

Maturitätsarbeit an der Kantonsschule Zürich Nord

# Perowskit Nanokristalle

Synthese, optische Charakterisierung und Vergleich

Verfasser: Linn Rubach, M6f

Betreuer: Christian Prim

Korreferent: Dominic Guggisberg

Zürich, 2021



# Danksagung

Vielen Dank an Herrn Christian Prim, der mich von Anfang an ermutigt hat, mich mit diesem komplexen Thema auseinanderzusetzen und zu jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Durch sein Hinterfragen und seine ansteckende Begeisterung für die Physik hat er meine Arbeit positiv vorangetrieben. Auf seinen Ratschlag hin habe ich mich an die ETH Zürich gewendet und dort die Forschungsgruppe von Herrn Prof. Dr. Kovalenko kontaktiert.

Ich danke Dominic Guggisberg, Doktorand an der ETH, der mich sowohl im Labor bei den Experimenten und Messungen als auch später als Fachexperte geduldig unterstützt hat. Ohne seine Hilfsbereitschaft und praktische Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Besonders dankbar bin ich für seine sehr guten, jederzeit verständlichen Erklärungen zu allen Details.

Zudem möchte ich mich bei Herrn Stefan Dangel für seine interessanten Ausführungen zur Schrödinger-Gleichung und für das Bereitstellen seiner Theorie-Unterlagen zu diesem Thema bedanken.

Zum Schluss möchte mich noch bei meinen Eltern und meiner Kollegin Anita Stajić für das Korrekturlesen, die moralische Unterstützung und hilfreichen Ratschläge bedanken.

# Zusammenfassung

Der Fokus der Arbeit liegt auf dem Einfluss der Halogenide auf komplett anorganische Perowskit-Nanokristalle mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) und deren optische und elektrische Eigenschaften. Zudem wurde mit komplett organischen Kohlenstoff-Quantenpunkten (CQDs) die Möglichkeit einer weniger toxischen und umweltverträglicheren Alternative untersucht.

Mit der Hot-Injection Methode wurden  $\text{CsPbX}_3$  Nanokristalle (NCs) verschiedener Zusammensetzungen von Blei(II)-halogeniden synthetisiert. An diesen wurde eine Kristallstrukturaufklärung durch Röntgenbeugung (XRD) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) vorgenommen. Mit der solvothermalen Methode wurden auf 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) basierende Kohlenstoff-Quantenpunkte (CQDs) hergestellt. Die optische Charakterisierung aller Proben wurde mit Hilfe der UV/VIS- und Photolumineszenzspektroskopie sowie der Bestimmung der Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY) durchgeführt. Mit der Tauc-Plot Methode wurde aus den UV/VIS-Spektren die Bandlückenenergie der  $\text{CsPbX}_3$  NCs und grün-emittierenden CQDs (GCQDs) bestimmt. Diese betrug bei den  $\text{CsPbX}_3$  NCs je nach Verhältnis der Blei(II)-halogenide zwischen 1.89 - 2.66 eV, diejenige der GCQDs 2.53 eV. Die PLQY der  $\text{CsPbX}_3$ -Proben lag bei 10 - 61%, diejenige der CQDs bei 2 - 13%. Die Photolumineszenz-Peaks der  $\text{CsPbX}_3$  NCs sind spiegelsymmetrisch und schmal mit einer Halbwertsbreite (FWMH) zwischen 16.0 und 34.6 nm. Der Photolumineszenz-Peak der GCQDs hat eine FWHM von 28.6 nm.

Auf den TEM-Bildern wird sichtbar, dass die  $\text{CsPbX}_3$  NCs eine würfelförmige Morphologie und einheitliche Partikeldurchmesser von ca. 10 nm aufweisen (Monodispersität). Zudem wird eine mosaikartige Anordnung ersichtlich, welche zu breiteren XRD-Peaks führt. Die Position der XRD-Peaks zeigt eine Abhängigkeit von den Blei(II)-halogeniden: Halogenide mit geringen Atommassen führen zu einer Verschiebung hin zu größeren Winkeln  $\theta$ .

Bei den synthetisierten Proben handelt es sich um quasi-nulldimensionale Halbleiter Nanokristalle, welche durch ihre speziellen elektrischen und optischen Eigenschaften Anwendung in verschiedenen Bereichen wie der Optoelektronik und Biomedizintechnik finden. Bereits heute gibt es auf Quantenpunkten basierende QLED Displays und Solarzellen. Zudem haben sich Kohlenstoff-Quantenpunkte als geeignet für biologische Bildgebungsverfahren oder als Wirkstoffträger erwiesen, weswegen sie in Zukunft auch in diesem Bereich verwendet werden könnten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Liste der Abkürzungen</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Grundlagen von Quantenpunkten . . . . .	1
1.2 Elektrische Eigenschaften . . . . .	2
1.3 Brus-Gleichung . . . . .	4
1.4 Optische Eigenschaften . . . . .	5
1.5 Perowskit-Struktur und Defekttoleranz . . . . .	6
<b>2 Materialien und Methoden</b>	<b>8</b>
2.1 Verwendete Chemikalien . . . . .	8
2.2 Synthese-Techniken . . . . .	10
2.3 Kristallstrukturaufklärung . . . . .	11
2.4 Optische Charakterisierung . . . . .	16
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>18</b>
3.1 Synthese der CsPbX <sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) Nanokristalle . . . . .	18
3.2 Synthese der CQDs aus Phloroglucin . . . . .	19
3.3 Charakterisierung . . . . .	21
<b>4 Resultate und Diskussion</b>	<b>22</b>
<b>5 Anwendungen</b>	<b>28</b>
5.1 Optoelektronik . . . . .	28
5.2 Biomedizintechnik . . . . .	29
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>30</b>
<b>Literatur</b>	<b>32</b>
<b>Glossar</b>	<b>36</b>
<b>Anhang</b>	<b>37</b>

# Liste der Abkürzungen

**a.u.** willkürliche Einheit.

**BCQD** Blauer Kohlenstoff-Quantenpunkt.

**CQD** Kohlenstoff-Quantenpunkt.

**FWHM** Halbwertsbreite.

**GCQD** Grüner Kohlenstoff-Quantenpunkt.

**LAAM** grosse Aminosäuren nachahmend.

**LAT1** grosse neutrale Aminosäuren-Transporter.

**LCD** Flüssigkristall-Display.

**LED** Leuchtdiode.

**NC** Nanokristall.

**NIR** Nahinfrarot.

**PL** Photolumineszenz.

**PLQY** Photolumineszenz-Quantenausbeute.

**SRH** Shockley-Read-Hall.

**YCQD** Gelber Kohlenstoff-Quantenpunkt.

# 1 Einleitung

## 1.1 Grundlagen von Quantenpunkten

### Begriffserklärung

Quantenpunkte (engl. quantum dots) sind quasi-null-dimensionale Halbleiter Nanokristalle. Sie weisen eine Einschränkung der Bewegung der *Exzitonen* in allen drei räumlichen Dimensionen auf (Quanten-Confinement). Um diese Einschränkung zu erreichen, befindet sich der Quantenpunktdurchmesser meist in der Größenordnung weniger Nanometer. Unter anderem führt die Einschränkung zu Veränderungen der Bandstruktur, welche direkt mit der Wellenlänge des emittierten Lichts nach strahlender Rekombination der Exzitonen zusammenhängt. Quantenpunkte weisen spezielle optische und elektrische Eigenschaften auf. [1]

### Quanten-Confinement in Halbleitern

Das Quanten-Confinement in Halbleitern stellt eine Einschränkung der Bewegung der Exzitonen durch Reduzieren der Partikelgröße dar. Diese führt dazu, dass die elektrischen Eigenschaften zwischen denjenigen von *Bulk*-Materialien und Atomen liegen. Die Exzitonen, die hier durch den Nanokristall eingeschränkt werden, können als Teilchen in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden modelliert werden. In dem Modell wird die Einschränkung durch den Quantenpunkt zur Vereinfachung mit unendlich hohen Potentialbarrieren dargestellt, wobei die Wellenfunktion an den Grenzen 0 sein muss, damit das Exziton nur noch innerhalb des Quantenpunkts existieren kann. Durch das Auferlegen dieser Rahmenbedingungen folgt eine Quantisierung der Energie.

Ein Vergleich des *Exziton-Bohr-Radius* mit der Gitter-Konstante der in der Arbeit synthetisierten Halbleiter zeigt auf, dass sich die Einschränkung nicht signifikant auf die Kristallgitterstruktur auswirkt. (Tabelle 1).

**Tab. 1** Exziton-Bohr-Radius und Kristallgitterkonstante für kubische CsPbCl<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub> und CsPbI<sub>3</sub> NCs [2–4]

Substanz	CsPbCl <sub>3</sub>	CsPbBr <sub>3</sub>	CsPbI <sub>3</sub>
Exziton-Bohr-Radius $a_B$	5 nm	7 nm	12 nm
Gitterkonstante $a_L$	0.56 nm	0.59 nm	0.63 nm

In Halbleitern gibt der Exziton-Bohr-Radius Auskunft über den benötigten Partikeldurchmesser, ab dem Quanten-Confinement-Effekte beobachtet werden können.

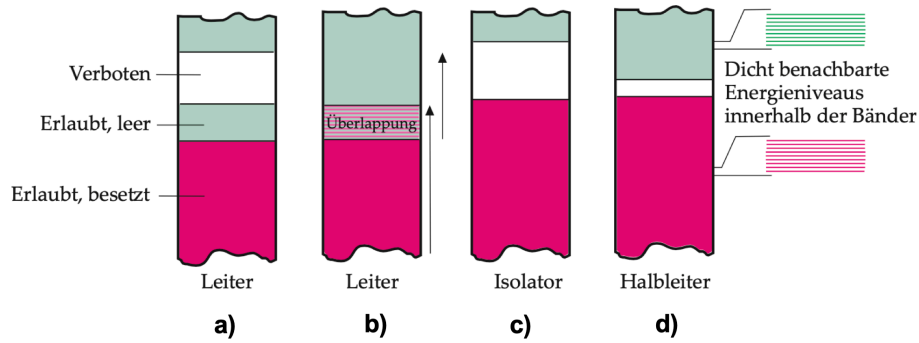
Hierbei sind nur die Wannier-Mott-Exzitonen, welche sich theoretisch frei bewegen können und eine schwache Bindung aufweisen, relevant. Ist die Grösse in mindestens einer Dimension eines Festkörpers in der Grössenordnung des stoffspezifischen Exziton-Bohr-Radius, welcher typischerweise ca. 2-50 nm beträgt, wird die Bewegung der Exzitonen eingeschränkt. Von starkem Confinement spricht man, wenn die Dimension des Halbleiters kleiner ist als der Exziton-Bohr-Radius. Hier liegen die Elektronen und *Löcher* näher beieinander als im Bulk-Gitter, wodurch die Coulomb-Wechselwirkung, welche umgekehrt proportional zum Abstand zwischen den Punktladungen ist, grösser wird. Von schwachem Confinement spricht man, wenn die Dimension leicht grösser ist als der Exziton-Bohr-Radius. Die Exzitonen können sich in diesem Fall nur noch geringfügig bewegen. Die Einschränkung auf der Grössenebene des Exziton-Bohr-Radius bewirkt höhere Bindungsenergien, grössere Bandlücken und eine Diskretisierung in der Bänderstruktur. [5–7]

## 1.2 Elektrische Eigenschaften

Festkörper können anhand ihrer elektrischen Eigenschaften in drei Kategorien eingeteilt werden: Isolatoren, Halbleiter und Leiter. In welche der drei Kategorien ein Stoff gehört, wird durch seine Bänderstruktur bestimmt. Das Entstehen der Bänder wird durch Wechselwirkungen zwischen Atomen ausgelöst. Die Anzahl der Energieniveaus stimmt mit der Anzahl der Atome im Gitter überein. So spalten sich die Energieniveaus beim Annähern von  $N$  identischen Atomen jeweils in  $N$  unterschiedliche Energieniveaus auf und bilden ein Band, welches mit  $2N$  Elektronen besetzt werden kann. (Pauli-Prinzip) [8]

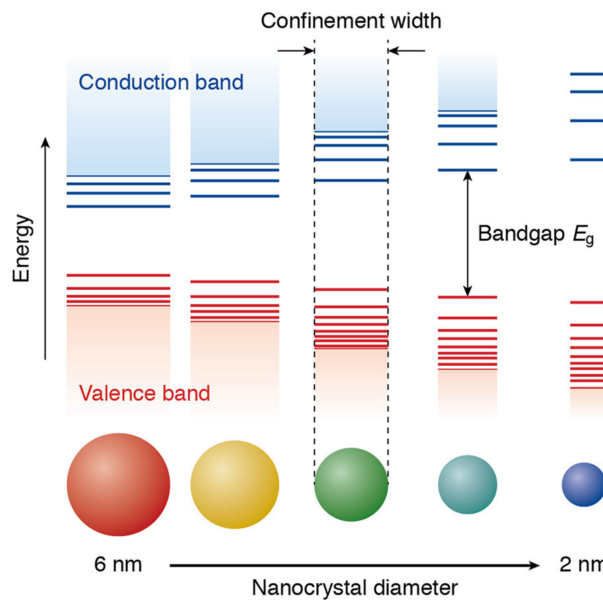
Kleine Gitterkonstanten und somit starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen führen zu einem Metall-Charakter, grosse Gitterkonstanten zu einem Isolator-Charakter. [9]

Da sich die Anzahl der Atome in Festkörpern in der Grössenordnung  $10^{23}$  befindet, können die eigentlich diskreten Energieniveaus als Kontinuum vereinfacht werden. Das oberste Band, welches noch Elektronen enthält, wird Valenzband, das niedrigste Band, welches keine Elektronen mehr enthält, Leitungsband genannt. Ist das Valenzband nur teilweise befüllt und hat somit noch freie Energiezustände im gleichen Band, können Elektronen relativ einfach in einen höheren Energiezustand befördert werden. Somit weist das Material eine gute Leitfähigkeit auf (z.B. Kupfer: Abbildung 1a). Möglich ist auch eine Überlappung der beiden Bändern zu einem kombinierten Valenz-Leitungs-Band, welche ein Material zu einem guten Leiter machen kann (z.B. Magnesium: Abbildung 1b). In Isolatoren und Halbleitern ist das Valenzband gefüllt und durch einen verbotenen Bereich (Bandlücke) vom Leitungsband getrennt. Bei Halbleitern (Abbildung 1d) ist die Bandlücke kleiner als in Isolatoren (Abbildung 1c), sodass Elektronen durch Zufuhr von Energie, beispielsweise in Form von Photonen, von dem Valenzband ins Leitungsband übergehen können. [10]



**Abb. 1** a) Leiter mit kombiniertem Valenz-Leitungs-Band, b) Leiter mit Überlappung von Valenz- und Leitungsband, c) Isolator, d) Halbleiter [10]

