5)$$

A entspricht hier der Fläche der NPLs in nm² und ε dem molaren Extinktionskoeffizienten in L/(mol*cm). Aus diesem Extinktionskoeffizient wurde anschließend unter Zuhilfenahme von Formel 5.1 die Partikelkonzentration berechnet.

5.2.2 Statische Fluoreszenzspektroskopie

Statische Fluoreszenzspektren wurden entweder an einem FluoroMax-2 Spektrofluorometer der Firma ISA JOBIN YVON-SPEX Instruments S. A., Inc. oder an einem Duetta der Firma Horiba aufgenommen.

Die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren am FluoroMax-2 erfolgte in einem Wellenlängenbereich von $\lambda_{exc} + 10$ nm bis 750 nm mit einem Inkrement von 1 nm und einer Integrationszeit von 0,1 s. Die Spaltbreiten der Anregung und der Emission betragen 2 nm bzw. 1 nm. Sämtliche Spektren wurden entsprechend der Wellenlängenabhängigkeit des Spektrometers korrigiert. Die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren am Duetta erfolgte in einem Wellenlängenbereich von $\lambda_{exc} + 10$ nm bis 850 nm mit einem Inkrement von 0,5 nm und einer Integrationszeit von 0,5 s. Die Spaltbreiten der Anregung und der Emission betragen jeweils 3 nm. Sämtliche Spektren wurden entsprechend der Wellenlängenabhängigkeit des Spektrometers korrigiert.

Die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren am FluoroMax-2 erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 360 nm bis $\lambda_{det} + 10$ nm mit einem Inkrement von 1 nm und einer Integrationszeit von 1 s. Die Spaltbreiten der Anregung und der Emission betragen jeweils 2 nm. Sämtliche Spektren wurden entsprechend der Wellenlängenabhängigkeit des Spektrometers korrigiert. Die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren am Duetta erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 360 nm bis $\lambda_{det} + 10$ nm mit einem Inkrement von 0,5 nm

und einer Integrationszeit von 0,5 s. Sämtliche Spektren wurden entsprechend der Wellenlängenabhängigkeit des Spektrometers korrigiert.

Alle Proben wurden in Quarzglasküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm vermessen.

Zur Bestimmung der QY der synthetisierten Partikelsysteme wurde zu jeder Probenmessung zusätzlich eine Messung einer PMI-Lösung in Toluol (vgl. Abb. 5.1) mit einem Absorbanzmaximum von etwa 0,1 durchgeführt. Der Schnittpunkt der Absorptionsspektren von FS und Partikelsystem wurde als λ_{exc} zur Aufnahme der Emissionsspektren gewählt. Somit ergibt sich folgende Formel zur Bestimmung der QY:

$$QY_{NP} = QY_{PMI} * \frac{A_{NP}}{A_{PMI}} * \frac{n_{NP}^2}{n_{PMI}^2} \quad (5.6)$$

QY_{NP} stellt hier die QY der entsprechenden NP-Dispersion in % dar. QY_{PMI} ist die QY von PMI, welche zu 71 % in Toluol bestimmt wurde. A_{NP} und A_{PMI} sind die Flächen unter den Kurven der jeweiligen Emissionsspektren, n_{NP} und n_{PMI} sind die Brechungsindizes der verwendeten Lösungsmittel in der die NPs bzw. der FS vorliegen.

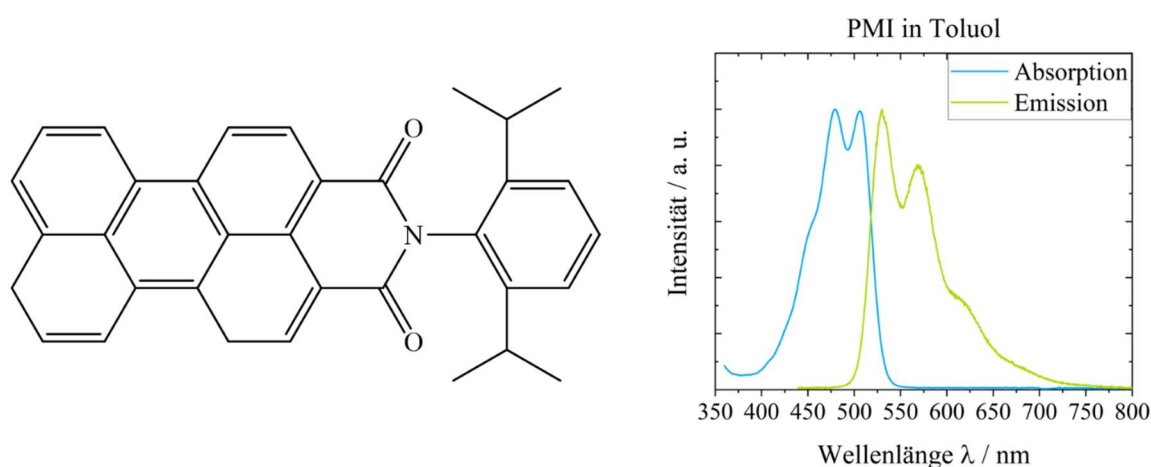


Abbildung 5.1: Strukturformel (links) und normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum (rechts) von PMI in Toluol.

5.2.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Lumineszenzzerfallskurven wurden an einem FluoroLog-3 Spektrofluorometer der Firma Horiba Jobin Yvon aufgenommen. Die Fluoreszenzzerfallskurven wurden mittels TCSCP aufgenommen. Anregungen erfolgten in dieser Arbeit bei 370, 445, 475, 480 und 574 nm. Für die Anregung bei 370 nm wurde eine Nano-LED (Horiba Scientific) mit einer Repititionsrate von 1 MHz verwendet. Die Lumineszenzlebensdauern der Mn^{2+} -dotierten QDs wurden durch Anregung bei 445 nm mit Hilfe eines cw-Coherent Obis-Lasers ermittelt, welcher entweder mit einer Repititionsrate von 100 Hz oder 1 MHz moduliert werden konnte. Ein gepulster YSL SC-OEM-Laser wurde für Anregung bei 475, 480 und 574 nm mit einer Repititionsrate von 1 MHz für die Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeiten der NPL-basierten Systeme und der

QD-Dimere verwendet. Zur Detektion wurde entweder der interne Detektor des Spektrometers verwendet oder ein extern angeschlossener PMA Hybrid 50 der Firma PicoQuant. Alle Messungen wurden von C. Erker oder G. Hinze aus dem AK Basché durchgeführt. Zur Anpassung der Fluoreszenzzerfallskurven wurde in allen Fällen exponentielle Zerfälle zur Beschreibung herangezogen. Hierbei wurde eine Summe aus Exponentialfunktionen als Modellfunktion zur Beschreibung des zeitabhängigen Intensitätsverlaufes $I(t)$ verwendet:

$$I(t) = A_0 + \sum_{i=1}^N A_i * \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (5.7)$$

A steht hierbei für die Amplituden und τ für die Fluoreszenzlebenszeit der Komponente i . I steht für die Intensität des Signals zum Zeitpunkt t . Die mittlere amplitudengewichtete Lebenszeit τ_{Mittel} wurden nach Formel 5.8 berechnet:

$$\tau_{Mittel} = \frac{\sum_{i=1}^N A_i * \tau_i}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (5.8)$$

Zusätzlich erfolgte für alle Proben, bei entsprechenden Bedingungen und Einstellungen, die Aufnahme der Instrumentenfunktion durch das Vermessen einer Streuprobe, welche für jede Auswertung berücksichtigt wurde. Die zur Auswertung der Daten der Mn^{2+} -dotierte QDs und FS-NPL-Komplexe verwendete MatLab-Prozedur wurde von M. Bauer aus dem AK Basché zur Verfügung gestellt. Im Falle der Anpassung der Daten der Mn^{2+} -dotierte QDs erfolgte eine Berücksichtigung unter *laser leakage*. Hierbei handelt es sich um eine Komponente zur Berücksichtigung von unvollständig ausgefiltertem Anregungslicht, welche bei der Anpassung mit einem Parameter bezüglich der Amplitude skaliert wird. Zur Anpassung der Daten der QD-Dimere wurde ein von C. Erker bereitgestelltes .NET-Tool verwendet.

5.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen erfolgten an einem Tecnai G2 Spirit Transmissionselektronenmikroskop der Firma FEI, welches über eine LaB_6 -Kathode als Elektronenquelle verfügt. Das Elektronenmikroskop arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 120 kV. Es verfügt über eine spezifizierte Punktauflösung von 0,35 nm und einer spezifizierten Linienauflösung von 0,2 nm. Die Aufnahme der Bilder erfolgte über eine *on axis* US1000 2k x 2k CCD Kamera der Firma Gatan. Die Probenpräparation erfolgte durch das Auftropfen einer Partikeldispersion auf ein kohlenstofffilmbeschichtetes Kupfernetzchen (300 mesh). Dieses wurde über einen einfach-kippbaren Probenkopf in die Messkammer eingeschleust. Für die sphärischen QDs wurden mindestens 500 Partikel automatisiert ausgezählt. Die Ausmessung der lateralen Dimensionen der NPLs erfolgte manuell an 30 zufällig gewählten Partikeln. Zur Bestimmung des Anteils an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren wurden, wenn nicht anders erwähnt, mindestens 100 Spezies ausgezählt.

5.2.5 Atomabsorptionsspektroskopie

Die quantitative Gehaltsbestimmung der Mn^{2+} -dotierten QD-Systeme erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie an einem Perkin Elmer 5100 ZL Atomabsorptionsspektrometer. Hierzu wurde 1 mL der entsprechenden Dispersion in ein Schnappdeckelglas gegeben und bei 80 °C eingedampft. Nach der Zugabe von 1 mL konzentrierter Salpetersäure wurde für 60 min gerührt. Die Lösungen wurden mit Milli-Q® Wasser in den für Atomabsorptionsspektroskopie benötigten Konzentrationsbereich verdünnt. Gehälter der jeweiligen Lösungen wurden durch externe Kalibrierung mit vorgefertigten Standards bestimmt. Die Messungen erfolgten durch Mitarbeiter der Zentralen Analytik Chemie der Universität Mainz.

5.2.6 Ultrazentrifuge

Fraktionierungen von Kern/Schale-QDs nach Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren erfolgten an einer Optima LE-80K Ultrazentrifuge von Beckmann Coulter bei Geschwindigkeiten von 50000 UpM. Als Rotor diente ein Beckmann SW-60 Ti Ausschwingrotor, welcher über 6 Probenhalter verfügt. In diese wurden dickwandige Polyallomerröhrchen (11 * 60 mm) platziert.

5.2.7 Weitere verwendete Geräte

5.2.7.1 Ultraschallbad

Zum Dispergieren der NPs in ihren entsprechenden Lösungsmitteln wurde ein mit entionisiertem Wasser befülltes Ultraschallbad Sonorex der Firma Bandelin verwendet. Alle Systeme wurden solange im Ultraschallbad behandelt, bis über optische Kontrolle keine Schwebstoffe mehr zu beobachten waren.

5.2.7.2 Vakuumpumpensystem

Zur Erzeugung eines Vakuums bei allen Synthesen wurde eine RZ 2.5 Drehschieber-Vakuumpumpe der Firma VACUUBRAND verwendet. Die Messung des Drucks erfolgte über einen Combitron CM 330 der Firma Leybold-Heraeus in Kombination mit einem PR31-Sensor von Leybold-Heraeus (bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar).

5.2.7.3 Zentrifugen

Kleine Probenmengen (≤ 2 mL) wurden mit Hilfe einer Eppendorf-5417R-Zentrifuge aufgereinigt. Wahlweise erfolgte die Zentrifugation in einem 30 * 1,5 mL Festwinkelrotor (45°) oder einem 12 * 2 mL Freischwingrotor. Hierfür wurden entsprechende 1,5 mL oder 2 mL Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen verwendet.

Für größere Probenmengen (2–45 mL) wurde mit einer Eppendorf-5804R-Zentrifuge in Kombination mit einem 6 * 50 mL Festwinkelrotor (45°) gearbeitet. Als Zentrifugenröhrchen dienten Polystyrolröhrchen mit einem Volumen von 45 mL.

Die Abtrennung der NPs vom Reaktionsmedium im Falle der Experimente zu Mn²⁺-dotierten QDs erfolgte mittels einer Universal 16 Zentrifuge der Firma Hettich in Kombination mit einem 6 * 100 mL Freischwingrotor. Als Zentrifugenröhrchen dienten Glasröhrchen mit einem Volumen von ca. 90 mL.

5.2.7.4 Temperaturregler und Heizquellen

Zur Erzeugung und Regelung der Temperatur sämtlicher NP-Systeme wurde ein Heizpilz (tyco Thermal Controls Isopad, 130 W, 100 mL) in Kombination mit verschiedenen Regelgeräten kombiniert. Die Regelung während der Darstellung der Mn²⁺-dotierten QDs erfolgte mit Hilfe eines Tempat-D-Temperaturreglers in Kombination mit einem Pt-Temperaturfühler. Für NPL-Synthesen und für die Synthesen der QD-Dimere wurde entweder ein LR 316 Laborregler der Firma Jumo oder ein elektronischer Laborregler KM-RX2004 der Firma Labheat verwendet. In beiden Fällen wurden NiCrNi-Thermoelemente verwendet.

5.3 Mn²⁺-dotierte CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs

Synthesen von CdSe-QDs und die Beschichtung mit ZnS mittels SILAR sowie die Herstellung der entsprechenden Präkursoren erfolgte in Anlehnung an die im AK Basché etablierten Vorschriften.⁶⁶ Die Herstellung und Auftragung des Mangan-Präkursors erfolgte durch Modifikationen der von Cao *et al.* beschriebenen Methode zur Darstellung von Mn²⁺-dotierten CdS/ZnS-Kern/Schale-QDs.⁸⁹

5.3.1 Präkursorlösungen

Alle hergestellten Präkursorlösungen wurden in extra Schlenkkolben synthetisiert, wobei keines der Edukte während der Synthese das Reaktionsgefäß verließ. Auf eine quantitative und qualitative Analyse der dargestellten Systeme wurde verzichtet und eine vollständige Umsetzung angenommen.

5.3.1.1 TOPSe (0,2 mol/L)

0,079 g Selen wurden in einen 10 mL Schlenkkolben gegeben. Der Feststoff wurde für 10 min bei RT evakuiert. Nachdem der Kolben mit Argon geflutet wurde, wurden 5 mL TOP zugegeben. Das Gemisch wurde solange gerührt, bis Selen vollständig gelöst war und eine klare farblose Lösung erhalten wurde.

5.3.1.2 Zinkoleat (0,04 mol/L)

0,082 g ZnO, 7 mL Ölsäure und 18 mL 1-ODE wurden zusammen in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 30 min bei 100 °C evakuiert, anschließend mit Argon geflutet, auf 310 °C erhitzt und solange gerührt bis ZnO vollständig gelöst war und eine klare gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde.

5.3.1.3 Schwefel-ODE (0,04 mol/L)

0,032 g Schwefel und 25 mL 1-ODE wurden zusammen in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 10 min bei RT evakuiert, anschließend mit Argon geflutet und schließlich 5 min bei 130 °C gerührt, wobei sich der Schwefel löste und eine klare farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

5.3.1.4 Mangan-Präkursor

- Na-Oleylamin-DDTC (0,022 mol/L): 5 mL Oleylamin wurden in einen 10 mL Schlenkkolben gegeben und für 5 min bei 120 °C evakuiert. Nach Fluten des Kolbens mit Argon und Abkühlen auf 60 °C, wurden unter Argon-Gegenstrom 0,025 g

Na-DDTC · 4 H₂O zugegeben. Nach 10-minütigem Evakuieren bei 60 °C wurde die Lösung unter Argon auf RT abgekühlt.

- Mn-Oleylamin: 20 mL Oleylamin wurden in einen 10 mL Schlenkkolben gegeben und für 5 min bei 120 °C evakuiert. Nach Fluten des Kolbens mit Argon und Abkühlen auf RT, wurden unter Argon-Gegenstrom 0,049 g MnAc₂ · 4 H₂O zugegeben. Nach 10-minütigem Evakuieren bei 120 °C wurde die Lösung unter Argon auf RT abgekühlt.
- Mn-DDTC: Die Na-Oleylamin-DDTC-Lösung wurde unter Vakuum auf 60 °C erhitzt. Nach Fluten des Kolbens mit Argon wurden 5 mL der Mn-Oleylamin-Lösung zugetropft. Das Gemisch wurde wieder auf 60 °C erhitzt, für 10 min gerührt und anschließend auf RT abgekühlt.

5.3.2 Synthese der Mn²⁺-dotierten QDs

Alle synthetisierten QD-Systeme wurden hinsichtlich ihrer Absorptions- und Emissionseigenschaften analysiert. Zudem erfolgte eine Größenbestimmung mittels TEM. Auf eine quantitative Analyse der Ausbeute oder eine qualitative Analyse der Kristallstruktur wurde verzichtet.

5.3.2.1 Synthese der CdSe-QDs

In einer typischen Synthese wurden 0,051 g CdO, 0,223 g TDPA und 4,0 g TOPO zusammen in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und 1 h lang bei 100 °C evakuiert. Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 310 °C unter Argonatmosphäre wurde CdO in Lösung gebracht. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 260 °C abgekühlt und 2 mL TOPSe zugespritzt. Nach einer Wachstumsdauer von 1 Minute wurde die Reaktionsmischung mittels Druckluft auf ca. 60 °C abgekühlt und es erfolgte die Zugabe von 5 mL Chloroform. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 30 mL eines Ethanol-Methanol-Gemisches (1:1, v/v) versetzt und für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der erhaltende Niederschlag wurde in 4 mL Toluol redispergiert und nochmals für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen und durch einen 0,2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.

5.3.2.2 Synthese von CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs

In einer typischen Synthese wurden 1 mL CdSe-QDs (~ 3 * 10¹⁷ Partikel) mit 3 mL 1-ODE und 1 mL Oleylamin zusammen in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und 30 min lang bei 100 °C evakuiert. Nach Herstellen einer Argonatmosphäre erfolgte die Zugabe der ersten Menge Zn-Präkursor bei 130 °C. Das Gemisch wurde auf 180 °C erhitzt und für 10 min gerührt, bevor die Zugabe des S-Präkursors erfolgte und erneut für 10 min gerührt wurde. Für die Systeme mit mehr als einer ML ZnS vor der Mn²⁺-Auftragung wurde die Temperatur anschließend auf 220 °C erhöht, bevor die Zugabe der Präkursoren in 10 min-Intervallen

erfolgte. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf RT abgekühlt, die QDs durch die Zugabe von 40 mL Aceton ausgefällt und anschließend für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der erhaltende Niederschlag wurde in 4 mL Toluol redispergiert und nochmals für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen und durch einen 0,2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die Berechnung der benötigten Volumina an Präkursorlösungen erfolgte analog zu Basché *et al.*⁶⁶ Es wurde kein Partikelverlust während der Herstellung und Aufreinigung der Partikel angenommen.

5.3.2.3 Mn²⁺-Auftragung auf CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs

In einer typischen Synthese wurden 2 mL CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs ($\sim 1,5 \cdot 10^{17}$ Partikel) mit 3 mL ODE und 1 mL Oleylamin zusammen in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und 30 min lang bei 100 °C evakuiert. Nach Herstellen einer Argonatmosphäre wurde die Temperatur auf 220 °C erhöht. Dem Zutropfen des Mn²⁺-Präkursors folgten weitere 5 min Rührzeit. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf RT abgekühlt, die QDs durch die Zugabe von 40 mL Aceton ausgefällt und anschließend für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der erhaltende Niederschlag wurde in 4 mL Toluol redispergiert und nochmals für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen und durch einen 0,2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die Berechnung der benötigten Volumina an Präkursorlösungen erfolgte analog zu Basché *et al.*⁶⁶ Es wurde kein Partikelverlust während der Herstellung und Aufreinigung der Partikel angenommen.

5.3.2.4 Einbettung von Mn²⁺ in die Schale

In einer typischen Synthese wurden 2 mL mit Mangan versetzter CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs ($\sim 0,75 \cdot 10^{17}$ Partikel) mit 3 mL ODE und 1 mL Oleylamin zusammen in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und 30 min lang bei 100 °C evakuiert. Nach Herstellen einer Argonatmosphäre erfolgte die Zugabe der ersten Menge S-Präkursor bei 130 °C. Das Gemisch wurde je nach Ansatz auf 220 °C bzw. 240 °C erhitzt und für 10 min gerührt, bevor die Zugabe des Zn-Präkursors erfolgte und erneut für 10 min gerührt wurde. Für die Systeme mit mehr als einer ML ZnS vor der Mn-Auftragung wurde die Temperatur anschließend auf 240 °C bzw. 260 °C erhöht, bevor die Zugabe der Präkursoren in 10 min Intervallen erfolgte. Einer finalen Zugabe von Zn-Präkursor, die der theoretischen Menge für 4 MLs entspricht, folgten 10 min Rührzeit. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf RT abgekühlt, die QDs durch die Zugabe von 40 mL Aceton ausgefällt und anschließend für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der erhaltende Niederschlag wurde in 4 mL Toluol redispergiert und nochmals für 7 min bei 4000 UpM zentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen und durch einen 0,2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die Berechnung der benötigten Volumina an Präkursorlösungen erfolgte analog zu Basché *et al.*⁶⁶ Es wurde kein Partikelverlust während der Herstellung und Aufreinigung der Partikel angenommen.

5.4 CdSe-NPLs und FS-NPL-Komplexe

Die Herstellung der CdSe-NPLs sowie die von Cadmiummyristat erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften.^{168,184} Zur Beschichtung der 4 MLs NPLs wurde eine Modifikation der Vorgehensweise von Moreels *et al.* angewandt.¹⁸⁴

5.4.1 Präkursorlösungen

5.4.1.1 Selen-ODE

0,072 g Selen wurden mit 6 mL 1-ODE in einen 10 mL Schlenkkolben gegeben und für 10 min bei 100 °C evakuiert. Nach Fluten mit Argon wurde das Gemisch auf RT abgekühlt. Vor jeder Zugabe wurde die Dispersion im Ultraschallbad behandelt, um eine möglichst hohe Homogenität zu erlangen.

5.4.1.2 PDI in Toluol (10 µmol/L)

0,146 mg PDI wurden mit 13,685 g Toluol in ein ausgeheiztes Schraubdeckelglas gegeben und anschließend verschlossen. Das Gemisch wurde solange geschüttelt bis PDI vollständig gelöst war und eine rosafarbene klare Lösung entstanden ist.

5.4.1.3 PDI-C in Toluol (10 µmol/L)

0,122 mg PDI-C wurden mit 10,127 g Toluol in ein ausgeheiztes Schraubdeckelglas gegeben und anschließend verschlossen. Das Gemisch wurde solange geschüttelt bis PDI-C vollständig gelöst war und eine rosafarbene klare Lösung entstanden ist.

5.4.1.4 PDI-DC in Toluol (10 µmol/L)

0,144 mg PDI-DC wurden mit 11,799 g Toluol in ein ausgeheiztes Schraubdeckelglas gegeben und anschließend verschlossen. Das Gemisch wurde solange geschüttelt bis PDI-DC vollständig gelöst war und eine rosafarbene klare Lösung entstanden ist.

5.4.1.5 Cadmiummyristat

3,131 g NaMyr wurden mit 250 mL Methanol in ein 1 L Becherglas vorgelegt. In ein zweites 100 mL Becherglas wurden 1,231 g Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O mit 40 mL Methanol gegeben. Beide Feststoffe wurden durch starkes Rühren in Lösung gebracht. Über einen Tropftrichter wurde die Cadmiumlösung langsam zu Myristatlösung zugetropft, wobei es zur Bildung eines weißen Feststoffes kam. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für weitere 2 h gerührt. Anschließend wurde der weiße Feststoff über einem Büchnertrichter von Methanol befreit, fünfmal mit 60 mL Methanol gewaschen und über Nacht am Vakuum absolutiert.

5.4.2 Synthese von 4 MLs CdSe-NPLs

0,170 g CdMyr₂ und 0,012 g Selen wurden mit 15 mL 1-ODE in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und für 30 min bei 90 °C evakuiert. Nach Fluten der Apparatur mit Argon wurde die Temperatur auf 240 °C erhöht (~ 15 °C/min). Bei 195 °C–200 °C erfolgte die Zugabe von 0,080 g CdAc₂ · 2 H₂O. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde für 6 min gerührt. Durch Druckluft wurde das Reaktionsgemisch zügig auf ca. 185 °C–195 °C abgekühlt bevor 0,5 mL Ölsäure zugegeben wurden. Anschließend wurde der Kolben in einem Wasserbad platziert, um das Reaktionsgemisch auf RT abzukühlen. Bei RT wurden 5 mL Hexan zugeben und das Gemisch für 10 min bei 9000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Niederschlag in 5 mL Hexan redispergiert. Nach einem weiteren Zentrifugiervorgang für 10 min bei 6600 g wurde der orangefarbene Überstand gesammelt und der Niederschlag verworfen. Falls sich noch 3 MLs NPLs in der Dispersion befanden (Kontrolle über Absorptions- und Emissionsspektren), wurde die Probe in den Kühlschrank gestellt, wobei nach wenigen Tagen die restlichen 3 MLs NPLs als Niederschlag ausgefallen sind.

5.4.3 Beschichtung von 4 MLs CdSe-NPLs mit nominell 2 MLs ZnS

In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 1,045 mL 4 MLs CdSe-NPLs (~ 8 * 10¹⁴ Partikel) mit 2 mL 1-ODE vorgelegt. Der Kolben wurde für 5 min bei RT und anschließend nochmals für 5 min bei 50 °C evakuiert, bevor eine Argonatmosphäre hergestellt wurde. In einem Schnappdeckelglas wurden 0,018 g Zn-DDTC mit 16,2 µL einer 60 °C heißen ZnAc₂-Lösung in Oleylamin (0,5 M), 16,2 µL TOP und 3,24 µL CS₂ vermischt und zu den NPLs zugegeben. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde auf 150 °C erhöht und für 1 h bei dieser belassen. Dem auf RT abgekühlten Reaktionsgemisch wurden 2 mL Chloroform und 0,5 mL Toluol zugefügt. Nach Überführen in ein Zentrifugenröhrchen erfolgte die Zugabe von 2 mL Acetonitril. Durch 5-minütige Zentrifugation bei 3000 g wurden die beschichteten NPLs als Niederschlag abgeschieden. Nach Verwerfen des Überstandes erfolgte die Wiederaufnahme der NPLs in 2 mL Toluol. Einer erneuten 5-minütigen Zentrifugation folgte die Entnahme der NPLs im Überstand.

5.4.4 Synthese der 5 MLs CdSe-NPLs

0,170 g CdMyr₂ wurden mit 14 mL 1-ODE in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und für 1,5 h bei RT evakuiert. Während des Erhöehens der Temperatur auf 250 °C wurde das System bei 90 °C mit Argon geflutet. Bei Erreichen der Temperatur wurde 1 mL Se-ODE-Präkursor zugespritzt. Nach einer Minute Reaktionszeit erfolgte die Zugabe von 0,120 g CdAc₂ · 2 H₂O, woraufhin nochmals 10 min gerührt wurde. Durch Druckluft wurde das Reaktionsgemisch

zünftig auf ca. 185 °C–195 °C abgekühlt bevor 0,5 mL Ölsäure zugegeben wurden. Anschließend wurde der Kolben in einem Wasserbad platziert, um das Reaktionsgemisch auf RT abzukühlen. Bei RT wurden 5 mL Hexan zugegeben und das Gemisch für 10 min bei 13.000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Niederschlag in 5 mL Toluol redispersiert. Nach einem weiteren Zentrifugiervorgang für 10 min bei 9000 g wurde der orangefarbene Überstand gesammelt und der Niederschlag verworfen.

5.4.5 Synthese der FS-NPL-Komplexe

Komplexe aus NPLs und FS wurden durch die Zugabe einer 10 µM FS-Lösung in Toluol zu einer NPL-Dispersion in Toluol ($\sim 2,7 * 10^{13}$ Partikel) unter Rühren hergestellt. Vor der Zugabe der FS-Lösung wurden die NPL-Dispersionen so verdünnt, dass alle Ansätze mit unterschiedlichem FS/NPL-Verhältnis das gleiche Endvolumen aufwiesen. Alle Ansätze wurden nach der Zugabe, falls nicht anders erwähnt, für 1 min gerührt und ohne weitere Aufreinigung charakterisiert.

5.4.6 Aufreinigung der FS-NPL-Komplexe

Im Falle der Aufreinigung von FS-NPL-Komplexen in Kapitel 3.2.1.4.2 wurde Ethanol zugegeben (1:3, v/v) und die Mischung für 10 min bei 13.000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, der Niederschlag getrocknet und in Toluol redispersiert.

5.5 CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-Dimere

Synthesen von CdSe-QDs und die Beschichtung mit ZnS mittels SILAR sowie die Herstellung der entsprechenden Präkursoren erfolgte in Anlehnung an im AK Basché etablierte Vorschriften.⁶⁶

5.5.1 Präkursorlösungen

Alle hergestellten Präkursorlösungen wurden in extra Schlenkkolben synthetisiert, wobei keines der Edukte während der Synthese das Reaktionsgefäß verließ. Auf eine quantitative und qualitative Analyse der dargestellten Systeme wurde verzichtet und eine vollständige Umsetzung angenommen.

5.5.1.1 TOPSe für Donorsystem (0,2 mol/L)

0,079 g Selen wurden in einen 10 mL Schlenkkolben gegeben. Der Feststoff wurde für 10 min bei RT evakuiert. Nachdem der Kolben mit Argon geflutet wurde, wurden 5 mL TOP zugegeben. Das Gemisch wurde solange gerührt, bis Selen vollständig gelöst war und eine klare Lösung erhalten wurde.

5.5.1.2 TOPSe für Akzeptorsystem (0,86 mol/L)

0,471 g Selen wurden mit 3,741 mL 1-ODE in einen 10 mL Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 10 min bei RT evakuiert. Nachdem der Kolben mit Argon geflutet wurde, wurden 3,2 mL TOP zugegeben und solange gerührt, bis Selen vollständig gelöst war und eine klare farblose Lösung erhalten wurde.

5.5.1.3 Schwefel-ODE (0,1 mol/L)

0,080 g Schwefel und 25 mL 1-ODE wurden zusammen in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 10 min bei RT evakuiert, anschließend mit Argon geflutet und schließlich 5 min bei 130 °C gerührt, wobei sich Schwefel löste und eine klare farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

5.5.1.4 Cadmiumoleat (0,1 mol/L)

0,320 g CdO, 7 mL Ölsäure und 18 mL 1-ODE wurden zusammen in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 30 min bei 100 °C evakuiert, anschließend mit Argon geflutet, auf 240 °C erhitzt und solange gerührt bis CdO vollständig gelöst war und eine klare blassgelbe Flüssigkeit erhalten wurde.

