

Untersuchung der Fluoreszenz-
eigenschaften oberflächen-
modifizierter Halbleiter-Nanopartikel

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

JESSICA BARBARA VÖLKER

Department Chemie

Universität Hamburg

Hamburg

2011

Juli 2011

Gutachter der Dissertation

1. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews (Hamburg)
2. Gutachter: JProf. Dr. Christian Klinke (Hamburg)

Gutachter der Disputation

1. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews (Hamburg)
2. Gutachter: JProf. Andrea Rentmeister (Hamburg)
3. Gutachter: Dr. Tobias Vossmeier (Hamburg)

Datum der Disputation: 02.09.2011

Eigene Veröffentlichungen

Völker, J., Mews et al., Angewandte Chemie Int. Ed. 2010, 49, 6865-6868
bzw. Angewandte Chemie 2010, 122, 7017-7020

Teilnahme an Konferenzen

Bunsentagung Saarbrücken 2008 (01.-3.05.)
EMRS Nizza 2011 (09.05.-13.05.)
Bunsentagung Berlin 2011 (02.06.-04.06.)

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
AET	Aminoethanthiol
Ag	Silber
AgCl	Silberchlorid
AFM	Atomic Force Microscope
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance-Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie
CB	Conduction Band = Leitungsband
CdO	Cadmiumoxid
CdSe	Cadmiumselenid
CdTe	Cadmiumtellurid
CE	Counterelectrode (Gegenelektrode)
CV	Cyclovoltammetrie
CdO	Cadmiumoxid
CdS	Cadmiumsulfid
D	Durchmesser
DDT	Dodecanthiol
ECL	Elektro-Chemilumineszenz
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocen
FOV	Field of View
FWHM	Full Width Half Maximum
FRET	Fluorescence Resonance Energy Transfer
HDA	Hexadecylamin
HDFHDTs	Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HT	Hexanthiol
ITO	Indiumtinnoxide
KCl	Kaliumchlorid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LB	Leitungsband
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LED	Light Emitting Diode
MeCN	Acetonitril
μm	Mikrometer
MO	Molekülorbital
MPA	Mercaptopropionsäure

MPTMS	(3-mercaptopropyl)trimethoxysilan
MTES	Methoxytriethoxysilan
NA	Numerische Apertur
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
NHS	N-Hydroxysuccinimid
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie
NP	Nanopartikel
OA	Ölsäure
ODA	Octadecylamin
ODE	Octadecene
PET	Photoinduced Electron Transfer
Phen	4,7-Di(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxoacyclooctadecyl)1,10-phenanthrolin
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDT	Photo-dynamische Therapie
PL QY	Fluoreszenz Quantenausbeute
r	Radius
RE	Referenzelektrode
Rh 6G	Rhodamin 6G
S	Schwefel
SAM	Self Assembled Monolayers
Se	Selen
SILAR	Successive Ion Layer Adsorption and Reaction
STM	Scanning Tunneling Microscope
TBAPF ₆	Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat
TBP	Tetrabutylphosphin
TCSPC	Time-Related Single Photon Counting Technique
TDPA	Tetradecylphosphonsäure
Te	Tellur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TFEtOH	2,2,2-Trifluoroethanol
TGA	Thioglycolsäure
TMB	Trimethoxyboroxin
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
VB	Valenzband
WD	Working Distance
XPS	X-Ray Photoelectron-Spektroskopie
XRD	X-Ray-Diffraction
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid
ZnSe	Zinkselenid

Kurzbeschreibung

Während die Fluoreszenzwellenlänge von Halbleiter-Nanopartikeln ausschließlich von der Partikelgröße abhängig ist, wird die Fluoreszenzintensität von der Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel beeinflusst. Es ist bekannt, dass z.B. für CdSe-Nanopartikel eine Abnahme der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung von Thiol-Liganden erfolgt, während für CdTe-Nanopartikel die Fluoreszenzintensität in Gegenwart von Thiol-Liganden erhöht wird.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Abnahme der Fluoreszenz durch den Ladungstransfer eines photo-angeregten Lochs von den anorganischen Nanopartikeln zu den organisch, gebundenen Oberflächen-Liganden erklärt werden kann. Die Änderung der Fluoreszenzintensität wird nach der Anlagerung von Octadecylamin (ODA), Dodecanthiol (DDT) und Mercaptopropionsäure (MPA) an TOPO- (Trioctylphosphinoxid) beschichteten CdSe- und CdTe-Nanopartikeln untersucht. Des Weiteren werden Cyclovoltammetrie-Messungen durchgeführt, um die energetischen Lagen des Valenz- und Leitungsbandes der untersuchten Nanopartikel mit den energetischen Lage der HOMO- und LUMO-Level der Liganden zu vergleichen.

Weiterhin wird gezeigt, dass ein Kronenether-Ligand (Phen) sein elektrochemisches Potential nach der Komplexierung mit Metallionen ändert und damit eine Fluoreszenzintensitätsänderung der sich in Lösung befindlichen Nanopartikeln verbunden ist. Durch die Änderung des chemischen Potentials des Phen/Ba-Komplexes wird für CdTe-Nanopartikel mit einem Durchmesser > 3 nm eine Zunahme der Fluoreszenzintensität beobachtet.

Weiterhin wird der Einfluss von DDT und des Kronen-Ether-Liganden an CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Nanopartikeln untersucht, die mit weiteren anorganischen Halbleiter-Materialien aus CdS, ZnSe und/oder ZnS beschichtet sind. Diese werden nach der bekannten SILAR-Methode synthetisiert, wobei in dieser Arbeit eine modifizierte Synthese für CdTe-Kern/Schale-Partikel erarbeitet wird. Die Änderungen der Fluoreszenzintensität stehen dabei im Fokus der Untersuchungen, um die Abschirmungseffekte in Abhängigkeit vom Material und der Anzahl der Schalen für verschiedene Kern/Schale-Partikel zu untersuchen.

Durch die Immobilisierung der Halbleiter-Nanopartikel in einem Fluss-Kanal wird zudem versucht, einen Sensor für die Detektierung von Metallionen in Lösungen zu entwickeln. Dazu werden in einem lithographischen Prozess Kanalstrukturen erzeugt, die mithilfe von PDMS abgeformt werden. Durch Plasma-Behandlung wird die PDMS-Kanalstruktur mit einem Deckglas verbunden, wodurch ein Pumpen der Lösungsmitteln durch den Kanal ermöglicht wird. Zudem wird über eine Sol/Gel-Reaktion eine glas-ähnliche Schicht an den Kanalwänden erzeugt, was den Einsatz von Chloroform im Kanal ermöglicht. Die Immobilisierung der Nanopartikel aus der Lösung wird über der Glasschicht zugesetzten Thiol-Silane erzielt.

Abstract

While the fluorescence wavelength of semiconductor nanoparticles strongly depends on particle size, the fluorescence intensity is mainly governed by their surface structure. For example, it is known that the attachment of thiol ligands leads to a decrease of fluorescence intensity for CdSe nanoparticles, whereas the emission intensity of CdTe nanoparticles is increased.

In this work it will be shown that fluorescence quenching can be explained by charge transfer from the inorganic nanoparticles to the organic surface ligands. The optical change of the ligands octadecylamin (ODA), dodecanethiol (DDT) and mercaptopropionicacid (MPA) on TOPO (trioctylphosphinoxide) covered CdSe and CdTe nanoparticles are investigated and compared to the electrochemical measurements. Results obtained from cyclic voltammetry are used to compare the energetic positions of the particles' valence- and conduction bands levels with the ligands' HOMO and LUMO levels.

Furhter, a functional crownether ligand (Phen) is exploited for a controllable shift of the electrochemical potential by ion-complexation, which changes the fluorescence intensity of nanocrystals in solution. Due to the change in potential of the Phen/Ba komplex an increase of the fluorescence intensity of CdTe nanoparticles with a diameter > 3 nm is observed.

Furthermore, the influence of DDT and the crownether ligand on CdSe and CdTe core/shell nanoparticles are studied, which are covered with further inorganic materials like CdS, ZnSe and/or ZnS. Those particles are synthesized with the well known SILAR method. The main focus lies on the investigation of the fluorescence change by the surface modification to explore the effectiveness of the protective barrier in dependence of different shell materials and shell thicknesses.

Experiments on nanoparticles immobilized within flow channels demonstrate the potential of in-situ fluorescence measurements to build a sensor for metal ion recognition in solution. The channel structures are produced in a lithographic process and reproduced within a PDMS stamp. After plasma treatment the PDMS chip is irreversible bind to a coverglass to ensure pumping solvents through the channel. By a sol/gel reaction a glassy like layer is produced on the channel walls to facilitate pumping solvents like chloroform through the channel. The immobilisation of nanoparticles are achieved by using thiol silanes involved into the glass layer.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Kurzbeschreibung	VII
Abstract	IX
Abbildungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
2 Theorie	5
2.1 II-VI-Halbleiter-Nanopartikel	5
2.1.1 Die elektronischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln	5
2.1.2 Die größenabhängigen optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln	7
2.1.3 Oberflächenmodifikation an Halbleiter-Nanopartikeln	9
2.1.4 Cyclovoltammetrie	18
2.1.5 Molekulare Fluoreszenz-Sensoren	21
2.2 Das Lab-on-a-Chip	23
2.2.1 Softlithographie: Prozesse und Entwicklung	23
3 Experimentelle Grundlagen	31
3.1 Synthese der CdSe- und CdTe-Nanopartikel	32
3.1.1 Synthese von CdSe-Halbleiter-Nanopartikel	34
3.1.2 Synthese von CdTe-Halbleiter-Nanopartikel	34
3.2 CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Teilchen	35
3.2.1 Herstellung der verwendeten Stammlösungen	35
3.2.2 Berechnung der Stoffmenge an Stocklösung für das Wachstum einer Monolage	36
3.2.3 Schalenwachstum auf CdSe-Nanopartikel	36
3.2.4 Schalenwachstum auf CdTe-Nanopartikel	37
3.3 Durchführung der Oberflächenmodifikationen: Ligandenaustauschreaktionen und Messverfahren	38
3.3.1 Ligandenaustausch gegen MPA, DDT und ODA	38
3.3.2 Ligandenaustausch gegen Phen-Liganden	39
3.4 Charakterisierungsmethoden	39
3.4.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie	39
3.4.2 ¹ H-NMR	40

3.4.3	TEM-Messungen	41
3.4.4	Cyclovoltammetrie	41
3.5	Herstellung von Mikrofluidik-Systemen	42
3.5.1	Materialien und Equipment	42
3.5.2	Photomaskendesign	43
3.5.3	Herstellung der Mikrokanäle mittels Softlithographie	43
3.5.4	Bestimmung der Kanalhöhen mittels AFM	45
3.5.5	Verglasung der Kanäle sowie Funktionalisierung der Oberflächen zum Anbringen von Nanopartikeln	45
3.6	Das konfokale Mikroskop	46
3.6.1	Setup und Komponenten	46
4	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1	Oberflächenmodifikation von CdSe- und CdTe-Nanopartikeln	49
4.1.1	Der Einfluss von DDT-, MPA- und ODA-Liganden auf CdSe- und CdTe-Nanopartikel	49
4.1.2	Der Phen-Ligand und seine Auswirkungen auf CdSe- und CdTe-Nanopartikel	51
4.2	Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung	62
4.2.1	CdSe-Kern/Schale-Synthesen	62
4.2.2	Synthese von CdTe-Kern/Schale-Teilchen	66
4.2.3	Ligandeneffekte an CdSe- und CdTe-Kern/Schale Teilchen	77
4.3	Ergebnisse der Mikrokanalherstellung	84
4.3.1	Von der SU-8-Struktur zum Lab-on-a-Chip	84
4.3.2	Verglasung der selbsterzeugten PDMS-Chips	87
4.4	Nanopartikel im Kanal: Untersuchungen mittels Konfokal-Mikroskopie	90
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	95
6	Gefahrenhinweise und Maßnahmen	109
	Danksagung	113

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Bildung von Quantisierungszuständen	6
2.2	UV/Vis- und PL-Spektren verschiedener CdSe-Nanopartikelproben . .	8
2.3	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Kern/Schale-Typen . .	15
2.4	Darstellung der unterschiedlichen Potentialbarrieren für unterschiedliche Halbleiter-Materialien	16
2.5	Die Bandlückenentwicklung beim System CdTe/ZnSe	17
2.6	CV-Messungen an CdSe-NP an Beispielen aus der Literatur	20
2.7	Schematische Darstellung eines PET-Sensors	22
2.8	Chemische Struktur des EPON SU-8	23
2.9	Quervernetzung des SU-8	24
2.10	PDMS-Komponenten	25
2.11	Plasmabehandlung: Schematische Darstellung des Mechanismus	27
2.12	Chemikalien für die Verglasungsreaktion im Kanal sowie SEM-Aufnahmen von verglasten PDMS-Chips anhand von Kanalquerschnitten . . .	29
2.13	Schematische Darstellung der Reaktion von MPTMS mit Glas	29
3.1	Schematische Darstellung zur Erzeugung von Abgussvorlagen mittels Photolithographie	44
3.2	Schematische Darstellung zur Herstellung von PDMS-Abdrücke mittels Softlithographie	45
3.3	Foto des PDMS-Probenhalters auf dem konfokalen Mikroskop, sowie schematische Darstellung der Messmethode des Mikroskopobjektivs . .	47
4.1	Einfluss von MPA-, DDT und ODA-Liganden auf CdSe- und CdTe-Nanopartikel: Zusammenhang zwischen optischen und elektronischen Messungen	50
4.2	Darstellung des Phen-Liganden sowie die Anlagerung an einen CdTe-Nanopartikel	51
4.3	UV/Vis- und Fluoreszenzspektren des Phen-Liganden, vor und nach der Komplexierung mit Ba ²⁺ -Ionen	52
4.4	Einfluss des Phen Liganden, mit und ohne Beladung mit Ba ²⁺ -Ionen, auf die Fluoreszenzintensität von CdSe- und CdTe-Nanopartikel unterschiedlicher Größen	53
4.5	Einfluss unterschiedlicher Phen-Konzentrationen, mit und ohne Ba ²⁺ -Ionen, auf die Fluoreszenzintensität von CdSe-Nanopartikel unterschiedlicher Größen	54

4.6	Einfluss des Phen-Liganden, mit und ohne Ba^{2+} -Ionen, auf die Fluoreszenzintensität von CdTe-Nanopartikel unterschiedlicher Größen . . .	55
4.7	Zeitabhängige Fluoreszenzmessungen am Beispiel von 3.2 nm CdTe-NP	57
4.8	CV-Kurven des Phen/ (Ba^{2+}) -Liganden, sowie der Vergleich der Energieniveaus der VB-Kanten der CdTe-NP zu den HOMO-Niveaus des Phen/ (Ba^{2+}) -Komplexes	58
4.9	NMR-Spektren des Phen-Liganden, vor und nach der Zugabe von Ba^{2+} -Ionen, sowie nach der Anlagerung an CdSe-NP	60
4.10	Darstellung der UV/Vis- und PL-spektren sowie TEM-Aufnahmen von CdSe-Kern/Schale-Partikel nach unterschiedlichen Beschichtungen . . .	62
4.11	Darstellung der Bandstrukturen ausgewählter Materialien	66
4.12	Fluoreszenzeigenschaften von CdTe/xCdS/yZnS-Kern/Schale-Partikel .	67
4.13	Darstellung der optischen Untersuchungen von CdTe/2ZnSe/2ZnS- und CdTe/4ZnSe-Kern/Schale-Partikel, die mittels Se/TBP-Precursor synthetisiert wurden	69
4.14	Vergleich der Fluoreszenzeigenschaften von CdTe/4ZnSe/2ZnS Kern/Schale-Partikel, die mit Se/TBP-, Se/TOP- und Se/ODE-Precursor bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden	70
4.15	Darstellung der Fluoreszenzeigenschaften von unterschiedlichen CdTe/xZnSe/yZnSe _{0.5} S _{0.5} /2ZnS-Partikel	72
4.16	TEM-Bilder verschiedener CdTe-Kern/xZnSe/yZnSe _{0.5} Zn _{0.5} S/2ZnS-Partikel	73
4.17	Stabilitätstest verschiedener CdTe-Kern-Schale-Teilchen	74
4.18	Reproduzierbarkeit der CdTe/4ZnSe/2ZnS-Synthese	75
4.19	Die PL-Intensitätsänderung von CdSe- bzw. CdTe-Kern/Schale-Partikel nach der Oberflächenmodifikation mit DDT-Liganden.	77
4.20	Änderung der PL-Intensität von CdSe-Kern/Schale-Partikel mit unterschiedlichem Schalenmaterialien und -dicken nach der Oberflächenmodifikation mit Phen und Ba^{2+} -Ionen	80
4.21	Änderung der PL-Intensität von CdTe-Kern/Schale-Partikel mit unterschiedlichem Schalenmaterialien und -dicken nach der Oberflächenmodifikation mit Phen und Ba^{2+} -Ionen	81
4.22	CdTe-Kern/Schale-Partikel mit unterschiedlichem Schalenmaterial nach der Oberflächenmodifikation von Phen und $\text{Ba}_{0.5}$ bei einer Schallendicke von 2,4,6 und 10 ML	82
4.23	Design der Photomasken	84
4.24	Fotos der hergestellten Abgussvorlagen sowie PDMS-Abdrücke	85
4.25	Mikroskopische Untersuchungen eines durch Adhäsion an ein Objektträger gebundenen Kanal	85
4.26	Ein mit Tinte gefüllter PDMS-Chip, der durch Plasmabehandlung an ein Deckglas gebunden ist.	86
4.27	Fotos von der Verglasung eines PDMS-Kanals nach der Methode von Abate nach alter Vorschrift	87
4.28	Fotos von der Verglasung eines PDMS-Chips nach der Methode von Abate nach neuer Vorschrift	87
4.29	Versuch zur Anbindung von NP im Kanal	88

4.30	Nanopartikel im Kanal	89
4.31	Fluoreszenzbild von nicht immobilisierten und immobilisierten CdSe-Kern/Schale-Nanopartikel in einem Kanal	90
4.32	Aufnahme der Abklingkurve von immobilisierten CdSe-Kern/Schale-Partikel	91
4.33	Fluoreszenzbild und -spektren von immobilisierten CdTe-Nanopartikeln	91

1 Einleitung

Halbleitermaterialien zeichnen sich durch ein voll besetztes Valenzband und einem unbesetzten Leitungsband aus. Zwischen diesen Bändern liegt die makroskopische Bandlücke [Med05, Wei00]. Durch die Bildung diskreter Niveaus innerhalb der Bänder entsteht bei Halbleiter-Nanopartikel eine größenabhängige Bandlücke, die mit Abnahme der Partikelgröße zunimmt [Bru86, Efr82]. Damit verbunden ist eine Blauverschiebung der Absorptionskante [Mur93].

