Nanoteilchen in künstlichen Opalen: Einfluss auf die optischen und photonischen Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

Richard Karel Čapek
aus Bonn

September 2007

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. A. Eychmüller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Eychmüller
2. Gutachter: Prof. Dr. S. Förster

Datum der Disputation: 8. 2. 2008

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Präparative Methoden	12
2.1.	Photonische Kristalle	12
2.1.1.	Darstellung von Polymermikrosphären	12
2.1.2.	Verfahren zur Herstellung künstlicher Opale	14
2.1.2.1.	Eintrocknungsverfahren	14
2.1.2.2.	Dipcoating	15
2.1.2.3.	Vertical Deposition	16
2.2.	Darstellung von Halbleiternanoteilchen in TOP/TOPO/HDA	17
2.2.1.	Darstellung von CdSe-Nanoteilchen	17
2.2.2.	Darstellung von CdSe/CdS Kern-Schalenanoteilchen	18
2.3.	Darstellung von II-VI Halbleiternanoteilchen in ODE	20
2.4.	Infiltrierung von PMMA/PDVB-Mikrosphären	22
3.	Verwendete Messverfahren	23
3.1.	UV/Vis – Absorptionsspektroskopie	23
3.2.	Emissionsspektroskopie	23
3.2.1	Emissionsspektren flüssiger Proben	23
3.2.2.	Emissionsspektren fester Proben	24
3.3.	Messungen der spekularen Reflexion	25
3.4.	Absorptionsmessungen in stark streuenden Medien	26
3.5.	Rasterelektronenmikroskopie	27
3.6.	Transmissionselektronenmikroskopie	27
3.7.	Rasterkraftmikroskopie	27
3.8.	GISAXS	28
3.9.	Dynamische Lichtstreuung	30
3.10.	Bestimmung der Photostabilität	31
3.11.	Konfokalmikroskopie	32

4.	Auswertung und Diskussion	33
4.1.	Herstellung und Charakterisierung von Polymermikrosphären und dünner opaliner Filme	33
4.1.1.	Charakterisierung von Suspensionen von PMMA-Mikrosphären	33
4.1.2.	Gezielte Darstellung von bestimmten Polymermikrosphärengrößen	38
4.1.3.	PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Anteil von 9.7 % Kreuzvernetzter	40
4.1.4.	Homogenität dünner opaliner Filme aus PMMA-Mikrosphären	41
4.1.4.1.	Dünne opaline Filme über Eintrocknung von wässrigen Suspensionen von PMMA-Mikrosphären	41
4.1.4.2.	Dünne opaline Filme über Dipcoating von wässrigen Suspensionen von PMMA-Mikrosphären	42
4.2.	Darstellung von Halbleiternanoteilchen in ODE	46
4.2.1.	Theorie zu Halbleiternanoteilchen	46
4.2.2.	Reaktionskinetik bei der Darstellung von CdSe- bzw. CdS-Nanoteilchen in ODE	48
4.2.3.	Darstellung von CdSe/CdS-Nanoteilchen	51
4.2.4.	Herstellung von CdZnSeS Nanostrukturen	56
4.3.	Infiltrierung von PMMA/PDVB-Mikrosphären mit Halbleiternanoteilchen	62
4.3.1.	Lumineszenzerhalt bei Zugabe der Nanoteilchen zum Infiltrierungsgemisch und Infiltrierungsneigung	63
4.3.2.	Infiltrierung von kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit in TOP/TOPO/HDA hergestellten Nanoteilchen	68
4.3.2.1.	Infiltrierung von mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration	68
4.3.2.2.	Infiltrierung von mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit unterschiedlich aufgearbeiteten Nanoteilchen der gleichen Synthese	71

4.3.2.3.	Infiltrierung von mit 2 wt% kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit steigendem Wasseranteil	74
4.3.2.4.	Infiltrierung von mit 2 % PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit variierender Art der Nanoteilchenzugabe	77
4.3.3.	Infiltrierung von mit 1wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit in ODE hergestellten CdSe/CdS-Nanoteilchen	81
4.3.4.	Verteilung der Halbleiternanoteilchen in den PMMA/PDVB-Mikrosphären	85
4.3.5.	Orte starker Lumineszenz	89
4.3.6.	Photostabilität der Halbleiternanoteilchen in PMMA/PDVB-Mikrosphären	92
4.4.	Opale aus mit Nanoteilchen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären	95
4.4.1.	Grundlegende Eigenschaften eines Opals	95
4.4.2.	Eignung von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären zur Herstellung von Photonischen Kristallen	98
4.4.3.	Einfluss der Photonischen Bandlücke auf das Emissionsverhalten eines Opals aus mit Nanoteilchen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären	105
4.5.	Beschichtung von kolloidalen Kristallen mit Hilfe von Goldnanoteilchen	110
4.5.1.	Invertierte opaline Metallstrukturen	110
4.5.2.	Künstliche Opale als Substrate für SERS-aktive Oberflächen	114
5.	Zusammenfassung	120
6.	Summary	122
7.	Abkürzungsverzeichnis	124

8. Literatur 126

9. Verwendete Stoffe 130

1. Einleitung

Die gezielte Erzeugung und Leitung von Licht ist derzeit ein wichtiger und sich schnell entwickelnder Forschungsbereich. Eine Erhöhung der Lichtausbeute von Strahlungsquellen und eine effiziente Erzeugung von monochromatischem Licht sind ebenso von Bedeutung wie eine effizientere Nutzung von bereits vorhandenem Licht sowie die Miniaturisierung von optischen Bauteilen.

Ebenso ist die Suche nach neuen Farbstoffen für viele Anwendungen von großer Bedeutung. Halbleiternanoteilchen stellen in dieser Hinsicht eine besondere Klasse von Lumineszenzfarbstoffen dar. Es handelt sich um Festkörperstrukturen, deren Durchmesser nur wenige Nanometer beträgt. Bei einem Teilchenradius unterhalb des Bohr-Exzitonradius beobachtet man den so genannten Größenquantisierungseffekt: Mit abnehmender Teilchengröße nimmt die Bandlücke ausgehend von der Festkörperbandlücke des Halbleitermaterials zu, und die Absorption sowie gegebenenfalls auftretende Emission sind zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Dabei wird die Leitungsbandunterkante mit kleiner werdendem Teilchenradius zu höheren Energien verschoben (sie nähert sich dem Vakuumniveau an), während die Lage der Valenzbandoberkante zu niedrigeren Energien verschoben wird. Die Erhöhung der Energie der Leitungsbandunterkante ist dabei im Allgemeinen stärker ausgeprägt als die Absenkung der Energie der Valenzbandoberkante.[1, 2] Neben der beschriebenen Möglichkeit, die Emissionswellenlänge mit Hilfe des Größenquantisierungseffekts über einen großen Bereich des elektromagnetischen Spektrums einzustellen, besitzen Halbleiternanoteilchen noch weitere Vorteile im Vergleich zu organischen Farbstoffen. So besitzen sie eine große Lumineszenzstabilität[3] und eine hohe Lumineszenzquantenausbeute, besonders im Falle bestimmter Kern-Schalenanoteilchen.[4] Ein weiterer Vorteil ist die Bandbreite des elektromagnetischen Spektrums, welche durch emittierende Halbleiternanoteilchen in Abhängigkeit des verwendeten Halbleitermaterials abgedeckt werden kann und vom IR-Bereich (z.B. PbTe bis ca. 1500 nm, theoretisch über 3000 nm)[5, 6] bis hin zum UV-Bereich (z.B. ZnS bis unter 300 nm)[7] reicht.

Infolge ihrer optischen Eigenschaften stellen Halbleiternanoteilchen interessante Farbstoffe für Anwendungen im Bereich von z.B. Biomarkierung[8], LEDs[9], Solarzellen[10-12] und Lasern[13] dar.

Bei optischen Anwendungen ist neben der Lichtquelle auch die Lichtleitung von Bedeutung. Eine Möglichkeit, die Propagation des Lichts zu beeinflussen, ist durch Photonische Kristalle gegeben. Bei Photonischen Kristallen handelt es sich um Strukturen mit einer periodischen Modulation des Brechungsindex.[14, 15] Sie besitzen infolge ihrer Periodizität in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts eine photonische Bandstruktur ähnlich der elektronischen Bandstruktur in Festkörpern. In dieser können photonische Bandlücken vorhanden sein, welche ein Ausbreitungsverbot von Licht bestimmter Wellenlängen in dem Photonischen Kristall darstellen. Dabei unterscheidet man unvollständige photonische Bandlücken, welche ein Ausbreitungsverbot von Licht einer bestimmten Wellenlänge unter einem bestimmten Winkel darstellen, von vollständigen photonischen Bandlücken, welche ein Ausbreitungsverbot für Licht einer bestimmten Wellenlänge unter allen Winkeln bedeuten.

Grundsätzlich ist zu unterscheiden, ob die periodische Modulation des Brechungsindex in einer, zwei oder drei Dimensionen auftritt. Man bezeichnet die entsprechenden Photonischen Kristalle mit 1D, 2D und 3D.

Ein Beispiel für einen dreidimensionalen Photonischen Kristall ist ein Opal. Es handelt sich um einen Kristall aus SiO_2-Mikrosphären in einer fcc-Kugelpackung.

Um eine vollständige photonische Bandlücke in 2- und 3-dimensionalen Photonischen Kristallen herzustellen, sind folgende Parameter zu beachten:[16]

- Es sollten Materialien mit einem möglichst großen Brechungsindexunterschied verwendet werden, da dies zu einer stärkeren Aufspaltung der Bandstruktur führt.
- Vollständige Bandlücken existieren vor allem dann, wenn die Energieniveaus der Bandlücken unter unterschiedlichen Winkeln einen geringen Energieunterschied aufweisen. Daher ist eine möglichst hohe Symmetrie der Gitterstruktur günstig.
- Die Art des Gitters spielt eine weitere Rolle. So ist es z.B. nicht möglich, eine vollständige photonische Bandlücke in Opalen zu erreichen.[17]

  Eine vollständige Bandlücke wurde für dreidimensionale Photonische Kristalle in einem inversen Opal aus Silizium beobachtet.[18]

Durch den Einbau von Defekten in einen Photonischen Kristall kann Licht gerichtet geleitet werden. Licht mit einer Wellenlänge, die dem Ausbreitungsverbot infolge einer vollständigen photonischen Bandlücke unterliegt, kann nicht durch den Photonischen Kristall propagieren. Befindet sich allerdings ein Defekt in dieser Struktur, so wird das Licht in diesem lokalisiert.[19, 20] Dies ermöglicht bei Lichtleiterfasern, welche als 1- oder 2-dimensionaler

Photonischer Kristall im Querschnitt der Faser angeordnet sind, das Licht in der Mitte zu lokalisieren. Solche Lichtleiterfasern weisen deutlich geringere Verluste auf als gewöhnliche Glasfaserkabel, deren Prinzip auf Totalreflexion beruht, und werden bereits kommerziell vertrieben.[21-23]

Eine weitere Eigenschaft von Photonischen Kristallen ist, dass der Brechungsindex nicht isotrop ist. Die Anisotropie des Brechungsindex ist dabei wellenlängenabhängig. Bei einer Frequenz oberhalb der Frequenz, bei der ein Ausbreitungsverbot wegen der ersten unvollständigen photonischen Bandlücke beobachtet wird, können abhängig von Winkel und Wellenlänge sowohl sehr niedrige (auch negative) als auch sehr hohe Brechungsindizes beobachtet werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, Photonische Kristalle als Linsen, Kollimatoren und Superprismen zu verwenden.[24-26]

Neben den hier beschriebenen Anwendungen für optische Bauteile und Lichtleiterfasern bieten Photonische Kristalle infolge der photonischen Bandstruktur weitere Anwendungsmöglichkeiten, u. a. in „Low-Threshold Lasern“[27, 28], Solarzellen[29, 30] und LEDs.[31]

Ein anderer Ansatz besteht darin, Licht innerhalb des Photonischen Kristalls zu erzeugen. Somit können Strahlungsquelle und Optik in einem Bauelement vereint werden, was bei der Miniaturisierung von optischen Geräten oder Lasern von großem Nutzen sein könnte.

Außerdem bietet sich die Möglichkeit, das Verhalten von Lumineszenzfarbstoffen in optisch anisotropen Medien zu untersuchen.[15, 32, 33]

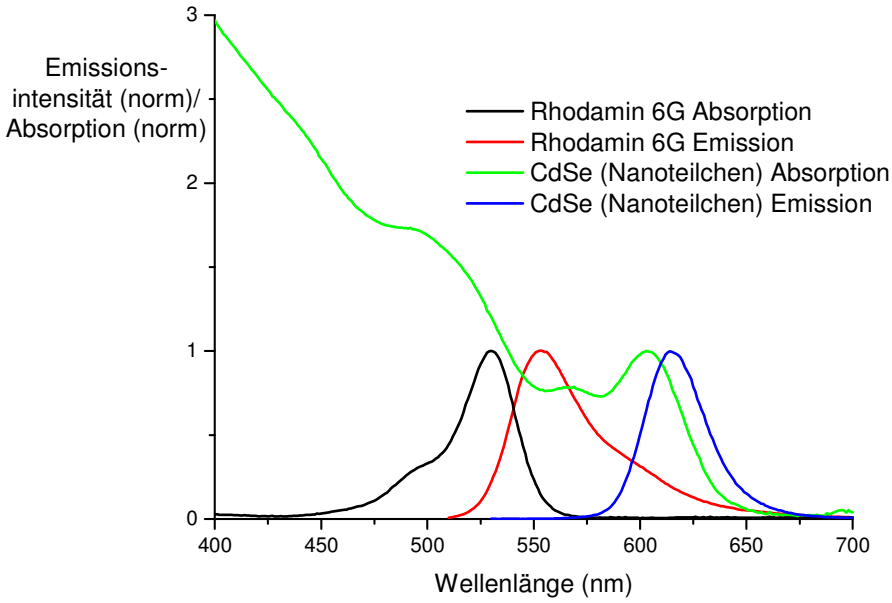

Abb. 1.1. Absorptions- und Emissionsspektren eines organischen Fluoreszenzfarbstoffs (Rodamin 6 G) und einer Probe CdSe-Nanoteilchen

Durch den Einsatz von Halbleiternanoteilchen als Emitter kann die Emissionswellenlänge auf die Bandlücke des Photonischen Kristalls eingestellt werden. Da Halbleiternanoteilchen im Gegensatz zu organischen Lumineszenzfarbstoffen über einen weiten Wellenlängenbereich angeregt werden können, kann die Anregung innerhalb des Photonischen Kristalls unabhängig von der Bandstruktur sichergestellt werden (vgl. Abb. 1.1.).

Neben der Beschaffenheit des Lumineszenzfarbstoffs ist auch der Ort, an dem das Licht erzeugt wird, für die Wechselwirkung des emittierten Lichtes mit der photonischen Bandstruktur von Bedeutung.

In Bezug auf Opale sind heute drei Möglichkeiten für die Lokalisierung von Nanoteilchen bzw. organischen Lumineszenzfarbstoffen in einem Photonischen Kristall bekannt.

Eine Möglichkeit besteht darin, bereits hergestellte Photonische Kristalle mit Nanoteilchen oder organischen Lumineszenzfarbstoffen zu versehen. Bei künstlichen Opalen konnte dies über die Imprägnierung der Opale mit einer Lösung der Lumineszenzfarbstoffe erreicht werden.[34, 35] Dabei werden die Lücken zwischen den Sphären eines bereits hergestellten Opals mit dem Lumineszenzfarbstoff gefüllt. Über dieses Verfahren ist es auch möglich, die Lücken in einem Opal vollständig mit Halbleiternanoteilchen zu füllen, die Nanoteilchen zu sintern und anschließend durch das Entfernen des Opals einen inversen Opal herzustellen.[36]

Eine andere Anordnung der Halbleiternanoteilchen in einem Opal kann dadurch erreicht werden, dass man Nanoteilchen gleichmäßig auf der Oberfläche der Mikrosphären anhaften lässt und anschließend einen Opal herstellt.

Dies konnte mittels des Layer-by-Layer Verfahrens erreicht werden.[37, 38] Dabei wird durch das Aufbringen von Polyelektrolyten die Oberfläche einer Mikrosphäre elektrostatisch auf- bzw. umgeladen. Werden Nanoteilchen, die eine entgegengesetzte Oberflächenladung zu den Mikrosphären besitzen, zu der entsprechenden Suspension dieser Mikrosphären hinzugefügt, so lagern sie sich an der Oberfläche der Mikrosphären an.

Eine weitere mögliche Anordnung von Lumineszenzfarbstoffen in Opalen ergibt sich, wenn der Lumineszenzfarbstoff in die Mikrosphären eingebracht wird.

Die Herstellung von mit Halbleiternanoteilchen dotierten SiO_2-Mikrosphären basiert auf Techniken, welche das Ziel haben Halbleiternanoteilchen mit SiO_2 zu beschichten.[39, 40]

Dazu wurde auf SiO_2-Mikrosphären eine weitere Schicht SiO_2 in Gegenwart von mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan modifizierten CdSe/CdS-Nanoteilchen aufgewachsen. Dadurch konnte erreicht werden, dass Nanoteilchen in der äußeren Hülle eingelagert wurden.[41]

Organische Farbstoffe konnten in Polymermikrosphären eingebracht werden, indem die Farbstoffe zum Reaktionsgemisch der Emulsionspolymerisation hinzugefügt wurden und anschließend bei der Polymerisation im Polymer eingelagert wurden.[42]

Im Falle von Halbleiternanoteilchen stellt sich das Einbringen der Nanoteilchen in die Polymermikrosphären deutlich schwieriger dar. Die meisten beschriebenen Verfahren hatten nicht die Herstellung von Opalen zum Ziel, sondern Bioapplikationen. Daher weisen die hergestellten Polymermikrosphären meistens nicht die für Opale notwendige Monodispersität auf, bzw. befinden sich in einem anderen Größenbereich.

Grundsätzlich sind zwei verschiedene Verfahren bekannt, um Halbleiternanoteilchen in Polymermikrosphären einzubringen: direkt bei der Herstellung der Polymermikrosphären und durch eine Infiltrierung von bereits hergestellten Polymermikrosphären.

Um Halbleiternanoteilchen in das Polymer während der Herstellung der Polymermikrosphären einzubauen, sind mehrere Verfahren beschrieben.

Bei Polystyrolmikrosphären mit einem Durchmesser um 10 µm konnte dies durch Zugabe von lipophilen CdSe-Nanoteilchen[43] zum Reaktionsgemisch der Emulsionspolymerisation erreicht werden. Allerdings waren die erhaltenen Polymermikrosphären höchst polydispers und daher nicht für die Herstellung eines künstlichen Opals geeignet.[44] Analog wurde dies ebenfalls bei Polystyrolmikrosphären über Zugabe von mit oligophosphinoxidmodifizierten lipophilen CdSe/ZnS-Nanoteilchen erreicht.[45] In einem ähnlichen Verfahren konnten über Mikroemulsionspolymerisation ca. 50 nm große Polymermikrosphären mit lipophilen CdSe/ZnS-Nanoteilchen[46] dotiert werden. In einem zweiten Schritt wurde dann um diese Mikrosphären erneut Polymer aufgewachsen. Aus so hergestellten Polymermikrosphären war es möglich, einen Opal herzustellen, und es konnte ein Einfluss der photonischen Bandstruktur auf die Emission beobachtet werden. [47]

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von mit Halbleiternanoteilchen dotierten Polymermikrosphären ist das Einfügen von Nanoteilchen in bereits hergestellte Polymermikrosphären. Dabei wurden zu einer Suspension von Polystyrolmikrosphären in 1-Butanol bzw. 1-Propanol CdSe/ZnS Kern-Schalenanoteilchen in Chloroform hinzugefügt. Bei

diesem Verfahren wurden die Polymermikrosphären innerhalb weniger Minuten mit den Nanoteilchen infiltriert.[48]

Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Polymermikrosphären zuerst in den jeweiligen Alkohol überführt werden müssen, da sie in Wasser hergestellt werden. Für anschließende Anwendungen in Bioapplikationen ist eine Rückführung ins Wässrige notwendig. Hierfür ist ein relativ aufwändiger Weg beschrieben, bei dem die Polymermikrosphären vorher mit SiO_2 geschützt werden. Die Aufreinigung geschieht anschließend mittels HPLC.[43, 48-52]

Ebenso sind für die Darstellung von künstlichen Opalen aus Polymermikrosphären im Allgemeinen nur Abscheidungsverfahren aus wässrigen Suspensionen bekannt.[53-55] Dies liegt daran, dass die hohe Oberflächenspannung des Wassers die Selbstanordnung der Polymermikrosphären unterstützt. Außerdem ist eine Lagerung von Polymermikrosphären in organischen Lösungsmitteln ungünstig, da das Polymer von den organischen Lösungsmitteln angegriffen werden kann.

Ziel dieser Arbeit war, emittierende Halbleiternanoteilchen in einen Photonischen Kristall einzubringen. Es sollte die Wechselwirkung zwischen photonischer Bandstruktur des Photonischen Kristalls und der Emission der Halbleiternanoteilchen untersucht werden.

Als Photonischer Kristall wurde ein künstlicher Opal aus Polymermikrosphären ausgewählt. Dieser wurde in einem Selbstanordnungsverfahren hergestellt. Polymermikrosphären wurden über eine tensidfreie Emulsionspolymerisation hergestellt (Kapitel 2.1. und 4.1.).

Die Dotierung des künstlichen Opals mit Nanoteilchen sollte vor der Herstellung des künstlichen Opals über eine Infiltrierung der als Bausteine dienenden Polymermikrosphären erreicht werden. Dazu wurden Infiltrierungsprozeduren erarbeitet, mit denen mit Halbleiternanoteilchen dotierte Polymermikrosphären hergestellt, und die dotierten Polymermikrosphären ins Wässrige transferiert werden konnten (Kapitel 2.4. und Kapitel 4.3.).

Die Eigenschaften der Polymermikrosphären und der über „hot-injection“-Verfahren hergestellten Halbleiternanoteilchen wurden jeweils den Anforderungen der Infiltrierunsprozeduren angepasst (Kapitel 2.1. – 3. und Kapitel 4.1.- 4.).

Die Emissionseigenschaften von Opalen, welche aus mit Nanoteilchen dotierten Polymermikrosphären hergestellt wurden, wurden untersucht (Kapitel 4.4.).

Zusätzlich wurde gezeigt, dass Opale als Template für die Mikrostrukturierung von Oberflächen verwendet werden können: Es konnten inverse opaline und inverse nicht opaline Platinstrukturen mit einem Templatverfahren hergestellt werden (Kapitel 4.5.).

Außerdem konnten opaline Strukturen hergestellt werden, deren Oberfläche mit Goldnanoteilchen besetzt, und damit aufgeraut war. Die Strukturen mit rauer Goldoberfläche konnten als Substrate in der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie verwendet werden (Kapitel 4.5.).

2. Präparative Methoden

2.1. Photonische Kristalle

Opale sind ein Typ dreidimensionaler photonischer Kristalle. Es handelt sich um SiO_2-Mikrosphären, die in einer fcc-Kugelpackung angeordnet sind. Künstlich Opale können aus Polymer- oder SiO_2-Mikrosphären über verschiedene „self-assembly"-Verfahren hergestellt werden.

2.1.1. Darstellung von Polymermikrosphären

Als Grundbausteine für die Herstellung von künstlichen Opalen können Polymer- oder SiO_2-Mikrosphären genutzt werden. Anhand empirischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass aus Mikrosphärensuspensionen, die eine Standardabweichung des Radius der Mikrosphären kleiner 4 % besitzen, künstliche Opale hergestellt werden können.[54]

In dieser Arbeit wurden PMMA-Mikrosphären verwendet, welche über eine tensidfreie Emulsionspolymerisation (oder auch Suspensionspolymerisation) hergestellt wurden.[56]

Dabei wurden in einem Dreihalsrundkolben (Abb. 2.1.1.) 100 ml demineralisiertes Wasser (Millipore) vorgelegt und unter einem Stickstoffstrom für 30 Minuten bei 750 U/min gerührt (Rührfisch: zylindrisch mit abgerundeten Enden; 30mm x 5 mm).

Nachdem der Stickstoffstrom ausgeschaltet wurde, wurde das Monomer Methylmethacrylat (einmal destilliert und bei –20 °C gelagert) hinzugefügt. Die Emulsion wurde auf 90 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt und für ½ bis 2 Stunden refluxiert. Nun wurden 0.5 g – 1 g des Radikalstarters Kaliumperoxodisulfat, welcher in 5 mL Wasser gelöst war, bei 90 °C (Temperatur des Ölbads, in dem die Radikalstarterlösung erhitzt wurde) zügig durch ein Septum in die Kolbenmitte injiziert. Anschließend wurde für ½ bis 2 Stunden polymerisiert. Um die Reaktion abzubrechen und verbliebenes Monomer zu entfernen, wurde der Dreihalskolben vollständig geöffnet, und die Suspension wurde weitere 2 Stunden bei 90 °C (Ölbadtemperatur) gerührt.

Die Suspension wurde filtriert und dreimal zentrifugiert (10 Minuten, 15000 U/min, Zentrifuge: Sigma 3k30, Rotor 12155), wobei der Zentrifugationsrückstand immer wieder neu in demineralisiertem Wasser (Millipore) aufgenommen wurde.
Anschließend wurde nochmals zentrifugiert (5 Minuten, 4500 U/min, Zentrifuge: Sigma 2/50, Rotor 11192), wobei der Zentrifugenrückstand verworfen und das Zentrifugat zurückbehalten wurde.

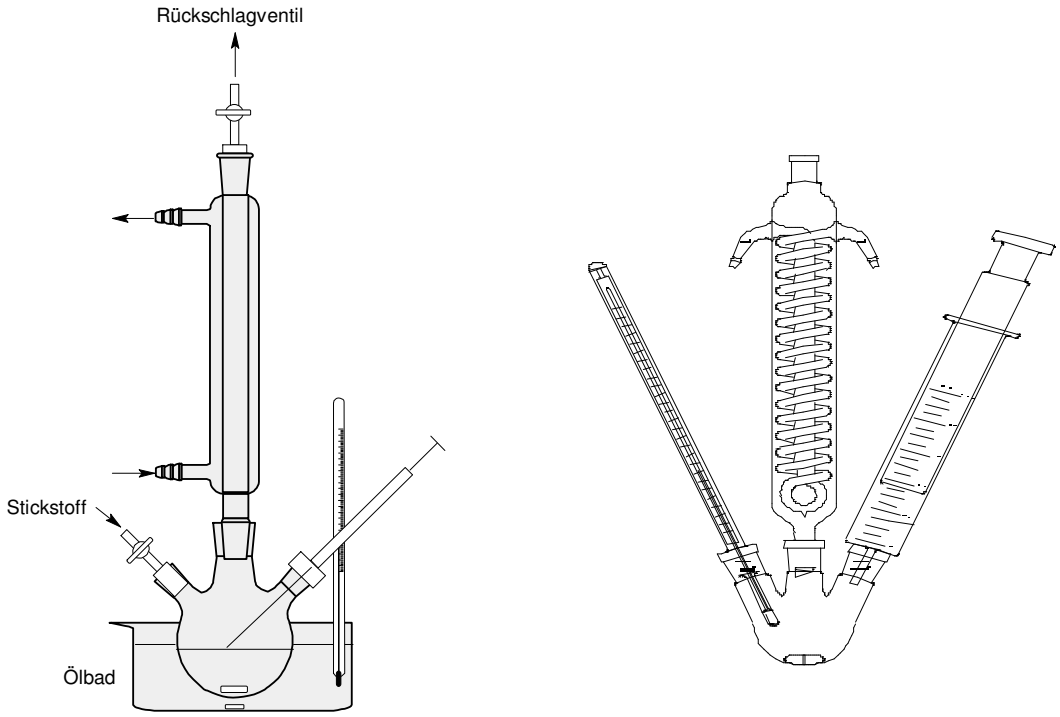

Abb. 2.1.1. Links: Apparatur zur Darstellung von Polymermikrosphären; rechts: Apparatur zur Darstellung von Halbleiternanoteilchen

Bei der Herstellung von Polymermikrosphären wurde auf folgende Parameter geachtet:
Es wurde möglichst gleichmäßig gerührt, der Radikalstarter zügig in die Mitte des Reaktionsgemisches injiziert und um eine homogene Temperatur im Reaktionsgemisch zu gewährleisten, der Kolben so tief ins Ölbad eingetaucht, dass der Flüssigkeitsspiegel des Ölbads ca. 1 cm oberhalb des Flüssigkeitsspiegels des Reaktionsgemisches war. Abweichende Bedingungen sind bei den entsprechenden Chargen in Tab 2.1.1. angemerkt.
Analog zu dieser Methode konnten auch monodisperse Copolymer-Mikrosphären aus PMMA mit Polydivinylbenzolanteilen von bis zu 9.7 wt% hergestellt werden.

Polymer-partikelcharge	Eingesetztes Monomer/ eingesetzte Radikalstartermenge	Dispersions-/ Reaktionszeit	Bemerkung
P 2.1.a)	7 mL MMA/ 0.5 g KPS/ 10 mL Wasser	2 h/ 2 h	
P 2.1.b)	7 mL MMA/ 0.5 g KPS/ 10 mL Wasser	2 h/ 2 h	Injektion Radikal-starter langsam an den Rand/ inhomogenes Rühren
P 2.1.c)	7 mL MMA/ 0.5 g KPS/ 5 mL Wasser	2 h/ 2 h	Flüssigkeitsspiegel der Reaktionsmischung höher als der Flüssigkeitsspiegel des Ölbads/ Injektion Radikalstarter in die Kolbenmitte
P 2.1.d)	4.5 mL MMA/ 0.5 mL DVB/ 1 g KPS/ 5 mL Wasser	2 h/ 2 h	Anteil Polydivinylbenzol 9.7 wt %
P 2.1.e)	8.4 mL MMA/ 0.17 mL DVB/ 1 g KPS/ 5 mL Wasser	2 h/ 2 h	c = 0.402 ± 0.005 g/ mL Anteil Polydivinylbenzol 2 wt%
P 2.1.f)	8.4 mL MMA/ 0.09 mL DVB/ 1 g KPS/ 5 ml Wasser	2 h/ 2 h	c = 0.442 ± 0.005 g/ mL Anteil Polydivinylbenzol 1 wt%

Tab. 2.1.1. Verschiedene Polymermikrosphärensuspensionen; P: Polymermikrosphärensuspension, c: Konzentration der Polymermikrosphären in Wasser

2.1.2. Verfahren zur Herstellung künstlicher Opale

Es sollen hier drei Verfahren zur Herstellung Photonischer Kristalle vorgestellt werden. Ein einfaches Eintrocknungsverfahren, „Dipcoating" und „Vertical Deposition".

2.1.2.1. Eintrocknungsverfahren

Einen relativ einfachen Weg, Photonische Kristalle herzustellen, stellt das Eintrocknen einer Suspension von Polymermikrosphären auf einer Glasoberfläche dar. Dazu wird ein Teflonring

mit einem bestimmten Innendurchmesser (hier 7 mm) auf ein vorher mit einer alkalischen Tensidlösung (Extran, Merck) gereinigtes Objektträgerglas gepresst. In diesen Teflonring wird die Suspension der Polymermikrosphären in Wasser injiziert und anschließend getrocknet. Dabei kann über das Volumen und die Konzentration der Suspension die durchschnittliche Schichtdicke des Photonischen Kristalls bestimmt werden (Abb. 2.1.2.).

Abb. 2.1.2. Typischer Aufbau, der beim Eintrocknen verwendet wurde

2.1.2.2. Dipcoating

Beim „Dipcoating“ wird ein Substrat in eine Suspension von Mikrosphären eingetaucht und mit einer konstanten Geschwindigkeit herausgezogen (Abb. 2.1.3.).[53]

Beim Herausziehen des Substrats aus der Suspension bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat. Infolge der Verdampfung des Lösungsmittels kommt es zu einer konvektiven Bewegung der Mikrosphären aus der Suspension in den Flüssigkeitsfilm (Abb. 2.1.3). Dadurch werden die Mikrosphären aneinandergedrückt. Durch die Verdunstung des Lösungsmittels ordnen sich die Mikrosphären dann infolge von Wechselwirkungen mit dem Substrat und untereinander in einer fcc-Kugelpackung an.

Der verwendete Dipcoater ermöglichte eine Geschwindigkeit zum Herausziehen der Substrate von 50 nm/s – 50 µm/s. Bei der Herstellung Photonischer Kristalle wurden Geschwindigkeiten von 50 nm/s – 2000 nm/s verwendet. Als Substrat dienten 26 mm x 76 mm Objektträgergläser, welche vorher in 10 %iger Natronlauge gereinigt wurden (mindestens 16 Stunden darin gelagert), um eine bessere Benetzung mit Wasser zu ermöglichen. Durchgeführt wurde das „Dipcoating“ in einem geschlossenen Behälter (ca. 1 m x 50 cm x 40 cm) um Luftzirkulation zu vermeiden.

Die verwendeten Suspensionen aus PMMA-Mikrosphären in Wasser (P 2.1.c), Kapitel. 2.1.1.), welche für das „Dipcoating“ verwendet wurden, hatten eine Konzentration von 0.2 – 5 wt%.

Die Steuerung der Schichtdicke und Verminderung von Schichtdickemodulationen wird in Kapitel 4.1.4.2. diskutiert.

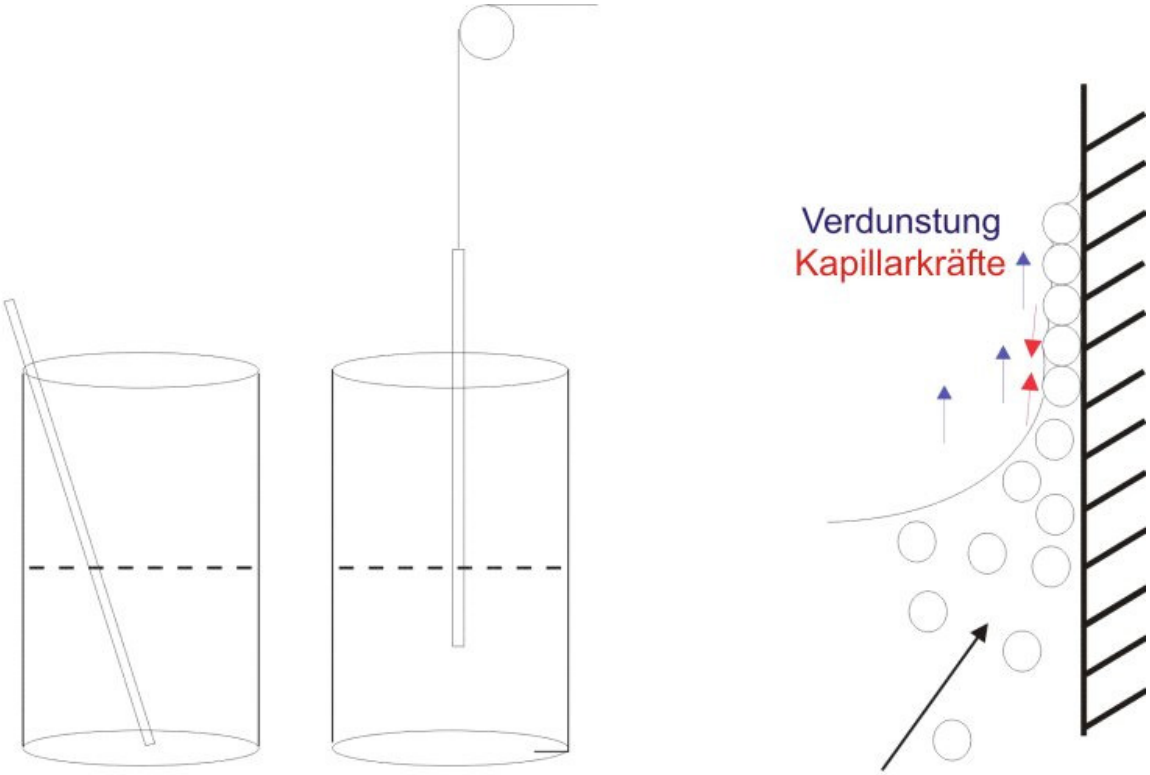

Abb.2.1.3. „Vertical Deposition“ (links) und „Dipcoating“ (Mitte), gestrichelte Linie: Meniskus; rechts: Mechanismus

2.1.2.3. Vertical Deposition

Bei der „Vertical Deposition“ wird ein Objektträgerglas, welches vorher in 10 %iger Natronlauge gereinigt wurde (mindestens 16 Stunden darin gelagert), um eine bessere Benetzung mit Wasser zu ermöglichen, in ein zylindrisches Präparateglas gestellt (Abb. 2.1.3.). Durch Verdunstung sinkt der Flüssigkeitsspiegel, und es kommt zu einem Aufwachsen des Photonischen Kristalls auf dem Substrat. Dabei ist der Mechanismus identisch zum Dipcoating (Abb. 2.1.3.). Die Dicke der Schicht wird durch die Temperatur (Verdunstung), Konzentration der Suspension aus Mikrosphären, den Winkel in dem die Objektträgergläser in den Präparategläsern aufgestellt sind und den Durchmesser des Präparateglases gesteuert.[57]

Die „Vertical Deposition“ wurde bei 47 °C in einem Ofen ohne Umluft (um Luftzirkulation zu vermeiden) durchgeführt. Die Konzentrationen der eingesetzten Lösungen lagen zwischen

0.1 wt% und 0.5 wt%. Als Gefäße dienten zylindrische Präparategläser mit einem Durchmesser von ca. 3 cm und einer Höhe von ca. 5 cm.
Bei den Proben, die über „Vertical Deposition“ hergestellt wurden, konnten periodische Schichtdickemodulationen über das Einstellen des Winkels zwischen Substratoberfläche und Flüssigkeitsoberfläche vermieden werden.
Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass man Opale aus deutlich geringer konzentrierten Lösungen herstellen kann. Daher wurde dieses Verfahren verwendet, wenn nur geringe Mengen an Polymermikrosphären zur Verfügung standen.

2.2. Darstellung von Halbleiternanoteilchen in TOP/TOPO/HDA[58]

2.2.1. Darstellung von CdSe-Nanoteilchen

In einem 50 mL Dreihalsrundkolben (Abb. 2.1.1.) wurden 8 g TOPO und 5 g HDA vorgelegt und bei 120 °C für 1 Stunde im Vakuum getrocknet. Dann wurden 0.15 g TDPA gelöst in 1 mL THF hinzugefügt und 1 Stunde das THF bei 120 °C unter Vakuum abgezogen. Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt: Zum Reaktionsgemisch wurden 2 mL TOPSe (0,079 g/mL) hinzugefügt und die Mischung auf 300 °C erhitzt. Zu dieser Mischung wurden dann bei 300 °C 0.12 g $CdAc_2$ in 3 mL TOP injiziert. Das System wurde auf 260 °C abgekühlt und 10 min bei dieser Temperatur gehalten, bis die Reaktion durch Abkühlung abgebrochen wurde.
Die Reaktionsmischung wurde in ca. 100 mL Toluol aufgenommen, zentrifugiert, das Zentrifugat abdekantiert, und die Nanoteilchen mit Methanol ausgefällt. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und in Toluol oder Chloroform gelöst.

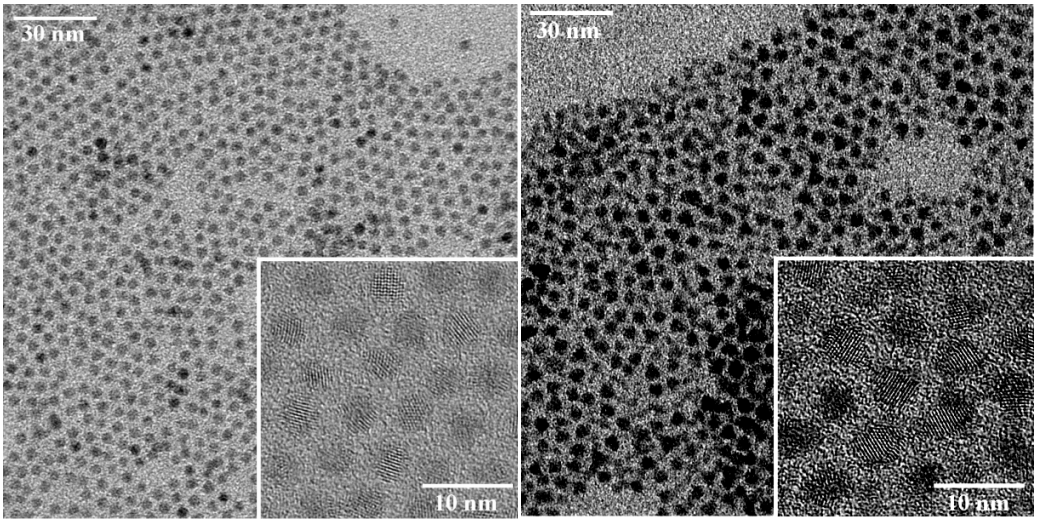

Abb. 2.2.1. TEM-Aufnahmen von CdSe- (links) und CdSe/CdS-Nanoteilchen (rechts), hergestellt in TOP/TOPO/HDA

Charge	Menge TDPA hinzugefügt (Kernsynthese)	Beschichtung: Menge H_2S-Gas hinzugefügt/ Menge TDPA hinzugefügt	Aufarbeitung/ sonst.
T CdSe	0.15 g	-/-	Fällung
TT CdSe	0.54 g	-/-	Fällung
T CdSe/S	0.15 g	10 mL/-	Fällung
TTCdSe/S F1	0.15 g	30 mL/ 0.4 g	Größenselektives Lösen/ Nanoteilchen gelöst in Fraktion 1000-1500 mL Toluol
TTCdSe/S F2	0.15 g	30 mL/ 0.4 g	Größenselektives Lösen/ Nanoteilchen gelöst in Fraktion 1500-2000 mL Toluol

Tab. 2.2.1. Nanoteilchen hergestellt in TOP/TOPO/HDA; Chargenbezeichnung: T in TOP/TOPO/HDA hergestellt; TT in TOP/TOPO/HDA unter TDPA-reichen Bedingungen hergestellt; CdSe: Cadmiumselenidnanoteilchen; CdSe/S: Cadmiumselenid/Cadmiumsulfidnanoteilchen; F1 bzw. F2: unterschiedliche Fraktionen bei der Aufarbeitung

2.2.2. Darstellung von CdSe/CdS Kern-Schalenanoteilchen

Die nach dem in Kapitel 2.2.1. beschriebenen Verfahren hergestellten Nanoteilchen wurden nach Mekis et al. beschichtet.[58] Nachdem die CdSe-Nanoteilchen hergestellt wurden (s. Kapitel 2.1.1.), wurde die nicht aufgearbeitete Reaktionsmischung auf 140 °C erhitzt. Dem System wurden anschließend alle 15 Minuten jeweils 2 mL H_2S-Gas hinzugefügt (jeweilige Zugabemengen an H_2S-Gas s. Tab. 2.2.1.). Die Temperatur der erhaltenen Reaktionsmischung wurde auf 100 °C abgesenkt und die Mischung bei dieser Temperatur für eine Stunde gerührt.

Bei Synthese T CdSe/S geschah die Aufarbeitung der Reaktionsmischung anschließend wie bei einfachen CdSe-Nanoteilchen (Kapitel 2.2.1.).

Bei Nanoteilchen der Synthese TTCdSe/S wurde die Temperatur auf 120 °C erhöht und überschüssiges H_2S unter Vakuum entfernt. Dann wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 0.4 g TDPA (gelöst in 5 mL THF) und 0.08 g $CdAc_2$ (gelöst in 2 mL TOP) hinzugefügt und das THF unter Vakuum abgezogen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Nacht unter einem Stickstoffstrom bei 120 °C gehalten.

Bei der Aufarbeitung von Synthese TT CdSe/S wurde fraktioniert in Toluol gelöst um die als Beiprodukt entstandenen CdS-Nanoteilchen abzutrennen. Dazu wurde das Rohprodukt in Toluol umkristallisiert und der Niederschlag durch Zentrifugation abgetrennt. Vom Zentrifugat wurden Absorptionsspektren aufgenommen. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Die ersten Fraktionen enthielten nur eine Spezies, die erst bei Wellenlängen unterhalb 500 nm absorbierte (vermutlich CdS-Nanoteilchen) und wurden verworfen. Spätere Fraktionen wiesen ein erstes Absorptionsmaximum um 580 nm auf. Es handelte sich um die CdSe/CdS-Kern-Schalenanoteilchen. Die Nanoteilchen wurden mit Methanol gefällt, der Niederschlag über Zentrifugation abgetrennt und in Chloroform gelöst.

Die Unterschiede der durchgeführten Synthesen sind in Tab. 2.2.1. aufgeführt.

2.3. Darstellung von II-VI Halbleiternanoteilchen in ODE

Aufbauend auf der Synthese von Peng et al.[46, 59] wurden CdSe-Nanoteilchen wie folgt hergestellt:

In einen 25 mL Dreihalsrundkolben wurden 40 mg CdO, 350 mg Stearinsäure und 600 mg HDA eingewogen, und 10 mL ODE hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde bei 120 °C unter Rühren im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 280 °C erhitzt und eine Mischung aus TOPSe in TOP (19.8 mg Selen/mL TOP) oder TOPS in TOP (8 mg Schwefel/ml TOP) und in 2 mL ODE, injiziert. Nach der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur auf 260 °C abgesenkt und die Reaktionsmischung 16 Stunden gerührt (Tab. 2.3.1.).

Das Rohprodukt wurde in Toluol gelöst, mit Methanol und Isopropanol gefällt und in Chloroform aufgenommen.

Unter den beschriebenen Bedingungen wurden gleichmäßig große und sphärische Nanoteilchen erhalten (Abb. 2.3.1.).[59]

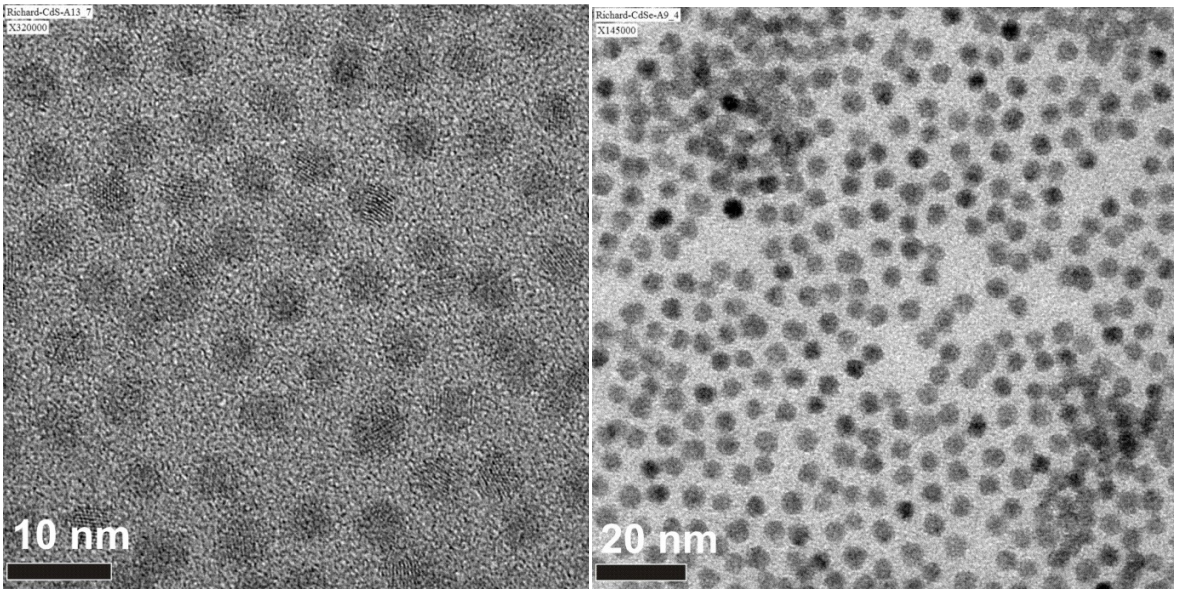

Abb. 2.3.1. CdX-Nanoteilchen hergestellt analog Kapitel 2.3.: Reaktionsdauer 16 h; links: CdS-Nanoteilchen; rechts: CdSe-Nanoteilchen

Es wurde auch versucht, CdSe/CdS-Nanoteilchen und CdSe/CdS/ZnS-Nanostrukturen herzustellen (Tab. 2.3.1.). Diese Synthesen sind in Kapitel 4.2. beschrieben.