Da in den dreidimensional eingeschränkten Quantenpunkten vergleichsweise nur wenige Atome vorliegen, werden die Energieniveaus diskreter und die Abstände zwischen diesen ausgeweitet (Abbildung 2). Die Bandlücke der Quantenpunkte wird grösser und die Zugabe oder das Entfernen weniger Atome kann bereits ihre Grenzen verschieben, was es ermöglicht, die optischen Eigenschaften von Quantenpunkten über ihre Grösse zu manipulieren. (*bandgap engineering*) Dadurch können Quantenpunkte hergestellt werden, welche nach dem Anregen durch UV-Strahlung eine beliebige Wellenlänge des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums emittieren. [5]



**Abb. 2** Bandlückenenergie für verschiedene Quantenpunkt-Radien [7]

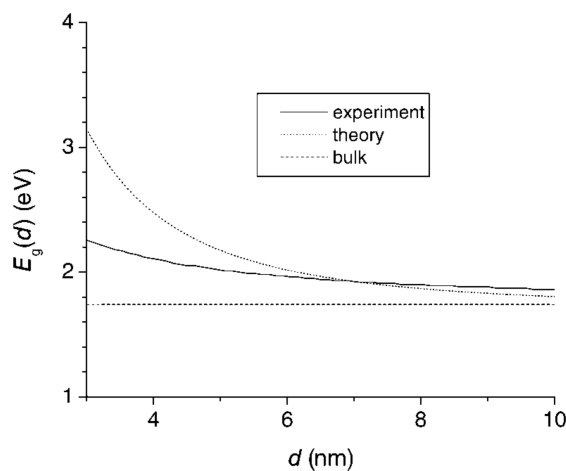


### 1.3 Brus-Gleichung

Die Bandlückenenergie von Quantenpunkten kann mit Hilfe der Brus-Gleichung (1.1) grob angenähert werden. Dafür wird das Exziton als Teilchen im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (engl. infinite potential well) betrachtet. Um das Verhalten des Exzitons in einem solchen System zu beschreiben, vereinfacht man es. Für die Annäherung wird angenommen, dass der Nanokristall sphärisch ist und einen Radius  $R$  besitzt, welcher die Potentialkasten-Länge darstellt. Das Innere des Nanokristalls wird als uniformes Medium ohne Punktladungen ausser dem angeregten Elektron und Loch vereinfacht.

$$E_{g(qd)} = E_{bulk} + \frac{\hbar^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2} \quad (1.1)$$

Der erste Term  $E_{bulk}$  steht für die Bandlücken-Energie des Bulk-Materials. Der zweite Term für die zusätzliche Energie aufgrund des Quanten-Confinements, welcher der Summe der Energie des Grundzustands des Elektrons mit Masse  $m_e^*$  und des Lochs mit Masse  $m_h^*$  im Potentialtopf entspricht, wobei  $\hbar$  dem Planck'schen Wirkungsquantum entspricht. (5.2). Der dritte Term steht für die Energie der Coulomb-Wechselwirkung, wobei  $e$  der Elementarladung,  $\epsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante und  $\epsilon_r$  der relativen Permittivität entspricht. Aus der Gleichung folgt  $E_{g(qd)} \propto \frac{1}{R^2}$ . Setzt man die entsprechenden Parameter ein, erhält man eine Funktion, welche sich mit grösser werdendem Quantenpunkt-Radius der Bandlückenenergie des Bulk-Halbleiters nähert, wodurch die charakteristische Kurve der Brus-Gleichung entsteht. In Abbildung 3 wird die Kurve der mit der Brus-Gleichung berechneten Bandlückenenergie (gestrichelte Linie) und diejenige der experimentell bestimmten Bandlückenenergie (durchgehende Linie) gezeigt. Die gestrichelte Linie senkrecht zur x-Achse zeigt die Bandlückenenergie des Bulk-Halbleiters. Verglichen mit den experimentell bestimmten Werten, kann man feststellen, dass die errechneten Energien für grosse Radien  $R$  gut übereinstimmen, für kleine Radien  $R$  divergieren die Funktionen jedoch signifikant. [11]

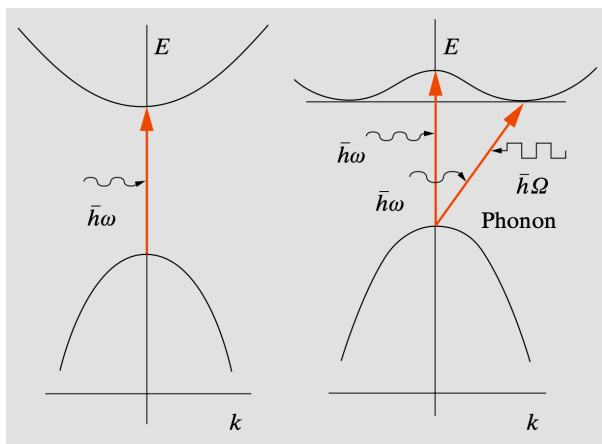


**Abb. 3** Exemplarischer Graph der Funktion der Bandlückenenergie  $E_g(d)$  in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. [12]

## 1.4 Optische Eigenschaften

Eine der Eigenschaften, welche Quantenpunkte für die Anwendung in der Photovoltaik und Elektronik interessant macht, ist die Photolumineszenz. Hierbei wird durch Absorption eines Photons, welches mindestens die Energie der Bandlücke besitzt, ein Elektron in das Leitungsband befördert, wobei eine Elektronenfehlstelle (Loch) im Valenzband zurück bleibt. Wird ein Elektron angeregt, verweilt es nicht lange im Leitungsband, sondern fällt wieder in einen energetisch günstigeren Zustand zurück. Bei der Rekombination des durch die Coulomb-Kraft gebundenen Elektron-Loch-Paars (Exziton) kann die überschüssige Energie in Form eines Photons abgegeben werden. (strahlende Rekombination)

Halbleiter können entweder direkte oder indirekte Bandübergänge aufweisen. In direkten Halbleitern erfolgt die Rekombination des Elektron-Loch-Paars ohne Impulsänderung durch Absorption oder Emission eines *Phonons*. Beispiele für direkte Halbleiter sind Galliumarsenid (GaAs) oder auch die in der Arbeit synthetisierten CsPbX<sub>3</sub> Nanokristalle. In indirekten Halbleitern ist für die Absorption zusätzlich eine Impulsänderung nötig, da der direkte Übergang energetisch ungünstig ist. Beispiele für indirekte Halbleiter sind Silizium und Germanium. (Abbildung 4) [13] Im Falle eines direkten Bandübergangs, liegt die Energie des emittierten Photons in der Grössenordnung der Bandlückenenergie. Quantenpunkte mit direkten Bandübergängen und grossen Bandlücken emittieren somit Photonen, welche eine hohe Energie besitzen. Da die Wellenlänge umgekehrt proportional zur Energie ist, führt das Verkleinern der Partikelgrösse und dadurch das Vergrössern der Bandlücke zu einer Blauverschiebung. (Siehe Abbildung 2)



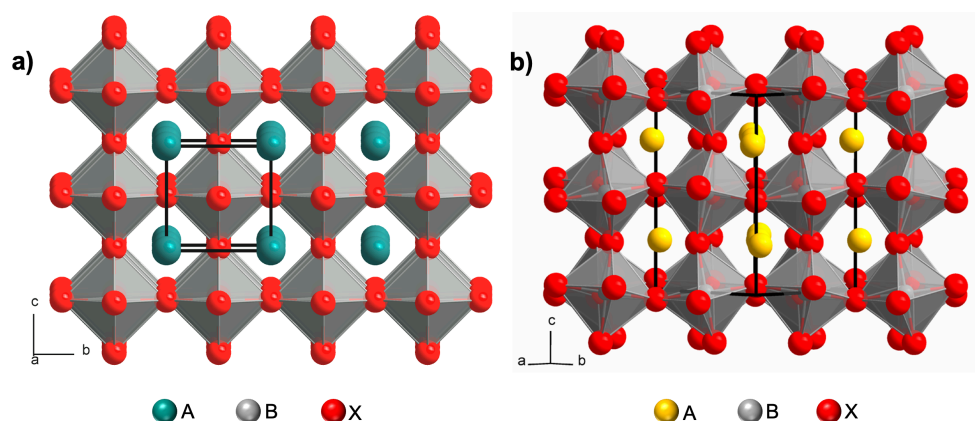
**Abb. 4** links: Der optische Übergang erfolgt bei direkten Bandübergängen ohne Impulsänderung. rechts: Beim indirekten Bandübergang muss das Elektron, um die geringste Energiedifferenz zu überwinden, eine Impulsänderung durch ein Phonon erfahren. [9]

Neben der strahlenden Rekombination gibt es auch nichtstrahlende Rekombination, wobei die Energie nicht an ein Photon sondern an ein Elektron, Loch (Auger-Rekombination) oder Phonon (Shockley-Read-Hall-Rekombination) abgegeben wird. Auslöser für Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH) können durch Verunreinigungen ausgelöste Defekte im Kristallgitter sein. Diese können zu Haftstellen oder Traps führen, welche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke besitzen und Elektronen oder Löcher abfangen können und deren strahlende Rekombination verhindern. Bei der Auger-Rekombination wird die Energie des angeregten Elektrons nicht in Form eines Photons frei, sondern als kinetische Energie an ein anderes Elektron im Leitungsband abgegeben.

Diese Energie wird dann an Phononen abgegeben. In optoelektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden sind nichtstrahlende Rekombinationsprozesse unerwünscht, da diese die Effizienz schmälern. [14]

## 1.5 Perowskit-Struktur und Defekttoleranz

Das Mineral Perowskit wurde erstmals vom Mineralogen Gustav Rose analysiert und nach dem Aristokraten und Mineraliensammler Graf Lew Aleksiejewicz Pierowski benannt. Ursprünglich war mit Perowskit ein Mineral mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{CaTiO}_3$  gemeint. Heute werden allerdings auch andere Minerale mit der typischen Perowskit-Struktur (Abbildung 5) unter dem Namen zusammengefasst. Diese Strukturen haben die chemische Formel  $\text{ABX}_3$ , wobei A und B Kationen verschiedener Grössen sind und X Anionen. Für das grössere Kation A werden häufig organische Moleküle wie Methylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ), Formamidinium ( $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$ ) oder auch anorganische Elemente wie Caesium ( $\text{Cs}^+$ ) verwendet. Für das kleinere Kation B werden meist Blei ( $\text{Pb}^{2+}$ ) oder Zinn ( $\text{Sn}^{2+}$ ) verwendet. Das Anion X ist hierbei ein Halogenid ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$ ). Perowskit-Strukturen kommen als kubische, tetragonale und orthorhombische Kristallsysteme vor, wobei das kubische System nicht sehr häufig ist.



**Abb. 5** Elementarzellen schwarz gekennzeichnet: a) idealisierte kubische Perowskit-Struktur,  $a=b=c$ , b) orthorhombische Perowskit-Struktur,  $a \neq b \neq c$ ,  $\text{CsPbX}_3$  A: Caesium, B: Blei, X: Halogen [15, 16]

In den  $\text{CsPbX}_3$  NCs bilden die Blei-Kationen zusammen mit sechs Halogen-Anionen einen Oktaeder. Umgeben von vier solchen Oktaedern, befindet sich dazwischen das Caesium-Kation mit der Koordinationszahl 12. Als Mass für die Ordnung des Kristalls führte der Geochemiker Victor Moritz Goldschmidt den Goldschmidt-Toleranzfaktor  $t$  (1.2) ein, welcher für Perowskite bei 0.8 - 1 liegt. Ein Toleranzfaktor von 1 steht für das idealisierte kubische System. Hierbei wird der verfügbare Raum optimal ausgenutzt. Wird der Toleranzfaktor kleiner, entstehen weniger symmetrische Kristallsysteme wie das tetragonale oder das orthorhombische Kristallsystem. [17, 18] Strukturen, die einen Toleranzfaktor nahe der Grenzen besitzen (z.B.  $\text{CsPbI}_3 \sim 0.8$ ), sind instabil und können die Phase bereits bei Raumtemperatur ändern. [19]

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.2)$$

Kristalle mit der Perowskit-Struktur weisen eine hohe Defekttoleranz auf. Das bedeutet, dass Defekte sich überwiegend im Valenz- oder Leitungsband befinden oder in der Nähe davon und nicht in der Bandlücken. Diese flachen Störstellen (engl. shallow traps) werden durch Fehlstellen im Kristallgitter ausgelöst und sind für die Leistung optoelektronischer Bauelemente weniger schädlich als tiefe Störstellen (engl. deep traps), welche innerhalb der Bandlücke liegen. Tiefe Störstellen können durch Zwischengitteratome (engl. interstitials) oder Substitutionsatome (engl. antisites) ausgelöst werden. Flache Störstellen besitzen eine geringe Bildungsenergie, weil diese in Form von *Schottky-Defekten*, wobei die Ladung des Kristalls neutral bleibt, vorkommen können. Tiefe Störstellen hingegen brauchen eine deutlich höhere Bildungsenergie und entstehen deshalb seltener in Kristallen mit der Perowskit-Struktur. Dadurch kann trotz hoher Konzentration solcher Defekte eine hohe PLQY erreicht werden. [20] Für Perowskit NCs erzeugen vor allem Oberflächendefekte höhere Raten der nicht-strahlenden Rekombination, da bei diesen verhältnismässig viel Oberfläche auf wenig Volumen kommt. Um diese Defekte zu passivieren, können nach der Synthese anorganische Salze oder stark bindende Liganden dazugegeben werden. Bei Perowskit Dünnschichten, welche in besonders effizienten Solarzellen eingebaut werden können, sind ausserdem Korngrenzen relevant. [21]

## 2 Materialien und Methoden

### 2.1 Verwendete Chemikalien

#### Blei(II)-halogenide und Mangan(II)-chlorid

Für die X-Anionen und B-Kationen in der Perowskit-Struktur wurden in dieser Arbeit verschiedene Blei(II)-halogenide und beim letzten Versuch Mangan(II)-chlorid verwendet. Die wichtigsten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tab. 2** Stoffeigenschaften [22]

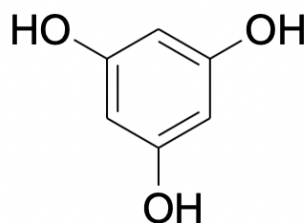
Substanz	Molare Masse (g/mol)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
PbCl <sub>2</sub>	278.1	5.98	501	951
PbBr <sub>2</sub>	367.0	6.69	371	892
PbI <sub>2</sub>	461.0	6.16	410	872
MnCl <sub>2</sub>	125.843	2.977	650	1190

#### Caesiumoleat

Das Caesiumoleat wurde als Caesium-Quelle für die grösseren A-Kationen in der Perowskit-Struktur verwendet.