Mit der Anregung gleich oder höher der Energiedifferenz der Bandlücke werden in Halbleitermaterialien Elektronen-Loch-Paare (Exzitone) erzeugt, wobei sich das Elektron im Leitungsband und sich das Loch im Valenzband befindet, die über Coloumb-Wechselwirkung gebunden sind. Durch die Rekombination des Exzitons entsteht Strahlung in Form von Fluoreszenz [GS99a, Mur93, Bru86].

II-VI-Halbleiter-Nanopartikel sind somit Chromophore, die eine breitbandige Absorption mit einer schmalen Fluoreszenzbande verbinden. Durch eine Kombination der größenabhängigen Bandlücke und der Flexibilität der Oberflächen solcher Partikel entstehen neue chemische und optische Eigenschaften, die gezielt durch den Austausch der Oberflächenmoleküle beeinflusst werden können [Wui04a]. Z.B. wird die Löslichkeit von der Polarität der Endgruppen von den an der Oberfläche befindlichen Liganden bestimmt. Durch den Einsatz von hydrophoben Kettenenden werden in organischen Medium gelöste Partikel erzeugt, während hydrophile Endgruppen zu wasserlöslichen Teilchen führen [Ald05, Smi06, Ald01].

Zur Erzeugung dieser Nanopartikel müssen diese kontrolliert in Form, Größe und Gestalt hergestellt werden. Für das kontrollierte Wachstum sind die der Synthese zugesetzten Liganden wichtig, die die Reaktivität und Stabilisierung der in der Lösung befindlichen Reaktanden und Produkte steuern [Tal01, Pen01a, Mur93]. Cd-Chalkogenide wurden 1993 von Murray et al. mit einer schmalen Größenverteilung aus Dimethylcadmium in Trioctylphosphinoxid (TOPO) synthetisiert [Mur93]. Das giftige Dimethylcadmium wurde 2001 durch das weniger giftige Cadmiumoxid ersetzt [Pen01a]. Als Lösungsmittel werden hochsiedende Verbindungen wie TOPO, TOP und/oder ODE eingesetzt [Pen01a, Mur93, Yu03a].

Viele Eigenschaften, wie die Stabilität, Löslichkeit, Fluoreszenzverhalten wird aufgrund des großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses der Nanopartikel anhand der Oberflächenstruktur bestimmt [Gap02, Tal01, Guo03, Nir99, GS99a, Ald01]. Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2 - 10 nm sind kleine Kristallite, die aus wenigen hundert bis einigen zehntausend Atomen aufgebaut sind. Durch die Reduzierung der Partikelgröße von 20 nm auf 2 nm nimmt das Oberflächen zu Volumen-Verhältnis von 5 % auf 50 % zu [Ali96]. Die an der Oberfläche befindlichen Atome haben somit fehlende Koordinationsstellen zu Nachbaratome, so dass es zu freien Valenzen kommt. Durch die fehlenden Bindungen der Oberflächenatome entstehen

Fangstellen, sogenannte traps, in denen die photo-angeregten Ladungsträger abgefangen werden können und somit die Rekombinationswahrscheinlichkeit erniedrigt wird [Maj93, Bry05, Kuc05]. Durch die Absättigung dieser Valenzen mit organischen Molekülen und/oder weiteren anorganischen Schalen können gezielt die Fangstellen reduziert werden, wodurch eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute erzielt wird [Xie05, Tal01].

Der Austausch der Oberflächenliganden kann entweder über Phasentransfer- oder durch Ligandenaustauschreaktionen erfolgen [Spe10]. Ersteres wird bei unterschiedlichen Löslichkeiten der Partikel-Liganden-Komplexe genutzt. Z.B. sind TOPO-beschichtete Nanopartikel in organischen Medium löslich. Bei dem Austausch der TOPO-Liganden gegen MPA-Liganden (Carboxyl-Endgruppe) sind die Nanopartikel nach dem Ligandenaustausch in einer wässrigen Phase löslich. Dagegen werden bei Ligandenaustauschreaktionen die TOPO-beschichteten Nanopartikel mit den Molekülen vermischt, bis eine komplette Austauschreaktion der Liganden stattgefunden hat. Die Dauer der Reaktion hängt im wesentlichen von der Stärke der Bindungen zwischen der Nanopartikel-Oberfläche und der zu bindenden Molekülgruppe ab [Sac98, Fri09]. Allgemein erfolgt die Bindung über ein freies Valenzelektronenpaar einer Donor-Gruppe wie O, S oder P, die über die Cadmiumatome bzw. -ionen der Nanopartikeloberfläche anbinden [Kil09, Sch09].

Bei der Beschichtung mit anorganischen Materialien wird eine gleichzeitige Abschirmung der kationischen und anionischen Komponente ermöglicht, so dass die Kerne gegenüber dem äußeren Medium abgeschirmt werden. Diese sogenannten Kern/Schale-Partikel werden seit 2003 über die SILAR-Methode hergestellt [Li03]. Dabei werden die anionischen und die kationischen Komponenten des Schalenmaterials nacheinander zur Reaktionslösung zugegeben. Die Lokalisierung der Ladungsträger wird über die Lage der Bandstrukturen der Materialien bestimmt. Bei Typ-I-Strukturen liegen die Bandstrukturen des Kern-Nanopartikels innerhalb der Bänder des Schalenmaterials. Die Ladungsträger werden daher im Kern lokalisiert und es kommt in der Regel zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität. Partikel mit einer Quantenausbeute von 50 - 80 % konnten bereits mit dieser Methode durch die Herstellung von CdSe-Kern/Multischalen aus CdSe/2CdS/3.5Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/2ZnS synthetisiert werden [Xie05]. Dagegen weisen Typ-II-Strukturen eine Separation von einem der beiden Ladungsträger auf, wodurch eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge bis in den nahen IR-Bereich erzielt werden kann [Smi09]. Die Lage der Bänder kann zum einen durch die geeignete Wahl der Materialien und zum anderen über Gitterverspannungen erzielt werden, die die Lage der Bänder zueinander verschieben. Beispiele dafür sind CdTe zu CdSe oder CdTe zu ZnSe [Don10].

Während die Absorptions- bzw. Fluoreszenzwellenlänge von der Energiedifferenz des ersten exzitonischen Überganges abhängig ist, werden die elektronischen Wechselwirkungen zu anderen Materialien zusätzlich von den energetischen Lagen der Bänder bestimmt. Wuister et al. haben gezeigt, dass die Fluoreszenzintensität von CdSe-Nanopartikel nach der Anlagerung von Thiolen erniedrigt wird, während diese für CdTe-Partikel erhöht wird. Es wird postuliert, dass das HOMO-Level des Liganden zwischen dem Leitungsband der CdSe- und CdTe-Nanopartikel liegt. Bei CdSe-Nanopartikeln kommt es zu einem Ladungstransfer des photoangeregten Lochs, was zu der Erniedrigung der Fluoreszenz führt. Der Ladungstransfer wird für CdTe-

Partikel unterbunden und es kommt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität [Wui04a].

In dieser Arbeit werden die Änderungen der Fluoreszenzintensität in Gegenwart verschiedener Liganden untersucht (siehe Kapitel 4.1. Zusätzlich werden die energetischen Lagen der Valenzbandkanten für CdSe- und CdTe-Nanopartikel und das HOMO-Niveau der Liganden durch elektrochemische Messungen mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Zunächst werden die Änderungen der Fluoreszenzintensität von CdSe- und CdTe-Nanopartikel nach der Anlagerung mit ODA-, MPA- und DDT-Liganden untersucht (siehe Kapitel 4.1.1). Des Weiteren wird in dieser Arbeit ein Sensormolekül (Phen) untersucht, der bereits sein Potential für die Registrierung von Metallionen in einem molekular optischen Sensor gezeigt hat [Sch06b]. Es wird die Änderung der Fluoreszenzintensität von CdSe- und CdTe-Nanopartikel nach der Anlagerung von Phen-Liganden, sowie nach anschließender Beladung mit Ba^{2+} -Ionen, untersucht. Durch die Beladung mit Ba^{2+} -Ionen wird das Redoxpotential von Phen-Liganden verschoben (siehe Kapitel 4.1.2), was durch CV-Messungen untersucht wird und mit den elektrochemischen Messungen für die Valenzbandkanten der Nanopartikel verglichen wird.

Die Untersuchungen der Fluoreszenzintensitätsänderung verschiedener CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel, die optional mit verschiedenen Hüllenmaterialien aus CdS, ZnSe und/oder ZnS beschichtet sind (siehe Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.2.2), in Gegenwart von DDT- und Phen-Liganden sind in Kapitel 4.2.3 dargestellt. Dabei wird die Abschirmungseffizienz für das Elektron-Loch-Paar in Abhängigkeit von verschiedenen Materialien untersucht. Durch das Aufwachsen der anorganischen Hüllen um CdSe- und CdTe-Kerne werden Barrieren für die Übertragung der photo-angeregten Ladungsträger geschaffen, die zum Einen durch die Potentiale der Materialien und Zum Anderen durch die Anzahl der Hüllen bestimmt wird.

Des Weiteren werden Fluoreszenzmessungen von immobilisierten Nanopartikel in einem Fluss-Kanal gezeigt, die an einem konfokalen Mikroskop durchgeführt wurden (siehe Kapitel 4.4). Im Konfokalmikroskop werden durch Abrastern der Probe Fluoreszenzsignale detektiert und in einem Abbildungsbild wieder gegeben.

Für diese Untersuchungen werden Kanalstrukturen in einem lithographischen Prozess hergestellt, die mit einem Polymer (PDMS) repliziert werden (siehe Kapitel 4.3). Um irreversible Bindungen zwischen dem PDMS-Chip und ein Deckglas zu erhalten, werden die Oberflächen mit Plasma behandelt. Die bei der Plasmabehandlung entstandenen Hydroxy-Gruppen bilden in einer Kondensationsreaktion kovalente Bindungen aus. Dadurch wird das Pumpen von Lösungsmitteln durch den Kanal ermöglicht. In einer Sol/Gel-Reaktion werden zudem die Kanalwände verglast, um Lösemittel wie Chloroform durch den PDMS-Chip pumpen zu können. Der Zusatz eines Thiol-Silans wird verwendet, um die Nanopartikel an die Kanalwand anzubinden. Das Potential zur Entwicklung eines Sensors für die Detektierung von Metallionen aus der Lösung soll mit dieser Methode gezeigt werden.

2 Theorie

2.1 II-VI-Halbleiter-Nanopartikel

2.1.1 Die elektronischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln

Makroskopische Halbleiter-Materialien zeichnen sich durch eine Bandlücke zwischen dem höchsten mit Elektronen besetzten Valenzband (VB, engl. = valence band) und dem niedrigsten unbesetzten Leitungsband (LB, engl. = conduction band (CB)) aus. Im makroskopischen Kristall liegen die zugelassenen Energien innerhalb der Bänder dicht beieinander und bilden kontinuierliche Energiebänder aus. Die Bandlücke ist bei makroskopischen Halbleitern eine feste Materialkonstante, die für II-VI-Halbleiter im Bereich einiger weniger eV liegen (z.B. CdSe 1.8 eV, ZnS 3.6 eV) [Wei00, Med05].

Durch optische Anregung, die der Energiedifferenz der Bandlücke entspricht, wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angeregt, wobei eine positive Ladung, das sogenannte Loch, im Valenzband zurückbleibt. Durch Coulomb-Wechselwirkung bilden diese Ladungsträger ein Elektron-Loch-Paar aus, das auch als Wannier-Exziton bezeichnet wird. Die Ausdehnung des Elektron-Loch-Paares innerhalb eines Materials wird durch den Exziton-Bohr-Radius a_B ausgedrückt und wird unter Berücksichtigung der effektiven Massen mithilfe des Bohr'schen Atomradius beschrieben. Für II-VI-Halbleiter liegt dieser im Bereich von 5 - 10 nm (CdSe: $a_B = 4.9$ nm, CdS: $a_B = 5.8$ nm) [Pin].

Durch die Reduzierung der Kristallgröße im Bereich des Exziton-Bohr-Radius wird eine Einschränkung der Beweglichkeit der Ladungsträger erzielt. Diese Einschränkung führt zu Diskretisierungen der Elektronen und Löcher, die mit Abnahme der Partikelgröße eine stärkere Lokalisierung erfahren, so dass eine Verschiebung der Absorption zum blauen Spektralbereich beobachtet wird (siehe Kapitel 2.1.1). Man spricht vom größenabhängigen Quantisierungseffekt [Eki81, And02, Efr82, Bru84, Pen01b, Sol00]. Dieser Bereich liegt z.B. bei CdSe Halbleiter-Nanopartikeln im Bereich unterhalb von 4.9 nm [Pin].

Zur Beschreibung der elektronischen Zustände kleiner Kristallite gibt es verschiedene Modell-Ansätze, die detailliert in der Arbeit von Koberling beschrieben sind [Kob03]. An dieser Stelle wird der Tight-Binding-Ansatz und der Effektive-Massen-Ansatz für die Beschreibung der elektronischen Zustände für Halbleiter-Nanopartikel beschrieben.

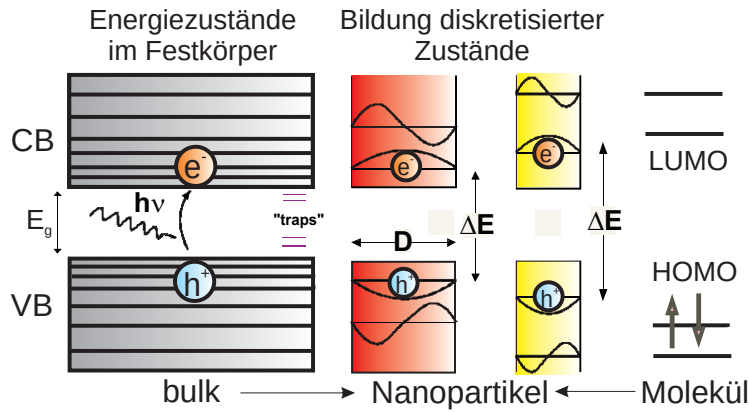


Abbildung 2.1: Darstellung der Diskretisierungszustände bei der Reduzierung der Größe bzw. Entwicklung der Bandstrukturen durch die LCAO.

