

**Synthese und Charakterisierung von
II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln
in unterschiedlicher Umgebung**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von
Sofia Viktorovna Dembski
aus Perm

Würzburg 2007

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

*„Wir sind nicht umsonst in diese
Welt gesetzt; wir sollen hier
reif für eine andere werden“*

Matthias Claudius

Für meine Familie

Kurzfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln (NP) in unterschiedlicher Umgebung. Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses werden Partikeleigenschaften stark durch ihre Oberfläche und die Wechselwirkung mit der Umgebung beeinflusst. Zuerst wurden strukturierte CdSe und CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel durch eine organometallische Synthese in koordinierenden Lösungsmitteln hergestellt. Die optischen und elektronischen Eigenschaften wurden mittels Absorptions-(UV/VIS)-, Fluoreszenz- und konfokaler Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS) untersucht. Die Ermittlung der Kristallstruktur erfolgte durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD). Die experimentellen XRD Resultate wurden durch Simulationen mittels der *Debye*-Formel sowie Berechnung einer Paarverteilungsfunktion (PDF) für die verschiedenen Nanopartikel-Modelle ausgewertet. Somit konnten die Partikelgröße, -form und die Kristallstruktur ermittelt werden. Ramanspektroskopische Untersuchungen ergaben Informationen über die Zusammensetzung des anorganischen Partikelkerns sowie seiner stabilisierenden Ligandenhülle. Aufbauend auf diesen Ergebnissen aus unterschiedlichen spektroskopischen und mikroskopischen Methoden konnte ein Struktur-Modell für die Kern-Schale Nanopartikel entwickelt werden. Dabei ist ein prolaten wurfzitischer CdSe-Kern mit einer segmentartigen, lückenhaften ZnS-Schale beschichtet, die eine Zinkblende-Struktur aufweist. Zur Untersuchung der Umgebungseffekte wurden die CdSe- und CdSe/ZnS-Halbleiter-NP mit hydrophilen Liganden funktionalisiert, reversibel mit einer Polymerhülle beschichtet sowie kontrolliert in Silica-Kolloide eingebettet (Multikernpartikel). Somit konnten die Nanopartikel in unterschiedlich polaren und apolaren Lösungsmitteln stabilisiert und charakterisiert werden. Im Hinblick auf die Anwendungen von Halbleiter-NP als Marker in den Lebenswissenschaften wurde die Biokompatibilität und die lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung von Polymerbeschichteten II-VI-Halbleiter-NP und CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden in unterschiedlichen Umgebungen untersucht. Mit Hilfe der erhaltenen Resultate ist ein neues qualitatives Modell für die lichtinduzierten Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse in Multikernpartikeln entwickelt worden. Ein weiterer Aspekt

Kurzfassung

dieser Arbeit war die Untersuchung der lokalen elektronischen Struktur von II-VI-Halbleiter-NP in unterschiedlichen Umgebungen durch elementspezifische Anregung mit weicher Röntgenstrahlung. Dazu wurde ein Verfahren weiterentwickelt, das es erlaubt, einzelne gespeicherte feste und flüssige Nanopartikel substratfrei mit Hilfe von Synchrotronstrahlung zu analysieren. Darüber hinaus wurde die Röntgenabsorptionsfeinstruktur von deponierten CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden durch die Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (XEOL) bzw. durch die Bestimmung der totalen Elektronenausbeute (TEY) untersucht.

Schlagworte:

II-VI-Halbleiter-Nanopartikel, Quantenpunkte, Umgebungseffekte, Oberflächenmodifizierung, Multikernpartikel, lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung, Röntgenabsorptionsfeinstruktur

Abstract

Subject of this thesis is the synthesis and characterization of II-VI-semiconductor nanoparticles (quantum dots, QD) in selected environments. Structured CdSe and CdSe/ZnS core-shell nanoparticles have been prepared by syntheses that are based on the high temperature thermolysis of organometallic precursors in the presence of stabilizing agents. The influence of the local environment on the optical properties of the QD is studied by optical absorption (UV/VIS), photoluminescence, and confocal fluorescence correlation spectroscopy (FCS). The crystal structure of the nanoparticles is characterized by high-resolution electron microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD). The diffraction patterns are fitted directly by modeling the nanocrystals using the *Debye* equation and pair distribution function (PDF), which models the interatomic distances within the sample. These results allowed us to determine fundamental parameters, such as size, shape, and crystal structure. Raman spectroscopy probes the lattice vibrations of the nanocrystals. This approach is applied to investigate the composition of the core-shell particles and especially to study the bonding between the stabilizing ligands and the nanoparticle surface by analyzing the internal vibrational modes. The results of the several characterization methods allowed us to develop a new model for the core-shell particle structure: ZnS with a zincblende structure forms an irregularly shaped shell around the elongated CdSe core which has a wurtzite structure. Further, the particles are subsequently functionalized either by an exchange of their ligands, or by the reversible adsorption of an amphiphilic polymer. Alternatively, they are embedded in silica colloids in a controlled way (multicore particles). As a result, the nanoparticle properties can be studied in various solvents ranging from apolar to polar liquids as well as in solid environments. Moreover, multicore particles have the potential to be used as selective labels for biological studies. Therefore, the cytotoxicity and the light induced enhancement of the luminescence of the multicore particles in various environments are investigated. Based on the present results, a new qualitative model for the mechanism of the photoactivation and -deactivation of CdSe/ZnS dotted silica colloids in various solvents is developed. The local electronic structure of the QD is studied by element-specific excitation using soft

Abstract

X-rays. For this purpose, a recently developed approach has been improved, allowing the investigation of single solid and liquid particles trapped in an electrodynamic particle trap, which are probed by monochromatic synchrotron radiation. In addition, the near edge X-ray absorption fine structure of deposited CdSe/ZnS doped silica colloids is determined by the measurement of the X-ray excited optical luminescence (XEOL) and the total electron yield (TEY).

Key words:

II-VI-semiconductor nanoparticles, quantum dots, environmental effects, surface modifications, multicore particles, light induced luminescence enhancement, near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theoretische und methodische Aspekte	6
2.1 Allgemeine Einführung zu Halbleiter-Nanopartikeln	6
2.2 Synthese und Charakterisierung von CdSe-Halbleiter- Nanopartikeln	9
2.2.1 Synthese von CdSe-Halbleiter-Nanopartikeln.....	10
2.2.2 Optische Eigenschaften von CdSe-Nanopartikeln	15
2.3 Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikel	18
2.4 Oberflächenmodifizierte II-VI-Halbleiter-Nanopartikel.....	22
2.5 Photoaktivierung und -bleichung von Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen	24
2.5.1 Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer zwischen Halbleiter-Nanopartikeln.....	28
3. Methoden der Charakterisierung.....	31
3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	31
3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	34
3.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	35
3.4 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie und -spektroskopie.....	36
3.4.1 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)	37
3.4.2 Konfokale Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS).....	38

3.5 Ramanspektroskopie	42
3.6 Untersuchung von Nanopartikeln im weichen Röntgenbereich	45
3.6.1 Röntgen-Absorptionsspektroskopie	45
3.6.2 Aufladungsexperimente an gespeicherten Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung.....	50
3.6.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	53
4. Experimentalteil	57
4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften	57
4.2 Chemikalien.....	58
4.3 Synthese und Modifizierung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung	59
4.3.1 Synthese von CdSe und CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter- Nanopartikeln	59
4.3.2 Oberflächenmodifizierung von TOPO/TOP-stabilisierten Halbleiter-Nanopartikeln.....	60
4.3.2.1 Funktionalisierung mit Cystein	60
4.3.2.2 Funktionalisierung mit Polyvinylpyrrolidon (PVP)	61
4.3.3 Einbau von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloide.....	61
4.3.3.1 Synthese von APS-funktionalisierten Silica-Kolloiden.....	61
4.3.3.2 Synthese von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden (Multikernpartikel)	62
4.4 Geräte und Methoden.....	63
4.4.1 UV-VIS-Spektroskopie	63
4.4.2 Fluoreszenzspektroskopie	63
4.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie	64
4.4.4 Rasterelektronenmikroskopie.....	65
4.4.5 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	65
4.4.6 NMR-Spektroskopie.....	66
4.4.7 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie.....	66
4.4.8 Konfokale Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie	67
4.4.9 Wachstum eines kolloidalen Kristalls	68

4.4.10	Untersuchung der Freisetzung von Cadmium-Ionen aus Multikernpartikeln unter physiologischen Bedingungen	70
4.4.11	Photoaktivierung und -bleichung von CdSe/ZnS- Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen	70
4.4.12	Ramanspektroskopie	71
4.4.13	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	72
4.4.14	Untersuchung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter- Nanopartikeln in gespeicherten flüssigen Mikrotropfen im weichen Röntgenbereich.....	72
4.4.15	Untersuchung von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im weichen Röntgenbereich.....	76
5.	Ergebnisse und Diskussion	78
5.1	TOPO/TOP-stabilisierte CdSe und CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter- Nanopartikel	78
5.1.1	Synthese von CdSe und CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter- Nanopartikeln	79
5.1.2	Optische und elektronische Eigenschaften von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe und CdSe/ZnS-Nanopartikeln	82
5.1.2.1	Charakterisierung von CdSe-Nanopartikeln	82
5.1.2.2	Einfluss des Abbaus der Ligandenhülle auf die Eigenschaften der CdSe-Nanopartikel.....	84
5.1.2.3	Charakterisierung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln	87
5.1.3	Transmissionselektronenmikroskopie an CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikeln	90
5.1.4	Röntgenbeugung-Untersuchungen zur Strukturbestimmung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln.....	95
5.1.4.1	Untersuchungen zur Strukturbestimmung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln mittels der Debye-Formel	96
5.1.4.2	Untersuchungen zur Strukturbestimmung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln mittels der Paarverteilungsfunktion (PDF)	99

5.1.5	Ramanspektroskopie an den TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS- Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikel	107
5.1.5.1	Ramanspektroskopische Charakterisierung der CdSe-Nanopartikel	108
5.1.5.2	Ramanspektroskopische Charakterisierung der CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel	109
5.1.5.3	Ramanspektroskopische Untersuchungen der Ligandenhülle	112
5.1.6	Struktur-Modell für das CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikelsystem.....	115
5.1.7	Zusammenfassung	117
5.2	Synthese und Charakterisierung von in polaren Lösungsmitteln stabilen CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikeln	118
5.2.1	Cystein-stabilisierte CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikel in wässriger Umgebung	120
5.2.2	PVP-beschichtete CdSe/ZnS-Nanopartikel.....	125
5.2.3	Zusammenfassung	128
5.3	Synthese und Charakterisierung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloiden (Multikernpartikel).....	129
5.3.1	Gezielte Einbettung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloide.....	130
5.3.2	Optische und elektronische Eigenschaften von Multikernpartikeln	135
5.3.3	Zusammenfassung	139
5.4	Biokompatibilität von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloiden.....	140
5.4.1	Untersuchung der Stabilität von Multikernpartikeln unter physiologischen Bedingungen.....	140
5.5	Untersuchung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung im weichen Röntgenbereich	142

5.5.1	Untersuchung von gespeicherten flüssigen Polymermikrotropfen im weichen Röntgenbereich.....	145
5.5.2	Untersuchung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter- Nanopartikeln in gespeicherten flüssigen Mikrotropfen im weichen Röntgenbereich.....	150
5.5.3	Untersuchung der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide im weichen Röntgenbereich.....	153
5.5.4	Zusammenfassung	162
5.6	Photoaktivierung und -bleichung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen	163
5.6.1	Lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung und Desaktivierung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen.....	165
5.6.2	Reversibilität der lichtinduzierten Fluoreszenzverstärkung CdSe/ZnS-dotierter Silica-Kolloide	180
5.6.3	Photoaktivierung der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide unter physiologischen Bedingungen	187
5.6.4	Zusammenfassung	190
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	192
7	Anhang.....	197
8	Literaturverzeichnis.....	201

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieschemata eines Halbleiterfestkörpers, eines Quantenpunkts und eines Moleküls.....	7
2.2	Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Dimension.....	9
2.3	Zeitliche Änderung der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung während der Synthese von sphärischen CdSe-Nanopartikeln	11
2.4	Abhängigkeit der Wachstumsrate von dem Partikelradius und der Monomer-Übersättigung.....	12
2.5	Schematische Darstellung eines sphärischen CdSe-Nanopartikels mit Wurtzit-Struktur	14
2.6	Größenabhängige optische Eigenschaften von CdSe-Nanopartikeln ...	16
2.7	Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Partikelgröße	17
2.8	Relative Lage des Valenz- und Leitungsbands von ausgewählten Halbleitermaterialien (Festkörper) im Vergleich zu CdSe.....	19
2.9	Schema für die Oberflächenmodifizierung von Halbleiter-Nanopartikeln.....	23
2.10	Schema des Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers zwischen zwei unterschiedlich großen TOPO-stabilisierten Quantenpunkten	29
3.1	Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.....	32
3.2	Signale, die beim Auftreten eines Elektronenstrahls auf eine kompakte Probe entstehen	34
3.3	Schematischer Aufbau eines konfokalen Mikroskops	36

3.4	Gemessene Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit und daraus bestimmte typische Korrelationskurve.....	39
3.5	Schematische Darstellung eines Lichtmikroskops mit einer Lochblende in der Bildebene. Illustration der Fluoreszenzlichtsammlung unter dem Objektiv.	41
3.6	Schematische Darstellung der Streu- und Schwingungsprozesse bei der Ramanspektroskopie.....	43
3.7	Schema für die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante. Schematische Darstellung des EXAFS und NEXAFS zugrunde liegenden physikalischen Phänomens der Interferenz.....	46
3.8	Schematische Darstellung des effektiven Potentials für die Anregung eines K-Schalenelektrons in einem zweiatomigen Molekül.....	47
3.9	Schematische Darstellung der Röntgenfluoreszenz und der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (XEOL)	49
3.10	Schematische Darstellung eines Quadrupolspeichers	50
3.11	Schematische Darstellung der Elektrodenstruktur eines Quadrupolspeichers, bestehend aus oberer und unterer Deckelektrode sowie der Ringelektrode	51
4.1	Kristallisation durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen	68
4.2	Schematischer Aufbau zur Herstellung eines kolloidalen Kristalls durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen	69
4.3	Schematische Darstellung der Experimentieranordnung zur Untersuchung gespeicherter flüssiger Mikrotropfen oder Partikel	73
4.4	Schematische Darstellung des Mikrodosierungssystems	74
4.5	Schematische Darstellung des Prinzips zur Abbildung des <i>Mie</i> -Streumusters eines Tröpfchens mit Hilfe einer CCD Kamera	75
5.1	Schematische Darstellung der Synthese von CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikeln	79
5.2	UV-VIS- und Fluoreszenzspektren von CdSe-NP und von den gleichen CdSe-Kernen, beschichtet mit ZnS-Schalen unterschiedlicher Dicke	88

5.3	HRTEM-Aufnahme von CdSe-Nanopartikeln	91
5.4	HRTEM-Aufnahmen einzelner CdSe-Nanopartikel in der [001], [101] und [110] Orientierung und entsprechende Simulationsrechnungen	92
5.5	HRTEM-Aufnahmen einzelner CdSe-Nanopartikel in der [110] Orientierung mit Defekten in der Struktur.....	93
5.6	HRTEM-Aufnahme von CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikeln	95
5.7	Pulver-Diffraktogramm von CdSe/ZnS-Nanopartikeln bei einer Photonenenergie von 9645 eV	96
5.8	Experimentell bestimmtes Pulver-Diffraktogramm von CdSe/ZnS-NP und berechnete Diffraktogramme	98
5.9	Röntgenbeugungsdiagramm von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Kern-Schale NP bei einer Photonenenergie von 120 keV	100
5.10	Ausschnitt aus der experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktion der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel.....	101
5.11	Schematische Darstellung der Partikel-Modelle, die für die Anpassung der experimentellen Paarverteilungsfunktion verwendet wurden.....	103
5.12	Für Modell 1 und Modell 3 experimentell bestimmte und berechnete Paarverteilungsfunktionen der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel	104
5.13	Ramanspektrum der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP	108
5.14	Ramanspektrum von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP	110
5.15	Ausschnitt aus den Ramanspektren von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP und reinem TOPO	113
5.16	Ramanspektren von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP und CdSe/ZnS-NP sowie reinem TOPO	114
5.17	Schematische Darstellung eines CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikels entsprechend der Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Analysen	115
5.18	Schema für die Oberflächenmodifizierung von CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikeln	120

5.19	Fluoreszenzspektren von TOPO-stabilisierten CdSe/ZnS-NP und CdSe/ZnS-NP nach dem Umfunktionalisieren mit Cystein	124
5.20	Struktur von Polyvinylpyrrolidon.....	126
5.21	¹ H-NMR-Spektren der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP, des reinen PVP-10 und der PVP-beschichteten CdSe/ZnS-NP	127
5.22	Syntheschema für das kontrollierte Einbetten von multiplen Nanopartikeln in Silica-Kolloide	130
5.23	TEM-Aufnahmen der Nanopartikel-funktionalisierten Kolloide nach den einzelnen Synthese Schritten	131
5.24	TEM-Aufnahmen von Silica-Kolloiden auf die CdSe/ZnS-NP adsorbiert wurden, die mit zuvor mit PVP unterschiedlicher Molmasse funktionalisiert wurden	132
5.25	REM-Aufnahme eines Kolloidkristalls aus mit CdSe/ZnS-NP dotierten Silica-Kolloiden, der durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen einer Kolloid-Dispersion erhalten wurde	134
5.26	UV-VIS- und Fluoreszenzspektren von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP und CdSe/ZnS-NP nach dem Einbetten in Silica-Kolloide	135
5.27	CLSM-Aufnahme von Multikernpartikeln	138
5.28	Änderung der Fluoreszenzintensität von Multikernpartikeln im Vergleich zu Rhodamin-dotierten Silica-Kolloiden beim Bestrahlen der Probe mit einer Hg-Lampe.....	138
5.29	Struktur des Dimethylsiloxan- (60% Propylenoxid- 40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymers DBP 732.....	145
5.30	Typisches <i>Mie</i> -Streumuster eines Dimethylsiloxan- (60% Propylenoxid- 40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymer-Tröpfchens in der Falle	146
5.31	Ladeströme dQ/dt der Aufladungskurven, die an dem Dimethylsiloxan-(60% Propylenoxid- 40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymer im Bereich der C 1s- und O 1s- Kanten aufgenommen wurden.....	149
5.32	Schematische Darstellung der Cystein-stabilisierten CdSe/ZnS-NP und des Verdampfungsprozesses bei der Generierung des CdSe/ZnS-dotierten Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tröpfchens	151

5.33	Ladestrom dQ/dt der Aufladungskurve, die an dem in Siloxan-Block/Graft-Copolymer dispergierten CdSe/ZnS-NP im Bereich der Cd 3d-Kante aufgenommen wurde. Weitere NEXAFS-Spektren eines CdSe-Festkörpers sowie von CdSe -NP unterschiedlicher Größe auf einer Silizium-Oberfläche.....	152
5.34	XEOL- und TEY-Spektren von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im Bereich Si L-Kante (102 – 110 eV) und XEOL-Spektrum von reinen Silica-Kolloiden. Zum Vergleich TEY-Spektren von SiO ₂ unterschiedlicher Schichtdicke auf einem Si(100)-Substrat.....	155
5.35	XEOL-Spektrum von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im Bereich S L-Kante (150 - 180 eV). Zum Vergleich XEOL- und TEY-Spektren von kristallinem ZnS.....	157
5.36	XEOL- und TEY-Spektren von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im Bereich Cd 3d-Kante (405 – 425 eV). Zum Vergleich ein NEXAFS-Spektrum von CdSe-NP auf einer Silizium-Oberfläche.....	159
5.37	XEOL- und TEY Spektren von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im Vergleich zum Ladestrom dQ/dt der Aufladungskurve, die an den im Siloxan-Block/Graft-Copolymer dispergierten CdSe/ZnS-NP im Bereich der Cd 3d-Kante (405 – 425 eV) aufgenommen wurden	160
5.38	TEY-Spektrum von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im Bereich Zn L-Kante (1020 – 1050 eV). Zum Vergleich XEOL-Spektren von ZnS-Nanodrähten	161
5.39	Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden in Wasser beim Bestrahlen der Probe mit einem Dioden-Laser bei unterschiedlichen Leistungsdichten der Strahlung.....	166
5.40	Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden in Wasser, PBS und Ethanol beim Bestrahlen der Proben mit einer UV-Lampe und mit einem Laser.....	168
5.41	Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im Wasser beim Bestrahlen der Proben mit einer UV-Lampe in Abhängigkeit von der Dicke der äußeren Silica-Schale	173
5.42	Änderung der Fluoreszenzquantenausbeute von PVP-beschichteten CdSe/ZnS-Nanopartikel in Ethanol und Butanol beim Bestrahlen der Proben mit einer UV-Lampe	174

5.43	Änderung der Fluoreszenzintensität einer wässrigen Dispersion CdSe/ZnS-NP dotierter Silica-Kolloide als Funktion der Zeit bei kontinuierlicher und diskontinuierlicher Bestrahlung mit einer UV-Lampe.....	181
5.44	Änderung der Fluoreszenzintensität einer wässrigen Dispersion CdSe/ZnS-NP-dotierter Silica-Kolloide als Funktion der Zeit bei diskontinuierlicher Bestrahlung mit einer UV-Lampe	182
5.45	Fluoreszenzintensität CdSe/ZnS-NP-dotierter Silica-Kolloide in Wasser als Funktion der Bestrahlungszeit mit einem Laser, wobei die Bestrahlung für variable Intervalle unterbrochen wurde. Fluoreszenzabfall im Vergleich zu dem Wert, der vor dem Abschalten der Lichtquelle erreicht wurde als Funktion der Zeitdauer ohne Lichtaktivierung.....	183
5.46	Änderung der Fluoreszenzintensität einer Dispersion CdSe/ZnS-NP-dotierter Silica-Kolloide in PBS als Funktion der Zeit bei kontinuierlicher und diskontinuierlicher Bestrahlung mit einer UV-Lampe.....	184
5.47	Schema für die lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung von CdSe/ZnS-NP-dotierten Silica-Kolloiden in unterschiedlichen Umgebungen	186
5.48	Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden in Kulturzellen.....	188
5.49	CdSe/ZnS-dotierte Silica-Kolloide im Cytoplasma und im Kern von PtK2 Zellen	189

Tabellenverzeichnis

4.1	Eingesetzte Chemikalien	58
4.2	Die Ausgangsleistungen der eingesetzten Laser bei unterschiedlichen Wellenlängen	67
5.1	Änderung der CdSe-Partikelgröße als Funktion der Reaktionszeit	80
5.2	Radien von CdSe-NP nach 120 s Reaktionszeit bei unterschiedlichen TOPO/TOP-Verhältnissen	81
5.3	Änderung der Fluoreszenzquantenausbeuten von CdS-NP-Dispersionen in Chloroform nach den einzelnen Aufreinigungsschritten	84
5.4	Änderung des hydrodynamischen Radius von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP in n-Hexan nach den einzelnen Aufreinigungsschritten	86
5.5	Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von CdSe-NP nach dem Beschichten mit einer ZnS-Schale	89
5.6	Übersicht über die Partikelsysteme und deren Eigenschaften	90
5.7	Freisetzung von Cd ²⁺ aus CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden	141
5.8	Fit-Parameter für die gestreckte Exponentialfunktion zur Anpassung der Messwerte aus den Aktivierungsexperimenten an CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden bei Anregung mit einer UV-Lampe in unterschiedlichen Lösungsmitteln	169
5.9	Fit-Parameter für die gestreckte Exponentialfunktion zur Anpassung der Messwerte aus den Aktivierungsexperimenten an	

	CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden bei Anregung mit einem Laser in unterschiedlichen Lösungsmitteln	171
5.10	Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima bei der Photoaktivierung der PVP-beschichteten CdSe/ZnS-NP mit einer UV-Lampe in Ethanol und Butanol.....	175
5.11	Verschiebung der Fluoreszenzmaxima bei der Photoaktivierung der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide bei Aktivierung mit einer UV-Lampe in Wasser, Ethanol und PBS.....	177
5.12	Freisetzung von Cd ²⁺ aus CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden bei der Photoaktivierung mit einer UV-Lampe in Wasser und PBS	178
7.1	Übersicht über die durchgeführten Variationen von Synthese zur Herstellung von CdSe-Nanopartikeln.....	197
7.2	Optische Eigenschaften der synthetisierten CdSe-Nanopartikel aus Tab. 7.1	198
7.3	Übersicht über die durchgeführten Variationen von Synthese zur Herstellung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln	199
7.4	Optische Eigenschaften der synthetisierten CdSe/ZnS-Nanopartikel aus Tab. 7.3.....	200

Abkürzungen

AET	Aminoethanthiol
APS	3-Aminopropyltrimethoxisilan
BuOH	Butanol
CDCl ₃	Deuteriochloroform
CdO	Cadmiumoxid
CHCl ₃	Chloroform
CLSM	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie
EtOH	Ethanol
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FCS	Konfokale Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie
λ_{EX}	Anregungswellenlänge
HDA	Hexadecylamin
H ₂ O	Wasser
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LO	longitudinal optical modes
MeOH	Methanol
MAA	Mercaptoessigsäure
n_{D}	Brechungsindex
NEXAFS	near edge X-ray absorption fine structure
NH ₃	Ammoniak
NMR	nuclear magnetic resonance
NP	Nanopartikel
PBS	physiologische Phosphat-Puffer-Lösung

Abkürzungen

PDF	pair distribution function
PL	Photolumineszenz
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QP	Quantenpunkt
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Se	Selen
SO	surface optical modes
SiO ₂	Siliziumdioxid
Si(OEt) ₄	Tetraethoxysilan
S(TMS) ₂	Hexamethyldisilathian
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TES	Tetraethoxysilan
TEY	total electron yield
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
XEOL	X-ray excited optical luminescence
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie
ZnMe ₂	Dimethylzink

1 Einleitung

Nanotechnologie wird als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts betrachtet. Sie beschäftigt sich mit der Herstellung, Untersuchung und Anwendung von Strukturen, deren Abmessungen im Bereich 1 – 100 nm liegen.¹ Eines der bekanntesten Beispiele für Materialien im Nanometerbereich sind die Nanopartikel. Die heute verfügbare Vielzahl an Strukturen und Materialien, die unter diesem Oberbegriff zusammengefasst wird, ist das Ergebnis von Jahrzehnten an Forschungsarbeit. Nanopartikel besitzen eine auf atomarer Ebene wohl definierte dreidimensionale Struktur und weisen eine außergewöhnlich hohe verfügbare Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen auf. Dadurch entstehen neue Eigenschaften und Merkmale, die sich von denen des makroskopischen Materials deutlich unterscheiden und somit neue Anwendungsmöglichkeiten für diese Produkte eröffnen. Inzwischen ist der Einsatz von nanostrukturierten Partikeln in Bereichen wie Optoelektronik, Gasanalytik und Arzneimittelentwicklung sowie in der Produktion von Konsumgütern, z. B. in der Automobil- und Kosmetikindustrie, weit verbreitet und zum Teil zur Routine geworden. Parallel zu der industriellen Entwicklung ist das Forschungsgebiet, in dem die Herstellung und Eigenschaften solcher Partikel untersucht werden und das von *Ostwald* im Jahr 1915 noch als „*Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*“ bezeichnet wurde,² zu einem festen Bestandteil der modernen Wissenschaft geworden. Dieses Forschungsgebiet ist heute durch eine sehr hohe Interdisziplinarität geprägt. Neben allen naturwissenschaftlichen Disziplinen: Biologie, Chemie, Physik sowie technischen Bereichen der Mathematik³ werden Ingenieurwissenschaften und Medizin für die Untersuchung und den Einsatz solcher Materialien immer wichtiger.

Eines der zentralen Gebiete der modernen Nanotechnologie ist die Synthese und Untersuchung von Halbleiter-Nanopartikeln. Diese anorganischen Nanokristalle zeigen oft ein Verhalten, das zwischen dem eines makroskopischen Festkörpers und eines atomaren oder molekularen Systems liegt.⁴ Sie weisen größenabhängige physikalische und chemische Eigenschaften, wie z. B. eine einstellbare Farbe des emittierten Lichts sowie eine niedrige Schmelztemperatur oder eine hohe Druck- und Zugfestigkeit, auf. Aus diesem Grund sind Halbleiter-Nanopartikel von wachsendem Interesse, sowohl für die Grundlagenforschung als auch für zahlreiche Anwendungen, z. B. die Herstellung von Leuchtdioden,^{5,6} die Markierung biologischer Systeme^{7,8} oder den Einsatz als Sondenpartikel für Diffusionsstudien.^{9,10} Die optischen und elektronischen Eigenschaften der Nanokristalle werden durch ihre Form und vor allem durch ihre Größe bestimmt.^{11,12} Zudem werden sie stark durch die Partikeloberfläche und die Wechselwirkung mit der Umgebung beeinflusst. In den vergangenen Jahren sind insbesondere II-VI-Halbleiter-Nanopartikel stark in das Zentrum des Forschungsinteresses gerückt. Diese Materialien zeichnen sich unter anderem durch eine intensive und einstellbare Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich aus.^{13,14} Zur Produktion dieser Materialien steht eine Vielzahl unterschiedlicher Möglichkeiten zur Verfügung, wobei die Herstellung von monodispersen, hochkristallinen Nanopartikeln mit einstellbarer Größe durch die organometallische Synthese eine herausragende Stellung annimmt.¹⁵ Ebenso sind zahlreiche Strategien entwickelt worden, um die Partikel in vielfältiger Weise zu modifizieren und damit für spezifische Anwendungen zu optimieren.¹⁶⁻²⁰ Ein zentraler Aspekt ist hierbei die Anpassung der Stabilität und Kompatibilität der II-VI-Nanopartikel in unterschiedlichen Umgebungen, beispielsweise in physiologischen Medien oder in technischen Bauteilen. In der Regel erfolgt dies durch Umfunktionalisierung ihrer Oberflächen,^{8,16,17,20-23} Ummantelung mit anorganischen oder organischen Schalen^{18,24,25,26} oder Einbettung in Matrices.^{19,27-29} Trotz intensiver Forschungsarbeit in den letzten Jahren befinden sich viele dieser Funktionalisierungstechniken jedoch noch in einem Entwicklungsstadium. Ein Wechsel des Mediums, das die Partikel umgibt, führt häufig zu einer drastischen Verschlechterung von deren Charakteristika, wie z. B. der Lumineszenzquantenausbeute. Infolge des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses ist gerade die Wechselwirkung mit der Umgebung von entscheidender Bedeutung

für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nanokristalle. Viele dieser Wechselwirkungsprozesse sind jedoch bisher noch nicht ausreichend untersucht und verstanden worden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb die Synthese und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung. Zunächst sollten dazu CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel durch eine organometallische Synthese hergestellt werden. Diese Partikel sind in letzten Jahren bereits intensiv untersucht worden. Dabei bieten bisherige Ergebnisse zu diesen hochkomplexen Materialsystemen die notwendigen Grundlagen für weitere Forschungsarbeiten.^{14,30} Zu einer umfassenden Charakterisierung und zum besseren Verständnis der strukturellen, optischen und elektronischen Partikeleigenschaften ist das Zusammenfügen von unterschiedlichen Untersuchungsmethoden unerlässlich. Durch eine Kombination von verschiedenen spektroskopischen Ansätzen, wie z. B. Fluoreszenz-, UV/VIS-, konfokale Fluoreszenz-Korrelations- und Ramanspektroskopie sowie Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung-Strukturanalyse, unterstützt durch theoretische Modellrechnungen zum strukturellen Aufbau der Nanopartikel, sollten deshalb Informationen über den anorganischen Partikelkern und -schale, die äußere stabilisierende organische Hülle und die Wechselwirkung der Nanopartikel mit ihrer Umgebung erhalten werden.

Eine wichtige Frage ist dabei, wie sich unterschiedliche flüssige Medien auf die Eigenschaften dieser Partikel auswirken. Dies erfordert zunächst eine weitere Modifikation der dargestellten Halbleiter-Nanopartikel und kann zum einen durch bekannte Methoden zur Umfunktionalisierung der CdSe und CdSe/ZnS-Nanopartikel mit hydrophilen Liganden erfolgen. Da solche Austauschreaktionen jedoch häufig zu einer Schädigung der Partikel führen und nicht immer in ausreichendem Maß reproduzierbar sind, sollte zum anderen ein neues Verfahren entwickelt werden, das es erlaubt, die Halbleiter-Nanopartikel möglichst schonend, d. h. ohne Ligandenaustausch, in polare Lösungsmittel überführen. Dies kann durch das Beschichten der Partikel mit einer amphiphilen Polymer-Hülle erreicht werden. Dabei sollte die Abhängigkeit der Austauschreaktionen von der Oberflächenbeschaffenheit sowie die optischen Eigenschaften wie auch die

Stabilität der modifizierten Nano-partikel in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht werden.

Eine weitere Fragestellung war die Charakterisierung der Eigenschaften von II-VI-Halbleiter-Nanopartikel in fester Umgebung. Aus diesem Grund sollte eine Synthesemethode entwickelt werden, durch die multiple Halbleiter-Nanopartikel kontrolliert in Silica-Kolloide eingebettet werden können. Dies ist auch für ein zentrales Anwendungsgebiet der Halbleiter-Nanopartikeln, nämlich ihren Einsatz als selektive Markierungssonden in den Lebenswissenschaften von besonderer Bedeutung, denn durch eine umgebende Silica-Matrix sollte sich die Stabilität der Nanopartikel gegenüber UV-Licht und Sauerstoff und somit die Fluoreszenzintensität der Biomarker deutlich erhöhen lassen. Darüber hinaus können an die Kolloid-Oberfläche unterschiedliche Liganden und Antikörper angekoppelt werden, die eine gezielte Markierung von Zellstrukturen ermöglichen.³¹ Um biologischen Anforderungen gerecht werden, muss die Biokompatibilität der neu entwickelten Partikelsysteme unter physiologischen Bedingungen überprüft werden. Schließlich sollten darauf aufbauend die Mechanismen der lichtinduzierten Fluoreszenzverstärkung von Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen sowie insbesondere in lebenden Zellen untersucht werden, um so ihre Einsatzmöglichkeiten in den Lebenswissenschaften zu verbessern.

Schließlich sollte in dieser Arbeit auch studiert werden, wie sich die Umgebung auf die lokale elektronische Struktur der Nanopartikel auswirkt. Dies kann durch elementspezifische Anregung mit Synchrotronstrahlung erreicht werden. Wichtig ist dabei, dass sowohl der Ladungszustand als auch die Umgebung der Partikel während der Messung klar definiert ist, so dass eine unkontrollierte Beeinflussung der Partikeleigenschaften vermieden werden kann. Aufbauend auf Ergebnissen zur Charakterisierung von festen, in einer elektrodynamischen Falle gespeicherten, Nanopartikeln im weichen Röntgenbereich, die die oben genannten Bedingungen erfüllen,³² sollte deshalb eine kürzlich etablierte Methode so weiterentwickelt werden, dass die substratfreie Untersuchung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in flüssiger Umgebung möglich ist. Durch die Untersuchung des Aufladungsverhaltens im Bereich der Innerschalenanregung kann die Röntgenabsorptionsfeinstruktur der Halbleiter-Nanopartikel sowie der umgeben-

den Matrix charakterisiert werden. Darüber hinaus sollten Experimente zur Charakterisierung der lokalen elektronischen Struktur von neu entwickeltem Partikelsystem (CdSe/ZnS-NP dotierte Silica-Kolloide) deponiert auf einem Substrat durch die Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz bzw. durch die Bestimmung der totalen Elektronenausbeute erfolgen.

2 Theoretische und methodische Aspekte

Nanomaterialien mit definierten Formen und Abmessungen haben einzigartige, form- und größenabhängige optische und elektronische Eigenschaften und sind als Bausteine zur Herstellung von nanostrukturierten Materialien von großem Interesse. Entsprechend der gewöhnlich benutzte Definition sind Nanopartikel (NP) Partikel mit einem Durchmesser von 1 – 100 nm.¹ Die Schwerpunkte dieser Arbeit sind die Synthese gezielt strukturierter II-VI-Halbleiter-Nanopartikel und die Charakterisierung von deren elektronischen und strukturellen Eigenschaften in unterschiedlicher Umgebung. Aus diesem Grund wird im Folgenden eine Übersicht über dieses Forschungsgebiet gegeben, von den quantenmechanischen Grundlagen über die Synthese und Eigenschaften der II-VI-Halbleiter-Nanopartikel bis hin zu Umgebungseffekten und möglichen Anwendungen.

2.1 Allgemeine Einführung zu Halbleiter-Nanopartikeln

Als Teilgebiet der Nanotechnologie besitzt die Nanopartikelforschung einen besonderen Stellenwert. Im Gegensatz zu makroskopischen Werkstoffen zeigen Nanopartikel und daraus zusammengesetzte Materialien ein anderes physikalisches und chemisches Verhalten. Zum Beispiel weisen Nanomaterialien andere Farben, niedrigere Schmelztemperaturen, höhere Druck- und Zugfestigkeiten als die makroskopische Werkstoffe gleicher chemischen Zusammensetzung auf.^{11,12} Diese Phänomene sind mit den geometrischen Parametern wie die

Partikelgröße und -form verknüpft. Nanopartikel haben eine hohe spezifische Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen, wobei der Anteil an Oberflächenatomen mit abnehmendem Partikeldurchmesser steigt. So sind bei 10 nm großen Partikeln, die aus ca. 30000 Atomen bestehen, bereits 20% der Atome an der Partikeloberfläche gebunden. Bei Partikeln des gleichen Materials mit 5 nm, 2 nm oder 1 nm Durchmesser, befinden sich 40, 80 bzw. 99% der Atome an der Oberfläche.¹ Oberflächenatome besitzen höhere Energie und lassen sich wesentlich leichter bewegen oder gar von der Partikeloberfläche entfernen. Dies führt zur Änderung thermodynamischer Größen, wie z. B. einer Erhöhung des Gleichgewichtsdampfdrucks und spiegelt sich in veränderten physikalischen Eigenschaften, wie z. B. einem niedrigeren und größenabhängigen Schmelzpunkt der Nanopartikel wieder.

Eine weitere Eigenschaft der Nanopartikel ist die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Partikelgröße. Dieser Effekt wird im Allgemeinen als Größenquantisierungseffekt (engl.: *quantum confinement effect*) bezeichnet und ist besonders bei Halbleiterpartikeln mit einem Durchmesser bis zu 10 nm ausgeprägt.¹⁴ Da alle drei Dimensionen auf den Nanometerbereich begrenzt sind,

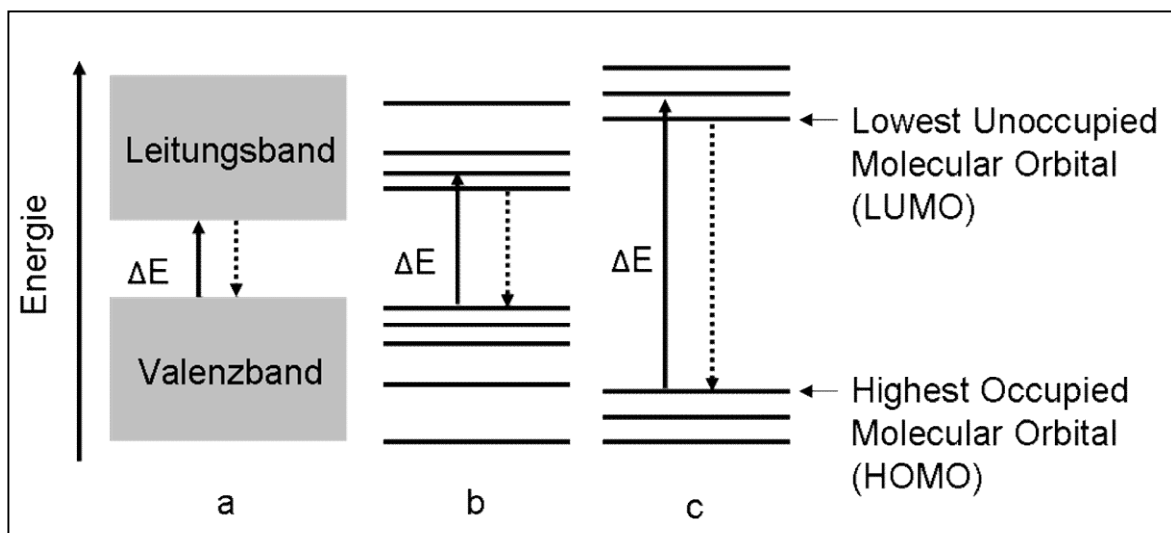


Abbildung 2.1: Energieschemata eines Halbleiterfestkörpers (a), eines Quantenpunkts (b) und eines Moleküls (c): Zu sehen sind die Quantelung der Energiebänder in diskrete Zustände und die Zunahme der Bandlückenenergie beim Übergang Festkörper-Quantenpunkt-Molekül. Bei der Absorption eines Photons wird ein Elektron ins Leitungsband angeregt (durchgezogener Pfeil). Das Elektron kann mit einem Loch unter Aussendung eines Photons im Valenzband strahlend rekombinieren (gestrichelter Pfeil).

spricht man in diesem Fall von (quasi-)nulldimensionalen Quantenpunkten (QP, engl.: *quantum dot*, QD). Wenn man die elektronische Struktur von einem QP beobachtet, liegt diese zwischen derjenigen von einem makroskopischen Körper und derjenigen von einem Molekül (s. Abb. 2.1). Durch Überlappung von Atomorbitalen in dem makroskopischen Körper kommt es zur Ausbildung einer Bänderstruktur, bestehend aus Valenzband, Bandlücke und Leitungsband. Das Valenzband ist im Grundzustand mit Elektronen voll besetzt, das Leitungsband ist dagegen leer. Bei der Absorption eines Photons kann ein Elektron aus dem Grundzustand ins Leitungsband angeregt werden. Im Valenzband bleibt dann eine positive Ladung (ein Loch) zurück. Elektron und Loch können sich im Kristall frei bewegen, was zu elektrischer Leitfähigkeit führt. Bei ausreichender räumlicher Nähe können diese Ladungsträger einen gebundenen Zustand ausbilden, der *Wannier-Exciton* genannt wird und über den Festkörper delokalisiert ist.³³ Geringe effektive Masse des Excitons führt zu einer geringen Bindungsenergie und einem relativ großen Radius. Der *Bohrsche* Radius a_b eines Excitons ist von der effektiven Masse des Elektrons m_e^* , der des Loches m_h^* und von der Dielektrizitätskonstante des Materials ε abhängig:

$$a_b = \frac{h^2 \varepsilon}{e^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.1)$$

mit e = Elementarladung und h = *Plancksche* Konstante. Bei Quantenpunkten ist die Ausdehnung des Teilchens ähnlich groß oder sogar kleiner als der *Bohrsche* Radius eines in ihm erzeugten Excitons und liegt im Bereich der Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen der Ladungsträger. Deshalb kann die *Coulomb*-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern nicht mehr vernachlässigt werden. Das Elektron-Loch-Paar muss daher einen Zustand mit einer höheren kinetischen Energie annehmen. Quantenmechanisch lässt sich diese Situation mit dem „Teilchen im Kasten“ beschreiben. Eine Verringerung des Excitonradius im QP hat eine Aufspaltung der Energiebänder in diskrete Niveaus zur Folge. Abb. 2.2 zeigt schematisch die Abhängigkeit der Energiezustandsdichte von der Dimension des Körpers. Beim Übergang von drei- zu nulldimensionalen Strukturen findet eine räumliche Einschränkung der Ladungsträger in alle drei Raumrichtungen statt. Dies führt zu einer Vergrößerung der Bandlücke. Die größenabhängige Energie-

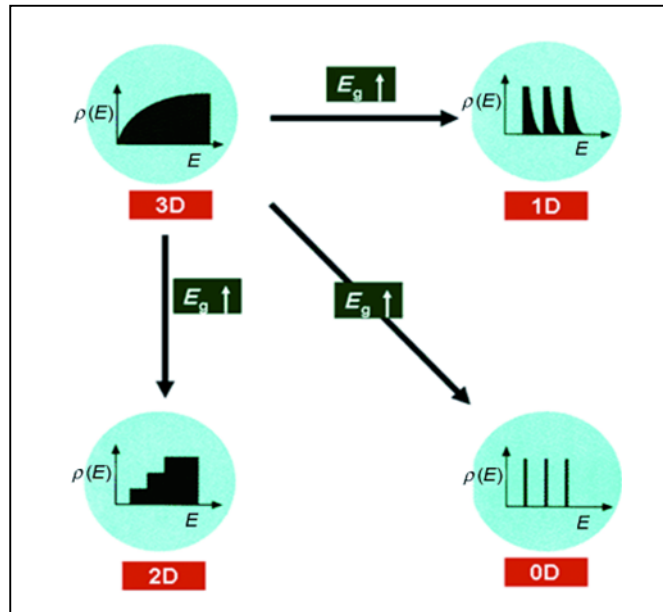


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Dimension: Bei dreidimensionalen (3D) Strukturen ergibt die Auftragung der Zustandsdichte gegen die Energie eine stetige Kurve, die für null-dimensionale (0D) Kristalle in diskrete Linien übergeht.¹⁵

differenz ΔE , die dem ersten excitonischen Übergang entspricht, kann mit Hilfe des Konzepts der effektiven Massennäherung (engl. *effective mass approximation*, EMA) nach der Gl. 2.2 berechnet werden:¹³

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (2.2)$$

Der zweite Term in der Gleichung beschreibt die *Coulomb*-Energie, die umgekehrt proportional zum Radius des Teilchens r ist. Eine Folge davon ist die Blauverschiebung des ersten excitonischen Übergangs mit kleiner werdendem Partikelradius.

2.2 Synthese und Charakterisierung von CdSe-Halbleiter-Nanopartikeln

Es gibt zwei grundlegende Strategien, um Nanostrukturen herzustellen. Auf der einen Seite gibt es den so genannten *top down*-Ansatz, der vor allem in der Physik

und physikalischen Technik dominiert. Hier werden von der Mikrotechnik ausgehend Strukturen und Komponenten immer weiter miniaturisiert. Auf der anderen Seite steht die *bottom up*-Methode, bei der immer komplexere Strukturen gezielt aus atomaren bzw. molekularen Bausteinen aufgebaut werden.¹ Die Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen gezielt strukturierten II-VI-Halbleiter-Nanopartikel erfolgt nach der *bottom up*-Methode: nasschemisch, ausgehend von organischen oder anorganischen Vorstufen.

2.2.1 Synthese von CdSe-Halbleiter-Nanopartikeln

Die Synthese von Halbleiter-NP ist ein wichtiges Gebiet der Nanopartikel-Forschung. Dabei sind verschiedene Partikelsysteme entwickelt worden, wie zum Beispiel CdSe, CdS, CdTe,³⁴⁻³⁷ HgTe,^{35,38} ZnS, ZnSe und ZnTe.³⁹⁻⁴¹ Die ersten Synthesen erfolgten in den achtziger Jahren durch Fällungsreaktionen in wässrigen Medien aus ionischen Vorstufen in Gegenwart von strukturierten Micellen.^{15,42-44} Allerdings zeigten Nanopartikel, die mit dieser Methode dargestellt wurden, oft eine schlechte Kristallinität und eine hohe Polydispersität. Etwas bessere Ergebnisse wurden durch den Einsatz von stabilisierenden Liganden, wie z. B. Thiolen, erzielt.⁴⁵ Die Einführung von organometallischen Synthesen brachte entscheidende Verbesserung bei der Entwicklung von Halbleiter-NP. Zuerst beschrieben *Murray et al.*³⁴ die Synthese von monodispersen, hochkristallinen II-VI-Halbleiter-NP (CdE, E = S, Se, Te) aus Dimethylcadmium und einer Chalcogenid-Vorstufe in heißem Trioctylphosphinoxid (TOPO). Nach dieser Methode können Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1.2 und 11.5 nm hergestellt werden. Außerdem erlaubt sie eine gute Kontrolle über die Partikelgröße, -morphologie und -größenverteilung. In den letzten fünf Jahren wurde eine Reihe von Lösungsansätzen gefunden, um reaktive Cadmiumvorstufen durch weniger toxische Verbindungen ersetzen zu können. Die heute verwendeten umweltfreundlicheren Verbindungen, wie z. B. Cadmiumoxid,^{37,46} Cadmiumcarbonat^{47,48} oder Cadmiumacetat,⁴⁷ bieten eine gute Alternative bei der Herstellung von hoch qualitativen CdSe-NP (*green chemical principles*).^{49,50} Allgemein basiert die organometallische Synthese von CdSe-NP auf der Hochtemperatur-Thermolyse (250 – 350°C) der Cadmium- und Chalcogenid-Vorstufen in einem koordinie-

renden Medium, wie z. B. langkettigen Alkylphosphinen, beispielsweise Trioctylphosphin (TOP), Alkylphosphinoxiden, wie z. B. Trioctylphosphinoxid und Alkylaminen, beispielsweise Hexadecylamin (HDA).¹³ Diese organischen Verbindungen koordinieren über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs oder des Stickstoffs an die Ionen an der Partikeloberfläche. Dadurch werden zum einen die Oberflächenionen elektronisch stabilisiert und zum anderen die Partikel durch die langen Alkyl-Ketten sterisch gegen Agglomeration geschützt.

Der Prozess der Partikelbildung kann zeitlich in drei Phasen aufgeteilt werden (s. Abb. 2.3). Sofort nach der Injektion der Edukte (Monomere) in die heiße Reaktionsmischung erfolgt eine homogene Keimbildung. Diese Phase endet, sobald die Temperatur und die Monomerkonzentration unter einen kritischen Wert fallen. Während dieser Phase konkurrieren die einzelnen Partikelkeime um das in der Reaktionsmischung noch vorhandene Monomer.⁵¹ Bei einer hohen Übersättigung an Monomer wachsen die mittleren Partikel viel schneller, als die größeren. Die kleinen Partikel haben eine negative Wachstumsrate und lösen sich auf (s. Abb. 2.4). Daraus folgt ein schnelles Partikelwachstum, wobei die Größenverteilung fokussiert wird.⁴⁴

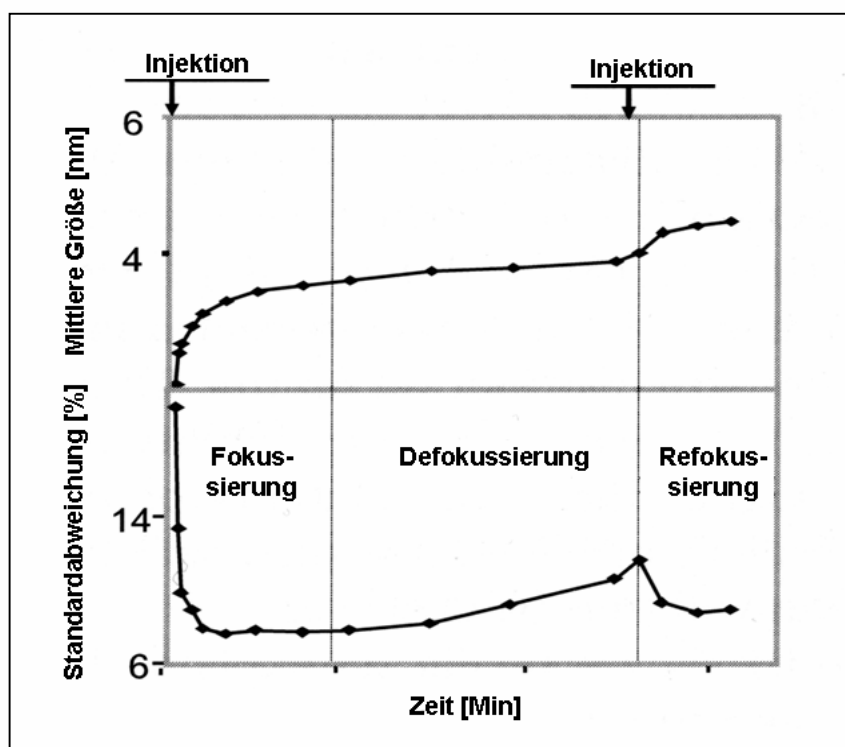


Abbildung 2.3: Zeitliche Änderung der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung während der Synthese von sphärischen CdSe-Nanopartikeln.⁴⁴

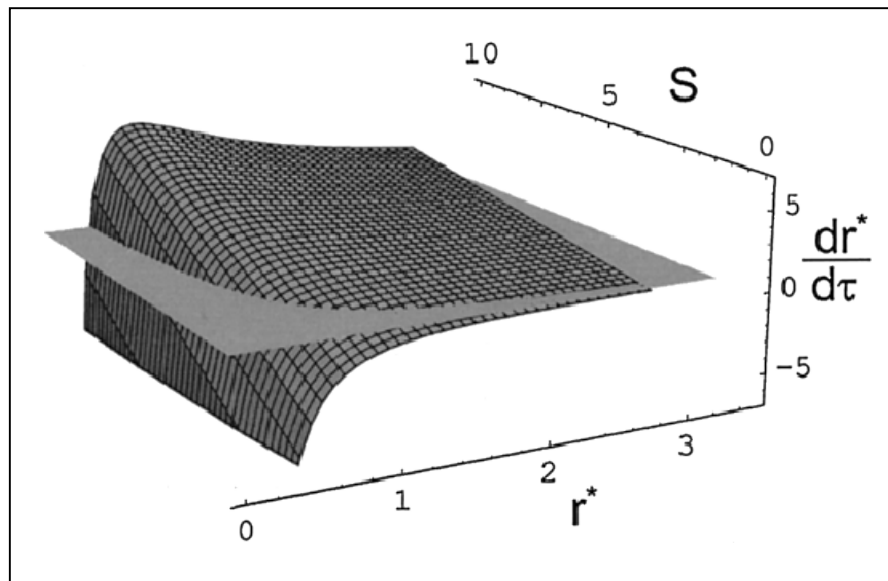


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Wachstumsrate $dr^*/d\tau$ von dem Partikelradius r^* und der Monomer-Übersättigung S nach *Talapin et al.*^{52,53}

*Peng et al.*⁵¹ berichteten bei der Synthese von CdSe-NP von einer Senkung der Partikelgrößenverteilung von 20% auf 7.7% während dieses Wachstumsprozesses. Nach dem die ursprünglich eingesetzte Menge an Monomer verbraucht ist, wachsen die Partikel langsamer, wobei das Wachstum hauptsächlich durch die so genannte *Ostwald*-Reifung erfolgt. Die treibende Kraft dieses Prozesses ist die abnehmende Löslichkeit der Partikel mit steigender Größe. Größere Partikel wachsen also durch das „Auflösen“ der kleineren Partikel. Folgen davon sind eine Defokussierung der Größenverteilung und eine Senkung der Partikelzahl in der Lösung. Die Konzentration des Monomers bleibt während dieser Phase konstant und die Monomer-Übersättigung S niedrig. Weitere Injektion von Monomer dagegen führt zur erneuten Übersättigung der Lösung und somit zur Fokussierung. Außerdem kann eine kleine Partikelgrößenverteilung durch eine gezielte Einstellung der Synthesebedingungen erreicht werden. Bei der Verwendung eines Trioctylphosphinoxid–Trioctylphosphin–Hexadecylamin-Gemisches als Reaktionsmedium wird nahezu keine Defokussierung beobachtet.²⁶ Dabei spielt die Zugabe von Aminen, die sterisch weniger sperrig sind und deshalb eine höhere Bedeckungsdichte aufweisen, eine entscheidende Rolle.^{26,46}

Die Kontrolle der Partikelgröße kann über die Reaktionszeit bzw. über die Steuerung der Reaktionskinetik erfolgen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Monomerkonzentration, der Temperatur und dem Verhältnis der Lösungsmittelkomponenten, z. B. dem TOPO/TOP-Verhältnis, ab.^{15,54} Yu et al.⁵⁴ haben den Einfluss des TOPO/TOP-Verhältnisses auf die Wachstumsgeschwindigkeit von CdSe-NP untersucht und haben dadurch die Wachstumsphase zeitlich in zwei Perioden aufgeteilt. Die erste Periode (0.5 – 5 min) wird durch TOP kontrolliert, die zweite Periode (nach 5 min) durch TOPO. Diese Wachstumskontrolle durch die stabilisierenden Liganden hängt vermutlich damit zusammen, dass bei der Synthese erst ein Se-TOP-Komplex gebildet wird, der dann später mit Cd-Oberflächenatomen reagiert, die durch TOPO koordiniert sind.⁵⁴ Durch eine erhöhte Konzentration an TOP wird offenbar eine bessere Stabilisierung sowie eine bessere sterische Abschirmung der Se-Atome in diesen Komplexen erreicht, was zu einer Senkung von deren Reaktivität führt. Außerdem sind kleine Partikel stärker gekrümmt, so dass konische TOPO-Moleküle sich dichter anordnen und somit die Partikeloberfläche besser schützen können.⁵⁵ Mit fortschreitendem Partikelwachstum wird die Oberflächenkrümmung kleiner und die TOPO-Ligandenhülle lockerer, so dass die Se-Atome einen besseren Zugang zur Partikeloberfläche bekommen und leichter mit Cd-Oberflächenatomen reagieren. Daher führt eine Erhöhung des TOP-Anteils im Reaktionsgemisch zu einem langsameren Partikelwachstum während der ersten Wachstumsperiode. Weiterhin kann der Wachstumsprozess durch die Zugabe von nicht koordinierenden Lösungsmitteln, wie z. B. Octadecen (ODE), zusätzlich beeinflusst werden.⁵⁶ Durch die Einstellung des Verhältnisses zwischen den koordinierenden und den nicht koordinierenden Liganden kann die Reaktivität der Monomere und somit die Wachstumsrate gesteuert werden. Eine Erhöhung des Anteils des nicht koordinierenden Lösungsmittels führt zu einer Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit und zu einer besseren Fokussierung der Partikelgrößenverteilung. Die Nukleationsphase ist unter diesen Bedingungen sehr kurz, während Wachstumsphase lang ist und ohne *Ostwald*-Reifung verläuft.⁵⁶

Eines der charakteristischen Merkmale von Halbleiter-NP ist ihre kristalline Struktur. Abhängig von den Umgebungsbedingungen, wie etwa der Temperatur oder der Auswahl der stabilisierenden Liganden, können Nanokristalle

unterschiedliche kristallographische Phasen bilden. Bei höheren Temperaturen (320 – 350°C) in der TOPO/TOP/HDA-Mischung entsteht z. B. im Fall von CdSe-NP die thermodynamisch stabilere Wurtzit-Struktur. Durch Zugabe von Phosphonsäuren, wie z. B. Tetradecylphosphonsäure (TDPA),⁵⁷ die Verwendung von kurz-kettigen Aminen⁴⁶ oder durch Senkung der Reaktionstemperatur können auch Nanopartikel mit einer Zinkblende-Struktur erhalten werden. Grund dafür ist vermutlich die stärkere Stabilisierung der Partikel durch die oben genannten Oberflächenliganden während der Wachstumsphase.⁵⁷ Dadurch wird die Transformation von der bevorzugt gebildeten Zinkblende-Struktur zu einer Wurtzit-Struktur verhindert. Eine Reaktionstemperatur unter 240°C trägt ebenso zur Stabilisierung der Zinkblende-Struktur bei.⁴⁶ Darüber hinaus kann durch die Variation der Synthesevariablen auch die Form der Nanokristallite gezielt eingestellt werden. Eine Übersicht über die möglichen Partikelformen und deren Herstellung findet sich in Ref. 15. Eine entscheidende Rolle bei der Formkontrolle spielt die Oberflächenenergie der kristallographischen Flächen eines Nanokristalls (s. Abb. 2.5), die durch eine exponentielle Funktion mit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit verknüpft ist. Da die Oberflächenenergie der [001]-Fläche höher als die der [100]- und [110]-Flächen ist, ist das Wachstum entlang der [001]-Richtung gegenüber den anderen Richtungen stark bevorzugt.¹⁴ Durch die

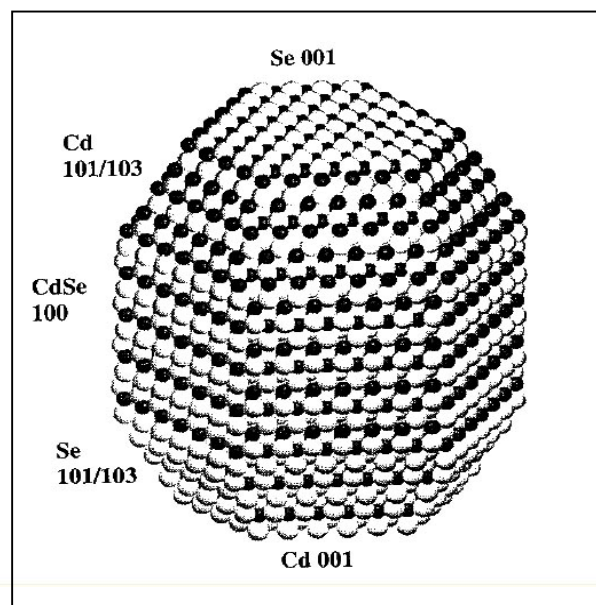


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines sphärischen CdSe-Nanopartikels mit Wurtzit-Struktur.⁵⁸

geschickte Auswahl der koordinierenden Liganden können deshalb gezielt stäbchenförmige Halbleiter-Nanopartikel oder tetragonale Strukturen erzeugt werden,^{14,44} denn die Wachstumsgeschwindigkeit in verschiedene kristallographische Richtungen kann durch die selektive Adhäsion der Liganden, die die Oberflächenenergie der Nanokristalle verändern, abgestimmt werden.^{15,59-61} Nanopartikel, die mittels der TOPO/TOP/HDA-Methode hergestellt werden, sind in ihrer Form nahezu sphärisch. Durch die Zugabe von Phosphonsäuren, wie z. B. Hexylphosphonsäure⁶⁰ oder Tetradecylphosphonsäure,⁶² die eine höhere Affinität zu den [100]- und [110]-Flächen haben, kann das Kristallwachstum an diesen Oberflächen unterbunden und somit die Bildung zweidimensionaler Strukturen erreicht werden. Anisotropes Wachstum entlang einer bestimmten Richtung kann durch kinetisch kontrollierte Bedingungen, wie z. B. schnellen Monomerzufluss und niedrigere Reaktionstemperatur optimiert werden.⁶³

2.2.2 Optische Eigenschaften von CdSe-Nanopartikeln

Die geometrische Ausdehnung der oben beschriebenen Nanokristalle liegt im Bereich der Ausdehnung ihrer elektronischen Wellenfunktionen (s. Kap. 2.1). Aus diesem Grund werden die optischen Eigenschaften der Halbleiter-NP sehr stark durch ihre Größe beeinflusst. Die räumliche Begrenzung der Ladungsträger im Nanokristall hat eine Quantelung der Energiebänder (s. Kap. 2.1) und eine starke Größenabhängigkeit der Bandlückenenergie zur Folge. Die diskreten Banden im Absorptionsspektrum kann man sehr gut Übergängen zwischen quantisierten Energieniveaus im elektronischen Grund- und angeregten Zustand zuordnen. Der Übergang mit der niedrigsten Energiedifferenz ist der $1S_e \rightarrow 1S_{3/2}$ -Übergang, er entspricht dem Absorptionsmaximum mit der kleinsten Photonenenergie (s. Abb. 2.6b). Aus Gl. 2.2 folgt, dass die Bandlücke und damit auch die Energie des ersten excitonischen Übergangs mit abnehmendem Partikelradius größer werden. Dies hat eine Änderung der Position des Absorptionsmaximums zur Folge: Das erste Maximum im Absorptionsspektrum verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen bzw. zu größeren Energien mit abnehmender Partikelgröße. Es kann allein durch Größenvariation durch den gesamten sichtbaren bis hinein in den nahen infraroten Spektralbereich verschoben werden.⁴ Bei der Rekombination

des Elektron-Loch-Paares, das während der Lichtabsorption entsteht, wird ein Photon emittiert. Die zugehörige Emissionsfarbe kann somit auch durch die Variation der Größe gezielt eingestellt werden (s. Abb. 2.6).

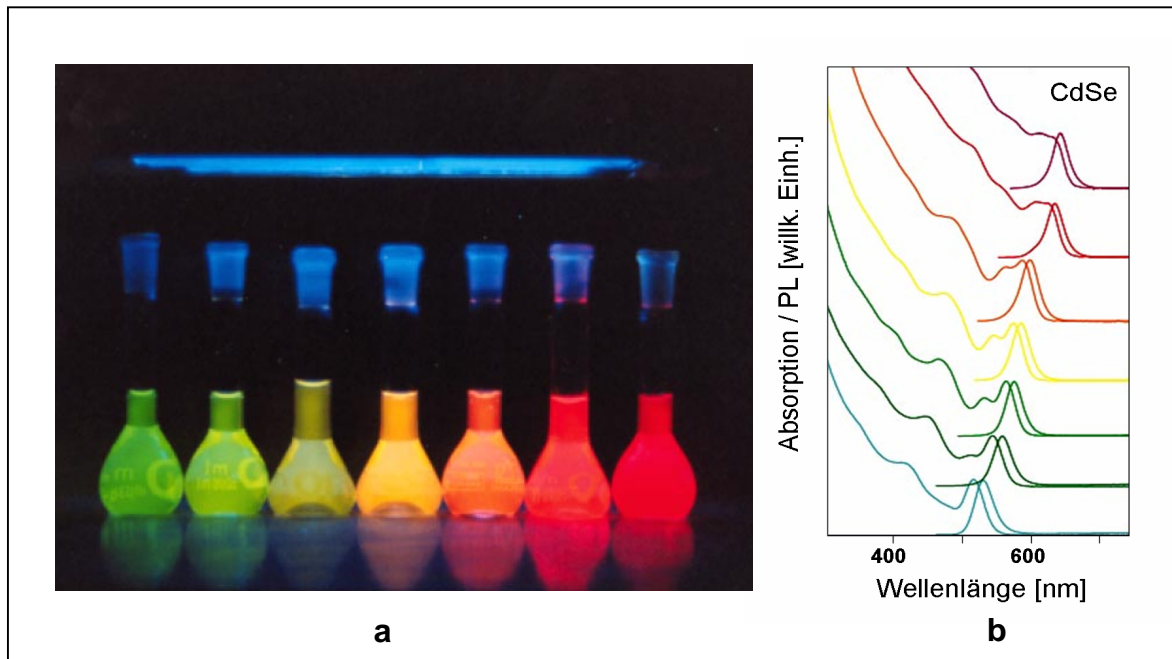


Abbildung 2.6: Größenabhängige optische Eigenschaften von CdSe-Nanopartikeln. Fluoreszierende Lösungen von CdSe-NP mit von links nach rechts zunehmendem Partikelradius (a). Die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima verschieben sich durch die Variation der Partikelgröße (b).⁴

Aus der Halbwertsbreite der Absorptions- bzw. der Fluoreszenzbande lässt sich die Größenverteilung der in der Probe enthaltenen Partikel abschätzen. Eine Überlagerung der Elektron-Loch-Energiedifferenzen der einzelnen Partikel führt bei einer großen Streuung der Partikelgröße zu einer Verbreiterung der Banden. Typische Halbwertsbreiten von CdSe-NP, die durch organometallische Synthese hergestellt werden, liegen zwischen 29 und 40 nm. Dies entspricht einer Partikelgrößenverteilung von 5 – 10%.⁴⁶

Die UV/VIS-Spektroskopie an Halbleiternanopartikeln erlaubt also Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Partikel hinsichtlich Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Darüber hinaus erlaubt sie auch eine schnelle und einfache Bestimmung der QP-Konzentration in der Dispersion: So können durch Vergleich mit dem Farbstoff Rhodamin 6G (R6G) für CdSe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 1 – 5 nm Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Dabei

weisen Partikel mit einem Durchmesser von 3 nm am ersten Absorptionsmaximum den gleichen Extinktionskoeffizient wie R6G auf (s. Abb. 2.7).⁶⁴

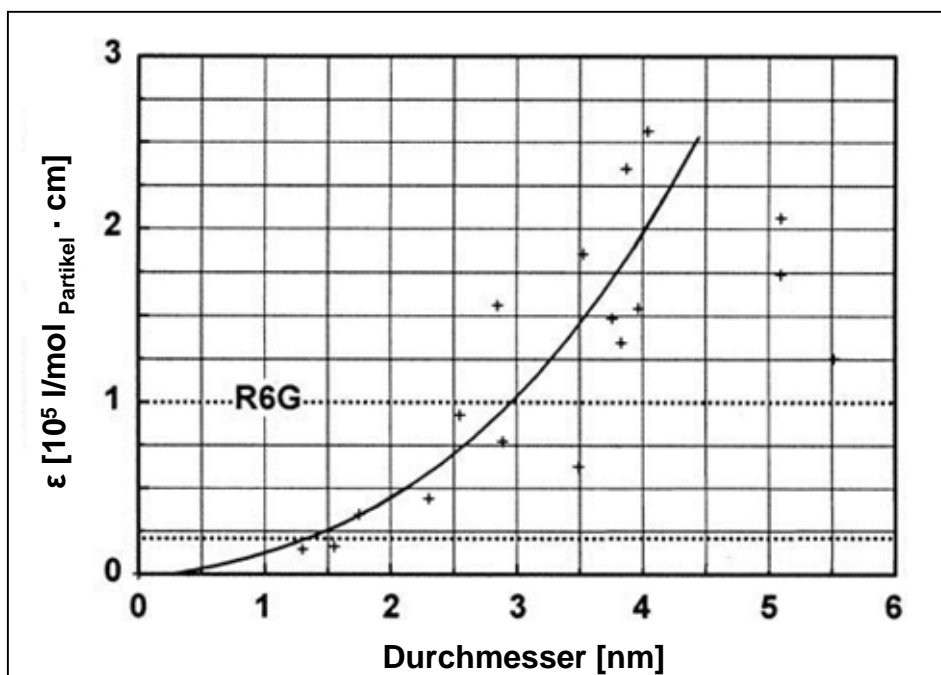


Abbildung 2.7: Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Partikelgröße.⁶⁴

Über das *Lambert-Beersche* Gesetz lässt sich so mit Hilfe dieses Koeffizienten die Konzentration der Partikel in der Dispersion berechnen. Dabei wird der Partikelradius r aus der Position des ersten Absorptionsmaximums abgeschätzt oder aus der Position des Fluoreszenzmaximums x mit Hilfe folgender Gleichung berechnet:⁴⁶

$$r = \frac{0.0566 \cdot e^{0.0071x}}{2} \quad (2.3)$$

Diese Zuordnung wurde von *Qu et al.*⁴⁶ durch den Vergleich der Partikelgrößen aus Transmissionselektronenmikroskop-Bildern von CdSe-NP mit entsprechenden UV-VIS- und Fluoreszenzspektren erstellt.

Einen starken Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten der Nanokristalle hat ihre Oberfläche. Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses spielen Defekte, die sich auf der Oberfläche der Partikel ausbilden (engl.: *shallow traps*) eine weit größere Rolle als in einem Festkörper. Sie entstehen aufgrund der

asymmetrischen Bindungsverhältnisse der Oberflächenatome oder durch ungesättigte Bindungen (engl.: *dangling bonds*). Störstellen in den Nanokristallen können zudem auch in Form von Fehlstellen oder Fremdatomen auf Gitterplätzen und auf Zwischengitterplätzen auftreten (engl.: *deep traps*). Diese Defekte führen durch das „Auffangen“ des Ladungsträgers zu dessen strahlungsloser Rekombination oder Emission unterhalb der Bandlücke. Eine Möglichkeit, um die Störstellen auf der Oberfläche zu neutralisieren ist, diese mit Hilfe stabilisierender Liganden zu sättigen. So verhindern Trioctylphosphinoxid und Trioctylphosphin, die als Reaktionsmedien bei der Quantenpunkt-Herstellung eingesetzt werden, nicht nur ein unkontrolliertes Wachstum und eine Agglomeration der Partikel (s. Kap. 2.2.1), sondern sie neutralisieren zudem auch ungesättigten Bindungen an der Partikeloberfläche und führen somit zu einer weiteren Verbesserung der Fluoreszenzeigenschaften. Zahlreiche Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass TOPO durch den Sauerstoff an die Cd-Oberflächenatome und TOP an die Se-Atome koordiniert.^{58,65} Dabei hängt die Dichte der Liganden-Belegung von der Partikelgröße bzw. -krümmung ab. Beispielsweise liegt die Oberflächenbedeckung bei einem Quantenpunkt mit einem Radius von 1.8 nm bei 55%, wobei 70% davon TOPO sind.⁵⁵ Die Bindung vom Stabilisator zur Partikeloberfläche hat einen dynamischen Charakter. So können Liganden z. B. durch Waschen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln zur Reinigung der Partikel von der Oberfläche abgewaschen werden. Eine Abnahme der Oberflächenbedeckung unter 50% kann zu einer Senkung der Fluoreszenzintensität und sogar zu einer Aggregation der Partikel führen.⁶⁵ Um stabile Halbleiter-Nanopartikel mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute zu erhalten, muss man deshalb deren Oberfläche durch geeignete Stabilisatoren dauerhaft modifizieren, so dass möglichst wenig Defekte innerhalb der Bandlücke auftreten können.

2.3 Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikel

Eine andere Möglichkeit, um Oberflächendefekte zu minimieren, ist das epitaktische Aufwachsen einer kristallinen Schale aus einem geeigneten Material auf den Kern. Beispiele für solche II-VI-Kern-Schale Systeme sind Nanokristalle

aus CdSe/CdS,⁶⁶ CdSe/ZnS,^{24,25,26} CdSe/ZnSe,^{67,68} CdSe/ZnTe.^{69,70} Durch die Schale werden freie Bindungsstellen auf der Partikeloberfläche koordiniert und somit die Einschränkung der Ladungsträger-Wellenfunktionen auf den Kernbereich erhöht. Dies kann nur dann stattfinden, wenn die Bandlücke des Schalenmaterials größer als die des Kerns ist. Je größer die Energiedifferenz der Bandlücken ist, desto stärker ist die Einschränkung der Elektronen und Löcher in dem Partikelkern.¹⁴ Dabei spielt die Eindringtiefe des Elektrons oder Lochs in die Schale eine wichtige Rolle. In erster Näherung ist die Eindringtiefe der Ladungsträger proportional zu $(mV_0)^{-1/2}$, wobei m die effektive Masse des Elektrons oder des Lochs in der Schale und V_0 der Energieunterschied in der Bandlücke ist (s. Abb. 2.8).

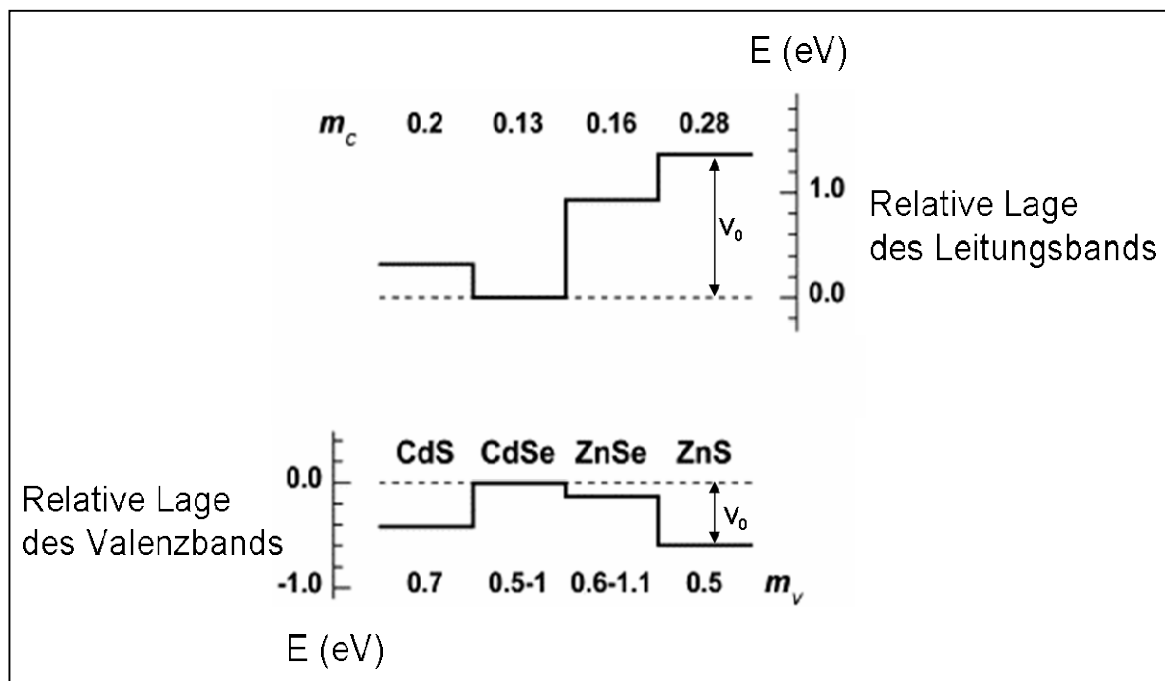


Abbildung 2.8: Relative Lage des Valenz- und Leitungsbands von ausgewählten Halbleitermaterialien (Festkörper) im Vergleich zu CdSe mit der Angabe der effektiven Massen von Loch (m_v) und Elektron (m_c) (Erläuterung s. Text).⁷¹

Dabei beträgt V_0 im Fall des CdSe/ZnS-Festkörpersystems 0.6 eV für das Valenzband und 1.44 eV für das Leitungsband.⁷² Aus dieser Beziehung folgt, dass in der Reihe CdSe/CdS, CdSe/ZnSe, CdSe/ZnS die Eindringtiefe der Ladungsträger in der Zinksulfid-Schale am kleinsten ist, wodurch im Prinzip die beste Exciton-Einschränkung im Kern erreicht werden kann.⁷¹ Weiterhin werden durch den Schalenaufbau die Oberflächendefekte des Kerns an die neue Oberfläche

verlagert. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die in der Schale erzeugten Ladungsträger in den Kern relaxieren und dort zu einer strahlenden Rekombination führen. Je nach System kann eine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von 5 – 50% auf 30 – 70% erreicht werden.^{24,25,67,71} Außerdem hat die anorganische Schale auch eine stabilisierende Wirkung. Sie schützt den CdSe-Kern vor Oxidation und vor dem Ausbleichen durch ultraviolette Strahlung.⁷³

Allerdings müssen bei der Herstellung von solchen Kern-Schale Systemen die kristallographischen Charakteristika der verwendeten Materialien berücksichtigt werden. Alle oben genannte Systeme beruhen auf zwei Materialien mit ähnlichen Gitterkonstanten, wodurch das epitaktische Wachstum gewährleistet werden kann. Das Auftreten von Defekten an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale wird dadurch weitgehend vermieden. Der Unterschied in den Gitterkonstanten bei CdSe/CdS liegt bei 3.9% und bei CdSe/ZnSe 6.3%.⁶⁷ Im Fall von CdSe/ZnS beträgt der Unterschied hingegen 12%.⁷² Trotz dieser relativ großen Differenz wird ZnS als Schalenmaterial bevorzugt, denn dadurch können Kern-Schale Partikel mit besseren Fluoreszenzeigenschaften gewonnen werden (s. oben). Aufgrund der Spannungen, die an der Grenzfläche auftreten, können so große Differenzen bei flachen Strukturen nicht toleriert werden. Da aber die Nanopartikel stark gekrümmt sind und deshalb die Länge der flachen Facetten reduziert ist, tritt eine Relaxation der Oberfläche auf, die ein epitaktisches Wachstum ermöglicht. Das epitaktische Wachstum kann kohärent oder inkohärent erfolgen. Entsprechend theoretischer Überlegungen von *Dabbousi et al.*²⁵ kann eine dünne Schale (1 – 2 Monolagen ZnS, wobei 1 Monolage 0.31 nm entspricht) kohärent auf CdSe-Partikeln aufwachsen. In diesem Fall werden Verzerrungen und Spannungen an der Grenzfläche zwischen beiden Materialien toleriert.¹⁴ Bei dickerer Schale kann der Gitterunterschied dagegen nicht mehr ausgeglichen werden. Dislokationen, die dann an der Grenzfläche entstehen, wirken als Defekte und können zu nicht strahlender Rekombination führen. Eine Folge davon ist nach *Dabbousi et al.*²⁵ eine Abnahme der Fluoreszenzintensität, wenn die Schale aus mehr als 2 Monolagen ZnS besteht. Untersuchungen mittels Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *scanning transmission electron microscopy*, STEM) gekoppelt mit Elektronen Energieverlust-Spektroskopie (engl.: *electron energy loss*

spectroscopy, EELS) zeigen, dass innerhalb der Schale solcher Partikel Zink und Schwefel ungleichmäßig verteilt sind. Dies deutet darauf hin, dass die Schale an der Kernoberfläche nicht gleichmäßig, sondern eher inselformig aufwächst, bzw. im Falle dickerer Schalen die ZnS-Schicht aufreißt.⁷⁴

Die Synthese von ZnS-Schalen auf Halbleiter-NP erfolgt hauptsächlich ausgehend von organometallischen Verbindungen wie Diethyl- oder Dimethylzink (ZnEt_2 , ZnMe_2) und Hexamethyldisilathian ($\text{S}(\text{TMS})_2$).²⁴⁻²⁶ Bei der Schalenbildung konkurrieren zwei Prozesse miteinander: die heterogene Nukleation, bei der eine anorganische Schicht auf die Oberfläche der vorgelegten Kerne aufwächst und die Bildung von neuen Partikeln aus dem Schalenmaterial. Thermodynamisch ist das Schalenwachstum günstiger als die Bildung von neuen Partikeln.⁷⁵ Weiterhin wird die Nukleation von neuen Kernen durch das Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen ($< 180^\circ\text{C}$) und unter verdünnten Bedingungen unterdrückt.¹⁴ Die Kontrolle des Verlaufs der Synthese erfolgt meistens über UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie. Das Aufwachsen der Schale führt normalerweise zu einer Steigung der Fluoreszenzintensität.^{24,25} Mit wachsender Schalendicke kann man zudem auch eine Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima zu niedrigeren Energien beobachten. Ursache für die Rotverschiebung der Maxima ist das Tunneln der Elektronen des Kerns in die Schale. Dadurch nimmt die räumliche Delokalisierung der Ladungsträger zu. Dies führt schließlich zu einer Schwächung des Quantisierungseffekts und somit zu einer Senkung der Energie des ersten angeregten Zustands.^{25,76}

In den letzten Jahren wurden einige Strategien entwickelt, um Kern-Schale Systeme besserer Qualität herzustellen. Zum Beispiel werden Nanopartikel mit mehreren Schalen hergestellt. Dabei wird beim Übergang von einer Schicht zur nächsten gleichzeitig der Unterschied in den Gitterkonstanten verringert und die Bandlücke des Materials vergrößert. Zum Beispiel kann der Gitterunterschied zwischen CdSe und ZnS durch den Aufbau einer Zwischenschale aus CdS ⁷² oder ZnSe ^{68,71} besser toleriert werden. Zudem ermöglicht die Vergrößerung der Energielücke mit jeder Schale die Herstellung von Nanopartikeln mit einer besonders hohen Fluoreszenzquantenausbeute. Eine andere Alternative bietet die so genannte SILAR-Methode (engl.: *successive ion layer adsorption and*

reaction).⁷⁷⁻⁷⁹, bei der bei jedem Wachstumsschritt nur eine halbe Monolage aufgetragen wird. Dadurch wird die Bildung von neuen Kernen praktisch vollständig vermieden und eine genauere Einstellung der Schalendicke ermöglicht.