Charge	Injektionstemperatur/ Reaktionstemperatur	Vorgelegte Edukte: CdO/ Stearinsäure/ HDA	Injektionsgemisch: TOPSe / TOPS / ODE
O CdSe/3:2. a	280 °C / 260 °C	41 mg/ 349 mg/ 598 mg	0.8 mL / 0 mL / 2 mL
O CdSe/3:2. b	300 °C / 280 °C	41 mg/ 350 mg/ 601 mg	0.8 mL / 0 mL / 2 mL
O CdSe/3:2. c	280 °C/ 260 °C	42 mg/ 351 mg/ 604 mg	0.8 mL/ 0 mL/ 2 mL
O CdSe/3:2. d	280 °C/ 260 °C	41 mg/ 355 mg/ 613 mg	0.8 mL/ 0 mL/ 2 mL
O CdS/3:2	280 °C / 260 °C	41 mg/ 353 mg/ 603 mg	0 mL / 0.8 mL / 2 mL
O CdSeS/3:1:1 a	280 °C / 260 °C	41 mg/ 358 mg/ 605 mg	0.4 mL / 0.4 mL/ 2 mL
O CdSeS/3:1:1 b	280 °C / 260 °C	40 mg/ 353 mg/ 604 mg	0.4 mL / 0.4 mL/ 2 mL
O CdSeS/3:1:1 c	280 °C / 260 °C	41 mg/ 358 mg/ 605 mg	0.4 mL / 0.4 mL/ 2 mL
O CdSeS/3:1:1 d	280 °C / 260 °C	41 mg/ 358 mg/ 605 mg	0.4 mL / 0.4 mL/ 2 mL
O CdSeS/3:0.5:1.5 a	280 °C / 260 °C	41 mg/ 350 mg/ 609 mg	0.2 mL / 0.6 mL/ 2 mL
O CdSeS/3:0.5:1.5 b	280 °C / 260 °C	41 mg/ 372 mg/ 607 mg	0.2 mL / 0.6 mL/ 2 mL
O CdSeS/3:0.5:1.5 c	280 °C / 260 °C	42 mg/ 349 mg/ 604 mg	0.2 mL / 0.6 mL/ 2 mL
OCdZnSeS/3:3:1:3	300 °C/ 280 °C	42 mg/ 349 mg/ 612 mg ZnO: 25 mg	0.4 mL/ 1.2 mL/ 2 mL

Tab.2.3.1. Nanoteilchen hergestellt in ODE; Chargenbezeichnung Bsp.: OCdZnSeS/3:3:1:3: O: hergestellt in ODE; CdZnSeS/3:3.1:3: eingesetzte Stoffmengen der Edukte zur Herstellung der Strukturen: CdO: 0.3 mmol, ZnO: 0.3 mmol, 0.1 mmol Selen und 0.3 mmol Schwefel; Konzentration TOPSe und TOPS: 0.25 mol Chalkogen/ml TOP; a: fortlaufende Bezeichnung bei gleicher Synthese (a, b, c,…)

2.4. Infiltrierung von PMMA/PDVB-Mikrosphären

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, um PMMA/PDVB-Mikrosphären, welche in Wasser dispergiert sind, mit Halbleiternanoteilchen zu infiltrieren.

In einem ersten Schritt wurden jeweils hoch konzentrierte wässrige Suspensionen von PMMA/PDVB-Mikrosphären in Aceton dispergiert. Diese Suspensionen wurden mit Chloroform versetzt um die PMMA/PDVB-Mikrosphären quellen zu lassen. In einem zweiten Schritt wurden die Halbleiternanoteilchen in Chloroform unter Rühren hinzugefügt.

Anschließend wurden die PMMA/PDVB-Mikrosphären wieder zurück ins Wässrige transferiert. Dazu wurden Methanol und Wasser hinzufügt, und das Gemisch am Rotationsverdampfer (Laborota 4000, Heidolph, Vakuumpumpe: CVC 2000, Vacuubrand, Heizbadtemperatur 60 °C, 800 hPa) eingeengt. Nachdem das Gemisch auf ca. 5 mL eingeengt wurde, wurden 50 – 100 mL Wasser hinzugefügt und nochmals auf ca. 5 mL eingeengt. Agglomerate von PMMA/PDVB-Mikrosphären und agglomerierte Nanoteilchen wurden über mehrere Zentrifugationsschritte abgetrennt.

Eine genauere Untersuchung des Verfahrens ist in Kapitel 4.3. beschrieben.

3. Verwendete Messverfahren

3.1. UV/Vis – Absorptionsspektroskopie

Für die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wurden Spektrometer der Firma Varian verwendet:

1-Strahlabsorptionsspektrometer: Cary 50 Conc

2-Strahlabsorptionsspektrometer: Cary 100 Bio

Cary 500 Scan

Cary 5000

Als Probengefäße wurden quaderförmige Präzisionsküvetten mit einem Innendurchmesser von 10 mm verwendet (Hellma Suprasil).

3.2. Emissionsspektroskopie

3.2.1. Emissionsspektren flüssiger Proben

Es wurden die Emissionsspektren von Lösungen und von Suspensionen aufgenommen. Dabei wurden zwei verschiedene Messgeometrien verwendet:

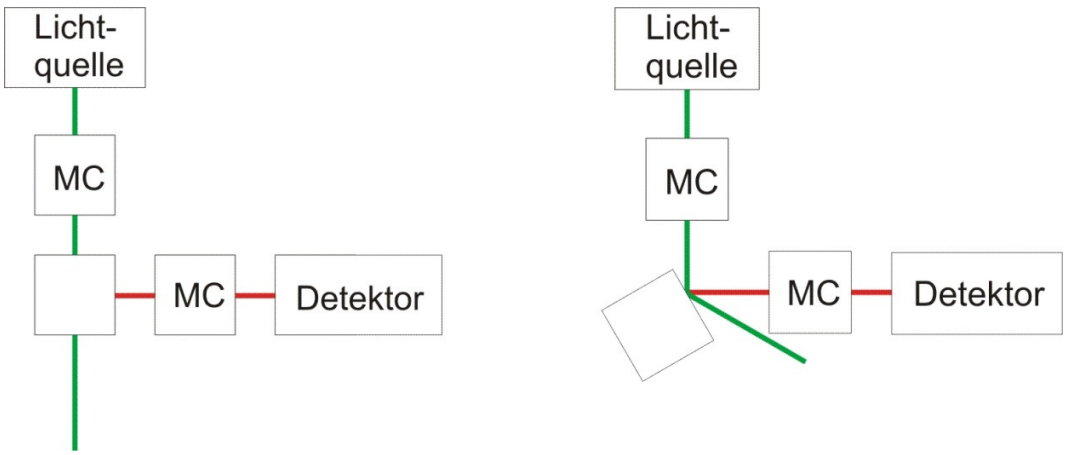

Abb. 3.2.1. Messgeometrie der jeweiligen Emissionsexperimente: 90° (links) und „Front Face“ (rechts); grün: Strahlengang des Anregungslichtes; rot: Strahlengang des detektierten Lichtes; MC: Monochromator

Bei Lösungen wurde eine 90°-Geometrie gewählt, wobei bei geringen optischen Dichten gemessen wurde (optische Dichten kleiner 0.1).
Bei der Anregung von stark streuenden Proben (Suspensionen) wurde im Gegensatz dazu eine Front-Face-Geometrie gewählt, da der Lichtstrahl infolge diffuser Streuung keine hohe Eindringtiefe in die Probe besitzt. Der Winkel der Probe zum Anregungsstrahl wird nahe 30° bzw. 60° gewählt (nicht 45°), um eine direkte Reflexion des Anregungsstrahls in den Emissionsmonochromator zu vermeiden. Detektiert wird hauptsächlich Licht, das aus der Suspension nah der Küvettenwand emittiert wird.

Es wurden folgende Emissionsspektrometer verwendet:

Varian Cary Eclipse
Jobin Ivon Fluorolog
Jobin Ivon Fluoromax

Als Probengefäße wurden quaderförmige Präzisionsküvetten mit einem Innendurchmesser von 10 mm verwendet (Hellma Suprasil).
Spaltbreiten in 90°-Geometrie: Anregungsspalt: 2 nm spektrale Auflösung; Detektionsspalt 2 nm spektrale Auflösung.
Spaltbreiten in Font-Face-Geometrie: Anregungsspalt: 5 nm spektrale Auflösung; Detektionsspalt: 5 nm spektrale Auflösung

3.2.2. Emissionsspektren fester Proben

Emissionsspektren fester Proben wurden analog den Messungen der flüssigen Proben durchgeführt. Als Anregungswellenlänge wurden 440 nm verwendet. Um Streulicht zu unterdrücken wurde die spektrale Breite des Anregungslichts mit einem Bandpassfilter (HG 436 63, Carl Zeiss) eingeengt.
Um Polarisationseffekte zu messen wurden Polarisationsfolien (Zubehör Varian VASRA) in den Detektionsstrahlengang gestellt.

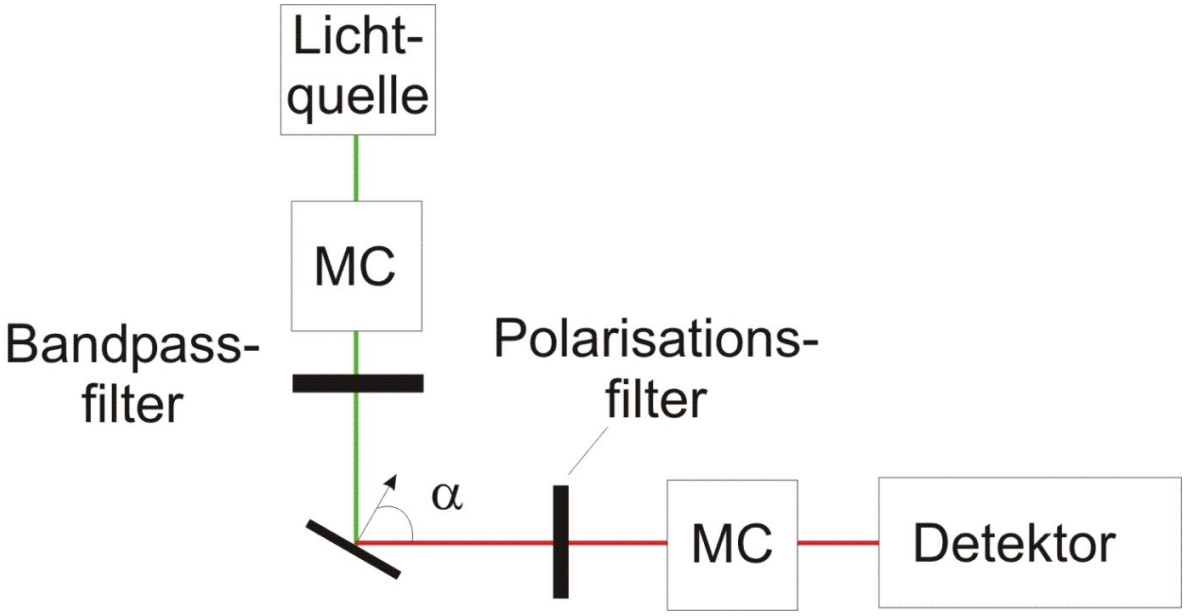

Abb. 3.2.1. Messgeometrie bei den Emissionsmessungen fester Proben; grün: Strahlengang des Anregungslichtes; rot: Strahlengang des detektierten Lichtes; MC: Monochromator

Der Probenträger war frei drehbar. Bei den eingestellten Winkeln handelt es sich jeweils um den Winkel zwischen Detektionsstrahl und dem Lot der Probenoberfläche (Abb. 3.2.1.).
Die Messungen wurden mit einem Jobin Ivon Fluoromax durchgeführt.

3.3. Messungen der spekularen Reflexion

Messungen der spekularen Reflexion wurden mit einem Zusatzgerät (VASRA) am Varian Cary 5000 aufgenommen. Das VASRA (Variable Angle Specular Reflectance Accessory) wird in den Strahlengang des Absorptionsspektrometers eingefügt. Der Lichtstrahl wird über Spiegel auf die Probe geleitet (Abb. 3.3.1.). Der Probenträger und ein Spiegel sind auf einem drehbaren Probentisch angebracht, sodass Reflexionsspektren in einem Winkel von 20° - 70° zum Lot der Probenoberfläche aufgenommen werden können.
Der Probenträger verschiebt sich automatisch bei Drehung des Probentisches. Dies ermöglicht es, bei verschiedenen Winkeln immer die gleiche Stelle einer Probe zu vermessen.
Als Standard diente ein Silberspiegel (Linos). Um Polarisationseffekte auszugleichen, wurden die Messungen mit linear polarisiertem Licht durchgeführt. Bei der Auswertung wurde vom Messspektrum und Referenzspektrum jeweils ein Nullspektrum (Probenträger) abgezogen.

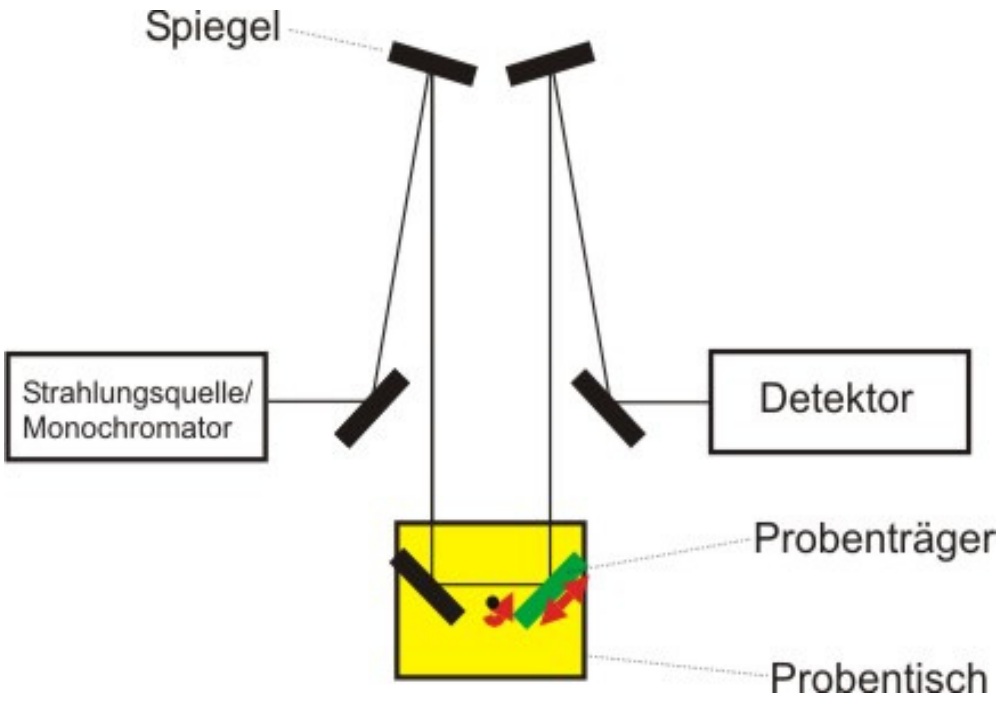

Abb. 3.3.1. Aufbau VASRA

3.4. Absorptionsmessungen in stark streuenden Medien

Um die Absorption der Nanoteilchen in stark streuenden Medien bestimmen zu können, wurde die Absorption mit Hilfe einer „Ulbrichtkugel“ gemessen. Eine Ulbrichtkugel ist eine Hohlkugel, welche mit einer „weißen“ (kein Licht in dem zu messenden Wellenlängenbereich absorbierenden) Substanz ausgekleidet ist. Die Probe wird in der Mitte der Kugel platziert und von einem monochromatischen Lichtstrahl bestrahlt, wobei die Anregungswellenlänge über einen bestimmten Bereich variiert wird. Alles diffus gestreute und diffus transmittierte Licht wird detektiert, da es nicht von den Wänden der Ulbrichtkugel absorbiert werden kann. Dieser Aufbau ermöglicht eine Auswertung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz. Daher können qualitative Absorptionsspektren aufgenommen werden.

Hier wurde die Absorption von mit Nanoteilchen dotierten Sphären in wässriger Lösung gemessen. Als Referenz diente eine zur Messküvette identische Küvette, welche mit Wasser gefüllt war. Die Messungen wurden mit einem Aufsatz Labsphere DRA-CA-5500 (Varian) an einem Cary 500 Scan (Varian) durchgeführt.

Als Probengefäße wurden quaderförmige Präzisionsküvetten mit einem Innendurchmesser von 10 mm verwendet (Hellma Suprasil).

3.5. Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Messungen wurden an einem Phillips SEM 515, einem Zeiss DSM 982 Gemini und einem Leo Typ 1550 durchgeführt.
Als Probenträger dienten einfache Glassubstrate. Die Proben wurden mit einem dünnen Goldfilm beschichtet, um die notwendige Leitfähigkeit zu erhalten. Dies geschah mit einem Barbers Union SCD 040 oder einem AGAR sputter coater.

3.6. Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronische Aufnahmen wurden mit einem Philips 300 UT Transmissions-elektronenmikroskop aufgenommen.
Als Probenträger diente ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfernetz, auf welches die Teilchenlösungen bzw. Suspensionen aufgetragen und eingetrocknet wurden. Bei Suspensionen von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären wurde dabei Wasser als Lösungsmittel verwendet, bei Halbleiternanoteilchenlösungen Chloroform oder Toluol.

3.7. Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen wurden im „tapping mode“ mit einem JPK Nanowizard Rasterkraftmikroskop mit Si-Tip (ν = 280 KHz; r = 10 nm) aufgenommen.
Höhenprofile wurden mit Hilfe der Software NIH ImageJ erstellt.
Als Probenträger diente ein einfaches Glassubstrat auf dem die Proben eingetrocknet wurden.

3.8. GISAXS

Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (grazing incidence x-ray small angle scattering = GISAXS) ist eine Methode zur Charakterisierung von strukturierten Oberflächen und oberflächennahen Bereichen. Die Größenordnung der untersuchten Strukturen liegt hierbei im Bereich von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Auf diese Weise lassen sich zum Beispiel laterale Abstände freistehender Objekte auf einem Substrat sowie deren Gestalt untersuchen. Auch innere Strukturen in Beschichtungen und deren Abstände in lateraler und auch in Richtung der Oberflächennormalen können mit dieser Methode ermittelt werden.

Zugrunde liegt dieser Methode, wie auch allen anderen Röntgenstreuungsmethoden, die Streuung von Röntgenwellen an den Elektronendichtefluktuationen des bestrahlten Materials. Dies können im Falle der Röntgenkleinwinkelstreuung (small angle x-ray scattering = SAXS) chemische Inhomogenitäten (z.B. durch Phasenseparation), kristalline und amorphe Bereiche, aber auch Poren, Risse und Versetzungen sein. GISAXS ist eine Erweiterung dieser Methode auf Oberflächen. Entlang des streifenden Röntgenstrahles entsteht durch die Elektronendichteunterschiede von z.B. aufliegenden Teilchen eine Streuung, die bei regelmäßigen Anordnungen Interferenzerscheinungen zeigt. Diese Interferenzen, der sog. Strukturfaktor, sind mit der Fouriertransformierten der realen Struktur gleichsetzbar und auf diese Weise können die mittleren Abstände und ein Gittertyp bestimmt werden. Darüber hinaus kommt es durch die Gestalt der einzelnen Streuzentren zu einer abklingenden Oszillation der Streuintensität zu größer werdenden Winkeln, dem Formfaktor. Beide Faktoren miteinander multipliziert ergeben die Streuamplitude, aus der durch Quadrieren die Streuintensität resultiert.

Unter streifendem Einfall betrachtet man durch die großflächig beschienene Oberfläche nicht nur einen kleinen Ausschnitt, sondern die Gesamtheit der Probenoberfläche und der oberflächennahen Bereiche. Dies ist im Gegensatz zu mikroskopischen Methoden ein entscheidender Vorteil, da diese nur begrenzte, lokale Informationen liefern können.

Zusätzlich können mit GISAXS verdeckte Strukturen bestimmt werden.

Bei der Betrachtung von Teilchenmonolagen aus Mikrosphären erhält man mit dem Beugungsbild Aufschluss über die Geometrie der Teilchen, die Größenverteilung und die Anordnung der Teilchen zueinander.

Abb. 3.8.1. zeigt den grundsätzlichen Aufbau eines GISAXS-Experiments. Das Beugungsbild wird senkrecht zur Probe mit einem zweidimensionalen Detektor aufgenommen. Der Strahl fällt

unter einem Winkel α_i zur x-Achse ein. Der Detektor nimmt die gestreuten Strahlen in den Winkelbereichen α_f und θ_f auf.

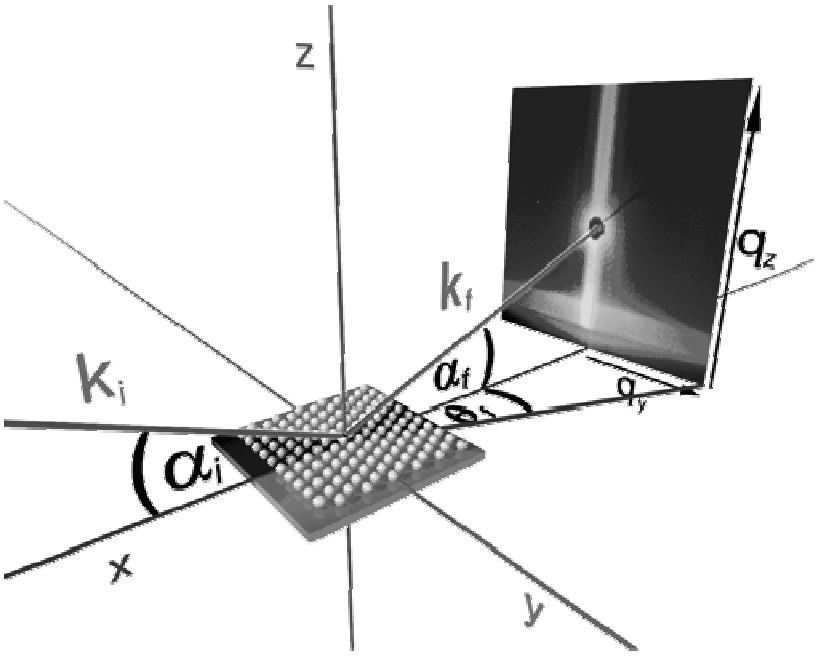

Abb.3.8.1. Schematischer Aufbau eines GISAXS-Experiments [60]

Die GISAXS-Messungen wurden in dieser Arbeit genutzt, um den Durchmesser von Mikrosphären zu bestimmen. Dazu wurden Monolagen von PMMA-Mikrosphären auf polierten Silizium(111)oberflächen (Wacker Silitronic GmbH) über Dipcoating (Dipcoater: KSV DC; Geschwindigkeit 3: mm/min) von PMMA-Mikrosphärensuspensionen in einem Ethanol -Wassergemisch (1:1) mit einer Konzentration von 2-10 wt% hergestellt.

Das GISAXS-Experiment wurde am HASYLAB (Hamburg), Experimental Station BW4, ausgestattet mit einem hochauflösenden 2D CCD Detektor (MAR research, 2048x2048 Pixel, Pixelgröße 79 µm) in einem Abstand von 2.5 m (Probe-Detektor) und einer Wellenlänge von $\lambda = 0.138$ nm durchgeführt.

3.9. Dynamische Lichtstreuung[61]

Strahlt man Licht in eine Lösung kolloidaler Teilchen ein, so kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz des gestreuten Lichts in Abhängigkeit von der Position der Teilchen. Da sich die Position der Teilchen in Folge der Brownschen Molekularbewegung ständig ändert, kommt es zu einer zeitabhängigen Fluktuation der Streuintensität. Das Beugungsbild ändert sich mit der Zeit. Die Änderung kann über eine Autokorrelationsfunktion beschrieben werden. Der Wert der Autokorrelationsfunktion fällt vom Maximalwert bei der Zeit t = 0 exponentiell auf einen Minimalwert ab. Für die Autokorrelationsfunktion erhält man im Falle einer Probe aus monodispersen sphärischen Partikeln[I]:

$$g(q,t) = e^{[-Dq^2 t]} \qquad \text{(Gl. 3.1.)}$$

mit D dem Diffusionskoeffizienten und q dem Streuvektor.

Die Änderung des Messwerts kann der Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen im Medium zugeordnet werden. Mit der Stokes-Einsteinbeziehung kann anschließend der hydrodynamische Radius bestimmt werden:

$$a_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \qquad \text{(Gl. 3.2.)}$$

mit der Viskosität η und dem hydrodynamischen Radius a_h.

Bei Dispersionen von sphärischen Teilchen mit einem Radius ≥ 100 nm wird in einem bestimmten Winkelbereich (Winkel zwischen der Einstahlrichtung und dem Strahlengang des detektierten Lichtes) ein Radius bestimmt, der dem Zahlenmittel der Partikelradien entspricht. Nur Teilchen mit einem Radius unter 100 nm werden unter diesen Bedingungen bei abnehmender Partikelgröße mit abnehmender Intensität detektiert. Daher wurden die Radien und die

[I] mit Streuvektor $\vec{q} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\frac{\upsilon}{2}$ und dem Diffusionskoeffizienten D = $-\frac{dx}{dt}$

Standardabweichungen der Radien bei Winkeln zwischen 50° und 110° in 10° Schritten bestimmt, die Messreihen jeweils 3 mal durchgeführt und die jeweiligen Mittelwerte bestimmt. Für Lichtstreuungsmessungen wurde ein Aufbau der ALV Langen GmbH verwendet.

3.10. Bestimmung der Photostabilität

Um die Lumineszenzstabilität zu überprüfen, wurden jeweils Suspensionen von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit weißem, parallelem Licht (Durchmesser Lichtstrahl 6 cm) bestrahlt. Die Belichtung wurde mehrfach nach bestimmten Zeiten unterbrochen, und die relative Intensität der Emission, verglichen mit einem Standard, bestimmt.
Als Strahlungsquelle diente eine Xenon-Lichtbogenlampe (Spannung: 44.4 V, Stromstärke: 18.7 A). Der Lichtstrahl wurde, bevor er auf die Probe traf, durch einen WG 395 Hochpassfilter (Schott) geleitet, um ultraviolette Strahlung zu vermindern, welche zu unerwünschten photochemischen Nebenreaktionen (z.B. der Liganden) führen kann. Bei der Bestrahlung befand sich die Probe in Präzisionsküvetten mit einem Durchmesser von 10 mm (Hellma Suprasil; Abb. 3.10.1.). Da die Proben stark streuend waren, nahm die Lichtintensität mit zunehmender Eindringtiefe des Lichtes in die Probe deutlich ab. Um eine möglichst gleichmäßige Belichtung der Probe zu ermöglichen, wurden die PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspensionen gerührt. Die Probengefäße wurden zusätzlich mit einem Lüfter gekühlt, um eine zu große Aufheizung der Proben zu vermeiden.

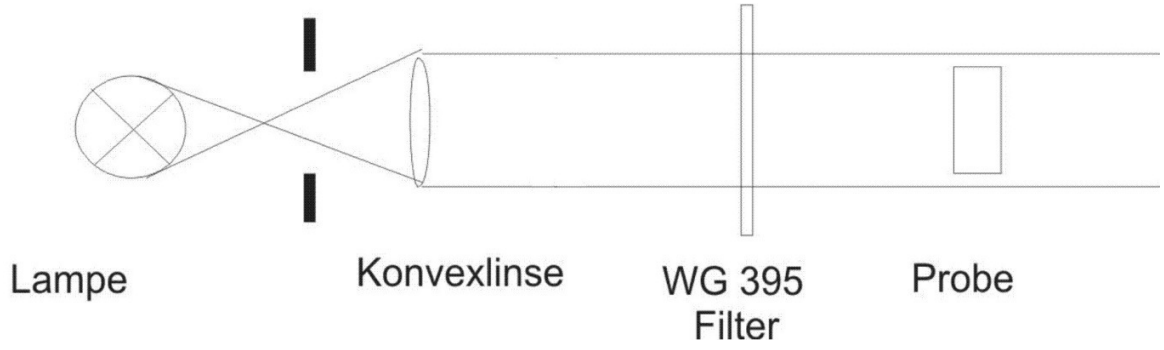

Abb. 3.10.1. Aufbau für ein Bestrahlungsexperiment

3.11. Konfokalmikroskopie

Konfokalmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Olympus FV 1000, einem konfokalen Laserrastermikroskop, aufgenommen.

Bei konfokalmikroskopischen Fluoreszenzaufnahmen wurde der Detektionswellenlängenbereich auf das Emissionssignal eingestellt. Die Helligkeit der Aufnahmen gibt die Fluoreszenzintensität des Fluoreszenzfarbstoffs an. Als Strahlungsquelle für die Anregung der Fluoreszenzaufnahmen diente ein Argon-Ionenlaser mit einer Emissionswellenlänge von 488 nm.

Als Probenträger dienten Objektträgergläser, auf denen eine Suspension von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären eingetrocknet wurde. Die Proben wurden dann mit einem Deckglas abgedeckt, welches mit dem Objektträgerglas verklebt wurde.

4. Auswertung und Diskussion

4.1. Polymermikrosphären und dünne opaline Filme

4.1.1. Charakterisierung von Polymermikrosphären

Um das Potential verschiedener Charakterisierungsverfahren zu untersuchen, wurden drei verschiedene Chargen von Polymermikrosphären hergestellt (P 2.1.a) bis c)) und mit dynamischer Lichtstreuung, Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Für die SEM- und AFM-Untersuchungen wurden mit Polymermikrosphären gering bedeckte Proben durch Eintrocknen hergestellt (Kapitel 2.1.2.1.). Die Aufnahmen sind in Abb. 4.1.1. widergegeben.

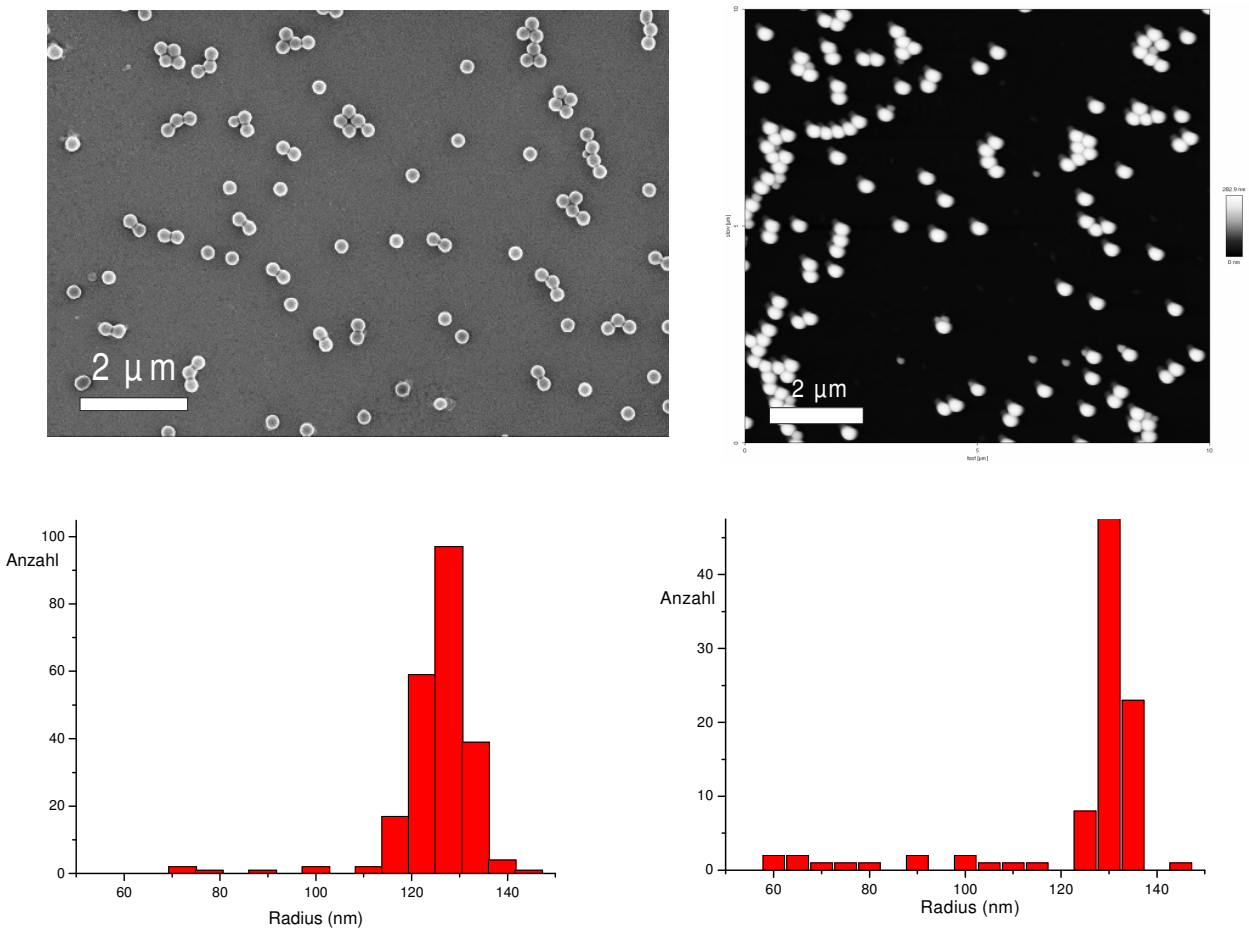

Abb. 4.1.1. SEM- (links) bzw. AFM-Aufnahmen (rechts) und dazugehörige Histogramme

In Rasterelektronenmikroskopiekaufnamen wurden die Partikeldurchmesser der abgebildeten Partikel ausgemessen und Histogramme erstellt. Es wurde zusätzlich aus den gemessenen Werten die mittleren Radien und die Standardabweichung der Radien bestimmt. Es wurden mehrere SEM-Aufnahmen ausgezählt, so dass insgesamt jeweils etwa 200 PMMA-Mikrosphären ausgezählt wurden (Abb. 4.1.1.).

Bei rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurden die Höhenprofile der einzelnen Partikel bestimmt und aus den gemessenen Werten Histogramme erstellt, die mittleren Radien und die Standardabweichungen der Partikelradien bestimmt. Dabei wurden jeweils zwischen 70 und 100 Partikel vermessen (Abb. 4.1.1.).

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Korrelation des Streubilds gegenüber der Zeit aufgetragen, wobei diese zwischen 1 (Übereinstimmung) und 0 (keine Übereinstimmung) variiert (Abb. 4.1.2.). Aus der zeitlichen Veränderung kann der mittlere Radius und die Standardabweichung des Radius ermittelt werden (Kapitel 3.9.).

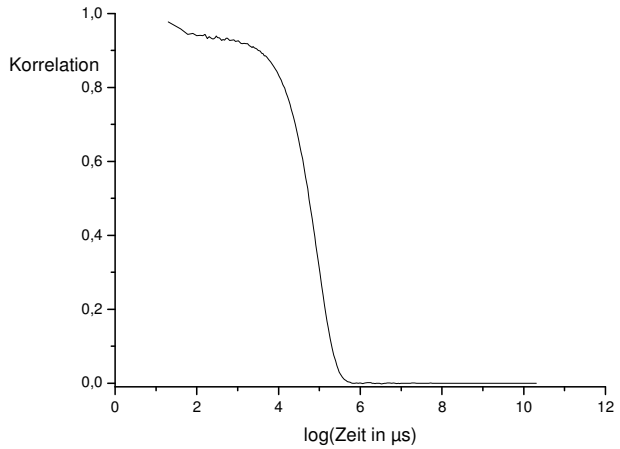

Abb. 4.1.2. Zeitabhängige Korrelation des Streubilds gemessen bei PMMA-Mikrosphärencharge P 2.1.a) bei einem Winkel von 90°

Verfahren\ Probe	P 2.1.a)	P 2.1.b)	P 2.1.c)
SEM	r = 125 nm ± 9 nm	r = 151 nm ± 6 nm	r = 145 nm ± 5 nm
AFM	r = 126 nm ± 17 nm	r = 153 nm ± 12 nm	r = 148 nm ± 4 nm
dynamische Lichtstreuung	r = 134 nm ± 4 nm	r = 165 nm ± 6 nm	r = 156 nm ± 4 nm

Tab. 4.1.1. Bestimmte mittlere Partikelradien und Standardabweichung der Partikelradien; r: Radius

Verfahren\ Probe	P 2.1.a)	P 2.1.b)	P 2.1.c)
AFM	1.01	1.01	1.02
dynamische Lichtstreuung	1.07	1.09	1.08

Tab. 4.1.2. Quotienten aus den jeweiligen mittleren Partikelradien bestimmt mit AFM bzw. dynamischer Lichtstreuung gegenüber den mit SEM bestimmten Partikelradien

Die mittleren Radien, die mit AFM und SEM bestimmt wurden, stimmen nahezu überein, wobei die mit SEM bestimmten Radien geringfügig kleiner sind. Die Radien, die mit dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden, weichen um ca. 8 % ab (Tab. 4.1.1. und Tab. 4.1.2.).

Bei der Rasterkraftmikroskopie unterliegen die eingetrockneten Proben keiner Probenpräparation. Es werden die Höhenprofile der unveränderten Polymerpartikel vermessen.

Die Proben, die bei der Rasterelektronenmikroskopie vermessen werden, unterliegen vorher einer Probenpräparation. Die Probenpräparation erfolgt durch ein Besputtern der Probe mit Gold. Dabei wird bei einem niedrigen Druck (0.1 Pa) ein Argonplasma erzeugt, dessen Argonionen Goldatome aus einem über der Probe angebrachten Goldtarget herausschlagen. Anschließend kondensieren die Goldatome auf dem Substrat.

Zwar wird eine wenige Nanometer dicke Goldschicht (< 10 nm) auf den PMMA-Mikrosphären aufgetragen, doch ist wegen der thermischen Behandlung (Argonplasma) im Vakuum von einer Verminderung des Radius auszugehen. Dies wird durch die geringfügig kleineren mittleren Radien, die bei den SEM-Proben bestimmt wurden im Vergleich zu den mittleren Radien, die mit AFM bestimmt wurden, angedeutet.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird der hydrodynamische Radius bestimmt. Da die PMMA-Mikrosphären infolge des Herstellungsverfahrens eine negative Oberflächenladung besitzen, ist anzunehmen, dass sich eine Hydrathülle um die PMMA-Mikrosphären ausbildet, was dazu führen sollte, dass in der dynamischen Lichtstreuung ein größerer Radius beobachtet wird.

Die Standardabweichungen der Partikelradien bei P 2.1.a), welche mit dynamischer Lichtstreuung und Rasterelektronenmikroskopie bestimmt wurden, stimmen nicht überein mit den SEM-Messungen. Erklären kann man dies über die Form der Verteilung:

Unterhalb 100 nm werden Partikel in der dynamischen Lichtstreuung mit abnehmender Partikelgröße mit abnehmender Intensität detektiert (vgl. Kapitel 3.9.). Die mit SEM und AFM bestimmten Histogramme von P 2.1.a) weisen im Gegensatz zu P 2.1.b) und P 2.1.c) Teilchen mit Partikelgrößen unterhalb 100 nm auf. Betrachtet man in der über SEM bestimmten

Größenverteilung nur die PMMA-Mikrosphären, welche einen Radius über 100 nm besitzen, so reduziert sich die Standardabweichung auf unter 4 %. Damit stimmt die mit SEM bestimmte Standardabweichung der Partikelgröße mit der mit dynamischer Lichtstreuung bestimmten Standardabweichung der Partikelgröße nahezu überein.

Der Vergleich zwischen der über AFM und SEM bestimmten Standardabweichungen der Partikelradien zeigt, dass große Unterschiede bei den Proben P 2.1.a) und 2.1.b) beobachtet werden. Bei Probe P 2.1.a) lässt sich dieser Unterschied über das Auftreten kleiner Partikel erklären:

Kleine Teilchen besitzen eine größere Oberflächenspannung als größere. Daher tendieren sie stärker dazu, sich an anderen Teilchen anzulagern. In stärker bedeckten Bereichen werden, relativ zur Teilchenzahl, mehr kleine Teilchen beobachtet als in Bereichen mit wenigen Teilchen. Dies wird anhand einer SEM-Aufnahme der Probe P 173 bestätigt (vgl. Abb. 4.1.1. und Abb. 4.1.3).

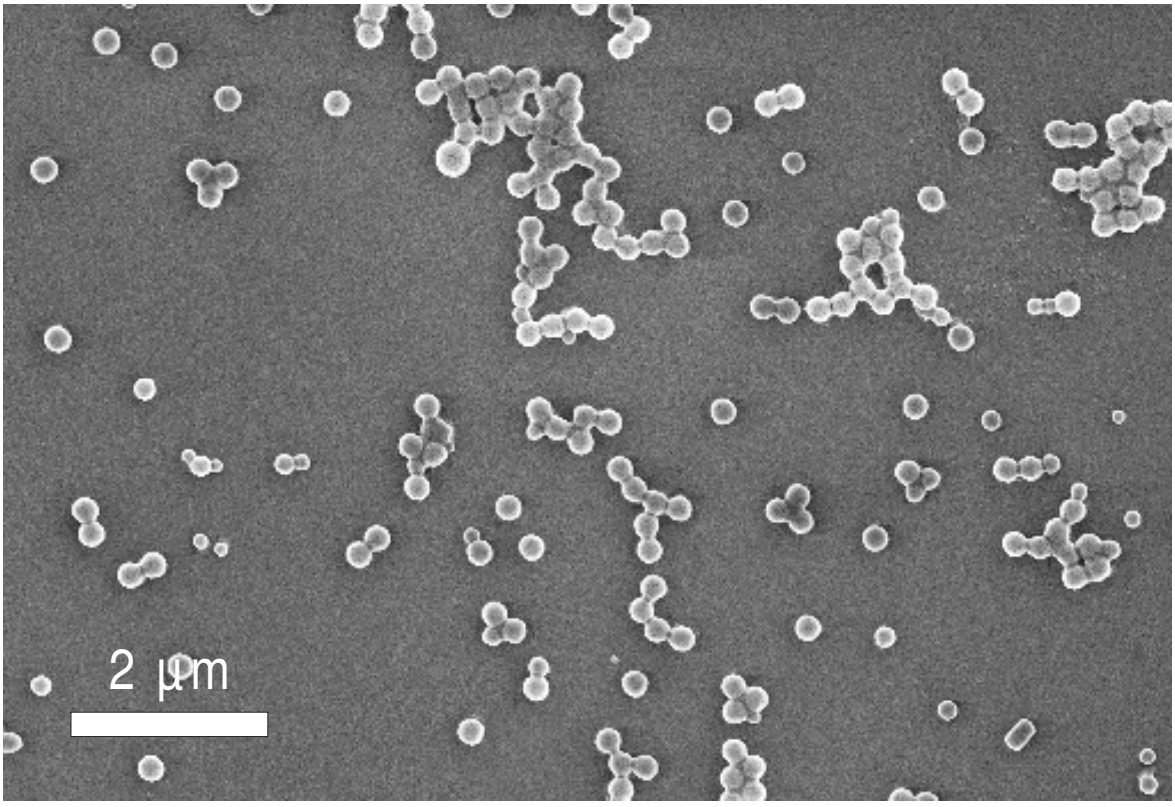

Abb. 4.1.3. SEM-Aufnahmen der Proben P 2.1.a) (links) und P 2.1.b) (rechts)

Da SEM-Aufnahmen mit einer geringen Bedeckung ausgesucht wurden, um überwiegend einzeln vorliegende Sphären zu vermessen, erklärt dies den Unterschied zwischen den gemessenen Standardabweichungen.

Bei P 2.1.b) werden ebenfalls große Unterschiede in den Standardabweichungen zwischen AFM und SEM beobachtet. Bei dieser Probe werden wenige große Partikel beobachtet (3 bei 200 vermessenen Partikeln bei SEM; 3 bei ca. 70 vermessenen Partikeln bei AFM). Der Grund für die Unterschiede ist vermutlich eine zufällige Häufung großer Partikel bei der AFM-Messung.

Die mit SEM bestimmten Standardabeichungen stimmen mit den Beobachtungen bei der Herstellung von opalinen Filmen überein. Mit Probe P 2.1.a) war es nicht möglich, hoch kristalline Opale herzustellen, während es mit beiden anderen Proben möglich war. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturangaben, in welchen eine Herstellung von hoch kristallinen Opalen unterhalb einer Standardabweichung der Partikelgröße von ca. 4 % beobachtet werden konnte.[54]

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Bestimmung des mittleren Radius der PMMA-Mikrosphären mit allen Verfahren möglich ist. Hervorzuheben ist, dass trotz der Probenpräparation (sputtern) bei den SEM-Proben die mittleren Radien die über SEM bestimmt wurden kaum von denen aus den AFM-Messungen abweichen.

Die dynamische Lichtstreuung ist, wie zu erwarten, nicht geeignet die Standardabweichung zu bestimmen, wenn Partikel unterhalb eines Radius von 100 nm vorliegen (vgl. Kapitel 3.9.).

Das Vermessen von Abbildungen von Mikrosphären in AFM oder SEM Aufnahmen besitzt folgende Nachteile:

- Bei einer geringen Anzahl an ausgezählten Partikeln ist die erhaltene Statistik nur bedingt aussagekräftig.
- Durch ungleichmäßige Bedeckung kann eine lokale Häufung von bestimmten Sphärengrößen auftreten.

Wenn keine Partikel mit Radien < 100 nm beobachtet werden, und für die AFM- und SEM-Auswertung eine ausreichend gute Statistik vorliegt, dann werden mit den 3 Verfahren vergleichbare Ergebnisse erzielt.

Ein weiteres Verfahren, welches hier zur Bestimmung der Partikelgrößen verwendet wurde ist GISAXS (Kapitel 3.8.). Im Vergleich mit AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass es unter anderem dazu geeignet ist, Mikrosphärenradien zu bestimmen und die Standardabweichung des Radius abzuschätzen.[60]

4.1.2. Gezielte Darstellung bestimmter PMMA-Mikrosphärengrößen

Bei einer Emulsionspolymerisation werden ionische Tenside oberhalb der Mizellbildungskonzentration eingesetzt. Anfangs liegt das Monomer in tensidstabilisierten Emulsionströpfchen, in monomergequollenen Mizellen und gelöst im Lösungsmittel vor. Die Polymerisation findet im Lösungsmittel und in den gequollenen Monomermizellen statt. Aus den gebildeten Oligomeren und den Mizellen bilden sich Wachstumskeime, aus denen sich die Polymermikrosphären bilden. Die Wachstumskeime nehmen weiteres Monomer auf, sodass die Lösung an Monomer verarmt. Die Monomertröpfchen geben wiederum Monomer an die Lösung ab, und ermöglichen das Wachstum der Wachstumskeime. Die Tensidmoleküle besitzen eine weitere Funktion: Ihre funktionellen Gruppen befinden sich an der Oberfläche der Polymer-/Monomerpartikel. Während der Polymerisation hindern sie daher die Polymer- /Monomerpartikel daran zu agglomerieren.[62]

Bei der tensidfeien Emulsionspolymerisation übernimmt ein ionischer Radikalstarter diese Rolle des ionischen Tensids. Die Bildung von Polymermikrosphären kann über einen Nukleations- und einen Wachstumsschritt beschrieben werden: Ein Monomer wird in einem Lösungsmittel (meist Wasser) dispergiert, in dem es geringfügig löslich ist. Das Monomer befindet sich in Monomertröpfchen oder ist im Lösungsmittel gelöst. Wird nun der Radikalstarter hinzugefügt, findet hauptsächlich eine Polymerisation des im Lösungsmittel gelösten Monomers statt. Es bilden sich Oligomerketten mit endständigen ionischen Gruppen. Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration bilden sich mizellare Wachstumskeime aus diesen Oligomeren.[63] Gelöstes Monomer wird von diesen Wachstumskeimen aufgenommen, und reagiert weiter zum Polymer. Die vorhandenen Monomertröpfchen geben Monomer an das Lösungsmittel ab und gleichen so den Verlust an Monomer im Lösungsmittel aus.

Bei der tensidfreien Emulsionspolymerisation kann die Emulsion als dispergiertes Monomer in einer monomergesättigten Lösung beschrieben werden.