Der Tight-Binding Ansatz geht von der Entstehung der Energiebänder über die Molekülorbitale aus. Durch lineare Kombination der Molekülorbitale (LCAO, engl: Linear Combination of Atomic Orbitals) werden bindende und antibindende Zustände gebildet, wobei das höchste mit elektronen besetzte Niveau als HOMO-Level (Highest Occupied Molecular Orbital) und das niedrigst besetzte Niveau als LUMO-Level (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) bezeichnet wird. Durch die Erhöhung der Anzahl der Atome bzw. Moleküle, wird gleichzeitig die Anzahl der unbesetzten und besetzten Zustände pro Energieintervall erhöht, wodurch die Bandlücke zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau erniedrigt wird. Beim Übergang von der Molekülstruktur zum makroskopischen Festkörper liegen die Energieniveaus so dicht beieinander, dass schließlich kontinuierliche Energiebänder gebildet werden. Bei makroskopischen Halbleitern wird das Valenzband aus den bindenden Molekülorbitalen und das Leitungsband aus den antibindenden Molekülorbitalen gebildet. Das Valenzband ist daher vollständig mit Elektronen besetzt und das Leitungsband ist vollständig unbesetzt (siehe Abbildung 2.1).

Der Effektiv-Massen-Ansatz dagegen wird quanten-mechanisch mit dem Teilchen-im-Kasten-Modell beschrieben und geht zunächst von einem Kontinuum frei beweglicher Ladungsträger aus. Durch die Reduzierung der Partikelgröße, und damit des Kastens, wird die Bewegung der Ladungsträger durch die Bildung diskreter Energie-Niveaus innerhalb der Bänder eingeschränkt (siehe Abbildung 2.1). Folglich kommt es zu einer größenabhängigen Bandlücke, die zu einer Blauverschiebung der Absorption führt. Die Energie, die für die Anregung aufgewendet werden muss, wird in erster Annäherung über die Brus-Formel beschrieben [Bru86].

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (2.1)$$

Während der erste Term die makroskopische Bandlücke des Halbleitermaterials beschreibt, gibt der zweite Term die Quantisierungsenergie des Valenzbands bzw. Leitungsbands an, die abhängig von den effektiven Massen der Elektronen und Löcher

ist und mit $1/R^2$ zunimmt. Durch die Wechselwirkung des Elektrons mit den Atomrümpfen wird den Ladungsträgern eine effektive Masse zugeordnet, die deutlich kleiner als die eines Elektrons im Vakuum ist. Die effektiven Massen werden über die Bandkrümmung der Bänder-Theory bestimmt [Kob03]. Der letzte Term beschreibt die Coloumb-Wechselwirkung des Exzitons und erniedrigt die Anregungsenergie in Abhängigkeit von $1/R$.

2.1.2 Die größenabhängigen optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln

Zur Anregung eines quantisierten Halbleiter-Nanopartikels wird Energie gleich oder größer des ersten exzitonischen Übergangs ($1s_h - 1s_e$) benötigt, um ein Elektron-Loch-Paare zu erzeugen. Die Anregungsenergie oder auch Absorptionsenergie erfolgt über die Anregung mit Photonen, die entsprechend ihrer Wellenlänge eine bekannte Energie besitzt. Da die Anregungswellenlänge invers proportional zur Absorptionsenergie ist, bedeutet eine kleinere Wellenlänge eine höhere Energie.

Allgemein liegt die Absorptionsenergie für II-VI-Halbleiter-Nanopartikel im Bereich des sichtbaren Lichts. Da die Energie invers proportional zur Wellenlänge des Lichts ist, absorbieren kleinere Nanopartikel tendenziell im blauen Spektralbereich [Med05, Pen01a, Mur93].

In Abbildung 2.2 sind typische Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Partikelgröße dargestellt. Ein typisches Absorptionsspektrum eines Festkörper-Halbleiter-Materials zeichnet sich zunächst durch eine Absorptionskante aus, die den Übergang in den ersten exzitonischen Zustand ($1s_h - 1s_e$) entspricht. Durch die Anregung mit den Wellenlängen oberhalb der Bandlücke wird durch die Überlappung der höheren Absorptionsenergien der angeregten Zustände eine breite Absorptionsbande erhalten. Die Absorptionsspektren von Nanopartikeln weisen daher typische Strukturen auf. Der erste exzitonische Übergang zeichnet sich durch ein Absorptionsmaximum im Spektrum aus. Das erste Absorptionsmaximum ist typisch für II-VI-Halbleiter und kann umgekehrt genutzt werden, um die Größe der Nanopartikel in Lösung zu bestimmen [Yu03b].

Peng et al. haben dazu verschiedene CdE-Nanopartikel-Proben (E=S,Se,Te) mit TEM und Absorptionsspektroskopie untersucht. Aus den mittleren Größen der TEM-Messungen konnten folgende Gleichungen zur Bestimmung der Partikelgrößen von CdSe- und CdTe-Halbleiter-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Wellenlänge des ersten Absorptionsmaximums gefittet werden:

$$\begin{aligned} D_{\text{CdSe}} &= (1.6122 \cdot 10^{-09})\lambda^4 - (2.6575 \cdot 10^{-06})\lambda^3 + (1.6242 \cdot 10^{-03})\lambda^2 \\ &+ (0.4277)\lambda + 41.57 \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} D_{\text{CdTe}} &= (9.8127 \cdot 10^{-07})\lambda^3 - (1.7147 \cdot 10^{-03})\lambda^2 + (1.0064 \cdot 10^{-03})\lambda \\ &+ 194.84 \end{aligned} \quad (2.3)$$

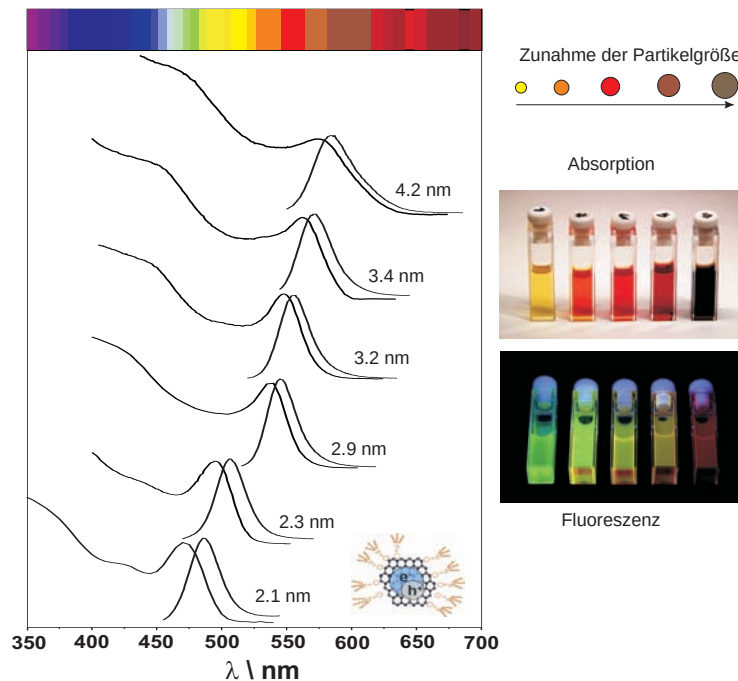


Abbildung 2.2: Darstellung der UV/Vis- und den dazugehörigen PL-Spektren von verschiedenen CdSe-Nanopartikel-Lösungen. Die Verschiebung der Absorptionsenergie zu höheren Wellenlängen wird bei Zunahme der Partikelgrößen beobachtet und kann mit der optischen Farbe der Nanopartikel-Lösung korreliert werden (siehe photographische Darstellung, die die Absorption und Fluoreszenz unterschiedlicher Nanopartikel-Lösungen darstellt).

Wie für jeden Farbstoff, lässt sich ebenfalls der molare Extinktionskoeffizient für Halbleiter-Nanopartikel bestimmen, der abhängig von der Partikelgröße ist. Die Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von der Partikelgröße wurde von Peng wie folgt bestimmt [Yu03b]:

$$\epsilon_{\text{CdSe}} = 5857(D)^{2.65} \quad \epsilon_{\text{CdTe}} = 10043(D)^{2.12} \quad (2.4)$$

Folglich kann aus einem Absorptionsspektrum die Konzentration einer Lösung durch Anwendung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes ($E = \epsilon cL$) bestimmt werden. Für viele Anwendungen muss sowohl die Konzentration als auch der Durchmesser einer Nanopartikel-Lösung bestimmt werden, um z.B. die Beschichtung mit anorganischen Materialien oder der Austausch von Liganden im molaren Verhältnis durchführen zu können.

Um die größenabhängigen Eigenschaften der Halbleiternanokristalle untersuchen zu können, müssen diese kontrolliert in Größe, Form und Gestalt hergestellt werden. 1993 gelang es Murray et al., Cd-Chalkogenide mit einer schmalen Größenverteilung durch Verwendung von Dimethylcadmium und Selen/Trioctylphosphin in der hochsiedenden koordinativen Verbindung Trioctylphosphinoxid (TOPO) herzustellen [Mur93]. 2001 wurde das hochgiftige Dimethylcadmium durch das weniger giftige Cadmiumoxid (CdO) ersetzt [Pen01a]. Mit dieser Hochtemperatursynthese unter

Schlenktechnik, die eine sauerstoff- und wasserfreie Synthese gewährleistet, werden seitdem II-VI-Halbleiter-Nanopartikel mit hoher Qualität und hoher Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Monodispersität, Kristallgröße, Form und Gestalt, hergestellt.

Es gibt seitdem verschiedene Syntheseverfahren zur Erzeugung von Halbleiter-Nanopartikel. Je nach Verfahren können mit Hilfe unterschiedlicher Liganden wasserlösliche [Li06, Sus06] oder im organischen Medium [Pen01a, Mur93] lösliche Nanopartikel erzeugt werden. Letztere sind für die Untersuchung spektroskopischer Eigenschaften von großer Bedeutung, weil sie direkt mit einer Vielzahl organischer Moleküle oberflächenmodifiziert werden können.

Eine weitere optische Eigenschaft der II-VI-Halbleiter-Nanopartikel ist die Photolumineszenz bzw. Fluoreszenz. Diese wird durch die radiative Rekombination eines photo-angeregten Elektronen-Loch-Paares vom ersten exzitonischen Übergang erzeugt. Daraus resultiert eine schmale Fluoreszenzbande (siehe Abbildung 2.2), die charakteristische Merkmale, wie die Emissionswellenlänge, Linienbreite und Intensität aufweist [Mur93, Pen01a, Tal01, GS99b].

Während die Emissionswellenlänge von der Größe der Nanopartikel bestimmt wird, ist die Linienbreite von der Gestalt und Form der synthetisierten Nanopartikel abhängig. Eine schmale Größenverteilung führt zu schmalen Emissionsbanden als breitere Größenverteilungen, die zu einer Verbreiterung der Emissionsbanden beitragen. Bei Halbleiter-Nanopartikeln wird als Maß für die Größenverteilung die Breite der Bande bei halber Höhe (Full Width Half Maximum = FWHM) bestimmt. Liegt die Linienbreite innerhalb von 20 - 40 nm, spricht man von einer engen Größenverteilung der Partikel.

Die Intensität der Fluoreszenz gibt an, wie viele der erzeugten Elektronen-Loch-Paare tatsächlich zur Fluoreszenz beitragen und wird über die Fluoreszenz-Quantenausbeute (PL QY) quantifiziert. Aus der Referenzmessung zu einem Farbstoff mit bekannter PL QY wird daraus die Quantenausbeute der Nanopartikel-Lösungen bestimmt. Die Fluoreszenzintensität wird dabei maßgeblich von der Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel beeinflusst, die in Kapitel 2.1.3 näher erläutert werden.

In dieser Arbeit wird die Methode von Peng et al. [Pen01a, Yu03b] eingesetzt, um CdSe- und CdTe-Partikel mit Durchmessern zwischen 2 - 4 nm herzustellen. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften erfolgt dabei mithilfe der UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie.

2.1.3 Oberflächenmodifikation an Halbleiter-Nanopartikeln

Durch die Verringerung der Partikelgröße von z.B. 20 nm auf 2 nm nimmt das Oberflächen/Volumen-Verhältnis von 5 % auf 50 % zu, wodurch Oberflächeneffekte an kleineren Partikeln einen erheblichen Einfluss auf die photo-physikalischen Eigenschaften haben. Da die an der Oberfläche befindlichen Atome fehlende Koordinationsstellen zu weiteren Nachbaratomen aufweisen, werden zusätzliche Oberflächenzustände, sogenannte Fangstellen, gebildet, die Einfluss auf die Rekombinationswahrscheinlichkeiten des Exzitons haben.

Allgemein entstehen neue Oberflächenzustände z.B durch Gitterfehlstellen (engl. = defect states), freie Valenzen der Cd-Ionen bzw. Chalkogenide (engl. = dangling bonds), Verunreinigungen oder durch Oberflächenreaktionen mit Sauerstoff. Durch die Bildung dieser Oberflächenzustände bzw. Defektstellen entstehen neue Energieniveaus. Diese können als Fangstellen für die Ladungsträger agieren, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Rekombination des Elektron-Lochpaares durch eine Relaxion bzw. eine strahlungslose Rekombination vermindert wird. Die PL QY hängt folglich stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel ab, die sowohl theoretisch als auch experimentell intensiv untersucht wurden [Maj93, Bry05, Kuc05].

Daher ist es wichtig die Oberflächenqualität durch geeignete Passivierungsmaßnahmen zu verbessern. Dies kann durch die Wahl der Oberflächenmoleküle (Ligand) oder durch das Aufbringen weiterer anorganischen Halbleiter-Materialien realisiert werden. Die Auswirkungen verschiedener Oberflächenmodifikationen auf die chemischen und optischen Eigenschaften werden daher in Kapitel 2.1.3.1 und Kapitel 2.1.3.2 beschrieben.

2.1.3.1 Ligandeneffekte

In der Regel besitzen nass-chemisch hergestellte Nanopartikel amphiphile, organische Moleküle auf der Oberfläche, die neben der Form und Gestalt, weitere Eigenschaften wie die Löslichkeit, kolloidale Stabilität, Photostabilität und die physikalischen Eigenschaften der Partikel beeinflussen [Gap02, Tal01, Guo03, Nir99, GS99a, Ald01]. Mit dem Austausch der ursprünglichen Oberflächenliganden durch andere Liganden werden gezielt modifizierte Eigenschaften geschaffen, die den Einsatz in verschiedenen Anwendungsgebieten wie SAMs (self-assembled monolayers) [Lut08], Solarzellen [Ma09], LEDs (light emitting diodes) [Baw08, Ani08], Biolabeling [Fan04] usw. ermöglichen. Dafür ist zunächst das Verständnis der Wechselwirkung der Liganden zu der Nanopartikel-Oberfläche mit verschiedenen funktionellen Gruppen erforderlich.

Bei den Liganden, die zur Oberflächenmodifikation eingesetzt werden, handelt es sich oftmals um organische Moleküle, die mindestens eine polare Endgruppe besitzen, die das Anbinden an die Nanopartikel-Oberfläche ermöglichen. Polare Donor-Gruppen, die z.B. Phosphor- (P), Sauerstoff- (O), Schwefel- (S) oder Stickstoff-Atome (N) besitzen, koordinieren über das freie Elektronenpaar an die an der Oberfläche befindlichen Cd-Atome bzw. -Ionen an. Diese Bindung wird durch elektrostatische und kovalente Teile bestimmt, die schließlich über die Stärke der Bindung entscheidet [Fri09, Koo08, Don11].

Allgemein kann die Reaktion über eine Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung beschrieben werden. Schwache Lewis-Säuren wie Cd^{2+} oder Pb^{2+} interagieren bevorzugt mit schwachen Basen, wie Schwefel. Dagegen wechselwirken starke Lewis-Säuren, wie z.B. Zn^{2+} , eher mit starken Basen, wie z.B. Sauerstoff. Verschiedene polare Gruppen, wie Amine ($-\text{NH}_2$), Thiole ($-\text{SH}$), Phosphine(R_xP), Carboxylate ($-\text{COOH}$) oder Oxide ($-\text{O}$) sind bekannte funktionelle Gruppen, die bereits ihr Potential zur Anbindung an Nanopartikel-Oberflächen gezeigt haben [Koo08, Wui04c, Ji08, Med05]. Dabei nimmt die Bindungsstärke für Cd-basierte Partikel von R_3P , $\text{R}-\text{NH}_2$, R_3PO ,

R-SH, R-COOH zu R-POOH zu. Weitere Einflüsse auf die Bindungsstärke haben, neben der Donor-Gruppe, die Länge der Alkylkette und die Anzahl der Donor-Atome, die auch als Zähigkeit bezeichnet wird [Pra07]. Während mit Abnahme der Alkylkette die Bindungsenergie schwächer wird, nimmt die Bindungsstärke mit der Anzahl der Donor-Atome zu (Einzähig zu Zweizähig zu Dreizähig usw.).