#### Phloroglucin

Für die CQDs, wurde Phloroglucin (IUPAC:1,3,5-Trihydroxybenzol) als Kohlenstoff-Quelle verwendet. Die wichtigsten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Strukturformel wird in Abbildung 6 gezeigt.



**Phloroglucin**

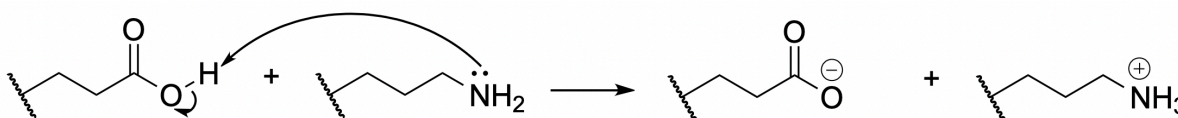
**Abb. 6** Strukturformel von Phloroglucin

**Tab. 3** Stoffeigenschaften [22]

Substanz	Molare Masse (g/mol)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	126.110	1.46	218.5	-

## Liganden

Um das Zusammenkleben der CsPbX<sub>3</sub> NCs zu verhindern wurden Ölsäure (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) und Oleylamin (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N) als Liganden verwendet. Durch Deprotonierung der Carboxy-Gruppe der Ölsäure und Protonierung der Amin-Gruppe des Oleylamins (Abbildung 7) entstehen Ionen, welche an der Oberfläche der NCs binden und diese in Form einer Hülle umschliessen. [23] Falls PbCl<sub>2</sub> verwendet wurde, wurde zusätzlich Trioctylphosphin (C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>P) dazugegeben. Die wichtigsten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 4 aufgelistet.

**Abb. 7** Säure-Base-Reaktion von Ölsäure und Oleylamin**Tab. 4** Stoffeigenschaften [24–26]

Substanz	Molare Masse (g/mol)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.46	0.89	13.4	360
C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N	267.50	0.813	21	364
C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> P	370.64	0.831	-	284-291

## Lösungsmittel

Bei den CsPbX<sub>3</sub> NCs wurden ausschliesslich unpolare Lösungsmittel verwendet. Um die Blei-halogenide zu lösen wurde Octadecen (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>) verwendet. Der nach dem Zentrifugieren entstandene Niederschlag wurde in Toluol (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) gelöst. Für die CQDs wurde Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) als polares Lösungsmittel verwendet. Die wichtigsten Stoffeigenschaften sind in Tabelle 5 aufgelistet.

**Tab. 5** Stoffeigenschaften [22]

Substanz	Molare Masse (g/mol)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	252.479	0.7891	17.5	179
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.139	0.8668	-94.95	110.63
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.068	0.7893	-114.14	78.29

## 2.2 Synthese-Techniken

### Hot-Injection Methode

Bei der Hot-Injection Methode werden monodisperse Nanokristalle mit kontrollierbaren Partikelgrößen gezüchtet. In kurzer Zeit wird eine grosse Anzahl homogener Keime gebildet, welche anschliessend kontrolliert wachsen können. Dabei wird ein organometallischer Stoff rasch in ein heisses Lösungsmittel, welches auch Liganden beinhaltet, injiziert. Die Liganden werden benötigt, damit die Nanokristalle nicht zusammenwachsen und unkontrolliert grösser werden. Als Liganden werden typischerweise Alkylphosphine, langkettige Carbonsäuren oder langkettige Amine verwendet. Setzt das Kristallwachstum ein, findet das Phänomen der Ostwald-Reifung statt. Hierbei wachsen grössere Partikel, da ihre Oberflächen-Energie geringer ist als diejenige von kleineren, welche bei dem Prozess schrumpfen.

Die Partikel wachsen anschliessend bis zur Sättigung, wobei die Konzentration sinkt. Durch Variieren der Reaktionstemperatur, der Konzentration der Liganden und der Reaktionszeit kann die Partikelgrösse der Nanokristalle beeinflusst werden. Bei Nanokristallen mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{CsPbX}_3$  dauert das Kristallwachstum nur 1-3 Sekunden, weswegen die Grösse schlecht über die Reaktionszeit kontrolliert werden kann. Variieren der Reaktionstemperatur oder des Bleihalogenids bieten sich hier eher an. Hohe Reaktionstemperaturen und Halogene mit einer hohen Atommasse führen zu grossen Partikelgrößen. [27–29]

### Solvothermale Methode

Bei der solvothermalen Methoden werden Edukte und Lösungsmittel in einem Autoklav unter hohen Temperaturen (zwischen 100 -120°C) und hohem Druck (zwischen 1 - 10000 atm) erhitzt. Wird Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, wird der Begriff „hydrothermal“ verwendet.

Da die Keimbildung über einen längeren Zeitraum erfolgt, werden durch die solvothermale Methode generell weniger monodisperse Quantenpunkte synthetisiert als mit der Hot-Injection Methode. Um eine höhere Monodispersität zu erreichen, können Edukte eingesetzt werden, welche nur ab gewissen Temperaturen reaktiv sind und bei tieferen weitestgehend inert. Dadurch soll wie bei der Hot-Injection Methode eine homogene Keimbildung erzielt werden. [27, 30]

## 2.3 Kristallstrukturaufklärung

### Pulver Röntgenbeugung

Die Verfahren der Röntgenbeugung dienen zur Strukturaufklärung kristalliner Stoffe. Diese Analyseverfahren nutzt aus, dass Wellen beim Aufeinandertreffen mit Atomen, welche einen Abstand in der Größenordnung der Wellenlänge haben, Beugung aufweisen. Da die Abstände der Atome in kristallinen Stoffen etwa  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) entsprechen, eignen sich hierfür Röntgenstrahlen. Nimmt man an, dass die Röntgenstrahlen an den Atomen elastisch gestreut werden und diese zum Emittieren kugelförmiger Streuwellen anregen, gelten folgende Bedingungen für das Entstehen von Interferenz: für konstruktive Interferenz muss der Einfallswinkel  $\theta$  so gewählt werden, dass der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht. Konstruktive Interferenz wird als Peak im Pulverbeugungsdiagramm sichtbar, wobei man den Einfallswinkel  $\theta$  auf der x-Achse ablesen kann. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung (2.1) kann daraus der Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  berechnet werden. Aus diesem können mit der Ebenenabstandsgleichung (2.2) die Gitterkonstanten für a) kubische und b) orthorhombische Kristalle  $a$  bzw.  $b$  und  $c$  ermittelt werden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Röntgenstrahl an der Netzebene reflektiert wird (Bragg-Reflexion). Die Gleichung setzt einen idealen Kristall und rein monochromatische Strahlung voraus.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1)$$

$$a) \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad b) \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

Der Term  $2d_{hkl}\sin\theta$  entspricht dem Gangunterschied (Abbildung 8). Die Beugungsordnung  $n$  ist immer eine ganzzahlige Zahl, sodass die Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt wird. Die Millerschen Indizes werden mit  $h$ ,  $k$  und  $l$  bezeichnet. [31] Da die Wellenlänge  $\lambda$  bei der Pulver-Röntgenbeugung konstant gehalten wird und nur der Einfallswinkel  $\theta$  variiert wird, können durch Kombination der Bragg-Gleichung und der Ebenenabstandsgleichung die Millerschen Indizes ermittelt werden.

Liest man die Winkel  $2\theta$  der Peaks aus dem Beugungsdiagramm ab und setzt diese in den Term  $\sin^2\theta_{hkl}$  ein, muss man die Werte zuerst normalisieren und von Brüchen befreien. Diese ganzzahligen Werte entsprechen jeweils  $h^2 + k^2 + l^2$ , wodurch man die Millerschen Indizes zuordnen kann. Exemplarisch wurden die Millerschen Indizes für ein kubisches Kristallsystem in Tabelle 6 aus dem Beugungsdiagramm der  $\text{CsPbBr}_3$  NCs (Abbildung 9) ermittelt sowie die Gitterkonstante  $a$  mit Hilfe der Gleichung 2.3 berechnet.

$$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \frac{\sin^2\theta_{hkl}}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.3)$$



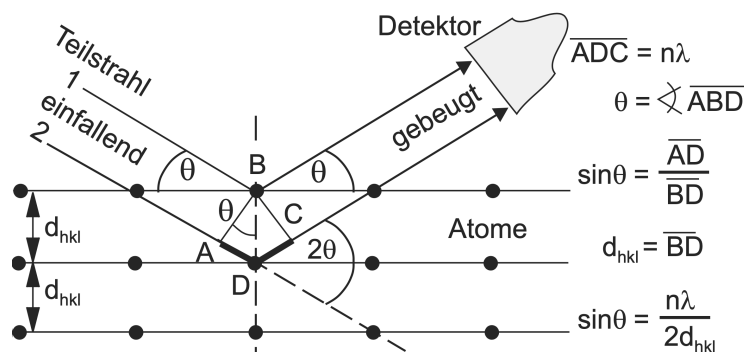


Abb. 8 Geometrische Beschreibung des Gangunterschieds [32]

Für die Messung wurde Cu  $K_{\alpha 1}$  Strahlung verwendet, welche eine Wellenlänge von 0.15405929(5) nm besitzt. [33] Stellt man die Gleichung 2.3 nach  $a$  um und setzt die Parameter ein, erhält man für die Gitterkonstante der CsPbBr<sub>3</sub> NCs eine Länge von 0.59 nm. Diese stimmt mit dem Wert in der wissenschaftlichen Literatur überein. [3] Für das orthorhombische Kristallsystem entspricht  $a$  0.83 nm,  $b$  1.18 nm und  $c$  0.82 nm. [34]

Die Millerschen Indizes in Abbildung 9 gelten nur für die kubische Variante der CsPbBr<sub>3</sub> NCs. Das Beugungsdiagramm zeigt allerdings orthorhombische CsPbBr<sub>3</sub> NCs, da es die für dieses Kristallsystem charakteristischen Peaks bei  $2\theta$  zwischen 23° und 29° aufweist. Dafür würden wiederum andere Millersche Indizes gelten. Die Peakposition der eingezeichneten Peaks wird dabei jedoch nicht verändert, weswegen man aus dem Diagramm trotzdem die Millerschen Indizes und die Gitterkonstante für kubische Kristalle berechnen kann. Für orthorhombische Kristalle ist das manuelle Bestimmen der Millerschen Indizes komplizierter, weswegen heutzutage meistens eine Software verwendet wird.

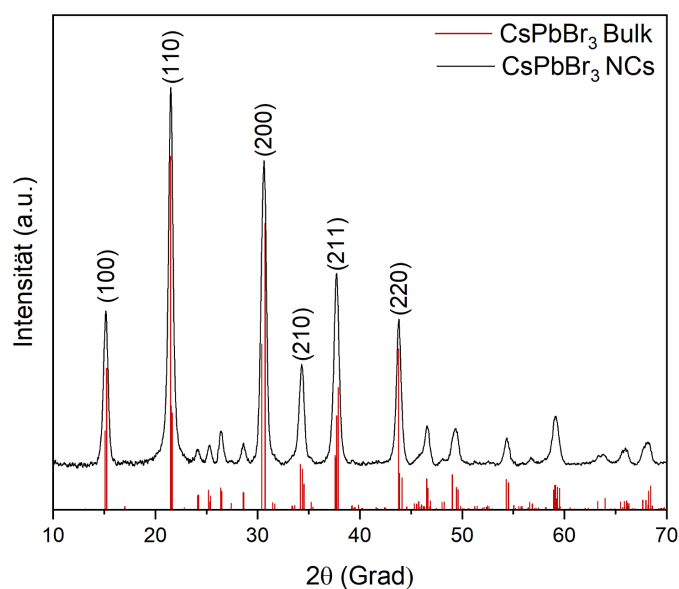
Des Weiteren lassen sich Informationen aus der Peakbreite gewinnen. Durch die Scherrer-Gleichung (2.4) für kristalline Partikel kann die Partikelgröße grob angenähert werden. Grosse Partikel erzeugen scharfe Peaks, weil hier der Strahl vom ganzen Kristall kohärent unter einem einzelnen Winkel gebeugt wird. Kleinere Partikel sind im realen Kristall zu einem höheren Grad mosaikartig angeordnet. Durch diese Anordnung kann der Strahl in verschiedene Winkel gebeugt werden, sodass der Peak breiter wird.

$$t = \frac{0.81\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.4)$$

In der Gleichung steht  $\lambda$  für die Wellenlänge, 0.81 entspricht dem Scherrer-Formfaktor für Würfel [35],  $\theta$  dem Einfallswinkel und  $t$  dem Durchmesser der Partikel.  $B$  steht für die Breite des Peaks bei der Hälfte der maximalen Intensität und wird in Bogenmass angegeben. [36] Die Werte der Partikeldurchmesser für das Beispiel in Abbildung 9 werden in Tabelle 6 aufgeführt. Der Durchschnitt der Partikeldurchmesser beträgt ca. 13 nm. Da die Scherrer-Gleichung lediglich zum groben Bestimmen der Grössenordnung, in der sich der Partikeldurchmesser befindet, gedacht ist, sind die Werte nicht sehr genau. Zur exakteren Bestimmung können Aufnahmen aus einem Elektronenmikroskop analysiert werden, auf denen der Partikeldurchmesser zugeordnet werden kann.

