

Cadmiumselenid-Nanopartikel

1. Theorie

1.1 Quantenpunkte

Ein Quantenpunkt (engl. quantum dot) ist eine nanoskopische Struktur (Größenbereich: 1 – 18 nm), meist aus Halbleitermaterial (z.B. InGaAs, CdSe oder auch GaInP/InP). Ladungsträger (Elektronen und „Löcher“) in einem Quantenpunkt sind in allen drei Raumdimensionen so weit eingeschränkt, dass ihre Energie nicht mehr kontinuierliche, sondern nur noch diskrete Werte annehmen kann. Quantenpunkte verhalten sich also ähnlich wie Atome, jedoch kann ihre Form, Größe, oder die Anzahl ihrer Elektronen beeinflusst werden. Dadurch lassen sich elektronische und optische Eigenschaften von Quantenpunkten maßschneidern.

Methoden zur Herstellung von Quantenpunkten:

Nasschemische Methoden (z.B. CdSe, ZnO): Der eigentliche Quantenpunkt wird von weiteren Schichten zur Verbesserung der optischen Eigenschaften, Wasserlöslichkeit oder der Biokompatibilität umgeben.

Molekularstrahlepitaxie: Selbstorganisierte Quantenpunkte bilden sich aus dünnen Schichten (wenige Nanometer bzw. < 5 Atomlagen) an Grenzflächen zwischen verschiedenen Halbleiterschichten, zum Beispiel durch die Volmer-Weber- oder die Stranski-Krastanov-Methode. Die Ursache für die Selbstorganisation findet sich in der durch die verschiedenen Gitterkonstanten der beiden Materialien (Substrat und Quantenpunkt) entstehenden Verspannung der Quantenpunktschicht.

Lithographie: Der Quantenpunkt wird mittels Elektronenstrahlen, AFM oder ähnlichem auf ein Substrat „geschrieben“ und anschließend durch ein geeignetes Ätzverfahren (Nass-/Trockenätzen) „freigelegt“.

Metallorganische Synthese: Der Quantenpunkt wird durch die thermische Zersetzung von metallorganischen Precursoren in koordinierenden Lösungsmitteln gebildet. Die hierzu benötigten Temperaturen befinden sich im Bereich von 180 – 310 °C, abhängig von den Precursoren und Lösungsmitteln. Bei dieser Art von Synthese wird die Größe der Quantenpunkte von der Reaktionszeit bestimmt.

Optische Eigenschaften [1, 2]:

Eine klassische Eigenschaft der Quantenpunkte ist ihr breites Absorptionsspektrum, gekennzeichnet von zunehmenden Extinktionskoeffizienten hinzu kleineren Wellenlängen im Spektrum (siehe **Abb. 2**). Diese übersteigen die Extinktionskoeffizienten von organischen Farbstoffen [$\epsilon = 5000$ bis $80000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$] um eine Größenordnung [$\epsilon = 100000$ bis $200000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$]. Des Weiteren zeigen Quantenpunkte einige nicht-klassische Charakteristika, wie ihre symmetrischen größenabhängigen Emissionsspektren. Allerdings beträgt der Stokes-Shift vom langwelligsten Absorptionsmaximum zum Emissionsmaximum nur ca. 30 – 50 nm. Die einzigartigen optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen basieren auf einem Effekt, der „quantum confinement“ genannt wird. Dieser wird hervorgerufen durch die Beschränkung der Ladungsträger (Elektronen und „Löcher“) in allen drei Dimensionen. Dieser Effekt tritt auf bei Nanokristallen, deren Radius kleiner als ihr Bohr-Excitonradius ist. Wie klassische Halbleiter besitzen Quantenpunkte ein Valenz- und ein Leitungsband. Allerdings sind hier die Bänder quantisiert in diskrete Energien, die direkt von der Größe der Quantenpunkte abhängen. Aus dieser Quantisierung resultieren diskrete, größenabhängige Emissionswellenlängen. Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband verändert seinen Wert mit der Veränderung der Größe des Kristalls und kann ähnlich wie die Quantisierung, die sich aus dem „Teilchen im Kasten - Modell“ ergibt, beschrieben werden (siehe **Abb. 1**).