Eine theoretische Studie hat anhand von unterschiedlich großen CdSe-Clustern den Einfluss der Bindung von Amin-, Thiol-, Thiolat-, Phosphin- und Phosphinoxid-Liganden untersucht [Sch09]. Tatsächlich binden Amine und Phosphinoxide an die an der Oberfläche befindlichen Cd-Atome an, ohne die Struktur der Cluster zu verändern. Thiolate dagegen binden an jeweils ein Cd-Paar an, so dass diese Moleküle ein Teil der Oberfläche werden. Mit Zunahme der Cluster-Größe nimmt die Bindungsstärke für Thiolate und Phosphinoxide zu, während diese für Amine und Thiole nicht verändert wird. Bei dem Vergleich zwischen der theoretischen Studie mit experimentellen Studien wurden dabei gute Übereinstimmungen für die Bindungsenergien für Amine aufgezeigt, die experimentell mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Fluoreszenz-Spektroskopie bestimmt wurden [Ji08, Bul06].

Des Weiteren ist ein wichtiger Aspekt die Austauschdynamik der Bindungen zwischen den Nanopartikeln und den Liganden. Untersuchungen der Dynamik von Liganden an Nanopartikel-Oberflächen haben gezeigt, dass die Moleküle nicht statisch an die Oberfläche gebunden sind, sondern dass die Liganden ständig an die Oberfläche binden- bzw. dissoziieren [Koo08, Ji08]. Experimentelle Studien zeigen, dass schwächere Liganden, wie Amine, kürzere Bindungszeiten als stärker bindende Liganden, wie Ölsäure, haben [Fri09, Has10]. Koole et al. untersuchte in einer experimentellen Studie die Rate des Austauschprozess von Hexadecylamin- (HDA), Trioctylphosphin- (TOP) bzw. Trioctylphosphinoxid-Moleküle (TOPO) gegen Hexanthiol-Liganden (HT). Diese von Koole et al. durchgeführte Studien zeigte, dass der Austausch einer Amin-Oberfläche im Bereich von Sekunden liegt (72 s), während der Austausch der sterisch angelagerten Liganden TOP bzw. TOPO mehrere Stunden dauerte [Koo08]. Weitere Studien zeigten darüber hinaus, dass der Ligandenaustausch an Defektstellen erheblich schneller stattfindet, im Gegensatz zu defektfreien Oberflächen [Don04, DeV07]. Für Ligandenaustauschreaktionen gilt daher, dass für stärker bindenden Liganden kürzere Zeiten notwendig sind, als für schwächer bindende Liganden. Die Reaktionszeiten liegen dabei für Thiole bei einigen Stunden, während der Austausch mit Aminen mehrere Tage dauern kann.

Die Funktionalität der Alkylkette der Moleküle entscheidet darüber hinaus, in welchem Medium die Partikel löslich sind. Während das hydrophobe Ende einer Kohlenwasserstoffkette zu wasserunlöslichen Partikel führt, sind Partikel mit einer weiteren polaren Endgruppe (z.B. Amine, Carboxylate usw.) wasserlöslich. Beispiele für solche Liganden sind Mercaptopropionsäure (MPA), Thioglycolsäure (TGA) oder Polymermatrizen mit hydrophilen Endgruppen, die solche wasserlösliche Nanopartikel erzeugen [Ald05, Chu06, Ald01, Smi06, Pel04].

In der Literatur gibt es viele Beispiele für die Anwendungen wasserlöslicher Nanopartikel. Z.B. erfolgt die Aufklärung vieler biologischer Prozesse durch die Markierung (Labeln) mit fluoreszierenden Nanopartikeln [Lin04]. Ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet ist die Krebstherapie, in denen die Nanopartikel die Zerstörung von Tumorzellen steuern sollen [Tsa07]. Viele Probleme, wie die Toxizität und die

gezielte Steuerung zur Elimination kranker Zellen, ist allerdings noch ein Problem beim Einsatz solcher Partikel. Nanopartikel, die in einem organischen Medium gelöst sind, können für die Einbettung in Polymermatrizen genutzt werden, was bei der Herstellung von LEDs genutzt wird [Baw08].

Darüber hinaus werden Liganden, die insgesamt zwei funktionelle Endgruppen besitzen, als Linkermolekül zu verschiedenartige Oberflächen, wie Zellen, Glas (usw.), oder aber zu sich selbst, eingesetzt. Diese sind entweder ionisch oder kovalent mit der zu koppelnden Oberfläche bzw. mit den Endgruppen der an der Oberfläche befindlichen Moleküle verbunden, wodurch die Stärke der Bindung bestimmt wird.

Der Einsatz verschiedener Linkermoleküle ermöglichen die Entwicklung neuer Strukturen, die bereits für verschiedenste Anwendungsgebiete genutzt werden. Z.B. haben Nozik et al. gezeigt, dass PbSe-Nanopartikel, die mit Ethandithiolen beschichtet sind, dünne Filme erzeugen, die zur Anwendung in photovoltaischen Systemen genutzt werden können [Lut08]. CdSe-Kern/Schale-Nanopartikel werden außerdem in der photo-dynamischen Therapie (PDT) eingesetzt [Tsa07]. Weiss et al. haben gezeigt [Tsa07], dass Chlorin e6 bzw. Rose Bengal an CdSe/CdS/ZnS-Kern-Schale-Partikel, die zuvor mit Peptiden beschichtet wurden, über das Linkermolekül N-Hydroxysuccinimid (NHS) binden. Durch Anregung der Nanopartikel konnte die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Energietransfer (Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)) von den Partikeln zu den Farbstoffen nachgewiesen werden. Diese Farbstoffe haben nach Anregung eine hohe Wahrscheinlichkeit in den Triplett-Zustand zu relaxieren. Befindet sich Sauerstoff in der Umgebung, wird dieser von dem Grund-Zustand (Triplett-Sauerstoff) in den angeregten-Zustand (Singulett-Sauerstoff) überführt, der für die Zerstörung von Zellen verantwortlich ist [Tsa07]. Besonders Gold (Au) ist dafür bekannt mit Thiol-Endgruppen zu interagieren, so dass durch Verwendung von thiol-basierten Linkermoleküle, Hybridstrukturen aus Au-Oberflächen zu anderen Nanopartikeln wie CdSe, CdTe, Pt, Pd usw. erzeugt werden können. Die Untersuchung der plasmonischen Effekte von Gold-Partikeln auf CdSe-Partikel oder die Anwendung in der Sensorik sind Beispiele für die Anwendung solcher Systeme [Ma10, Shi01, Shi00].

Viele Anwendungen basieren auf den Fluoreszenzeigenschaften der Nanopartikel, die stark von der Oberflächenstruktur beeinflusst werden. Allgemein ist die PL QY stark von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der photo-generierten Ladungsträger an der Oberfläche abhängig. Durch die Anlagerung z.B. von TOPO-Liganden werden die an der Oberfläche befindlichen Cadmium-Ionen abgesättigt, wodurch die Anzahl der Oberflächenzustände vermindert werden [Maj93, Bry05]. Allerdings kommt es aufgrund des sterischen Anspruchs der TOPO-Moleküle bei größeren Nanopartikeln zu einer unzureichenden Absättigung aller Cd-Atome der Oberfläche. Daher liegt die PL QY für TOPO synthetisierten CdSe-Nanopartikel in der Regel zwischen 5 % - 15 %. Bei der Synthese von CdSe-Nanopartikeln in HDA/TOPO/TOP konnten bereits PL QY von 85 % erzielt werden [Tal01]. Die Erhöhung der Quantenausbeute für Amine wird der besseren Absättigung für die freien Valenzen der Cd-Atome der Oberfläche für primäre Amine zugeschrieben. Die Selenid-Ionen bleiben jedoch von dieser Absättigung unbeeinflusst. Elektronisch betrachtet befinden sich keine Zustände der Nanopartikel innerhalb Bandlücke, so dass eine Rekombination des Exzitons wahrscheinlicher wird und Strahlung in Form von Fluoreszenz ausgesendet

wird [Maj93, Bry05]. Einzähnige Moleküle, wie primäre Amine, zeigen allgemein eine effizientere Abschirmung der Oberfläche auf, als zwei- bzw. höher-zähnige Amin-Moleküle.

Allerdings ist nicht nur der Grad der Absättigung, sondern auch die Bildung oder Eliminierung der Oberflächenzustände, sowie die Relaxation und Rekonstruktion der Oberfläche, mitentscheidend für die Entwicklung der PL QY, die bereits sowohl in theoretischen Studien als auch in experimentellen Studien für CdSe- und CdTe-Partikel untersucht wurden [Wui04b, Wui04c, Wui04a, Kah94, Loy10].

Die Reorganisation der Oberflächenatome wird durch eine Überlappung der freien Valenzen der benachbarten Kationen und Anionen erzielt, so dass eine selbstständige Passivierung der Oberfläche erfolgt [Kah94]. Die Relaxation bzw. Rekonstruktion der Oberfläche wird daher als Selbst-Passivierung bezeichnet. Loying et al. haben gezeigt, dass die Rekonstruktion bei CdSe-Halbleiter-Nanopartikeln stark von der Größe der Partikel abhängig ist, wobei es bei kleineren Partikeln zu einer kompletten Rekonstruktion der Oberfläche kommt [Loy10].

Experimentelle Studien von Wuister et al. zeigen, dass es bei einer Temperaturniedrigung von CdSe- und CdTe-Partikeln es zu einer Auslöschung der Fluoreszenz kommt (sogenannte Luminescence Temperature Anti-Quenching (LTAQ)), die der verhinderten Rekonstruktion der Oberfläche zugeschrieben wird [Wui04c, Wui04b]. Der Übergang von hoher zu geringer Fluoreszenz ist mit einer Übergangstemperatur T_{LTAQ} verbunden. Der Effekt des LTAQ wurde dabei an amin-beschichteten (HDA) CdSe- und an thiol-beschichteten (Aminoethanthiol (AET)) CdTe-Partikel beobachtet. Die Auslöschung der Fluoreszenz der mit thiol-beschichteten CdTe-Partikel wird mit dem Einfrieren der Lösungsmoleküle erklärt, die eine Dehnung innerhalb der Nanopartikel induzieren, wodurch extrem starke Oberflächendefekte entstehen. Bei den mit amin-beschichteten CdSe-Partikel wird dagegen die Mobilität der Moleküle verhindert, wodurch die Oberflächenatome in energetisch ungünstigere Positionen eingefroren werden. Bei einer Temperatur über T_{LTAQ} gewinnen die Moleküle ihre Mobilität zurück, wodurch eine Rekonstruktion der Oberflächenatome stattfindet. Die Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke werden eliminiert, so dass eine Rückgewinnung der PL QY als Folge dieser Änderung beobachtet wird.

Wuister et al. haben außerdem gezeigt, dass die Oberflächenmodifizierung von CdTe-Teilchen mit Thiol-Liganden zu einer Erhöhung der PL QY für CdTe-Partikel führt, während diese für CdSe-Nanopartikel erniedrigt wird. Für CdSe-Nanopartikel wird als möglicher Mechanismus der Transfer des photogenerierten Lochs vom VB des Nanopartikels zum HOMO-Niveau der Thiolliganden formuliert. Durch Trennung der Ladungsträger wird die Rekombinationswahrscheinlichkeit erniedrigt und somit nimmt die PL QY ab. Für CdTe-Nanopartikel dagegen findet der Lochtransfer nicht statt, da das VB der CdTe-Partikel oberhalb des HOMO-Levels der Thiol-Liganden liegt [Wui04a].

Theoretisch sollten nach Anbindung der Liganden an die Nanopartikel-Oberflächen neue Energiezustände gebildet werden [Rab99, Pok99]. Tatsächlich zeigt eine Studie, dass im Falle von CdSe-Cluster nach der Anlagerung von Thiol-Molekülen neue Energiezustände innerhalb der Bandlücke gebildet werden. Die Schwefelorbitale der Liganden liegen dabei oberhalb der 4p Se-Orbitale der Cluster, die das Valenzband der Nanopartikel ausbilden. Diese Zustände können daher als Akzeptor für die in

den CdSe-Partikel photo-generierten Löcher agieren. Zusätzlich konnte in der gleichen Studie gezeigt werden, dass Ammoniak die Frontorbitale der CdSe-Cluster nur gering beeinflussen [Liu09].

Weiterhin wird für primäre amin-substituierte CdSe-Nanopartikeln eine Erhöhung der PL QY erzielt, während diese, wie schon von Wuister et al. gezeigt, für thiol-substituierte CdSe-Nanopartikel erniedrigt wird [Sha03, Liu08]. Die Erhöhung der PL QY für amin-beschichtete CdSe-Nanopartikeln wird der besseren Absättigung zugeschrieben. Wie in einer theoretischen Studie gezeigt, wird über Wasserstoffbrückenbindungen eine Art Doppelschicht ausgebildet [Sch09]. Ebenfalls führt ein Verlust eines Oberflächenliganden laut der Studie von Kilina et al. zur Bildung von weiteren Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke, die als Fangstellen agieren können [Kil09]. Der Verlust von Liganden und die daraus resultierende Änderungen der Fluoreszenzintensität wurden bereits experimentell durch das wiederholte Aufreinigen von Nanopartikel-Lösungen untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass das Aufreinigen einer Probe zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität führt, das dem Verlust der Oberflächenliganden zugeschrieben wird [Kal05].

Allerdings ist die elektronische Wechselwirkung der Liganden mit den Ladungsträgern der Nanopartikel noch weitestgehend unverstanden. So ist z.B. nicht bekannt, ob tatsächlich neue Energiezustände durch die Wechselwirkung der elektronischen Niveaus der Nanopartikel mit denen der Liganden gebildet werden.

Daher ist es wichtig, den Zusammenhang zwischen den elektronischen und optischen Eigenschaften zu untersuchen, um einen möglichen Mechanismus für die elektronische Wechselwirkung zu formulieren. In dieser Arbeit wird die Änderung der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung von Octadecylamin (ODA), Dodecanthiol (DDT) und Mercaptopropionsäure (MPA) an TOPO-beschichteten CdSe- und CdTe-Nanopartikeln untersucht. Des Weiteren werden CV-Messungen (siehe Kapitel 2.1.4) an den isolierten Komponenten durchgeführt, um die energetischen Lagen des Valenz- und Leitungsbandes der untersuchten Nanopartikeln mit den energetischen Lage der HOMO- und LUMO-Level der Liganden zu vergleichen.

2.1.3.2 Oberflächenpassivierung mittels anorganischer Schalenmaterialien

Durch das Aufbringen anorganischer Halbleiter-Materialien auf Kern-Nanopartikel, werden Heterostrukturen mit neuen opto-elektronischen Eigenschaften erzeugt, die von der Wahl der Materialien abhängig sind. Diese Materialien weisen eine Potentialstufe zueinander auf (siehe Abbildung 2.4), die über die Lokalisierung der Ladungsträger und damit über den Schalentyp entscheiden. In Abbildung 2.3 sind schematisch die unterschiedlichen möglichen Schalentypen aufgezeigt, die zu unterschiedlichen Lokalisierungen der photo-angeregten Ladungsträger führen. Man unterscheidet zwischen Typ I-, Typ II- und Typ I^{1/2}-Strukturen [Lah95]. Bei einem Typ I-System liegen die Valenzbandkanten bzw. die Leitungsbandkanten des Kern-Materials innerhalb der Bandlücke des Schalenmaterials. Die Folge ist, dass die photangeregten Ladungsträger im Kern lokalisiert werden und somit die Wahrscheinlichkeit der Rekombination erhöht wird [Rei09, Pan07, Xie05]. Typ I^{1/2}-Systeme werden auch als Quasi-Typ II-Systeme bezeichnet [Iva07]. Während einer der Ladungsträ-

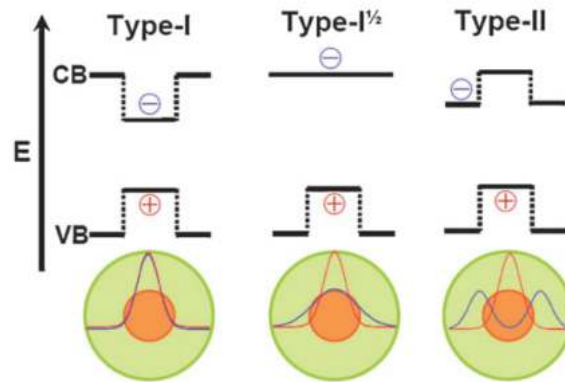


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Lokalisierungsmöglichkeiten der Ladungsträger für verschiedene Kern/Schale-Systeme, die abhängig von der Potentialstufe der Energiebandkanten der verwendeten Materialien ist. Daraus ergeben sich unterschiedliche photo-physikalische Eigenschaften, die durch die Überlappung der Wellenfunktion der Elektronen-Löcher bestimmt wird. Diese sind ebenfalls schematisch für die jeweiligen Schalen-Typen dargestellt [Don11].

ger, aufgrund des ähnlichen Potentials der Materialien, über das Kern/Schale-System verteilt ist, wird der andere Ladungsträger, aufgrund des höheren Potentials des Schalenmaterials, im Kern lokalisiert. Bei einem Typ II-System liegen die Potentiale so verschoben zueinander, dass ein Potential des Schalenmaterials in der Bandlücke des Kernmaterials liegt. Bei Anregung dieser Materialien kommt es zu einer räumlichen Trennung der Ladungsträger.