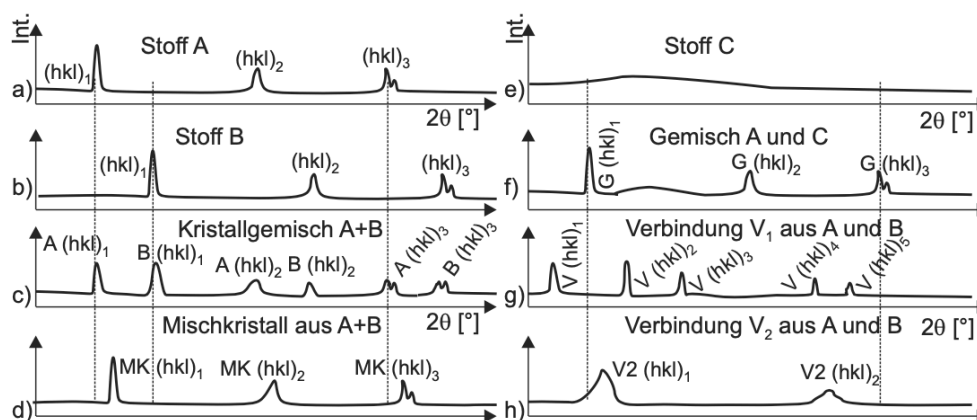
**Tab. 6** Werte zur Berechnung der Millerschen Indizes und Partikeldurchmesser, Millersche Indizes eines orthorhombischen Kristallsystems <sup>a</sup>[37]

$2\theta$	$\sin^2\theta$	norm.	$(hkl)_{kub}$	$(hkl)_{orth}^a$	$B$	$t$ in nm
15.08	0.0172	1	(1 0 0)	(1 0 1)	0.5245	13.75
21.44	0.0347	2	(1 1 0)	(1 2 1)	0.566	12.85
30.54	0.0695	4	(2 0 0)	(2 0 2)	0.60135	12.32
34.24	0.0866	5	(2 1 0)	(3 2 1)	0.57972	12.91
37.65	0.1040	6	(2 1 1)	(1 2 3)	0.59902	12.61
43.75	0.1390	8	(2 2 0)	(2 4 2)	0.54978	14.01

**Abb. 9** Pulverbeugungsdiagramm der CsPbBr<sub>3</sub> NCs (schwarz) mit Millerschen Indizes und Referenzmuster des Bulk-Materials (rot)

Neben der quantitativen Bestimmung der Gitterparameter kann eine qualitative Phasenanalyse vorgenommen werden. Dabei wird bestimmt, ob es sich um ein reines Element, einen Mischkristall (homogene kristalline Mischung) oder eine chemische Verbindung handelt. Die Form der Peaks kann Auskunft darüber geben, ob ein amorpher oder kristalliner Stoff vorliegt. Der Kristallinitätsgrad lässt sich an der Form der Peaks abschätzen: kristalline Stoffe können an scharfen, definierten Peaks erkannt werden (10a und b), amorphe an breiten, über mehrere Grade verlaufende Hügel (Glashügel) (10e). Liegt eine Unmischbarkeit der Kristalle vor, bleiben die Peaks der Einzelkomponenten erhalten (10c). Mischkristalle weisen auf dem Pulverbeugungsdiagramm gleich viele Peaks auf wie ihre Einzelkomponenten (10d). Diese liegen allerdings verschoben zwischen den ursprünglichen Peaks. Mischt man eine amorphe Phase mit einer kristallinen, erscheinen im Pulverbeugungsdiagramm die Peaks der kristallinen Phase.

Diese werden durch den Glashügel der amorphen Phase leicht nach oben verschoben (10f). Verbinden sich zwei kristalline Stoffe zu einer neuen Verbindung, kann die Anzahl und Lage der Peaks völlig verändert sein (10g und h). [32]



**Abb. 10** Pulverbeugungsdiagramme für a, b) reines Element, c) Kristallgemisch, d) Mischkristall, e) amorpher Stoff, f) Gemisch aus Stoff A und amorphem Stoff C, g) und h) Verbindungen aus A und B [32]

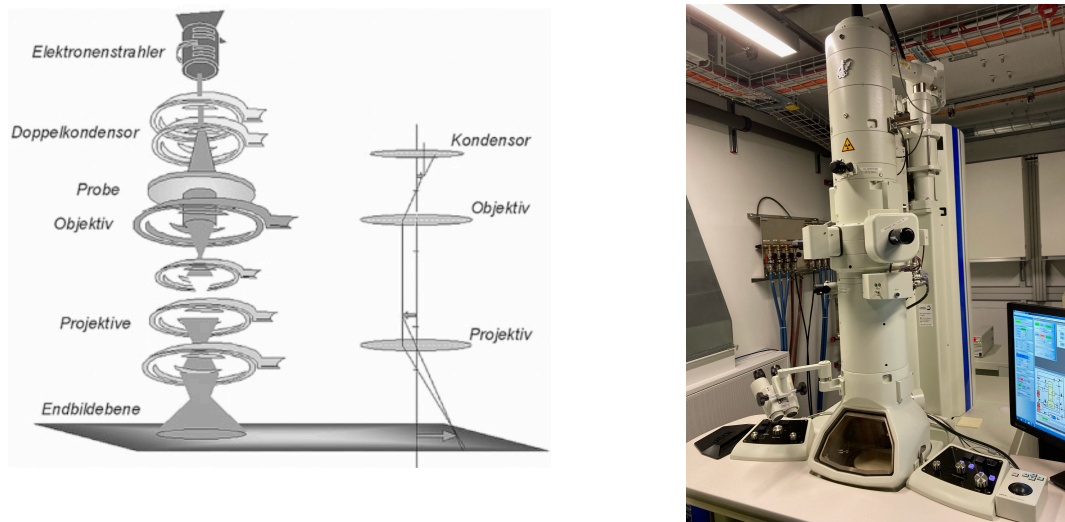
Da das Beugungsdiagramm jeder Substanz einzigartig ist, kann die Analysemethode zur Stoffidentifizierung verwendet werden. Aus der Anzahl und Position der Peaks können kristalline Stoffe einem der 14 Bravaisgitter und einer der 230 Raumgruppen zugeordnet werden. Zur Identifikation kann eine kristallographische Datenbank konsultiert werden oder eine Software verwendet werden. Die letztere Methode ist allerdings nicht immer zuverlässig. Verglichen mit dem Referenzmuster, kann man somit sagen, dass es sich bei der Probe um reines  $\text{CsPbBr}_3$  in der Raumgruppe  $\text{Pnma}$  handelt.

### Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Basierend auf dem Wellencharakter von Elektronen können Elektronenmikroskope konstruiert werden, welche Nano- und Mikrostrukturen stark vergrößert abbilden.

Um den Elektronenstrahl zu erzeugen wird typischerweise aufgrund seiner niedrigen Austrittsarbeit ein Lanthanhexaborid-Draht als Kathode verwendet. Dieser kann in Vakuum beim Anlegen einer Heizspannung Elektronen emittieren (glühelektrischer Effekt). Diese Elektronen werden anschliessend durch Hochspannung (ca. 60 - 300 kV) zur Anode beschleunigt. Da Elektronen eine negative Ladung besitzen und sich in Bewegung befinden, erfahren die Elektronen beim Anlegen eines magnetischen Felds eine Lorentzkraft. Dadurch lässt sich der Elektronenstrahl, ähnlich wie Licht, bündeln und auf die sich in der Halterung befindlichen Probe fokussieren. In einem TEM geschieht das mit Hilfe von Kondensoren aus magnetischen Elektronenlinsen. Der Teil oberhalb von der Probe wird Beleuchtungssystem genannt. Darunter liegt das Abbildungssystem, welches aus mindestens drei Linsen besteht. Diese erzeugen ein vergrößertes Bild. Um das Bild sichtbar zu machen werden mit fluoreszierendem Material beschichtete Platten verwendet.

Diese emittieren nach der Anregung durch den Elektronenstrahl elektromagnetische Strahlung im grünen Bereich (ca. 550 nm), auf welche das menschliche Auge und Kamerasysteme besonders empfindlich reagieren. Das Bild wird anschliessend in Form eines Schwarz-Weiss-Bildes mit  $10^3$ - $10^6$ -facher Vergrösserung mit Hilfe eines photographischen Films und einer CCD-Kamera aufgenommen und abgebildet.



**Abb. 11** Transmissionselektronenmikroskop, links: Aufbau, Strahlengang und Vergleich zum Lichtmikroskop [38] rechts: JEOL JEM-1400 Plus 120kV

Der Aufbau sowie der Strahlengang des TEMs im Vergleich zum Lichtmikroskop werden in Abbildung 11 (links) gezeigt. In Abbildung 11 (rechts) ist das in dieser Arbeit verwendete TEM JEOL JEM-1400 Plus 120kV der ETH Zürich abgebildet.

Wie die Röntgenstrahlen, werden Elektronen von den Atomen in Kristallen gebeugt. Im Falle eines TEMs durchdringen alle Elektronen die Probe und werden dabei unterschiedlich stark gestreut, wodurch auf dem Bild Kontraste erzeugt werden. Auch hier gilt die Bragg-Gleichung (2.1), wobei diese mit der Kleinwinkelnäherung vereinfacht werden kann. Da die De-Broglie-Wellenlänge von Elektronen, welche mit solch hohen Spannungen beschleunigt wurden, um einiges kleiner ist als die Atomabstände, sind auch die Bragg-Winkel klein. Im Hellfeld-Bild erscheinen Ebenen im Kristall, welche die Bragg-Gleichung erfüllen auf dem Bild dunkler, solche die sie nicht erfüllen heller. Stellen, an denen die Schichtdicke der Probe höher ist, sich Atome mit einer hohen Ordnungszahl befinden oder eine höhere Dichte vorhanden ist, erscheinen ebenfalls dunkler auf dem Bild. [39] Durch die Aufnahmen des TEMs lässt sich die Morphologie und Partikelgrösse einer Substanz bestimmen. Ausserdem kann man Flächendefekte, Liniendefekte und Cluster von Punktdefekten an Änderungen im Kontrast erkennen, da diese das Gitter deformieren können. [40]

## 2.4 Optische Charakterisierung

### UV/VIS-, Photolumineszenz-Spektroskopie und Tauc-Plot

Bei der optischen Charakterisierung wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, wobei die Wellenlänge vom UV-Bereich bis in den von Auge sichtbaren Bereich (ca. 300 bis 800 nm) variiert wird. Erreicht die Strahlung eine Energie, welche die Resonanz-Bedingung  $\Delta E = h\nu$  erfüllt, kann sie von einem Elektron absorbiert werden. Dieses wird dann von dem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Die Strahlung, die wieder aus der Probe austritt, wird von dem Detektor des UV/VIS-Spektrometers registriert, woraus das Absorptionsspektrum der Probe geplottet werden kann. Als x-Achse wird hierbei die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung in nm genommen, als y-Achse die Intensität der Absorption in a.u..

Quantenpunkten weisen ein breites Absorptionsspektrum auf, wobei Wellenlängen, welche kleiner als diejenige des Emissionspeaks sind, absorbiert werden. Das ermöglicht das Emittieren von relativ monochromatischem Licht jeglicher Wellenlängen des sichtbaren Spektrums. [13]

Aus dem Absorptionsspektrum von Halbleitern kann über die Absorptionskante eine Abschätzung der Bandlücken-Energie vorgenommen werden. Die Absorptionskante kennzeichnet hierbei die Energie, welche ein Photon mindestens haben muss, um ein Elektron im Valenzband in das Leitungsband zu befördern. [41]

Genauer kann die Bandlücken-Energie durch Anwenden des Tauc-Plots angenähert werden. Dafür wird auf der x-Achse die Energie in eV geplottet, auf der y-Achse der Term  $(\alpha h\nu)^{1/\gamma}$ . Hierbei entspricht  $\alpha$  dem Absorptionskoeffizienten,  $h\nu$  der Energie des Photons,  $\gamma$  einem von der Art des optischen Übergangs abhängigen Faktor. Für erlaubte direkte Übergänge wird für den Faktor  $\gamma$  1/2 verwendet, für erlaubte indirekte 2. An die Absorptionskante wird dann eine Tangente angelegt, welche beim Schnittpunkt mit der x-Achse die Bandlückenenergie anzeigt. [42] Die Wellenlänge kann mit der Gleichung 2.5 in Energie umgewandelt werden:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \quad (2.5)$$

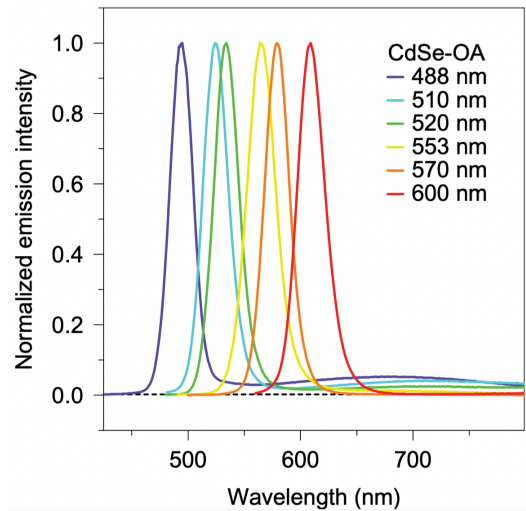
Mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (2.6) wird der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  berechnet, wobei die Absorption<sup>1</sup>  $A = \log_{10}(\frac{I_0}{I})$  entspricht mit  $I_0$  als Strahlungsintensität vor dem Durchgang und  $I$  als Strahlungsintensität nach dem Durchgang.  $L$  entspricht der Schichtdicke einer Standardküvette (1 cm).

$$\alpha = \frac{A}{L \cdot \log_{10}(e)} \approx \frac{A}{1 \text{ cm}} \cdot 2.303 \quad (2.6)$$

---

<sup>1</sup>Kann aus den Messungen des UV/VIS-Spektrometers übernommen werden.

Neben der Absorption kann die Photolumineszenz-Emission mit einem Photolumineszenz-Photometer gemessen werden. Die Achsenbeschriftungen bleiben hierbei gleich, nur wird nun die Intensität der Emission gemessen und nicht diejenige der Absorption. Die Photolumineszenz-Spektren von monodispersen Quantenpunkten werden durch schmale und spiegelsymmetrische Emissionspeaks charakterisiert (Abbildung 12).



**Abb. 12** PL-Spektrum von in Toluol gelösten CdSe-Quantenpunkten mit Ölsäure als Liganden. Die Partikelgröße nimmt von links nach rechts zu. Kleine Partikel weisen wegen dem verstärkten Quanten-Confinement eine Blauverschiebung auf. [43]

### Photolumineszenz-Quantenausbeute

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute  $\phi_{pl}$  (PLQY) ist eine für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen relevante Grösse, die den Anteil  $n_{pl}$  an absorbierten Photonen  $n_{abs}$ , welche durch Photolumineszenz wieder abgegeben werden, angibt. Sie kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\phi_{pl} = \frac{n_{pl}}{n_{abs}} \quad (2.7)$$

Für die PLQY kann nun ein Wert zwischen 1 und 0 herauskommen, wobei gute Fluorophore eine PLQY nahe bei 1 aufweisen, schlechte Fluorophore nahe bei 0. Materialien mit einer hohen PLQY haben intensive Emissionen und somit eine hohe Effizienz bei der Anwendung in optoelektronischen Geräten zur Folge. [41]

# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Synthese der $\text{CsPbX}_3$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Nanokristalle

Octadecen (5 ml/15.625 mmol), Ölsäure (0.5 ml/1.584 mmol), Oleylamin (0.5 ml/1.520 mmol) und Blei(II)-halogenid (0.188 mmol) wurden zusammen mit einem Magnetrührer in einen 25ml Dreihals-Rundkolben gegeben. Der Rundkolben wurde an die Schlenkline angeschlossen. Der Inhalt des Rundkolbens wurde durch einen Heizmantel auf 180°C erhitzt. 0.5 molare Caesiumoleat-Lösung (0.125 ml/0.063 mmol) wurde auf einer Heizplatte erhitzt, bis sie flüssig war und sich alles gelöst hatte. Unter Stickstoff wurde die Caesiumoleat-Lösung mit einer Spritze in den Rundhalskolben injiziert. Das Gemisch wurde zum Abkühlen in ein Eisbad gestellt. 7.5 ml des Gemischs wurden mit Ethylacetat (7.5 ml/76.783 mmol) vermischt, in ein Zentrifugenröhrchen transferiert und in die Zentrifuge gegeben. Die übrige Flüssigkeit wurde entsorgt. Der Feststoff, der sich abgesetzt hatte, wurde mit Toluol (4 ml/37.551 mmol) gemischt und nochmals zentrifugiert. Für den ersten Versuch wurde ausschliesslich Blei(II)-bromid (0.069 g/0.188 mol) verwendet. Für den zweiten Versuch wurden Blei(II)-chlorid (0.021 g/0.075 mmol) und Blei(II)-bromid (0.041 g/0.113 mmol) im Verhältnis von 40 zu 60 gemischt. Für den dritten und vierten Versuch wurden Blei(II)-iodid (0.035 g/0.075 mmol bzw. 0.069 g/0.150 mmol) und Blei(II)-bromid (0.041 g/0.113 mmol bzw. 0.014/0.038 mmol) im Verhältnis von 40 zu 60 bzw. 80 zu 20 gemischt. Im fünften Versuch wurden Mangan(II)-chlorid (0.024 g/0.188 mmol) und Blei(II)-bromid (0.069 g/0.188 mmol) im Verhältnis 50 zu 50 gemischt. Die orangen  $\text{CsPbX}_3$  NCs wurden durch Mischen der roten und gelben NCs hergestellt. Dafür wurden einige Tropfen der beiden anderen Proben in ein mit Toluol befülltes Kulturröhrchen gegeben. Bei den Versuchen, in denen Chlorsalze verwendet wurden, wurde wegen der schwereren Löslichkeit Trioctylphosphin (0.5 ml/1.121 mmol) dazugegeben.