Da die Nukleation im Lösungsmittel stattfindet, ist die Nukleationsgeschwindigkeit zum Anfangszeitpunkt unabhängig von der Menge an nicht gelöstem zusätzlichem Monomer. Somit ist die Nukleationsgeschwindigkeit zum Anfangszeitpunkt, bei einer Monomerkonzentration oberhalb der Sättigungskonzentration des Monomers im Lösungsmittel, konstant.

Ist der Nukleationszeitraum kurz, sollte die Anzahl der Wachstumskeime unabhängig von der Menge an überschüssigen, nicht gelöstem Monomer sein. In diesem Fall ist eine lineare

Abhängigkeit zwischen dem Volumen der Polymermikrosphären und der eingesetzten Menge des Monomers anzunehmen (Gl. 4.1.),

$$d = a\sqrt[3]{V - c} \qquad \text{(Gl. 4.1.)}$$

mit dem Durchmesser, a einem Proportionalitätsfaktor, V dem eingesetzten Volumen an Monomer und c einer Korrekturkonstanten (z.B. für nicht zu Polymermikrosphären umgesetztes Monomer)

Die Löslichkeit von MMA in Wasser bei 80 °C beträgt 1.8 wt% bzw. 1.95 ml MMA/ 100 ml Wasser.[64] Die Temperatur im Reaktionsraum sollte unterhalb der Ölbadtemperatur (hier 90 °C) liegen. Daher wurden in einer Messreihe PMMA-Mikrosphärensuspensionen hergestellt (analog zu P 2.1.a)), wobei die Zugabemengen des Monomers bei den Synthesen zwischen 2-20 ml MMA auf 100 ml Wasser betrugen.
Der jeweilige PMMA-Mikrosphärendurchmesser wurde mit GISAXS[60] bestimmt:

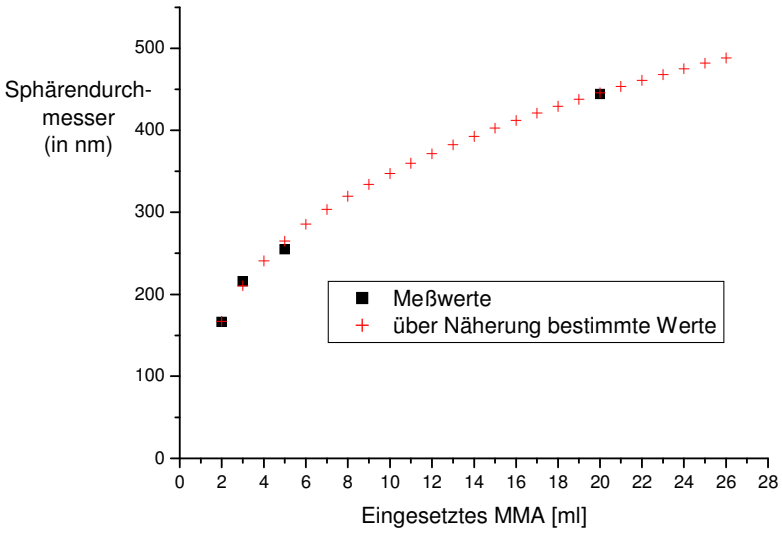

Abb. 4.1.4. PMMA-Mikrosphärendurchmesser in Abhängigkeit vom eingesetzten MMA Volumen; Herstellung der PMMA-Mikrosphären analog Charge P 2.1.a) (Tab. 2.1.1.)

Die Messwerte, die in Abb. 4.1.4. abgebildet sind, können mit einer Anpassung nach Gleichung 4.1. (mit Anpassungsparametern: a = 168 nm und c = 1 mL) angenähert werden. Man sieht eine gute Übereinstimmung in einem Bereich von 2-20 mL eingesetztem MMA. Die

Standardabweichung der Einzelmessungen vom Anpassungsparameter a beträgt 2.9 % bzw. 5 nm.

Damit ist es mit Hilfe dieser Annahme möglich, gezielt bestimmte Polymermikrosphärengrößen herzustellen. Wegen der linearen Abhängigkeit zwischen der Position einer photonischen Bandlücke und der Mikrosphärengröße lassen sich auch analog die nötigen Einsatzmengen an Monomer für die gewünschte Position einer photonischen Bandlücke abschätzen.

4.1.3. PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Anteil von 9.7 % Kreuzvernetzter

PMMA ist löslich in vielen organischen Lösungsmitteln. Um die PMMA-Mikrosphären unlöslich zu machen, wurde ein Copolymer aus PMMA/PDVB eingesetzt. Um zu untersuchen, ob die in Kapitel 2.1.1. beschriebene Synthese für die Herstellung von monodispersen kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären geeignet ist, wurden PMMA/PDVB-Mikrosphären analog den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Charge P 2.1.a) (Kapitel. 2.1.1.) mit einem Anteil an PDVB von 9.7 wt% hergestellt (P 2.1.d); Tabelle 2.1.1.). Die Standardabweichung der Partikelradien betrug ca. 4.8 % (bestimmt mittels SEM). Aus den hergestellten Suspensionen wurden Opale (Eintrocknung) hergestellt. Bei Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachtete man geordnete opaline Strukturen (Abb. 4.1.5.).

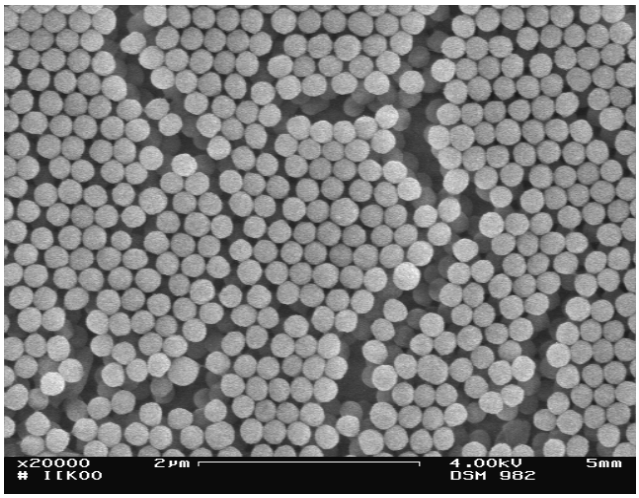

Abb. 4.1.5. Opal aus PMMA/PDVB-Copolymermikrosphären mit einem Anteil von Divinylbenzol von 9.7 wt%

Dies zeigt, dass dieses Verfahren zur Herstellung von PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Anteil von bis zu 9.7 % PDVB geeignet ist, die eine ausreichende Qualität zur Herstellung von künstlichen Opalen besitzen.

4.1.4. Homogenität dünner opaliner Filme aus PMMA-Mikrosphären

Es wurden dünne opaline Filme, welche anhand des in Kapitel 2.1.2.1. beschriebenen Eintrocknungsverfahren und des in Kapitel 2.1.2.2. beschriebenen Dipcoatingverfahrens hergestellt wurden, mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

4.1.4.1. Dünne opaline Filme über Eintrocknung von wässrigen Suspensionen von PMMA-Mikrosphären

In Abb. 4.1.6. (oben) kann man in der Übersichtsaufnahme (oben) eines künstlichen Opals, welcher über das in Kapitel 2.1.2.1. beschriebene Eintrocknungsverfahren hergestellt wurde, eine radiale Struktur erkennen, die auf Schichtdickenmodulationen zurückzuführen ist. In höherer Auflösung (unten) beobachtet man z.B. wie sich Schichten mit großer Schichtdicke, mit freien Flächen und Monolagen abwechseln.
Damit ist dieses Verfahren ungeeignet zur Herstellung dünner opaliner Filme mit einer homogenen Schichtdicke.

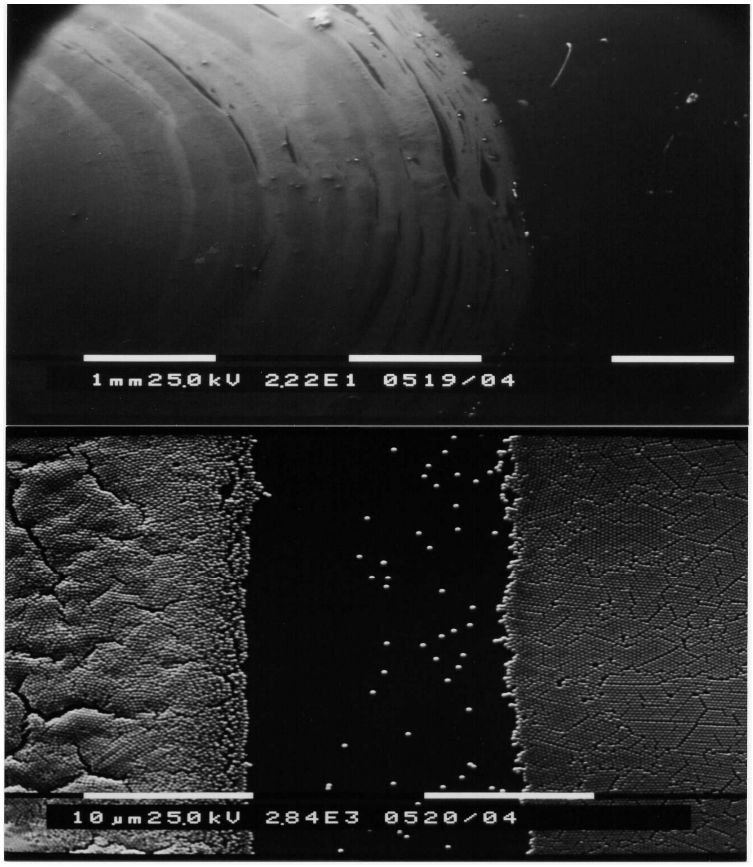

Abb. 4.1.6. SEM-Aufnahme eines durch Eintrocknen hergestellten Photonischen Kristalls; oben: Übersichtsaufnahme; unten: vergrößertes Bild

4.1.4.2. Herstellung dünner opaliner Filme über Dipcoating von wässrigen Suspensionen von PMMA-Mikrosphären

Um den Einfluss von Dipcoatinggeschwindigkeit und Konzentration der PMMA-Mikrosphärensuspensionen auf die Schichtdicke und die Homogenität der Schichtdicke von opalinen Filmen zu untersuchen, wurden, wie in Kapitel 2.1.2.2. beschrieben, Dipcoatingversuche mit PMMA-Mikrosphärensuspensionen der Charge P 2.1.c) durchgeführt.
Dazu wurde eine Messreihe aufgenommen, bei der die Dipcoatinggeschwindigkeit und die Konzentrationen variiert wurden (Tab. 4.1.3.).

Konzentration/ Geschwindigkeit	0.2 wt%	1 wt%	5 wt%
50 nm/s	0.2/ 50	1/ 50	5/ 50
200 nm/s	0.2/ 200	1/ 200	5/ 200
500 nm/s	0.2/ 500	1/ 500	5/ 500
2000 nm/s			5/ 2000

Tab. 4.1.3. Parameter und Probenbezeichnung der durchgeführten Dipcoating-Experimente mit Charge P 2.1.c) (vgl. Kapitel 2.1.1.)

Ein grundlegendes Problem war es, dass Schichtdickemodulationen senkrecht zur Bewegungsrichtung des Dipcoatings beobachtet wurden. Dies ist bei Probe 1/ 50 sehr gut sichtbar (Abb. 4.1.7.). Der Wechsel von dicken zu dünnen Schichten ist in der Aufsicht zu beobachten, wobei dicke Schichten stärker strukturiert sind.

Wie man anhand der SEM-Aufnahme von Probe 1/ 50 erkennen kann, ist die Periodizität der Modulation der Schichtdicke in der Größenordnung von 200 – 400 µm (Abb. 4.1.7.). Diese Modulationen können bei der Betrachtung eines Opals mit dem bloßen Auge als periodisches Muster wahrgenommen werden.

Es wurden mit einem Skalpell Furchen in die Polymerfilme geschnitten und mit Hilfe von SEM-Aufnahmen die Schichtdicken abgeschätzt:

Die Schichtdickemodulation lag für eine Konzentration von 1 wt% bei einer Geschwindigkeit von 50 nm/s bei 6 bis 40 Lagen. Mit zunehmender Geschwindigkeit nahm die Amplitude der Schichtdickemodulation ab. Sie verminderte sich bei einer Geschwindigkeit von 200 nm/s auf 6 – 20 Lagen und nahm weiter auf 6-9 Lagen bei einer Geschwindigkeit von 500 nm/s ab.

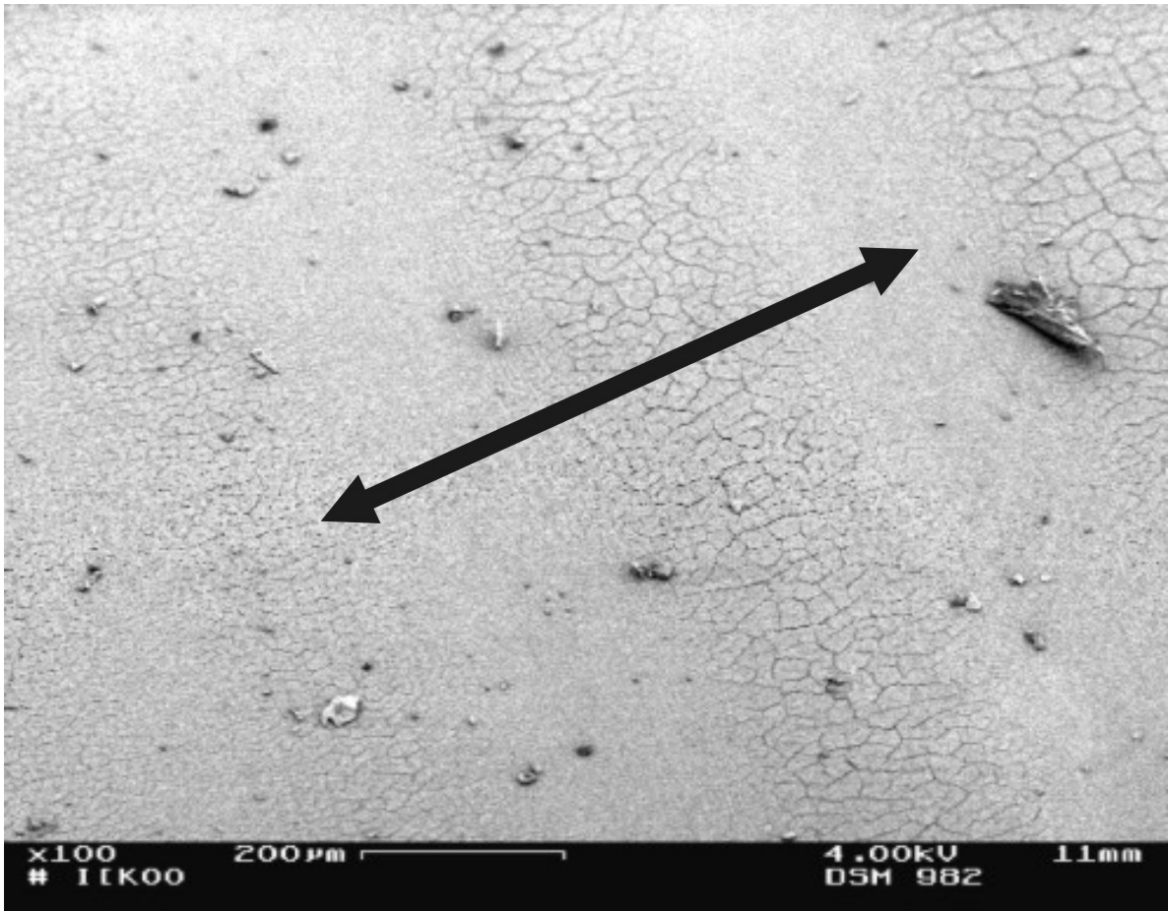

Abb. 4.1.7. SEM-Aufnahmen von mittels Dipcoating hergestellten Filmen; Konzentration: 1 wt%, Dipcoatinggeschwindigkeit: 50 nm/s; Pfeil: Bewegungsachse des Dipcoaters

Bei Konzentrationen von 5 wt% wurden unterhalb von einer Dipcoatinggeschwindigkeit von 500 nm/s sehr dicke Opale erhalten, die nicht genauer charakterisiert werden konnten, da opaline Filme bei großen Schichtdicken durch den Elektronenstrahl zusammenschmelzen und die Filme bei Berührung vom Substrat abplatzten. Die homogenste Schichtdicke wurde bei einer Geschwindigkeit von 2000 nm/s beobachtet (mit einer Variation der Schichtdicke von 30 - 40 Lagen), während bei 500 nm/s eine Variation zwischen 25 und 50 Lagen beobachtet wurde. Allerdings ist anzumerken, dass bei einer Geschwindigkeit von 2000 nm/s vertikale Schlieren beobachtet wurden, welche eine deutlich höhere Schichtdicke aufwiesen. Die Schichtdicken der Schlieren waren so groß, dass eine Bestimmung nicht möglich war.

Im Bereich kleiner Konzentrationen (0.2 wt% %) beobachtet man bei Geschwindigkeiten von 500 nm/s eine sehr ungleichmäßige Bedeckung des Substrats. Die PMMA-Mikrosphären ordneten sich in „Inseln“ auf dem Substrat an (Abb. 4.1.8.).

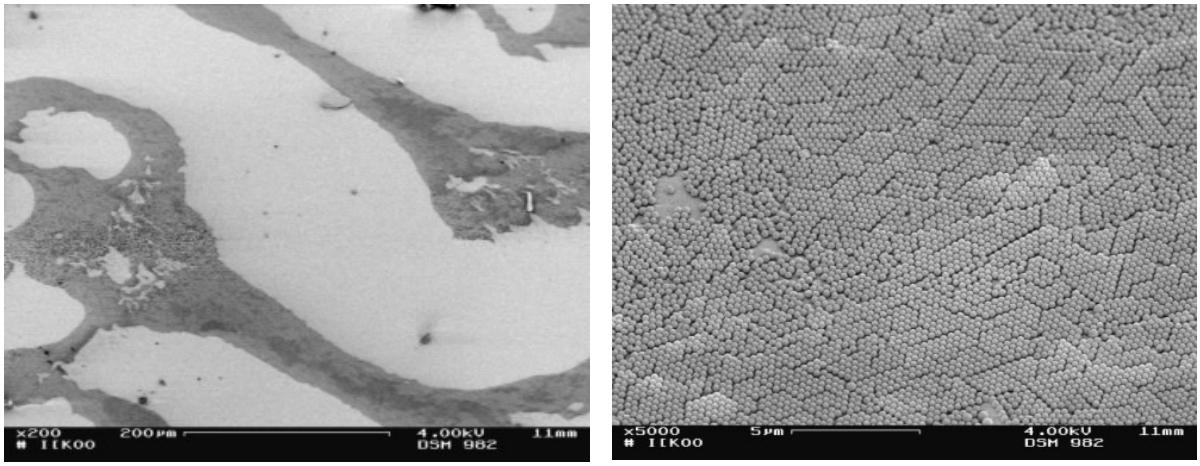

Abb. 4.1.8. SEM-Aufnahmen von mittels Dipcoating hergestellten Filmen von PMMA-Mikrosphären; links: Konzentration: 0.2 wt%, Geschwindigkeit: 500 nm/s; rechts: Konzentration: 0.2 wt%, Geschwindigkeit: 50 nm/s

Bei einer Geschwindigkeit von 200 nm/s beobachtet man eine periodische Schichtdickemodulation von 0-2 Lagen. Bei einer Geschwindigkeit von 50 nm/s beobachtet man eine relativ gleichmäßige Bedeckung des Substrats. Das Substrat ist großteils mit einer Monolage bedeckt, die wenige kleine unbedeckte Flächen aufweist (Abb. 4.1.8.). An größeren Partikeln (vermutlich Staub) wurden größere Schichtdicken beobachtet.

.

Geschwindigkeit/ Konzentration	0.2 wt%	1 wt%	5 wt%
50 nm/s	überwiegend 1 Lage	6-40	nicht bestimmt
200 nm/s	0-2	6-20	nicht bestimmt
500 nm/s	0-2 („Inseln“)	6-9	25-50
2000 nm/s			30-40

Tab. 4.1.4. Variation der Schichtdicken (in Mikrosphärenlagen) von dünnen opalinen Filmen bei den durchgeführten Dipcoating-Experimente mit Charge P 2.1.3.c) (vgl. Kapitel 2.1.1.)

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es über Dipcoating möglich war, dünne Schichten von Photonischen Kristallen mit unterschiedlichen durchschnittlichen Schichtdicken herzustellen. Allerdings ist es nötig, die Dipcoatinggeschwindigkeit der jeweiligen Konzentration anzupassen. Während die Konzentration die Schichtdicke bestimmt, kann über die Wahl der Geschwindigkeit die Amplitude der Modulation der Schichtdicke vermindert werden (vgl. Tab. 4.1.4.).

4.2. Darstellung von Halbleiternanoteilchen in ODE

4.2.1. Theorie zu Halbleiternanoteilchen

Ein erstes Modell für den Größenquantisierungseffekt in Halbleiternanoteilchen stellt die Brusnäherung [1, 65, 66] basierend auf dem quantenmechanischen „Teilchen im Kasten"-Modell dar,

$$E^* \approx E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2}\left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right] - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} + c \qquad \text{(Gl. 4.2).}$$

mit E^* der Bandlückenenergie eines Halbleiternanoteilchens, E_g der Bandlückenenergie des Festkörpers, e der Elementarladung eines Elektrons und ε der Dielektrizitätskonstante, $\hbar = h / 2\pi$, h dem Planckschen Wirkungsquantum, R dem Radius der Teilchen, m_e der effektiven Elektronenmasse und m_h der effektiven Lochmasse.

Der vorletzte Term dieser Gleichung gibt die Coulombwechselwirkung und c gibt weitere, aber relativ unbedeutende Einflüsse wider.
Anzumerken ist, dass diese Gleichung nur eine grobe Näherung darstellt, da sie die für das „Teilchen im Kasten"-Modell typischen Vereinfachungen wie z.B. die Annahme von unendlich hohen Potentialwänden beinhaltet.
Wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angeregt, so kann es direkt strahlend mit dem im Valenzband vorliegenden Loch rekombinieren (Exzitonenrekombination). In diesem Fall sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Der energetisch niedrigste exzitonische Zustand ist ein „bright state" und das Exziton kann direkt strahlend rekombinieren.
2. Der energetisch niedrigste exzitonische Zustand ist ein „dark state" mit einer deutlich längeren Lebensdauer als der des „bright state". Da die Energieunterschiede zwischen diesen Zuständen sehr gering sind, kann das Elektron thermisch in einen „bright state" angehoben werden und von dort aus rekombinieren. Wenn bei Raumtemperatur die nötige

thermische Anregung leicht erreicht wird, hängt die beobachtete Lebensdauer hauptsächlich von der Lebensdauer des „bright state“ ab.[67, 68]

Beim Einsatz von Halbleiternanoteilchen als Lumineszenzfarbstoffe sind zusätzlich weitere Charakteristika von Bedeutung, wie z.B. die Lumineszenzquantenausbeute, die Photostabilität der Lumineszenz und die chemische Stabilität.

Ein Hauptverlustmechanismus der Lumineszenz der Halbleiternanoteilchen wird als „trapping“ bezeichnet. Bei „Traps“ (Fallen) kann es sich um Fehler im Kristall handeln, wie z.B. Fehlstellen oder Versetzungen in der Kristallstruktur eines Halbleiternanoteilchens. An „Traps“ können Energieniveaus lokalisiert sein, deren Energien in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband liegen.

Liegen Fehler in der Kristallstruktur vor bzw. sind Atome auf der Oberfläche nicht ausreichend koordiniert, kann es zu „trapping“ kommen. Dies bedeutet, dass ein Ladungsträger an einem dieser „Traps“ lokalisiert wird.

Dies geschieht, wenn die Energieniveaus dieser „Traps“ sich innerhalb der Bandlücke des Nanoteilchen befinden. In diesem Fall fällt einer der Ladungsträger auf ein Trapniveau, aus dem er dann mit dem anderen Ladungsträger rekombinieren kann (Abb. 4.2.1.).

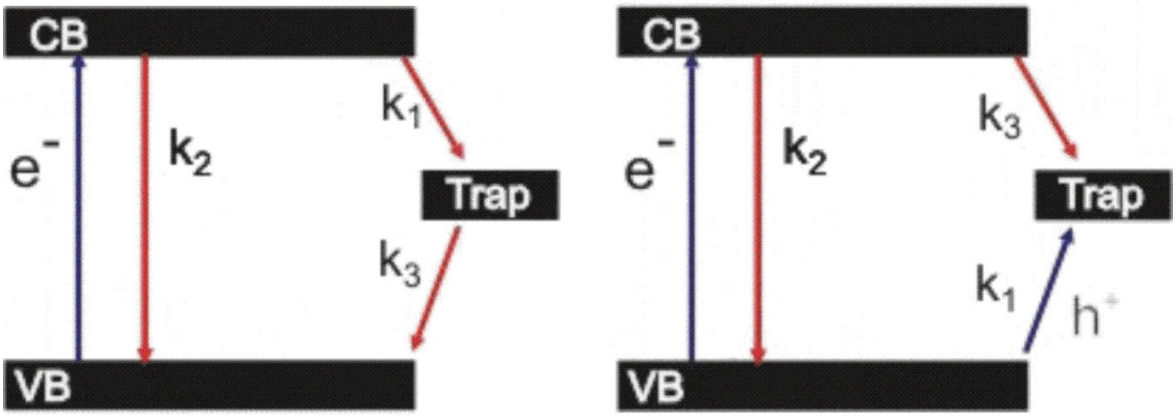

Abb. 4.2.1. Verschiedene Relaxaktionsmöglichkeiten von Elektron und Loch in einem Halbleiternanoteilchen

Um die Lumineszenzquantenausbeute zu erhöhen, ist es nötig die Anzahl an Traps zu vermindern. Neben der Möglichkeit einfach die Anzahl von „Traps“ durch geeignetere Syntheseparameter (z.B. Temperatur) zu vermindern, bieten sich die Möglichkeiten, die „Traps“ auf der Oberfläche (Oberflächentraps) mit Liganden besser abzusättigen oder die

Halbleiternanoteilchen mit einem anderen Material zu beschichten, welches eine größere Festkörperbandlücke besitzt.
Bei solchen beschichteten Nanoteilchen spricht man von Kern-Schalenanoteilchen[3, 58, 59].
Für die Steigerung der Quantenausbeute in Kern-Schalehalbleiternanoteilchen gibt es zwei Gründe.
Einmal kann durch das Auftragen eines Halbleitermaterials mit einer größeren Bandlücke die Anzahl der Defekte auf der Oberfläche vermindert werden.
Außerdem kommt es zu einer zusätzlichen Verminderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladungsträger auf der Teilchenoberfläche, sodass auch beim Vorliegen von „Oberflächentraps“ die Lokalisation der Ladungsträger (Elektron und Loch) an diesen Störstellen zunehmend unwahrscheinlich wird.

4.2.2. Reaktionskinetik bei der Darstellung von CdSe- bzw. CdS-Nanoteilchen in ODE

Wegen der auftretenden Bildung eines Beiprodukts, nämlich von CdS-Nanoteilchen, bei der Herstellung von Kern-Schalenanoteilchen (CdSe/CdS) (Kapitel 2.2.2.) sollte ein alternativer Weg zur Darstellung von Kern-Schalenanoteilchen untersucht werden. Es wurden zunächst CdSe-Nanoteilchen nach Peng et al. hergestellt (vgl. Kapitel 2.3.). [46, 59]
Die Grundidee zur Darstellung der Kern-Schalenanoteilchen war, die unterschiedliche Reaktionskinetik zur Bildung von CdSe, CdS bzw. ZnS auszunutzen.
Um einen Überblick über die Wachstumskinetik zu erlangen, wurden analog zu der in Kapitel 2.3. beschriebenen Methode CdSe- und CdS-Nanoteilchen hergestellt (Proben: OCdSe/3:2 a und OCdS/3:2, Tab. 2.3.1.).
Es wurden nach verschiedenen Zeiten jeweils Proben von 0.1 mL genommen, in 4 mL Toluol gelöst und nicht gelöste Feststoffe durch Zentrifugation abgetrennt. Anschließend wurden von diesen Lösungen jeweils Absorptionsspektren aufgenommen.
In Abbildung 4.2.2. ist zu erkennen, dass die Extinktion der CdSe-Proben bei ähnlicher Reaktionsdauer höher ausfällt als in den entsprechenden CdS-Proben. Außerdem ist schon nach sehr kurzer Zeit der typische Verlauf der Absorption von Halbleiternanoteilchen zu erkennen.

Der Stoffmengenumsatz von Cadmium wurde in Abhängigkeit von der Zeit aus den Absorptionsspektren bestimmt.[69]
Dies gilt unter der Annahme folgender Reaktion:

$$Cd(OOCR)_2 + TOPX \rightleftharpoons TOPO + (RCO)_2O + CdX_{nanokristallin} \qquad \text{(Gl. 4.3.)}$$

mit X = S / Se, TOP Trioctylphosphin, R = organischer Rest, ^-OOCR = Carboxylat-Ion, $(RCO)_2O$ = Carbonsäureanhydrid

Gl. 4.3. stellt einen Erklärungsversuch der Gesamtreaktion dar, der für die Bildung von Bleiselenid beschrieben ist.[70] Beim Lösen von Chalkogenen in Phosphinen bilden sich Phosphinchalkogenide.[71] Bei der Herstellung des Cadmiumchalkogenids wird das am TOP gebundene Chalkogen gegen Sauerstoff ausgetauscht und ans Cadmium übertragen.

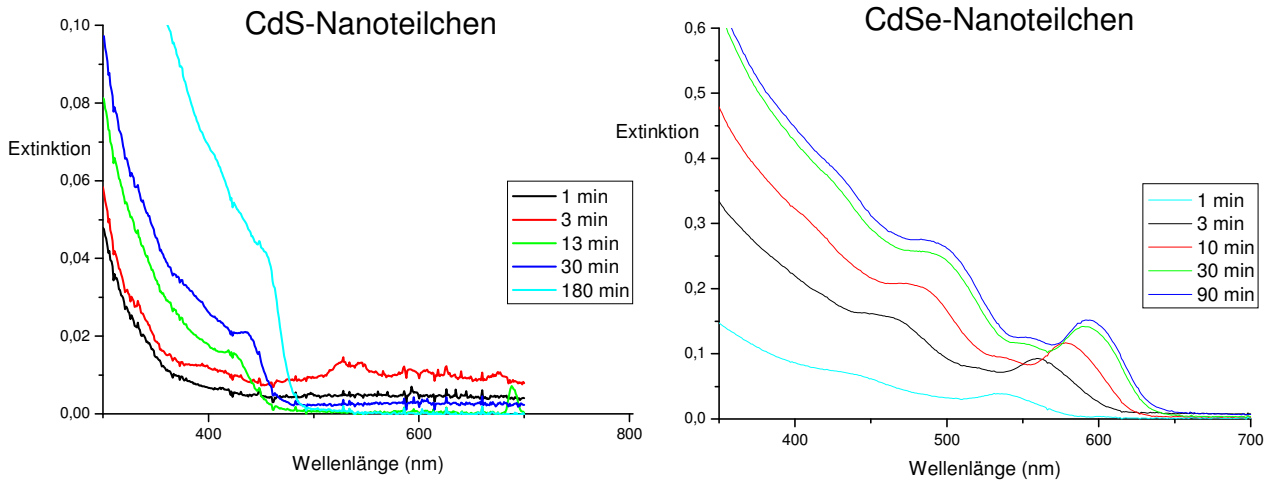

Abb. 4.2.2. Absorptionsspektren von nach Kapitel 2.3. hergestellten Nanoteilchen; links: CdS (OCdS/3:2); rechts: CdSe (OCdSe/3:2 a; Tab. 2.3.1.)

Betrachtet man den Stoffmengenumsatz an Cd^{2+}, so fällt auf, dass er im Falle der Reaktion bei CdSe zu den betrachteten Reaktionszeiten größer war als bei CdS. Der Stoffmengenumsatz nähert sich in beiden Fällen einem Sättigungswert an, wobei dieser im Fall des CdSe schneller erreicht wird bzw. dieses Verhalten innerhalb des Messzeitraums beim CdS nur andeutungsweise sichtbar wird (Abb. 4.2.3.).

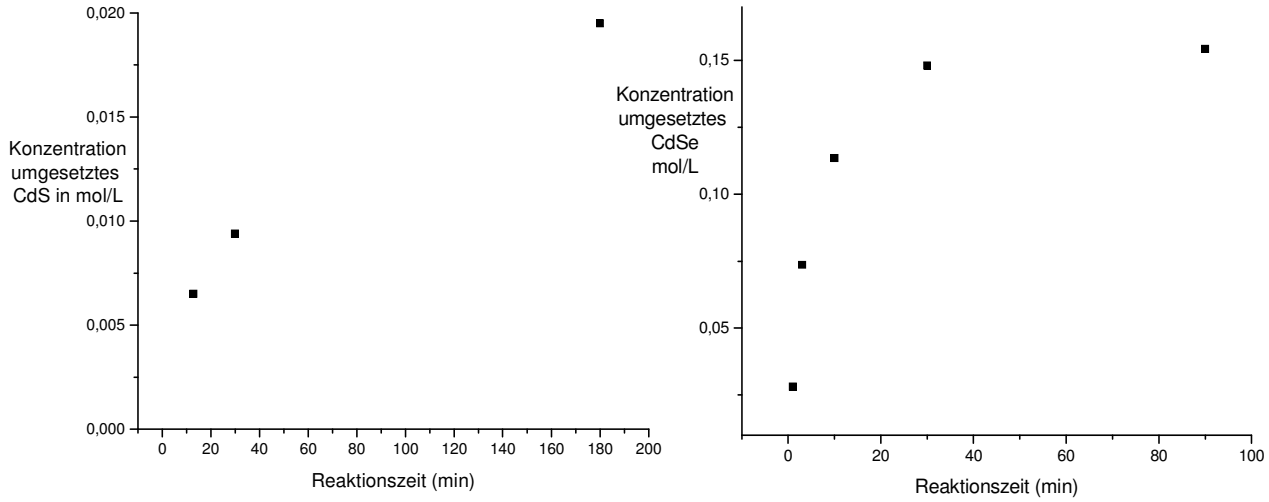

Abb. 4.2.3. Stoffmengenumsatz von CdS und CdSe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen; links: CdS; rechts: CdSe. Die Stoffmenge wurde unter der Annahme berechnet, dass die Dichte im Nanoteilchen der Dichte im Festkörper entspricht und eine Zusammensetzung der Nanoteilchen durch Cd:X = 1:1 gegeben ist

Anhand dieser Beobachtungen und der Annahme, dass die Bildung von CdS und CdSe nach dem gleichen Reaktionsmechanismus verläuft, ist festzustellen, dass die Geschwindigkeitskonstante bei der Bildung des CdSe deutlich größer ist, da sowohl der Stoffmengenumsatz größer ist, als auch der Stoffmengenumsatz sich schneller einem Sättigungswert annähert (Abb. 4.2.3.).

Eine Betrachtung der Größenentwicklung zeigt, dass die CdS-Nanoteilchen unter denselben Reaktionsbedingungen größer werden (Abb. 4.2.4.) als CdSe-Nanoteilchen.

Diese Beobachtung zeigt, dass die Nukleation des CdS langsamer sein muss. Dies sieht man daran, dass die gebildeten CdS-Nanoteilchen eine deutlich größere Stoffmenge an Cadmiumchalkogenid besitzen (unter Beachtung des kleineren Molvolumens von CdS: V_{mCdS}= 30.1 mol/L, V_{mCdSe}= 33.0 mol/L) und bei ähnlichem Stoffmengenumsatz (nach 1 min bei CdSe bzw. nach 180 min CdS) nur etwa ein Zehntel der Teilchenzahl an CdS-Nanoteilchen gegenüber CdSe-Nanoteilchen gebildet wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sowohl die Bildungskinetik für CdS aus den Edukten als auch die Nukleationskinetik von CdS-Nanoteilchen deutlich langsamer ist als die Bildungskinetik von CdSe bzw. die Nukleationskinetik von CdSe-Nanoteilchen. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Kinetiken der Chalkogene kann über Gl. 4.3. gegeben werden. Ein genereller Trend im Periodensystem der Elemente ist es, dass Bindungsenergien zu den höheren Homologen einer Periode abnehmen. Das Lösen einer Phosphor-Schwefelbindung sollte deutlich

langsamer ablaufen als das Lösen einer Phosphor-Selen-Bindung, was die deutlich schnellere Kinetik erklären würde.

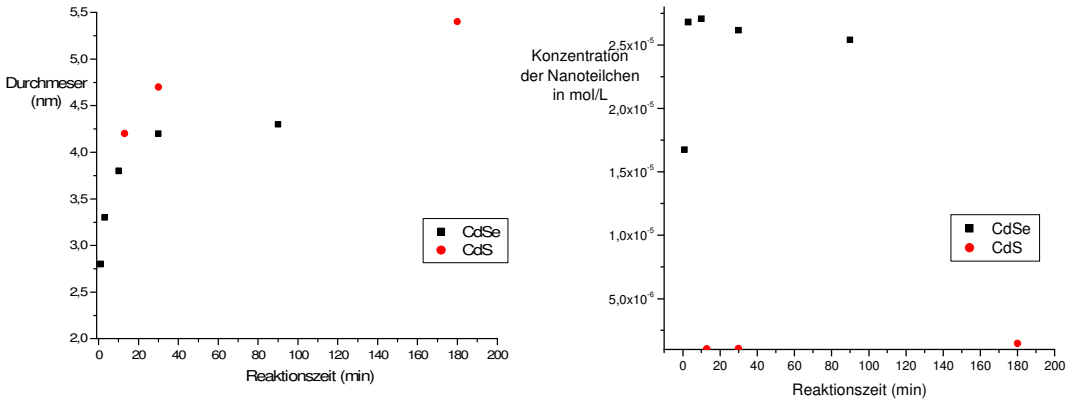

Abb. 4.2.4. Links: Größenentwicklung beim Wachstum von Cadmiumchalkogenidnanoteilchen; rechts: Konzentration der jeweiligen Nanoteilchen nach verschiedenen Zeiten

4.2.3. Darstellung von CdSe/CdS-Nanoteilchen

Es sollte versucht werden, in einem Schritt CdSe/CdS-Nanoteilchen mit einer Gradientenstruktur ähnlich zu CdSe/CdS Kern-Schalenanoteilchen zu herzustellen und dabei die Bildung von CdS-Nanoteilchen als Beiprodukt zu vermeiden (vgl. Kapitel 2.2.2).

Bei „Hot-Injection"-Verfahren wurde am Beispiel von CdSeS-, CdTeSe-Nanoteilchen gezeigt, dass man Nanoteilchen herstellen kann, in denen die Zusammensetzung von innen nach außen variiert.[72, 73] Es konnten Nanoteilchen mit selenidreichen Kernen und sulfidreichen Schalen bzw. telluridreichen Kernen und selenidreichen Schalen hergestellt werden. Als Grundlage für die Herstellung von Nanoteilchen mit einem radialen Konzentrationsgradienten eines Materials wurde ein Unterschied in der Bildungsgeschwindigkeit der jeweiligen Verbindungen zueinander angegeben (z.B. unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zwischen CdTe und CdSe von 2:1).[73]

Anhand der Betrachtung der Reaktionskinetik der Bildung von CdSe bzw. CdS in ODE (Kapitel 4.2.2.) ist anzunehmen, dass die Bildungsgeschwindigkeit von CdS um Größenordnungen geringer sein muss, als die von CdSe. Des Weiteren ist auch die Nukleationsgeschwindigkeit von CdS-Nanoteilchen deutlich geringer als von CdSe-

Nanoteilchen, sodass es auch kaum zu einer Bildung von unerwünschten CdS-Nanoteilchen als Beiprodukt kommen sollte.

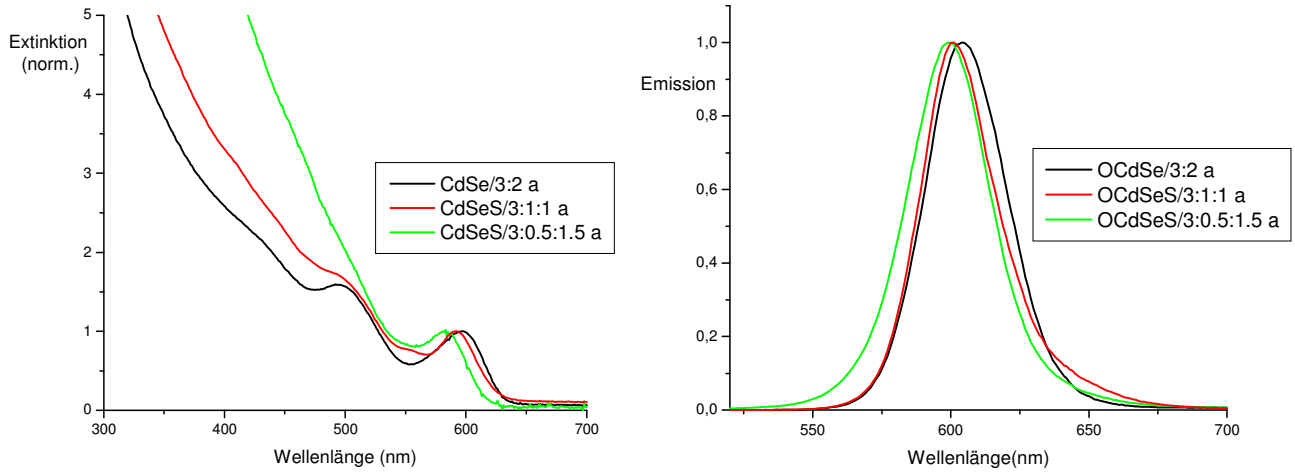

Abb.4.2.5. Absorptions- und Emissionsspektren von nach Tab. 2.3.1. hergestellten Proben (aufgearbeitet und in Chloroform): Emissionsmaximum bzw. erstes Maximum in der Absorption normiert auf 1; Anregungswellenlänge bei den Emissionsspektren: $\lambda_{exc(CdSe/3:2\ a)} = 509$ nm , $\lambda_{exc(CdSeS/3:1:1\ a)} = 486$ nm und $\lambda_{exc(CdSeS/3:0.5:1.5\ a)} = 506$ nm

Diese Erkenntnisse wurden für die Herstellung von CdSe/CdS-Nanoteilchen genutzt. Dabei wurden analog zu Kapitel 2.3. CdSe- und CdSe/CdS-Gradiententennanoteilchen (Nanoteilchen aus 2 Halbleitermaterialien mit einem radialen Konzentrationsgradienten der Halbleitermaterialien) hergestellt (Tab. 2.3.1.).

Die Absorptionsspektren der Proben weisen mit zunehmender Menge an eingesetztem Schwefel einen zunehmend steileren Anstieg oberhalb der Energie des ersten elektronischen Übergangs auf. Dieser beginnt bei Wellenlängen zwischen 520 und 550 nm (Abb. 4.2.5.).

Um zu klären, ob der stärkere Anstieg auf zusätzlich gebildete CdS-Nanoteilchen zurückzuführen oder in der Zusammensetzung der Nanoteilchen begründet ist, wurden Emissionsanregungsspektren aufgenommen (Abb. 4.2.6.).

In Abb. 4.2.6. sind die Absorptionsspektren und in den Emissionsanregungsspektren (Beobachtungswellenlänge 600 nm) von der Nanoteilchencharge CdSeS/3:1:1 a und von CdSe-Nanoteilchen abgebildet. Die Emissionsanregungsspektren weisen im Vergleich zu den Absorptionsspektren einen flacheren Anstieg nach dem ersten elektronischen Übergang auf. Dies ist ein bekanntes Phänomen und ist auf weitere nicht strahlende Relaxationswege zurückzuführen.[74]

Bei der Nanoteilchencharge CdSeS/3:1:1 a wird ein steilerer Anstieg der Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin und ein steilerer Anstieg in den Emissionsanregungsspektren zu kürzeren Wellenlängen hin (unterhalb einer Wellenlänge von 520 nm) beobachtet als bei den CdSe-Nanoteilchen. Dies zeigt, dass die stärkere Absorption bei Energien oberhalb des ersten Absorptionsübergangs bei Charge CdSeS/3:1:1 a auch zu einer stärkeren Emission führt, und damit die Emission von der selben emittierenden Spezies stammt. Dieses Merkmal in den Absorptionsspektren ist also nicht auf das Vorliegen von CdS-Nanoteilchen zurückzuführen, sondern auf CdSe/CdS-Mischnanoteilchen. Ein stärkerer Anstieg der Absorption bei Energien oberhalb des ersten Absorptionsmaximum im Vergleich zu einfachen CdSe-Nanoteilchen wurde auch bei CdSe/CdS-Kern-Schalenanoteilchen beobachtet.[75]

Anzumerken ist hier, dass bei Charge OCdSeS/3:0.5:1.5 a bei kürzeren Wellenlängen (unterhalb 500 nm) ein weiteres Emissionsmaximum beobachtet wurde. Dies beobachtet man auch bei Beschichtungsprozeduren von CdSe mit CdS, wenn es neben der Beschichtung der CdSe-Nanoteilchen noch zu einer Bildung von CdS-Nanoteilchen kommt.[59]

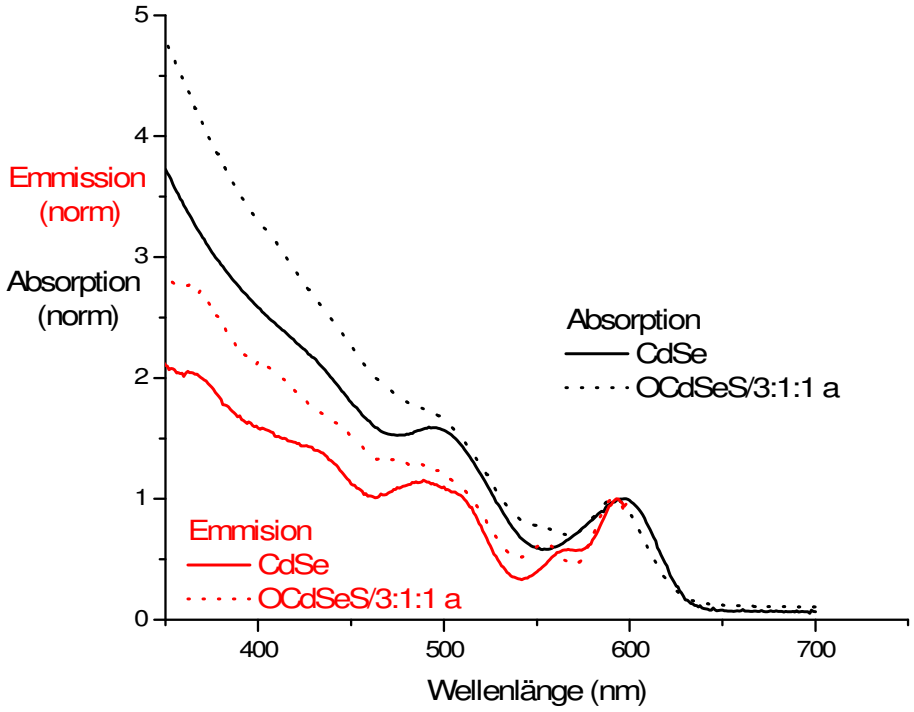

Abb. 4.2.6. Vergleich von Emissionsanregungsspektren (Beobachtungswellenlänge 600 nm) (rot) und Absorptionsspektren (schwarz) von CdSe bzw. CdSe/CdS Nanoteilchen (Tab 2.3.1.; normiert auf den ersten elektronischen Übergang)

Die wie beschrieben hergestellten CdSe- und CdSe/CdS-Nanoteilchen (OCdSeS/3:1:1 b, Tab. 2.3.1.) wurden in einem Röntgenbeugungsexperiment untersucht. Der Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme zeigt, dass die Nanoteilchen eine Zinkblendestruktur besitzen, welche bei CdSe und CdS als eine der üblichen Modifikationen beobachtet wird (Abb.4.2.7).
Die Reflexe der Nanoteilchen CdSeS/3:1:1 b sind im Vergleich zu den CdSe-Nanoteilchen zu größeren Winkeln hin verschoben. Beispielsweise ist das Maximum, dass wegen dem Gitterparameter der 111-Netztebene bei den CdSe-Nanoteilchen beobachtet wird, von ca. 24.9° (Lit.: 24.4°) nach ca. 25.6° verschoben (Abb. 4.2.7.). Die Verschiebung der Überlagerung der Reflexe ist für CdSe/CdS-Gradientennanoteilchen zu erwarten. Eine Gradientenstruktur ähnlich zu CdSe/CdS Kern-Schalenanoteilchen kann allerdings wegen der Verbreiterung der Reflexe bei der Röntgenstrukturuntersuchung von Nanoteilchen nicht von einer Mischstruktur von CdSe und CdS unterschieden werden.[76] Daher zeigt der Vergleich der Diffraktogramme nur, dass die Nanoteilchen aus einer Mischstruktur aus CdSe und CdS bestehen.