Bei Typ I-Strukturen wird daher durch die Abschirmung der freien Valenzen der Oberflächenatome die Interaktion der Ladungsträger mit der Oberfläche bzw. dem äußeren Medium verringert, und damit wird eine erhöhte Photostabilität erzielt. Im Absorptions-Spektrum sollten zudem keine Änderungen zu dem Absorptions-Spektrum des Kerns beobachtet werden. Ausgenommen davon sind zusätzliche Absorptionssignale im höheren Energiebereich, die der Absorption des Schalenmaterials zugeordnet werden können. Allerdings kann es zu einer Ausdehnung der Wellenfunktion durch das endliche Volumen der Kern/Schale-Partikel kommen, wodurch die Wellenfunktion des Exzitons teilweise in die Schale hineinreicht (sogenannte Exziton-leakage). Daraus ergibt sich eine geringe Rotverschiebung des Absorptions- und Fluoreszenzspektrums, die proportional zu der Reduktion der Einschränkung des Exzitons ist. Eine höhere Rotverschiebung wird für Materialien mit kleineren Potentialstufen beobachtet, wie für CdSe/CdS bekannt ist [Dab97].

Das epitaktische Wachstum eines Schalenmaterials auf ein Kern-Nanopartikel wird durch den Unterschied der Gitterparameter und somit über die Gitterverspannung der verwendeten Materialien bestimmt, die bei einem verspannten Aufwachsen zu Defektstellen im Gitter führen. Die Gitterverspannung für ZnS liegt z.B. bei 12 % bezogen auf CdSe-Kerne. Das Wachstum von defektfreien CdSe/ZnS Partikel ist somit auf eine Anzahl von 2 - 3 Monolagen (ML = Anzahl der Schalen) begrenzt [Rei09, Li03, Xie05, Tal01]. Die Wachstumsbedingungen entscheiden darüber hinaus

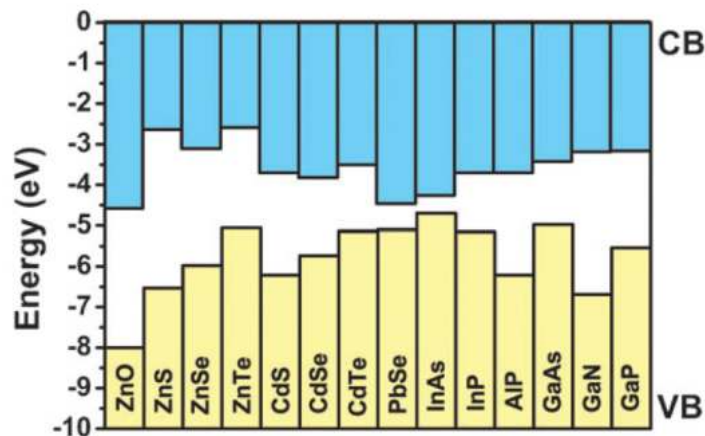


Abbildung 2.4: Darstellung der energetischen Lagen der elektronischen Bandkanten verschiedener Halbleitermaterialien in Bezug auf das Vakuum-Level. Die Darstellung beruht auf den Festkörperwerte der verschiedenen Materialien. Für PbSe wurden die gemessenen Nanopartikel-Werte verwendet [Nor08].

über ein kristallines, amorphes oder verspanntes Aufwachsen der Schalenmaterialien.

Die Typ I-Struktur aus CdSe/CdS wurde 2003 erfolgreich von Peng et al. mithilfe der SILAR-Methode (Successive Ion Layer Absorption and Reaction) synthetisiert [Li03]. Die Kontrolle der Schalendicke wird bei dieser Methode durch das alternierende injizieren der kationischen und anionischen Komponente des Schalenmaterials gesteuert, die, während einer Wachstumsperiode, für jeweils eine Monolage zugegeben werden. Hochkristalline, homogene Kern/Schale-Partikel mit einer PL QY von 20 % - 40 % wurden mit dieser Methode für CdSe/CdS-Kern-Schale-Teilchen erzielt. Die Weiterentwicklung des Systems führte zu den sogenannten Multischalen, die 2005 erstmals von Mews et al. am System von CdSe/CdS/CdZnS/ZnS realisiert wurden [Xie05]. Dieses System verbindet die Vorteile beider Materialien in Bezug auf CdSe-Kern-Nanopartikel; zum Einen eine geringe Gitterverspannung von 4 % in Bezug auf CdS und zum Anderen die höhere Potentialstufe in Bezug auf ZnS. Das Produkt dieser Synthese sind sehr stabile Nanopartikel mit hoher Quantenausbeute von bis zu 80 %. Ebenfalls zeigen solche Partikel eine hohe Photostabilität gegenüber Photooxidation und eine geringe Toxizität auf. Dies war die Grundlage zur Entwicklung weiterer Kern/Schale-Partikel unterschiedlicher Schalentypen auf Grundlage der SILAR-Methode [Smi09]. Weitere Beispiele für Typ I-Systeme sind CdS/ZnS oder InP/ZnS [Ste04a, Rei09, Don11].

Das System CdSe/CdS wird oftmals als Typ I-System bezeichnet. Allerdings ist bekannt, dass der Unterschied der Leitungsbandkante von CdS zu gering ist, um das Elektron im CdSe-Kern zu lokalisieren [Dab97]. Die Folge ist eine Delokalisierung des Elektrons über das komplette Kern/Schale-Teilchen. Es entsteht daher eine Typ I^{1/2}-Struktur [Rei09]. Es wird zum Kern-Nanopartikel eine Rot-Verschiebung der Absorption bzw. der Fluoreszenzbande von 200 - 400 meV beobachtet, die aufgrund

der fehlenden Einschränkung von einem der beiden Ladungsträger auftritt. Die Extinktion der Kern/Schale-Teilchen bleiben weitestgehend unbeeinflusst und die Absorptions-Spektren sind vergleichbar zu dem des Kern-Partikels. Weitere Beispiele für Typ I^{1/2}-Strukturen sind ZnSe/CdSe Kern/Schale-Partikel oder Kern/Schale-Partikel mit dünnen Schalen wie CdTe/CdSe oder PbSe/CdSe [Iva07, Don10, Swa10]. Hohe Quantenausbeuten von bis zu 80 % konnten bereits mit diesem Typ Schale erzielt werden.

Bei Typ II-Strukturen wird die Trennung der Ladungsträger als heterogener Übergang bezeichnet. Das gebildete indirekte Exziton rekombiniert an der Zwischenphase beider Materialien, wodurch eine Fluoreszenz mit einer Wellenlänge bei niedrigeren Energien beider Materialien beobachtet wird, die mit einer starken Rotverschiebung verbunden ist [Iva07]. Mit Zunahme der Schalen kann daher eine Rotverschiebung der Fluoreszenz der Kern/Schale-Teilchen bis in den nahen IR-Bereich von 1000 nm erzielt werden. Eine Verbreiterung der Fluoreszenzbande und die Abnahme der Extinktion des ersten Absorptionsmaximums sind typische Merkmale der optischen Eigenschaftsänderungen [Don10]. Beispiele für Typ II-Strukturen sind CdTe/CdSe [Don10, Oro07, Kim03], ZnSe/CdS [Pan08, HK10, HK09] oder ZnTe/CdSe [Kim03, Xie06], wobei die Lokalisierung des jeweiligen Ladungsträgers davon abhängig ist, welches Material als Kern und welches als Schale verwendet wird.

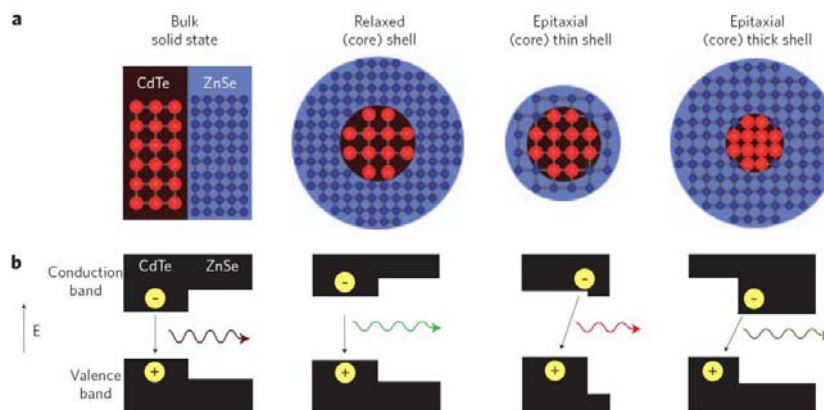


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Einflusses von Gitterspannungen auf die Bandstrukturen von CdTe zu ZnSe.

Es ist weiterhin bekannt, dass Gitterspannungen die Lage des Valenz- bzw. Leitungsband für Halbleiter-Materialien verändert. Allgemein ist bekannt, dass bei Zinkblendstrukturen von II-VI-Halbleitern eine Stauchung des Materials zu einer Erhöhung der Bandlücke führt, während bei einer Dehnung eine Erniedrigung der Bandlücke erzielt wird.

Nie et al. haben untersucht, wie sich die optischen Eigenschaften für das weiche Material CdTe beim Aufwachsen von Materialien wie ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS oder CdSe verändern, die durch Gitterverspannungen entstehen [Smi09]. Durch die Gitterspannungen bzw. aufgrund des weichen CdTe-Materials wird eine Verschiebung des Leitungsbandes zu niedrigeren Energien erzielt, so dass aus einer typischen Typ

I-Struktur eine Typ II-Struktur entsteht (siehe Abbildung 2.5). Das Valenzband wird dagegen nur sehr gering beeinflusst. Die Typ I-Struktur der Festkörpermaterien von CdTe/ZnSe und von CdTe/ZnSe-Kern/Schale-Partikel mit einer unterschiedlichen Anzahl von ZnSe-Schalen ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Neben der Verschiebung des Leitungsbandes wird eine Erhöhung der Bandlücke des Kerns durch die Stauchung des Materials hervorgerufen. Eine Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge von 500 nm zu 1050 nm und eine PL QY von 25 - 60 % konnte an 1.6 nm großen CdTe-Kern/Schale-Nanopartikeln gezeigt werden, die mit 6 Monolagen an ZnSe beschichtet wurden. Das weiche CdTe-Material verhindert dabei eine Relaxation, die normalerweise in Materialien wie CdSe, die mit mehr als zwei ML mit ZnS beschichtet sind, stattfindet. Die Entstehung von Defektstellen wird somit verhindert, so dass eine hohe PL QY mit einer Verschiebung der Fluoreszenzbande erzielt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von Kern/Schale-Teilchen auf Basis von CdSe- und CdTe-Nanopartikeln, sowie die Untersuchung von Oberflächeneinflüsse anhand unterschiedlicher Liganden untersucht.

2.1.4 Cyclovoltammetrie

2.1.4.1 Messprinzip

Einer der wichtigsten und bekanntesten elektrochemischen Verfahren zur Bestimmung der elektronischen (HOMO- bzw. LUMO-) Niveaus bei Molekülen ist heutzutage die Cyclovoltammetrie (CV). Das Prinzip beruht auf den Transport von Elektronen von einer Substanz zu einer Anderen (Redoxreaktion), wodurch Strom entsteht. Zur Erzeugung eines Stromflusses wird ein externes Potential angelegt, das in einem Zyklus von positiv nach negativ (und umgekehrt) läuft, bis dieses wieder beim Ausgangspunkt angelangt ist. Dabei wird gleichzeitig der daraus resultierende Stromfluss gemessen. Um ein unabhängiges Arbeitselektrodenpotential, während der Messung von dem durchfließenden Strom der elektrochemischen Zelle zu erreichen, wird ein Drei-Elektroden-System, das aus einer Arbeits-(AE), Referenz- (RE) und Counterelektrode (CE) (Gegenelektrode) besteht, eingesetzt [Obe05, Hei84].

Die angelegte Spannung bzw. das Arbeitselektrodenpotential $\Delta\varphi_{AE}$ wird mithilfe eines Potentiostaten zwischen der AE und der RE gemessen und gesteuert. Dabei wird stromlos (potentiometrisch) das Potential der Arbeitslektrode mit dem Potential der RE $\Delta\varphi_{RE}$ bestimmt und mit der angelegten Spannung E_a , das immer abzüglich von $\Delta\varphi_{RE}$ angegeben wird, verglichen. Bei einer Abweichung von $\Delta\varphi_{AE}$ und E_a wird die angelegte Spannung korrigiert, bis die Werte übereinstimmen. Dadurch werden Änderungen in der elektrochemischen Zelle unabhängig vom Strom korrigiert. Der dabei erzeugte Stromfluss wird gleichzeitig zwischen der AE und der CE gemessen [Obe05, Hei84].

An der AE findet die Redoxreaktion des Moleküls, während der Veränderung des Potentials, statt. Diese agiert entweder als Quelle oder Ableiter der Elektronen für das Molekül an der Grenzfläche. Die AE sollte daher ein elektronischer Leiter, aber gleichzeitig auch chemisch inaktiv über ein weites Potentialfenster sein. Ein

weiteres Kriterium ist die Rate des Elektronentransfers, die vom gewählten Material abhängig ist. In der Regel bestehen AE aus glassy-Kohlenstoff, Platin oder Gold [Bas11, Hei84].

In wässrigen Medien dienen z.B. eine Ag(Silber)/AgCl(Silberchlorid)- oder Kalomelelektrode als Referenzelektrode. Durch die mit der Elektrolytlösung ablaufender Redoxreaktion besitzen diese Elektroden ein bekanntes Potential, wodurch die Steuerung des Potentials an der AE geregelt wird. Für die Messung in anhydrierten Medien, wie Acetonitril, können diese Elektroden allerdings nicht eingesetzt werden. Es kommt in solchen Medien eine sogenannte Pseudo-Reference-Elektrode zum Einsatz, die aus einem Platin oder Silberdraht besteht. Da das Potential dieser RE unbekannt ist, wird der Elektrolytlösung ein interner Standard, wie Ferrocen, zugesetzt [Bas11, Hei84].

Die Elektrolytlösung ist in der Regel eine ionische Verbindung, wie Kaliumchlorid (KCl) für Messungen in wässrigen Medien, oder Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆), für Messungen in organischen Medien [Bas11, Hei84].

Aus der durchgeführten Messung wird eine Strom-Spannungskurve mit einem typischen Verlauf für Moleküle erhalten, die ein Signal für das HOMO-Niveau im anodischen Verlauf (positives Potential) und ein Signal für das LUMO-Niveau im kathodischen Verlauf (negatives Potential) aufzeigen. Bei einem negativen Potential findet eine Reduktion des Moleküls statt, wenn das Potential der Energie des LUMO-Niveaus des Moleküls entspricht. Umgekehrt wird bei einer positiven Spannung ein Elektron des Moleküls zur AE abgegeben, wenn das Potential mit der energetischen Lage des HOMO-Niveaus übereinstimmt [Bas11, Hei84].