**Tab. 7** Verhältnis und Mengenangabe der Halogenide

Probe	Summenformel	Halogenide
1	$\text{CsPbBr}_3$	$\text{PbBr}_2$ 0.069 g
2	$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.4}/\text{Br}_{0.6})_3$	$\text{PbBr}_2$ 0.041 g und $\text{PbCl}_2$ 0.021 g
3	$\text{CsPb}(\text{Br}_{0.6}/\text{I}_{0.4})_3$	$\text{PbBr}_2$ 0.041 g und $\text{PbI}_2$ 0.035 g
4	$\text{CsPb}(\text{Br}_{0.2}/\text{I}_{0.8})_3$	$\text{PbBr}_2$ 0.014 g und $\text{PbI}_2$ 0.069 g
5	$\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.5}/\text{Br}_{0.5})_3:\text{Mn}$	$\text{PbBr}_2$ 0.069 g und $\text{MnCl}_2$ 0.024 g
6	$\text{CsPb}(\text{Br}_x/\text{I}_{1-x})_3$	Mischung aus Probe 3 und 4

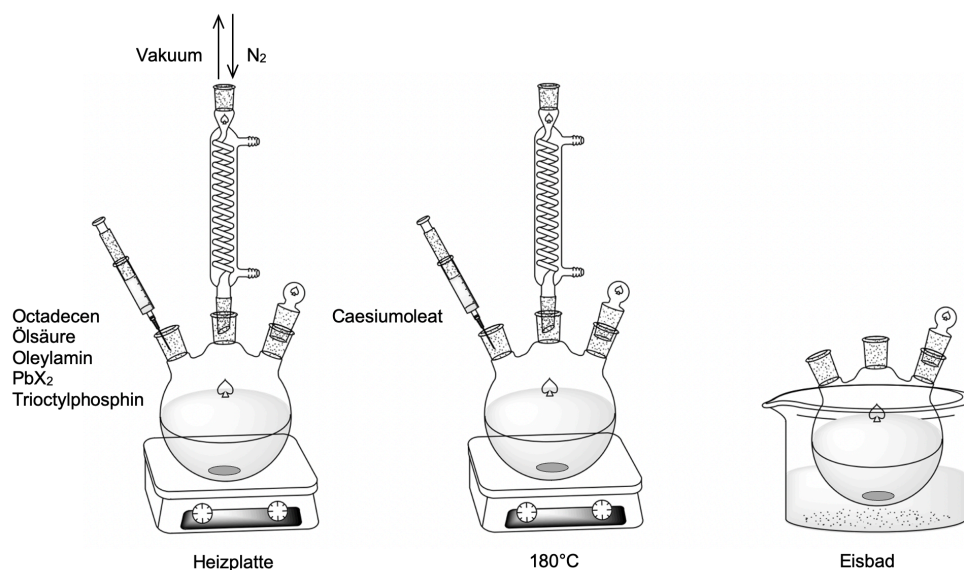
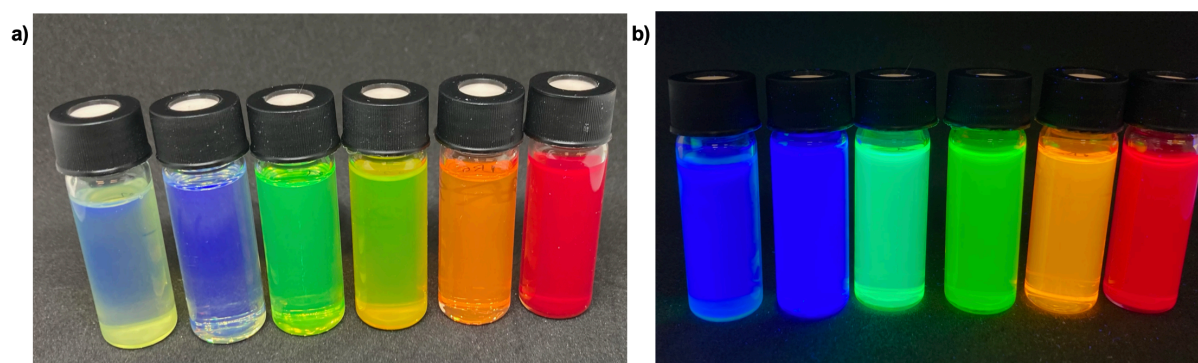


Abb. 13 Vereinfachter Aufbau des Experiments

Abb. 14 Links nach rechts:  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.5}/\text{Br}_{0.5})_3:\text{Mn}$ ,  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.4}/\text{Br}_{0.6})_3$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.6}/\text{I}_{0.4})_3$ ,  $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ ,  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.2}/\text{I}_{0.8})_3$  a) bei Tageslicht, b) unter UV-Licht**Reproduziert gemäss Synthesanleitung:**

L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, und M.V. Kovalenko, *Nano Letters* **15**, 3692 (2015).

**3.2 Synthese der CQDs aus Phloroglucin**

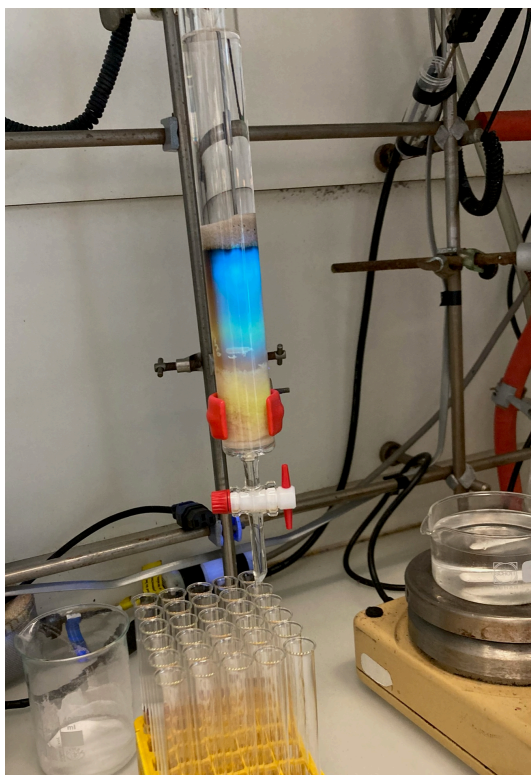
Phloroglucin (0.509 g/3.237 mmol) und Ethanol (10 ml/171.265 mmol) wurden in einen Autoklaven gegeben und für 24h bei 180°C erhitzt. Das Produkt wurde mit einer Dünnschichtchromatographie untersucht und zeigte eine Aufspaltung in mehrere Komponenten auf, weswegen die Probe zusätzlich mit einer Säulenchromatographie gereinigt wurde. Dafür wurde als stationäre Phase Kieselgel und dazu der Inhalt des Autoklaven in den Säulenchromatographen gegeben. Um das Aufwirbeln der Oberfläche zu verhindern,



wurde darüber Sand aufgeschüttet. Als Eluat wurde eine Mischung aus Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 7:1 verwendet. Das Eluat wurde dynamisch polarer gemacht und schrittweise zu einem Verhältnis von 2:1 gemischt. Die aus dem Säulenchromatographen austretende Flüssigkeit wurde in Röhrchen aufgefangen, welche nachdem sie bis zur Hälfte gefüllt waren, ausgewechselt wurden. Die Säule wurde solange laufen gelassen, bis die blauen Kohlenstoff-Quantenpunkte in die Röhrchen gelangten. Um das Eluat zu verdampfen, wurden die Röhrchen, die Quantenpunkte derselben Grösse beinhalten, in einen Verdampferkolben gegeben und an den Rotationsverdampfer angeschlossen. Das Eluat verdampfte, kühlte sich am Kühler mit Vakuumananschluss ab und tropfte in einen Auffangkolben. Dadurch blieben die praktisch trockenen Quantenpunkte übrig, welche anschliessend in Ethanol gelöst wurden.

**Reproduziert gemäss Syntheseanleitung:**

Yuan, F., Yuan, T., Sui, L. et al, Nature Communications **9**, 2249 (2018)



**Abb. 15** Aufbau der Säulenchromatographie, polare Bestandteile haften stärker an der stationären Phase und benötigen mehr Zeit um herunterzufließen



**Abb. 16** Proben der Kohlenstoff-Quantenpunkte unter UV-Licht, links nach rechts: YCQD, GCQD, BCQD, CQD ungereinigt

## 3.3 Charakterisierung

### UV/VIS-Spektroskopie

Wenige Tropfen des Produkts wurden in eine mit Toluol gefüllte Küvette gegeben. Eine Küvette wurde nur mit Toluol bzw. Ethanol gefüllt, um den Referenzwert zu messen. Die Absorptionsintensität von Wellenlängen von 300-800 nm wurden durch den Jasco V670 Spektrophotometer vermessen.

### Photolumineszenz-Spektroskopie

Für die Photolumineszenz-Messungen konnten die Küvetten aus dem UV/VIS-Spektrometer übernommen werden. Die PL-Intensität wurde mit dem Fluorolog iHR 320 Horiba Jobin Yvon Spektrofluorimeter gemessen.

### Photolumineszenz-Quantenausbeute

Die in Toluol verdünnten Nanokristalle wurden in für den Spektrometer vorgesehene Röhrchen gegeben. Die PLQY wurde mit dem Quantaaurus-QY Plus UV-NIR absolute PL quantum yield Spektrometer bestimmt.

### Röntgenbeugung der $\text{CsPbX}_3$ NCs (X = Cl, Br, I)

Der Feststoff, der sich nach dem Zentrifugieren am Boden des Zentrifugenröhrchens ablagerte, wurde mit einem Spatel entnommen und auf Klebeband verteilt. Ein weiterer Streifen Klebeband wurde über den Feststoff geklebt. Die Probe wurde mit dem STOE STADI P Diffraktometer vermessen.

### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die in Toluol verdünnten Nanokristalle wurden mit einer Pipette auf ein dünnes durchlöcheres Kupferplättchen getropft. Die Proben wurden in die Probenebene des Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt und in verschiedenen Vergrößerungen fotografiert.

# 4 Resultate und Diskussion

## Synthese

Mit der Hot-Injection-Methode konnten Nanokristalle mit der Zusammensetzung  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) synthetisiert werden. Die Wellenlänge der PL-Emission konnte durch Variieren der Halogenide über das gesamte sichtbare elektromagnetische Spektrum verändert werden. Durch Mischen zweier Proben, können NCs hergestellt werden, welche nach Anregung durch UV-Licht die Mischfarbe emittieren. So konnte aus den gelben und roten NCs eine orange emittierende Probe gemischt werden, ohne dass diese separat synthetisiert werden musste. Dieses Phänomen ist durch einen Anionen-Austausch zwischen den NCs, welcher bereits bei Raumtemperatur auftritt, zu erklären. Somit kann die Bandlücken-Energie auch nach Abkühlen der Probe noch verändert werden. Der Anionen-Austausch hat jedoch eine Photolumineszenzminderung zur Folge und verringert somit die PLQY. Eine ausführlichere Erklärung der Dynamik kann in Quelle [44] gefunden werden. Bei der fünften Probe wurde durch Verwenden von  $\text{MnCl}_2$  versucht, Mangan in das Kristallgitter einzubauen, um die Bandlücken-Energie zu verändern. Auf den PL-Spektren wird sichtbar, dass der Peak der mit Mangan behandelten Probe nur leicht hin zu kürzeren Wellenlängen verschoben wurde. Vermutlich kann diese Beobachtung jedoch darauf zurückgeführt werden, dass bei diesem Versuch ebenfalls mehr  $\text{Cl}^-$  verwendet wurde.

Mit der solvothermalen Methode wurden Kohlenstoff-Quantenpunkte (CQDs) synthetisiert. Untersuchungen durch Dünnschichtchromatographie zeigten, dass die CQDs in verschiedenen Größen vorlagen und sich noch weitere Stoffe im Produkt befanden. Die Polydispersität der Probe ist vermutlich auf die Synthese-Methode zurückzuführen, da die Keimbildung bei der solvothermalen Methode meistens nicht homogen ist. Deswegen musste anders als bei den  $\text{CsPbX}_3$  NCs noch eine Reinigung durch einen Säulenchromatographen vorgenommen werden. Zusätzlich zu den ursprünglich geplanten grünen CQDs konnten aus dem Produkt gelbe und blaue CQDs gefiltert werden. Zudem konnte festgestellt werden, dass kleinere CQDs eine höhere Polarität als grössere aufweisen müssen, da diese stärker an der stationären Phase gebunden waren. Eine mögliche Erklärung dafür ist das Verhältnis der Hydroxy-Gruppen und aromatischen Ringe, welches sich beim Wachstum der Quantenpunkte verändert. [45]

## Kristallstrukturaufklärung

Die Röntgenbeugungsmuster der  $\text{CsPbX}_3$  NCs (Abbildung 17) weisen wie zu erwarten breitere Peaks auf, da die Partikel mosaikartig angeordnet sind (Siehe Abbildung 18) und in der Realität vom Idealkristall abweichen. Beim Vergleich mit dem Referenzmuster des  $\text{CsPbBr}_3$  Bulk-Materials, fällt auf, dass drei der vier Proben alle Peaks aufweisen.

Die „ $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.2}/\text{I}_{0.8})_3$ “ NCs weisen zusätzliche Peaks auf d.h., dass es sich hierbei um einen anderen Stoff handelt.