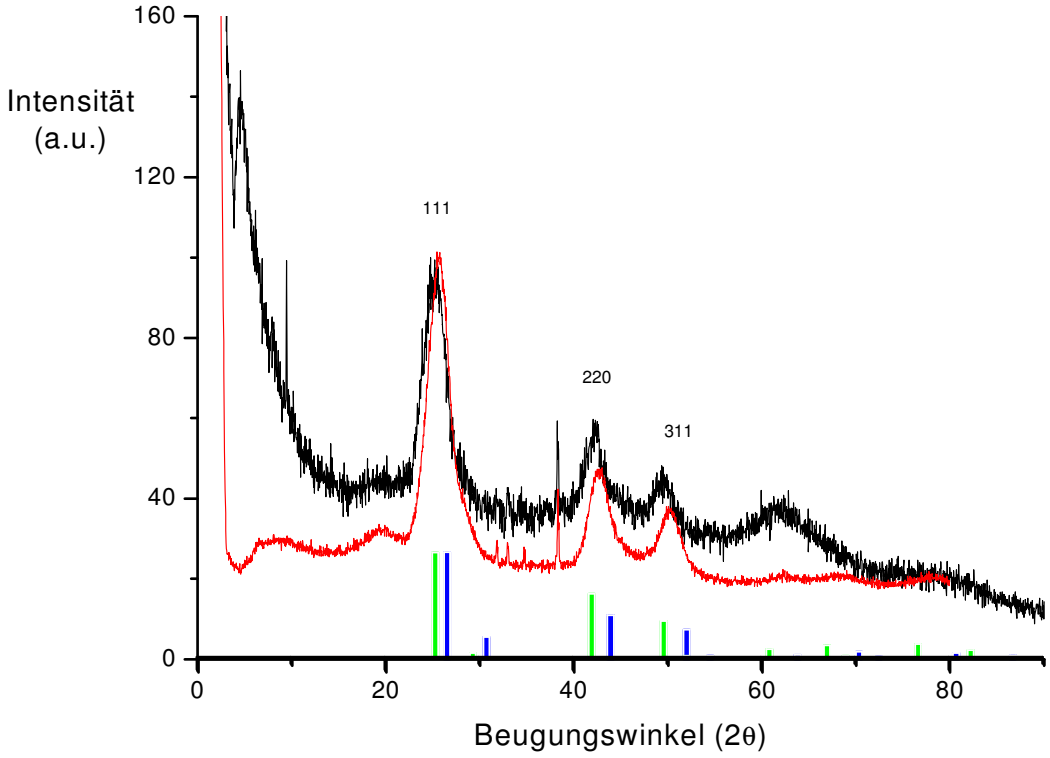

Abb. 4.2.7. Röntgendiffraktogramme von CdSe-Nanoteilchen (schwarz) und von CdSe/CdS-Nanoteilchen der Charge OCdSeS/3:1:1 b (rot); Literaturwerte für kubisches CdSe (grün) und kubisches CdS (blau); Zahlen: Millersche Indices der Netzebenen, welche den Reflexen zugeordnet werden können

Es wird beim Diffraktogramm der CdSe-Nanoteilchen ein weiterer Reflex oberhalb von $2\theta = 60°$, und bei der Nanoteilchenprobe CdSeS/3:1:1 b werden scharfe Reflexe zwischen $2\theta = 30°$ und $2\theta = 40°$ beobachtet. Es handelt sich vermutlich um Verunreinigungen.

In TEM-Aufnahmen von Nanoteilchen der Charge OCdSeS/3:1:1 b sind sphärische, monodisperse Nanoteilchen zu sehen (Abb. 4.2.8).

EDX-Messungen an dieser Probe weisen ein Selen zu Schwefelverhältnis von ca. 3:1 auf (Stoffmengenanteil: Cd: 49 %; Se: 37.9 %; S: 13.3 %), was darauf hindeutet, dass der Stoffmengenumsatz des eingesetzten Schwefels nicht quantitativ ist (Mengenverhältnis Selen zu Schwefel: 1:1)

Um die Vermutung zu untermauern, dass nach den beschriebenen Verfahren Nanoteilchen mit einem cadmiumselenidreichen Kern und einer cadmiumsulfidreichen Schale hergestellt wurden, können die Lumineszenzquantenausbeuten der verschiedenen Nanoteilchenchargen herangezogen werden.

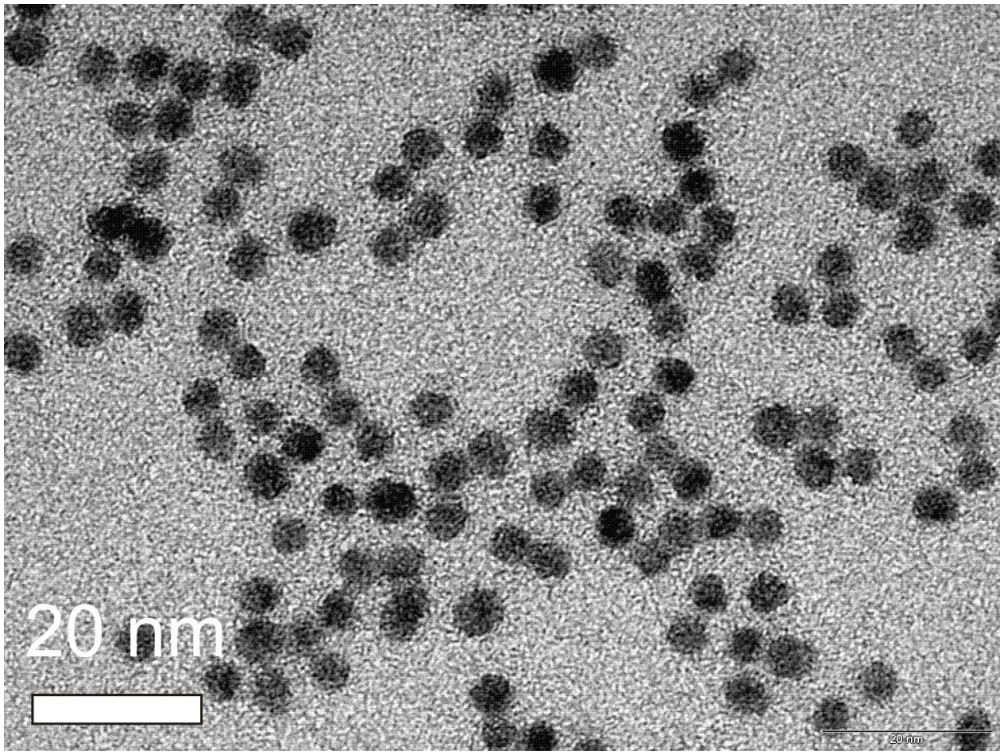

Abb. 4.2.8. TEM-Aufnahme von CdSe/CdS-Nanoteilchen (Charge CdSeS/3:1:1.b; Tab. 3.2.1.)

Dabei wird erwartet, dass durch die Ummantelung der CdSe-Kerne mit einem Halbleitermaterial größerer Bandlücke die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen und der Löcher auf der Oberfläche verringert und dadurch „trapping“ vermindert wird (vgl. Kapitel 4.2.1.). [76]

Aus Tabelle 2.3.1. ist erkennbar, dass die Quantenausbeuten mit zunehmender Menge an Cadmiumsulfid ansteigen.

Charge Nanoteilchen	Quantenausbeute
OCdSe/3:2 c und d	11.8 % ± 1 %
OCdSeS/3:1:1 c und d	18.1 % ± 3.6 %
OCdSeS/3:0.5:1.5 b und c	20.8 % ± 3 %

Tab. 4.2.1 Quantenausbeuten der verschieden Chargen (Tab. 2.3.1.), bestimmt aus dem Rohprodukt gelöst in Toluol

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es möglich war, in einem Schritt monodisperse, sphärische CdSe/CdS-Nanoteilchen herzustellen. Sowohl die EDX-Messungen als auch die optische Spektroskopie deuten darauf hin, dass es sich um Teilchen aus den Elementen Cadmium, Schwefel und Selen handelt. Auch ist die Bildung von CdS-Nanoteilchen als Beiprodukt eher gering und konnte nur bei einer Probe in den Emissionsspektren beobachtet werden (Charge OCdSeS/3:0.5:1.5 a). Aufgrund der Betrachtung der Einzelkinetiken für die Bildung von CdSe- und CdS-Nanoteilchen und der Erhöhung der Quantenausbeuten ist anzunehmen, dass die erhaltenen Teilchen eine Gradientenstruktur mit einem CdSe-reichen Kern und einer CdS-reichen Schale besitzen.

4.2.4. Herstellung von CdZnSeS-Nanostrukturen

Es sollte versucht werden CdZnSeS-Nanostrukturen nach der in Kapitel 2.3. beschriebenen Synthese herzustellen. In einem Vorversuch konnte eine Bildung von ZnS-Nanostrukturen bei der in Kapitel 2.3 beschriebenen Reaktion erst oberhalb von 300 °C beobachtet werden. Dies deutet auf eine deutlich langsamere Reaktionskinetik für die Bildung von ZnS unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aus Zn^{2+} und TOPS im Vergleich zu CdS aus Cd^{2+} und TOPS hin.

Daher wurden Nanoteilchen in Gegenwart von Cd^{2+}, Zn^{2+}, TOPS, und TOPSe hergestellt (Tab. 2.3.1.).

Im Absorptionsspektrum der Probe OCdZnSeS/3:3:1:3 (Tab. 2.3.1.) wird nach dem ersten elektronischen Übergang einen Anstieg ohne weitere Maxima beobachtet. Dies wird auch bei CdSe/CdS-Nanoteilchen mit einer Gradientenstruktur bei einem Verhältnis von eingesetztem Selen zu eingesetztem Schwefel von 1:3 beobachtet (vgl. Abb. 4.2.5. und Abb. 4.2.10.).

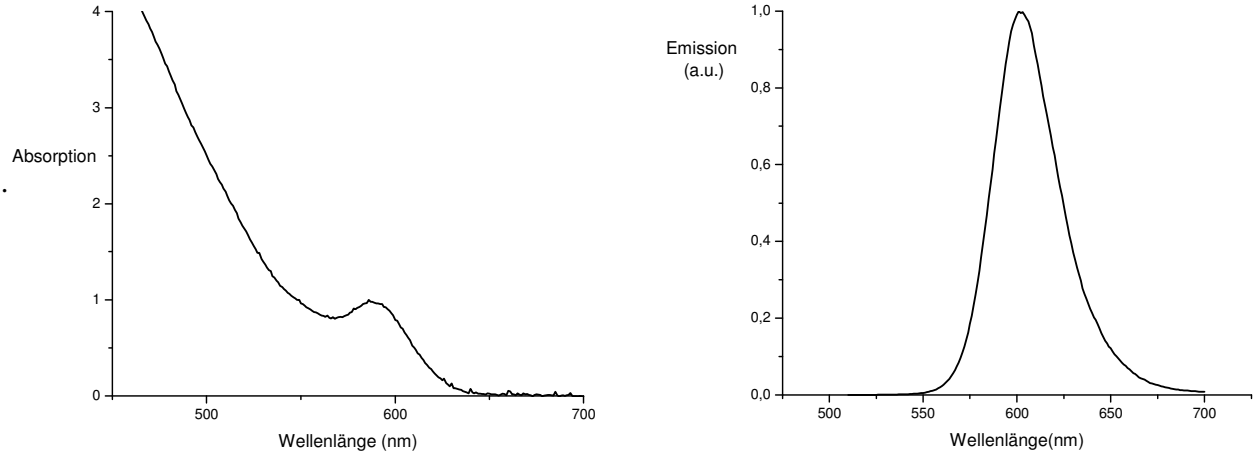

Abb. 4.2.9. Absorptions- und Emissionsspektren der Charge OCdZnSeS/3:3:1:3 (Tab. 2.3.1.)

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen das Auftreten von Nanodrähten (Abb. 4.2.10.a), b) und d)), welche runde Verbreiterungen besitzen und auf denen weitere, in der Durchsicht dreieckig wirkende Nanoteilchen anhaften. Neben diesen Nanodrähten liegen auch sphärische Nanoteilchen vor (Abb. 4.2.10.a)-d)).

Eine Elementaranalyse mittels EDX liefert das Ergebnis, dass die sphärischen Nanoteilchen nur aus Cadmium, Selen und Schwefel bestehen, während bei den Nanodrähten Cadmium, Zink, Selen und Schwefel nachgewiesen werden konnten (Tab. 4.2.2.; Abb. 4.2.11). Allerdings waren an die Nanodrähte auch sphärische Nanoteilchen angelagert, sodass nur eindeutig festgestellt werden kann, dass die Nanodrähte Zink enthalten.

Elementarzusammensetzung	
Sphärische Nanoteilchen	Cd: 44,0 %; Se: 32,6 %; S: 23,3 %
Nanodrähte	Cd, Zn, Se, S

Tabelle 4.2.2. Elementarzusammensetzung der Probe O ZnS12Se4 bestimmt mit EDX, die genaue Zusammensetzung der Nanodrähte konnte infolge einer Verunreinigung der Probe durch Siliziumdioxid nicht bestimmt werden

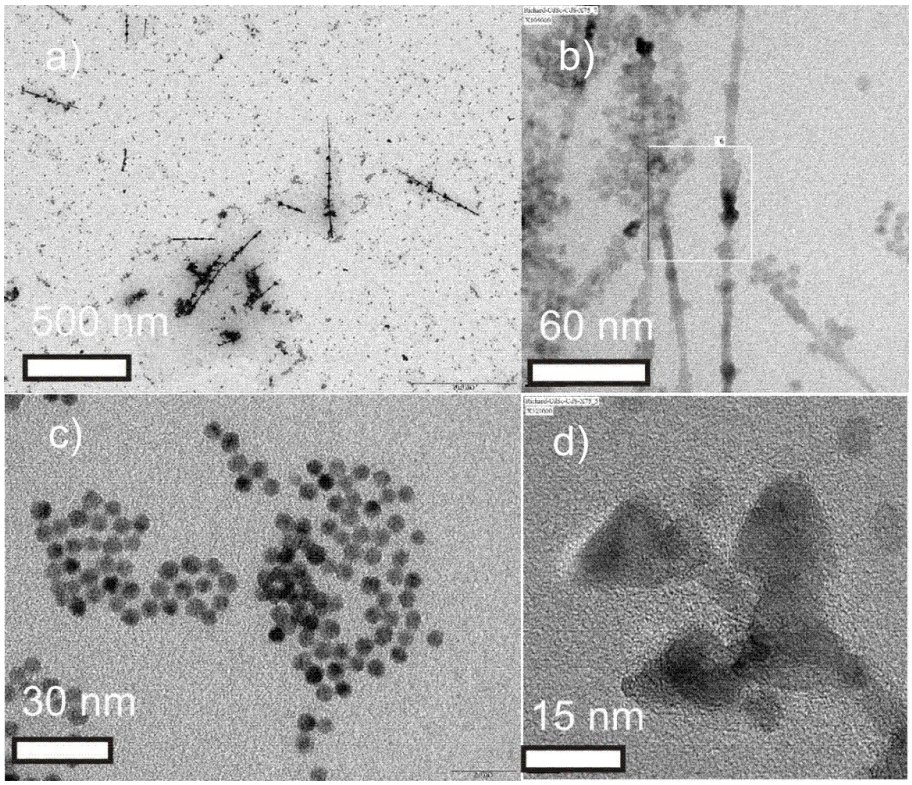

Abb. 4.2.10. Transmissionselektonenmikroskopische Aufnahmen der Charge O CdZnSeS/3:3:1:3

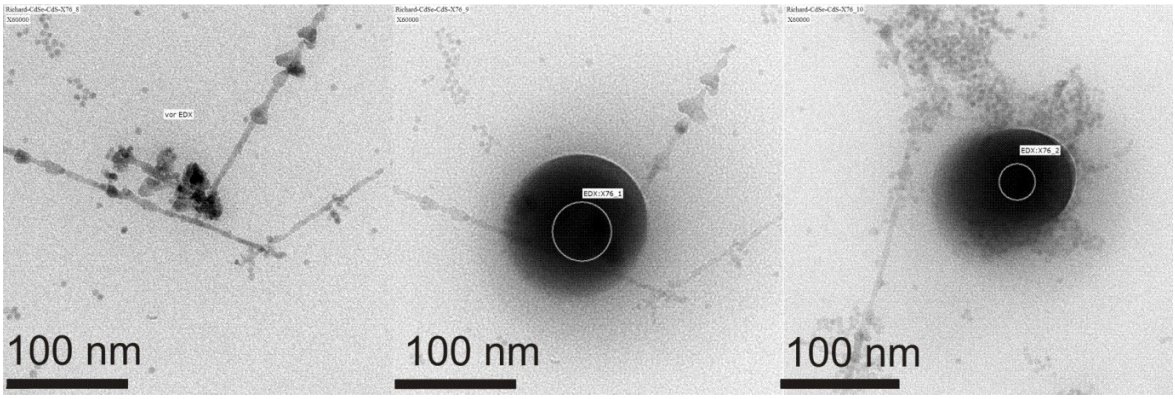

Abb. 4.2.11. Orte der Elementaranalyse bei EDX-Messungen; links: Nanodrähte vor EDX-Analyse; Mitte: Nanodrähte nach EDX-Analyse; rechts: sphärische Nanoteilchen nach Analyse

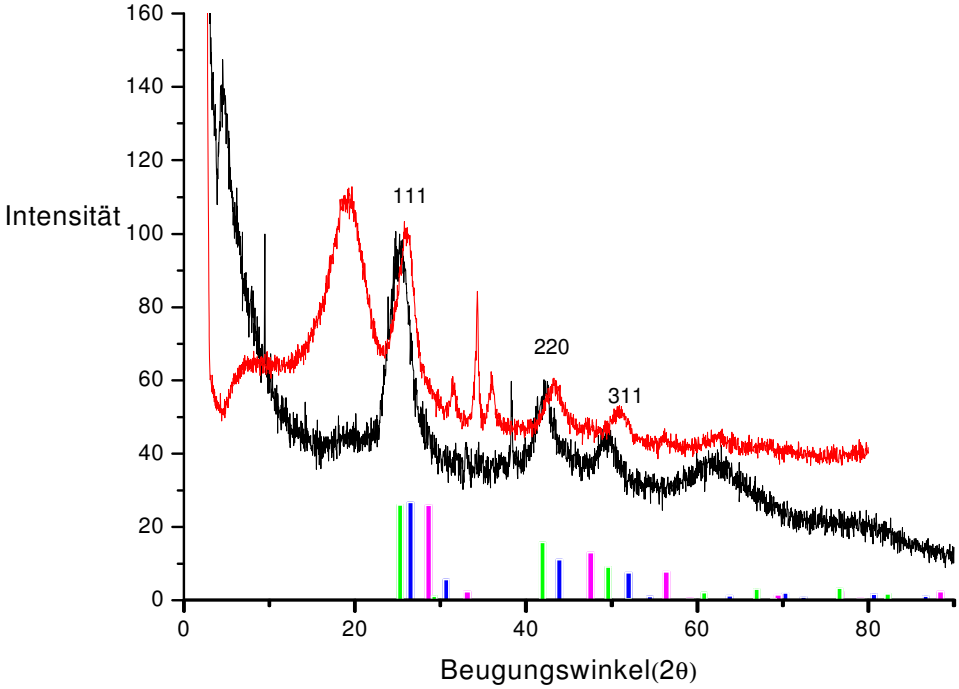

Abb.4.2.12. Röntgendiffraktogramme von sphärischen CdSe-Nanoteilchen (schwarz) und der Charge OCdZnSeS/3:3:1:3 (rot), Literaturangaben über die Lage der Reflexe bei Cu-K_α–Strahlung: grün: CdSe (kubisch); blau: CdS (kubisch); magenta: ZnS (kubisch)

Um weiteren Aufschluss über die Struktur und Zusammensetzung der Probe zu erlangen, wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm von der Probe OCdZnSeS/3:3:1.3 aufgenommen. Bis auf den unerwarteten Reflex bei ca. 19° und 3 scharfen Reflexen zwischen 30° und 40° weisen die Röntgenbeugungsuntersuchungen ein Ergebnis analog zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen von binären CdSe/CdS-Nanoteilchen mit einer Gradientenstruktur auf. Die Lage der überlagerten Reflexe ist ausgehend von CdSe Nanoteilchen stärker zu größeren Winkeln hin verschoben als bei den CdSe/CdS-Nanoteilchen (Charge OCdSeS/3:1:1 b) (Abb. 4.2.6./ 4.2.12.).

Dies ist in Übereinstimmung mit den EDX-Daten, da ein höherer Schwefelanteil bei sphärischen Nanoteilchen der Charge OCdZnSeS/3:3:1:3 als bei Nanoteilchen der Charge OCdSeS/3:1:1. b (Tab. 2.3.1.) gemessen wurde (das Maximum, das wegen dem Gitterparameter der 111-Netztebene beobachtet wird, ist von 24.9° (CdSe-Nanoteilchen; Lit.: 24.4°) nach ca. 25.6° (Charge OCdSeS/3:1:1. b) bzw. ca. 26.1° (OCdZnSeS/3:3:1:3) verschoben.).

Der zusätzlich auftretende breite Reflex bei 19°, welcher auch im Beugungsbild der Charge O OCdSeS/3:1:1 b andeutungsweise sichtbar wird, kann keinem Reflex der angegebenen

II-VI Festkörper zugeordnet werden und entspricht einer Periodizität von ca. 5.2 Å. Eine mögliche Erklärung über die 100-Netzebene (prinzipiell 5.4 nm) von kubischem Zinksulfid ist unwahrscheinlich. Dieser ist in einem kubisch flächenzentrierten Gitter verboten, wird also nicht beobachtet. Zwar wäre ein Auftreten des 100-Reflexes in einem Diffraktogramm von einem Mischkristall möglich, und er könnte durch das Auftreten einer Elongierung eines Nanoteilchens verstärkt werden, doch müsste dann auch der 200-Reflex bei $2\theta = 43°$ verstärkt werden, der aber nicht beobachtet wird. Außerdem sollte durch die Elongierung in dieser Richtung auch ein deutlich schmalerer Reflex beobachtet werden, da der Kristall senkrecht zur 100-Netzebene über mehrere 100 nm ausgedehnt ist. Da der beobachtete Reflex nicht einer Periodizität einer der möglichen Kristallstrukturen von einem Cadmium- oder Zinkchalkogenid (Chalkogenid = Selenid oder Sulfid) bzw. einer Mischstruktur zugeordnet werden kann, handelt es sich vermutlich um eine Verunreinigung.

Die 3 scharfen Reflexe zwischen 30° und 40° deuten auf eine Verunreinigung mit einem kristallinen Material hin, da bei nanokristallinen Materialien eine Verbreiterung der Reflexe auftritt.[76]

Eine Strukturuntersuchung einzelner Teile der Nanodrähte wurde anhand der Auswertung von HRTEM-Aufnahmen über Fast-Fouriertransformation durchgeführt. Dabei wurden die Abbildungen von Strukturelementen, welche deutlich sichtbare, periodisch auftretende Netzebenen aufwiesen, fouriertransformiert, und aus den Fouriertransformationen die Gitterabstände bestimmt.

Bei den sphärischen Nanoteilchen konnte eine Periodizität von 3.4 - 3.5 Å beobachtet werden. Diese stimmt relativ gut mit dem Gitterparameter der 111-Netzebene der Zinkblendestruktur von CdSe bzw. CdS überein.

Entlang der Längsrichtung der Nanodrähte wurde eine Periodizität von 2.7 Å beobachtet. Diese Periodizität entspricht dem Gitterparameter der 200-Netzebene der Zinkblendestruktur.

Zusätzlich wurden Periodizitäten bei einigen Fragmenten der Nanodrähte von 2.5 – 2.6 Å beobachtet, die keinem Gitterparameter von kubischen CdZnSeS-Verbindungen zugeordnet werden können.

Eine Synthese von ZnS-Nanostäbchen ist in der Literatur beschrieben: Bei einer Reaktion von Diethylzink und Schwefel in HDA konnten ZnS-Nanostrukturen hergestellt werden. Dabei wurden nach kurzer Reaktionsdauer (2 h bei 300 °C) sphärische Nanoteilchen und elongierte Nanoteilchen nach langen Reaktionszeiten (16 h bei 300 °C) beobachtet. Die Länge der

Nanoteilchen nahm mit zunehmender Reaktionsdauer zu, was auf eine Verknüpfung der runden Nanoteilchen zu Nanostäbchen zurückgeführt wurde. Die erhaltenen Strukturen wiesen eine Zinkblendestruktur (kubisch) auf, und die Wachstumsrichtung war in Richtung des 111-Netzebenenvektors.[77] Dies wäre in Übereinstimmung mit der Vermutung, dass die hier beobachteten Nanodrähte aus Zinksulfid in einer Zinkblendestruktur bestehen. Allerdings wurde das Wachstum der Nanodrähte hier in 200-Richtung beobachtet.
Der Mechanismus kann mit den vorhandenen Daten nicht endgültig geklärt werden.

4.3. Infiltrierung von PMMA/PDVB-Mikrosphären mit Halbleiter-nanoteilchen

Neben verschiedenen Verfahren, Nanoteilchen in Photonische Kristalle einzubringen, besteht die Möglichkeit, die Mikrosphären direkt mit den Nanoteilchen zu versehen. Dies ist möglich über Verfahren während der Herstellung der Mikrosphären[41, 44, 47, 78], über eine Layer-by-Layer Beschichtung von Mikrosphären [34]oder über eine Infiltrierung.[48, 52]

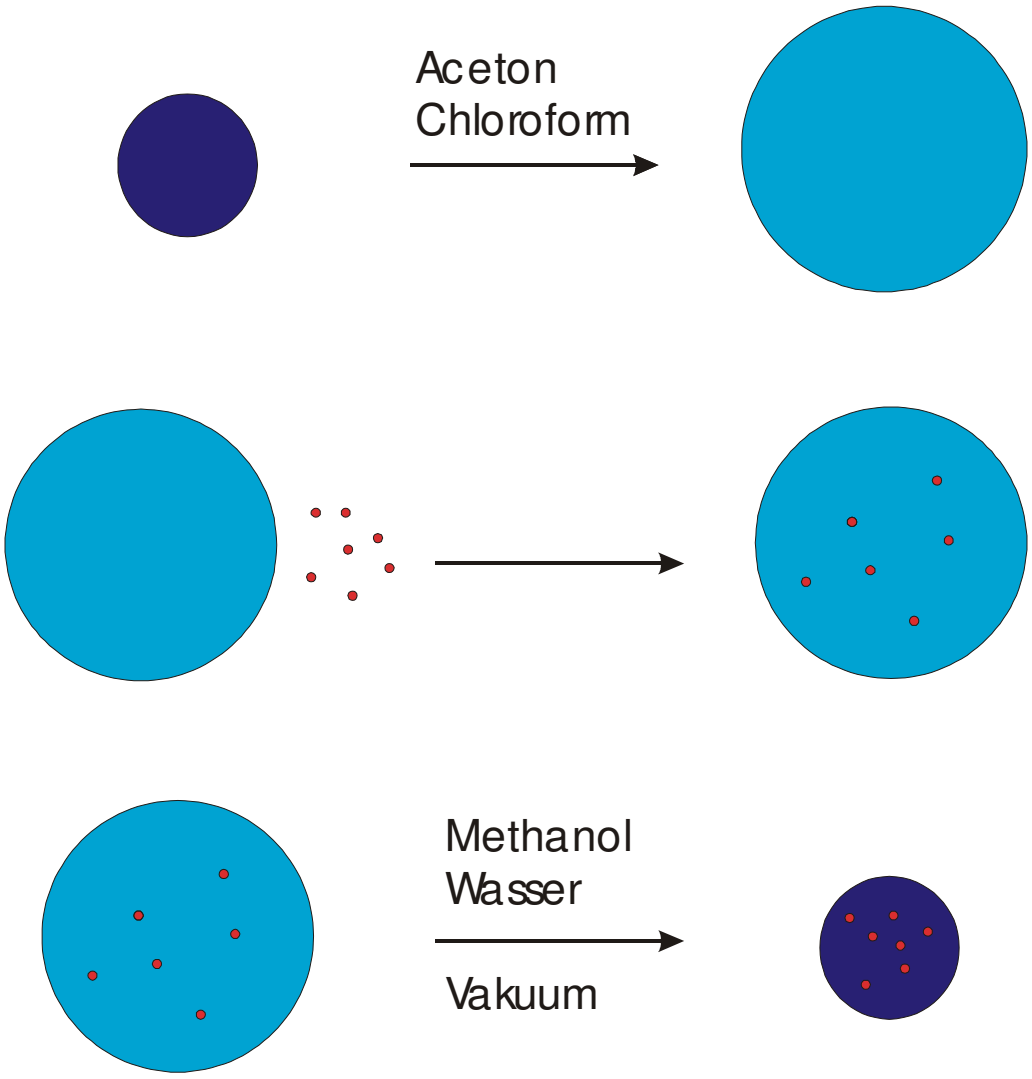

Abb. 4.3.1. Infiltrierung von PMMA/PDVB-Mikrosphären mit Halbleiternanoteilchen

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, PMMA/PDVB-Mikrosphären, welche in Wasser dispergiert sind, mit Halbleiternanoteilchen zu infiltrieren. Das Infiltrierungsverfahren kann in drei Schritte unterteilt werden (Abb. 4.3.1.):

Im ersten Schritt wird eine wässrige Suspension von PMMA/PDVB-Mikrosphären in einem organischen Lösungsmittelgemisch (Aceton/Chloroform) dispergiert. Dabei können die PMMA/PDVB-Mikrosphären das Lösungsmittel aufnehmen und quellen auf.

Anschließend wird eine Lösung von Nanoteilchen hinzugefügt, und die Nanoteilchen können die PMMA/PDVB-Mikrosphären infiltrieren.

Im letzten Schritt werden die organischen Lösungsmittel destillativ entfernt und damit die infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären dispergiert in Wasser enthalten. Um eine Phasenseparation während der Destillation zu vermeiden, wird vorher ein Gemisch aus Wasser/ Methanol hinzugefügt.

4.3.1. Lumineszenzerhalt bei Zugabe der Nanoteilchen zum Infiltrierungsgemisch und Infiltrierungsneigung

Es wurde beobachtet, dass es bei der Zugabe der Nanoteilchen zum Infiltrierungsgemisch zu einer Auslöschung bzw. Verminderung der Lumineszenz kommt. Daher wurde die Entwicklung der Lumineszenzintensität in Abhängigkeit zur Konzentration betrachtet, wenn verschiedene Nanoteilchenchargen zum Infiltrierungsgemisch hinzugefügt wurden.

Charge	Opt. Dichten am ersten elektronischen Übergang	Charge	Opt. Dichten am ersten elektronischen Übergang
TCdSe	3.52	TTCdSe/S F2	1.81
TTCdSe	2.63	OCdSe/3:2 a	2.22
TCdSe/S	3.13	OCdSeS/3:1:1a	4.50
TTCdSe/S F1	2.12	OCdZnSeS/3:3:1:3	0.86

Tab. 4.3.1. Für Infiltrierungsversuche verwendete Nanoteilchen gelöst in Chloroform (vgl. Tab. 2.2.1 und Tab. 2.3.1.)

Um den Lumineszenzerhalt zu untersuchen, wurden 50 µL der jeweiligen PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspension in 1.5 mL Aceton hinzugefügt und dispergiert. Anschließend wurden 1.5 mL Chloroform hinzugefügt.

Zu diesem Gemisch wurden jeweils Nanoteilchen der verschiedenen Chargen, gelöst in Chloroform, schrittweise in kleinen Portionen hinzugefügt (Abb.4.3.2.).

In Abb. 4.3.2. ist der Verlauf der Lumineszenzintensität am Emissionsmaximum in Abhängigkeit von optischen Dichte der Nanoteilchen in den Infiltrierungsgemischen aufgetragen. Die Messungen wurden wegen des stark streuenden Mediums in einer 60°-Geometrie aufgenommen.

Betrachtet man den Verlauf der Lumineszenzintensität der Halbleiternanoteilchen in Abhängigkeit zu ihrer optischen Dichte, so stellt man fest, dass die Lumineszenzintensität mit zunehmender optischer Dichte immer steiler anstiegt, bis bei hohen optischen Dichten ein relativ linearer Verlauf beobachtet wird.

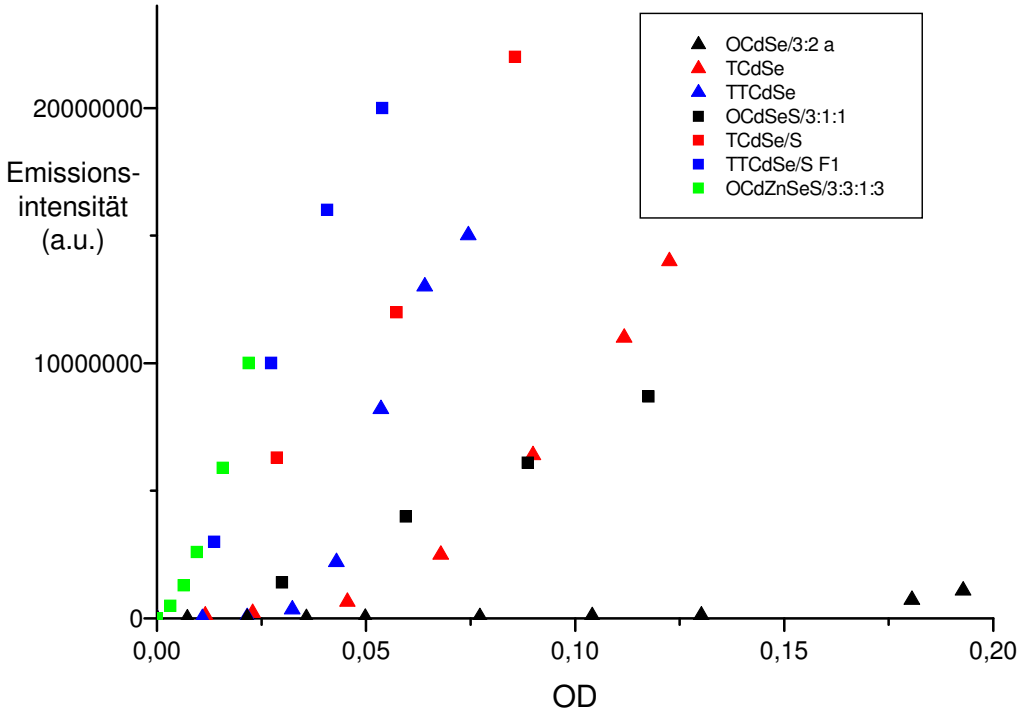

Abb. 4.3.2. Lumineszenzintensität der Nanoteilchen in den Infiltrierungsgemischen am Emissionsmaximum in Abhängigkeit von der optischen Dichte (berechnet anhand der Zugabemenge der Nanoteilchenlösungen/ eingesetzte Volumina der Lösungsmittel die zur Herstellung des Infiltrierungsgemisches verwendet wurden) im Infiltrierungsgemisch mit PMMA/PDVB-Mikrosphären der Probe P 2.1.f) (Tab. 2.1.1., Tab. 2.2.1., Tab. 2.3.1., und Tab. 4.3.1.)

Der lineare Verlauf setzt bei den Proben von CdSe-Nanoteilchen bereits bei den geringsten optischen Dichten ein, welche in TOPO unter TDPA-reichen Bedingungen hergestellt wurden, und ist im Diagramm bei den in ODE hergestellten Nanoteilchen noch nicht zu erkennen.
CdSe-Nanoteilchen die in TOP/TOPO/HDA hergestellt wurden weisen in dem genannten Gemisch bei geringeren Konzentrationen noch Lumineszenz auf als Nanoteilchen, welche in ODE hergestellt wurden. Das frühere Einsetzten eines Lumineszenzerhalts bei unter TDPA-reichen Bedingungen hergestellten Nanoteilchen zeigt, dass das Einführen eines stärkeren Liganden für den Lumineszenzerhalt günstig ist.[79]
Bei CdSe/CdS-Nanoteilchen setzt der nahezu lineare Anstieg bei deutlich geringeren optischen Dichten ein als bei den CdSe-Nanoteilchen. Dies zeigt, dass das Einführen einer CdS-Schale um den Kern günstig für einen größeren Lumineszenzerhalt ist.
Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Auslöschung der Lumineszenz bei Zugabe der Nanoteilchen zum Infiltrierungsgemisch durch eine Absättigung der Oberfläche mit stärkeren Liganden und durch CdSe/CdS-Kern-Schalestrukturen vermindert werden kann.
Anzumerken ist hier, dass die Quantenausbeuten der einzelnen Nanoteilchenlösungen zwischen 5 % und 20 % lagen.

Charge	Opt. Dichten am ersten elektronischen Übergang (im Infiltrierungsgemisch)	Charge	Opt. Dichten am ersten elektronischen Übergang (im Infiltrierungsgemisch)
TCdSe	0.123	OCdSe/3:2 a	0.193
TTCdSe	0.074	OCdSeS/3:1:1a	0.118
TCdSe/S	0.086	OCdZnSeS/3:3:1:3	0.022
TTCdSe/S F1	0.053		

Tab. 4.3.2. Optische Dichten im jeweiligen Infiltrierungsgemisch (berechnet anhand der Zugabemenge der Nanoteilchenlösungen/ eingesetzte Volumina der Lösungsmittel zur Herstellung des Infiltrierungsgemisches) im Infiltrierungsgemisch mit PMMA/PDVB-Mikrosphären der Probe P 2.1.f) (Tab. 2.1.1., Tab. 2.2.1., Tab. 2.3.1., und Tab 4.3.1.)

Um die Tendenz zur Infiltrierung der verschieden Nanoteilchen in PMMA/PDVB-Mikrosphären zu untersuchen, wurden je ca. 1.5 mL der einzelnen Infiltrierungsgemische, welche mit Nanoteilchen versetzt waren (optische Dichte der Infiltrierungsgemische s. Tab. 4.3.2.),

zentrifugiert. Der Zentrifugenrückstand wurde anschließend unter einer UV-Lampe (Anregungswellenlänge 366 nm) betrachtet.

Anschließend wurden je 750 µL der Infiltrierungsgemische mit 750 µL eines Methanol-Wassergemisches (Methanolanteil ca. 70 wt%) versetzt und ebenfalls zentrifugiert.

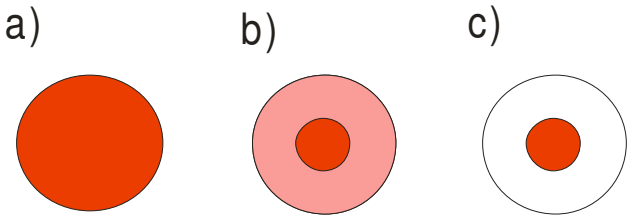

Abb. 4.3.3. Mögliche Erscheinungsbilder der Zentrifugationsrückstände: a) gleichmäßig farbiger bzw. unter UV-Anregung lumineszierender Zentrifugenrückstand, b) farbiger bzw. unter UV-Anregung lumineszierender Zentrifugenrückstand mit farbiger bzw. lumineszierender Fällung, c) farbloses bzw. nicht lumineszierendes Polymer mit farbiger bzw. lumineszierender Fällung

Durch das beschriebene Verfahren lässt sich die Infiltrierung in zwei Teilabschnitte unterteilen:

1. Zugabe der Nanoteilchen zum Infiltrierungsgemisch und Infiltrierung
2. Erhöhung der Polarität für den Wassertransfer

Zentrifugenrückstand und Zentrifugat geben dabei Aufschluss über die Löslichkeit der Nanoteilchen im Infiltrierungsgemisch und die Infiltrierungsneigung der Nanoteilchen.

Bei Infiltrierungsvorversuchen von PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Anteil an Kreuzvernetzer von 1 wt% wurden folgende Beobachtungen gemacht: In ODE hergestellte Nanoteilchen (Tab. 2.3.1.) zeigten eine hohe Löslichkeit im Infiltrierungsgemisch. So wiesen Zentrifugat und Zentrifugenrückstand beim Infiltrierungsgemisch bei jeder Probe Lumineszenz auf. Eine Fällung von Nanoteilchen wurde selten beobachtet (Abb. 4.3.3.a).

Nach Erhöhung der Polarität (Methanol-Wasserzugabe) beobachtete man im Zentrifugat des Infiltrierungsgemisches keine Lumineszenz mehr und eine geringfügige Fällung. Die Färbung des Zentrifugenrückstands war analog Abb. 4.3.3.b). Beim Einsatz von CdSe-Nanoteilchen wurde keine Lumineszenz im Zentrifugenrückstand beobachtet. Bei den entsprechenden Versuchen mit CdSe/CdS-Nanoteilchen wurde Lumineszenz der Nanoteilchen sowohl im Niederschlag als auch im Polymer beobachtet.

Bei in TOP/TOPO/HDA hergestellten Nanoteilchen (Tab. 2.2.1.) wurde im Zentrifugenrückstand nahezu immer Fällung beobachtet. Das Zentrifugat war in jedem Fall farblos und wies keine Lumineszenz auf.

Bei Versuchen mit CdSe-Nanoteilchen konnte nur im Fall von unter TDPA-reichen Bedingungen hergestellten Nanoteilchen (Charge TTCdSe) noch eine geringe Lumineszenz im Zentrifugenrückstand beobachtet werden. Bei CdSe/CdS Kern-Schalenanoteilchen wurde nach der Methanol/Wasser-Zugabe immer Lumineszenz im Zentrifugenrückstand beobachtet.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei CdSe/CdS Kernschale- und CdSe/CdS-Gradientennanoteilchen die Auslöschung der Lumineszenz bei Zugabe in das Infiltrierungsgemisch deutlich geringer ist als bei einfachen CdSe-Nanoteilchen.

In ODE hergestellte Nanoteilchen neigen im Infiltrierungsgemisch in Gegenwart von mit 1 wt% PDVB kreuvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären bei einer Erhöhung der Polarität weniger zur Fällung als in TOP/TOPO/HDA hergestellte Nanoteilchen.

Bei mit 2 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären (Probe P 2.1.e)) wurden analoge Infiltrierungsvorversuche durchgeführt. Dafür wurden in 375 µL Aceton 25 µL der PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspension P 2.1.e) dispergiert und dann 375 µL Chloroform hinzugefügt. Anschließend wurden jeweils die Nanoteilchen, gelöst in Chloroform, hinzugefügt (TTCdSe/S F1: 20 µL ; OCdZnSeS/3:3:1:3: 10 µL; Tab. 2.2.1., Tab. 2.3.1. und Tab. 4.3.1.). Die Infiltrierungslösungen wurden geteilt und zu der einen wurden 375 µL eines Methanol-Wasser-Gemisches (Methanolanteil ca. 70 wt%) hinzugefügt, und die beiden Gemische zentrifugiert.

Bei in TOP/TOPO/HDA unter TDPA-reichen Bedingungen hergestellten Nanoteilchen (Probe TTCdSe/S F1) wurde bei beiden Experimenten deutliche Lumineszenz im Zentrifugationsrückstand bei relativ geringer Fällung beobachtet.

Bei in ODE hergestellten CdSeCdS-Nanoteilchen (Probe OCdZnSeS/3:3:1:3) wurde vor und nach Methanol/Wasser-Zugabe nur schwache Lumineszenz im Zentrifugenrückstand und sehr starke Fällung beobachtet.

Weitere Experimente mit in ODE hergestellten Nanoteilchen bestätigten dieses Ergebnis: Bei Infiltrierungsvorversuchen mit stark kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären trat bei in ODE hergestellten Nanoteilchen nach Methanol/Wasserzugabe starke Fällung bei geringer bzw. nicht vorhandener Lumineszenz auf.

Eine mögliche Deutung ist, dass in ODE hergestellte Nanoteilchen eine deutlich geringere Infiltrierungsneigung besitzen als in TOP/TOPO/HDA hergestellte Nanoteilchen. Ist die beobachtete gute Löslichkeit der in ODE hergestellten Nanoteilchen im Infiltrierungsgemisch nicht das Ergebnis von einer höheren Löslichkeit sondern einer kinetischen Hemmung der

Fällung, so wären die beobachteten Lösungen von Nanoteilchen im Infiltrierungsgemisch übersättigte Lösungen. Können die Nanoteilchen nun die stärker kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären nicht infiltrieren, so wäre die Konzentration der Nanoteilchen in Lösung deutlich höher als im Fall von gering kreuzvernetzten Sphären. Die daraus resultierende höhere Konzentration der Nanoteilchen könnte dann zur Bildung der notwendigen Fällungskeime führen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich in TOP/TOPO/TDPA hergestellte CdSe/CdS-Nanoteilchen zur Infiltrierung von mit 2 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären besser eigenen, als die in ODE-hergestellten CdSeCdS-Nanoteilchen.

4.3.2. Infiltrierung von kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit in TOP/TOPO/HDA hergestellten Nanoteilchen

In TOP/TOPO/HDA hergestellte Nanoteilchen eignen sich zur Infiltrierung von mit 1 wt% und mit 2 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären (Kapitel 4.3.1.). Wegen der beobachteten stärkeren Tendenz zur Fällung der in TOP/TOPO/HDA hergestellten Nanoteilchen im Vergleich zu den in ODE hergestellten Nanoteilchen, die bei Infiltrierungsvorversuchen von mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären beobachtet wurde, wurden die in TOP/TOPO/HDA hergestellten Nanoteilchen in einem relativ unpolaren Infiltrierungsgemisch eingesetzt.

4.3.2.1. Infiltrierung von mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration

Um den Einfluss der Wasserkonzentration auf das Infiltrierungsergebnis zu untersuchen, wurden Infiltrierungsexperimente mit steigendem Wasseranteil durchgeführt. Dazu wurde unter nahezu identischen Bedingungen die Wasserkonzentration schrittweise erhöht.

Ca. 0.25 g der PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspension P 2.1.f) (Tab. 2.1.1.) wurden in 10 mL Aceton dispergiert. Dazu wurden 10 mL Chloroform, eine bestimmte Menge an Wasser und eine bestimmte Menge Nanoteilchen der Charge TTCdSe/S F1 (Tab. 4.3.1.) gelöst in Chloroform hinzugefügt. Die Mischung wurde anschließend 8 Stunden gerührt. Um einen Einfluss durch die Luftfeuchtigkeit zu vermindern, wurden die Experimente in einem geschlossenen Kolben durchgeführt (Tab. 4.3.3.).

Die Probe I 4.3.2.a) wurde verworfen, da das Polymer agglomerierte. Die Aufarbeitung der Rohprodukte der anderen Versuche geschah nach Kapitel 2.4.. Die erhaltenen Suspensionen waren leicht rötlich und wiesen Lumineszenz auf.