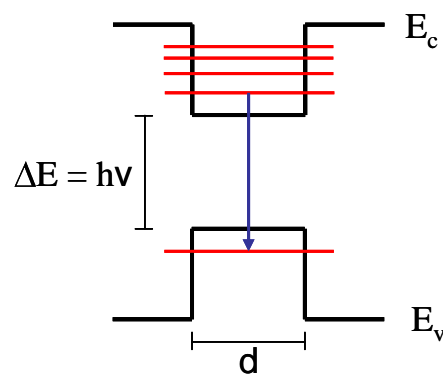


Abb. 1: Schema einer Bandstruktur eines Halbleiternanokristalls mit dem Valenzband E_v und dem Leitungsband E_c , der Bandlücke ΔE und dem Durchmesser des Quantenpunkts d .

1.2 Informationsgehalt der Emissions- und Absorptionsspektren

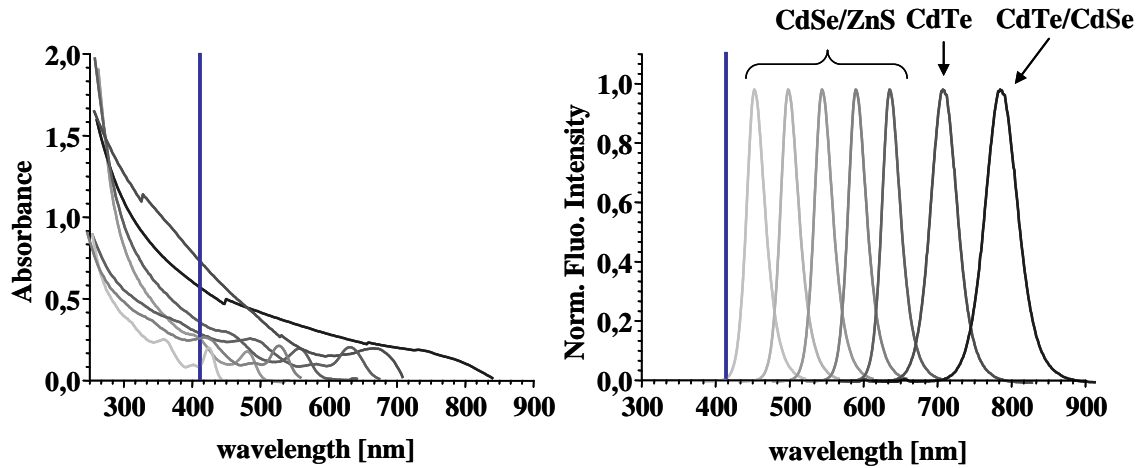


Abb. 2: Absorptions- und Emissionsspektren von verschiedenen Quantenpunkten.

Absorptionsspektren [3]

Aus der Lage λ_{abs} [nm] und Halbwertsbreite HWB [nm] des langwelligsten Absorptionsmaximums lässt sich der Durchmesser d [nm] und die Größenverteilung Δd [%] der CdSe-Quantenpunkte mittels eines empirischen Zusammenhangs berechnen:

$$d = \frac{16,122 \cdot 10^{-10}}{nm^3} \cdot \lambda_{abs}^4 - \frac{26,575 \cdot 10^{-7}}{nm^2} \cdot \lambda_{abs}^3 + \frac{16,242 \cdot 10^{-4}}{nm} \cdot \lambda_{abs}^2 - 42,77 \cdot 10^{-2} \cdot \lambda_{abs} + 41,57 nm \quad (1)$$

$$\Delta d = \left[\frac{16,122 \cdot 10^{-10}}{nm^3} \cdot (\lambda_{abs} + HWB)^4 - \frac{26,575 \cdot 10^{-7}}{nm^2} \cdot (\lambda_{abs} + HWB)^3 + \frac{16,242 \cdot 10^{-4}}{nm} \cdot (\lambda_{abs} + HWB)^2 - 42,77 \cdot 10^{-2} \cdot (\lambda_{abs} + HWB) + 41,57 nm \right] - \left[\frac{16,122 \cdot 10^{-10}}{nm^3} \cdot (\lambda_{abs} - HWB)^4 - \frac{26,575 \cdot 10^{-7}}{nm^2} \cdot (\lambda_{abs} - HWB)^3 + \frac{16,242 \cdot 10^{-4}}{nm} \cdot (\lambda_{abs} - HWB)^2 - 42,77 \cdot 10^{-2} \cdot (\lambda_{abs} - HWB) + 41,57 nm \right] \quad (2)$$