Zudem lässt sich feststellen, dass das Hinzugeben von Halogenen mit einer höheren Atommasse als Brom zu einer Verschiebung der Peaks zu kleineren Winkeln  $\theta$  führt. Für Halogene mit kleinere Atommassen wird eine Verschiebung zu grösseren Winkeln  $\theta$  sichtbar.

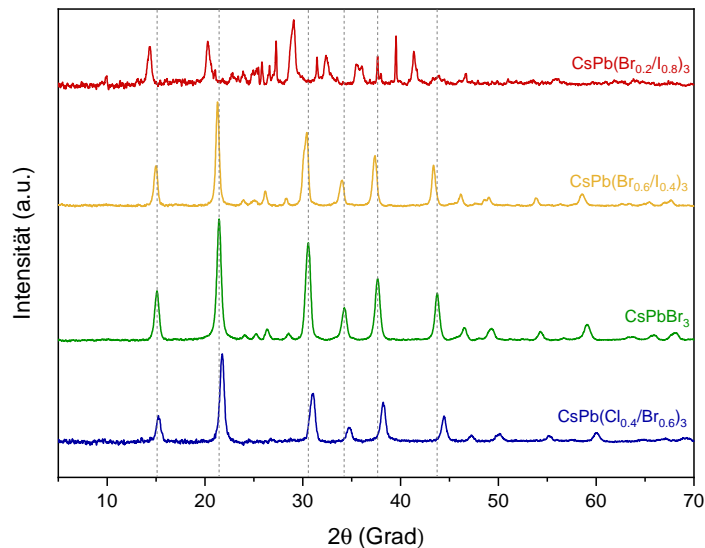


Abb. 17 Pulverbeugungsdiagramm der CsPbX<sub>3</sub> NCs

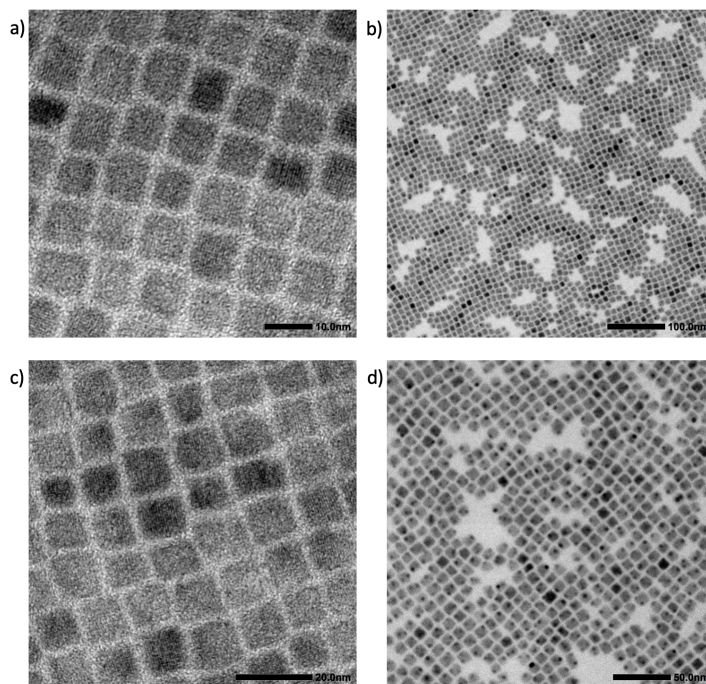
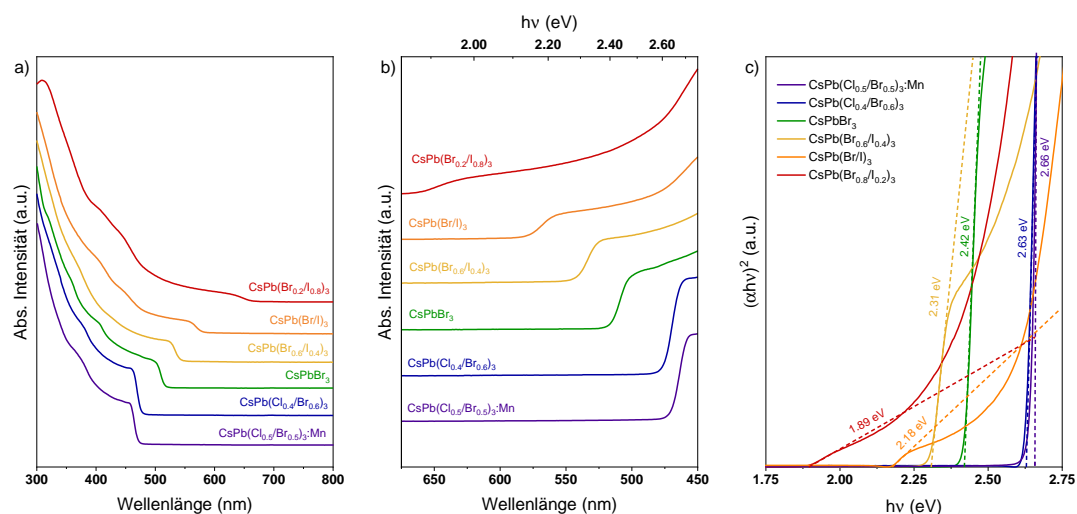


Abb. 18 TEM Bilder der CsPbX<sub>3</sub> NCs a) CsPbBr<sub>3</sub> Vergrößerung 500k, b) CsPbBr<sub>3</sub>, Vergrößerung 60k, c) CsPb(Br<sub>0.2</sub>/I<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>, Vergrößerung 400k, d) CsPb(Cl<sub>0.5</sub>/Br<sub>0.5</sub>)<sub>3</sub>:Mn, Vergrößerung 120k

Die TEM-Aufnahmen zeigen monodisperse Nanokristalle mit Partikeldurchmessern von ca. 10 nm. Dieser Wert ist etwas kleiner als der im Abschnitt über die Pulver-Röntgenbeugung mit der Scherrer-Gleichung berechnete. Zudem wird eine würfelartige Morphologie sichtbar. In der stärksten Vergrößerung (500k) sind einzelne Atome zu erkennen. Die dunklen Stellen können auf das Erfüllen der Bragg-Bedingungen oder dadurch, dass Atome mit hohen Atommassen (z.B. Blei) stärker mit dem Elektronenstrahl interagieren, zurückgeführt werden. Diese Vergrößerung konnte allerdings nur bei  $\text{CsPbBr}_3$  und  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.2}/\text{I}_{0.8})_3$  erreicht werden, da die Nanokristalle temperaturempfindlich sind und dadurch anfangen sich zu zersetzen. Diesem Problem könnte man mit einer Stickstoff- oder Heliumkühlung entgegenwirken, um stärker vergrösserte Aufnahmen machen zu können.

## Optische Charakterisierung

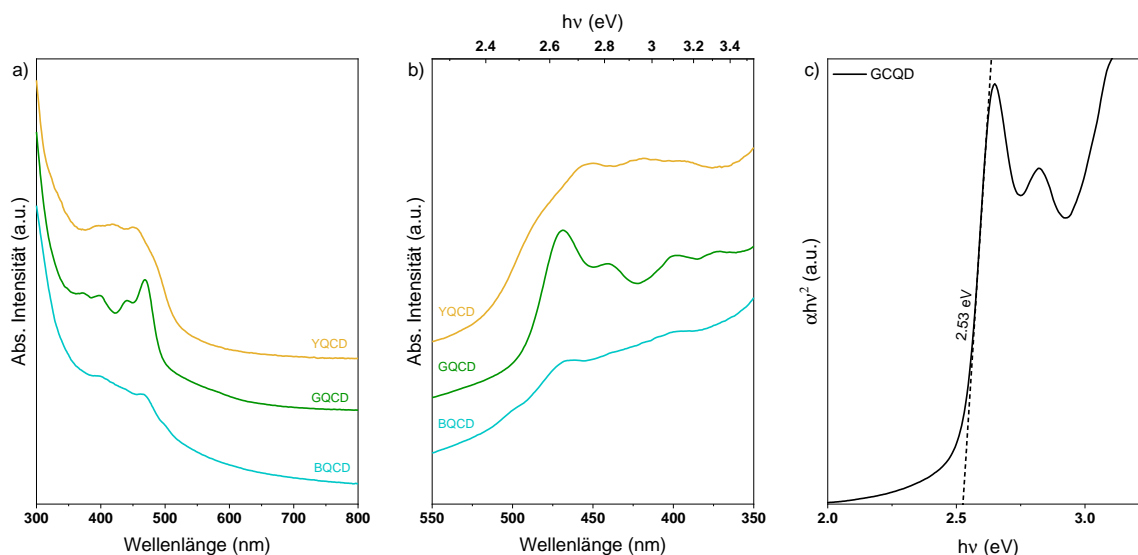
Die UV/VIS Spektren der  $\text{CsPbX}_3$  NCs zeigen Absorptionskanten bei Wellenlängen zwischen ca. 475 und 650 nm, was umgerechnet mit der Einstein-Gleichung ( $E = \frac{hc}{\lambda}$ ) einer Photonen-Energie von ca. 1.9 - 2.6 eV entspricht. Da die Absorptionskante optische Übergänge kennzeichnet, kann über sie annähernd die Bandlücken-Energie abgelesen werden. Diese wird durch kleine Partikelgrößen oder Zugabe von Halogenen mit kleinen Atommassen grösser. So wurde bei den  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.5}/\text{Br}_{0.5})_3:\text{Mn}$  NCs die grösste, bei den  $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.2}/\text{I}_{0.8})_3$  NCs die kleinste Bandlücken-Energie gemessen. Neben den Absorptionskanten zeigen die Nanokristalle zusätzlich eine hohe Absorption im UV-Bereich. Mit der Tauc-Plot Methode wurden die Bandlückenenergien genauer bestimmt. Für den Faktor  $\gamma$  wurde 1/2 genommen, worauf ab einer bestimmten Energie ein steiler linearer Anstieg sichtbar wurde. Somit handelt es sich bei den synthetisierten Proben um direkte Halbleiter. (Abbildung 19 c) Die NCs mit grossen Bandlücken-Energien haben steilere Absorptionskanten, während diejenigen mit einer kleinen Bandlücken-Energie einen weniger steilen linearen Anstieg aufweisen. Die Bandlücken-Energien der Proben werden in Tabelle 8 aufgeführt.



**Abb. 19** a) Normalisiertes UV/VIS Spektrum der  $\text{CsPbX}_3$  NCs, b) vergrösserter Ausschnitt der Absorptionskante mit Energie-Achse, c) Tauc-Plot für direkte Bandlücken

Auf dem UV/VIS-Spektrum der CQDs fallen mehrere Absorptionsmaxima bei Energien  $E > E_{gap}$  auf. Dieses Phänomen ist auf die diskreten Energie-Niveaus aufgrund des Quanten-Confinements zurückzuführen.

Die Absorptionskanten der CQDs liegen bei Wellenlängen von ca. 500 nm. Da in dem PL-Spektrum ersichtlich wird, dass sich in der Probe der YCQD auch noch Quantenpunkte anderer Grössen befinden, wurde der Tauc-Plot nur bei den ursprünglich geplanten GCQDs durchgeführt. Die Bandlücken-Energie der GCQDs werden in Tabelle 8 aufgeführt.



**Abb. 20** a) Normalisiertes UV/VIS Spektrum der CQD, b) vergrößerter Ausschnitt der Absorptionskante mit Energie-Achse, c) Tauc-Plot für direkte Bandlücken

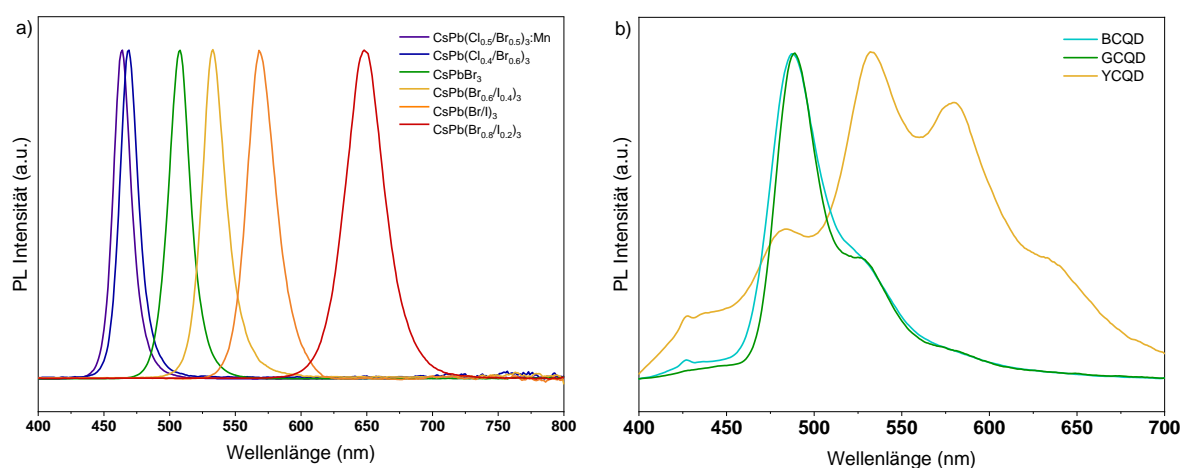
**Tab. 8** Bandlücken-Energien  $E_{gap}$ , Wellenlänge  $\lambda$  eines Photons mit der Energie  $E_{gap}$  und FWHM der PL-Emission

Probe	$E_{gap}$ in eV	$\lambda$ in nm	FWHM in nm
CsPb(Cl <sub>0.5</sub> /Br <sub>0.5</sub> ) <sub>3</sub> :Mn	2.66	466	16.0
CsPb(Cl <sub>0.4</sub> /Br <sub>0.6</sub> ) <sub>3</sub>	2.63	471	16.7
CsPbBr <sub>3</sub>	2.42	512	19.2
CsPb(Br <sub>0.6</sub> /I <sub>0.4</sub> ) <sub>3</sub>	2.31	537	20.8
CsPb(Br/I) <sub>3</sub>	2.18	569	25.4
CsPb(Br <sub>0.2</sub> /I <sub>0.8</sub> ) <sub>3</sub>	1.89	656	34.6
GCQD	2.53	490	28.6

Die PL-Spektren der CsPbX<sub>3</sub> NCs weisen spiegelsymmetrische Peaks auf, welche sich für Proben mit schwereren Halogeniden bei längeren Wellenlängen befinden, für solche mit leichteren Halogeniden bei kürzeren.

Die Peaks weisen schmale FWHMs auf, welche zwischen ca. 16.0 - 34.6 nm liegen. (Tabelle 8) Aufgrund des Anionen-Austauschs, weist die orange-emittierende Probe nur einen PL-Peak auf.