Versuchs Nr.	Nanoteilchen/ gelöst in ml Chloroform	Zusätzliche Wassermenge	Eingesetzte Masse der Mikrosphärensuspension P 2.1.f)	Bemerkung
I 4.3.2.a)	TTCdSe/S F1/ 0.24 mL	0 µL	0.256 g	Agglomeration der Polymermikrosphären
I 4.3.2.b)	TTCdSe/S F1/ 1.2 mL	50 µL	0.258 g	Aufarbeitung
I 4.3.2.c)	TTCdSe/S F1/ 1.2 mL	100 µL	0.255 g	Aufarbeitung

Tab. 4.3.3 Infiltrierungsversuche mit unterschiedlicher Wasserkonzentration

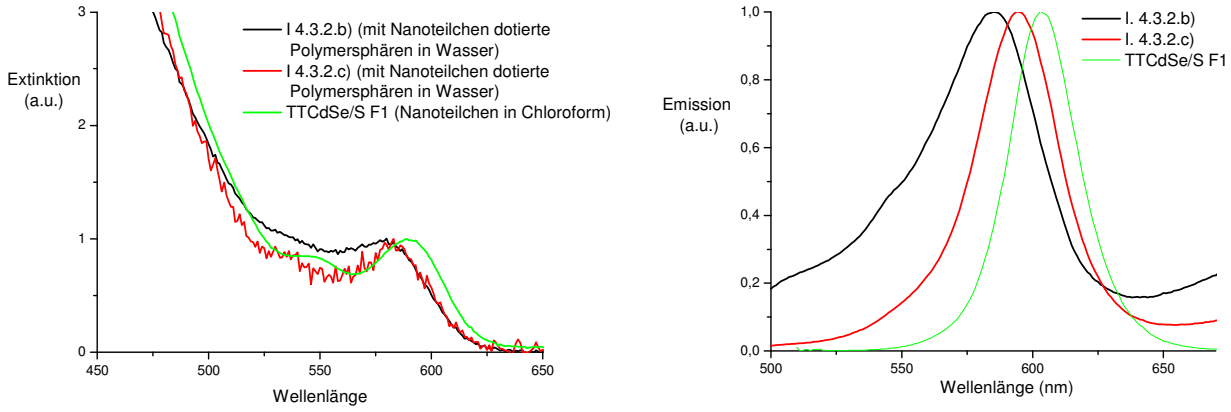

Abb.4.3.4. Links: Absorptionsspektren der Lösungen der zur Infiltrierung verwendeten Nanoteilchen in Chloroform (TTCdSe/S F1; Tab. 2.1.1. und Tab. 4.3.1.) und der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären; rechts: Emissionsspektren der Nanoteilchen in Chloroform und der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären

In Abb. 4.3.4. werden die Absorptions- und die Emissionsspektren der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären gezeigt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Absorptions- und Emissionsspektren der zur Infiltrierung verwendeten Nanoteilchen in Chloroform abgebildet. Es fällt auf, dass bei den infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspensionen der erste elektronische Übergang in der Absorption und das Emissionsmaximum im Vergleich zu den Nanoteilchen in Chloroform zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben sind.

Die Nanoteilchen einer Nanoteilchencharge sind zu einem gewissen Grad polydispers. Da größere Teilchen stärker zur Fällung neigen als kleinere, ist anzunehmen, dass bei einer auftretenden Fällung der Nanoteilchen überwiegend größere Nanoteilchen aus der Lösung entfernt werden. Damit würde die Absorptions- und Emissionswellenlänge zu einer größeren Energie hin verschoben.[80]

Zusätzlich ist zu beachten, dass Halbleitermaterial von der Oberfläche der Nanoteilchen gelöst werden kann.

Es ist festzustellen, dass eine geringe Steigerung der Wassermenge die Agglomeration der PMMA/PDVB-Mikrosphären deutlich vermindert, da schon mit einer Zugabe geringer Wassermengen eine mit dem Auge identifizierbare Agglomerisation vermieden werden kann (Tab. 4.3.3.).

Anschließend wurden mit einem Konfokalmikroskop Bilder in Aufsicht und Fluoreszenzaufnahmen aufgenommen, um festzustellen, in wie weit die PMMA/PDVB-Mikrosphären gleichmäßig mit lumineszierenden Nanoteilchen infiltriert sind. Die Anregungswellenlänge betrug 488 nm.

Der Vergleich der Fluoreszenzbilder mit den Bildern in Aufsicht (Abb. 4.3.5) weist deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben auf. In den Aufnahmen in Aufsicht beobachtet man runde Strukturen. Bei den runden Strukturen handelt es sich um Beugungsbilder, welche von den Polymerpartikeln erzeugt werden, die nicht genauer aufgelöst werden konnten. Bei Probe I 4.3.2.b) kann die Lumineszenz nur an einem Ort lokalisiert werden, an welchem bei Betrachtung in Aufsicht eine größere Struktur beobachtet wird. Daher ist bei dieser Probe anzunehmen, dass die PMMA/PDVB-Mikrosphären nicht mit lumineszierenden Nanoteilchen infiltriert werden konnten, sondern sich entweder keine Nanoteilchen in den Sphären befinden oder Nanoteilchen in die Sphären infiltriert wurden, die keine Lumineszenz aufweisen.

Bei der Probe I 4.3.2.c) kann anhand der Bilder die Lumineszenz einigen runden Strukturen (in Aufsicht) zugeordnet werden. Allerdings wird beim Großteil der Polymerstrukturen keine

Lumineszenz beobachtet. Aus diesem Vergleich kann gefolgert werden, dass die PMMA/PDVB-Mikrosphären eher ungleichmäßig mit lumineszierenden Nanoteilchen infiltriert sind.

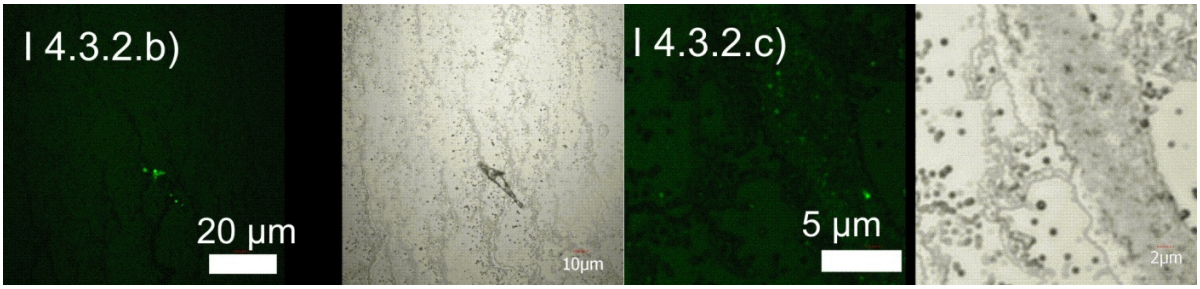

Abb. 4.3.5. Konfokalmikroskopische Aufnahmen der Proben I 4.3.2.b) und I 4.3.2.c); links: Fluoreszenz, rechts: Aufsicht

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Wasseranteil in der Infiltrierungsmischung einen deutlichen Einfluss auf das Infiltrierungsergebnis hat. So kann bei mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären sowohl die Agglomeration der Polymerteilchen vermieden, als auch ein gleichmäßigeres Infiltrierungsergebnis in Bezug auf die Lumineszenz der PMMA/PDVB-Mikrosphären erreicht werden, indem man den Wasseranteil ändert.

4.3.2.2. Infiltrierung von mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit unterschiedlich aufgearbeiteten Nanoteilchen der gleichen Synthese

Um zu untersuchen, wie empfindlich die Ergebnisse der Infiltrierungsexperimente gegenüber einer Änderung der Herstellung der Halbleiternanoteilchen sind, wurde ein Infiltrierungsexperiment mit 2 verschiedenen Fraktionen der Aufarbeitung der Nanoteilchencharge TTCdSe/S (Tab. 2.2.1. und Tab. 4.3.1.) durchgeführt: Dazu wurden ca. 0.25 g der PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspension P 2.1.f) (Tab. 2.1.1.) in 10 mL Aceton dispergiert. 10 mL Chloroform, 50 µl Wasser und jeweils Nanoteilchen einer Fraktion der Synthese TTCdSe/S (Tab. 4.3.1.) gelöst in Chloroform hinzugefügt. Anschließend wurde die Mischung 8 Stunden gerührt. Um einen Einfluss durch die Luftfeuchtigkeit zu vermindern, wurden die Experimente in einem geschlossenen Kolben durchgeführt (Tab. 4.3.4.).

Versuchs Nr.	Nanoteilchencharge/ Zugabemenge	Eingesetzte Masse der Mikrosphärensuspension
I 4.3.2.b)	TTCdSe/S F1/ 1.2 mL	0.258 g
I 4.3.2.d)	TTCdSe/S F2/ 1.2 mL	0.264 g

Tab. 4.3.4. Infiltrierungsversuche mit unterschiedlich aufgearbeiteten Nanoteilchen (vgl. Tab. 4.3.1.)

Die Aufarbeitung der Suspensionen aus infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären wurde wie in Kapitel 2.4. beschrieben durchgeführt. Die erhaltenen Suspensionen waren leicht rötlich und wiesen Lumineszenz auf.

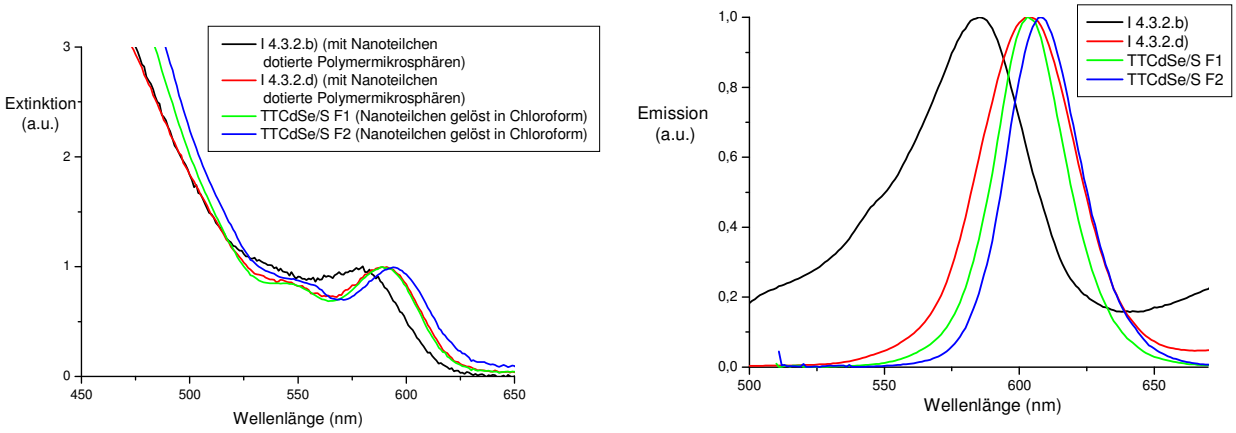

Abb. 4.3.6. Links: Absorptionsspektren von Nanoteilchen in Chloroform bzw. in PMMA/PDVB-Mikrosphären-suspensionen; rechts: Emissionsspektren von Nanoteilchen in Chloroform bzw. Nanoteilchen in PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspensionen

Obwohl die Reaktionsbedingungen nahezu identisch waren, sind in den Absorptions- und Emissionsspektren deutliche Unterschiede zu beobachten (Abb. 4.3.6.). Vergleicht man die Absorptions- und Emissionsspektren von den Suspensionen aus mit Nanoteilchen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit denen der zur Infiltrierung eingesetzten Nanoteilchen in Chloroform, so stellt man fest, dass das die Emissions- und Absorptionsmaxima der Suspensionen aus infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben sind. Die Verschiebung bei I 4.3.2.b) ist dabei stärker ausgeprägt als bei Probe I 4.3.2.d). Die Emissionsintensität von I 4.2.3.b) ist deutlich geringer als die von I 4.3.2.d),

was allerdings nicht quantifiziert werden kann, da Spektren von stark streuenden Medien aufgenommen wurden (die Intensitäten sind auf 1 normiert, im Emissionsspektrum von I 4.2.3.b) wird ein deutlich geringerer Untergrund beobachtet).

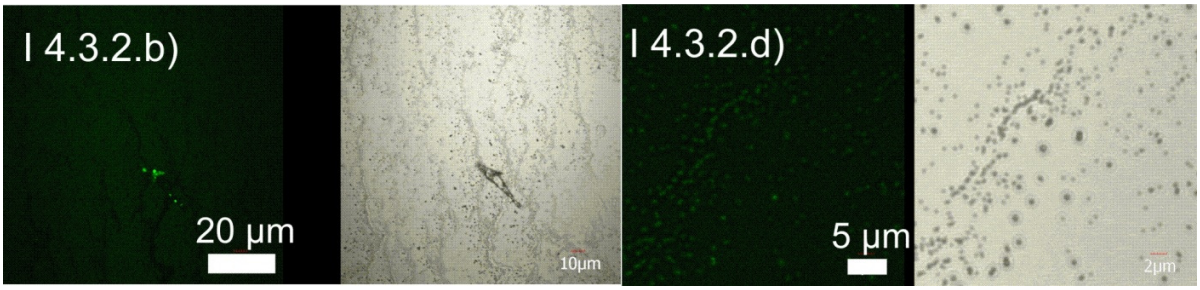

Abb. 4.3.7. Konfokalmikroskopische Aufnahmen der Proben I 4.3.2.b) und I 4.3.2.d); links: Fluoreszenz; rechts: Aufsicht

Die konfokalmikroskopischen Aufnahmen der verschiedenen Proben weisen ebenfalls deutliche Unterschiede auf. So kann man bei Probe I 4.3.2.b) nur lokal intensive Lumineszenz beobachten, welche nicht den einzelnen kleineren Polymerpartikeln zugeordnet werden kann, sondern an einem größeren Fragment lokalisiert ist (Abb. 4.3.7.). Bei Probe I 4.3.2.d) beobachtet man, dass die Lumineszenz von allen Polymerpartikeln austritt und damit homogen verteilt ist.

Der Vergleich der Proben, bei denen unterschiedlich aufgearbeitete Fraktionen einer Nanoteilchencharge (Kapitel 2.2.2., Tab. 2.2.1.) bei sonst nahezu identischen Reaktionsbedingungen verwendet wurden, zeigt deutliche Unterschiede. Die eine Probe zeigt gleichmäßige und starke Lumineszenz im Gegensatz zu lokalisierter und schwächerer Lumineszenz bei der anderen.

Das deutlich unterschiedliche Infiltrierungsergebnis kann auf eine Änderung der Oberflächeneigenschaften zurückgeführt werden, da von einer Verminderung der Menge an Ligandmolekülen auf der Oberfläche der Nanoteilchen auszugehen ist, wenn die Probe wiederholt gefällt bzw. gelöst wird.[81] Bei der Aufarbeitung wurden die Nanoteilchen mehrfach in Chloroform umkristallisiert, wobei jeweils ein Teil der Nanoteilchen in der Lösung zurückblieb. Die einzelnen Nanoteilchenchargen wurden aus diesen Lösungen gewonnen. Spätere Fraktionen wurden also häufiger gelöst als frühere (Kapitel 2.2.2.).

Die Ergebnisse der Infiltrierungsversuche mit unterschiedlichen Nanoteilchenfraktionen deuten darauf hin, dass eine geringe Änderung der Oberflächeneigenschaften der Nanoteilchen zu einer deutlichen Änderung des Infiltrierungsergebnisses führt (Abb. 4.3.7.)

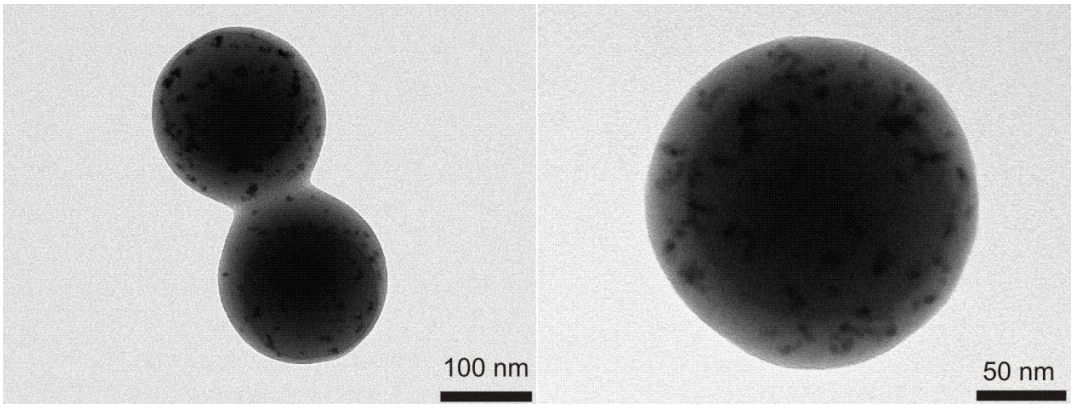

Abb.4.3.8. TEM-Aufnahmen von Probe I 4.3.2.d)

Es wurden zusätzlich noch TEM-Aufnahmen von PMMA/PDVB-Mikrosphären der Probe I 4.3.2.d) gemacht. Diese zeigen, dass alle PMMA/PDVB-Mikrosphären stark mit Nanoteilchen infiltriert sind, was in Übereinstimmung mit den konfokalmikroskopischen Aufnahmen ist (Abb. 4.3.7. und Abb. 4.3.8.).

4.3.2.3. Infiltrierung von mit 2 wt% kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit steigendem Wasseranteil

Um den Wassereinfluss bei mit 2wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären auf das Infiltrierungsergebnis zu untersuchen, wurden analog zu Kapitel 4.3.2.1. Infiltrierungsexperimente mit steigender Polarität des Lösungsmittelgemisches durchgeführt.
Dazu wurden 0.25 mL der PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspension P 2.1.e) (Tab. 2.1.1.) in 10 mL Aceton dispergiert, 10 mL Chloroform, eine bestimmte Menge an Wasser und 1.2 mL der Nanoteilchen TTCdSe/S F2 (Tab. 2.2.1. und Tab. 4.3.1.) gelöst in Chloroform hinzugefügt, und die Mischung 12 Stunden gerührt. Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit zu vermindern, wurden die Experimente in einem geschlossenen Kolben durchgeführt (Tab. 4.3.5.).
Beim Vergleich der Absorptionsspektren wurde beobachtet, dass das erste Absorptionsmaximum der in PMMA/PDVB-Mikrosphären infiltrierten Nanoteilchen verglichen mit den Nanoteilchen gelöst in Chloroform zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist (Abb. 4.3.9.).

Versuchs Nr.	Wasserzugabe
I 4.3.2.e)	+ 0 µL
I 4.3.2.f)	+ 50 µL

Tab. 4.3.5. Infiltrierungsexperimente mit 2 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären

Die Wellenlängen, bei denen die ersten elektronischen Übergänge in den Absorptionsspektren der beiden Suspensionen aus mit Nanoteilchen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären beobachtet werden, sind nahezu gleich.

Die Emissionsmaxima der Nanoteilchen, welche in PMMA/PDVB-Mikrosphären infiltriert wurden, sind, verglichen mit den Nanoteilchen in Chloroform, zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Allerdings ist eine signifikante Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen nur bei Probe I 4.3.2.f) zu beobachten. Dies deutet deutlich auf einen Förster Energietransfer (FRET) bei Probe 4.3.2.e) hin:

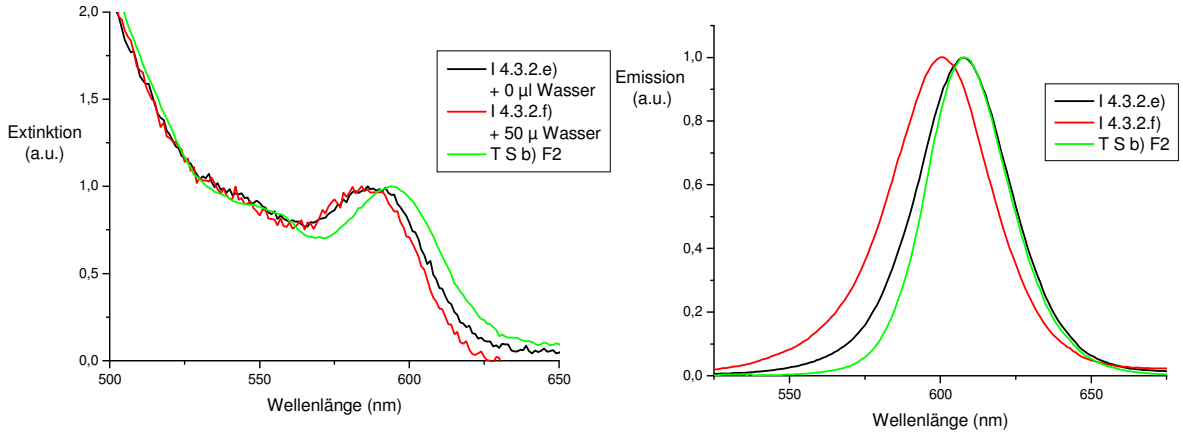

Abb.4.3.9. Absorptionsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) von Nanoteilchen in Chloroform bzw. in PMMA/PDVB-Mikrosphären in Wasser

Bei einem geringen Abstand zwischen Halbleiternanoteilchen kann es zum „Förster Energietransfer“ (FRET) kommen. Dieser Effekt tritt infolge der Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment eines Exzitons eines Donornanoteilchens mit dem Übergangsdipolmoment eines Akzeptornanoteilchens auf. Dies führt wegen der Polydispersität der Nanoteilchen zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums hin zu größeren Wellenlängen.[82-85]

Bei Probe I 4.3.2.f) ist es wegen der Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen nicht möglich zu klären, ob FRET auftritt. Dies wird in Kapitel 4.3.5. genauer untersucht.

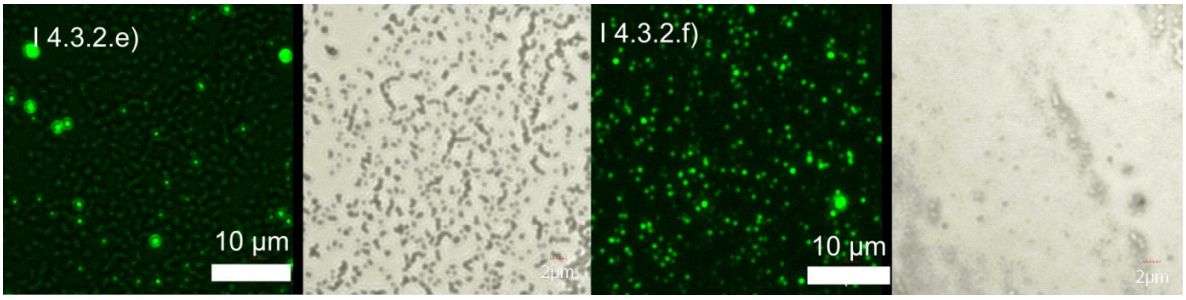

Abb. 4.3.10. Konfokalmikroskopische Aufnahmen der Proben I 4.3.2.e) und I 4.3.2.f); links: Fluoreszenz; rechts: Aufsicht

Die konfokalmikroskopischen Aufnahmen der Proben I 4.3.2.e) und 4.3.2.f) weisen jeweils Orte heller Lumineszenz auf. Diese sind an Polymerpartikeln lokalisiert. Bei Probe 4.3.2.e) kann jeder Polymerstruktur Lumineszenz zugeordnet werden (Abb. 4.3.10).

TEM-Aufnahmen von Probe I 4.3.2.f) bestätigen die Beobachtungen aus den konfokalmikroskopischen Aufnahmen. Alle PMMA/PDVB-Mikrosphären sind mit Halbleiternanoteilchen infiltriert. Allerdings beobachtet man in einigen PMMA/PDVB-Mikrosphären bzw. Agglomeraten von PMMA/PDVB-Mikrosphären größere Agglomerate von Nanoteilchen (Abb. 4.3.11.). Diese können die Ursache für das Auftreten von Orten mit starker Lumineszenz sein (vgl. Kapitel 4.3.5.).

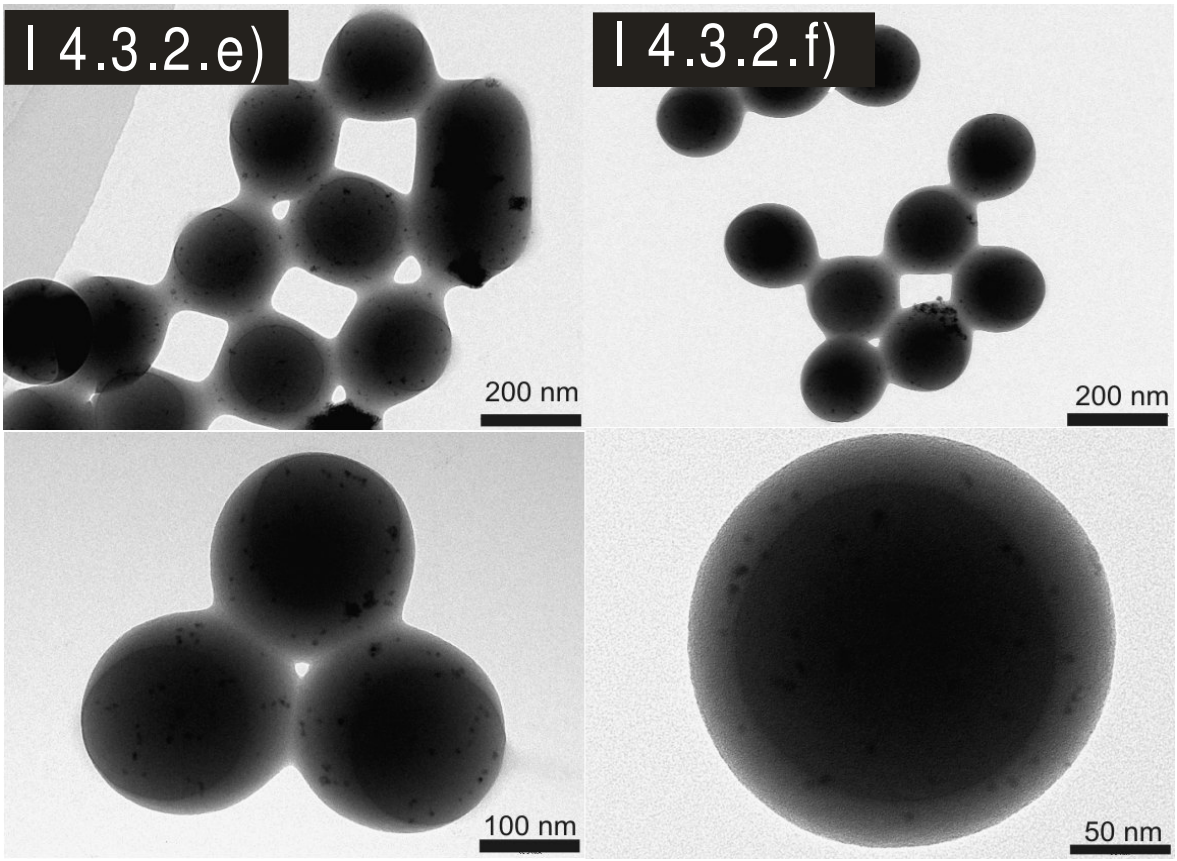

Abb. 4.3.11. TEM-Aufnahmen der Proben I 4.3.2.e) und I 4.3.2.f)

4.3.2.4. Infiltrierung von mit 2 % PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit variierender Art der Nanoteilchenzugabe

Bei der Infiltrierung von stärker kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären (Charge P 2.1.e)) sollte der Einfluss der Art der Nanoteilchenzugabe untersucht werden. Dabei wurden jeweils ca. 0.25 mL der PMMA/PDVB-Mikrosphären in 10 mL Aceton dispergiert und dann eine bestimmte Menge Chloroform hinzugefügt (Tab. 4.3.1.). Anschließend wurden die Nanoteilchen gelöst in Chloroform hinzugefügt. Der Wassertransfer geschah direkt nach beendeter Nanoteilchenzugabe analog Kapitel 2.4. (Tab. 4.3.6.).

Die so erhaltenen Lösungen waren leicht rötlich und wiesen Lumineszenz auf.

Versuchs Nr.	Chloroformzugabe vor Nanoteilchenzugabe	Zugabezeit	Nanoteilchen (Charge/ Zugabemenge der Nanoteilchen in Chloroform)
I 4.3.2.g)	+ 10 mL	direkt	TTCdSe/S) F1/ 1.2 mL
I 4.3.2.h)	+ 2 mL	direkt	10 mL einer Lösung von 1.2 mL TTCdSe/S F1 in 10 mL $CHCl_3$
I 4.3.2.i)	+ 2 mL	30 min	10 mL einer Lösung von 1.2 mL TTCdSe/S F1 in 10 mL $CHCl_3$

Tab. 4.3.6. Infiltrierungsversuche mit kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären (Charge P 2.1.e))

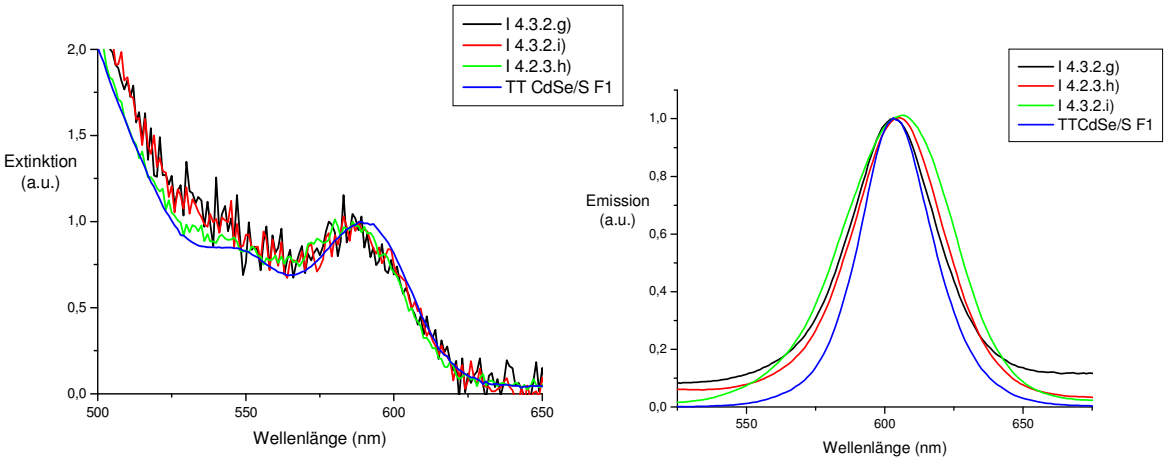

Abb.4.3.12. Absorptionsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) von Nanoteilchen in Chloroform (TT CdSe/S F1) bzw. in PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspensionen

In den Absorptions- und Emissionsspektren der Proben I 4.3.2.g)-i) beobachtet man im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede zwischen der Wellenlängen des ersten Absorptions- und Emissionsmaximums im Vergleich zu den Absorptions- und Emissionsspektren der Nanoteilchen in Chloroform (Abb. 4.3.12.).

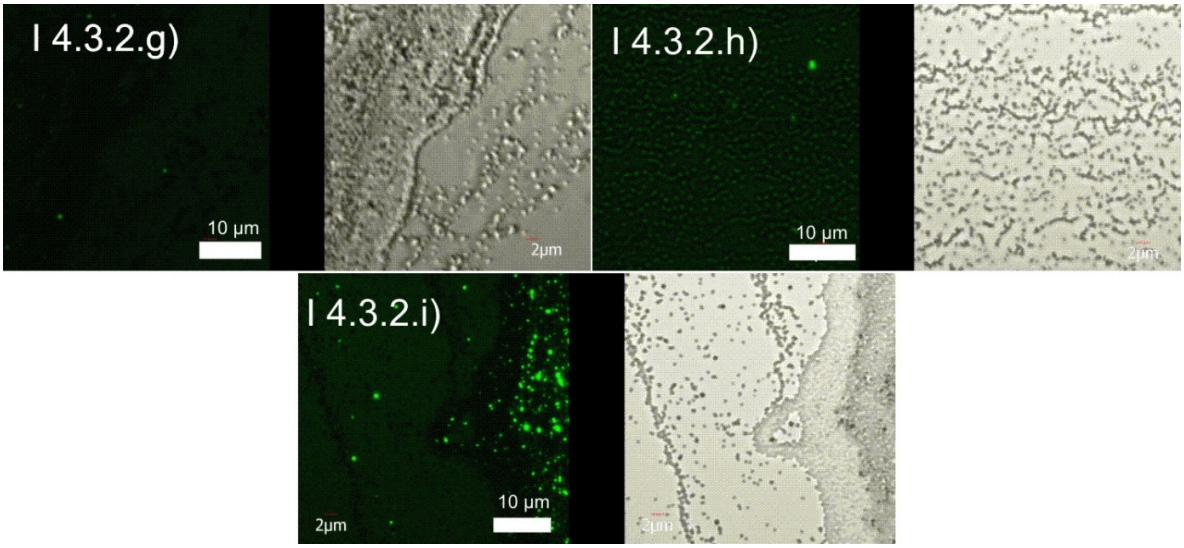

Abb. 4.3.13. Konfokalmikroskopische Aufnahmen der Proben I 4.3.2.g)-i); links: Fluoreszenz; rechts: Aufsicht

Bei der Betrachtung unter dem Konfokalmikroskop kann festgestellt werden, dass bei der Probe I 4.3.2.g) kaum Lumineszenz zu beobachteten ist. Die Lumineszenz tritt nur an wenigen Orten auf.

Bei Probe I 4.3.2.h) ist die Lumineszenz relativ gleichmäßig und das Bild in Aufsicht lässt sich anhand des Lumineszenzbildes rekonstruieren.

Im Vergleich der Lumineszenz und der Aufsicht der Probe I 4.3.2.i) wird ungleichmäßige, punktuell sehr starke Lumineszenz beobachtet, was auf Agglomerate von Nanoteilchen, ungleichmäßige Infiltrierung oder unterschiedlich stark leuchtende Nanoteilchen schließen lässt (Abb. 4.3.13.).

In TEM-Aufnahmen der Proben I 4.3.2.h) und I 4.3.2.i) sind alle PMMA/PDVB-Mikrosphären mit Nanoteilchen infiltriert (Abb. 4.3.14.). Allerdings können auch Agglomerate von Nanoteilchen in PMMA/PDVB-Mikrosphären, und Agglomerate von PMMA/PDVB-Mikrosphären beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Orte starker Lumineszenz auf Agglomerate von Nanoteilchen in den Polymerpartikeln zurückzuführen sind (vgl. Kapitel 4.3.5.).

Zusammenfassend ist eine deutlich Auswirkung der Art der Nanoteilchenzugabe auf das Infiltrierungsergebnis festzustellen. Bei einer Nanoteilchenzugabe in einem kleinem Volumen (I 4.3.2.g) wurde in den konfokalmikroskopischen Aufnahmen nur Lumineszenz an wenigen Orten beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist, dass es durch diese Art der Zugabe zu einer lokal

kurzfristig sehr hohen Konzentration im Infiltrierungsgemisch kommt, welche zu einer Fällung der Nanoteilchen führt.

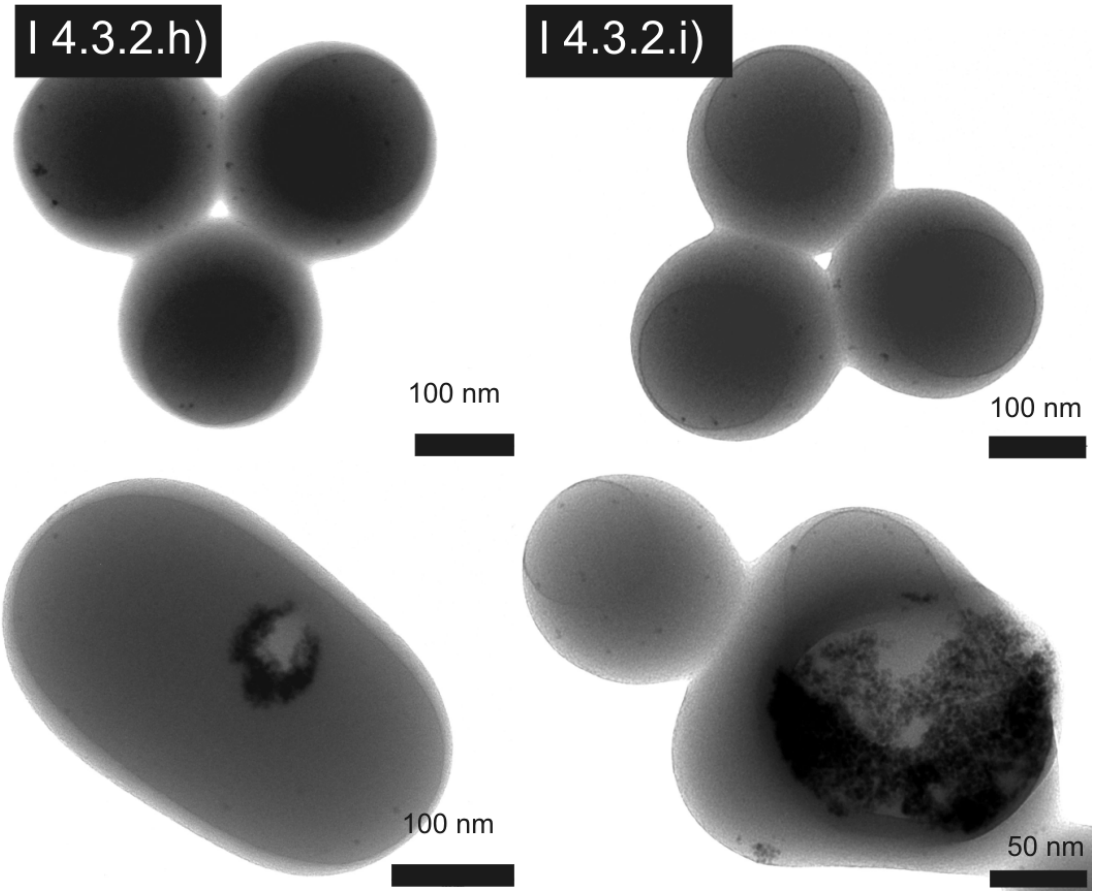

Abb. 4.3.14. TEM-Aufnahmen der Proben I 4.3.2.h) und I 4.3.2.i)

Die TEM-Aufnahmen der Proben, bei welchen die Nanoteilchen in verdünnten Lösungen hinzugefügt wurden (I 4.3.2.h)-i)), weisen kaum Unterschiede auf. Allerdings beobachtet man deutliche Unterschiede in den konfokalmikroskopischen Aufnahmen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Nanoteilchen mit zunehmender Verweildauer im Infiltrierungsgemisch stärker agglomerieren und die Lumineszenzquantenausbeute einzelner Teilchen deutlich abnimmt.

4.3.3. Infiltrierung von mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit in ODE hergestellten CdSe/CdS-Nanoteilchen

Da in ODE hergestellte Nanoteilchen bei den Versuchen zur Infiltrierungsneigung (Kapitel 4.3.1.) eine geringere Tendenz zur Fällung aufwiesen, sollte untersucht werden, in wie weit in ODE hergestellte Nanoteilchen geeignet sind, um eine Infiltrierung bei einer höheren Polarität des Infiltrierungsgemisches durchzuführen. Das Ziel war, die Agglomeration der PMMA/PDVB-Mikrosphären zu minimieren.

Es wurde die Nanoteilchencharge OCdZnSeS/3:3:1:3 (Tab. 4.3.2.) verwendet. Ausgewählt wurde diese, da sie bei den Vorversuchen einen großen Lumineszenzerhalt bei Zugabe ins Infiltrierungsgemisch aufgewiesen hat (Abb. 4.3.2.). Zum Zeitpunkt der Experimente lagen noch keine TEM-Bilder der Nanoteilchencharge OCdZnSeS/3:3:1:3 vor. Es war daher nicht bekannt, dass neben den sphärischen Nanoteilchen auch Nanodrähte vorlagen.

Es wurden in einem 250 mL Rundkolben ca. 0.25 g einer Suspension von PMMA/PDVB-Mikrosphären (2.1.f)) in einem Gemisch von 50 mL Aceton und 5 mL Wasser dispergiert und 5 mL Chloroform zum Infiltrierungsgemisch hinzugefügt.

Zu dieser Mischung wurden 10 mL einer Lösung von Nanoteilchen mit einer Spritzenpumpe langsam hinzugetropft (Tab. 4.3.7.). 25 mL eines Methanol-Wassergemisches (Wasseranteil ca. 30 wt%) wurden hinzugefügt, und Mischung anschließend analog Kapitel 2.4. aufgearbeitet.

Versuchs Nr.	Nanoteilchenlösung	Zugabezeit Nanoteilchen	Mikrosphären (Charge P 2.1.f)
I 4.3.3.a)	0.5 mL OCdZnSeS/3:3:1:3 + 10 mL Chloroform	30 min	0.266 g
I 4.3.3.b)	1 mL OCdZnSeS/3:3:1:3 + 10 mL Chloroform	5 min	0.266 g

Tab. 4.3.7 Infiltrierungsversuche mit in ODE hergestellten CdSeCdS-Nanoteilchen

Die erhaltenen PMMA/PDVB-Mikrosphärensuspensionen waren leicht rötlich und wiesen Lumineszenz auf.

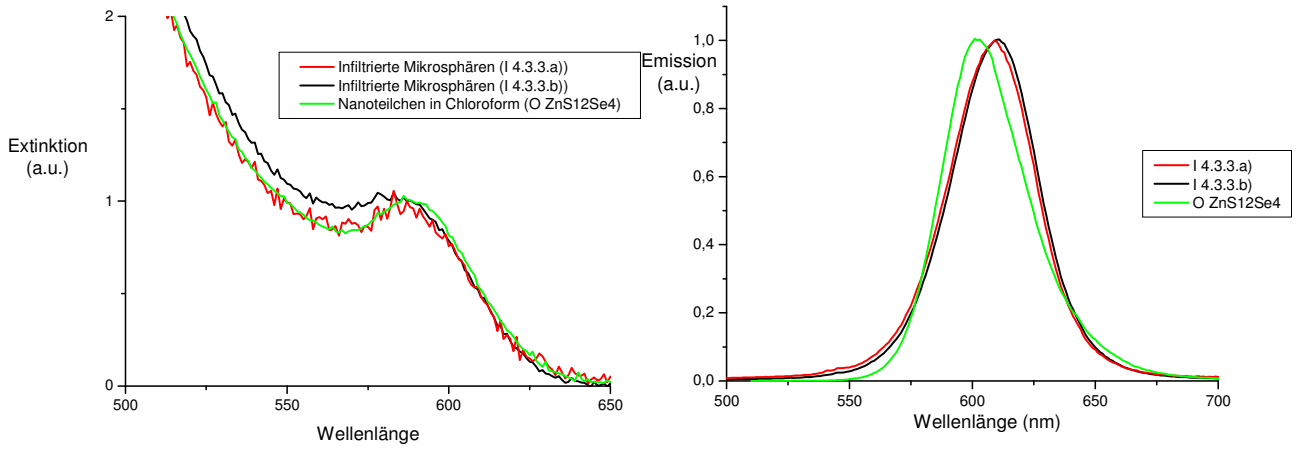

Abb.4.3.15 Absorptionsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) der Lösungen der zur Infiltrierung verwendeten Nanoteilchen in Chloroform und der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären in Wasser

Wie bei den Infiltrierungsversuchen mit kurzer Verweilzeit im Infiltrierungsgemisch mit nach Kapitel 2.2.2. hergestellten CdSe/CdS-Nanoteilchen beobachtet man hier bei den infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären nur eine geringe Verschiebung der Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums zu höheren Energien, im Vergleich zu den Nanoteilchen in Chloroform (Abb. 4.3.12., Abb. 4.3.15.). In den Emissionsspektren beobachtet man im Vergleich zwischen den Nanoteilchen in Chloroform mit den Suspensionen der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären eine deutliche Verschiebung zu längeren Wellenlängen.

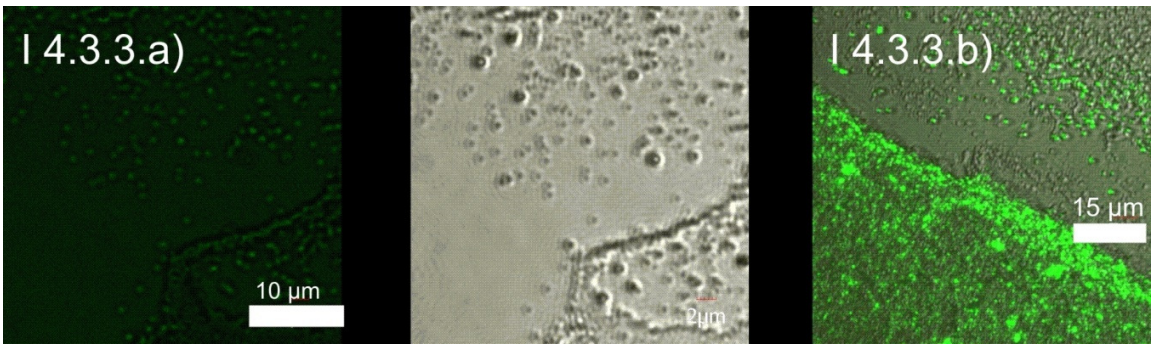

Abb. 4.3.16. Konfokalmikroskopische Aufnahmen der Proben I 4.3.3.a) und I 4.3.3.b); I 4.3.3.a): links: Fluoreszenz, rechts: Aufsicht; I 4.3.3.b): Kombination aus Fluoreszenz und Aufsicht

Anhand der konfokalmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 4.3.16.) von der Probe I 4.3.3.b) ist zu erkennen, dass die Lumineszenz jeweils an Polymerpartikeln lokalisiert ist. Allerdings kann nicht

jeder Polymermikrosphäre auch Lumineszenz zugeordnet werden. Bei Probe I 4.3.3.a) kann jedem Polymerpartikel Lumineszenz zugeordnet werden.

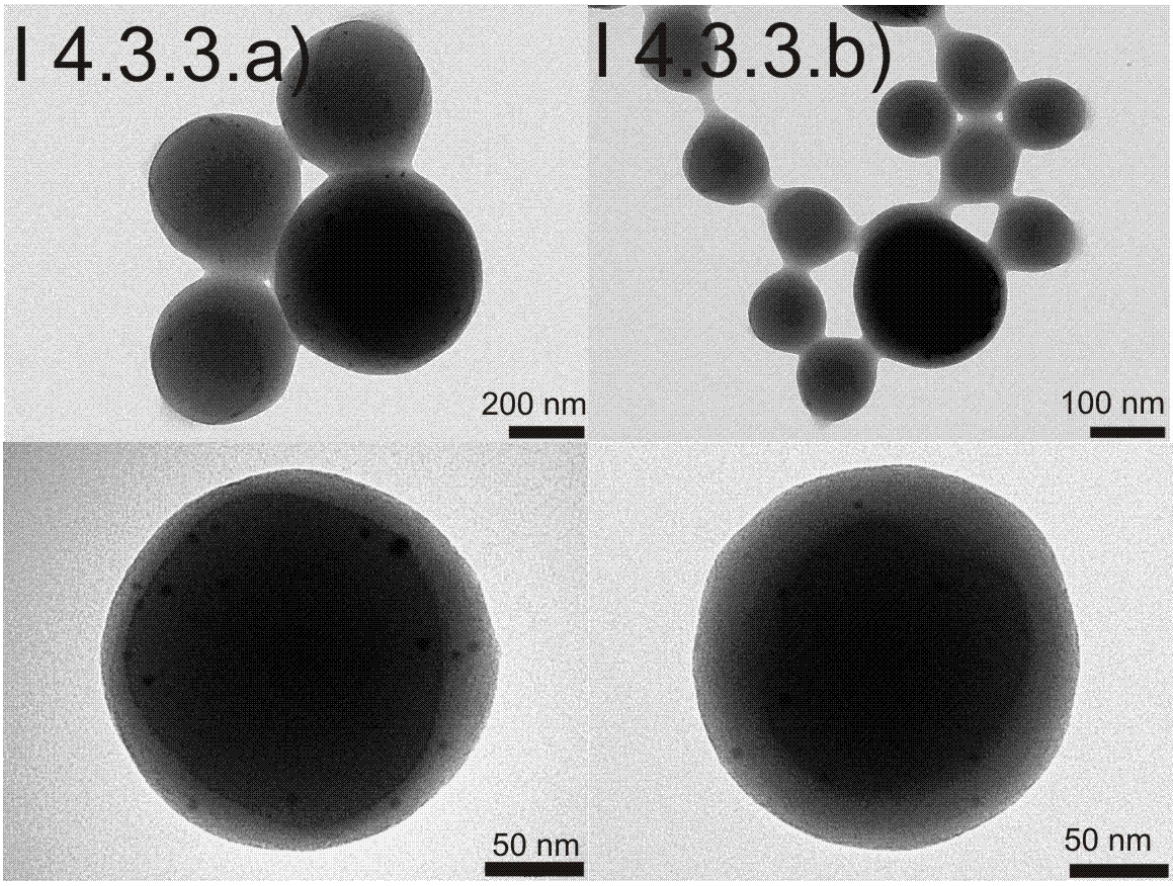

Abb.4.3.17. TEM-Aufnahmen von Probe I 4.3.3.a) und I 4.3.3.b)

In Abb. 4.3.17. ist zu erkennen, dass bei diesen beiden Proben die einzelnen PMMA/PDVB-Mikrosphären nur mit wenigen Nanoteilchen infiltriert wurden. Bei Probe I 4.3.3.b) ist die Anzahl nochmals geringer als bei Probe I 4.3.3.a), sodass einige PMMA/PDVB-Mikrosphären nicht mit Halbleiternanoteilchen dotiert sind. Es treten allerdings bei I 4.3.3..b) auch große Polymerpartikel (wahrscheinlich Agglomerate von Mikrosphären) auf, an denen Agglomerate von Nanoteilchen lokalisiert sind, was die ungleichmäßige Lumineszenz in den konfokalmikroskopischen Aufnahmen erklärt. Bei Probe I 4.3.3.a) sind die Nanoteilchen relativ gleichmäßig über die PMMA/PDVB-Mikrosphären verteilt.