5.5.1.5 Cadmium-Zink-Oleat (0,1 mol/L)

0,160 g CdO, 0,102 g ZnO, 7 mL Ölsäure und 18 mL 1-ODE wurden zusammen in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 30 min bei 100 °C evakuiert, anschließend mit Argon geflutet, auf 310 °C erhitzt und solange gerührt bis CdO sowie ZnO vollständig gelöst waren und eine klare gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde.

5.5.1.6 Zinkoleat (0,1 mol/L)

0,204 g ZnO, 7 mL Ölsäure und 18 mL 1-ODE wurden zusammen in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 30 min bei 100 °C evakuiert, anschließend mit Argon geflutet, auf 310 °C erhitzt und solange gerührt bis ZnO vollständig gelöst war und eine klare gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde.

5.5.2 Synthese der QD-Systeme

5.5.2.1 CdSe-Kerne

Die CdSe-Kerne für die Homodimere und die Donorsysteme wurden analog zu 5.3.2.1 synthetisiert. Für die Kerne der Homodimere wurde der TOPSe-Präkursor bei 290 °C eingespritzt und die Partikel für 3 min wachsen gelassen. Für die Kerne des Donorsystems wurde eine Einspritztemperatur von 290 °C gewählt und eine Reaktionszeit von 2 min. Die Aufreinigung erfolgte ausschließlich mit Ethanol und bei 5000 g per Zentrifuge.

Die CdSe-Kerne des Akzeptorsystems wurden in Anlehnung an die Synthese von Cao *et al.* hergestellt.³⁴ Hierfür wurden 0,027 g CdO, 0,231 g Stearinsäure und 2,5 mL ODE in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und unter Vakuum auf 100 °C erhitzt. Nach Umstellen auf Argonatmosphäre wurde das Gemisch auf 310 °C erhitzt und solange gerührt bis CdO vollständig gelöst war und sich eine farblose klare Lösung gebildet hatte. Nach Abkühlen auf ca. 50 °C erfolgte die Zugabe von 1,8 mL Oleylamin und 0,500 g TOPO, woraufhin für 30 min bei 90 °C evakuiert wurde. Nach Spülen des Systems mit Argon wurde das farblose Gemisch auf 290 °C erhöht. Beim Erreichen der Zieltemperatur wurde der Temperaturregler auf 260 °C reguliert. Bevor es zum Abkühlen des Reaktionsgemisches kam, wurden zügig 2,3 mL TOPSe-Präkursor zugegeben. Es wurde für 2 min gerührt, bevor das dunkelbraune Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt wurde. Das Gemisch wurde mit 30 mL Ethanol versetzt und die NPs durch 7-minütige Zentrifugation bei 5000 g abgeschieden. Der erhaltende Niederschlag wurde in 4 mL Hexan redispersiert und nochmals für 7 min bei 5000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen und durch einen 0,2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.

5.5.2.2 Beschichtung

Ungefähr $1,5 \cdot 10^{17}$ CdSe-QDs wurden mit 4 mL 1-ODE und 1 mL Oleylamin zusammen in einen 100 mL Dreihalskolben gegeben und 30 min lang bei 60 °C evakuiert. Nach Herstellen einer Argonatmosphäre erfolgte die Zugabe der ersten Menge Cd-Präkursor bei 100 °C. Das Gemisch wurde auf 240 °C erhitzt und für 10 min gerührt, bevor die Zugabe des S-Präkursors erfolgte und erneut für 10 min gerührt wurde. Anhand dieser Vorgehensweise wurde sequenziell die gewünschte Anzahl an CdS-, CdZnS- und ZnS-Schichten aufgetragen. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf RT abgekühlt, mit 40 mL Aceton gefällt und anschließend für 7 min bei 5000 g zentrifugiert. Der erhaltene Niederschlag wurde in 6 mL Toluol redispersiert und nochmals für 7 min bei 5000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde entnommen und durch einen 0,2 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert. Die Berechnung der benötigten Volumina an Präkursorlösungen erfolgte analog zu Basché *et al.*⁶⁶ Es wurde kein Partikelverlust während der Herstellung und Aufreinigung der Partikel angenommen.

5.5.3 QD-Oligomerisierung und Anreicherung

Sowohl die Oligomerisierung als auch die Anreicherung der QDs beruhen auf der Methode von Xu *et al.*¹ und deren Weiterentwicklung durch N. Hu.²³⁹

5.5.3.1 QD-Oligomerisierung

Für die Oligomerisierung der QDs wurden $\sim 10^{15}$ Partikel in Toluol in ein 50 mL Zentrifugenröhrchen gegeben und mit Cyclohexan auf 0,5 mL aufgefüllt. Zum Cyclohexan-Toluol-Gemisch wurden 15 mL Methanol zugegeben. Die Partikeldispersion

wurde für 5 min bei 3000 g zentrifugiert, wonach der Überstand verworfen und der Niederschlag in 1 mL Cyclohexan redispersiert wurde. Diese Verfahrensweise wurde in Abhängigkeit des Partikelsystems entsprechend oft wiederholt.

5.5.3.2 Anreicherung und Trennung der QD-Oligomere

Die Anreicherung und Trennung der QD-Oligomere (5.5.3.1) erfolgte mittels DGUZ. Hierzu wurden jeweils 0,35 mL eines Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan-Gemisches schichtweise in ein Ultrazentrifugenröhrchen gegeben. Es wurden sechs Schichten aufgebaut, wobei Tetrachlorkohlenstoff in den jeweiligen Schichten einen Anteil von 90 %, 80 %, 70 %, 60 %, 50 % und 40 % (v/v) aufwies. Der Gradient wurde ausgehend von dem Gemisch mit der niedrigsten Dichte aufgebaut und anschließend mit der nächsten Schicht unter Zuhilfenahme einer Spritze unterschichtet. Nach Aufbau des Gradienten wurden 400 µL QD-Probe auf die oberste Schicht gegeben. Die Zentrifugation erfolgte bei 50000 UpM (maximale Beschleunigung und maximale Abbremsung) und einer Temperatur von 15 °C in einer evakuierten Kammer. Pro Fraktion wurden 200 µL entsprechend ihrer theoretischen Lage der Bande mit Hilfe einer Pipette entnommen.

6 Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Synthese von drei verschiedenen CdSe-basierten Systemen beschrieben, welche hinsichtlich ihrer absorptions- und emissionspektroskopischen Eigenschaften untersucht wurden. Im Fokus der spektroskopischen Untersuchungen stand dabei der ET von NPs auf Ionen, FS-Moleküle oder andere NPs.

Als erstes System wurden Mn^{2+} -dotierte CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs über eine vierstufige Vorgehensweise synthetisiert. Hierfür wurde eine Abwandlung der von Cao *et al.* publizierten Vorschrift für CdS/ZnS-QDs erarbeitet. Kritischer Punkt für die Abwandlung der Synthese war die Verwendung der Oleate anstelle der Stearate. Erkenntnisse aus synthetischen Arbeiten zeigten eine verbesserte Beschichtung von CdSe hinsichtlich der Kristallinität der Schale bei dem Einsatz von Ölsäure. Unter Verwendung eines Mn-Komplexes konnten Mn^{2+} -Ionen auf die Oberfläche der NPs aufgetragen werden. Durch die finale Auftragung von mindestens einer ML ZnS erfolgte die Einbettung der Dotanden in die QDs. Die Erzeugung der charakteristischen Mn^{2+} -Emissionsbande konnte nur erreicht werden, wenn die zugrundeliegenden CdSe-Kerne einen ausreichend kleinen Durchmesser von ~ 2 nm aufwiesen. Hierzu wurden sowohl Reaktionstemperatur als auch -zeit gegenüber der publizierten Vorgehensweise reduziert. In Abhängigkeit der Größe der CdSe-Kerne und der Zusammensetzung der Schale wurde neben der Mn^{2+} - noch Exzitonemission beobachtet. Das Auftreten dieser wurde einerseits auf QDs zurückgeführt, welche die kritische Größe bereits überschritten hatten und auf QDs, deren Größe knapp an der Grenze lag, wodurch ein reversibler Austausch zwischen Leitungsband der QDs und $^4\text{T}_1$ -Niveau der Mn^{2+} -Dotanden ermöglicht wurde. Die Dotierung der QDs konnte spektroskopisch über die Lumineszenz und über die Atomabsorption nachgewiesen werden. Mn^{2+} -Konzentrationen in den dotierten QDs befanden sich über den nominell angestrebten Werten, was auf den Probenverlust zwischen den einzelnen Stufen zurückgeführt wurde. Dieser wurde als Näherung während der Synthese vernachlässigt. Des Weiteren wurde die Herkunft der Emissionsbanden über Lumineszenzlebenszeitmessungen nachgewiesen. Der Phosphoreszenzcharakter der Mn^{2+} -Emission wies eine deutlich höhere Lebenszeit (Faktor 10^5) als die Rekombination des Exzitons auf.

Die neue Synthese wurde bezüglich ihrer Reproduzierbarkeit getestet. Hinsichtlich des Probenverlustes der vierstufigen Herstellung konnten keine signifikanten Unterschiede in drei Ansätzen ermittelt werden. Eine Anfälligkeit für verschiedene Ansätze konnte ausschließlich für das Verhältnis von Mn^{2+} -/Exzitonemission beobachtet werden. Bezüglich der mittels TEM bestimmten Durchmesser, der QDs, der Mn^{2+} -Konzentration und den Positionen der Emissionsbanden konnten keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden, was das Gelingen der entwickelten Syntheseroute belegt. Neben den erwarteten Signalen der Exziton-

und Mn^{2+} -Emission konnte in den Emissionsspektren häufiger eine weitere zur Exzitonemission hypsochrom verschobene Emissionsbande beobachtet werden. Durch Variation der Reaktionsparameter während der Beschichtung der CdSe-Kerne mit ZnS konnte keine Verbesserung hinsichtlich des Auftretens dieser zusätzlichen Emissionsbande erzielt werden. Das Auftreten der Emission wurde mit einer inhomogenen Größenverteilung der QDs erklärt. Die Durchmesser dieser NPs waren mittels TEM jedoch aufgrund des geringen Größenunterschiedes und des schlechten Kontrastes nicht eindeutig zwei Spezies zuzuordnen.

Anhand der Lage der Dotanden in der ZnS-Schale konnten positions- und konzentrationsabhängige optische Eigenschaften der QDs untersucht werden. Hierzu wurden drei verschiedene Konzentrationen von Mn^{2+} -Ionen/NP gewählt und diese durch eine unterschiedliche Anzahl an MLs ZnS vor der Mn^{2+} -Auftragung in der Position variiert. Die Ergebnisse deuten auf einen positiven Einfluss einer niedrigen Anzahl an Dotanden auf die Kristallinität hin. So war die Verschiebung der Bande vom theoretischen Wert ~ 590 nm im Fall von nominell 5 Mn^{2+} -Ionen/NP deutlich geringer als für 50 bzw. 100 Mn^{2+} -Ionen/NP. Ebenso konnte hier eine signifikant höhere QY erzielt werden. Wesentliche Unterschiede für die Proben mit nominell 50 und 100 Mn^{2+} -Ionen/NP konnten nicht beobachtet werden. Bezüglich der Positionsabhängigkeit der Dotanden erwies sich eine Beschichtung mit 2 MLs ZnS als geeigneter, was sich durch die Blauverschiebung der Mn^{2+} -Emissionsbande in Richtung der theoretischen Lage auszeichnete. Genauere Untersuchungen zu den Einflüssen der Konzentration können zukünftig durch die Berücksichtigung kleinerer Intervalle erfolgen. Synthetische Grenzen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit werden womöglich ab 5 MLs ZnS vor der Mn^{2+} -Auftragung liegen, jedoch kann die zusätzliche Untersuchung von 3 MLs und 4 MLs ZnS erfolgen.

Final wurde noch eine gleichmäßigere Verteilung der Dotanden in den QDs angestrebt. Über die gewählte Methode des *radial-position-controlled doping* war dies zumindest für die ZnS-Schale möglich und nicht zusätzlich für den CdSe-Kern. Mehrere Versuche zur Integrierung der Manganpräkursorzugabe in die Beschichtung mittels SILAR waren nicht zielführend. Als Grund hierfür wurde die Störung während des Aufbaus des Kristallgitters der Schale angenommen. Eine Ausbildung der Außenschale unter Vorhandensein von Fremdionen konnte nur unter Verlust der QY erreicht werden.

Analog zu den CdS-QDs könnten auch CdSe-basierte QDs mit verschiedenen Dotanden versetzt werden. Versuche zur Inkorporation von Seltenerdenelementen konnten nur unter Auslöschung der Emission erfolgen und wurden daher in dieser Arbeit nicht vorgestellt. Optimierungsversuche hinsichtlich der Erzeugung der Emission könnten jedoch Systeme mit neuen optischen Eigenschaften darstellen. Auch andere Übergangsmetalle als Mangan wie z. B. Kupfer, Nickel oder Cobalt könnten als Dotanden in den Kern/Schale-QDs fungieren.

Als weiteres System wurden CdSe-NPLs als Donoren und *bay*-substituierte Perylendiimidderivate als Akzeptoren verwendet. Hierfür erfolgte die Synthese von 4 und 5 MLs NPLs nach literaturbekannten Vorschriften. Durch eine optimierte Aufreinigungsmethode konnten die NPLs ohne signifikante Reduzierung der QY von entstandenen Nebenprodukten abgetrennt werden. Eine zusätzliche Beschichtung der 4 MLs NPLs unter Verwendung von Zn-DDTC ermöglichte die Darstellung einer verlustarmen Synthese unter gleichzeitigem Erhalt einer hohen QY. Hauptuntersuchungen fanden an PDI-DC modifizierten 5 MLs CdSe-NPLs statt. Zur Herstellung der Komplexe wurden die beiden Komponenten für 1 min in Toluol gerührt und anschließend mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie analysiert. Die Absorptionsspektren zeigten, dass die NPLs und der FS in etwa in dem Verhältnis vorlagen in welchem sie eingesetzt wurden. Abweichungen von den nominellen Verhältnissen wurden auf Adsorptionseffekte zurückgeführt. Sowohl NPLs als auch PDI-DC tendieren zur Adsorption an Glasoberflächen, weshalb eine zügige Vermessung nach der Herstellung der Komplexe erforderlich war. Eine zeitnahe Verarbeitung war ebenso hinsichtlich der Lagerung in Toluol notwendig. NPLs wiesen eine nur sehr geringe Lagerstabilität (~ 24 h) in Toluol auf. Die Lagerung in Hexan hingegen war über mehrere Monate möglich. Gründe für die in Toluol frühzeitig auftretende Aggregation durch *stacking* konnten nicht ermittelt werden. Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm (hoher Anteil NPL-Absorption und vernachlässigbare PDI-DC-Absorption) zeigten einen ET der NPLs auf den FS, welcher über die Carboxylgruppen auf deren Oberfläche gebunden ist. Es zeigte sich eine stetige Reduktion der Donoremissionsbande mit zunehmender FS-Konzentration unter gleichzeitigem Anstieg der Akzeptoremissionsbande. Dieses Verhalten konnte bis zu einem nominellen FS/NPL-Verhältnis von 150 beobachtet werden, für welches wieder eine Reduktion der Emissionsbande erhalten wurde. Insgesamt wurden vier dieser Testreihen in der vorgelegten Arbeit untersucht, wobei diese Beobachtung in allen Fällen erfolgen konnte. Ein Erklärungsansatz, welcher auf Platzmangel und dem daraus resultierendem homo-ET basierte, konnte aufgrund der unterschiedlichen lateralen Größen der den Testreihen zugrundeliegenden NPLs als unwahrscheinlich erachtet werden. Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{det}} = 650$ nm wiesen das Entstehen der PDI-DC über ET nach. Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 570$ nm zeigten eine stetige Zunahme der Fluoreszenzintensität, womit der Einbruch der Emission der 150 FS/NPL-Probe bei $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm bedingt durch fehlenden FS ausgeschlossen werden konnte. Eine weitere Erklärung für diese Beobachtung war die Anwesenheit von ungebundenem FS, welcher aufgrund fehlender Aufreinigung nach der Herstellung in Lösung verblieb. Aufreinigungen der FS-NPL-Komplexe zeigten, dass auch freier FS nicht für diese Beobachtung verantwortlich sein konnte.

Als zweiter FS wurde PDI verwendet, welches über keine Ankergruppe verfügt. Die beobachtete FS-Emission bei $\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm konnte über Anregungsspektren auf direkte Anregung zurückgeführt werden. Konkrete Hinweise auf ET konnten nicht ermittelt werden.

Eine interessante Beobachtung im Laufe dieser Experimente war die Abnahme der NPL-Fluoreszenzintensität in Gegenwart von PDI trotz fehlendem ET. Als mögliche Erklärung hierfür wurde die Anlagerung des unpolaren Grundgerüsts von PDI an die unpolaren Ketten der auf die NPL-gebundenen Liganden (Myristin- und Ölsäure) gegeben. Die Änderung der direkten lokalen Umgebung der NPLs bedingte möglicherweise eine Änderung der QY.

TCSPC-Messungen zeigten eine Reduktion der Donorlebenszeit mit Zunahme des FS/NPL-Verhältnisses, was mit der Zunahme der Akzeptorkonzentration und den damit verbundenen neuen Relaxationspfaden zusammenhing. Bei Betrachtung der Akzeptorfluoreszenzzerfälle konnten Anstiegszeiten im ps-Bereich ermittelt werden, welche sich mit steigender FS-Konzentration auf den NPLs erwartungsgemäß verkürzten. Stern-Volmer-Plots der mittleren Lebenszeiten und der Fluoreszenzintensitätsauslöschung zeigten nahezu lineare Zusammenhänge und ähnliche Steigungen. Die linearen Zusammenhänge sind dabei ein Hinweis darauf, dass die ET-Prozesse sich stark von denen unter Verwendung sphärischer QDs unterscheiden.

Für Testreihe-A erfolgte die Ermittlung des Försterradius unter der Annahme, dass es sich bei den Prozessen um FRET handelt. Aufgrund des unbekanntem Orientierungsfaktors konnte ein Zusammenhang von $R_0(\kappa^2) = 4,564 \text{ nm} * \sqrt[6]{\kappa^2}$ ermittelt werden. Der grafische Zusammenhang zeigte somit eine starke Zunahme der ET-Effizienz bei bereits geringfügigen Verkippungen von der senkrechten Ausrichtung der Übergangsdipolmomente zueinander. Durch die von M. Bauer aus dem AK Basché durchgeführten theoretischen Berechnungen zur Ermittlung von κ^2 konnte für Testreihe-A ein Försterradius von $R_0 = 5,4 \text{ nm}$ ermittelt werden.

Die ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ für Testreihe-A, Testreihe-F, Testreihe-G und Testreihe-I ergaben einen sehr ähnlichen Trend, jedoch konnte für die Testreihe-I eine leicht geringere Effizienz berechnet werden. Dies konnte unter Einbezug von $E_{ET,\tau}$ auf die unterschiedlichen Zeiten zwischen der PDI-DC-Anbindung und der Herstellung der NPLs zurückgeführt werden. Für die Testreihe-I erfolgte die FS-Modifizierung erst einen Tag nach der Synthese der NPLs, wohingegen die Anbindung im Fall der anderen Testreihen im Anschluss an die Synthese erfolgte. Dies war durch zeitliche Faktoren der TCSPC-Messungen notwendig.

Unter Auslöschung der NPL-Emission kam es zur Generierung der PDI-DC-Emission, wobei in keinem Fall theoretische Werte bestätigt werden konnte, welche durch die Verhältnisse der QYs von FS und NPLs erwartet wurden. Die Werte aller Testreihen waren unabhängig von der FS-Konzentration sehr ähnlich, was darauf schließen lässt, dass es durch die Anbindung des FS auf die NPLs zu einer Änderung der QYs der beiden Komponenten kam. Die geringfügigen Unterschiede in den Absorbanzen und Emissionsintensitäten, welche zwischen den Testreihen gemessen werden konnten, wurden mittels zweier Reproduzierbarkeitstests auf die Verwendung von unterschiedlichen NPLs zurückgeführt.

Eine weitere Modifizierung der 5 MLs NPLs fand unter Verwendung von PDI-C statt. Dieser FS verfügt im Vergleich zu PDI-DC über einen anderen Linker, weshalb nicht nur die Anbindung leicht unterschiedlich ist, sondern auch die freie Beweglichkeit des Grundgerüsts in Bezug zur NPL-Oberfläche eingeschränkt wird. Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren zeigten weitestgehend einen sehr ähnlichen Verlauf wie für die Modifizierung mit PDI-DC. Berechnungen der ET-Effizienzen $E_{ET,F}$ ergaben im Vergleich zur PDI-DC-Anbindung deutlich geringere Werte und bestätigten somit die Annahme, dass durch die eingeschränkte Beweglichkeit des Grundgerüsts in Bezug zur NPL-Oberfläche PDI-C senkrechter auf den NPLs ausgerichtet ist. Hiermit ist eine Reduktion von κ^2 verbunden und somit geringere ET-Effizienzen. Unerwartet an den Ergebnissen dieser Messreihe war die Beobachtung, dass die PDI-C-Emissionsintensität von nominell 100 FS/NPL auf 150 FS/NPL weiter zugenommen hatte. Dies konnte für PDI-DC nicht beobachtet werden. Möglicherweise sind Unterschiede im Anbindungsmodell zu finden. PDI-C bindet lediglich über eine Ankergruppe an, wohingegen PDI-DC über zwei anbinden kann.

Zuletzt wurden ZnS-beschichtete 4 MLs CdSe-NPLs mit PDI-DC modifiziert und analog zu den vorherigen Testreihen mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie analysiert. Ähnliche Beobachtungen zu vorherigen Testreihen standen jedoch einer stetigen Reduktion der Gesamt-QY gegenüber. Dieses Verhalten wurde nicht erwartet und durch Wiederholung der Synthese und den spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Aufgrund dieser Beobachtungen erfolgte keine weitere Auswertung der Daten.

Für künftige Untersuchungen sollte ein geeigneteres Lösungsmittel für die FS-NPL-Komplexe als Toluol verwendet werden. Hierzu sind gerade in Bezug auf die Lagerstabilität noch deutliche Verbesserungen erzielbar, was auch mehrere Analysen über einen längeren Zeitraum erlauben würde. Die fehlende Intensitätszunahme von 100 zu 150 PDI-DC/NPL muss tiefgründiger untersucht werden. Als Ursache hierfür kann möglicherweise das Anbindungsmodell bei dem Vorhandensein von zwei Carboxylgruppen angenommen werden, allerdings sind genaue Unterschiede zum Modell bei der Anbindung einer Ankergruppe noch zu ermitteln. Platzmangel scheint für diese Beobachtungen anhand der vorgestellten Daten vorerst unplausibel, sollte jedoch tiefgründiger untersucht werden. Die Abweichung der Zunahme der FS-Emission bei ausgelöschter Donoremission zwischen erwartetem und beobachtetem Wert wurde auf eine veränderte QY der Komponenten nach Anbindung des FS auf die NPL-Oberfläche zurückgeführt. Hierzu könnten QY-Bestimmungen von FS auf der NPL-Oberfläche durchgeführt werden. Hinsichtlich der Anbindung an ZnS-beschichtete CdSe-NPLs müssen weitere Untersuchungen bezüglich der Auslöschung der QY erfolgen. Diese ist wahrscheinlich auf die ZnS-Schicht zurückzuführen. Möglicherweise weist diese durch die Beschichtung bei geringen Temperaturen eine zu hohe Anzahl an Fehlstellen auf, welche durch die Abspaltung von Liganden bei der Anbindung von FS noch zahlreicher werden. Hochtemperaturansätze könnten hier womöglich Abhilfe schaffen. Die

NPL-Konzentration müsste mittels AAS, Massenspektrometrie oder Ähnlichem aufgrund des Probenverlustes dieser Methode jedoch für jeden Ansatz bestimmt werden.

Als letztes System für ET wurden Heterodimere untersucht, welche mittels wiederholter Fällung mit Methanol und Redispersion in Cyclohexan hergestellt und anschließend mittels DGUZ angereichert wurden. Hierzu wurde eine in der Arbeitsgruppe entworfene Vorgehensweise an verschiedenen Homodimersystemen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit optimiert. Für die Heterodimersysteme wurden QDs mit unterschiedlicher Kerngröße synthetisiert und mittels SILAR durch gezielte Einstellung der Schalenzusammensetzung auf eine ähnliche Größe gebracht. Die Reproduzierbarkeit dieser Vorgehensweise wurde anhand von insgesamt vier Proben sichergestellt. Im Laufe der Zyklusanzahlbestimmungen zeichnete sich in emissionspektroskopischen Untersuchungen eine Reduktion der Donorbande unter Zunahme der Akzeptoremission ab. Anhand von Testreihe-3, welche aus Proben mit unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen bestand, wurde die ET-Effizienz für die Proben über mehrere Berechnungsmethoden bestimmt. Hierbei kam es teilweise zu starken Abweichungen untereinander, was auf die Inhomogenität der Spezies der vermessenen Proben (Monomere, Dimere, höhere Oligomere) zurückgeführt wurde. Eine stetige Steigerung der ET-Effizienz mit zunehmender Zyklenanzahl konnte nicht beobachtet werden, wobei in allen Fällen für die Probe nach 4 Zyklen ein signifikanter ET gemessen werden konnte. Dies wurde mit dem Überschreiten einer gewissen Schwelle begründet, ab der ein bestimmter Anteil der stabilisierenden Liganden von der Oberfläche der QDs gespült worden war. Die Ergebnisse von Testreihe-3 wurden denen von Testreihe-1 gegenübergestellt. Auch hier wurden innerhalb der Testreihe ähnliche Trends wie für Testreihe-3 beobachtet. Der direkte Vergleich der Testreihen zeigte Diskrepanzen, welche ebenfalls auf die Inhomogenität der Zusammensetzung der Proben vor der DGUZ zurückgeführt wurden.

Bezüglich der Herstellung der Heterodimere sollten zukünftig weitere Untersuchungen der ET-Effizienzen von Proben vor der DGUZ stattfinden. Zur Überprüfung der Vermutung eines bestimmten Schwellenwertes könnten Proben untersucht werden, welche 5 oder 6 Zyklen durchlaufen haben. Auch andere Systeme zur Untersuchung dieses Verhaltens, wie z. B. QDs unterschiedlicher Größe, eignen für solche Untersuchungen. Das generelle Gelingen der Methode von der Synthese der NPs über die Herstellung bis hin zur Anreicherung der Dimere wurde für sphärische Systeme bestätigt. Zur Untersuchung von ET-Prozessen eignen sich womöglich auch Systeme, denen eine andere geometrische Form zugrunde liegt, wie z. B. NPLs. Ein ET von 4 MLs auf 5 MLs NPLs wäre aus energetischer Sicht realisierbar. Hierfür müsste das vorgestellte Modell zur Berechnung der Sedimentationsdistanz auf anisotrope Materialien ausgeweitet werden. Interessant wäre in der Verbindung mit NPs anderer Geometrie auch die Ermittlung eines Zusammenhangs von Partikelgröße, -geometrie und Oberflächenbeschaffenheit auf die benötigte Anzahl an Zyklen zur Generierung einer dimerreichen Probe.

7 Literaturverzeichnis

1. Xu, X. *et al.* Assembly and Separation of Semiconductor Quantum Dot Dimers and Trimers. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18062–18065 (2011).
2. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**, 60–103 (2009).
3. El-Sayed, M. A. Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **37**, 326–333 (2004).
4. Sohal, I. S., O’Fallon, K. S., Gaines, P., Demokritou, P. & Bello, D. Ingested engineered nanomaterials: state of science in nanotoxicity testing and future research needs. *Part. Fibre Toxicol.* **15**, 29 (2018).
5. Labille, J. *et al.* Assessing UV filter inputs into beach waters during recreational activity: A field study of three French Mediterranean beaches from consumer survey to water analysis. *Sci. Total Environ.* **706**, 136010 (2020).
6. Sarkar, D. & Bahadur, J. Palladium based heterogeneous catalyst by evaporation-induced self-assembly: use of biopolymer as a surface functionalizing and reducing agent. *Appl. Organomet. Chem.* **34**, (2020).
7. Fu, H. & Tsang, S.-W. Infrared colloidal lead chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties, and photovoltaic applications. *Nanoscale* **4**, 2187 (2012).
8. Hao, J. *et al.* A facile route to synthesize CdSe/ZnS thick-shell quantum dots with precisely controlled green emission properties: towards QDs based LED applications. *Sci. Rep.* **9**, 1–8 (2019).
9. Hussain, I. *et al.* Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16398–16399 (2005).
10. Eklöf-Österberg, J., Löfgren, J., Erhart, P. & Moth-Poulsen, K. Understanding Interactions Driving the Template-Directed Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles at Surfaces. *J. Phys. Chem. C* (2020) doi:10.1021/acs.jpcc.0c00710.
11. Kagan, C. R. Flexible colloidal nanocrystal electronics. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 1626–1641 (2019).
12. Yao, J. & Yang, G. 2D group 6 transition metal dichalcogenides toward wearable electronics and optoelectronics. *J. Appl. Phys.* **127**, (2020).
13. Shin, D. W. *et al.* Waterproof Flexible InP@ZnSeS Quantum Dot Light-Emitting Diode. *Adv. Opt. Mater.* **1901362**, 1–7 (2020).
14. Aldakov, D., Lefrançois, A. & Reiss, P. Ternary and quaternary metal chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C* **1**, 3756–3776 (2013).
15. Rosenthal, S. J., McBride, J., Pennycook, S. J. & Feldman, L. C. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals. *Surf. Sci. Rep.* **62**, 111–157 (2007).
16. Chang, J. & Waclawik, E. R. Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media. *RSC Adv.* **4**, 23505–23527 (2014).
17. Viswanatha, R., Amenitsch, H. & Sarma, D. D. Growth kinetics of ZnO nanocrystals: A few surprises. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4470–4475 (2007).