2.1.4.2 Elektrochemische Messungen an Halbleiter-Nanopartikeln

In Abschnitt 2.1.1 wurde gezeigt, dass mit Zunahme des Durchmessers der Nanopartikel die Energiedifferenz zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband kleiner wird. Diese Energiedifferenz ist mithilfe von optischen Messmethoden, wie der Absorptionsspektroskopie, bestimmbar. Allerdings kann aus der Messung nicht die energetische Lage der Valenzband- und Leitungsbandkanten bestimmt werden. Für die Bestimmung der energetischen Lage der elektronischen Niveaus von Halbleiter-Nanopartikeln kommen in der Regel Verfahren, wie X-Ray-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) oder Rastertunnelmikroskop (STM, engl: Scanning Tunneling Microscope) zum Einsatz [Bri75, Bri75, Ban03, Ste04b]. Diese Methoden sind allerdings zeitaufwendig und kostenintensiv. Dagegen bietet die CV eine günstigere, schnellere und einfachere Methode zur Bestimmung der energetischen Niveaus des Valenzbands bzw. des Leitungsbands von Halbleiter-Nanopartikeln. Das anodische Signal einer Strom-Spannungs-Kurve entspricht dabei der energetischen Lage des Valenzbands der Nanopartikel, während das kathodische Signal dem Leitungsband des Nanopartikels zugeordnet werden kann. Der typische anodische Verlauf einer CV-Messung ist in Abbildung 2.6 1) für CdSe Nanopartikel gezeigt.

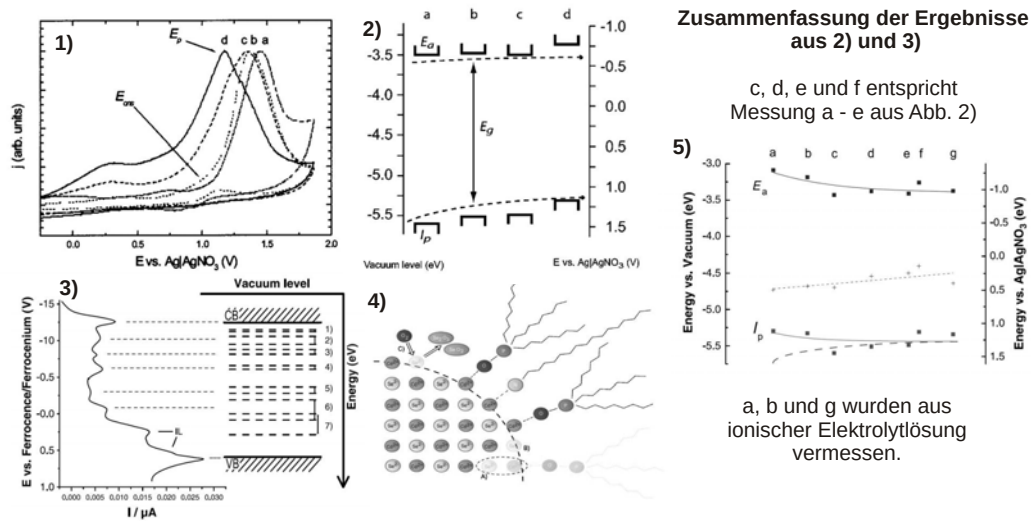


Abbildung 2.6: Zusammenfassung der Ergebnisse der CV-Messungen an CdSe-Nanopartikeln, die von Kucur et al. durchgeführt wurden [Kuc03, Kuc05]

In Abbildung 2.6 sind die Ergebnisse der CV-Messungen für CdSe-Nanopartikel aus der Literatur zusammengefasst dargestellt, die von Kucur et al. durchgeführt wurden. Kucur et al. haben gezeigt, dass mit dieser Methode neben der Lage der energetischen Niveaus des Valenzbands und des Leitungsbands, zum Einen die größenabhängige Bandlücke und zum Anderen die Oberflächendefektstellen von CdSe-Halbleiter-Nanopartikeln gemessen werden können [Kuc03, Kuc05] (siehe Abbildung 2.6).

In Abbildung 2.6 1) sind die Cyclovoltammogramme des Valenzbands für verschiedenen CdSe-Lösungen mit einem Durchmesser von a) $D = 3.23$ nm b) $D = 3.48$ nm, d) $D = 3.73$ nm und e) $D = 3.80$ nm dargestellt. In Abbildung 2) sind die gemessenen Valenzbandkanten und Leitungsbandkanten der CdSe-Proben gegen das Vakuum-Level bzw. der Referenzelektrode dargestellt. Als AE diente eine Au-Mikrodisk-Elektrode und für die Referenzelektrode wurde eine selbstgebaute Ag/AgNO₃-Elektrode verwendet. Alle Messungen wurden in einer 0.1 M Lösung aus TBAPF₆ in Acetonitril durchgeführt. Als Ergebniss konnte eine Verschiebung des Potentials und damit die energetische Lage des Valenzbands von 1.17 V für CdSe-Partikel mit einem Durchmesser von 3.8 nm zu 1.46 V für Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3.23 nm vs. Ag/AgNO₃ gemessen werden. Allgemein konnte weiterhin die Energiedifferenz für die Bandlücke der CdSe-Nanopartikel-Lösungen bestimmt werden, die von 2.10 V (a) $D = 3.23$ nm) zu 1.94 V (d) $D = 3.8$ nm) abnimmt. Die makroskopische Bandlücke für CdSe-Festkörper-Materials liegt bei 1.74 eV und nimmt für kleinere Nanopartikel größere Werte an. Mit der Quantisierung der Energiezustände im Leitungsband bzw. Valenzband nehmen daher die Energiedifferenzen für kleinere Partikel zu.

In Abbildung 2.6 3) ist ein Cyclovoltammogramm einer CdSe-Nanopartikelporbe dargestellt, die in einer ionischen Lösung aus 1-dodecyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluormethylsulfonamide) [C₁₂mim][Tf₂N] aufgenommen wurde. Als AE und CE wurde eine Platinelektrode bzw. -draht verwendet. Als Referenzelektrode diente

ein Silberdraht. Für die Bestimmung der Oberflächenzustände wurden die Messungen mithilfe einer ionischen Elektrolytlösung durchgeführt. Das in Abbildung 3) dargestellte Voltamogramm zeigt Signale zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband auf., die diversen Defektstellen zugeordnet werden können, die schematisch in Abbildung 4) dargestellt sind. Die Zuordnung von 1) - 7) aus Abbildung 3) wurde von Kucur et al. wie folgt erklärt: 1, 3) Se-Divacant-Defekt 2) Se-Fehlstelle, 4, 5) Sauerstoff an der Oberfläche 6, 7) Se/Cd-Divacant-Fehlstelle.

In Abbildung 2.6 5) sind die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zusammengefasst dargestellt, wobei folgende Durchmesser untersucht worden sind: a) $D = 2.3$ nm, b) $D = 3.1$ nm, c) $D = 3.23$ nm, d) $D = 3.48$ nm, e) $D = 3.73$ nm und f) $D = 3.80$ nm der CdSe-Nanopartikelproben. Die Signale aus Abbildung 2.6 1) sind in 2.6 5) unter c-f) zu finden, während die Signale von a,b und g aus den CV-Untersuchungen in der ionischen Lösung stammen.

Für CdTe- [Bae04, Poz05, Gre03] und CdS-Nanopartikel [Har01] lassen sich ebenfalls elektrochemische Untersuchungen in der Literatur finden. In der Studie von Poznyak et al. wurden ebenfalls unterschiedlich große CdTe-Nanopartikel untersucht, die in einer Pufferlösung im wässrigem Medium mit einer Au-Elektrode vermessen wurden. Bei Zunahme der Partikelgröße konnte ebenfalls eine Verschiebung der Cd-Te-Partikel zu kleineren Energien beobachtet werden. Das anodische Signal konnte bei einem Potential größer 0.65 V vs. Ag/AgCl mit einer Scanrate von 20 mV/s detektiert werden.

Allerdings beeinflussen Abscheidebedingungen, Konzentration, Aufnahmegeschwindigkeit, Elektrolytlösung oder Alterung die Ergebnisse der CV-Messungen [?, ?, Poz05, Har01]. Daher ist es wichtig, CV-Untersuchungen verschiedener Proben unter gleichen Bedingungen durchzuführen, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Daher werden in dieser Arbeit CdSe- und CdTe-Nanopartikel unter gleichen Aufnahmebedingungen untersucht, um eine Korrelation der energetischen Lagen der Niveaus der Nanopartikel mit den Niveaus der Liganden herzustellen. Aus dem Vergleich der energetischen Lagen wird ein möglicher Mechanismus für die Wechselwirkung der Liganden und der Nanopartikel formuliert. Die Ergebnisse der CV-Messungen wird mit den Änderungen der Fluoreszenzintensitäten der Nanopartikel nach unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen korreliert.

2.1.5 Molekulare Fluoreszenz-Sensoren

In der Sensorik werden Prozesse anhand von Signalen, die der äußeren Veränderung entsprechen, analysiert und ausgewertet. Die Auflösung, Selektivität und Sensitivität sind die wichtigsten Kriterien eines Sensors für die Analyse physikalischer oder chemischer Prozesse. Im Gegensatz zu analytischen Methoden werden, auf molekularer Ebene, Sensoren entwickelt, die kleiner, effizienter und kostengünstiger sind. Die Fluoreszenzeigenschaften von Molekülen kann genutzt werden, um ein Ereignis, wie z.B. das Komplexieren von Metallionen, zu detektieren. Solche molekularen Sensoren wurden bereits für die Untersuchung von Metallionen (Kationen) entwickelt [Val00, Sch06a].

Ein fluoreszierender molekularer Sensor zur Erkennung von Kationen zeichnet sich durch eine Erkennungseinheit, dem Ionophor, und eine Signaleinheit, dem Fluorophor aus. Diese Art von Sensor werden Fluoroionophore genannt. Wenn ein Kation vom Ionophor erfasst wird, ändert sich das optische Signal des Fluorophores. Die Änderungen werden durch einen photoinduzierten Prozess, z.B. durch einen Elektronentransfer, einen Ladungstransfer, durch Energietransfer usw., hervorgerufen. Die photophysikalischen Änderungen durch das Anodocken von Kationen kann ent-

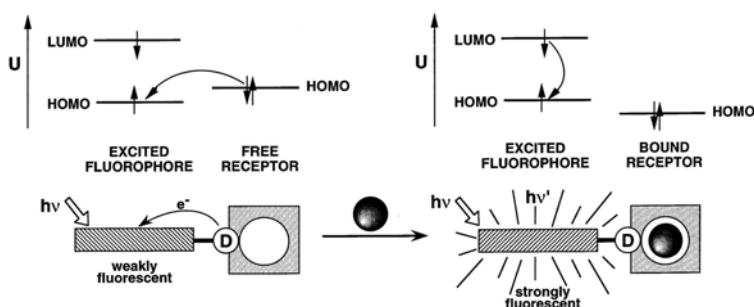


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines PET-Sensors. Wird ein Ereignis registriert, verschiebt sich das HOMO des Donor-Moleküls in der Form, dass eine erhöhte Fluoreszenz des Akzeptormoleküls detektiert wird [Val00].

weder die Fluoreszenzintensität, Fluoreszenzlebensdauer oder eine Änderung des Fluoreszenz-Spektrums hervorrufen. Hier soll das Prinzip eines PET-Sensors (PET = Photoinduced Electron Transfer) gezeigt werden, dass schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Die Rezeptorseite für das Kation agiert als Donor und das Fluorophore fungiert als Elektronen-Akzeptor. Durch die Beladung mit dem Kation wird das HOMO des Ionophors abgesenkt, so dass eine erhöhte Fluoreszenz detektiert wird [Val00].

In dieser Arbeit wird ein Sensormolekül untersucht, das bereits sein Potential als Rezeptor für Metallionen und somit für die Registrierung von Metallionen in einem molekular optischen Sensor gezeigt hat [Sch06a]. Die Komplexierung eines Iridium(III)- oder Rhutenium(II)-Kronenetherkomplex 4,7-Di(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxoacyclooctadecyl)1,10-phenanthrolin (4.2) mit Ba^{2+} - und Pb^{3+} -Ionen führte zu einer Verschiebung der Redoxpotentiale und damit zu einer Änderung der optischen Eigenschaften. Ein kombiniertes Nachweissystem von ECL- (Elektro-Chemilumineszenz), UV/Vis-, PL- und CV-Kanälen konnte entwickelt werden und verschiedene Ionen quantitativ nachgewiesen werden [Sch07]. Das Potential des in Abbildung 4.2 4,7-Di(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxoacyclooctadecyl)1,10-phenanthrolin gezeigten Moleküls wird als Oberflächenligand für verschieden große CdSe- und CdTe-Nanopartikel genutzt und die Verschiebung des Redoxpotentials wird durch die Komplexierung mit Ba^{2+} -Ionen realisiert.

2.2 Das Lab-on-a-Chip

Die sog. „Softlithographie“ ist seit der Entwicklung von Xia et al. (1998) eine der wichtigsten Methode zur Erzeugung von mikrofluidischen Bauteilen [Sas07, McD02, Xia98a]. Dieses Mikrofabrikationsverfahren basiert auf der Replikation eines auf einem Substrat (Glas oder Silizium) strukturierten Polymers mit einem weichen Elastomer. Durch Verwendung eines Fotolacks wird zunächst in einem photolithographischen Prozess die Abgussvorlage als Positiv-Abdruck erzeugt, die in einem Bereich von 10 μm bis 1000 μm exakt eingestellt werden kann. Diese Kanalstrukturen werden anschließend im Polymerreplikat als Negativ-Abdruck abgebildet. PDMS (Poly(dimethylsiloxan)) zählt dabei heutzutage zu eines der bedeutsamsten Elastomere zur Herstellung der Polymerreplikate.

Die Erzeugung von Kapillarsystemen im Miniaturmaßstab erlaubt die Analyse kleiner Probenmengen, die im Nano- bis Picoliter-Bereich liegen. Durch die Miniaturisierung wird somit in vielen Forschungsbereichen der Biochemie, Biomedizin und der Biotechnologie die Untersuchung von Probenmaterial ermöglicht, in denen ansonsten eine aufwendige und kostenintensive Isolierung erforderlich war [Bro96, Pfo03, Han03].

Sowohl im medizinischen Bereich, bei biochemischen Prozessen [Bru00] und sogar als vollständige Reaktions- und Analyse-Einheit [Fig00], das sogenannte lab-on-chip, werden diese miniaturisierte Bauelemente bereits eingesetzt. Die Entwicklung eines lab-on-a-Chips vom lithographischen Prozess bis hin zum fertigen mikrofluidischen Kanal, der sowohl für den Einsatz von Lösungsmittel wie Chloroform oder Toluol, als auch für die Immobilisierung von Nanopartikeln geeignet ist, wird in den nächsten Abschnitten detailliert erläutert.

2.2.1 Softlithographie: Prozesse und Entwicklung

2.2.1.1 Strukturierung des EPON SU-8

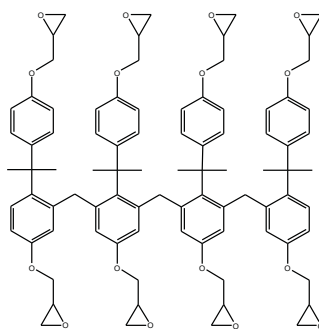


Abbildung 2.8: EPON SU-8

In der vorliegenden Arbeit wird der Fotolack EPON SU-8 2015 zur Herstellung der Abgussvorlagen eingesetzt. Durch UV-Belichtung vernetzt das EPON SU-8 (siehe Abbildung 2.8) zu drei-dimensionalen Strukturen, wodurch ein Positiv-Abdruck auf Substrate, wie z.B. Glas oder Silizium, erzeugt wird. Durch die Belichtung bestimmter Bereiche, die durch die Verwendung einer Photomaske vorgegeben wird, werden nur die Bereiche vernetzt, die der UV-Strahlung ausgesetzt werden. Dadurch ist es mit einfachen Mitteln möglich, individuelle Strukturen mit definierten Dimensionen von wenigen Mikrometern bis hin zu einem Millimetern zu entwerfen und herzustellen [Whi03, McD02, Del98]. Unbelichtete Bereiche werden im kommerziell erhältlichen Entwicklungsbad mr-DEV 600 (1-Methoxy-2-propylacetat(98-100%)) entfernt [Cor10b, Mic10].