Eine mögliche Erklärung bieten die Zugabezeiten und die Konzentrationen der Nanoteilchenlösungen. Bei einer schnellen Zugabe der Nanoteilchen ist die Konzentration der

Nanoteilchen in Lösung höher. Dies kann zu einer deutlich verstärkten Fällung führen, sodass deutlich weniger Nanoteilchen für eine Infiltrierung zur Verfügung stehen.

Die Erklärung der Verschiebung der Emissionswellenlänge zu langen Wellenlängen ist besonders im Fall von Probe I 4.3.3.a) schwierig: Die Lumineszenz tritt relativ gleichmäßig von den Polymersphären aus, die gleichmäßig mit wenigen einzelnen Nanoteilchen infiltriert sind. Eine Erklärung der Verschiebung zu langen Wellenlängen mit FRET scheidet damit aus (Abb. 4.3.16. und Abb.4.3.17.).

Eine Verschiebung zu langen Wellenlängen wegen einer Veränderung der Nanoteilchen durch die Infiltrierungsprozedur ist ebenfalls nicht anzunehmen, da keine Veränderung des Absorptionssignals beobachtet wird (Abb.4.3.15.).

Dies gilt auch für einen bathochromen Effekt der infolge der geänderten Umgebung beobachtet werden könnte, da dieser ebenfalls in der Absorption beobachtet werden sollte. Dabei ist speziell ein bathochromer Effekt durch die erhöhte Dielektrizitätskonstante der Umgebung auszuschließen: Spektren von Nanoteilchen der gleichen Charge (OCdSeS/3:0.5:1.5 c) gelöst in Pentan (Brechungsindex $n_D^{20} = 1.3575$) bzw. Toluol ($n_D^{20} = 1.4961$) wiesen keine Unterschiede zu einander auf.[86]

Eine Begründung durch die abweichenden Messbedingungen scheidet auch aus:

- Die geringere spektrale Auflösung bei der Messung der Suspensionen und die Streuung die Auftritt, sollte sich nur in einer Verbreiterung des Messsignals widerspiegeln.
- Eine unterschiedliche Stokesverschiebung wegen der unterschiedlichen Anregungswellenlängen ist nicht anzunehmen, da in beiden Fällen bei deutlich kürzeren Wellenlängen als der des ersten elektronischen Übergangs angeregt wurde. Daher ist in beiden Fällen von einer nicht resonanten Stokesverschiebung auszugehen: Mit abnehmender Teilchengröße nehmen die Oszillatorstärken von höherenergetischen bandkantennahen exzitonischen Zuständen im Vergleich zum niedrigsten „bright state“ (optisch aktiver Zustand) zu. Daher tritt mit abnehmender Teilchengröße eine Absorption statt, bei der die Elektronen in diese Zustände angeregt werden. Das Teilchen relaxiert aus diesen Zuständen in den niedrigsten exzitonischen Zustand. Die Emission findet bei Raumtemperatur hauptsächlich von dem niedrigsten „bright state“ der exzitonischen Bandkantenstruktur statt.[67, 87, 88]

Eine Erklärungsmöglichkeit bietet die Kombination einiger Effekte: Würde eine Verminderung der Teilchengröße durch die Infiltrierung (größere Teilchen neigen eher zur Fällung und weniger

zur Infiltrierung; Halbleitermaterial kann von der Oberfläche gelöst werden) nicht in der Absorption beobachtet, weil sie durch einen bathochromen Effekt ausgeglichen würde (in der Absorption würde der bathochrome Effekt mit einer Verminderung der CdS-Schalendicke größer werden), so würde wegen der zunehmenden nichtresonanten Stokesverschiebung bei abnehmender Partikelgröße ein stärker zu langen Wellenlängen verschobenes Emissionsmaximum beobachtet. Allerdings ist diese Erklärung unwahrscheinlich, da bei keinem Infiltrierungsversuch eine Verschiebung der Absorption zu längeren Wellenlängen beobachtet wurde. Außerdem ist bisher weder der Einfluss eines bathochromen Effekts auf die exzitonische bankantennahe Struktur des ersten elektronischen Übergangs, noch der Einfluss auf die jeweiligen Oszillatorstärken der Übergänge der exzitonischen bandkantennahen Struktur untersucht. Daher können kaum Aussagen getroffen werden, ob dies zu dem beobachteten Resultat führen könnte.

Um dies zu untersuchen, müssten durch einen Austausch der Ligandenhülle die Absorptionsspektren von Nanoteilchenchargen aus verschieden großen Nanoteilchen angeglichen werden, und anschließend die Stokesverschiebung verglichen werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass wie auch bei unpolareren Infiltrierungsgemischen (Kapitel 4.3.2.4) die Art der Nanoteilchenzugabe einen deutlichen Einfluss auf das Infiltrierungsergebnis hat.

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass eine schwer erklärbare große Stokesverschiebung auftritt.

4.3.4. Verteilung der Halbleiternanoteilchen in den PMMA/PDVB-Mikrosphären

Um die Frage zu klären, wie die Nanoteilchen in den PMMA/PDVB-Mikrosphären verteilt sind, wurden TEM-Aufnahmen einzelner PMMA/PDVB-Mikrosphären statistisch ausgewertet.

Bei der TEM-Mikroskopie tritt ein Elektronenstrahl durch die Probe und erzeugt ein zweidimensionales Abbild.

Mit einer statistischen Auswertung der TEM-Aufnahmen kann man unterscheiden, ob sich Nanoteilchen in oder auf der Oberfläche von Mikrosphären befinden: Befinden sich die Nanoteilchen gleichmäßig verteilt auf der Oberfläche einer Sphäre, so ist die Anzahl der

Nanoteilchen, welche in einem Bereich der Abbildung der Sphäre abgebildet sind, proportional zur Oberfläche der Sphäre, welche in diesem Bereich abgebildet ist. Sind die Nanoteilchen gleichmäßig im Volumen verteilt, so ist die Anzahl der Nanoteilchen, die in diesem Bereich abgebildet sind, proportional zum Volumen, welches in diesem Bereich abgebildet ist (Abb. 4.2.18.).

Die Abbildungen der Sphären wurden unterteilt, in dem 3 Kreise mit den Radien 1/3 R, 2/3 R und R (mit R dem Radius der Sphären) einzeichnet wurden (Abb. 4.3.19). Anschließend wurden die Nanoteilchen, welche in den jeweiligen Bereichen abgebildet sind, ausgezählt. Dies ermöglicht eine ausreichend genaue Auswertung, um einen Aufschluss darüber zu erhalten, ob sich die Nanoteilchen auf der Oberfläche oder in den Mikrosphären befinden.

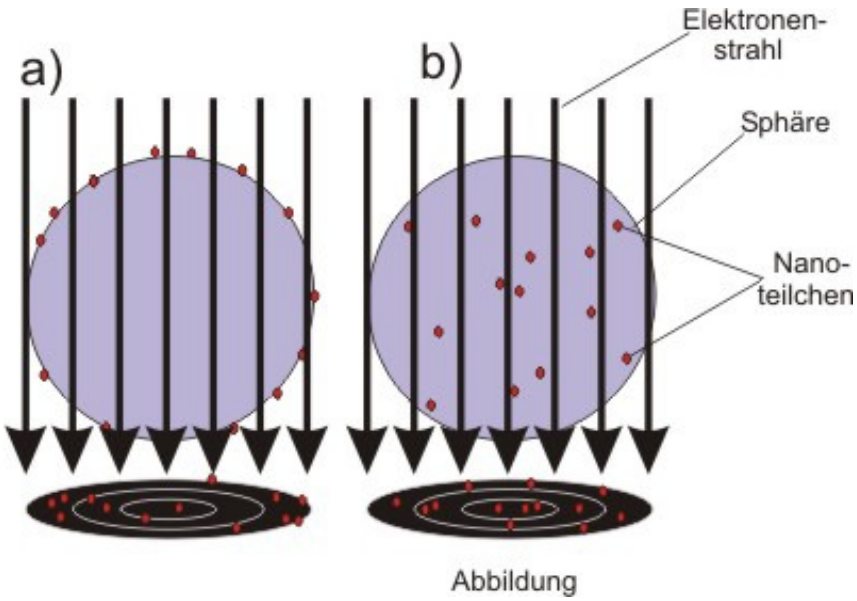

Abb. 4.3.18: Theoretische Betrachtung für den Unterschied zwischen der Abbildung einer Sphäre, bei der sich die Nanoteilchen auf der Oberfläche befinden (a)) und einer Sphäre, bei der die Nanoteilchen gleichmäßig im Volumen der Sphäre verteilt sind (b))

.

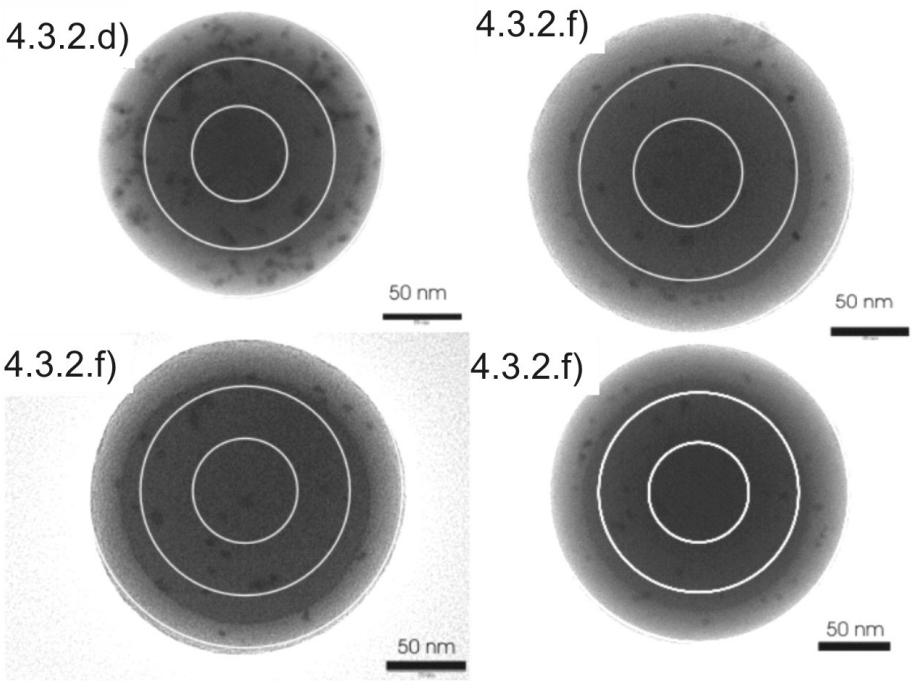

Abb. 4.3.19. Unterteilung der TEM-Abbildungen von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären

Bei Probe I 4.3.2.d) wurde eine Sphäre und bei Probe I 4.3.2.f) wurden 3 Sphären betrachtet. Dies wurde so gewählt, da die Sphären der Probe I 4.3.2 d) generell mehr Nanoteilchen enthalten, und es so möglich war, in beiden Fällen weit über 100 Nanoteilchen auszuzählen.
Man erwartet folgende Verteilungen:

Abbildungsfläche	Nanoteilchen gleichmäßig im Volumen verteilt	Nanoteilchen gleichmäßig auf Oberfläche verteilt
Innerer Kreis	16.2 %	5.7 %
Mittlerer Ring	38.0 %	25.5 %
Äußerer Ring	45.9 %	68.8 %

Tab. 4.3.8. Theoretische Verteilung von 2-dimensionalen Abbildungen von Nanoteilchen in 2-dimensionalen Abbildungen von Polymermikrosphären

Beim Auszählen der Abbildungen der Nanoteilchen in den Abbildungen von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären der Proben I 4.3.2.d) und I 4.3.2.f) wurden folgende Mittelwerte bestimmt:

Abbildungsfläche	I 4.3.2.d)	I 4.3.2.f)
Innerer Kreis	5 %	12 %
Mittlerer Ring	36 %	30 %
Äußerer Ring	60 %	57 %

Tab. 4.3.9. Beobachtete Verteilung der Abbildungen der Nanoteilchen in den einzelnen Bereichen der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären

Bei den beobachteten Verteilungen sind folgende Einschränkungen zu machen:

- Die Anzahl der Nanoteilchen konnte häufig nur geschätzt werden, da auch Agglomerate von Nanoteilchen in den Sphären vorlagen.
- Das Auslesen der Anzahl der Nanoteilchen gestaltet sich insbesondere in der Mitte der Abbildung der Sphären schwierig, da dort eine Polymersphäre die größte Schichtdicke aufweist. Infolge dessen liegt hier auch der größte Kontrast der Sphäre vor und somit der geringste Kontrastunterschied zu den Nanoteilchen. Daher ist es nicht sichergestellt, dass in diesem Bereich alle Nanoteilchen identifiziert werden konnten.
- Bei einer hohen Anzahl an Nanoteilchen pro Sphäre steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Nanoteilchen von anderen verdeckt werden. Dieser Effekt sollte bei einer homogenen Verteilung der Nanoteilchen im Volumen bei einer hohen Schichtdicke, also in der Mitte der Abbildung, maximal sein.

Die Anzahl der in den jeweiligen Bereichen beobachteten Nanoteilchen liegt zwischen den Werten für eine Bedeckung der Oberfläche und den Werten für eine homogene Verteilung der Nanoteilchen über das Volumen einer Sphäre. Damit ist anzunehmen, dass sich die Nanoteilchen in den PMMA/PDVB-Mikrosphären befinden, aber eher in der Nähe der Oberfläche.

Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem Mechanismus einer Infiltrierung. Die Nanoteilchen dringen in eine gequollene Sphäre ein. Dort können sie sich zwar bewegen, allerdings ist diese Bewegung gehemmt. Daher ist bei einer geringen Infiltrierungsdauer eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Nanoteilchen an der Sphärenoberfläche anzunehmen.

4.3.5. Orte starker Lumineszenz

Bei Betrachtung der konfokalmikroskopischen Lumineszenzaufnahmen kann bei den meisten Proben, im Vergleich zu den Aufnahmen in Aufsicht, auftretende Lumineszenz zwar überwiegend Orten zugeordnet werden, an denen PMMA/PDVB-Mikrosphären vorliegen, allerdings ist die Lumineszenz bei diesen Proben großteils an wenigen Stellen lokalisiert.
In TEM-Aufnahmen sind in einigen PMMA/PDVB-Mikrosphären Agglomerate von Nanoteilchen zu beobachten. Um festzustellen, ob die starke Lumineszenz von Agglomeraten ausgeht, wurde ein dünner Film (Submonolage) der Probe I 4.3.2.f) untersucht, der durch einfaches Eintrocknen hergestellt wurde.

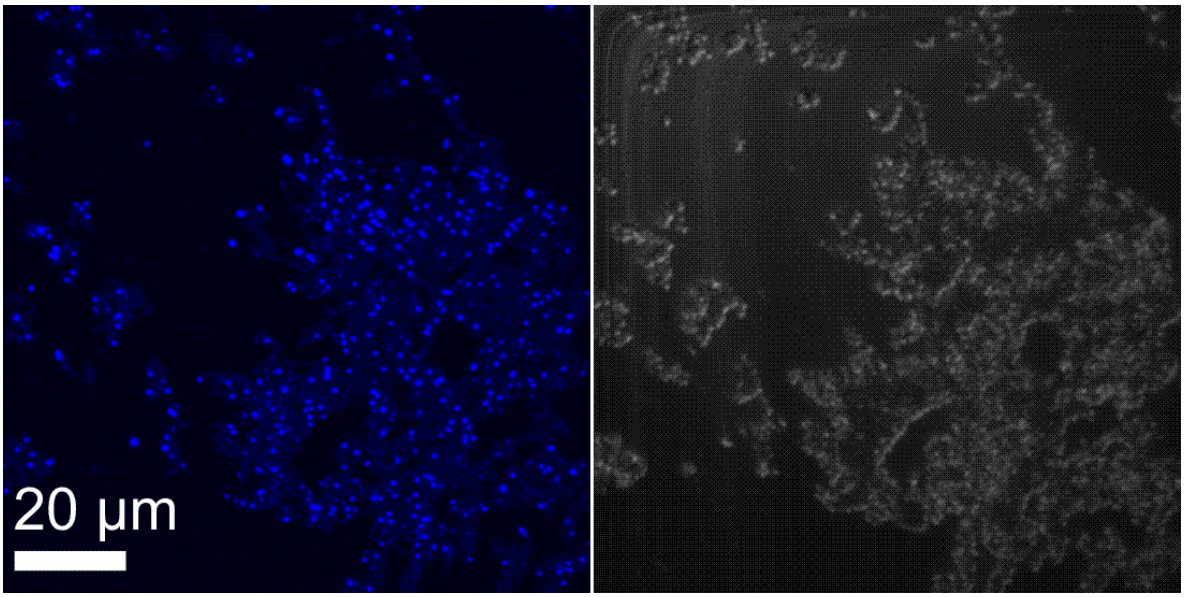

Abb. 4.3.20. Konfokalmikroskopische Aufnahmen der Probe I 4.2.3.f); links: Fluoreszenzbild, rechts: Aufsicht

In Abb. 4.3.20. können in Aufsicht glatte und strukturierte Flächen beobachtet werden. Bei den strukturierten Flächen handelt es sich um Bereiche, welche mit PMMA/PDVB-Mikrosphären bedeckt sind. In den Fluoreszenzaufnahmen beobachtet man in diesen Bereichen Lumineszenz. In den glatten, unbedeckten Bereichen (unbedeckter Substratoberfläche) beobachtet man keine Lumineszenz, was zeigt, dass die Lumineszenz am Polymer lokalisiert ist.

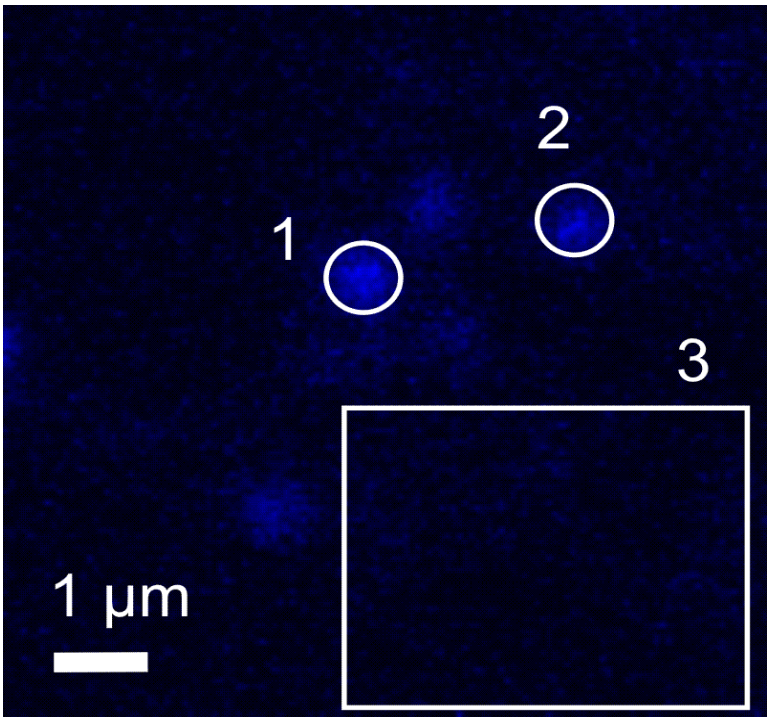

Abb. 4.3.21. Lumineszenzaufnahmen von Bereichen von Monolagen, welche zur Untersuchung der Emissionswellenlänge der Partikel genutzt wurden; Detektionswellenlänge: 596 nm

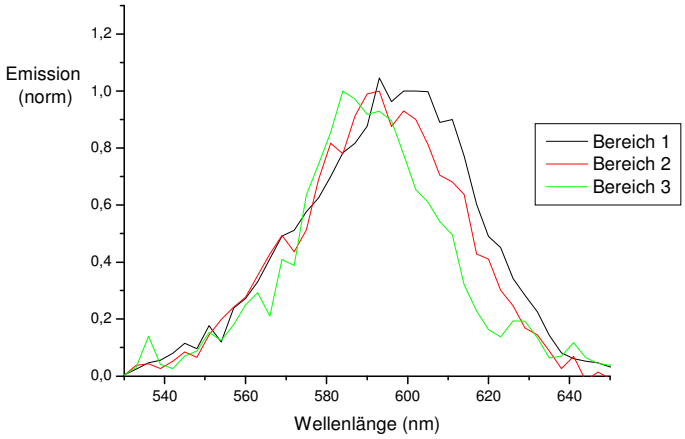

Abb. 4.3.22. Emissionsspektren der markierten Bereiche in Abb. 4.3.21

Es wurden Bereiche ausgewählt, welche mit einer Lage PMMA/PDVB-Mikrosphären bedeckt waren. Dabei wurden Bereiche ausgewählt, an welchen starke bzw. schwache Lumineszenz beobachtet wurde (Abb. 4.3.21.).

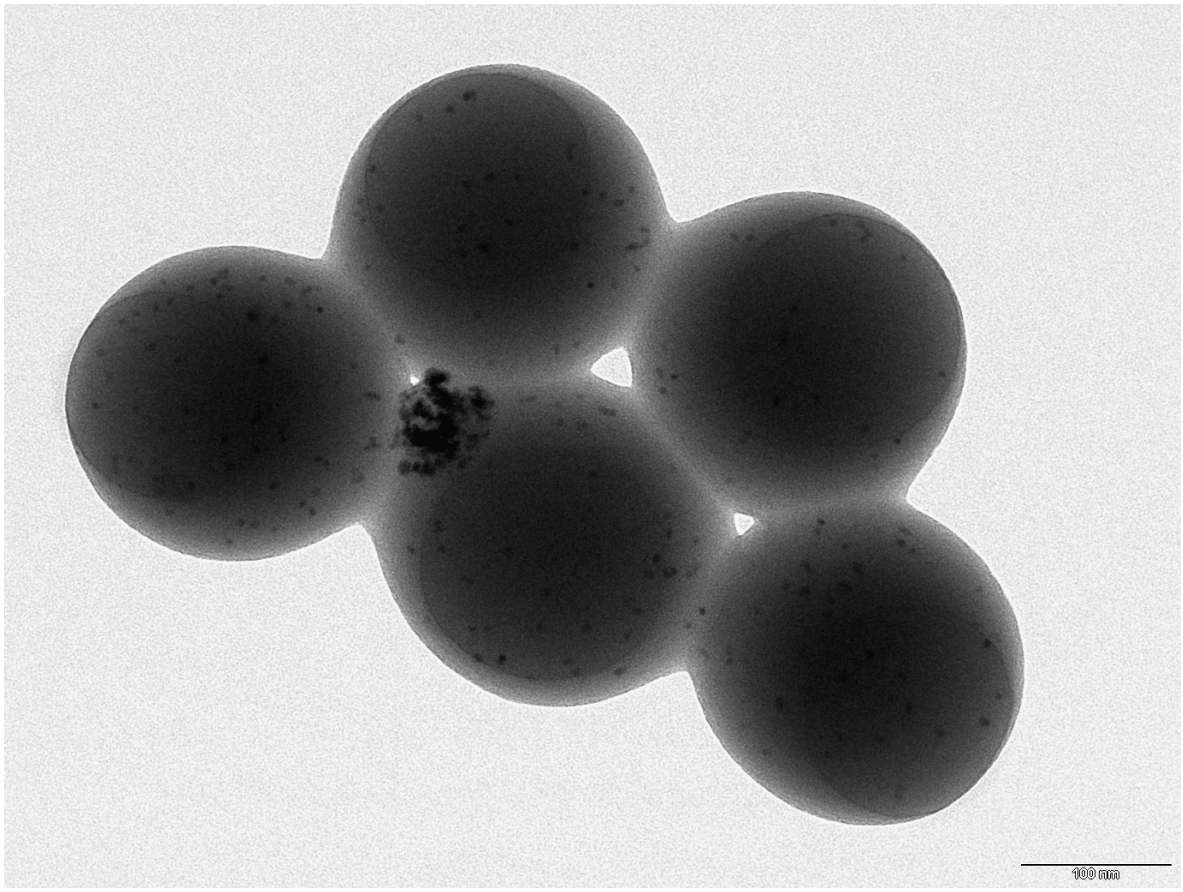

Abb. 4.3.23. Infiltrierte PMMA/PDVB-Mikrosphären der Probe I 4.3.2.f)

Von diesen wurden jeweils Spektren mit einer Schrittweite von 3 nm und einer spektralen Auflösung von 5 nm aufgenommen. Die Anregungswellenlänge betrug 405 nm.
Im dunklen Bereich wurde das Emissionsmaximum bei ca. 590 nm beobachtet (rechteckiger Bereich), während in den in den hellen Bereichen die Emissionsmaxima bei ca. 595 nm bzw. ca. 600 nm beobachtet wurde (Abb. 4.3.22.).
Die Verschiebung der Emissionsmaxima der Orte starker Lumineszenz zu großen Wellenlängen gegenüber den restlichen relativ dunklen Flächen lässt sich über das Vorliegen von Agglomeraten von Nanoteilchen in den PMMA/PDVB-Mikrosphären erklären (Abb. 4.3.23). Diese Agglomerate von Nanoteilchen in den PMMA/PDVB-Mikrosphären können über FRET zu der beobachteten Verschiebung des Emissionsmaximums zu längeren Wellenlängen führen.
Anhand dieser Beobachtungen kann gezeigt werden, dass es sich bei stark lumineszierenden Partikeln um Agglomerate von Nanoteilchen in bzw. an PMMA/PDVB-Mikrosphären handelt. In Kapitel 4.3.2 und Kapitel 4.3.3. konnte anhand von konfokalmikroskopischen Untersuchungen

gezeigt werden, dass die Bildung dieser Partikel durch die Wahl der Infiltrierungsparameter großteils vermieden werden kann.

4.3.6. Photostabilität der Halbleiternanoteilchen in PMMA/PDVB-Mikrosphären

In einem Photostabilitätsversuch sollte untersucht werden, ob die infiltrierten Halbleiternanoteilchen ein typisches Photoätzungs- und Photobleichungsverhalten wie Halbleiternanoteilchen in Lösung (vgl. Kapitel 4.3.1.) aufweisen.
Dabei wurden zwei Proben gewählt, welche mit CdSe/CdS Nanoteilchen infiltriert waren, die entweder in TOP/TOPO/HDA (infiltrierte PMMA/PDVB-Mikrosphären I 4.3.2.d)) oder in ODE (infiltrierte PMMA/PDVB-Mikrosphären I 4.3.3.a)) hergestellt worden waren. Die Konzentrationen der Suspensionen (bezogen auf die PMMA/PDVB-Mikrosphären) betrugen 0.067 wt% ±0.023 wt% ((I 4.3.2.d)) bzw. 0.19 wt% ± 0.03 wt% (I 4.3.3.a)).
Die Emission der Proben wurde anschließend in 60° Symmetrie bestimmt.

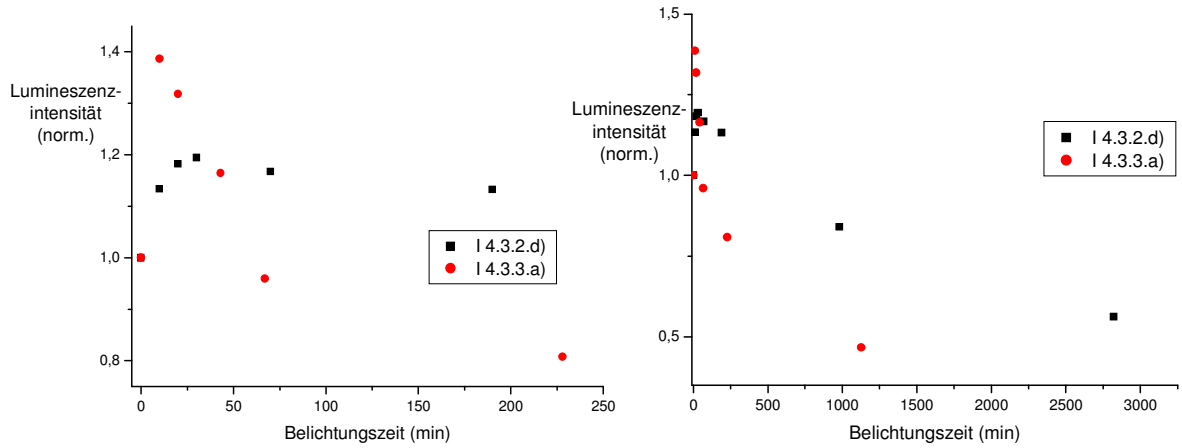

Abb. 4.3.24. Entwicklung der Lumineszenzintensität der Suspensionen aus mit Nanoteilchen dotierten PMMA/PDVB-Mikrosphären nach verschiedenen Belichtungszeiten. Die Lumineszenzintensität zum Anfangszeitpunkt ist normiert auf 1; Links: 0-250 min Belichtungszeit, rechts; 0-3500 min Belichtungszeit

Es ist anzumerken, dass die Messungen rein qualitativ sind, da in einem stark streuenden Medium gearbeitet wurde. Die Konzentrationen bzw. die optischen Dichte der Suspensionen aus mit Nanoteilchen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären konnten wegen der starken Streuung

nicht bestimmt werden. Daher wurden die Lichtleistung und der Photonenfluss nicht bestimmt, sondern nur auf eine konstante Belichtung geachtet. Die Lumineszenz der Proben war, wenn sie über Monate in der Dunkelheit gelagert wurden, noch vorhanden.

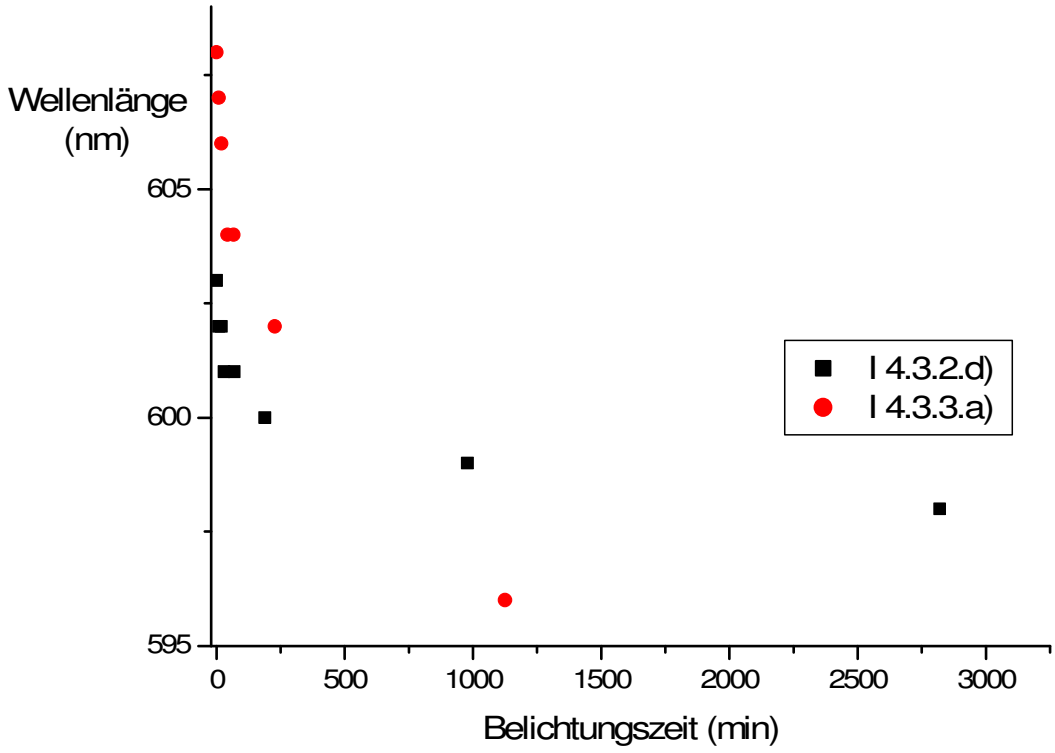

Abb. 4.3.25. Entwicklung der Wellenlänge der Emissionsmaxima der Suspensionen aus mit Nanoteilchen dotierten PMMA/PDVB-Mikrosphären nach verschiedenen Belichtungszeiten

Bei beiden Proben wird zuerst ein Anstieg der Lumineszenzintensität gefolgt von einem Abfall der Lumineszenzintensität beobachtet. Dabei wird die Emissionswellenlänge mit zunehmender Zeit zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben (Abb. 4.3.24. und Abb. 4.3.25.).

Das hier beobachtete Verhalten ist typisch bei Halbleiternanoteilchen:

Eine mögliche Erklärung für diesen Prozess ist, dass elektronisch angeregte Nanoteilchen auch chemisch aktiviert sind. Ist ein Ladungsträger an der Oberfläche lokalisiert, so befindet sich an dieser Stelle ein ungepaarter Ladungsträger, und es kann zu radikalischen Reaktionen kommen wie z.B. im Fall von CdSe- bzw. CdSe/CdS-Nanoteilchen zu einer Photooxidation mit Sauerstoff.[89] Dabei wird Material von der Oberfläche abgetragen was über den Größenquantisierungseffekt zu der beobachteten Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen.

Sind die Ladungsträger eines angeregten Nanoteilchens vornehmlich an Orten auf der Oberfläche lokalisiert, deren Energieniveaus tief in der Bandlücke liegen und nicht für die Lumineszenz zur Verfügung stehen, so wird dort Material abgetragen. Dadurch wird die Anzahl dieser „deeper Traps“ vermindert und die Lumineszenzquantenausbeute erhöht (photoätzen).
Liegen in einem Nanoteilchen keine „deeper Traps“ mehr vor, so kommt es zu einer Lokalisation der Ladungsträger in Energieniveaus, welche für eine strahlende Rekombination zur Verfügung stehen. Sind diese mindestens teilweise auf der Oberfläche lokalisiert, so kann es ebenfalls zu photochemischen Reaktionen kommen. Das Abtragen des Materials von der Oberfläche führt hier zu einer Schädigung der Oberfläche, und die Lumineszenzquantenausbeute wird vermindert (Photobleichen).
Allerdings sind noch weitere Ursachen neben der Photooxidation für dieses Verhalten anzunehmen, da bei Belichtung Photoätzen bei wässrig hergestellten CdSe/CdS-Nanoteilchen auch in mit Stickstoff entgasten Lösungen unter einer Stickstoffatmosphäre in verminderter Geschwindigkeit beobacht wurde.[89]

4.4. Opale aus mit Nanoteilchen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären

4.4.1. Grundlegende Eigenschaften eines Opals

Opale bestehen aus Mikrosphären, welche in einer fcc-Kugelpackung angeordnet sind. Die Bandstruktur eines Photonischen Kristalls kann wiedergegeben werden, indem man die verfügbaren Energieniveaus (Bänder) gegen den Wellenvektor aufträgt.

Dabei gibt Γ den Nullpunkt und L die Grenze der ersten Brillouinzone in 111-Richtung wieder (Abb. 4.4.1.). Die eingetragenen Bänder im Abschnitt ΓL geben damit alle Impulsvektoren an, welche in Richtung des 111-Netzebenenvektors für eine Propagation des Lichtes zur Verfügung stehen. In Abb. 4.4.1. kann man Bereiche beobachten, in denen keine erlaubten Impulsvektoren zur Verfügung stehen, damit Licht in dieser Richtung propagieren kann. Trifft Licht unter diesen Bedingungen (Richtung und Frequenz) auf den Photonischen Kristall, so kann es nicht eindringen und wird reflektiert. Die Bereiche, in denen keine Impulsvektoren beobachtet werden, bezeichnet man als photonische Bandlücken (Abb. 4.4.1.).

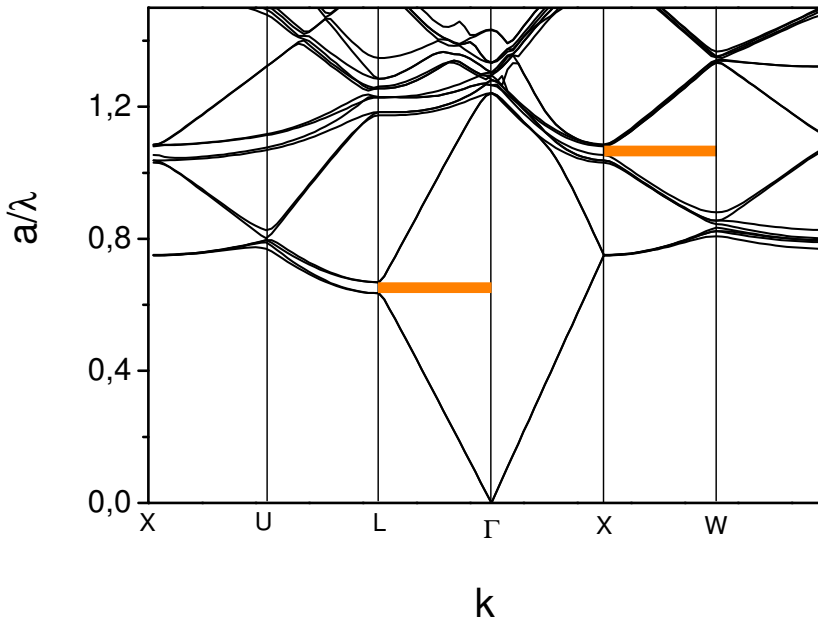

Abb. 4.4.1. Bandstruktur eines Opals (fcc-Kugelpackung) mit einem Brechungsindex der Mikrosphären von 1.5 und einem Brechungsindex der Lücken von 1 (Luft)[57]; orange Balken: photonische Bandlücken; k: Wellenvektor; a: Netzebenenabstand der 100 Netzebene; λ: Wellenlänge Licht

Dabei sind unvollständige und vollständige photonische Bandlücken zu unterscheiden: Unvollständige photonische Bandlücken stellen ein Propagationsverbot des Lichtes unter einem bestimmten Winkel, und vollständige photonische Bandlücken ein Propagationsverbot unter allen Winkeln dar. Bei einer vollständigen photonischen Bandlücke würde entsprechend in der Bandstruktur eine Bandlücke bei einer bestimmten Frequenz unter allen Impulsvektoren auftreten. Da vollständige photonische Bandlücken in Opalen nicht auftreten können, werden sie hier nicht weiter betrachtet.[16]
Über den mittleren Brechungsindex kann die Position der ersten unvollständigen photonischen Bandlücke bei verschiedenen Winkeln berechnet werden. Eine Beschreibung für eine Reflexion infolge der photonischen Bandlücke in Richtung des 111-Netzebenen-vektors ergibt sich aus dem Snelliusschen Gesetz und der Braggschen Gleichung (Gl.4.4; Abb. 4.4.2.).

$$m\lambda = 2d_{111}\sqrt{n_{eff} - \sin^2\theta} \qquad \text{(Gl. 4.4.)}$$

wenn m der Ordnung, λ der Wellenlänge, d_{111} dem Gitterabstand der 111-Netzebene, n_{eff} dem mittleren Brechungsindex des Opals und θ dem Einfallswinkel des Lichts auf den Opal entsprechen.

Für ein fcc-Kugelgitter ergibt sich der mittlere Brechungsindex zu

$$n_{eff} = 0.78n_s + 0.22n_l \qquad \text{(Gl.4.5.)}$$

wenn n_s dem Brechungsindex der Mikrosphären und n_l dem Brechungsindex der Lücken entsprechen.

Bei größeren Winkeln gibt diese Betrachtung nicht mehr die Wellenlänge des beobachteten Reflexionsmaximums wieder, da bei diesen Winkeln hauptsächlich die Reflexion an der 200-Netzebene beobachtet wird (vgl. Abb. 4.4.7).[90, 91]
Zusätzlich ist die Polarisation des eingestrahlten Lichtes von Bedeutung. Bei linear polarisiertem Licht sind senkrecht (Polarisation des elektrischen Feldvektors senkrecht zur Einfallsebene des Lichtes) und parallel polarisiertes (Polarisation des elektrischen Feldvektors parallel zur Einfallsebene des Lichtes) Licht zu unterscheiden: Die Intensität der Reflexionsreflexe, die

wegen der photonischen Bandlücken in Reflexionsspektren beobachtet werden, ist bei paralleler Polarisation schwächer und schmaler als bei senkrechter Polarisation. Die Intensität des 111-Reflexes nimmt bei paralleler Polarisation stärker ab als bei senkrechter Polarisation. Der 200-Reflex wird bei paralleler Polarisation bei kürzeren Wellenlängen beobachtet (vgl. Abb. 4.4.7.).[90, 92]

Bei kürzeren Wellenlängen, als der Wellenlänge, bei der die erste photonische Bandlücke beobachtet wird, beobachtet man weitere Merkmale eines Photonischen Kristalls. So werden sowohl höherenergetische photonische Bandlücken beobachtet, als auch Bereiche in denen besonders viele Bänder auftreten (Abb. 4.4.1.).[93, 94] Bei kürzeren Wellenlägen als der Wellenlänge, bei der die erste photonische Bandlücke bei einer Einfallsrichtung des Lichts in Richtung des 111-Netzebenenvektors beobachtet wird, handelt es sich bei einem Photonischen Kristall in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Wellenlänge um ein optisch anisotropes Material

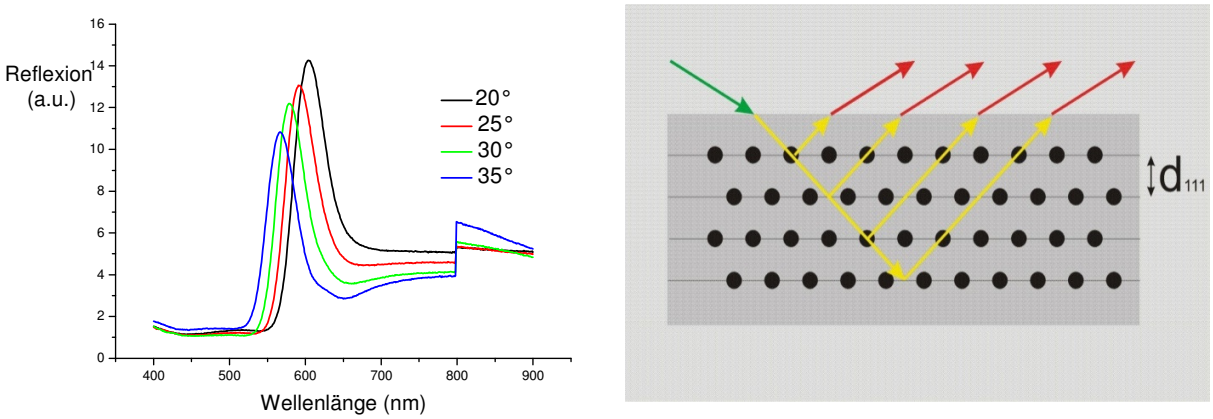

Abb. 4.4.2. Abhängigkeit der Reflexionswellenlänge der ersten photonischen Bandlücke von dem Winkel und der Größe der Mikrosphären. Links: Reflexionsspektren eines Opals, welche bei verschiedenen Winkeln aufgenommen wurden; rechts: Modell für die Herleitung von Gl. 4.4.[57]

Oberhalb von Wellenlängen, bei der die erste photonische Bandlücke beobachtet wird, stellt ein Opal ein optisch isotropes Material dar. Daher kann die Reflexion in diesem Bereich mit Fresnelschen Formeln und Interferenzeffekten an dünnen Filmen analog zu Fabry - Perot Beugungsringen beschrieben werden.[16, 95]

Dies ermöglicht es, spektroskopisch die Schichtdicke eines dünnen opalinen Films analog zu isotropen Filmen zu bestimmen.

Die Wellenlänge, bei der ein Reflexionsmaximum nach Fabry-Perot bei einem dünnen isotropen Film beobachtet wird, ergibt sich für senkrechtes Einstrahlen auf die Probe nach

$$m = \frac{2hn}{\lambda} \qquad \text{(Gl. 4.6.)}$$

mit m der Beugungsordnung, h der Schichtdicke, n dem Brechungsindex des Films und λ der Wellenlänge. Trägt man nun 1/λ gegen m (aufeinander folgende Maxima) auf, so erhält man eine Gerade mit einer Steigung von 2 h n, und man kann, wenn der Brechungsindex der Mikrosphären bekannt ist, für einen Opal mit Hilfe von Gl. 4.5. die Schichtdicke bestimmen.

Der Netzebenenabstand in 111-Richtung beträgt

$$d_{111} = \sqrt{\frac{2}{3}}d \qquad \text{(Gl. 4.7)}$$

mit d dem Durchmesser der Mikrosphären.

Beobachtet man in dem Reflexionsspektrum eines dünnen opalinen Films Fabry-Perot Beugungseffekte bei Wellenlängen oberhalb der Wellenlänge, bei der die erste photonische Bandlücke beobachtet wird, so kann man über Gl. 4.5. und Gl. 4.7. mit $n = n_{eff}$ sowohl die Schichtdicke als auch die Anzahl der Kugellagen des opalinen Films bestimmen.

4.4.2. Eignung von infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären zur Herstellung von Photonischen Kristallen

Um die Eignung der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären zur Darstellung von Photonischen Kristallen zu überprüfen, wurde zuerst die Standardabweichung des Radius der infiltrierten Proben im Vergleich zu den eingesetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären mittels Lichtstreuung untersucht.

Die infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Anteil an PDVB von 1 wt% weisen einen größeren Radius und eine größere Standardabweichung auf, als die nicht infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären. Die angegebenen Standardabweichungen deuten darauf hin, dass

die infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären nicht geeignet sind, um hoch geordnete Opale herzustellen.

Proben Nr.	Radius rel. Standardabweichung	Darstellung
P 2.1.f)	159 nm ± 5 nm 3.4 %	Polymermikrosphären (Ursubstanz)
I 4.3.2.d)	161 nm ± 10 nm 6.2 %	Infiltrierte Sphären nach Kapitel 4.3.2
I 4.3.3.a)	169 nm ± 14 nm 8.2 %	Infiltrierte Sphären nach Kapitel 4.3.3.
I 4.3.3.b)	163 nm ± 13 nm 7.8 %	Infiltrierte Sphären nach Kapitel 4.3.3.

Tab. 4.4.1. Vergleich der Größe und der Standardabweichung des Radius von nicht infiltrierten und infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären die mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzt waren (vgl. Tab. 2.1.1., Tab. 4.3.4. und Tab. 4.3.7.)

Die Vergrößerung des mittleren Radius ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass die PMMA/PDVB-Mikrosphären infiltriert sind, also mehr Material enthalten.
Die Vergrößerung des durchschnittlichen Radius und die erhöhte Standardabweichung des Radius lassen sich außerdem

- auf eine erhöhte Formanisotropie (bei der dynamischen Lichtstreuung werden sphärische Partikel angenommen)
- auf eine Agglomeration einiger Mikrosphären
- auf ein größeres Volumen, falls die Polymermikrosphären nach dem Quellungsschritt nicht wieder ihr ursprüngliches Volumen einnehmen

zurückführen.

Wie bei den mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären wird bei den mit 2 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären nach der Infiltrierung ein größerer Radius und eine größere Standardabweichung des Radius beobachtet (Tab. 4.4.2).
Um den Einfluss von Kreuzvernetzungsgrad und Infiltrierungsprozedur auf die Nutzbarkeit der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären zur Herstellung künstlicher Opale zu überprüfen wurden Opale mittels „Vertical Depositon“ hergestellt, und anschließend Reflexionsspektren

aufgenommen. Um dabei sowohl eine möglichst geringe Reflexion nach Fresnel zu beobachten, als auch möglichst Polarisationseffekte infolge der photonischen Eigenschaften zu vermeiden[92], wurden die Messungen bei einem möglichst kleinen Winkel durchgeführt (hier 20°).

Proben Nr.	Radius/ rel. Standardabweichung	Darstellung
P 2.1.e)	165 nm ± 5 nm 2.9 %	Polymermikrosphären (Ursubstanz)
I 4.3.2.e)	179 nm ± 18 nm 10.4 %	Infiltrierte Sphären nach 4.3.2.
I 4.3.2.f)	172 nm ± 11 nm 6.4 %	Infiltrierte Sphären nach 4.3.2.
I 4.3.2.h)	173 nm ± 7 nm 3.8 %	Infiltrierte Sphären nach 4.3.2.
I 4.3.2.i)	177 nm ± 10.2 nm 5.8 %	Infiltrierte Sphären nach 4.3.2.