Die Proben der GCQD und BCQD weisen neben einem grösseren Emissions-Peak noch einen kleineren *shoulder peak* bei längeren Wellenlängen auf. Die Probe der YCQDs weist mehrere Peaks auf, wobei der intensivste bei einer Wellenlänge von ca. 530 nm liegt (grünes Licht). Der zweitgrösste Peak bei ca. 580 nm entspricht vermutlich den YCQDs in der Probe. Zudem sind noch weitere kleinere Peaks sichtbar, welche durch fluoreszierenden Verunreinigungen oder Quantenpunkten unterschiedlicher Grössen entstanden sein könnten.



**Abb. 21** Normalisierte PL Intensität a) PL-Spektrum der CQDs, b) PL-Spektrum der CsPbX<sub>3</sub> NCs

Die PLQY aller Proben werden in Abbildung 22 aufgeführt. Für die CsPbX<sub>3</sub> NCs liegt diese zwischen 10% (CsPb(Cl<sub>0.4</sub>/Br<sub>0.6</sub>)<sub>3</sub>) und 61% (CsPbBr<sub>3</sub>). Der in der Syntheseanleitung angegebene Wert liegt bei 50 - 90%. Somit liegen die Proben mit CsPbBr<sub>3</sub> und CsPb(Br<sub>0.2</sub>/I<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub> im Bereich der Werte aus der Anleitung, alle anderen Proben liegen jedoch darunter.

Der in der Arbeit, aus der die Anleitung übernommen wurde, angegebene Wert für die PLQY der CQDs liegt bei 54-72%. Die synthetisierten CQD weisen alle deutlich niedrigere Werte auf. Die höchste Ausbeute wurde bei den GCQDs gemessen. Diese betrug 13% und lag somit leicht über der schlechtesten Messung der CsPbX<sub>3</sub> NCs.

In CsPbX<sub>3</sub> NCs liegt die Ursache für eine niedrige PLQY meist in Defekten an der Oberfläche. Diese können zu zusätzlichen Energieniveaus führen, welche Löcher oder Elektronen abfangen können und dadurch die strahlende Rekombination verhindern. Entscheidend für das Ausbilden von Defekten sind die Synthesebedingungen: Verunreinigungen in den verwendeten Chemikalien oder durch Wasser können zu einer verringerten PLQY führen. Auch in den CQDs verursachen Verunreinigungen, welche wahrscheinlich vor allem in Form von Wasser vorliegen, Photolumineszenzminderungen. Unter anderem ist die PLQY der CsPbX<sub>3</sub> NCs von der Temperatur und der Dichte sowie Art der Liganden auf der NC-Oberfläche abhängig.

Auch die chemische Zusammensetzung und damit verbundene elektrische Struktur spielt eine Rolle: CsPbCl<sub>3</sub> NCs können im Gegensatz zu CsPbBr<sub>3</sub> oder CsPbI<sub>3</sub> NCs leichter tiefe Störstellen ausbilden und sind somit generell anfälliger für eine geringere PLQY. [21] Bei CsPbI<sub>3</sub> NCs kommt zusätzlich die Problematik der Instabilität dazu, welche weiter verbessert werden muss, um diese für Applikationen wie Solarzellen oder Leuchtdioden zugänglich zu machen.

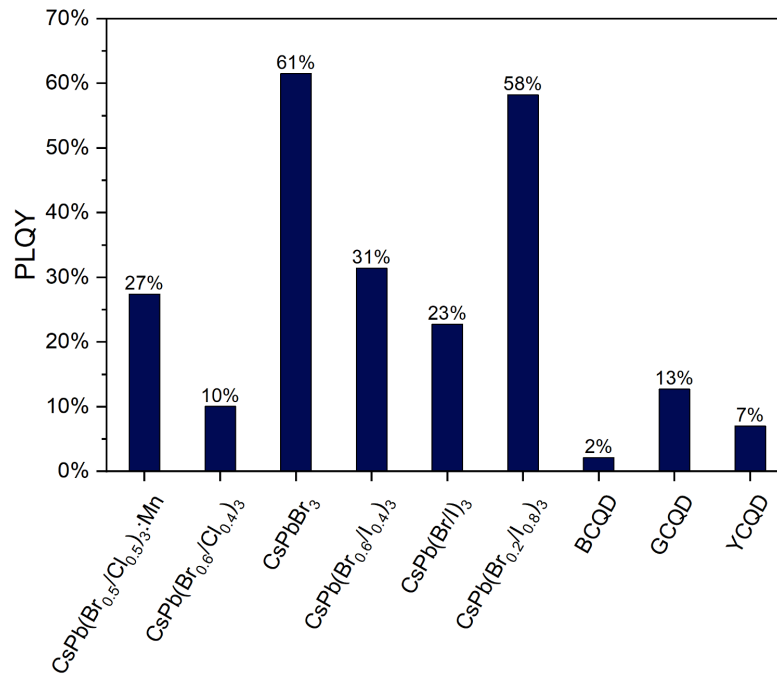


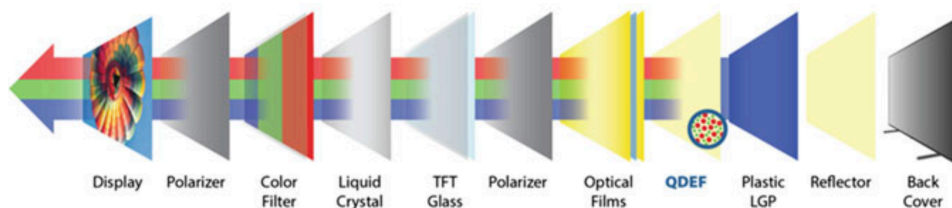
Abb. 22 PLQY der Proben



# 5 Anwendungen

## 5.1 Optoelektronik

Die abstimmbare und intensive Photolumineszenz sowie die geringe FWHM der Emission (Tabelle 8), was bedeutet, dass das Licht relativ monochromatisch ist, machen Quantenpunkte zu einem geeigneten Material für die Anwendung in LEDs (light-emitting diodes). Bisher werden Quantenpunkte vor allem als verstärkender Film (Abbildung 23) in Flüssigkristall-Displays (LCDs) eingesetzt. Diese sogenannten QLED Bildschirme werden bereits von grossen Elektronikkonzernen wie Samsung [46] oder LG [47] produziert. In der Vergangenheit wurden CdSe-Quantenpunkte oder als Cadmium-freie Alternative InP-Quantenpunkte verwendet. Hierbei dient blaues Licht als Hintergrundbeleuchtung, wobei ein Teil direkt den Film passiert. Grün- und rot-emittierende Quantenpunkte wandeln den restlichen Teil des Lichts um und produzieren somit weisses Licht, welches anschliessend auf einen Polarisationsfilter trifft. In der Zukunft könnten Modelle entwickelt werden, in denen Quantenpunkte die Funktion eines Farbfilters in LCDs, blauen OLED-Displays oder QNED-Displays (Quantum Nano Emitting Diodes) übernehmen. Somit wird das Licht effizienter ausgenutzt und die Notwendigkeit einer weissen Hintergrundbeleuchtung entfällt. Um als Farbfilter in Frage zu kommen, muss der Film sehr dünn sein und die Quantenpunkte müssen hohe Absorptionsintensitäten im blauen Bereich sowie eine hohe PL haben. [48] Im Gegensatz zu InP-Quantenpunkten, weisen Perowskit NCs alle diese benötigten optischen Eigenschaften auf.



**Abb. 23** Quantenpunkte in einem LCD als verstärkender Film (engl. quantum dot enhancing film) [48]

Neben den LCDs wird auch an Displays, welche auf Elektrolumineszenz basieren, geforscht. [49] Hierbei wird analog zum OLED-Display ohne Hintergrundbeleuchtung durch Anlegen einer elektrischen Spannung elektromagnetische Strahlung erzeugt.

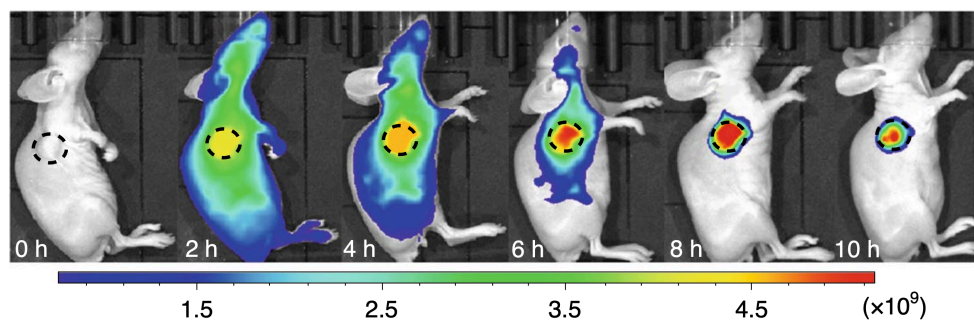
Umgekehrt kann mit Hilfe von Quantenpunkten auch elektromagnetische Strahlung in elektrische Spannung und somit Strom umgewandelt werden. So finden Quantenpunkte neben LEDs auch Anwendung in der Photovoltaik.

Quantenpunkte können als lichtempfindliches Material für Grätzel-Zellen oder in Hetero-Junction Solarzellen kombiniert mit einem n-Typ Metalloxid (z.B. ZnO oder  $\text{TiO}_2$ ) verwendet werden. Der höchste Wirkungsgrad einer Quantenpunkt-Solarzelle lag 2020 bei 16.6%. Dieser Rekord wurde mit einer n-i-p-Solarzelle mit  $\text{Cs}_{0.5}\text{FA}_{0.5}\text{PbI}_3$ -Quantenpunkten als intrinsische Schicht erzielt. [50] Höhere Effizienzen konnten mit Perowskit-Dünnschicht-Solarzellen erreicht werden. Der Rekordwert liegt Stand 2021 bei einer Effizienz von 25.2%, welcher bei einer  $\text{FAPbI}_3$  Solarzelle erreicht wurde. [51]

## 5.2 Biomedizintechnik

Auf Kohlenstoff basierende Quantenpunkte können wegen ihrer geringen Toxizität in der Biologie und Medizin verwendet werden. CQDs eignen sich beispielsweise als Kontrastmittel bei biologischen Bildgebungsverfahren (engl. bioimaging) sowohl *In vitro* als auch *In vivo*. [52]

Des Weiteren kann die spezielle Oberflächenstruktur von unterschiedlichen Krebszellen genutzt werden, um Quantenpunkte zu synthetisieren, welche gezielt an solche Zellen andocken und dadurch zum Untersuchen von Tumoren oder als Wirkstoffträger (engl. drug carrier) geeignet sind. Dabei werden Liganden verwendet, welche an auf Krebszellen überrepräsentierten Rezeptormolekülen binden können und sich dort anreichern. Ein Beispiel dafür sind mit  $\alpha$ -Carboxy und Aminogruppen ausgestattete LAAM (*large amino acid mimicking*) CQDs, welche langkettige Aminosäuren nachahmen. Diese können mit dem Protein LAT1 (*large neutral amino acid transporter*) interagieren. Während das Protein LAT1 besonders häufig auf der Oberfläche von Tumoren vorkommt, findet man es auf normalen Gewebezellen kaum. Die Forschungsgruppe von Shuhua Li et al. konnte mit Hilfe solcher Quantenpunkte NIR-Fluoreszenz-Aufnahmen einer Maus mit einem HeLa Tumor machen.



**Abb. 24** NIR-Fluoreszenz-Aufnahmen einer Maus nach der intravenösen Injektion von funktionalisierten CQDs nach 0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h und 10 h, die Farbskala zeigt die Strahlungsdichte, der Tumor wurde durch einen Kreis gekennzeichnet [53]

Zudem konnte gezeigt werden, dass LAAM CQDs die Blut-Hirn-Schranke passieren können und somit auch zur Untersuchung von gewissen Gehirntumoren geeignet sind. [53] In der Zukunft könnten Quantenpunkte als Wirkstoffträger unerwünschte Arzneimittel-Nebenwirkungen reduzieren und die in der Chemotherapie verwendete Dosis senken.

# Abbildungsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1	a) Leiter mit kombiniertem Valenz-Leitungs-Band, b) Leiter mit Überlappung von Valenz- und Leitungsband, c) Isolator, d) Halbleiter [10] . . . . .	3
2	Bandlückenenergie für verschiedene Quanten-punkt-Radien [7] . . . . .	3
3	Exemplarischer Graph der Funktion der Bandlückenenergie $E_g(d)$ in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. [12] . . . . .	4
4	links: Der optische Übergang erfolgt bei direkten Bandübergängen ohne Impulsänderung. rechts: Beim indirekten Bandübergang muss das Elektron, um die geringste Energiedifferenz zu überwinden, eine Impulsänderung durch ein Phonon erfahren. [9] . . . . .	5
5	Elementarzellen schwarz gekennzeichnet: a) idealisierte kubische Perowskit-Struktur, $a=b=c$ , b) orthorhombische Perowskit-Struktur, $a \neq b \neq c$ , $\text{CsPbX}_3$ A: Caesium, B: Blei, X: Halogen [15, 16] . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>8</b>
6	Strukturformel von Phloroglucin . . . . .	8
7	Säure-Base-Reaktion von Ölsäure und Oleylamin . . . . .	9
8	Geometrische Beschreibung des Gangunterschieds [32] . . . . .	12
9	Pulverbeugungsdiagramm der $\text{CsPbBr}_3$ NCs (schwarz) mit Millerschen Indizes und Referenzmuster des Bulk-Materials (rot) . . . . .	13
10	Pulverbeugungsdiagramme für a, b) reines Element, c) Kristallgemisch, d) Mischkristall, e) amorpher Stoff, f) Gemisch aus Stoff A und amorphem Stoff C, g) und h) Verbindungen aus A und B [32] . . . . .	14
11	Transmissionselektronenmikroskop, links: Aufbau, Strahlengang und Vergleich zum Lichtmikroskop [38] rechts: JEOL JEM-1400 Plus 120kV .	15
12	PL-Spektrum von in Toluol gelösten CdSe-Quantenpunkten mit Ölsäure als Liganden. Die Partikelgrösse nimmt von links nach rechts zu. Kleine Partikel weisen wegen dem verstärkten Quanten-Confinement eine Blauverschiebung auf. [43] . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>18</b>
13	Vereinfachter Aufbau des Experiments . . . . .	19
14	Links nach rechts: $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.5}/\text{Br}_{0.5})_3:\text{Mn}$ , $\text{CsPb}(\text{Cl}_{0.4}/\text{Br}_{0.6})_3$ , $\text{CsPbBr}_3$ , $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.6}/\text{I}_{0.4})_3$ , $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ , $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.2}/\text{I}_{0.8})_3$ a) bei Tageslicht, b) unter UV-Licht . . . . .	19
15	Aufbau der Säulen-chromatographie, polare Bestandteile haften stärker an der stationären Phase und benötigen mehr Zeit um herunterzufließen	20