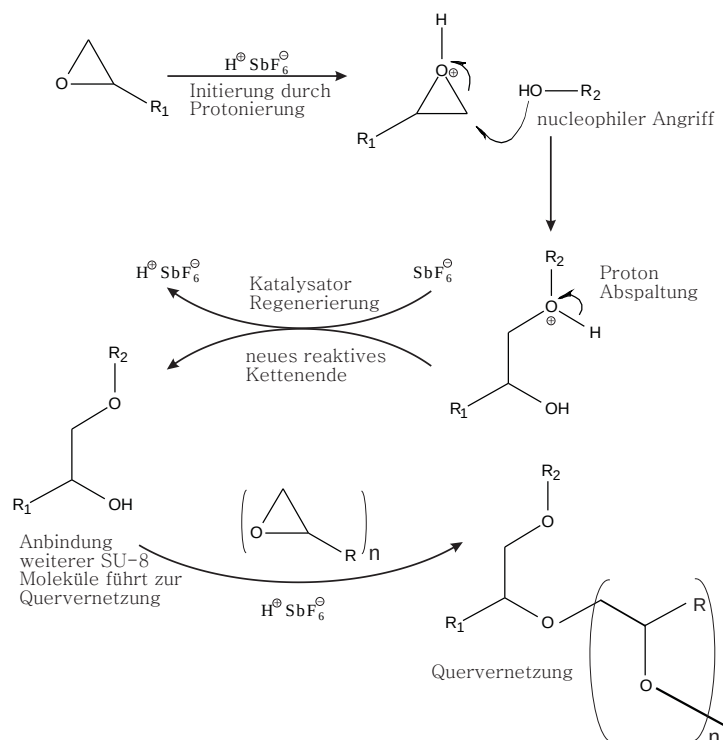


Abbildung 2.9: Reaktionszyklus der Quervernetzung des SU-8 2015.

Allgemein erfolgen bei der Strukturierung eines Fotolacks folgende Arbeitsschritte: der Softbake-Schritt, die UV-Belichtung (Exposure-Vorgang), und der Post-Exposure-Bake-Vorgang (PEB). Zunächst wird bei der UV-Belichtung der Photo-Initiator, die Antimonhexafluorowasserstoffsäure (starke Lewisäure) gebildet, die unter Hitzeeinwirkung im Exposure-Vorgang die kationische Polymerisationsreaktion des Epon-SU8 bewirkt [Gue10, Dek90].

Die Bildung der starken Lewisäure wird zunächst unter UV-Licht über einen kationischen Photoinitiator in Gegenwart von Protonendonatoren gebildet [Wan06]. Der eigentliche Photoinitiator Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat liegt neben dem EPON SU-8 in einer 3.3 % -igen Lösung in Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxol-

2-on) vor [Cor10c]. Unter UV Strahlung reagiert Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat mit dem Propylencarbonat zu Antimonhexafluorowasserstoffsäure [Wan07]. Bei zu langer UV-Belichtung bilden sich aus den Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat verschiedene Nebenprodukte aus. Der Initiator steht dann nicht mehr für die Vernetzungsreaktion zur Verfügung [Wan06].

Der Reaktionszyklus der Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Im ersten Schritt wird eine Epoxidgruppe eines SU-8 Moleküls protoniert. Daraufhin erfolgt der nukleophile Angriff einer weiteren Hydroxyfunktion eines SU-8 Moleküls, wodurch eine Ringöffnung initiiert wird. Anschließend wird durch die Eliminierung des Protons der Katalysator zurückgebildet. Das Dimer mit der Hydroxyfunktion kann nun eine weitere protonierte Epoxidgruppe angreifen [Gue10]. Die Reaktionsgeschwindigkeit und Grad der Vernetzung wird durch die Temperatur bzw. Einwirkzeit beeinflusst. Bei zu langer Einwirkzeit kommt es zu Bruchstellen in der SU-8 Struktur. Eine zu kurze Belichtung führt zu einer unvollständigen Vernetzung, so dass die Strukturen bei der Entwicklung vom Substrat abgelöst werden. Die Abgussvorlagen werden mit dem weichen Elastomer PDMS repliziert.

2.2.1.2 Replikation

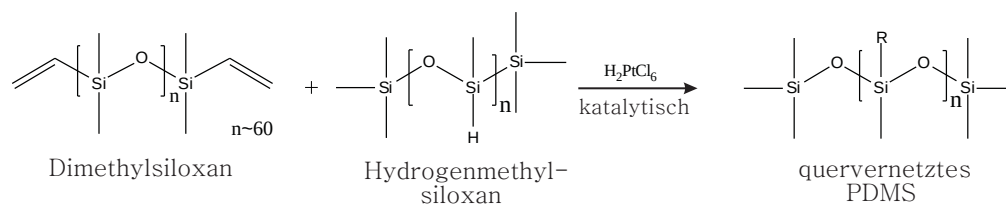


Abbildung 2.10: Zusammensetzung des unvernetzten PDMS und quervernetztes PDMS

Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) zählt heutzutage zu dem bedeutsamsten Elastomer zur Replikation von Abgussvorlagen [McD02]. PDMS wird durch eine Polymerisationsreaktion des flüssigen zwei-Komponentensystem von Sylgard® 184 gebildet (siehe Abbildung 2.10). Dieser besteht zu 60 % aus Dimethylsiloxan mit zwei terminalen Vinylgruppen [COR10d] (Basismaterial) und einem Quervernetzer aus Hydrogenmethylsiloxan (40 - 70 %) [COR10a]. Der Quervernetzer besitzt dadurch eine hohe Reaktivität [COR10e]. Die Vernetzungsreaktion erfolgt in Anwesenheit eines Platin-Katalysators [Fin80, Kru85], der einer der beiden Komponenten bereits zugefügt ist. Dieser initiiert die Hydrolisierung der Vinylgruppen des Dimethylsiloxan mit dem wasserstoffhaltigen Quervernetzer, wodurch festes PDMS durch Polymerisation der Komponenten entsteht (siehe Abbildung 2.10). Die Polymerisation kann dabei durch Temperaturerhöhung gesteigert werden. Bei Raumtemperatur erfolgt eine Aushärtung nach 24 Stunden, während bei 80 °C eine Aushärtung nach 1 - 3 Stunden erfolgt [gro10].

Aus diesen Herstellungsverfahren ergeben sich viele Vorteile im Gegensatz zu siliziumbasierten Bauteilen. Durch den Einsatz des Softpolymers kann die Abgussvorlage viele Male wieder verwendet werden, wodurch geringe Fertigungskosten entstehen. Das Mikrofabrikationsverfahren ermöglicht zudem die Herstellung vieler gleicher Replikate mit gleicher Qualität und hoher Reproduzierbarkeit [Xia98a, Duf98, Qua00]. Weiterhin beträgt die Entwicklungszeit, bis ein funktionierender Chip erhalten wird, weniger als 24 Stunden. Sowohl die hohe Temperaturbeständigkeit des PDMS in einem Bereich von -50°C - 200°C , die Durchlässigkeit für UV-Strahlung und die Atoxizität des PDMS sind zudem wichtige Eigenschaften für den Einsatz in biotechnischen Anwendungen [Bru00, Xia98a, Xia98b, Del98, Whi01]. Allerdings zeigen solche mikrofluidischen Bauteile gewisse Einschränkungen bei der Herstellung defektfreier Replikate. Die Weichheit des PDMS schränkt das Verhältnis zwischen Kanalhöhe h zur Kanalbreite l ein. Delamarche et al. haben gezeigt, dass ein Verhältnis von 0.2 - 2 von h/l notwendig ist, um eine Paarung oder Kanalabsackung der Wände zu vermeiden [Del97]. Weiterhin bindet PDMS nur durch Adhäsion an weitere Silizium basierte Substrate an. Diese Bindungen sind jedoch sehr schwach und halten nur bedingt Drücken stand (9 - 12 kPa).

Um eine irreversible Bindung zwischen Kanal und Deckglas zu erhalten, können diese zuvor mit Plasma behandelt werden und somit durch kovalente Bindungen fest miteinander verbunden werden. Die Behandlung mit Sauerstoff-Plasma erzeugt eine irreversible feste Bindung zwischen den Oberflächen und kann Drücken von bis zu 1 MPa oder mehr standhalten [Mil08].

2.2.1.3 Das Sealing

Die Behandlung mit Sauerstoff-Plasma von PDMS-Oberflächen ist ein wichtiger Schritt bei der Fabrikation von PDMS-basierten Bauteilen. Die Behandlung führt zur chemischen Modifikation der PDMS-Oberfläche und bildet bei Kontakt mit verschiedenen Oberflächen wie Glas, Quartz, PDMS oder anderen Silizium basierten Oberflächen permanente Bindungen aus. Der Mechanismus wurde weitestgehend durch verschiedene Messmethoden wie XPS (X-Ray-Photoelectron-Spektroskopie, ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance (ATR)-Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)) und AFM aufgeklärt [Owe94, Ola04, Hui05, Hel05].

PDMS besteht generell aus den Wiederholungseinheiten $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$. Durch Sauerstoffplasma werden Silanolgruppen $\text{R}-\text{OH}$ auf der Oberfläche unter Abspaltung von Methylgruppen erzeugt. Werden nun zwei solcher behandelten Oberflächen in Kontakt gebracht, entstehen in einer Kondensationsreaktion kovalente $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ Bindungen, wobei Wasser abgespalten wird (siehe Abb 2.11).

Eine weitere Folge der Bildung der Silanolgruppen an der Oberfläche ist die Änderung des Benetzungsverhaltens von deionisiertem Wasser auf der PDMS-Oberfläche, was durch eine Änderung des Kontaktwinkels beobachtet werden kann. Die Konzentration der gebildeten Hydroxygruppen bestimmt, neben dem Grad des Kontaktwinkels, die Qualität der Bindungen zwischen zwei plasma-behandelten Oberflächen.

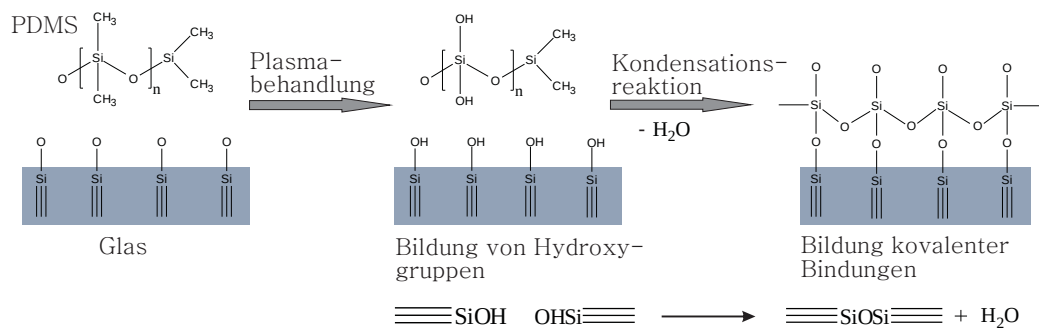


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Bildung irreversibler Bindungen infolge der Plasmabehandlung.

Der Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Stärke der Bindungen wurde von Bhattacharya et al. untersucht [Bha05]. In der Studie wurde gezeigt, dass bei einem Kontaktwinkel von 5° permanente, kovalente Bindungen zwischen PDMS-PDMS oder PDMS-Glas ausgebildet werden. Im Umkehrschluss kann somit über den Kontaktwinkel die Hydroxykonzentration für eine bestimmte Plasmaleistung mit der Behandlungszeit ermittelt werden. Eine weitere Studie von Millare et al. haben den Zusammenhang zwischen Plasmaleistung, Zeit und Qualität von Bindungen untersucht [Mil08]. Zusammenfassend wurde in der Studie gezeigt, dass die Plasmaleistung und die Behandlungszeit die Anzahl an Hydroxygruppen bestimmen. Jedoch wurde auch gezeigt, dass bei zu langer Plasmaeinwirkung oder zu hoher Leistung eine komplette Oxidierung der PDMS- bzw. Glasoberflächen erfolgte, was durch eine Zunahme des Kontaktwinkels beobachtet wurde. Damit verbunden ist eine schlechtere Adhäsion dieser behandelten Oberflächen. Einhergehend mit zu langer Plasmabehandlung wurde eine Beschädigung der Oberfläche beobachtet. Zusammenfassend zeigen somit verschiedene Studien, dass die hydrophobe Oberfläche des PDMS in Folge der Plasmabehandlung hydrophilen Charakter besitzt und somit eine Änderung des Kontaktwinkels vor und nach der Behandlung mit Plasma beobachtet werden kann [Fri95, Bha05, Hel05].

2.2.1.4 Glasbeschichtung der PDMS-Kanäle

PDMS ist zwar resistent gegen Wasser und einige Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol und Isopropanol, jedoch aber nicht resistent gegen unpolare Lösungsmittel wie Chloroform oder Toluol ist [Lee03]. Die Folge sind Schwellungen und Deformationen des PDMS. Um die Schwellung und Deformation gegenüber unpolare Lösungsmittel zu verhindern, können entsprechende Oberflächenmodifikationen durchgeführt werden [Aba08a, Aba08b, Rom05, Orh08]. Zur Verglasung wird das sogenannte Sol/Gel Verfahren verwendet, das bereits für die Erzeugung von glas-ähnlichen Schichten bekannt ist. Dabei bilden Alkoxysilane, wie TEOS (Tetraethoxysilan) bzw. MTES (Methyltriethoxysilan), die Grundbausteine des Sols (siehe Abbildung 2.12).

2005 haben Roman et al. gezeigt [Rom05], dass TEOS die Fähigkeit besitzt, die PDMS-Struktur nach der Polymerisation zu beeinflussen. TEOS hydrolysiert das PDMS, so dass die Siliziumdioxidpartikel in einer Kondensationsreaktion unter Katalyse einer Base wie Ethylenamin gebildet werden (Gelation). TEM-Aufnahmen zeigten eine gleichmäßige Verteilung der Siliziumdioxidpartikel von 10 nm Größe auf der PDMS-Oberfläche nach der Behandlung des PDMS-Chips in TEOS. Mit dieser Oberflächenmodifizierung konnte bspw. eine Diffusion von Rhodamin B ins PDMS verhindert werden, was auf eine Passivierung der Oberfläche hinweist [Rom05]. Gewisse Einschränkungen dieser Methode liegen darin, dass das TEOS das PDMS auf bis zu 125 % anschwellen lässt und der PDMS-Chip eine Gewichtszunahme von 3 % nach der Oberflächenbehandlung zeigt [Rom05].

Des Weiteren werden glasähnliche Beschichtungen eingesetzt, die in einer Sol/Gel-Reaktion in-situ auf der Oberfläche der PDMS-Bauteile gebildet werden [Orh08, Aba08a, Aba08b]. Normalerweise werden glasähnliche Schichten in einem Sol/Gel-Verfahren nicht unter 200 °C gebildet. PDMS ist aber nur bedingt gegen höhere Temperaturen als 200 °C beständig, so dass die bekannten Sol/Gel-Verfahren gezielt für die Anwendung des PDMS weiterentwickelt wurden. Durch die im Plasma entstandenen Hydroxy-Gruppen werden Kondensationsreaktionen mit dem Sol ermöglicht, so dass diese nach der Gelation fest an die Oberfläche gebunden werden. Dadurch werden glas-ähnliche Schichten in situ erzielt, die eine Resistenz gegen Chloroform, Toluol usw. gezeigt haben. In der Literatur gibt es zwar nur wenige Ansätze, die effektiv die Ausbildung glas-ähnlicher Schichten im PDMS-Chip gezeigt haben [Orh08, Aba08a, Aba08b]. Allgemein müssen der Reaktionslösung Säuren, die eine katalytische Funktion übernehmen, zugesetzt werden.

Orhan et al. haben in einem zuvor mit Plasma behandelten PDMS Chip eine Bor-silikatschicht mit einer Schichtdicke von ca. 800 nm aus einer Lösung aus TEOS (Tetraethoxysilikat), TMB (Trimethoxyboroxin), Ameisensäure und Dichlormethan gebildet [Orh08]. Mittels AFM und SEM konnte eine glatte defektfreie Oberfläche der Glasschicht nachgewiesen werden, die durch kovalente Bindungen fest an die PDMS Oberfläche angebunden war (ATR-FTIR-Spektroskopie und X-Ray-Photoelectron Spektroskopie). Dieses Verfahren erzeugte die Glaschicht bei einer Temperatur von 180 °C. Nachteil dieses Verfahrens ist die aufwendige Herstellung der Stammlösung des Sols (ca. 1 Woche) [Orh08].

Abate et al. haben zeitnah dazu ein Sol/Gel Verfahren aufgezeigt [Aba08b], in dem TEOS, MTES, EtOH und Wasser mit einem pH-Wert von 4.5 (mit HCl eingestellt) gemischt werden, was nach 12 Stunden bereits als Sol eingesetzt werden kann. Bei 100 °C erfolgt die Gelation im Kanal. Nachteil bei diesem Verfahren ist die Schichtdicke der Verglasung von 5-10 μm (siehe Abbildung 2.12 b)). Kanalstrukturen mit Kanalhöhen und -breiten größer als 30 μm werden benötigt, um später Lösungen durch solche Kanäle pumpen zu können.