Tab. 4.4.2. Vergleich der Größe und der Standardabweichung des Radius von nicht infiltrierten und infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären die mit 2 wt% PDVB kreuzvernetzt sind (vgl. Tab. 2.1.1., Tab. 4.3.5. und Tab. 4.3.6.)

In Abb. 4.4.3. sind die Reflexionsspektren der infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären und der nicht infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Anteil an Kreuzvernetzer von 1 wt% PDVB abgebildet. Man beobachtet einen deutlichen Unterschied zwischen den Reflexionsspektren von Opalen aus nicht infiltrierten und infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären. Die Proben I 4.3.2. d) und I 4.3.3.a) weisen kein ausgeprägtes Reflexionsmaximum für die erste photonischen Bandlücke auf (Abb. 4.4.3). Deutlich bessere Ergebnisse zeigt die Probe I 4.3.3.b). Es können ein deutliches Reflexionsmaximum für die erste photonische Bandlücke und Reflexionsmaxima nach Fabry–Perot beobachtet werden. Dies ist im Gegensatz zu den mit Lichtreuung bestimmten Standardabweichungen des Radius, da die relative Standardabweichung des Radius von Probe I 4.3.3.b) zwischen der von den Proben I 4.3.2.d) und I 4.3.3.a) liegt.

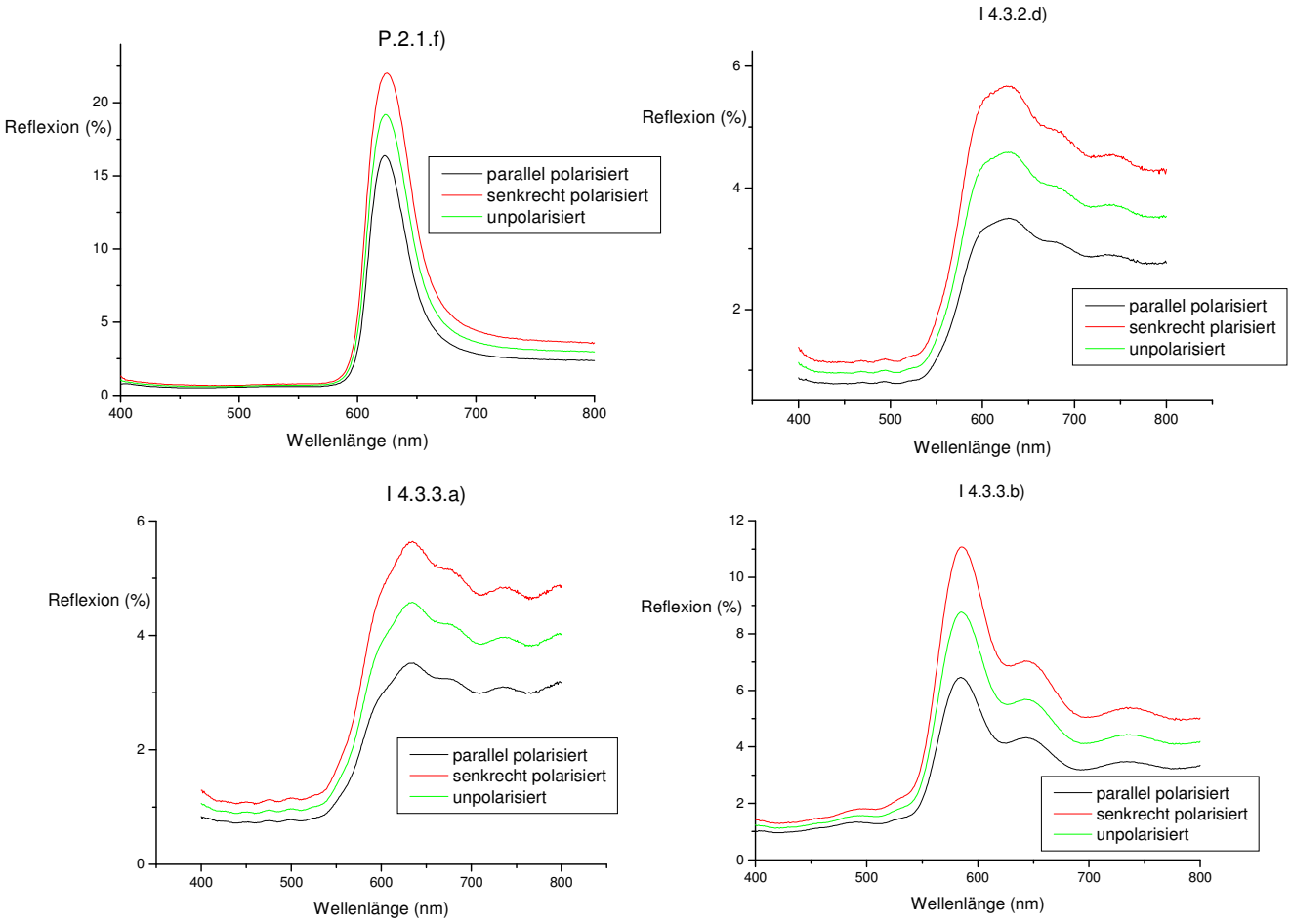

Abb. 4.4.3. Reflexionsspektren bei 20° von Opalen aus infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären; Reflexion normiert auf einen Silberspiegel. Spektren wurden mit senkrecht und parallel polarisiertem Licht aufgenommen; unpolarisiert: berechnet aus dem Mittelwert der Reflexionsspektren, die mit parallel und senkrecht polarisiertem Licht aufgenommen wurden

Die Reflexionsspektren von Opalen aus infiltrierten und nicht infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Kreuzvernetzeranteil von 2 wt% weisen untereinander kaum Unterschiede auf (Abb. 4.4.4). Die Veränderung des Radius entsprechend der Ergebnisse der Lichtstreuung wird bestätigt: Das Reflexionsmaximum welches infolge der ersten photonischen Bandlücke beobachtet wird, ist bei infiltrierten Opalen zu größeren Wellenlängen hin verschoben (vgl. Gl. 4.4.).

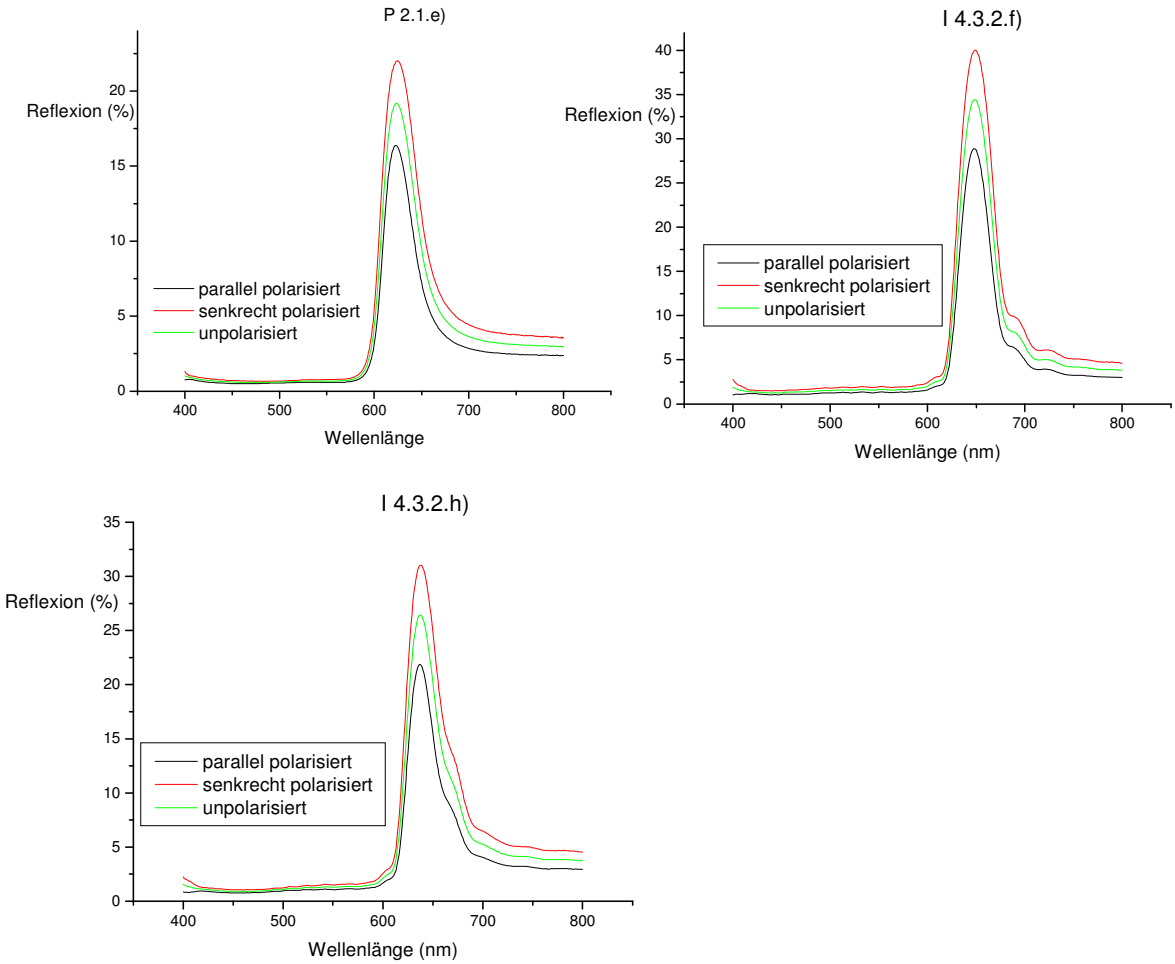

Abb. 4.4.4 Reflexionsspektren bei 20° von Opalen aus nicht infiltrierten und den dazugehörigen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären; Reflexion normiert auf einen Silberspiegel; Spektren wurden aufgenommen mit senkrecht und parallel polarisiertem Licht; unpolarisiert: berechnet aus dem Mittelwert der Reflexionsspektren, welche mit parallel und senkrecht polarisiertem Licht aufgenommen wurden

Der Wert der Standardabweichung des Radius der Probe 4.3.2.f) der mit Lichtstreuung bestimmt wurde ist vergleichbar ist mit dem von Probe 4.3.2.d). Trotzdem werden deutlich unterschiedliche Reflexionsspektren beobachtet (Abb. 4.4.3. und Abb. 4.4.4.).

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen die Beobachtungen aus den Reflexionsspektren (Abb. 4.4.4. und Abb. 4.4.5.). Bei mit 1 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA/PDVB-Mikrosphären beobachtet man in allen infiltrierten Proben größere Agglomerate von Polymermikrosphären, die eine Fernordnung verhindern. Nur bei Probe I 4.3.3.b) beobachtet man noch größere geordnete Domänen, was sich auch in den Reflexionsspektren widerspiegelt. Betrachtet man die Infiltrierungsbedingungen, so fällt auf, dass es sich bei Probe I 4.3.3.b) um die

Probe handelt, die bei kürzester Verweildauer im polarsten Infiltrierungsgemisch hergestellt wurde (vgl. Kapitel. 4.3.3.).

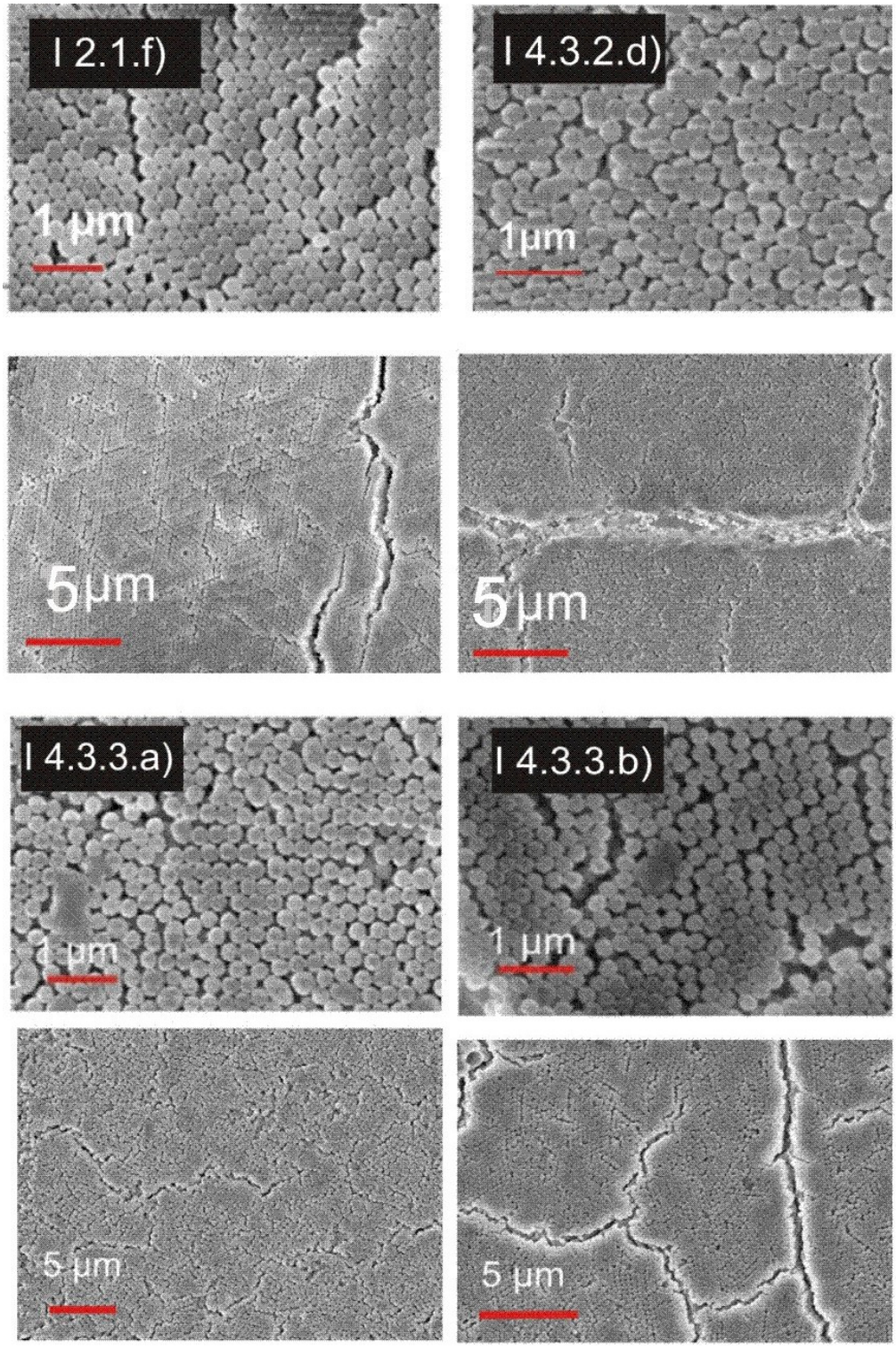

Abb. 4.4.5. Opale aus infiltrierten und nicht infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Kreuzvernetzeranteil von 1 wt% (vgl. Tab. 4.4.1.)

Bei mit 2 wt% PDVB kreuzvernetzten PMMA-Mikrosphären werden aus den nicht infiltrierten Sphären und den infiltrierten Polymermikrosphären Opale mit einer hohen Fernordnung erhalten (Abb. 4.4.6.). Bei den infiltrierten Sphären treten zwar agglomerierte Teilchen auf (in Abb. 4.4.6. können bei Probe I 4.3.2. f) und bei Probe I 4.3.2.h) jeweils Agglomerate aus 2 Mikrosphären beobachtet werden), doch sind diese in die Kugelpackung eingebaut, ohne die Struktur zu stören.
Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Kreuzvernetzungsgrad einen deutlichen Einfluss auf die Struktur von dünnen Filmen aus infiltrierten Polymermikrosphären besitzt. Bei infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Anteil an Kreuzvernetzer von 1 wt% wird die fcc-Kugelpackung deutlich durch das Auftreten von Agglomeraten aus Polymermikrosphären gestört. Allerdings kann durch eine Erhöhung der Polarität und eine Verkürzung der Verweildauer im Infiltrierungsgemisch das Auftreten dieser Agglomerate vermindert werden. Das Auftreten dieser Agglomerate konnte in so weit vermindert werden, dass es möglich war, ausreichend große Domänen mit einer fcc-Kugelpackung zu erhalten, um in den Reflexionsspektren ein deutliches Reflexionsmaximum für die erste photonische Bandlücke zu erhalten.
Bei einem Anteil an Kreuzvernetzer von 2 wt% konnten aus infiltrierten Sphären immer Opale mit einer hohen Fernordnung hergestellt werden. Auftretende Agglomerate von Polymermikrosphären waren klein und traten selten auf, sodass sie in die Struktur eingebaut wurden, ohne die fcc-Kugelpackung zu stören.

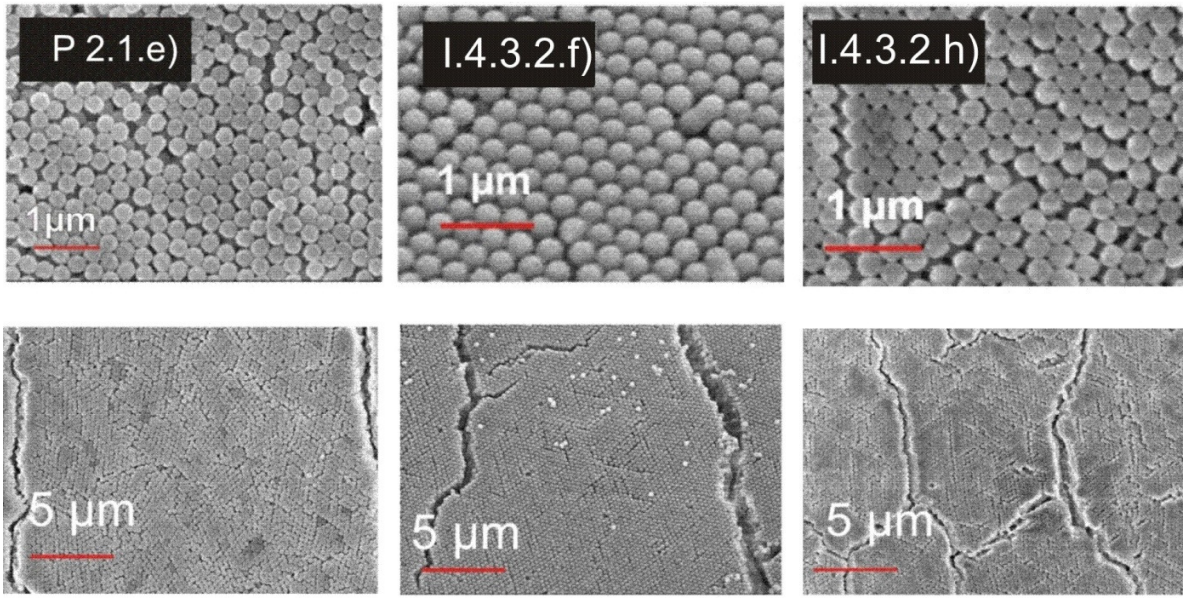

Abb. 4.4.6. Opale aus infiltrierten und nicht infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären mit einem Kreuzvernetzeranteil von 2 wt% (vgl. Tab. 4.4.2.)

Dies zeigt, dass man bei einem Anteil von 2 wt% Kreuzvernetzer, nach erfolgter Infiltrierung in den beschriebenen Infiltrierungsgemischen, Polymermikrosphärensuspensionen herstellen kann, die eine ausreichenden Qualität für die Herstellung von Opalen besitzen. Die über Lichtstreuung bestimmten Standardabweichungen des Radius geben keinen Aufschluss darüber, ob ein Opal mit einer großen Fernordnung erhalten wird. Eine mögliche Erklärung ist, dass nicht sphärische Agglomerate das Ergebnis verfälschen, da bei der Theorie der dynamischen Lichtstreuung sphärische Teilchen angenommen werden.

4.4.3. Einfluss der Photonischen Bandlücke auf das Emissionsverhalten eines Opals aus mit Nanoteilchen infiltrierten PMMA/PDVB-Mikrosphären

Um den Einfluss der Photonischen Bandstruktur auf das Emissionsverhalten von in PMMA/PDVB-Mikrosphären eingeschlossenen Nanoteilchen zu untersuchen, wurde ein Opal, welcher aus Polymermikrosphären der Probe I 4.3.2.f) über Vertical Deposition“ hergestellt wurde, verwendet. Diese Probe wurde gewählt, da der Opal eine deutlich sichtbare Lumineszenz und eine hohe Qualität in Bezug auf die Fernordnung (Abb. 4.4.6.) aufwies. Der Opal besaß eine Schichtdicke von ca. 15-20 Monolagen.

Bei winkelabhängigen Reflexionsspektren konnte beobachtet werden, dass das Hauptreflexionsmaximum (für den 111-Reflex) mit zunehmendem Winkel zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird (vgl. Gl. 4.4.). Ab Winkeln von 45° gewinnt die Reflexion an der 200-Netzebene zunehmend an Bedeutung (Abb. 4.4.7).[91] Da die Intensität des 200-Reflexes bei Messungen mit parallel polarisiertem Licht deutlich geringer ist, und dieser bei größeren Wellenlängen beobachtet wird, werden in den Spektren keine von einander unabhängigen Reflexionsmaxima für den 111-Reflex und den 200-Reflex beobachtet.[90]

Vergleicht man die Intensitäten der Reflexionsmaxima bei verschiedenen Winkeln, so fällt auf, dass diese mit zunehmendem Winkel monoton abnehmen. Dabei ist die Abnahme im Fall von parallel polarisiertem Licht deutlich stärker (Kapitel 4.4.1., vgl. Abb. 4.4.7.).[92]

In Suspension beobachtet man bei diesen Sphären das Maximum der Emission bei ca. 600 nm (Abb. 4.4.7.). Aus dem Vergleich zwischen den Reflexionsspektren ist daher zu folgern, dass eine

Überschneidung der photonischen Bandlücke mit der Emissionswellenlänge bei einem Austrittswinkel der emittierten Strahlung zwischen 35° und 40° beobachtet werden sollte.

Um dies zu überprüfen, wurden winkelabhängig Emissionsspektren aufgenommen. Dabei fällt auf, dass es deutliche Unterschiede zwischen senkrecht polarisiertem Licht und parallel polarisiertem Licht gibt.[92]

Man beobachtet in senkrechter Polarisation einen deutlich stärkeren Effekt auf die Emissionswellenlänge als bei paralleler Polarisation (Abb.4.4.8.).

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist bei paralleler Polarisation im Bereich von 20° – 40° die Emissionswellenlänge relativ konstant und steigt dann an. In diesem Bereich beobachtet man in den Reflexionsspektren noch eine signifikante Reflexion, während sie oberhalb eines Winkels von 50° auf unter ein Zehntel des Wertes der Reflexion bei 20° zurückgeht (4.4.7.).

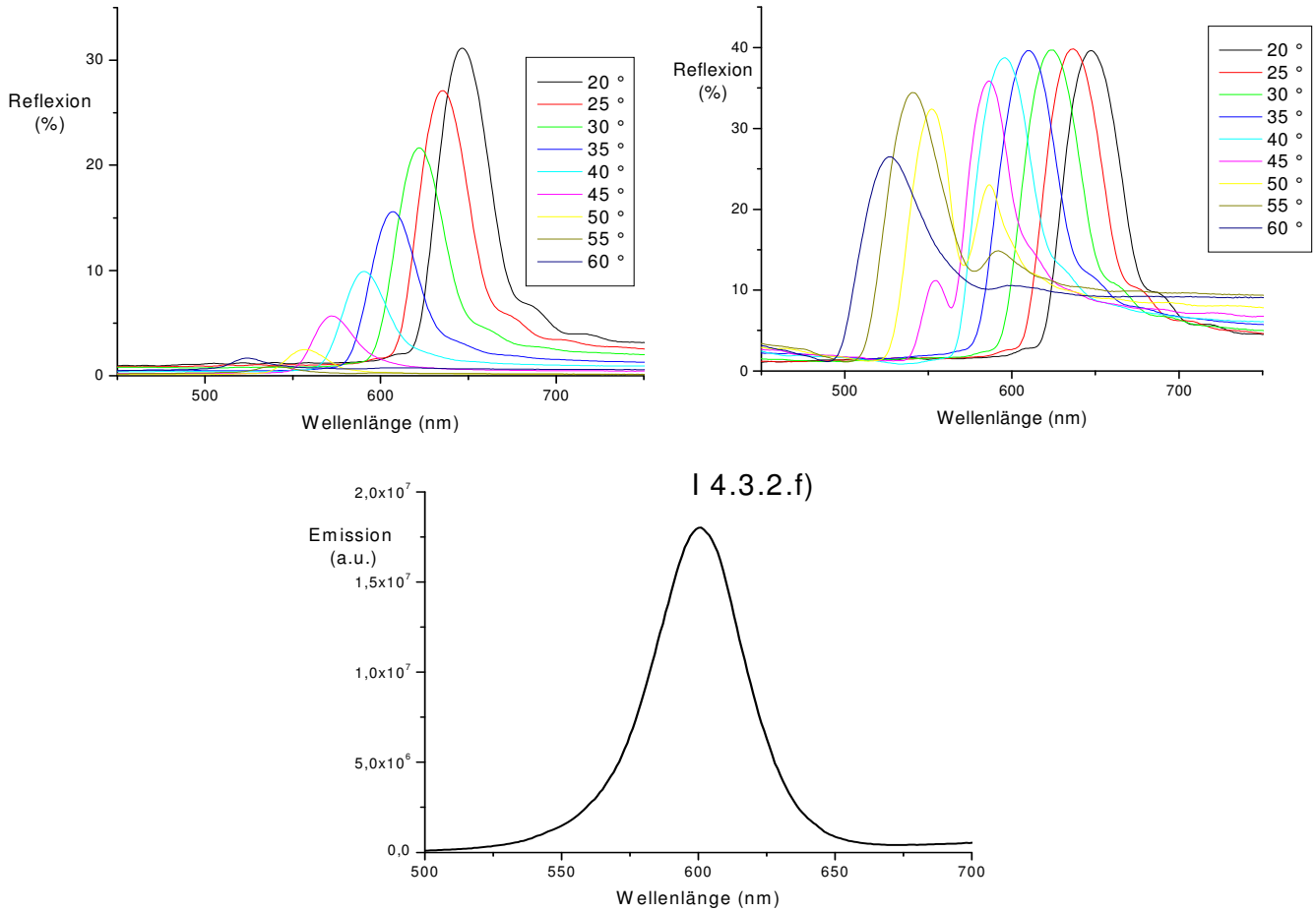

Abb. 4.4.7. Oben: Reflexionsspektren eines Opals aus infiltrierten Polymermikrosphären I 4.3.2.f); links: mit parallel polarisiertem Licht aufgenommen; rechts: mit senkrecht polarisiertem Licht aufgenommen; unten: Emission der entsprechenden Suspension

Die Veränderung der Wellenlänge der Emission bei senkrecht polarisiertem Licht kann über eine Wechselwirkung des emittierten Lichts mit der Photonischen Bandlücke erklärt werden. Bis 35° ist die Wellenlänge, die der photonischen Bandlücke entspricht größer als die Wellenlänge des Emissionsmaximums. Je näher man diesem Winkel kommt, umso stärker wird das Emissionsmaximum zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben. Oberhalb von 35° beobachtet man einen deutlichen Anstieg der Emissionswellenlänge, die ihren Maximalwert bei 45° und 50° erreicht. Hier entspricht die photonische Bandlücke kürzeren Wellenlängen als der Wellenlänge, bei der das Emissionsmaximum der Suspension von Probe I 4.3.2.f) beobachtet wird. Oberhalb dieses Winkels geht die Wellenlänge ungefähr auf den Wert bei 20° zurück. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es sowohl unterhalb von 20° als auch oberhalb von 55° nahezu keine Überlappung der Photonischen Bandlücke mit dem Emissionssignal gibt (Abb. 4.4.7. und Abb. 4.4.8.).

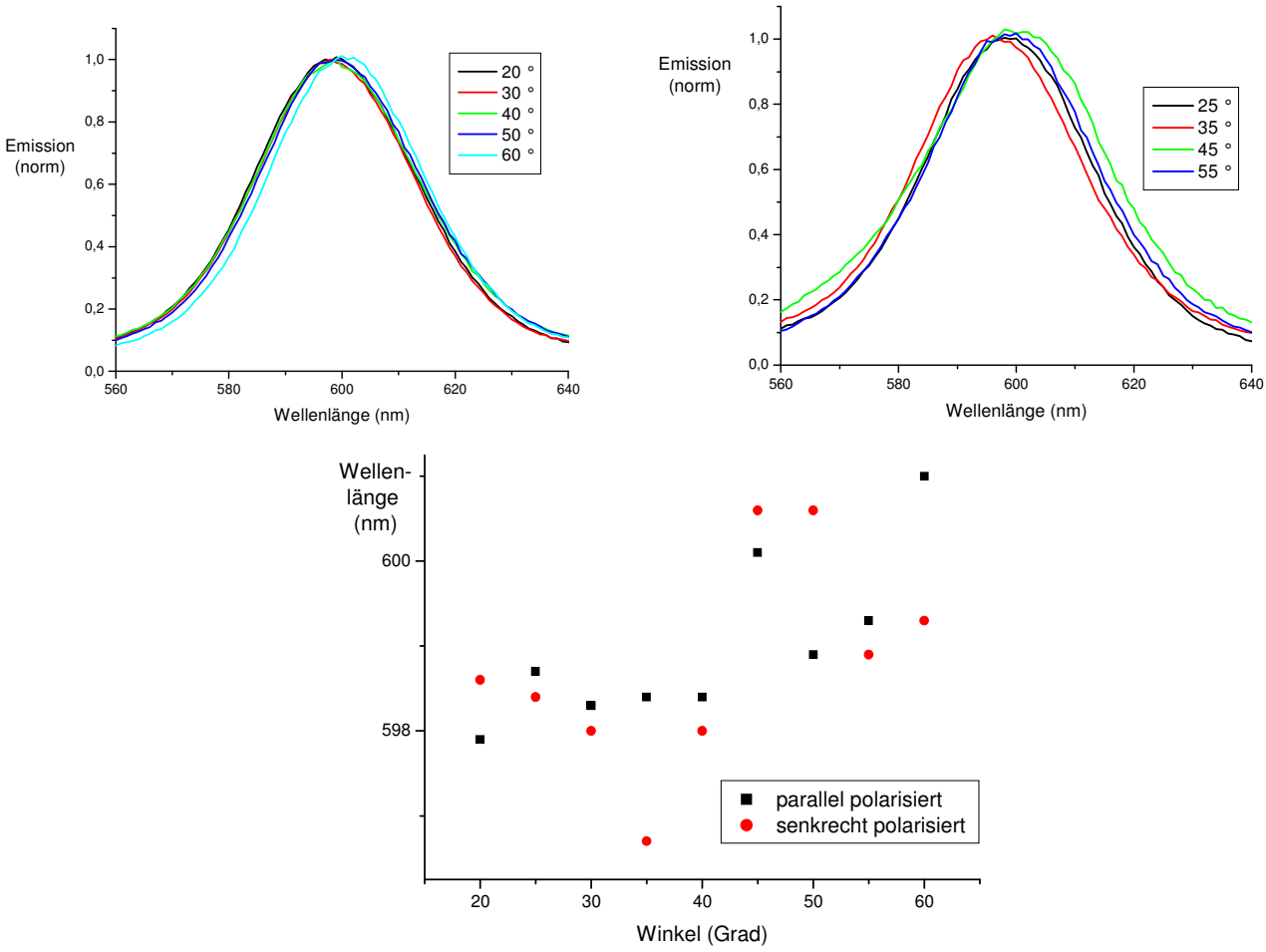

Abb. 4.4.8. Winkelabhängige Emission eines Opals. Aufgenommen mit parallel polarisierten Licht (links) und senkrecht polarisierten Licht (rechts); unten: Veränderung der Wellenlänge des Emissionsmaximums in Abhängigkeit vom Winkel

Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein Einfluss der photonischen Bandstruktur auf das Emissionsverhalten der Halbleiternanoteilchen beobachtet werden konnte. Die geringe Änderung des Emissionssignals durch die photonische Bandlücke ist dabei auf verschiedene Faktoren zurückzuführen: Dabei ist die Braggverminderungslänge zu beachten. Sie gibt an, nach welcher Weglänge durch den photonischen Kristall die Lichtintensität durch den Einfluss einer photonischen Bandlücke auf den e-ten Bruchteil zurückgeht. Diese liegt bei einem Opal aus Polymermikrosphären für die erste photonische Bandlücke um 2 µm (Gl. 4.8.).[96]

$$L_B = \frac{E_B}{\Delta E} \frac{\pi}{2d_{111}} \qquad \text{(Gl. 4.8.)}$$

mit L_B der Braggverminderungslänge, E_B der Energie, bei der das Transmissionsminimum infolge der photonischen Bandlücke beobachtet wird und ΔE der Halbwertsbreite des Transmissionsminimums, welches wegen der photonischen Bandlücke beobachtet wird.

Gleichung 4.8. zeigt, dass die Braggverminderungslänge umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite des Transmissionsminimums ist, welches wegen der photonischen Bandlücke beobachtet wird. Bei senkrechter Polarisation ist die Breite des Transmissionsminimums, welches wegen der photonischen Bandlücke beobachtet wird, größer als bei paralleler Polarisation.[92] Daher ist die Braggverminderungslänge bei senkrechter Polarisation kürzer als bei paralleler Polarisation, was erklärt, warum bei paralleler Polarisation ein geringerer Effekt beobachtet wird.
Anzumerken ist, dass die Braggverminderungslängen nicht bestimmt wurden, da keine Transmissionsspektren zur Verfügung standen. Allerdings konnte beobachtet werden, dass die Halbwertsbreiten der Reflexionsmaxima bei senkrechter Polarisation breiter waren als bei paralleler Polarisation.
Prinzipiell kann der Einfluss einer photonischen Bandlücke nur unterhalb der mittleren freien Weglänge eines Photons beobachtet werden, bevor es durch eine Fehlstelle in der Kristallstruktur eines Opals diffus gestreut wird. Ist diese kürzer als die Braggverminderungslänge kann die Reflexion (bzw. die verminderte Transmission) die wegen einer photonischen Bandlücke beobachtet würde wegen der diffusen Streuung nicht mehr aufgelöst werden. Die mittlere freie

Weglänge eines Photons liegt bei heute herstellbaren künstlichen Opalen zwischen 7 und 15 µm.[96]

Der Opal, der hier verwendet wurde, besaß eine Schichtdicke um 4.5 µm[II]. Daher beobachtet man im Emissionsspektrum eine Überlagerung des nahezu unveränderten Emissionsspektrums der oberflächennahen Sphärenlagen und des durch den photonischen Kristall veränderten Emissionsspektrums von tiefer liegenden Sphärenlagen: Die Emissionsintensität, die von tieferen Lagen beobachtet wird, ist schwächer. Licht wird mit zunehmender Weglänge in dem Opal stärker gestreut, sodass die Lichtintensität abnimmt. Infolge der Anregung in front-face-Geometrie ist damit die Intensität des Anregungslichts nahe der Oberfläche größer.

Außerdem nimmt auch die Intensität des emittierten Lichts durch Streuung mit zunehmender Weglänge durch den Opal ab, sodass weniger des in tiefen Lagen emittierten Lichts den Detektor erreicht.

[II] Schichtdicke bei 17 Sphärenlagen.
Berechnet mit den Daten der Dynamischen Lichtstreuung (Sphärendurchmesser 344 nm): ca. 4.8 µm (vgl. Gl. 4.7.)
Berechnet mit den Daten der Reflexionsmessungen (Reflexionsmaximum des 111- Reflexes bei ca. 640 nm): ca. 4.2 µm (vgl. Gl. 4.4.)

4.5. Beschichtung von kolloidalen Kristallen mit Hilfe von Goldnanoteilchen

Künstliche Opale besitzen neben den beschriebenen optischen Eigenschaften noch ein großes Potential in der Mikrostrukturierung von Oberflächen: Infolge ihrer Struktur besitzen sie eine große und geordnete Oberfläche, welche quadratisch mit der Abnahme des Sphärendurchmessers zunimmt. Kombiniert man Opale mit Metallen, so bieten sich unter anderem Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen der Katalyse. Auch die plasmonischen Eigenschaften dieser metallischen Opalstrukturen sind besonders interessant, wobei hier besonders die Anwendung als Substrate bei der oberflächenverstärkten Ramanspektroskopie genannt sei. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Herstellung von solchen opalinen Metallstrukturen, welche für „surface enhanced raman scattering“ (SERS) bzw. für die heterogene Katalyse angewendet werden können, beigetragen.
Das grundlegende Konzept dieser Mikrostrukturierung ist, Goldnanoteilchen in eine opaline Struktur einzubringen, in welcher sie als Reaktionskeime für eine weitere Abscheidung von Metall dienen. Dazu wurden Opale mit Lösungen von Goldnanoteilchen imprägniert und die Strukturen getrocknet. Analoge Verfahren sind für verschiedene Nanoteilchen bekannt [97-100], und bieten so auch den Zugang zu invertierten Strukturen.[36, 99-101]

4.5.1. Invertierte opaline Metallstrukturen

Um die prinzipielle Anwendbarkeit von Verfahren zur Herstellung von invertierten Metallstrukturen für die heterogene Katalyse zu untersuchen, wurden verschiedene invertierte opaline Strukturen aus Platin hergestellt. Der Vorteil einer invertierten Struktur ist, dass weniger katalytisches Material bei gleicher Oberfläche benötigt wird. Ein inverser Opal (bei voller Ausfüllung der Lücken eines Opals) hat z.B. eine Raumausfüllung von 22 %, gegenüber 78 % Raumausfüllung eines Opals, und besitzt daher bei gleicher Oberfläche nur ca. ¼ der Masse bei gleichzeitig 4-fachem Gasraum.
Als Ausgangstemplat dienten dabei Opale aus SiO_2-Mikrosphären bzw. amorph angeordnete SiO_2-Mikrosphären. Die SiO_2-Mikrosphären wurden analog Stöber et. al.[98, 102] hergestellt, und anschließend mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) modifiziert, um eine

Oberflächenmodifikation mit NH_2-Gruppen zu erreichen. Dazu wurden 50 mL einer 0.2 M Lösung von Tetraethoxysilan mit einem Gemisch aus 50 mL Ethanol, 28 mL Wasser und 4 mL Ammoniak (28-30 %) unter Rühren vermengt. Anschließend wurde die Mischung bei Raumtemperatur weitere 6 Stunden gerührt. Zur Reaktionsmischung wurde dann 1 mL APTMS hinzugefügt, und das System wurde weitere 12 Stunden gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde über fünf Zentrifugationsschritte aufgereinigt, indem das Zentrifugat jeweils abdekantiert und der Zentrifugenrückstand jeweils in Ethanol aufgenommen wurde.[101] Die Opale wurden über „Vertical Deposition“ auf Siliziumwafern abgeschieden.[103]

In einem zweiten Schritt wurden diese Opale mit wässrigen Lösungen von Goldnanoteilchen imprägniert. Dies geschah, indem die Opale in Lösungen von Goldnanoteilchen (mit einem Durchmesser von 3-5 nm) eingetaucht und anschließend getrocknet wurden.

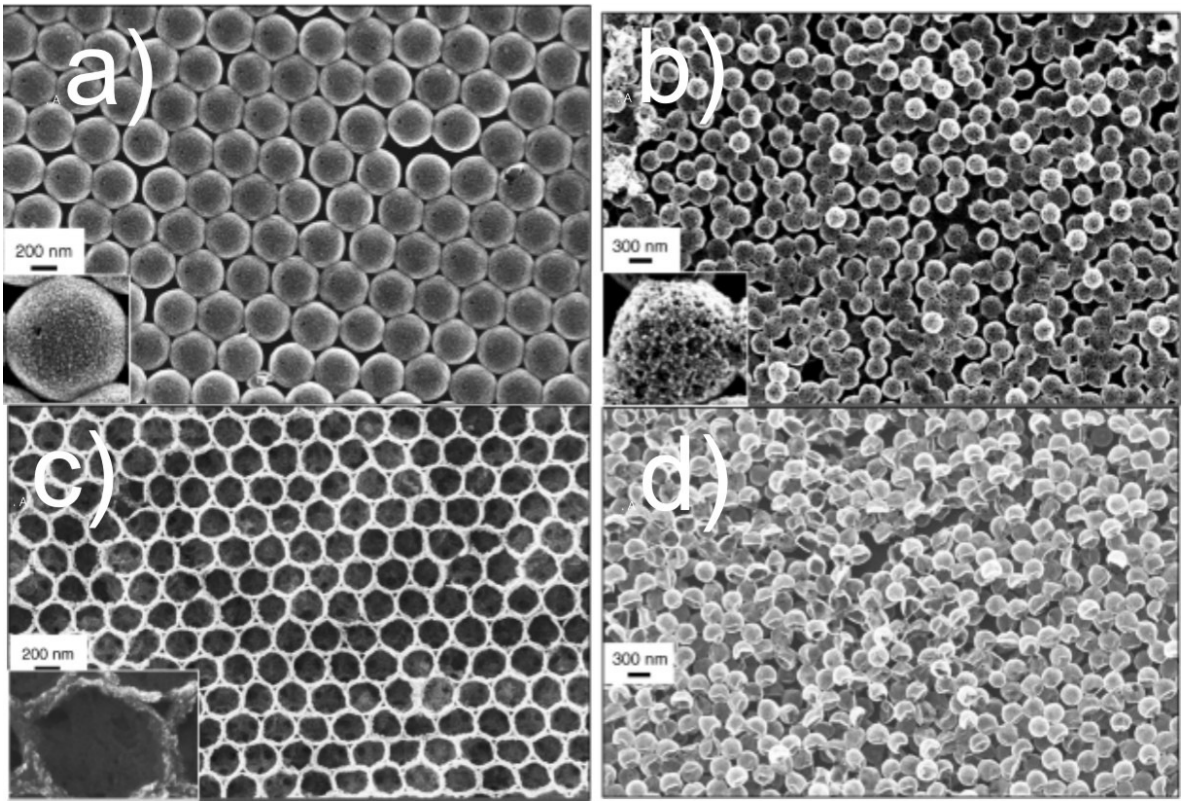

Abb. 4.5.1. Invertierte metallische opaline Strukturen. (a)) Opal aus Hohlkugeln; (b)) Hohlkugeln; (c)) inverser Opal; (d)) Halbkugeln

Danach wurde eine Beschichtungsprozedur durchgeführt. Dazu wurden die getrockneten Substrate in eine Beschichtungslösung getaucht. Diese bestand aus einer Mischung aus 3 mL einer 10%igen H_2PtCl_6-Lösung in Wasser und 1 mL 0.1 M Ascorbinsäure, welche mit Wasser

auf 50 mL aufgefüllt wurde. Anschließend wurden die Substrate mit demineralisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Im letzten Schritt wurde das Templat mit 4 %iger Flusssäure aufgelöst.

Dabei ist die Bandbreite an Strukturen, welche über dieses Verfahren hergestellt werden konnten, hervorzuheben (vgl. Abb. 4.5.1; Tab. 4.5.1.)

Konzentration Goldnanoteilchenlösung	Imprägnierungsdauer	Substrat	Struktur
0.06 M	8 h	Opal aus SiO_2-Mikrosphären	Opal aus Platinhohlkugeln (Abb. 4.4.1.a)
0.3 M	16 h	Opal aus SiO_2-Mikrosphären	Inverser Opal (Abb. 4.4.1 c)
0.06 M	8 h	Amorpher Film aus SiO_2-Mikrosphären	Halbkugeln (Abb. 4.4.1.d)
0.3 M	16 h	Amorpher Film aus SiO_2-Mikrosphären	Hohlkugeln (Abb. 4.4.1.b)

Tab. 4.5.1. Reaktionsbedingungen zur Herstellung verschiedener metallischer Strukturen

Ausgehend von opalinen Strukturen können Opale aus Platinhohlkugeln oder auch inverse Opale hergestellt werden (Abb. 4.5.1.a) und c)). Ein auffälliges Merkmal der Platinhohlkugeln ist, dass man je Hohlkugel ein Loch in der Schale beobachtet, welches periodisch auftritt und bei einem Substrat immer gleich angeordnet ist (Abb. 4.5.1. a)).

Bei längeren Imprägnierungsdauern und höheren Goldnanoteilchenkonzentrationen wurden inverse Opale ausgehend von opalinen Strukturen beobachtet (Abb. 4.5.1.c), Tab. 4.5.1.).

Analog dazu beobachtete man ausgehend von amorphen Templaten Halbkugeln und Hohlkugeln (Abb. 4.5.1.b) und d); Tab. 4.5.1.).

Anzumerken ist hier, dass auch die Strukturen, welche aus amorphen Filmen hergestellt wurden, durch die Behandlung mit HF vom Substrat abgelöst werden konnten.

Eine Struktur wie in Abb. 4.5.1 a) wurde mit Hilfe von EDX untersucht. Eine Messung an einer Struktur, bei der nur beschichtet wurde, sind sowohl Platin als auch Goldsignale zu beobachten. Auffällig ist das stake Signal für Silizium, welches sowohl auf das Templat (SiO_2), als auch auf

das Substrat (Silizium) zurückzuführen ist. Zusätzlich ist noch ein deutliches Sauerstoffsignal zu beobachten. Nachdem bei dieser Struktur das Templat entfernt wurde, ändert sich das EDX Spektrum in Bezug auf Gold, Platin und Silizium kaum. Auffällig ist hier allerdings, dass das Sauerstoffsignal nicht mehr beobachtet wird, was ein eindeutiges Indiz für das Entfernen das SiO_2-Templats ist (Abb.4.5.2.).

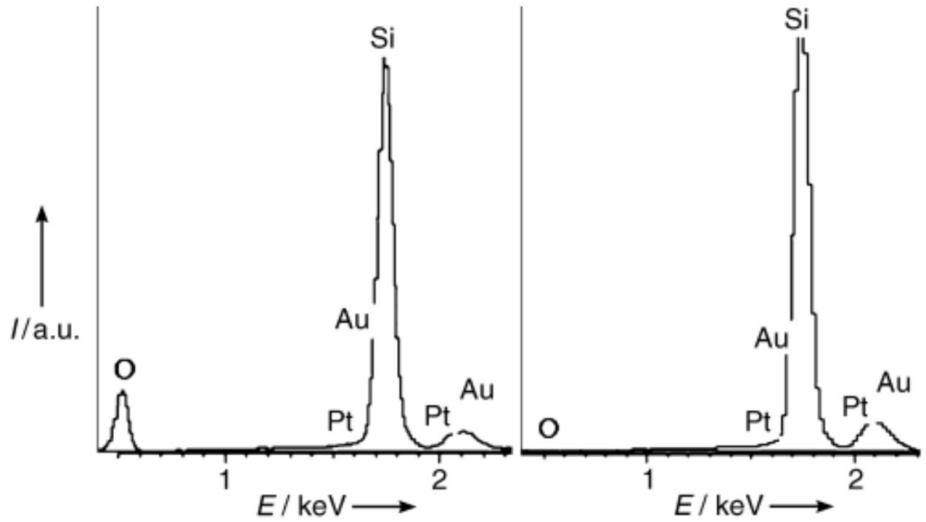

Abb. 4.5.2. EDX-Spektren von Opalen; links: Opal, welcher mit Platin beschichtet ist; rechts: Opal aus Platinhohlkugeln

Zusammenfassend ist festzustellen, dass inverse Platinopale, Opale aus Platinhohlkugeln, ungeordnete Platinhohlkugeln und Platinhalbkugeln hergestellt werden konnten. Die Bandbreite an Strukturen konnte durch eine Variation einer templatassistierten Imprägnierungs- und Beschichtungsprozedur ermöglicht werden.
Die quantitative Entfernung des SiO_2-Templats mit Flusssäure konnte eindeutig mit EDX-Messungen nachgewiesen werden.

4.5.2. Künstliche Opale als Substrate für SERS - aktive Oberflächen

Bei rauen Metallstrukturen beobachtet man eine Verstärkung von Ramansignalen („surface enhanced raman scattering“ SERS).