18. Park, D.-Y., Lim, J.-H., Ha, M.-Y. & Moon, D.-G. High Efficiency Quantum Dot Light-Emitting Diode by Solution Printing of Zinc Oxide Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20**, 4454–4457 (2020).
19. Poornaprakash, B., Chalapathi, U., Poojitha, P. T., Vattikuti, S. V. P. & Park, S. H. Co-Doped ZnS Quantum Dots: Structural, Optical, Photoluminescence, Magnetic, and Photocatalytic Properties. *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 539–544 (2020).
20. Saeed, S., Iqbal, A. & Iqbal, A. Photoinduced charge carrier dynamics in a ZnSe quantum dot-attached CdTe system. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **476**, 20190616 (2020).
21. Xing, X. *et al.* ZnTe quantum dots as fluorescence sensors for the detection of iron ions. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 14192–14199 (2018).
22. Xiang, L., Zhang, F., Feng, J., Chen, C. & Cai, C. Single-excited double-emission CdTe@CdS quantum dots for use in a fluorometric hybridization assay for multiple tumor-related microRNAs. *Microchim. Acta* **187**, 134 (2020).
23. Beery, D., Wheeler, J. P., Arcidiacono, A. & Hanson, K. CdSe Quantum Dot Sensitized Molecular Photon Upconversion Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 29–37 (2020).
24. Richard, C., McGee, R., Goenka, A., Mukherjee, P. & Bhargava, R. On-demand Microfluidic Synthesis of Quantum Dots in Digital Droplet Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 3730–3735 (2020).
25. Melnychuk, C. & Guyot-Sionnest, P. Auger Suppression in n-Type HgSe Colloidal Quantum Dots. *ACS Nano* **13**, 10512–10519 (2019).
26. Klimov, V. I. Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 635–673 (2007).
27. Kambhampati, P. Hot exciton relaxation dynamics in semiconductor quantum dots: Radiationless transitions on the nanoscale. *J. Phys. Chem. C* **115**, 22089–22109 (2011).
28. Nirmal, M. & Brus, L. Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals. *Acc. Chem. Res.* **32**, 407–414 (1999).
29. Smith, A. M. & Nie, S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Acc. Chem. Res.* **43**, 190–200 (2010).
30. Rabouw, F. T. & de Mello Donega, C. Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Top. Curr. Chem.* **374**, 1–30 (2016).
31. Berends, A. C. & de Mello Donega, C. Ultrathin One- and Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Pushing Quantum Confinement to the Limit. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4077–4090 (2017).
32. Yang, Y. A., Wu, H., Williams, K. R. & Cao, Y. C. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 6712–6715 (2005).
33. Karel Čapek, R. *et al.* Optical properties of zincblende cadmium selenide quantum dots. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6371–6376 (2010).
34. Chen, O. *et al.* Surface-functionalization-dependent optical properties of II-VI semiconductor nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17504–17512 (2011).
35. Pu, C. *et al.* Synthetic Control of Exciton Behavior in Colloidal Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3302–3311 (2017).
36. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
37. Aldenderfer, M. *et al.* Synthesis of Metal-Selenide Nanocrystals Using Selenium

- Dioxide as the Selenium Precursor. *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 8638–8641 (2008).
38. Disale, S. D. & Garje, S. S. Preparation of ternary metal chalcogenide ($M_{1-x}Fe_xS$, $M = Cd$ and Zn) nanocrystallites using single source precursors. *J. Organomet. Chem.* **696**, 3328–3336 (2011).
 39. Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* **12**, 908–931 (2019).
 40. Liu, Y. *et al.* Magnetic and frequency properties for nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by high-energy milling method. *J. Magn. Magn. Mater.* **285**, 138–144 (2005).
 41. Aziz, W. J. Synthesis of CdSe and CdSe:Ga nanostructures for antibacterial application. *Bull. Mater. Sci.* **42**, 1–6 (2019).
 42. Yin, Y. & Alivisatos, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature* **437**, 664–670 (2005).
 43. Lesnyak, V., Gaponik, N. & Eychmüller, A. Colloidal semiconductor nanocrystals: The aqueous approach. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2905–2929 (2013).
 44. Kwon, S. G. & Hyeon, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small* **7**, 2685–2702 (2011).
 45. Hao, S., Chen, G. & Yang, C. Sensing using rare-earth-doped upconversion nanoparticles. *Theranostics* **3**, 331–345 (2013).
 46. De Mello Donegá, C., Liljeroth, P. & Vanmaekelbergh, D. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. *Small* **1**, 1152–1162 (2005).
 47. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
 48. VARANDA, L. C. *et al.* Size and shape-controlled nanomaterials based on modified polyol and thermal decomposition approaches. A brief review. *An. Acad. Bras. Cienc.* **91**, 1–32 (2019).
 49. Skrdla, P. J. Activation energy distributions predicted by dispersive kinetic models for nucleation and denucleation: Anomalous diffusion resulting from quantization. *J. Phys. Chem. A* **115**, 6413–6425 (2011).
 50. Skrdla, P. J. Use of dispersive kinetic models for nucleation and denucleation to predict steady-state nanoparticle size distributions and the role of Ostwald ripening. *J. Phys. Chem. C* **116**, 214–225 (2012).
 51. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
 52. Leffler, V., Ehlert, S., Förster, B., Dulle, M. & Förster, S. Nanoparticle Heat-Up Synthesis: In Situ X-ray Diffraction and Extension from Classical to Nonclassical Nucleation and Growth Theory. *ACS Nano* **15**, 840–856 (2021).
 53. Bahrig, L., Hickey, S. G. & Eychmüller, A. Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment-a review. *CrystEngComm* **16**, 9408–9424 (2014).
 54. Hartnauer, S. Phasenbildung am System Cu-Zn-Sn-(In,Ga)-S-Se untersucht mit Echtzeitmethoden für Chalkogenid-Dünnschichtszellensolarzellen. (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2016).
 55. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Formkontrolle bei der Synthese von Metallnanokristallen: einfache Chemie, komplexe Physik? *Angew. Chemie* **121**, 62–108 (2009).
 56. Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of

- Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545–610 (2000).
57. Palmer, D. W. The semiconductors-information web-site. www.semiconductors.co.uk (2008). (aufgerufen am 14.01.2022)
58. Mohamed, M. B., Tonti, D., Al-Salman, A., Chemseddine, A. & Chergui, M. Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**, 10533–10537 (2005).
59. Houtepen, A. J., Hens, Z., Owen, J. S. & Infante, I. On the Origin of Surface Traps in Colloidal II–VI Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Mater.* **29**, 752–761 (2017).
60. Shakeri, B. & Meulenbergh, R. W. A Closer Look into the Traditional Purification Process of CdSe Semiconductor Quantum Dots. *Langmuir* **31**, 13433–13440 (2015).
61. Morris, T. & Zubkov, T. Steric effects of carboxylic capping ligands on the growth of the CdSe quantum dots. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **443**, 439–449 (2014).
62. Nag, A. *et al.* Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂⁻ as Surface Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10612–10620 (2011).
63. Einarson, M. B. & Berg, J. C. Electrosteric Stabilization of Colloidal Latex Dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* **155**, 165–172 (1993).
64. De Nolf, K. *et al.* Controlling the Size of Hot Injection Made Nanocrystals by Manipulating the Diffusion Coefficient of the Solute. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2495–2505 (2015).
65. Wuister, S. F., de Mello Donegá, C. & Meijerink, A. Influence of Thiol Capping on the Exciton Luminescence and Decay Kinetics of CdTe and CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17393–17397 (2004).
66. Xie, R., Kolb, U., Li, J., Basché, T. & Mews, A. Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe–Core CdS/Zn 0.5 Cd 0.5 S/ZnS Multishell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7480–7488 (2005).
67. Reiss, P., Protière, M. & Li, L. Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small* **5**, 154–168 (2009).
68. Lo, S. S., Mirkovic, T., Chuang, C.-H., Burda, C. & Scholes, G. D. Emergent Properties Resulting from Type-II Band Alignment in Semiconductor Nanoheterostructures. *Adv. Mater.* **23**, 180–197 (2011).
69. Zhu, H., Song, N. & Lian, T. Controlling Charge Separation and Recombination Rates in CdSe/ZnS Type I Core–Shell Quantum Dots by Shell Thicknesses. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15038–15045 (2010).
70. Han, C.-Y. & Yang, H. Development of Colloidal Quantum Dots for Electrically Driven Light-Emitting Devices. *J. Korean Ceram. Soc.* **54**, 449–469 (2017).
71. Pan, Z. *et al.* Highly efficient inverted type-I CdS/CdSe core/shell structure QD-sensitized solar cells. *ACS Nano* **6**, 3982–3991 (2012).
72. Ivanov, S. A. *et al.* Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11708–11719 (2007).
73. Xie, R., Zhong, X. & Basche, T. Synthesis, characterization, and spectroscopy of type-II core/shell semiconductor nanocrystals with ZnTe cores. *Adv. Mater.* **17**, 2741–2745 (2005).
74. Kholmicheva, N. *et al.* Enhanced Emission of Nanocrystal Solids Featuring Slowly Diffusive Excitons. *J. Phys. Chem. C* [acs.jpcc.6b10994](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10994) (2017)

- doi:10.1021/acs.jpcc.6b10994.
75. Zeng, P., Kirkwood, N., Mulvaney, P., Boldt, K. & Smith, T. A. Shell effects on hole-coupled electron transfer dynamics from CdSe/CdS quantum dots to methyl viologen. *Nanoscale* **8**, 10380–10387 (2016).
 76. Sowers, K. L. *et al.* Photophysical properties of CdSe/CdS core/shell quantum dots with tunable surface composition. *Chem. Phys.* **471**, 24–31 (2016).
 77. Dabbousi, B. O. *et al.* (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463–9475 (1997).
 78. Danek, M., Jensen, K. F., Murray, C. B. & Bawendi, M. G. Electrospray organometallic chemical vapor deposition - A novel technique for preparation of II-VI quantum dot composites. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2795–2797 (1994).
 79. Ristov, M., Sinadinovski, G., Grozdanov, I. & Mitreski, M. Chemical deposition of TIN(II) sulphide thin films. *Thin Solid Films* **173**, 53–58 (1989).
 80. Danek, M., Jensen, K. F., Murray, C. B. & Bawendi, M. G. Synthesis of Luminescent Thin-Film CdSe/ZnSe Quantum Dot Composites Using CdSe Quantum Dots Passivated with an Overlayer of ZnSe. *Chem. Mater.* **8**, 173–180 (1996).
 81. Peng, X., Schlamp, M. C., Kadavanich, A. V & Alivisatos, A. P. Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe / CdS Core / Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019–7029 (1997).
 82. Samokhvalov, P. S. *et al.* Optical Properties of Core-Multishell Quantum Dots. *KnE Energy* **3**, 449 (2018).
 83. Ratnesh, R. K. & Mehata, M. S. Investigation of biocompatible and protein sensitive highly luminescent quantum dots/nanocrystals of CdSe, CdSe/ZnS and CdSe/CdS. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **179**, 201–210 (2017).
 84. Ratnesh, R. K. & Mehata, M. S. Synthesis and optical properties of core-multi-shell CdSe/CdS/ZnS quantum dots: Surface modifications. *Opt. Mater. (Amst).* **64**, 250–256 (2017).
 85. Ghosh, Y. *et al.* New insights into the complexities of shell growth and the strong influence of particle volume in nonblinking ‘giant’ core/shell nanocrystal quantum dots. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9634–9643 (2012).
 86. Dethlefsen, J. R. & Døssing, A. Preparation of a ZnS shell on CdSe quantum dots using a single-molecular ZnS precursor. *Nano Lett.* **11**, 1964–1969 (2011).
 87. Cotton, F. A. & McCleverty, J. A. Dimethyl- and Diethyldithiocarbamate Complexes of Some Metal Carbonyl Compounds. *Inorg. Chem.* **3**, 1398–1402 (1964).
 88. Wang, H. *et al.* Highly Luminescent CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized Using a Single-Molecular ZnS Source in a Microfluidic Reactor. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 603–608 (2005).
 89. Yang, Y., Chen, O., Angerhofer, A. & Cao, Y. C. On Doping CdS / ZnS Core / Shell Nanocrystals with Mn. *Growth Lakes.* **130**, 15649–15661 (2008).
 90. Wu, P. & Yan, X.-P. Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5489 (2013).
 91. Bryan, J. D. & Gamelin, D. R. Doped Semiconductor Nanocrystals: Synthesis, Characterization, Physical Properties, and Applications. in *Progress in Inorganic Chemistry* vol. 54 47–126 (2005).
 92. Chakraborty, P., Jin, Y., Barrows, C. J., Dunham, S. T. & Gamelin, D. R. Kinetics of Isovalent (Cd²⁺) and Aliovalent (In³⁺) Cation Exchange in Cd_{1-x}Mn_xSe Nanocrystals.

- J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12885–12893 (2016).
93. Kwak, W.-C., Kim, T. G., Chae, W.-S. & Sung, Y.-M. Tuning the energy bandgap of CdSe nanocrystals via Mg doping. *Nanotechnology* **18**, 205702 (2007).
 94. Knowles, K. E. *et al.* Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications. *Chem. Rev.* **116**, 10820–10851 (2016).
 95. Buonsanti, R. & Milliron, D. J. Chemistry of doped colloidal nanocrystals. *Chem. Mater.* **25**, 1305–1317 (2013).
 96. Beaulac, R., Archer, P. I., Ochsenein, S. T. & Gamelin, D. R. Mn²⁺-doped CdSe quantum dots: New inorganic materials for spin-electronics and spin-photonics. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3873–3891 (2008).
 97. Bol, A. A., van Beek, R. & Meijerink, A. On the Incorporation of Trivalent Rare Earth Ions in II–VI Semiconductor Nanocrystals. *Chem. Mater.* **14**, 1121–1126 (2002).
 98. Shen, J., Sun, L.-D. & Yan, C.-H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications. *Dalt. Trans.* **9226**, 5687 (2008).
 99. Dethlefsen, J. R., Mikhailovsky, A. A., Burks, P. T., Døssing, A. & Ford, P. C. Lanthanide modification of CdSe/ZnS core/shell quantum dots. *J. Phys. Chem. C* **116**, 23713–23720 (2012).
 100. Zeng, R., Rutherford, M., Xie, R., Zou, B. & Peng, X. Synthesis of highly emissive Mn-Doped ZnSe nanocrystals without pyrophoric reagents. *Chem. Mater.* **22**, 2107–2113 (2010).
 101. Bhargava, R. N., Gallagher, D., Hong, X. & Nurmikko, A. Optical Properties of Manganese-Doped ZnS. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1–4 (1994).
 102. Pang, Q. *et al.* Cd_{1-x}Mn_xS quantum dots: New synthesis and characterization. *J. Cryst. Growth* **269**, 213–217 (2004).
 103. Beaulac, R., Archer, P. I. & Gamelin, D. R. Luminescence in colloidal Mn²⁺-doped semiconductor nanocrystals. *J. Solid State Chem.* **181**, 1582–1589 (2008).
 104. Barrows, C. J., Vlaskin, V. a. & Gamelin, D. R. Analyses of Giant Zeeman Splittings in Diffusion-Doped Colloidal Cd Absorption and Magnetic Circular Dichroism 1-x Mn x Se Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3076–3081 (2015).
 105. Yu, J. H. *et al.* Giant Zeeman splitting in nucleation-controlled doped CdSe:Mn²⁺ quantum nanoribbons. *Nat. Mater.* **9**, 47–53 (2010).
 106. Muckel, F. *et al.* Current-Induced Magnetic Polarons in a Colloidal Quantum-Dot Device. *Nano Lett.* **17**, 4768–4773 (2017).
 107. Nelson, H. D., Bradshaw, L. R., Barrows, C. J., Vlaskin, V. A. & Gamelin, D. R. Picosecond Dynamics of Excitonic Magnetic Polarons in Colloidal Diffusion-Doped Cd 1- x Mn x Se Quantum Dots. *ACS Nano* **9**, 11177–11191 (2015).
 108. Sharma, R., BiSen, D. P. & Chandra, B. P. Experimental and Theoretical Study of the Mechanoluminescence of ZnS:Mn Nanoparticles. *J. Electron. Mater.* **44**, 3312–3321 (2015).
 109. Ithurria, S., Guyot-Sionnest, P., Mahler, B. & Dubertret, B. Mn²⁺ as a radial pressure gauge in colloidal core/shell nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 5–8 (2007).
 110. Chandra, B. P., Xu, C. N., Yamada, H. & Zheng, X. G. Luminescence induced by elastic deformation of ZnS:Mn nanoparticles. *J. Lumin.* **130**, 442–450 (2010).
 111. Li, G. H. *et al.* Photoluminescence of doped ZnS nanoparticles under hydrostatic pressure. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **241**, 3248–3256 (2004).

112. Sharma, R., Bisen, D. P., Dhoble, S. J., Brahme, N. & Chandra, B. P. Mechanoluminescence and thermoluminescence of Mn doped ZnS nanocrystals. *J. Lumin.* **131**, 2089–2092 (2011).
113. Su, F. H. *et al.* Pressure Dependence of Mn 2+ Luminescence in Differently Sized ZnS:Mn Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6991–6996 (2003).
114. Zhang, W., Li, Y., Zhang, H., Zhou, X. & Zhong, X. Facile synthesis of highly luminescent Mn-doped ZnS nanocrystals. *Inorg. Chem.* **50**, 10432–10438 (2011).
115. K. R., P. & Viswanatha, R. Mechanism of Mn emission: Energy transfer vs charge transfer dynamics in Mn-doped quantum dots. *APL Mater.* **8**, 020901 (2020).
116. Gahlot, K. *et al.* Transient Species Mediating Energy Transfer to Spin-Forbidden Mn d States in II-VI Semiconductor Quantum Dots. *ACS Energy Lett.* **4**, 729–735 (2019).
117. Cao, S. *et al.* Doping concentration-dependent photoluminescence properties of Mn-doped Zn–In–S quantum dots. *J. Mater. Sci.* **53**, 1286–1296 (2018).
118. Vlaskin, V. A., Janssen, N., Van Rijssel, J., Beaulac, R. & Gamelin, D. R. Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals. *Nano Lett.* **10**, 3670–3674 (2010).
119. Bol, A. A. & Meijerink, A. Long-lived Mn²⁺ emission in nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. *Phys. Rev. B* **58**, R15997–R16000 (1998).
120. Suyver, J. F., Wuister, S. F., Kelly, J. J. & Meijerink, A. Luminescence of nanocrystalline ZnSe:Mn²⁺. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5445–5448 (2000).
121. Pu, C. *et al.* Doped semiconductor-nanocrystal emitters with optimal photoluminescence decay dynamics in microsecond to millisecond range: Synthesis and applications. *ACS Cent. Sci.* **2**, 32–39 (2016).
122. Dreyhsig, J. & Allen, J. W. Absorption from the excited state in ZnS:Mn. *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 1087–1099 (1989).
123. Nag, A., Chakraborty, S. & Sarma, D. D. To dope Mn²⁺ in a semiconducting nanocrystal. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10605–10611 (2008).
124. Acharya, S., Sarkar, S. & Pradhan, N. Material diffusion and doping of Mn in wurtzite ZnSe nanorods. *J. Phys. Chem. C* **117**, 6006–6012 (2013).
125. Zhang, Y. *et al.* Enhanced fluorescence intermittency in Mn-doped single ZnSe quantum dots. *J. Phys. Chem. C* **112**, 20200–20205 (2008).
126. Pandey, A. & Sarma, D. Das. Recent Advances in Manganese Doped II-VI Semiconductor Quantum Dots. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **642**, 1331–1339 (2016).
127. Pradhan, N. Red-Tuned Mn d-d Emission in Doped Semiconductor Nanocrystals. *ChemPhysChem* **17**, 1087–1094 (2016).
128. Proshchenko, V. & Dahnovsky, Y. Long-lived emission in Mn doped CdS, ZnS, and ZnSe diluted magnetic semiconductor quantum dots. *Chem. Phys.* **461**, 58–62 (2015).
129. Hazarika, A. *et al.* Ultranarrow and Widely Tunable Mn²⁺-Induced Photoluminescence from Single Mn-Doped Nanocrystals of ZnS-CdS Alloys. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 267401 (2013).
130. Liu, H. *et al.* CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *ACS Nano* **11**, 2239–2247 (2017).
131. Das Adhikari, S., Dutta, S. K., Dutta, A., Guria, A. K. & Pradhan, N. Chemically Tailoring the Dopant Emission in Manganese-Doped CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals. *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 8746–8750 (2017).

132. Rossi, D., Parobek, D., Dong, Y. & Son, D. H. Dynamics of Exciton–Mn Energy Transfer in Mn-Doped CsPbCl₃ Perovskite Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **121**, 17143–17149 (2017).
133. Lin, C. C., Xu, K. Y., Wang, D. & Meijerink, A. Luminescent manganese-doped CsPbCl₃ perovskite quantum dots. *Sci. Rep.* **7**, 45906 (2017).
134. Van der Stam, W. *et al.* Highly Emissive Divalent-Ion-Doped Colloidal CsPb_{1-x}MxBr₃Perovskite Nanocrystals through Cation Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4087–4097 (2017).
135. Zhou, C. *et al.* Manganese-Doped One-Dimensional Organic Lead Bromide Perovskites with Bright White Emissions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 40446–40451 (2017).
136. Yuan, X. *et al.* Photoluminescence Temperature Dependence, Dynamics, and Quantum Efficiencies in Mn²⁺-Doped CsPbCl₃Perovskite Nanocrystals with Varied Dopant Concentration. *Chem. Mater.* **29**, 8003–8011 (2017).
137. Liu, W. *et al.* Mn²⁺-Doped Lead Halide Perovskite Nanocrystals with Dual-Color Emission Controlled by Halide Content. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 14954–14961 (2016).
138. Parobek, D. *et al.* Exciton-to-Dopant Energy Transfer in Mn-Doped Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *Nano Lett.* [acs.nanolett.6b02772](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02772) (2016) doi:10.1021/acs.nanolett.6b02772.
139. Dong, Y., Parobek, D., Rossi, D. & Son, D. H. Photoemission of Energetic Hot Electrons Produced via Up-Conversion in Doped Quantum Dots. *Nano Lett.* **16**, 7270–7275 (2016).
140. Yang, X. *et al.* Temperature- and Mn²⁺ Concentration-Dependent Emission Properties of Mn²⁺-Doped ZnSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 2288–2298 (2019).
141. Eilers, J., Groeneveld, E., de Mello Donegá, C. & Meijerink, A. Optical Properties of Mn-Doped ZnTe Magic Size Nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1663–1667 (2012).
142. Beaulac, R., Schneider, L., Archer, P. I., Bacher, G. & Gamelin, D. R. Light-Induced Spontaneous Magnetization in Doped Colloidal Quantum Dots. *Science (80-.)*. **325**, 973–976 (2009).
143. Kwak, W. C., Sung, Y. M., Kim, T. G. & Chae, W. S. Synthesis of Mn-doped zinc blende CdSe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 1–3 (2007).
144. McLaurin, E. J., Vlaskin, V. A. & Gamelin, D. R. Water-soluble dual-emitting nanocrystals for ratiometric optical thermometry. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14978–14980 (2011).
145. Zheng, W. & Strouse, G. F. Involvement of Carriers in the Size-Dependent Magnetic Exchange for Mn : CdSe Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7482–7489 (2011).
146. Erwin, S. C. *et al.* Doping semiconductor nanocrystals. *Nature* **436**, 91–94 (2005).
147. Dalpian, G. M. & Chelikowsky, J. R. Self-purification in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 1–4 (2006).
148. Beaulac, R. *et al.* Spin-polarizable excitonic luminescence in colloidal Mn²⁺-doped CdSe quantum dots. *Nano Lett.* **8**, 1197–1201 (2008).
149. Chhantyal, P. *et al.* Low Threshold Room Temperature Amplified Spontaneous Emission in 0D, 1D and 2D Quantum Confined Systems. *Sci. Rep.* **8**, 3962 (2018).
150. Sitt, A., Hadar, I. & Banin, U. Band-gap engineering, optoelectronic properties and applications of colloidal heterostructured semiconductor nanorods. *Nano Today* **8**, 494–513 (2013).
151. Kuno, M. An overview of solution-based semiconductor nanowires: Synthesis and

- optical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 620–639 (2008).
152. Yu, J. & Chen, R. Optical properties and applications of two-dimensional CdSe nanoplatelets. *InfoMat* **2**, 905–927 (2020).
153. Ithurria, S. & Dubertret, B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16504–16505 (2008).
154. Olutas, M. *et al.* Lateral Size-Dependent Spontaneous and Stimulated Emission Properties in Colloidal CdSe Nanoplatelets. *ACS Nano* **9**, 5041–5050 (2015).
155. Sippel, P. *et al.* Femtosecond Cooling of Hot Electrons in CdSe Quantum-Well Platelets. *Nano Lett.* **15**, 2409–2416 (2015).
156. She, C. *et al.* Red, Yellow, Green, and Blue Amplified Spontaneous Emission and Lasing Using Colloidal CdSe Nanoplatelets. *ACS Nano* **9**, 9475–9485 (2015).
157. Ma, X. *et al.* Anisotropic Photoluminescence from Isotropic Optical Transition Dipoles in Semiconductor Nanoplatelets. *Nano Lett.* **18**, 4647–4652 (2018).
158. Tessier, M. D., Javaux, C., Maksimovic, I., Loriette, V. & Dubertret, B. Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets. *ACS Nano* **6**, 6751–6758 (2012).
159. Achtstein, A. W. *et al.* Linear Absorption in CdSe Nanoplates: Thickness and Lateral Size Dependency of the Intrinsic Absorption. *J. Phys. Chem. C* **119**, 20156–20161 (2015).
160. Castro, N. *et al.* Insights into the Formation Mechanism of CdSe Nanoplatelets Using in Situ X-ray Scattering. *Nano Lett.* **19**, 6466–6474 (2019).
161. Li, Q. & Lian, T. Area- and Thickness-Dependent Biexciton Auger Recombination in Colloidal CdSe Nanoplatelets: Breaking the “Universal Volume Scaling Law”. *Nano Lett.* **17**, 3152–3158 (2017).
162. Xiang, D. *et al.* Electron and Hole Spin Relaxation in CdSe Colloidal Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 86–93 (2021).
163. Ithurria, S. *et al.* Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nat. Mater.* **10**, 936–941 (2011).
164. Liu, Y., Wayman, V. L., Gibbons, P. C., Loomis, R. A. & Buhro, W. E. Origin of High Photoluminescence Efficiencies in CdSe Quantum Belts. *Nano Lett.* **10**, 352–357 (2010).
165. Halim, H. *et al.* Lateral Size Dependence in FRET between Semiconductor Nanoplatelets and Conjugated Fluorophores. *J. Phys. Chem. C* **124**, 25028–25037 (2020).
166. Cho, W. *et al.* Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm. *Chem. Mater.* **30**, 6957–6960 (2018).
167. Hu, Z., Singh, A., Goupalov, S. V., Hollingsworth, J. A. & Htoon, H. Influence of morphology on the blinking mechanisms and the excitonic fine structure of single colloidal nanoplatelets. *Nanoscale* **10**, 22861–22870 (2018).
168. Yeltik, A. *et al.* Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **119**, 26768–26775 (2015).
169. Antanovich, A., Prudnikau, A., Matsukovich, A., Achtstein, A. & Artemyev, M. Self-Assembly of CdSe Nanoplatelets into Stacks of Controlled Size Induced by Ligand Exchange. *J. Phys. Chem. C* **120**, 5764–5775 (2016).
170. Liu, J., Guillemeney, L., Abécassis, B. & Coolen, L. Long range energy transfer in self-assembled stacks of semiconducting nanoplatelets. *Nano Lett.* **20**, 3465–3470 (2020).

-
171. Miethe, J. F., Schlosser, A., Eckert, J. G., Lübke, F. & Bigall, N. C. Electronic transport in CdSe nanoplatelet based polymer fibres. *J. Mater. Chem. C* **6**, 10916–10923 (2018).
 172. Diroll, B. T., Kamysbayev, V., Coropceanu, I., Talapin, D. V. & Schaller, R. D. Heat-driven acoustic phonons in lamellar nanoplatelet assemblies. *Nanoscale* **12**, 9661–9668 (2020).
 173. Brumberg, A. *et al.* Determination of the In-Plane Exciton Radius in 2D CdSe Nanoplatelets via Magneto-optical Spectroscopy. *ACS Nano* **13**, 8589–8596 (2019).
 174. Morgan, D. P. & Kelley, D. F. Exciton Localization and Radiative Lifetimes in CdSe Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. C* **123**, 18665–18675 (2019).
 175. Fluoromax, J. Y. *et al.* Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3070–3077 (2011).
 176. Christodoulou, S. *et al.* Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets. *Nano Lett.* **18**, 6248–6254 (2018).
 177. Chen, Y., Chen, D., Li, Z. & Peng, X. Symmetry-Breaking for Formation of Rectangular CdSe Two-Dimensional Nanocrystals in Zinc-Blende Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10009–10019 (2017).
 178. Riedinger, A. *et al.* An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets. *Nat. Mater.* **16**, 743–748 (2017).
 179. Riedinger, A. *et al.* Identifying reactive organo-selenium precursors in the synthesis of CdSe nanoplatelets. *Chem. Commun.* **54**, 11789–11792 (2018).
 180. Ott, F. D. *et al.* Ripening of Semiconductor Nanoplatelets. *Nano Lett.* **17**, 6870–6877 (2017).
 181. Pun, A. B., Mazzotti, S., Mule, A. S. & Norris, D. J. Understanding Discrete Growth in Semiconductor Nanocrystals: Nanoplatelets and Magic-Sized Clusters. *Acc. Chem. Res.* **54**, 1545–1554 (2021).
 182. Lhuillier, E. *et al.* Two-Dimensional Colloidal Metal Chalcogenides Semiconductors: Synthesis, Spectroscopy, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **48**, 22–30 (2015).
 183. Tessier, M. D. *et al.* Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets. *Nano Lett.* **14**, 207–213 (2014).
 184. Rossinelli, A. A. *et al.* High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets. *Chem. Commun.* **53**, 9938–9941 (2017).
 185. Meerbach, C. *et al.* Brightly Luminescent Core/Shell Nanoplatelets with Continuously Tunable Optical Properties. *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1–11 (2019).
 186. Wax, T. J. & Zhao, J. Optical features of hybrid molecular/biological-quantum dot systems governed by energy transfer processes. *J. Mater. Chem. C* **7**, 6512–6526 (2019).
 187. Götz, C. *et al.* Conformational Dynamics of the Dengue Virus Protease Revealed by Fluorescence Correlation and Single-Molecule FRET Studies. *J. Phys. Chem. B* **125**, 6837–6846 (2021).
 188. Wu, L. *et al.* Förster resonance energy transfer (FRET)-based small-molecule sensors and imaging agents. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 5110–5139 (2020).
 189. Cheng, D. *et al.* Selective Visualization of the Endogenous Peroxynitrite in an Inflamed Mouse Model by a Mitochondria-Targetable Two-Photon Ratiometric Fluorescent Probe. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 285–292 (2017).
 190. Shi, J. *et al.* A fluorescence resonance energy transfer (FRET) biosensor based on graphene quantum dots (GQDs) and gold nanoparticles (AuNPs) for the detection of
-

- mecA gene sequence of *Staphylococcus aureus*. *Biosens. Bioelectron.* **67**, 595–600 (2015).
191. Kagan, C. R., Murray, C. B., Nirmal, M. & Bawendi, M. G. Electronic energy transfer in CdSe Quantum dot solids. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1517–1520 (1996).
192. Kodaimati, M. S., Wang, C., Chapman, C., Schatz, G. C. & Weiss, E. A. Distance-Dependence of Interparticle Energy Transfer in the Near-Infrared within Electrostatic Assemblies of PbS Quantum Dots. *ACS Nano* **11**, 5041–5050 (2017).
193. Adarsh, K. S. *et al.* FRET from core and core–shell quantum dots to laser dye: A comparative investigation. *J. Lumin.* **160**, 216–222 (2015).
194. Ren, T. *et al.* A Simple and Versatile Route to Stable Quantum Dot–Dye Hybrids in Nonaqueous and Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17242–17243 (2008).
195. Förster, T. Energiewanderung und Fluoreszenz. *Naturwissenschaften* **33**, 166–175 (1946).
196. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* **437**, 55–75 (1948).
197. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. vol. 3 (Springer US, 2006).
198. Dahan, M. *et al.* Ratiometric measurement and identification of single diffusing molecules. *Chem. Phys.* **247**, 85–106 (1999).
199. Pradhan, N., Das Adhikari, S., Nag, A. & Sarma, D. D. Luminescence, Plasmonic, and Magnetic Properties of Doped Semiconductor Nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 7038–7054 (2017).
200. Luo, W., Liu, Y. & Chen, X. Lanthanide-doped semiconductor nanocrystals: electronic structures and optical properties. *Sci. China Mater.* **58**, 819–850 (2015).
201. Pradhan, N. & Sarma, D. D. Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2818–2826 (2011).
202. Norberg, N. S. *et al.* Synthesis of Colloidal Mn²⁺:ZnO Quantum Dots and High- T C Ferromagnetic Nanocrystalline Thin Films. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9387–9398 (2004).
203. Yu, W. W., Qu, L., Guo, W. & Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* **15**, 2854–2860 (2003).
204. Stöttinger, S. W. J. Simultane Rasterkraft- und konfokale Fluoreszenzmikroskopie von einzelnen Nanoteilchen. (2017).
205. Chen, H. Y. & Son, D. H. Energy and charge transfer dynamics in doped semiconductor nanocrystals. *Isr. J. Chem.* **52**, 1016–1026 (2012).
206. Shen, H. *et al.* Phosphine-free synthesis of high quality ZnSe, ZnSe/ZnS, and Cu-, Mn-doped ZnSe nanocrystals. *Dalt. Trans.* 10534 (2009) doi:10.1039/b917674h.
207. Pradhan, N., Goorskey, D., Thessing, J. & Peng, X. An alternative of CdSe nanocrystal emitters: Pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17586–17587 (2005).
208. Sung, Y. M., Kwak, W. C. & Kim, T. G. Coarsening kinetics of Mn-doped CdSe nanocrystals. *Cryst. Growth Des.* **8**, 1186–1190 (2008).
209. Debnath, T., Maity, P., Maiti, S. & Ghosh, H. N. Electron Trap to Electron Storage Center in Specially Aligned Mn-Doped CdSe d-Dot: A Step Forward in the Design of Higher Efficient Quantum-Dot Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2836–2842 (2014).
210. Hamizi, N. A. *et al.* Tunable optical properties of Mn-doped CdSe quantum dots synthesized via inverse micelle technique. *Opt. Mater. Express* **6**, 2915 (2016).