2.4 Oberflächenmodifizierte II-VI-Halbleiter-Nanopartikel

Halbleiter-Nanopartikel besitzen aufgrund ihrer größenabhängigen optischen und elektronischen Eigenschaften ein großes Anwendungspotential für unterschiedliche Gebiete. Sie werden im Bereich der Optoelektronik für die Herstellung von Leuchtdioden^{5,6} oder Lasern⁸⁰ erfolgreich verwendet, da die gewünschte Emissionsfarbe durch Variation der Größe eingestellt werden kann (s. Kap. 2.2.2). Darüber hinaus wird intensiv an der Nutzung der Nanopartikel als Analytik-Komponenten und Gassensoren gearbeitet.^{81,82} Durch ihre einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die aus der räumlichen Einschränkung der erhaltenen Ladungsträger entstehen, eröffnen darüber hinaus diese Nanomaterialien vielfältige Möglichkeiten bei der Herstellung von neuartigen Funktionseinheiten für die Energietechnologie.^{83,84} Dank der hohen Photostabilität und dem breiten Spektrum an einstellbaren Emissionsfarben eignen sich Halbleiter-NP auch sehr gut als Marker für biologische Anwendungen.^{7,8} Die qualitativ hochwertigen Halbleiter-NP, die über organometallische Synthesen hergestellt werden, zeichnen sich gegenüber Partikeln aus anderen Herstellungsverfahren durch eine besonders enge Größenverteilung und eine defektarme Kristallstruktur aus. Sie weisen infolgedessen eine besonders intensive Photolumineszenz, sowie besonders schmale Emissionsbanden auf. Ein großer Nachteil dieser Partikel besteht jedoch darin, dass diese Partikel nur in unpolaren Medien, wie z. B. Toluol, Hexan oder Chloroform, stabil sind. Ein entscheidender Schritt beim Einsatz von Quantenpunkten in unterschiedlichen Bereichen ist deshalb eine erfolgreiche Oberflächenmodifizierung der Partikel, die eine Übertragung in polare Medien ermöglicht. Für biologische Anwendungen ist ein Phasentransfer der Partikel in wässrige Umgebung von besonderem Interesse.⁸⁵ Die Oberflächenmodifizierung von Nanopartikeln kann grundsätzlich

auf zwei Wegen erfolgen, wie in Abb. 2.9 am Beispiel mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) funktionalisierter Nanopartikel dargestellt.

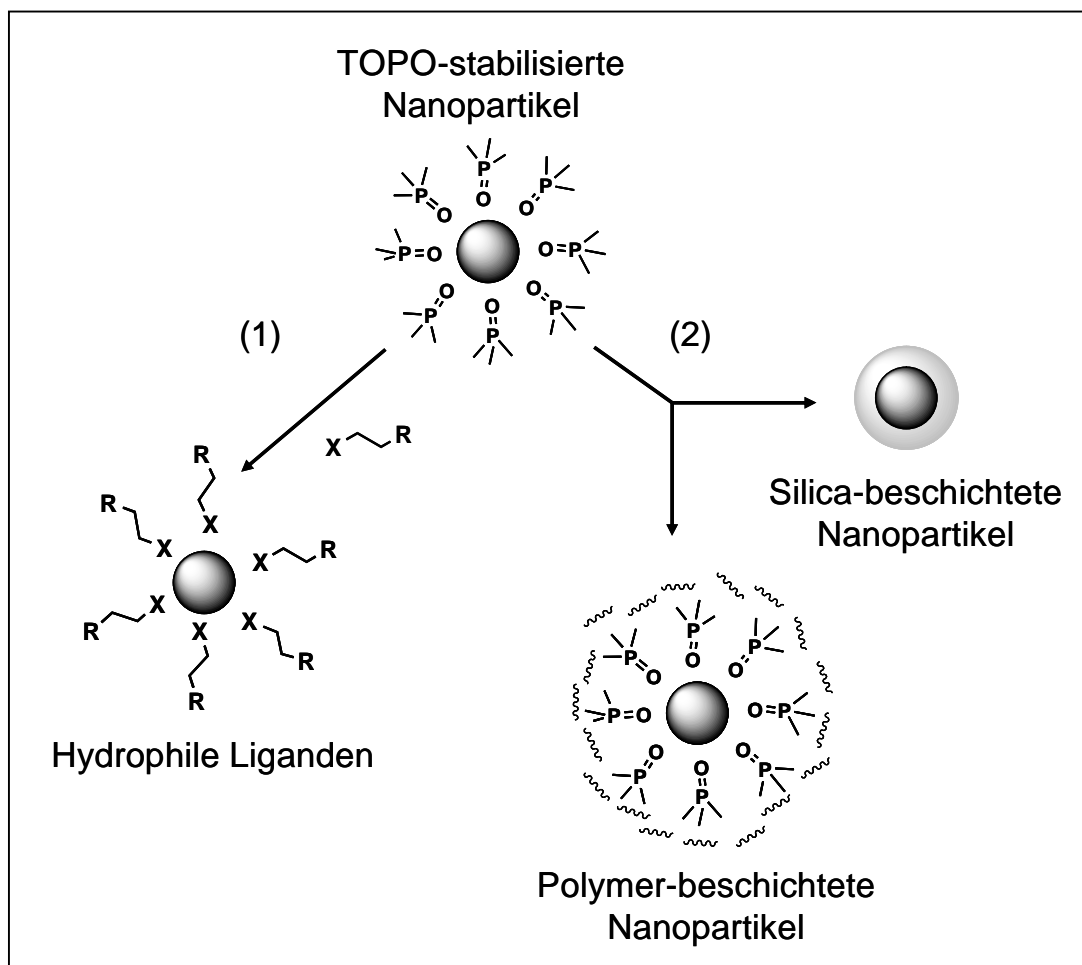


Abbildung 2.9: Schema für die Oberflächenmodifizierung von Halbleiter-Nanopartikeln: Austausch von TOPO gegen hydrophile Liganden (1), Beschichtung der Nanopartikel mit einem Polymer oder einer Silica-Schale (2).

Eine Möglichkeit ist der Austausch der hydrophoben Liganden, wie z. B. TOPO, durch hydrophile Liganden, wie z. B. Thiole^{16,21}, Sulfanylalkansäuren^{8,22}, Amine²⁰ oder Aminosäuren.^{17,23} TOPO und TOP, die während der Synthese das Partikelwachstum regulieren, sind koordinativ an die Partikeloberfläche gebunden. Sie können in einem nachfolgenden Reaktionsschritt durch einen stärker koordinierenden Liganden ausgetauscht werden, der dann typischerweise eine kovalente Bindung eingeht.⁸⁶ Solche Reaktionen führen oft zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften der NP. Zum einen kann es während der Austauschreaktion zur Oxidation der Partikeloberfläche kommen, was zur Reduktion der Partikelgröße führt,²⁷ zum anderen werden dadurch häufig neue Oberflächendefekte gebildet, die eine Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute verursa-

chen.²⁷ Außerdem führt diese Passivierung der Partikeloberfläche durch Liganden nur zu einer begrenzten Stabilität der Partikel.^{73,85} Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung von Nanopartikeln in unterschiedliche Medien ist deren Beschichtung mit einer Polymer-^{10,18,29} oder einer Silica-Schicht.¹⁹ Eine äußere Silica-Schicht schützt die Nanopartikel vor Oxidation und erleichtert die Überführung der Partikel in unterschiedliche Lösungsmittel. Darüber hinaus sind die auf diese Weise modifizierten Partikel besser biokompatibel, da die Silica-Schale die Freisetzung von Cadmiumionen stark reduziert.^{29,87} Außerdem können an Silica biospezifische Liganden leichter angekoppelt werden.^{31,88} Ein Nachteil ist jedoch, dass die Silica-Beschichtung nur in polaren Medien erfolgen kann und daher ein Transfer der Nanopartikel in Lösungsmittel, wie Ethanol oder Butanol, unerlässlich ist. Üblicherweise erfolgt dies durch den Austausch der Oberflächenstabilisatoren, wie TOPO und TOP, durch polare Liganden, wie z. B. Mercaptopropyltrimethoxysilan.¹⁹ Diese Gruppen werden dann zunächst zu Silanolgruppen hydrolysiert und bilden dann die erste Polymerisationsschicht, die in weiteren Reaktionsschritten in eine stabile Silica-Schale umgewandelt wird.¹⁹ Da der Austausch der stabilisierenden Liganden sehr stark von der Oberflächenstruktur der Partikel abhängt, erschweren bereits minimale Änderungen der Eigenschaften der Nanopartikel eine erfolgreiche Reproduktion dieser Verfahren. Es wurden darüber hinaus auch unterschiedliche Methoden entwickelt, um mehrere Quantenpunkte gleichzeitig während eines Aggregationsprozesses in eine Silica-Matrix einzubauen, z. B. über ein Sol-Gel-Verfahren⁸⁹ oder während der Mizellenbildung⁹⁰ (s. Kap. 5.3). Diese Nanomaterialien ermöglichen unter anderem neue Anwendungen von Halbleiter-NP in photonischen Kristallen, die auch aus solchen NP-dotierten Partikeln hergestellt werden.^{27,85}

2.5 Photoaktivierung und –bleichung von Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen

Es wurden in den letzten Jahren von mehreren Forschungsgruppen verschiedene Untersuchungen zur Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von II-VI-Halbleiter-NP, vor allem CdSe- bzw. CdSe/ZnS-Quantenpunkten, in Abhängigkeit von

Umgebungseinflüssen durchgeführt.⁹¹⁻⁹⁴ Sie haben gezeigt, dass unterschiedliche Faktoren, wie z. B. Luftsauerstoff oder -feuchtigkeit,^{95,96} Lösungsmittelmoleküle,^{92,93} Ionen^{92,97} und die Umgebungstemperatur,^{92,98} während der Bestrahlung mit sichtbarem Licht einen starken Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten der Halbleiter-Nanopartikel haben. Dabei kann bei nicht zu hohen Lichtintensitäten (bis zu 20 W/cm²) eine erhebliche Verstärkung der Photolumineszenz (PL) auftreten.⁹⁹ Dieser Photoaktivierungseffekt kann bei Anregung im gesamten sichtbaren sowie im nahen UV-Bereich des optischen Spektrums beobachtet werden und tritt bei unterschiedlich präparierten Proben auf. Aus diesem Grund ist der Photoaktivierungseffekt für mehrere praktische Anwendungen der Quantenpunkte von besonderem Interesse und kann zum Beispiel zur Optimierung der Lumineszenzeigenschaften von Fluoreszenzmarkern in den Lebenswissenschaften genutzt werden.¹⁰⁰

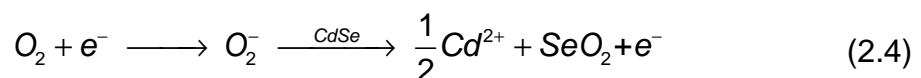
Die verschiedenen Prozesse, die zur lichtinduzierten Fluoreszenzverstärkung in Quantenpunkten führen können, sind zurzeit Gegenstand intensiver Diskussionen. Gegenwärtig werden vier verschiedene Mechanismen für die lichtinduzierte Fluoreszenzaktivierung vorgeschlagen, wobei auch mehrere dieser Mechanismen gleichzeitig wirken können.¹⁰¹

- Passivierung von Oberflächendefekten durch photoinduzierte Adsorption gasförmiger Moleküle^{81,93,102}
- Photoinduzierte Transformation der Partikeloberfläche^{92,94} oder der Grenzfläche zwischen Kern und Schale¹⁰³
- Photoneutralisation von lokalen Ladungszentren¹⁰⁴
- Photoionisation weniger NP, wobei die dabei emittierten, im Film verbleibenden, Ladungsträger die Ionisation der übrigen, neutralen Nanopartikel verhindern^{105,106}

Wie in Kapitel 2.2.2 bereits erwähnt wurde, werden die Fluoreszenzeigenschaften von Halbleiter-NP stark durch die Qualität der Partikeloberfläche beeinflusst. Ungesättigte Bindungen an der Nanopartikeloberfläche können als Störstellen Ladungsträger, die durch die Absorption eines Photons generiert werden (Elektronen und Löcher), auffangen. Dies führt zur strahlungslosen Rekombination und somit zu einer niedrigen Fluoreszenzintensität der Halbleiter-NP. Die

Koordination dieser Störstellen mit stabilisierenden Liganden führt zur Steigung der Fluoreszenzintensität. Die Ladungsträger werden in diesem Fall nicht mehr von den Defekten aufgefangen und können strahlend rekombinieren. Auch die lichtinduzierte Adsorption von Wasser-, Methanol, Sauerstoff^{93,94,102} oder Amin-Molekülen⁸¹ an der Partikeloberfläche, die so genannte Passivierung der Oberfläche, führt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute. Durch die Bestrahlung wird die benötigte Aktivierungsenergie für die Moleküladsorption an die Partikeloberfläche aufgebracht. Gasförmige Moleküle wirken in diesem Fall wie koordinierende Liganden und sättigen die Oberflächendefekte ab. Dieser Prozess ist reversibel.

Durch längere Bestrahlung der CdSe-Partikel können an der Oberfläche adsorbierte Moleküle oder Ionen mit den Oberflächenatomen reagieren. Eine Folge davon ist eine Veränderung der Oberflächenstruktur. Man spricht in diesem Fall von einer photoinduzierten Reorganisation der Oberflächenstruktur oder Photooxidation.^{107,108} Dieser Prozess ist irreversibel. Durch die Absorption eines Photons wird ein Exciton generiert. Die gebildeten Ladungsträger können durch die Oberflächendefekte aufgefangen werden und mit Sauerstoffmolekülen aus der Umgebung reagieren. Dabei wird O_2 zu O_2^- reduziert. Das zurück gebliebene Loch führt zur Oxidation des Selens zu SeO_2 :^{73,91}



Danach kann das gebildete SeO_2 desorbiert werden, wodurch die Partikeloberfläche glatter wird. Die Anzahl der Oberflächendefekte und die Wahrscheinlichkeit, dass strahlungslose Rekombination von Ladungsträgern stattfindet, werden dadurch reduziert.⁹¹ Dieser Prozess hat eine Abnahme der Partikelgröße zur Folge und es wird deshalb eine Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima zu höheren Energien beobachtet (s. Kap. 2.2).^{91,94} Den gleichen Photoaktivierungseffekt kann man auch bei CdSe/ZnS-NP beobachten.⁹¹ Da die ZnS-Schale nicht gleichmäßig auf den CdSe-Kern aufwächst (s. Kap. 2.3), wird die CdSe-Oberfläche nicht überall durch die ZnS-Schale geschützt. In diesem Fall kann der Sauerstoff zu der CdSe-Oberfläche diffundieren und zur Photooxidation führen.⁹⁵ *Manna et al.*¹⁰⁷ berichten von einer irreversiblen

Photoaktivierung von CdSe/CdS/ZnS-NP durch laserinduzierte Reorganisation der Oberflächenstruktur. Es wurde dabei aber keine Veränderung der Partikelgröße beobachtet. Man vermutet deshalb, dass diese Photoaktivierung durch eine Umstrukturierung der Grenzfläche zwischen dem CdSe-Kern und der CdS-Schale verursacht wird. Defekte, die während der Synthese an der Grenzfläche zwischen dem Kern und der inneren Schale gebildet werden, verlagern sich infolgedessen zu der nächsten Grenzfläche (CdS/ZnS) oder zu der äußeren Schale. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination des Excitons erhöht. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei CdSe/ZnSe/ZnS-Nanopartikel-Systemen beobachtet.¹⁰³

Lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung kann auch reversibel verlaufen. Dies wird hauptsächlich beim Photoaktivieren von Halbleiter-NP bei niedrigeren Temperaturen beobachtet und durch photoinduzierte Neutralisation der lokalen Ladungszentren erklärt.^{104,107} Die Oberflächendefekte liegen dabei energetisch unterhalb des Leitungsbands. Die Aktivierungsenergie zum Anregen der in diesem Zustand eingefangenen Ladungsträger kann durch die thermische Aktivierung nicht aufgebracht werden. Die Bestrahlung der Partikel führt in diesem Fall zur Sättigung der Oberflächendefekte mit photogenerierten Ladungen. Die gefangenen Ladungsträger können wieder frei gesetzt und durch Absorption weiterer Photonen in das Leitungsband angeregt werden. Bei Unterbrechung der Belichtung erfolgt deshalb wieder eine Abnahme der Fluoreszenz. Das Erhitzen der Probe kann hier ebenfalls zu einer Desaktivierung der Photolumineszenz führen, da durch die Zuführung thermischer Energie die Oberflächenzustände (Defekte) selbst wieder aktiviert werden können.^{92,98}

Die Photoaktivierung von Nanopartikeln, die als dicht gepackte Filme auf einem Glas- oder Siliziumsubstrat vorliegen, wird vorwiegend durch Photoionisation begründet.^{101,105,106} Durch Bestrahlung erfolgt in diesem Fall eine Ionisation der einzelnen Quantenpunkte, wobei sich die dabei freigesetzten Elektronen an der Partikeloberfläche oder im Substrat aufhalten und somit die Ionisation weiterer Partikel in ihrer Umgebung durch elektrostatische Wechselwirkungen verhindern.^{106,109} Die ionisierten Quantenpunkte fluoreszieren dabei selbst nicht, dafür wird aber die Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination in den restlichen,

benachbarten Nanopartikeln erhöht. Man beobachtet dabei eine Erhöhung der Gesamtfluoreszenz. Dieser Prozess ist ebenfalls reversibel.

Parallel zur lichtinduzierten Fluoreszenzverstärkung verlaufen auch Desaktivierungsprozesse. Durch eine Oxidation von CdSe an der Partikeloberfläche oder an der CdSe/ZnS-Grenzfläche werden Selenoxid und Cd^{2+} gebildet.^{55,73} Die Desorption des Selenoxids von der Partikeloberfläche kann nicht nur zum Glätten der Partikelfläche führen (s. oben), sondern auch die Bildung neuer Defekte und somit eine Abnahme der Fluoreszenzintensität verursachen.⁹⁵

2.5.1 Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer zwischen Halbleiter-Nanopartikeln

Ebenso kann auch die Energieübertragung mit Hilfe des so genannten Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers (engl.: *fluorescence resonance energy transfer*, FRET) oder *Förster*-Transfers, zur Senkung der Fluoreszenzintensität beitragen.¹¹⁰⁻¹¹² Die Energieübertragung mittels FRET ist bei organischen Farbstoffmolekülen, Polymeren und Biomolekülen seit längerer Zeit bekannt.^{113,114} Untersuchungen in den letzten Jahren zeigen, dass dieser Prozess auch in Quantenpunkt-Farbstoff-^{64,115} und Quantenpunkt-Biomolekül-Komplexen¹¹⁶ stattfindet oder durch eine Quantenpunkt-Quantenpunkt-Kopplung¹¹⁰ verursacht werden kann. Prinzipiell wird beim Förster-Transfer die vom Donor (angeregtes Molekül oder Nanopartikel) aufgenommene Energie durch eine Dipol-Dipol-Kopplung strahlungslos auf einen Akzeptor (ein zweites Fluorophor) übertragen. Dies führt zu einer Abnahme der Fluoreszenz des Donors und einer gleichzeitigen Zunahme der Akzeptor-Fluoreszenz. Die Übertragungsrate $k_{\text{Först}}$ hängt stark von der Entfernung zwischen beiden Spezies ab und nimmt proportional mit dem Kehrwert der sechsten Potenz des Abstandes zwischen Donor und Akzeptor zu:¹¹³

$$k_{\text{Först}} = \frac{1}{\tau_D} \cdot \left(\frac{R_{\text{Först}}}{R_{\text{DA}}} \right)^6 \quad (2.5)$$

mit τ_D = Lebensdauer des angeregten Zustandes des Donors, R_{DA} = Abstand zwischen dem Donor und Akzeptor und $R_{\text{Först}}$ = *Förster*-Radius. Der *Förster*-

Radius ist der Donor-Akzeptor-Abstand, bei dem die Energie-Transfer-Effizienz $E = 50\%$ beträgt:¹¹⁵

$$E = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} \quad (2.6)$$

mit F_D = Fluoreszenz des Donors und F_{DA} = Fluoreszenz des Donors in Anwesenheit des Akzeptors. Mit wachsendem Donor-Akzeptor-Abstand geht die FRET-Effizienz gegen Null, typische Grenzwerte liegen hier bei ca. 10 nm.¹¹⁷ Eine weitere Bedingung für den FRET ist die spektrale Überlappung der beiden Komponenten. Für einen effizienten FRET-Prozess sollten sich das Donor-Emissionsspektrum und das Akzeptor-Anregungsspektrum mindestens zu 30% überlappen.¹¹⁷

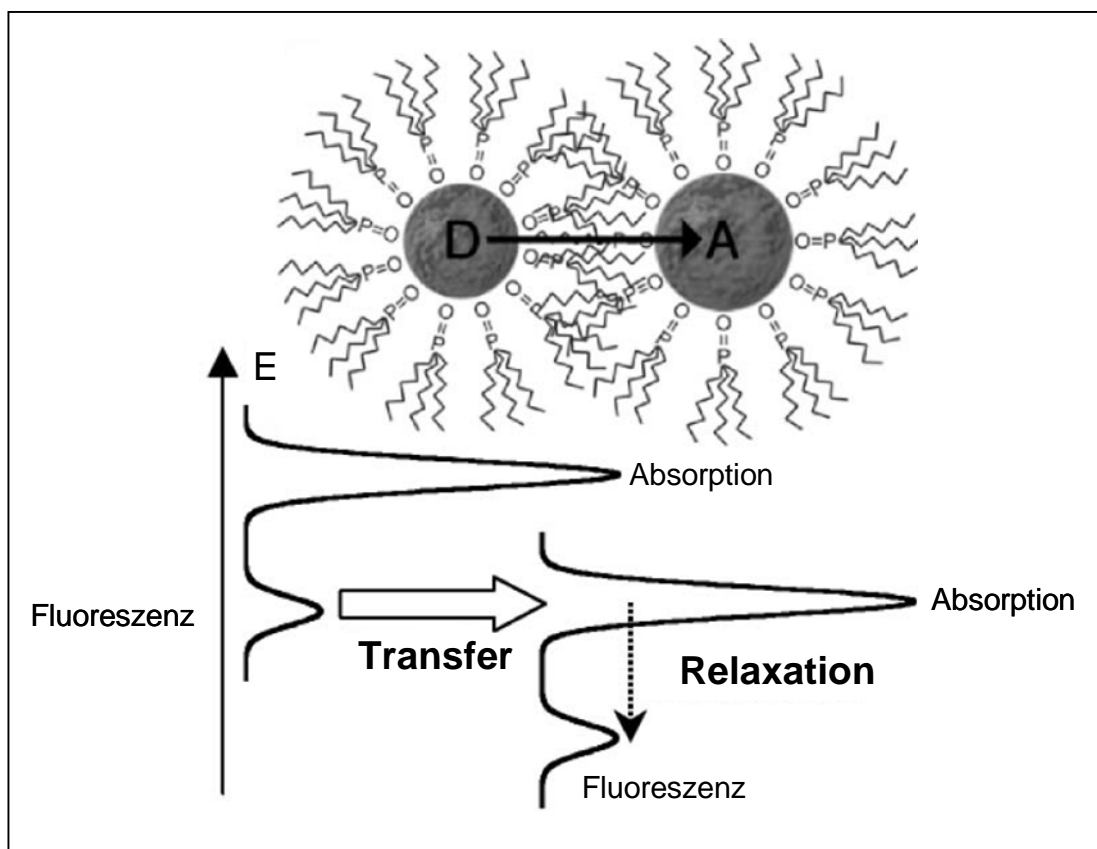


Abbildung 2.10: Schema des Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers zwischen zwei unterschiedlich großen TOPO-stabilisierten Quantenpunkten, mit D = Donor und A = Akzeptor.¹¹⁰

Wie schon oben erwähnt wurde, kann auch eine Energieübertragung zwischen zwei Quantenpunkten, z. B. zwei CdSe-NP stattfinden. Eine Voraussetzung dafür

ist eine ausreichend kleine Distanz zwischen den Partikeln. *Grooker et al.*¹¹⁰ berichteten von einem Energietransfer zwischen CdSe-NP, die als 0.2 – 1 μm dicke, dicht gepackte Schicht auf einer Glasoberfläche untersucht wurden. Der Abstand zwischen den Partikelzentren war dabei 5.4 – 6.2 nm. Im Vergleich zur stark verdünnten Dispersion der gleichen NP in Hexan/Octan-Gemisch (keine interpartikuläre Wechselwirkung) wurde bei der Probe, die als eine dicht gepackte Schicht auf einer Glasoberfläche untersucht wurde, eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums, aufgrund des Energietransfers, beobachtet.^{110,111} Die Energieübertragung kann durch die Polydispersität der Probe begünstigt werden. Zum einen wird dadurch der Abstand zwischen den Partikeln minimiert, da ein polydisperses System besser gepackt werden kann.¹¹⁰ Zum anderen trägt dies aufgrund der größenabhängigen Absorption und Emission der Halbleiter-NP zur besseren Überlappung der spektralen Übergänge bei (s. Abb. 2.10). Dabei werden eine Abnahme der Fluoreszenzintensität bei den kleineren Partikeln und eine Fluoreszenzsteigerung bei den größeren Partikeln beobachtet.

3 Methoden der Charakterisierung

3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), ist eine hoch entwickelte analytische Methode, die eine Beschreibung der Morphologie und Größe kleinster Objekte erlaubt.¹¹⁸ Dabei wird durch die Bestrahlung von einer dünnen Probe mit einem Elektronenstrahl ein Bild erzeugt und vergrößert. Um durchstrahlbare Proben zu erhalten, werden Kupfernetzchen (engl.: *grids*) benutzt, die mit einem dünnen Kohlenstoff- oder Polymer-Film beschichtet sind. In einem Transmissionselektronenmikroskop werden die freien Elektronen in einer Kathode (Wolframdraht, Feldemissionskathode) erzeugt und durch die Hochspannung, die üblicherweise zwischen 80 kV und 600 kV liegt, in Richtung einer Anode beschleunigt. Die Wellenlänge der Elektronen ($\lambda \approx 0.002$ nm) ist demnach viel kleiner als typische interatomare Abstände, die im Ångstrom-Bereich liegen. Dadurch kann eine Auflösung von bis zu 10^{-10} m erreicht werden. Damit der Elektronenstrahl nicht vor oder hinter dem Objekt von Gasmolekülen absorbiert wird, muss im Mikroskop ein Hochvakuum von ca. 10^{-6} mbar herrschen. Elektronen als negativ geladene Teilchen mit einer sehr geringen Masse können beim Durchgang durch die Probe mit den Atomen der Proben wechselwirken. Es finden elastische und inelastische Streuprozesse an den Atomen des Festkörpers statt. Dadurch wird die Verteilung kinetischer Energie der Elektronen hinter der bestrahlten Probe verändert. Bei Verwendung eines elektromagnetischen Linsensystems kann dies zur Erzeugung eines Kontrastbilds auf einem Leuchtschirm genutzt werden (s. Abb. 3.1).

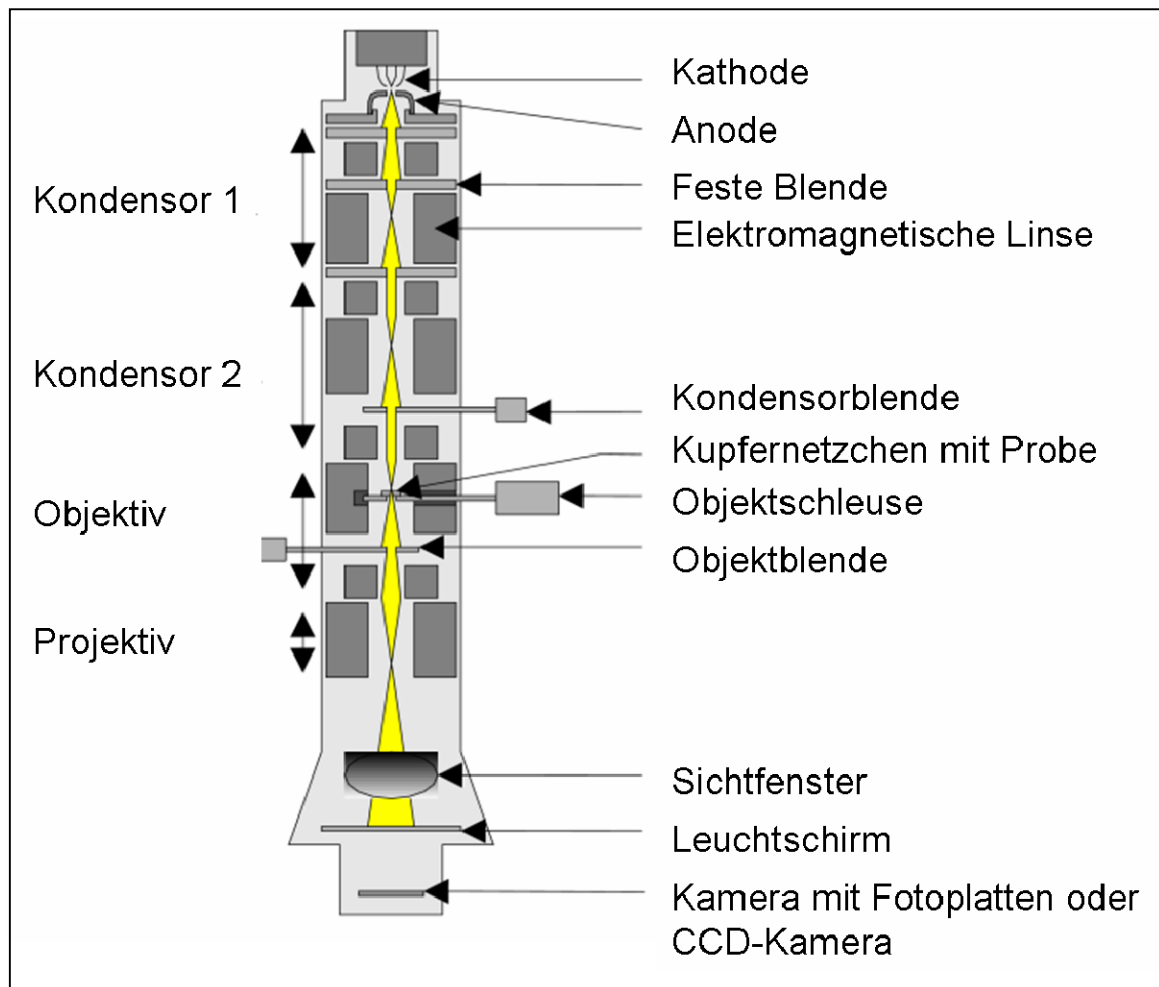


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.¹¹⁹

Informationen über die Struktur des untersuchten Materials können aus der Helligkeitsverteilung dieses Bildes gewonnen werden. Zur Aufnahme des Leuchtbildes werden fotografische Platten oder CCD-Elemente verwendet. Durch Arbeiten im Beugungsmodus des TEM kann man die kristallographische Struktur einer Probe ermitteln, indem man die Streuung der Elektronen am Kristallgitter analysiert. Dabei wird das in der Brennebene des Objektivs entstehende Beugungsbild der Probe vergrößert und abgebildet. Nach der *Bragg*-Beziehung:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

mit λ = Wellenlänge der Elektronen, d = Gitterebenenabstand, θ = Winkel zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und den reflektierenden

Gitterebenen, erzeugt jede Gitterebene einen Bildpunkt im Beugungsdiagramm. Der Abstand zwischen den Beugungspunkten und Diagrammzentrum hängt von dem Abstand d zwischen den Gitterebenen des Kristalls ab. Wenn der Elektronenstrahl auf ein Objekt trifft, das aus vielen kleinen, unregelmäßig angeordneten Kristalliten besteht, weiten sich die einzelnen Beugungspunkte zu konzentrischen Kreisen aus (*Debye-Scherrer-Ringe*). Dies hängt damit zusammen, dass alle Gitterebenen der untersuchten Probe in alle Raumrichtungen orientiert vorliegen. Bei bekannter Kameralänge L kann man dann die Gitterabstände berechnen:

$$rd = n\lambda L = C \quad (3.2)$$

Wobei $C = n\lambda L$ die Kamerakonstante ist. Sie kann experimentell durch die Messung der Ringradien r bei einer Substanz mit bekannten Netzebenenabständen d bestimmt werden.¹²⁰

Durch die Kopplung von TEM mit anderen analytischen Verfahren, wie z. B. energiedispersive Röntgenspektrometrie (engl.: *energy dispersive X-ray spectrometry*, EDX) und Elektronen Energieverlust-Spektroskopie (EELS) können neben der Abbildung der Probe auch chemische Informationen gewonnen werden.¹²¹ Die EDX-Methode basiert darauf, dass unterschiedliche Elemente nach einer Anregung durch Elektronen charakteristische Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energie erzeugen. Die emittierte Röntgenstrahlung entspricht damit elementspezifischen Übergängen zwischen elektronischen Schalen. Man kann mit einer hohen Ortsauflösung die Elementenverteilung in der Probe durch die Rasterung des fein fokussierten Elektronenstrahls abbilden. Die Auswertung der im Spektrum erhaltenen Signale erlaubt es, die Elementzusammensetzung der Probe zu bestimmen und über die Intensität der Spektrallinien auch zu quantifizieren. Bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie wird Verlustenergie der inelastisch gebeugten Elektronen gemessen, die für jedes Element bzw. jede Verbindung charakteristisch ist. Dadurch werden auch Informationen über die Zusammensetzung der Probe im untersuchten Bereich erhalten.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als Rasterelektronenmikroskopie (REM) (engl.: *scanning electron microscope*, SEM) bezeichnet man eine Untersuchungsmethode, mit deren Hilfe die Struktur von Oberflächen untersucht werden kann. Wie beim Transmissions-Elektronenmikroskop wird auch beim REM der Elektronenstrahl von einer beheizten Kathode als Strahlungsquelle (Woframdraht, Lanthanhexaborid-Kristall) erzeugt. Die emittierten Elektronen werden dann in einem elektrischen Feld mit einer Spannung von typischerweise 8 – 30 kV beschleunigt. Mit Hilfe von Magnetspulen wird der Elektronenstrahl auf einen Punkt auf dem Objekt fokussiert und die Oberfläche des Objekts wird dann Punkt für Punkt abgerastert.¹²⁰ Dabei entsteht auf dem Leuchtschirm ein plastisches Bild der Oberfläche. Durch das Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Objekt sind verschiedene Wechselwirkungen der Primärelektronen mit dem Probenmaterial möglich.¹²¹ Zum einen können Sekundärelektronen erzeugt werden (s. Abb. 3.2a). Sie entstehen in oberflächennahen Bereichen, bis zu maximal einer Tiefe von etwa 10 nm, und treten mit einer kinetischen Energie von einigen Elektronenvolt (< 50 eV) aus der Probe aus. Die Sekundärelektronen können mit einem geeigneten Detektor registriert werden. Die Anzahl der aus der Probe austretenden Sekundär-

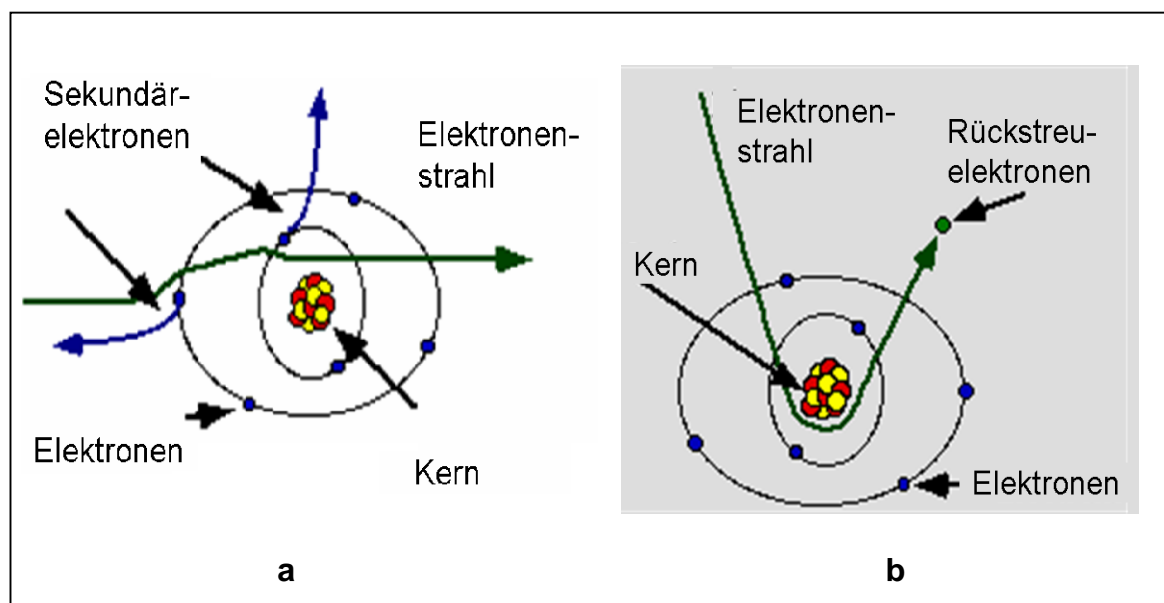


Abbildung 3.2: Signale, die beim Auftreten eines Elektronenstrahls auf eine kompakte Probe entstehen.¹²²

elektronen pro Zeiteinheit als Funktion des Auftreffpunktes des Primärstrahls ergibt ein Sekundärelektronenbild (engl.: *secondary electron image*, SEI), das zur Untersuchung der Topographie des Objekts genutzt werden kann.

Zum anderen können beim Beschuss der Probe mit Primärelektronen auch die Rückstreuelektronen erzeugt und detektiert werden (s. Abb. 3.2b). Dabei wird ein Rückstreubild (engl.: *backscattered electrons image*, BEI) erhalten. Die Rückstreuelektronen entstehen aufgrund mehrfacher elastischer und inelastischer Streuprozesse. Sie treten meist aus größeren Probentiefen, von einhundert Nanometern bis zu zwei Mikrometern aus und haben eine Energie, die zwischen 50 eV und der Primärenergie liegt. Die Detektion der Rückstreuelektronen erfolgt mit einem Rückstreudetektor und liefert Informationen über Materialunterschiede in der Probe. Die Vergrößerung im REM erfolgt nicht wie im TEM über abbildende Linsen, sondern durch die Verkleinerung des abgerasteten Probenbereichs (Erhöhung der Punktdichte). Der gesamte Vorgang findet normalerweise im Hochvakuum statt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Um zu verhindern, dass sich das Präparat durch den Elektronenstrahl elektrisch auflädt, wird die Oberfläche der zu untersuchenden Probe häufig mit einem dünnen Film aus einer leitenden Substanz (meistens Kohlenstoff oder Gold) bedampft.

3.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Diese Analysenmethode ermöglicht die quantitative Bestimmung einer Vielzahl von Elementen im Spurenbereich. Da jedes Element mindestens ein Isotop aufweist, dessen Masse bei keinem natürlichen Isotop eines anderen Elements auftritt, ist die Masse eine charakteristische Eigenschaft der Elemente. Dies wird sowohl zum qualitativen als auch zum quantitativen Nachweis genutzt.

ICP-MS beruht auf der Ionisierung des zu analysierenden Materials in einem Plasma bei 5000 – 10000°C. Zur Erzeugung des Plasmas wird ein hochfrequenter

Strom in ionisiertem Argon induziert. Nach einem Aufschluss in wässriger Lösung wird die Probe als Aerosol in das Plasma eingebracht und ionisiert. Aus diesem Plasma werden die Ionen in das Vakuum-System des Massenspektrometers überführt. In einem Quadrupol-Massenfilter erfolgt anschließend die Trennung der Ionen unterschiedlicher Masse. Eine quantitative Bestimmung ist durch Vergleichsmessungen mit standardisierten Metallionenlösungen bis in den ppb-Bereich hinein möglich.

3.4 Konfokale Fluoreszenzmikroskopie und -Spektroskopie

Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie ist eine Technik, die wesentliche Vorteile gegenüber der konventionellen Fluoreszenzmikroskopie bietet. Diese und die prinzipielle Funktionsweise konfokaler Fluoreszenzmikroskope werden im Folgenden dargestellt.

Das Prinzip des konfokalen Mikroskops wird in Abb. 3.3 gezeigt.

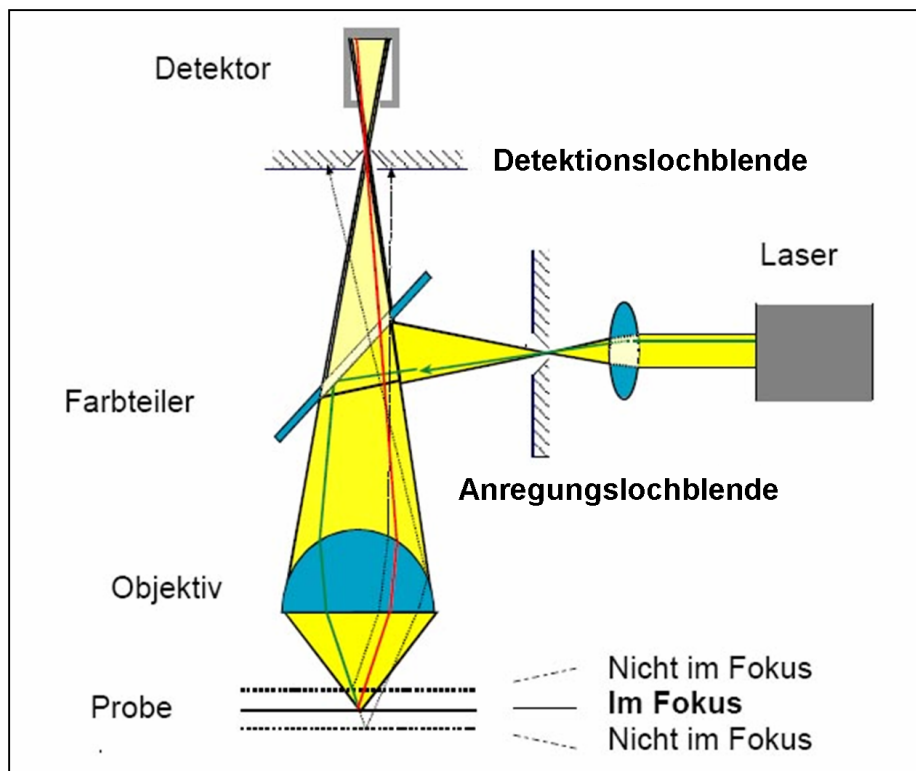


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau eines konfokalen Mikroskops.¹²³

Ein Laserstrahl wird durch eine Linse in der Anregungslochblende fokussiert und durch einen Farbteiler-Spiegel, der Licht dieser Wellenlänge reflektiert, in ein Objektiv gelenkt. Durch dieses wird dann das Licht in der Probe fokussiert. Das Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge trifft innerhalb der Probe auf fluoreszierende Moleküle oder Partikel, die durch diese Anregung Licht einer anderen Wellenlänge in alle Richtungen emittieren (Fluoreszenzlicht). Das Objektiv fokussiert einen Teil dieses Lichtes in eine Detektionsblende, die hinter dem Farbteiler liegt. Der Farbteiler, auch dichroitischer Spiegel genannt, reflektiert das Erreger- und Streulicht, und ist nur für das Fluoreszenzlicht aus der Probe durchlässig. Hinter der Detektionsblende liegt ein Detektor, der die Fluoreszenzintensität in ein elektrisches Signal umwandelt. Ein Computer kombiniert die Information über die Position des Laserfokus und die Fluoreszenzintensität zu einem Bild. Von zentraler Bedeutung ist bei dieser Methode, dass der Detektor nur das Licht registriert, das im Brennpunkt emittiert wird, denn nur dieses Licht wird durch die Detektionslochblende durchgelassen, während Beiträge zum Fluoreszenzlicht, die von Bereichen außerhalb des Fokus stammen, nicht durch die Blende hindurch gelassen werden. Besonders wichtig ist dabei für die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (s. unten) die Diskriminierung der axialen Beiträge, die oberhalb und unterhalb der Fokusebene entstehen. Durch diesen Aufbau ist es möglich „optische Schnitte“ durch ein Präparat zu legen und damit Informationen über dreidimensionale Strukturen zu gewinnen.¹²⁴

Das konfokale Prinzip wird bei der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie (engl.: *confocal laser scanning microscopy*, CLSM) und bei der Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (engl.: *fluorescence correlation spectroscopy*, FCS) angewendet. Diese Methoden sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

3.4.1 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)

Die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie wird bevorzugt in der biologischen Forschung eingesetzt, um die Gewebe oder Zellen dreidimensional zu analysieren und bildlich darzustellen. Andererseits wird diese Methode aber auch für rein werkstoffliche Charakterisierungen von Materialien wie z. B. Kunststoffe, Keramiken,

Gläser oder Metalle und für verschiedene Fragestellung in der Kolloidchemie und -physik verwendet. Beispielsweise kann durch eine Markierung von Zellstrukturen mit einem Fluoreszenzfarbstoff die Verteilung dieses Farbstoffes innerhalb der Probe im Fluoreszenzmodus des CLSM analysiert werden. Der Fokus des Lasers wird bei dieser Technik mit Hilfe beweglicher Teile der Optik zeilenweise über den untersuchten Ausschnitt der Probe Punkt für Punkt und in einer dünnen Fokusebene geführt. Die dadurch entstehenden optischen Schnitte durch die Ebene werden zu einem tiefscharfen Bild erfasst, da Licht aus allen anderen Ebenen diskriminiert wird (s. oben). Nimmt man eine ganze Serie solcher Schnitte bei variierender Position in z-Richtung auf, so kann diese Serie vom Computer zu einer dreidimensionalen Abbildung der Probe zusammengesetzt werden. Im so genannten Reflexionsmodus werden die verschiedenen Strukturen in den Proben (z. B. Zellkern, Cytoplasma) aufgrund individueller Streucharakteristika unterschiedlich dargestellt.

3.4.2 Konfokale Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS)

Die Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS) ist ein analytisches Verfahren, mit dem die kinetischen Eigenschaften molekularer Systeme oder kleiner Partikel mit einem Radius bis etwa 100 nm im thermodynamischen Gleichgewicht untersucht werden können. Die FCS erlaubt es, die zeitliche Veränderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von fluoreszierenden Partikeln oder Molekülen in einem möglichst kleinen Messvolumen ($\approx 10^{-18} \text{ m}^3$) zu korrelieren. Dieses Messvolumen entsteht in dem „Brennpunkt“ eines Laserstrahls. Die Grundlage der Methode ist die *Brownsche* Molekularbewegung: Je nach ihrer Größe bewegen sich die Moleküle oder Partikel mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in der Lösung. Bei der FCS werden die Intensitätsfluktuationen von fluoreszierenden Molekülen oder Teilchen, die durch das Messvolumen diffundieren, registriert. Die quantitative Auswertung erfolgt über eine Autokorrelationsfunktion. Dabei ist nicht das Fluoreszenzsignal $I(t)$ selbst, sondern dessen momentane Fluktuationen $\delta I(t)$ um den zeitlichen Mittelwert der entscheidende Messparameter. Die Fluoreszenzereignisse zum Zeitpunkt t werden mit den Fluoreszenzereignissen zum Zeitpunkt $t + \tau$ korreliert. Durch Integration über den Messzeitraum T erhält man eine

Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$, die zur Analyse zeitlicher Ähnlichkeiten im fluktuierenden Signal dient:

$$G(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t+\tau)dt \quad (3.3)$$

Typische Mess- und Korrelationskurven, die durch Auftragen von $G(\tau)$ gegen τ erhalten werden, sind in Abb. 3.4 wiedergegeben. Durch Analyse der Autokorrelationsfunktion lassen sich charakteristische Zahlenwerte aus dem gemessenen Signal gewinnen. Mittels Anpassung der Kurven mit Gl. 3.4 lässt sich die mittlere Zahl der fluoreszierenden Spezies im Messvolumen sowie die mittlere Zeit, die sie für dessen Durchqueren benötigen bestimmen:

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^x \left(\frac{1}{1+1/\tau_i} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+1/S^2 \cdot 1/\tau_i}} \right) \quad (3.4)$$

mit N = mittlerer Zahl der Spezies im Messvolumen, τ = Korrelationszeit, τ_i = charakteristische Diffusionszeit der Komponente i , x = Anzahl der verschiedenen Spezies, $S = \omega_2/\omega_{1,0}$ = Strukturparameter, ω_2 = Radius des Messvolumens in Strahlrichtung, $\omega_{1,0}$ = Radius des Messvolumens senkrecht zur Strahlrichtung.

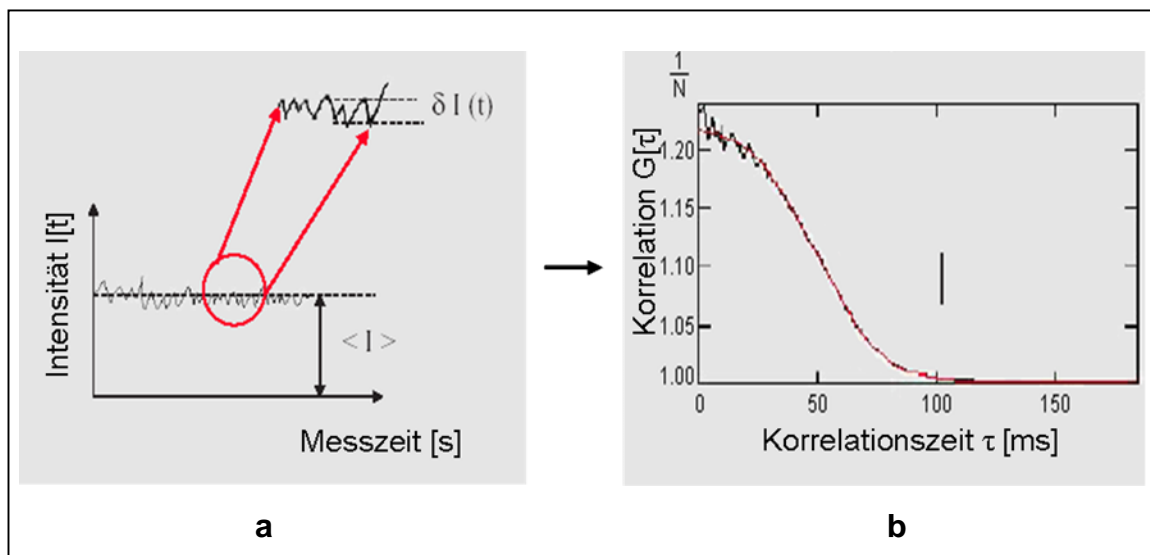


Abbildung 3.4: Gemessene Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit (a) und daraus bestimmte typische Korrelationskurve (b).¹²⁵

Aus dem Wendepunkt der Korrelationskurve lässt sich die charakteristische Diffusionszeit τ_D direkt ablesen. Für den Zusammenhang zwischen τ_D und dem

Durchmesser des Messvolumens $2\omega_{1,0}$ sowie der Diffusionskonstanten D gilt folgende Beziehung:

$$\tau_i = \frac{\omega_{1,0}^2}{4D} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe der *Stokes-Einstein*-Beziehung (Gl. 3.6) lässt sich schließlich aus D der kugeläquivalente hydrodynamische Radius r eines diffundierenden Teilchens berechnen:

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (3.6)$$

mit $k =$ Boltzmann-Konstante, $T =$ Temperatur, $\eta =$ Viskosität des Lösungsmittels. Da der Strukturparameter S sich mit jeder Einstellung der Lochblende verändert (s. Abb. 3.3 und Abb. 3.5), muss dieser jeweils vor der eigentlichen Messung durch die Messung eines Farbstoffs mit bekanntem Diffusionskoeffizienten, wie z. B. Rhodamin 6G, bestimmt werden.¹²⁶ Mit Hilfe der FCS können in einer Probe gleichzeitig bis zu drei verschiedene Teilchengrößen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, unter der Voraussetzung, dass sich deren Diffusionszeiten mindestens um den Faktor zwei von einander unterscheiden.¹²⁷ Normalerweise werden FCS-Messungen in wässrigen Lösungen durchgeführt. Bei Messungen in organischen Lösungsmitteln gibt es in der Regel keine Farbstoffe, bei denen der Diffusionskoeffizient bekannt ist. Da organische Lösungsmittel im Allgemeinen einen Brechungsindex besitzen, der nicht dem des Wassers entspricht, ändern sich also die Öffnungswinkel α und δ im Strahlengang des Mikroskops (s. Abb. 3.5) und es ergibt sich bei sonst gleichen Bedingungen eine andere Größe des konfokalen Messvolumens. Daraus folgt, dass bei Messungen in organischen Lösungsmitteln die Eichung aus der wässrigen Lösung nicht übernommen werden darf. Die Größe des konfokalen Messvolumens in organischen Medien kann aber aus dem experimentell bestimmten Messvolumen in Wasser, unter Berücksichtigung des Brechungsindex der verwendeten Lösungsmitteln, näherungsweise bestimmt werden, wie im Folgenden kurz erläutert wird.

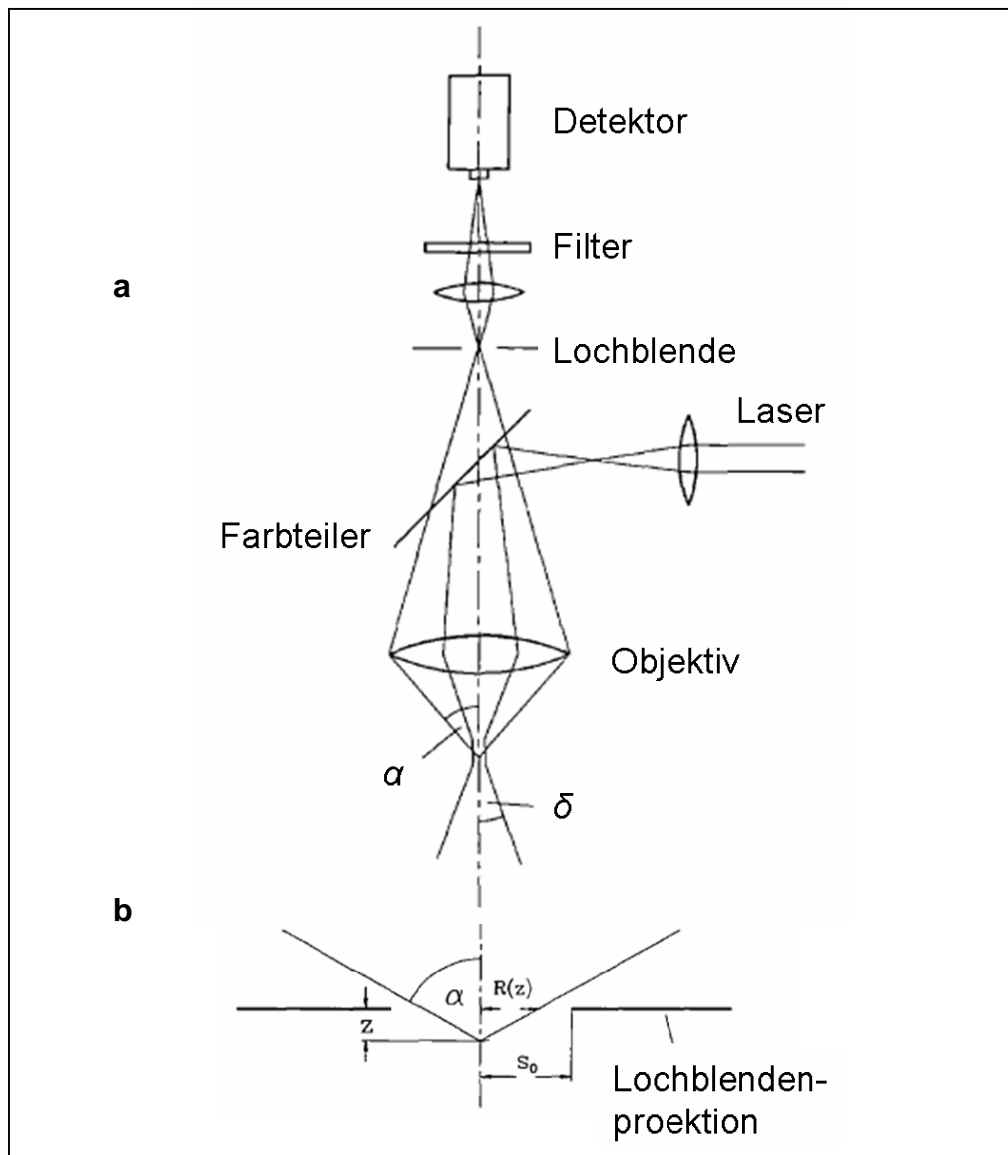


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Lichtmikroskops mit einer Lochblende in der Bildebene (a). Illustration der Fluoreszenzlichtsammlung unter dem Objektiv. Die Größe der Lochblendenprojektion s_0 ist gleich der physischen Größe der Lochblende, geteilt durch die Vergrößerung des Objektivs (b) (s. Text).¹²⁶

Der Radius des fokussierten Laserstrahls $\omega_1(z)$ im Abstand z von der Objektebene hängt vom Brechungsindex des Mediums n_D ab:¹²⁶

$$\omega_1^2(z) = \omega_{1,0}^2 + z^2 \cdot \tan^2 \delta \quad (3.7)$$

wobei gilt

$$\omega_{1,0} = \frac{\lambda}{n_D \pi \tan \delta} \quad (3.8)$$

mit $\omega_{1,0}$ = Radius des Laserstrahls senkrecht zur Ausbreitungsrichtung bei einer Intensität von $1/e^2$, δ = fokussierender Winkel des Laserstrahls in der Probe bei einer Intensität von $1/e^2$, λ = Wellenlänge des Lasers im Vakuum (s. Abb. 3.5). Bei Messungen bei konstanter Wellenlänge lässt sich mit Hilfe von Gl. 3.7 unter der Annahme, dass sich δ in verschiedenen Medien nicht stark ändert und deshalb als konstant gesetzt werden kann, folgende Beziehung aufstellen (Gl. 3.9):

$$\omega_{1W} \cdot n_{DW} = \frac{\lambda}{\pi \tan \delta} = \omega_{1H} \cdot n_{DH} \quad (3.9)$$

mit ω_{1W} Radius $\omega_{1,0}$ in Wasser, ω_{1H} = Radius $\omega_{1,0}$ in dem organischen Lösungsmittel. Geht man nun noch davon aus, dass sich der Radius des Messvolumens in Strahlrichtung ω_2 bei einer Änderung des Brechungsindex nicht ändert, so folgt für den Strukturparameter im organischen Medium:

$$S_H = \frac{\omega_{2H}}{\omega_{1H}} = \frac{\omega_{2W} \cdot n_{DH}}{\omega_{1W} \cdot n_{DW}} = S_W \cdot \frac{n_{DH}}{n_{DW}} \quad (3.10)$$

mit S_H = Strukturparameter S im organischen Lösungsmittel, S_W = Strukturparameter in Wasser. Bei dieser Näherung muss aber berücksichtigt werden, dass je stärker sich der Brechungsindex des organischen Lösungsmittels von Wasser unterscheidet, desto größer ist der Fehler bei der Berechnung des hydrodynamischen Radius. Die oben gemachten Annahmen können durch eine Vergleichsmessung mit Molekülen oder Partikeln, die sowohl in Wasser als auch im gewünschten organischen Lösungsmittel löslich sind, überprüft werden. Ist die Näherung aus Gl. 3.10 gültig, so müssen die nach Gl. 3.6 bestimmten Radien in beiden Lösungsmitteln nach der Korrektur des Strukturparameters übereinstimmen. Die Schwierigkeit bei diesem Nachweis liegt aber in der Herstellung von Farbstoffen oder Farbstoffpartikeln, die in beiden Lösungsmitteln löslich sind.

3.5 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der Struktur von Molekülen und Festkörpern.^{33,128} Der *Raman*-Effekt beruht auf der inelas-

tischen Streuung von Photonen an Materie. Die Photonen des einfallenden Lichts werden beim Zusammenstoß mit Molekülen oder Atomen hauptsächlich elastisch gestreut (*Rayleigh-Streuung*). Im Fall der inelastischen Streuung kann ein Teil ihrer Energie z. B. unter Schwingungsanregung an Moleküle abgegeben werden. Das gestreute Photon besitzt in diesem Fall eine kleinere Energie als das einfallende. Auch kann Energie von Anregung im Kristall an das gestreute Licht abgegeben werden. Damit beobachtet man in einem Ramanspektrum außer der unverschobenen *Rayleigh-Linie* auch die zu kleineren (*Stokes-Linie*) und größeren Frequenzen (*Anti-Stokes-Linie*) hin verschobenen Signale, die für eine bestimmte Anregung unabhängig von der Frequenz der Lichtquelle den gleichen Frequenzabstand von der *Rayleigh-Linie* besitzen. In Abb. 3.6 sind die verschiedenen Prozesse des *Raman-Effekts* schematisch dargestellt.

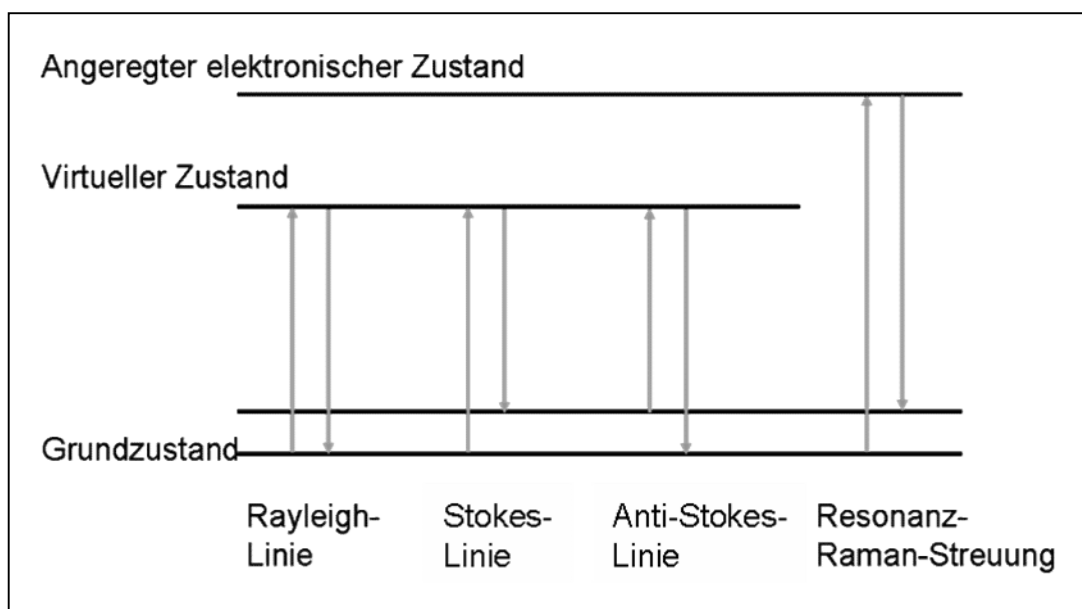


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Streu- und Schwingungsprozesse bei der Ramanspektroskopie.

Ein Übergang wird im Ramanspektrum eines Moleküls sichtbar, wenn er mit einer Änderung der Polarisierbarkeit α des Moleküls verbunden ist:

$$I_{Raman} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad (3.11)$$

mit I_{Raman} = Intensität des Ramansignals, q = Normalkoordinate. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Änderung der Polarisierbarkeit, die durch die

Schwingung des Moleküls verursacht wird, zu Wechselwirkungen mit der elektromagnetischen Welle führt. Dabei kommt es zum Energieaustausch zwischen Photon und Molekül und zu einer inelastischen Streuung.

Da der Streuquerschnitt gering ist, kann die Empfindlichkeit dieser Methode durch die gezielte Auswahl der Anregungswellenlänge erhöht werden. Falls die Energie des Anregungslichts resonant mit einem elektronischen Übergang des Systems ist, wird das Ramanspektrum von Signalen dominiert, die zu diesem elektronischen Übergang gehören (Resonanz-Ramanspektroskopie).¹²⁹ Dabei kann man einen Intensitätsanstieg des Raman-Signals um einen Faktor bis zu 10^6 beobachten. Aus diesem Grund kann resonante Ramanstreuung für die Analyse von dünnen Halbleiterstrukturen eingesetzt werden.¹³⁰ Mit Hilfe der Ramanspektroskopie kann man unter anderem Informationen über die chemische Zusammensetzung von Festkörpern gewinnen, da die angeregten Schwingungsfrequenzen charakteristisch für das jeweilige Material sind.³³ Bei der Ramanspektroskopie von Kristallen werden die Wechselwirkungen des eingestrahlten Lichtes mit den charakteristischen Schwingungen des Kristallgitters der zu untersuchenden Materialien ausgenutzt.¹³⁰ Die Gitterschwingungen in einem Kristall werden als Phononen bezeichnet. Dabei unterscheidet man akustische und optische Phononen.¹³¹ Die akustischen Phononen, (*Brillouin-Streuung*) entsprechen den Schallwellen, die sich durch das Kristallgitter fortpflanzen, wobei alle Atome in der Elementarzelle des Kristallgitters sich in Phase bewegen. Sie sind im Ramanspektrum nicht nachweisbar, da in diesem Fall keine Kopplung zwischen der Lichtwelle und der Gitterschwingung existiert. Die optischen Phononen sind dagegen die gegenphasigen Schwingungen benachbarter Gitteratome. Dabei entstehen elektrische Dipole, wodurch eine besonders große Wechselwirkung mit den Photonen des einfallenden Lichts gegeben ist.³³ Solche Kopplungen finden in der Regel im Infrarotbereich statt. Sie können sowohl longitudinal (LO) (engl.: *longitudinal optical (modes)*) als auch transversal verlaufen. Durch die Anregung von Schwingungen von Oberflächenstrukturen eines Festkörpers können im Spektrum auch Oberflächenphononen (SO) (engl.: *surface optical (modes)*) beobachtet werden.^{132,133} Aus der Form und den Frequenzen der Phononenmoden können wichtige Informationen über die Zusammensetzung der Probe, Verspannungen bei Schichtsystemen sowie die

kristalline Qualität der Probe abgeleitet werden.¹³⁰ Sehr kleine Proben oder kleine Inhomogenitäten in größeren Proben können durch die Ankopplung eines Ramanspektrometers an ein optisches Mikroskop (Ramanmikroskopie) orts aufgelöst untersucht werden.¹³⁴

3.6 Untersuchung von Nanopartikeln im weichen Röntgenbereich

Die weiche Röntgenstrahlung ist ein Teil des elektromagnetischen Strahlungsspektrums. Ihre Wellenlänge dehnt sich von 0.1 nm bis ca. 10 nm aus, was Energien von 0.1 – 1 keV entspricht. Die Eigenschaften der Röntgenstrahlung und speziell der Synchrotronstrahlung, wie z. B. ein extrem breiter Spektralbereich sowie eine hohe Energie-, Zeit- und Ortsauflösung, lassen sich für verschiedene Bereiche der Chemie und der Materialwissenschaften nutzen.¹³⁵ Als Synchrotronstrahlung bezeichnet man die elektromagnetischen Wellen, die tangential zur Bewegungsrichtung von Elektronen austreten, wenn diese durch ein Magnetfeld abgelenkt werden. Dabei können Informationen gewonnen werden, die mit Strahlung aus anderen Spektralbereichen nicht zugänglich sind, wie z. B. die geometrische Anordnung der absorbierenden Atome benachbarter Zentren und die energetische Lage von elektronischen Niveaus in kristallinen und vor allem auch in amorphen Substanzen.¹³⁵ Im Folgenden werden die auf der Nutzung weicher Röntgenstrahlung basierende Messmethoden dargestellt, die in Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

3.6.1 Röntgen-Absorptionsspektroskopie

Die Absorption der eingestrahlten Strahlung I_0 lässt sich mit dem *Lambert-Beerschen* Gesetz beschreiben:¹³⁶

$$I = I_0 e^{-\mu(E) \cdot d} \quad (3.12)$$

mit I = Strahlung, die nach dem Durchgang durch die Probe gemessen wird, d = Dicke der Probe, $\mu(E)$ = energie- und materialabhängiger Absorptionskoeffizient. Durch die absorbierte Röntgenstrahlung wird ein Elektron aus seinem gebundenen Zustand in einer inneren Schale angeregt. Oberhalb der Absorptionskante, d. h. oberhalb der Energie, die jeweils gerade ausreicht, um ein Elektron aus dem gebundenen Zustand herauszuschlagen, beobachtet man folglich in einem energieabhängigen Spektrum eine starke Änderung der Absorption. Dabei unterscheidet man zwei Bereiche: Bis ca. 500 eV oberhalb der Innerschalenionisationsenergie erstreckt sich der kantenferne Bereich (engl.: *extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS-Bereich). Die hier beobachteten Strukturen lassen sich auf die Streuung der sich ausbreitenden Wellen des erzeugten Photoelektrons an benachbarten Atomen zurückführen (s. Abb. 3.7b). Es kommt zur Interferenz der reflektierten und der auslaufenden Wellen. Die dabei entstehenden Oszillationen ermöglichen Aussagen zur geometrischen Struktur der untersuchten Substanz (s. Abb. 3.7a).¹²⁸

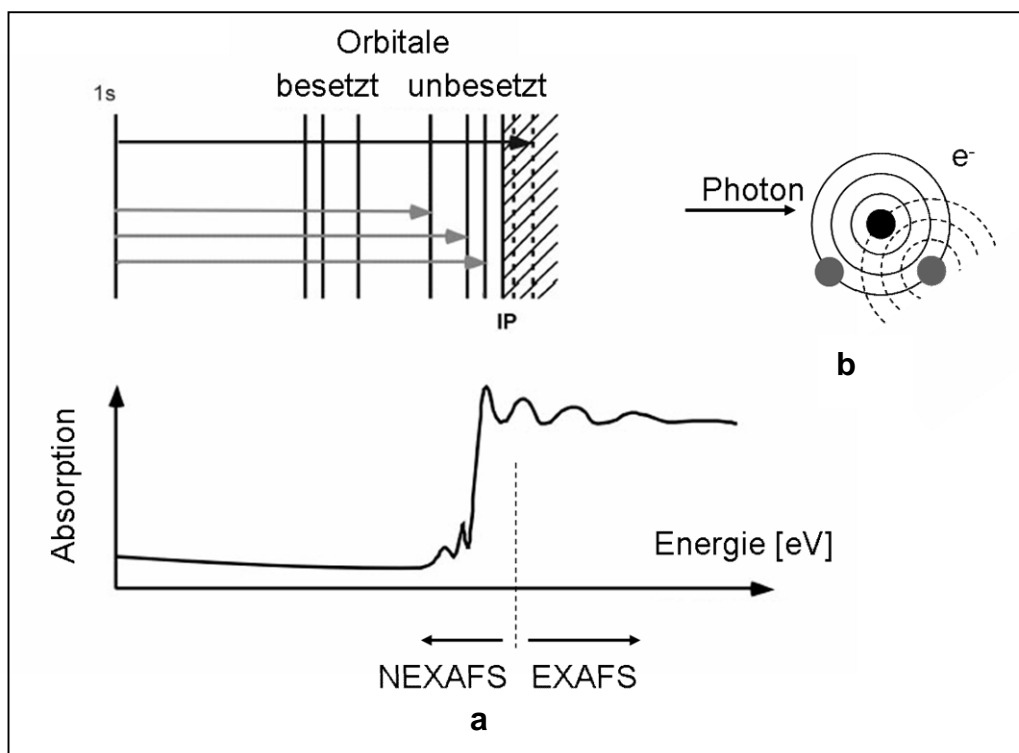


Abbildung 3.7: Schema für die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskante (a). Die Absorption ist nur beim Übergang in unbesetzte Orbitale und oberhalb des Ionisationspotentials (IP) möglich.¹³⁷ (b) Schematische Darstellung des EXAFS und NEXAFS zugrunde liegenden physikalischen Phänomens der Interferenz.

Die Molekülstruktur, in die das Atom eingebaut ist, d. h. dessen unmittelbare chemische Umgebung, kann auch durch die Untersuchung der Absorptionsfeinstruktur im kantennahen Bereich (engl.: *near edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS-Bereich) gewonnen werden.¹³⁵ Er erstreckt sich von 10 eV unterhalb der jeweiligen Ionisationsenergie bis ungefähr 10 eV darüber. Mit Hilfe dieser spektroskopischen Methode können auch strukturelle Veränderungen an der Oberfläche von Nanopartikeln untersucht werden, wenn sie zu einer Änderung der chemischen Umgebung der jeweiligen Atomsorte führen. In Abb. 3.8 ist schematisch das NEXAFS-Messprinzip dargestellt.

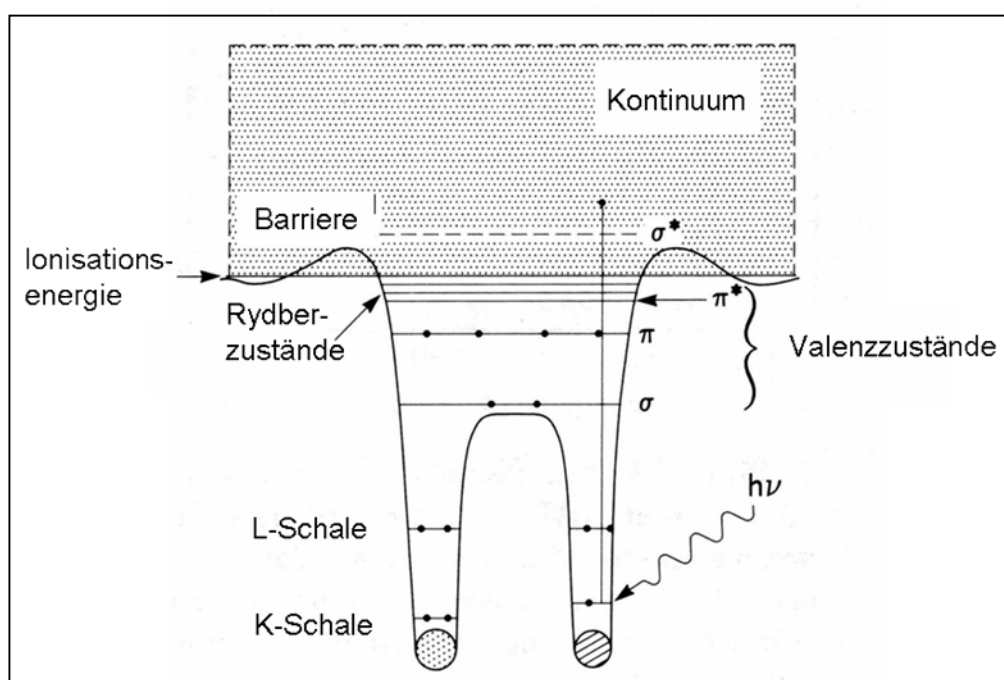


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des effektiven Potentials für die Anregung eines K-Schalenelektrons in einem zweiatomigen Molekül.¹³⁵ Der vertikale Pfeil stellt die Anregung dar, die als *Frank-Condon-Übergang* abläuft.

Durch die Absorption von Röntgenstrahlung wird ein Elektron aus einer inneren Schale des Atoms in unbesetzte, antibindende Molekülorbitale (π^* , σ^*) oder Rydbergorbitale sowie in das Kontinuum angeregt. Diese Anregung ist element- und bindungsspezifisch. Zurück bleibt ein Atom in einem hoch angeregten Zustand. Dieser Zustand zerfällt typischerweise innerhalb von ca. 10^{-14} s, wobei der Zerfall durch zwei konkurrierende Prozesse erfolgen kann. Einer der Relaxationsmechanismen ist die Röntgenfluoreszenz (s. Abb. 3.9). Dabei füllt ein

Elektron aus einer äußeren Schale das entstandene Loch in der inneren Schale auf. Die Energiedifferenz wird durch die Emission eines Photons abgegeben. Dieser Prozess ist typisch für Atome mit einer hohen Ordnungszahl. Bei den leichteren Elementen wird vorwiegend eine Relaxation durch den *Auger*-Prozess beobachtet.¹³⁵ Dabei wird das entstandene Loch von einem schwächer gebundenen Elektron gefüllt. Die Energie, die beim Übergang dieses Elektrons frei wird, führt zur Emission eines weiteren Elektrons. Dieses so genannte *Auger*-Elektron trägt die Energiedifferenz als kinetische Energie mit sich. Während des Verlassens des Atoms kann das *Auger*-Elektron einen Schwarm von Sekundärelektronen erzeugen, wenn das absorbierende Atom im Probenvolumen gebunden ist.¹³⁵ Die Detektion bei NEXAFS-Messungen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Messung der totalen Elektronenausbeute (engl.: *total electron yield*, TEY). Dabei werden alle pro eingestrahlt Photon emittierten Elektronen detektiert. Die Elektronenausbeute ist dem Absorptionskoeffizienten des angeregten Atoms $\mu(E)$ proportional. Um aus der Probe austreten zu können, müssen die Elektronen eine Energie besitzen, die höher ist als die Austrittsarbeit des Materials. Deshalb wird die totale Elektronenausbeute häufig zur Detektion bei der Untersuchung von Festkörperoberflächen (bis ca. 20 Å) eingesetzt.¹³⁸ Die Photonen, die bei der Röntgenfluoreszenz gebildet werden, können aus einer Tiefe von bis zu 40000 Å den Festkörper verlassen. Somit kann diese Messmethode angewendet werden, um Informationen aus dem Volumen eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit zu gewinnen.