Diese Verstärkung ist eine Folge des veränderten elektromagnetischen Feldes in der Nähe von Metallstrukturen. Der Effekt ist maximal bei einer Metalloberfläche mit einer Rauhigkeit im Bereich einiger Nanometer und tritt auf, wenn lokalisierte Oberflächenplasmonen angeregt werden können. Man unterscheidet zwei Effekte:[104]

Der als chemische bzw. elektronische Verstärkung beschriebene Effekt, oder auch „first layer effect“ (erste Lage Effekt) tritt bei direktem Kontakt des ramanaktiven Moleküls mit der Metalloberfläche auf. Er wird auf eine Vergrößerung des Absorptionsquerschnitts des ramanaktiven Moleküls in Folge des Kontaktes zum Metallpartikel zurückgeführt.

Zusätzlich wird der elektromagnetische Feldeffekt beschrieben. Der elektromagnetische Feldeffekt tritt in der Nähe von SERS aktiven Partikeln auf. Er setzt sich aus der Verstärkung des elektromagnetischen Anregungsfeldes in Folge der Anregung der Oberflächenplasmonen und der Überlagerung des von den Metallpartikeln reflektierten elektromagnetischen Feldes mit dem Anregungsfeld zusammen (gestreutes Feld). Der elektromagnetische Feldeffekt ist dabei maximal, wenn das Anregungsfeld und das gestreute Feld in Resonanz zu den Oberflächenplasmonen sind.

Generell kann ein maximaler elektromagnetischer Feldeffekt mit einer SERS-Verstärkung von ca. 10^6 bei isolierten Nanoteilchen erreicht werden. Ein stärkerer elektromagnetischer Feldeffekt wird an Stellen beobachtet, welche scharfe Merkmale besitzen und an Oberflächen mit einer sehr starken Krümmung. Ein Beispiel sind Cluster aus einzelnen Metallpartikeln, in denen Oberflächenplasmonen so stark lokalisiert sein können, dass sogar Verstärkungen um einen Faktor von 10^{12} in nanometergroßen Bereichen („Hot-Spots“) beobachtet werden. Dies ermöglicht prinzipiell Einzelmoleküldetektion.[104]

Es bietet sich über eine gezielte Strukturierung eines Substrates die Möglichkeit, die SERS Verstärkung zu erhöhen. In den Lücken zwischen zwei SERS aktiven Partikeln kann eine deutlich höhere Verstärkung des Ramansignals erreicht werden, z.B. wurde zwischen zwei Nanoteilchen (mit einem Durchmesser von ca. 100 nm) im Abstand von 1 nm eine Verstärkung von 10^{10} gemessen.[105]

Opale stellen ein interessantes Templat für SERS dar. Sie besitzen infolge der Größe ihrer Einzelbausteine und ihrer Packungsdichte eine sehr große Oberfläche, sind im Gegensatz zu amorphen Templaten nahezu transparent[54] und weisen zusätzlich in großen Wellenlängenbereichen eine geringere Reflexion als die vergleichbaren isotropen Medien auf (vgl. Kapitel 4.4.1.).

Es stellte sich heraus, dass es nicht möglich ist, Metallpartikel mit einem Durchmesser um 40 nm (günstig für SERS) direkt in einen Opal einzubringen: Mit dem in Kapitel 4.5.1. beschriebenen Imprägnierungsverfahren war es nicht möglich diese Metallpartikel in den Opal einzubringen, obwohl prinzipiell die Lücken zwischen den Sphären groß genug sind (ca. 46 nm bei 300 nm Sphärendurchmesser). Dies kann auf die Oberflächenladungen der Partikel zurückgeführt werden. Diese erzeugen eine elektrostatische Anziehung zwischen den negativ geladenen Goldnanoteilchen und den positiv geladenen APTMS-modifizierten SiO_2-Sphären. Es kann z.B. zur Anhaftung der Nanoteilchen an den Sphären, die die Lücke umschließen, kommen. Damit wäre ein Eindringen weiterer Goldnanoteilchen in den Opal nicht mehr möglich.

Allerdings ist es mit Beschichtungsprozeduren analog Kapitel. 4.5.1. möglich, kleinere Metallpartikel innerhalb eines künstlichen Opals wachsen zu lassen (Abb. 4.5.3.).[98]

Dazu wurden Opale aus APTMS modifizierten SiO_2-Mikrosphären hergestellt und mit einer Goldnanoteilchenlösung (analog Kapitel 4.5.1.) imprägniert.

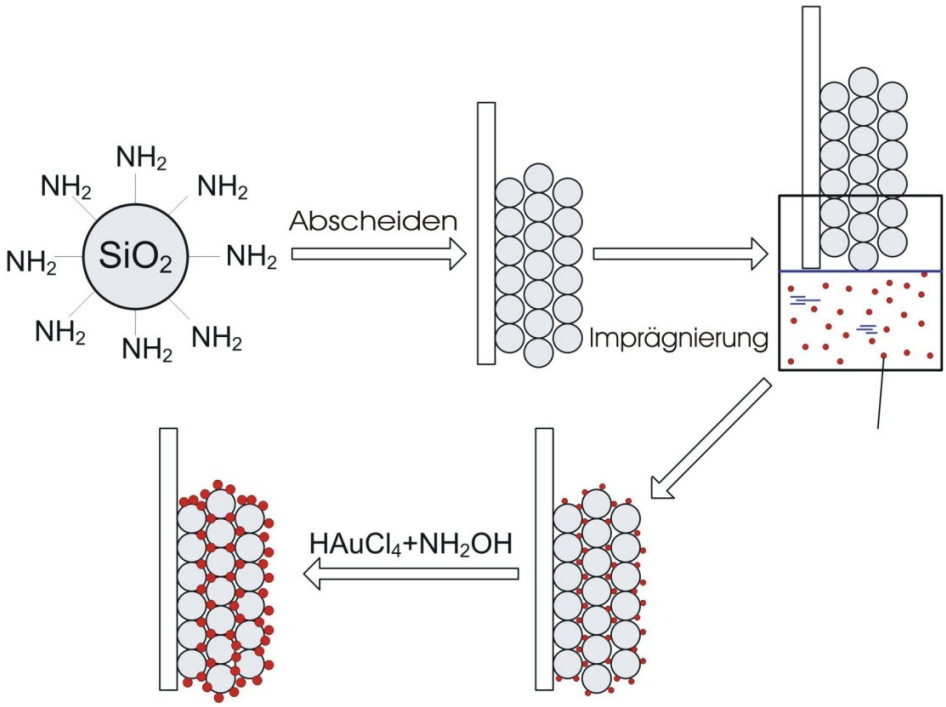

Abb. 4.5.3. Herstellung von mit beschichteten Goldnanoteilchen bedeckten Opalen

Die Goldnanoteilchenlösung wurde hergestellt, indem zu 90 mL einer 0.27 mM Lösung von $HAuCl_4$ 2 mL einer 1 % Natriumcitratlösung unter Rühren hinzugefügt wurde. Zu dieser Lösung wurden nach 1 min 0.075 mg $NaBH_4$, gelöst in 1 mL einer 1 % Natriumcitratlösung, hinzugefügt, für weitere 5 min gerührt und das System anschließend bei 4 °C gelagert. Die Größe der Goldnanoteilchen betrug 3 nm.[106]

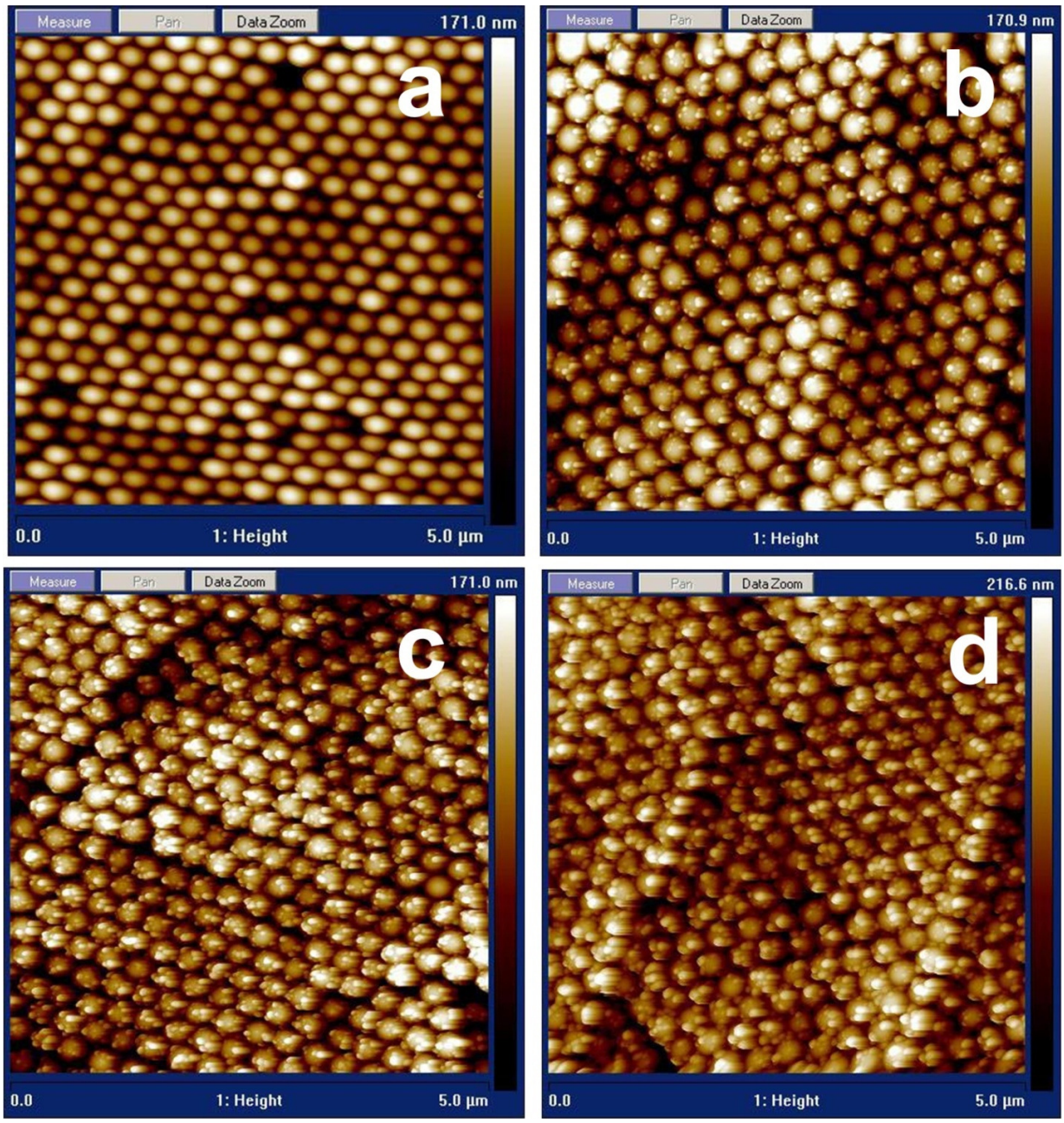

Abb. 4.5.4. AFM-Aufnahmen von mit Goldnanoteilchen imprägnierten Opalen: a) nach der Imprägnierung, b) nach 6 min Beschichtungszeit, c) nach 10 min Beschichtungszeit, d) nach 14 min Beschichtungszeit

Zur Imprägnierung wurde ein Opal (hergestellt nach 4.5.1.) in einer wie hier beschrieben hergestellten Goldnanoteilchenlösung, welche in Verhältnis 1/5 mit demineralisiertem Wasser verdünnt war, unter Rühren 10 Stunden gelagert

Anschließend wurde das Substrat mehrfach mit demineralisiertem Wasser gereinigt und getrocknet. Das getrocknete Substrat wurde unter Rühren in 30 mL einer Goldbeschichtungslösung aus 0.03 g $HAuCl_4$, gelöst in einer 0.4 mM Hydroxylamin-hydrochloridlösung, für 6 min, 10 min oder 14 min eingetaucht. Anschließend wurde das Substrat erneut mit demineralisiertem Wasser gespült und getrocknet (Abb. 4.5.3.).

Das Wachstum der Nanoteilchen kann anhand von AFM-Aufnahmen beobachtet werden. Während beim einfach imprägnierten Opal die Goldnanoteilchen im AFM nicht aufgelöst werden können (Abb.4.5.4.), können nach der Beschichtung mit der Beschichtungslösung die Nanoteilchen deutlich identifiziert werden. Die Größe steigt von 3 nm auf 26 nm nach 6 min Beschichtungszeit (bestimmt mit AFM), nach 10 min auf 43 nm und nach 14 min auf 58 nm.

Die SERS-Effizienz eines opalinen Substrats im Vergleich zu nanostrukturierten aber ansonsten glatten Oberflächen wird in Abb. 4.5.5. veranschaulicht.

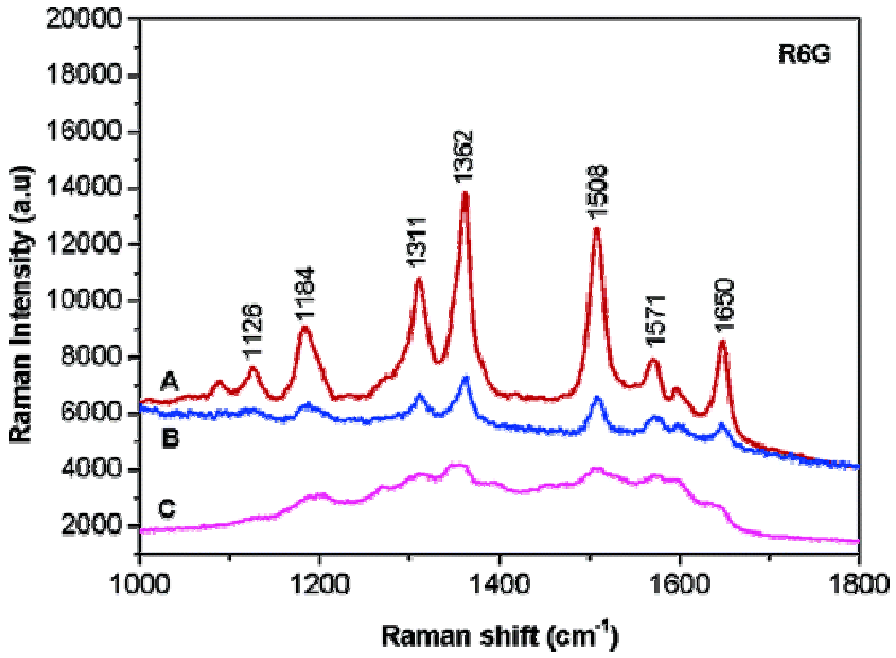

Abb. 4.5.5. Ramanspektrum von Rhodamin 6 G (Substrat für 10 min in eine 10^{-7} M Lösung in Ethanol eingetaucht: (A) auf einem künstlichen Opal mit beschichteten Goldnanoteilchen (Beschichtungsdauer in Goldbeschichtungslösung 10 min), (B) mit beschichteten Goldnanoteilchen belegtem Substrat (Beschichtungsdauer in Goldbeschichtungslösung 10 min)[106], (C) Glassubstrat, welches 10 min in eine Goldbeschichtungslösung eingetaucht wurde (Beschichtungsdauer 10 min)

Betrachtet man die Signalintensität in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit (Abb. 4.5.6.), so stellt man fest, dass vor einer Beschichtung der Goldnanoteilchen keine klar identifizierbare Bande bei 1362 cm^{-1} zu beobachten ist. Dies beobachtet man für mit Nanoteilchen imprägnierte Opale als auch für nicht imprägnierte Opale. Beschichtet man nun mit Goldnanoteilchen imprägnierte Opale, so beobachtet man mit zunehmender Beschichtungszeit eine deutlich ansteigende Signalintensität.

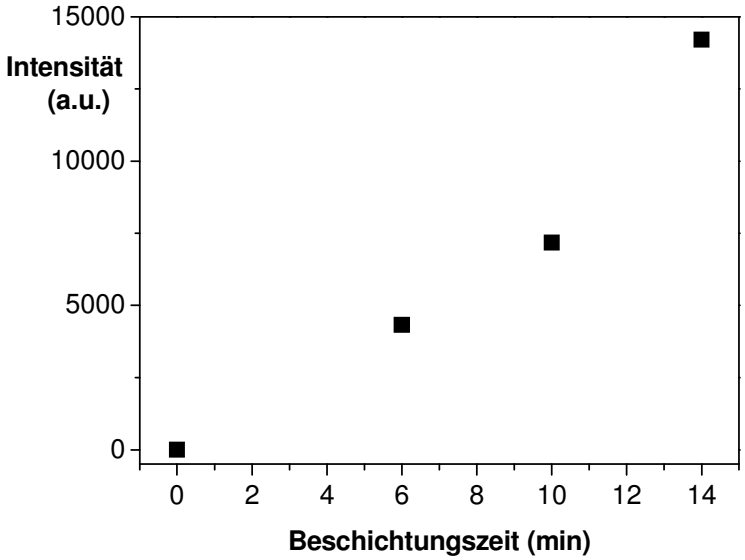

Abb. 4.5.6. Abhängigkeit der Signalintensität der Ramanbande bei 1362 cm^{-1} von der Reaktionszeit der Beschichtung

Dabei steigt die Bedeckung der Oberfläche (bestimmt anhand AFM) mit Gold von weniger als 1 % auf 27 % (nach 6 min) bis auf 62 % (nach 14 min).

Es konnte bei opalinen Substraten, welche beschichtete Goldnanoteilchen enthielten, eine höhere Signalverstärkung erreicht werden als bei analog hergestellten amorphen Substraten (Abb. 4.5.7.). Eine opaline Struktur besitzt eine höhere Raumausfüllung und eine größere Oberfläche als eine amorphe Struktur. Ebenso tritt bei einem perfekten Opal im Gegensatz zu einer amorphen Struktur prinzipiell keine Streuung auf.

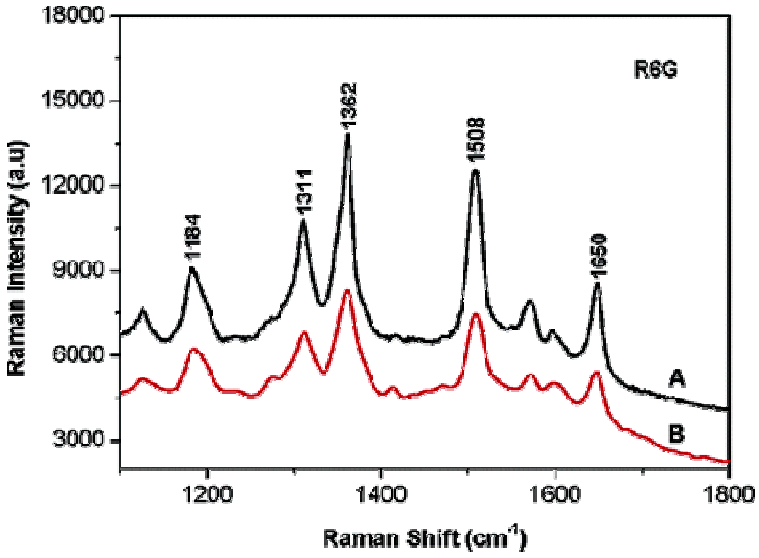

Abb. 4.5.7. Ramanspektrum von Rhodamin 6 G: (A) auf einem künstlichen Opal mit beschichteten Goldnanoteilchen (Beschichtungsdauer 10 min) und (B) auf einem analog hergestellten amorphen Substrat

Es konnte gezeigt werden, dass wie hier beschrieben hergestellte metallisch modifizierte Opale infolge der generell günstigen Eigenschaften von Opalen (z.B. hohe Anzahl von Spalten, große Oberfläche, geringe Streuung) sehr effiziente SERS-Substrate darstellen.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neue Verfahren zum Einsatz von fluoreszierenden Halbleiternanoteilchen als Lichtquellen in künstlichen Opalen entwickelt.

Im ersten Teil wurde die Herstellung von künstlichen Opalen anhand in der Literatur beschriebener Synthesevorschriften untersucht. Die der Literatur entnommene Synthese der als Bausteine dienenden PMMA/PDVB-Mikrosphären wurde erarbeitet und dahingehend modifiziert, dass auch gering kreuzvernetzte Copolymermikrosphären synthetisiert werden konnten. Die erhaltenen Polymerpartikel wurden mit SEM, dynamischer Lichtstreuung, AFM und GISAXS charakterisiert. Dabei konnte eine semiempirische Gleichung erstellt werden, die die Abhängigkeit des Sphärendurchmessers zur eingesetzten Menge an Monomer wiedergibt.

Es wurden verschiedene Verfahren angewendet, nämlich ein einfaches Eintrocknungsverfahren, „Dip Coating“ und „Vertical Deposition“, um aus den hergestellten Polymermikrosphärensuspensionen dünne opaline Filme herzustellen.

Um die entsprechenden Polymermikrosphären mit Halbleiternanoteilchen zu infiltrieren, wurde ein von Nie et. al. beschriebenes Verfahren modifiziert, so dass es möglich war, hoch monodisperse mit Halbleiternanteilchen infiltrierte Polymermikrosphärenlösungen herzustellen. Dazu wurden verschiedene Synthesen von Halbleiternanoteilchen modifiziert, verschieden stark kreuzvernetzte Polymermikrosphären auf ihre Einsetzbarkeit untersucht und
die Infiltrierungsprozeduren variiert. Daraus ergab sich, dass bei CdSe/CdS Kern-Schale Nanoteilchen eine deutlich geringere Löschung der Lumineszenz im Infiltrierungsgemisch beobachtet wird als bei CdSe-Nanoteilchen, die Ligandenhülle der Halbleiternanoteilchen einen deutlichen Einfluss auf das Infiltrierungsergebnis hat und ein Anteil an Kreuzvernetzer in den PMMA/PDVB-Mikrosphären von 2 wt% Polydivinylbenzol es ermöglicht, auch nach durchgeführter Infiltrierungsprozedur Polymermikrosphärensuspensionen mit einer ausreichenden Qualität für die Herstellung von künstlichen Opalen herzustellen.

Die erhaltenen fluoreszierenden Suspensionen wurden spektroskopisch untersucht. Die Absorptions- und Emissionsspektren wurden mit den Spektren der entsprechenden Nanoteilchenlösungen verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Emissions- und Absorptionseigenschaften der Nanoteilchen kaum verändert wurden.

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sich die Halbleiternanoteilchen in den Polymermikrosphären befinden. Dies geschah über eine statistische

Betrachtung, bei der zusätzlich festgestellt werden konnte, dass die Halbleiternanoteilchen nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern sich hauptsächlich in der Nähe der Oberfläche der Sphären befinden.

Orte starker Lumineszenz, welche bei dünnen Filmen mit Hilfe eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops beobachtet werden konnten, wurden als Agglomerate von Nanoteilchen innerhalb der Polymermikrosphären identifiziert.

Aus den Suspensionen von infiltrierten Polymermikrosphären konnten bei einem Anteil an Kreuzvernetzter von 2 wt% hoch geordnete, fluoreszierende opaline Filme hergestellt werden. Die Reflexionsspektren dieser Opale wiesen nahezu die gleichen photonischen Eigenschaften auf wie ein Opal, der aus den als Ausgangssubstanz verwendeten nicht infiltrierten Polymermikrosphären hergestellt wurde.

Bei anschließenden winkelabhängigen Emissionsmessungen an Opalen aus mit Halbleiternanoteilchen infiltrierten Polymermikrosphären konnte der Einfluss der photonischen Bandstruktur auf das Emissionsverhalten nachgewiesen werden.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass das beschriebene Infiltrationsverfahren eine weitere Möglichkeit bietet, Halbleiternanoteilchen gezielt in Photonische Kristalle einzubringen.

Zusätzlich konnten die Kenntnisse der Präparation und Charakterisierung von Opalen dazu genutzt werden, um metallische opaline Strukturen herzustellen. So war es möglich, verschiedene invertierte opaline Platinstrukturen und Platinhohlstrukturen herzustellen, welche in Folge ihrer großen Oberflächen Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der heterogenen Katalyse eröffnen.

Außerdem konnte die Oberfläche von Opalen mit Goldnanoteilchen einer Größe von bis zu 58 nm gleichmäßig besetzt werden. Diese Strukturen konnten als Substrate für die oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie angewendet werden. Sie zeigten infolge ihrer großen Oberfläche und geordneten Struktur eine sehr große Effizienz im Vergleich zu bekannten Strukturen.

6. Summary

During this work new methods were explored for the use of fluorescent semiconductor nanoparticles in artificial opals.

In a first part the preparation of artificial opals was examined according to described procedures. The synthesis of the building blocks of the opals, PMMA- microspheres was performed analogous to a method described in the literature and modified in the respect, to obtain slightly cross liked copolymer microspheres. The obtained polymer particles were characterized wit SEM, Dynamic Light Scattering, AFM and GISAX. The standard deviations of the particles diameters were in a range about 4 %.

It was possible to develop a semi-empiric formula to describe the dependence of the particle size on the introduced volume of the monomer.

Different procedures were used to prepare thin films of artificial opals out of aqueous suspensions of polymer microspheres: A simple drying method, vertical deposition and dip coating.

To infiltrate the polymer microspheres, a method developed by Nie et. al. was modified. Thus it was possible to produce solutions of monodiperse with semiconductor nanoparticles doped polymer microspheres. To reach this aim, different syntheses of semiconductor nanoparticles were modified, differently strong cross linked microspheres were investigated in order to examine their applicability for infiltration and the infiltration procedures were varied.

The obtained fluorescent suspensions were investigated by spectroscopy. The absorption and emission spectruma were compared with associated nanoparticle solutions in chloroforme.

Using Transmission Electron Microscopy it could be verified, that the semiconductor nanoparticles are localized in the spheres. This was done by a statistic consideration, which could, additionally, even show that the semiconductor nanoparticles are not distributed over the volume of a sphere, but are in general more close to the surface of the sphere.

Sites of strong luminescence, which were observed by observations with a confocal microscope in thin films, could be assigned to agglomerates of semiconductor nanoparticles in polymermicrospheres.

It was possible to form fluorescent and highly ordered opaline films out of infiltrated polymer spheres with a content of 2 wt% of cross linker. Reflection spectra of these opals showed nearly

the same photonic properties like opals made out of the according polymer microspheres which were not infiltrated.

Besides it was possible to show an influence of the photonic band structure on the emission wavelength by angular dependent emission measurements at opals out of infiltrated polymer microspheres.

The described infiltration procedure gives access to a new possibility of a specific placement of semiconductor nanoparticles in a photonic crystal made out of polymer microspheres.

The knowledge of the preparation and characterisation was also used to prepare metallic opaline structures. Thereby inverted opaline and different hollow platinum structures were synthesized, which may have a potential in heterogenic catalysis due to their high surface are.

Furthermore it was possible to cover the surface of opaline structures homogeneously with gold nanoparticles having a size up to 58 nm. These structures could be used as substrates for surface enhanced scattering. They showed a high efficiency and a good reproducibility in relation to other known structures due to their highly ordered structure and large surface area.

7. Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional (entsprechend 2D und 3D)
AFM	„Atomic Force Microscopy“, Rasterkraftmikroskopie
APTMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
$CdAc_2$	Cadmiumacetat
CdX	Cadmiumchalkogenid
CCD	„Charge-Coupled Device“
DVB	Divinylbenzol
EDX	„Energy Dispersive X-Ray Analysis”, energiedispersive Röntgenspektroskopie
eV	Elektronenvolt: $1.6*10^{-19}$J
fcc	„Face Centered Cubic“, kubisch flächenzentrierte Kugelpackung
FRET	„Förster Resonant Energy Transfer“, Förster Energietransfer
GISAX	„Grazing Incidence X-ray Small Angle Scattering”, Röntgenkleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall
HDA	Hexadecylamin
HPLC	„High Pressure Liquid Chomatograpy“, Hochdruck Flüssigchromatographie
HRTEM	„High Resolution TEM“, hochaufgelöstes TEM
KPS	Kaliumperoxydisulfat
LED	„Light Emitting Diode“, Licht emittierende Diode
MMA	Methacylsäuremethylester
OD	optische Dichte
ODE	2-Octadecen
SEM	Rasterelektronenmikroskop
SILAR	„Single Ion Layer Adsorption Reaktion“, Verfahren zur Herstellung von Kern-Schale Nanoteilchen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TDPA	n-Tetradecylphosphonsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TOPS	Trioctylphosphinsulfid

TOPSe	Trioctylphosphinselenid
PDVB	Polydivinylbenzol
PMMA	Polymethacrylsäuremethylester
SEM	„Scanning Electron Microscopy“, Rasterelektronenmikroskopie
SERS	„Surface Enhanced Raman Scattering“, Oberflächenverstärkte Ramanstreuung
wt%	Gewichtsprozent
XRD	„X-Ray Diffraction“, Röntgenbeugung

8. Literaturverzeichnis

[1] L. Brus, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 2555.
[2] A. L. Efros, M. Rosen, *Physical Review B* **1998**, *58*, 7120.
[3] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5649.
[4] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 468.
[5] J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. B. Murray, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3248.
[6] J. E. Murphy, M. C. Beard, A. G. Norman, S. P. Ahrenkiel, J. C. Johnson, P. R. Yu, O. I. Micic, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3241.
[7] S. L. Lin, N. Pradhan, Y. J. Wang, X. G. Peng, *Nano Letters* **2004**, *4*, 2261.
[8] H. Mattoussi, J. M. Mauro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sundar, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12142.
[9] S. Coe-Sullivan, W. K. Woo, J. S. Steckel, M. Bawendi, V. Bulovic, *Organic Electronics* **2003**, *4*, 123.
[10] R. Vogel, K. Pohl, H. Weller, *Chemical Physics Letters* **1990**, *174*, 241.
[11] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 3183.
[12] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425.
[13] H. Htoon, J. A. Hollingworth, A. V. Malko, R. Dickerson, V. I. Klimov, *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 4776.
[14] S. John, *Physical Review Letters* **1987**, *58*, 2486.
[15] E. Yablonovitch, *Physical Review Letters* **1987**, *58*, 2059.
[16] F. G. Santamaría, Doktorarbeit, Universidad Autonoma de Madrid. (Madrid), **2003**.
[17] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. H. Fan, *Nature* **1997**, *386*, 143.
[18] E. Palacios-Lidon, A. Blanco, M. Ibisate, F. Meseguer, C. Lopez, J. Sanchez-Dehesa, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 4925.
[19] S. H. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 960.
[20] A. Mekis, J. C. Chen, I. Kurland, S. H. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3787.
[21] M. Ibanescu, Y. Fink, S. Fan, E. L. Thomas, J. D. Joannopoulos, *Science* **2000**, *289*, 415.
[22] Y. Fink, J. N. Winn, S. H. Fan, C. P. Chen, J. Michel, J. D. Joannopoulos, E. L. Thomas, *Science* **1998**, *282*, 1679.
[23] R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. Russell, P. J. Roberts, D. C. Allan, *Science* **1999**, *285*, 1537.
[24] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami, *Journal of Lightwave Technology* **1999**, *17*, 2032.
[25] H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, S. Kawakami, *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 1212.
[26] M. Notomi, *Optical and Quantum Electronics* **2002**, *34*, 133.
[27] V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana, A. Z. Genack, *Optics Letters* **1998**, *23*, 1707.
[28] M. Loncar, T. Yoshie, A. Scherer, P. Gogna, Y. M. Qiu, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 2680.
[29] L. I. Halaoui, N. M. Abrams, T. E. Mallouk, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 6334.
[30] A. Mihi, H. Miguez, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 15968.

[31] K. Meerholz, D. C. Müller, *Advanced Functional Materials* **2001**, *11*, 251.
[32] L. Bechger, P. Lodahl, W. L. Vos, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9980.
[33] P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. L. Vanmaekelbergh, W. L. Vos, *Nature* **2004**, *430*, 654.
[34] N. Gaponik, A. Eychmüller, A. L. Rogach, V. G. Solovyev, C. M. S. Torres, S. G. Romanov, *Journal of Applied Physics* **2004**, *95*, 1029.
[35] E. P. Petrov, V. N. Bogomolov, Kalosha, II, S. V. Gaponenko, *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 77.
[36] Y. A. Vlasov, N. Yao, D. J. Norris, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 165.
[37] F. Caruso, M. Spasova, V. Saigueirino-Maceira, L. M. Liz-Marzan, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1090.
[38] I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, N. Gaponik, A. Kornowski, A. L. Rogach, H. Mohwald, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1684.
[39] D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8861.
[40] A. Schrödter, H. Weller, R. Eritja, W. E. Ford, J. M. Wessels, *Nano Letters* **2002**, *2*, 1363.
[41] Y. Chan, J. P. Zimmer, M. Stroh, J. S. Steckel, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 2092.
[42] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, C. M. S. Torres, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, *219*, U451.
[43] Z. A. Peng, X. G. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 183.
[44] X. T. Yang, Y. Zhang, *Langmuir* **2004**, *20*, 6071.
[45] W. C. Sheng, S. Kim, J. Lee, S. W. Kim, K. Jensen, M. G. Bawendi, *Langmuir* **2006**, *22*, 3782.
[46] L. H. Qu, X. G. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 2049.
[47] F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 1346.
[48] M. Y. Han, X. H. Gao, J. Z. Su, S. Nie, *Nature Biotechnology* **2001**, *19*, 631.
[49] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4527.
[50] B. Z. Yang, L. W. Chen, W. Y. Chiu, *Polymer Journal* **1997**, *29*, 737.
[51] L. H. Qu, Z. A. Peng, X. G. Peng, *Nano Letters* **2001**, *1*, 333.
[52] X. H. Gao, S. M. Nie, *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 2406.
[53] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 1303.
[54] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2132.
[55] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **1992**, *8*, 3183.
[56] M. Egen, R. Zentel, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2176.
[57] B. Hernandez-Juarez, Doktorarbeit, Universidad Autónoma De Madrid (Madrid), **2005**.
[58] I. Mekis, D. V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 7454.
[59] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Z. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. G. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12567.
[60] A. Frömsdorf, R. Capek, S. V. Roth, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15166.
[61] C. Barkmann, Diplomarbeit, Universität Hamburg (Hamburg), **2005**.
[62] C. S. Chern, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443.
[63] S. Kozempel, Doktorarbeit, Universität Potsdam (Potsdam), **2005**.
[64] C. E. Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers*, Wiley, New York, **1952**.
[65] L. E. Brus, *Journal of Chemical Physics* **1983**, *79*, 5566.

[66] A. L. Efros, *Soviet Physics Semiconductors-Ussr* **1982**, *16*, 772.
[67] A. Eychmüller, A. Hässelbarth, L. Katsikas, H. Weller, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1991**, *95*, 79.
[68] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, *Journal of Chemical Physics* **1997**, *106*, 9869.
[69] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo, X. G. Peng, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2854.
[70] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13032.
[71] R. A. Zingaro, B. H. Steeves, K. Irgolic, *Journal of Organometallic Chemistry* **1965**, *4*, 320.
[72] E. Jang, S. Jun, L. Pu, *Chemical Communications* **2003**, 2964.
[73] R. E. Bailey, S. M. Nie, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 7100.
[74] W. Hoheisel, V. L. Colvin, C. S. Johnson, A. P. Alivisatos, *Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 8455.
[75] D. V. Talapin, R. Köppe, S. Gotzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, H. Weller, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1677.
[76] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7019.
[77] J. H. Yu, J. Joo, H. M. Park, S. I. Baik, Y. W. Kim, S. C. Kim, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5662.
[78] T. Mokari, H. Sertchook, A. Aharoni, Y. Ebenstein, D. Avnir, U. Banin, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 258.
[79] A. Puzder, A. J. Williamson, N. Zaitseva, G. Galli, L. Manna, A. P. Alivisatos, *Nano Letters* **2004**, *4*, 2361.
[80] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706.
[81] L. R. Becerra, C. B. Murray, R. G. Griffin, M. G. Bawendi, *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 3297.
[82] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Physical Review B* **1996**, *54*, 8633.
[83] T. Förster, *Modern Quantum Chemistry, Vol. III*, **1965**.
[84] F. Müller, S. Gotzinger, N. Gaponik, H. Weller, J. Mlynek, O. Benson, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 14527.
[85] S. K. Poznyak, N. P. Osipovich, A. Shavel, D. V. Talapin, M. Y. Gao, A. Eychmüller, N. Gaponik, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 1094.
[86] *Handbook of Chemistry and Physics*, 86 ed., Taylor&Francis, Boca Raton, **2005**.
[87] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 9463.
[88] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, M. Bawendi, *Physical Review B* **1996**, *54*, 4843.
[89] Y. Wang, Z. Y. Tang, M. A. Correa-Duarte, I. Pastoriza-Santos, M. Giersig, N. A. Kotov, L. M. Liz-Marzan, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15461.
[90] H. M. van Driel, W. L. Vos, *Physical Review B* **2000**, *62*, 9872.
[91] J. F. Galisteo-Lopez, E. Palacios-Lidon, E. Castillo-Martinez, C. Lopez, *Physical Review B* **2003**, *68*.
[92] J. F. Galisteo-Lopez, F. Lopez-Tejeira, S. Rubio, C. Lopez, J. Sanchez-Dehesa, *Applied Physics Letters* **2003**, *82*, 4068.
[93] H. Miguez, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 1239.
[94] J. F. Galisteo-Lopez, C. Lopez, *Physical Review B* **2004**, *70*.

[95] *Bergmann, Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik, Vol. Band 3*, Walter de Gruyter, Berlin, **1992**.
[96] S. G. Romanov, D. N. Chigrin, V. G. Solovyev, T. Maka, N. Gaponik, A. Eychmüller, A. L. Rogach, C. M. S. Torres, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **2003**, *197*, 662.
[97] S. V. Gaponenko, A. M. Kapitonov, V. N. Bogomolov, A. V. Prokofiev, A. Eychmüller, A. L. Rogach, *Jetp Letters* **1998**, *68*, 142.
[98] L. H. Lu, I. Randjelovic, R. Capek, N. Gaponik, J. H. Yang, H. J. Zhang, A. Eychmüller, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5731.
[99] C. Graf, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524.
[100] Z. J. Liang, A. Susha, F. Caruso, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3176.
[101] L. H. Lu, R. Capek, A. Kornowski, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 5997.
[102] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62.
[103] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15589.
[104] G. A. Baker, D. S. Moore, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, *382*, 1751.
[105] H. X. Xu, E. J. Bjerneld, M. Kall, L. Borjesson, *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 4357.
[106] K. R. Brown, L. A. Lyon, A. P. Fox, B. D. Reiss, M. J. Natan, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 314.

9. Verwendete Stoffe

Stoff	Risiko- und Sicherheitssätze	Gefahrensymbole
Aceton	R 11-36-66-67 S 9-16-26	F, Xi
Cadmiumacetat	R 20/21/22-50/53	Xn, N
Cadmiumselenid	R 45-22-48/23/25-62-63-68-53 S 53-45-61	T, N
Cadmiumsulfid	R 45-22-48/23/25-62-63-68-53 S 53-45-61	T, N
Cadmiumoxid	R 45-26-48/23/25-62-63-68-50/53 S 45-53-60-61	T, N
Chloroform	R 22-38-40-48/20/22 S 2-36/37	Xn
Divinylbenzol	R 36/37/38-50/53 S 26-61	Xi, N
Hexadecylamin	R 22-35 S 26-36/37/39-45	C
Kaliumperoxodisulfat	R 8-36/37/38-42/43 S 22-24-26-37	O, Xn
Methanol	R 11-39/23/24/25 S 1/2-7-36/37-45	T, F
Methylmethacrylat	R 11-37/38-43 S 24-37-46	F, Xi
1-Octadecen	R 53/65 S 61/62	Xn
Polymethylmethacrylat	-	-
Polydivinylbenzol	-	-
2-Propanol	R 11-36-67 S 7-16-24/25-26	F, Xi
Schwefel	R 11 S 33	F
Schwefelwasserstoff	R 12-26-60 S 1/2-9-16-28-36/37-45-61	T+, F, N
Selen	R 23/25-33-53 S 1/2-20/21-28-45-61	T
Stearinsäure	-	-
n-Tetradecylphosphonsäure	R 36/37/38 S 26	Xi
Trioctylphosphin	R 34 S 26-36/37/39-45	C
Trioctylphosphinoxid	R 36 S 24	Xi
Toluol	R 11-38-48/20-63-65-67 S 36/37-46-62	F, Xn
Zinkoxid	R 50/53 S 60/61	N
Zinksulfid	-	-

Risikosätze:

R 1 In trockenem Zustand explosionsgefährlich
R 2 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen; explosionsgefährlich
R 3 Durch Schlag, Reibung, Feuer und andere Zündquellen; besonders explosionsgefährlich
R 4 Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
R 5 Beim Erwärmen explosionsfähig
R 6 Mit und ohne Luft explosionsfähig
R 7 Kann Brand verursachen
R 8 Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R 9 Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
R 10 Entzündlich
R 11 Leichtentzündlich
R 12 Hochentzündlich
R 13 Hochentzündliches Flüssiggas
R 14 Reagiert heftig mit Wasser
R 15 Reagiert mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase
R 16 Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
R 17 Selbstentzündlich an der Luft
R 18 Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger /leicht-entzündlicher Dampf-Luftgemischemöglich
R 19 Kann explosionsfähige Peroxide bilden
R 20 Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 23 Giftig beim Einatmen
R 24 Giftig bei Berührung mit der Haut
R 25 Giftig beim Verschlucken
R 26 Sehr giftig beim Einatmen
R 27 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
R 28 Sehr giftig beim Verschlucken
R 29 Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
R 30 Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
R 31 Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
R 32 Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
R 33 Gefahr kumulativer Wirkungen
R 34 Verursacht Verätzungen
R 35 Verursacht schwere Verätzungen
R 36 Reizt die Augen
R 37 Reizt die Atmungsorgane
R 38 Reizt die Haut
R 39 Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
R 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung
R 41 Gefahr ernster Augenschäden
R 42 Sensibilisierung durch Einatmen möglich
R 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R 44 Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss
R 45 Kann Krebs erzeugen
R 46 Kann vererbbare Schäden verursachen
R 47 Kann Missbildungen verursachen
R 48 Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
R 49 Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen
R 51 Giftig für Wasserorganismen
R 52 Schädlich für Wasserorganismen
R 53 Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 54 Giftig für Pflanzen
R 55 Giftig für Tiere

R 56 Giftig für Bodenorganismen
R 57 Giftig für Bienen
R 58 Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
R 59 Gefährlich für die Ozonschicht
R 60 Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen
R 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 63 Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen
R 64 Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
R 65 Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
R 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
R 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
R 68 Irreversibler Schaden möglich

Kombinationen der Risikosätze

R 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 15/29 Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase
R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
R 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 23/24 Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 23/25 Giftig beim Einatmen und Verschlucken
R 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 26/27 Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 26/28 Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken
R 26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
R 27/28 Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane
R 36/38 Reizt die Augen und die Haut
R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
R 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut
R 39/23 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 39/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R 39/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R 39/23/24 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 39/23/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R 39/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 39/26 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 39/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R 39/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R 39/26/27 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 39/26/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R 39/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 39/26/27/28 Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 42/43 Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
R 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
R 48/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
R 48/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken

R 48/20/21 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
R 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R 48/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 48/23 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
R 48/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
R 48/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
R 48/23/24 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
R 48/23/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R 48/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 68/20 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 68/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R 68/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R 68/20/21 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
und bei Berührung mit der Haut
R 68/20/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R 68/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 68/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken

Sicherheitsratschläge

S 1 Unter Verschluss aufbewahren
S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 3 Kühl aufbewahren
S 4 Von Wohnplätzen fernhalten
S 5 Unter... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit *)
S 6 Unter... aufbewahren (inertes Gas *)
S 7 Behälter dicht geschlossen halten
S 8 Behälter trocken halten
S 9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen
S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
S 14 Von... fernhalten (inkompatible Substanzen *)
S 15 Vor Hitze schützen
S 16 Von Zündquellen fernhalten - nicht rauchen
S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten
S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken
S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen
S 22 Staub nicht einatmen
S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnungen*)
S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
S 25 Berührung mit den Augen vermeiden

S 26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel... *)
S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 30 Niemals Wasser hinzugießen
S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
S 34 Schlag und Reibung vermeiden
S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit... *) reinigen
S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
S 42 Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (geeignete Bezeichnung[en] *)
S 43 Zum Löschen... *) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht, anfügen: Kein Wasser verwenden)
S 44 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C *) aufbewahren
S 48 Feucht halten mit ...(geeignetes Mittel *)
S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren
S 50 Nicht mischen mit ...*)
S 51 Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden
S 52 Nicht großflächig für Wohn- u. Aufenthaltsräume zu verwenden
S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch bes. Anweisungen einholen
S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
S 59 Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen
S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhigstellen
S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (Nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist)

Kombination der S-Sätze

S 1/2 Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren
S 3/7 Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
S 3/9/14 An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... *) aufbewahren
S 3/9/14/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... *) aufbewahren
S 3/9/49 Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 3/14 An einem kühlen, von ... *) entfernten Ort aufbewahren
S 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten
S 7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 7/47 Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... *) °C aufbewahren
S 20/21 Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen

S 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S 27/28 Bei Berührung mit der Haut beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen und Haut sofort abwaschen mit viel ... *)
S 29/35 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
S 29/56 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen; dieses Produkt und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 47/49 Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... *) °C aufbewahren
*) vom Hersteller anzugeben

Lebenslauf

Richard Karel Čapek

Krijslaan 250
9000 Gent

Diplomchemiker

Geburtsdatum: 28.12.1976 in Bonn

Ausbildung:

09.1983-08.1987	Katholische Grundschule Alfter
09.1987-02.1994	Max-Ernst Gymnasium Brühl
03.1994-05.1996	Helmholtzgymnasium Bonn
29.05.1996	Abitur
04.1994-09.1999	Chemiestudium Rheinische Friedrich Willhelms Universität Bonn
29.03.99	Vordiplom
10.1999-11.2002	Chemiestudium Philippsuniversität Marburg
12.11.02	Diplom
02.2003-heute	Doktorarbeit Universität Hamburg

Berufliche Tätigkeit:

02.2003-04.2006	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Hamburg
07.2006-12.2006	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Dresden
06.2007-heute	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der „Unversiteit Gent“

Wehrdienst:

07.1996-04.1996	940 Fernmelderegiment Daun

Publikationen:

1. L. H. Lu, R. Capek, A. Kornowski, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 5997.
2. L. H. Lu, I. Randjelovic, R. Capek, N. Gaponik, J. H. Yang, H. J. Zhang, A. Eychmüller, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5731.
3. A. Frömsdorf, R. Capek, S. V. Roth, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15166.

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit erkläre ich, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen wurden, oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Hamburg, den 8. 2. 2008 ……
(Unterschrift)

Eidesstattilche Versicherung

Hier erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, den 8. 2. 2008 …….

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Alexander Eychmüller danke ich für die fordernde Betreuung meiner Doktorarbeit, und für das Heranführen an eine einer Doktorarbeit adäquate wissenschaftliche Arbeitsweise.

Herrn Prof. Dr. Stefan Förster danke ich für die Begutachtung meiner Doktorarbeit und für das zur Verfügung Stellen von Charakterisierungsverfahern.

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die zur Verfügung gestellten apparativen Möglichkeiten in seiner Arbeitsgruppe in Hamburg.

Für die Hilfe bei der Charakterisierung der vorgestellten Materialien danke ich Stefan Hauschild, Dr. Uwe Borchert, Michael Weber, Dr. Stefan Diez, Andrea Salcher, Dr. Beatriz Hernandez-Jurarez, Sylvia Bartholdi-Nawrath, Almut Barck, Ellen Kern und Dr. Andreas Frömsdorf. Dabei gilt mein Dank im besonderen Stefan Hauschild und Dr. Andreas Frömsdorf.

Für Hilfe bei der Theorie und Synthese von Halbleiternanoteilchen danke ich Dr. Dirk Dorfs, Dr. Stephen Hickey und Dr. Kathrin Hoppe.

Für Hilfe bei der Theorie und Herstellung von Photonischen Kristallen danke ich Dr. Beatriz Hernandez-Juarez.

Für Hilfe bei der Korrektur meiner Doktorarbeit danke ich Dr. Stephen Hickey, Nadja Bigall Dr. Dirk Dorfs und vor allem Dr. Kathrin Hoppe.

Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester für die immer vorhandene Unterstützung.

Ich danke noch meinen Freunden aus der Zeit in Hamburg besonders dafür, dass sie mich ertragen haben.