-
211. Vlaskin, V. A., Barrows, C. J., Erickson, C. S. & Gamelin, D. R. Nanocrystal diffusion doping. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14380–14389 (2013).
212. Yang, Y. *et al.* Radial-Position-Controlled Doping in CdS / ZnS Core / Shell Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12428–12429 (2006).
213. Yang, Y., Chen, O., Angerhofer, A. & Cao, Y. C. Radial-position-controlled doping of CdS/ZnS core/shell nanocrystals: Surface effects and position-dependent properties. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 3186–3197 (2009).
214. Chen, H.-Y., Maiti, S. & Son, D. H. Doping Location-Dependent Energy Transfer Dynamics in Mn-Doped CdS/ZnS Nanocrystals. *ACS Nano* **6**, 583–591 (2012).
215. Polovitsyn, A. *et al.* Synthesis of Air-Stable CdSe/ZnS Core-Shell Nanoplatelets with Tunable Emission Wavelength. *Chem. Mater.* **29**, 5671–5680 (2017).
216. Sillen, A. & Engelborghs, Y. The Correct Use of ‘Average’ Fluorescence Parameters. *Photochem. Photobiol.* **67**, 475–486 (1998).
217. Lim, S. J., Chon, B., Joo, T. & Shin, S. K. Synthesis and characterization of zinc-blende CdSe-based core/shell nanocrystals and their luminescence in water. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1744–1747 (2008).
218. Shen, H. *et al.* High quality synthesis of monodisperse zinc-blende CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals with a phosphine-free method. *CrystEngComm* **11**, 1733 (2009).
219. Zhang, J. C. *et al.* Color Manipulation of Intense Multiluminescence from CaZnOS:Mn²⁺ by Mn²⁺ Concentration Effect. *Chem. Mater.* **27**, 7481–7489 (2015).
220. Huheey, J. E., Keiter, E. A. & Keiter, R. L. *Anorganische Chemie. Anorganische Chemie* (DE GRUYTER, 2012). doi:10.1515/9783110249088.
221. Smith, A. M., Mohs, A. M. & Nie, S. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 56–63 (2009).
222. Ren, T. Quantum Dot-Dye Hybrid Systems for Energy Transfer Applications. (2010).
223. Chen, D., Zhao, F., Qi, H., Rutherford, M. & Peng, X. Bright and stable purple/blue emitting CdS/ZnS Core/Shell nanocrystals grown by thermal cycling using a single-source precursor. *Chem. Mater.* **22**, 1437–1444 (2010).
224. Halim, H. *et al.* Water-dispersed semiconductor nanoplatelets with high fluorescence brightness, chemical and colloidal stability. *J. Mater. Chem. B* **8**, 146–154 (2019).
225. Kormilina, T. K., Cherevko, S. A., Fedorov, A. V. & Baranov, A. V. Cadmium Chalcogenide Nano-Heteroplatelets: Creating Advanced Nanostructured Materials by Shell Growth, Substitution, and Attachment. *Small* **13**, 1–18 (2017).
226. Altintas, Y. *et al.* Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth. *Small* **15**, 1–11 (2019).
227. Saidzhonov, B. M., Kozlovsky, V. F., Zaytsev, V. B. & Vasiliev, R. B. Ultrathin CdSe/CdS and CdSe/ZnS core-shell nanoplatelets: The impact of the shell material on the structure and optical properties. *J. Lumin.* **209**, 170–178 (2019).
228. Dworak, L. *et al.* Photodynamics at the CdSe Quantum Dot–Perylene Diimide Interface: Unraveling the Excitation Energy and Electron Transfer Pathways. *J. Phys. Chem. C* **125**, 3277–3284 (2021).
229. Dworak, L., Matylitsky, V. V., Ren, T., Basché, T. & Wachtveitl, J. Acceptor concentration dependence of Förster resonance energy transfer dynamics in dye-quantum dot complexes. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4396–4402 (2014).
230. Ren, T., Erker, W., Basché, T. & Schärfl, W. Synthesis and spectroscopic properties of
-

- silica-dye-semiconductor nanocrystal hybrid particles. *Langmuir* **26**, 17981–17988 (2010).
231. Beck, R. Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von vierfach substituierten Derivaten sowie an einem vinylogenen Derivat des Perylendiimid Dissertation. (2016).
232. Mahler, B., Nadal, B., Bouet, C., Patriarche, G. & Dubertret, B. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18591–18598 (2012).
233. Lu, Y. & Miller, J. D. Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **256**, 41–52 (2002).
234. Kelestemur, Y. *et al.* CdSe/CdSe_{1-x}Te_xCore/Crown Heteronanoplatelets: Tuning the Excitonic Properties without Changing the Thickness. *J. Phys. Chem. C* **121**, 4650–4658 (2017).
235. Leemans, J. *et al.* Near-Edge Ligand Stripping and Robust Radiative Exciton Recombination in CdSe/CdS Core/Crown Nanoplatelets. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3339–3344 (2020).
236. Johansson, L. B. . & Langhals, H. Spectroscopic studies of fluorescent perylene dyes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **47**, 857–861 (1991).
237. Sun, X. *et al.* Separation of Nanoparticles in a Density Gradient: FeCo@C and Gold Nanocrystals. *Angew. Chemie* **121**, 957–960 (2009).
238. Chen, G. *et al.* High-Purity Separation of Gold Nanoparticle Dimers and Trimers. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4218–4219 (2009).
239. Hu, N. Synthesis, characterization and single particle spectroscopy of semiconductor quantum dots and quantum dot oligomers. (2015).
240. Li, P., Huang, J., Luo, L., Kuang, Y. & Sun, X. Universal Parameter Optimization of Density Gradient Ultracentrifugation Using CdSe Nanoparticles as Tracing Agents. *Anal. Chem.* **88**, 8495–8501 (2016).

8 Anhang

8.1 Mn^{2+} -dotierte CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs

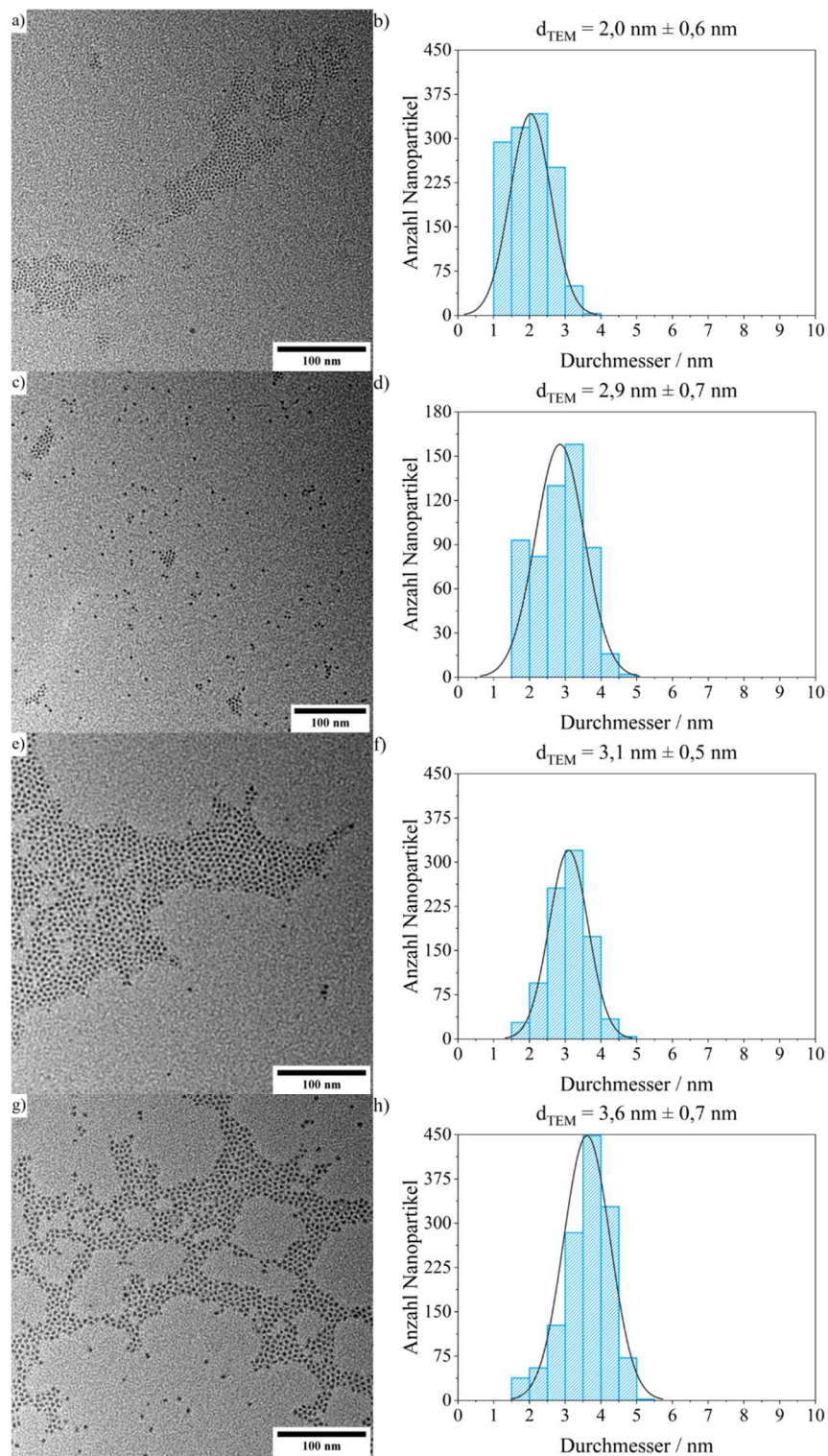


Abbildung 8.1: TEM-Aufnahmen und entsprechende Histogramme der in Kapitel 2.2 Abbildung 2.6 und 2.7 dargestellten Spektren von Ansatz 1. a) + b) CdSe-Kerne, c) + d) CdSe-Kerne mit einer ML ZnS, e) + f) beschichtete NPs mit Mn^{2+} auf der Oberfläche und g) + h) finale NPs mit Mn^{2+} in der ZnS-Hülle.

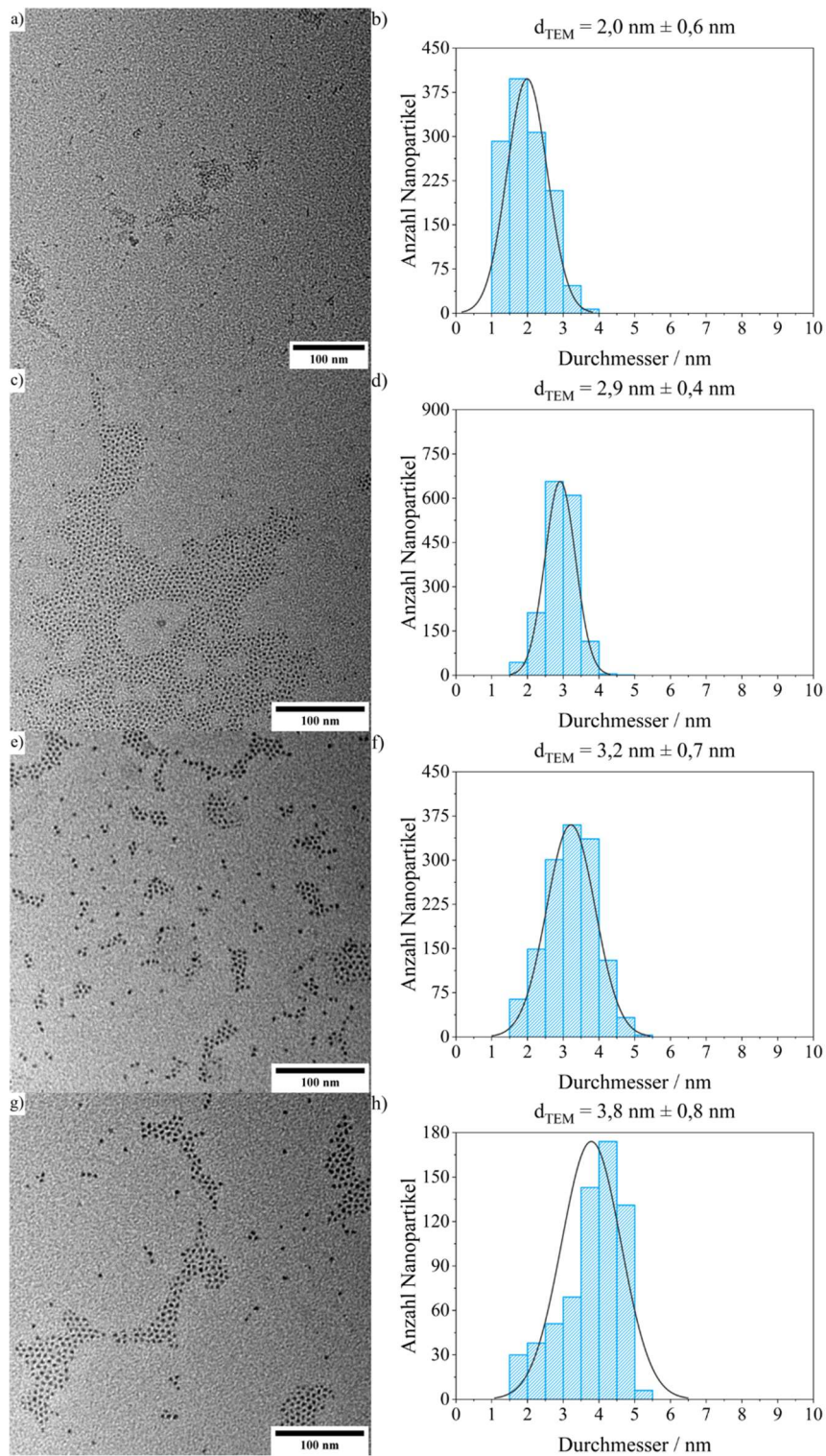


Abbildung 8.2: TEM-Aufnahmen und entsprechende Histogramme der in Kapitel 2.2 Abbildung 2.6 und 2.7 dargestellten Spektren von Ansatz 2. a) + b) CdSe-Kerne, c) + d) CdSe-Kerne mit einer ML ZnS, e) + f) beschichtete NPs mit Mn^{2+} auf der Oberfläche und g) + h) finale NPs mit Mn^{2+} in der ZnS-Hülle.

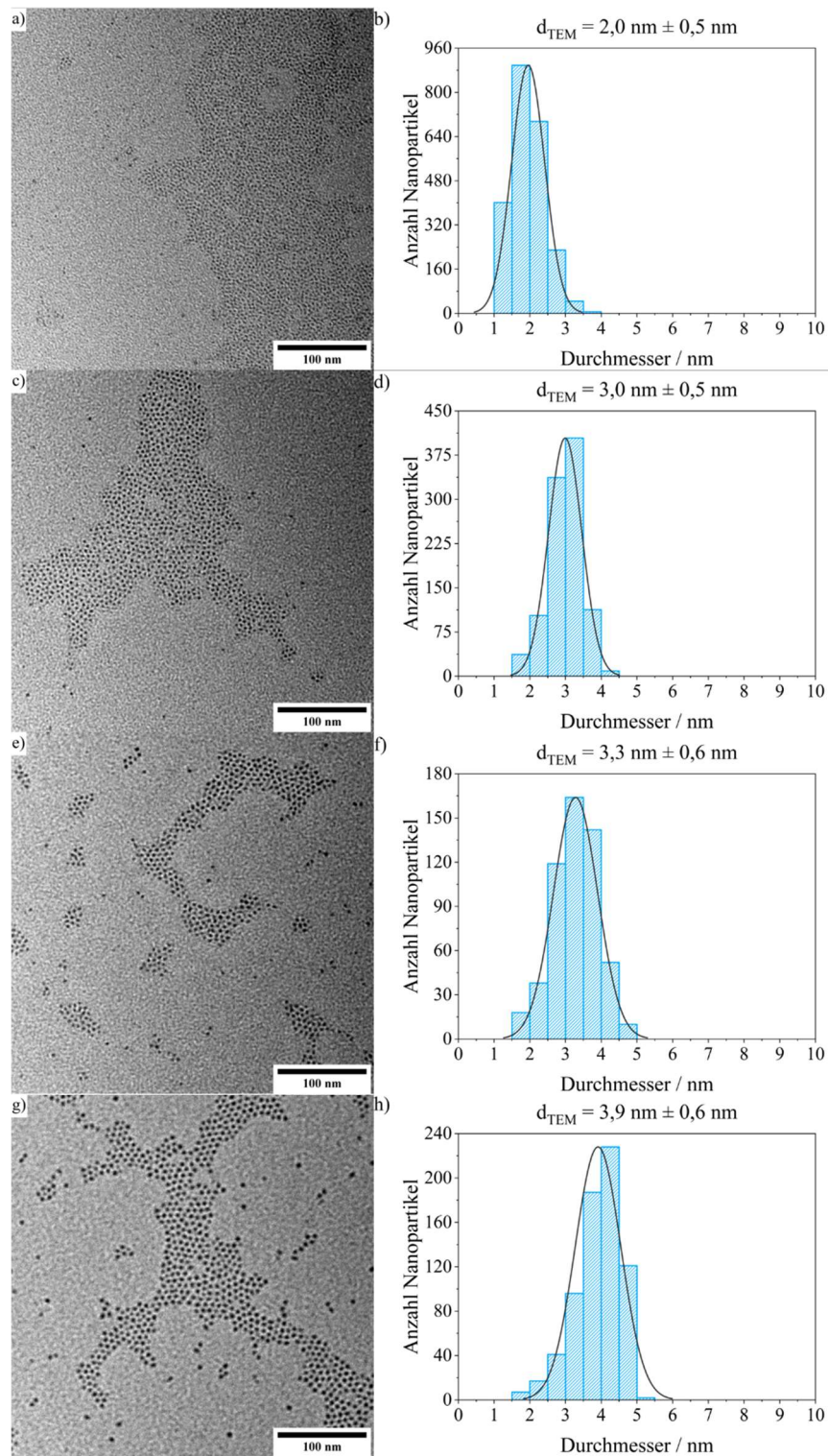


Abbildung 8.3: TEM-Aufnahmen und entsprechende Histogramme der in Kapitel 2.2 Abbildung 2.6 und 2.7 dargestellten Spektren von Ansatz 3. a) + b) CdSe-Kerne, c) + d) CdSe-Kerne mit einer ML ZnS, e) + f) beschichtete NPs mit Mn^{2+} auf der Oberfläche und g) + h) finale NPs mit Mn^{2+} in der ZnS-Hülle.

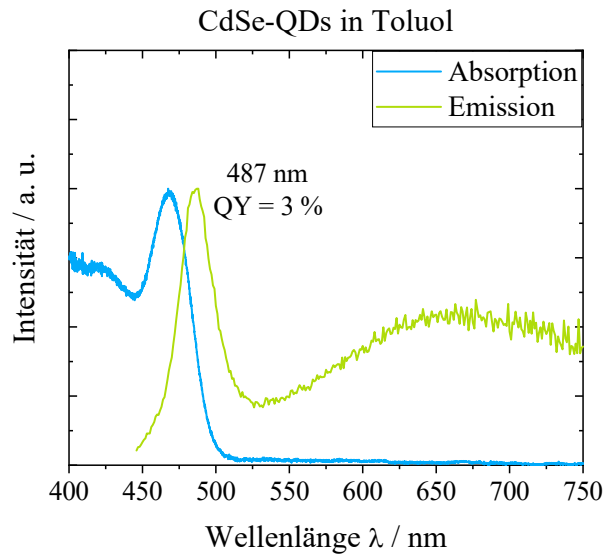
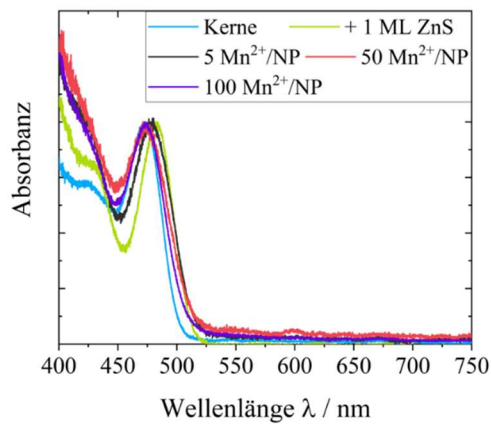


Abbildung 8.4: Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum der CdSe-Kerne in Toluol der in Kapitel 2.3 dargestellten CdSe/ZnS Kern/Schale-QDs bei unterschiedlichen Verdünnungen.

a)



b)

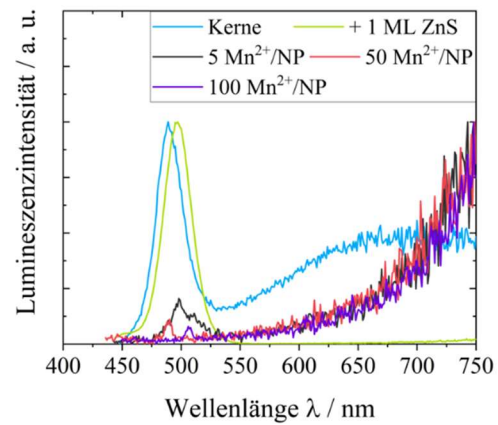


Abbildung 8.5: a) Normierte Absorptionsspektren und b) normierte Emissionsspektren der Vorstufen für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs mit einer ML ZnS zwischen Kern und Mangan.

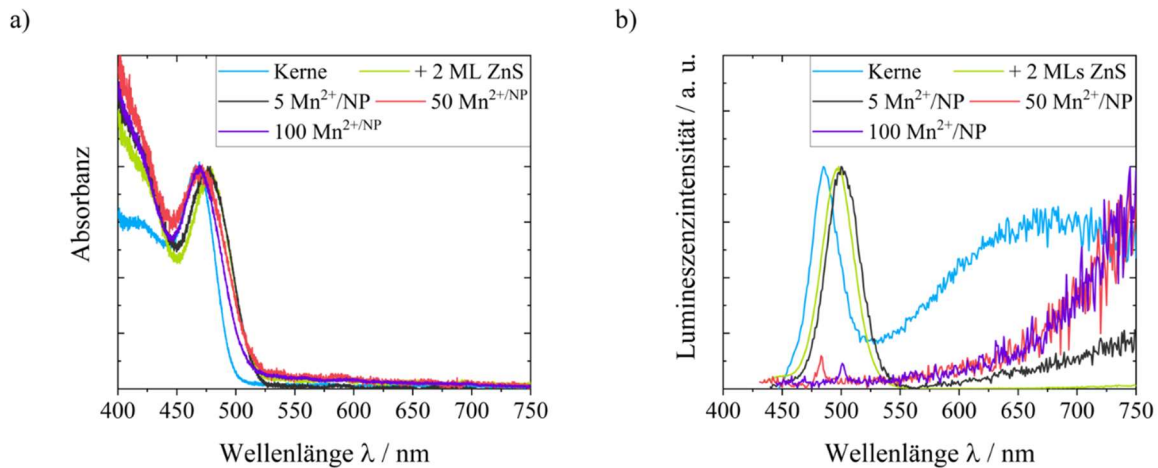


Abbildung 8.6: a) Normierte Absorptionsspektren und b) normierte Emissionsspektren der Vorstufen für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs mit 2 MLs ZnS zwischen Kern und Mangan.

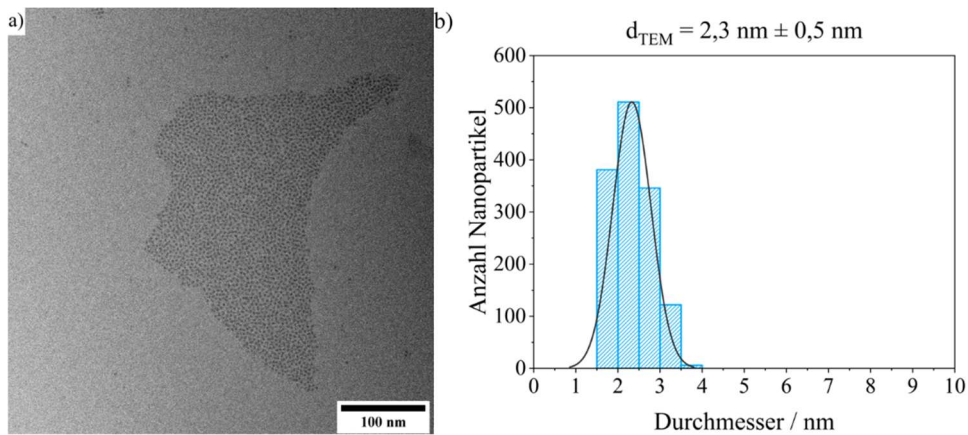


Abbildung 8.7: a) TEM-Aufnahme mit b) entsprechendem Histogramm der CdSe-Kerne für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs mit einer ML ZnS zwischen Kern und Mangan.

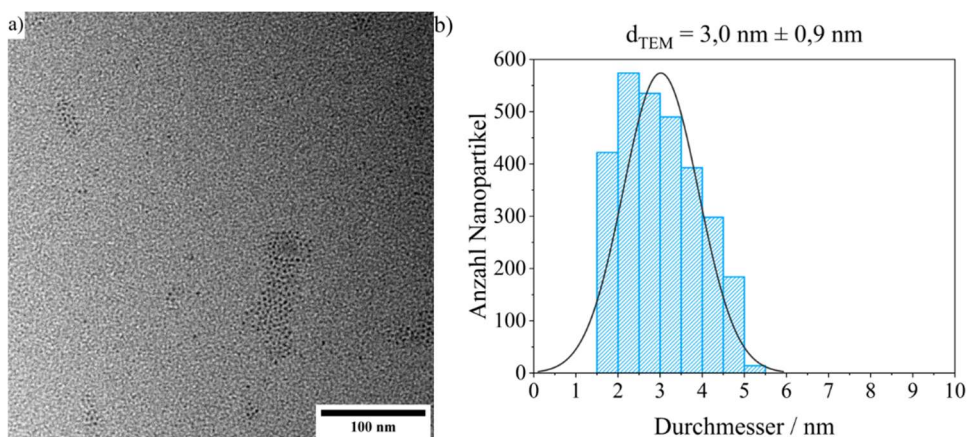


Abbildung 8.8: a) TEM-Aufnahme mit b) entsprechendem Histogramm der mit einer Monolage beschichteten CdSe/ZnS-QDs für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs mit einer ML ZnS zwischen Kern und Mangan.