Eine alternative Methode zur Aufnahme von NEXAFS-Spektren ist die Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (engl.: *X-ray excited optical luminescence*, XEOL); ihr liegt ein auf die Anregung des Innerschalen-Elektrons (s. Abb. 3.9 (1)) folgender Sekundärprozess zu Grunde. Der angeregte Zustand zerfällt, wie oben dargelegt, durch *Auger*-Prozesse, Röntgenfluoreszenz und nachfolgende Kaskadenprozesse (s. Abb. 3.9 (2)). Dies kann dazu führen, dass im Valenzband Löcher entstehen sowie Elektronen in ursprünglich unbesetzte Zustände im Leitungsband angeregt werden (s. Abb. 3.9 (3)).¹³⁹ Die Rekombination dieser Elektronen und Löcher (s. Abb. 3.9 (4)) führt zur Entstehung

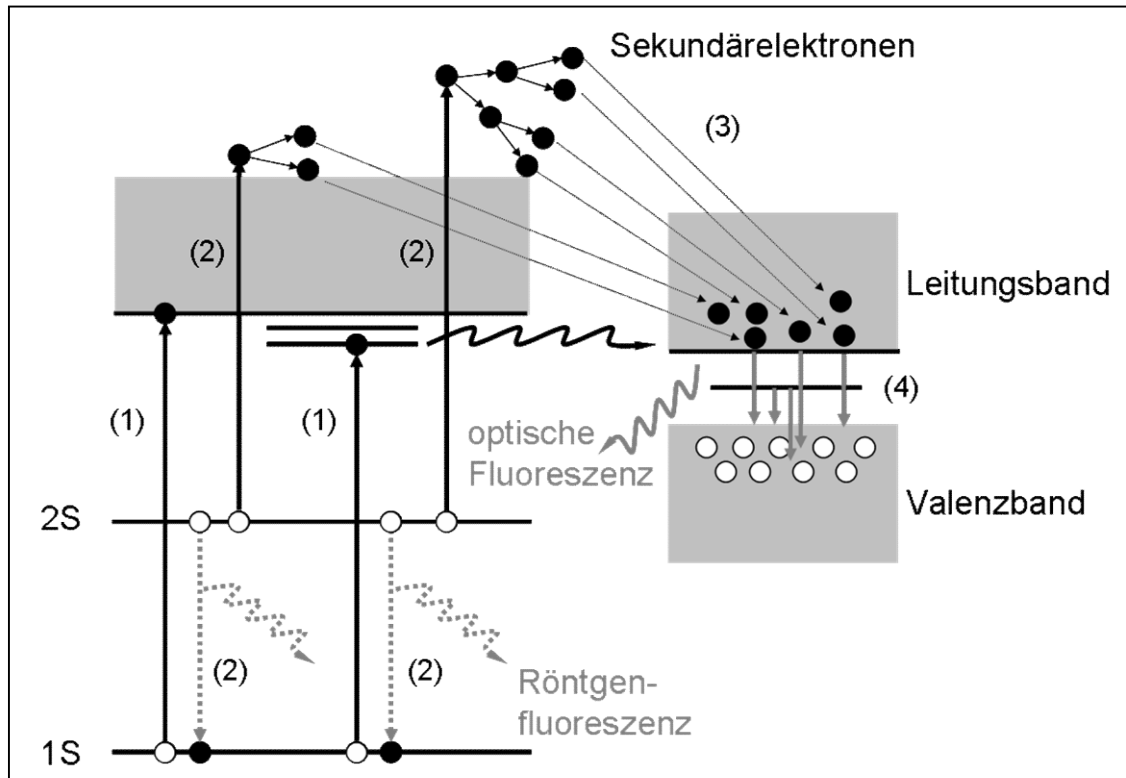


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Röntgenfluoreszenz und der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (XEOL) (Erläuterung s. Text). Bei der Absorption eines Photons werden Elektronen aus einer inneren Schale in höher liegende energetische Zustände angeregt (1). Der angeregte Zustand kann durch *Auger*-Prozesse, Röntgenfluoreszenz oder nachfolgende Kaskadenprozesse zerfallen (2). Dabei gehen die Elektronen auch in das Leitungsband über (3) und können mit Löchern im Valenzband unter Abgabe eines Photons im sichtbaren Bereich rekombinieren (4).

optischer Lumineszenz, analog zu den in Kap. 2.2.2 beschriebenen Emissionsprozessen nach Anregung im sichtbaren Bereich. Eine wichtige Voraussetzung für die Aufnahme von XEOL-Spektren mit ausreichender Intensität ist selbstverständlich, dass der Lumineszenzprozess eine hohe Quantenausbeute hat.¹³⁹ Da bei Halbleiter-Nanopartikeln die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband stark größenabhängig ist (s. Kap. 2.1), ist die Quantenausbeute der entsprechenden Übergänge häufig hoch. Deshalb ist die Messung von XEOL-Spektren eine geeignete Methode zur Untersuchung der lokalen elektronischen Struktur solcher Materialien.

3.6.2 Aufladungsexperimente an gespeicherten Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung

Die meisten Untersuchungen zur Bestimmung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von II-VI-Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung fanden bisher an deponierten Filmen statt.¹⁴⁰⁻¹⁴² In den vergangenen Jahren erfolgten von verschiedenen Arbeitsgruppen Studien zur hochaufgelösten Photoemission^{143,144} und zur Röntgenabsorption¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ mit Hilfe von Synchrotronstrahlung. Dadurch konnten Informationen über die Partikeloberfläche bzw. das Volumen der Halbleiter-Kristalle gewonnen werden. Die Eigenschaften der Nanopartikel sind aber aufgrund ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses stark von der Partikelumgebung abhängig. Aus diesem Grund können bei deponierten Filmen Wechselwirkungen mit dem Substrat während des Experiments nicht ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit, um Nanopartikel ohne jeglichen Kontakt zum Substrat untersuchen zu können, bietet die berührungsfreie Speicherung der Partikel in einer Partikelfalle.^{32,147} Die ersten Studien an gespeicherten Nanopartikeln im Bereich der Innerschalenanregung wurden bereits an Silica-Kolloiden durchgeführt.³² Dazu wurde ein einzelnes geladenes Partikel mit $d = 498 \pm 36$ nm in einer Quadrupolfalle gespeichert und über lange Zeiträume untersucht. In Abb. 3.10 ist ein dreidimensionaler Quadrupolspeicher grafisch dargestellt.

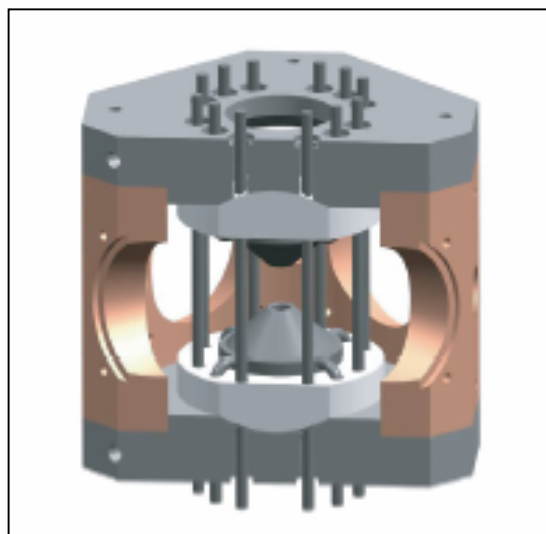


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines Quadrupolspeichers. Man sieht die beiden Deckelektroden und die ringförmige Anordnung der Stäbe, die die Beobachtung des gespeicherten Teilchens aus verschiedenen Winkeln erlauben.¹⁴⁸

Eine Übersicht über die Grundlagen der Speicherung einzelner Partikel in einer elektrodynamischen Falle ist in der Ref. 147, 148 gegeben. Dabei wird ein geladenes Teilchen in einem elektrischen Feld in der Schwebe gehalten. Durch eine anliegende Wechselspannung wird in der Partikelfalle ein rotierendes Quadrupolfeld induziert, in dem das Kolloidteilchen wie in einem Käfig gespeichert wird. Für das Potential eines gespeicherten geladenen Teilchens gilt:

$$\Phi = \frac{(U_0 - V_0 \cos(\Omega t))(2z^2 - r^2)}{2z_0^2} \quad (3.13)$$

mit U_0 = Gleichspannungsanteil des elektrischen Potentials, $V_0 \cos(\Omega t)$ = Wechselspannungsanteil des elektrischen Potentials, z und r = Abstände vom Zentrum der Elektrodengeometrie, z_0 = kürzester Abstand vom Mittelpunkt der Falle zur oberen bzw. unteren Deckelektrode (s. Abb. 3. 11).

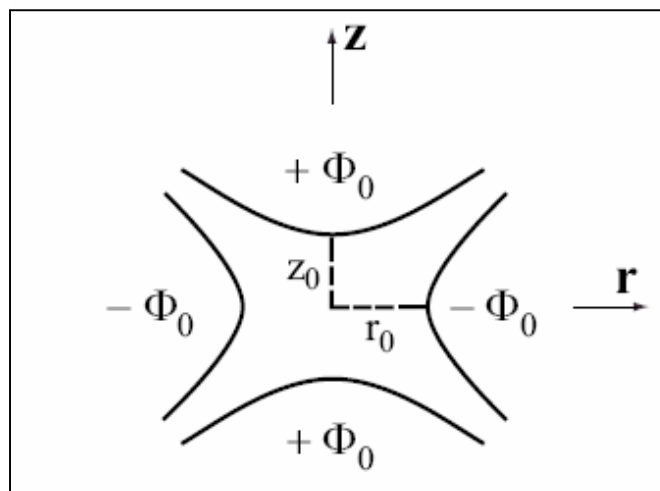


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Elektrodenstruktur eines Quadrupol-speichers, bestehend aus oberer und unterer Deckelektrode sowie der Ringelektrode.¹⁴⁸ Φ_0 ist ein zeitabhängiges elektrisches Potential, r_0 ist der kürzeste Abstand von der Fallenmitte zur oberen bzw. unteren Deckelektrode und z_0 ist der kürzeste Abstand von der Fallenmitte zur Ring- bzw. zu den Stabelektroden.

Die Partikelfalle befindet sich in einem Hochvakuum-Rezipienten, damit Untersuchungen mit Röntgenstrahlung durchgeführt werden können. Das Partikel bewegt sich aufgrund des induzierten Wechselfeldes auf einer Bahn, die einer *Lissajous*-Figur ähnlich ist.¹⁴⁹ Dabei kann die Bewegung des geladenen Partikels in guter Näherung unter adiabatischen Bedingungen als Oszillation in einem harmonischen Potenzial V_{eff} beschrieben werden:

$$V_{\text{eff}} = \frac{1}{2} M (\omega_z^2 z^2 + \omega_r^2 r^2) \quad (3.14)$$

mit ω_z = Eigenfrequenz in polarer Richtung, M = Masse des Partikels und ω_r = Eigenfrequenz in radialer Richtung, wobei:

$$\omega_z = \sqrt{2} \left(\frac{Q}{M} \right) \frac{V_0}{(z_0^2 \Omega)} \quad (3.15)$$

$$\omega_z = 2\omega_r \quad (3.16)$$

mit Q = Ladung des Partikels. Die gespeicherten Partikel können mit Synchrotronstrahlung kontrolliert aufgeladen werden. Dabei erfolgt der Aufladungsprozess in Schritten einzelner und mehrerer Elementarladungen. Die Anzahl der emittierten Ladungen nimmt mit steigender Photonenenergie zu.³² Dafür sind unterschiedliche Aufladungsmechanismen verantwortlich. Bei niedriger Photonenenergie erfolgt die Aufladung hauptsächlich durch die Photoionisation von Valenzelektronen, wobei die Emission von ein bis zwei Elektronen pro Aufladungsschritt beobachtet wird. Mit steigender Photonenenergie kommt es zusätzlich zu inelastischen Streuprozessen sowie *Auger*-Effekten, wobei mehrere Elektronen pro absorbiertes Photon emittiert werden.^{32,148} Beim Aufladungsprozess wird die Änderung der Eigenfrequenz des Teilchens mit Hilfe eines Lasers detektiert. Da die Größen Ω , V_0 und z_0 bekannt sind, kann man aus der Analyse der Schritthöhe sowohl die absolute Ladung Q , als auch die Masse M des Partikels bestimmen.

Darüber hinaus berichteten *Grimm et al.*³² über die Möglichkeit, aus energieabhängigen Aufladungsmessungen die Röntgenabsorptionsfeinstruktur von isolierten Nanopartikeln zu ermitteln. Dazu wurde das Aufladungsverhalten eines einzelnen, niedrig geladenen ($Q \ll 40000$) Silica-Kolloids im Bereich der O 1s-Kante ($E = 520 - 580$ eV) untersucht. Starke Absorption an der Absorptionskante führt zu einer schnellen Änderung der Ladungszustandes. Durch die Ableitung des Ladungszustands nach der Zeit dQ/dt kann der Ladestrom erhalten werden, der auf den Photonenfluss normiert wird. Der Aufladestrom gibt die Absorptionseigenschaften des Partikelmaterials wieder und weist ähnliche Strukturen auf, wie sie für die Absorption von SiO_2 im Bereich der O 1s-Kante bekannt sind.¹⁵⁰ Diese

Experimente haben gezeigt, dass die Eigenschaften von Partikeln im Submikrometerbereich ohne jeden Kontakt zu einem Substrat in einer Partikelfalle mit Hilfe weicher Röntgenstrahlung untersucht werden können.

3.6.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Ermittlung der Kristallstruktur erfolgt durch die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl.: *X-ray diffraction*, XRD). Diese Methode beruht auf einer elastischen Streuung von Röntgenstrahlung an einem periodisch geordneten Kristallgitter.¹⁵¹ Daraus können Informationen über die Kristallstruktur der Probe, den Grad der Kristallinität und die durchschnittliche Partikelgröße gewonnen werden. Wenn ein Röntgenstrahl, dessen Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände liegt (0.1 nm – 10 nm),¹³⁶ auf eine regelmäßige Atomanordnung im Kristall unter dem Winkel θ trifft, werden die Strahlen an den verschiedenen Netzebenen gebeugt und es kommt zur Interferenz. Dabei gilt die *Bragg*-Bedingung (s. Gl. 3.1, Kap. 3.1), mit deren Hilfe die Netzebenenabstände aus den Positionen der Beugungsmaxima berechnet werden können. Aus der Halbwertsbreite der Reflexe kann die Partikelgröße mittels der *Scherrer*-Gleichung abgeschätzt werden.¹⁵²

$$FWHM_{hkl} = \frac{0.94 \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (3.17)$$

mit $FWHM_{hkl}$ = Halbwertsbreite des Reflexes hkl (hkl : *Millersche* Indizes, sie sind als das kleinste ganzzahlige Vielfache der reziproken Achsenabschnitte definiert)¹⁵¹ in 2θ , λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, θ = Beugungswinkel, D = effektive Kristallgröße senkrecht zu den beugenden Netzebenen. Mit Hilfe der *Scherrer*-Formel kann die Größe von Partikeln mit einem Durchmesser von 50 – 500 nm berechnet werden. Bei Durchmessern unter 50 nm kann aufgrund der signifikanten Reflex-Verbreiterung die aus dieser Gleichung gewonnene Partikelgröße nur als grober Schätzwert betrachtet werden. Effekte, wie die Größenverteilung der Teilchen oder Verspannungen und Kristallbaufehler werden bei dieser Methode der Partikelgrößenbestimmung nicht berücksichtigt.

Röntgenbeugungsmessungen werden meist an einer Pulverprobe durchgeführt, die ein Ensemble einer großen Anzahl von Kristalliten darstellt. Da diese in einer Pulverprobe statistisch orientiert sind, liegt eine große Zahl von Kristallen so, dass eine bestimmte Netzebenenschar, die mit dem einfallenden Röntgenstrahl den Winkel θ bildet, zur Beugung beitragen kann. Die Strahlen werden von diesen Netzebenen unter einem Winkel von 2θ reflektiert. Dadurch erhält man ein Pulverdiagramm, in dem die Reflexe nach der Größe ihrer Beugungswinkel geordnet vorliegen (*Debye-Scherrer-Methode*).¹⁵¹ Die Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme kann durch Vergleich mit Diffraktogrammen bekannter Substanzen aus den Datenbanken, wie z. B. Powder Diffraction Files von Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swothmore USA (JSPDS), erfolgen.¹⁵³ Bei Pulverproben können nah beieinander liegende Reflexe (ähnliche Beugungswinkel) aufgrund der Verbreiterung der Linien teilweise nicht mehr getrennt werden, was die Auswertung der Daten erschwert. Oft wird für die Analyse solcher Beugungsdiagramme die *Rietveld-Methode* verwendet.¹⁵⁴ Dabei wird ausgehend von einem Anfangsmodell der Atomanordnung unter Berücksichtigung struktureller und instrumenteller Parameter das gesamte Streudiagramm ausgewertet. Die Reflexprofile werden mit Hilfe von *Gauß*-, *Lorentz*- oder *Pseudo-Voigt*-Funktionen angepasst. Als Verfahren findet hier die mathematische Methode der kleinsten Fehlerquadrate Anwendung, wobei die Verfeinerungsschritte so lange wiederholt werden, bis der Unterschied zwischen dem berechneten und dem gemessenen Diffraktogramm minimal ist.^{155,156} Durch die *Rietveld-Methode* können Informationen über die Raumgruppe, Gitterkonstanten, Atompositionen in der Einheitszelle sowie die durchschnittliche Kristallitgröße erhalten werden. Dieses Verfahren eignet sich für die Strukturverfeinerung von Kristalliten mit bekannter Struktur und Durchmessern > 10 nm. Die Bestimmung einer unbekanntenen Kristallstruktur oder die Auswertung von Diffraktogrammen von Kristalliten im Größenbereich weniger Nanometer ist mit dieser Methode aber recht schwierig.¹⁵⁴

Weiterhin kann ein Standardbeugungsdiagramm durch die Anpassung eines Strukturmodells an die Beugungsdaten ausgewertet werden. Diese Art der Auswertung lässt sich bei kristallinen Proben durchführen. Bei Proben mit einer

niedrigen Kristallinität oder bei kleinen Partikeln ist der Informationsgehalt des Beugungsdiagramms bedingt durch die Verbreiterung der Linien gering. Wird ein Röntgenbeugungsdiagramm allerdings bis zu einem hohen Wert von $1/d = 2\sin\theta/\lambda$ (vgl. 3.1 in Kap. 3.1) gemessen, was nur bei Verwendung hoher Anregungsenergien (> 20 keV) möglich ist, so können aus dem Beugungsdiagramm zusätzliche Information zur lokalen Struktur sowie zur Fernordnung des Kristalls gewonnen werden. Dabei erhält man durch eine Fouriertransformation des gesamten Beugungsdiagramms eine Paarverteilungsfunktion (engl.: *pair distribution function*, PDF), die die Wahrscheinlichkeit $G(R)$ angibt, ein Atom im Abstand R von einem anderen Atom entfernt vorzufinden. Die experimentell bestimmte PDF kann dann mit einer mathematisch berechneten Funktion für ein bestimmtes Strukturmodell verglichen werden, wodurch Rückschlüsse auf die Kristallstruktur bzw. -form gezogen werden können.^{6,7} Eine andere Möglichkeit, vor allem für die Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme von sehr kleinen Partikeln ist die folgende: man erzeugt ein atomares Modell – hier eines Nanoteilchens, berechnet mit der *Debye-Formel*^{157,158} (s. Gl. 3.18) das Beugungsbild dieser Struktur und vergleicht es anschließend mit den experimentellen Daten.

$$I(q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \quad (3.18)$$

mit I = Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor q , N = Anzahl aller Atome des Modells, f = Atomformfaktor, der die Abhängigkeit der Streuintensität vom Streuwinkel und der eingestrahlten Wellenlänge an dem jeweiligen Atom repräsentiert, r = Abstand eines Atoms zum anderen. Die Laufindizes i und j stehen für alle Atome. Das atomare Modell wird dabei mittels eines evolutionären Algorithmus angepasst.^{159,160} Bei der Charakterisierung von strukturierten Nanopartikeln ist dieses Verfahren besonders vorteilhaft, da damit zusätzlich zu kristallographischen Größen wie Gitterkonstanten auch Parameter, wie z. B. die Form von Partikeln, Stapelfehler im Kristallaufbau, Relaxationen oder Verspannungen der Struktur mitberücksichtigt werden können. Zudem kann man Parameter-Verteilungen wie eine Stapelfehlerwahrscheinlichkeit oder eine Größenverteilung der Partikel einbauen, indem über verschiedene Partikelmodelle gemittelt wird. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von atomaren Modellen ist die Möglichkeit, auch die Struktur von Kern-Schale NP zu modellieren und diese

Modelle durch weitere Rechnungen so zu verfeinern, dass man ein Bild über den strukturellen Aufbau dieser komplex aufgebauten Nanopartikelsysteme erhalten kann.

4 Experimentaltteil

4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Die Synthese der CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikel wurde unter N₂-Atmosphäre in einer Glovebox (MBraun Labstar 2004) (O₂ ≤ 0.1 ppm, H₂O ≤ 0.4 ppm) durchgeführt. Methanol und Chloroform für die Reinigung der Nanopartikel wurden nach Standardmethoden getrocknet¹⁶¹ und wie unten aufgeführt aufbewahrt (s. Kap. 4.2). Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Das Wasser wurde mit einem Reinstwasseraufbereitungssystem (Millipore Milli-Q academic) entionisiert. Der gemessene spezifische Restwiderstand war größer als 18.2 MΩcm. Die Aufarbeitung der Halbleiter-NP und Silica-Kolloide erfolgte durch Zentrifugieren mit geeigneten Lösungsmitteln (Zentrifuge: Hettich ROTINA 35R). Der Waschvorgang wurde nach Bedarf mehrmals durchgeführt, wobei die sedimentierten Partikel vor dem nächsten Zentrifugierschritt mit Hilfe von Ultraschall (Ultraschallbad: Bandelin SONOREX Super AK510H) in dem jeweiligen Lösungsmittel redispergiert wurden.

4.2 Chemikalien

Tabelle 4.1: Eingesetzte Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Reinigung/Aufbewahrung
Aminoethanthiol Hydrochlorid	Fluka	Glovebox
3-Aminopropyltrimethoxisilan ≥ 97%	Sigma-Aldrich	Argon
Ammoniaklösung 29.3 Gew.-% NH ₃	Merck	Normalbedingungen
n-Butanol	Sigma-Aldrich	Normalbedingungen
Cadmiumoxid 99.99+%	Sigma-Aldrich	Glovebox
Chloroform p. a.	ACROS Organics	Getrocknet über P ₂ O ₅ , destilliert, entgast, Glovebox
Coumarin 6	Lambda Physik	Normalbedingungen
Cyclohexan 99.5%	Grüssing	Normalbedingungen
Cystein Hydrochlorid	Sigma-Aldrich	Glovebox
Dimethylzink 1M Lösung in Heptan	Fluka	Glovebox
Dimethylsulfoxid	Fluka	Normalbedingungen
Ethanol p. a.	Riedel-de Haën	Normalbedingungen
Hexadecylamin 98%	Sigma-Aldrich	Glovebox
Hexamethyldisilathian	Sigma-Aldrich	Glovebox
Igepal CO-520	Aldrich	Normalbedingungen
Methanol p. a.	Riedel-de Haën	Getrocknet über Mg-Späne, destilliert, entgast, Glovebox
PVP-10	Sigma-Aldrich	Normalbedingungen
PVP-40	Sigma-Aldrich	Normalbedingungen
Poly-(allylamin Hydrochlorid)	Sigma-Aldrich	Normalbedingungen
Selen 99.99%	Sigma-Aldrich	Glovebox
Stearinsäure 95%	Sigma-Aldrich	Glovebox

Chemikalie	Hersteller	Reinigung/Aufbewahrung
Tetraethoxysilan $\geq 98.0\%$	Fluka	Normalbedingungen
Trioctylphosphin 90%	Fluka	Glovebox
Trioctylphosphinoxid 99%	Sigma-Aldrich	Glovebox

4.3 Synthese und Modifizierung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung

4.3.1 Synthese von CdSe und CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an die Literatur.^{24,46}

Zur Herstellung der CdSe-Nanopartikel werden 0.081 g (0.6 mmol) CdO und 0.714 g (2.5 mmol) Stearinsäure in einem Dreihalskolben in einem Heizpilz auf 150°C erhitzt. Nachdem sich das CdO komplett gelöst hat, wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. 10.00 g (25.9 mmol) Trioctylphosphinoxid (TOPO) und 10.00 g (41.4 mmol) Hexadecylamin (HDA) werden zur CdO/Stearinsäure-Mischung gegeben und unter Rühren auf 320°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird in die Reaktionsmischung schnell eine Lösung aus 0.500 g (6.3 mmol) elementarem Selen und 8.0 ml Trioctylphosphin (TOP) injiziert. Dabei färbt sich die Lösung sofort orange-rot. Durch die Injektion sinkt die Temperatur auf 270 – 290°C ab. Je nach gewünschter Partikelgröße wird das Reaktionsgemisch bei 290°C 100 – 300 s gerührt (s. Kap.5.1.1). Durch das Entfernen des Heizpilzes wird die Reaktion beendet. Durch Zugabe von ca. 5 ml trockenem Methanol werden die Nanokristalle ausgefällt, die danach durch Zentrifugieren abgetrennt und anschließend in 5 ml Chloroform redispergiert werden. Die Partikelkonzentration der CdSe-Dispersionen wird mittels UV-VIS-Spektroskopie unter Verwendung von bekannten Extinktionskoeffizienten ermittelt.^{46,64} Details zu Varianten der Synthese sind im Anhang in Tab. 7.1 zusammengefasst.

Für die Herstellung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Partikeln werden zu den in Chloroform redispergierten CdSe-Kernen 5.00 g TOPO und 2.50 g HDA gegeben. Das Lösungsmittel wird anschließend an der Vakuumpumpe bei einem Druck von ca. 10^{-1} mbar abgezogen. Unter der Annahme, dass eine 0.5 nm dicke Schale 1.6 Monolagen ZnS entspricht²⁵ wird die benötigte Menge der Ausgangsverbindungen berechnet. Bei einer typischen Synthese werden zwei Lösungen vorbereitet: (1) Hexamethyldisilathian ($\text{S}(\text{TMS})_2$) in TOP mit $c = 1.25$ mmol/ml und (2) Dimethylzink (ZnMe_2) in TOP mit $c = 0.2$ mmol/ml. Beide Lösungen werden in einer Spritze vereinigt und bei 160°C zu der CdSe-Partikeldispersion in TOPO/HDA langsam zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf $90 - 100^\circ\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 h gerührt. Die Reaktion wird durch Entfernen des Heizpilzes beendet. Die CdSe/ZnS-Partikel werden nach dem Abkühlen der Mischung auf $50 - 80^\circ\text{C}$ mit 5 ml Methanol ausgefällt. Überschüssiges TOPO wird durch mehrmaliges Waschen und Zentrifugieren mit 5 ml Methanol entfernt. Nach der Reinigung werden die Nanopartikel als nasser Niederschlag unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt. Details zu Varianten der Synthese sind im Anhang in Tab. 7.3 zusammengefasst.

4.3.2 Oberflächenmodifizierung von TOPO/TOP-stabilisierten Halbleiter-Nanopartikeln

4.3.2.1 Funktionalisierung mit Cystein

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an die Literatur.¹⁷

10 mg TOPO-stabilisierte CdSe- bzw. CdSe/ZnS-Nanopartikel werden zweimal mit 1 ml MeOH gewaschen und danach in 0.5 ml CHCl_3 redispergiert. 0.3 – 0.5 ml einer Cystein Hydrochlorid-Lösung in Methanol ($c = 10$ mg/ml) werden zum Ausfällen der Nanopartikel zugetropft. Der Niederschlag wird zweimal mit Methanol gewaschen, um überschüssiges Cystein zu entfernen. Anschließend wird der Niederschlag in 3 ml Wasser unter Zugabe von 7 μl 1M NaOH redispergiert. Die wässrige Partikeldispersion wird danach durch einen Spritzenfilter (Porengröße 0.45 μm , Roth) filtriert. Die erhaltenen Nanopartikel

können über mehrere Monate unter Lichtausschluss unter Normalbedingungen aufbewahrt werden.

4.3.2.2 Funktionalisierung mit Polyvinylpyrrolidon (PVP)

1.40 g (1.4 mmol) Polyvinylpyrrolidon-10 (PVP-10, $M = 10 \text{ kg/mol}$) oder 53.3 g (1.33 mmol) Polyvinylpyrrolidon-40 (PVP-40, $M = 40 \text{ kg/mol}$) werden im Ultraschallbad in 52 ml bzw. in 900 ml Butanol gelöst. Die Menge an PVP wird unter der Annahme berechnet, dass ca. 60 PVP-10-Moleküle bzw 8 PVP-40-Moleküle pro 1 nm^2 NP-Oberfläche adsorbiert werden.¹⁶² Zu dieser Lösung werden unter Rühren ca. 40 mg TOPO-stabilisierte CdSe und CdSe/ZnS-Nanopartikel in Chloroform ($c = 5 \text{ mg/ml}$) gegeben und anschließend wird die Dispersion 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Polymer-beschichteten NP werden in Butanol unter Argon bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.3.3 Einbau von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloide

4.3.3.1 Synthese von APS-funktionalisierten Silica-Kolloiden

Große Silica-Kolloide mit niedriger Polydispersität werden mittels der *Stöber-Methode*¹⁶³ hergestellt. Im ersten Schritt werden zu einem Gemisch aus 1000 ml Ethanol und 43 ml (0.69 mol) wässriger Ammoniaklösung unter Rühren 37.96 ml (0.170 mol) Tetraethoxysilan (TES) zugegeben und die Dispersion weitere 12 h gerührt. Dabei bilden sich Silicapartikel von 26 nm Radius. Die gewünschte Partikelgröße kann durch weitere, aufeinander folgende Wachstumsschritte erreicht werden. Nach jedem Wachstumsschritt wird dazu die Konzentration der Partikeldispersion so eingestellt, dass der Gehalt an Silicapartikeln 0.5 Vol.-%, die Ammoniakkonzentration 0.68 M und der Wassergehalt 1.74 M beträgt. Es werden dann je 30 ml (0.134 mol) TES pro 1000 ml Dispersion unter Rühren zugegeben und die Mischung weitere 12 h gerührt. In neun Wachstumsschritten können so Silicapartikel mit einem Radius von 192 nm erhalten werden.

Die Herstellung kleineren Silica-Kolloide (26 – 35 nm Radius) erfolgt in einer Mikroemulsion.¹⁶⁴ Dazu wird eine Mischung aus 200 ml Cyclohexan und 10.25 ml (0.023 mol) Igepal CO-520 mit 1.22 ml (0.02 mol) Ammoniaklösung versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden dazu 1.25 ml (5.60 mmol) TES zugegeben und die Mischung wird noch weitere 5 min gerührt. Der Ansatz wird anschließend über einen Zeitraum von 6 Tagen bei einer konstanten Temperatur von 22°C ohne Rühren gelagert. Danach wird die Emulsion auf ein Volumen von ca. 4 ml bei Raumtemperatur eingedampft und die erhaltenen Kolloide werden in einer Lösung aus 30.20 ml Ethanol und 1.44 ml (0.023 mol) Ammoniaklösung redispergiert. Nach Zugabe von 656 µl (2.93 mmol) TES wird der Ansatz weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die erhaltenen Silica-Kolloide werden dann nach der Methode von *van Blaaderen et al.*¹⁶⁵ mit 3-Aminopropyltrimethoxisilan (APS) funktionalisiert. Die Menge an APS wird so berechnet, dass die Silicakugeln theoretisch mit 5 Monolagen APS bedeckt sind. Dabei wird angenommen, dass jedes APS-Molekül eine Fläche von 0.6 nm² einnimmt.¹⁶⁶ Zu 268 mg Silicapartikeln ($r = 35$ nm) in 15.00 ml Ethanol werden 1.26 ml (0.02 mol) Ammoniaklösung in 10.70 ml Ethanol und 25.1 µl (0.14 mmol) APS gegeben. Danach wird die Reaktionsmischung 12 h gerührt. Die erhaltene Dispersion wird anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt. Um überschüssiges APS zu entfernen, wird die Dispersion nach Abkühlen auf Raumtemperatur bei einer Beschleunigung von 300 g zentrifugiert, der Überstand entfernt und die Kolloide in Ethanol redispergiert. Dieser Vorgang wird mindestens vier Mal wiederholt.

4.3.3.2 Synthese von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden (Multikernpartikel)

Die in Kapitel 4.3.3.1 hergestellten aminofunktionalisierten Silica-Kolloide in Ethanol ($c = 0.5$ g/l) werden mit PVP-beschichteten CdSe/ZnS-NP in BuOH ($c = 67.5$ mg/l) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die benötigte Menge an NP wird so berechnet, dass die Silicakugeln theoretisch mit 2.5 Monolagen an CdSe/ZnS-NP bedeckt sind. Überschüssige CdSe/ZnS-NP

werden anschließend durch Zentrifugieren bei einer Beschleunigung 20 g (große Kolloide) oder 400 g (kleine Kolloide) entfernt. Die auf diese Weise erhaltenen dotierten Silicapartikel werden anschließend in einer ethanolischen Lösung von NH_3 (4.2 Vol.-%) redispergiert. Dazu wird die benötigte Menge an TES unter Rühren in 4 Schritten über einen Zeitraum von 5 h zugegeben. 93 μl (0.43 mmol) TES pro Schritt werden zu einer Dispersion aus 46 mg NP-dotierten Kolloide ($r = 35 \text{ nm}$) in 105 ml NH_3 /Ethanol-Lösung zugegeben. Danach wird die Dispersion weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltenen Multikernpartikel werden durch mehrmaliges Waschen und Zentrifugieren bei 80 g (große Partikel) oder 400 g (kleine Partikel) in Ethanol aufgereinigt.

4.4 Geräte und Methoden

4.4.1 UV-VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem LAMBDA 19 UV-VIS-NIR Spektrometer von Perkin-Elmer aufgenommen. CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikeldispersionen in Chloroform wurden in Quarzküvetten der Firma Hellma mit einer optischen Weglänge von 1 cm untersucht. Die Messung der Spektren der mit Halbleiter-NP dotierten Silica-Kolloide erfolgte in einem Ethanol/Dimethylsulfoxid (DMSO)-Lösungsmittelgemisch (1:3.13), das den gleichen Brechungsindex wie nach dem Stöber-Verfahren hergestellte Siliziumdioxid-Kolloide hat ($n_D = 1.45$ bei 25°C ^{167,168}), um Lichtstreuung an den Matrixpartikeln zu eliminieren. Die CdSe-Partikelkonzentration in der Dispersion wurde mittels UV-VIS-Spektroskopie ermittelt (s. Kap. 2.2.2).^{46,64}

4.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Messungen erfolgten an dem Gerät Aminco Bowman Series 2. Die Nanopartikeldispersionen wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln in Quarzglas-küvetten der Firma Hellma mit 1 cm Kantenlänge vermessen. Die Anregung

erfolgte mit einer Wellenlänge von 458 nm. Die Emissionsspektren wurden in einem Bereich zwischen 463 nm und 800 nm bei einer Spaltbreite von 2 nm aufgenommen. Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten konnten durch Vergleich mit einem Literaturstandard, nämlich Coumarin 6 (Lambda Physik) in Ethanol (Merck UVASOL[®], spektroskopische Qualität) mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 0.89 (Anregungswellenlänge 458 nm), bestimmt werden.¹⁶⁹ Durch Auftragung der wellenlängenintegrierten Fluoreszenzintensität I_{St} der Coumarin 6-Vergleichslösung gegen die optische Dichte $OD_{St,458nm}$ bei der gleichen Konzentration wurde eine Eichgerade erhalten, für die folgende Gleichung gilt:

$$I_{St} = 28.01 \cdot OD_{St,458nm} + 0.04 \quad (4.1)$$

Die Messergebnisse für die Nanopartikel lassen sich mit Messwerten des Farbstoffs korrelieren, wobei $OD_{St,458nm}$ gleich der gemessenen optischen Dichte der Partikeldispersion $OD_{P,458nm}$ gesetzt wird. Dadurch ist die Berechnung der unbekannt Quantenausbeute der Nanopartikeldispersionen mit Gl. 4.2 möglich.¹⁷⁰

$$\phi_{f,P} = \frac{\phi_{f,St} \cdot I_P \cdot OD_{St,458nm} \cdot n_P^2}{I_{St} \cdot OD_{P,458nm} \cdot n_{St}^2} \quad (4.2)$$

mit ϕ_f = Fluoreszenzquantenausbeute, I = die wellenlängenintegrierte Fluoreszenzintensität und n der Brechungsindex. Die Indices St und P stehen für Standard bzw. Probe. Bei kleinen optischen Dichten ($OD < 0.1$), d. h. wenn Fluoreszenzlöschung ausgeschlossen werden kann, ist auf diese Weise eine Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute der unbekannt Proben möglich.⁴⁶

4.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die CdSe- und CdSe/ZnS-NP wurden mit Hilfe des hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops (HRTEM) Philips CM 200 FEG bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV untersucht. Weitere HRTEM-Aufnahmen wurden unter Verwendung eines Jeol 4000FX Transmissionselektronen-

mikroskops bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV durchgeführt. Die Anfertigung der TEM-Aufnahmen der Multikernpartikeln erfolgte an einem Zeiss EM 10 Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV. Die Proben konnten durch Eintauchen eines mit einem dünnen Kohlenstoff-Film beschichteten Kupfernetzchens (Netzmaschenweite 400, Pacific Grid-Tech) in die NP-Dispersion präpariert werden. Zur Auswertung wurde das Computerprogramm Simple PCI von C-Images genutzt. Die Größen-Kalibrierung der TEM-Aufnahmen erfolgte mit einem Liniennetz mit 432 Linien pro Millimeter bzw. bei den HRTEM-Aufnahmen mit einem Katalase-Einkristall, dessen Gitterabstände bekannt sind.

4.4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung erfolgte mit einem Zeiss DSM 962 Rasterelektronenmikroskop. Die Multikernpartikel-Proben wurden durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen einer ethanolischen Partikeldispersion (7.68 mg/ml) auf einem Objektträger aus Glas präpariert (s. Kap. 4.4.9). Anschließend wurde die Probe mit einer Palladium-Gold-Legierung bedampft, um eine leitfähige Oberfläche zu erhalten. Die Messung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV im Rückstreumodus (vgl. Kap. 3.2).

4.4.5 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Messung wurde an einem Varian ICP-MS Spektrometer durchgeführt. Als Referenz diente eine Multielement-Standardlösung (Merck, OC476565) mit $c(\text{Cd}^{2+}) = 10 \text{ mg/l}$, $c(\text{Se}^{2-}) = 100 \text{ mg/l}$ und $c(\text{Zn}^{2+}) = 100 \text{ mg/l}$. Für die Elementaranalyse konnten die CdSe/ZnS-Proben unter Erwärmen (60°C, 30 min) in Königswasser (Volumenverhältnis: Salpetersäure (65 Gew.-%) : Salzsäure (33 Gew.-%) = 1 : 3) vollständig gelöst werden. Zur Bestimmung der Freisetzung von Cadmium-Ionen aus Multikernpartikeln wurde das Dispersionsmedium nach der Zentrifugation analysiert (s. Kap. 4.4.10).

4.4.6 NMR-Spektroskopie

^1H -NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC 250 FT-NMR (250 MHz) bei einer Temperatur von 298 K in CDCl_3 gemessen. Dazu dienten Standard-NMR-Röhrchen aus Quarzglas, in die die Partikeldispersionen eingefüllt wurden.

4.4.7 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

Die Untersuchungen wurden an einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop Leica TCS NT mit Hilfe eines Öl-Objektivs mit 100-facher Vergrößerung durchgeführt. Die Aufnahme der Bilder erfolgte im Fluoreszenz-Modus nach Anregung mit einem Kr/Ar-Laser mit 488 nm Wellenlänge. Die Nanopartikel-dispersion wurde auf einem Deckglas (Dicke: 0.13 – 0.16 mm) aufgetropft, eingetrocknet, mit Immersionsöl (Code 1248, $n_D = 1.5150$, Cargille Inc.) bedeckt und mit einem Objektträger abgedeckt.

Die Photoaktivierungsexperimente (s. Kap. 4.4.11) erfolgten an einem Laser-Scanning-Mikroskop Leica TCP SP2 AOBS mit einem Öl-Objektiv (Immersionsöl, $n_D = 1.518$, Leica) mit 64- oder 20-facher Vergrößerung. Zur Anregung wurden ein Dioden-Laser (Anregungswellenlänge 405 nm) und ein Ar-Laser (Anregungswellenlängen 458, 488 und 496 nm) genutzt. In Tabelle 4.2 sind die Ausgangsleistungen der eingesetzten Laser für die verwendeten Wellenlängen aufgelistet. Die Emission wurde im Bereich zwischen 530 und 600 nm gemessen. Zur Untersuchung der Multikernpartikel in unterschiedlichen Lösungsmitteln wurden je 0.5 ml der jeweiligen Partikeldispersionen (Partikelkonzentration 1.5 mg/ml) in Kammerdeckgläsern mit Kammern aus Polystyrol mit einem Boden aus Borosilikat 1.0 der Firma NuncTM eingefüllt und vermessen. Zusätzlich erfolgte auch der Einsatz selbst hergestellter Glas-Messzellen. Dabei dienten mit dem Polyelektrolyten Poly-(allylamin Hydrochlorid) (Aldrich, $M = 70000$ g/mol) beschichtete Deckgläser (Dicke: 0.13 – 0.16 mm) zur Fixierung der Kolloide, so dass deren Bewegung in der Lösung vollständig vermieden werden konnte.¹⁷¹ Je ein solches

Tabelle 4.2: Die Ausgangsleistungen der eingesetzten Laser bei unterschiedlichen Wellenlängen.

Laser	Wellenlänge [nm]	Ausgangsleistung [mW]
Dioden-Laser	405	1.1
Ar-Laser	458	1.1
Ar-Laser	488	7.5
Ar-Laser	496	2.0

Polyelektrolyt-beschichtetes Deckglas wurde dann mit Hilfe des Zweikomponentenklebstoffs Scotch Weld™ 270 der Firma 3M auf einem Objektträger befestigt. Die zu untersuchenden Proben wurden in die Zellen eingefüllt und anschließend mit dem oben genannten Klebstoff verschlossen. Bei der Lagerung der Glas-Messzellen (12 h) sedimentierten die Kolloide auf das mit dem Polyelektrolyt-beschichtete Deckglas und konnten infolge der Wechselwirkung mit dem Polyelektrolyten festgeheftet werden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

4.4.8 Konfokale Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS)

Die Messungen wurden an einem LSM 510-ConfoCor 2 Fluoreszenz-Korrelations-Spektrometer von Carl Zeiss™ durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software SP2 Version 2.5. Es wurde ein Objektiv mit 40-facher Vergrößerung (C-Apochromat mit einer numerischen Apertur von 1.2) verwendet und die 458 nm Linie eines Ar-Lasers zur Anregung der Partikel genutzt. Für die Messungen der CdSe/ZnS-NP wurde ein 475 nm Langpass-Filter benutzt. Die Messungen der wässrigen Partikeldispersionen erfolgten in Kammerdeckgläsern mit Kammern aus Polystyrol und einem Boden aus Borosilikat 1.0 der Firma Nunc™. Für die Messungen in organischen Lösungsmitteln wurden Messzellen aus Glas selbst hergestellt. Dazu wurden 2 ml Schraubgläser in der Mitte durchgetrennt und der obere Teil mit dem Gewinde auf einem Deckglas (Dicke: 0.13 – 0.16 mm) mit dem Zweikomponentenklebstoff Scotch Weld™ 270 der

Firma 3M befestigt. Die Bestimmung des konfokalen Volumens erfolgte durch die Messung des Farbstoffs Rhodamin 6G ($c = 3 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ und $c = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$) in 150 nM Natriumchlorid-Lösung (Diffusionskoeffizient: $2.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).¹²⁵ Zur Auswertung der Messergebnisse in anderen Lösungsmitteln ließ sich der Strukturparameter wie in Kap. 3.4.2 beschrieben berechnen.

4.4.9 Wachstum eines kolloidalen Kristalls

Kolloidale Kristalle aus Multikernpartikeln ($r = 200 \text{ nm}$, s. Kap. 5.3.1) wurden durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen (engl.: *controlled vertical drying*) präpariert.¹⁷² Es erfolgte durch ein langsames Verdampfen der Lösungsmittel und zusätzlich wirkende Kapillar-Kräfte (s. Abb. 4.1).

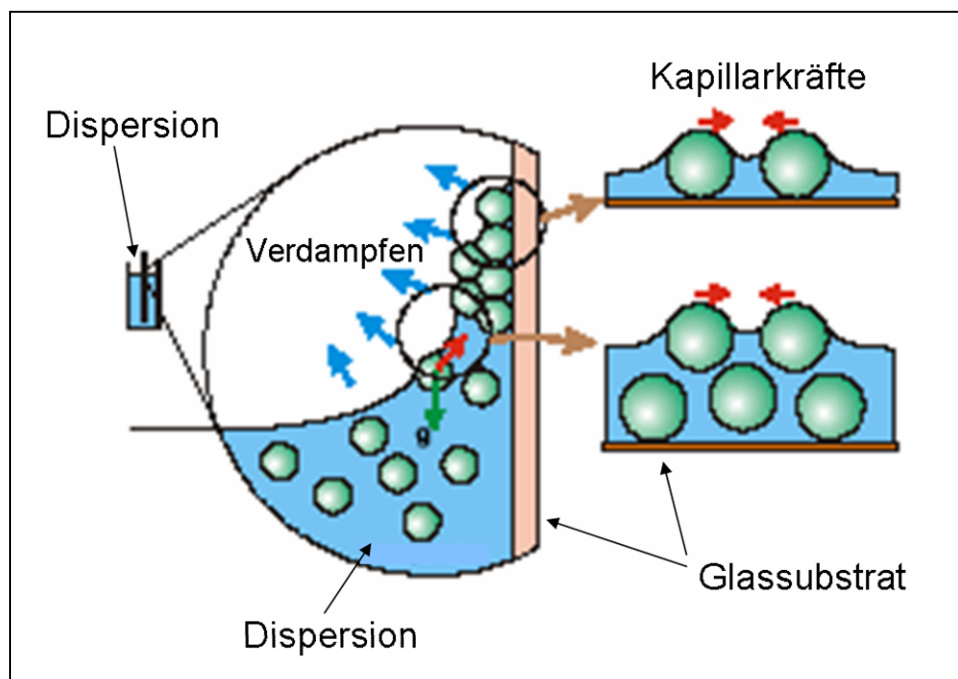


Abbildung 4.1: Kristallisation durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen.¹⁷³

Dabei werden Partikel in Richtung zur Wachstumsfront des Kristalls im Meniskus transportiert, der sich zwischen dem Substrat und dem Lösungsmittel durch Konvektionsfluss gebildet hat. Die Anzahl der Kristallschichten kann durch die Partikelkonzentration kontrolliert werden (s. Gl. 4.3).¹⁷² Abb. 4.2 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau, der für das Wachstum von kolloidalen Kristallen

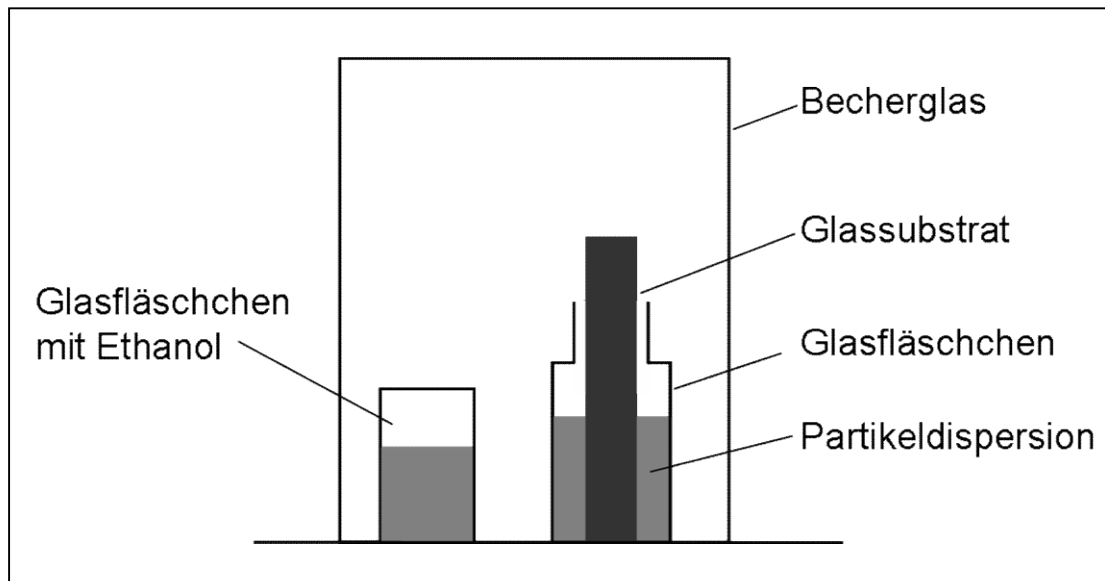


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau zur Herstellung eines kolloidalen Kristalls durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen.

verwendet wurde. Ein Glassubstrat (Länge: 75.0 mm, Breite: 8.0 mm, Dicke: 1.0 mm) wurde in einem 5 ml Glasfläschchen vertikal platziert und dieses dann mit einer ethanolischen Dispersion aus CdSe/ZnS-NP dotierten Silica-Kolloiden ($r = 200 \text{ nm}$) ($c = 7.68 \text{ mg/ml}$) befüllt. Die Anzahl der Kolloid-Monolagen im Kristall κ kann mit der Hilfe folgender Gleichung berechnet werden:¹⁷²

$$\kappa = \frac{\beta \cdot L \cdot \varphi}{0.605 \cdot d_{\text{Kolloid}} \cdot (1 - \varphi)} \quad (4.3)$$

mit $L = 310 \text{ }\mu\text{m}$ (Meniskushöhe), $\varphi =$ Konzentration (g/ml), $\beta = 1$ (Verhältnis zwischen der Partikelgeschwindigkeit in der Lösung und der Geschwindigkeit der Lösungsmittelmoleküle), $d_{\text{Kolloid}} =$ Kolloiddurchmesser. Um ein langsames Verdampfen der Lösungsmittel zu gewährleisten, wurde neben der Glasflasche mit dem Glassubstrat ein mit Ethanol befülltes Gefäß aufgestellt und die ganze Anordnung mit einem Becherglas bedeckt.

4.4.10 Untersuchung der Freisetzung von Cadmium-Ionen aus Multikernpartikeln unter physiologischen Bedingungen

Zur Untersuchung der Freisetzung von Cd^{2+} -Ionen aus mit CdSe/ZnS-NP dotierten Silica-Kolloiden wurde die Multikernpartikeldispersion ($r = 35 \text{ nm}$) 7 Tage in einer physiologischen Phosphat-Puffer-Lösung (PBS) ($\text{pH} = 7.4$, Partikelkonzentration 9.7 mg/ml) bei 37°C unter Lichtausschluss gelagert. Weitere Proben wurden zusätzlich 1 – 8 h mit einer UV-Lampe (16 W) mit 365 nm Wellenlänge bestrahlt. Anschließend ließ sich das Dispersionsmedium von den Partikeln durch Zentrifugieren bei 80 g abtrennen. Der Cd^{2+} -Gehalt konnte mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (s. Kap. 4.4.5) bestimmt werden.

4.4.11 Photoaktivierung und -bleichung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen

Photoaktivierungsexperimente erfolgten einerseits mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (s. Kap. 4.4.7), andererseits wurden Partikeldispersionen mit einer UV-Lampe (Anregungswellenlänge 365 nm , 16 W) aktiviert. Dazu wurden zunächst die mit CdSe/ZnS-NP dotierten Silica-Kolloide ($r = 30 \text{ nm}$) in Wasser, Phosphat-Puffer-Lösung ($\text{pH} = 7.4$) und Ethanol überführt und die Konzentration jeweils auf $1.5 \text{ mg Multikernpartikel/ml}$ eingestellt. Zusätzlich erfolgten Experimente an PVP-beschichteten CdSe/ZnS Nanopartikeln ($r = 1.6 \text{ nm}$) in Ethanol und Butanol ($c = 4.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$). Ein mit der jeweiligen Partikeldispersion gefüllter Dreihalskolben wurde dann vor der UV-Lampe (s. oben) in einem Abstand 8.5 cm platziert. Bei diesem Abstand war die Leistungsdichte 1.8 W/cm^2 . Die Bestimmung der Temperatur erfolgte mit einem in den Kolben eingetauchten Thermometer. Die Photoaktivierungsexperimente fanden bei 24°C statt. Während der Aktivierung wurden in verschiedenen zeitlichen Abständen (in der ersten Stunde alle 10 min und danach in 60 min Abständen) Proben (je 2.5 ml) aus der Multikernpartikeldispersion entnommen und jeweils deren Fluoreszenzspektren bei einer Anregungswelle von 458 nm in einer Quarzküvette mit 1 cm Kantenlänge vermessen. Die Auswertung erfolgte durch Integration der Spektren im Bereich zwischen

500 und 750 nm. Dabei wurde der Anfangswert auf 100% festgesetzt und die weiteren Messwerte auf diesen Wert normiert.

Zur Untersuchung der Freisetzung von Cd^{2+} -Ionen aus mit CdSe/ZnS-NP dotierten Silica-Kolloiden während der Photoaktivierung, wurden nach 8 h, 24 h und 32 h Aktivierung je 4 ml der Partikeldispersionen entnommen und bei einer Beschleunigung von 80 g zentrifugiert. Die überstehenden Lösungen ließen sich nach dem Zentrifugieren von den Partikeln abtrennen. Sie wurden anschließend mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (s. Kap. 4.4.5) auf den Cd^{2+} -Gehalt hin untersucht.

Zur Durchführung von Photoaktivierungsexperimenten unter physiologischen Bedingungen wurde eine Dispersion der mit CdSe/ZnS-NP dotierten Silica-Kolloide ($r = 30 \text{ nm}$) in PBS ($\text{pH} = 7.4$, Partikelkonzentration 4.5 mg/ml) in die Epithelium-Nierenzellen eines Rattenkängurus (*Potorous tridactylis*, PTK2) injiziert. Die Mikro-injektion erfolgte durch eine Mikroinjektionsnadel (Femtotips II $0.5 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$, Eppendorf) mit Hilfe einer Mikroinjektionsanlage (Mikroinjektor 5242: Eppendorf, Mikromanipulator: Leitz). Die auf einem Objektträger fixierten Zellen in PBS konnten mit Hilfe eines konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops Leica TCS NT analysiert werden (s. Kap. 4.4.7). Zum Aktivieren wurde die Probe mit einem Dioden-Laser (Anregungswellenlänge 405 nm , 12.6 W/cm^2) 1.5 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Emission wurde in einem Bereich zwischen $530 - 600 \text{ nm}$ gemessen. Die Strukturbestimmung der Zelle erfolgte simultan zu den Aufnahmen im Fluoreszenzmodus durch Aufnahmen des gleichen Bildbereichs im Reflexionsmodus des Mikroskops.

4.4.12 Ramanspektroskopie

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Argon-Ionen-Laser und einem Dilor-XY-Dreifachmonochromator-Spektrometer durchgeführt. Alle Messungen erfolgten unter einem Olympus B061 Mikroskop (Ramanmikroskopie) bei Raumtemperatur. Die Experimente wurden mit Ar-Standardlinien bei 457.9 nm und bei 476.5 nm durchgeführt. Die

Nanopartikeldispersionen wurden auf einem Objektträger aufgetropft und eingetrocknet. Bei der Auswertung der Spektren wurde, falls nötig, der Fluoreszenz-Untergrund polynomial angenähert und subtrahiert.

4.4.13 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Untersuchungen fanden im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB DORIS III) am Deutschen Synchrotron (DESY, Strahlrohr BW5) statt. Zur Strukturbestimmung mittels der Paarverteilungsfunktion wurden die in Aceton redispergierten CdSe/ZnS-NP in eine Glaskapillare ($d = 2.5 \text{ nm}$) unter N_2 -Atmosphäre überführt, getrocknet und anschließend durch Verschmelzen des Kapillarenendes verschlossen. Die Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 120 keV und einer Temperatur von 15 K durchgeführt.

Weiterhin wurden XRD-Messungen am Strahlrohr BW2 in Reflexionsgeometrie durchgeführt. Die zu untersuchende CdSe/ZnS-Nanopartikelprobe in Methanol wurde auf einen Silizium-(001)-Substrat aufgebracht und getrocknet. Die Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 9645 eV durchgeführt.

4.4.14 Untersuchung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln in gespeicherten flüssigen Mikrotropfen im weichen Röntgenbereich

Die Experimente zur Untersuchung von Halbleiter-Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung in unterschiedlicher Umgebung wurden mit Synchrotronstrahlung am Elektronenspeicherring BESSY II (Strahlrohre UE-52-SGM und U 41-PGM) durchgeführt. Abb. 4.3. zeigt eine schematische Darstellung der Experimentieranordnung. Die Messungen an CdSe/ZnS-NP in einem flüssigen Mikrotropfen und festen CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden erfolgten in einer Quadrupolfalle, die sich in einem Ultrahochvakuumrezipient befindet, bei einem Druck von ca. 10^{-6} mbar. Die Falle besteht aus zwei Deckelektroden und acht Stabelektroden, die das Zentrum des Speichers umgeben (s. auch Abb. 3.10 in

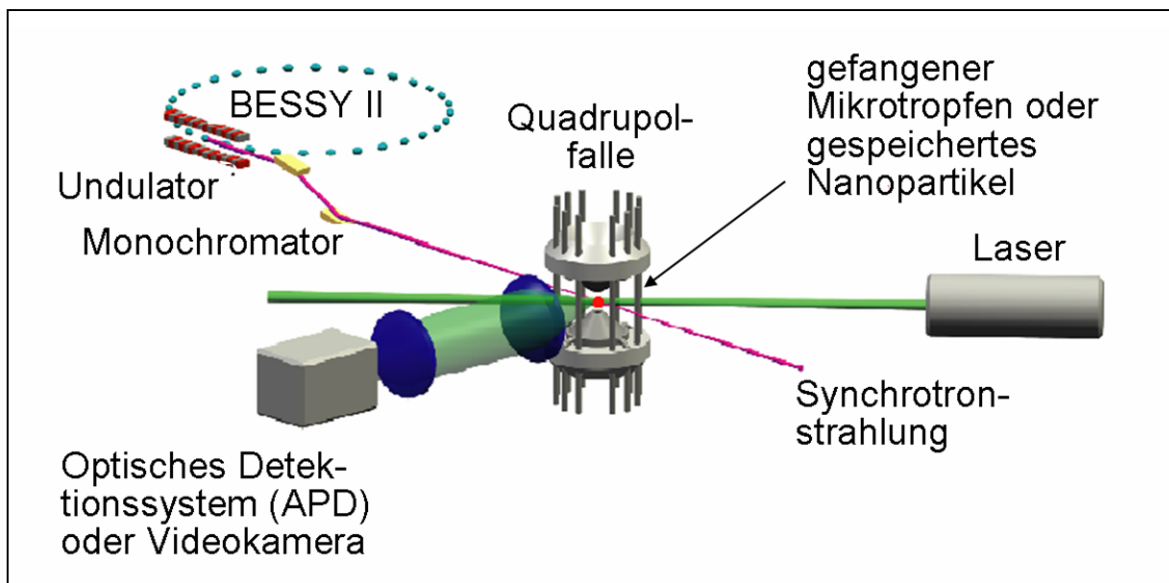


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Experimentieranordnung zur Untersuchung gespeicherter flüssiger Mikrotropfen oder Partikel.

Kap. 3.6.2). Diese offene Geometrie ermöglicht eine Beobachtung des gespeicherten Tropfens unter verschiedenen Winkeln, so dass verschiedene Detektoren gleichzeitig genutzt werden können. Die geladenen Mikrotropfen wurden mit Hilfe des Piezo-Injektors MD-K-140 von Microdrop in die Falle injiziert. Dies erfolgte unter Atmosphärendruck. Das Prinzip der Tropfenerzeugung ist in Abb. 4.4. schematisch dargestellt. Ein Piezoaktor erzeugt in einem mit Flüssigkeit gefüllten Kapillarsystem einen Druckstoß, der an der Austrittsdüse zur Bildung und Ablösung eines einzelnen Tropfens führt. Die Ansteuerelektronik erlaubt es, einzelne Tropfen zu generieren. Die Aufladung der Tropfen erfolgt dabei durch eine zwischen der Falle und dem Piezo-Injektor an eine Kupferkappe angelegte Vorspannung zwischen 1600 eV und 2000 eV durch Influenz. Für die Experimente in flüssiger Umgebung wurde eine Mischung aus Wasser bzw. wässriger Nanopartikeldispersion und dem Dimethylsiloxan-(60% Propylenoxid- 40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymer DBP 732 von Gelest hergestellt. Das Einfangen und das Speichern der einzelnen Tropfen erfolgte bei folgenden Fallenparametern: $2V_0 = 3000 \text{ V}$ und $\Omega/2\pi = 660 \text{ Hz}$. Unmittelbar nach der Injektion des Tropfens dampfte das Wasser ab. Anschließend wurde der Polymertropfen ins Vakuum überführt. Während dieses Vorgangs wurde die Spannung auf 170 – 196 V

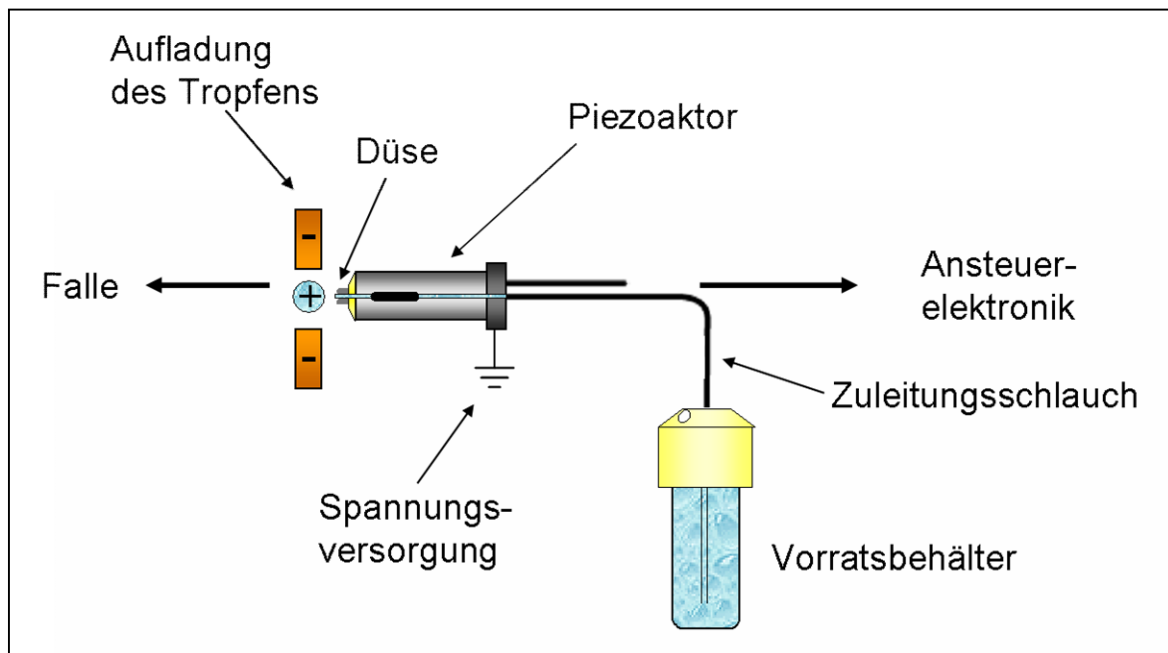


Abbildung. 4.4: Schematische Darstellung des Mikrodosierungssystems.

und die Frequenz auf 130 – 280 Hz eingestellt, um Spannungsüberschläge in der Falle zu verhindern und gleichzeitig den Tropfen stabil zu halten. Nachdem der Druck in der Kammer einen Wert von 10^{-3} – 10^{-6} mbar erreicht hatte, wurden wieder die ursprünglichen Fallenparameter eingestellt.

Zum optischen Nachweis des Tropfens wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Ausgangsleistung von 40 mW genutzt. Das von dem Tropfen gestreute Licht wurde mit einer CCD-Kamera von Hamamatsu C4 742-95-12 ERG ORCA-ER detektiert, die unter einem Winkel θ von 45° zur Vorwärtsstreuung positioniert wurde. Das *Mie*-Streumuster des Tropfens konnte somit abgebildet und für die Bestimmung der Tröpfchengröße genutzt werden (s. Abb. 4.5). Die Grundlage für die Größenbestimmung des Tropfens ist die *Mie*-Theorie, die die Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an einem sphärischen Partikel beschreibt.¹⁷⁴ Eine ausführliche Beschreibung der Partikelgrößenbestimmung für flüssige und feste Partikel, deren Diskussion über diese Arbeit hinausgeht, findet sich in Ref. 175, 176. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, dass die Bestrahlung eines Partikels mit Licht zu einem charakteristischen Streubild führt, das durch die Interferenz einzelner

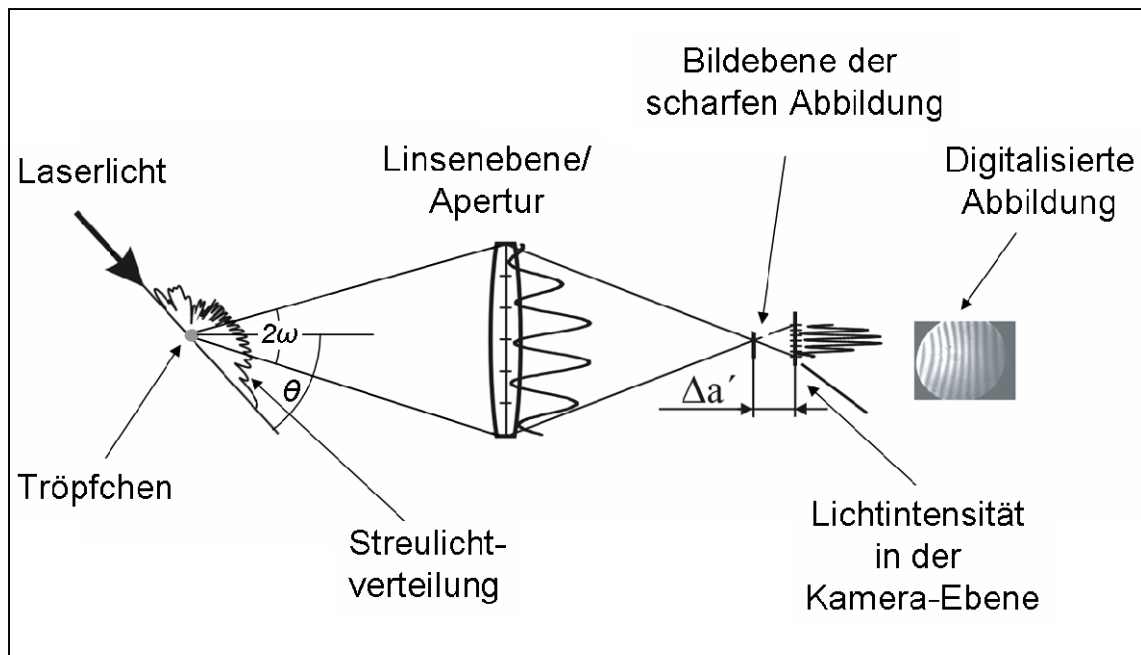


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Prinzips zur Abbildung des *Mie*-Streumusters eines Tröpfchens mit Hilfe einer CCD Kamera. Bei der Beleuchtung des Tropfens mit kohärentem Laserlicht wird dieses in alle Richtungen gestreut. Durch Interferenz entsteht eine vom Streuwinkel abhängige Intensitätsverteilung. Sie wird durch eine Kamera, die unter einem Winkel θ zur Richtung des Laserlichts positioniert, detektiert. Da das Objektiv eine endliche Apertur hat, wird dabei nur ein Teil der gesamten Streulichtverteilung innerhalb des Winkels 2ω eingefangen. $\Delta a'$ ist der Abstand von der Ebene der scharfen Abbildung bis zur Kamera.

abstrahlender Wellen entsteht. Dieses Streubild ist zum einen von den Materialeigenschaften des Streukörpers, wie z. B. Form, Größe und Brechungsindex, abhängig. Zum anderen wird es durch die Wellenlänge und die Polarisation des einfallenden Lichts bestimmt. Die Vorwärtsstreuung ist am stärksten ausgeprägt, wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichts viel kleiner als der Partikeldurchmesser ist. Bei bekanntem Brechungsindex und bekannter Wellenlänge des Laserlichts kann die Partikelgröße aus der Anzahl der Streifen pro Winkelinkrement bestimmt werden, wobei umso mehr Streifen im Bild zu sehen sind, je größer das Partikel ist. Bei dem vorgestellten Experiment wurden für die Bestimmung der Tropfengröße die Bilder des Streumusters in einem Streuwinkel 2ω zwischen 18.25° und 71.75° aufgenommen. Diese Aufnahmen konnten unter Berücksichtigung des Brechungsindex des Siloxan-Block/Graft-Copolymers ($n_D^{25} = 1.4456$) mit dem Programm MiePlot (Philip Laven)¹⁷⁷ ausgewertet werden.

Die Bestimmung der Bewegungsfrequenzen erfolgte ebenfalls durch das am Tropfen gestreute Laserlicht. Dazu wurde das Streulicht mit einer Avalanche-Photodiode (APD) C5460-01 von Hamamatsu detektiert, die in einem 45° Winkel zum einfallenden Laserstrahl an der Kammer platziert wurde. Die Messdaten wurden mit dem Datenerfassungssystem ADwin Gold (Jäger Computergesteuerte Messtechnik GmbH) digitalisiert und mit dem Programm LabVIEW (National Instruments Corporation) weiterverarbeitet.

4.4.15 Untersuchung von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im weichen Röntgenbereich

Die Messungen an den CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 225 \pm 6$ nm) fanden am Elektronenspeicherring BESSY II (Strahlrohr UE-52-SGM) statt. Die festen Multikernpartikel wurden mit Hilfe einer Lautsprechermembran, die sich unter dem Quadrupolspeicher befindet, in die Falle injiziert.^{32,148} Dabei werden Partikel durch das kurzzeitige Anlegen einer Wechselspannung von 1.4 – 2.0 kHz auf der Membran aufgewirbelt und gelangen somit in die Falle. Das Einfangen und das Speichern der einzelnen Kolloide erfolgte bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar mit folgenden Fallenparametern: $2V_0 = 3000$ V und $\Omega/2\pi = 660$ Hz. Während der Experimente lag der Druck bei $10^{-7} - 10^{-9}$ mbar.

Für vergleichende Untersuchungen auf einer Oberfläche wurden Partikeldispersionen in Ethanol mit einer Pipette auf einen Probenträger aufgetropft und getrocknet. Anschließend wurde das Substrat mit den getrockneten Partikelproben in einem Ultrahochvakuumrezipienten in einem Winkel von 135° zum Synchrotronstrahl befestigt. Die röntgenangeregte optische Fluoreszenz (XEOL) wurde an auf einem Kupfer-Substrat getrockneten Multikernpartikeln untersucht. Das XEOL-Signal lässt sich mit einem Hamamatsu R 6060 Detektor, der in dem Bereich von 200 – 900 nm empfindlich ist, registrieren. Der Detektor wurde in einem Winkel von 90° zur Synchrotronstrahlung platziert. Die Messung der totalen Elektronenausbeute erfolgte an auf einem Graphit-beschichteten Kupfer-Substrat aufgetragenen Multikernpartikeln. Für den Nachweis der totalen Elektronenausbeute wurde ein Multi-Channelplate-Detektor (MCP) verwendet. Bei der Auswertung der

Messungen an den Silica-Kolloiden wurde jeweils das Substrat ohne Partikelprobe vermessen und als Untergrund subtrahiert. Bei den Experimenten an eingebetteten Halbleiter-Nanopartikeln war es für ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zusätzlich erforderlich, das Spektrum der reinen Silica-Matrix vom gemessenen Spektrum der Multikernpartikel abzuziehen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 TOPO/TOP-stabilisierte CdSe und CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikel

II-VI-Halbleiter-Nanopartikel weisen eine einzigartige Kombination verschiedener kontrollierbarer Eigenschaften, wie z. B. größenabhängige Emissionsfarben, hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und eine gute Photostabilität, auf. Dank dieser Charakteristika finden diese Systeme ein breites Anwendungsspektrum in verschiedenen Bereichen (s. Kap. 2.4). Von besonderer Bedeutung ist dabei ein Verständnis der Wechselwirkungen der Partikel mit ihrer Umgebung und deren Folgen für die Partikeleigenschaften. Es wurden deshalb zunächst geeignete Nanopartikel hergestellt, die eine Untersuchung der Eigenschaften von II-VI-Halbleiter-NP in unterschiedlichen Umgebungen ermöglichen. Für die Darstellung der in dieser Arbeit ausgewählten Partikelsysteme CdSe bzw. CdSe-Kern/ZnS-Schale sind Synthesemethoden etabliert, die es erlauben, die Partikelgröße und -struktur gezielt einzustellen, so dass die Eigenschaften der NP systematisch untersucht werden können. Als Ausgangspunkt für weitere Experimente ist es wichtig, zunächst die nasschemisch hergestellten II-VI-Halbleiter-NP mit Hilfe unterschiedlicher analytischer Methoden umfassend zu charakterisieren. Je nach Art der Untersuchungsmethode können so Informationen über die optischen Eigenschaften, die Kristallstruktur oder die äußere stabilisierende organische Hülle erhalten werden. In den folgenden Unterkapiteln werden daher die mittels Absorptions- (UV/VIS), Fluoreszenz- und Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS), hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), Rönt-

genbeugung (XRD) sowie Ramanspektroskopie erhaltenen Ergebnisse der Charakterisierung der synthetisierten Nanopartikel vorgestellt.

5.1.1 Synthese von CdSe und CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln

Die Synthese der CdSe- und CdSe/ZnS-NP erfolgte durch ein Verfahren, in dem die Herstellung der Nanopartikel aus relativ umweltfreundlichen Verbindungen erfolgt (*green chemical principles*, s. Kap. 2.2.1). Eine Übersicht über das hier verwendete Syntheseverfahren zur Herstellung der CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel bietet Abb. 5.1.

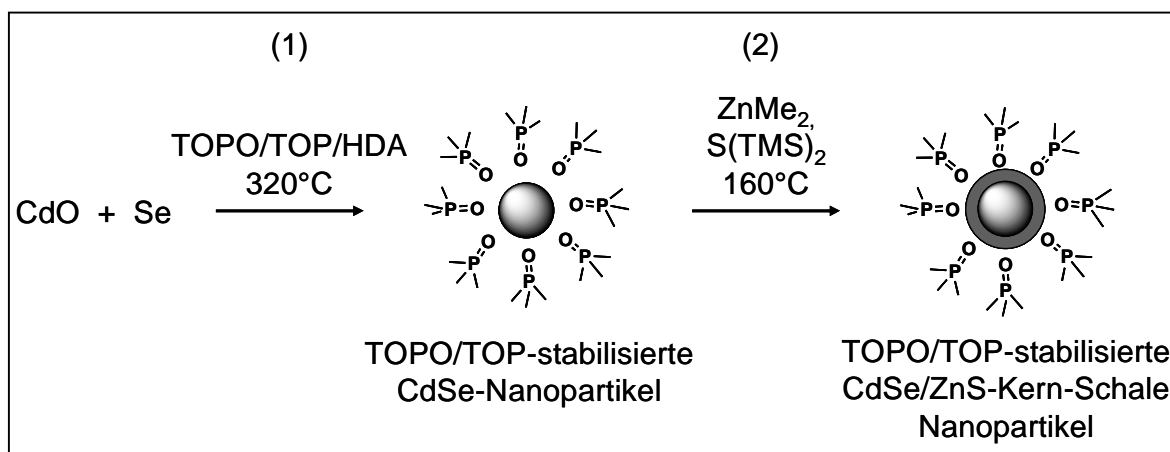


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Synthese von CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikeln: Im ersten Schritt werden CdSe-NP durch eine organometallische Synthese aus Cadmiumoxid und Selen in einem Trioctylphosphinoxid (TOPO)/Trioctylphosphin (TOP)/Hexadecylamin (HDA)-Gemisch gebildet (1). Im zweiten Schritt werden die CdSe-Kerne mit einer ZnS-Schale beschichtet (2). (zur Vereinfachung sind nur TOPO-Liganden abgebildet).

Die Darstellung der CdSe-Halbleiter-NP erfolgte durch eine organometallische Synthese nach der Methode von *Qu et al.*⁴⁶, ausgehend von CdO und elementarem Selen in einem molaren Verhältnis von 1:10. Die verwendete Synthesemethode wurde ausgewählt, da sie die Herstellung sphärischer, hochkristalliner NP mit einer engen Partikelgrößenverteilung und einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute ermöglicht. Zu Beginn der Reaktion werden zunächst CdSe-Keime durch die Injektion einer kalten (Raumtemperatur) Lösung von elementarem Selen

in Trioctylphosphin in ein Gemisch aus CdO, Stearinsäure, Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Hexadecylamin (HDA) bei 320°C gebildet. Dabei färbt sich die Lösung sofort orange-rot. Durch die Zugabe der Se-Lösung sinkt dann die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 270-290°C ab. Das weitere Wachstum der CdSe-NP erfolgt bei 290°C. Mit zunehmender Partikelgröße konnte eine Änderung der Farbe des Reaktionsgemisches von orange-rot nach braun beobachtet werden. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit CdSe-NP mit einem Radius zwischen 1.4 nm und 2.5 nm hergestellt. Die Partikelgröße wurde aus der Position des ersten Absorptionsmaximums bestimmt bzw. aus der Position des Fluoreszenzmaximums nach Gleichung 2.3 berechnet (s. Kap. 2.2.2 und 5.1.2).^{46,64} Eine Übersicht über die in dieser Arbeit durchgeführten Variationen der Synthesemethode von *Qu et al.*⁴⁶ findet sich in der Tabelle 7.1 (s. Anhang). Die Partikelgröße wurde dabei durch eine Änderung der Wachstumsdauer eingestellt. Durch die Entnahme von Proben zu verschiedenen Zeitpunkten während der Reaktion, konnte ein fortschreitendes Wachstum der Partikel nachgewiesen werden (s. Tab. 5.1).

Tabelle 5.1: Änderung der CdSe-Partikelgröße als Funktion der Reaktionszeit.