16	Proben der Kohlenstoff-Quantenpunkte unter UV-Licht, links nach rechts: YCQD, GCQD, BCQD, CQD ungereinigt . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Resultate und Diskussion</b>	<b>22</b>
17	Pulverbeugungsdiagramm der CsPbX <sub>3</sub> NCs . . . . .	23
18	TEM Bilder der CsPbX <sub>3</sub> NCs a) CsPbBr <sub>3</sub> Vergrößerung 500k, b) CsPbBr <sub>3</sub> , Vergrößerung 60k, c) CsPb(Br <sub>0.2</sub> /I <sub>0.8</sub> ) <sub>3</sub> , Vergrößerung 400k, d) CsPb(Cl <sub>0.5</sub> /Br <sub>0.5</sub> ) <sub>3</sub> :Mn, Vergrößerung 120k . . . . .	23
19	a) Normalisiertes UV/VIS Spektrum der CsPbX <sub>3</sub> NCs, b) vergrößerter Ausschnitt der Absorptionskante mit Energie-Achse, c) Tauc-Plot für direkte Bandlücken . . . . .	24
20	a) Normalisiertes UV/VIS Spektrum der CQD, b) vergrößerter Ausschnitt der Absorptionskante mit Energie-Achse, c) Tauc-Plot für direkte Bandlücken . . . . .	25
21	Normalisierte PL Intensität a) PL-Spektrum der CQDs, b) PL-Spektrum der CsPbX <sub>3</sub> NCs . . . . .	26
22	PLQY der Proben . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>28</b>
23	Quantenpunkte in einem LCD als verstärkender Film (engl. quantum dot enhancing film) [48] . . . . .	28
24	NIR-Fluoreszenz-Aufnahmen einer Maus nach der intravenösen Injektion von funktionalisierten CQDs nach 0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h und 10 h, die Farbskala zeigt die Strahlungsdichte, der Tumor wurde durch einen Kreis gekennzeichnet [53] . . . . .	29

# Literatur

- [1] D. Sumanth Kumar, B. Jai Kumar und H. Mahesh, »Chapter 3 - Quantum Nanostructures (QDs): An Overview«, in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, hrsg. von S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal und S. Thomas, Micro and Nano Technologies (Woodhead Publishing, Duxford, 2018), S. 59–88.
- [2] L. Protesescu, »Novel luminescent colloidal nanocrystals and studies on nanocrystal surface chemistry«, Dissertation. ETH-Zürich. 2016. Nr. 23245., Diss. (Zürich, 2016).
- [3] L. Jiang, H. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu und C. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 1531–1536 (2006).
- [4] D. Trots und S. Myagkota, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 2520–2526 (2008).
- [5] B. Rogers, J. Adams und S. Pennathur, *Nanotechnology understanding small systems* (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2015).
- [6] S. V. Gaponenko und H. V. Demir, *Applied Nanophotonics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2018).
- [7] F. T. Rabouw und C. de Mello Donega, *Topics in current chemistry* **374**, 58 (2016).
- [8] H. Ibach, *Solid-state physics : an introduction to principles of materials science*, 4th., ext. upd. and enl. ed., *Advanced texts in physics* (Springer, Dordrecht, 2009).
- [9] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 25. Aufl., Springer-Lehrbuch (Springer Spektrum, Berlin, 2015).
- [10] P. A. Tipler, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 7. Aufl. (Springer, Heidelberg, 2015).
- [11] T. Kippeny, L. A. Swafford und S. J. Rosenthal, *Journal of Chemical Education* **79**, 1094 (2002).
- [12] W. Parak, L. Manna und T. Nann, »Fundamental Principles of Quantum Dots«, in *Nanotechnology*, Part 1 (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010).
- [13] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Third edition, corrected at 4th printing 2010 (Springer, New York, 2010).
- [14] F. Thuselt, *Physik der Halbleiterbauelemente : einführendes Lehrbuch für Ingenieure und Physiker*, 3. Auflage (Springer Spektrum, Berlin, 2018).

- [15] Wikimedia Commons, *CaTiO<sub>3</sub> perovskite structure*, (2012) [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CaTiO3\\_perovskite\\_structure.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CaTiO3_perovskite_structure.png) (besucht am 07.11.2021).
- [16] Wikimedia Commons, *Cubic perovskite structure*, (2012) [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic\\_perovskite\\_structure.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cubic_perovskite_structure.png) (besucht am 07.11.2021).
- [17] N. Arul und V. Nithya, *Revolution of Perovskite Synthesis, Properties and Applications* (Springer, Singapore, 2020).
- [18] M. Johnsson und P. Lemmens, *Crystallography and Chemistry of Perovskites* (John Wiley & Sons, 2007).
- [19] J. Shamsi, A. Urban, M. Imran, L. De Trizio und L. Manna, *Chem. Rev.* **119**, 3296–3348 (2019).
- [20] H. Huang, M. Bodnarchuk, S. Kershaw, M. Kovalenko und A. Rogach, *ACS Energy Letters* **2**, 2071–2083 (2017).
- [21] P. Lakshminarayana, J. Ye, M. Malekshahi Byranvand, C. Martínez, R. Hoye und M. Saliba, *Angewandte Chemie International Edition* **60**, 21636–21660 (2021).
- [22] Chemical Rubber Company, *CRC handbook of chemistry and physics*, 99th Edition (CRC Press, Boca Raton, 2018).
- [23] F. Krieg, S. Ochsenbein, S. Yakunin, S. ten Brinck, P. Aellen, A. Süess, B. Clerc, D. Guggisberg, O. Nazarenko, Y. Shynkarenko, S. Kumar, C.-J. Shih, I. Infante und M. Kovalenko, *ACS Energy Letters* **3**, 641–646 (2018).
- [24] N. C. for Biotechnology Information, *PubChem Compound Summary for CID 445639, Oleic acid*, (2021) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oleic-acid> (besucht am 29.10.2021).
- [25] N. C. for Biotechnology Information, *PubChem Compound Summary for CID 5356789, Oleylamine*, (2021) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oleylamine> (besucht am 29.10.2021).
- [26] SIGMA-ALDRICH, *Trioctylphosphine*, (2021) <https://www.sigmaaldrich.com/CH/en/product/aldrich/718165> (besucht am 21.10.2021).
- [27] L. Sinatra, J. Pan und O. M. Bakr, *Material Matters* **12**, 1 (2017).
- [28] R. Viswanatha und D. D. Sarma, *Growth of Nanocrystals in Solution* (John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, 2007).
- [29] J. Alemán, A. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek und R. Stepto, *Pure and Applied Chemistry* **79**, 1801–1829 (2007).
- [30] B. Gersten, *Solvothermal Synthesis of Nanoparticles*, (2021) <https://www.sigmaaldrich.com/CH/de/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/nanoparticle-and-microparticle-synthesis/solvothermal-synthesis> (besucht am 11.10.2021).

- [31] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8., überarb. Aufl., Studienbücher Chemie (Springer Spektrum, Wiesbaden, 2015).
- [32] L. Spiess, T. Gerd, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung : Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2., überarb. und erw. Auflage (Vieweg Teubner, Wiesbaden, 2009).
- [33] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig und E. Förster, *Phys. Rev. A* **56**, 4554–4568 (1997).
- [34] M. Linaburg, E. McClure, J. Majher und P. Woodward, *Chemistry of Materials* **29**, 3507–3514 (2017).
- [35] D. Bourcier, J. Feraud, D. Colson, K. Mandrick, D. Ode, E. Brackx und F. Puel, *Chemical Engineering Science* **144**, 176–187 (2016).
- [36] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction* (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1956).
- [37] A. Xie, H. Nguyen, C. Hettiarachchi, M. Witkowski, W. Drozdowski, M. D. Biro-wosuto, H. Wang und C. Dang, *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 16265–16273 (2018).
- [38] J. Thomas und T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie : eine Einführung für den Praktiker* (Springer, Wien, 2013).
- [39] E. Zürich und the authors, *Image Modes in TEM - Lattice Images (HRTEM)*, (2004) [https://www.microscopy.ethz.ch/TEM\\_BF.htm](https://www.microscopy.ethz.ch/TEM_BF.htm) (besucht am 29.10.2021).
- [40] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy : An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, 2nd ed. 2016. (Springer International Publishing, Cham, 2016).
- [41] F. Hinderer, *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie : Einführung in die spektroskopische Analyse mit UV- und sichtbarer Strahlung* (Springer, Wiesbaden, 2020).
- [42] P. Makula, M. Pacia und W. Macyk, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 6814–6817 (2018).
- [43] C. Mongin, P. Moroz, M. Zamkov und F. N. Castellano, *Nature Chemistry* **10**, 225–230 (2018).
- [44] Y. Sheng, A. Zhao, S. Yuan, C. Liu, X. Zhang, Y. Di und Z. Gan, *New Journal of Chemistry* **44**, 20592–20599 (2020).
- [45] F. Yuan, T. Yuan, L. Sui, Z. Wang, Z. Xi, Y. Li, X. Li, L. Fan, A. Chen, M. Jin und S. Yang, *Nature Communications* **9**, 2249 (2018).
- [46] S. DISPLAY, *Quantum Dot*, (2021) <https://www.samsungdisplay.com/eng/tech/quantum-dot.jsp> (besucht am 13.10.2021).
- [47] 2.-2. L. Electronics, *LG NanoCell TV*, (2021) <https://www.lg.com/uk/lgnanocell/truth.jsp> (besucht am 30.10.2021).
- [48] J. K. J. In Byeong Kang Chang Wook Han, *Advanced Display Technology : Next Generation Self-Emitting Displays* (Springer, Singapore, 2021).

- [49] J. Yang, M. K. Choi, U. Yang, S. Kim, Y. Kim, J. H. Kim, D.-H. Kim und T. Hyeon, *Nano Letters* **21**, 26–33 (2020).
- [50] M. Hao, Y. Bai, S. Zeiske, L. Ren, J. Liu, Y. Yuan, N. Zarrabi, N. Cheng, M. Ghasemi, P. Chen, M. Lyu, D. He, J.-H. Yun, Y. Du, Y. Wang, S. Ding, A. Armin, P. Meredith, G. Liu und L. Wang, *Nature Energy* **5**, 79–88 (2020).
- [51] J. Jeong, M. Kim, J. Seo, H. Lu, P. Ahlawat, A. Mishra, Y. Yang, M. Hope, F. Eickemeyer, M. Kim, Y. Yoon, I. Choi, B. Darwich, S. Choi, Y. Jo, J. Lee, B. Walker, S. Zakeeruddin, L. Emsley und J. Y. Kim, *Nature* **592**, 381–385 (2021).
- [52] S.-T. Yang, I. Cao, P. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M. Meziani, Y. Liu, G. Qi und S. Yaping, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11308–11309 (2009).
- [53] S. Li, W. Su, H. Wu, T. Yuan, C. Yuan, J. Liu, G. Deng, X. Gao, Z. Chen, Y. Bao, F. Yuan, S. Zhou, H. Tan, Y. Li, X. Li, L. Fan, J. Zhu, A. Chen, F. Liu und J. Zhou, *Nature Biomedical Engineering* **4**, 704–716 (2020).
- [54] M. Nordberg, J. Duffus und D. Templeton, *Pure and Applied Chemistry* **76**, 1033–1082 (2004).
- [55] B. D. Esham, *Infinite potential well*, (2007) [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Infinite\\_potential\\_well.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Infinite_potential_well.svg) (besucht am 07.11.2021).

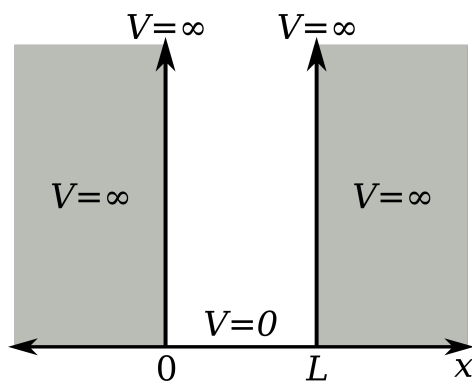


# Glossar

<b>Bulk</b>	Materialien, welche kein Quanten-Confinement aufweisen. Üblicherweise ist damit ein Pulver aus grösseren Körnern oder ein Kristall im Milimeter- oder Zentimeter-Bereich gemeint.
<b>De-Broglie-Wellenlänge</b>	Wellenlänge von sich bewegenden Teilchen, welche als $h/p$ ausgedrückt werden kann, wobei $h$ das Planck'sche Wirkungsquantum und der $p$ der Impuls ist [22].
<b>Exziton</b>	Durch die Coulomb-Wechselwirkung gebundener Zustand eines ins Leitungsband angeregten Elektron und dem im Valenzband verbleibenden Loch [8].
<b>Exziton-Bohr-Radius</b>	Materialspezifischer Abstand zwischen Elektron und Loch [5].
<b>In vitro</b>	In Glas mit isolierten Organen, Gewebeproben, Zellen oder biochemischen Systemen [54].
<b>In vivo</b>	Innerhalb eines lebendigen Organismus [54].
<b>Löcher</b>	Elektronenfehlstelle, welche entsteht, wenn ein Elektron in einen energetisch angeregten Zustand versetzt wird.
<b>Phonon</b>	Energiequant der Gitterschwingung in Festkörpern [22].
<b>Schottky-Defekt</b>	Fehlstelle von Kation-Anion-Paar in einem Kristallgitter [21].

# Anhang

## Zeitunabhängige Schrödingergleichung: Teilchen im Potenzialtopf



[55]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (\text{A.1})$$

$\psi$ : Wellenfunktion

$x$ : Ortskoordinate in m

$m$ : Masse des Teilchens in kg

$\hbar$ : Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum in J·s

$E$ : Gesamtenergie des Teilchens in J

$V$ : Lageenergie in J

$0 > x > L$  :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \text{"}\infty\text{"})\psi = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$= 0 \quad (\text{A.3})$$

Kein Teilchen existiert bei  $0 > x > L$

$0 < x < L$ :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - 0)\psi = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E\psi \quad (\text{A.5})$$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{2m}{\hbar^2}E = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = k^2 \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \quad (\text{A.8})$$

$p$ : Impuls in N·s

$\lambda$ : Wellenlänge in m

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum in J·s

Ansatz:

$$\psi(L) = A \cdot \sin(kL) + B \cdot \cos(kL) = 0 \quad (\text{A.9})$$

Da  $\psi(0) = 0$  gilt, muss  $B = 0$  sein:

$$\psi(L) = A \cdot \sin(kL) = 0 \quad (\text{A.10})$$

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (\text{A.11})$$

$$\psi(L) = \sin(n\pi) \quad (\text{A.12})$$

$$E_n = \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL} \quad (\text{A.13})$$

$k_n$ : Wellenzahl in  $\text{m}^{-1}$

$L$ : Kastenlänge in m

$n$ : ganze Zahl