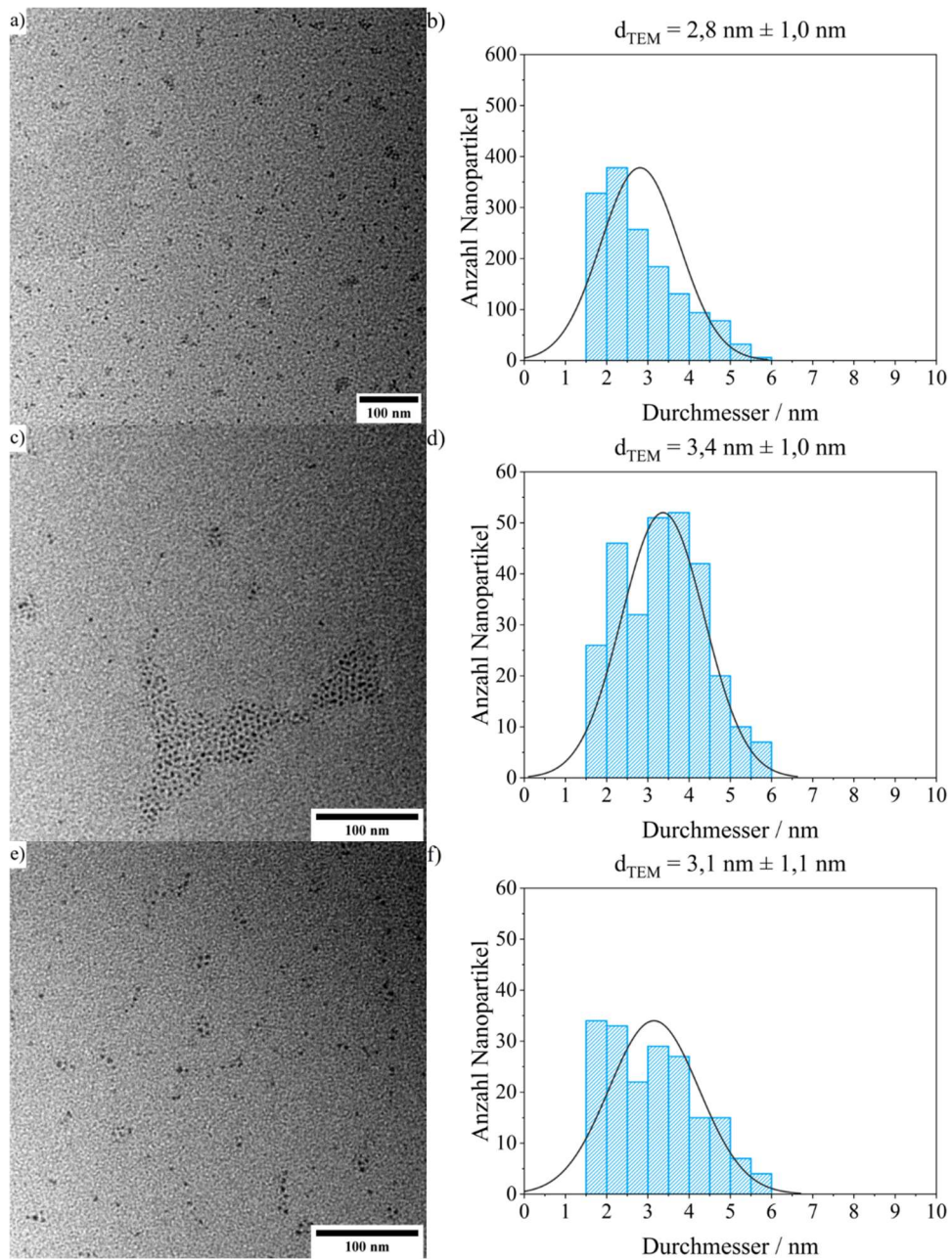


Abbildung 8.9: TEM-Aufnahmen mit entsprechenden Histogrammen der mit Mn²⁺ beschichteten CdSe/ZnS-QDs für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS Kern/Schale QDs mit einer ML ZnS zwischen Kern und Mangan. a) + b) 5 Mn²⁺/NP, c) + d) 50 Mn²⁺/NP und e) + f) 100 Mn²⁺/NP.

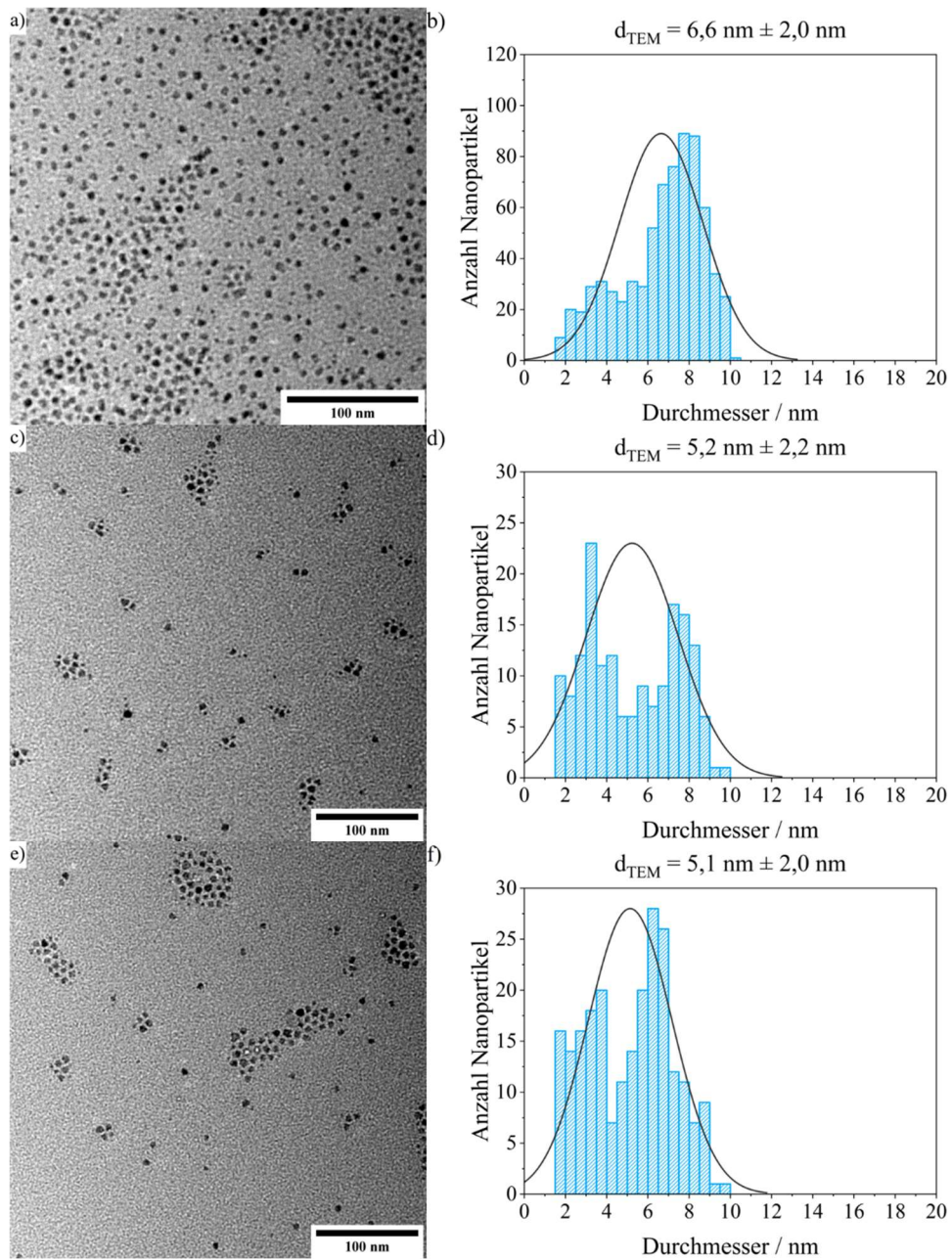


Abbildung 8.10: TEM-Aufnahmen mit entsprechenden Histogrammen der finalen Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-QDs für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS Kern/Schale QDs mit einer ML ZnS zwischen Kern und Mangan. a) + b) 5 Mn²⁺/NP, c) + d) 50 Mn²⁺/NP und e) + f) 100 Mn²⁺/NP.

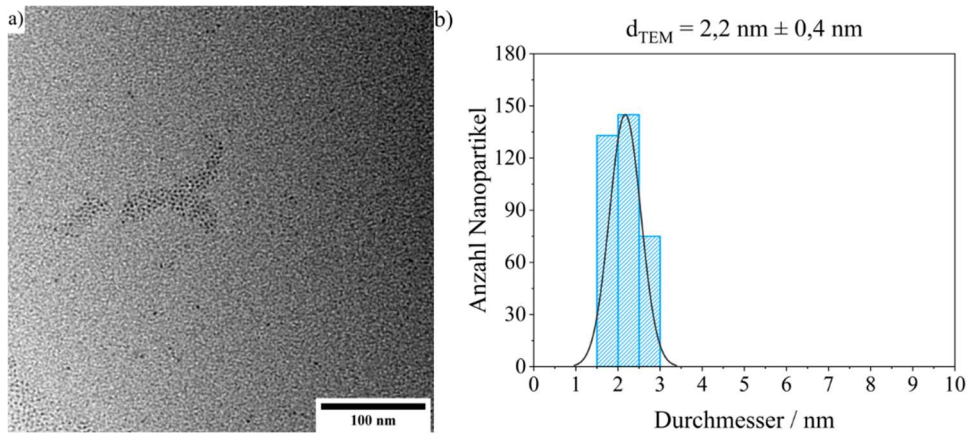


Abbildung 8.11: a) TEM-Aufnahme mit b) entsprechendem Histogramm der CdSe-Kerne für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn^{2+} -dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs mit 2 MLs ZnS zwischen Kern und Mangan.

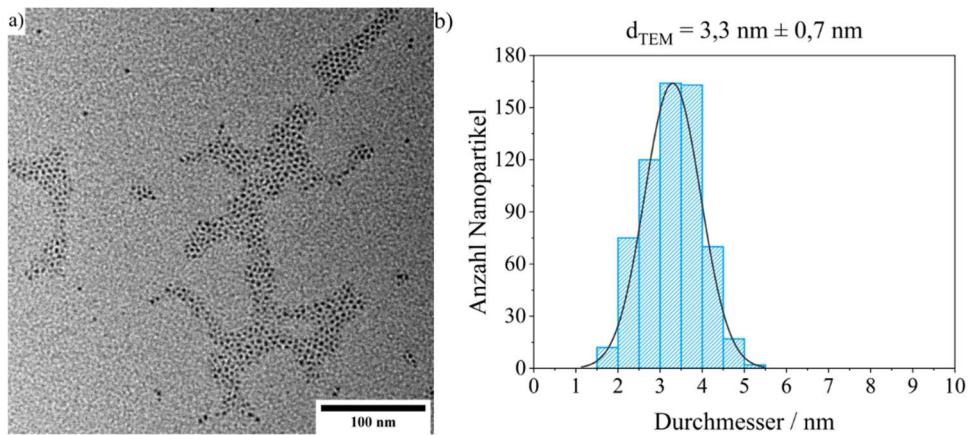


Abbildung 8.12: a) TEM-Aufnahme mit b) entsprechendem Histogramm der mit einer Monolage beschichteten CdSe/ZnS-QDs für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn^{2+} -dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs mit 2 MLs ZnS zwischen Kern und Mangan.

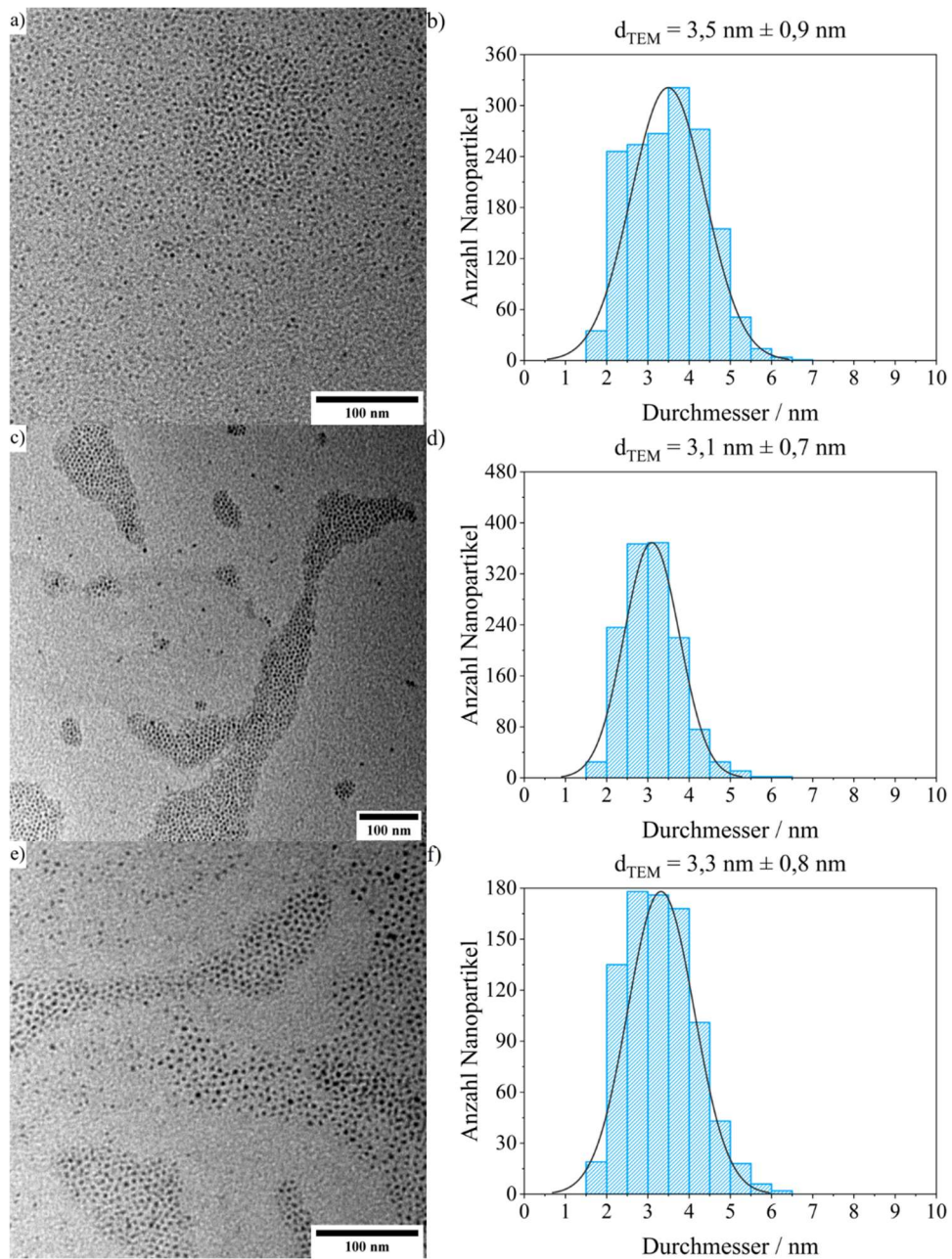


Abbildung 8.13: TEM-Aufnahmen mit entsprechenden Histogrammen der mit Mn²⁺ beschichteten CdSe/ZnS-QDs für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-Kern/Schale-QDs mit 2 MLs ZnS zwischen Kern und Mangan. a) + b) 5 Mn²⁺/NP, c) + d) 50 Mn²⁺/NP und e) + f) 100 Mn²⁺/NP.

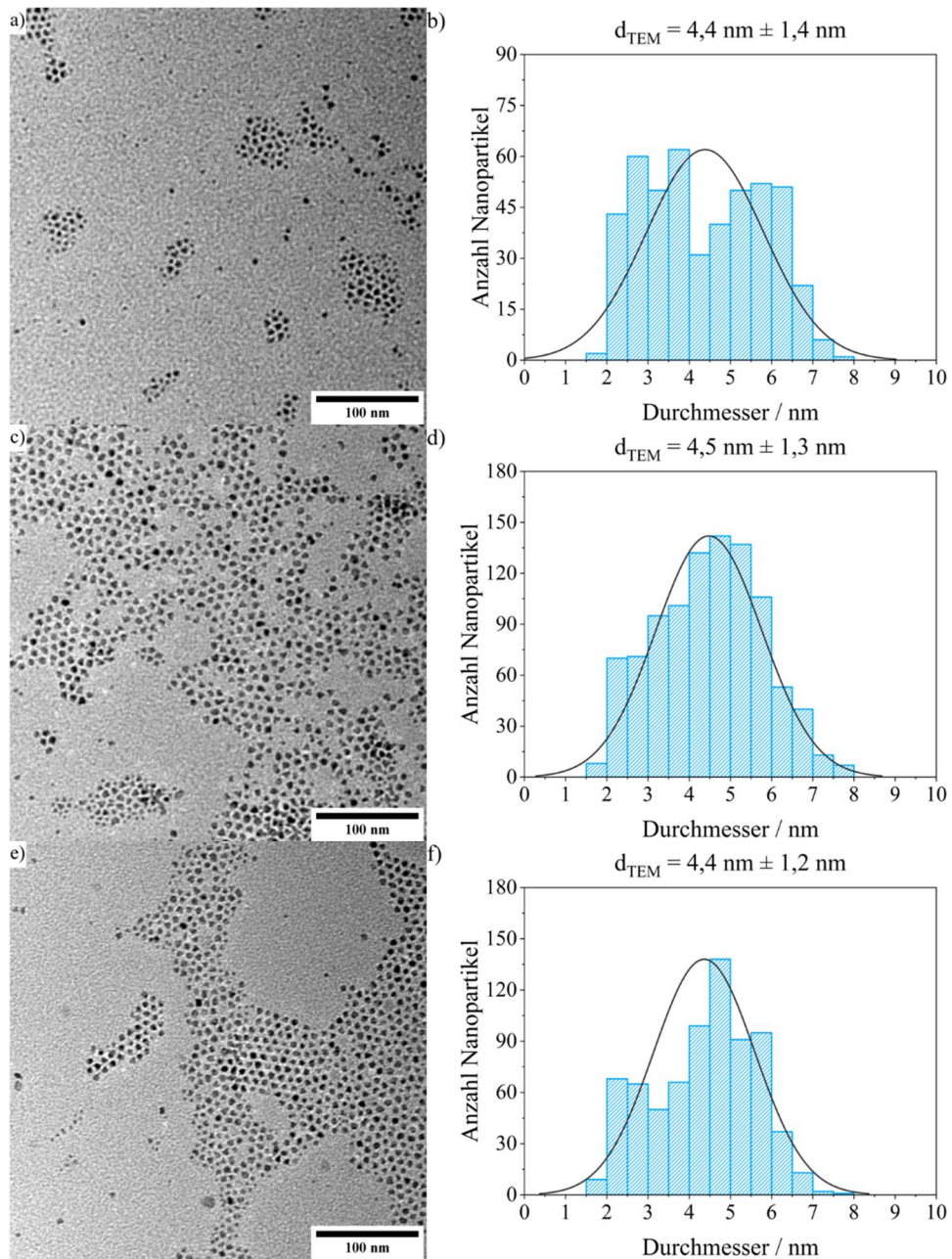


Abbildung 8.14: TEM-Aufnahmen mit entsprechenden Histogrammen der finalen Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS-QDs für die in Kapitel 2.4 gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Mn²⁺-dotierten CdSe/ZnS Kern/Schale QDs mit 2 MLs ZnS zwischen Kern und Mangan. a) + b) 5 Mn²⁺/NP, c) + d) 50 Mn²⁺/NP und e) + f) 100 Mn²⁺/NP.

8.2 CdSe-NPLs und FS-NPL-Komplexe

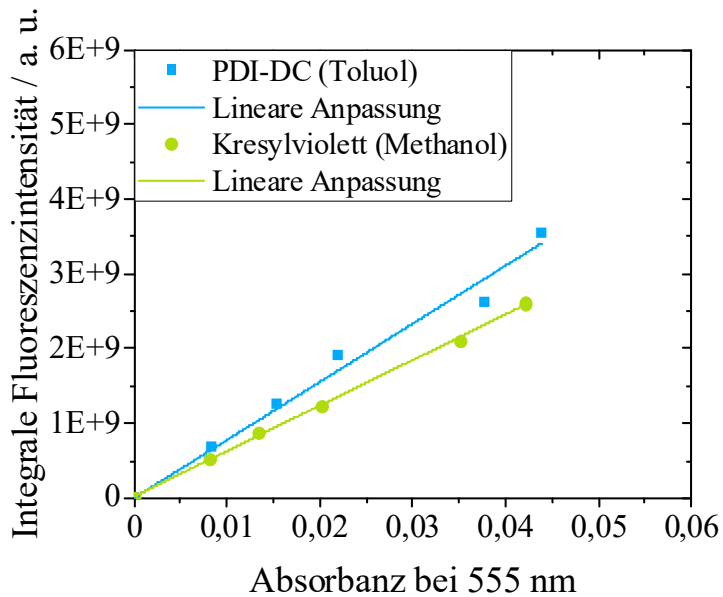


Abbildung 8.15: Ermittelte integrale Fluoreszenzintensität im Bereich von 565 nm bis 750 nm in Abhängigkeit der Absorbanz bei 555 nm von PDI-DC in Toluol (blau) und Kresylviolett in Methanol (grün). Die Anregungswellenlänge betrug für beide FS 555 nm. An die Datenpunkte wurden lineare Verläufe angepasst. Steigungen und Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 8.1 dargestellt.

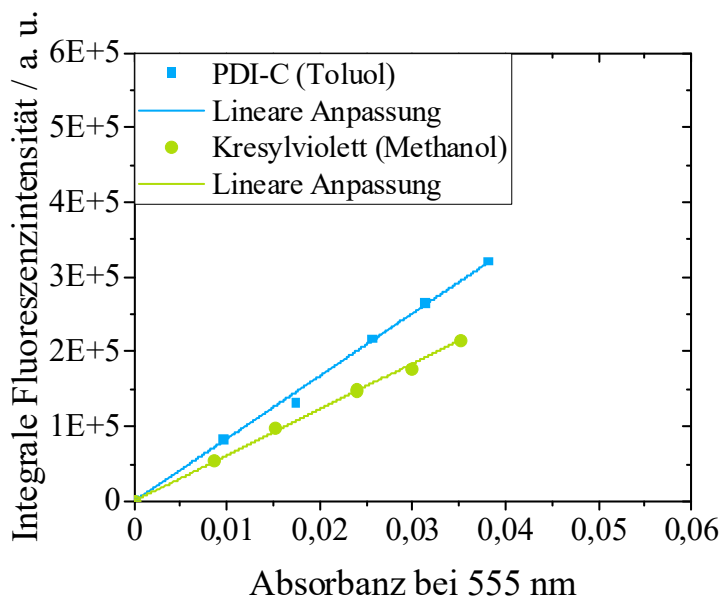


Abbildung 8.16: Ermittelte integrale Fluoreszenzintensität im Bereich von 565 nm bis 750 nm in Abhängigkeit der Absorbanz bei 555 nm von PDI-C in Toluol (blau) und Kresylviolett in Methanol (grün). Die Anregungswellenlänge betrug für beide FS 555 nm. An die Datenpunkte wurden lineare Verläufe angepasst. Steigungen und Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 8.1 dargestellt.

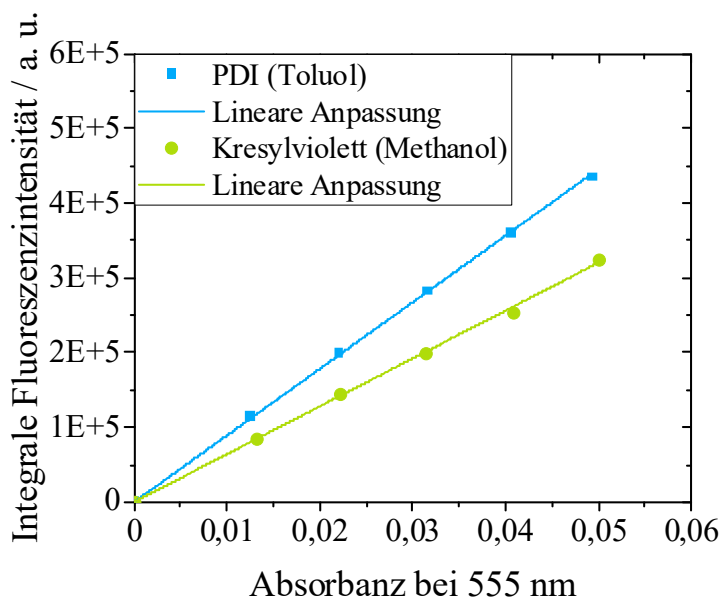


Abbildung 8.17: Ermittelte integrale Fluoreszenzintensität im Bereich von 565 nm bis 750 nm in Abhängigkeit der Absorbanz bei 555 nm von PDI in Toluol (blau) und Kresylviolett in Methanol (grün). Die Anregungswellenlänge betrug für beide FS 555 nm. An die Datenpunkte wurden lineare Verläufe angepasst. Steigungen und Bestimmtheitsmaße sind in Tabelle 8.1 dargestellt.

Tabelle 8.1: Steigungen und Bestimmtheitsmaße R^2 der linearen Anpassungen aus Abbildung 8.15, 8.16 und 8.17.

FS	Steigung	Bestimmtheitsmaß R^2
PDI-DC	$7,77 * 10^{10}$	0,993
Kresylviolett	$6,10 * 10^{10}$	0,999
PDI-C	$8,38 * 10^6$	0,999
Kresylviolett	$6,15 * 10^6$	0,999
PDI	$8,91 * 10^6$	0,999
Kresylviolett	$6,40 * 10^6$	0,999

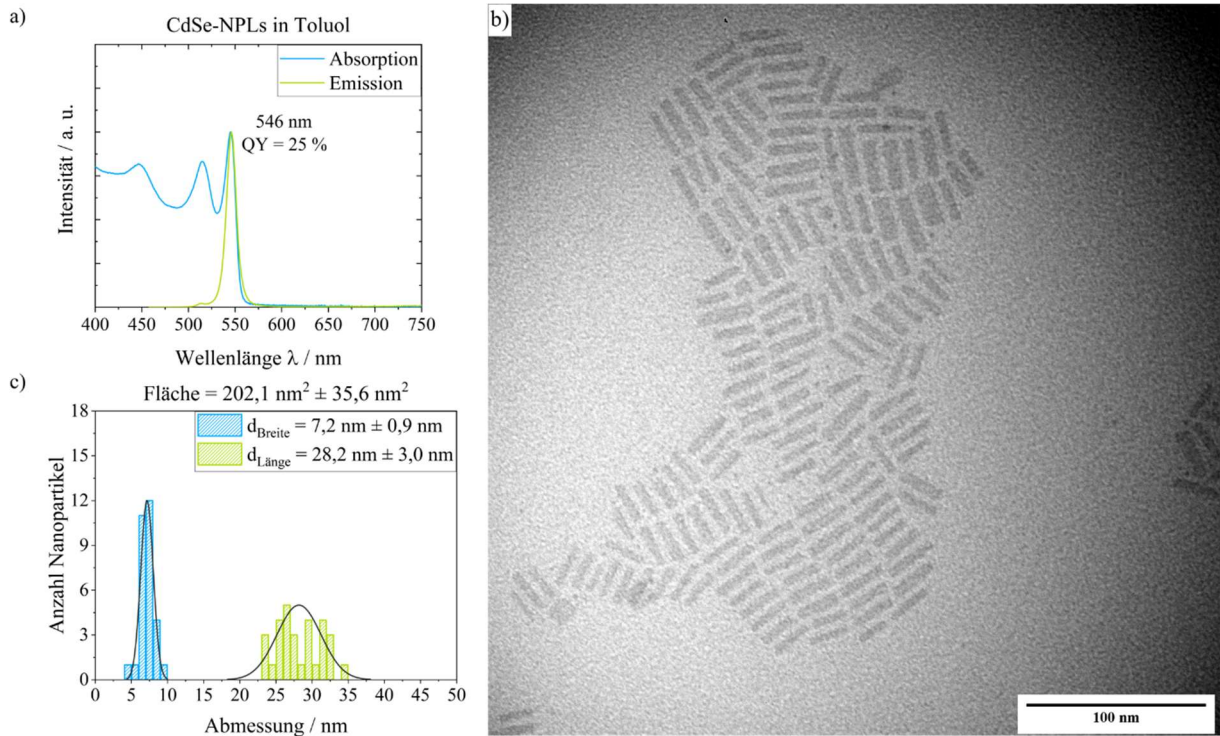


Abbildung 8.18: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 442 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.1 verwendeten CdSe-NPLs zur Anbindung von PDI-DC (Testreihe-A).

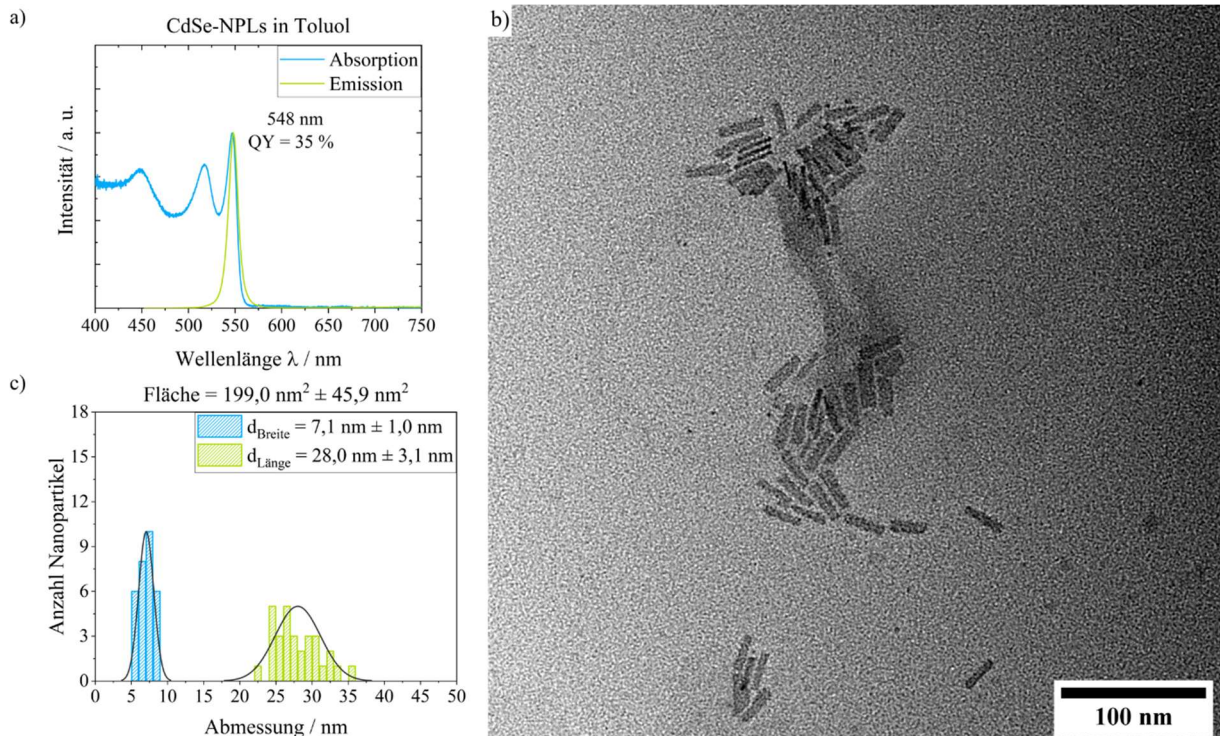


Abbildung 8.19: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 443 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.2 verwendeten CdSe-NPLs zur Anbindung von PDI-DC (Testreihe-B).