Reaktionszeit [s]	Partikelradius ^{a)} [nm]
60	1.8 ± 0.5
120	1.9 ± 0.2
360	1.9 ± 0.1
480	1.9 ± 0.1
660	2.5 ± 0.3

^{a)} Der Partikelradius wurde aus der Position des ersten Absorptionsmaximums bestimmt.⁴⁶

Diese Resultate bestätigen die bis jetzt publizierten Ergebnisse von ähnlichen Systemen unter vergleichbaren Synthesebedingungen: Eine Wachstumskontrolle der CdSe-NP über die Einstellung der Reaktionszeit ist möglich, da bei der Synthese die Keimbildungs- und Wachstumsphase getrennt werden können (s. Kap. 2.2.1).⁴⁴

Als eine Alternative zur Einstellung der Partikelgröße über die Reaktionszeit wurde die Reaktionsgeschwindigkeit über das Verhältnis der beiden Liganden TOPO und TOP kontrolliert (s. Kap. 2.2.1).^{15,54} Bei den Synthesevarianten, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, lag der TOPO-Gewichtsanteil in dem Reaktionsgemisch bei 1.04 – 2.79 im Verhältnis zu TOP (s. Tab. 7.1 im Anhang). In Übereinstimmung zu bisher publizierten Daten führte eine Erhöhung des TOP-Anteils im Reaktionsgemisch zu einem langsameren Partikelwachstum, so dass bei unterschiedlichen TOP/TOPO-Verhältnissen aber gleichen Reaktionszeiten Nanopartikel variabler Größe erhalten wurden (s. Tab. 5.2).

Tabelle 5.2: Radien von CdSe-NP nach 120 s Reaktionszeit bei unterschiedlichen TOPO/TOP-Verhältnissen.

TOPO/TOP- Gewichtsverhältnis	Partikelradius [nm]
1.04	$1.5 \pm 0.1^{\text{a}}$
1.17	$1.6 \pm 0.2^{\text{b}}$
1.56	$1.8 \pm 0.3^{\text{a}}$

^{a)} Der Partikelradius wurde aus der Position des ersten Fluoreszenzmaximums mit Hilfe der Gl. 2.3 berechnet (s. Kap. 2.2.2).⁴⁶

^{b)} Der Partikelradius wurde aus der Position des ersten Absorptionsmaximums bestimmt.⁴⁶

Allerdings konnten nicht alle durchgeführten Synthesen direkt miteinander verglichen werden, da während dieser Arbeit TOPO (99% Reinheit) aus unterschiedlichen Produktionschargen des gleichen Herstellers (s. Kap. 4.2) ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde. Man konnte dabei eine starke Variation der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von TOPO aus verschiedenen Chargen bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen beobachten. Dies kann damit erklärt werden, dass diese Chemikalie Nebenprodukte enthält, die vom Hersteller nicht angegeben werden. Schon von *Peng et al.*⁵⁹ wurde über den starken Einfluss von Nebenprodukten im Trioctylphosphinoxid technischer Qualität (90% Reinheit), wie z. B. Alkylphosphon- und Alkylphosphinsäuren, auf den Reaktionsverlauf und die Qualität der resultierenden Nanopartikel berichtet. Diese Verunreinigungen

entstehen bei der Produktion von TOPO.¹⁷⁸ Die oben erwähnten Säure-Moleküle sind stärker als die TOPO-Moleküle an die Cd-Ionen auf der Partikeloberfläche gebunden, so dass sie nicht so leicht von diesen durch Selen-Atome verdrängt werden können. Der Wachstumsprozess wird dadurch langsamer.⁵⁹ Aus diesem Grund kann die Reaktionsgeschwindigkeit stark durch die Art und die Menge der Verunreinigungen beeinflusst werden.

Um die Stabilität der Nanopartikel zu erhöhen und die optischen Eigenschaften zu verbessern (s. Kap. 2.3), wurden die CdSe-Kerne mit einer ZnS-Schale beschichtet. Das CdSe/ZnS-System wurde ausgewählt, da durch den großen Unterschied der Bandlücken von CdSe und ZnS Kern-Schale Nanopartikel mit höheren Fluoreszenzquantenausbeuten gewonnen werden können.²⁴⁻²⁶ Je größer die Energiedifferenz zwischen den Bandlücken des Kerns und der Schale ist, desto stärker ist die Einschränkung der Elektronen und Löcher im Partikelkern.¹⁴ Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination der Ladungsträger erhöht und die Fluoreszenz steigt. Die Beschichtung der CdSe-Kerne mit einer ZnS-Schale erfolgte durch Umsetzung mit Hexamethyldisilathian ($(\text{S}(\text{TMS})_2)$) und Dimethylzink (ZnMe_2) als Schwefel- bzw. Zinkquelle in einem molaren Verhältnis von 1:1 bei 160°C. Die Schalendicke wurde unter der Annahme berechnet, dass eine 0.5 nm dicke Schale 1.6 Monolagen ZnS entspricht.²⁵ Eine Übersicht über die einzelnen Syntheseansätze findet sich in Tab. 7.3 (s. Anhang).

5.1.2 Optische und elektronische Eigenschaften von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe und CdSe/ZnS-Nanopartikeln

5.1.2.1 Charakterisierung von CdSe-Nanopartikeln

Die hergestellten CdSe- und CdSe/ZnS-Halbleiter-Nanopartikel wurden zunächst anhand ihrer Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften charakterisiert. Die optischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Nanopartikel sind in den Tabellen 7.2 und 7.4 (s. Anhang) zusammengefasst. Die UV-VIS-Spektren der CdSe-NP in Chloroform wurden im Bereich zwischen 350 nm und 800 nm auf-

genommen. In Übereinstimmung mit bisher publizierten Ergebnissen wurde bei allen synthetisierten Proben eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums (535 – 620 nm) im Vergleich zu makroskopischem CdSe (Absorptionsmaximum: 713 nm)⁸⁶ beobachtet. Dabei führte die Zunahme des Partikelradius zu einer Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums zu kleineren Energien und zu einer Verbreiterung der Absorptionsbande. Die Fluoreszenzspektren der CdSe-NP zeigen nur eine Emissionsbande. Aus der Position des Fluoreszenzmaximums wurden nach Gl. 2.3, die einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Position des Emissionsmaximums und der Partikelgröße beschreibt, der Partikelradius berechnet (s. Kap. 2.2.2).⁴⁶ Die Fluoreszenzquantenausbeuten, die durch den Vergleich mit dem Farbstoff Coumarin 6 berechnet wurden (s. Kap. 4.4.2), lagen bei 1 – 43%. Sie wurden nach einmaligem Aufreinigen durch Ausfällen der Nanopartikel mit Methanol, sedimentative Abtrennung des Niederschlags durch Zentrifugieren und erneutes Redispersieren der Partikel in Chloroform, bestimmt. Beim Einsatz derselben Synthesemethode berichteten *Qu et al.*⁴⁶ von Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 80%. Die geringeren Quantenausbeuten der während dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel können unterschiedliche Gründe haben, wie z. B. Defekte in der Kristallstruktur oder eine unzureichende Passivierung der Oberfläche mit stabilisierenden Liganden.¹⁴ Eine detaillierte Diskussion möglicher Ursachen für diese Beobachtungen folgt im Zusammenhang mit den Ergebnissen der raman-spektroskopischen Messungen und der Röntgenbeugungs-Untersuchungen der Partikel (s. Kap 5.1.4 – 5.1.5). Aus den Halbwertsbreiten der Fluoreszenzbanden konnten Rückschlüsse über die Breite der Partikelgrößenverteilung gezogen werden. Typische Halbwertsbreiten für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CdSe-NP lagen zwischen 27 und 40 nm. Dies entspricht einer Partikelgrößenverteilung von 5 – 10%.⁴⁶ Bei einigen Synthesen wurde eine Verbreiterung der Emissionsbande auf bis zu 50 nm beobachtet, was auf eine breitere Partikelgrößenverteilung von mehr als 15% hinweist.

5.1.2.2 Einfluss des Abbaus der Ligandenhülle auf die Eigenschaften der CdSe-Nanopartikel

Die Untersuchung des Einflusses der stabilisierenden Liganden, wie z. B. TOPO und TOP auf die Fluoreszenzeigenschaften der Halbleiter-NP erfolgte exemplarisch an einer CdSe-NP Probe mit $r = 1.8 \pm 0.2$ nm. Dazu wurden diese Liganden sukzessive von der Partikeloberfläche entfernt, indem mehrfach die gleichen Aufreinigungsschritte wiederholt wurden. Die Partikel wurden jeweils unter N_2 -Atmosphäre mit trockenem Methanol ausgefällt, der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt und die NP erneut in trockenem Chloroform redispergiert. Nach jedem Aufreinigungsschritt wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Nach dem vierten Aufreinigungsschritt wurde eine Aggregation der Partikel im Chloroform beobachtet. Während der ersten drei Aufreinigungsschritte blieb die Lage des ersten Absorptions- und Fluoreszenzmaximums unverändert. Dies deutet darauf hin, dass die Partikelgröße konstant blieb.⁴ Dagegen wurde eine Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute bereits nach dem zweiten Reinigungsschritt beobachtet (s. Tab. 5.3). Die im Vergleich zu den einmal gereinigten Partikeln niedrigere Fluoreszenzquantenausbeute unmittelbar nach der Synthese kann vermutlich durch die Anwesenheit von nicht

Tabelle 5.3: Änderung der Fluoreszenzquantenausbeuten von CdS-NP-Dispersionen in Chloroform nach den einzelnen Aufreinigungsschritten (s. Text). Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgte durch Integration der Emissionsspektren, die bei einer Anregungswellenlänge von 458 nm im Bereich zwischen 463 und 800 nm aufgenommen wurden und Vergleich mit dem Farbstoff Coumarin 6 unter analogen Bedingungen.

Aufreinigungsschritte	Fluoreszenzquantenausbeute [%]
vor der Reinigung	20 ± 0.10
Reinigungsschritt 1	28 ± 0.07
Reinigungsschritt 2	17 ± 0.12
Reinigungsschritt 3	4 ± 0.50

umgesetzten Edukten, wie z. B. Se-TOP- und Cd-Stearinsäure-Komplexen in der Partikeldispersion erklärt werden, die eine Fluoreszenzlöschung verursachen. Zudem führt auch eine insgesamt höhere optische Dichte der untersuchten Partikeldispersion vor der Reinigung zu einer niedrigeren Fluoreszenzquantenausbeute (s. Gl. 4.2). Offensichtlich leisten die oben erwähnten Verbindungen einen Beitrag zur optischen Dichte der Probe nicht aber zur Fluoreszenz.

Bisher wurde die Koordination von TOPO- und TOP-Liganden, bzw. deren Stabilität mit Hilfe solcher Methoden wie $^1\text{H-NMR}$ oder IR-Spektroskopie untersucht.^{65,179,180} Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Änderung der Ligandenhülle während des Reinigungsprozesses auch mittels Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS) verfolgt werden kann. Diese Methode erlaubt eine Bestimmung des hydrodynamischen Radius, der ein Maß für die Partikelgröße einschließlich der organischen Peripherie darstellt, im Gegensatz zur TEM-Analyse, durch die nur der Radius des anorganischen Kerns bestimmt werden kann. Analoge Informationen können prinzipiell auch durch dynamische Lichtstreuung (DLS) gewonnen werden, wobei bei dieser Methode der hydrodynamische Radius durch die Messung der Korrelation der zeitlichen Veränderung der Streuintensität bestimmt wird.¹⁸¹ Allerdings wird das Messsignal in der DLS durch die Fluoreszenz der zu untersuchenden Halbleiter-NP überlagert, so dass die FCS in diesem Fall eine wesentlich bessere Alternative ist. Der hydrodynamische Radius wurde bei den oben beschriebenen CdSe-NP nach jedem Reinigungsschritt gemessen. Da die TOPO/TOP-stabilisierten NP nur in unpolaren organischen Lösungsmitteln stabil sind, erfolgten die Messungen in n-Hexan, das im Vergleich zu anderen apolaren organischen Lösungsmitteln einen relativ niedrigen Brechungsindex hat, der nur vergleichsweise wenig vom demjenigen des Wassers abweicht. Dadurch wird ein kleinerer Fehler bei der Korrektur des Strukturparameters und der weiteren Bestimmung des hydrodynamischen Radius erwartet (s. Kap. 3.4.2). Aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes von Wasser ($n_D = 1.333$ bei 20°C) und n-Hexan ($n_D = 1.375$ bei 20°C) wurden die hydrodynamischen Radien unter Berücksichtigung einer Korrektur für den Strukturparameter (s. Gl. 3.10, Kap. 3.4.2) berechnet.¹⁸² Eine Übersicht über die so bestimmten hydrodynamischen Radien der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP

nach den einzelnen Aufreinigungsschritten gibt Tab. 5.4. Die angegebenen Fehlergrenzen ergeben sich aus den Schwankungen der Einzelmessungen.

Tabelle 5.4: Änderung des hydrodynamischen Radius von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP in n-Hexan nach den einzelnen Aufreinigungsschritten. Die Fehlergrenze gibt den mittleren Fehler der einzelnen Messungen (10 Messungen pro eine Probe) an.

Aufreinigungsschritte	Hydrodynamischer Radius [nm]
vor der Reinigung	12.0 ± 0.5
Reinigungsschritt 1	10.4 ± 0.4
Reinigungsschritt 2	10.9 ± 1.1
Reinigungsschritt 3	6.9 ± 1.9

Man erhält so hydrodynamische Radien, die wesentlich größer sind, als der Radius, der dem reinen CdSe-Kern ohne Berücksichtigung der Ligandenhülle gemäß der Auswertung der Emissionsspektren entspricht. Somit würden 75 – 85% des Gesamtradius auf die äußere Hülle entfallen, wenn der Radienunterschied allein durch die organische Peripherie begründet wird. Die Ausdehnung der Ligandenmoleküle ist jedoch wesentlich geringer, als es dieser Radienzunahme entspricht. Die Länge eines TOPO-Moleküls beträgt etwa 0.99 nm.^{183,184} Eine mögliche Erklärung für die wesentlich größeren gemessenen Radien ist, dass sich zwischen den Stabilisatormolekülen Lösungsmittelmoleküle anordnen können und bei der Diffusion mitgeschleppt werden, so dass der Diffusionskoeffizient des Partikels noch weiter abnimmt und somit der daraus ermittelte hydrodynamische Radius des Partikels größer erscheint. Allerdings ist die Zunahme der Radien zu groß, um allein durch diesen Effekt erklärt zu werden. Generell sind die erhaltenen Werte für die hydrodynamischen Radien aufgrund der für Eichung und Messung verwendeten unterschiedlichen Lösungsmittel mit einem größeren Fehler behaftet, da infolge der deutlich verschiedenen Brechungsindices der Lösungsmittel, die für die Bestimmung des hydrodynamischen Radius entscheidende Größe des konfokalen Volumen deutlich anders ist (s. Kap. 3.4.2). Aus diesem Grund können die ermittelten Daten nur zu einem relativen Vergleich der Messwerte untereinander verwendet werden. Wie aus der Tab. 5.4 ersichtlich ist, sind die hydrodyna-

mischen Radien der Nanopartikel direkt nach der Synthese am größten. Mit steigender Anzahl an Reinigungsschritten nehmen sie sukzessive ab. Dies ist ein deutliches Zeichen für eine signifikante Abnahme der Ligandenhülle. Ebenso deutet die Abnahme der Fluoreszenzintensität der NP-Dispersionen ab dem 2. Reinigungsschritt auf einen Abbau der Ligandenhülle hin, denn durch Entfernen von Liganden können Oberflächendefekte, wie z. B. ungesättigte Bindungen, gebildet werden, die die Photolumineszenz von Quantenpunkten verringern.^{46,55,179} Aus den erhaltenen Ergebnissen lässt sich somit schließen, dass die stabilisierenden Liganden wie TOPO und TOP nur schwach an die Partikeloberfläche gebunden sind. Sie können deshalb durch mehrmaliges Waschen mit organischen Lösungsmitteln von der Partikeloberfläche entfernt werden. Die Aggregation der CdSe-NP nach dem vierten Aufreinigungsschritt spricht schließlich für eine unzureichende Oberflächenbedeckung nach einem weiteren Abbau der die Nanopartikel stabilisierenden Ligandenhülle.⁵⁵ Die kolloidale Stabilität der Partikel in der Dispersion wird durch die elektrostatische Abstoßung der Ligandenhüllen gewährleistet. Die fortschreitende Entfernung der langkettigen TOPO- bzw. TOP-Moleküle von der Partikeloberfläche kann dazu führen, dass die elektrostatische Anziehung zwischen den Teilchen überwiegt und Aggregation einsetzt.¹⁸⁵

5.1.2.3 Charakterisierung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln

Das Aufwachsen einer ZnS-Schale auf den CdSe-Kern führte zu einer Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums zu größeren Wellenlängen. Abb. 5.2 zeigt beispielsweise die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdSe-Kernen mit $r = 1.5 \pm 0.1$ nm, die mit zwei unterschiedlich dicken ZnS-Schalen beschichtet wurden (0.5 nm und 0.8 nm). Man beobachtet eine stärkere Rotverschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums mit zunehmender Schalendicke. Die Ursache für diese Rotverschiebung ist, wie in Kap. 2.3 erläutert, das Tunneln von Elektronen des Kerns in die Schale. Dies führt zu einer Zunahme der räumlichen Delokalisierung der Ladungsträger und somit zu einer Schwächung des Quantisierungseffekts.^{25,76} Weiterhin führte das Aufwachsen der Schale zu einer Zunahme der Halbwertsbreite der Emissionsbanden, was durch eine größere Streuung der Partikelgrößen erklärt werden kann (s. Tab. 5.5). Dies

deutet auf eine deutliche Varianz der Dicke der ZnS-Schale auf den einzelnen Partikeln hin.

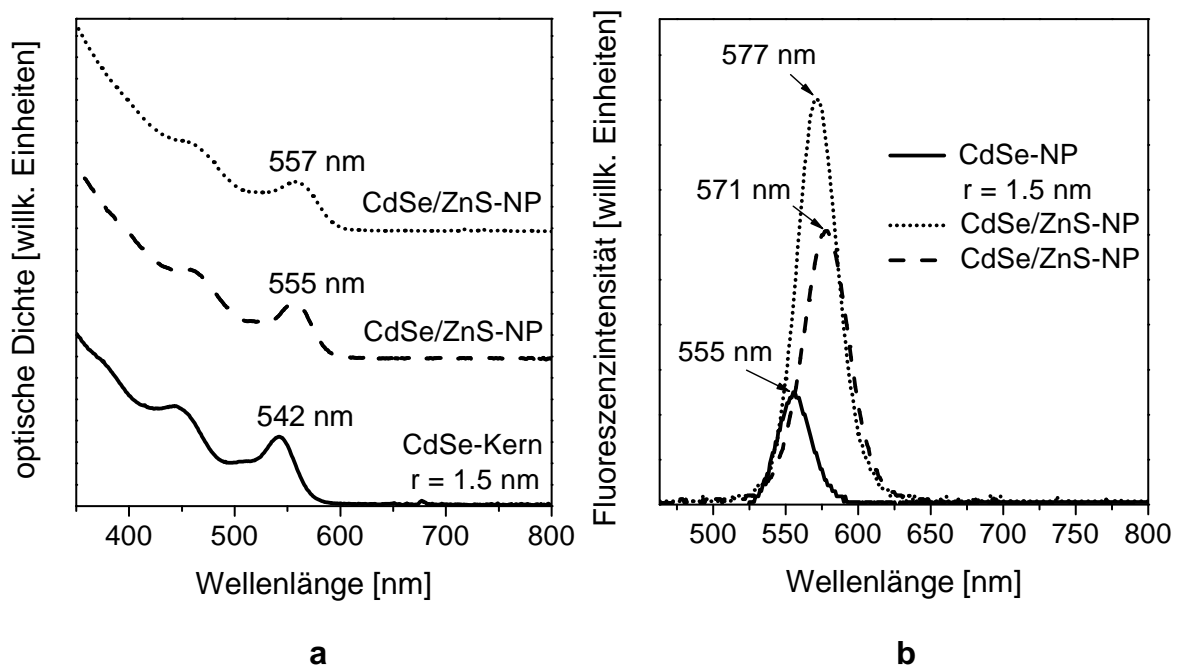


Abbildung 5.2: UV-VIS- (a) und Fluoreszenzspektren (b) von CdSe-NP ($r = 1.5 \pm 0.1$ nm) und von den gleichen CdSe-Kernen, beschichtet mit ZnS-Schalen unterschiedlicher Dicke in Chloroform. Die Menge an Ausgangsverbindungen bei der Schalensynthese wurde so berechnet, dass eine Schalendicke 0.5 nm (gestrichelte Linie) und die andere 0.8 nm (gepunktete Linie) beträgt.

Ein weiteres Anzeichen für das erfolgreiche Aufwachsen der ZnS-Schale war die Zunahme der Fluoreszenzintensität der CdSe/ZnS-Kern-Schale NP im Vergleich zu den reinen CdSe-Kernen (s. Tab. 5.5). Diese Beobachtungen stimmen mit bisher publizierten Daten gut überein (s. Kap. 2.3).^{24,25} Die CdSe/ZnS-NP zeigten eine höhere Photostabilität als unbeschichtete CdSe-Kerne (s. Kap. 5.2.1). Auch nach mehrmaligem Aufreinigen der Kern-Schale NP wurde keine Änderung der Fluoreszenzintensität beobachtet. Das Aufwachsen einer ZnS-Schale führt zum einen zu einer stärkeren Lokalisierung des Excitons im CdSe-Kern und zum anderen zu einer Minimierung der Anzahl der Defekte an der CdSe/ZnS-Grenzfläche.^{24,25} Dadurch wird die Fluoreszenzquantenausbeute höher. Oberflächendefekte, die bei der Desorption von Liganden von der ZnS-Oberfläche infolge des Aufreinigungsprozesses entstehen, haben nur wenig Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften der Kern-Schale Partikel, da die Fluoreszenz durch die Rekombination von Ladungsträgern im CdSe-Kern hervorgerufen wird.

Tabelle 5.5: Änderung der Fluoreszenzeigenschaften von CdSe-NP nach dem Beschichten mit einer ZnS-Schale.

NP-Probe	Berechnete Dicke der ZnS-Schale ^{a)} [nm]	Halbwertsbreite der Emissionsbande [nm]	Fluoreszenzquantenausbeute ^{b)} [%]
CdSe $r = 1.5 \pm 0.1$ nm		27	12 ± 0.17
CdSe/ZnS	0.5	33	29 ± 0.07
CdSe/ZnS	0.8	36	21 ± 0.01

^{a)} Die Schalendicke wurde unter der Annahme berechnet, dass eine 0.5 nm dicke Schale 1.6 Monolagen ZnS entspricht.²⁵

^{b)} Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch Vergleich mit Coumarin 6 bestimmt.

Bei Synthesen, in denen CdSe-Kerne mit Radien von 1.9 – 2.2 nm mit einer dickeren ZnS-Schale (berechnete Schalendicke 1.0 – 1.2 nm) beschichtet wurden, führte das Aufwachsen der ZnS-Schale dagegen zu einer Verschlechterung der Fluoreszenzeigenschaften der NP. Diese Beobachtung kann folgende Ursachen haben. Zum einen konnte in diesem Fall der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten von Kern und Schale (bei CdSe/ZnS ca. 12%)⁷² nicht ausgeglichen werden, so dass Verzerrungen und Dislokationen an der Grenzfläche zwischen CdSe-Kern und ZnS-Schale auftraten.¹⁴ Auf diese Weise gebildete Defekte können die Ursache für nicht strahlende Rekombination und somit für eine geringere Fluoreszenzquantenausbeute sein. Zur Bildung von solchen Störstellen kann auch eine Kompression des Kerns durch die äußere ZnS-Schicht führen, wenn diese Schicht vollständig ist.^{186,187} Da das Schalenmaterial eine kleinere Gitterkonstante als der CdSe-Kern hat, erzeugt die Schale einen Druck auf den Kern. Als Folge entstehen neuen Defekte im Kern, die zu einer Senkung der Fluoreszenz führen.¹⁴ Enthält die Schale Lücken oder Risse, so kann an diesen Stellen die Spannung durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Kern und Schale ausgeglichen werden, ein Kompressionseffekt tritt nicht oder deutlich vermindert auf. Die genaueren Ursachen für diese Beobachtungen wurden mit Hilfe raman-spektroskopischer und kristallographischer Untersuchungen analysiert und werden in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

Aus der Vielzahl der synthetisierten Proben wurden fünf typische Partikelsysteme exemplarisch ausgewählt und weiter untersucht. Eine Übersicht über diese Systeme und deren Eigenschaften bietet Tab. 5.6.

Tabelle 5.6: Übersicht über die Partikelsysteme und deren Eigenschaften.

Probe	System	CdSe-Kernradius ^{a)}	Berechnete Dicke der ZnS-Schale ^{b)} [nm]]	Fluoreszenzquantenausbeute ^{c)} [%]
SD-6	CdSe	1.7 ± 0.2		12 ± 0.17
SD-29	CdSe	2.2 ± 0.3		18 ± 0.11
SD-29.2	CdSe/ZnS	2.2 ± 0.3	0.6	20 ± 0.10
SD-36	CdSe	1.5 ± 0.1		12 ± 0.17
SD-36.1	CdSe/ZnS	1.5 ± 0.1	0.5	29 ± 0.07

^{a)} Der Partikelradius wurde aus der Position des ersten Fluoreszenzmaximums mit Hilfe von Gl. 2.3 berechnet (s. Kap. 2.2.2).⁴⁶ Die Fehlergrenze für den Partikelradius wurde aus der Halbwertsbreite der Emissionsbande abgeschätzt.

^{b)} Die Schalendicke wurde bei der Synthese unter der Annahme berechnet, dass eine 0.5 nm dicke Schale 1.6 Monolagen ZnS entspricht.²⁵

^{c)} Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch Vergleich mit Coumarin 6 bestimmt (s. Kap. 4.4.2).

5.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie an CdSe und CdSe/ZnS-Nanopartikeln

Zur Bestimmung der Partikelgröße und -form wurden an ausgewählten CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikel-Proben hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)-Messungen durchgeführt. Die in Abb. 5.3 dargestellte HRTEM-Aufnahme zeigt reine CdSe-NP (Probe **SD-29**), für die aus spektroskopischen Daten mit Hilfe einer ebenfalls auf TEM-Daten beruhenden Kalibrierung aus der Literatur⁴⁶ ein Radius von 2.2 ± 0.3 nm bestimmt wurde (s. Kap. 5.1.2.1).

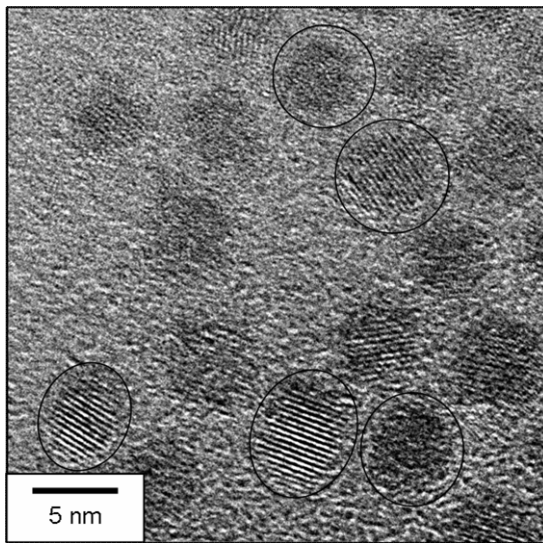


Abbildung 5.3: HRTEM-Aufnahme von CdSe-Nanopartikeln (Probe **SD-29**) mit einem aus der Position des Emissionsmaximums bestimmten Radius von 2.2 ± 0.3 nm. Die ovalen und kreisförmigen Markierungen dienen zur Hervorhebung ausgewählter Quantenpunkte.

Anhand der HRTEM-Aufnahmen wurde für diese Nanopartikel ein Radius von 2.0 ± 0.3 nm bestimmt. Dabei wurde über 45 Teilchen mit unterschiedlicher räumlicher Orientierung gemittelt ohne deren Abweichung von der perfekt sphärischen Form zu berücksichtigen (s. unten). Dies kann eine mögliche Erklärung für die auf diese Weise bestimmte relativ hohe Polydispersität der Probe von ca. 15% sein, die aus der Standardabweichung der Partikelradien berechnet wurde. Außerdem erschwert der geringe Bildkontrast infolge der kleinen Partikelgröße, eine genaue Unterscheidung zwischen Nanopartikel und Untergrund bei der Größenbestimmung. Die HRTEM-Aufnahmen zeigen, dass die CdSe-Quantenpunkte eine kristalline Struktur aufweisen (s. unten und Kap. 5.1.4).

Die mittels der TOPO/TOP/HDA-Methode hergestellten CdSe-Nanopartikel weisen keine perfekt sphärische Partikelform auf.^{188,189} Da TOPO und TOP unterschiedliche Bindungsenergien zu den kristallographischen Flächen eines Nanokristalls haben, wird das Partikelwachstum entlang der [001]-Richtung bevorzugt.⁶¹ Bei den TEM-Untersuchungen können sich die Partikel mit ihrer Hauptachse senkrecht oder parallel zum Elektronenstrahl anordnen. Je nach ihrer Orientierung gegenüber dem Elektronenstrahl haben die Partikel ein unterschiedliches Erscheinungs-

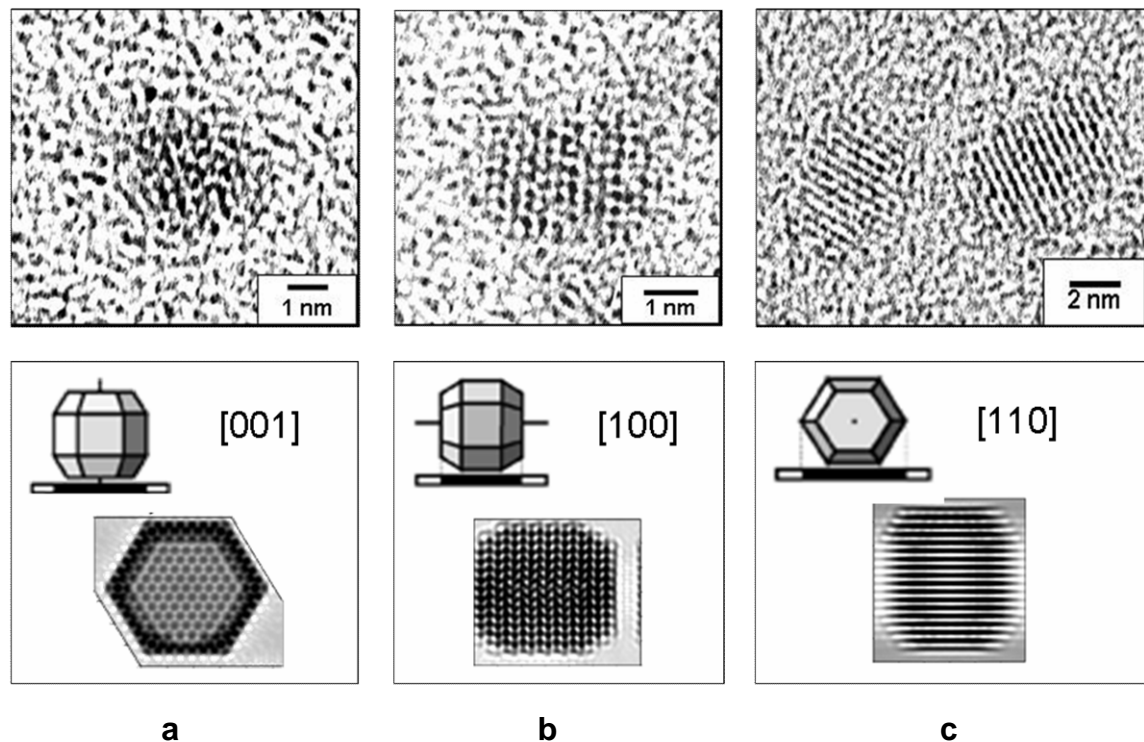


Abbildung 5.4: HRTEM-Aufnahmen einzelner CdSe-Nanopartikel (Probe **SD-6**) in der [001] (a), [100] (b) und [110] (c) Orientierung (oben) und entsprechende Simulationsrechnungen.¹⁸⁹

muster. In Abb. 5.4 sind CdSe-NP aus einer anderen Synthese (Probe **SD-6**) mit einem mittleren Partikelradius von 1.7 ± 0.2 nm und einer Polydispersität von ca. 14% gezeigt, die unterschiedliche Raumorientierungen aufweisen. Diese Aufnahmen stimmen mit Simulationsrechnungen, die von *Koberling et al.*¹⁸⁹ für das Erscheinungsbild von CdSe-NP in Abhängigkeit von der Orientierung gemacht wurden, überein. Die Partikel haben eine leicht prolate Form. Das Längenverhältnis der Achsen beträgt 1,2. Optische Methoden, wie z. B. UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie ermöglichen nur eine Bestimmung des mittleren Partikelradius, anisotrope Verzerrungen der Partikelform können so nicht berücksichtigt werden. Somit kann aber die prolate Partikelform dazu beitragen, dass die Polydispersität der Partikelprobe, die aus den Halbwertsbreiten der Emissionsbanden abgeschätzt wird, größer ausfällt, als es tatsächlich der Fall ist. Anhand der HRTEM-Aufnahmen von CdSe-NP in [110]-Orientierung konnte ein mittlerer Gitterabstand von 0.37 ± 0.04 nm bestimmt werden. Die entsprechenden Gitterabstände, die von *Koberling et al.*¹⁸⁹ für CdSe-Nanopartikel in einer Wurtzit-Struktur gefunden wurden, lagen bei 0.35 – 0.37 nm. Da sich die Zinkblende- und die Wurtzit-Struktur nur in der Reihenfolge der Atomlagen unterscheiden, ist der

mittlere Gitterebeneabstand für beide Kristallstrukturen gleich. Aus diesem Grund kann die Modifikation des Kristallgitters alleine anhand von TEM-Daten nicht bestimmt werden.

Die HRTEM-Untersuchungen zeigen, dass einige CdSe-NP Defekte in der Kristallstruktur aufweisen. Bei den Kristallen, die in der Abb. 5.5 dargestellt sind, handelt es sich vermutlich um Versetzungen von Atomschichten.

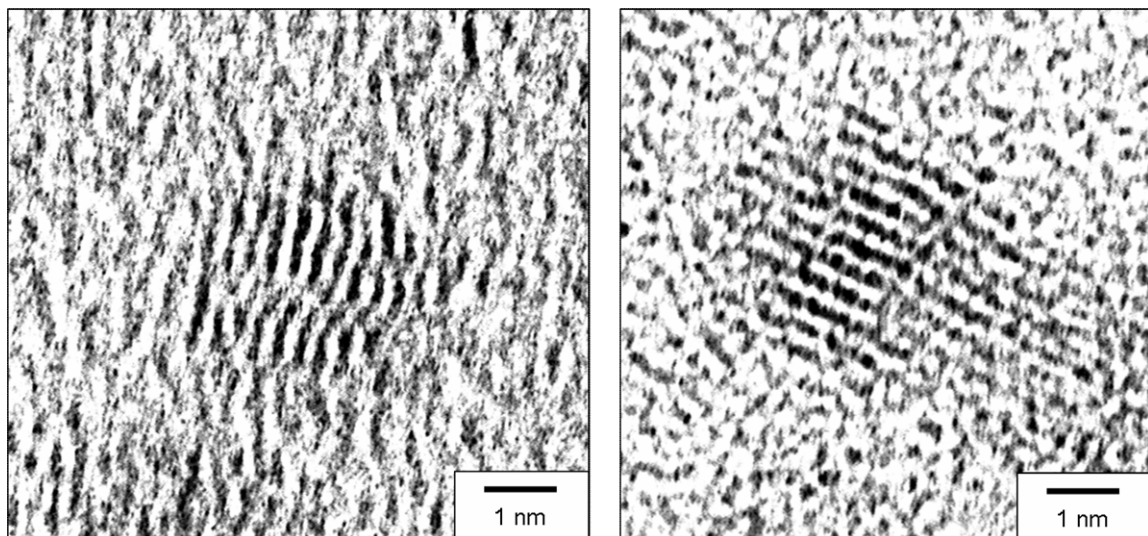


Abbildung 5.5: HRTEM-Aufnahmen einzelner CdSe-Nanopartikel (Probe **SD-6**) in der [110] Orientierung mit Defekten (Versetzungen) in der Struktur.

Eine genauere Aussage über die Art der Kristalldefekte, d. h. ob z. B. eine Stufen- oder Schraubenversetzung vorliegt, ist mittels dieser Aufnahmen nicht möglich, da bei der TEM-Analyse nur eine Projektion des Kristalls erhalten wird.¹⁵¹ Energetisch liegen Defekte, die in der Kristallstruktur auftreten, innerhalb der Bandlücke des CdSe-Quantenpunktes.⁸⁶ Ein Elektron, das durch Absorption von Licht in das Leitungsband angeregt wird, kann strahlungslos oder unter Abgabe eines längerwelligen Lichtquants in diese Zustände relaxieren und von dort aus zurück in das Valenzband übergehen. Dieser Prozess führt zu einer Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute der Halbleiter-Nanopartikel.¹⁴ Diese Defekte können ein Grund für die relativ niedrigeren Fluoreszenzquantenausbeuten (s. Kap. 5.1.2.1) der in dieser Arbeit hergestellten NP im Vergleich zu Literaturdaten sein. Während die Anzahl der Oberflächendefekte durch den Einsatz stabilisierender Liganden oder durch den Aufbau einer anorganischen Schale

reduziert werden kann, ist eine defektarme Kristallstruktur, durch eine Optimierung der Synthesebedingungen erreichbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Partikel mit den höchsten Fluoreszenzquantenausbeuten aus Synthesen erhalten, bei denen mit kleinen Mengen an Edukten gearbeitet wurde. Zum einen kann unter diesen Bedingungen wahrscheinlich eine bessere Vermischung der Ausgangssubstanzen gewährleistet werden. Zum anderen wurde in diesem Fall bei der Injektion der kalten Se/TOP-Lösung ein geringerer Temperaturabfall beobachtet als bei größeren Volumina, so dass die Keimbildungsphase schnell und homogen verlaufen kann. Eine starke Abnahme der Temperatur während der Nukleationsphase gefolgt von einem deutlichen Temperaturanstieg in der Wachstumsphase, können dazu führen, dass aufgrund solcher Temperaturschwankungen Partikel mit einer erhöhten Anzahl an Defekten gebildet werden. Weiterhin wird, wie schon in Kap. 2.2.1 erwähnt, durch die Senkung der Reaktionstemperatur die Bildung einer Zinkblende-Struktur begünstigt.⁵⁷ Dies kann bei stärkeren Temperaturschwankungen während der Synthese zur Bildung von Partikeln führen, die sowohl Wurtzit- als auch Zinkblende-Anteile haben. Die dadurch entstehenden Abweichungen in der Abfolge der Atomlagen wirken ebenfalls als die Photolumineszenz senkende Defekte im Kristallgitter.¹⁴

Die HRTEM-Aufnahme in Abb. 5.6 zeigt CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel (Probe **SD-29.2**) mit einem mit Hilfe dieser Daten bestimmten mittleren Partikelradius von 2.4 ± 0.3 nm. Dabei wurden 40 Partikel ausgewertet. Für den CdSe-Kern (Probe **SD-29**), der bei dieser Schalensynthese eingesetzt wurde, ergab die Größenbestimmung mittels HRTEM einen Partikelradius von 2.0 ± 0.3 nm (s. oben). Auch in diesem Fall sollte berücksichtigt werden, dass bei der Auswertung der HRTEM-Aufnahmen eine exakte Unterscheidung zwischen Nanopartikeln und Untergrund nicht immer möglich war. Aus der Differenz der Radien der CdSe-Kerne und der CdS/ZnS-Kern-Schale NP kann eine mittlere Dicke der ZnS-Schale von 0.4 ± 0.1 nm bestimmt werden. Anhand der HRTEM-Aufnahmen ist allerdings keine Aussage über die Qualität der Schale, wie z. B. ihre Gleichmäßigkeit und Vollständigkeit, möglich. Die Menge an Ausgangsverbindungen wurde bei der Schalensynthese so berechnet, dass bei vollständigem Umsatz eine 0.6 nm dicke ZnS-Schicht (1.6 Monolagen ZnS)²⁵

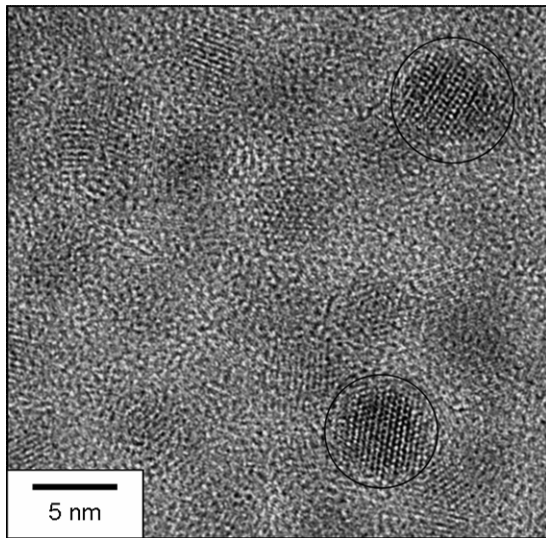


Abbildung 5.6: HRTEM-Aufnahme von CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikeln (Probe **SD-29.2**). Die kreisförmigen Markierungen dienen zur Hervorhebung einzelner Quantenpunkte.

gebildet wird, der tatsächliche Umsatz war also offensichtlich etwas geringer. Auch bei den HRTEM-Aufnahmen der Kern-Schale NP wiesen einige Partikel Defekte, wie z. B. Versetzungen in der Kristallstruktur, auf.

5.1.4 Röntgenbeugung-Untersuchungen zur Strukturbestimmung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln

Die in dieser Arbeit hergestellten CdSe- und CdSe/ZnS-NP weisen, wie schon mit Hilfe der HRTEM-Untersuchungen gezeigt wurde, eine kristalline Struktur auf. Eine Aussage darüber, welche Kristallstruktur die hergestellten Halbleiter-Nanopartikel besitzen (Wurtzit oder Zinkblende), bzw. ob sich die Struktur des Kerns von der Struktur der Schale unterscheidet, konnte aber anhand der TEM-Daten nicht getroffen werden. Von besonderer Bedeutung für die optischen Eigenschaften der Kern-Schale NP ist auch die Frage über die Qualität der ZnS-Schale (s. Kap. 5.1.2.3). Aus diesem Grund erfolgten zur Bestimmung der Kristallstruktur der Kern-Schale Nanopartikel Röntgenbeugungsmessungen (XRD) mit Synchrotronstrahlung an TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP.

5.1.4.1 Untersuchungen zur Strukturbestimmung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln mittels der Debye-Formel

Zuerst wurden Untersuchungen zur Aufklärung der Kristallstruktur der Kern-Schale Nanopartikel mittels Pulver-Röntgenbeugung an CdSe/ZnS-NP (Probe **SD-29.2**, $r = 2.4 \pm 0.3$ nm entsprechend der HRTEM-Messungen) bei einer Photonenenergie von 9645 eV ($\lambda \approx 0.1285$ nm) mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Das dazugehörige Diffraktogramm ist in Abb. 5.7 zu sehen.

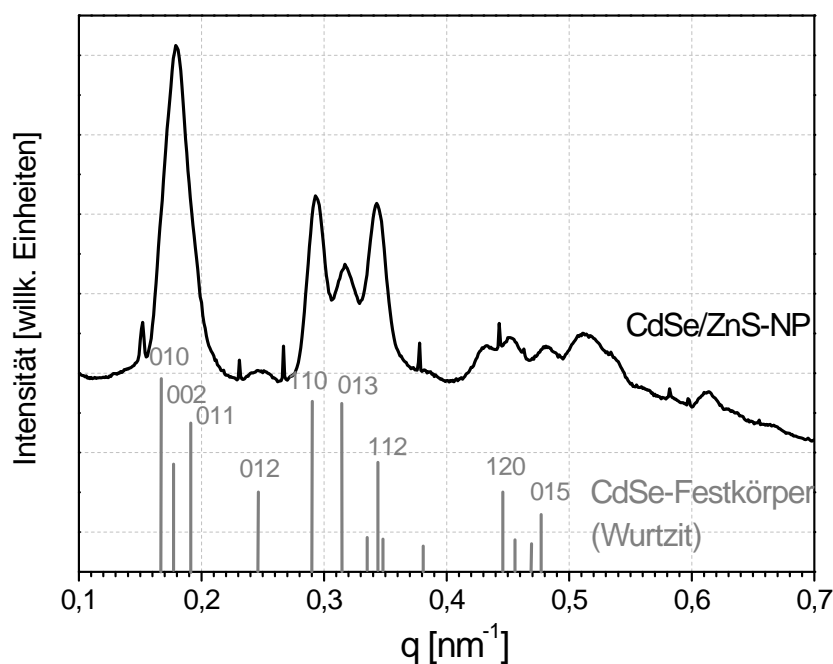


Abbildung 5.7: Pulver-Diffraktogramm von CdSe/ZnS-Nanopartikeln ($r = 2.4 \pm 0.3$ nm) bei einer Photonenenergie von 9645 eV. Die vertikalen Linien deuten die Positionen der *Bragg*-Reflexe in einem CdSe-Festkörper mit Wurtzit-Struktur an.¹⁹⁰ Die scharfen Reflexe bei 0.152 nm^{-1} , 0.231 nm^{-1} , 0.267 nm^{-1} , 0.378 nm^{-1} und 0.443 nm^{-1} werden vermutlich durch Verunreinigungen in der Probe verursacht.

Zur graphischen Darstellung sind die Intensitäten gegen den Streuvektor q [nm^{-1}] aufgetragen.¹³⁶ Das gemessene XRD zeigt bezüglich der Lage der Maxima eine Übereinstimmung mit einem Diffraktogramm eines makroskopischen CdSe-Einkristalls mit Wurtzit-Struktur.¹⁹⁰ Eine Auswertung der experimentell bestimmten Beugungsreflexe und somit eine Bestimmung der Partikelgröße nach der *Scherrer*-Formel war aufgrund des Beitrags zweier Materialien (CdSe und ZnS) zum Diffraktogramm nicht möglich (s. Kap. 3.6.3). Auch eine Analyse nach der

Rietveld-Methode wurde aufgrund des Kern-Schale Partikelbaus nicht durchgeführt (s. Kap. 3.6.3). Die Auswertung des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms erfolgte deshalb durch einen Vergleich mit mittels der *Debye*-Formel für unterschiedliche Partikelmodelle berechneten Diffraktogrammen (s. Kap. 3.6.3). Bei der Wahl der Parametergrenzen für diese Modellrechnungen wurden die Daten aus der spektroskopischen Partikelgrößenbestimmung (UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie) und aus der HRTEM-Untersuchung berücksichtigt. Weiterhin wurde bei der Modellierung der Teilchen aufgrund der guten Übereinstimmung der gemessenen Reflex-Positionen mit denen eines wurzitäischen CdSe-Einkristalls (s. Abb. 5.7) zunächst ebenfalls von einer reinen Wurtzit-Struktur des Kerns und der Schale ausgegangen. Es wurden unterschiedliche Partikelformen simuliert: eine Kugel, eine Kugel mit epitaktisch aufgewachsener Schale, ein Zylinder sowie ein Zylinder mit epitaktisch aufgewachsener Schale. Die zylindrische Form soll eine vereinfachte Darstellung der prolaten Partikelform sein, die bei den HRTEM-Untersuchungen beobachtet wurde. Für die berechneten Parameter wurden folgende Grenzen festgelegt: Gitterkonstante a (0.41 – 0.45 nm), Gitterkonstante c (0.68 – 0.72 nm), Partikeldurchmesser (3.0 – 6.0 nm), Stapelfehler-Wahrscheinlichkeit (0 – 100%) und Dicke der ZnS-Schale (0 – 1 nm). Das Kern-Schale System wurde erzeugt, indem diejenigen Cd- und Se-Atome, deren Abstand vom Zentrum des Partikels größer als der angenommene CdSe-Kernradius war, durch Zn- und S-Atome ersetzt wurden. Dabei konnten die Zn- und S-Atome in radialer Richtung relaxieren, um den verschiedenen Gitterkonstanten von CdSe bzw. ZnS Rechnung zu tragen. Dieser Wert wurde zwischen 0.90 und 1.10 variiert, wobei 1.00 keine Verschiebung des Atoms im Kristallgitter bedeutet. In Abb. 5.8. sind die berechneten Diffraktogramme für die unterschiedlichen Partikelmodelle im Vergleich mit den experimentellen Daten dargestellt.

Aus der Vielzahl der berechneten Modelle erwies sich eine zylindrische Form mit einer Schale als diejenige mit der geringsten Abweichung. Die Resultate bestätigen somit den Kern-Schale Aufbau der Partikel. Die sich aus dem Modell ergebende Schalendicke von 0.55 nm stimmt mit der bei der Synthese berechneten Schalendicke (s. Kap. 5.1.1 und Tab. 5.6) von 0.6 nm gut überein.

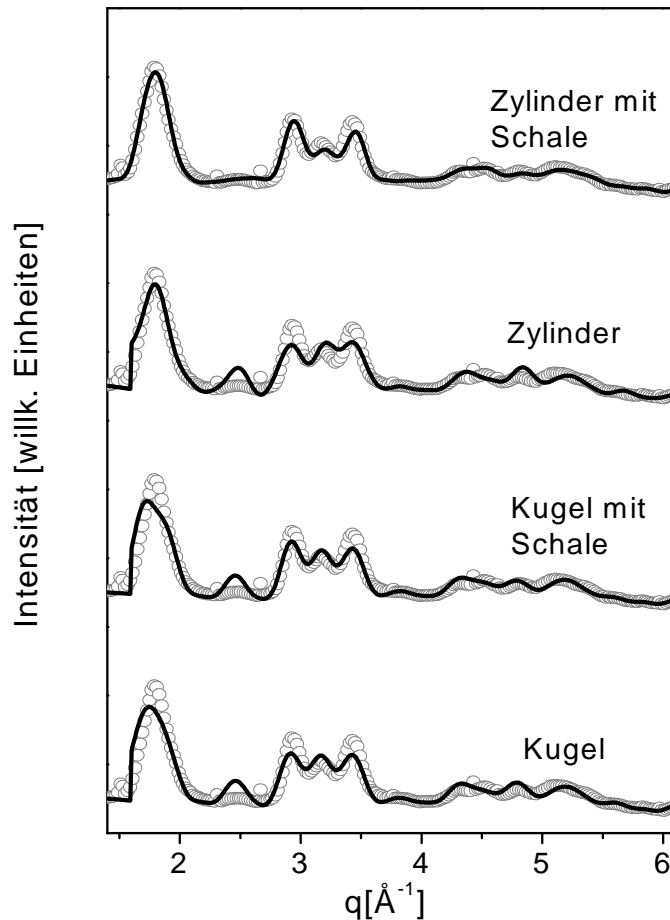


Abbildung 5.8: Experimentell bestimmtes Pulver-Diffraktogramm von CdSe/ZnS-NP gemessen bei einer Photonenenergie von 9645 eV (Kreise) und berechnete Diffraktogramme (durchgezogene Linien) für unterschiedliche Partikelmodelle.

Die ermittelten Werte für die Gitterkonstante von ZnS ($a = b = 0.4067$ nm und $c = 0.6710$ nm) weichen signifikant von denen eines ZnS-Festkörpers mit Wurtzit-Struktur ($a = b = 0.3822$ nm \pm 0.001 nm und $c = 0.6260 \pm 0.001$ nm)¹⁹⁰ ab und deuten, ebenso wie der Wert für die Verzerrung der ZnS-Schale von 0.95, darauf hin, dass die Schale verzerrt auf den Kern aufwächst. Bei der bestimmten Partikelgröße ergab sich eine Wahrscheinlichkeit für einen Stapelfehler pro Partikel von rund 20%. Die Bestimmung der Partikelgröße ergab, dass die Länge des Zylinders gleich seiner Breite von 4.0 ± 0.3 nm ist. Somit ergibt sich ein Partikelradius von ca. 2.0 ± 0.2 nm, wenn man diesen als die Hälfte der Zylinder-Länge bzw. -Breite berechnet. Dieser Wert ist um 17% kleiner, als der aus den HRTEM-Untersuchungen erhaltene Radius (2.4 ± 0.3 nm). Diese Differenz kann wie folgt erklärt werden: Bei der HRTEM-Analyse konnte die prolate Partikelform sowie eine kristalline Struktur eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings wurde

die anisotrope Partikelform bei der Bestimmung der Radien aus den TEM-Daten nicht berücksichtigt. Auch war eine genaue Größenbestimmung aufgrund des geringeren Bildkontrastes erschwert. Dies und eine im Vergleich zu den XRD-Messungen kleine Anzahl von ausgewerteten NP (40 Teilchen) können zu einem großen Fehler des Partikelradius (± 0.3 nm) beigetragen. Außerdem werden vermutlich vorwiegend größere Partikel in die Auswertung mit einbezogen, weil diese einen besseren Kontrast aufweisen. Bei dem Röntgenbeugungsexperiment wird dagegen eine bessere Statistik gewährleistet, da alle Partikelgrößen zu dem Beugungssignal beitragen. Wenn man aber die Fehlergrenzen beider Methoden berücksichtigt, führt dies insgesamt zu einer relativ guten Übereinstimmung der Ergebnisse. Auch die Tatsache, dass das berechnete Modell für eine zylindrische Form, als eine vereinfachte Darstellung des prolaten Partikels, eine bessere Anpassung an die experimentell bestimmten Daten als eine Kugel zeigt, bestätigt dass mit dieser Methode die Struktur von Kern-Schale NP bestimmt werden kann.

5.1.4.2 Untersuchungen zur Strukturbestimmung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln mittels der Paarverteilungsfunktion (PDF)

Weitere kristallographische Untersuchungen der Kern-Schale Nanopartikel wurden mittels Pulver-Röntgenbeugung bei einer höheren Photonenenergie von 120 keV ($\lambda \approx 0.01033$ nm) durchgeführt. Da der Streuvektor q folgende Abhängigkeit zeigt:¹⁵⁹

$$|q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (5.1)$$

mit λ = Wellenlänge der Synchrotronstrahlung und θ = halben Beugungswinkel, kann man bei der Verwendung von kurzwelliger Strahlung höhere Werte für q erreichen. Während bei den in dem Kap. 5.1.4.1 beschriebenen XRD-Untersuchungen nur bis zu einem Wert von 0.7 nm^{-1} gemessen werden konnte (s. Abb. 5.7), wurden bei höherer Energie q -Werte bis zu 3 nm^{-1} erreicht. Aus dem so gemessenen Streumuster können zudem weitere Information gewonnen werden, indem man durch eine Fouriertransformation des Beugungsdiagramms

die Paarverteilungsfunktion (PDF) bestimmt. Damit können interatomare Abstände in den Partikelkristallen ermittelt werden, was durch die in Kap. 5.1.4.1 dargestellte Methode nicht möglich ist. Darüber hinaus kann die experimentell bestimmte PDF dann auch mit einer berechneten Funktion für ein bestimmtes Strukturmodell verglichen werden, wodurch wie auch bei der Anwendung der *Debye*-Formel Rückschlüsse auf die Kristallstruktur bzw. -die Partikelform gezogen werden können.^{191,192} Abb. 5.9 zeigt ein typisches Röntgenbeugungsdiagramm, das an TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Partikeln aus einer anderen Synthese (Probe **SD-36.1**) in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ aufgenommen wurde.

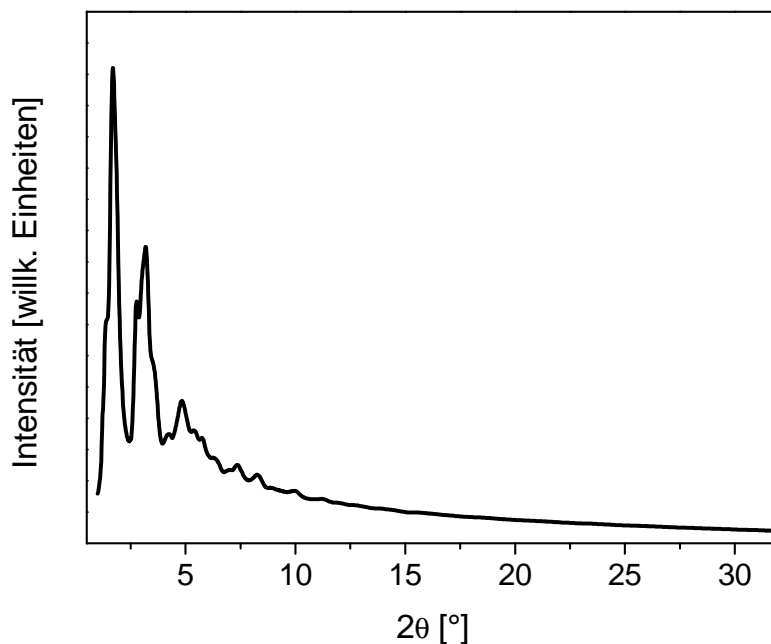


Abbildung 5.9: Röntgenbeugungsdiagramm von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikeln (Probe **SD-36.1**) mit einem aus HRTEM-Daten bestimmten Partikelradius von 2.2 ± 0.3 nm bei einer Photonenenergie von 120 keV.

Für diese Probe wurde aus der Position des Emissionsmaximums ein CdSe-Kernradius von 1.5 ± 0.1 nm bestimmt.⁴⁶ Der aus den HRTEM-Daten berechnete Partikelradius der CdSe/ZnS-NP betrug 2.2 ± 0.3 nm. Aus der Gesamtstreuung der CdSe/ZnS-NP ließ sich durch eine Fouriertransformation die Paarverteilungsfunktion bestimmen (s. Kap. 3.6.3). Der Verlauf der Funktion in Bereich 0 – 0.8 nm ist in Abb. 5.10 gezeigt. Dabei wurde die Wahrscheinlichkeit $G(R)$, ein Atom im Abstand R von einem anderen Atom entfernt vorzufinden, gegen die zwischenatomaren Abstände R aufgetragen.

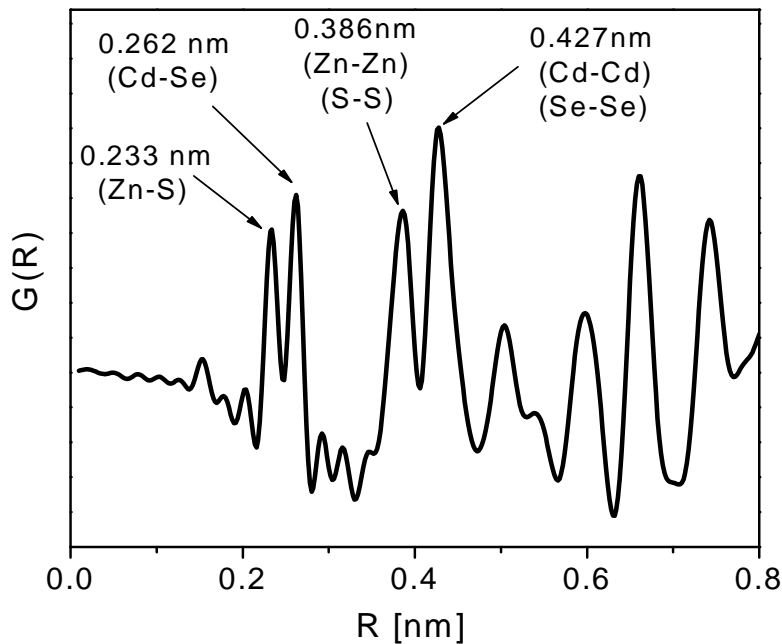


Abbildung 5.10: Ausschnitt aus der experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktion $G(R)$ der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel (Probe **SD-36.1**) im Bereich 0 – 0.8 nm.

Die Funktion zeigt scharfe Maxima bei 0.233 nm und 0.262 nm, die den kürzesten interatomaren Abständen im Kristall, d. h. den Abständen Zn-S und Cd-Se entsprechen. Diese Werte stimmen mit bis jetzt publizierten Daten für makroskopisches, kristallines CdSe bzw. ZnS gut überein (der Zn-S-Abstand im Festkörperkristall beträgt 0.234 nm¹⁹³ und der Cd-Se-Abstand im makroskopischen Wurtzit beträgt 0.263 nm¹⁹⁴). Weitere definierte Maxima sind bei 0.386 nm und 0.427 nm zu sehen. Diese zwischenatomaren Distanzen sind typisch für eine tetraedrische Koordination von Atomen, die in kristallinem CdSe mit einer Wurtzit- oder Zinkblende- und ZnS mit einer Zinkblende-Struktur vorzufinden sind.¹⁹⁵ Die Werte für R von 0.386 nm bzw. 0.427 nm können folglich den Zn-Zn/S-S-Atomabständen bzw. Cd-Cd/Se-Se-Atomabständen zugeordnet werden. Wenn man von einem epitaktischen Schalenwachstum ausgeht, erwartet man in der PDF auch die für CdS- und ZnSe-Strukturen typische Atomabstände von 0.245 nm und 0.401 nm für ZnSe bzw. 0.252 nm und 0.412 nm für CdS.¹⁹⁵ Die Abwesenheit dieser Maxima sowie die schmale Breite der PDF-Banden, die für gut definierte Kristallstrukturen typisch ist, deuten eher darauf hin, dass in der CdSe/ZnS-Nanopartikelprobe zwei von einander unabhängige Kristallstrukturen für CdSe und für ZnS vorliegen. Die interatomaren Distanzen in einem CdSe-

Kristall mit einer Wurtzit- oder Zinkblende-Modifikation unterscheiden sich erst bei Abständen $> 1.0 - 1.2$ nm. Aus diesem Grund kann eine eindeutige Aussage über den Gittertyp anhand einer Analyse nur der ersten Atomabstände nicht getroffen werden. Die Überlappung der ZnS- und CdSe-Signale in der experimentell ermittelten PDF führt jedoch zu einer Verbreiterung der Maxima im Bereich zwischen 1.2 nm und 2.7 nm. Bei noch größeren Abständen werden nur flache Strukturen beobachtet (hier nicht abgebildet). Aus diesem Grund ist eine eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur nicht möglich. Zusätzlich tragen Baufehler im Kristall, wie z. B. Stapelfehler und Verzerrungen, zu einer großen Streuung der Verteilung der längeren interatomaren Abstandsvektoren bei, so dass insgesamt stark verbreiterte Maxima in der PDF resultieren. In einem defektfreien Partikel wären hingegen scharfe Maxima aufgrund definierter Atomabstände im Kristall zu erwarten. Durch die Überlappung sind die Maxima für die höheren R -Werte von einer kontinuierlichen Abstandsverteilung nicht zu unterscheiden, so dass der längste interatomare Vektor, bei dem ein definiertes Maximum zu beobachten ist, als unterer Wert des Durchmessers bei den weiteren Modellrechnungen betrachtet wurde (s. unten).¹⁹⁵ Eine genaue Partikelgrößenbestimmung ist folglich anhand der PDF nicht möglich.

Zur Bestimmung der Partikelform bzw. der Kristallstruktur wurde versucht mit Hilfe unterschiedlicher Partikelmodelle die Paarverteilungsfunktion anzupassen. Zur Unterstützung dieser Modellrechnungen wurde eine Elementaranalyse der oben diskutierten CdSe/ZnS-Nanopartikel-Probe (**SD-36.1**) mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) durchgeführt. Sie erbrachte ein Cd : Se : Zn-Mol-Verhältnis von 1 : 1.1 : 4.8 aus dem unter mehreren im Folgenden aufgeführten Annahmen die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Cd}_1\text{Se}_1\text{Zn}_4\text{S}_4 \cdot 1.76(\text{P}_1\text{O}_{0.5}\text{C}_{24}\text{H}_{51})$ folgt, die dann für die Modellrechnungen eingesetzt wurde. Hierbei ging man davon aus, dass in der Schale das Zn:S-Verhältnis 1:1 ist. Außerdem wurde berücksichtigt, dass die Partikel mit Trioctylphosphinoxid- und Trioctylphosphin-Liganden stabilisiert sind und dass bei der Probenvorbereitung für die Beugungsexperimente die NP in Aceton suspendiert wurden, das anschließend nicht vollständig entfernt werden konnte. Daher wurde für die Normierung (Korrektur des winkelabhängigen Atomformfaktors)^{192,195} zur stöchiometrischen Zusammensetzung 3.4 Acetonmole-

küle addiert, was zu folgender stöchiometrischer Einheit führte: $\text{Cd}_1\text{Se}_1\text{Zn}_4\text{S}_4\text{P}_{1.8}\text{O}_{4.3}\text{C}_{52}\text{H}_{110}$. Für eine Beschreibung der PDF wurden zunächst drei Modelle entwickelt, die einfache Grenzfälle der CdSe/ZnS-Struktur beschreiben. Es wurde jeweils versucht, die experimentellen Daten an diese Modelle anzupassen (s. Abb. 5.11). Grundlage des ersten Modells ist die Annahme, dass in der Probe zwei voneinander unabhängige Partikeltypen vorliegen, nämlich reine CdSe-NP mit 2.7 nm Durchmesser und reine ZnS-NP mit 1.5 nm Durchmesser, (s. Abb. 5.11a). Der Wert für den CdSe-Partikeldurchmesser wurde aufgrund der aus der PDF ermittelten Untergrenze der Partikelgröße (s. oben) gewählt. Im zweiten Fall (Modell 2) wurde ein Gesamtdurchmesser des CdSe/ZnS-Teilchens von 2.7 nm angenommen (s. Abb. 5.11b). Unter der Voraussetzung, dass Kern und Schale die gleiche Dichte wie die entsprechenden Festkörper haben, ergibt sich dann aus der Elementaranalyse ein Kern von 1.7 nm Durchmesser und eine Schale von 0.5 nm Dicke. Beim dritten Modell wurde versucht, eine Zwischenlösung für die beiden oben vorgestellten Grenzfälle zu finden. Es wurde in diesem Fall von einem CdSe-Kern ($d = 2.7$ nm) ausgegangen, der mit einer ZnS-Schale ummantelt ist, die selbst aus mehreren einzelnen

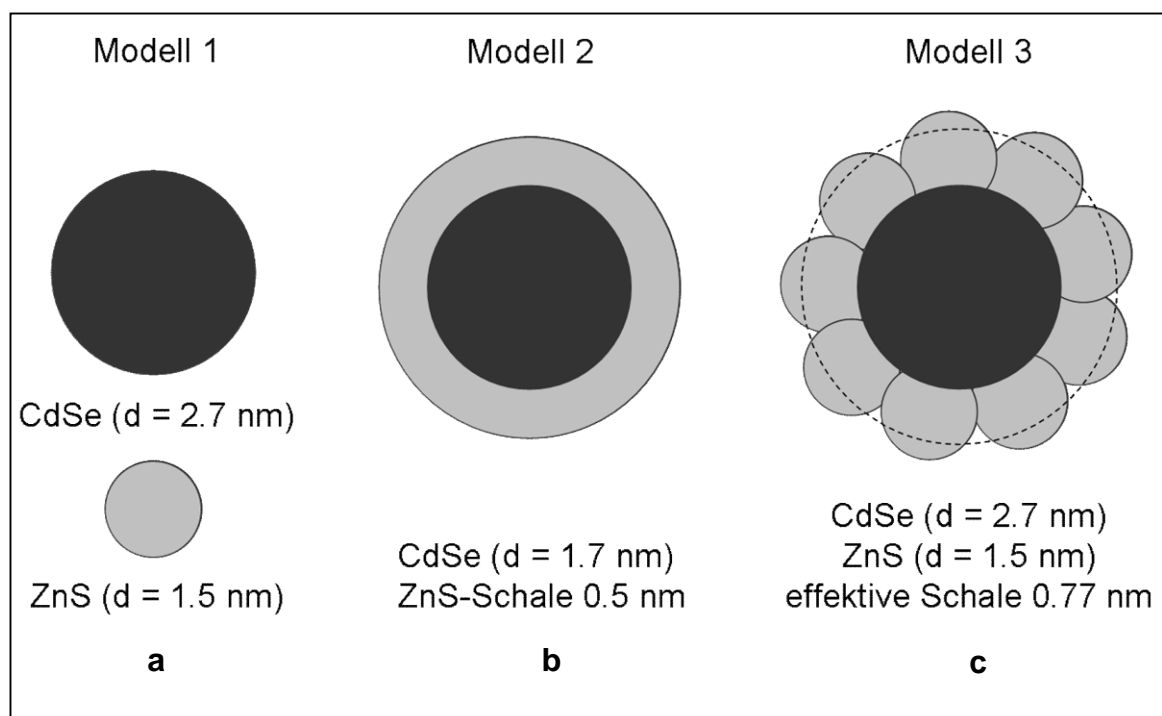


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Partikel-Modelle (in einer Projektion), die für die Anpassung der experimentellen Paarverteilungsfunktion verwendet wurden (s. Text).

ZnS-Partikeln mit je 1.5 nm Durchmesser besteht (s. Abb. 5.11c). Da die Schale in diesem Fall nicht kontinuierlich ist, entspricht dies einer massiven Schale von 0.77 nm Dicke („effektive“ Schalendicke in Abb. 5.11c). Bei allen Modellvorstellungen wurde außerdem davon ausgegangen, dass CdSe in der Wurtzit- und ZnS in der Zinkblende-Modifikation kristallisieren. Bei den berechneten Paarverteilungsfunktionen wurden auch Stapelfehler sowie die Möglichkeit, dass der CdSe-Kern zum Teil auch eine Zinkblende-Struktur annehmen kann, berücksichtigt. Die Partikelform beschränkte sich bei den Modellrechnungen auf kugelförmige Partikel, da aufgrund einer hohen Fehlordnung der Nanokristalle und damit verbundener Verbreiterung der Maxima (s. oben) eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Partikelformen in der PDF schwierig ist.

Die entsprechend Modell 2 (CdSe-Kern mit einer kontinuierlichen ZnS-Schale) berechnete PDF zeigte einen deutlich anderen Verlauf als die gemessene Verteilungsfunktion. Das Modell 1, bei dem von zwei unabhängigen Partikeltypen ausgegangen wird, erwies sich als dasjenige mit der geringsten Abweichung (s. Abb. 5.12a). Das Modell 3 zeigte dagegen nur bis zu einem atomaren Abstand

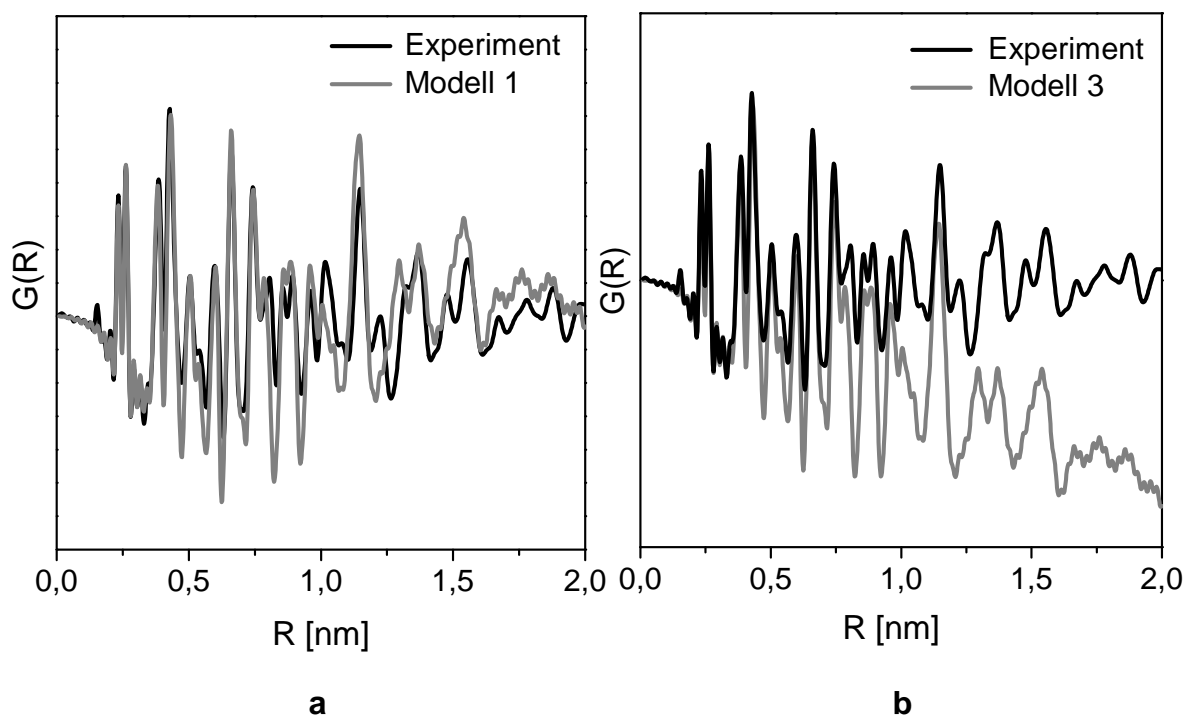


Abbildung 5.12: Für Modell 1 (a) und Modell 3 (b) experimentell bestimmte und berechnete Paarverteilungsfunktionen $G(R)$ der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel.

von ca. 0.8 nm eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. (s Abb. 5.12b). Entsprechend dem Vergleich von Experiment und Theorie liegt bei den CdSe-NP im Modell 1 sowie bei dem CdSe-Kern im Modell 3 ein Wurtzit-Kristallgitter vor. Allerdings handelt es sich dabei um eine Struktur mit vielen Stapelfehlern, d. h. mit zahlreichen Abweichungen von der wurtzitären Abfolge der Atomschichten. Die ZnS-Phase liegt aber bei beiden Modellen als Zinkblende vor. Man beobachtet in diesen Fällen keine Verzerrung im ZnS-Kristallgitter. Aufgrund dieser Ergebnisse kann ein epitaktisches Wachstum der Schale nicht bestätigt werden. Trotz der guten Übereinstimmung des ersten Modells mit der experimentell bestimmten PDF ist eine Bildung von zwei von einander unabhängigen Partikelsorten während der Herstellung der Probe wenig realistisch. Die Verschiebung der Absorptions- ($\Delta\lambda = 14$ nm) und Emissionsmaxima ($\Delta\lambda = 16$ nm) zu größeren Wellenlängen sowie eine Zunahme der Fluoreszenzintensität von 12% auf 29% nach dem Schalenwachstum sprechen für das Aufwachsen einer Partikelschale. Allerdings liegen die Absorptions- und Emissionsmaxima von kleinen einzelnen ZnS-NP mit einem Radius von 0.7 – 1.0 nm unter 250 nm.¹⁹⁶ Bei dem vorhandenen UV/VIS- und Fluoreszenzspektrometer-Aufbau konnte dieser Bereich nicht abgedeckt werden, so dass alleine anhand dieser Messungen nicht ausgeschlossen werden kann, dass neben CdSe/ZnS-Partikeln auch einzelne ZnS-Partikel vorliegen. Jedoch erfolgte vor der XRD-Messung eine Reinigung der Nanopartikel durch selektives Ausfällen.³⁴ Dabei wurden die Nanokristalle mit einer kleineren Menge an Methanol aus einer Partikeldispersion in Chloroform ausgefällt. Dadurch sollte erreicht werden, dass nur die größeren Partikel ausfallen und die kleineren, und somit auch eventuell gebildete ZnS-NP, in der Lösung zurückbleiben. Diese wurden dann durch das Zentrifugieren von der Probe abgetrennt. Die HRTEM-Untersuchung der CdSe/ZnS-NP gab ebenfalls keine Hinweise für die Anwesenheit von kleineren ZnS-NP. ZnS-Partikel mit einem Radius von 1.5 nm und einer hochgeordneten Kristallstruktur sollten jedoch im HRTEM einen ausreichenden Kontrast liefern und somit gut abgebildet werden können. Neben diesen experimentellen Befunden sprechen auch energetische Aspekte gegen die Bildung von zwei getrennten Nanopartikelsorten. So ist eine heterogene Nukleation während der Schalensynthese, bei der eine anorganische Schicht auf die Oberfläche der vorgelegten Kerne aufwächst, thermodynamisch günstiger als die Bildung von neuen Partikeln

aus dem Schalenmaterial.⁷⁵ Zudem wird die Nukleation von neuen Kernen durch das Arbeiten unter verdünnten Bedingungen unterdrückt.^{14,24} Diese Überlegungen, unter Berücksichtigung der berechneten Paarverteilungsfunktionen für die unterschiedlichen Partikelmodelle, legen nahe, dass es sich bei den untersuchten Partikeln eher um ein Kern-Schale-System handelt. Die ZnS-Schale bildet aber offensichtlich keine durchgehend epitaktisch aufgewachsene Schicht um den CdSe-Partikelkern. Ein Struktur-Modell, das mit den experimentellen Resultaten der verschiedenen Analysemethoden und den berechneten Paarverteilungsfunktionen in Einklang steht, ist ein segmentartiger Aufbau der Schale, wobei die Struktur der einzelnen Segmente derjenigen kleiner, isolierter ZnS-Partikel (vgl. Modell 1) ähnelt. Ein epitaktisches Wachstum innerhalb kleiner Segmentabschnitte (3 – 4 Atome) muss bei dieser Modellvorstellung nicht ausgeschlossen werden, da solche Feinheiten unter der Nachweisgrenze der Messmethode (z. B. Verbreiterung der Maxima durch die Fehlordnung im Kristallgitter) sowie der mathematischen Anpassung liegen. Eine genaue Aussage über die Vollständigkeit der Schale ist erst mittels raman-spektroskopischer Untersuchungen möglich. Dabei erfolgt eine Analyse der Molekülschwingungen der stabilisierenden Liganden, die in Kap. 5.1.5.3 ausführlich diskutiert werden.

Die Ergebnisse, die durch Erstellung einer Paarverteilungsfunktion aus dem Beugungsdiagramm erhalten wurden, stimmen nicht mit den Resultaten überein, bei denen XRD-Messungen nach der *Debye*-Formel ausgewertet wurden (s. Kap. 5.1.4.1). Während die über Erstellung der PDF erhaltenen Daten einen kugelförmigen Kern-Schale-Aufbau mit einem wurzitzartigen Kern und einer nicht epitaktisch aufgewachsenen Schale mit Zinkblende-Struktur nahe legen, wird im zweiten Fall die beste Übereinstimmung von Experiment und Theorie erreicht, wenn man von einer zylinderförmigen Struktur mit einer epitaktisch aufgewachsenen Schale ausgeht. In diesem Fall hat das gesamte Partikel eine Wurtzit-Struktur. Diese Unstimmigkeit kann folgende Gründe haben. Zum einen wurden die Messungen an Proben aus zwei verschiedenen Synthesen durchgeführt. Wie schon in Kap. 5.1.1 erwähnt, führte die Verwendung von Chemikalien aus unterschiedlichen Produktionschargen des gleichen Herstellers, wie es auch bei diesen beiden Synthesen der Fall war, bei der Synthese der NP unter gleichen Reaktionsbedingungen zum Teil zu unterschiedlichen Ergebnissen bei der

Partikelgröße und der Fluoreszenzquantenausbeute. Weiterhin wurden beide Röntgenbeugungsmessungen bei unterschiedlichen Photonenenergien durchgeführt. Dies hat zur Folge, dass im Fall der kleineren Energien einige Informationen über die Partikelstruktur verloren gehen können. Auch ist eine präzise Bestimmung der interatomaren Abstände dabei nicht möglich, da in diesem Fall keine PDF berechnet werden kann. Außerdem wurden bei der mathematischen Anpassung der Partikelmodelle zum Teil unterschiedliche Annahmen gemacht. So wurde bei der Simulation mittels der *Debye*-Formel angenommen, dass Kern und Schale dieselbe Kristallstruktur haben. Bei der Auswertung mittels Erstellung der PDF erfolgte die Anpassung der Strukturen von Kern und Schale unabhängig voneinander. Bei der Berechnung der PDF wurde bis jetzt keine Variation über die Partikelform durchgeführt. Um die Ergebnisse aus beiden Methoden direkt miteinander vergleichen zu können, sind weitere, unter gleichen Annahmen durchgeführte Modelrechnungen notwendig. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die Partikel eine nicht-sphärische Form aufweisen, was durch die HRTEM-Untersuchungen gezeigt wurde.