Der Extinktionskoeffizient ε [L/(mol*cm)] dieses Systems lässt sich ebenfalls durch einen empirischen Zusammenhang mit dem Durchmesser ermitteln:

$$\varepsilon = 5857 \cdot d^{2,65} \quad (3)$$

Die Molare Masse M [g/mol] der CdSe-Quantenpunkte kann nun aus dem berechneten Durchmesser, bei Annahme einer kugelförmigen Gestalt der Quantenpunkte, und dem Volumen der Elementarzelle $c^3 = (0,5813 \text{ nm})^3$ berechnet werden:

$$M = \frac{\frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 \cdot \pi}{c^3} \cdot (4 \cdot M(\text{Cd}) + 4 \cdot M(\text{Se})) \quad (4)$$

Mit Hilfe der gemessenen Absorption A lässt sich nun über das Lambert-Beersche Gesetz die Konzentration c der Quantenpunktlösung berechnen:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (5)$$

wobei l [cm] die Schichtdicke der Küvette ist.

Aus der Konzentration lässt sich die Teilchenzahl Z [mL^{-1}] pro mL berechnen:

$$Z = c \cdot N_A \quad (6)$$

Emissionsspektren

Aus der Lage der Emissionsmaxima λ_{ex} der verschiedenen Proben lässt sich der zeitliche Verlauf des Wachstums der Quantenpunkte ermitteln.

2. Durchführung

2.1 Präparation der CdSe-Quantenpunkte [4]

Herstellung des Selen-Precursors:

30 mg Se werden in einen 25 mL Kolben eingewogen und in 0,4 mL Trioctylphosphin gelöst. Anschließend werden 5 mL Octadecen zugegeben. Diese Lösung ist für vier Gruppen ausreichend.

Herstellung des Cadmium-Precursors:

Es werden 13 mg CdO in einen 50 mL Kolben eingewogen und 0,6 mL Ölsäure sowie 10 mL Octadecen zugegeben. Das Gemisch wird im Metallbad auf 235 °C erhitzt bis die Lösung klar wird.

Synthese der Quantenpunkte

Zur heißen Cd-Lösung wird 1 mL des Selen-Precursors sehr schnell zugegeben und die Zeitnahme gestartet. Um CdSe-Partikel unterschiedlicher Größe zu erhalten, werden aus der Lösung Proben (ca. 0,5 mL) genommen: die ersten 5 Proben in 10 sec-Abständen, die nächsten 7 Proben in 20 sec-Abständen. Alle Proben werden mit einer sauberen Pasteurpipette entnommen und in eisgekühlte Reagenzgläser pipettiert.

2.2 Emissions- und Absorptionsspektroskopie

Die Lösungen werden 1:10 mit Hexan verdünnt und anschließend werden von jeder Probe Absorptions- und Emissionsspektren in Quarzglasküvetten gemessen. Dabei werden die Emissions- bzw. Absorptionsmaxima und die Halbwertsbreiten bestimmt.

3. Auswertung

- 3.1 Stellen sie die Reaktionsgleichungen für die Synthese der beiden Precursoren und der CdSe-Quantenpunkte auf.
- 3.2 Tragen Sie sowohl die Emissions- als auch die Absorptionsspektren in **ein** Diagramm ein (2 Diagramme).
- 3.3 Berechnen Sie die Größe und Größenverteilung in nm und % der Quantenpunkte in den einzelnen Proben.
- 3.4 Berechnen Sie die Extinktionskoeffizienten.
- 3.5 Berechnen Sie die molaren Massen der Quantenpunkte.
- 3.6 Berechnen Sie aus der Absorption die Konzentration und Anzahl der Teilchen der einzelnen Lösungen.
- 3.7 Tragen Sie die Emissionsmaxima der einzelnen Proben gegen die Entnahmezeit auf.
- 3.8 Beurteilen sie kurz die erhaltenen Ergebnisse.

4. Literatur

- [1] A.P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933-937.
- [2] A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13227-13239.
- [3] X. Peng et. al., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2854-2860.
- [4] a) E.M. Boatman, G.C. Lisensky, K.J. Nordell, *J. Chem. Educ.* **2005**; b) W. W. Yu, X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2368-2370.