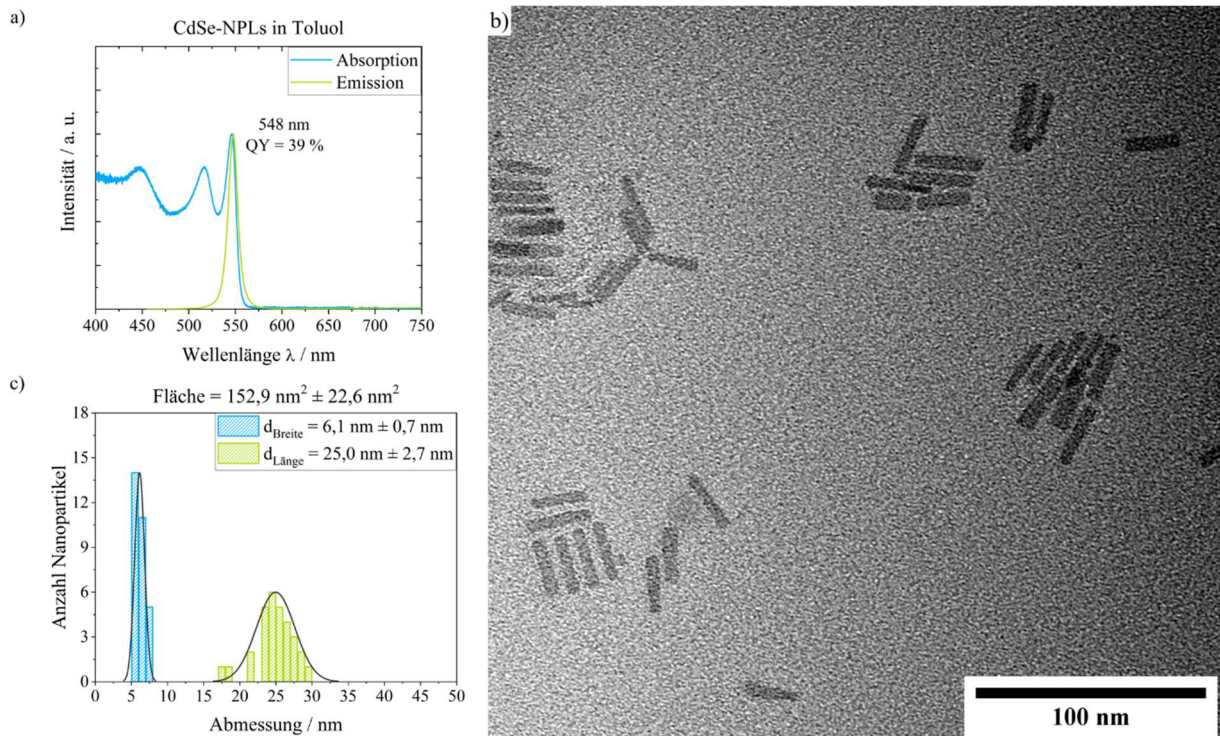


Abbildung 8.20: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.3 verwendeten CdSe-NPLs zur Anbindung von PDI (Testreihe-C).

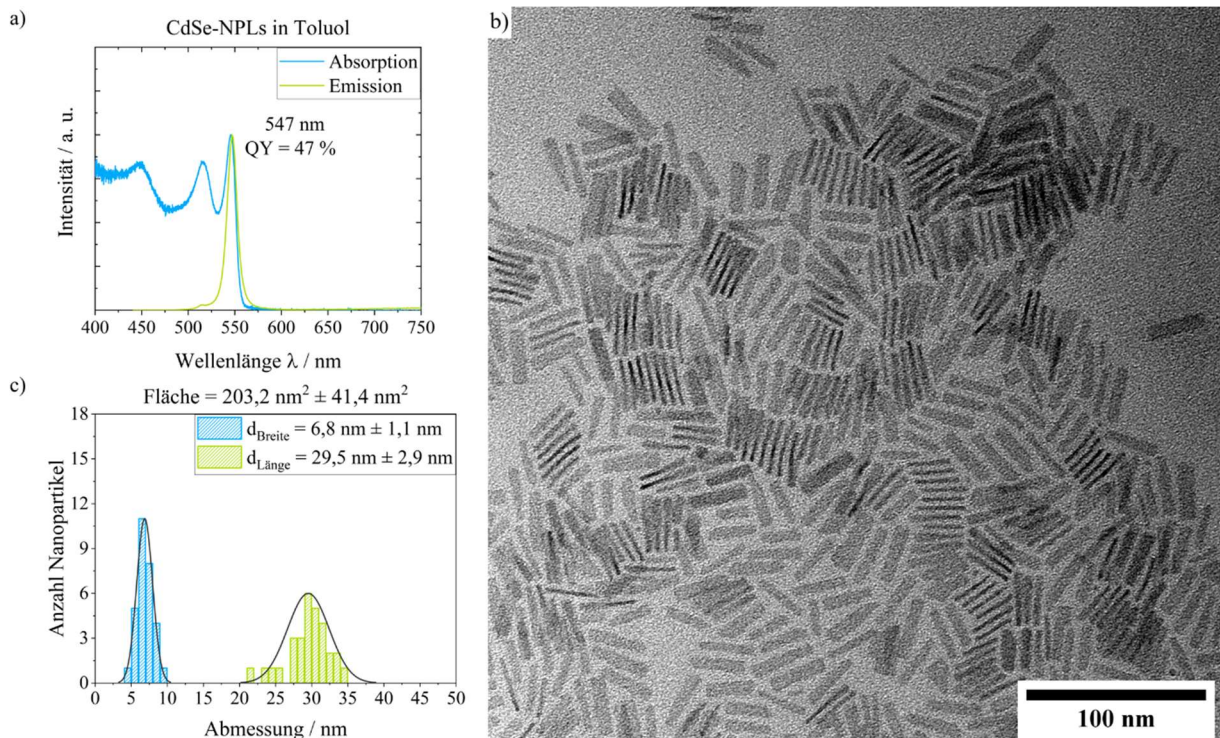


Abbildung 8.21: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 431 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.4.1 verwendeten CdSe-NPLs zur Anbindung von PDI-DC (Testreihe-D).

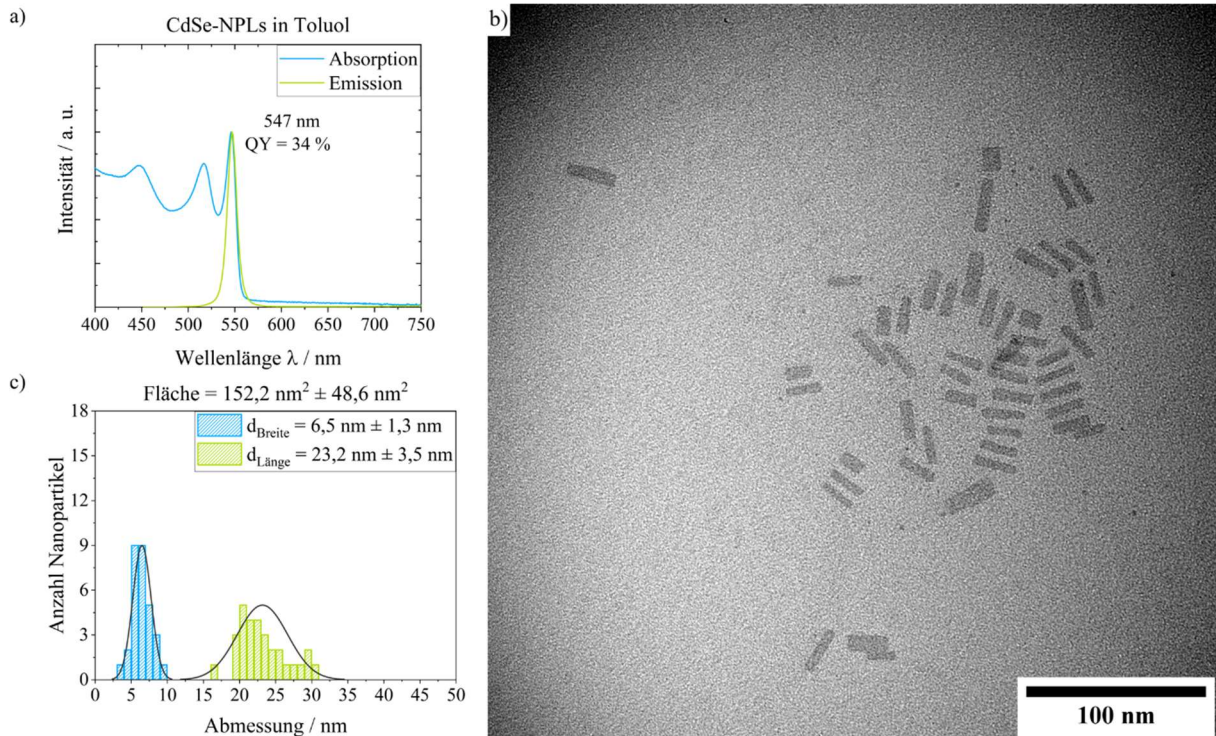


Abbildung 8.22: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 442 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.4.2 verwendeten CdSe-NPLs zur Aufreinigung der FS-NPL-Komplexe durch Fällung (Testreihe-E).

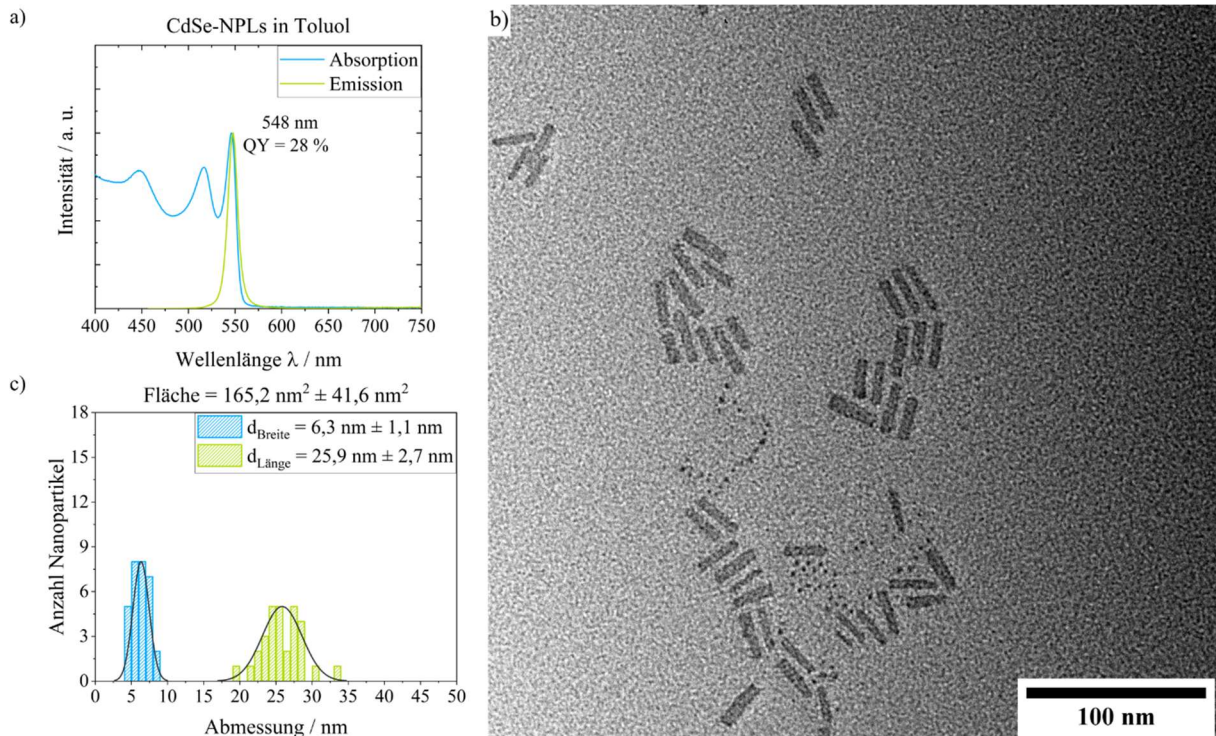


Abbildung 8.23: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 447 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.4.3 verwendeten CdSe-NPLs zur Aufreinigung der FS-NPL-Komplexe durch Ultrafiltration (Testreihe-F).

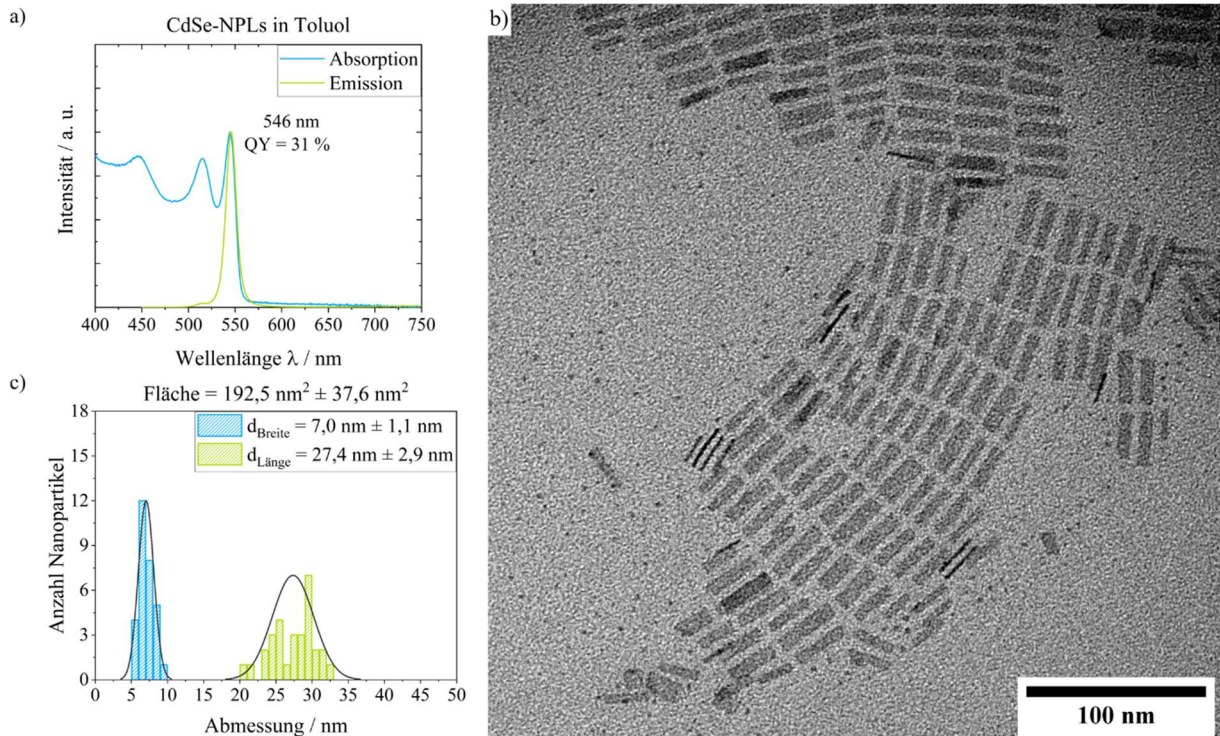


Abbildung 8.24: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.5.1 verwendeten CdSe-NPLs zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit bei 50 FS/NPL (Testreihe-G).

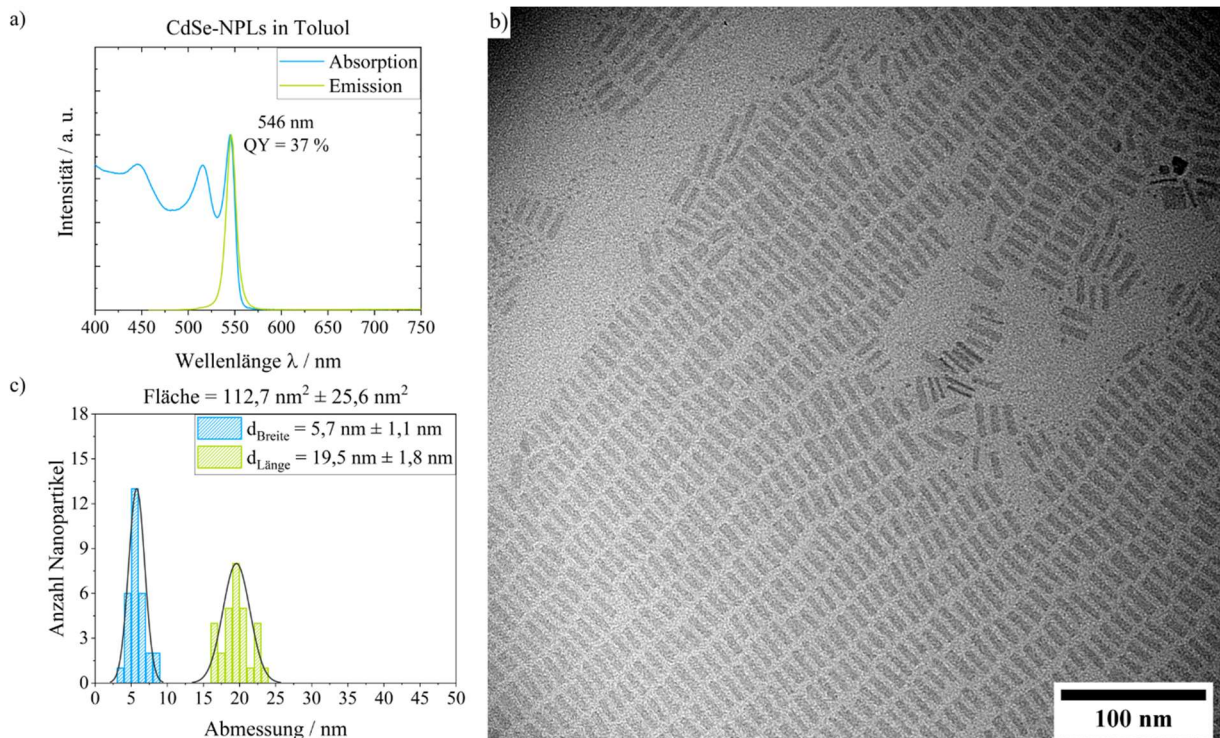


Abbildung 8.25: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.5.2 verwendeten CdSe-NPLs zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit bei 10 FS/NPL (Testreihe-H).

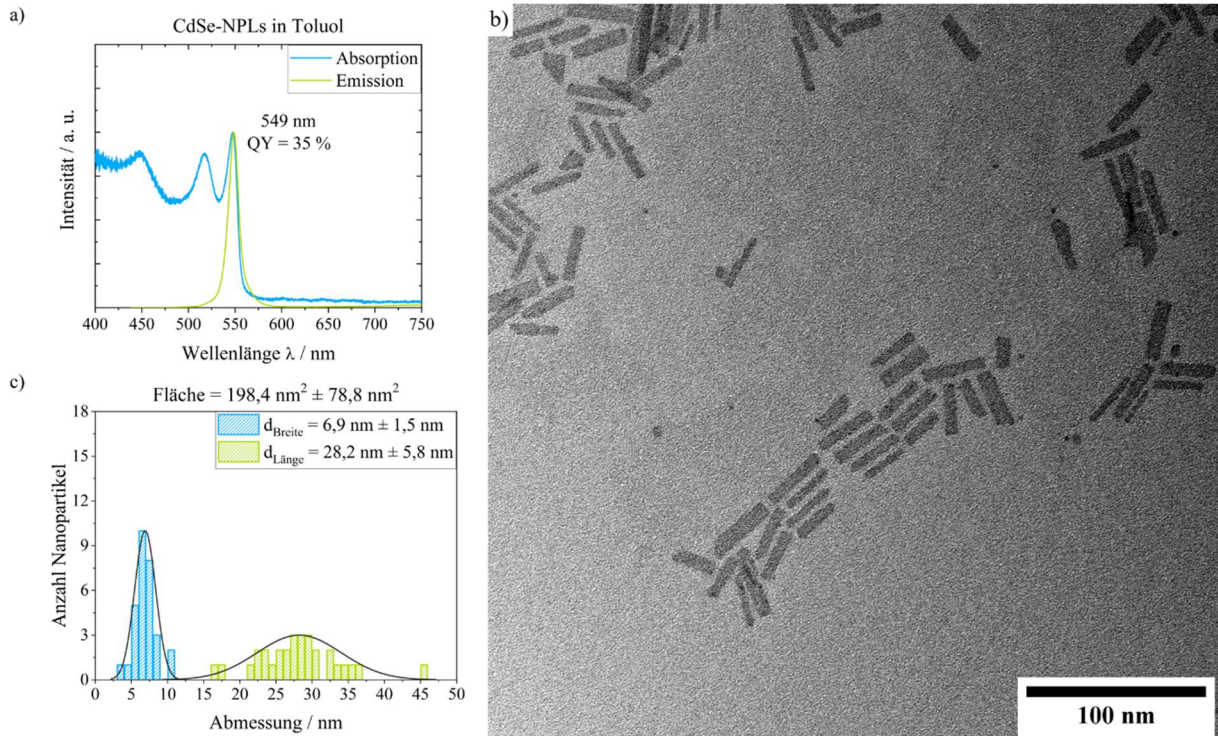


Abbildung 8.26: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 446 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.1.6 verwendeten CdSe-NPLs zur Bestimmung der Fluoreszenzlebenszeiten der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I).

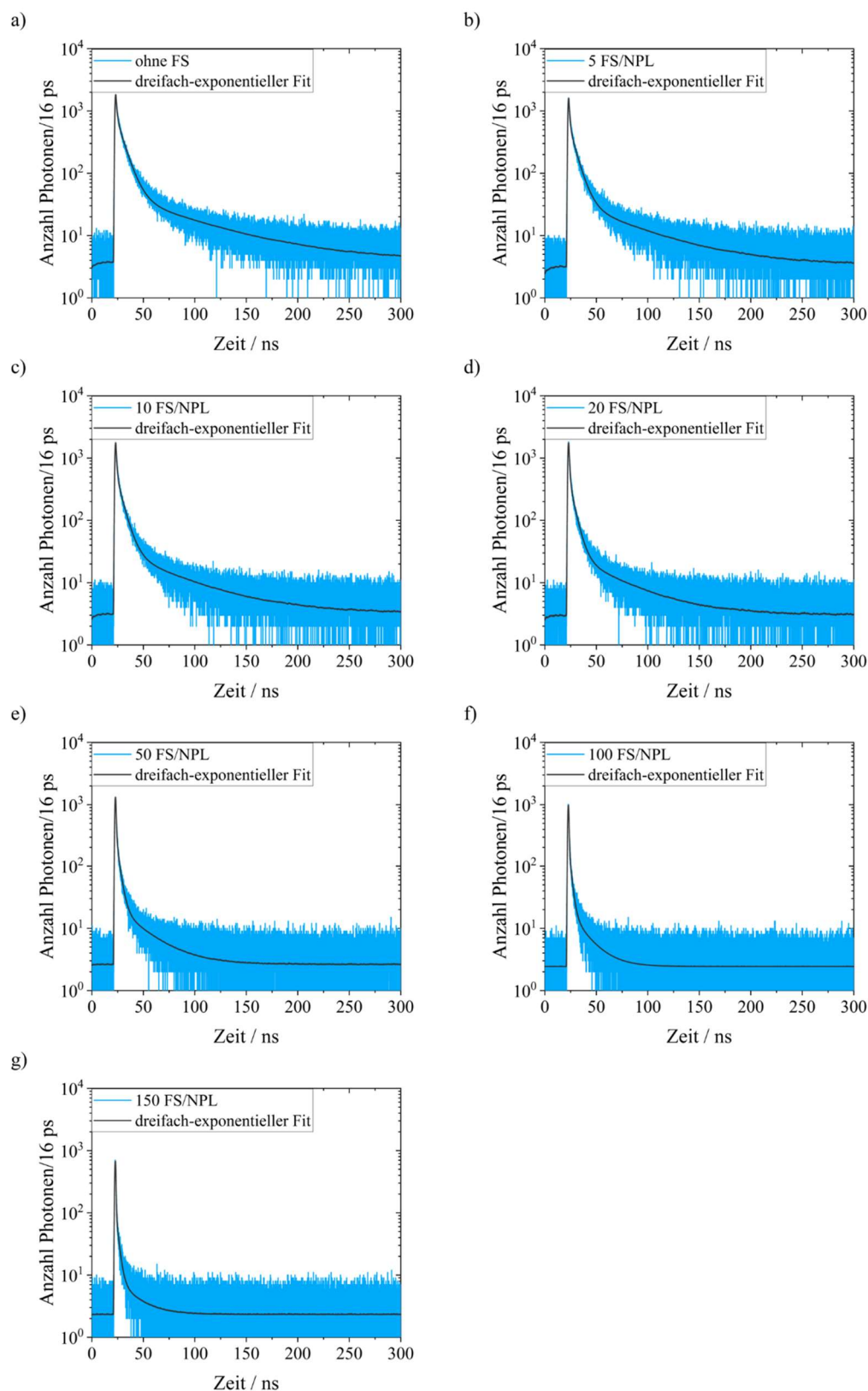


Abbildung 8.27: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 3.2.1.6 durchgeführten TCSPC-Messungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 548 \text{ nm}$. a) Referenz ohne FS, b) 5 FS/NPL, c) 10 FS/NPL, d) 20 FS/NPL, e) 50 FS/NPL, f) 100 FS/NPL und g) 150 FS/NPL. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 8.2 aufgeführt.

Tabelle 8.2: Lebenszeiten τ und Amplituden A der in Abbildung 8.27 dargestellten Fluoreszenzlebenszeitmessungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm und $\lambda_{\text{det}} = 548$ nm.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_2	τ_3 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
CdSe-NPLs	2767	0,8	947	7,4	45	69,5	3,3
5 FS/NPL	3030	0,7	722	6,5	36	58,5	2,4
10 FS/NPL	3438	0,7	657	6,1	32	54,1	2,0
20 FS/NPL	4011	0,6	556	5,0	28	44,0	1,4
50 FS/NPL	4121	0,4	367	3,1	21	26,6	0,8
100 FS/NPL	4333	0,3	239	2,3	17	15,8	0,4
150 FS/NPL	4060	0,2	121	2,5	7	18,0	0,3

Tabelle 8.3: Lebenszeiten τ und Amplituden A der in Abbildung 8.28 dargestellten Fluoreszenzlebenszeitmessungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 475$ nm und $\lambda_{\text{det}} = 548$ nm.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	A_4	τ_4 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
CdSe-NPLs	23983	0,4	8034	4,0	1449	16,6	105	103,0	2,3
5 FS/NPL	26865	0,3	7247	2,8	1436	12,8	90	85,9	1,6
10 FS/NPL	29572	0,3	8576	2,4	1443	11,5	81	79,6	1,4
20 FS/NPL	34813	0,30	9519	1,8	1313	9,4	71	66,4	1,0
50 FS/NPL	36965	0,2	7511	1,2	826	6,6	48	45,8	0,6
100 FS/NPL	39949	0,2	5272	0,9	562	5,4	30	36,0	0,4
150 FS/NPL	39529	0,1	3491	0,7	386	4,5	21	28,6	0,2

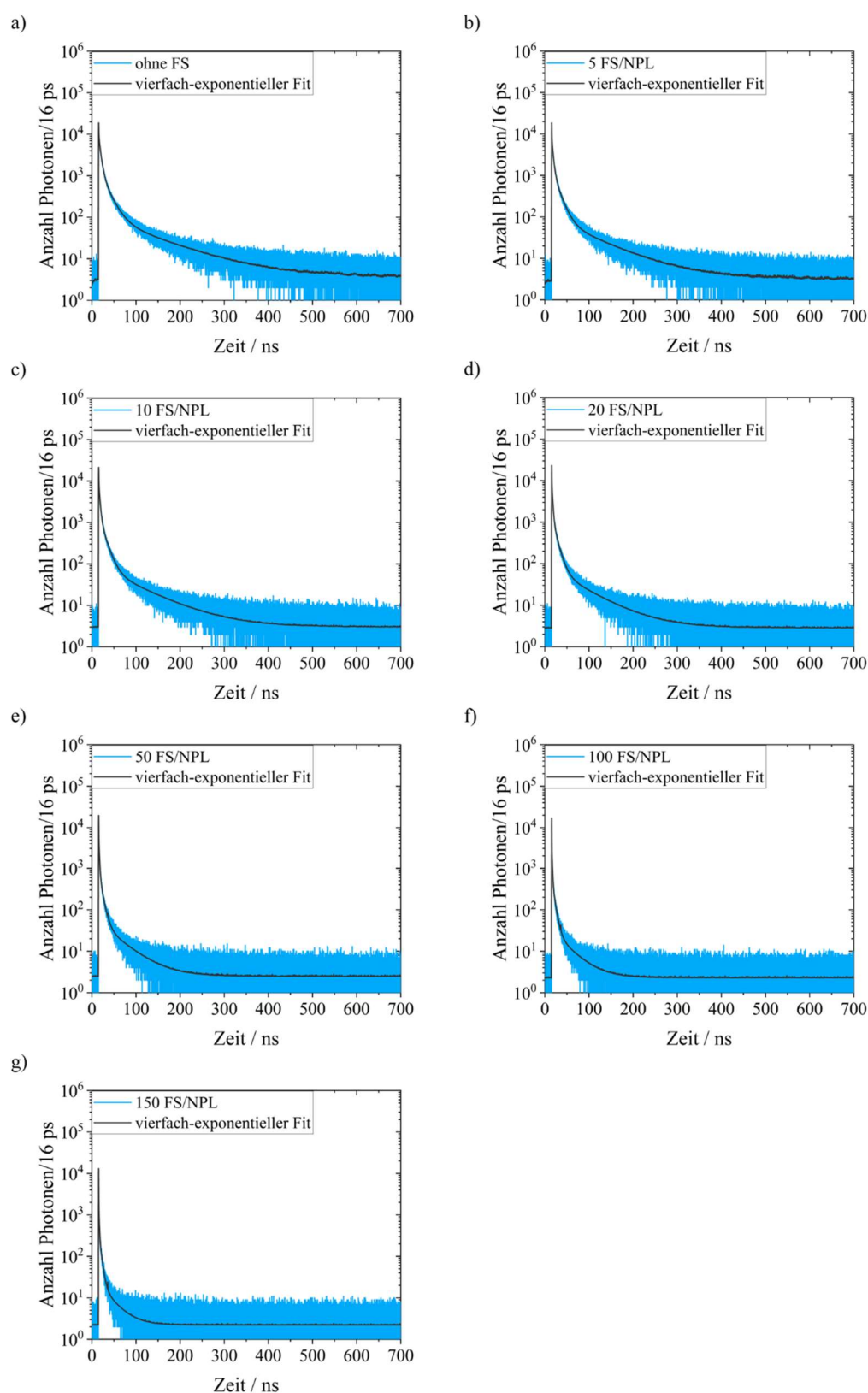


Abbildung 8.28: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 3.2.1.6 durchgeführten TCSPC-Messungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 548 \text{ nm}$. a) Referenz ohne FS, b) 5 FS/NPL, c) 10 FS/NPL, d) 20 FS/NPL, e) 50 FS/NPL, f) 100 FS/NPL und g) 150 FS/NPL. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 8.3 aufgeführt.