5.1.5 Ramanspektroskopie an den TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln

Zusätzliche Informationen zum Partikelbau zur besseren Erklärung von deren Eigenschaften können mit Hilfe der Ramanspektroskopie gewonnen werden.^{187,197} Anhand der Gitterschwingungen im Kristall kann die chemische Zusammensetzung der Partikel und deren Struktur analysiert werden.^{33,130} Der Schwerpunkt der ramanspektroskopischen Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, lag in der Aufklärung der Struktur der CdSe/ZnS-Kern-Schale Partikelsysteme. Von besonderem Interesse waren dabei Informationen über das Wachstum der anorganischen ZnS-Schale auf dem CdSe-Kern. Darüber hinaus sollten durch die Untersuchung der Molekülschwingungen der Oberflächenstabilisatoren auch Informationen über die Bindungsverhältnisse der stabilisierenden Liganden an der Partikeloberfläche gewonnen werden. Dadurch kann eine Aussage über die Vollständigkeit der ZnS-Schale getroffen werden, was

mittels der Ergebnisse der Untersuchungen mit anderen in dieser Arbeit genutzten Methoden nicht möglich war.

5.1.5.1 Ramanspektroskopische Charakterisierung der CdSe- Nanopartikel

Als Referenz für die Untersuchungen der Kern-Schale-Systeme, wurden zunächst Spektren von reinen CdSe-NP (Probe **SD-29**) mit einem Radius von 2.2 ± 0.3 nm (bestimmt aus der Position des Emissionsmaximums) aufgenommen. Die Messungen wurden an auf einem Glas-Substrat getrockneten Nanopartikeln mit der Laserlinie 457.9 nm bei ca. 20 mW Leistung auf der Probe durchgeführt (s. Abb. 5.13).

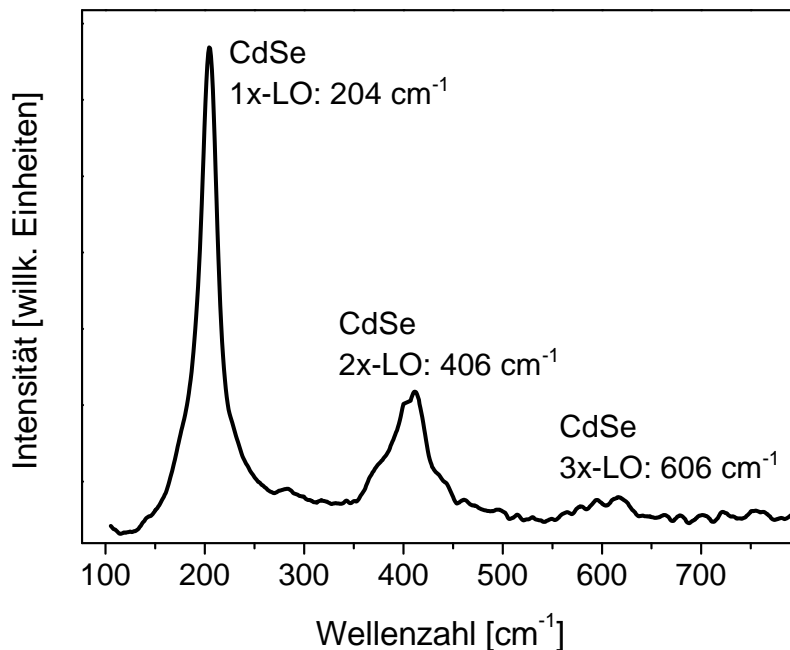


Abbildung 5.13: Ramanspektrum der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP (Probe **SD-29**). Zu erkennen sind die CdSe-Phononmoden bei 204 cm^{-1} (1x-LO), 406 cm^{-1} (2x-LO) und 606 cm^{-1} (3xLO).

Im Ramanspektrum ist ein Signal bei ca. 204 cm^{-1} zu sehen, das dem CdSe-LO-Phonon zugeordnet werden kann (1xLO-Phonon).^{142,198} Weitere Maxima bei 406 cm^{-1} und 606 cm^{-1} können als Ramanstreuung zweiter (2xLO-Phonon) und dritter (3xLO-Phonon) Ordnung interpretiert werden. Das Auftreten von Raman-Signalen höherer Ordnung ist typisch für Resonanzeffekte bei der Ramanstreuung, aufgrund einer besseren Kopplung des Anregungslichts an die Phononen.¹⁹⁹ Auch eine räumliche Einschränkung der optischen Phononen in einem

Bereich von wenigen Nanometern im Partikel, analog zur Lokalisierung des Excitons im Nanokristall, kann zur Ramanstreuung zweiter und dritter Ordnung beitragen.^{187,198} Bei den CdSe-NP wurde im Vergleich zum CdSe-Festkörper (1xLO-Phonon bei ca. 213 cm^{-1})¹⁸⁷ eine Verschiebung des Maximums um 9 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen beobachtet. Zurzeit werden drei verschiedene Ursachen für die Verschiebung der Maxima in Ramanspektren von Halbleiter-NP diskutiert, wobei auch gleichzeitig mehrere dieser Mechanismen auftreten können.²⁰⁰ Eine Ursache ist die schon oben erwähnte räumliche Lokalisierung optischer Phononen im Nanopartikel.^{187,198} Weiterhin kann auch eine Expansion des Partikels aufgrund einer laserinduzierten Erwärmung zu einer Verschiebung der Ramanresonanz führen.²⁰⁰ Schließlich kann eine Phononenlokalisierung aufgrund von Störstellen im Nanokristall die Lage der Maxima beeinflussen.¹³⁰ Bei den CdSe-NP müssen zudem auch Wechselwirkungen mit Oberflächenliganden als ein weiteren Einflussfaktor auf die Position des Raman-Signals in Betracht gezogen werden.¹⁸⁷ Bei ramanspektroskopischen Untersuchungen an CdSe-NP haben *Meulenbergh et al.*¹⁸⁷ unterschiedliche Effekte, die durch die Oberflächenstabilisatoren hervorgerufen werden, beobachtet. Der TOPO-Ligand übt aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den d_{π} -Orbitalen des Cd-Atoms und den leeren p -Orbitalen des Phosphors Zugkräfte auf den Kern aus, was zu einer Dehnung des Partikels führt. Hexadecylamin dagegen verursacht eine leichte Partikelkompression und somit eine Blauverschiebung der Signale. Die genaue Unterscheidung einzelnen Effekte und deren Ausmaß auf die Änderung der Position der Maxima geht aber über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und wird nicht weiter diskutiert. Da Schwingungsmoden der Oberflächenliganden bei dieser Probe aufgrund der starken Fluoreszenz der Partikel nicht beobachtet werden konnten, kann eine Aussage über die Terminierung der Partikeloberfläche nicht getroffen werden.

5.1.5.2 Ramanspektroskopische Charakterisierung der CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel

Weitere ramanspektroskopische Untersuchungen fanden an CdSe/ZnS-Kern-Schale NP (Probe **SD-29.2**) statt. Für diese Probe wurde aus der Position des

Emissionsmaximums ein CdSe-Kernradius von 2.2 ± 0.3 nm bestimmt und aus den Syntheseparametern eine 0.6 nm dicke ZnS-Schale berechnet. In Abb. 5.14 ist ein Ramanspektrum dargestellt, das mit einer Anregungswellenlänge von 476.5 nm im Bereich $180 - 360$ cm^{-1} an dieser Partikelprobe aufgenommen wurde.

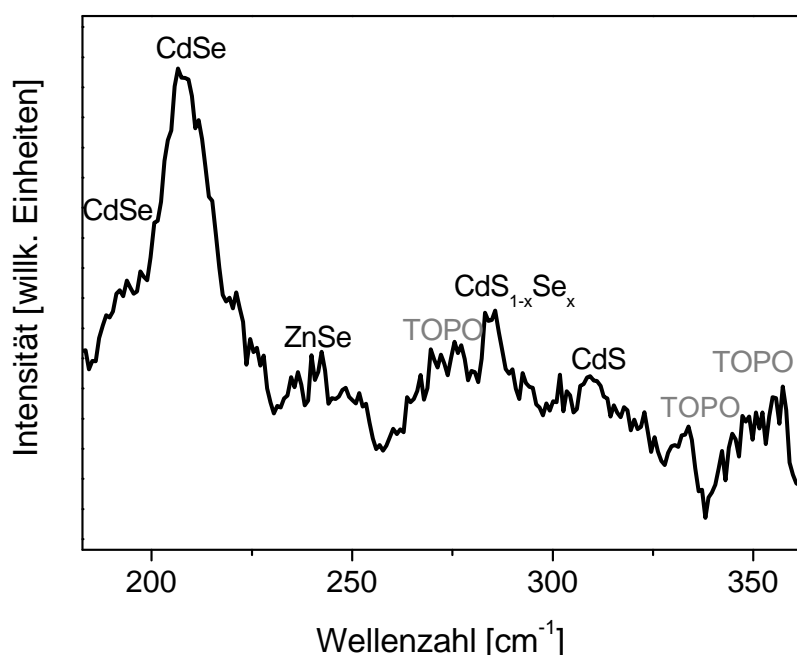


Abbildung 5.14: Ramanspektrum von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP (Probe **SD-29.2**). Neben den bereits in Kap. 5.1.5.1 identifizierten CdSe-Phononenmoden treten in diesem Spektrum auch CdS- und $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ -, ZnSe-Signale und Signale der Molekülschwingungen des Trioctylphosphinoxids auf.¹⁹⁹

Der LO-Peak von CdSe bei ca. 207 cm^{-1} zeigt eine asymmetrische Verbreiterung. Diese kann aufgrund einer Überlagerung des CdSe-LO-Phonons bei 207 cm^{-1} und eines weiteren Signals bei ca. $190 - 195$ cm^{-1} , das dem CdSe-Oberflächenphonon (SO) zugewiesen werden kann, erklärt werden. Bei den CdSe-NP mit einem Radius von 1.5 nm wird dieses Signal bei ca. 187 cm^{-1} beobachtet.^{187,201,202} *Meulenbergh et al.*^{186,187} haben eine Blauverschiebung der Phononenmode bei einer Druckerhöhung in der Probe bzw. nach dem Beschichten des CdSe-Kerns mit einer ZnS-Schale beobachtet. Die Kompression durch die Schale führt zu einer Deformation des Kerns. Dadurch verursachte Wechselwirkungen mit Polaronen bewirken dann eine Erhöhung der effektiven Masse der Elektronen und somit eine Verkleinerung des *Bohrschen* Radius (s. Gl. 2.1).

Neben dem CdSe-LO-Phonon, das schon in Kap. 5.1.5.1 diskutiert wurde, sind in diesem Ramanspektrum weitere Signale vorhanden, die der Nanopartikel-Schale und Oberflächenliganden (s. Kap. 5.1.5.3) zugeordnet werden können. Die Maxima bei ca. 240 cm^{-1} , 285 cm^{-1} und bei 310 cm^{-1} wurden nach einem Vergleich mit den Spektren von reinen CdSe-NP der Nanopartikel-Schale zugeordnet. Da die ZnS-LO-Phononmode typischerweise bei ca. 350 cm^{-1} auftritt,²⁰³ werden diese Signale vermutlich durch andere Strukturen verursacht. Ein Vergleich mit Ramanspektren von CdS-Nanoschichten²⁰⁴ bzw. elektrochemisch hergestellten CdS-Quantenpunkten²⁰⁵ und CdS_{1-x}Se_x-Nanopartikeln^{206,207} ergibt, dass die Signale bei 285 cm^{-1} und 310 cm^{-1} den charakteristischen CdS-LO-Phononenmoden zugeordnet werden können. Dabei können sich die CdS-Phononenmode von reinem CdS und die CdS-ähnliche Mode von CdS_{1-x}Se_x-Strukturen überlagern und zu einer Verbreiterung der Raman-Signale führen (s. Abb. 5.14).¹⁹⁹ Eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieses Signals, kann die ebenfalls in diesem Bereich auftretende Oberflächenphononenmode (SO) von CdS-Nanostrukturen sein.^{208,209} Das Maximum bei ca. 240 cm^{-1} kann der ZnSe-LO-Phononenmode zugeordnet werden.²⁰⁴ Die für ZnS charakteristischen Signale bei 350 cm^{-1} konnten dagegen im Ramanspektrum der CdSe/ZnS-NP nicht beobachtet werden.²⁰³ Da die Bandlücken der betreffenden Cd-Verbindungen im Volumenmaterial relativ nahe an der verwendeten Laserlinie liegen (CdSe: 1.8 eV, CdS: 2.4 eV),⁷¹ treten vermutlich die CdSe-, CdS- und CdS_{1-x}Se_x-Signale durch Resonanzeffekte (s. Kap. 3.5) deutlicher hervor. Die ZnS-Moden werden dagegen vermutlich aufgrund ihrer größeren Bandlücke (ZnS: 3.7 eV)⁷¹ nicht resonanzverstärkt und können deshalb bei diesem Experimenten nicht beobachtet werden. Die bei der Synthese angestrebte ZnS-Schale von nur 0.6 nm Dicke ist ohne resonante Anregung offenbar nur schwer detektierbar.¹³⁰

Zusammenfassend konnten bei den ramanspektroskopischen Untersuchungen zwar keine für ZnS typische Moden beobachtet werden. Der Nachweis von solchen Strukturen, wie z. B. CdS bzw. CdS_{1-x}Se_x, sowie eine Blauverschiebung der CdSe-SO-Moden, die auf eine Kompression des CdSe-Kerns schließen lässt, deuten aber auf die Anwesenheit einer anorganischen Schale um den CdSe-Kern

hin. Eine genauere Aussage über die Struktur, Dicke und Homogenität der Schale kann aufgrund dieser Beobachtungen nicht getroffen werden.

5.1.5.3 Ramanspektroskopische Untersuchungen der Ligandenhülle

Das Ramanspektrum, das in Kap. 5.1.5.2 diskutiert wurde, zeigt außer den Kristallgitterschwingungen des Kern-Schale Partikels auch Molekülschwingungen, die dem stabilisierenden Liganden Trioctylphosphinoxid (TOPO) zugeordnet werden konnten. Die Raman-Signale bei ca. 265 cm^{-1} und 275 cm^{-1} wurden als die C-P-P-Biegeschwingungen und die Signale bei ca. 335 cm^{-1} und 350 cm^{-1} als die P=O-Biegeschwingungen identifiziert.^{210,211} Sie deuten auf eine signifikante Menge von TOPO in der Probe hin. Um festzustellen, ob es sich dabei um an die Partikeloberfläche gebundenes oder freies TOPO handelt, wurde zum Vergleich ein Ramanspektrum von reinem Trioctylphosphinoxid zwischen 600 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} aufgenommen. Abb. 5.15 zeigt einen Ausschnitt aus den Ramanspektren von TOPO-stabilisierten CdSe/ZnS-NP und reinem TOPO im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} , da in diesem Bereich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden TOPO-Signalen zu sehen ist. Die Moden im Nanopartikelspektrum zeigen zum einen eine Verschiebung der Signale zu höheren Wellenzahlen, zum anderen eine Aufspaltung der Banden. Diese Aufspaltung ist besonders deutlich im Bereich zwischen 1115 cm^{-1} und 1135 cm^{-1} zu sehen. Eine Schulter bei ca. 1156 cm^{-1} deutet ebenfalls auf eine Doppelstruktur hin. Durch den Vergleich der integrierten Intensitäten der Ramanbanden im Nanopartikelspektrum wurde eine Abnahme der Intensität auf ca. 90% des entsprechenden Werts der reinen TOPO-Probe festgestellt. Diese Beobachtungen deuten auf eine Änderung der Kraftkonstante bzw. der Ramanaktivität der betreffenden Schwingungsmoden hin. Die Doppelstrukturen im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} im Nanopartikelspektrum können durch verschiedene Umgebungen der Liganden erklärt werden. Simulierte Spektren für freies und gebundenes TOPO zeigen eine Änderung der Schwingungen des Sauerstoff-Atoms gegen den Rest des Moleküls. Dies deutet auf eine Koordination der TOPO-Liganden an die Partikeloberfläche durch das Sauerstoffatom hin.¹⁹⁹

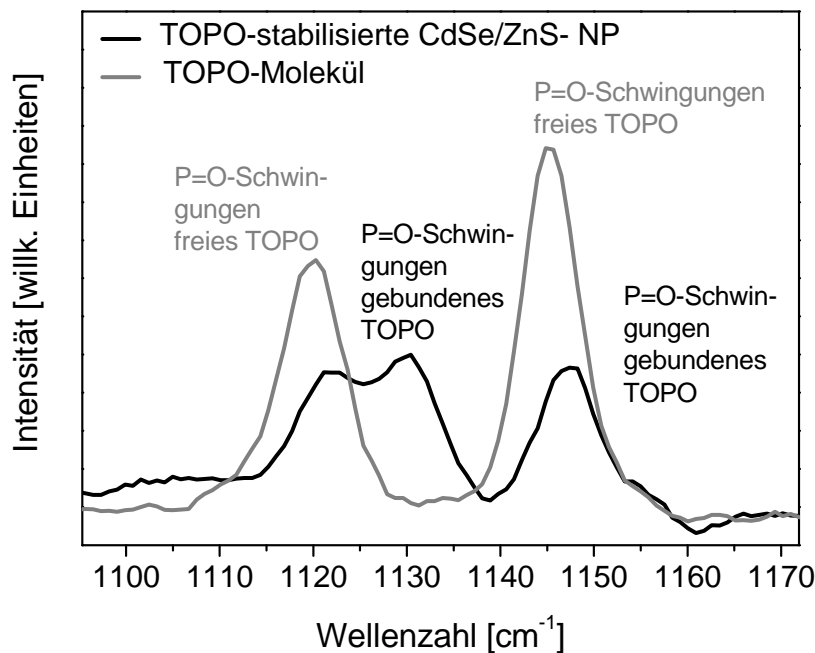


Abbildung 5.15: Ausschnitt aus den Ramanspektren von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP (Probe **SD-29.2**) und reinem TOPO. Die Schwingungsmoden der TOPO-Liganden zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des freien TOPO eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen und die Ausbildung einer Doppelstruktur zwischen 1115 cm^{-1} und 1135 cm^{-1} .¹⁹⁹

Die Aufspaltung des TOPO-Signals kann durch zwei verschiedene Mechanismen der Ligandenbindung verursacht werden. Wenn man davon ausgeht, dass TOPO bei CdSe-NP an Cd-Atome und bei CdSe/ZnS-NP an Zn-Oberflächenatome koordiniert, kann dies einen Hinweis auf eine unvollständige Schale sein. Ein Vergleich der Intensitäten der Banden bei 1122 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} legt die Vermutung nahe, dass TOPO ungefähr zu gleichen Teilen an Cd- und an Zn-Atome koordiniert. Allerdings lässt sich in Folge der relativ kleinen Verschiebung der TOPO-Schwingungsmoden nicht ausschließen, dass man im Spektrum die Schwingungen von TOPO-Molekülen beobachtet, die an einzelne, nicht zum Nanokristall gehörende Cd- bzw. Zn-Atome koordiniert sind. Es kann sich in diesem Fall um Verbindungen, wie z. B. Cd-TOPO- oder Zn-TOPO-Komplexe handeln, die während der Aufreinigung der Partikel nicht vollständig entfernt wurden.

Während bei den oben dargestellten Ramanspektren der Probe **SD-29.2** eine Verschiebung und eine Aufspaltung der Signale beobachtet wurde, weisen die Ramanspektren der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP (Probe **SD-36**) und der CdSe/ZnS-NP (Probe **SD-36.1**) keine P=O-Schwingungsmoden bei ca. 1048 cm^{-1} und 1146 cm^{-1} auf (s. Abb. 5.16).

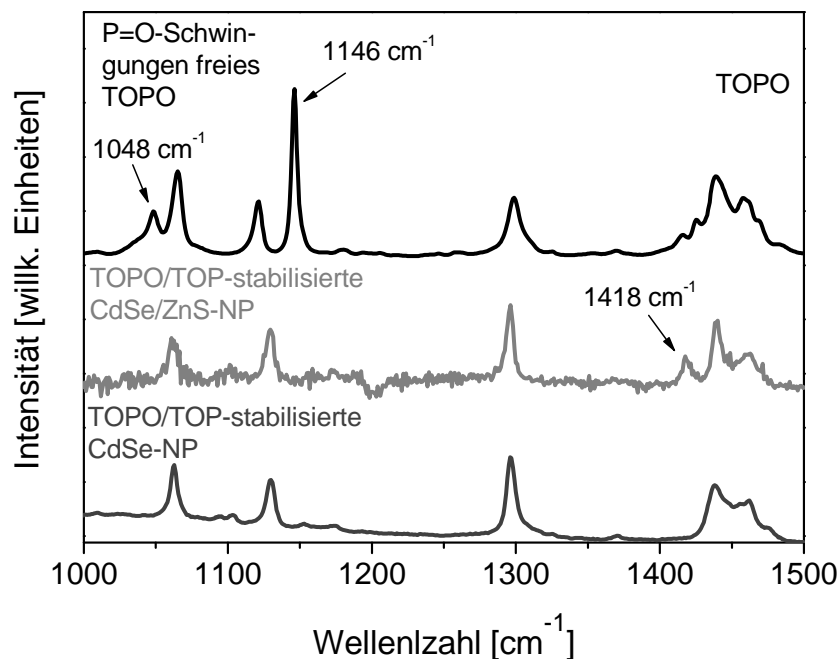


Abbildung 5.16: Ramanspektren von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-NP (Probe **SD-36**) und CdSe/ZnS-NP (Probe **SD-36.1**) sowie reinem TOPO. Im Vergleich zum freien TOPO-Molekül verschwinden die P-O-Schwingungsmoden zwischen 1020 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} in den Spektren der TOPO/TOP-stabilisierten Nanopartikel.

Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass in diesen Nanopartikelproben alle TOPO-Moleküle an die Partikeloberfläche gebunden sind. Wie der Vergleich der Spektren der CdSe-NP und der CdSe/ZnS-NP zeigt, werden beim Kern-Schale System außer dem zusätzlich bei 1418 cm^{-1} auftretenden Signal, die gleichen TOPO-Schwingungsmoden wie beim reinen CdSe-Kern beobachtet. Ähnlich wie bei der Probe **SD-29.1** deutet dies auf eine unterschiedliche Umgebung der TOPO-Liganden hin. Dabei scheint aufgrund der unvollständigen ZnS-Schale eine Bindung von TOPO nicht nur an Zn-Atome, sondern auch an Cd-Atome, plausibel.

5.1.6 Struktur-Modell für das CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikelsystem

Aufgrund der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse aus unterschiedlichen analytischen Methoden kann für die II-VI-Kern-Schale Halbleiter-NP, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und untersucht wurden, ein neuartiges Struktur-Modell aufgestellt werden, das in Abb. 5.17 schematisch dargestellt ist.

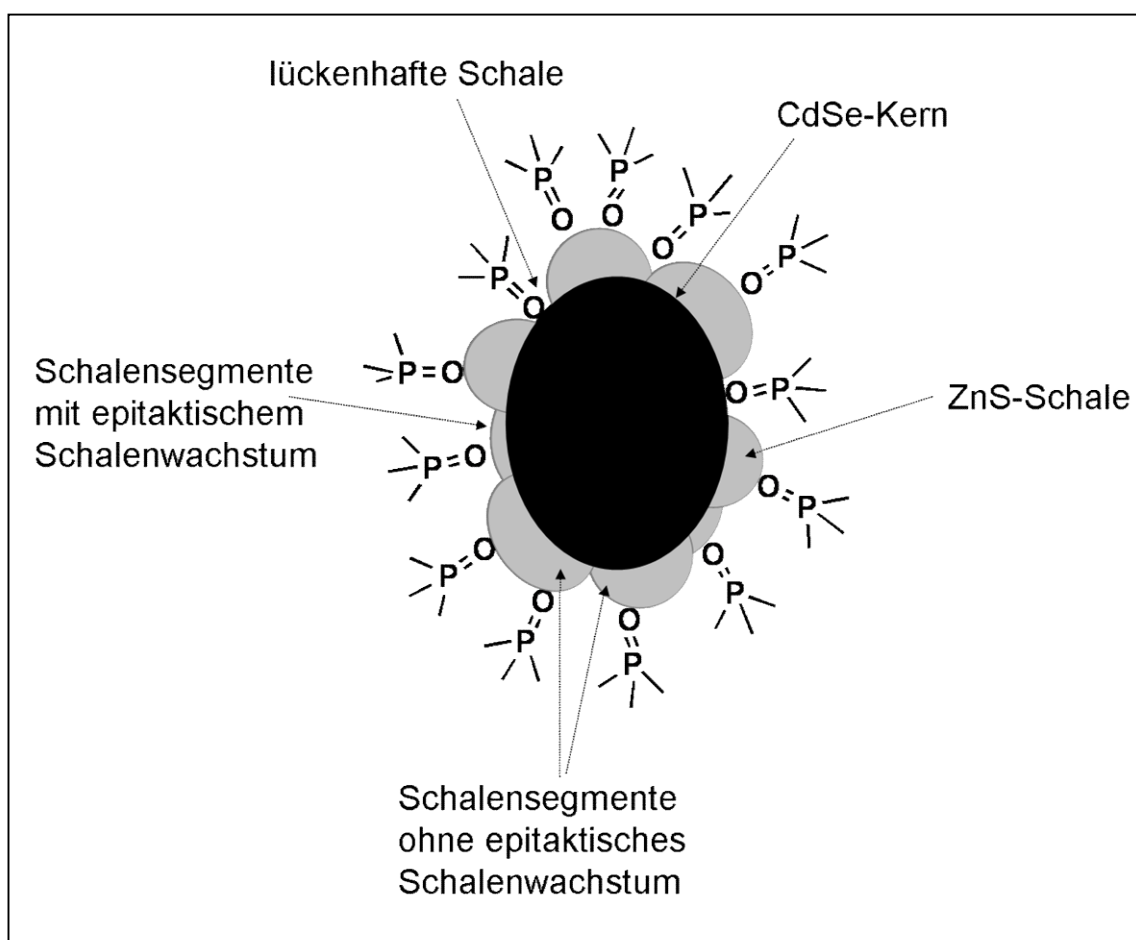


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung eines CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikels entsprechend der Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Analysen: Eine segmentartige ZnS-Schale bedeckt einen prolaten CdSe-Kern. Die ZnS-Schale weist Lücken und eine stark variierende Dicke auf (detaillierte Diskussion: s. Text). Das Partikel wird durch TOPO- und TOP-Moleküle stabilisiert (zur Vereinfachung sind nur TOPO-Liganden abgebildet).

Die CdSe/ZnS-NP, die mittels der TOPO/TOP/HDA-Methode hergestellt wurden, weisen eine prolate Partikelform auf. Dies wurde durch die HRTEM-Untersuchungen festgestellt. Bei der Beschichtung der CdSe-Kerne mit ZnS

werden strukturierte Kern-Schale Nanopartikel erhalten, was die folgenden experimentellen Resultate bestätigen: Zum einen wurde eine Steigung der Fluoreszenzquantenausbeute der CdSe/ZnS-NP gegenüber den jeweils dazu gehörigen reinen CdSe-Kernen registriert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch die Schale das Exciton im Kernbereich eingeschränkt sowie die Anzahl der Oberflächendefekte minimiert wird. Als Konsequenz erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass die erzeugten Ladungsträger unter Abgabe eines Photons rekombinieren.^{24,25,67,71} Zum anderen wurde nach dem Beschichten eine Zunahme des Partikelradius beobachtet. Ein Hinweis dafür ist die Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima zu größeren Wellenlängen im Vergleich zu reinen CdSe-NP.^{25,76} Auch die HRTEM-Daten bestätigen eine signifikante Vergrößerung der Partikel nach der Schalen-Synthese. Weiterhin deutet die Anwesenheit der für CdS-, CdS_{1-x}Se_x- und ZnSe-Strukturen charakteristischen Signale im Ramanspektrum der CdSe/ZnS-NP sowie eine Blauverschiebung des CdSe-Oberflächenphonons, die auf eine Kompression des CdSe-Kerns schließen lässt,¹⁸⁷ auf die Anwesenheit einer anorganischen Schale um den CdSe-Kern hin. Es wurden zudem weder in Photolumineszenz- noch in HRTEM-Experimenten Hinweise für die Bildung von einzelnen ZnS-NP gefunden. Aus Pulver-Röntgenbeugungs-Messungen an den Kern-Schale NP konnte für den CdSe-Kern eine Wurtzit-Struktur ermittelt werden. Dies wurde auch durch die Bestimmung der interatomaren Atomabstände mittels PDF bestätigt. Allerdings beinhaltet das wurtzitartige Kristallgitter einige Stapelfehler, so dass im Kern eine Mischung aus Wurtzit und Zinkblende vorliegt. Auch wenn Simulationsrechnungen der XRD-Spektren mittels der *Debye*-Formel bei denen von einem perfekt epitaktischen Wachstum der ZnS-Schale auf den CdSe-Kern ausgegangen wird, eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zeigen, so deuteten andere Ergebnisse auf eine andere Struktur hin. Zum einen konnten aus einer Auswertung weiterer XRD-Resultate mittels Erstellung der PDF keine für CdS- und ZnSe- Grenzstrukturen typischen Atomabstände ermittelt werden. Dies sowie die schmale Breite der PDF-Banden, die für gut definierte Kristallstrukturen typisch ist, legen es eher nahe, dass in der CdSe/ZnS-Nanopartikelprobe zwei voneinander unabhängige CdSe- und ZnS-Kristallstrukturen vorliegen. Unterstützt wird diese These durch die Anpassung berechneter Paarverteilungsfunktionen für unterschiedliche Partikelmodelle an die experimentell bestimmte PDF, die nur

unter der Annahme eines nicht-epitaktischen Wachstums eine zufriedenstellende Übereinstimmung aufweisen. Insgesamt legen diese Beobachtungen und Berechnungen den Schluss nahe, dass die ZnS-Schale eher eine segmentartige Struktur aufweist. Dabei liegen die einzelnen Segmente vorwiegend in der Zinkblende-Struktur vor. Ein epitaktisches Wachstum innerhalb kleiner Segmentabschnitte ist aber durchaus möglich. Es konnten keine direkten Beweise für eine gleichmäßige Dicke der Schale ermittelt werden. Aufgrund der PDF-Simulationen sowie den aus der Literatur bekannten Untersuchungen mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie an einzelnen CdSe/ZnS-NP,⁷⁴ die nach der gleichen Synthesemethode hergestellt wurden, wird eine eher ungleichmäßige ZnS-Schicht vermutet. Zudem konnte durch die raman-spektroskopischen Untersuchungen der Molekülschwingungen der stabilisierenden Liganden eine Bindung von Trioctylphosphinoxid an der Partikeloberfläche über das Sauerstoffatom nachgewiesen werden, wobei aber zwei unterschiedliche Bindungsmechanismen vorliegen. Dies deutet auf eine lückenhafte Schale hin.

5.1.7 Zusammenfassung

Mit der in Kap. 4.3.1 dargestellten Synthesemethode können strukturierte CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikel hergestellt werden. Die Partikelgröße wurde durch die Einstellung von Syntheseparametern, wie der Reaktionszeit und dem Mischungsverhältnis der Lösungsmittelkomponenten, gezielt eingestellt. Die Beschichtung der CdSe-Partikel mit einer ZnS-Schale führte in den meisten Fällen, wie bereits in der Literatur beschrieben, zu einer Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute.^{24,25,67,71} Untersuchungen der Fluoreszenz zeigen, dass diese durch die Stabilisierung der Partikeloberfläche mit Trioctylphosphinoxid und Trioctylphosphin stark beeinflusst wird. Dabei weisen reine CdSe-Kerne eine höhere Empfindlichkeit bezüglich einer Variation des Grades der Oberflächenbedeckung mit stabilisierenden Liganden auf als Kern-Schale NP. Die Ligandenhülle kann durch die Aufreinigung der Partikel sukzessive abgebaut werden, was eine signifikante Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute und eine Abnahme der Stabilität der Partikel in der Lösung zur Folge hat.

Untersuchungen der Halbleiter-Nanopartikel mit spektroskopischen und mikroskopischen Methoden haben gezeigt, dass eine umfassende Analyse der strukturellen und optischen Eigenschaften der Halbleiter-Nanopartikel nur durch die Kombination verschiedener analytischer Techniken möglich ist. Auf diese Weise war es möglich, die Struktur und Eigenschaften der Kern-Schale NP im Detail zu charakterisieren und anschließend ein Struktur-Modell für diese Partikel aufzustellen. Entsprechend diesem Modell haben die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten CdSe/ZnS-NP einen wurztitischen CdSe-Kern, dessen Kristallgitter jedoch einige Stapelfehler enthält. Dieser Kern ist mit einer ZnS-Schale umgeben, die in einer Zinkblende-Modifikation vorliegt und eher eine segmentartige Struktur hat. Ein epitaktisches Wachstum der ZnS-Schicht auf der CdSe-Partikeloberfläche konnte somit nicht nachgewiesen werden, obwohl dies in der Literatur für ähnliche Systeme in der Regel angenommen wird.^{14,25} Die Größenbestimmung anhand verschiedener Messmethoden führt zu nur leicht von einander abweichenden Ergebnissen, die im Bereich der Fehlergrenzen der Messmethoden miteinander übereinstimmen. Während bei den UV-VIS- und Fluoreszenz-Messungen unter Annahme einer sphärischen Partikelform nur eine mittlere Partikelgröße bestimmt werden konnte, zeigen HRTEM-Analysen, dass die synthetisierten NP eine leicht prolata Form aufweisen.

5.2 Synthese und Charakterisierung von in polaren Lösungsmitteln stabilen CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikeln

CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikel, die durch organometallische Synthesen hergestellt werden, sind mit organischen Liganden, wie z. B. Trioctylphosphinoxid und Trioctylphosphin, umhüllt. Diese an der Partikeloberfläche koordinierenden Liganden sind dafür verantwortlich, dass die NP nur in apolaren Medien, wie z. B. Toluol, Hexan oder Chloroform, stabil sind, was ihren praktischen Einsatzbereich beschränkt. Die bis jetzt publizierten Methoden zur Oberflächenmodifizierung von CdSe- und CdSe/ZnS-NP mit hydrophilen Liganden dienen hauptsächlich dem Ziel, die NP so zu stabilisieren, dass diese in Experimenten im Bereich der Lebenswissenschaften eingesetzt werden können. Dabei wurden bisher meist nur

die optischen Eigenschaften vor und nach der Funktionalisierung untersucht. Der Austausch der stabilisierenden Liganden hängt aber stark von der Oberflächenstruktur und der Umgebung der Partikel ab, so dass solche Austauschreaktionen häufig nur schlecht reproduzierbar sind. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere experimentelle Ansätze verfolgt. Zum einen wurden die CdSe- und CdSe/ZnS-NP mit dem hydrophilen Oberflächenstabilisator Cystein nach einer bereits publizierten Methode von *Sukhanova et al.*^{17,23} durch eine Austauschreaktion umfunktionalisiert. Ziel dieser Experimente war die Beantwortung der Frage, inwieweit der Erfolg der Austauschreaktion von dem Grad der Oberflächenbedeckung mit TOPO/TOP-Molekülen abhängt, um so die Funktionalisierungsbedingungen zu optimieren. Wie schon in Kap. 5.1.2.2. diskutiert wurde, können die TOPO/TOP-Liganden durch eine schrittweise Aufreinigung der Partikel durch Ausfällen und Redispergieren sukzessive entfernt werden. Alternativ wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Verfahren entwickelt, bei dem die Halbleiter-Nanopartikel möglichst schonend, d. h. ohne Ligandenaustausch, in polare Lösungsmitteln überführt werden können. Dazu wurden die CdSe- und CdSe/ZnS-NP mit einer Polymer-Hülle beschichtet. Das Polymer für die Umhüllung wurde so gewählt, dass die Umsetzung mit den NP in einer Umgebung stattfinden kann, in der die TOPO/TOP-bedeckten NP stabil sind. Es wurde deshalb das Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingesetzt, das sich aufgrund seines amphiphilen Charakters, als geeigneter Stabilisator für unterschiedliche Nanopartikelsysteme bewährt hat (s. Kap. 5.2.2).^{162,212} Eine zweite Motivation für diese Art der Oberflächenmodifizierung war die Entwicklung einer neuen Methode zum Einbetten von multiplen Halbleiter-Nanopartikel in eine Silica-Matrix (s. Kap. 5.3). Eine Übersicht über die durchgeführten Oberflächenmodifikationen von CdSe- und CdSe/ZnS-Halbleiter-Nanopartikeln bietet Abb. 5.18. Bei den auf unterschiedliche Weise modifizierten Nanopartikeln wurden die optischen Eigenschaften, wie z. B. die Absorption und die Fluoreszenz vor und nach dem Umfunktionalisieren sowie die Stabilität der Partikel in unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln, untersucht. Darüber hinaus wurden die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der oberflächenmodifizierten Nanopartikel in flüssiger und fester Umgebung mit weicher Röntgenstrahlung charakterisiert (s. Kap. 5.5).

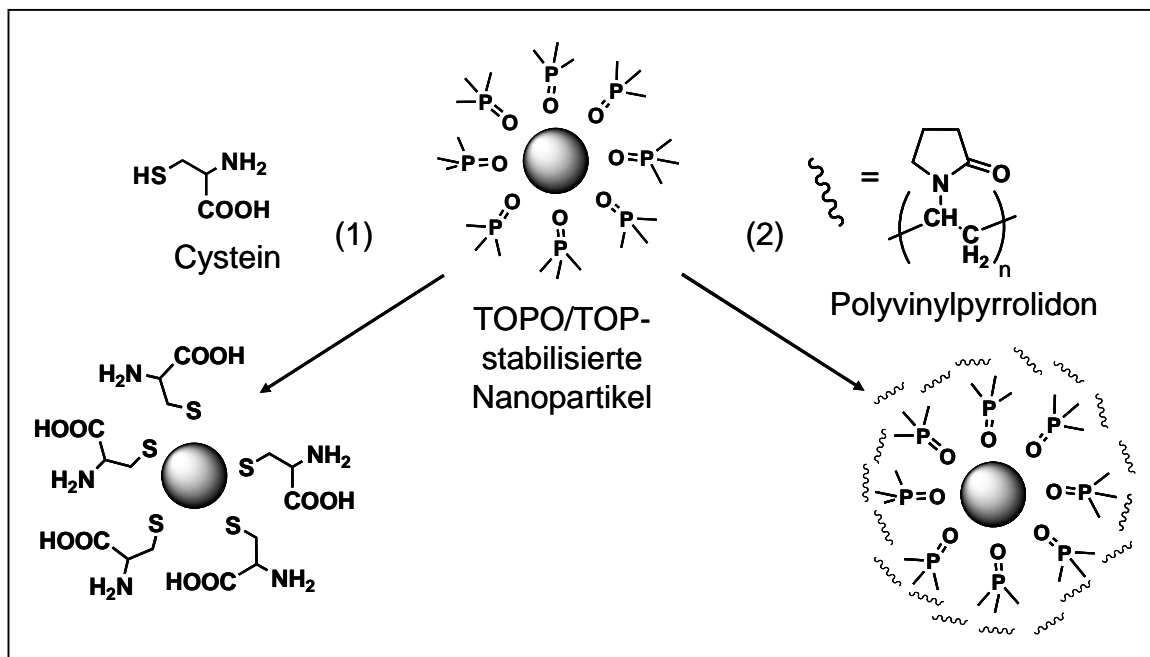


Abbildung 5.18: Schema für die Oberflächenmodifizierung von CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikeln: Austausch von TOPO und TOP (Zur Vereinfachung sind nur die TOPO-Liganden abgebildet) gegen den hydrophilen Ligand Cystein (1), Beschichtung der Nanopartikel mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) (2).

5.2.1 Cystein-stabilisierte CdSe- und CdSe/ZnS-Nanopartikel in wässriger Umgebung

Die nach den in Kap 4.3.1 beschriebenen Synthesen hergestellten CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale NP wurden mit Cystein umfunktionalisiert und so in eine wässrige Umgebung überführt (s. Kap.4.3.2.1).^{17,23} Dazu wurde zunächst zu den in Chloroform redispersierten TOPO/Top-stabilisierten Nanopartikeln eine methanolische Cystein-Lösung bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre zugetropft. Dies führt zu einer starken Änderung der Löslichkeit der NP, so dass diese ausfallen und der entstehende Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt werden können. Die umfunktionalisierten Nanopartikel wurden danach mehrfach mit Methanol gewaschen, um überschüssige Cystein-Moleküle zu entfernen, und schließlich unter Zugabe von Natronlauge durch Deprotonieren der Carboxylgruppe in Wasser überführt. Während der Austauschreaktion werden die TOPO- bzw. TOP-Moleküle, deren lange unpolare Alkylketten von der NP-Oberfläche

nach außen zeigen, durch die Cystein-Liganden ausgetauscht. Dabei wird das Schwefel-Atom der Mercaptogruppe durch eine kovalente Bindung an die Cd- oder Zn-Atome an der Partikeloberfläche gebunden.²¹³ Die polaren Amino- bzw. Carboxylgruppen zeigen in diesem Fall nach außen. Auf diese Weise wird eine Stabilisierung der NP in polarer Umgebung ermöglicht. Da sich die Löslicheigenschaften der Partikel während der Umsetzung stark ändern, lässt sich die Austauschreaktion analytisch einfach verfolgen.

Zur Untersuchung des Austauschprozesses in Abhängigkeit von der Partikelaufräumung wurden TOPO/TOP-stabilisierte CdSe-NP ($r = 1.5$ nm, Fluoreszenzquantenausbeute: 4%) und CdSe/ZnS-NP ($r = 2$ nm, Fluoreszenzquantenausbeute: 20%) nach dem ersten Aufreinigungsschritt oder nach dreifachem Aufreinigen (Details zum Aufreinigungsprozess durch wiederholtes Ausfällen und Redispergieren der Partikel sind in Kap 5.1.2.2 beschrieben) mit Cystein umgesetzt. Unmittelbar nach der Synthese der TOPO/TOP-stabilisierten Halbleiter-NP sind in der Reaktionsmischung neben den Partikeln im Wesentlichen noch zwei Substanzen vorhanden, TOPO und ein während der Quantenpunkt-Synthese entstehender Se-TOP-Komplex. Beide Stoffe sind im Unterschied zu den TOPO/TOP-stabilisierten NP in Methanol löslich. Somit können die Partikel durch Ausfällen mit Methanol von ihnen abgetrennt werden.¹⁷⁹ Es wurde im Folgenden davon ausgegangen, dass nach dem ersten Aufreinigungsschritt alle nicht umgesetzten Edukte und Nebenprodukte vollständig entfernt sind. Durch weitere Fällungs- und Redispergierschritte wird dann nur noch die Oberflächenbedeckung der NP mit TOPO- und TOP-Liganden weiter verringert, so dass auf diese Weise deren Einfluss auf die Ligandenaustauschreaktion mit Cystein untersucht werden kann.

Werden in der oben beschriebenen Reaktion im Mittel nur sieben Cystein-Moleküle pro nm^2 Quantenpunktoberfläche zugesetzt, so können einmal aufgereinigte CdSe-Kerne nicht in Wasser überführt werden. Wenn man davon ausgeht, dass ein Cd-Atom einen Platzbedarf von ca. 0.3 nm^2 hat²¹⁴ und jedes Cd-Atom durch ein TOPO- und jedes Se-Atom durch ein TOP- Molekül koordiniert sind, so ist in diesem Fall die Menge an zugesetzten Liganden im Verhältnis zur TOPO/TOP-Bedeckung ca. 1 : 1. Durch eine Verdoppelung der Konzentration an

hydrophilen Liganden gelang ebenfalls kein Transfer dieser NP in Wasser. Dagegen können die dreimal aufgereinigten CdSe-NP bereits durch die Zugabe von sieben Cystein-Molekülen pro nm^2 Quantenpunktoberfläche in Wasser überführt werden. Wie bereits in Kap 5.1.2.2 diskutiert wurde, können TOPO und TOP sukzessive durch die Aufreinigung der Partikel von der Oberfläche entfernt werden. Es müssen deshalb nach mehreren Reinigungsschritten weniger Liganden durch Cystein ausgetauscht werden, um eine ausreichende Hydrophilisierung der NP zu erhalten. Nach der Umfunktionalisierung wurde keine Verschiebung der Absorptions- und eine leichte Rotverschiebung des Emissionsmaximums um 3 nm beobachtet. Da die optischen Eigenschaften der CdSe-NP stark größenabhängig sind,⁴ ist eine unveränderte Lage der Absorptionsbande nach der Austauschreaktion ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Partikelgröße während der Oberflächenmodifikation unverändert bleibt.²⁷ Mögliche Gründe für die Rotverschiebung der Emissionbande werden weiter unten zusammen mit den Ergebnissen für CdSe/ZnS-NP diskutiert. Es wurde allerdings ein starker Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute nach der Überführung der CdSe-NP in Wasser (von 4% auf $< 1\%$) beobachtet. Eine mögliche Ursache für eine Abnahme der Quantenausbeute kann eine Schädigung der Partikeloberfläche durch den Ligandenaustausch selbst oder durch die Wechselwirkung mit Wasser und Sauerstoff sein. Die eigentliche Austauschreaktion erfolgt unter einer Schutzgas-Atmosphäre und wasserfreien Bedingungen, so dass in diesem Stadium der Reaktion eine Oxidation der Partikeloberfläche durch Sauerstoff oder Wechselwirkung mit Wasser ausgeschlossen werden kann. Nach dem Ligandenaustausch werden die NP in Wasser überführt. Bei einer ausreichenden Belegung mit Cystein sollten dann die NP vor direkter Wasser- und Sauerstoffeinwirkung geschützt sein. Aufgrund der Synthesebedingungen (s. oben) kann die Quantenausbeute nur vor der Umsetzung und dann anschließend erst nach dem Überführen der hydrophilisierten NP in Wasser bestimmt werden, so dass die Syntheseschritte, während derer eine starke Abnahme der Quantenausbeute erfolgt, bisher nicht genau bestimmt werden konnten. Die für eine erfolgreiche Umfunktionalisierung notwendige Partikelaufräumung durch mehrfaches Fällern und Redispergieren kann ebenfalls zur Bildung von neuen Oberflächendefekten bereits vor der eigentlichen Umsetzung führen (vgl. Kap. 5.1.2.2). Eine hohe TOPO/TOP-Belegung erschwert aber die Austauschreaktion, was die oben

dargestellten Beobachtungen bestätigen, so dass auf diesen Vorbereitungsschritt nicht verzichtet werden kann (s. auch unten). Nach der Umfunktionalisierung wird die Partikeloberfläche wahrscheinlich nur soweit mit wasserlöslichen Liganden bedeckt, dass eine Stabilisierung durch die repulsive Wechselwirkungen mit polaren Lösungsmittelmolekülen gewährleistet werden kann und ein Transfer in Wasser also gerade gelingt. Durch die hydrophilen Liganden können offensichtlich nicht alle Oberflächendefekte passiviert werden, so dass eine drastische Verschlechterung der Fluoreszenzeigenschaften beobachtet wird.^{46,55,215} Eine quantitative Bestimmung der Belegung der Partikeloberfläche mit wasserlöslichen Liganden wurde in Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Auch die einmal aufgereinigten CdSe/ZnS-Kern-Schale Nanopartikel konnten durch Umsetzung mit Cystein bei einem Liganden-zu-Oberfläche-Verhältnis von 10 Molekülen/nm² nicht in Wasser überführt werden. Eine Erhöhung der Menge an zugesetzten Liganden führte auch hier nicht zum erfolgreichen Transfer. Nach dem Aufreinigen gelang, wie bei den oben dargestellten Experimenten an den CdSe-Kernen, eine erfolgreiche Überführung der Partikel in Wasser. Ebenso wie bei den reinen CdSe-NP wurde auch bei den CdSe/ZnS-NP keine Verschiebung des Absorptionsmaximums beobachtet. Jedoch trat eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um 5 – 6 nm nach der Umfunktionalisierung auf. Die Breite der Emissionsbanden blieb konstant, was darauf hindeutet, dass der Ligandenaustausch keine Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung hatte. In Abb. 5.19 sind die Fluoreszenzspektren der Cystein-stabilisierten CdSe/ZnS-NP im Vergleich zu den TOPO/TOP-stabilisierten Kern-Schale-NP dargestellt. Eine Rotverschiebung der Emissionsbande von Halbleiternanopartikeln kann im Allgemeinen durch eine Zunahme des Partikelradius oder durch einen Energietransfer zwischen den Partikeln erklärt werden.^{4,110} Eine unveränderte Position des Absorptionsmaximums, sowie die Annahme, dass während einer Austauschreaktion eine Zunahme der Partikelgrößen ausgeschlossen werden kann, deuten darauf hin, dass die Verschiebung zu kleineren Energien aufgrund eines Energietransfers erfolgt. Vermutlich ist die Oberflächenbedeckung und somit die sterische Stabilisierung der Nanopartikel mit wasserlöslichen Liganden nicht ausreichend. Dies kann die Bildung von kleinen, losen Aggregaten verursachen.¹⁸² Kleine

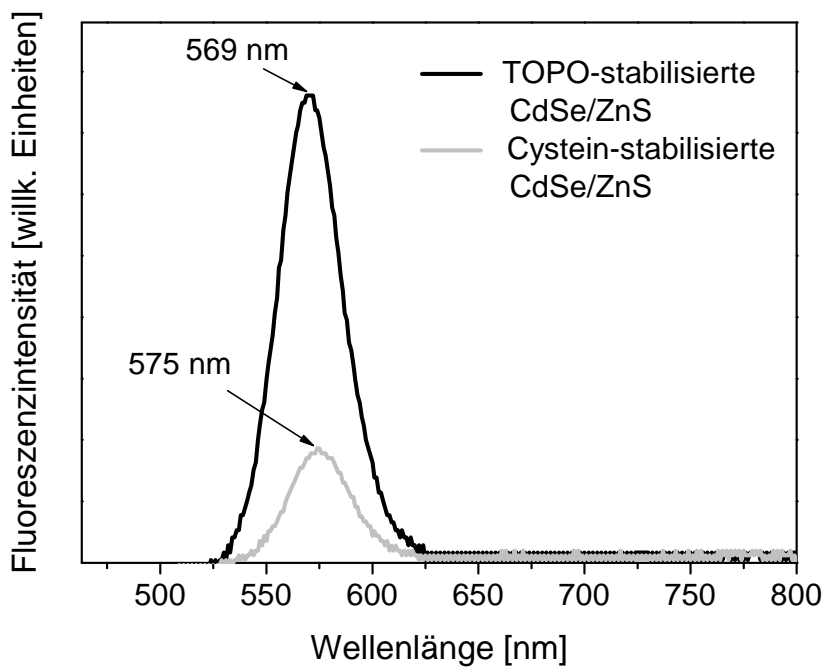


Abbildung 5.19: Fluoreszenzspektren von TOPO-stabilisierten CdSe/ZnS-NP ($r = 2 \pm 0.2$ nm) in Chloroform und CdSe/ZnS-NP nach dem Umfunktionalisieren mit Cystein in Wasser. Die Spektren sind auf gleiche optische Dichte (bei 458 nm) normiert.

Distanzen zwischen den Partikeln können den Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer von einem Quantenpunkt zu einem anderen begünstigen und zu Energieverlusten führen (s. Kap. 2.5.1). Die Oberflächenmodifizierung der Kern-Schale NP führte zu einer Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute: von 20% auf 4%. Dies entspricht einem Fluoreszenzabfall um 80%. *Sukhanova et al.*²³ berichteten über einen Fluoreszenzverlust von 27% bei der Umfunktionalisierung von CdSe/ZnS-NP mit Cystein. Die im Vergleich zu diesen Ergebnissen stärkere Abnahme der Fluoreszenz nach der Umfunktionalisierung, kann vermutlich dadurch erklärt werden, dass die TOPO-stabilisierten CdSe/ZnS-NP schon vor der Oberflächenmodifizierung eine niedrigere Fluoreszenzquantenausbeute hatten. Dies kann die Folge einer relativ hohen Anzahl an Defekten oder einer unvollständigen ZnS-Schale (s. Kap. 5.1.4 und 5.1.5) sein,^{74,195} so dass die CdSe-Kerne während der Oberflächenmodifizierung stärker Umgebungseinflüssen ausgesetzt sind.

Mittels konfokaler Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie wurden die hydrodynamischen Radien der Cystein-stabilisierten NP bestimmt. Die Messungen

erfolgten in Wasser. Daher konnten im Unterschied zu den TOPO/TOP-stabilisierten NP die Radien durch einen direkten Vergleich mit dem wasserlöslichen Farbstoff Rhodamin 6G, dessen Diffusionskoeffizient in Wasser bekannt ist, berechnet werden (s. Kap. 3.4.2).¹²⁶ Der hydrodynamische Radius der Cysteinestabilisierten CdSe/ZnS-NP wurde zu 6.2 ± 0.7 nm bestimmt. Auch hier kann, wie bei den TOPO/TOP-funktionalisierten NP, die starke Zunahme des hydrodynamischen Radius nicht alleine durch das Mitschleppen von Lösungsmittelmolekülen erklärt werden (vgl. Kap. 5.1.2.2). *Liedl et al.*¹⁸² untersuchten unterschiedlich stabilisierte CdSe/ZnS-NP mittels Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie. Dabei konnte beobachtet werden, dass Partikel, die mit wasserlöslichen Liganden, wie z. B. Mercaptopropionsäure, stabilisiert sind, deutlich größere Radien aufweisen als z. B. Silica- oder Polymer-beschichtete Partikel. Dies wurde von *Lidl et al.*¹⁸² dadurch erklärt, dass sich wahrscheinlich teilweise kleine Partikel-Aggregate bilden, die zu erhöhten Werten bei der Bestimmung des hydrodynamischen Radius führen.¹⁸² Damit ließen sich auch die Rotverschiebung des Emissions-maximums und der große hydrodynamischen Radius in den oben beschriebenen Messungen erklären.

Wässrige CdSe- und CdSe/ZnS-Partikeldispersionen können unter Normalbedingungen und Lichtausschluss ca. 3 – 4 Wochen gelagert werden, ohne dass eine signifikante Änderung der Partikeleigenschaften beobachtet wird. Allerdings tritt bei den hydrophilisierten CdSe/ZnS-NP nach ca. 4 Monaten Lagerungszeit eine Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute um ca. 50% ein. Die Positionen der Absorption- und Fluoreszenzmaxima genau wie die Breite der Banden bleiben dabei jedoch unverändert. Ein Fluoreszenzabfall ohne Änderung der Partikelgröße (durch Oxidation) deutet auf eine mit der Zeit abnehmende Oberflächenpassivierung und die Bildung von Oberflächendefekten hin.

5.2.2 PVP-beschichtete CdSe/ZnS-Nanopartikel

Eine alternative Möglichkeit zur Stabilisierung der Nanopartikel in verschiedenen Lösungsmitteln bietet das Beschichten der Partikeloberfläche mit dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP). Aufgrund ihres amphiphilen, nichtionischen Charakters

können PVP-Makromoleküle auf einer ganzen Reihe unterschiedlicher Materialien wie z. B. Metallen (Gold, Silber und Eisen)¹⁶² oder metallischen Oxiden (Kaolinit, Titandioxid, Eisenoxid oder Aluminiumoxid)²¹² adsorbiert werden. Weiterhin führt das Beschichten kolloidalen Partikel zur deren Stabilisierung in wässrigen und organischen Lösungsmitteln. Diese erfolgt durch die Adsorption der Makromoleküle auf die Partikeloberfläche.^{216,217} Während apolare Methin- bzw. Methylene-Gruppen für die Adsorption des Polymers an der hydrophoben Partikeloberfläche sorgen, ermöglichen die stark polaren Amid-Gruppen innerhalb des Pyrrolidon-Rings die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Ethanol (s. Abb. 5.20).²¹⁸

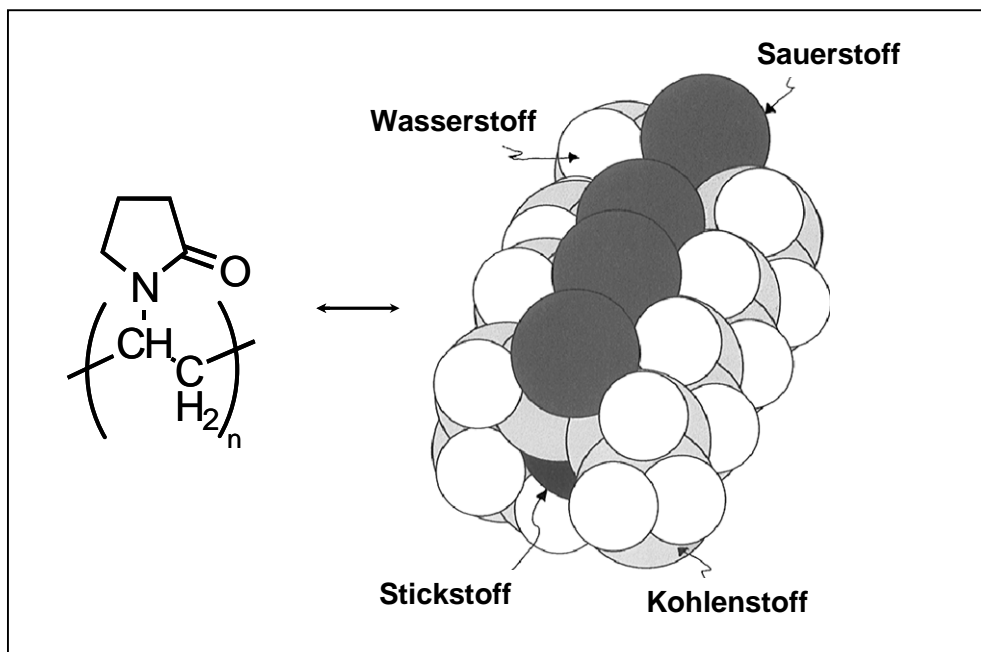


Abbildung 5.20: Struktur von Polyvinylpyrrolidon (PVP).²¹⁸

Das Ziel war es daher, die Halbleiter-NP mit PVP zu beschichten, um die CdSe- und CdSe/ZnS-NP in polare Lösungsmittel überführen zu können. Dazu wurden die CdSe- und CdSe/ZnS-NP mit Polyvinylpyrrolidon der Molmasse 10 kg/mol (PVP-10) und 40 kg/mol (PVP-40) beschichtet. PVP-40 wurde eingesetzt um den interpartikulären Abstand der NP auf den Multikern-Partikeln zu vergrößern (s. Kap. 5.3), ansonsten verhalten sich die mit PVP unterschiedlicher Molmasse funktionalisierten Partikel ähnlich. Im Folgenden werden deshalb zunächst nur die Eigenschaften der mit PVP-10 beschichteten Partikeln diskutiert. Die TOPO/TOP-stabilisierten CdSe und CdSe/ZnS-NP wurden zweimal aufgereinigt, in Chloroform

redispersiert und anschließend mit einer butanolischen PVP-10-Lösung versetzt. Die Dispersion wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Nach der Beschichtung blieben die optischen Eigenschaften der Partikel unverändert. Es wurde keine Änderung der Fluoreszenzquantenausbeute bzw. Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima beobachtet.

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen der PVP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP zeigten nach der Reinigung der Partikel durch Zentrifugieren bei 43.000 g und anschließendem Redispersieren in Chloroform die Anwesenheit von TOPO und PVP (s. Abb. 5.21).

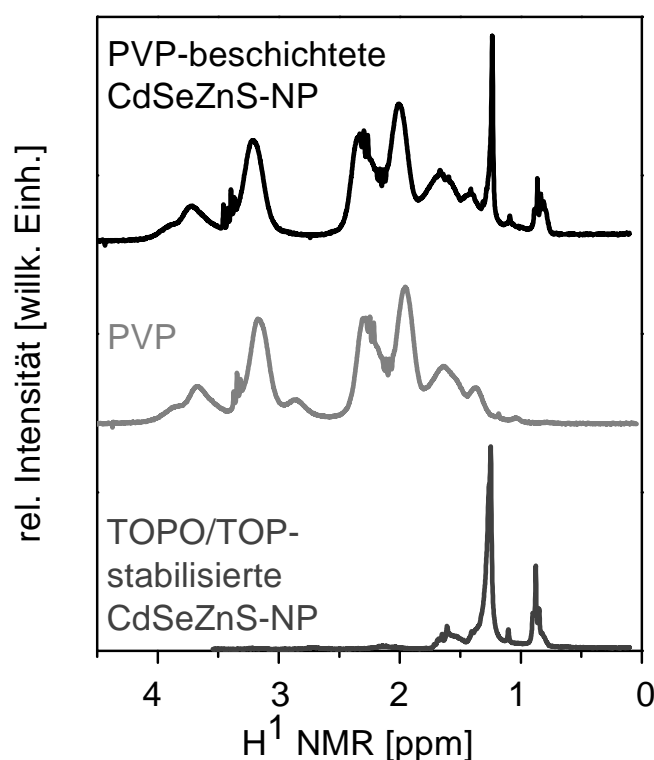


Abbildung 5.21: ^1H -NMR-Spektren der TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP, des reinen PVP-10 und der PVP-beschichteten CdSe/ZnS-NP in CDCl_3 .

Dies beweist, dass auch nach dem Adsorptionsschritt beide Verbindungen auf den Nanopartikeln vorhanden sind. Da die TOPO-Signale durch die Koordination zur Partikeloberfläche ziemlich breit sind, werden vermutlich die TOP-Maxima, die bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung auftreten, überlagert. Durch das Ausschütteln der Partikeldispersion mit Wasser kann das PVP von der Partikeloberfläche leicht wieder entfernt werden. Es werden dabei die ursprünglichen

TOPO/TOP-funktionalisierten Halbleiternanopartikel zurückgewonnen. Diese Ergebnisse zeigen, dass kein Ligandenaustausch stattgefunden hat. PVP ist offenbar nur reversibel an der Oberfläche der Nanopartikel adsorbiert. Vermutlich bilden die langkettigen PVP-Moleküle ein loses Netzwerk um die TOPO/TOP-funktionalisierten Partikel. Dadurch werden die NP zum einen sterisch abgeschirmt und zum anderen im verwendeten Lösungsmittel stabilisiert, so dass eine Aggregation der Partikel vermieden werden kann. Die Oberfläche der Nanopartikel wird dabei wahrscheinlich nicht beeinflusst. Wie später gezeigt wird (s. Kap. 5.3), ist eine Reaktion der PVP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP mit Aminogruppen auf Silicakolloiden durch die Polymerschicht hindurch noch möglich. Da PVP in vielen Lösungsmitteln löslich ist, kann die oben dargestellte Beschichtung der Nanopartikel auch in Chloroform erfolgen. Die PVP-stabilisierten NP lassen sich danach in Ethanol überführen und können ebenso bei der Herstellung von Multikernpartikel eingesetzt werden (s. Kap. 5.3).

5.2.3 Zusammenfassung

Die Eigenschaften der CdSe- und CdSe/ZnS-Kern-Schale-NP in polaren Lösungsmitteln wurden am Beispiel von Cystein-stabilisierten Quantenpunkten untersucht. Durch eine Umfunktionalisierungsreaktion konnten TOPO- bzw. TOP-Moleküle auf der Oberfläche der Nanopartikel gegen den wasserlöslichen Liganden Cystein ausgetauscht werden. Allerdings wird dabei eine starke Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet. Die Senkung der Fluoreszenzintensität findet offensichtlich aufgrund einer unzureichenden Oberflächenpassivierung mit hydrophilen Liganden statt. Dies führt auch zur Bildung von kleinen Aggregaten in wässriger Partikeldispersion, wie Experimente mittels konfokaler Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie belegen. Trotz des Fluoreszenzverlusts sind die mit Cystein-stabilisierten CdSe/ZnS-NP in wässriger Umgebung über längere Zeit stabil. Als Alternative zum Ligandenaustausch wurde eine Methode zur Beschichtung der Halbleiter-Nanopartikel mit dem Polymer Polyvinylpyrrolidon entwickelt. Dadurch konnten die Nanopartikel ohne Verlust ihrer Fluoreszenzeigenschaften in unterschiedliche Lösungsmittel überführt werden. Ein Nachteil dieser Oberflächenmodifizierung liegt jedoch darin, dass die PVP-stabilisierten NP

in wässrigen Lösungen nicht stabil sind und somit nur in anderen polaren Lösungsmitteln wie z. B. Ethanol oder Butanol für weitere Anwendungen eingesetzt werden können.

5.3 Synthese und Charakterisierung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloiden (Multikernpartikel)

Aufgrund ihrer einzigartigen, größenabhängigen optischen und elektronischen Eigenschaften sind Halbleiter-Nanopartikel von wachsendem Interesse, sowohl für die Grundlagenforschung als auch für zahlreiche Anwendungen, z. B. als Biomarker^{219,220} oder Diffusionssonden^{9,10} in optischen Messverfahren. Für viele solche Anwendungen ist es erforderlich, dass die Partikel in ein bestimmtes Medium unter Erhalt ihrer Eigenschaften überführt werden können, wie z. B. in wässrige Systeme für Anwendungen in den Lebenswissenschaften. Zudem sind Halbleiter-Nanopartikel nicht oxidationsstabil und daher cytotoxisch.⁷³ Ein Einsatz *in vivo* ist daher kaum möglich. Deshalb wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um NP in eine schützende Matrix einzubauen. Hauptsächlich wurde versucht, die NP während eines Aggregationsprozesses, z. B. bei einem Sol-Gel-Verfahren⁸⁹ oder bei der Micellenbildung⁹⁰ in eine Silica-Matrix einzubetten. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist es, dass die Abstände zwischen den einzelnen eingebetteten NP nur sehr schwer kontrolliert werden können. Ein weiteres Problem stellt die relativ hohe Polydispersität der erhaltenen Multikernpartikel dar. Einen eleganteren Zugang zu monodispersen Proben liefert eine Methode, bei der NP auf die Oberfläche vorgegebener möglichst monodisperser kolloidaler Silica-kugeln adsorbiert werden.^{28,221,222} Allerdings erfordern solche Synthesen eine Änderung der Oberflächenfunktionalisierung der Nanopartikel durch Ligandenaustausch, da die Umsetzung mit den Silica-Kolloiden nur in polaren Lösemitteln erfolgen kann. Solche Reaktionen an der Oberfläche der NP haben in bisher publizierten Synthesen oft zu einer drastischen Verschlechterung der optischen Eigenschaften der NP geführt. Zudem sind solche Synthesen häufig nur schlecht reproduzierbar, da der Austausch der stabilisierenden Liganden sehr stark von der Oberflächenstruktur der Partikel abhängt. Zudem können diese Synthese-

methoden nicht immer einfach mit dem gleichen Erfolg von einem System auf das andere übertragen werden (s. Kap. 5.2).

Im Folgenden wird eine Methode beschrieben, durch die Halbleiter-NP kontrolliert in Silica-Kolloide eingebettet werden können. Die Motivation dafür war die Idee, die Halbleiter-NP in unterschiedliche Lösungsmittel überführen zu können, ohne einen Austausch der Oberflächenliganden durchführen zu müssen. Auch sollte die Stabilität der Nanopartikel gegenüber UV-Licht und Sauerstoff erhöht werden, um biologischen Anforderungen gerecht zu werden.

5.3.1 Gezielte Einbettung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloide

Eine Übersicht über das neu entwickelte Syntheseverfahren zur Einbettung von Halbleiter-Nanopartikeln in Silica-Kolloide bietet Abb. 5.22.

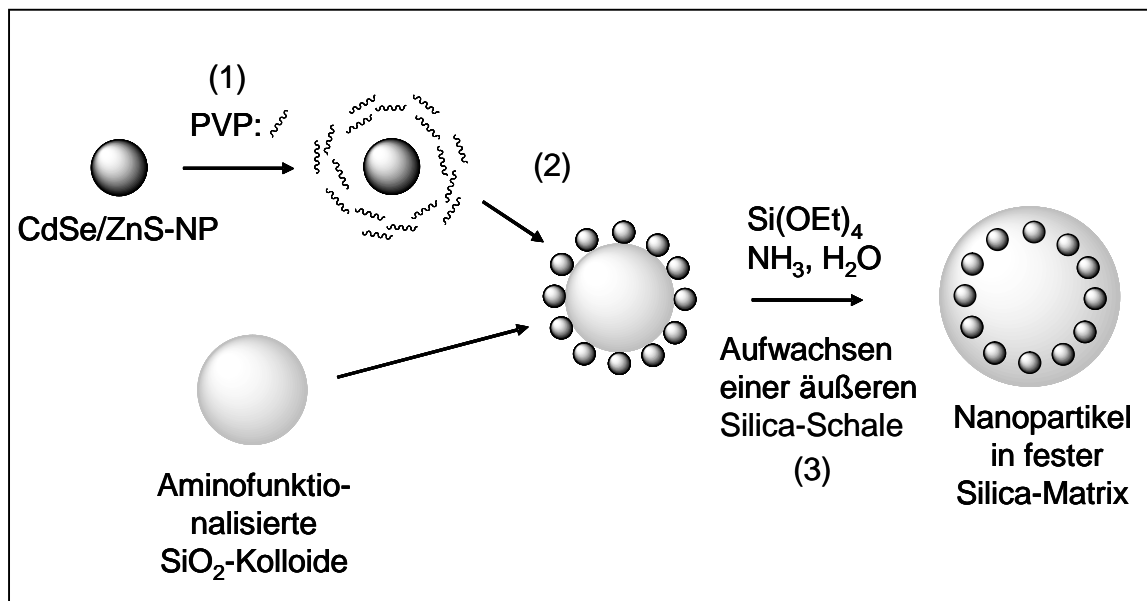


Abbildung 5.22: Syntheschema für das kontrollierte Einbetten von multiplen Nanopartikeln in Silica-Kolloide: im ersten Schritt werden NP mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet (1). Nach dem Transfer in ein alkoholisches Medium (Ethanol oder Butanol) werden die NP auf die aminofunktionalisierten Silica-Kolloide adsorbiert (2). Im letzten Schritt werden die NP-dotierten Kolloide mit einer Silica-Schale einstellbarer Dicke beschichtet (3).

Als Halbleiter-Nanopartikel wurden PVP-beschichtete CdSe/ZnS-NP mit einem Radius von 1.8 nm und einer Fluoreszenzquantenausbeute von 21% eingesetzt. Nach einer Stabilisierung der Partikel mit PVP-10 konnte, wie TEM-Aufnahmen zeigen, eine gleichmäßige Adsorption der NP auf die Oberfläche Amino-propyltrimethoxysilan-funktionalisierten (APS) Silica-Kolloide erreicht werden (s. Abb. 5.23a). Es wurden Silicapartikel mit einem Radius von 35 nm und einer Polydispersität von 1.8% wie unter Kapitel 4.3.3.1 beschrieben, synthetisiert und nach Ref. 165 mit APS funktionalisiert. Das APS bindet dabei mit der Trimethoxysilan-Gruppe so an die Silica-Kolloid, dass die Aminogruppen nach außen zeigen. Die PVP-beschichteten CdSe/ZnS-NP können sich nun an die aminofunktionalisierte Oberfläche der Silicapartikel anlagern. $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigen, dass keine Reaktion zwischen APS und PVP stattfindet. Vermutlich koordinieren die Aminogruppen direkt an die Halbleiter-Partikel-Oberfläche. Dabei nimmt das Polymer an der Reaktion nicht teil und trägt nur zur Stabilisierung der Partikel im Reaktionsmedium bei. Die PVP-beschichteten CdSe/ZnS-Partikel sind gleichmäßig auf der Oberfläche der Silica-Kolloide verteilt (s. Abb. 5.23a).

Neben kleinen Silica-Kolloiden aus der Mikroemulsion-Synthese (siehe Kap. 4.3.3) wurden auch größere Kolloide ($r = 192 \text{ nm}$) mit Hilfe der

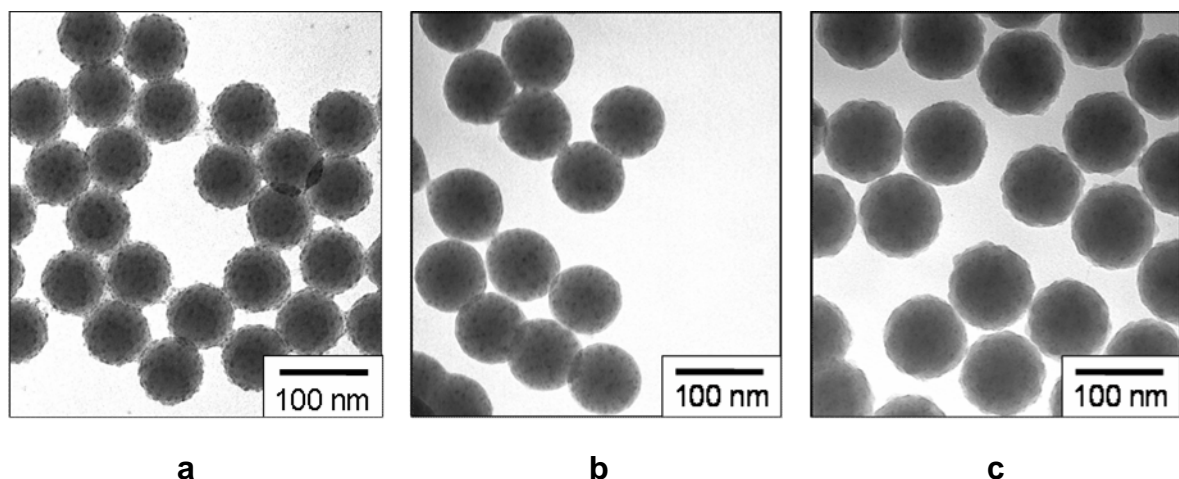


Abbildung 5.23: TEM-Aufnahmen der Nanopartikel-funktionalisierten Kolloide nach den einzelnen Synthese-Schritten: Silica-Kolloide mit $r = 35 \text{ nm}$ auf deren Oberfläche PVP-beschichteten CdSe/ZnS-NP mit $r = 1.6 \text{ nm}$ adsorbiert wurden (a); Partikel der gleichen Probe nach dem Aufwachsen einer 4 nm dicken Silica-Schale nach Stöber¹⁶³ (b) und Multikernpartikel mit einem Radius von 49 nm, die durch weiteres Wachstum der Silica-Schale, erhalten wurden (c).

oben beschriebenen Methode mit CdSe/ZnS-NP dotiert. Die Anzahl der adsorbierten CdSe/ZnS-NP wurde mittels UV-VIS-Spektroskopie⁶⁴ ermittelt und beträgt 240 ± 60 Halbleiter-NP je Kolloid bei den kleinen Silicapartikeln ($r = 35$ nm) und 16000 ± 300 NP je Kolloid bei den großen Silicapartikeln ($r = 192$ nm) (s. Kap. 5.3.2). Als maximal erreichbarer Bedeckungsgrad wurde bei einem Silicapartikelradius von 35 nm 1500 ± 380 NP je Kolloid und bei $r = 192$ nm 53000 ± 10000 NP je Kolloid berechnet. Obwohl die in der Synthese eingesetzte Menge an NP sogar so berechnet wurde, dass die Silicakugeln theoretisch mit 2.5 Monolagen an CdSe/ZnS-NP bedeckt werden, wurde tatsächlich nur eine 16 – 30%-ige Oberflächenbedeckung erreicht. Eine höhere Bedeckungsdichte kann vermutlich aufgrund der repulsiven *Coulomb*-Wechselwirkungen zwischen den geladenen NP nicht erreicht werden.²²³ Weiterhin kann der Bedeckungsgrad über die PVP-Kettenlänge gesteuert werden. Abb. 5.24 zeigt exemplarische TEM-Aufnahmen von CdSe/ZnS-Silica-Systemen direkt nach der Adsorption der PVP-funktionalisierten NP. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von PVP mit einer größeren Molmasse (40 kg/mol) und somit auch längeren

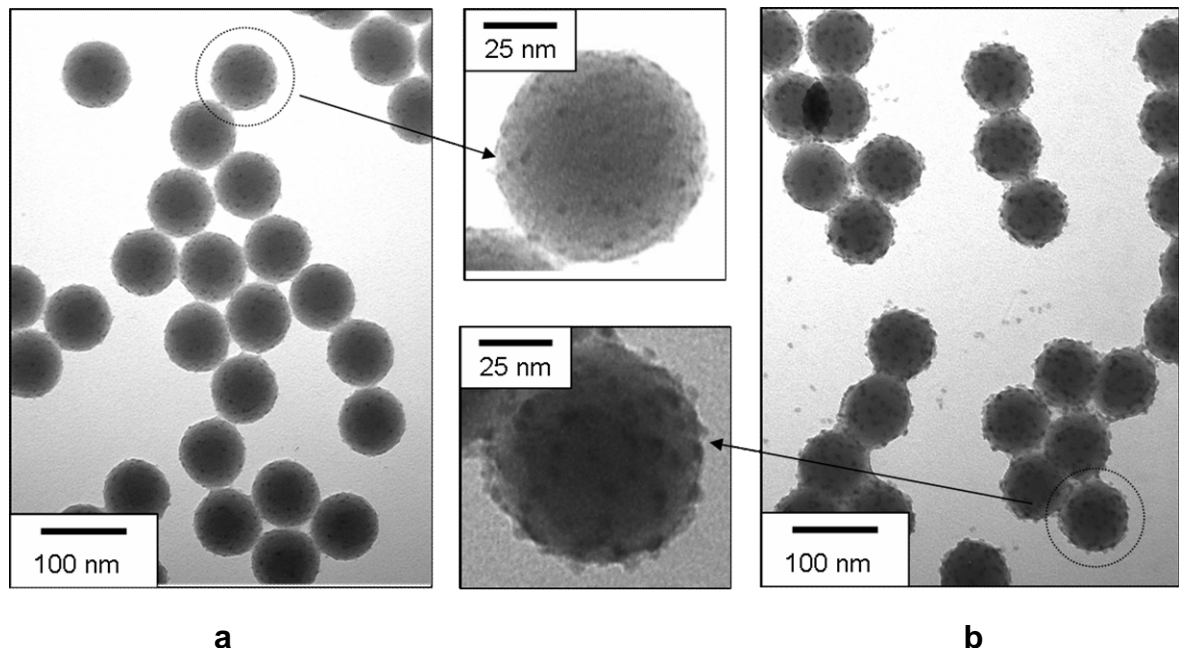


Abbildung 5.24: TEM-Aufnahmen von Silica-Kolloiden ($r = 35$ nm) auf die CdSe/ZnS-NP adsorbiert wurden, die mit zuvor mit PVP unterschiedlicher Molmasse funktionalisiert wurden. Die NP-funktionalisierte Kolloide wiesen einen höheren mittleren Bedeckungsgrad auf, wenn bei der vorangehenden Beschichtung der CdSe/ZnS-NP PVP-10 (b) anstatt PVP-40 (a) verwendet wurde.

Molekülketten (PVP-40) ein größerer mittlerer Abstand (ca. 16 nm) zwischen den einzelnen CdSe/ZnS-NP auf den Silica-Kolloiden erreicht werden kann. Eine andere Möglichkeit zur Verringerung der Bedeckungsdichte ist die gezielte Einstellung des Nanopartikel/Silicakolloid-Oberflächen-Verhältnisses während der Synthese. Dies wurde am Beispiel von Gold-NP gezeigt, die in gleicher Weise mit PVP funktionalisiert und an der Oberfläche von aminofunktionalisierten Silica-Kolloide adsorbiert wurden.²⁹ Durch die Herabsetzung der NP-Konzentration in der Reaktionsmischung kann eine niedrigere Oberflächenbedeckung eingestellt werden.

Im Anschluss an die Adsorption der CdSe/ZnS-NP wurde dann mittels einer modifizierten *Stöber*-Synthese um die CdSe/ZnS-funktionalisierten Silica-Kolloide eine äußere Silica-Schale aufgebaut (s. Abb. 5.23b). Die Schalendicke kann durch die Menge des eingesetzten Tetraethoxysilans kontrolliert werden. Nach dem ersten Synthese-Schritt betrug die Schalendicke 4 ± 0.5 nm. Durch den weiteren Aufbau der Silica-Schale konnte eine Schichtdicke von 14 ± 1 nm für kleine (s. Abb. 5.23c) und 8 ± 1 nm für die großen Kolloide erreicht werden. Die resultierenden Multikernpartikel haben entsprechend einen Radius von 49 nm und 200 nm und eine Polydispersität von 2% bzw. 3%. Das Aggregieren einzelner Kolloide während des Aufwachsens der Silica-Schale konnte durch das Arbeiten unter stark verdünnten Bedingungen (Kolloid-Konzentration in der Lösung: 0.5 g/l) und ein schrittweise erfolgreiches Schalen-Wachstum vermieden werden. Die resultierenden Kolloide konnten in unterschiedlichen Lösungsmitteln redispergiert werden (Ethanol, Wasser, PBS) und bleiben unter Normalbedingungen über mehrere Monate stabil. Die optischen Eigenschaften blieben in diesem Zeitraum auch erhalten. Ursache für die hohe Stabilität ist vermutlich die geringe Durchlässigkeit der äußeren Silica-Schale für Sauerstoffmoleküle (s. auch Kap. 5.4 und Kap. 5.6).

Die auf diese Weise synthetisierten Kolloide haben eine einheitliche sphärische Form. Da die als Kern verwendeten kolloidalen Silicakugeln eine niedrige Polydispersität haben (2 – 4%), wurden Multikernpartikeln mit einer geringen Größenverteilung erhalten. Das Wachstum einer Silica-Schicht wird durch die Konzentrationen von Ammoniak, Tetraethoxysilan und Wasser in dem Reaktions-

gemisch beeinflusst.¹⁶³ Wasser katalysiert die TES-Hydrolyse und erhöht damit die Keimbildungsgeschwindigkeit von SiO_2 . Durch geringe Wassermengen wird die Übersättigung an TES vermindert und zudem das Wachstum der Silica-Schale gegenüber der Bildung von neuen Silica-Keimen gefördert. Das Arbeiten mit niedrigen Konzentrationen an Ammoniak und TES trägt auch zur Bildung von nahezu monodispersen Proben bei.²²⁴ Weiterhin konnte die Polydispersität der Probe durch ein schrittweise erfolgreiches Schalen-Wachstum reduziert werden.²²⁵ Durch sukzessives Beschichten der Kolloide mit einer Silica-Schale sinkt die Polydispersität der Partikel proportional zu r^{-1} ab, da das Schalenwachstum auf einer molekularen Ebene erfolgt, r ist der Radius der Kolloide.^{224,226} So wiesen die kleinen Multikernpartikel (s. oben) nach dem Wachstum der ersten Schale von 4 nm Dicke eine Polydispersität von 4.1% auf. Das weitere Wachstum der Schale auf 14 nm Dicke führte zur Senkung der Polydispersität auf 2.3 %. Aus diesem Grund konnten die auf diese Weise synthetisierten Multikernpartikel zu dreidimensionalen, hoch geordneten Strukturen, wie sie für niedrig polydisperse ($< 8\%$) Silica-Kolloide bekannt sind,^{227,228} kristallisiert werden. Abb. 5.25 zeigt die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines Kolloidkristalls aus mit CdSe/ZnS-NP dotierten Silica-Kolloiden ($r = 200 \text{ nm}$), der durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen (engl.: *controlled vertical drying*)¹⁷² einer ethanolischen Partikeldispersion auf einem Objektträger aus Glas präpariert wurde.

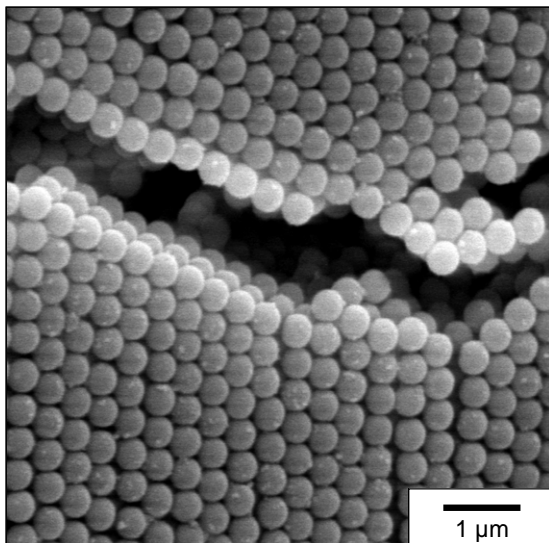


Abbildung 5.25: REM-Aufnahme eines Kolloidkristalls aus mit CdSe/ZnS-NP ($r = 1.8 \text{ nm}$) dotierten Silica-Kolloiden ($r = 200 \text{ nm}$), der durch kontrolliertes vertikales Eintrocknen einer Kolloid-Dispersion erhalten wurde.

Durch ein langsames Verdampfen der Lösungsmittel und zusätzlich wirkende Kapillar-Kräfte können sich sphärische Partikel auf einem glatten Substrat (Glas, Silizium) zu einem Kristall anordnen. Dabei muss der Probenträger vertikal in die Partikeldispersion eingetaucht werden. Die Anzahl der Schichten im Kristall kann durch die Konzentration der Partikel in der Dispersion eingestellt werden (s. Kap. 4.4.9).

5.3.2 Optische und elektronische Eigenschaften von Multikernpartikeln

Die optischen Eigenschaften der Halbleiter-Nanopartikel vor und nach dem Einbau in die Silicakolloide wurden mittels Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. Die Spektren der mit Halbleiter-NP dotierten Silica-Kolloide wurden in einem Ethanol/DMSO-Lösungsmittelgemisch (1:3.13) gemessen, das den gleichen Brechungsindex wie Siliziumdioxid hat ($n_D = 1.45$ bei 25°C), um Lichtstreuung an den Matrixpartikeln zu eliminieren. Abb. 5.26 zeigt die UV-VIS- und Fluoreszenzspektren der TOPO-stabilisierten CdSe/ZnS-NP vor und nach dem Einbetten in die Silica-Matrix.

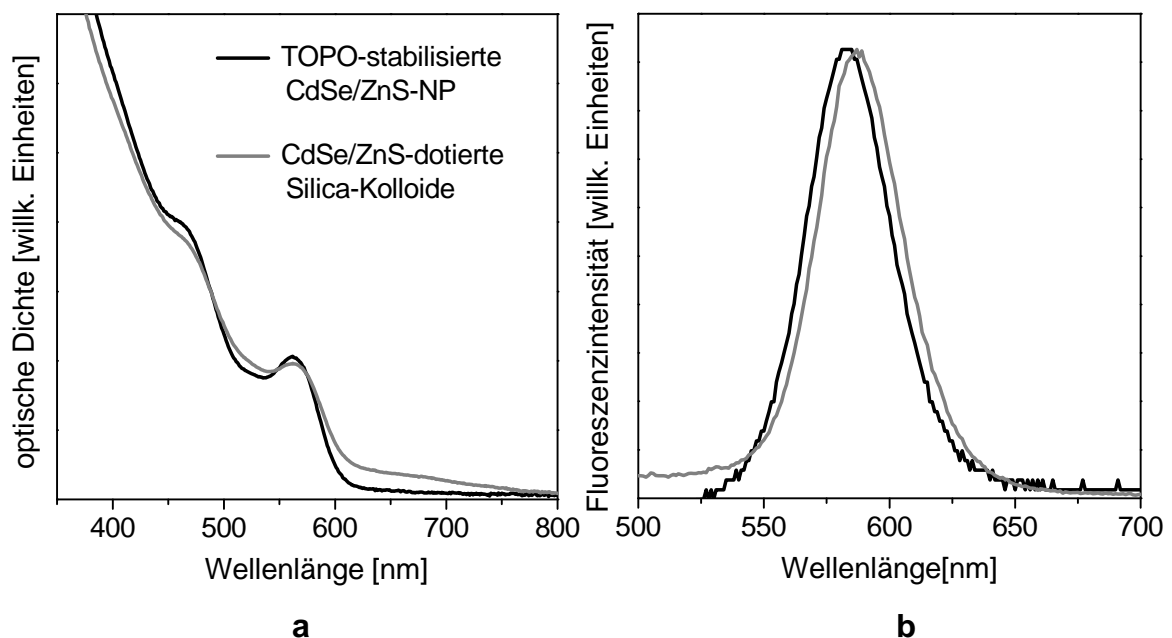


Abbildung 5.26: UV-VIS- (a) und Fluoreszenzspektren (b) von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe/ZnS-NP ($r = 1.6$ nm) in Chloroform und CdSe/ZnS-NP nach dem Einbetten in Silica-Kolloide ($r = 40$ nm) in einem Ethanol/DMSO-Gemisch ($n_D = 1.45$).

Man beobachtet keine Veränderung des Absorptionsverhaltens der Halbleiter-NP während der Synthese der Multikernpartikel. Insbesondere das Absorptionsmaximum bei 562 nm, das dem $1S_e \rightarrow 1S_{3/2}$ -Übergang entspricht, bleibt unverändert, deshalb kann auch durch Bestimmen der optischen Dichte bei dieser Wellenlänge die Konzentration der CdSe/ZnS-NP pro Silica-Kolloid ermittelt werden,⁴⁶ unter der Annahme, dass Silica durch die Einstellung des Brechungsindex die Intensität der Banden nicht beeinflusst (s. Kap 5.3.1). Bei vergleichbaren Literatursynthesen, die jedoch im Unterschied zu dem hier beschriebenen Verfahren einen Ligandenaustausch erfordern, wurde bei dem Einbetten der Halbleiter-NP in Silicakolloide eine starke Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen beobachtet.^{27,28} Diese Beobachtung lässt sich wie folgt erklären: Ein Austausch von den stabilisierenden Liganden bzw. die Bildung einer Silica-Schicht führt zur Oxidation der Partikeloberfläche der Halbleiter-NP²⁷ und folglich zur Reduktion der Partikelgröße. Im Vergleich dazu bietet die oben beschriebene Methode, bei der kein Ligandenaustausch erforderlich ist und die NP zusätzlich durch eine Polymerschicht geschützt werden, eine Möglichkeit, NP schonend in die Silica-Matrix einbetten zu können.

Im Falle der Fluoreszenzspektren führt erst das Aufwachsen einer Silica-Schale zu einer leichten Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums von 581 nm nach 587 nm. In bis jetzt publizierten Daten wird eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zu kleineren Energien als Folge eines Energietransfers (Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers, FRET) zwischen einzelnen Halbleiter-Nanopartikeln erklärt (s. Kap. 2.5.1). *Kang et al.*²²⁹ haben eine Verschiebung des Emissionsmaximums bei der Adsorption der CdSe/ZnS-NP auf der Oberfläche von Silica-Kolloiden beobachtet. Bei diesem System wurde der Abstand zwischen den NP nur durch die Variation der CdSe/ZnS-NP-Konzentration eingestellt. Dabei trat eine Rotverschiebung erst bei einer Erhöhung der Anzahl der adsorbierten Quantenpunkte auf. Da es sich dabei nur um qualitative Untersuchungen handelte, fehlen präzise Angaben zum Partikelabstand. *Grooker et al.*¹¹⁰ berichteten von FRET zwischen dicht gepackten CdSe-NP unterschiedlicher Größe (Polydispersität > 50%) auf einer Glasoberfläche. Der Abstand zwischen den Partikelzentren war dabei 5.4 – 6.2 nm. Der mittlere Abstand zwischen den Quantenpunktzentren der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Multikern-

partikeln liegt bei 6.7 ± 1.7 nm, d. h. in etwa in dem Bereich, in dem *Grooker et al.*¹¹⁰ FRET beobachten, allerdings tritt die Rotverschiebung erst bei der Beschichtung der Kolloide mit Silica auf, während nach der Adsorption der CdSe-NP auf der Oberfläche das Emissionsmaximum unverändert blieb. Der genaue Abstand zwischen den NP nach der Beschichtung mit einer äußeren Silica-Schale konnte aus den TEM-Aufnahmen nicht bestimmt werden. Es war aber keine Aggregatbildung bzw. große Änderung der interpartikularen Abstände im Vergleich zu dem unbeschichteten System zu sehen. Diese Beobachtungen deuten eher auf eine andere Ursache als FRET für die Rotverschiebung hin. Zudem lag die Polydispersität der untersuchten Quantenpunkten nur bei 5 – 10% (s. Kap 5.1.2.), also deutlich niedriger als bei dem von *Grooker et al.*¹¹⁰ untersuchten System (s. oben). Die geringere Polydispersität der NP führt zu einer schlechteren Überlappung der spektralen Übergänge benachbarter Quantenpunkte und somit zu einer deutlich niedrigeren Wahrscheinlichkeit eines Förster-Energietransfers (s. Kap. 2.5.1). Die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums zur kleineren Energien kann in dem beschriebenen Fall vermutlich durch eine Wechselwirkung mit der Silica-Matrix erklärt werden. Die Halbwertsbreite bleibt während aller Synthese-Schritte konstant. Dies deutet darauf hin, dass sich die Polydispersität der Partikel dabei nicht ändert. Während die Beschichtung der CdSe/ZnS-NP mit dem Polymer keinen Einfluss auf die Fluoreszenzquantenausbeute hat, führt deren Adsorption auf die aminofunktionalisierte Oberfläche der Silica-Kolloide zur Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute von 19% auf 10%. Das darauf folgende Aufwachsen der Silica-Schale hat eine Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute auf ca. 1% zur Folge. Da keine Reaktion zwischen dem PVP und Aminogruppen stattfindet (s. oben), binden diese vermutlich direkt an die Oberflächenatome der Halbleiter-NP. Weiterhin können durch die Anwesenheit von Ammoniak und Wasser-Resten während der *Stöber*-Synthese zusätzlich Oberflächendefekte eingebaut werden. Infolgedessen sinkt die Fluoreszenzquantenausbeute. Wenn nach dem Aufbau einer ersten dünnen Silica-Schicht (> 4 nm) weiteres Silica aufgetragen wird, bleibt die Fluoreszenzquantenausbeute konstant. Trotz der relativ niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute zeigen die Multikernpartikel eine relativ starke Fluoreszenzintensität pro Silica-Kolloid. Abb. 5.27 zeigt einzelne fluoreszierende

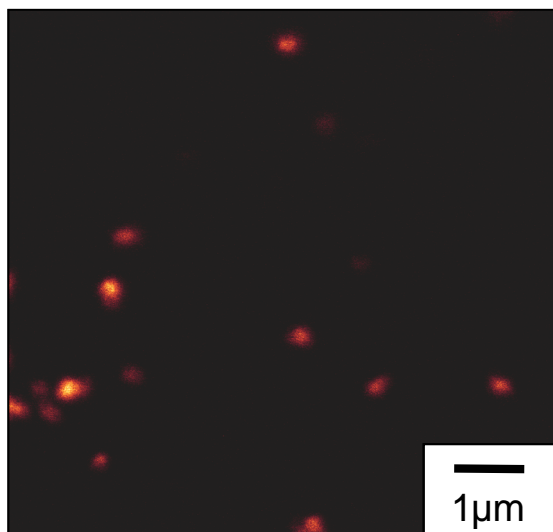


Abbildung 5.27: CLSM-Aufnahme (Fluoreszenzmodus, Anregungswellenlänge 488 nm) von Multikernpartikeln ($r = 40$ nm).

Multikernpartikel, die mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) aufgenommen wurden. Im Vergleich zu Silica-Kolloiden, die mit organischen Farbstoffen wie Rhodamin²³⁰ oder Fluoreszein¹⁶⁷ dotiert wurden, zeigen QP-Multikernpartikel eine deutlich höhere Photostabilität (s. Kap. 5.6). Zum Beispiel

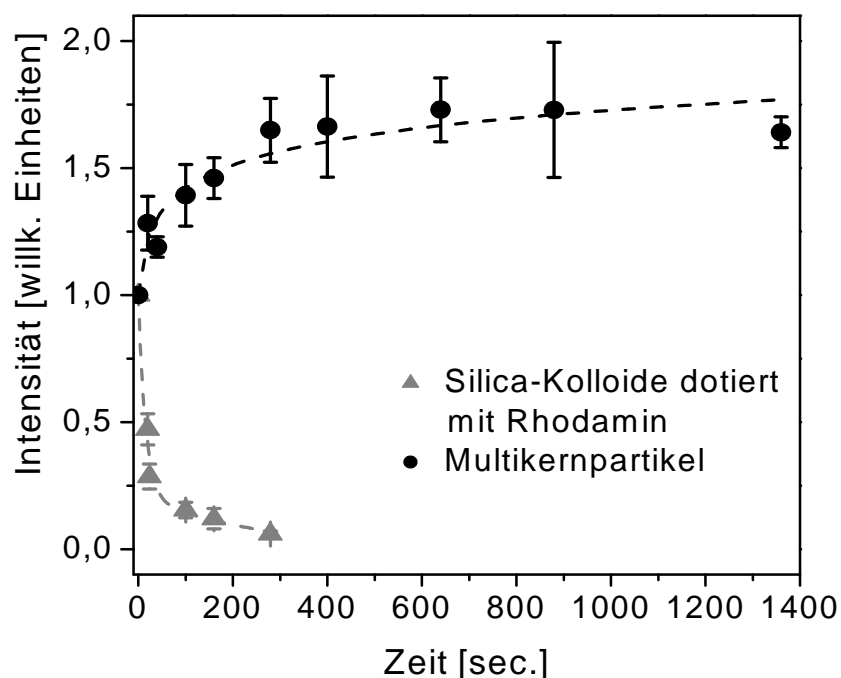


Abbildung 5.28: Änderung der Fluoreszenzintensität von Multikernpartikeln im Vergleich zu Rhodamin-dotierten Silica-Kolloiden beim Bestrahlen der Probe mit einer Hg-Lampe (50 W, Anregungswellenlänge 546 nm). Details zur Durchführung und Auswertung der Messung finden sich in Ref. 231.

wurde beim 30-minütigen Beleuchten einzelner Multikernpartikel in Immersionsöl mit einer Hg-Lampe (50 W) bei 546 nm und anschließender Messung der Lumineszenz mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie keine Senkung der Fluoreszenzintensität beobachtet, während mit Rhodamin markierte Kolloide schon nach 20 s eine starke Abnahme der Fluoreszenz aufweisen (s. Abb. 5.28). Im Gegensatz dazu wird bei den mit CdSe/ZnS-NP-dotierten Silica-Kolloiden eine Steigung der Fluoreszenzintensität beobachtet (s. Kap. 5.6).

5.3.3 Zusammenfassung

Für die Herstellung von Multikernpartikeln wurde eine Synthese entwickelt, die es ermöglicht, Polymer-stabilisierte Halbleiter-NP kontrolliert in Silica-Kolloide einzubauen. Der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln kann dabei durch die Länge der Polymerkette oder durch die Konzentration der Partikel in der Lösung gezielt eingestellt werden. Die optischen Eigenschaften der einzelnen Nanopartikel in der Silica-Matrix bleiben weitgehend erhalten, während die Stabilität der Partikel deutlich erhöht wird. Die so erhaltenen Multikernpartikel können in unterschiedliche Lösungsmittel überführt werden. Ihre Partikelgröße kann durch die Silicapartikel, die in unterschiedlicher Größe zugänglich sind, bzw. durch die Dicke der Silica-Schale gesteuert werden. Die Dotierung der Silica-Kolloide mit fluoreszierenden Halbleiter-Nanopartikeln eröffnet neue Möglichkeiten für deren Anwendung dieser als Marker in Lebenswissenschaften (s. Kap. 5.4 und Kap. 5.6), oder als Bausteine für die Herstellung photonischer Kristalle.²³² Die hier vorgestellte Methode kann auch auf andere Partikel übertragen werden. Da die Beschichtung mit dem Polymer keine spezielle Oberflächenmodifikation erfordert und in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt werden kann (Wasser, Butanol, Ethanol, Chloroform), sind die Reaktionsbedingungen von der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Nanopartikeln nahezu unabhängig. So lassen sich analog Gold- oder Maghemitpartikel kontrolliert in Silica-Kolloide einbetten.²⁹ Die Partikeleigenschaften bleiben auch bei diesen Systemen konstant. So erweist sich die oben präsentierte Methode als eine allgemeine Syntheseroute für die Herstellung dotierter Silica-Kolloide.

5.4 Biokompatibilität von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Silica-Kolloiden

Eine der derzeit vielversprechendsten Anwendungen von Halbleiter-Nanopartikeln ist deren Nutzung als Sonden zur Verfolgung verschiedener Zellprozesse.¹⁰ Im Vergleich zu konventionellen Farbstoffen weisen die CdSe/ZnS-NP eine höhere Photostabilität auf. Außerdem lassen sich die schmalen Emissionsbanden dieser Partikel durch eine gezielte Änderung des Durchmessers über einen weiten Spektralbereich einstellen und die Absorptionsbanden dieser Partikel sind sehr breit (s. Kap. 2.2.2), so dass es möglich ist, durch Anregung mit einer Wellenlänge NP mit verschiedenen Farben anzuregen. Ein zentrales Problem bei der Entwicklung von Nanopartikeln, die in den Lebenswissenschaften eingesetzt werden sollen, ist deren Biokompatibilität. Da durch die Oxidation der CdSe-Partikeloberfläche Cadmium-Ionen freigesetzt werden, wirken reine CdSe-Partikel cytotoxisch und führen nach einigen Stunden zum Zelltod der untersuchten Spezies.^{73,233-236} Eine Reduzierung der toxischen Wirkung kann durch eine geeignete Umhüllung der Partikel erreicht werden. Alleine das Beschichten von CdSe-NP mit einer ZnS-Schale führt bereits zu einer deutlichen Erhöhung der Stabilität der Partikel unter oxidativen Bedingungen. Eine weitere Möglichkeit, die Toxizität der Halbleiter-NP zu verringern, ist die Ummantelung der Partikel mit Polymeren¹⁰ oder Silica.⁸⁷

Um festzustellen, ob die unter Kapitel 5.3 beschriebenen Multikernpartikel als Marker für biologische Systeme eingesetzt werden können, wurde ihre Stabilität unter physiologischen Bedingungen überprüft.

5.4.1 Untersuchung der Stabilität von Multikernpartikeln unter physiologischen Bedingungen

Zur Untersuchung der Freisetzung von Cd²⁺-Ionen aus CdSe/ZnS-NP-dotierten Silica-Kolloiden, wurden die Multikernpartikel 7 Tage in einer physiologischen Phosphat-Puffer-Lösung (pH = 7.4) bei 37°C gelagert. Weitere Proben wurden

zusätzlich 1 – 8 h mit einer UV-Lampe (16 W) bei 365 nm bestrahlt. Anschließend wurde das Dispersionsmedium von den Partikeln durch Zentrifugieren abgetrennt und auf den Cd^{2+} -Gehalt hin mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) untersucht (s. Tab. 5.7).

Tabelle 5.7: Freisetzung von Cd^{2+} aus CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden. Die Multikernpartikelkonzentration in der Lösung entspricht 1 g CdSe/ZnS-NP pro Liter.

Lagerungsbedingungen	CdSe/ZnS-NP in Silica-Kolloiden Cd^{2+} -Gehalt (ppb)	Mercaptoessigsäure- stabilisierte CdSe/ZnS-NP Cd^{2+} -Gehalt (ppb)
37°C, 7d	54.4 ± 2.0	--
37°C, UV, 1h	0.74 ± 0.2	--
37°C, UV, 8h	3.20 ± 3.2	144.00 ⁷³

Bei einer äußeren Silica-Schale von weniger als 5 nm Dicke und einer Multikernpartikelkonzentration, die 1 g CdSe/ZnS-NP pro Liter entspricht, wurde nach 7 Tagen Lagerung unter physiologischen Bedingungen (37°C, PBS) 54 ppb Cd^{2+} freigesetzt. Dieser Wert liegt deutlich niedriger als bis jetzt publizierte Daten von ähnlichen Systemen unter vergleichbaren Konditionen.⁷³ So wurde bei mit Mercaptoessigsäure (MAA) stabilisierten CdSe/ZnS-NP bei einer Partikelkonzentration von 0.25 g CdSe/ZnS pro Liter unter analogen Bedingungen ca. 1 ppm Cd^{2+} freigesetzt. Die Bestrahlung der Partikel mit UV-Licht hat nur einen geringen Einfluss auf die Freisetzung von Cadmium. Die Cd^{2+} -Konzentration wurde zu 0.74 ppb nach 1h und zu 3.20 ppb nach 8 h bestimmt. Unter gleichen Bedingungen wiesen Proben von MAA-stabilisierten Halbleiter-NP einen Cd^{2+} -Gehalt von 23 ppm und von mit Albumin aus Rinderserum (engl.: *bovine serum albumin*) beschichtete Partikeln (*Quantum Dots Corporation*) einen Cd^{2+} -Gehalt von 15 ppm auf.⁷³ Offensichtlich wird die Halbleiter-Partikeloberfläche durch die Silica-Schale vor der Oxidation geschützt. Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in der Silicamatrix ist um vier Größenordnungen kleiner als zum Beispiel in Wasser.²³⁷ Zudem wird auch der Transport von Cd^{2+} -Ionen aus den Multikern-

partikeln in die Lösung minimiert. Die dennoch auftretende geringe Freisetzung von Cadmium lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die Silica-Schale, die durch die *Stöber*-Synthese hergestellt wird, eine Mikroporosität von 10 – 15% hat.²³⁸ Die Porennetzwerk innerhalb der Silica-Matrix hat eine komplexe und unregelmäßige Struktur,²³⁹ wobei die Porengröße 2 – 3 nm erreichen kann.^{225,237,239} Somit ist eine Silica-Schale für kleinere Moleküle und Ionen durchlässig. So können Sauerstoffmoleküle langsam ins Kolloid eindringen und Cd^{2+} -Ionen, die durch die Oxidation der Partikeloberfläche entstehen, in die Lösung diffundieren. Trotzdem liegen die erhaltenen Werte für den Cadmiumgehalt weit unter der Cytotoxizitätsgrenze, die bei 11 – 44 ppm liegt.⁷³ Außerdem werden bei typischen *in vitro*-Untersuchungen viel niedrigere Partikelkonzentrationen eingesetzt, als bei den oben beschriebenen Experimenten.^{240,241}

5.5 Untersuchung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung im weichen Röntgenbereich

Zur Charakterisierung von Halbleiter-Nanopartikeln werden bereits zahlreiche Messmethoden angewendet.^{1,30} Der Einsatz von Synchrotronstrahlung bietet die Möglichkeit, die strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften von Partikeln durch elementspezifische Anregung untersuchen.^{141,144,242} So wurden z. B. bei Experimenten an CdSe- und CdS-NP charakteristische größenabhängige Veränderungen im kantennahen Bereich (NEXAFS-Bereich) beobachtet.^{144,146} Auf diese Weise konnte die lokale elektronische Struktur an der Oberfläche und im Volumen des Partikels bestimmt werden. Weiterhin wurde auch der Einfluss einer Dotierung mit Kupfer- oder Eisen-Atomen auf die elektronischen Struktur von CdSe-Halbleiter-Nanopartikeln untersucht.^{142,243} Die bisherigen Untersuchungen an Nanopartikeln im weichen Röntgenbereich fanden stets an auf Oberflächen deponierten Partikelproben statt. Hierbei kann ein Einfluss des Substrats nicht ausgeschlossen werden. Da NP aber aufgrund ihrer geringen Größe eine hohe verfügbare Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen aufweisen, befinden sich z. B. bei einem Halbleiter-NP von 5 nm Durchmesser rund 40 % der Atome an der

Oberfläche.¹ Damit werden ihre Eigenschaften stark durch die Umgebung beeinflusst. Auch der Ladungszustand der Partikel hat einen wichtigen Einfluss auf deren Eigenschaften. Durch Experimente an TOPO-stabilisierten CdSe-Nanopartikelschichten zeigten *Wang et al.*²⁴⁴, dass eine Injektion von Elektronen in eine NP-Schicht elektronische Übergänge innerhalb des Leitungsbands verursacht, die zu einer Abnahme der Wahrscheinlichkeit der strahlenden Rekombination führen und folglich die Fluoreszenzintensität verringern. Da durch die Absorption weicher Röntgenstrahlung Elektronen aus den Partikeln emittiert werden, verändert sich im Laufe eines NEXAFS-Experiments die Partikelladung, sofern nicht kontinuierlich Elektronen nachgeführt werden. Die Untersuchung von Partikelproben auf einem Substrat hat den Nachteil, dass der Ladungszustand der NP nicht kontrolliert werden kann. Neueste Untersuchungen haben gezeigt, dass wohldefinierte nanoskopische und mikroskopische Einzelpartikel unter kontrollierten Umgebungsbedingungen mit weicher Röntgenstrahlung berührungsfrei in einer Partikelfalle untersucht werden können.³² Bei dieser Experimentieranordnung können unerwünschte Wechselwirkungen mit dem Substrat, die während des Experiments auftreten, ausgeschlossen werden und der Ladungszustand kann präzise definiert werden.³² Da Experimente mit Synchrotronstrahlung hauptsächlich unter Ultrahochvakuum-Bedingungen erfolgen, damit Photonen nicht von umgebenden Gasmolekülen absorbiert werden, wurden diese Untersuchungen bisher nur an festen Nanopartikeln durchgeführt.³² Experimente zur elektronischen Struktur von flüssigen Partikeln durch elementselektive Anregung mit weicher Röntgenstrahlung waren dagegen bisher nicht möglich.

Im Folgenden wird eine neu entwickelte Methode vorgestellt, die es erlaubt, gespeicherte Nanopartikel substratfrei in unterschiedlicher Umgebung bei einem definierten Ladungszustand mit Hilfe weicher Röntgenstrahlung zu untersuchen. Dieses Verfahren wurde zur Ermittlung der lokalen elektronischen Struktur von CdSe/ZnS-NP in flüssiger Phase (Polymertropfen) eingesetzt. Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) kann bei dieser Experimentieranordnung nicht durch Bestimmung der totalen Elektronenausbeute (TEY) oder Ionenausbeute bestimmt werden. Bei diesem Experiment-Aufbau ist das Partikel selbst in einem elektrischen Quadrupolfeld gespeichert, so dass die Detektion der Elektronen kaum möglich ist. Es wurde deshalb ein Verfahren genutzt, bei dem der Strom der

durch die Röntgenabsorption induzierten Aufladung der Nanopartikel als Funktion der Photonenenergie aufgetragen wird.²⁴⁵ Wie in Ref. 32, 148 gezeigt, entspricht diese Auftragung bei nicht zu hoher Partikelladung der Röntgenabsorptionsstruktur an der jeweiligen Absorptionskante. Da jedoch der Ladestrom nicht direkt gemessen werden kann, sondern durch Ableitung des Ladungszustandes der Partikel nach der Zeit erhalten wird, lassen sich mit dieser Methode keine NEXAFS-Spektren mit hoher Auflösung anfertigen. Alternative Techniken zur Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur sind die direkte Messung der Absorption oder der röntgenangeregten Fluoreszenz, die prinzipiell auch für in einer elektrodynamischen Falle gespeicherte Partikel zugänglich sind. Testversuche haben jedoch gezeigt, dass an gespeicherten Partikeln im Mikrometerbereich die Photonenabsorption nicht gemessen werden kann. Da die Partikelgröße im Verhältnis zum Fokus der Synchrotronstrahlung klein ist und sich das gespeicherte Teilchen in Folge seiner kontinuierlichen Bewegung nicht immer während der Messung im Strahl befindet, kann kein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden. Fluoreszenztechniken sind im Allgemeinen zur Untersuchung schwach absorbierender Substanzen bzw. kleinen Probenmengen besser geeignet, da sie im Unterschied zur Messung der Absorption nicht die oft nur geringe Änderung eines starken Signals als Messgröße haben, sondern eine untergrundsfreie Messung ermöglichen. Es wurden deshalb erste Vorversuche zur Ermittlung der NEXAFS-Strukturen von CdSe/ZnS-NP durch die Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (XEOL) durchgeführt. Im Vergleich zur Röntgenfluoreszenz kann XEOL mit ausreichender Intensität auch bei leichteren Elementen beobachtet werden. Erste XEOL-Messungen an deponierten Halbleiter-Nanomaterialien sind bereits in der Literatur beschrieben.²⁴² Als Vergleich zu den Experimenten an einzelnen gespeicherten festen und flüssigen Partikeln in der Partikelfalle wurden auch NEXAFS-Untersuchungen zur Bestimmung der lokalen elektronischen Struktur an deponierten CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden auf unterschiedlichen Substraten durchgeführt. In diesem Fall war keine Kontrolle über den Ladungszustand der Partikel möglich. Dabei wurde die röntgenangeregte optische Fluoreszenz (XEOL) sowie die totale Elektronenausbeute (TEY) detektiert.

5.5.1 Untersuchung von gespeicherten flüssigen Polymertropfen im weichen Röntgenbereich

Es wurden zunächst Experimente an gespeicherten flüssigen Mikrotropfen ohne dispergierte NP im weichen Röntgenbereich durchgeführt. Dazu wurde das flüssige Dimethylsiloxan-(60% Propylenoxid- 40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymer DBP 732 verwendet (s. Abb. 5.29.).

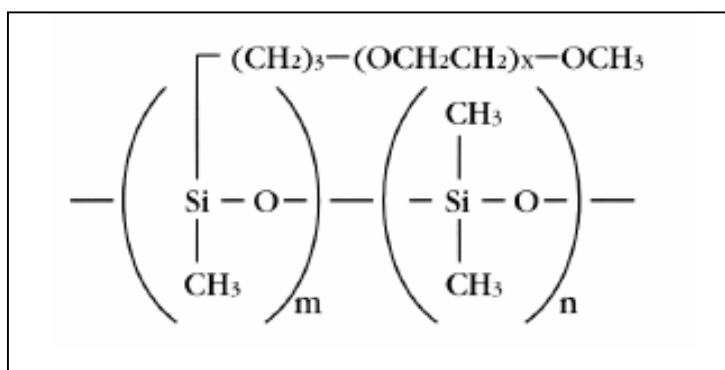


Abbildung 5.29: Struktur des Dimethylsiloxan- (60% Propylenoxid- 40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymers DBP 732.

Die Auswahl dieses Siloxan-Block/Graft-Copolymers ist damit begründet, dass es hydrophil ist, eine newtonsche Viskosität aufweist und gleichzeitig eine bereits so hohe Molekularmasse besitzt ($M = 20000 \text{ g/mol}$), dass es nicht unter Ultrahochvakuum-Bedingungen verdampft. Es ist deshalb möglich, dieses Polymer mit Wasser zu mischen und diese Mischung mit Hilfe des Piezo-Injektors zu versprühen, was nur unter der Voraussetzung erfolgen kann, dass die Gesamtviskosität des Polymer/Wasser-Gemischs kleiner als $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ist und während des Sprühvorgangs keine Scherverfestigung (Dilatanz) auftritt.²⁴⁶ Experimentell wurden Mischungen mit einer Polymerkonzentration von 0.5 – 10 Gew.-% eingesetzt. Die Viskosität der Lösung betrug dabei $10 - 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, so dass unter diesen Bedingungen erfolgreich Mikrotropfen generiert werden konnten. Eine Einstellung der Tröpfchengröße über die Polymerkonzentration war nur bedingt möglich, da die Größe des Tropfen stark durch andere Faktoren, wie z. B. die Dauer des Spülvorgangs des Piezo-Injektors vor dem Einsprühen oder den Zustand der Sprühdüse, beeinflusst wird.

Da das Siloxan-Block/Graft-Copolymer stark hydrophil ist, können wasserlösliche Halbleiter-Nanopartikel (Cystein-stabilisierte NP, s. Kap. 5.2) homogen in dem Polymer/Wasser-Gemisch ebenso wie in dem reinen Polymer dispergiert werden. Eine Diskussion der Experimente an Polymertropfen mit dispergierten CdSe/ZnS-NP erfolgt im nächsten Kapitel (s. Kap. 5.5.2). Durch die Einstellung geeigneter Fallenparameter ($2V_0 = 3000 \text{ V}$ und $\Omega/2\pi = 660 \text{ Hz}$) war es möglich, einzelne Tropfen einzufangen und zu speichern (s. Kap. 4.4.14). Nach der Injektion des Tröpfchens dampfte noch unter Atmosphärendruck unmittelbar das Wasser ab, so dass ein reiner Polymertropfen zurückblieb. Eine Bestimmung der Tropfengröße erfolgte aus dem Streumuster, das mit einer CCD-Kamera aufgenommen wurde (s. Abb. 5.30 und Kap. 4.4.14).

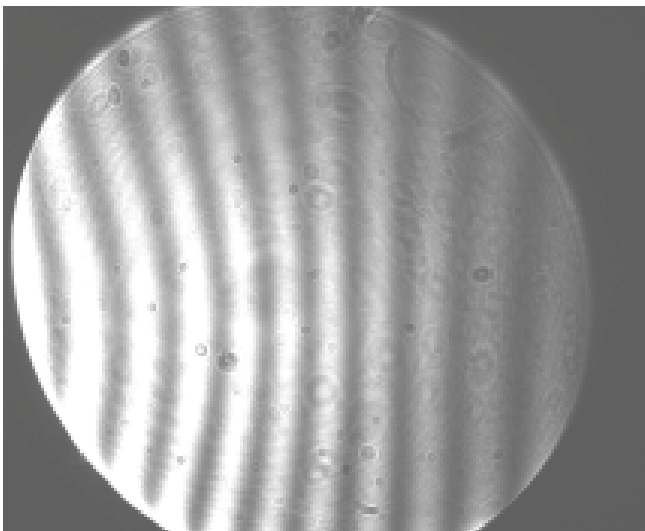


Abbildung 5.30: Typisches *Mie*-Streumuster eines Dimethylsiloxan- (60% Propylenoxid-40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymer-Tröpfchens ($d = 7 \pm 1 \mu\text{m}$) in der Falle.

Die runde Form des Streubildes wird durch die entsprechende Bohrung im Rezipienten und nicht durch die Kugelform des Tröpfchens verursacht. Es wurden positiv geladene Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tropfen mit einem Durchmesser von ca. $6 - 10 \mu\text{m}$ erhalten. Diese Tropfen lassen sich analog zu bisherigen Experimenten an festen Silica-Kolloiden mit Synchrotronstrahlung bei einer geringen Photonenenergie (ca. 285 eV) aufladen.¹⁴⁸ Eine Aufladung des Tröpfchens war erforderlich, um an diesem weitere spektroskopische Experimente

durchführen zu können, da in einem hoch geladenen Zustand die Bewegungsbahn des Tropfens vergleichsweise stabil ist. Bei einer hohen Partikelladung (s. Ladungsbestimmung unten, S. 148) ändert sich das Q/M -Verhältnis bei einem hohen Photonenfluss nicht so schnell, so dass die Fallenparameter (V_0 und $\Omega/2\pi$) während der Messung nicht nachgeregelt werden müssen, um den Tropfen in der Falle stabil zu halten (s. Kap. 3.6.2). Durch die Anregung mit Synchrotronstrahlung wurde die Ladungsänderung pro Einzelereignis durch Detektion der Änderung der Eigenfrequenz des flüssigen Teilchens erhalten. Eine exakte Bestimmung der Partikelladung und -masse erwies sich im Vergleich zu bisher untersuchten kleineren festen Silicapartikeln (Durchmesser: 500 nm) als schwierig. Aufgrund der hohen Anfangsladung der Tröpfchen, die zum Einfangen und Speichern nötig ist, ergab sich schon am Anfang der Messung ein großes Ladung-zu-Masse-Verhältnis, was dazu führt, dass die Frequenzänderung pro Einzelschritt klein ist. Eine Ermittlung der Höhe der Aufladungsschritte, die für die Massenbestimmung benötigt wird, war daher nicht möglich. Weiterhin wurde eine genaue Bestimmung der Masse dadurch erschwert, dass bei den Aufladungsexperimenten an flüssigen Tropfen eine spontane Abgabe von Ladung und Masse beobachtet wurde. Durch die Aufladung steigt das Oberflächenpotenzial des Tropfens. Gegenseitige Abstoßung der Ladungen führt zur Destabilisierung und zum Abwurf eines sekundären Tröpfchens (*Coulomb-Explosion*), wobei relativ mehr Ladung als Masse abgeworfen wird.²⁴⁷ Auf diese Weise stabilisierte sich das Tröpfchen selbst in der Partikelfalle, bis erneut wieder ein zu hoher Ladungszustand der Oberfläche erreicht wurde.

Da bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimenten der Schwerpunkt bei den Untersuchungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur lag, wurde die Partikelladung nur durch eine einfache Näherung bestimmt. Geht man von einem sphärischen Partikel mit einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung aus, die als im Zentrum des Partikels liegend betrachtet wird, so gilt für das coulombartige Potenzial:

$$U(r) = \frac{-ne}{4\pi\epsilon r} \quad (5.2)$$

mit r = Partikelradius, n = Anzahl der Elementarladungen ε = Dielektrizitätskonstante des Vakuums und e = Elementarladung. Bei einer bestimmten Photonenenergie $h\nu$ kann das Potenzial, bei dem die Elektronen gerade noch von der Oberfläche des Partikels ins Kontinuum gelangen können, wenn sie die kinetische Energie $-eU(r)$ besitzen (ohne Berücksichtigung der Austrittsarbeit), wie folgt berechnet werden:

$$h\nu = -eU(r) = e \frac{ne}{4\pi\varepsilon r} \quad (5.3)$$

$$n = h\nu \cdot \frac{4\pi\varepsilon r}{e^2}$$

Auf diese Weise wurde jeweils der Ladungszustand des Partikels vor den eigentlichen spektroskopischen Untersuchungen zur Ermittlung der Röntgenabsorptionsstruktur abgeschätzt. Für die Ladung reines Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tropfens mit einem Durchmesser von $7 \pm 1 \mu\text{m}$ wurden typischerweise Werte von ca. 500000 Ladungen erhalten.

Anschließend wurde das Aufladungsverhalten der hoch geladenen Polymer-Tropfen bei einer kontinuierlichen Änderung der Photonenenergie untersucht. Die Messungen erfolgten im Bereich der C 1s- (280 – 290 eV) und der O 1s-Kante (520 – 580 eV).²⁴⁸ Der Ladungszustand wurde nach der Zeit abgeleitet, auf den Photonenfluss normiert und gegen die Photonenergie aufgetragen (s. Abb. 5.31). Wenn innerhalb der gleichen Zeitintervalle Δt die Änderung der Photonenenergie ($\Delta h\nu$) in gleichen Schritten erfolgt, hat die Ladungskurve für die Ableitung nach der Zeit denselben Verlauf, wie die Ableitung nach der Photonenenergie. Der Aufladestrom im Bereich C 1s- sowie O 1s- Kante zeigt eine Ähnlichkeit mit bekannten Röntgenabsorptionsstrukturen von organischen Polymeren.²⁴⁹ Die Resonanz bei ca. 284 eV liegt bei ungewöhnlich niedrigen Energien, wenn man nur von den gesättigten Bindungen im Siloxan-Block/Graft-Copolymer (s. Abb. 5.29) ausgeht: Die für die C-C- und C-H-Bindungen typische NEXAFS-Signale in Methanol liegen bei ca. 292 eV,²⁵⁰ in Propanol bei ca. 290 eV,²⁵¹ und bei den vergleichbaren Polymeren, wie z. B. Polymethylenoxid oder Polyethylenoxid bei ca. 287 – 293 eV.^{249,252} Der längere interatomare Si-C-

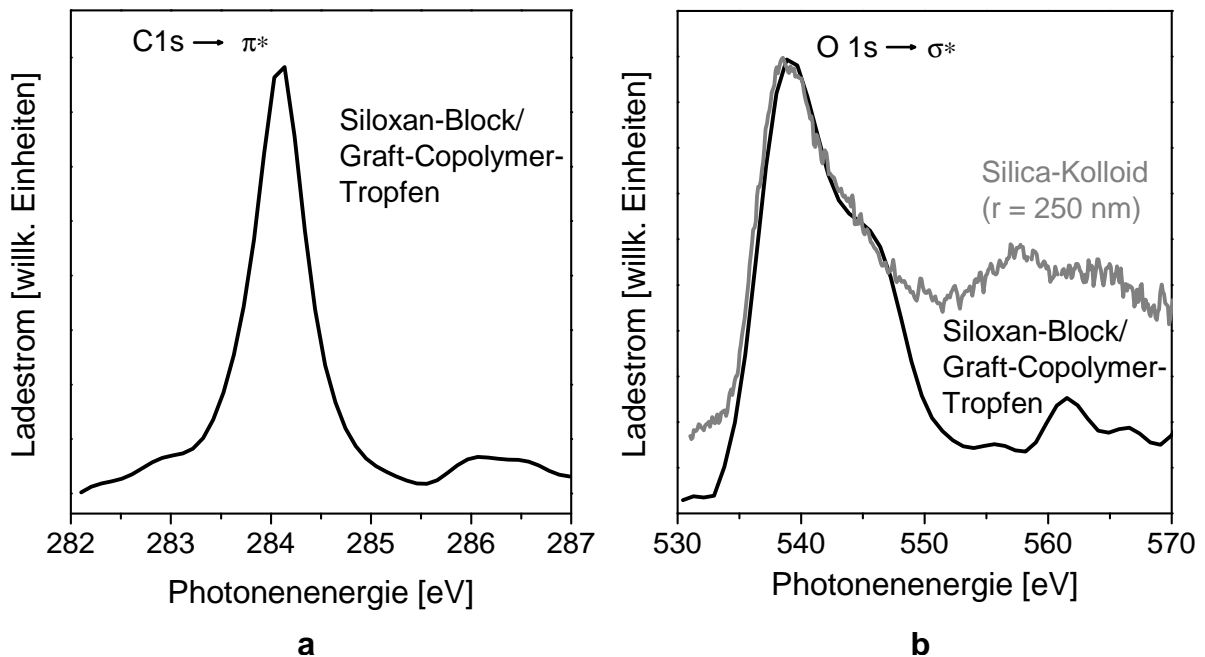


Abbildung 5.31: Ladeströme dQ/dt der Aufladungskurven (aufgetragen gegen die Photonenenergie), die an dem Dimethylsiloxan-(60% Propylenoxid-40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymer im Bereich der C 1s- (a) und O 1s- (b) Kanten aufgenommen wurden. In (b) ist der Ladestrom dQ/dt der Aufladungskurve eines gespeicherten reinen Silica-Partikels ($r = 250$ nm) im Bereich O 1s- Kante zum Vergleich (graue Linie) abgebildet.³²

Abstand (Si-C-Bindungslänge im Tetramethoxysilan ist 0.1877 nm)^{253,254} im Vergleich zur typischen C-C-Einfachbindung (C-C-Bindungslänge im Ethan ist z. B. 0.139 nm)²⁵⁰ kann eine Verschiebung der Resonanz zu kleineren Energien verursachen. Die typische NEXAFS-Spektren von Silanen²⁵⁵ bzw. Siliziumhaltigen Polymeren²⁵⁶ zeigen elektronische Übergänge, die der Si-C-Bindung zugeordnet werden können, auch bei etwas höheren Energie als in dem oben dargestellten Spektrum ($285 - 290$ eV). Eine mögliche Erklärung dafür ist die durch die Strahlung verursachte Dissoziation der C-H-Bindungen und darauf folgende Bildung der C=C-Doppelbindungen, die typischerweise in Bereich $284 - 285$ eV liegen.^{135,255} In diesem Fall handelt es sich dann um einen C 1s $\rightarrow \pi^*$ Übergang.¹³⁵ *Thywissen et al.*²⁵⁷ berichteten über diesen Effekt, der infolge einer Bestrahlung von Siloxanen mit weicher Röntgenstrahlung bei NEXAFS-Untersuchungen auftreten kann. Für die spektroskopischen Experimente an einem Tröpfchen war es erforderlich, dieses unmittelbar vor der Messung aufzuladen (s. oben). Dazu wurde der Polymer-Tropfen mit Synchrotronlicht $1 - 2$ h bestrahlt. Somit können

Strahlenschäden am Polymer nicht ausgeschlossen werden. Um eine genaue Aussage über die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Doppelbindungen während der Tröpfchen-Aufladung treffen zu können, sind Untersuchungen, die eine zeitliche Veränderung der Intensität dieses Signals verfolgen, nötig. Weiterhin wurde bei XEOL-Experimenten an mit CdSe/ZnS-dotierten Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tropfen eine Änderung der Struktur des Spektrums bei einer wiederholten Untersuchung beobachtet.²⁵⁸ Dies deutet auf eine Veränderung des Polymers bei der Bestrahlung mit Synchrotronlicht hin. Die breite Struktur bei 286 – 286.5 eV stammt vermutlich von der C-O-Bindung (C 1s \rightarrow σ^* -Übergang).²⁵⁹ Der Ladestrom des flüssigen Partikels im Bereich der O 1s-Kante zeigt ein ähnliches Absorptionsverhalten wie amorphes SiO₂ bzw. ein aufgeladenes Silica-Kolloid in diesem Energiebereich.^{148,260} Ein intensives Signal bei 539 eV kann dem O 1s \rightarrow σ^* -Übergang in das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital zugeordnet werden.^{261,262} Die Verbreiterung des Maximums kann durch die Beteiligung unterschiedlich gebundener Sauerstoff-Atome (C-O und Si-O-Bindungen) erklärt werden.²⁶² Die breite Struktur bei ca. 560 – 563 eV ist typisch für α -SiO₂, wobei die Position dieses Signals von dem Si-O-Si-Winkel abhängig ist.^{263,264} Durch eine Simulation der XANES-Spektren von SiO₂ haben *Davoli et al.*²⁶⁵ eine Verschiebung dieser Bande zu größeren Energien im Verhältnis zur O 1s \rightarrow σ^* -Resonanz mit wachsendem Si-O-Si-Winkel beobachtet. Den Vergleich der experimentell bestimmten Daten mit diesen berechneten Absorptionsspektren deutet auf einen Si-O-Si-Winkel von ca. 165 – 170°. Insgesamt belegen diese Ergebnisse, dass man Aufladungsmessungen für die Untersuchungen der elektronischen Struktur von flüssigen Tropfen mit weicher Röntgenstrahlung nutzen kann.

5.5.2 Untersuchung von CdSe/ZnS-Kern-Schale Halbleiter-Nanopartikeln in gespeicherten flüssigen Mikrotropfen im weichen Röntgenbereich

Für die Untersuchungen von Halbleiter-Nanopartikeln in flüssiger Umgebung mit weicher Röntgenstrahlung wurden Cystein-stabilisierte CdSe/ZnS-NP ($r = 2$ nm) in Wasser ($c = 5.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) mit dem Dimethylsiloxan-(60% Propylenoxid- 40% Ethyloxid)-Block/Graft-Copolymer DBP 732 (0.5 – 10 Gew. %) vermischt. Nach

dem Verdampfen des Wassers wurde ein Quantenpunkt-dotierter Polymer-Mikrotropfen erhalten (in einem Polymertropfen mit $d = 8 - 10 \mu\text{m}$ sind ca. $7.4 \cdot 10^6 - 1.4 \cdot 10^7$ CdSe/ZnS-NP enthalten) (s. Abb. 5.32).

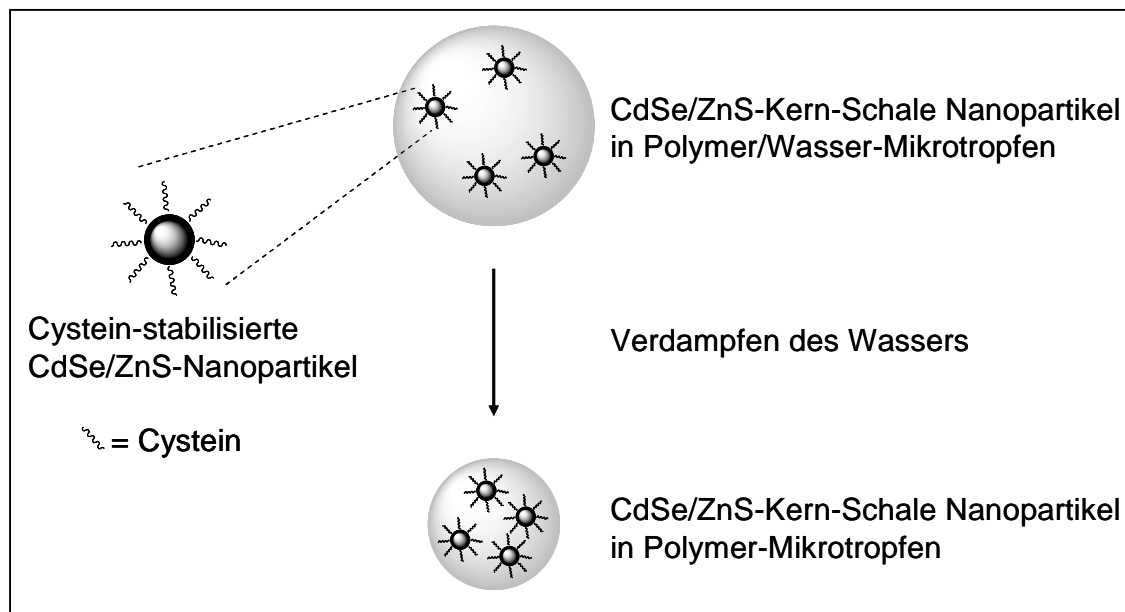


Abbildung 5.32: Schematische Darstellung der Cystein-stabilisierten CdSe/ZnS-NP und des Verdampfungsprozesses bei der Generierung des CdSe/ZnS-dotierten Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tröpfchens.

Das Einfangen und die Speicherung des Tröpfchens lassen sich bei den gleichen Fallenparametern, wie sie im Fall des reinen Siloxan-Block/Graft-Copolymer/Wasser-Gemischs verwendet wurden, durchführen (s. Kap. 5.5.1). Die Tropfengröße lag hier ebenfalls im Bereich zwischen 6 und 10 μm . Nach dem schnellen Aufladen des Tröpfchens mit niedrigem Photonenfluss (Spiegelstrom: $< 0.1 \text{ pA}$) wurde das Aufladungsverhalten der im Tropfen dispergierten CdSe/ZnS-NP im Bereich der Cd 3d Absorptionskante (400 – 450 eV) untersucht. Abb. 5.33 zeigt den Ladestrom, der durch die Ableitung der Aufladungskurve des CdSe/ZnS-dotierten Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tröpfchens nach der Zeit und die Auftragung gegen Photonenenergie erhalten wurde. In dem Spektrum sind deutliche NEXAFS-Strukturen zu erkennen. Unter der Annahme, dass es sich bei beiden intensiven Strukturen um die Spin-Bahn-Komponenten der Cd 3d-Absorption handelt, beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung $6.7 \pm 0.3 \text{ eV}$ und stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit der angewandten Methode gut mit dem Wert im CdSe-Festkörper von 6.76 eV^{144} überein. Man beobachtet im Spektrum eine für

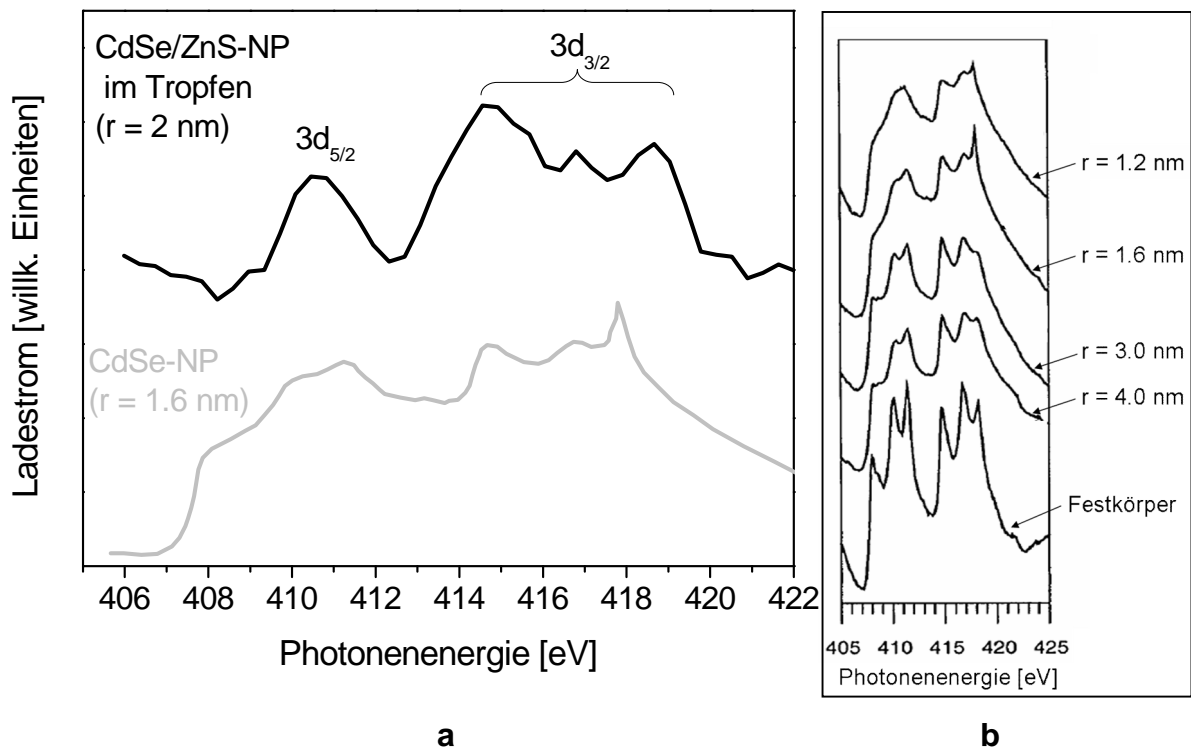


Abbildung 5.33: Ladestrom dQ/dt der Aufladungskurve (aufgetragen gegen die Photonenenergie), die an dem in Siloxan-Block/Graft-Copolymer dispergierten CdSe/ZnS-NP ($r = 2$ nm) im Bereich der Cd 3d-Kante aufgenommen wurde (schwarze Linie). Zum Vergleich NEXAFS-Spektrum von CdSe-NP mit einem Partikelradius von 1.6 nm auf Silizium-Oberfläche (graue Linie) (a).²⁶⁶ Weitere NEXAFS-Spektren eines CdSe-Festkörpers sowie von CdSe -NP unterschiedlicher Größe auf einer Silizium-Oberfläche (b).¹⁴⁴

NP typische Verbreiterung der Absorptionsbanden.¹⁴⁴ *Hamad et al.*¹⁴⁴ haben durch den Vergleich von simulierten und experimentellen Spektren von TOPO/TOP-stabilisierten CdSe-Nanopartikeln auf einem Si(100)-Substrat gezeigt, dass veränderte Bindungsverhältnisse an der Oberfläche der NP zur Verbreiterung der NEXAFS-Strukturen im Vergleich zum Festkörper führen. Weiterhin kann auch die Partikelform zur Signalverbreiterung beitragen. Im Vergleich zu einem sphärischen NP weist ein ellipsoides NP eine niedrigere Symmetrie auf. Die Anzahl der Möglichkeiten für die Photonenstreuung an den Nachbarnatomen steigt und trägt somit zusätzlich zur Verbreiterung der Absorptionsbanden bei.²⁶⁷ Wie durch die HRTEM-Messungen beobachtet wurde, weisen die untersuchten CdSe/ZnS-NP eine leicht prolata Form auf (s. Kap. 5.1.3), so dass dieser Effekt im Fall der dargestellten Nanopartikeln durchaus möglich ist. Zusammenfassend zeigt dieses

Experiment, dass es prinzipiell möglich ist, NEXAFS-Untersuchungen von Halbleiter-NP in flüssiger Umgebung berührungsfrei durchführen.

5.5.3 Untersuchung der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide im weichen Röntgenbereich

Es wurde ebenfalls versucht, durch Aufladungsexperimente die Röntgenabsorptionsfeinstruktur von CdSe/ZnS-NP ($r = 2.3 \text{ nm}$), die in eine feste Silica-Matrix eingebettet sind, zu ermitteln. Dazu wurden einzelnen Quantenpunkt-dotierten Silica-Kolloide ($r = 225 \pm 6 \text{ nm}$) mit einer äußeren Silica-Schale von ca. 20 nm Dicke (effektive Schale ca. 15 nm, s. Diskussion unten) in der Falle gespeichert. Allerdings konnten in diesem Fall keine verwendbaren Spektren erhalten werden, weil das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gering war. Die Ursache dafür ist vermutlich die viel geringere Anzahl an NP auf einem Multikernpartikeln, eine Belegungsdichte von 16 – 30% entspricht etwa 6000 – 12000 NP pro Silica-Kugel (s. auch Kap. 5.3.1) während in einem Polymertropfen mit $d = 8 - 10 \text{ }\mu\text{m}$ ca. $7.4 \cdot 10^6 - 1.4 \cdot 10^7$ CdSe/ZnS-NP enthalten sind. Zusätzlich bewirkt die Bewegung des gespeicherten Kolloids in der Falle auf einer mehrere Millimeter großen Bahn (*Lissajous*-Figur), dass das Partikel während des Experiments teilweise aus der Synchrotronstrahlung ($d \approx 18 \text{ }\mu\text{m}$) herauswandert. Offensichtlich sind die oben genannten experimentellen Schwierigkeiten auch dafür verantwortlich, dass die Messungen der Röntgenabsorption sowie röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (XEOL) an einzelnen gespeicherten Multikernpartikeln kein zufrieden stellendes Ergebnis brachten. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen zunächst an deponierten CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden durchgeführt. Die Ermittlung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) erfolgte dabei durch die Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz. Die eingebetteten II-VI-Halbleiter-NP weisen eine intensive Fluoreszenz in UV-VIS Bereich auf (s. Kap. 2.2.2). Eine weitere Eigenschaft der CdSe/ZnS-NP ist die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Partikelgröße, der so genannte Größenquantisierungseffekt.¹⁴ Bei einigen Nanomaterialien, die diese Eigenschaft besitzen, wurde bereits XEOL zur Ermittlung von NEXAFS-Spektren angesetzt.²⁶⁸ Diese Methode erlaubt vor allem

die Untersuchung der lokalen elektronischen Struktur der fluoreszierenden Zustände an der Partikeloberfläche bzw. im -volumen. Darüber hinaus sollen die XEOL-Messungen an deponierten Partikeln als Grundlage für weitere XEOL-Experimente an in einem gespeicherten Flüssigkeitströpfchen dispergierten CdSe/ZnS-NP in der Partikelfalle dienen. Bei den XEOL-Messungen wurde die Emission im Bereich von 200 – 900 nm detektiert. Außerdem konnte die Röntgenabsorptionsfeinstruktur (NEXAFS) zum Vergleich auch durch die Detektion der totalen Elektronenausbeute (TEY) bestimmt werden, da bei dieser Experimentieranordnung kein Quadrupolspiegel benutzt wurde. Die elementspezifische Anregung mit Synchrotronstrahlung erfolgte im kantennahen Bereich der Halbleitermaterialien bzw. der Silica-Matrix und zwar an der Si 2p- (100 – 110 eV), der S 2p- (150 – 180 eV), der Cd 3d- (400 – 450 eV) und der Zn 2p-Kante (1020 – 1050 eV).²⁴⁸

Es wurde zuerst die röntgenangeregte optische Fluoreszenz des Matrix-Materials (SiO₂) untersucht und zum Vergleich dazu die totale Elektronenausbeute gemessen. Die Untersuchungen erfolgten an der Si-Kante im Bereich zwischen 102 – 110 eV. In Abb. 5.34 sind die XEOL-Spektren von reinen Silica-Kolloiden ($r = 80 \pm 6$ nm) und von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 225 \pm 6$ nm) auf einer reinen Kupfer-Oberfläche, sowie TEY-Spektrum von den gleichen Multikernpartikeln auf einer Graphit-beschichteten Kupfer-Oberfläche dargestellt. Man beobachtet ein inverses XEOL-Spektrum. *Jiang et al.*^{139,269} berichteten über dieses Verhalten bei XEOL-Untersuchungen an porösen Silizium- sowie kristallinen ZnS-Schichten und erklärten dieses Phänomen wie folgt: Die Quantenausbeute des XEOL-Prozesses ist bezüglich der Energie in der Regel eine lineare Funktion aller absorbierten Photonen, d. h. der Verlauf aller primären und sekundären Zerfallsprozesse, die auf die Anregung eines Innerschalen-Elektrons folgen, bestimmen diesen Prozess. Ändert man nun schrittweise die Photonenergie von einem Wert unterhalb zu einem Wert oberhalb einer bestimmten Absorptionskante, so kann Folgendes auftreten: Bei Anregung im Bereich vor der Kante finden elektronische Übergänge in Zustände statt, die kurz über dem Leitungsband liegen und unter Abgabe eines Photons im UV-VIS-Bereich relaxieren (s. Kap. 3.6.1), der XEOL-Prozess hat eine hohe Effizienz. Oberhalb der Absorptionskante wird

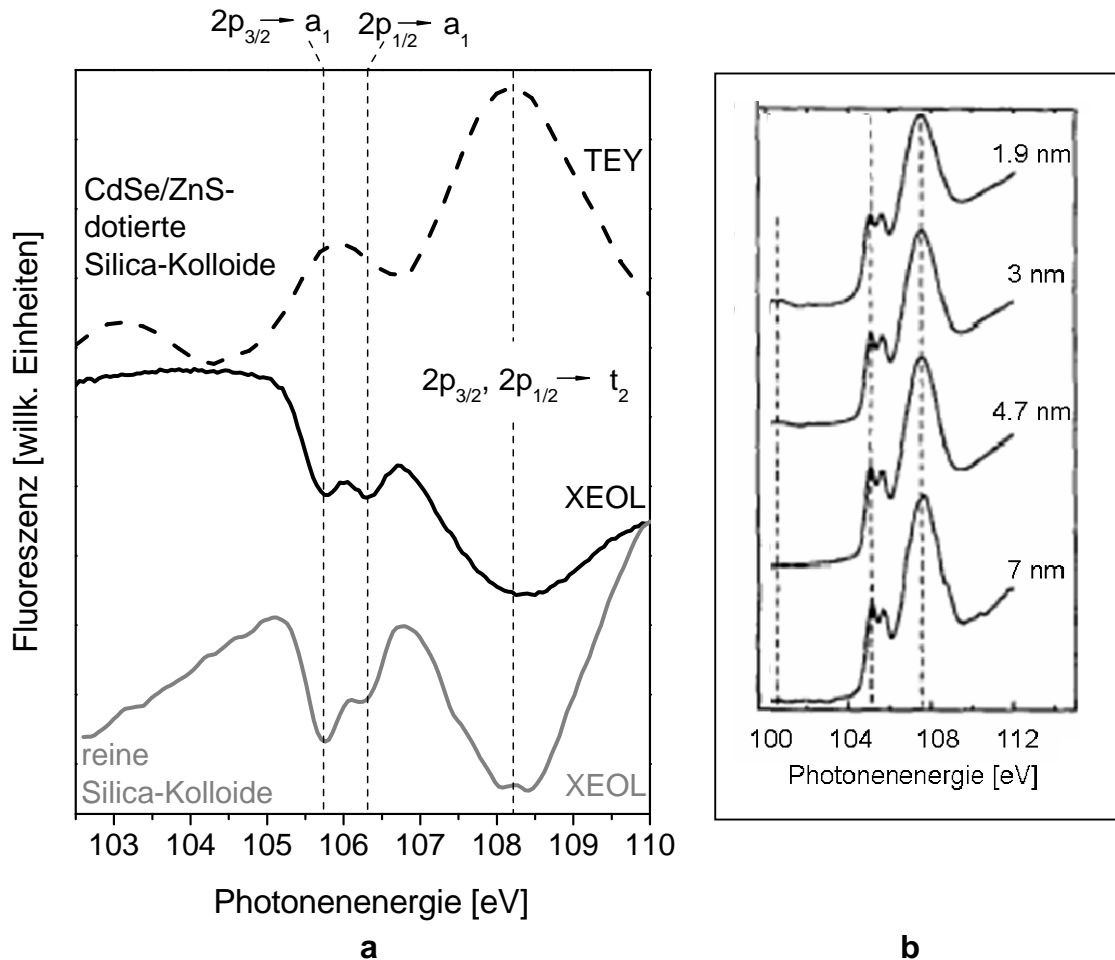


Abbildung 5.34: XEOL- und TEY-Spektren von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 225$ nm) im Bereich Si L-Kante (102 – 110 eV) und XEOL-Spektrum von reinen Silica-Kolloiden ($r = 80$ nm) (a). Zum Vergleich TEY-Spektren von SiO_2 unterschiedlicher Schichtdicke auf einem Si(100)-Substrat (b).²⁷⁰

ein neuer Absorptionskanal eröffnet und die angeregten Innerschalen-Elektronen relaxieren mit einer höheren Wahrscheinlichkeit über Röntgenfluoreszenz oder *Auger*-Prozesse als über die Bildung von Löchern im Valenzbandband und deren Relaxation unter Abgabe von Strahlung im UV-VIS-Bereich. Folglich ist die Quantenausbeute des XEOL-Prozesses oberhalb der Kante viel geringer als unterhalb. Dabei spielt bei der Konkurrenz dieser Prozesse auch die Verteilung der fluoreszierenden Zustände in der Probe eine Rolle. Wenn sich diese an der Probenoberfläche befinden oder in einer dünnen Probe homogen verteilt sind, wird das XEOL-Spektrum den für das Absorptionsspektrum typischen Verlauf haben. Wenn aber die Fluoreszenzzustände mit einer Probenschicht bedeckt sind, die vorwiegend nicht fluoreszierenden Zustände enthält, werden nach der Kante hauptsächlich elektronische Übergänge zwischen diesen Zuständen stattfinden.

Die Fluoreszenz im sichtbaren Bereich sinkt und man erhält ein inverses Spektrum.¹³⁹ Die Lagen der Minima in XEOL-Spektren entsprechen den Positionen der Maxima im experimentell bestimmten TEY-Spektrum der Quantenpunkt-dotierten Silica-Kolloide bzw. literaturbekannten TEY- und Elektronen-Energieverlust-Spektren von amorphen SiO₂.²⁷¹ Solche NEXAFS-Strukturen sind für Silizium-Atome charakteristisch, die durch Sauerstoff tetraedrisch koordiniert sind.²⁴² Die Duplett-Struktur bei ca. 105 – 106 eV entspricht elektronischen Übergängen aus Si 2p_{3/2}- und 2p_{1/2}-Zuständen in die antibindenden Molekülorbitale a₁.²⁷² Die Spin-Bahn-Aufspaltung von 0.6 eV stimmt gut mit dem Literaturwert überein.²⁷³ Die breite Bande bei ca. 108 eV gehört elektronischen Übergängen aus Si 2p_{3/2}- und 2p_{1/2}-Zuständen in die antibindenden Molekülorbitale t₂.²⁷² Die Verbreiterung dieses Signals im Spektrum von Multikernpartikeln im Vergleich zu reinen Silica-Kolloiden wird vermutlich durch die eingebetteten CdSe/ZnS-NP verursacht. Eine genauere Aussage darüber, wie die elektronische Struktur der Silica-Matrix durch die Anwesenheit von Halbleiter-NP beeinflusst wird, kann durch den Vergleich der experimentell bestimmten Daten mit mathematisch ermittelten Modellen getroffen werden, deren Diskussion aber über diese Arbeit hinausgeht.

Bei der Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz an der S 2p-Kante wurde bei den CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ebenfalls ein inverses Spektrum erhalten (s. Abb. 5.35). Bei Anregung an der L-Kante wurden Spektren mit Minima bei ca. 158 eV, 165 – 168 eV und 175 eV erhalten. Durch einen Vergleich mit XEOL-Messungen, die von *Rosenberg et al.*¹⁴⁴ an ZnS-Nanodrähten durchgeführt wurden, kann das Minimum bei 158 eV Schwefel-Atomen zugeordnet werden, die an Zink gebunden sind. Das Signal bei ca. 165 – 168 eV stammt vermutlich von an Sauerstoff gebundenen S-Atomen. Diese Zuordnung folgt ebenfalls aus Experimenten von *Rosenberg et al.*²⁴², in denen eine Abnahme der Intensität der Bande bei ca. 168 eV während der thermischen Behandlung von ZnS-Nanodrähten unter Vakuumbedingungen beobachtet wurde. *Rosenberg et al.*²⁴² erklären dies damit, dass in Folge von Oberflächenoxidationsprozessen vor der Annelierung S-O-Einheiten vorhanden waren, die dann zum Teil abgebaut wurden. Wenn man dementsprechend davon ausgeht, dass die

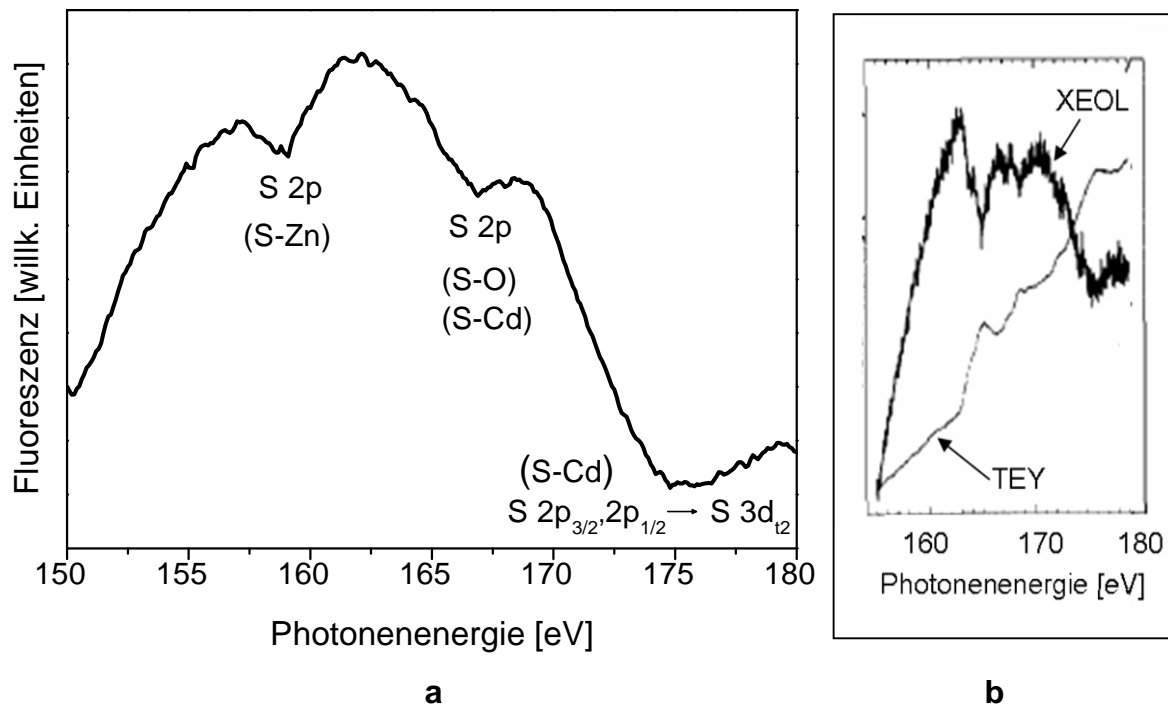


Abbildung 5.35: XEOL-Spektrum von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 225$ nm) im Bereich S L-Kante (150 – 180 eV) (a). Zum Vergleich XEOL- und TEY-Spektren von kristallinem ZnS (b).²⁶⁹

Fluoreszenzbande bei ca. 168 eV durch an Sauerstoff-Atom gebundene Schwefel-Atome verursacht wird, so deutet dies auf eine S-O-Bindung zwischen der Quantenpunkt-Oberfläche und der Silica-Matrix hin. Diese Bindungen könnten beim Beschichten der Multikernpartikel mit der Silica-Schale entstehen. Eine Oxidation der Quantenpunktoberfläche während der Synthese der Multikernpartikel kann allerdings ausgeschlossen werden. Bei der Oberflächenoxidation wird SeO_2 gebildet, dessen Desorption zu einer Verkleinerung des Partikels führt. Dies macht sich durch die Verschiebung der Fluoreszenzmaxima zu kleineren Wellenlängen bemerkbar. Die Position des Emissionsmaximums blieb aber während der Herstellung der Quantenpunkt-dotierten Kolloide unverändert. Eine nachträgliche Oxidation der NP in den Silica-Kolloiden ist ebenfalls unwahrscheinlich, da durch die 20 nm dicke äußere Silica-Schicht die Diffusion des Sauerstoffs stark reduziert wird (s. Kap. 5.6). Wechselwirkungen mit dem durch die Liganden gebundenen oberflächennahen Sauerstoff sind kaum möglich, da das Cystein-Molekül durch das Schwefel-Atom der Mercaptogruppe an die Zn-Atomen an der Partikeloberfläche gebunden ist.²¹³ Allerdings können in diesem Bereich auch NEXAFS-Strukturen auftreten, die für CdS charakteristisch sind.²⁷⁴

*Novak et al.*²⁷⁴ haben bei Untersuchungen von CdS-Clustern unterschiedlicher Größe ($d = 0.7 - 2.0$ nm) mit weicher Röntgenstrahlung Absorptionsmaxima im Bereich von 164 – 166 eV beobachtet. Bei einem CdSe/ZnS-Kern-Schale-Partikelsystem sollten Cd-S-Bindungen an der CdSe/ZnS-Grenzfläche auftreten. Die Ergebnisse der raman-spektroskopischen Untersuchungen an CdSe/ZnS-NP stützen die Annahme, dass es sich um Cd-S-Banden handeln könnte (s. Kap. 5.1.5.1). Dabei wurden für CdS-Strukturen charakteristische longitudinale Phononenmoden identifiziert. Eine genauere Aussage über den Ursprung von dieser Emissionsbande kann aber allein anhand dieser XEOL-Messungen nicht getroffen werden. Die breite Bande bei ca. 175 eV kann durch einen elektronischen Übergang aus dem S 2p- in das leere S 3d-Orbital erklärt werden. Bei den Untersuchungen von CdS-Schichten auf ZnSe-Oberfläche haben *Han et al.*²⁷⁵ diesen Übergang dem tetraedrisch koordinierten S-Atom in einer kubischen Kristallgitter zugeordnet. Bei Messungen an der S L-Kante (150 – 180 eV) muss auch berücksichtigt werden, dass sich in diesem Bereich ebenfalls die M-Kante des Selens befindet ($3p_{1/2} : 166.5$ eV, $3p_{3/2} : 160.7$ eV).²⁴⁸ Die Überlagerung mehrerer elektronischer Übergänge kann zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Maxima führen.¹⁴⁴

Bei den Untersuchungen der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide an der Cd 3d-Kante wurden ein XEOL und ein TEY-Signal registriert. Das XEOL-Spektrum zeigt in diesem Fall keine Inversion (s. Abb. 5.36). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei CdSe/ZnS-NP, die für ihre hervorragenden Fluoreszenzeigenschaften bekannt sind, die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination der Ladungsträger sehr hoch ist. Offensichtlich überwiegen bei der Anregung im Bereich nach der Absorptionskante auch weiterhin die elektronischen Übergänge in Zustände, die kurz über dem Leitungsband liegen und unter Abgabe eines Photons im sichtbaren Bereich relaxieren. Dieser Prozess wird wahrscheinlich auch durch eine homogene Verteilung der fluoreszierenden Zustände im CdSe-Kern begünstigt.¹³⁹ Man erhält bei XEOL- und bei TEY-Messung ein typisches Röntgenabsorptionsspektrum für nanokristallines CdSe mit NEXAFS-Strukturen bei 410 – 412 eV und 415 – 420 eV und eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 6.8 ± 0.3 eV (CdSe-Festkörper: 6.76 eV).¹⁴⁴ Die Positionen der NEXAFS-

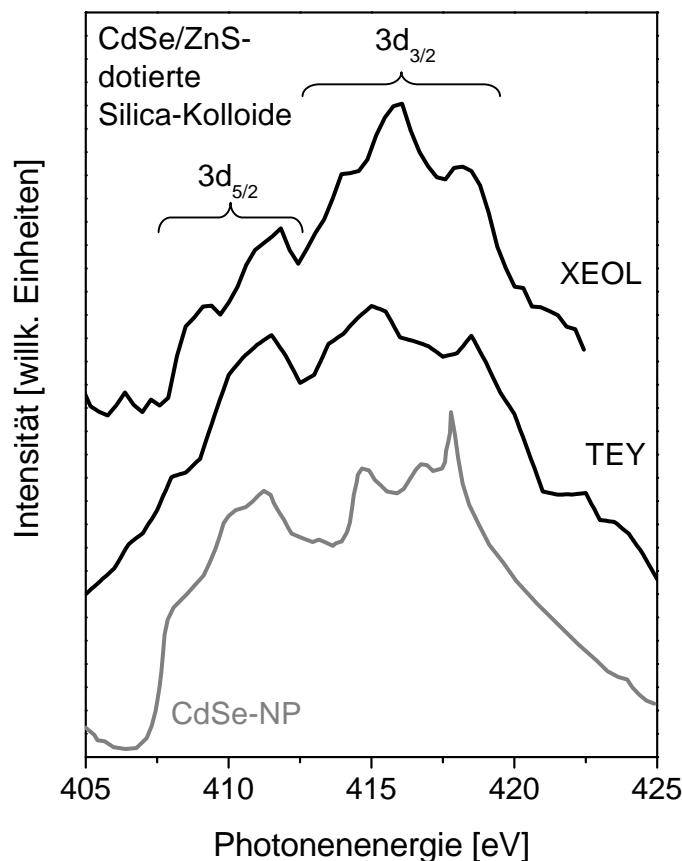


Abbildung 5.36: XEOL- und TEY-Spektren von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 225$ nm) im Bereich Cd 3d-Kante (405 – 425 eV). Zum Vergleich ein NEXAFS-Spektrum von CdSe-NP mit einem Partikelradius von 1.6 nm auf einer Silizium-Oberfläche (b).¹⁴⁴

Strukturen, die für die elektronische Übergänge $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ charakteristisch sind, stimmen mit den Messwerten, die bei den Auflademessungen an CdSe/ZnS-NP-dotierten Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tropfen durchgeführt wurden bzw. mit den aus der Literatur bekannten Röntgenabsorptionsspektren für TOPO-stabilisierte CdSe-NP¹⁴⁴ gut überein. Zwischen den Messungen, die an der Cd 3d-Kante durchgeführt wurden in fester Silica-Matrix und in flüssiger Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Umgebung, konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden (s. Abb. 5.37). Eine mögliche Erklärung dafür kann die Ähnlichkeit der chemischen Struktur des Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Polymers (siehe Abb. 5.29) und der Silica-Matrix sein. Außerdem muss man berücksichtigen, dass die CdSe-Kerne von einer ZnS-Schale bedeckt sind, die, selbst wenn sie auch vermutlich nicht ganz geschlossen ist (s. Diskussion in Kap. 5 1), die direkten Wechselwirkungen zwischen den Cd-Atomen der NP mit

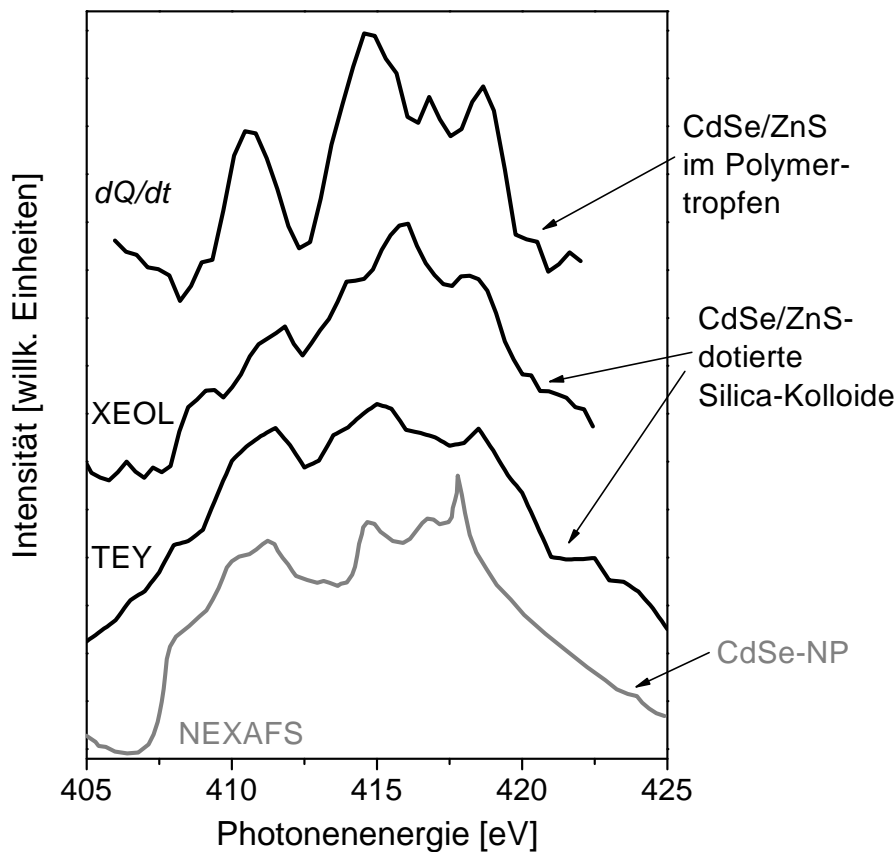


Abbildung 5.37: XEOL- und TEY Spektren von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 225$ nm) im Vergleich zum Ladestrom dQ/dt der Aufladungskurve, die an den im Siloxan-Block/Graft-Copolymer dispergierten CdSe/ZnS-NP im Bereich der Cd 3d-Kante (405 – 425 eV) aufgenommen wurden. Als Referenz ist ein NEXAFS-Spektrum von CdSe-NP mit einem Partikelradius von 1.6 nm auf einer Silizium-Oberfläche abgebildet (graue Linie).¹⁴⁴

Silica bzw. dem Polymer stark vermindert. Stärker ausgeprägte Strukturen im Spektrum der CdSe/ZnS-NP im Polymertropfen können einerseits durch höhere Konzentration von Nanopartikeln im Tropfen erklärt werden (s. oben). Andererseits kann dies daran liegen, dass das NEXAFS-Spektrum durch die Ableitung der Aufladungskurve nach der Zeit erhalten wurde (s. Diskussion s. 144).