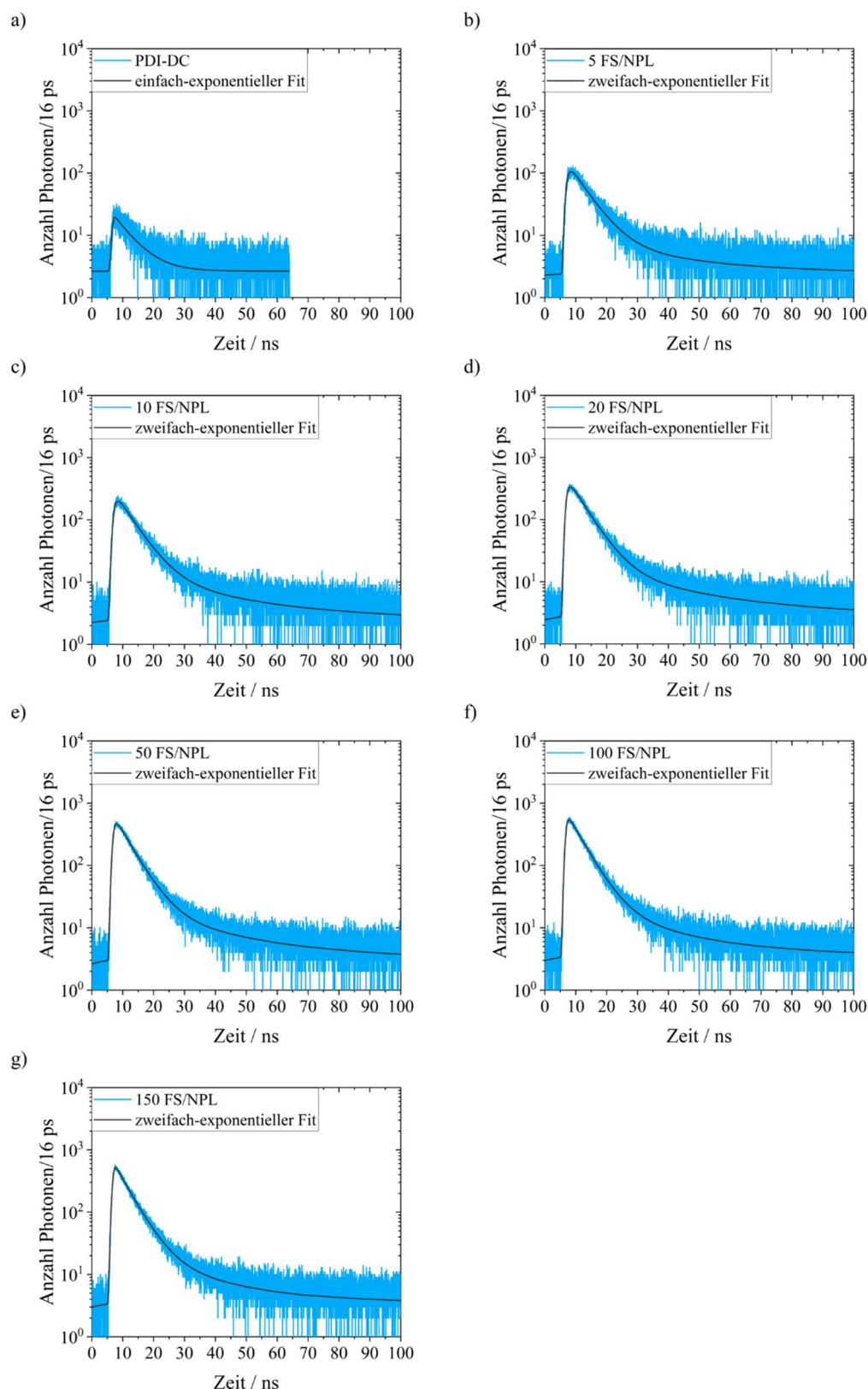


Abbildung 8.29: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 3.2.1.6 durchgeführten TCSPC-Messungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 614 \text{ nm}$. a) PDI-DC, b) 5 FS/NPL, c) 10 FS/NPL, d) 20 FS/NPL, e) 50 FS/NPL, f) 100 FS/NPL und g) 150 FS/NPL. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 8.4 aufgeführt.

Tabelle 8.4: Lebenszeiten τ und Amplituden A der in Abbildung 8.29 dargestellten Fluoreszenzlebenszeitmessungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm und $\lambda_{\text{det}} = 614$ nm.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$	A_{Anstieg}	$\tau_{\text{Anstieg}} / \text{ps}$
PDI-DC	21	5,9	-	-	5,9		
5 FS/NPL	166	5,5	7	27,5	6,3	147	850
10 FS/NPL	320	5,3	13	27,2	6,2	271	860
20 FS/NPL	535	5,1	17	27,5	5,8	437	780
50 FS/NPL	696	4,8	20	25,2	5,4	525	600
100 FS/NPL	760	4,8	23	22,2	5,3	513	450
150 FS/NPL	679	4,7	23	20,2	5,2	506	240

Tabelle 8.5: Lebenszeiten τ und Amplituden A der in Abbildung 8.30 dargestellten Fluoreszenzlebenszeitmessungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 475$ nm und $\lambda_{\text{det}} = 614$ nm.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$	A_{Anstieg}	$\tau_{\text{Anstieg}} / \text{ps}$
PDIDC	306	6,6	-	-	6,6		
5 FS/NPL	947	5,5	35	31,7	6,4	799	830
10 FS/NPL	1952	5,4	58	32,8	6,2	10199	750
20 FS/NPL	3127	5,2	75	32,2	5,8	2649	650
50 FS/NPL	4140	5,0	80	30,3	5,4	3247	460
100 FS/NPL	4730	4,9	89	26,1	5,3	3462	310
150 FS/NPL	4396	4,8	95	22,5	5,2	2933	220

Tabelle 8.6: Lebenszeiten τ und Amplituden A der in Abbildung 8.31 dargestellten Fluoreszenzlebenszeitmessungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 574$ nm und $\lambda_{\text{det}} = 614$ nm.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
PDIDC	4026	6,7			6,7
5 FS/NPL	355	3,1	278	5,3	4,0
10 FS/NPL	1020	3,7	353	6,1	4,3
20 FS/NPL	1686	3,5	881	6,0	4,4
50 FS/NPL	3541	3,6	1831	6,3	4,5
100 FS/NPL	5397	3,6	3765	6,5	4,8
150 FS/NPL	5943	3,3	4322	6,5	4,6

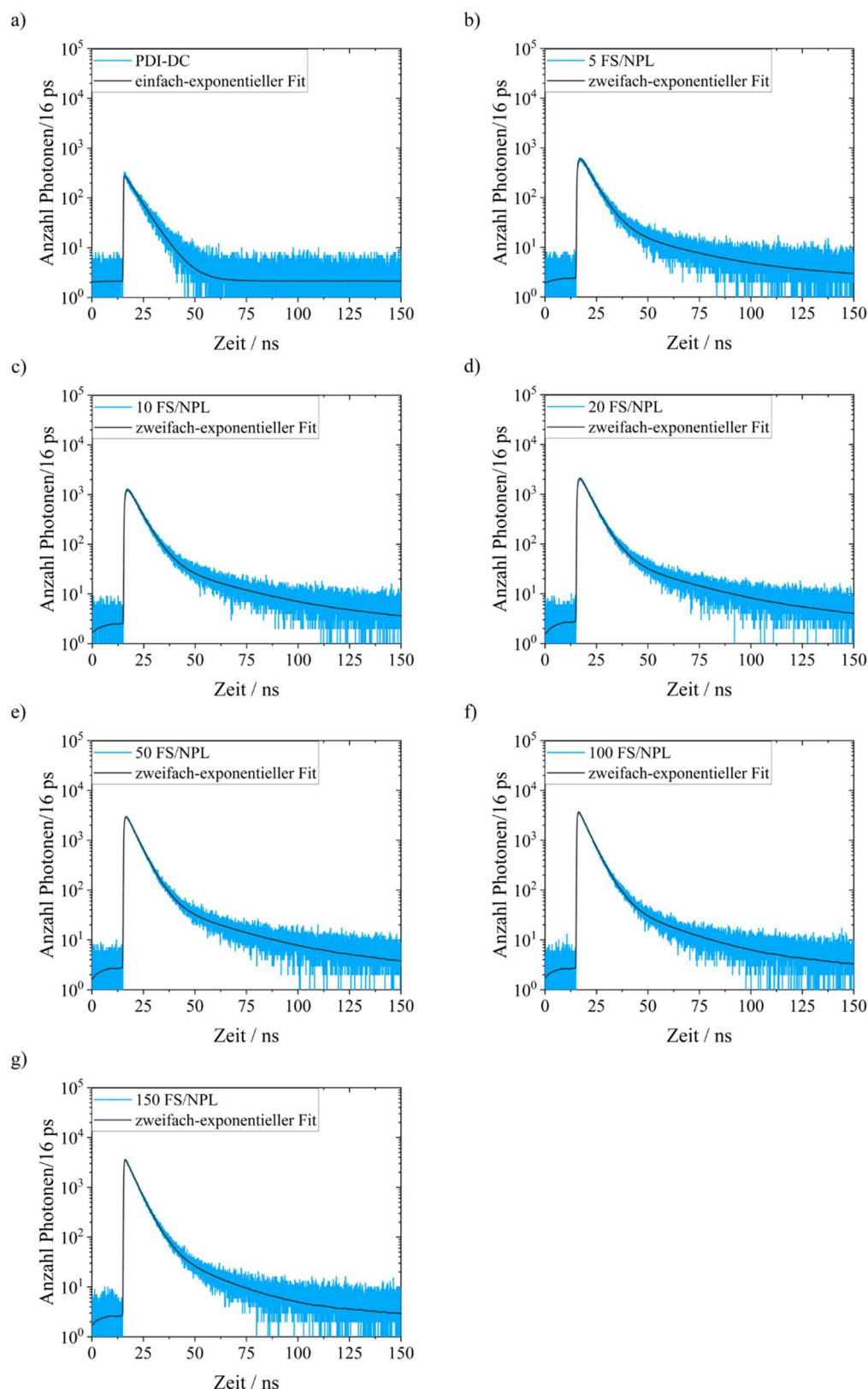


Abbildung 8.30: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 3.2.1.6 durchgeführten TCSPC-Messungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 614 \text{ nm}$. a) PDI-DC, b) 5FS/NPL, c) 10 FS/NPL, d) 20 FS/NPL, e) 50 FS/NPL, f) 100 FS/NPL und g) 150 FS/NPL. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 8.5 aufgeführt.

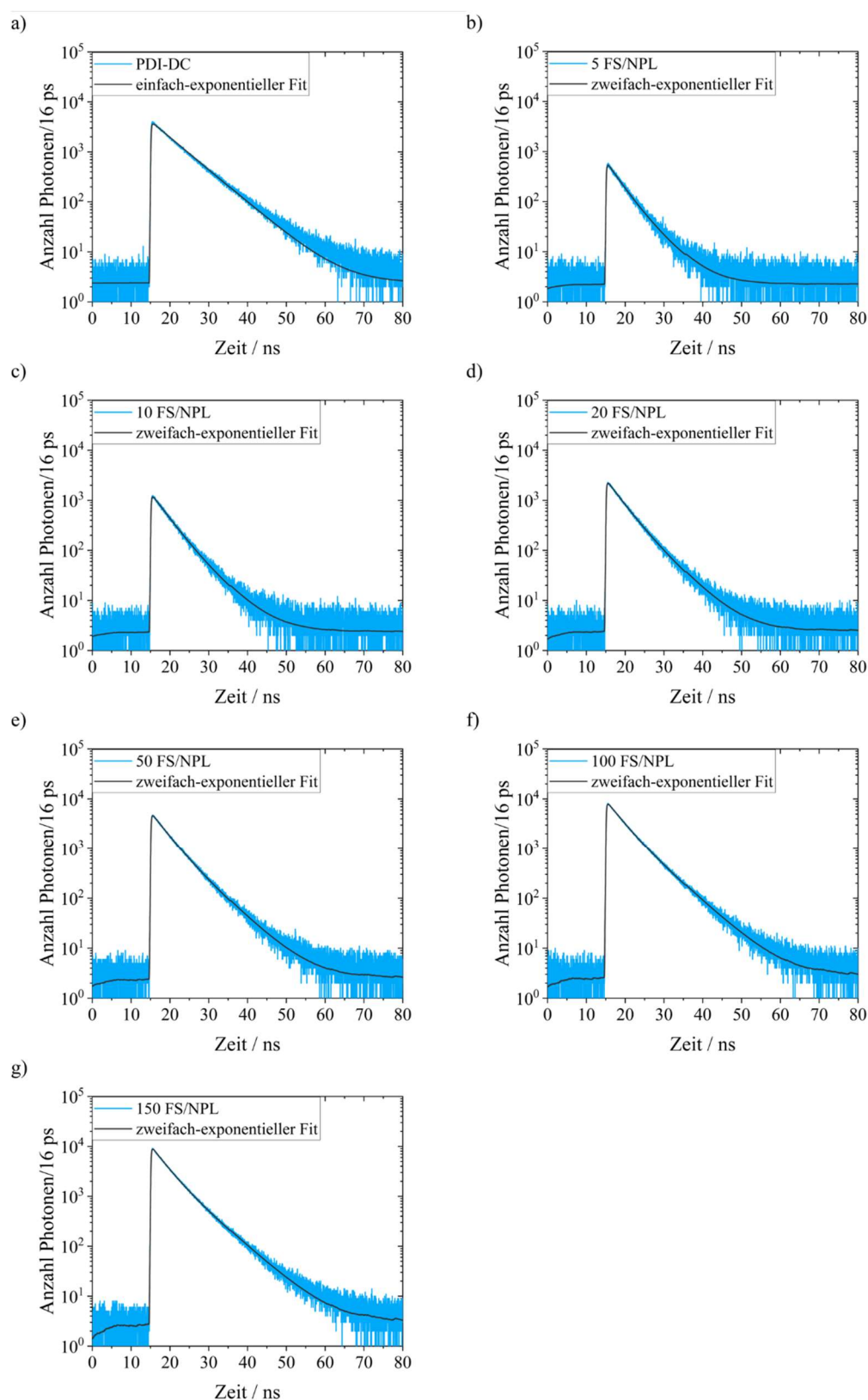


Abbildung 8.31: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 3.2.1.6 durchgeführten TCSPC-Messungen der FS-NPL-Komplexe (Testreihe-I) in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 574 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 614 \text{ nm}$. a) PDI-DC, b) 5FS/NPL, c) 10 FS/NPL, d) 20 FS/NPL, e) 50 FS/NPL, f) 100 FS/NPL und g) 150 FS/NPL. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 8.6 aufgeführt.

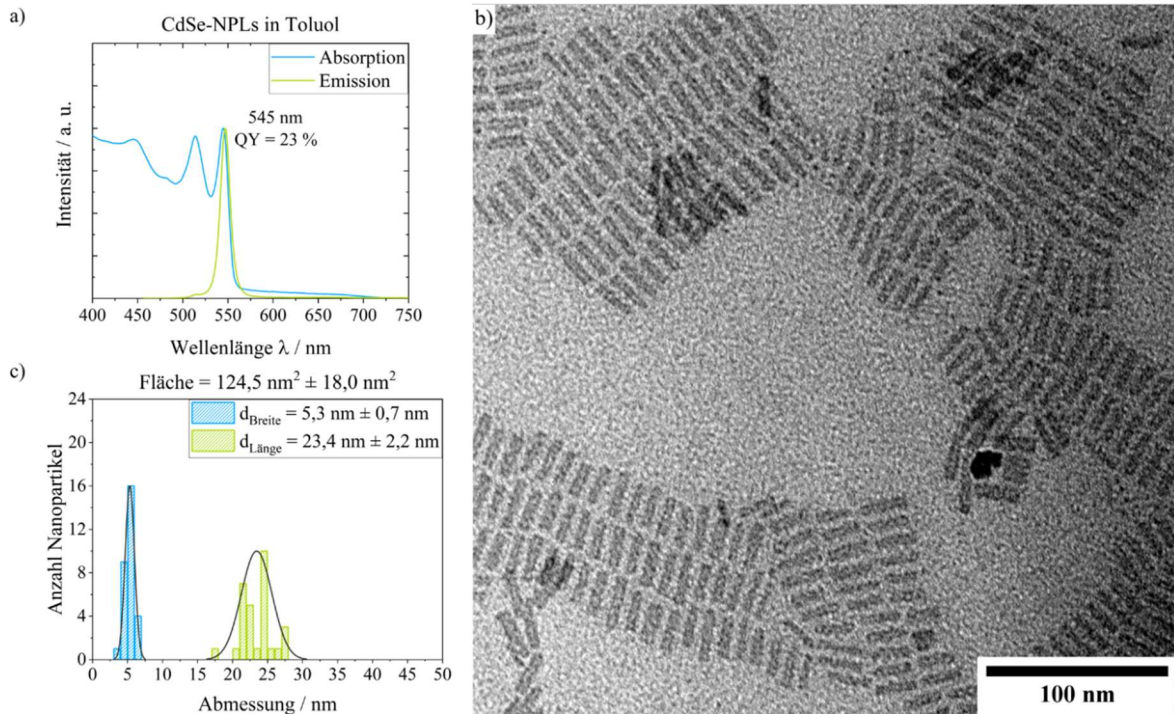


Abbildung 8.32: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 447 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 3.2.2 verwendeten CdSe-NPLs zur Anbindung von PDI-C.

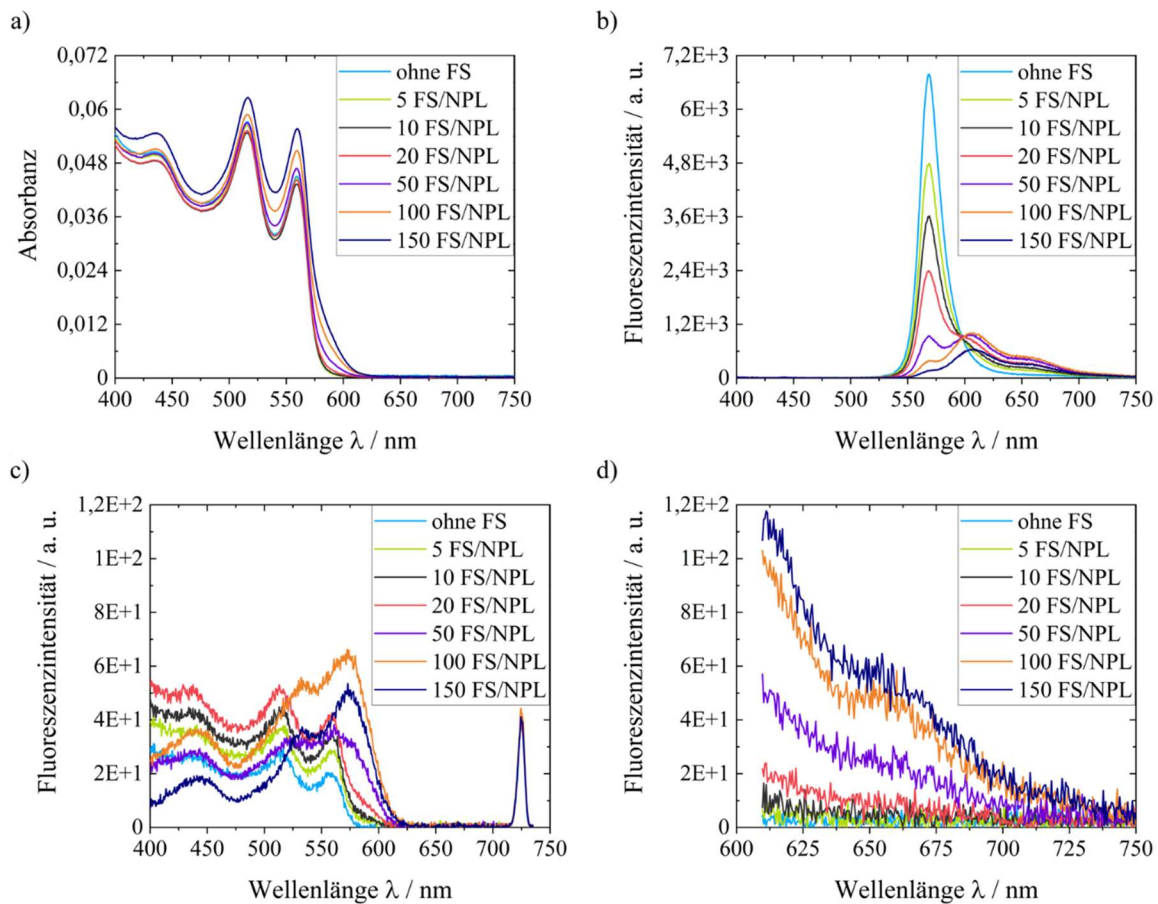


Abbildung 8.33: Spektren von PDI-DC-Kern/Schale-NPL-Komplexen mit unterschiedlichen FS/NPL-Verhältnissen gemessen in Toluol. a) Absorptionsspektren, b) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$, c) Anregungsspektren bei $\lambda_{\text{det}} = 725 \text{ nm}$ und d) Emissionsspektren bei $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$.

8.3 CdSe/CdS/ZnS-Kern/Schale-QD-Dimere

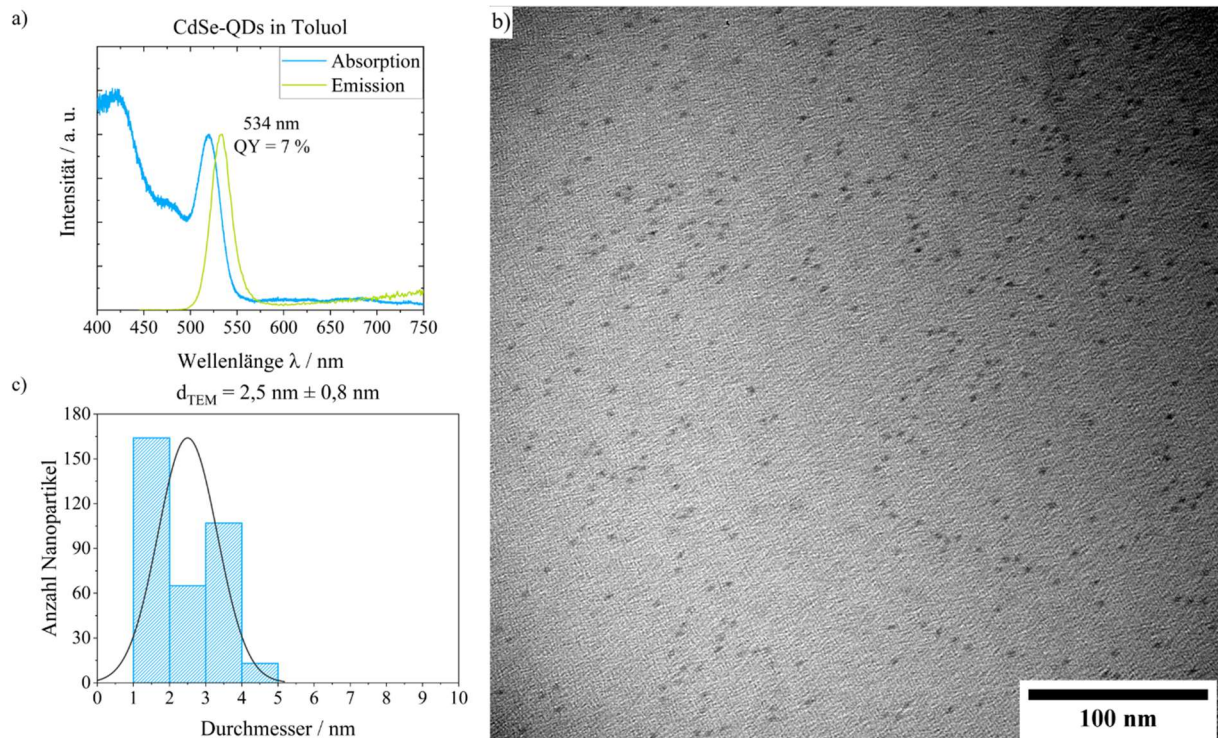


Abbildung 8.34: a) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$) in Toluol, b) TEM-Aufnahme und c) entsprechendes Histogramm der in Kapitel 4.1.1 verwendeten CdSe-QD-Kerne zur Herstellung der Partikelsysteme für die Homodimere.

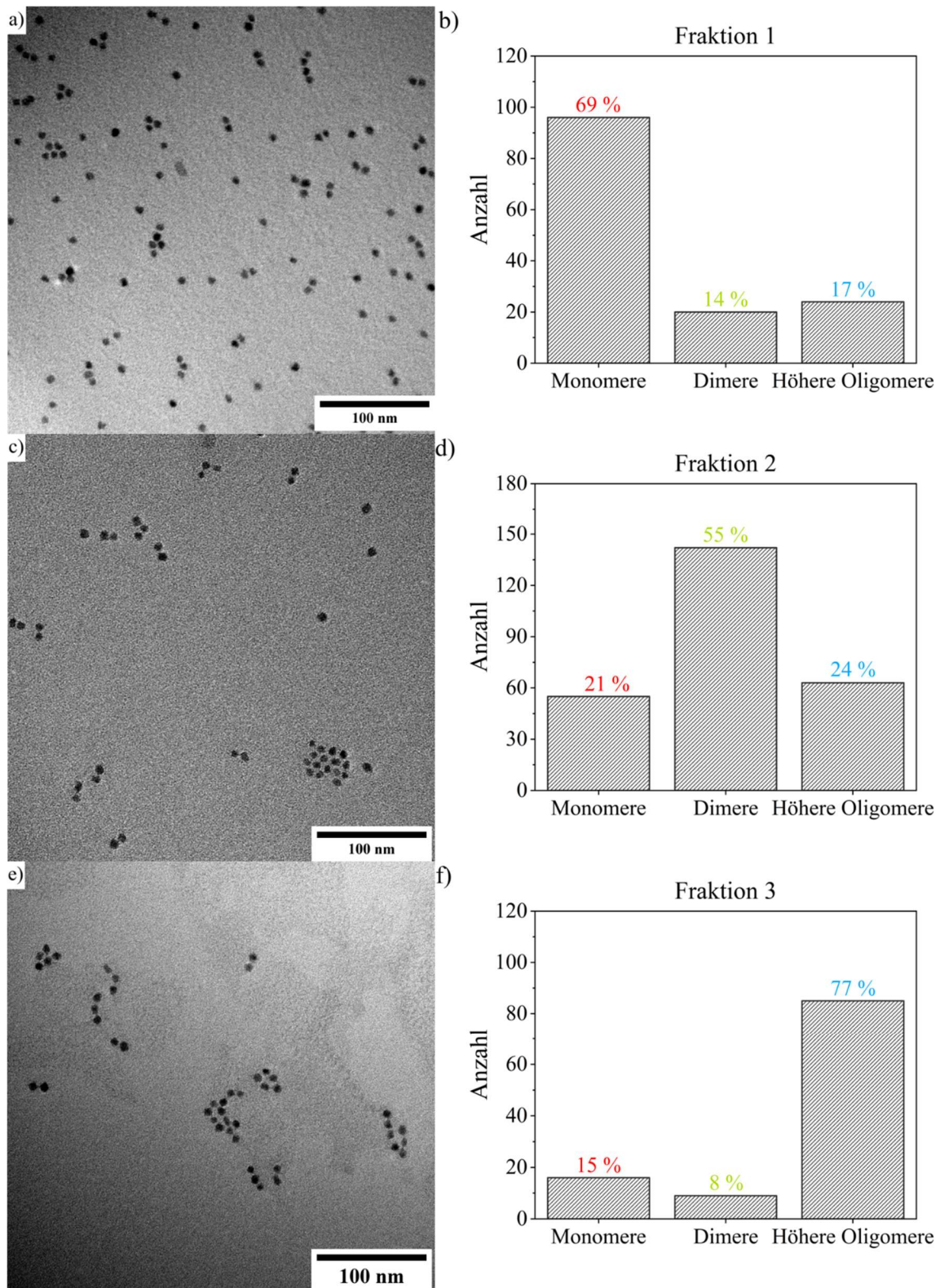


Abbildung 8.35: TEM-Aufnahmen (links) und entsprechender Anteil an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren (rechts) von Fraktion 1 (a + b)), Fraktion 2 (c + d)) und Fraktion 3 (e + f) des Gemisches aus Donor- und Akzeptorsystem nach 2 Zyklen und anschließender DGUZ für 30 min bei 50000 UpM. Reproduzierbarkeitstest 1.