Bei den XEOL-Messungen an der Zn L-Kante (1020 – 1050 eV) wurden nur stark verrauschten Spektren erhalten, die keine präzise Auswertung der Daten erlauben, was vor allem am geringen Absorptionsquerschnitt an der Zn 2p-Kante liegt. Aus diesem Grund wurde die Röntgenabsorptionsfeinstruktur an dieser Kante nur durch die Detektion der totalen Elektronenausbeute bestimmt

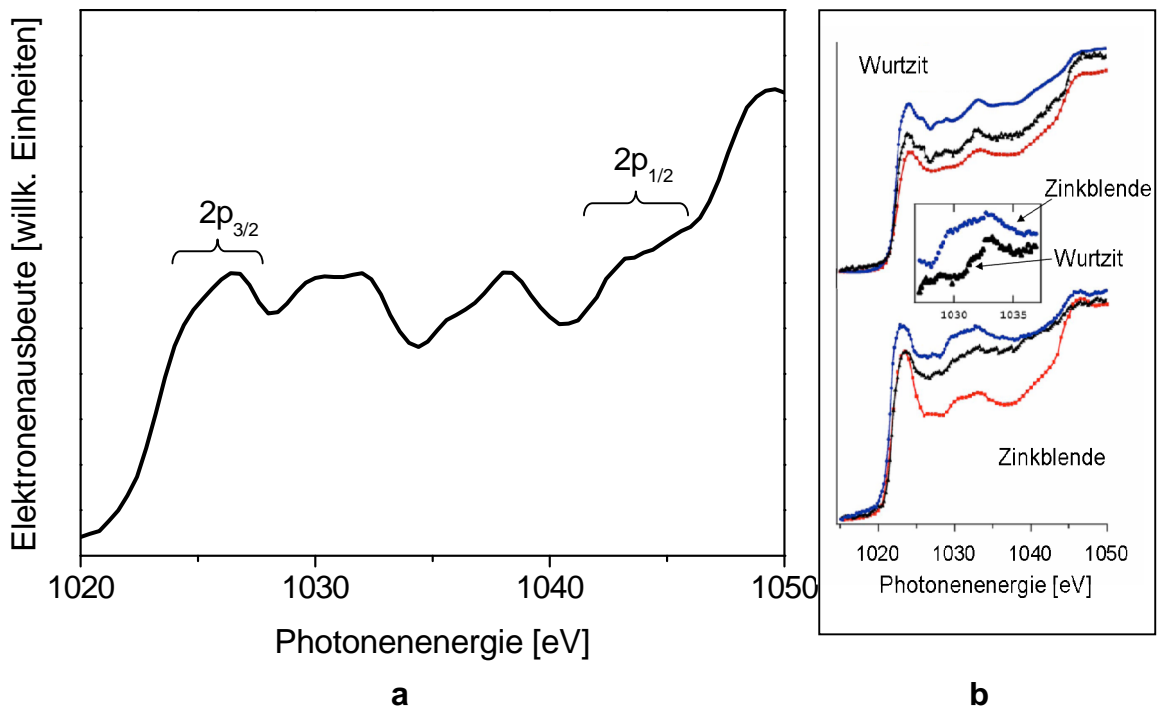


Abbildung 5.38: TEY-Spektrum von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 225$ nm) im Bereich Zn L-Kante (1020 – 1050 eV) (a). Zum Vergleich XEOL-Spektren von ZnS-Nanodrähten (Länge: 10 – 100 nm, Durchmesser < 100 nm) (b).²⁷⁶

(s. Abb. 5.38). Bei den Untersuchungen von unterschiedlich dicken SiO₂-Schichten mit weicher Röntgenstrahlung haben *Kasrai et al.*²⁷⁰ den Austritt von Elektronen aus der Probe nur bis zu maximal 5 nm Schichtdicke beobachtet. Die Tatsache, dass trotz einer äußeren Silica-Schale von 20 nm ein TEY-Spektrum erhalten wurde, kann dadurch erklärt werden, dass zum einen die Schalendicke von den untersuchten Multikernpartikeln aus der Differenz der Kolloidradien vor und nach dem Aufwachsen der äußeren Silica-Schicht bestimmt wurde. Somit ist die SiO₂-Schicht zwischen der Quantenpunktoberfläche und der Silica-Kolloid-Oberfläche um ca. 5 nm dünner, da diese Berechnung den Durchmesser der CdSe/ZnS-NP nicht berücksichtigt. Außerdem wurden von *Kasrai et al.*²⁷⁰ keine Angaben zu Porosität der Schichten gemacht. Die poröse Silica-Struktur^{237,277,278} der Multikernpartikel, die für nach der *Stöber*-Methode hergestellten Kolloide charakteristisch ist, (s. Kap. 5.6), kann offensichtlich auch den Austritt der Elektronen begünstigen. Ein Fehler von ca. ± 6 nm bei der Größenbestimmung der Multikernpartikel deutet auf eine eher ungleichmäßige äußere Silica-Schicht hin, wodurch der Austritt von Elektronen auch partiell erleichtert wird. Im Spektrum

sind breite Signale bei ca. 1025 eV, 1032 eV und 1038 eV zu erkennen. Der Vergleich der Form und der Lage der Maxima in dem experimentell bestimmten TEY-Spektrum mit XEOL- bzw. Röntgenabsorptionsspektren von nanokristallinem ZnS unterschiedlicher Modifikationen aus der Literatur²⁷⁶ deutet auf eine Mischung aus Zinkblende und Wurtzit in den untersuchten Halbleiter-NP hin. Im Bereich zwischen 1030 eV und 1040 eV treten sowohl NEXAFS-Strukturen auf, die charakteristisch für Wurtzit sind, als auch für Zinkblende typische Banden auf. Diese Beobachtungen unterstützten die bereits aus den XRD-Daten geschlossene Folgerung (s. Kap. 5.1.4), dass die ZnS-Schale verzerrt auf den CdSe-Kern aufwächst. Dabei wird zunächst durch den Kern eine Wurtzit-Struktur vorgegeben, die stabile Modifikation von ZnS ist jedoch Zinkblende. Außerdem unterscheiden sich die Gitterkonstanten von ZnS und CdSe deutlich (Unterschied ca. 12%).⁷² Dies hat zur Folge, dass der Unterschied in den Gitterkonstanten während des Wachstumsprozesses nicht vollständig kompensiert werden kann, so dass die Schale zum Teil nicht epitaktisch in Zinkblende-Gittermodifikation aufwächst (s. Kap. 5.1.4).

5.5.2 Zusammenfassung

Für die Untersuchung von Halbleiter-Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung wurde eine Messmethode weiterentwickelt, die es erlaubt, Nanopartikel ohne jeglichen Kontakt zum Substrat ladungskontrolliert in unterschiedlichen Umgebungen zu untersuchen. Auf diese Weise war es möglich, einzelne flüssige Siloxan-Block/Graft-Copolymer-Tropfen als Reinsubstanz oder mit darin dispergierten CdSe/ZnS-NP sowie einzelne mit Halbleiter-NP dotierte Silica-Kolloide in einer elektrodynamischen Falle zu speichern. Mit Hilfe dieser Methode konnte dann die lokale elektronische Struktur der NP bzw. des flüssigen Siloxan-Block/Graft-Copolymers durch die Untersuchung des Aufladungsverhaltens im kantennahen Bereich ermittelt werden. Aus der ersten Ableitung der Aufladungskurve an der Cd 3d-Kante als Funktion der Zeit wurde ein für nanokristallines CdSe typisches NEXAFS-Spektrum erhalten. Diese Experimente zeigen, dass Auflademessungen in einer elektrodynamischen Partikelfalle für die Aufnahme von NEXAFS-Spektren flüssiger Tropfen sowie darin dispergierter NP geeignet

sind. Neben den Experimenten in der Partikelfalle wurden auch Untersuchungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur von deponierten CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden durch die Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz bzw. durch die Bestimmung der totalen Elektronenausbeute durchgeführt. Es wurde die lokale elektronische Struktur der Kern-, Schale- sowie Matrix-Komponenten untersucht. Im Bereich der Cd 3d-Kante lassen sich für CdSe/ZnS-Kern-Schale Partikel in Silica-Kolloiden vergleichbare Ergebnisse wie bei Auflademessungen an NP-dotierten Siloxan-Polymertropfen in der Falle erhalten. Messungen der totalen Elektronenausbeute an der Zn 2p-Kante ergaben trotz einer Silicaschicht von 15 nm noch deutliche Signale für die eingebetteten CdSe/ZnS-Partikel und belegen so die Porosität und die Ungleichmäßigkeit der äußeren Silica-Schicht auf den Multikernpartikeln. Zudem zeigten diese Messungen, dass die Struktur der Partikel Anteile von Wurtzit und Zinkblende enthalten und bestätigen somit das bereits aus den XRD-Experimenten gefolgerte verzerrte Aufwachsen der ZnS-Schale auf den CdSe-Kern.

5.6 Photoaktivierung und –bleichung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen

Ein wichtiges Problem beim Einsatz von Quantenpunkten in den Lebenswissenschaften ist die häufig beobachtete Abnahme der Fluoreszenzintensität der Halbleiter-Nanopartikel nach deren Überführung in biologische Systeme.¹⁰ Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften von NP sehr stark durch ihre Oberfläche bzw. durch die Partikelumgebung beeinflusst. Halbleiternanopartikel werden für biologische Anwendungen oft mit geeigneten Oberflächenliganden, wie z. B. Mercaptoessigsäure⁸ oder Cystein¹⁷ modifiziert, um so ihre Stabilität in wässriger Umgebung zu gewährleisten. Diese Änderung der Oberfläche führt häufig bereits während der Funktionalisierungsreaktion zu einer Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute der Partikel (s. Kap. 2.4). Zudem werden die NP beim Arbeiten mit Zellkulturen Einflüssen wie Sauerstoff, wässrigen Lösungen und erhöhten Temperaturen (in der Regel 37°C) ausgesetzt, was ebenfalls zur

Oxidation der Nanopartikel und infolgedessen zu einer Senkung der Fluoreszenzintensität führen kann. Eine Möglichkeit, um die Fluoreszenz von Halbleiter-Nanopartikeln zu erhöhen und somit ihre Einsatzmöglichkeiten für biologische Untersuchungen zu verbessern, ist die Photoaktivierung der NP mit sichtbarem oder UV-Licht nach dem Einbringen der Partikel in biologische Systeme. Diese lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung kann zudem auch für die selektive Anregung bestimmter Zellregionen oder bei der Verfolgung von intrazellulären Transportvorgängen eingesetzt werden.¹⁰⁰ Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der lichtinduzierten Aktivierung von Halbleiter-Nanopartikeln in den letzten Jahren, gibt es bisher kein einheitliches, umfassendes Modell für den Mechanismus der Fluoreszenzverstärkung durch Photoaktivierung, da bei den meisten dieser Prozesse neben der Lichteinwirkung selbst gleichzeitig mehrere andere Faktoren, wie z. B. der Einfluss von Luftsauerstoff- und -feuchtigkeit oder Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen, berücksichtigt werden müssen (s. Kap. 2.5).

In Rahmen dieser Arbeit konnte der Einfluss der Partikelumgebung auf die lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung untersucht werden. Dazu wurden CdSe/ZnS-Nanopartikel mit einer Polymerhülle aus Polyvinylpyrrolidon beschichtet oder in Silica-Kolloide eingebaut (s. Kap. 5.2.2 und Kap. 5.3). Für Anwendungen in den Lebenswissenschaften werden Halbleiter-Nanopartikel heute in der Regel in solche organischen oder anorganischen Hüllen eingebettet, damit ein direkter Kontakt der toxischen Halbleitermaterialien mit der biologischen Materie reduziert oder vermieden werden kann (siehe Kap. 2.4). Das Fluoreszenzverhalten der modifizierten Quantenpunkte wurde in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Wasser, Ethanol oder physiologische Phosphat-Puffer-Lösung), der Intensität des anregenden Lichts und dessen Wellenlänge untersucht. Zur Charakterisierung der CdSe/ZnS-NP in Silica-Kolloiden wurden zudem Experimente zur Photoaktivierung in Abhängigkeit von der Dicke der äußeren Silica-Schale durchgeführt. Das Ziel dieser Versuche war, mit Hilfe präzise definierter, einstellbarer Materialsysteme zur Aufklärung der Aktivierungsmechanismen beizutragen. Von besonderer Bedeutung war dabei auch die Frage, ob und unter welchen Bedingungen die beobachteten Fluoreszenzverstärkungseffekte reversibel sind. Darüber hinaus wurde auch die lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung in leben-

den Zellen untersucht, um diesen Effekt zur Optimierung von Fluoreszenzsonden in den Lebenswissenschaften einsetzen zu können.

Die Photoaktivierungsexperimente konnten einerseits mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM) in Glas- oder Borosilikat-Messzellen bei verschiedenen Wellenlängen im sichtbarem Bereich durchgeführt werden (s. Kap. 4.4.7), andererseits wurden größere Volumina an Partikeldispersionen mit einer UV-Lampe (Anregungswellenlänge 365 nm, 16 W) aktiviert (s. Kap. 4.4.11). Diese beiden unterschiedlichen Ansätze dienten zu einer genaueren Einstellung und breiteren Variation der Parameter, wie z. B. der Anregungswellenlänge, der Aktivierungsdauer und der Leistungsdichte der Lichtquelle. Dies sollte ein besseres Verständnis der Aktivierungsmechanismen ermöglichen. Die Aktivierungsexperimente an lebenden Zellen wurden nur mittels CLSM durchgeführt, da nur so eine direkte Beobachtung einzelner lebender Zellen möglich ist.

5.6.1 Lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung und Desaktivierung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln in unterschiedlichen Umgebungen

Die Untersuchung der lichtinduzierten Fluoreszenzverstärkung CdSe/ZnS-NP-dotierter Silica-Kolloide erfolgte zunächst in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Dazu wurden Multikernpartikel ($r = 30 \pm 1.4$ nm) in Wasser in Glas-Messzellen (s. Kap. 4.4.7) mit verschiedenen Laserlinien eines konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops aktiviert. Die Partikelprobe wurde mit einem Dioden-Laser bei 405 nm bzw. einem Ar-Laser bei 458, 488 und 496 nm jeweils 20 Minuten lang bestrahlt. Um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, wurde die Laserleistung bei jeder Wellenlänge auf 12.6 W/cm^2 eingestellt. Der Anfangswert der Fluoreszenzintensität wurde bei diesem Experiment und bei allen weiteren Untersuchungen willkürlich auf 100% festgesetzt. Alle weiteren Messpunkte wurden jeweils auf diesen Wert bezogen. Es konnte eine Steigerung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Bestrahlungszeit unabhängig von der Wellenlänge beobachtet werden. Die Fluoreszenzintensität wurde bei allen Messungen gleichermaßen verdoppelt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass der Photo-

aktivierungseffekt unabhängig von der Wellenlänge ist, was mit bis jetzt publizierten Resultaten für mit verschiedenen Liganden stabilisierte oder mit Polymer beschichtete CdSe- und CdSe/ZnS-NP übereinstimmt.^{96,99}

Weiterhin wurden die gleichartigen Proben bei 405 nm aktiviert und die Abhängigkeit der Fluoreszenzverstärkung von der Intensität der Laserstrahlung untersucht. Es ließ sich jeweils die Änderung der Fluoreszenzintensität nach 15 Minuten Aktivierungszeit beobachten. Dabei konnte bei der Erhöhung der Strahlungsintensität eine stärkere Aktivierung festgestellt werden. (s. Abb. 5.39).

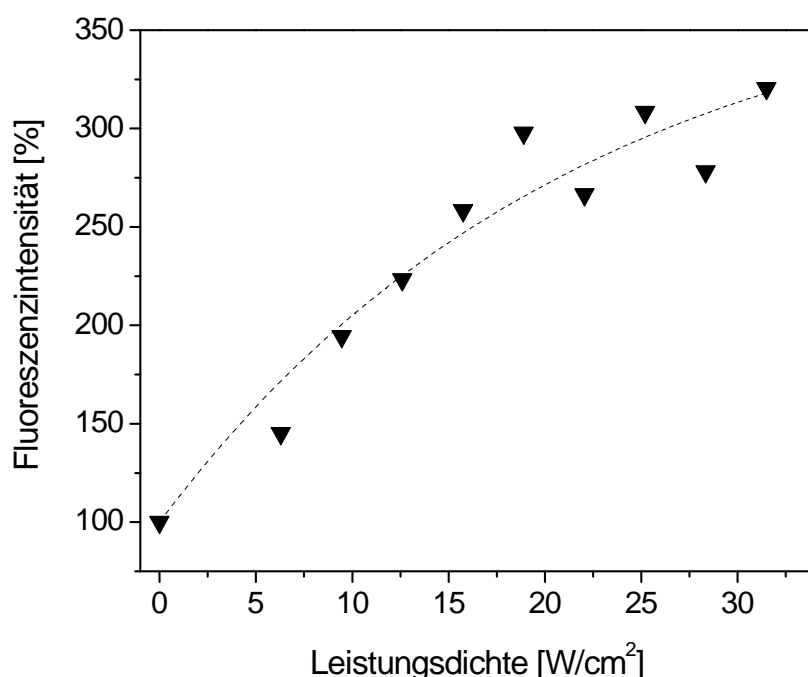


Abbildung 5.39: Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 30$ nm) in Wasser beim Bestrahlen der Probe (15 min) mit einem Dioden-Laser (12.6 W/cm², Anregungswellenlänge 405 nm) bei unterschiedlichen Leistungsdichten der Strahlung (schwarze Dreiecke). Die Messwerte wurden zu einer besseren Darstellung mit einer Exponentialfunktion angepasst (gestrichelte Linie).

Der Aktivierungsprozess geht mit steigender Intensität der Strahlung in Sättigung. Bis zu der in diesem Versuchsaufbau erreichbaren Laserleistungsdichte von 31.5 W/cm² wurde kein Fluoreszenzabfall beobachtet. Höhere Leistungsdichte als 31.5 W/cm² konnte bei dem vorhandenen Experiment-Aufbau nicht erreicht werden. Im Gegensatz dazu berichteten *Korsunska et al.*⁹⁹ über einen Abfall der Fluoreszenz bei der Bestrahlung von Polymer-beschichteten CdSe/ZnS-NP (*Quantum Dots Corporation*) auf einem Siliziumsubstrat mit Laserleistungsdichten

von 20 – 500 W/cm². Die andere Umgebung der Halbleiter-Nanopartikel während des hier durchgeführten Experiments (Silica-Matrix) ist vermutlich dafür verantwortlich, dass kein Fluoreszenzabfall bei einer Laserleistung von > 20 W/cm² beobachtet wurde (s. Abb. 5.39). Durch die Anregung der Quantenpunkte mit Licht werden grundsätzlich zwei Prozesse induziert: (1) Photoaktivierung und (2) ein destruktiver Photoprozess, der zu einem Ausbleichen der Probe führt.⁹⁹ Bei niedrigeren Intensitäten überwiegt der Photoaktivierungsprozess (s. Kap. 2.5). Steigende Strahlungsleistungen führen zuerst dazu, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Aktivierung und Desaktivierung einstellt bzw. dass bei noch höheren Leistungsdichten Desaktivierungsprozesse überwiegen. Durch die zugefügte Energie werden vermutlich die Bindungen an der CdSe/ZnS-Grenzfläche zerstört.⁹⁵ Dies kann zur Bildung von Defekten in der Kristallstruktur der Kern-Schale-Partikel führen. Energetisch liegen diese Defekte innerhalb der Bandlücke des CdSe-Nanopartikels.⁸⁶ Ein Elektron, das durch Absorption von Licht in das Leitungsband angeregt wird, kann in diese Zustände relaxieren und von dort aus strahlungslos zurück in das Valenzband übergehen. Dieser Prozess führt zur Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute der Halbleiter-Nanopartikel.¹⁴

Die oben dargestellten Untersuchungen zeigen, dass CdSe/ZnS-NP sich nach dem Einbetten in ein Silica-Kolloid aktivieren lassen. Da keine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge beobachtet wurde, erfolgten weitere Experimente nur bei zwei Anregungswellenlängen, nämlich 405 nm (Anregung mit einem Dioden-Laser unter einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop) und 365 nm (Anregung mit einer UV-Lampe). Die gewählte Leistungsdichte der Lichtquelle lag dabei in einem Bereich, in dem keine signifikanten destruktiven Photoprozesse auftreten (0.1 – 12.6 W/cm²).

Die Untersuchung der Photoaktivierung von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden erfolgte in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Dazu wurden die Multikernpartikel in Wasser, Ethanol und physiologischer Phosphat-Puffer-Lösung (PBS) redispergiert und mit einer UV-Lampe bei 365 nm (1.8 W/cm²) bestrahlt. Alle Proben wurden 24 h vor dem Aktivierungsbeginn in die entsprechenden Lösungsmittel überführt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die umgebende Silicamatrix während des Aktivierungsexperiments vollständig vom der jeweiligen Solvens

durchspült ist. Die in Abb. 5.40a aufgetragene Änderung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Aktivierungszeit zeigt, dass die Partikel sich in allen hier genutzten Lösungsmitteln aktivieren lassen.

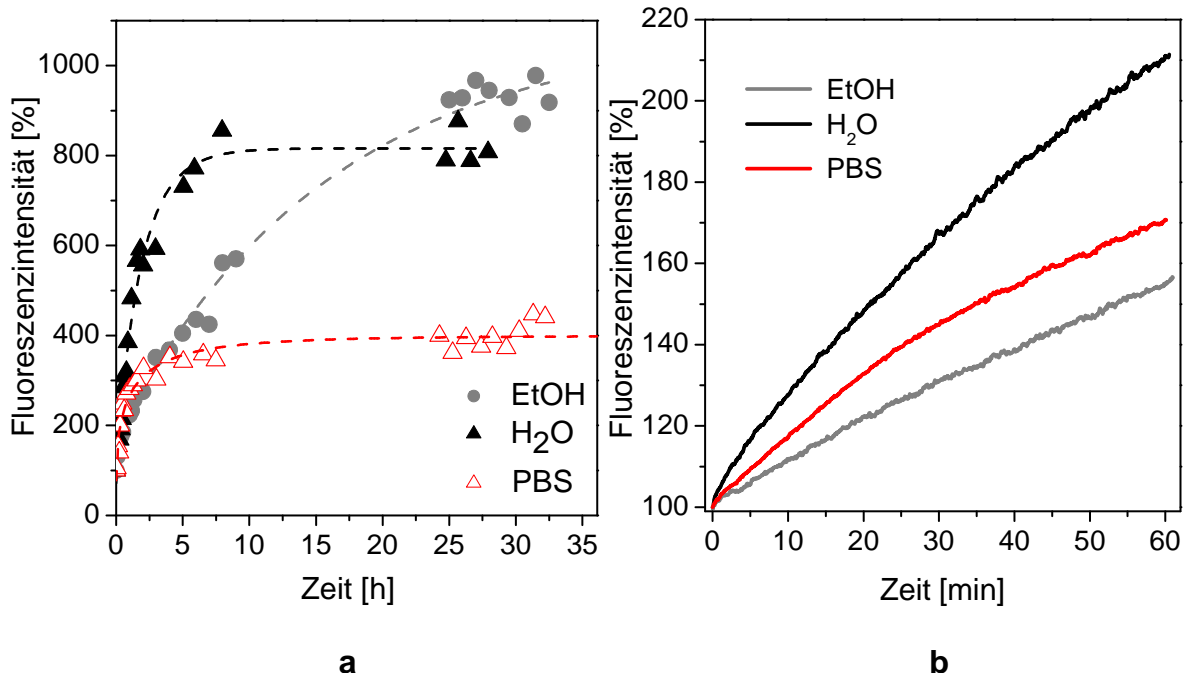


Abbildung 5.40: Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 30$ nm) in Wasser, PBS und Ethanol beim Bestrahlen der Proben mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 365 nm) (a) und mit einem Laser (0.1 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 405 nm) (b). Die Messwerte wurden mit einer skalierten Exponentialfunktion (s. Diskussion) angepasst (gestrichelte Linie).

Die höchste Fluoreszenzverstärkung wurde in Ethanol beobachtet, wobei die Aktivierung zunächst langsamer als in Wasser und PBS verlief. Nach 26 h konnte ein Wert von ca. 970% der ursprünglichen Fluoreszenzintensität erreicht werden. Bei den Multikernpartikeln in Wasser wurde eine maximale Steigung der Fluoreszenzintensität von 100% auf ca. 800% beobachtet. Dagegen wurde im Fall von PBS nur eine Erhöhung auf ca. 400% gemessen. Nach dem steilen Anstieg zu Beginn des Aktivierungsexperiments, zeigten die in Wasser dispergierten Nanopartikel bereits nach 7 h keine signifikante Änderung der Fluoreszenz mehr. Bei Aktivierung in PBS war dies sogar schon nach ca. 3 h der Fall. Für eine erste, qualitative Abschätzung und um ein besseres Verständnis des Aktivierungsmechanismus zu gewinnen, wurden die Messwerte mit einer skalierten Exponentialfunktion angepasst:⁹⁴

$$I = I_0 + A \cdot \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (5.4)$$

mit I = Fluoreszenzintensität, t = Aktivierungszeit, I_0 = Sättigungswert der Fluoreszenzintensität (maximale Aktivierung) und τ = Zeit, die benötigt wird um die Hälfte des Sättigungswertes ($I_0/2$) zu erreichen (Aktivierungshalbwertszeit). A ist ein Skalierungsfaktor und β ist ein Dehnungsexponent, dessen Wert zwischen Null und Eins liegt. Jones *et al.*⁹⁴ haben diese Funktion zur Beschreibung des Aktivierungsprozesses TOPO-stabilsierter CdSe/ZnS-NP in unterschiedlichen Lösungsmitteln verwendet. Dabei wurde angenommen, dass die Photoaktivierung durch die Oxidation der Partikel und eine darauf folgende Oberflächentransformation verursacht wird. Entsprechend der Modellvorstellung von Jones *et al.*⁹⁴ ist die Umstrukturierung der Oberfläche eine Abfolge von miteinander gekoppelten Prozessen, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ablaufen. Der Dehnungsexponent β ist ein Maß für die Streuung der Prozessparameter der einzelnen Schritte. Bei $\beta = 1$ laufen alle Prozesse mit der gleichen Geschwindigkeit ab, mit sinkendem β variieren die Parameter der einzelnen Schritte über einen zunehmenden Bereich. Die Werte, die durch Anpassung der Daten mit dieser Funktion erhalten werden, sind in Tab. 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Fit-Parameter für die skalierte Exponentialfunktion (s. Gl. 5.4) zur Anpassung der Messwerte aus den Aktivierungsexperimenten an CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 30$ nm) bei Anregung mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 365 nm) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (s. Abb. 5.40a).

Dispersions- medium	maximale Aktivierung I_0 [%]	Aktivierungs- halbwertszeit τ [h]	Skalierungs- faktor A [%]	Dehnungs- exponent β
Wasser	820 ± 20	1.8 ± 0.2	$- 740 \pm 40$	0.9 ± 0.1
PBS	400 ± 10	1.3 ± 0.3	$- 320 \pm 30$	0.5 ± 0.1
Ethanol	1080 ± 160	16.0 ± 5.9	$- 910 \pm 170$	1.0 ± 0.2

Die berechneten τ -Werte zeigen, dass der Aktivierungsprozess in den verschiedenen Lösungsmitteln ungleich schnell verläuft: am schnellsten in PBS ($\tau = 1.3$ h) und am langsamsten in Ethanol ($\tau = 16.0$ h). Das unterschiedliche Aktivierungsverhalten der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide in verschiedenen Lösungsmitteln wird vermutlich durch die Wechselwirkungen zwischen der Quantenpunktoberfläche und Sauerstoff- und Lösungsmittelmolekülen bzw. -ionen, die durch die Silica-Matrix zur Nanopartikeloberfläche diffundieren, verursacht. Diese wirken dann ähnlich wie koordinierende Liganden und sättigen Oberflächendefekte ab.^{81,102} Zudem können durch Lichtabsorption gebildete Ladungsträger mit adsorbierten Sauerstoffmolekülen reagieren. Dabei wird O_2 zu O_2^- reduziert und schließlich durch die gebildeten Sauerstoffionen Selen zu SeO_2 und S zu SO_4^{2-} oxidiert. Gleichzeitig werden Cd^{2+} und Zn^{2+} -Ionen freigesetzt.^{73,91} Bei den Untersuchungen der CdSe-Partikeloberfläche mittels röntgenangeregter Photoelektronenspektroskopie haben *Bowen Katari et al.*⁵⁵ eine zeitliche Schwankung der Signalintensität von SeO_2 , verbunden mit einer kontinuierlichen Abnahme des Partikelradius registriert. Sie erklärten diese Beobachtung mit der Bildung und anschließenden Desorption des Selenoxids. Die Desorption des gebildeten SeO_2 führt zu einer Glättung der Oberfläche.¹⁰⁷ Dadurch wird die Anzahl der Oberflächendefekte vermindert und als Folge die Wahrscheinlichkeit reduziert, dass eine strahlungslose Rekombination der Ladungsträger erfolgt (s. Kap. 2.5).⁹¹ Da Sauerstoff in Wasser einen höheren Diffusionskoeffizient ($3.49 \cdot 10^{-5}$ cm²/s bei 29°C) als in Ethanol ($2.64 \cdot 10^{-5}$ cm²/s bei 29°C) hat, kann dies möglicherweise zur schnelleren Aktivierung der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide in wässrigen Medien führen.²⁷⁹

Zu einer weiteren Aufklärung des Photoaktivierungsmechanismus wurde untersucht, ob die Multikernpartikel das gleiche Aktivierungsverhalten in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei anderen Leistungsdichten der UV/VIS-Strahlung zeigen. Aus diesem Grund wurden Aktivierungsexperimente an CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden mittels CLSM durchgeführt. Hier wurden Partikeldispersionen in Wasser, Ethanol und PBS in Borosilikat-Messzellen mit einem Dioden-Laser (Anregungswellenlänge 405 nm) bei einer deutlich geringeren Leistungsdichte von nur 0.1 W/cm² 1 h bestrahlt. Es konnte dabei ebenfalls eine lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung in allen drei Lösungsmitteln und insgesamt ein ähnliches

Verhalten wie in der Anfangsphase der Aktivierung mit kürzerwelligem Licht bei höheren Leistungsdichten beobachtet werden (s. Abb. 5.40b). Nach 1 h Aktivierungszeit zeigte die wässrige Partikeldispersion den höchsten Aktivierungswert von ca. 210%, gefolgt von der PBS-Dispersion mit 170% und der Probe in Ethanol mit 160%. Im Vergleich zu den Ergebnissen, die bei der Aktivierung mit der UV-Lampe erhalten wurden, zeigten die Partikeldispersionen, die mit dem Laser bestrahlt wurden, im Allgemeinen eine geringere Aktivierung innerhalb des gleichen Zeitraums. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der kleineren Laserleistung pro Fläche (s. oben). Die Messergebnisse wurden ebenso mit einer skalierten Exponentialfunktion angepasst (s. Gl. 5.4). Die dadurch erhaltenen Parameter sind in Tab. 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Fit-Parameter für die skalierte Exponentialfunktion zur Anpassung der Messwerte aus den Aktivierungsexperimenten an CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 30$ nm) bei Anregung mit einem Laser (0.1 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 405 nm) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (s. Abb. 5.40b).

Dispersions- medium	maximale Aktivierung I_0 [%]	Aktivierungs- halbwertszeit τ [h]	Skalierungs- faktor A [%]	Dehnungs- exponent β
Wasser	390 ± 5	2.20 ± 0.06	$- 284 \pm 40$	0.91 ± 0.00
PBS	200 ± 1	0.80 ± 0.02	$- 97 \pm 10$	1.04 ± 0.01
Ethanol	360 ± 43	4.80 ± 1.08	$- 262 \pm 43$	0.92 ± 0.02

Die absoluten Werte stimmen mit den Ergebnissen aus dem Aktivierungsversuch mit der Lampe mit einer deutlich höheren Laserleistungsdichte nicht überein. Bei dem CLSM-Experiment wurde vermutlich nur die Anfangsphase der Aktivierung erfasst. In dieser Phase erfolgt zunächst eine Passivierung der Partikeloberfläche durch Wasser- und Sauerstoffmoleküle (s. oben).⁹³ Dies lässt sich wie folgt erklären: Die Photoaktivierung der Halbleiter-Nanopartikel ist eine Überlagerung von mehreren Prozessen, wobei einer der Prozesse, nämlich eine dauerhafte Oberflächentransformation der NP als Folge von Oxidation, erst bei einer längeren

Bestrahlung und bei einer höheren Leistungsdichte (Aktivierung mit der Lampe) beobachtet wird. Bezüglich der Geschwindigkeit kann man aber in beiden Experimenten dieselbe Tendenz feststellen (s. die berechneten Halbwertszeiten τ in Tab. 5.8 und Tab. 5.9.) Der Aktivierungsprozess verläuft am schnellsten in PBS, gefolgt von Wasser und Ethanol.

Der Einfluss der äußeren Silica-Schicht auf die Photoaktivierung wurde am Beispiel von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden mit unterschiedlich dicken Silica-Schalen (4 ± 1.4 nm und 14 ± 2 nm) in Wasser untersucht. Multikernpartikel ohne äußere Silica-Schale konnten in Wasser nicht untersucht werden. Wie in Kap. 5.2.2 diskutiert, kann die Polyvinylpyrrolidon-Schicht, die zum Überführen der Halbleiter-NP in polare Lösungsmittel eingesetzt wird, durch Ausschütteln der Partikeldispersion mit Wasser von der Partikeloberfläche leicht entfernt werden. Dadurch werden die Halbleiter-Nanopartikel dem direkten Einfluss von Sauerstoff und Wasser ausgesetzt, so dass eine rasche Abnahme der Fluoreszenzintensität erfolgt. Photoaktivierungseffekte treten unter solchen Bedingungen folglich nicht auf. Die Schalendicke der untersuchten Multikernpartikel wurde aus der Differenz der Kolloidradien vor und nach dem Aufwachsen der äußeren Silica-Schicht bestimmt. Dabei soll erwähnt werden, dass bei der Partikelprobe mit der dickeren Schale während der Synthese zum Teil die Bildung kleinerer Aggregate (2 – 4 Kolloide) beobachtet wurde. Zur Berücksichtigung dieses Effekts, wurde statt der oben angegebenen Schalendicke der nicht aggregierten Kolloide, der in diesem Fall etwas größere und mit einem stärkeren Fehler behaftete mittlere Abstand der Quantenpunkte zur Silica/Lösungsmittel-Grenzfläche verwendet, dieser beträgt ca. 16 ± 4 nm. Die Aktivierung erfolgte mit einer UV-Lampe bei 365 nm und 1.8 W/cm^2 Leistungsdichte. Abb. 5.41 zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität der Multikernpartikel in Abhängigkeit der Schalendicke. Im Vergleich zu den Partikeln mit einer dünnen Schale (4 ± 1.4 nm) (Steigerung der Fluoreszenz von 100% auf ca. 800%), wurde bei der Probe mit dickerer Silica-Schale (16 ± 4 nm) eine etwas schwächere Aktivierung (von 100% auf ca. 700%) beobachtet. Außerdem verlief dieser Prozess im Fall der dünneren Schale schneller. Durch eine Anpassung der Messwerte für die Probe mit der äußeren Silica-Schale von 16 nm mit einer skalierten Exponentialfunktion (Gl. 5.4) wurde

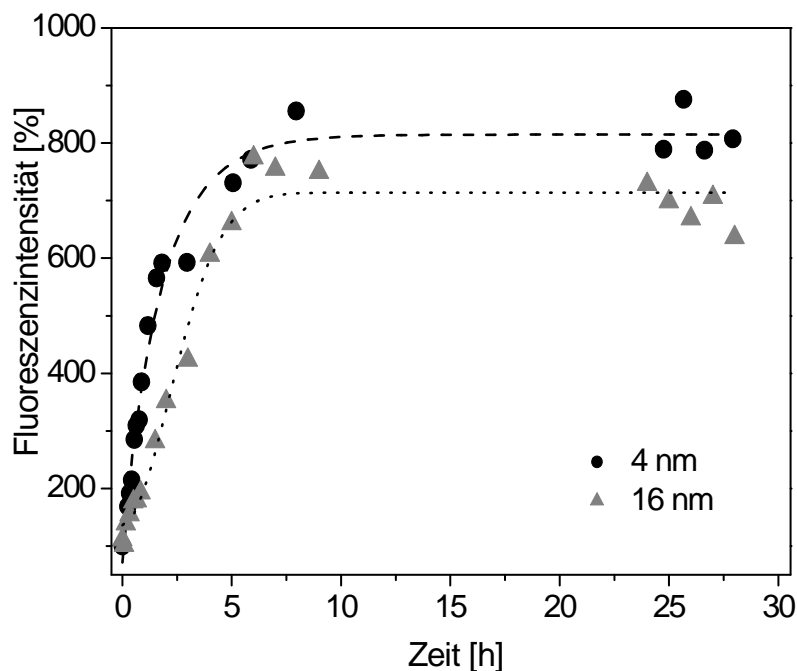


Abbildung 5.41: Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden im Wasser beim Bestrahlen der Proben mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 365 nm) in Abhängigkeit von der Dicke der äußeren Silica-Schale.

eine Aktivierungshalbwertszeit τ von $3.0 \pm 0.3 \text{ h}$ bestimmt. Dieser Wert ist größer als derjenige für die Probe mit einer 4 nm dicken Schale ($1.8 \pm 0.2 \text{ h}$). Diese Beobachtungen zeigen, dass die Silica-Matrix einen Einfluss auf die Photoaktivierung hat. Unterschiedliche Geschwindigkeiten des Aktivierungsprozesses legen aber die Vermutung nahe, dass es sich nicht um einen durch die SiO_2 -Matrix selbst verursachten Effekt handelt. Wenn man davon ausgeht, dass die Aktivierung durch eine Photoionisation der Quantenpunkte aufgrund von Wechselwirkungen mit der Silica-Matrix verursacht wird, wie es bereits für zwischen einem Glassubstrat und einer SiO_2 -Schicht dicht gepackte Filme aus CdSe/ZnS-NP beschrieben wurde (s. Kap 2.5),¹⁰⁶ so sollte man keine Änderung der Fluoreszenzsteigerung durch eine Variation der Schalendicke beobachten. Signifikant unterschiedliche Werte der Halbwertszeit τ und des Ausmaßes der Photoaktivierung deuten eher darauf hin, dass die Aktivierung, wie schon oben erwähnt wurde, durch die Wechselwirkungen mit Sauerstoff- oder Lösungsmittelmolekülen verursacht wird. Offensichtlich wird die Diffusion dieser Moleküle durch die Silica-Schicht zur Quantenpunktoberfläche verlangsamt, so dass bei einer dickeren Schale eine langsamere und insgesamt schwächere Photoaktivierung erfolgt.

Zum bessern Verständnis der Rolle der Silica-Matrix in dem Aktivierungsprozess wurden CdSe/ZnS-NP ($r = 2$ nm), die nur mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet wurden, mit der UV-Lampe (Leistungsdichte: 1.8 W/cm^2) bei 365 nm angeregt. Da die Polymer-beschichteten NP in wässriger Umgebung instabil sind (s. Kap. 5.2.2), wurden diese Experimente mit einer ethanolischen und einer butanolischen Partikeldispersion durchgeführt. Die NP wurden 48 h vor dem Aktivierungsbeginn in die entsprechenden Lösungsmittel überführt und bis zum Beginn des Experiments unter Schutzgas gelagert. Die Fluoreszenzquantenausbeuten vor der Aktivierung betrugen 15% für die Partikel in Ethanol und 18% für die Partikel in Butanol. Abb. 5.42 zeigt die Änderung der absoluten Fluoreszenzquantenausbeuten PVP-beschichteter CdSe/ZnS-NP in Ethanol und in Butanol als Funktion der Zeit.

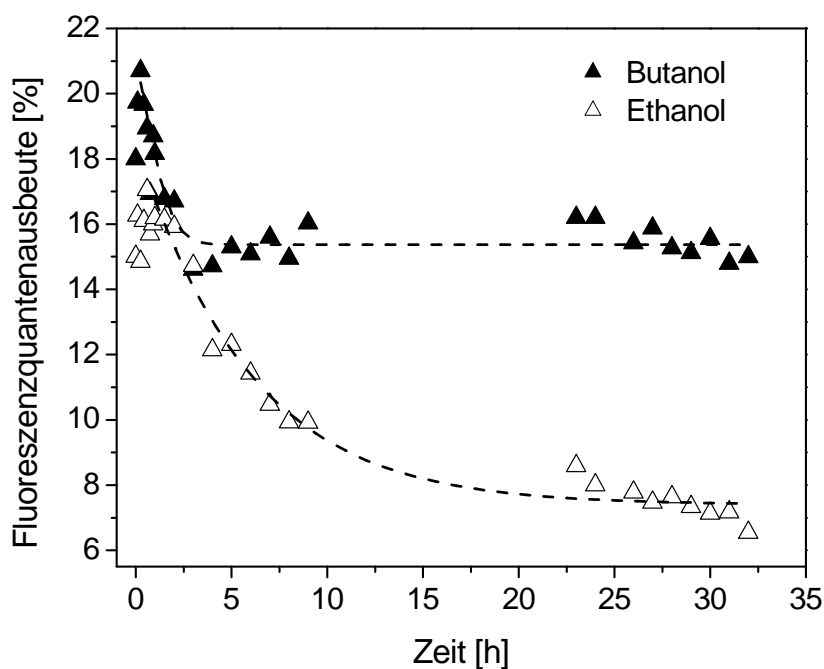


Abbildung 5.42: Änderung der Fluoreszenzquantenausbeute von PVP-beschichteten CdSe/ZnS-Nanopartikel in Ethanol und Butanol beim Bestrahlen der Proben mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 365 nm). Die Messwerte wurden zur übersichtlichen Darstellung mit einer Exponentialfunktion angepasst (gestrichelte Kurven).

Im Vergleich zu den in eine Silica-Matrix eingebetteten CdSe/ZnS-NP, konnten die PVP-stabilisierten, einzelnen NP nicht über einen langen Zeitraum photoaktiviert werden. In der butanolischen Dispersion wurde nach einer kurzen Aktivierungs-

phase von 35 min, während der die Fluoreszenz um 2% anstieg, eine Desaktivierung beobachtet. Nach 5 h Bestrahlung fiel die Fluoreszenzquantenausbeute um 3% im Vergleich zum Anfangswert ab. Bei weiterer Bestrahlung wurde innerhalb von 32 h keine weitere, signifikante Änderung der Fluoreszenz beobachtet. Die ethanolische Probe zeigte ebenfalls nach einem kurzen Fluoreszenzanstieg (2% innerhalb von 15 min) eine Desaktivierung. Dabei wurde in Ethanol im Vergleich zu Butanol ein stärkerer Fluoreszenzabfall beobachtet. Nach 32 h Bestrahlung wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten für beide Dispersionen bestimmt, sie betrugen 15% in Butanol und 7% in Ethanol. Bei der Anregung beider Proben wurde auch eine Verschiebung der Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima hin zu kleineren Wellenlängen beobachtet (s. Tab. 5.10).

Tabelle 5.10: Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima bei der Photoaktivierung der PVP-beschichteten CdSe/ZnS-NP mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm^2) bei 365 nm in Ethanol und Butanol nach 32 h Aktivierung.

Dispersions- medium	Änderung der Fluoreszenz- quanten- ausbeute	Blauverschiebung des Absorptionsmaximums nach 32 h Aktivierungszeit [nm]	Blauverschiebung des Emissionsmaximums nach 32 h Aktivierungszeit [nm]
Butanol	- 3%	7	4
Ethanol	- 8%	10	6

Die Verschiebung dieser Maxima zu kürzeren Wellenlängen lässt sich durch eine Verkleinerung des Partikelradius erklären, die wahrscheinlich durch die Oxidation der Oberfläche der NP verursacht wird (s. oben und Ref. 93 und 94). Somit lassen diese Beobachtungen auf eine stärkere Oberflächenoxidation im Falle der ethanolischen Umgebung schließen. Ein möglicher Grund für das unterschiedliche Desaktivierungsverhalten der PVP-beschichteten CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Ethanol und Butanol sind die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der beiden Alkohole mit den PVP-Molekülen, die mit Hilfe des *Flory-Huggings* Wechselwirkungsparameters χ beschrieben werden können.²⁸⁰

$$\chi = -\frac{q}{2kT}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}) \quad (5.5)$$

mit T = Temperatur, q = Anzahl der Nachbarn, ε_{AA} = Wechselwirkungsenergie zwischen den Polymermolekülen, ε_{BB} = Wechselwirkungsenergie zwischen den Lösungsmolekülen und ε_{AB} = Wechselwirkungsenergie zwischen den Polymermolekülen und den Lösungsmolekülen. Für diesen Parameter wurden für PVP in Ethanol ein Wert von - 0.5339 bei 25°C und in Butanol von - 2.0741 bei 25°C bestimmt,^{280,281} d. h. die Wechselwirkung zwischen Butanol und PVP ist deutlich stärker. Stärkere Wechselwirkungen zwischen PVP und den Lösungsmittelmolekülen führen möglicherweise dazu, dass die Polymerketten in Butanol mehr auf der Partikeloberfläche ausgebreitet sind. Aus diesem Grund wird vermutlich die Partikeloberfläche besser vor Umgebungseinflüssen (Sauerstoff und Lösungsmittelmoleküle) geschützt.

Auch diese Beobachtungen legen nahe, dass die äußere Silica-Schale eine wichtige Rolle für die lichtinduzierte Aktivierung spielt, indem sie eine rasche Reaktion mit den Sauerstoff- oder Lösungsmittelmolekülen verhindert. Wie schon in Kapitel 5.4.1 erwähnt, weist durch die *Stöber*-Synthese hergestelltes Silica eine Porosität von 10–15% auf, wobei die mittlere Porengröße im Bereich von einigen Nanometern liegt.^{237,277,278} Dies ermöglicht, sofern die Silica-Schicht noch relativ dünn ist, eine, wenn auch sehr stark verlangsamte, Diffusion von Sauerstoff- und Lösungsmittelmolekülen sowie Ionen durch das Porennetzwerk. Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in der Silica-Matrix ist vier Größenordnungen kleiner als zum Beispiel in Wasser (s. Kap. 5.4.1).²³⁷ *Kimura et al.*¹⁰⁶ haben die Photoaktivierungseffekte am Beispiel von mit unterschiedlich dicken SiO₂-Schichten bedeckten CdSe/ZnS-NP an einem Glassubstrat untersucht. Bei einer Silica-Schicht von 200 nm wird die Diffusion von Gasmolekülen vollständig verhindert, so dass keine Photoaktivierung beobachtet wird.¹⁰⁶ Weitere Experimente an nach dem *Stöber*-Verfahren hergestellten Silica-Kolloiden haben gezeigt, dass eine Schalendicke von 100 nm genügt, um eine sauerstoffbedingte Photobleichungsreaktion von in die Silicamatrix eingebauten Farbstoffmolekülen zu verhindern.²⁸²

Wie bereits verschiedene Untersuchungen an Halbleiter-Nanopartikeln gezeigt haben, ist eine Verschiebung der Fluoreszenzmaxima zu kleineren Wellenlängen während der Photoaktivierung ein deutlicher Hinweis auf die Änderung der Partikeloberfläche bzw. die Abnahme der Partikelgröße.^{27,28} Grund hierfür ist die Bildung und Desorption von SeO_2 und Cd^{2+} -Ionen, die insgesamt zu einer Verkleinerung des Partikelradius führen (s. oben und Ref. 56, 73 und 282). Es wurde deshalb untersucht, ob eine Änderung der Positionen der Fluoreszenzmaxima der CdSe/ZnS-NP-dotierten Silica-Kolloide in Abhängigkeit von der Aktivierungsdauer und der Schalendicke auftritt. Die Resultate der Aktivierung mit einer UV-Lampe (Leistungsdichte: 1.8 W/cm^2) bei 365 nm Wellenlänge sind in Tab. 5.11 zusammengefasst.

Tabelle 5.11: Verschiebung der Fluoreszenzmaxima bei der Photoaktivierung der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide (äußere Silica-Schale 4 nm bzw. 16 nm) bei Aktivierung mit einer UV-Lampe mit 365 nm Wellenlänge (Leistungsdichte: 1.8 W/cm^2) in Wasser, Ethanol und Phosphat-Puffer-Lösung.

	Schalendicke	Position des Emissionsmaximums	
		nicht aktiviert	nach 32 h Aktivierung
CdSe/ZnS-dotierte Silica-Kolloide in H_2O	4 nm	579 nm	570 nm
	16 nm	576 nm	568 nm
CdSe/ZnS-dotierte Silica-Kolloide in PBS	4 nm	579 nm	575 nm
	16 nm	568 nm	566 nm
CdSe/ZnS-dotierte Silica-Kolloide in Ethanol	4 nm	582 nm	575 nm
	16 nm	576 nm	573 nm

Silica-Kolloide mit einer dünneren Silica-Schale weisen im Allgemeinen eine stärkere Verschiebung des Fluoreszenzmaximums auf. Während der ersten 8 h der Aktivierung wurde keine Verschiebung der Fluoreszenzbanden registriert, offenbar tritt also eine signifikante Oberflächenoxidation erst später auf.

Die Vermutung, dass die Diffusion von Sauerstoff durch die Silica-Schale zu einer Oxidation der Partikeloberfläche unter Bildung von SeO_2 und Cd^{2+} -Ionen führt, wurde durch die Untersuchung der Freisetzung von Cd^{2+} -Ionen aus CdSe/ZnS-NP-dotierten Silica-Kolloiden während der Photoaktivierung überprüft. Dazu wurde das Dispersionsmedium der wässrigen Proben und der Proben in PBS nach 8 h, 24 h und 32 h Aktivierung mit einer UV-Lampe mit 365 nm Wellenlänge und 1.8 W/cm^2 Leistungsdichte von den Partikeln durch Zentrifugieren abgetrennt und auf den Cd^{2+} -Gehalt mittels ICP-MS untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.12 zusammengefasst.

Tabelle 5.12: Freisetzung von Cd^{2+} aus CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden (äußere Silica-Schale 4 nm bzw. 16 nm) bei der Photoaktivierung mit einer UV-Lampe mit 365 nm Wellenlänge (Leistungsdichte: 1.8 W/cm^2) in Wasser und Phosphat-Puffer-Lösung. Die Multikernpartikelkonzentration in der Lösung entspricht 1 mg CdSe/ZnS-NP pro Liter.

	Schalendicke	Cd^{2+} -Gehalt		
		nach 8 h (ppb)	nach 24 h (ppb)	nach 32 h (ppb)
CdSe/ZnS-dotierte Silica-Kolloide in H_2O	4 nm	1.80 ± 0.30	1.81 ± 0.10	8.43 ± 0.09
	16 nm	0.08 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.01
CdSe/ZnS-dotierte Silica-Kolloide in PBS	4 nm	0.53 ± 0.02	0.53 ± 0.01	1.48 ± 0.05
	16 nm	0.17 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.45 ± 0.01

Längere Aktivierungszeiten führen zu höheren Cd^{2+} -Konzentrationen im Dispersionsmedium. Dabei weisen die Dispersionen der Kolloide mit einer Silica-

Schale von 4 nm unabhängig vom Lösungsmittel einen höheren Cd^{2+} -Gehalt auf, als diejenigen der Kolloide mit einer 16 nm dicken Silica-Schicht. Diese Ergebnisse deuten ebenso wie die Werte aus Tab. 5.11 darauf hin, dass die Silica-Schale die eingebetteten CdSe/ZnS-NP nur teilweise vor Oxidation schützen kann, und dass dieser Schutzeffekt umso ausgeprägter ist, je dicker die Schale ist. Hinsichtlich der Biokompatibilität der CdSe/ZnS-dotierten Kolloide ist allerdings zu bemerken, dass auch bei einer Silica-Schale von 4 nm Dicke die erhaltenen Werte für den Cd^{2+} -Gehalt bei einer Konzentration der CdSe/ZnS-NP von 1 mg pro Liter weit unter der Cytotoxizitätsgrenze von Cd^{2+} für lebende Zellen liegen (s. Kap. 5.4.1). Die oben aufgeführten Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass infolge der Wechselwirkungen der Quantenpunktoberfläche mit Sauerstoff- und Lösungsmolekülen eine photoinduzierte Transformation der Partikeloberfläche bzw. der Grenzfläche zwischen dem Kern und der Schale verursacht wird. Dieser Prozess wird allerdings stark durch die Silica-Matrix beeinflusst. Die mittlere Porengröße in Silica-Kolloiden, die nach der Stöber-Methode hergestellt wurden, liegt im Nanometerbereich und ist damit größer als die Durchmesser kleiner Ionen und Moleküle. Die Poreneingänge, die für das Diffusionsverhalten entscheidend sind, sind dagegen oft relativ eng. Dies hat zur Folge, dass sie nur wenig größer sind als die zunächst auf der Silicaoberfläche adsorbierten Moleküle oder Ionen.²⁷⁸ Somit ist der Transport dieser Spezies in der Silica-Matrix stark verlangsamt. Bei Untersuchungen an Stöber-Silica haben Szekeres *et al.*²⁷⁸ nachgewiesen, dass die Diffusion kleiner Moleküle durch das Porennetzwerk durch thermische Energie aktiviert werden kann. Es ist deshalb durchaus möglich, dass der Transport im oben vorgestellten Experiment auch durch Lichtenergie aktiviert wird. Weiterhin enthält Stöber-Silica Ethoxy-Gruppen. Bei in Flüssigkeiten dispergierten Silica-Kolloiden besteht hierbei ein Gleichgewicht zwischen diesen Gruppen und den jeweiligen Lösungsmittelmolekülen.²⁸⁴ In wässriger Umgebung werden Ethoxy-Gruppen zu OH-Gruppen hydrolysiert. Van Blaaderen *et al.*²⁸⁴ haben mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Untersuchungen gezeigt, dass Silica-Kolloide mit einem Radius von 24 nm nach mehrmaligem Waschen mit Wasser keine Ethoxy-Gruppen mehr aufweisen. Ein unterschiedliches Aktivierungsverhalten der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide in verschiedenen Lösungsmitteln kann vermutlich deshalb zum einen durch Wechselwirkungen der OH-Gruppen in wässrigen Medien bzw. der Ethoxy-Gruppen in Ethanol mit Sauerstoff- und Lösungsmittelmolekülen erklärt

werden. Zum anderen spielen wahrscheinlich, wie schon oben diskutiert wurde, unterschiedliche Diffusionseigenschaften des Sauerstoffs in wässrigen und alkoholischen Lösungen eine wichtige Rolle in diesem Prozess. Weiterhin kann Silica aufgrund seiner porösen Struktur in Lösungsmitteln quellen, wobei der Quellungsgrad von der Art des Lösungsmittels und der Kolloidgröße abhängt.²⁸⁵ *Costa et al.*²⁸⁵ haben gezeigt, dass Silica-Kolloide mit einem Radius von 33 nm, die durch eine *Stöber*-Synthese hergestellt wurden, in Ethanol um 70% stärker quellen als in Wasser. Durch den kleineren Quellungsgrad kann vermutlich der Sauerstoff-Transport innerhalb der Silica-Matrix in Wasser zusätzlich erleichtert werden.

5.6.2 Reversibilität der lichtinduzierten Fluoreszenzverstärkung CdSe/ZnS-dotierter Silica-Kolloide

Zum bessern Verständnis des Photoaktivierungsmechanismus der in die Silica-Matrix eingebetteten CdSe/ZnS-NP wurde die Reversibilität der Photoaktivierung dieser Systeme untersucht. Dazu erfolgte zunächst analog zu den oben beschriebenen Experimenten eine 10-stündige Aktivierung der Partikel mit einer äußeren Silica-Schale von 4 nm bzw. 16 nm Dicke in Wasser und PBS mit einer UV-Lampe mit 365 nm Wellenlänge (Leistungsdichte 1.8 W/cm^2). Danach wurde die Dispersion 16 h unter Lichtausschluss gelagert und anschließend erneut belichtet. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Abb. 5.43 zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität als Funktion der Aktivierungszeit in Wasser bei unterschiedlichen Silica-Schalendicken. Beide Partikeldispersionen zeigen ein ähnliches Desaktivierungs- und Reaktivierungsverhalten. Dabei wurde während der Desaktivierungsphase bei der 4 nm dicken Schale ein Abfall von ca. 800% auf 150% (s. Abb. 5.43a) und bei der 16 nm dicken Schale ein Abfall von 700% auf 200% (s. Abb. 5.43b) der ursprünglichen Intensität beobachtet. Nach erneuter Bestrahlung erfolgte eine schnelle Reaktivierung innerhalb der ersten Stunde. Beim Wiederholen dieses Vorgangs wurden jeweils die gleichen Ergebnisse erhalten.

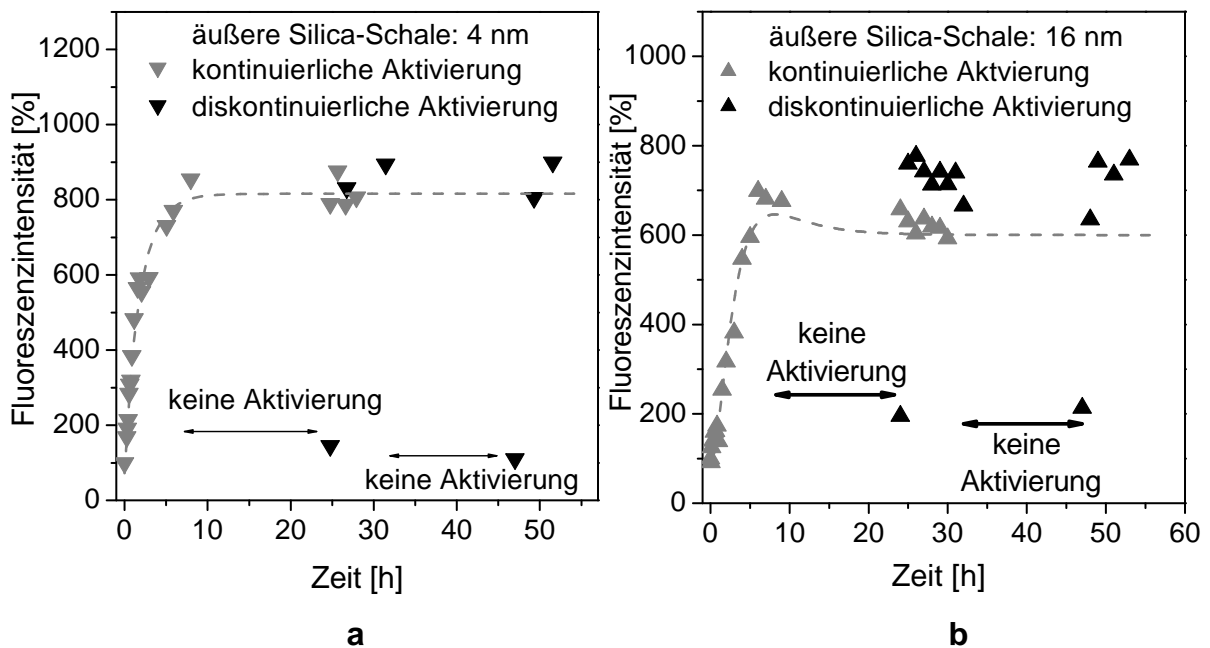


Abbildung 5.43: Änderung der Fluoreszenzintensität einer wässrigen Dispersion CdSe/ZnS-NP dotierter Silica-Kolloide ($r = 30$ nm und $r = 40$ nm) als Funktion der Zeit bei kontinuierlicher (graue Dreiecke) und diskontinuierlicher (schwarze Dreiecke) Bestrahlung mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm², Anregungswellenlänge 365 nm). (a) Partikel mit einer äußeren Silica-Schale von 4 nm Dicke und (b) Partikel mit einer 16 nm dicken äußeren Silica-Schale.

In Abb. 5.44 ist der Verlauf einer einzelnen Desaktivierungsphase am Beispiel von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden mit einer 4 nm dicken Silica-Schale in Wasser dargestellt. Der Fluoreszenzabfall erfolgt etwa genau so schnell wie die Aktivierung. Für den Fluoreszenzabfall wurde eine Desaktivierungshalbwertszeit τ von 1.6 ± 0.5 h berechnet, bei dem Aktivierungsprozess betrug die Aktivierungshalbwertszeit $\tau = 1.8 \pm 0.2$ h. In ethanolischen Dispersionen wurde ein ähnliches Desaktivierungs- und Reaktivierungsverhalten beobachtet. Diese Untersuchungen zeigen, dass es sich um einen nur teilweise reversiblen Prozess handelt. Die Reversibilität kann durch die Adsorption von Lösungsmittel- und Sauerstoffmolekülen bzw. -ionen während der Bestrahlung und deren Desorption bei der Desaktivierung erklärt werden. Die Fluoreszenzintensität geht aber nicht mehr auf den Ausgangswert zurück (s. oben). Das bedeutet, dass ein Teil des Prozesses irreversibel ist. Dies kann durch eine Oberflächentransformation infolge von

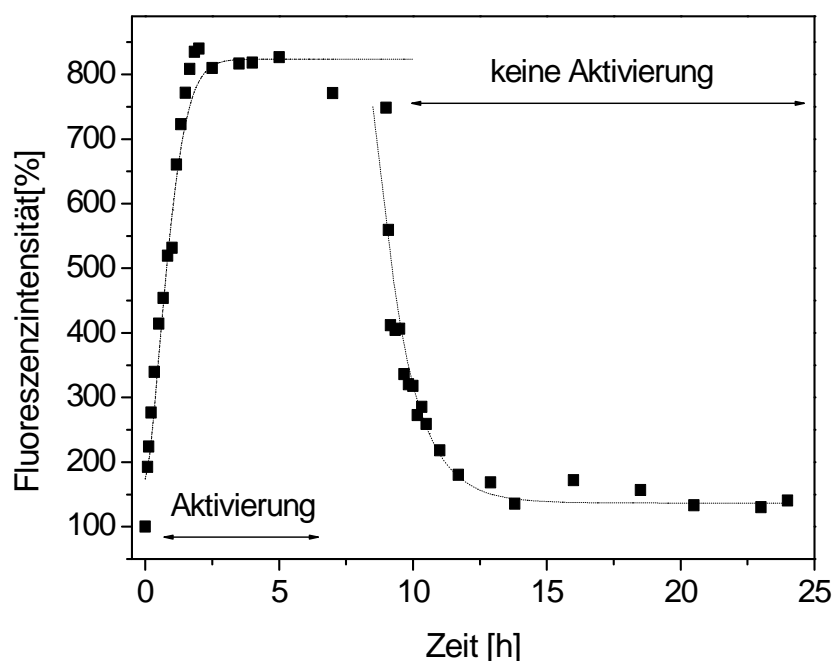


Abbildung 5.44: Änderung der Fluoreszenzintensität einer wässrigen Dispersion CdSe/ZnS-NP-dotierter Silica-Kolloide ($r = 30$ nm) mit einer äußeren Silica-Schale von 4 nm Dicke als Funktion der Zeit bei diskontinuierlicher Bestrahlung mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 365 nm).

Oxidationsprozessen erklärt werden.⁵⁵ Ein im Prinzip analoges Desaktivierungs- und Reaktivierungsverhalten wurde von *Jones et al.*⁹⁴ bei Photoaktivierungsexperimenten an einzelnen TOPO-stabilisierten CdSe/ZnS-NP in Toluol beobachtet. In Matrices wurde ein solches Photoaktivierungsverhalten von Halbleiter-Nanopartikeln bisher nicht beschrieben.

Der Desaktivierungsprozess der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide in Wasser wurde auch mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie untersucht, um kürzere Aktivierungs-/Desaktivierungszyklen messen zu können. Dazu wurde eine wässrige Dispersion von Partikeln mit einer äußeren Silica-Schale von 4 nm Dicke in Glaszellen mit einem Laser (Anregungswellenlänge 405 nm, 12.6 W/cm^2) zunächst 1.5 h bestrahlt. In dieser Zeit stieg die Fluoreszenzintensität von 100% auf ca. 310% an. Danach erfolgte eine Unterbrechung der Bestrahlung für unterschiedliche Zeitintervalle (10 sec – 30 min) (s. Abb. 5. 45a). Dabei wurde das Ausmaß des Fluoreszenzabfalls im Vergleich zu dem Wert, der vor dem

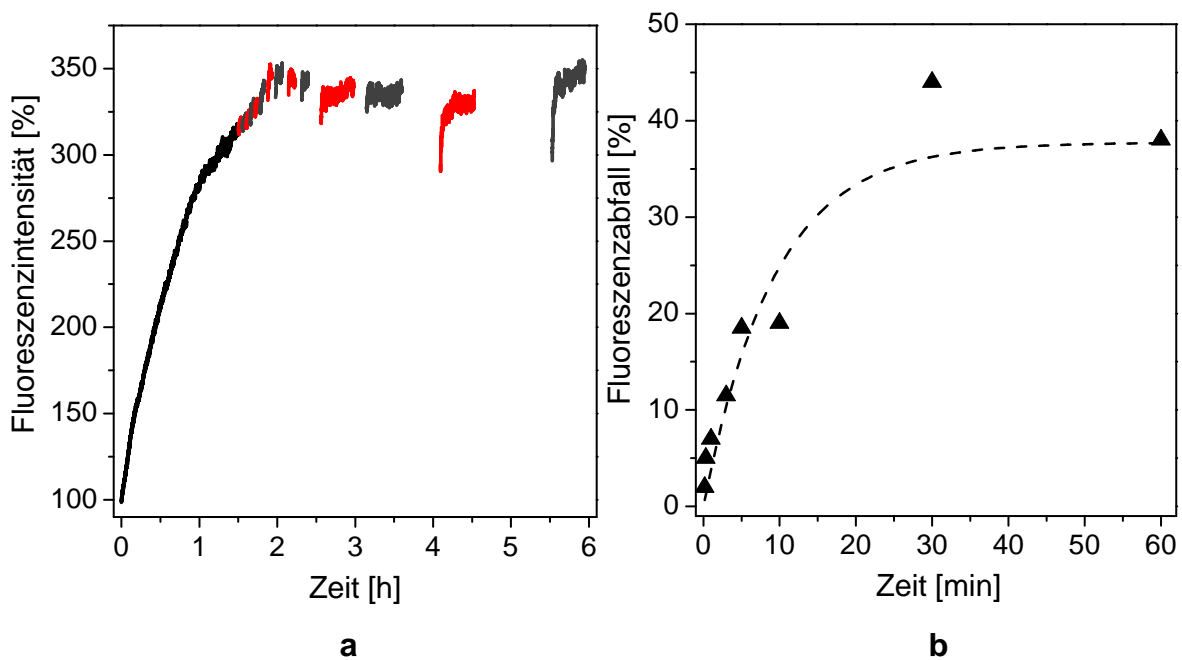


Abbildung 5.45: Fluoreszenzintensität CdSe/ZnS-NP-dotierter Silica-Kolloide ($r = 30$ nm, äußere Silica-Schale 4 nm Dicke) in Wasser als Funktion der Bestrahlungszeit mit einem Laser (12.6 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 405 nm), wobei die Bestrahlung für variable Intervalle unterbrochen wurde. Die unterschiedlichen Linienfarben dienen allein zur Unterscheidung der einzelnen Bestrahlungsintervalle (a). Fluoreszenzabfall im Vergleich zu dem Wert, der vor dem Abschalten der Lichtquelle erreicht wurde als Funktion der Zeitdauer ohne Lichtaktivierung (b).

Abschalten der Lichtquelle erreicht wurde, bestimmt. In Abb. 5. 45b ist die Abhängigkeit des Fluoreszenzabfalls als Funktion der Zeitdauer ohne Bestrahlung graphisch dargestellt. Im Allgemeinen lässt sich dabei folgende Tendenz beobachten: Je länger die Pausen zwischen den Bestrahlungszyklen waren, desto stärker ging die Fluoreszenz zurück. Bei erneutem Einsetzen der Bestrahlung erfolgte ein rascher Fluoreszenzanstieg, wobei in etwa der ursprüngliche Wert erreicht wurde. Auch hier wurde ein exponentieller Verlauf der Desaktivierungs- und Reaktivierungsprozesse beobachtet. Die Aktivierungshalbwertszeiten für die einzelnen Reaktivierungsschritte liegen zwischen $0.3 \cdot 10^{-2}$ h und $3 \cdot 10^{-2}$ h. Je länger die Pausen zwischen den Aktivierungsphasen waren, desto länger war entsprechend die Aktivierungshalbwertszeit. Ein rascher Fluoreszenzanstieg nach kurzen Desaktivierungsphasen (vgl. Experimente mit der UV-Lampe) deutet darauf hin, dass die vollständige Desorption der Moleküle bzw. Ionen von der Partikeloberfläche nicht sofort nach dem Abschalten der Lichtquelle erfolgt. Im Unterschied zu den Resultaten in Wasser und Ethanol wurde bei den

Partikeldispersionen in PBS keine Desaktivierung bei Unterbrechung der Bestrahlung beobachtet (s. Abb. 5.46).

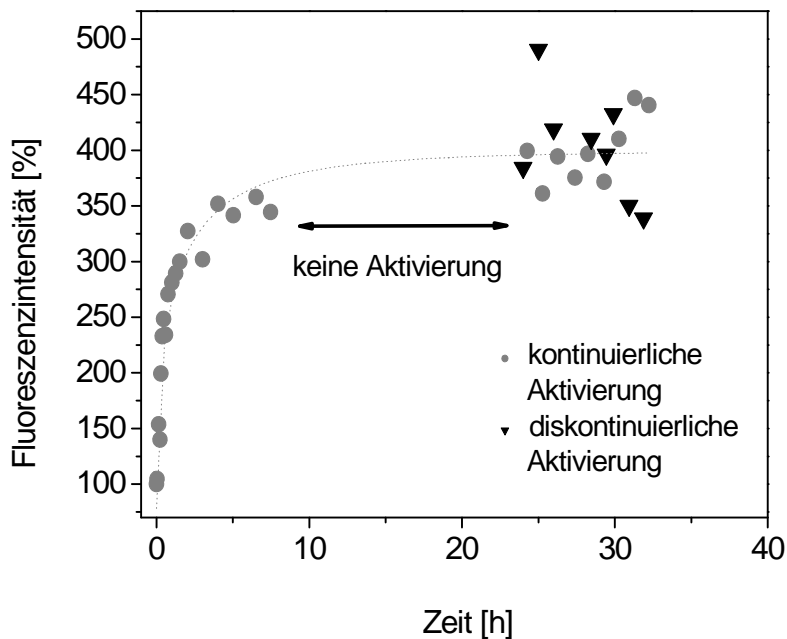


Abbildung 5.46: Änderung der Fluoreszenzintensität einer Dispersion CdSe/ZnS-NP-dotierter Silica-Kolloide ($r = 40$ nm) in PBS mit einer 4 nm dicken äußeren Silica-Schale als Funktion der Zeit bei kontinuierlicher (graue Punkte) und diskontinuierlicher (schwarze Dreiecke) Bestrahlung mit einer UV-Lampe (1.8 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 365 nm).

Die Fluoreszenzintensität der Probe, die nach einer Aktivierung auf 400% der Ausgangsintensität für 17 h unter Lichtausschluss gelagert wurde, ist identisch mit derjenigen kontinuierlich aktivierten Partikeldispersion. Nach 4 Wochen Lagerung wurde bei aktivierten Partikelproben in PBS unter Lichtausschluss allerdings ein Abfall der Fluoreszenzintensität von 400% auf 250% beobachtet. Grund für dieses deutlich andere Aktivierungsverhalten ist vermutlich der hohe Gehalt an Fremdionen in der PBS-Lösung ($c(\text{Na}^+) = 0.147 \text{ mol/l}$, $c(\text{K}^+) = 0.004 \text{ mol/l}$). Die zugesetzten, positiv geladenen Ionen diffundieren ebenfalls durch die Silica-Poren in die Nähe der NP-Oberfläche und verhindern dann bei Unterbrechung der Bestrahlung die Desorption der entgegengesetzt geladenen O_2^- -Ionen von der Oberfläche, so dass die Photoaktivierung erhalten bleibt (Details: s. Diskussion zum Aktivierungsmodell im folgenden Absatz). Dieser drastische Einfluss von Fremdionen auf die Photoaktivierung von Halbleiter-NP in Matrices ist bisher noch nicht beschrieben worden. Da Halbleiter-NP in den Lebenswissenschaften in der Regel als ummantelte, d. h. sich in einer Art Matrix befindende Partikel in

Pufferlösungen eingesetzt werden, ist dieser Effekt auch für die praktische Anwendung von Halbleiter-NP von Bedeutung.