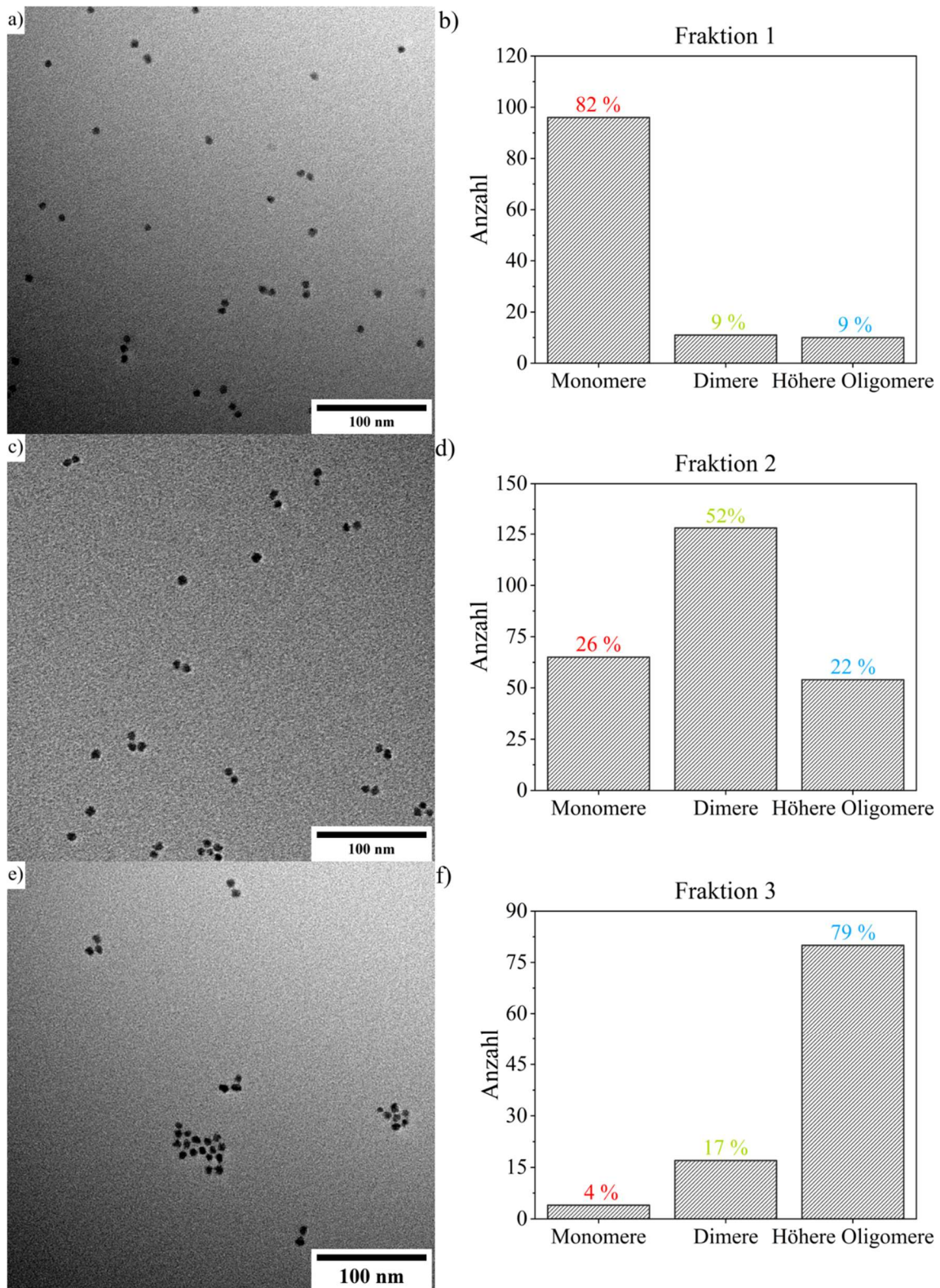


Abbildung 8.36: TEM-Aufnahmen (links) und entsprechender Anteil an Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren (rechts) von Fraktion 1 (a + b)), Fraktion 2 (c + d)) und Fraktion 3 (e + f) des Gemisches aus Donor- und Akzeptorsystem nach 2 Zyklen und anschließender DGUZ für 30 min bei 50000 UpM. Reproduzierbarkeitstest 2.

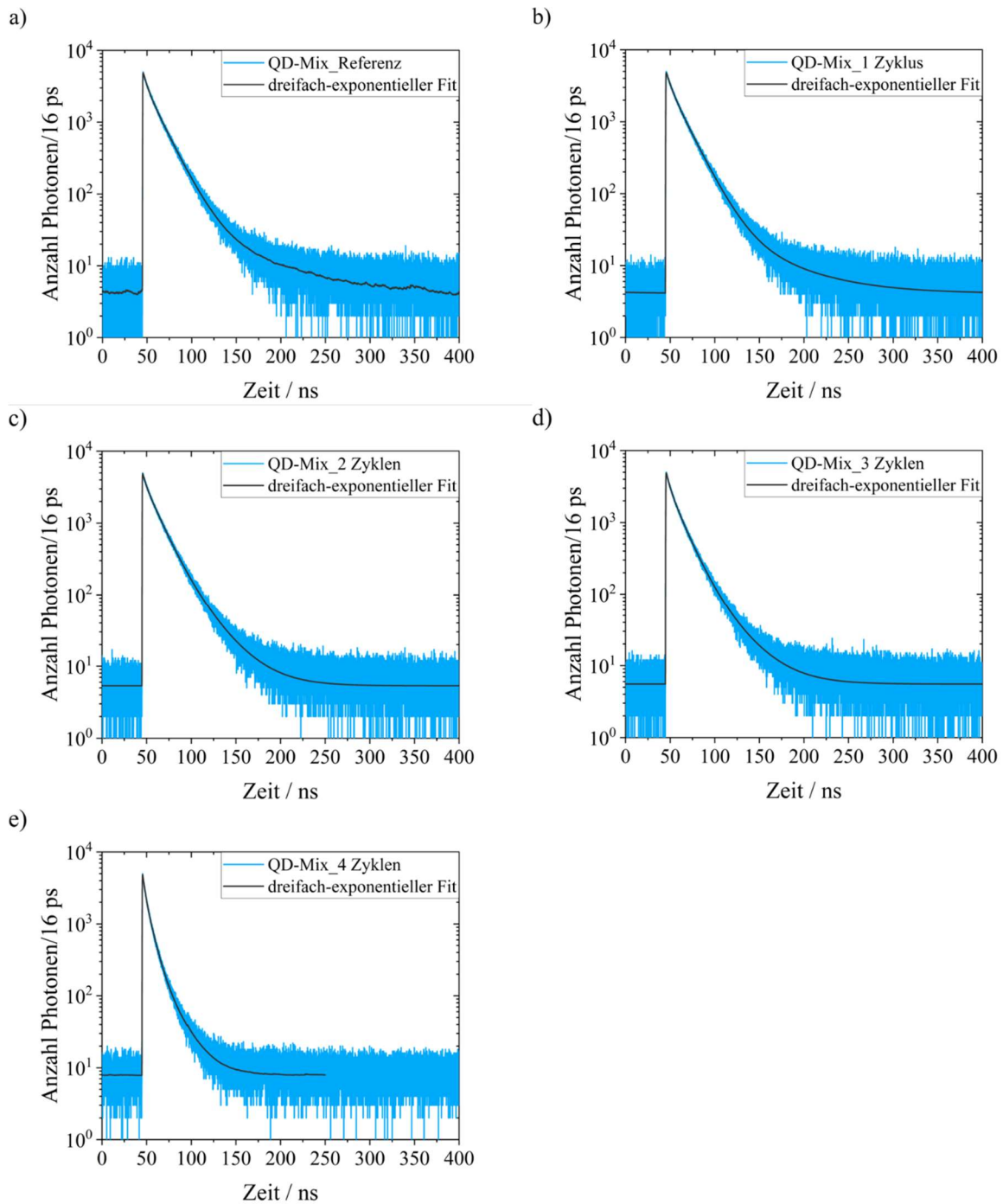


Abbildung 8.37: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 4.2.3.2 durchgeführten TCSPC-Messungen der QD-Mix-Proben in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 550 \text{ nm}$. a) Referenz ohne Zyklus, b) 1 Zyklus, c) 2 Zyklen, d) 3 Zyklen und e) 4 Zyklen. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

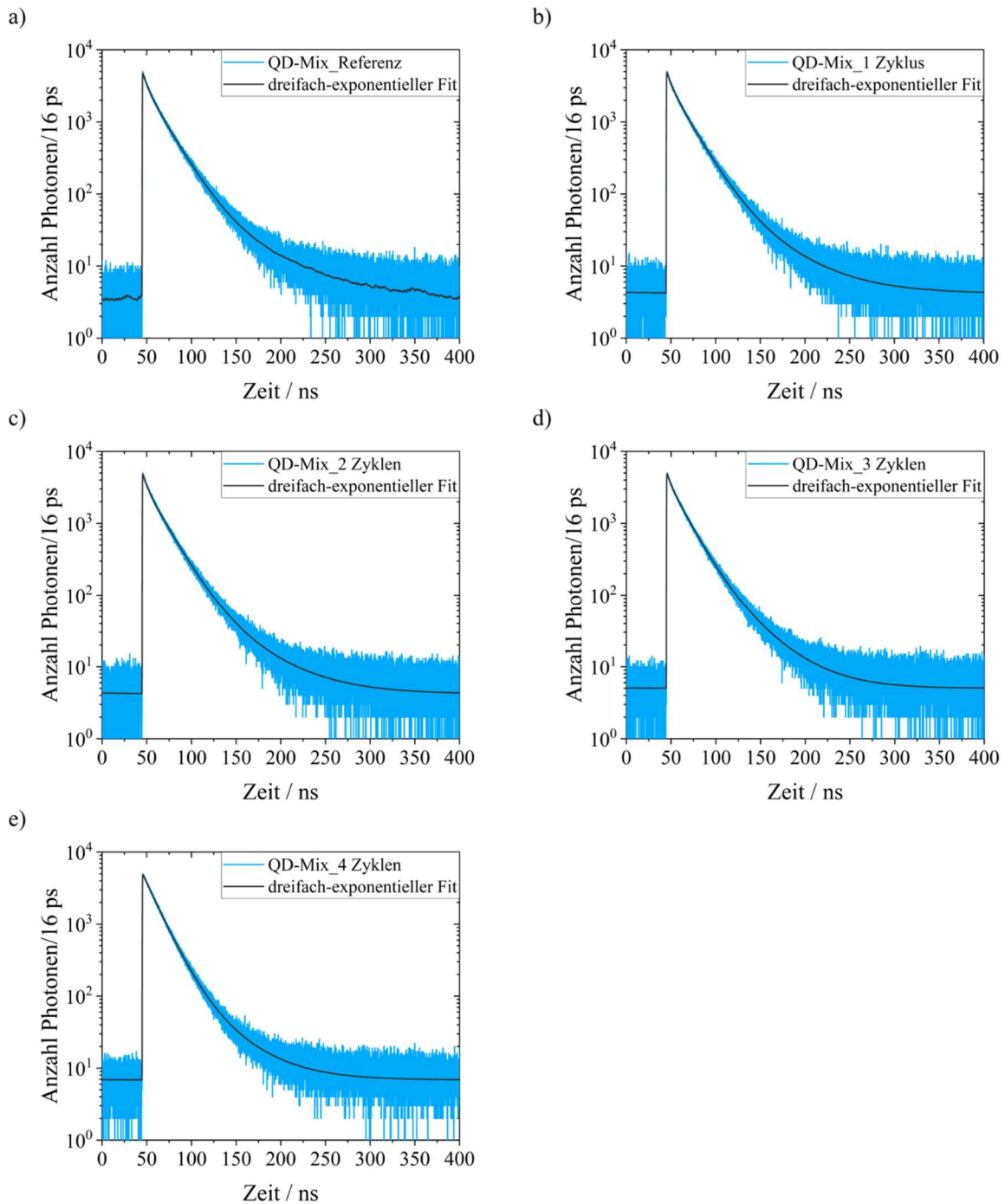


Abbildung 8.38: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 4.2.3.2 durchgeführten TCSPC-Messungen der QD-Mix-Proben in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$. a) Referenz ohne Zyklus, b) 1 Zyklus, c) 2 Zyklen, d) 3 Zyklen und e) 4 Zyklen. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

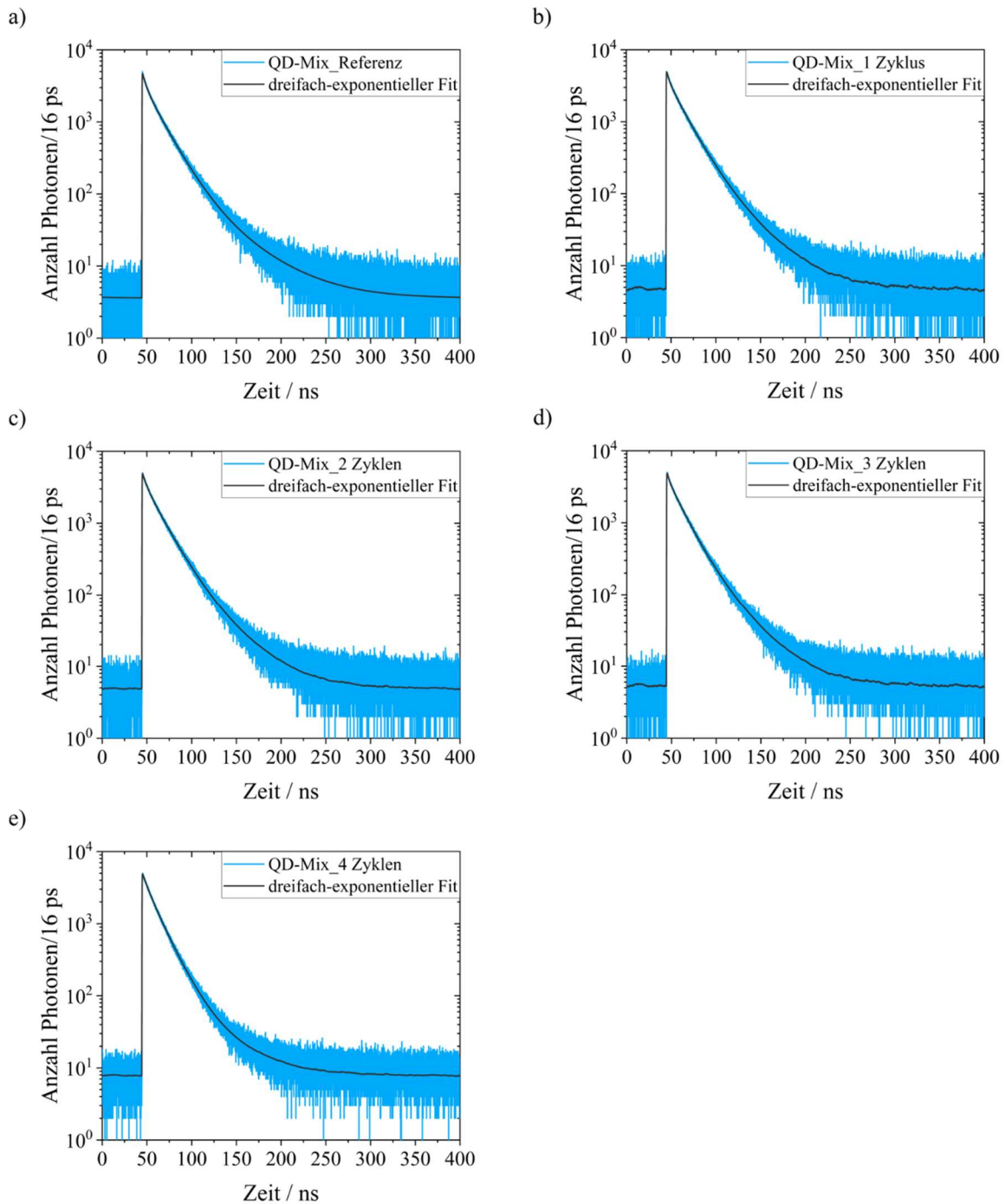


Abbildung 8.39: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 4.2.3.2 durchgeführten TCSPC-Messungen der QD-Mix-Proben in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$. a) Referenz ohne Zyklus, b) 1 Zyklus, c) 2 Zyklen, d) 3 Zyklen und e) 4 Zyklen. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 8.7 aufgeführt.

Tabelle 8.7: Amplituden, Fluoreszenzlebenszeitkomponenten und mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten der Proben aus Abbildung 8.39 bei $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
Referenz	1589	3,7	3278	17,8	230	45,7	14,7
1 Zyklus	1314	2,7	3599	16,5	575	35,0	15,1
2 Zyklen	1255	3,5	3610	17,2	437	36,7	15,6
3 Zyklen	1086	2,1	3705	15,4	655	33,0	14,9
4 Zyklen	935	4,5	4134	15,1	208	39,	14,2

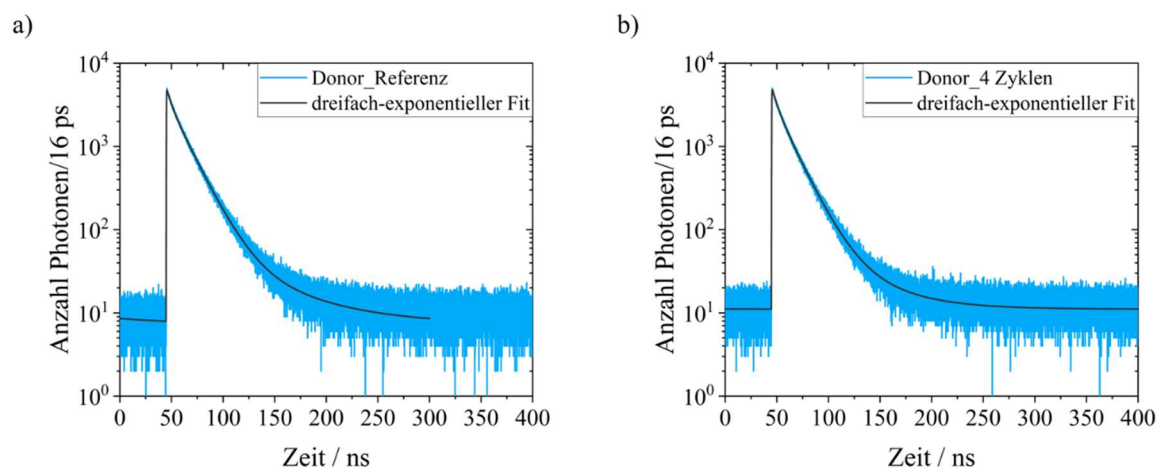


Abbildung 8.40: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 4.2.3.2 durchgeführten TCSPC-Messungen der Donor-QDs in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 550 \text{ nm}$. a) Referenz ohne Zyklus und b) nach 4 Zyklen. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdauermessungen sind in Tabelle 8.8 aufgeführt.

Tabelle 8.8: Amplituden, Fluoreszenzlebenszeitkomponenten und mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten der Proben aus Abbildung 8.40 bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 550 \text{ nm}$.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
Referenz	1409	4,4	3619	16,8	76	60,9	14,7
4 Zyklen	1523	4,7	3488	16,1	107	45,5	13,3

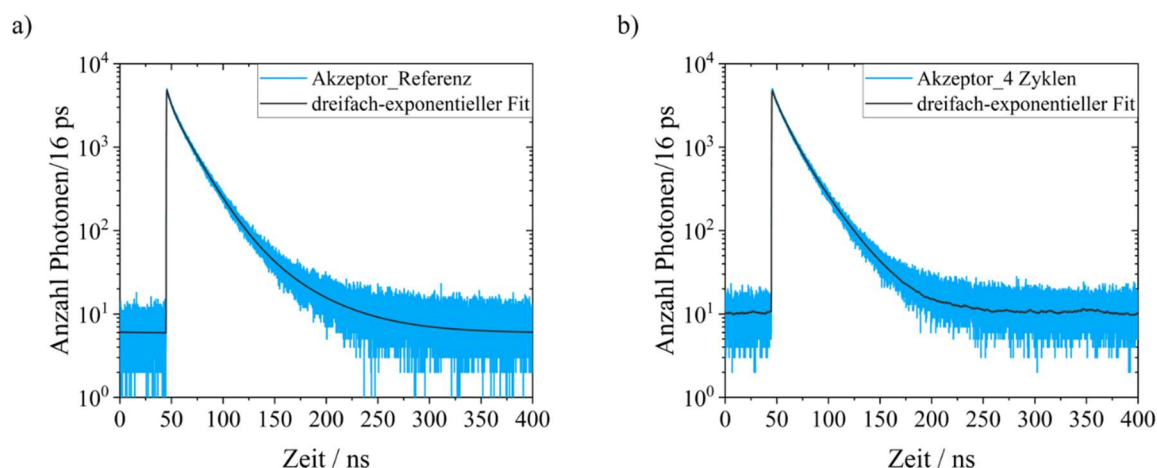


Abbildung 8.41: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 4.2.3.2 durchgeführten TCSPC-Messungen der Akzeptor-QDs in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$. a) Referenz ohne Zyklus und b) nach 4 Zyklen. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdaueremessungen sind in Tabelle 8.9 aufgeführt.

Tabelle 8.9: Amplituden, Fluoreszenzlebenszeitkomponenten und mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten der Proben aus Abbildung 8.41 bei $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
Referenz	1683	4,1	3295	18,5	222	48,4	15,1
4 Zyklen	551	2,2	2840	12,0	1891	26,0	16,0

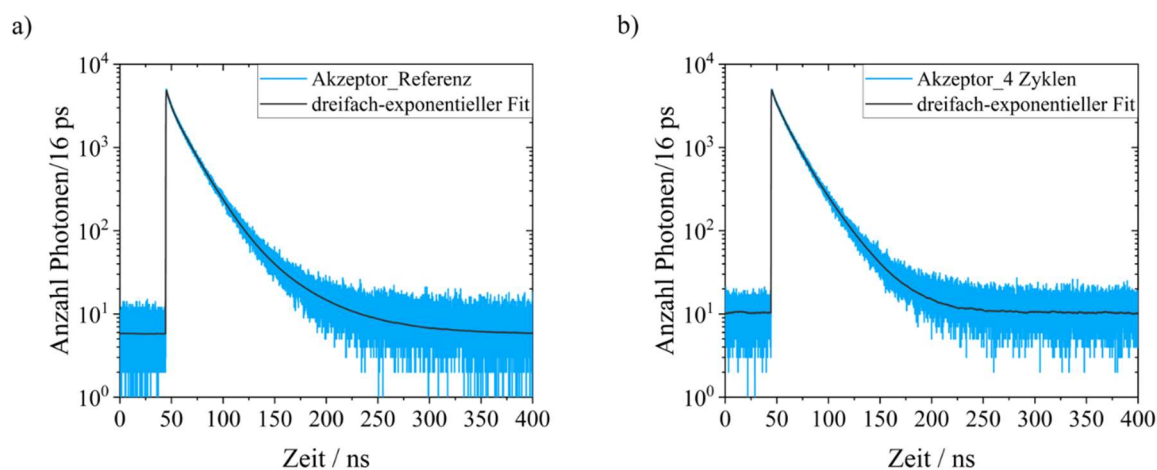


Abbildung 8.42: Fluoreszenzabklingkurven inklusive exponentieller Anpassungen der in Kapitel 4.2.3.2 durchgeführten TCSPC-Messungen der Akzeptor-QDs in Toluol bei $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$. a) Referenz ohne Zyklus und b) nach 4 Zyklen. Die Lebenszeitkomponenten und Amplituden der einzelnen Lebensdaueremessungen sind in Tabelle 8.10 aufgeführt.

Tabelle 8.10: Amplituden, Fluoreszenzlebenszeitkomponenten und mittlere amplitudengewichtete Fluoreszenzlebenszeiten der Proben aus Abbildung 8.42 bei $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$.

Probe	A_1	τ_1 / ns	A_2	τ_2 / ns	A_3	τ_3 / ns	$\tau_{\text{Mittel}} / \text{ns}$
Referenz	1623	3,6	3434	18,2	218	47,4	15,1
4 Zyklen	859	1,7	2811	12,7	1834	25,7	16,0

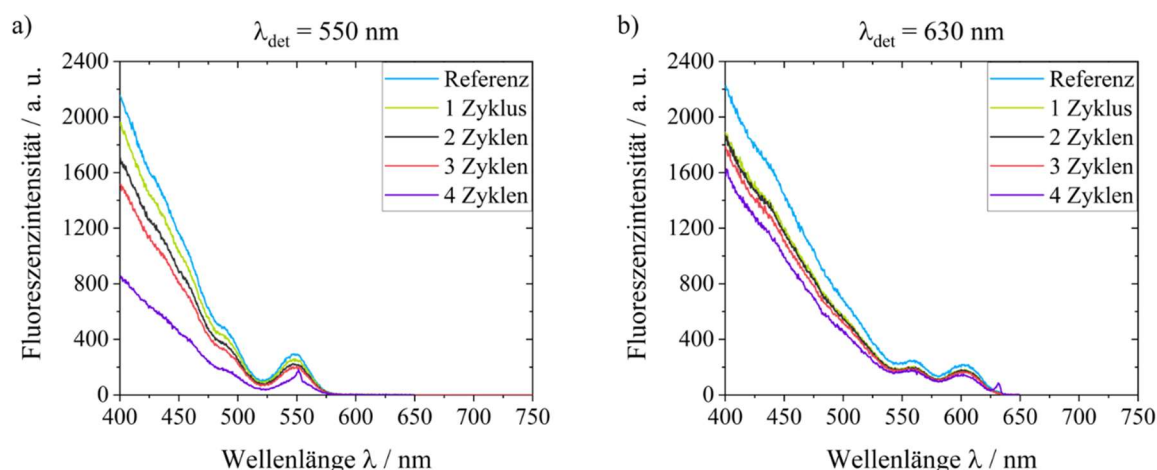


Abbildung 8.43: Anregungsspektren des QD-Mix aus Donor- und Akzeptorsystem nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen bei $\lambda_{\text{det}} = 550 \text{ nm}$ (a) zur Ermittlung des Fluoreszenzsignal des Donors und $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$ (b) zur Ermittlung des Fluoreszenzsignal des Akzeptors.

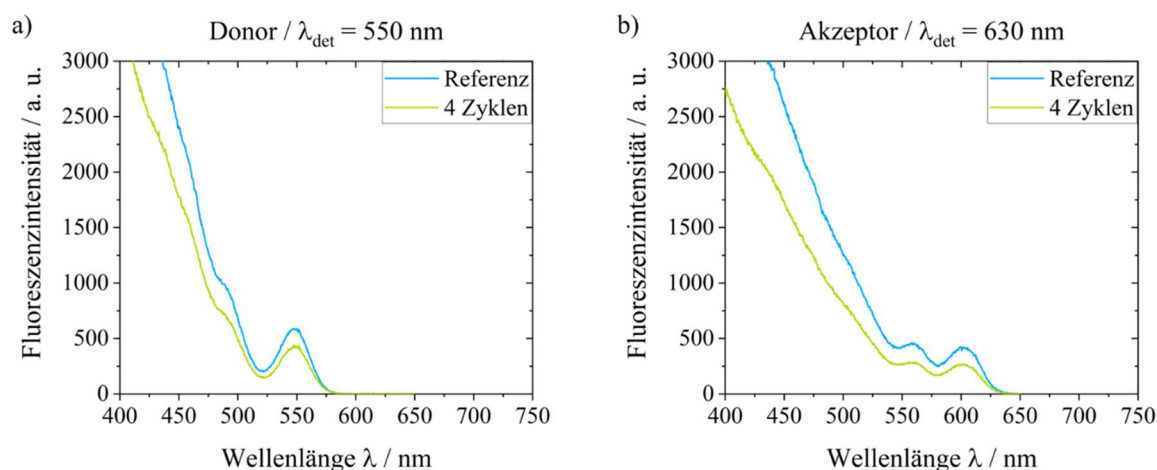


Abbildung 8.44: a) Anregungsspektren der CdSe/CdS/2Cd_{0,5}Zn_{0,5}S/2ZnS-QDs (Donor) nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen in Toluol bei $\lambda_{\text{det}} = 550 \text{ nm}$. b) Anregungsspektren CdSe/CdS/2Cd_{0,5}Zn_{0,5}S/ZnS-QDs (Akzeptor) nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen in Toluol bei $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$.

Tabelle 8.11: Konzentrationen und Flächen der Donoremissionsbande der Kern/Schale-QD-Mix-Proben (Testreihe-1) nach unterschiedlicher Anzahl an durchlaufenen Zyklen und die daraus resultierende ET-Effizienz $E_{\text{ET,F}}$.

Probe	$c / \text{mol/L}$	F_{DA}	$E_{\text{ET,F}}$
Referenz	$9,70 \cdot 10^{-8}$	57901	-
1 Zyklus	$9,40 \cdot 10^{-8}$	51979	0,07
2 Zyklen	$8,31 \cdot 10^{-8}$	38322	0,23
3 Zyklen	$7,39 \cdot 10^{-8}$	43689	0,01
4 Zyklen	$6,96 \cdot 10^{-8}$	23488	0,43

Tabelle 8.12: Gemessene Flächen der Donor- und Akzeptoremission, sowie die über Gleichung 1.8 und Gleichung 4.7 berechneten ET-Effizienzen von Testreihe-1.

Probe	c / mol/L	F _{DA}	F _A	E _{FRET}	E _{FRET,korr}
Referenz	9,70 * 10 ⁻⁸	57901	64617	-	-
1 Zyklus	9,40 * 10 ⁻⁸	51979	69287	0,70	0,09
2 Zyklen	8,31 * 10 ⁻⁸	38322	57907	0,73	0,18
3 Zyklen	7,39 * 10 ⁻⁸	43689	60203	0,71	0,12
4 Zyklen	6,96 * 10 ⁻⁸	23488	53284	0,80	0,39

Tabelle 8.13: Anregungswellenlängen der Proben von Testreihe-1, anteilige Absorbanzen der Donor- und Akzeptor-QDs und die Verhältnisse der Absorbanzen.

Probe	λ_{exc} / nm	Absorbanz Donor	Absorbanz Akzeptor	Absorbanz _{Akzeptor} / Absorbanz _{Donor}
Referenz	429	0,0176	0,02621	1,489
1 Zyklus	427	0,018	0,02667	1,482
2 Zyklen	424	0,01869	0,02733	1,462
3 Zyklen	423	0,01893	0,02761	1,459
4 Zyklen	421	0,01941	0,0281	1,448

Tabelle 8.14: Anhand der Konzentrationsunterschiede berechnete korrigierte Emissionsflächen von Donor und Akzeptor in den QD-Mix-Proben (Testreihe-1).

Probe	c / mol/L	F _{DA,gemessen}	F _{DA,korr}	F _{A,gemessen}	F _{A,korr}
Referenz	9,70 * 10 ⁻⁸	57901	57901	64617	64617
1 Zyklus	9,40 * 10 ⁻⁸	51979	53638	6987	71498
2 Zyklen	8,31 * 10 ⁻⁸	38322	44732	57907	67593
3 Zyklen	7,39 * 10 ⁻⁸	43689	57346	60203	79022
4 Zyklen	6,96 * 10 ⁻⁸	23488	32735	53284	74261

Tabelle 8.15: Konzentrationen, konzentrationskorrigierte Emissionsflächen des Akzeptors, durch ET erzeugte Emissionsfläche des Akzeptors und die daraus ermittelten ET-Effizienzen unter Berücksichtigung der Direktanregung des Akzeptors im QD-Mix (Testreihe-1). Zur Berechnung von $F_{A,ET}$ wurden die unterschiedlichen Anregungswellenlängen der Proben vernachlässigt.

Probe	$c / \text{mol/L}$	$F_{A,korr}$	$F_{A,ET}$	$E_{FRET,Direktanregung}$
Referenz	$9,70 * 10^{-8}$	64617	-	-
1 Zyklus	$9,40 * 10^{-8}$	71498	6881	0,17
2 Zyklen	$8,31 * 10^{-8}$	67593	2976	0,10
3 Zyklen	$7,39 * 10^{-8}$	79022	14405	0,29
4 Zyklen	$6,96 * 10^{-8}$	74261	9644	0,33

9 Erklärung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Februar 2017 bis Januar 2022. Hiermit erkläre ich, dass diese Dissertation selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe von Quellen gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Mainz, 27.01.2022

Lars-Arne Meyer