Aus den erhaltenen Ergebnissen ergibt sich ein neues qualitatives Modell für die Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln dispergiert sind. Dieses Modell ist in Abb. 5.47 schematisch dargestellt und wird im folgenden Abschnitt erläutert. Wie schon in Kap. 2.5 erwähnt, können die durch Lichtabsorption generierten Excitonen mit dem Sauerstoff aus der Umgebung wechselwirken und die Bildung von O_2^- -Ionen verursachen (s. Schritt (1) und (2) in Abb. 5.47).^{73,91} Diese Ionen und die Lösungsmittelmoleküle adsorbieren zu Beginn des Aktivierungsprozesses an der Partikeloberfläche. Bei einer kürzeren Lichtaktivierung wird so die Fluoreszenzverstärkung vor allem durch die Passivierung der Partikeloberflächen mit Lösungsmittel- und Sauerstoffmolekülen bzw. -ionen erreicht. Bei anhaltender Bestrahlung wird durch die gebildeten Sauerstoff-Ionen Selen zu SeO_2 und Schwefel zu SO_4^{2-} oxidiert, wobei Cd^{2+} - und Zn^{2+} Ionen freigesetzt werden.^{73,91} Das gebildete Selenoxid wird desorbiert, was zu einer Glättung der NP-Oberfläche und infolgedessen zu einer Verminderung von Oberflächendefekten und zu einer weiteren Erhöhung der Fluoreszenzintensität führt.^{91,107} Dieser Prozess verursacht eine dauerhafte Oberflächentransformation und eine Verringerung der Partikelgröße (s. Schritt (4) in Abb. 5.47). Nach noch längeren Bestrahlungszeiten führt eine fortschreitende Oxidation der Partikeloberfläche schließlich zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität (Schritt (6) in Abb. 5.47). Beim Abschalten der Lichtquelle werden keine O_2^- -Ionen mehr gebildet und die noch vorhandenen Ionen desorbieren von der NP-Oberfläche, sofern keine Gegenionen anwesend sind, die diesem Prozess entgegen wirken (s. Schritt (3) in Abb. 5.47). Somit kann die Nanopartikeloberfläche durch O_2^- -Ionen nicht mehr passiviert werden. Die Aktivierung geht teilweise zurück. Eine verbleibende Restaktivierung kann durch eine bereits begonnene Oberflächenoxidation und -transformation sowie möglicherweise durch auf der Oberfläche verbleibende Lösungsmittelmoleküle erklärt werden. Eine Beurteilung des Ausmaßes und der Art der Umstrukturierung kann nur anhand einer Analyse der Oberflächenstruktur auf atomarer Skala getroffen werden, die bisher noch nicht durchgeführt werden konnte. Bei erneuter

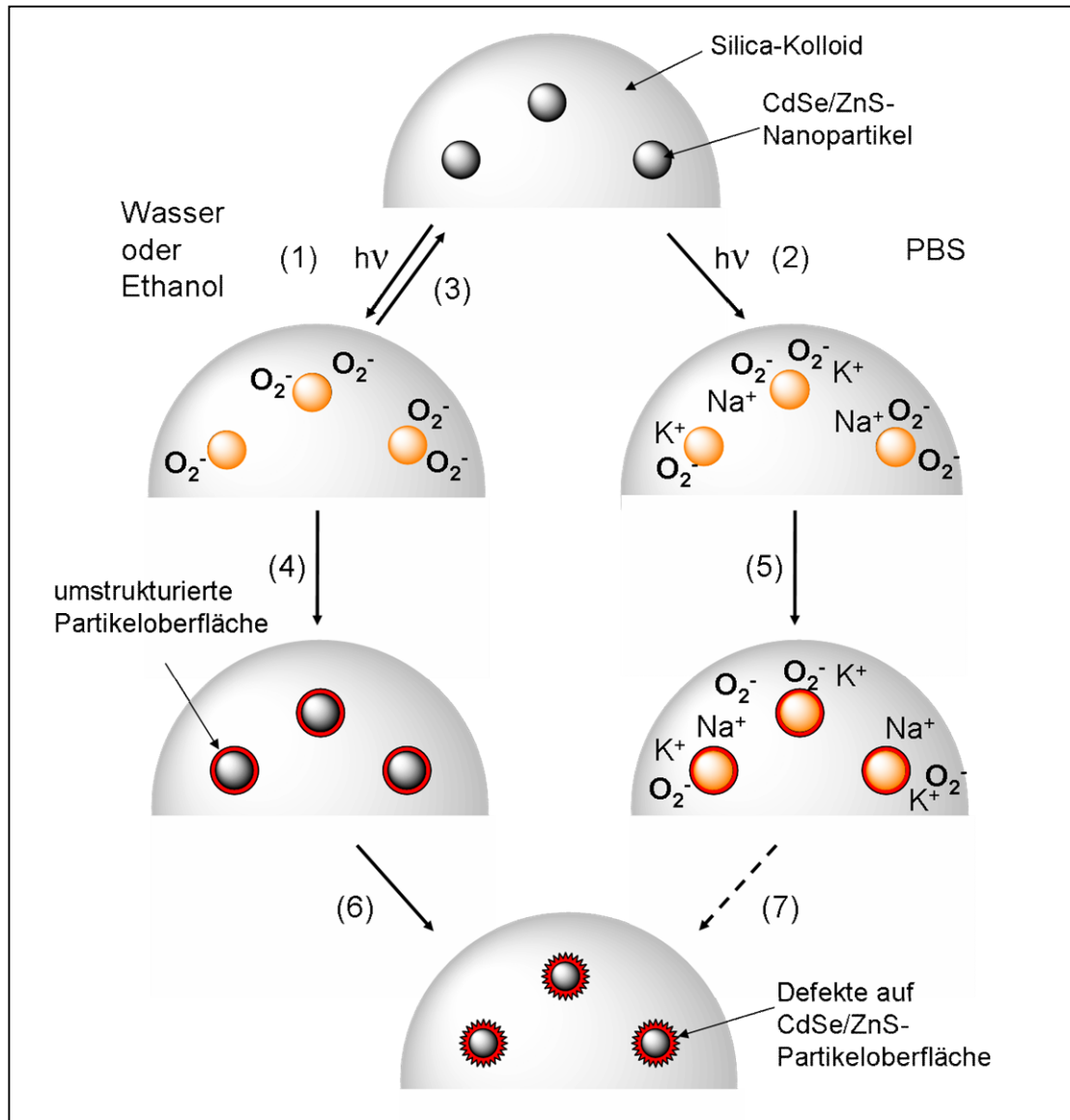


Abbildung 5.47: Schema für die lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung von CdSe/ZnS-NP-dotierten Silica-Kolloiden in unterschiedlichen Umgebungen (detaillierte Diskussion: s. Text). Durch die Lichtabsorption in den Quantenpunkten generierte Excitonen verursachen die Bildung von O_2^- an der Grenzfläche zwischen dem Partikel und dem Lösungsmittel (1) und (2). Die lichtinduzierte Adsorption der O_2^- -Ionen ist reversibel und kann durch das Abschalten der Lichtquelle rückgängig gemacht werden (3). Längere Bestrahlung führt zu einer Oberflächentransformation. Diese ist bei einer Unterbrechung der Bestrahlung für eine verbleibende Restaktivierung verantwortlich (4). In PBS werden die O_2^- -Ionen durch die Wechselwirkung mit positiv geladenen Ionen aus dem Lösungsmittel stabilisiert (2). Dieser Zustand ist auch nach dem Abschalten der Lichtquelle über einen längeren Zeitraum in PBS stabil (5). Aktivierung mit einer hohen Lichtintensität oder über lange Zeiten führt schließlich zur Bildung von Defekten und zu einer Senkung der Fluoreszenzintensität (6). Durch die Stabilisierung des aktivierten Zustandes in PBS wird der Desaktivierungsprozess in diesem Lösemittel stark verlangsamt (7).

Bestrahlung beginnt wieder der oben beschriebene Prozess. Auf diese Weise kann die Desaktivierung und Reaktivierung in Wasser und in Ethanol erklärt werden. In PBS können vermutlich O_2^- -Ionen durch die Wechselwirkung mit positiv geladenen Ionen, wie z. B. K^+ und Na^+ , in der Nähe der Quantenpunktoberfläche stabilisiert werden. Zum einen wird dadurch die Wechselwirkung der O_2^- -Ionen mit der Partikeloberfläche während der Bestrahlung vermindert, was zu einer insgesamt niedrigeren Aktivierung in PBS führt (s. Kap. 5.6.1). Zum anderen wird vermutlich der aktivierte Zustand nach dem Abschalten der Lichtquelle „eingefroren“, so dass die gebildeten O_2^- -Ionen weiter mit der Partikeloberfläche wechselwirken können (s. Schritt (5) in Abb. 5.47). In diesem Fall kann die erreichte Zunahme der Fluoreszenzquantenausbeute vollständig aufrechterhalten werden. Nach mehreren Wochen wird aber auch in PBS eine Senkung der Fluoreszenzintensität beobachtet (s. Schritt (7) in Abb. 5.47). Mögliche Gründe dafür sind eine langsame Desorption der Sauerstoff- und Lösungsmittelmoleküle von der Partikeloberfläche und die Bildung von neuen Defekten in den Nanopartikeln. Die Silica-Schale stellt bei dem Aktivierungsprozess eine Barriere dar, die die Diffusion der Sauerstoff- und Lösungsmittelmoleküle reguliert. Bei der Bestrahlung der NP ohne Silica-Schale wird die Quantenpunktoberfläche viel stärker den Umgebungseinflüssen ausgesetzt, so dass die Oberflächentransformation viel schneller verläuft. Es überwiegen deshalb relativ früh destruktive Prozesse, so dass nur in der Anfangsphase eine leichte Aktivierung auftritt, dann jedoch ein deutlicher Abfall der Fluoreszenz beobachtet wird.

5.6.3 Photoaktivierung der CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloide unter physiologischen Bedingungen

Wie bereits oben erwähnt, wird oft nach dem Einbringen von Halbleiternanopartikeln in biologische Systeme ein deutlicher Rückgang der Fluoreszenzintensität beobachtet. Um die Möglichkeit zu untersuchen, die Halbleiternanopartikel unter physiologischen Bedingungen zu aktivieren, wurden die CdSe/ZnS-NP-dotierten Silica-Kolloide ($r = 30 \pm 1.4$ nm) in PtK2 Kulturzellen (Epithelzellen aus dem Nierenepithelgewebe des Rattenkängurus *Potorous tridactylis*) injiziert und mit einem Dioden-Laser (Anregungswellenlänge 405 nm,

12.6 W/cm²) 1.8 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Wie Abb. 5.48 zeigt, erfolgt eine kontinuierliche Erhöhung der Fluoreszenzintensität der in die Zellen injizierten NP durch diese Bestrahlung.

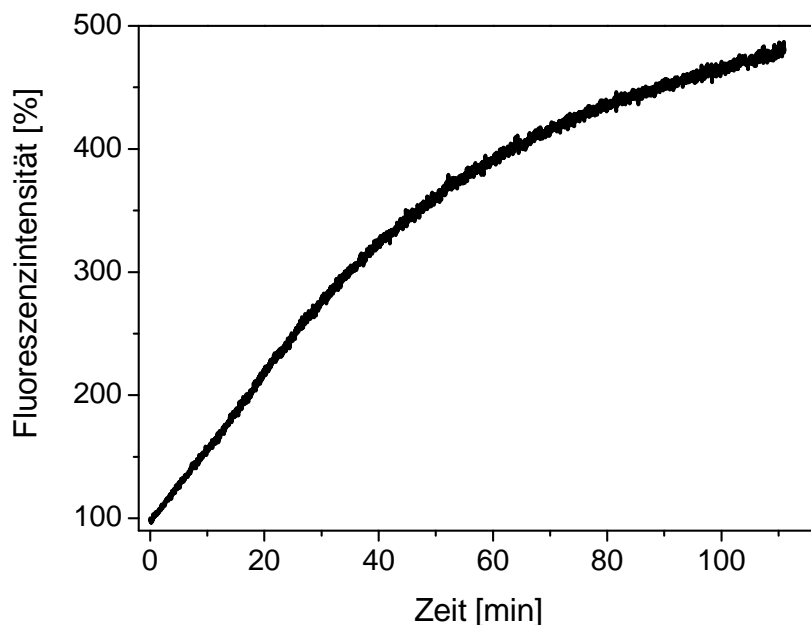


Abbildung 5.48: Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 30$ nm, äußere Silica-Schale 4 nm) in Kulturzellen (s. Text). Die Multikernpartikel wurden mit einem Laser (12.6 W/cm², Anregungswellenlänge 405 nm) 110 min bestrahlt.

Innerhalb von 1.8 h wurde eine Steigerung der relativen Fluoreszenzintensität von 100% auf 480% beobachtet. Es wurde eine Aktivierungshalbwertszeit τ von 0.8 ± 0.01 h bestimmt, die mit dem Wert für freie Multikernpartikel in PBS übereinstimmt. Eine insgesamt stärkere Aktivierung in den Zellen als in den einfachen Partikeldispersionen kann durch die stärkere Laserleistung bei diesen Experimenten erklärt werden (in PBS erfolgte einer Laserleistungsdichte von 0.1 W/cm² eine Aktivierung der Fluoreszenzintensität von 100% auf 200% innerhalb von 1.6 h). In Abb. 5.49 sind mit Multikernpartikeln markierte Zellen vor und nach der Aktivierung gezeigt. Die NP-dotierten Silica-Kolloide sind im gesamten Cytoplasma und in den Zellkernen der Zellgruppe verteilt. Man kann allerdings auch einige Stellen erkennen, an denen die NP-dotierte Kolloide zum Teil aggregiert vorliegen. Vermutlich sind dies die Einstich-Stellen der Injektionsnadel. Während der Aktivierungsphase zeigten die markierten Zellen keine sichtbaren Veränderungen. Diese Untersuchungen bestätigen, dass eine

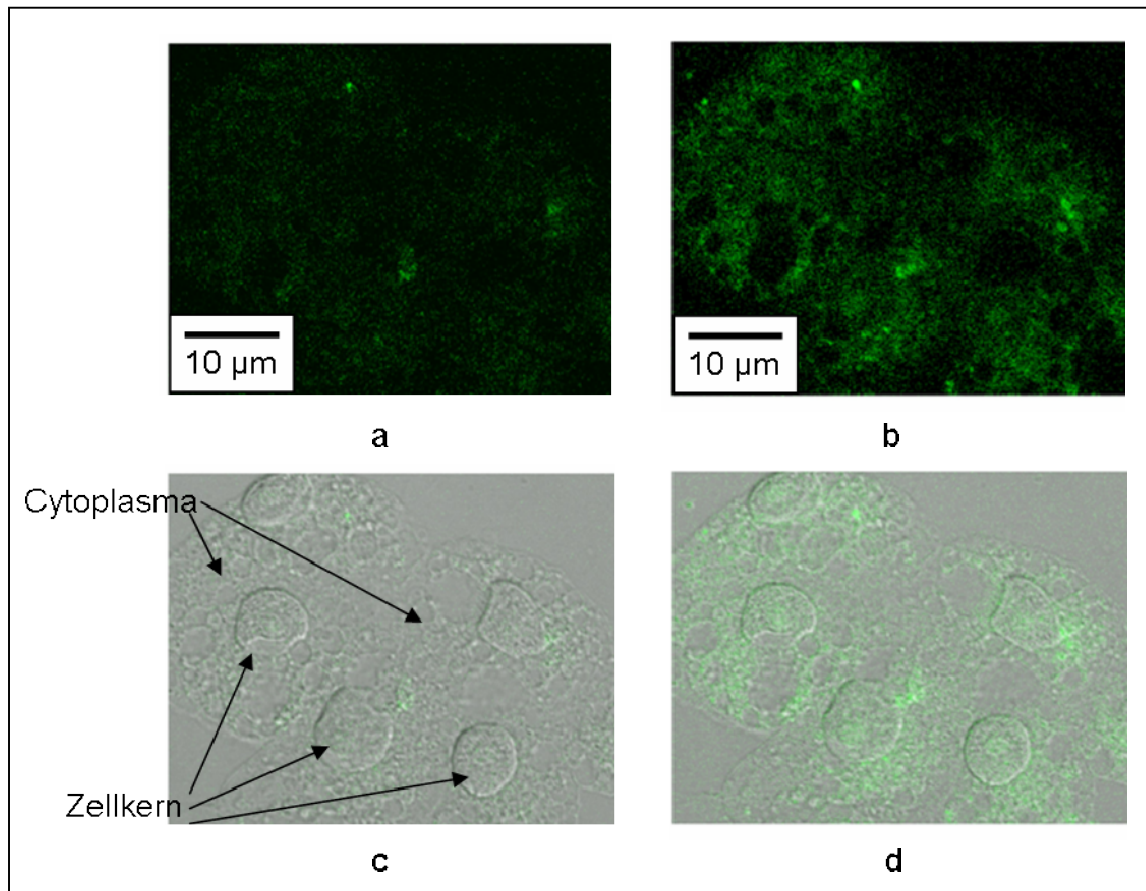


Abbildung 5.49: CdSe/ZnS-dotierte Silica-Kolloide ($r = 30 \text{ nm}$) im Cytoplasma und im Kern von PtK2 Zellen: Fluoreszenzaufnahme vor der Aktivierung (Anregungswellenlänge 405 nm) (a) und die entsprechenden Zellen im differentiellen Interferenzkontrast (DIC) (c). Aufnahmen der gleiche Zellen nach 1.8 h Bestrahlung mit einem Laser (12.6 W/cm^2 , Anregungswellenlänge 405 nm): (b) Fluoreszenz (d) DIC.

Photoaktivierung auch in biologischen Systemen möglich ist. Man konnte bei einer Laserleistungsdichte von 12.6 W/cm^2 eine fast fünffache Steigerung der Fluoreszenz beobachten, ohne dass sichtbare Schäden an den Zellen auftraten. Diese Beobachtungen und die Ergebnisse aus den Experimenten zur Freisetzung der Cd^{2+} -Ionen (s. Kap. 5.4) zeigen, dass die Multikernpartikel für biologische Anwendungen eingesetzt werden können. Die mit CdSe/ZnS-NP dotierten Kolloide können nach dem Einbringen in die biologischen Systeme aktiviert werden, so dass über einen längeren Zeitraum eine intensivere Fluoreszenz und somit ein besserer Kontrast erreicht werden kann. Konventionelle Farbstoffe hingegen haben nur eine begrenzte Photostabilität und können in der Regel nur für Kurzzeituntersuchungen eingesetzt werden. Eine zusätzliche Photoaktivierung ist bei solchen Experimenten nicht möglich.

5.6.4 Zusammenfassung

Der Einfluss der Umgebung auf die lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden ($r = 30 \text{ nm}$ und $r = 40 \text{ nm}$) wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Wasser, Ethanol und physiologische Phosphat-Puffer-Lösung) untersucht. Dabei wurde die Photoaktivierung bei verschiedenen Wellenlängen und Lichtintensitäten und bei unterschiedlich dicker äußerer Silica-Schale gemessen. Abhängig von der Umgebung der eingebetteten Quantenpunkte wurde eine bis zu zehnfache Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute beobachtet. Am Anfang der Bestrahlung hat eine lichtinduzierte Passivierung der Oberfläche mit Lösungsmittel- und Sauerstoffmolekülen bzw. -ionen eine relativ schnelle Steigerung der Fluoreszenzintensität zur Folge. Die Photoaktivierung führt zur Bildung von O_2^- -Ionen, die bei längeren Bestrahlungszeiten (mehrere Stunden) eine lichtinduzierte Oxidation, gefolgt von einer Umstrukturierung der Partikeloberfläche, verursachen. Die Anzahl der Oberflächendefekte wird auf diese Weise reduziert, was zu einer weiteren Steigerung der Fluoreszenzintensität führt. Die Oxidation der Partikeloberfläche wurde durch eine Verschiebung der Fluoreszenzmaxima und eine Erhöhung der Freisetzung von Cd^{2+} -Ionen in das Lösungsmittel bestätigt. Eine weiter fortschreitende Oxidation der Partikeloberfläche hat schließlich nach langen Bestrahlungszeiten (mehrere Tage bis Wochen) eine Abnahme der Fluoreszenzintensität zur Folge. Die Reversibilität des Photoaktivierungsprozesses ist davon abhängig, ob Fremdionen im Lösungsmittel vorhanden sind, die den aktivierten Zustand dauerhaft stabilisieren können. Auch wenn keine Fremdionen anwesend sind, wird eine Restaktivierung aufgrund der bereits begonnenen Oberflächentransformation und einer teilweise verbleibenden Passivierung der Partikeloberfläche beobachtet. Das Fluoreszenzverhalten der NP wird stark durch die sie umgebende Silica-Matrix beeinflusst. Nur mit einer Polymer-Hülle stabilisierte CdSe/ZnS-NP bleichen nach einer kurzen Aktivierungsphase aus. In diesem Fall führt die fortschreitende Oxidation bereits nach kurzer Zeit ($< 1 \text{ h}$) zur Bildung von neuen Defekten und somit zur Desaktivierung. Dagegen konnten die in eine Silica-Matrix eingebetteten CdSe/ZnS-NP über lange Zeiten (mehrere Tage) photoaktiviert werden. Bei den

Kolloiden mit einer dünneren Silica-Schale war der Photoaktivierungseffekt stärker. Die mit Halbleiter-NP dotierten Silica-Kolloide weisen unabhängig von dem umgebenden Lösungsmittel eine hohe Photostabilität auf. Darüber hinaus konnte auch eine lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung in Silica-Kolloide eingebetteter CdSe/ZnS-NP in lebenden Zellen beobachtet werden, ohne dass dabei eine Schädigung der Zellen auftrat. Diese Ergebnisse zeigen, dass dieser Effekt zur Optimierung von Fluoreszenzmarkern in der Biologie oder Medizin verwendet werden kann. Damit bieten in Silica-Kolloide eingebettete CdSe/ZnS-NP eine gute Alternative zu konventionellen Farbstoffen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln (NP) in unterschiedlicher Umgebung. Halbleiter-NP besitzen größenabhängige elektronische und optische Eigenschaften, die sich deutlich von denen der entsprechenden Festkörper unterscheiden. Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses werden diese stark durch die Partikeloberfläche und die Wechselwirkung mit ihrer Umgebung beeinflusst. Zu Beginn der Arbeit wurden strukturierte CdSe- und CdSe/ZnS-NP variabler Größe ($r = 1.4 - 3.4$ nm) durch eine organometallische Synthese hergestellt und mit Hilfe unterschiedlicher analytischer Methoden charakterisiert. Durch eine Kombination von Fluoreszenz- und Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die stabilisierende Ligandenhülle bei der Aufreinigung der Partikel sukzessive abgebaut werden kann. Dies hat eine signifikante Senkung der Fluoreszenzquantenausbeute und eine Abnahme der Stabilität der CdSe-NP in der Lösung zur Folge. Die Größe der Partikel wurde mittels UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie sowie durch die Auswertung von hochauflösenden Transmissionsmikroskopie-Aufnahmen bestimmt. Diese Ergebnisse wurden mit den entsprechenden Werten anhand von Röntgendiffraktogrammen berechneter Partikelmodelle verglichen. Aufbauend auf einer detaillierten Partikelstruktur-Analyse durch Röntgenbeugungsexperimente sowie ramanspektroskopischen Untersuchungen der anorganischen Partikelmaterialien und ihrer stabilisierenden organischen Ligandenhülle, konnte ein neuartiges Struktur-Modell für die Kern-Schale NP entwickelt werden. Entsprechend diesem Modell weisen die CdSe/ZnS-NP eine prolate Partikelform auf. Sie haben einen wurztitischen CdSe-Kern, dessen Kristallgitter jedoch einige Stapelfehler enthält. Die ZnS-Schale

bildet keine durchgehend epitaktisch aufgewachsene Schicht um den CdSe-Partikelkern, sondern hat eher eine segmentartige Struktur, wobei die einzelnen Segmente in einer Zinkblende-Modifikation vorliegen. Ein epitaktisches Wachstum innerhalb kleiner Segmentabschnitten (3 – 4 Atome) wird bei den Kern-Schale NP jedoch nicht ausgeschlossen. Durch die Kombination von Röntgenbeugungsmethoden mit optischen und mikroskopischen Charakterisierungstechniken, konnte somit erstmals gezeigt werden, dass CdSe/ZnS-Kern-Schale NP selbst dann, wenn eine signifikante Steigerung der Photolumineszenz durch das Aufwachsen der ZnS-Schicht erreicht wird, keine einfache, durch epitaktisches Wachstum bestimmte Struktur haben, sondern einen deutlich komplexeren Aufbau aufweisen.

Zur Untersuchung der Umgebungseffekte wurden die CdSe- und CdSe/ZnS-NP durch Modifizierung ihrer Oberflächen in unterschiedlich polare und apolare Lösungsmittel überführt. Die Eigenschaften der Nanopartikel in wässriger Dispersion konnten am Beispiel von Cystein-stabilisierten Quantenpunkten charakterisiert werden, die mittels einer Ligandenaustausch-Reaktion erhalten wurden. Dabei war eine Abnahme der Fluoreszenzintensität zu beobachten, die vermutlich auf eine unzureichende Oberflächenpassivierung mit wasserlöslichen Liganden im Vergleich zu Trioctylphosphinoxid/Trioctylphosphin-stabilisierten NP zurückzuführen ist. Als Alternative zum Ligandenaustausch wurde eine neue Methode zur reversiblen Beschichtung von Halbleiter-NP mit dem Polymer Polyvinylpyrrolidon entwickelt. Dadurch konnten die Nanopartikel ohne Ligandenaustausch in unterschiedliche organische Lösungsmittel unter Erhalt ihrer Fluoreszenzeigenschaften überführt werden. Die durchgeführten Oberflächenmodifizierungen ermöglichen es, die Nanopartikel über längere Zeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu stabilisieren.

Aufbauend auf dem Verfahren zur Stabilisierung der Quantenpunkte durch eine Polymerbeschichtung wurde ein neuartiges Synthesekonzept entwickelt, mit dem Ziel, mehrere Halbleiter-NP kontrolliert in Silica-Kolloide einzubauen (Multikernpartikel). Polymer-stabilisierte Nanopartikel werden dazu zunächst auf die aminofunktionalisierte Oberfläche von Silicapartikeln adsorbiert, wobei der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln durch die Länge der Polymerkette

gezielt eingestellt werden kann. Anschließend werden die Kolloide mit einer Silicaschale einstellbarer Dicke beschichtet. Dabei zeigte es sich, dass die Eigenschaften der einzelnen Nanopartikel in der Silicamatrix weitgehend erhalten bleiben, während gleichzeitig die chemische und optische Stabilität der Partikel deutlich erhöht wird. Durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma konnte eine stark reduzierte Freisetzung von cytotoxischen Cd^{2+} -Ionen aus den Silica-Kolloiden und somit eine verbesserte Biokompatibilität der Multi-kernpartikel nachgewiesen werden.

Im Hinblick auf die Anwendung von Halbleiter-NP als Marker in den Lebenswissenschaften wurde die lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung von CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden in unterschiedlicher Partikelumgebung untersucht. Durch Photoaktivierung kann eine bis zu zehnfach erhöhte Lumineszenz erreicht und über mehrere Tage bis Wochen stabilisiert werden. Auf diese Weise erhält man einen deutlich besseren Kontrast bei Langzeitexperimenten, als es bisher mit organischen Farbstoffen oder ligandenstabilisierten Quantenpunkten möglich ist. Das Fluoreszenzverhalten der in die Silica-Matrix eingebetteten Quantenpunkte zeigt eine signifikante Abhängigkeit vom umgebenden Lösungsmittel (Wasser, Ethanol oder physiologische Phosphat-Puffer-Lösung), der Intensität des anregenden Lichts und der Dicke der äußeren Silica-Schale. Mit Hilfe der erhaltenen Resultate war es möglich, ein neues qualitatives Modell für die lichtinduzierten Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse in Multikernpartikeln zu entwickeln: Die Fluoreszenzverstärkung der in die Silica-Matrix eingebetteten CdSe/ZnS-NP erfolgt aufgrund lichtinduzierter Wechselwirkungen mit den Lösungsmittel- und Sauerstoffmolekülen bzw. -ionen. Dies führt zunächst zu einer Passivierung der Partikeloberfläche durch Adsorption dieser Spezies und zur lichtinduzierten Bildung von O_2^- -Ionen. Anschließend erfolgt dann eine Oxidation durch die gebildeten Sauerstoffionen, woraus eine Umstrukturierung der Oberfläche folgt. Durch die Oberflächentransformation wird die Anzahl der Oberflächendefekte reduziert, was zu einer weiteren Steigung der Fluoreszenzintensität führt. Die äußere Silica-Schicht stellt bei dem Aktivierungsprozess eine Barriere dar, die die Diffusion der Sauerstoff- und Lösungsmittelmoleküle reguliert und somit Desaktivierungsprozesse durch zu rasche Oxidation unterdrückt. Darüber hinaus konnte auch eine lichtinduzierte Fluoreszenzverstärkung in Silica-

Kolloide eingebetteter CdSe/ZnS-NP in lebenden Zellen beobachtet werden, ohne dass dabei eine Schädigung der Zellen auftrat. Gemeinsam mit der oben diskutierten geringen Cytotoxizität der Multikernpartikel zeigen diese Resultate, dass das neu entwickelte Partikelsystem für den Einsatz in biologischen Experimenten ein hohes Anwendungspotential hat.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Partikeln durch elementspezifische Anregung mit weicher Röntgenstrahlung. Es wurde ein Verfahren weiterentwickelt, das es erlaubt, Nanopartikel gespeichert in einer Partikelfalle, substratfrei und ladungskontrolliert in unterschiedlicher Umgebung mit Hilfe der Synchrotronstrahlung zu analysieren. Auf diese Weise konnte die lokale elektronische Struktur flüssiger Polymertropfen sowie darin dispergierter Nanopartikel durch die Untersuchung des Aufladungsverhaltens im kantennahen Bereich ermittelt werden. Neben den Aufladungsexperimenten in der Partikelfalle wurde die Röntgenabsorptionsfeinstruktur von deponierten CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden durch die Messung der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz bzw. durch die Bestimmung der totalen Elektronenausbeute untersucht. Die durch verschiedene spektroskopische Ansätze erhaltenen Ergebnisse stimmen miteinander überein und zeigen somit, dass die verwendeten experimentellen Methoden zur Untersuchung der lokalen elektronischen Struktur von Nanopartikeln und der sie umgebenden Medien geeignet sind.

Gerade in den letzten beiden Jahrzehnten hat der Einsatz von Nanopartikeln in der Biologie und Medizin stark an Bedeutung gewonnen. Deshalb ist ein zentraler Ausblick dieser Arbeit die Neuentwicklung bzw. weitere Modifizierung der bereits vorhandenen Partikelsysteme für Anwendungen in den Lebenswissenschaften. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Synthese-Methode zum kontrollierten Einbau von Nanopartikeln in Silica-Kolloide erlaubt durch ein schrittweises Aufwachsen der Silica-Schale auf Multikernpartikeln auch die Herstellung von Kolloiden mit mehreren Quantenpunkt-Schichten. Damit kann die Fluoreszenzeffizienz dieser Biomarker erhöht werden. Außerdem können an die Silica-Kolloidoberfläche unterschiedliche Liganden und Antikörper angekoppelt werden, die eine spezifische Markierung von Zellstrukturen sowie eine Verfolgung von biologischen Transportprozessen ermöglichen. Einen weiteren Zugang zur

Verbesserung der Fluoreszenzeigenschaften der II-VI-Halbleiter-NP in biologischen Anwendungen bietet die Fluoreszenzverstärkung durch den Einbau der Quantenpunkte in die Gold- oder Silber-Kern Partikel. Eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Abstand zur Metallpartikeloberfläche wurde bereits für organische Farbstoffe²⁸⁶ bzw. Quantenpunkt/Goldpartikel-Schichten²⁸⁷ beobachtet und ist somit auch für Systeme mit einem Gold-Kern und umgebenden, in eine Matrix eingebetteten Quantenpunkten denkbar.

Ein zweiter Ausblick dieser Arbeit ist ein weiterer Ausbau der Experimente zur Bestimmung der lokalen elektronischen Struktur von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung in dem oben diskutierten Fallenaufbau. Geplant sind hierbei Untersuchungen der röntgenangeregten optischen Fluoreszenz (XEOL) von CdSe/ZnS-NP in gespeicherten flüssigen Polymertropfen und in der Gasphase sowie von einzelnen in der Partikelfalle gespeicherten CdSe/ZnS-dotierten Silica-Kolloiden.²⁵⁸ Auf diese Weise sollte es schließlich möglich sein, den Einfluss der Umgebung auf die lokale Umgebung von Halbleiter-Nanopartikeln in allen Aggregatzuständen zu beschreiben.

7 Anhang

Tabelle 7.1: Übersicht über die durchgeführten Variationen von Synthese 4.3.1 zur Herstellung von CdSe-Nanopartikeln (Details s. Kap. 4.3.1).

Probe	Molares TOPO/TOP- Verhältnis	TOPO/TOP- Gewichtsver- hältnis	Reaktionszeit [s]	Partikelradius ^{a)} [nm]
SD-1.1	1.66	1.56	60	$1.8 \pm 0.5^a)$
SD-1.2	1.66	1.56	120	$1.9 \pm 0.2^a)$
SD-1.4	1.66	1.56	360	$1.9 \pm 0.1^a)$
SD-1.5	1.66	1.56	480	$1.9 \pm 0.1^a)$
SD-1.7	1.66	1.56	660	$2.5 \pm 0.3^a)$
SD-3	1.25	1.17	120	$1.6 \pm 0.2^a)$
SD-4.1	1.44	1.38	150	$1.7 \pm 0.2^b)$
SD-4.2	1.44	1.38	600	$1.8 \pm 0.3^b)$
SD-5	1.67	1.56	120	$1.7 \pm 0.2^b)$
SD-6	1.66	1.56	120	$1.7 \pm 0.2^b)$
SD-7	1.67	1.56	120	$1.8 \pm 0.3^b)$
SD-9	1.66	1.56	120	$1.8 \pm 0.2^b)$
SD-14	1.66	1.56	100	$1.8 \pm 0.2^b)$
SD-26	1.83	1.70	100	$1.4 \pm 0.1^b)$
SD-27	1.83	1.70	100	$1.9 \pm 0.2^b)$
SD-28	1.10	1.04	120	$1.5 \pm 0.1^b)$
SD-29	1.61	1.22	100	$2.2 \pm 0.3^b)$
SD-30	1.60	1.22	100	$1.9 \pm 0.2^b)$
SD-31	2.68	2.79	100	$1.6 \pm 0.1^b)$
SD-32	1.61	1.22	120	$1.4 \pm 0.1^b)$
SD-33	1.61	1.22	240	$1.6 \pm 0.2^b)$
SD-35	1.61	1.22	120	$1.5 \pm 0.2^b)$
SD-36	1.60	1.22	240	$1.5 \pm 0.1^b)$
SD-38	1.10	1.04	60	$1.6 \pm 0.1^b)$

^{a)} Der Partikelradius wurde aus der Position des ersten Absorptionsmaximums bestimmt.⁴⁶

^{b)} Der Partikelradius wurde aus der Position des ersten Fluoreszenzmaximums mit Hilfe von Gl. 2.3 berechnet (s. Kap. 2.2.2).⁴⁶ Die Fehlergrenze für den Partikelradius wurde aus der Halbwertsbreite der Emissionsbande abgeschätzt.

Tabelle 7.2: Optische Eigenschaften der synthetisierten CdSe-Nanopartikel aus Tab. 7.1.

Probe	Position des ersten Absorptions- maximums ($1S_e \rightarrow 1S_{3/2}$ -Übergang) [nm]	Position des Emissions- maximums ^{a)} [nm]	Halbwertsbreite des Emissions- maximums [nm]	Fluoreszenz- quanten- ausbeute ^{b)} [%]
SD-1.1	575	--	--	--
SD-1.2	580	--	--	--
SD-1.4	580	--	--	--
SD-1.5	580	--	---	--
SD-1.7	620	--	--	--
SD-3	555	--	--	--
SD-4.1	565	578	43	31 ± 0.05
SD-4.2	571	584	50	16 ± 0.13
SD-5	565	576	39	28 ± 0.07
SD-6	569	582	44	12 ± 0.17
SD-7	577	588	47	43 ± 0.05
SD-9	570	581	40	23 ± 0.08
SD-14	573	586	32	28 ± 0.07
SD-26	538	552	30	5 ± 0.40
SD-27	587	594	30	1 ± 0.50
SD-28	542	558	30	6 ± 0.33
SD-29	584	609	48	18 ± 0.11
SD-30	576	590	29	15 ± 0.13
SD-31	555	567	28	9 ± 0.22
SD-32	535	551	30	6 ± 0.33
SD-33	557	569	40	8 ± 0.25
SD-35	543	554	31	4 ± 0.50
SD-36	542	555	27	12 ± 0.17
SD-38	558	565	27	8 ± 0.25

a) Anregungswellenlänge 458 nm.

b) Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch Vergleich mit Coumarin 6 bestimmt (s. Kap. 4.4.2).

Tabelle 7.3: Übersicht über die durchgeführten Variationen von Synthese 4.3.1 zur Herstellung von CdSe/ZnS-Nanopartikeln (Details s. Kap. 4.3.1).

Probe	Eingesetzte CdSe-Kerne	Berechnete Dicke der ZnS-Schale ^{a)} [nm]	Reaktionszeit [min]
SD-9.1	K9	0.5	60
SD-26.1	K26	0.5	120
SD-27.1	K27	0.5	60
SD-28.1	K28	0.5	80
SD-28.2	K28	1.0	270
SD-29.1	K29	0.2	120
SD-29.2	K29	0.6	180
SD-29.3	K29	1.2	120
SD-30.1	K30	1.0	60
SD-31.1	K31	0.2	80
SD-32.1	K32	0.5	120
SD-33.1	K33	0.5	120
SD-35.1	K35	0.5	90
SD-36.1	K36	0.5	120
SD-36.2	K36	0.8	180
SD-36.3	K36	0.5	120
SD-38.1	K38	0.5	120

^{a)} Die Schalendicke wurde unter der Annahme berechnet, dass eine 0.5 nm dicke Schale 1.6 Monolagen ZnS entspricht.²⁵

Tabelle 7.4: Optische Eigenschaften der synthetisierten CdSe/ZnS-Nanopartikel aus Tab. 7.3.

Probe	Position des ersten Absorptions- maximums ($1S_e \rightarrow 1S_{3/2^-}$ Übergang) [nm]	Position des Emissions- maximums ^{a)} [nm]	Halbwertsbreite des Emissions- maximums [nm]	Fluoreszenz- quanten- ausbeute ^{b)} [%]
SD-9.1	570	586	46	34 ± 0.06
SD-26.1	544	569	43	25 ± 0.08
SD-27.1	593	608	32	13 ± 0.15
SD-28.1	550	564	33	27 ± 0.07
SD-28.2	552	570	39	34 ± 0.06
SD-29.1	588	604	48	14 ± 0.14
SD-29.2	592	612	47	20 ± 0.10
SD-29.3	604	625	49	6 ± 0.33
SD-30.1	591	606	46	10 ± 0.20
SD-31.1	560	581	39	21 ± 0.10
SD-32.1	540	556	32	27 ± 0.07
SD-33.1	564	582	46	20 ± 0.01
SD-35.1	556	569	35	20 ± 0.01
SD-36.1	556	571	33	29 ± 0.07
SD-36.2	557	577	36	21 ± 0.01
SD-36.3	554	566	32	22 ± 0.09
SD-38.1	568	583	33	25 ± 0.08

^{a)} Anregungswellenlänge 458 nm.

^{b)} Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch Vergleich mit Coumarin 6 bestimmt (s. Kap. 4.4.2).

8 Literaturverzeichnis

- 1 R. Dittmeyer, W. Keim, G. Reysa und A. Oberholz, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 2: Neue Technologie*. (Wiley-VCH, Weinheim 2004).
- 2 W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*. (Steinkopff, Dresden, 1915).
- 3 M. Schulenburg, *Nanotechnologie. Die letzte industrielle Revolution?* (Insel Verlag, Frankfurt am Main, 1995).
- 4 D. Bertram und H. Weller, *Physik Journal* **2**, 47 (2002).
- 5 X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019 (1997).
- 6 J. Lee, V. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi und K. F. Jensen, *Adv. Mater.* **12**, 1102 (2000).
- 7 M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss und A. P. Alivisatos, *Science* **281**, 2013 (1998).
- 8 W. C. W. Chan und S. Nie, *Science* **281**, 2016 (1998).
- 9 E. Katz, I. Willner und J. F. Wang, *Elektroanalysis* **16**, 19 (2004).
- 10 X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung und S. Nie, *Nature Biotechnol.* **22**, 969 (2004).
- 11 P. Buffat und J. P. Borel, *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976).
- 12 V. G. Gryaznov und L. I. Trusov, *Prog. Mater. Sci.* **37**, 289 (1993).
- 13 F. Caruso, *Colloids and Colloid Assemblies*. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- 14 V. Klimov, *Semiconductor and Metal Nanocrystals*. (Dekker, New York, 2003).
- 15 Y. Jun, J. Choi und J. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3414 (2006).
- 16 J. Aldana, N. Lavelle, Y. Wang und X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2496 (2005).

-
- 17 A. Sukhanova, L. Venteo, J. Devy, M. Artemyev, V. Oleinikov, M. Pluot und I. Nabiev, *Lab. Invest.* **82**, 1259 (2002).
- 18 T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Radler, G. Natile und W. J. Parak, *Nano Lett.* **4**, 703 (2004).
- 19 D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss und A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8861 (2001).
- 20 S. F. Wuister, I. Swart, F. van Driel, S. G. Hickey und G. de Mello Donega, *Nano Lett.* **3**, 503 (2003).
- 21 A. Eychmüller und A. Rogach, *Pure Appl. Chem.* **72**, 179 (2000).
- 22 R. Wargnier, A. V. Baranov, V. G. Maslov, V. Stsiapura, M. Artemyev, M. Pluot, A. Sukhanova und I. Nabiev, *Nano Lett.* **4**, 451 (2004).
- 23 A. Sukhanova, J. Devy, L. Venteo, H. Kaplan, M. Artemyev, V. Oleinikov, D. Klinov, M. Pluot, J. H. M. Cohen und I. Nabiev, *Anal. Biochem.* **324**, 60 (2004).
- 24 M. A. Hines und P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **100**, 468 (1996).
- 25 B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen und M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463 (1997).
- 26 D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller, *Nano Lett.* **1**, 207 (2001).
- 27 A. L. Rogach, D. Nagesha, J. W. Ostrander, M. Giersig und N. A. Kotov, *Chem. Mater.* **12**, 2676 (2000).
- 28 D. Gómez, I. Pastoriza-Santos und P. Mulvaney, *Small* **1**, 238 (2005).
- 29 C. Graf, S. Dembski, A. Hofmann und E. Rühl, *Langmuir* **22**, 5604 (2006).
- 30 G. Schmid, *Nanoparticles*. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- 31 X. Zhao, L. R. Hilliard, S. J. Mechery, Y. Wang, R. P. Bagwe, S. Jin und W. Tan, *PNAS* **101**, 15027 (2004).
- 32 M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, U. Becker, W. Widdra, D. Gerlich, R. Flesch und E. Rühl, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066801 (2006).
- 33 L. Bergmann und C. Schaefer, *Festkörper*. (de Gruyter, Berlin, 1992).

-
- 34 C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- 35 C. B. Murray, C. R. Kagan und M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000).
- 36 A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996).
- 37 Z. A. Peng und X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 183 (2001).
- 38 A. Rogach, S. V. Kershaw, M. Burt, M. T. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller und H. Weller, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3685 (1997).
- 39 S. L. Lin, N. Pradhan, J. Y. Wang und X. G. Peng, *Nano Lett.* **4**, 2261 (2004).
- 40 Y. W. Jun, J. E. Koo und J. Cheon, *Chem. Commun.* **14**, 1243 (2000).
- 41 Y. W. Jun, C. S. Choi und J. Cheon, *Chem. Commun.* **1**, 101 (2001).
- 42 R. Rossetti und L. Brus, *J. Phys. Chem.* **86**, 4470 (1982).
- 43 M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, Duncan, D. C. Douglass und L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3046 (1988).
- 44 X. Peng und D. M. P. Mingos, *Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles*. (Springer, Berlin, 2005).
- 45 L. Spanhel, M. Haase, H. Weller und A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5649 (1987).
- 46 L. H. Qu und X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2049 (2002).
- 47 L. Qu, Z. A. Peng und X. Peng, *Nano Lett.* **1**, 333 (2001).
- 48 C. I. Lin, A. K. Joseph, C. K. Chang und Y. D. Lee, *Biosens. Bioelectron.* **20**, 127 (2004).
- 49 W. Leitner, *Science* **284**, 1780 (1999).
- 50 X. Peng, *Chem. Eur. J.* **8**, 335 (2002).
- 51 X. Peng, J. Wickham und A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343 (1998).

-
- 52 D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase und S. Wellert, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5782 (2002).
- 53 O. Lehmann, Dissertation, Universität Hamburg (2005).
- 54 K. Yu, S. Singh, N. Patrito und V. Chu, *Langmuir* **20**, 11161 (2004).
- 55 J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin und A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **98**, 4109 (1994).
- 56 W. W. Yu und X. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2368 (2002).
- 57 M. B. Mohamed, D. Tonti, A. Al-Salman, A. Chemseddine und M. Chergui, *Phys. Chem. B* **109**, 10533 (2005).
- 58 J. Taylor, T. Kippeny und S. J. Rosenthal, *J. Clust. Sci.* **12**, 571 (2001).
- 59 X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich und A. P. Alivisatos, *Nature* **404**, 59 (2000).
- 60 M. Manna, E. C. Scher und A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12700 (2000).
- 61 A. Puzder, A. J. Williamson, N. Zaitzeva und G. Galli, *Nano Lett.* **4**, 2361 (2004).
- 62 Z. A. Peng und X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 3343 (2002).
- 63 Z. A. Peng und X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1389 (2001).
- 64 O. Schmelz, A. Mews, T. Basché, A. Herrmann und K. Müllen, *Langmuir* **17**, 2861 (2001).
- 65 L. R. Beccera, C. B. Murray, R. G. Griffin und M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.* **100**, 3297 (1994).
- 66 X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich und A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019 (1997).
- 67 P. Reiss, J. Bleuse und A. Pron, *Nano Lett.* **2**, 781 (2002).
- 68 P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse und A. Pron, *Synth. Met.* **139**, 649 (2003).
- 69 S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler und M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11466 (2003).

-
- 70 C.-Y. Chen, C.-T. Cheng, J.-K. Yu, S.-C. Pu, Y.-M. Cheng und P.-T. Chou, *J. Phys. Chem. B* **30**, 10687 (2004).
- 71 J. Bleuse, S. Carayon und P. Reiss, *Physica E* **21**, 331 (2004).
- 72 R. Xie, U. Kolb, T. Basché und A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7480 (2005).
- 73 A. M. Derfus, W. C. W. Chan und S. N. Bhatia, *Nano Lett.* **4**, 11 (2004).
- 74 Z. Yu, H. Guo, T. Krauss und J. Silcox, *Nano Lett.* **5**, 565 (2005).
- 75 M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray und M. G. Bawendi, *Chem. Mater.* **8**, 173 (1996).
- 76 A. V. Baranov, Y. P. Pakovich, J. F. Donegan, T. S. Perova, R. A. Moore, D. V. Talapin, A. L. Rogach, Y. Masumoto und I. Nabiev, *Phys. Rev. B* **68**, 165306 (2003).
- 77 Y. F. Nicolau, *Appl. Surf. Sci.* **22-23**, 1061 (1985).
- 78 S. Park, B. L. Clark, D. A. Keszler, J. P. Bender, J. F. Wager, T. A. Reynolds und G. S. Herman, *Science* **297**, 65 (2002).
- 79 J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson und X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12567 (2003).
- 80 V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler und M. G. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000).
- 81 A. Y. Nazzal, L. Qu, X. J. Peng und M. Xiao, *Nano Lett.* **3**, 819 (2003).
- 82 R. A. Potyrailo und A. M. Leach, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 134110/1 (2006).
- 83 B. I. Ipe und C. Y. Niemeyer, *Angew. Chem.* **118**, 519 (2006).
- 84 F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kotz und A. Wokaun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2190 (2005).
- 85 T. Nann und P. Mulvaney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 5393 (2004).
- 86 J. Hambrock, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2003).
- 87 C. Kirchner, A. M. Javier, A. S. Susa, A. L. Rogach, O. Kreft, G. B. Sukhorukov und W. J. Parak, *Nano Lett.* **5**, 331 (2005).

-
- 88 W. J. Parak, D. Gerion, D. Zanchet, A. S. Woerz, T. Pellegrino, C. Micheel, S. C. Williams, M. Seitz, R. E. Bruehl, Z. Bryant, C. Bustamante, C. R. Bertozzi und A. P. Alivisatos, *Chem. Mater.* **14**, 2113 (2002).
- 89 T. Mokari, H. Sertchook, A. Aharoni, Y. Ebenstein, D. Avnir und U. Banin, *Chem. Mater.* **17**, 258 (2005).
- 90 C. Chen und Z. Rosenzweig, *Nano Lett.* **2**, 1299 (2002).
- 91 Y. Wang, Z. Tang, M. A. Correa-Duarte, I. Pastoriza-Santos, M. Griesig, N. A. Kotov und L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15461 (2004).
- 92 B. C. Hess, I. G. Okhrimenko, R. C. Davis, B. C. Stevens, Q. A. Schluzke, K. C. Wright, C. D. Bass, C. D. Evans und S. L. Summers, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3132 (2001).
- 93 S. R. Cordero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Strouse und S. K. Buratto, *J. Phys. Chem. B* **1004**, 12137 (2000).
- 94 M. Jones, J. M. Nedeljkovic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik und G. Rumbles, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11346 (2003).
- 95 W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, D. J. van den Heuvel und H. C. Gerritsen, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8281 (2001).
- 96 Z. Zhelev, R. Jose, T. Nagase, H. Ohba, R. Bakalova, M. Ishikawa und Y. Baba, *J. Photochem. Photobiol. B: Bio* **75**, 99 (2004).
- 97 W. J. Jin, T. Fernandez-Argüelles, J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro und A. Sanz-Medel, *Chem. Commun.* **7**, 883 (2005).
- 98 V. Biju, Y. Makita, A. Aonoda, H. Yokoyama, Y. Baba und M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13899 (2005).
- 99 N. E. Korsunskaja, M. Dybiec, L. Zhukov und S. Ostapenko, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 876 (2005).
- 100 J. Silver und W. Ou, *Nano Lett.* **5**, 1445 (2005).
- 101 T. Uematsu, S. Maenosono und Y. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8613 (2005).
- 102 M. Simurda, P. Nemeč, F. Trojanek und P. Maly, *Thin Solid Films* **453-454**, 300 (2004).
- 103 J. W. M. Chon, P. Zijlstra, M. Gu, J. van Embden und P. Mulvaney, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5514 (2004).

-
- 104 M. Oda, M. Y. Shen, M. Saito und T. Goto, *J. Lumin.* **87-89**, 469 (2000).
- 105 S. Maenosono, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 666 (2003).
- 106 J. Kimura, T. Uematsu, S. Maenosono und Y. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13258 (2004).
- 107 M. Manna, E. C. Scher, L.-S. Li und A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7136 (2002).
- 108 N. Myung, Y. Bae und A. J. Bard, *Nano Lett.* **3**, 747 (2003).
- 109 O. Cherniavskaya, L. Chen und L. Brus, *J. Phys. Chem. B* **108**, 4946 (2004).
- 110 S. A. Crooker, J. A. Hollingsworth, S. Tretiak und V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186802 (2002).
- 111 C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal und M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1517 (1996).
- 112 X. Wang, J. Zhang, A. Nazzal und M. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 162 (2003).
- 113 T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin und S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 6264 (1996).
- 114 A. Dogariu, R. Gupta, A. J. Heeger und H. Wang, *Synth. Met.* **100**, 95 (1999).
- 115 I. Potapova, R. Mruk, C. Hübner, R. Zentel, T. Basche und A. Mews, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2310 (2005).
- 116 N. Hildebrandt, L. J. Charbonniere, M. Beck, R. F. Ziessel und H.-G. Löhmannsröben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7612 (2005).
- 117 H. Gaethe, *Biospektrum* **5**, 688 (2005).
- 118 R. H. Lange und J. Blödorn, *Das Elektronenmikroskop*. (Thieme, Stuttgart, 1981).
- 119 <http://www.zoosyst-berlin.de/methods/TEM.html>.
- 120 L. Bergmann und C. Schaefer, *Optik*. (de Gruyter, Berlin, 1993).

- 121 S. L. Flegler, J. W. Heckman und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*. (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1995).
- 122 <http://www.mse.iastate.edu>.
- 123 <http://www.leica.de>.
- 124 E. H. K. Stelzer, A. Merde und J. De Mey, *Biol. Unser Zeit* **21**, 19 (1991).
- 125 <http://zeiss.de>.
- 126 R. Rigler, U. Mets, J. Widengren und P. Kask, *Eur. Biophys. J.* **22**, 169 (1993).
- 127 C. Zeiss, *LSM 510 Confocor 2 - Applications Handbook*. (Jena, 2001).
- 128 C. N. Banwell und E. M. McCash, *Molekülspektroskopie*. (Oldenbourg, München, 1999).
- 129 P. Y. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. (Springer, Berlin, 2001).
- 130 A. Schneider, Dissertation, Technische Universität Chemnitz (2000).
- 131 G. P. Strivastava, *The Physics of Phonons*. (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- 132 O. Madelung, *Festkörpertheorie III, Lokalisierte Zustände*. (Springer, Berlin, 1973).
- 133 J. Fritsch und U. Schröder, *Phys. Rep.* **309**, 209 (1999).
- 134 G. Turrel und J. Corset, *Raman Microscopy: Developments and Applications*. (Academics, London, 1996).
- 135 J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*. (Springer, Berlin, 1992).
- 136 J. Als-Nielsen und D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*. (Wiley, New York, 2001).
- 137 M. Beck, Dissertation, TU Berlin (2002).
- 138 J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. (Vieweg, Braunschweig, 1995).
- 139 D. T. Jiang, I. Coulthard, T. K. Sham, J. W. Lorimer, S. P. Frigo, X. H. Feng und R. A. Rosenberg, *J. Appl. Phys.* **74**, 6335 (1993).

-
- 140 P. Zhang, P. S. Kim und T. K. Sham, J. Appl. Phys. **91**, 6038 (2002).
- 141 H.-J. Choi, J.-K. Yang, S. Yoon und H.-H. Park, Appl. Surf. Sci. **244**, 92 (2005).
- 142 R. W. Meulenbergh, T. van Buuren, K. M. Hanif, T. M. Willey, G. F. Strouse und L. J. Terminello, Nano Lett. **4**, 2277 (2004).
- 143 T. G. Tobin, V. L. Colvin und A. P. Alivisatos, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 852 (1991).
- 144 K. S. Hamad, R. Roth, J. Rockenberger, T. van Buuren und A. P. Alivisatos, Phys. Rev. Lett. **83**, 3474 (1999).
- 145 J. Rockenberger, L. Tröger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmüller und H. Weller, Journal of Chemical Physics **108**, 7807 (1998).
- 146 J. Lüning, J. Rockenberger, S. Eisebitt, J.-E. Rubensson, A. Karl, A. Kornowski, H. Weller und W. Eberhardt, Solid State Comm. **112**, 5 (1999).
- 147 S. Schlemmer, J. Illema, S. Wellert und D. Gerlich, J. Appl. Phys. **90**, 5410 (2001).
- 148 M. Grimm, Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2005).
- 149 R. F. Wuerker, H. Shelton und R. V. Langmuir, J. Appl. Phys. **30**, 342 (1959).
- 150 Z. Wu, F. Seifert, B. Poe und T. Sharp, J. Phys. Condens. Matter **8**, 3323 (1996).
- 151 W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*. (Springer, Berlin, 1997).
- 152 H. Kirschner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. (Vieweg, Braunschweig, 1987).
- 153 H. Naumer und W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. (Thieme, Stuttgart, 1997).
- 154 W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*. (Teubner, Stuttgart, 2002).
- 155 H. M. Rietveld, Acta Cryst. **22**, 151 (1967).

-
- 156 H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- 157 A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. (Doves Publication, Toronto, 1994).
- 158 P. Luczak, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2006).
- 159 C. Kumpf, R. B. Neder, F. Niederdraenk, P. Luczak, A. Stahl, M. Scheuermann, H. Joshi, C. Barglik-Chory, C. Heske und E. Umbach, *J. Chem. Phys.* **123**, 224707 (2005).
- 160 C. Kumpf, *Appl. Phys. A* **85**, 337 (2006).
- 161 Autorenkollektiv, *Organikum*. (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988).
- 162 C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof und A. van Blaaderen, *Langmuir* **19**, 6693 (2003).
- 163 W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, *J. Coll. Int. Sci.* **26**, 62 (1968).
- 164 F. J. Arriagada und K. Osseo-Asare, *J. Coll. Int. Sci.* **211**, 210 (1999).
- 165 A. van Blaaderen und A. Vrij, *J. Coll. Int. Sci.* **156**, 1 (1993).
- 166 T. G. Waddell, D. E. Leyden und M. T. DeBello, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5303 (1981).
- 167 A. van Blaaderen und A. Vrij, *Langmuir* **8**, 2921 (1992).
- 168 J. Shu, K. R. Wilson, M. Ahmed, S. R. Leone, C. Graf und E. Rühl, *J. Chem. Phys.* **124**, 034707 (2006).
- 169 A. N. Fletcher und D. E. Bliss, *Appl. Phys.* **16**, 289 (1978).
- 170 J. N. Demas und G. A. Grosby, *J. Phys. Chem.* **75**, 991 (1971).
- 171 G. Decher, *Science* **277**, 1232 (1997).
- 172 P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang und V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- 173 K. P. Velikov, Dissertation, Universität Utrecht (2002).
- 174 G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).

-
- 175 B. Berge, Dissertation, Universität Osnabrück (2003).
- 176 B. Steiner, B. Berge, R. Gausmann, J. Rohmann und E. Rühl, Appl. Opt. **38**, 1523 (1999).
- 177 <http://philiplaven.com>.
- 178 M. Kolosky, J. Vialle und T. Cotel, J. Chromatogr. **299** (1984).
- 179 G. Kalyuzny und R. W. Murray, J. Phys. Chem. B **109**, 7012 (2005).
- 180 J. K. Lorenz und A. B. Ellis, J. Am. Chem. Soc. **120**, 10970 (1998).
- 181 B. Chu und T. Liu, J. Nanopart. Res. **21**, 29 (2000).
- 182 T. Liedl, S. Keller, F. C. Simmel, J. O. Rädler und W. J. Parak, Small **1**, 997 (2005).
- 183 N. Norman und H. Mathisen, Acta Chem. Scand. **15**, 1747 (1961).
- 184 J. P. Rose, T. A. Lalancette, J. A. Potenza und H. J. Schugar, Acta Crystallogr. B **38**, 2409 (1980).
- 185 J. Kolny, Dissertation, Universität Hamburg (2002).
- 186 R. W. Meulenberg und G. F. Strouse, Phys. Rev. B **66**, 035317 (2002).
- 187 R. W. Meulenberg, T. Jennings und F. Strouse, Phys. Rev. B **70**, 235311 (2004).
- 188 J. J. Shiang, A. V. Kadavanich, R. K. Grubbs und A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. **99**, 17417 (1995).
- 189 F. Koberling, U. Kolb, G. Philipp, I. Potapova, T. Basché und A. Mews, J. Phys. Chem. B **107**, 7463 (2003).
- 190 <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell>.
- 191 V. I. Korsunskiy und R. B. Neder, J. Appl. Cryst. **38**, 1020 (2005).
- 192 V. I. Korsunskiy, R. B. Neder, K. Hradil, C. Barglik-Chory, G. Müller und J. Neuefeind, J. Appl. Cryst. **36**, 1389 (2003).
- 193 S. Lindroos, Y. Charreire, T. Kannianinen, M. Leskela und S. Benazeth, J. Mater. Chem. **7**, 741 (1997).

- 194 A. C. Carter, C. E. Bouldin, K. M. Kemner, M. I. Bell, J. C. Woicik und S. A. Majetich, *Phys. Rev. B* **55**, 13822 (1997).
- 195 V. I. Korsunskiy, R. B. Neder, A. Hofmann, S. Dembski, C. Graf und E. Rühl, *J. Appl. Cryst.*, zur Publikation eingereicht (2006).
- 196 Y. Nakaoka und Y. Nosaka, *Langmuir* **13**, 708 (1997).
- 197 V. Wagner, J. Geurts und W. Kiefer, *Raman Spectroscopy on II-VI-Semiconductor Interfaces, Quantum Dots and Quantum Wires in Quantum Dots and Nanowires*. (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2003).
- 198 A. P. Alivisatos, T. D. Harris, P. J. Carroll, M. L. Steigerwald und L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **90**, 3463 (1989).
- 199 M. Schumm, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2005).
- 200 K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa und A. A. Balandin, *J. Appl. Phys.* **97**, 124313 (2005).
- 201 C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Menendez-Proupin und A. I. Ekimov, *Phys. Rev. B* **57**, 4664 (1998).
- 202 C. Trallero-Giner, *Phys. Stat. Sol. B* **241**, 572 (2004).
- 203 H. Kanie, M. Nagano und M. Aoki, *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 1360 (1991).
- 204 A. Dinger, M. Göppert, R. Becker, M. Grün, S. Petillon, C. Klingshirn, J. Liang, V. Wagner und J. Geurts, *Phys. Rev. B* **64**, 245310/1 (2001).
- 205 A. Balandin, K. L. Wang, N. Kouklin und S. Bandyopadhyay, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 137 (2000).
- 206 B. Schreder, T. Schmidt, V. Ptatschek, L. Spanhel, A. Materny und W. Kiefer, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 782 (2000).
- 207 B. Schreder, T. Schmidt, V. Ptatschek, U. Winkler, A. Materny, E. Umbach, M. Lerch, G. Müller, W. Kiefer und L. Spanhel, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1677 (2000).
- 208 K. K. Nanda und S. N. Sahu, *Appl. Surf. Sci.* **119**, 50 (1997).
- 209 K. K. Nanda, S. N. Sarangi, S. N. Sahu, S. K. Deb und S. N. Behera, *Physica B* **262**, 31 (1999).

-
- 210 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*. (Thieme, Stuttgart, 1981).
- 211 J. O. Jensen, *J. Mol. Struct.:TEOCHEM* **723**, 1 (2005).
- 212 M. Pattanaik und S. K. Bhaumik, *Mat. Lett.* **44**, 352 (2000).
- 213 S. Ravindran, K. N. Bozhilov und C. S. Ozkan, *Carbon* **42**, 1537 (2004).
- 214 C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. M. Javier, H. E. Gaub, S. Stölzle, N. Fertig und W. J. Parak, *Nano Lett.* **5**, 331 (2005).
- 215 Z. Zhelev, R. Bakalova, H. Ohba, R. Jose, Y. Imai und Y. Baba, *Anal. Chem.* **78**, 321 (2006).
- 216 F. Franks, *Water: A Comprehensive Treatise*. (Plenum Press, New York, 1982).
- 217 P. Molyneux, *Water-soluble synthetic polymers: properties and behaviour*. (CRC Press Inc., Boca Raton, 1983).
- 218 J. N. Smith, J. Meadows und P. A. Williams, *Langmuir* **12**, 3773 (1996).
- 219 C. Seydel, *Science* **300**, 80 (2003).
- 220 R. E. Bailey, A. M. Smith und S. Nie, *Physica E* **25**, 1 (2004).
- 221 F. Caruso, *Adv. Mat.* **13**, 11 (2001).
- 222 I. Pastoriza-Santos, D. Gómez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzan und P. Mulvaney, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5056 (2004).
- 223 S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. R. Lee und N. J. Halas, *Langmuir* **14**, 5396 (1998).
- 224 G. H. Bogush und C. F. Zukosi, *J. Coll. Int. Sci.* **142**, 19 (1991).
- 225 K.-S. Chou und C. C. Chen, *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.* **5**, 31 (2003).
- 226 A. van Blaaderen, J. van Geest und A. Vrij, *J. Coll. Int. Sci.* **154**, 481 (1992).
- 227 N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshumura und K. Nagayama, *Langmuir* **8**, 3183 (1992).

-
- 228 N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshumura und K. Nagayama, *Nature* **361**, 26 (1993).
- 229 K. S. Kang, H. L. Lu, W. H. Han, J. H. Lee, L. G. Choi und D. W. Boo, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005).
- 230 N. A. M. Verhaegh und A. van Blaaderen, *Langmuir* **10**, 1427 (1994).
- 231 C. Graf, D. ´t Hart, D. van der Heuvel, A. Moroz, H. C. Gerritsen und A. van Blaaderen, *Manuskript in Vorbereitung* (2006).
- 232 A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, A. S. Susha und F. Caruso, *Coll. Surf. A* **202**, 135 (2002).
- 233 A. Shiohara, A. Hoshino, K. Hanaki, K. Suzuki und K. Yamamoto, *Microbiol. Immunol.* **48**, 669 (2004).
- 234 K. S. Santone, D. Acosta und J. V. J. Bruckner, *J. Toxicol. Env. Health* **10**, 169 (1982).
- 235 D. A. Limaye und Z. A. Shaikh, *Toxicol. Appl. Pharm.* **154**, 59 (1999).
- 236 M. S. Kim, B. J. Kim, H. N. Woo, K. W. Kim, K. B. Kim, I. K. Kim und Y. K. Jung, *Toxicology* **145**, 27 (2000).
- 237 M. P. Lettinga, M. A. M. J. van Zandvoort, C. M. van Kats und A. P. Philipse, *Langmuir* **16**, 6156 (2000).
- 238 G. H. Bogush, M. A. Tracy und C. F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95 (1988).
- 239 M. Szekeres, J. Toth und I. Dakany, *Langmuir* **18** (2002).
- 240 X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale und M. P. Bruchez, *Nat. Biotechnol.* **21**, 41 (2003).
- 241 J. K. Jaiswal, H. Mattoussi, J. M. Mauro und S. M. Simon, *Nature Biotechnol.* **21**, 47 (2003).
- 242 R. A. Rosenberg, G. K. Shenoy, F. Heigl, P.-S. G. Kim, X.-T. Zhou und T. K. Sham, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 263115 (2005).
- 243 J. Konior, J. Oleszkiewicz, A. Kisiel, E. Czarnecka-Such, E. Burattini und A. Mycielski, *J. Alloys Comp.* **328**, 143 (2001).
- 244 C. Wang, M. Shim und P. Guyot-Sionnest, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4 (2002).

-
- 245 M. Grimm, B. Langer, S. Schlemmer, T. Lischke, W. Widdra, D. Gerlich, U. Becker und E. Rühl, *AIP Conf. Proc.* **705**, 1062 (2004).
- 246 Microdrop GmbH, *Betriebsanleitung*. (2002).
- 247 D. Duft, T. Achtzehn, R. Müller, B. A. Huber und T. Leisner, *Nature* **421**, 128 (2003).
- 248 A. C. Thompson, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, J. Kirz, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams und J. H. Scofield, *X-Ray Data Booklet*. (University of California, Berkeley, 2001).
- 249 J. Kikuma und B. P. Tonner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **82**, 53 (1996).
- 250 F. Sette, J. Stöhr und A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **81**, 4906 (1984).
- 251 I. Ishii und A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **46**, 55 (1988).
- 252 O. Dhez, H. Ade und S. G. Urquhart, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **128**, 85 (2003).
- 253 A. R. Campanelli, F. Ramondo, A. Domenicano und I. Hargittai, *Struct. Chem.* **11**, 155 (2000).
- 254 B. Beagley, J. J. Monaghan und T. G. J. Hewitt, *J. Mol. Struct.* **8**, 401 (1971).
- 255 D. Tulumello, G. Cooper, I. Koprinariv, A. P. Hitchcock, E. G. Rightor, G. E. Mitchell, S. Rozeweld, G. F. Meyers und T. M. Stokich, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6343 (2005).
- 256 K. G. Nath, I. Shimoyama, T. Sekiguchi und Y. Baba, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 323 (2005).
- 257 J. H. Thywissen, K. S. Johnson, N. H. Dekker, M. Prentliss, S. S. Wong, S. Weiss und M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1155 (1998).
- 258 R. Lewinski, Dissertation in Vorbereitung, Freie Universität Berlin.
- 259 S. Contarini, S. P. Howlett, C. Rizzo und B. A. De Angelis, *Appl. Surf. Sci.* **51**, 177 (1991).
- 260 E. Filatova, V. Lukyanov, R. Barchewitz, J.-M. André, M. Idir und P. Stemmler, *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, 3355 (1999).

-
- 261 T. Tanaka, J. Kawai und H. Adavhi, *Phys. Rev. B* **52**, 11733 (1995).
- 262 Y. F. Hu, R. Boukherroub und T. K. Sham, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **135**, 143 (2004).
- 263 T. Sharp, Z. Wu, F. Seifert, B. Poe, M. Doerr und E. Paris, *Phys. Chem. Miner.* **23**, 17 (1996).
- 264 Z. Y. Wu, F. Jollet und F. Seifert, *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 8083 (1998).
- 265 I. Davoli, E. Paris, S. Stizza, M. Benfatto, M. Fanfoni, A. Gargano, A. Bianconi und F. Seifert, *Phys. Chem. Miner.* **19**, 171 (1992).
- 266 M. Kasrai, R. Roth, R. W. Brunner, T. van Buuren und A. P. Alivisatos, *Appl. Surf. Sci.* **99**, 303 (1996).
- 267 K. S. Hamad, R. Roth, G. M. Bancroft, Z. F. Liu und K. H. Tan, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3474 (1993).
- 268 T. K. Sham, D. T. Jiang, I. Coulthard, J. W. Lorimer, X. H. Feng, K. H. Tan, S. P. Frigo, S. J. Rosenthal, D. C. Houghton und B. Bryskiewicz, *Nature* **363**, 331 (1993).
- 269 D. T. Jiang, S. P. Frigo, I. Coulthard, X. H. Feng, K. H. Tan, T. K. Sham und R. A. Rosenberg, *Physica B* **208-209**, 227 (1995).
- 270 M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell und K. H. Tan, *Appl. Surf. Sci.* **99**, 303 (1996).
- 271 M. Kasrai, G. K. Shenoy, F. Heigl, G. Bancroft, X.-T. Zhou und K. Tan, *Appl. Surf. Sci.* **86**, 263115 (2005).
- 272 D. Li, G. M. Bancroft, M. Kasrai, M. E. Fleet, X. H. Feng, K. H. Tan und B. X. Yang, *Solid State Comm.* **87**, 613 (1993).
- 273 K. Seki, H. Ishii, A. Yuyama, M. Watanabe, K. Fukui, E. Ishiguro, J. Yamazaki, S. Hasegawa, K. Horiuchi, T. Ohta, H. Isaka, M. Fujino, M. Fujiki, K. Furukawa und N. Matsumoto, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **78**, 403 (1996).
- 274 C. Nowak, H. Dollefeld, A. Eychmüller, J. Friedrich, A. Kolmakov, J. O. Löfken, M. Riedler, A. Wark, H. Weller, M. Wolff und T. Möller, *J. Chem. Phys.* **114**, 489 (2001).
- 275 M. Han, Y. Luo, J. E. Moryl, R. M. Osgood und J. G. Chen, *Surf. Sci.* **415**, 251 (1998).

-
- 276 R. A. Rosenberg, G. K. Shenoy, F. Heigl, S. T. Lee, P.-S. G. Kim, X.-T. Zhou und T. K. Sham, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253105 (2005).
- 277 K.-S. Chou und C. C. Chen, *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.* **5**, 31 (2003).
- 278 M. Szekeres, J. Toth und I. Dakany, *Langmuir* **18**, 2678 (2002).
- 279 I. M. Krieger, G. G. Mullholland und C. S. Dickey, *J. Phys. Chem.* **71**, 1123 (1967).
- 280 P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. (Cornell University Press, New York, 1953).
- 281 M. T. Zafarani-Moattar und F. Samadi, *J. Chem. Eng. Data* **49**, 1475 (2004).
- 282 C. Graf, D. van den Heuvel, D. t'Hart, H. C. Gerritsen und A. van Blaaderen, *Manuskript in Vorbereitung* (2006).
- 283 W. G. J. H. M. van Sark, P. L. T. M. Frederix, A. A. Bol, H. C. Gerritsen und A. Meijerink, *Chem. Phys. Chem.* **3**, 871 (2002).
- 284 A. van Blaaderen und A. P. M. Kentgens, *J. Non-Cryst. Solids* **149**, 161 (1992).
- 285 C. A. R. Costa, C. A. P. Leite und F. Galembeck, *J. Phys. Chem. B* **107**, 4747 (2003).
- 286 O. G. Tovmachenko, C. Graf, D. J. van den Heuvel und A. van Blaaderen, *Adv. Mater.* **18**, 91 (2005).
- 287 O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon und M. Artemyev, *Nano Lett.* **2**, 1449 (2002).

Danksagung

Meinen herzlichen Dank an alle, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben und ohne die diese Promotion in ihrer vorliegenden Form nicht möglich wäre:

Prof. Dr. Eckart Rühl für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe diese Dissertation anzufertigen und das fortwährende Vertrauen in meine Arbeit, das er mir entgegen gebracht hat.

Prof. Dr. Ingfried Zimmermann für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Christina Graf für die intensive wissenschaftliche Betreuung, unermüdliche Diskussionsbereitschaft und sorgsame Durchsicht dieses Manuskriptes.

Prof. Dr. Reinhard Neder, Prof. Dr. Eberhard Umbach, Dr. Vladimir Korsunskiy, Dr. Christian Kumpf, Franziska Niederdraenk für die Durchführung und Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente und ihre immerwährende Hilfsbereitschaft bei der Lösung der wissenschaftlichen Fragestellungen.

Dr. Timothy Krüger für die Benutzung des konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops und seine freundliche Betreuung und kompetente Hilfe bei der Durchführung der „Bio-Experimente“.

Prof. Dr. Jean Geurts, Marcel Schumm und Michael Lentze für die Aufnahme und Auswertung der Ramanspektren, die freundliche Hilfsbereitschaft und fachliche Unterstützung.

Dr. Burkhard Langer für seine Hilfe bei der Lösung von wissenschaftlichen und technischen Problemen während der zahlreichen Messzeiten bei BESSY.

Danksagung

PD Dr. Uwe Gbureck und Dr. Andrea Ewald für die Möglichkeit ihre ICP-MS Anlage zu benutzen und für viele Tips und Anregungen.

Prof. Dr. Georg Krohne, PD Dr. Reiner Wolf, Elisabeth Meyer-Natus für die Nutzung des Transmissionselektronenmikroskops und für die Hilfe bei technischen Problemen.

Dr. Fritz Phillip (MPI Stuttgart), Fr. Marion Kelsch (MPI Stuttgart), Dr. Jens-Oliver Müller (FHI Berlin) und Wiebke Frandsen (FHI Berlin) für die Möglichkeit ihre hochauflösende Transmissionselektronenmikroskope zu benutzen, für die intensive fachliche Betreuung und für die Entwicklung der TEM-Bilder.

Dr. Matthias Grüne und Elfriede Ruckdeschel für die Beratung und die Aufnahme der NMR-Spektren.

Meinen Praktikanten Bernd Pietschmann, Rainer Dörfler, Eric Regelin, Anne Bock und Sabine Rupp für ihren unermüdlichen Einsatz im Labor und ihren damit geleisteten Beitrag zu dieser Arbeit.

Unseren Sekretärinnen Gerda Pieczyk und Andrée Meyer für die vielen kleinen Hilfen im Büroalltag.

Den technischen Angestellten aus der Mechanik- und Elektronikwerkstatt, die immer zur Stelle waren.

Den gesamten Arbeitskreis für die fröhliche und aufmunternde Atmosphäre, die mir meinen Arbeitstag in den weniger leichten Momenten „versüßt“ hat.

Ganz besonders danke ich an dieser Stelle meiner Familie für ihre Liebe, ihr Vertrauen und ihre grenzenlose Geduld. Dank schulde ich weiterhin allen meinen Freunden, die mir zur Seite standen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Synthese und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Sofia Viktorovna Dembski

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sofia Viktorovna Dembski
Geburtstag: 05.12.1972
Geburtsort: Perm/Russland
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, ein Kind

Werdegang

1980 – 1990 Mittelschule; Perm/Russland
1979 – 1997 Musikschule, Fach Klavier
1990 – 1996 Staatliche Medizinische Akademie; Perm/Russland
Studienfach Zahnmedizin, Abschlussdiplom mit
Auszeichnung
1996 – 1999 Hausfrau
1999 – 2004 Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Studienfach Chemie-Diplom
Diplomarbeit in der Abteilung für Funktionswerkstoffe
der Medizin und Zahnheilkunde, Professor R. Tull
*„Adhäsive Bruschit-bildende Calciumphosphat-
Zemente“*
2004 – Promotionsstudium am Lehrstuhl für Physikalische
Chemie der Universität Würzburg, Professor E. Rühl
*„Synthese und Charakterisierung von II-VI-Halbleiter-
Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung“*

Praktikum

Betriebspraktikum in der Abteilung der Qualitätssicherung und Produktsicherheit der Fabrik „Kamskaja“ Nestle Food LLC Perm/Russland

Fortgeschrittenen Praktika:

Schwerpunkt: Organische Chemie, Thema: „*Synthese und Charakterisierung Diaryl-amino-substituierter Thianthrene*“

Wahlfach: Physikalische Chemie, Thema: „*Untersuchungen zur Löslichkeit Metalloxid-dotierter Tetracalciumphosphate für in-situ härtende Knochenzemente*“

Würzburg, den

Sofia Viktorovna Dembski

Eigene Arbeiten und Konferenzbeiträge

Publikationen

U. Gbureck, S. Dembski, J. E. Barralet, R. Tull: „*Bruschi-Knochenzemente aus biphasigen β -Tricalcium-phosphat Calciumpyrophosphat Keramiken*“ *Biomaterialien* **5**, 255, (2004).

U. Gbureck, S. Dembski, R. Tull, J. E. Barralet: „*Factoring influencing calcium phosphate cement shelf-life*“ *Biomaterials* **26**, 3691, (2005).

C. Graf, S. Dembski, A. Hofmann, E. Rühl: „*A General Method for the Controlled Embedding of Nanoparticles in Silica Colloids*“ *Langmuir* **22**, 5604, (2006).

V. I. Korsunskiy, R. B. Neder, A. Hofmann, S. Dembski, C. Graf, E. Rühl: „*Aspects of the Modelling of the Radial Distribution Function for Small Nanoparticles*“ *J. Appl. Cryst.*, zur Publikation eingereicht (2006).

S. Dembski, C. Graf, T. Krüger, U. Gbureck, A. Ewald, A. Bock, E. Rühl: „*Photoactivation of Quantum Dot Controlled Embedded into Silica Colloids*“ in Vorbereitung (2007).

C. Graf, S. Dembski, R. B. Neder, V. I. Korsunskiy, M. Schumm, J. Geurtz, C. Kumpf, F. Niederdraenk, E. Rühl: „*New Insights in the Structure of CdSe/ZnS Core Shell Nanocrystals*“ in Vorbereitung (2007).

C. Graf, R. Lewinski, S. Dembski, B. Langer, E. Rühl: „*Structure and Dynamics of Structured II-VI-Semiconductor Nanoparticles in Selected Environments*“ in Vorbereitung (2007).

Konferenzbeiträge

S. Dembski, C. Graf, M. Grimm, B. Langer, E. Rühl: *„Aufladung von einzelnen Kern-Schale-Nanopartikeln mit weicher Röntgenstrahlung“*
Vortrag, DPG-Frühjahrstagung, Berlin (2006).

C. Graf, S. Dembski, R. Lewinski, A. Hofmann, A. Gabriel, B. Langer, M. Grimm, R. B. Neder, E. Rühl: *„Untersuchung von strukturierten II-VI-Halbleiter-Nanopartikeln in unterschiedlicher Umgebung“*
Poster, Bunsentagung, Frankfurt (2005).

S. Dembski, R. Lewinski, C. Graf, E. Rühl: *„Structure and Dynamics of Structured II-VI-Semiconductor Nanoparticles in Selected Environments“*
Poster, 4th International Workshop on II-VI Heterostructures, Würzburg (2005).

S. Dembski, C. Graf, R. Lewinski, E. Rühl: *„Preparation of Structured Semiconductor Nanoparticles as a New Model System for Soft X-Ray Studies“*
Workshop „Structure and Dynamics of Free Clusters and Nanoparticles using Short Wavelength Radiation“
Poster, Bad Honnef (2005).

S. Dembski, C. Graf, A. Ewald, T. Krüger, E. Rühl: *„Controlled Embedding of Multiple Semiconductor Nanoparticles in Silica Colloid“*
Poster, MRS Fall Meeting, Boston (2005)

S. Dembski, C. Graf, R. B. Neder, E. Rühl: *„Preparation of Structured II-VI-Semiconductor Nanoparticles in Selected Environments“*
Poster, DPG-Frühjahrstagung, Dresden (2006).

S. Dembski, C. Graf, A. Ewald, T. Krüger, E. Rühl: *„Kontrolliertes Einbetten von multiplen Nanopartikeln in Silica-Kolloide“*
Poster, Bunsentagung, Erlangen (2006).