Eine weiterer Ansatz ist die von Abate et al. [Aba08a] selbst weiterentwickelte Methode zur Erzeugung einer glas-ähnlichen Schicht, die auf weniger als 1 μm eingestellt werden kann (siehe Abbildung 2.12c)). Die Sol-Lösung besteht dabei aus TEOS, MTES, TFEtOH (Trifluorethanol) und HDFHDTS (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan). Zur Aktivierung der Lösung wird Wasser mit einem pH-Wert von 1-2 zugefügt. Die Gelation erfolgt hier bei 200 °C. Der

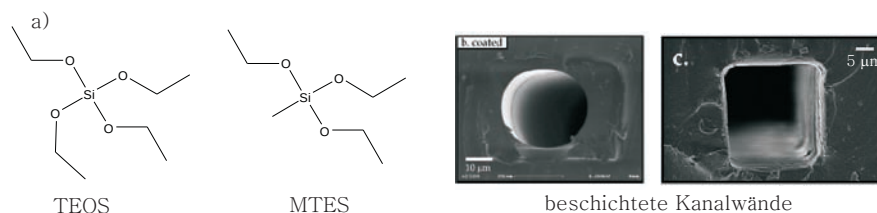


Abbildung 2.12: a) Darstellung der chemischen Struktur von TEOS und MTES. In b) und c) werden die Schichtdicken der unterschiedlichen Verglasungsreaktionen nach Abate et al. aufgezeigt, die mittels SEM aufgenommen wurden [Aba08a, Aba08b].

Vorteil dieser Methode liegt darin, dass über die Verdünnung der Glaslösung mit Methanol die Schichtdicke der ausgebildeten Glasschicht eingestellt und diese somit individuell der Kanalabmessungen angepasst werden kann. Abate et al. haben zudem einen silanisierten Photoinitiator zu der Glaslösung zugegeben, um die Benetzbarkeit der Oberfläche mit Polyacrylsäure von hydrophob nach hydrophil zu ändern [Aba08a].

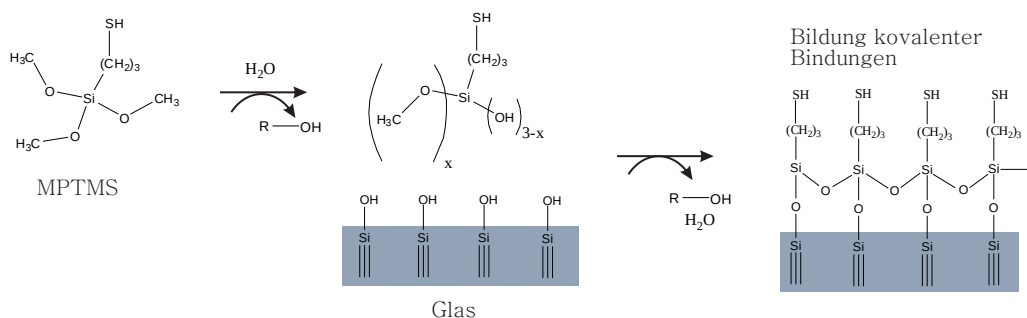


Abbildung 2.13: Reaktionsmechanismus des Silanbausteins MPTMS auf Glas, wodurch funktionelle Thiol-Gruppen zur Oberfläche zeigen.

Silanisierte Bausteine sind dafür bekannt auf anorganische Oberflächen wie Glas, ITO (Indiumzinnoxid) oder Siliziumdioxid so zu binden, dass die funktionellen Gruppen dieser Bausteine zur Oberfläche zeigen, die daraufhin für weitere chemische Reaktionen mit verschiedenen Partikeln zur Verfügung stehen [Shi00]. Je nach Anwendung werden Amin- oder Thiol-Silane verwendet um z.B. Metallpartikel wie Gold- oder Silber Nanopartikel, Halbleiter-Nanopartikel wie CdS oder CdTe, oder aber auch DNA an die modifizierten Oberflächen anzubinden [Tan07, Sha05, Shi00]. In dieser Arbeit wird MPTMS (3-Mercaptopropyltrimethoxysilan) verwendet, das mit hydrolysierten Glasoberflächen eine Kondensationsreaktion nach Reaktionsschema 2.13 eingeht.

Die Erzeugung von eigens entwickelter Kanal-Strukturen mittels Softlithographie werden in dieser Arbeit genutzt, um ein Sensor-Chip auf der Basis von Halbleiter-Nanopartikeln zu entwickeln, der die Registrierung von Metall-Ionen aus einer Lösung analysieren soll. Allerdings ist der von uns entwickelte Sensor nur in organi-

schen Medien wie Chloroform bzw. Toluol funktionsfähig, so dass die Beschichtung des PDMS mit den aus der Literatur aufgeführten Verglasungsreaktionen nach Abate und Roman et al. [Aba08a, Aba08b, Rom05] durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.3). Durch die Verwendung von MPTMS soll versucht werden, verschiedene Nanopartikel an der Kanalwand zu immobilisieren, um den Einfluss verschiedener Medien an denselben Nanopartikeln direkt aus der Lösung untersuchen zu können. Die Fluoreszenzänderungen werden dabei durch die Intensitätsänderungen und den Änderungen der Fluoreszenzlebensdauer in einem konfokalen Mikroskop untersucht.

3 Experimentelle Grundlagen

Chemikalienname	Abkürzung	Reinheit	Firma
Cadmiumoxid	CdO	99.99 +%	Aldrich
Zinkoxid	ZnO	99.999 %	Aldrich
Schwefel	S	99.998 %	Aldrich
Selen	Se	99.5 +%	Acros
Tellur	Te	99.99 %	Aldrich
Trioctylphosphinoxid	TOPO	≥ 98 %	Merck
Tributylphosphin	TBP	95 %	Acros
1-Octadecen	ODE	zur Synthese	Merck
Ölsäure	OA	65 - 88 %	Riedel de Haen
Trioctylphosphin	TOP	Techn. 90 %	Aldrich
1-Dodecanethiol	DDT	98 %	Acros
3-Mercaptopropionsäure	MPA	99 +%	Aldrich
Octadecylamin	ODA	≥ 99 %	Fluka
Hexadecylamin	HDA	≥ 99 %	Fluka
Bariumperchlorat, wasserfrei	-	99 %	Acros
Tetradecylphosphonsäure	TDPA	98 %	Alfa Aesar
Ferrocene	Fc	98 % Acros	
Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat	TBAPF ₆	≥ 99 %	Fluka
Acetonitril	MeCN	≥ 99.5 %	Fluka
Tetraethoxysilan	TEOS	98 %	Aldrich
2,2,2-Trifluoroethanol	TFEtOH	≥ 99%	Fluka
Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltriethoxysilan	HDFHDTs	97 %	Gelest
(3-mercaptopropyl)trimethoxysilan	MPTMS	≥ 97%	Fluka
Methoxytriethoxysilan	MTES	99 %	Aldrich

Tabelle 3.1: Allgemeine Chemikalienliste

3.1 Synthese der CdSe- und CdTe-Nanopartikel

Die Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln ist ein komplexer Prozess aus verschiedenen Reaktionsschritten, die die anschließende Form, Gestalt und Größe der Partikel bestimmen [Zha06, Man02, Yu03c, Yu02].

Zuerst müssen sich Monomereinheiten aus den der Synthese zugesetzten Precursor-Verbindungen bilden, die sich zu kleinen Clustern zusammenlagern (Nukleation). Die Bildung der Monomereinheiten ist der limitierende Reaktionsschritt innerhalb des Nuklationsprozesses. Die Bildung der Monomere wird zum Einen von der Temperatur und zum Anderen von den der Lösung zugesetzten Liganden (surfactants) beeinflusst. Je höher die Temperatur und reaktiver die Liganden sind, desto höher ist die Rate für die Bildung der Monomereinheiten [Don05].

Bei der Nukleation entstehen Monomere CdX-Einheiten ($X = \text{Chalcogenid}$), die sich spontan in der Hitze durch Selbstorganisation zu Keimen zusammenlagern. Da alle Keime weitestgehend gleichzeitig gebildet werden, haben alle Cluster eine ähnliche Größe, und damit eine hohe Monodispersität [Fin08]. Voraussetzung für die Bildung von Nukleationskeimen ist eine Übersättigung der Lösung, in der innerhalb kürzester Zeit gleichzeitig viele Nuklationskeime gebildet werden [Lam50]. Damit verbunden ist ein kritischer Radius r_C . Partikel mit $r < r_C$ lösen sich wieder zu Monomeren auf, während Partikel $r > r_C$ weiter wachsen können. Partikel oberhalb des kritischen Radius besitzen eine hohe Wachstumsrate, so dass die Monomerkonzentration der Lösung schnell absinkt und es zu einer Absenkung unterhalb der Rate für die Bildung weiterer Nuklei kommt. Gleichzeitig wird die Temperatur abgesenkt, so dass es zu einer Trennung der Nukleation und der anschließenden Wachstumsphase kommt, was Voraussetzung für eine enge Größenverteilung der Nanopartikel ist. Der kritische Radius ist abhängig von der Temperatur und Übersättigung der Lösung, die mit Erhöhung dieser Parameter zu einer Erniedrigung des kritischen Radius führt [Bul04]. Gleichzeitig führen hohe Monomerkonzentrationen zu einer hohen Konzentration an Nukleationskeimen [Don05].

Experimentell wird die Trennung der Nukleationsphase von dem Wachstumsprozess durch die schnelle Injektion der Chalcogen-Precursor in die heiße Reaktionslösung erreicht, in der der kationische Cd-Precursor gelöst ist. Durch diese Injektion kommt es durch die schnelle Abkühlung automatisch zu einer Trennung der Nukleation und der anschließenden Wachstumsphase.

Das Wachstum der Nanopartikel erfolgt durch die Anlagerung von Monomereinheiten aus der Lösung, was diffusionskontrolliert und/oder reaktionskontrolliert stattfinden kann [Lif61, Wag61, Yin05]. Beim diffusionskontrollierten Wachstum kommt es aufgrund eines Konzentrationsgradienten zu einer Diffusion der Monomere zu der Nanopartikeloberfläche. Dieser Prozess ist abhängig von der Monomerkonzentration und der Diffusionskonstante des Reaktionsmedium, die wiederum von der Temperatur und der Komponenten der Reaktionslösung bestimmt wird. Als reaktionskontrolliertes Wachstum wird die Einlagerung der Monomere im Nanopartikel bezeichnet. Dabei kommt es zu einer Reaktion des Monomer-Liganden mit der Nanopartikeloberfläche. Dieser Prozess benötigt eine gewisse Aktivierungsenergie und ist zudem von der kristallographischen Orientierung der Nanopartikeloberfläche ab-

hängig.

Bei einer hohen Monomerkonzentration dominiert das reaktionskontrollierte Wachstum. Die Diffusionsrate ist so hoch, dass dieser Prozess vernachlässigbar wird. Dieser Prozess wird am Anfang des Wachstums angenommen, da eine hohe Monomerkonzentration in der Lösung vorliegt. Mit der Anlagerung der Monomereinheiten sinkt schließlich die Monomerkonzentration so weit ab, dass ein diffusionkontrolliertes Wachstum stattfindet [Don11].

Allgemein ist die Wachstums- und Löslichkeitsgeschwindigkeit der Teilchen eine Funktion der Teilchengröße und der Monomerkonzentration. Während bei einer hohen Monomerkonzentration alle Teilchen wachsen, lösen sich dagegen bei einer sehr geringen Monomerkonzentration die kleinen Teilchen auf und in Folge dessen wachsen die großen Teilchen auf Kosten der kleinen Teilchen (Ostwald-Reifung) [Sug87, Tal02]. Der kritische Radius r_C ist daher für eine bestimmte Monomerkonzentration definiert. Die Teilchen oberhalb des kritischen Radius weisen ein positives Wachstum auf, während Teilchen unterhalb des kritischen Radius sich auflösen [Pen98]. Weiterhin besitzen kleinere Partikel eine schnellere Wachstumsrate als größere Partikel. Bei einer hohen Monomerkonzentration kommt es während der Wachstumsperiode zu einer Fokussierung der Partikelgröße und damit zu einer engen Größenverteilung. Eine konstante Monomerkonzentration muss somit während der Synthese gewährleistet werden [Tal02].

Eine weitere entscheidende Bedeutung spielen die der Synthese zugesetzten Liganden, die sowohl als stabilisierende Reagenzien als auch als Lösungsmittel für die Precursor-Verbindungen und für die in Lösung gebildeten Nanopartikel agieren [Zha06, Yu03c, Yu02]. Allgemein sollten daher die Liganden thermisch stabil und die Fähigkeit zur Koordination an der Oberfläche des wachsenden Nanokristalls besitzen. Damit wird eine Koagulation durch eine sterische Abschirmung von bereits gebildeten Nanopartikeln verhindert. Weiterhin beeinflussen die Liganden die Reaktivität der Monomereinheiten und dadurch die Wachstumsbedingungen, wodurch die Form und Gestalt der gebildeten Nanostrukturen maßgeblich bestimmt werden. Z.B. beeinflusst bei der Herstellung von CdTe- oder CdSe-Nanostrukturen sowohl die Wahl der Liganden als auch die Monomerkonzentrationen, Temperatur und Precursor-Konzentrationen, ob kubische (Wurtzit) oder hexagonale (Zinkblend) Nanopartikel, oder aber auch Nanostrukturen wie Tetrapods und Nanostäbchen gebildet werden [Zha06, Yu03c, Man02, Man00].

Um die Reaktivität der CdX-Einheiten besser steuern zu können, wurden in den letzten Jahren oft Octadecen (ODE), ein nicht-koordiniertes Lösungsmittel, der Synthese zugesetzt [Yu02, Yu03c]. Gerade bei der Synthese von CdTe Nanopartikeln wird ODE für ein kontrollierbares Wachstum eingesetzt, um die Reaktivität der Monomereinheiten zu kontrollieren und somit gezielt die Kristallgröße, Form und Gestalt der entstehenden Nanopartikel zu kontrollieren [Yu03a, Yu03c].

In dieser Arbeit wird die Hochtemperatursynthese genutzt, um CdSe- und CdTe-Nanopartikel mit unterschiedlichen Durchmessern herzustellen.

3.1.1 Synthese von CdSe-Halbleiter-Nanopartikel

Die Synthese erfolgt nach der Standardmethode von Peng [Pen01a]: 0.0514 g (0.4 mmol) CdO, 0.2240 g (0.8 mmol) TDPA und 4.0 g (10.3 mmol) TOPO werden in einem Dreihalskolben für eine Stunde evakuiert und anschließend unter Stickstoffatmosphäre auf 310 °C erhitzt. Die so erhaltene klare Lösung wird auf 270 °C abgekühlt und es werden 1.6 mL einer 0.5 M Se/TBP-Lösung injiziert. Dabei wird die Reaktionstemperatur auf 250 °C erniedrigt und das Wachstum der Nanopartikel beginnt. Um die Reaktion zu stoppen, wird die Lösung mit einem Kaltluftfön möglichst schnell abgekühlt und bei 100 °C werden 10 mL Methanol zur Reaktionslösung gegeben. Die gebildeten CdSe-Nanopartikel fallen aus und können anschließend zentrifugiert werden. Die ausgefällten Nanopartikel werden von der Methanolphase abdekantiert und anschließend werden diese in Chloroform aufgelöst. Das Ausfällen mit Methanol und wiederholte Auflösen in Chloroform wird insgesamt dreimal wiederholt. Diese Partikel werden wie in Kapitel 3.4 beschrieben spektroskopisch untersucht und können anschließend für weitere Experimente verwendet werden. CdSe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2 - 5 nm können mit dieser Methode reproduzierbar hergestellt werden.

3.1.2 Synthese von CdTe-Halbleiter-Nanopartikel

Ähnlich der Methode für CdSe-Nanopartikel werden CdTe-Nanopartikel nach der Standardmethode von Peng hergestellt [Yu03a]: 0.0514 g (0.4 mmol) CdO, 0.2232 g (0.8 mmol) TDPA, 1.0 g (2.5 mmol) TOPO und 15 mL ODE werden in einen Dreihalskolben für 40 Minuten bei 80 °C evakuiert und im Anschluss auf 310 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach dem Erhalt einer klaren Lösung wird die Reaktionslösung auf 270 °C abgekühlt und 1 mL einer 0.2 M Te/TOP-Lösung wird injiziert. Das Wachstum der Nanopartikel findet daraufhin bei 250 °C statt. Nach gewünschter Reaktionszeit wird die Lösung auf 100 °C abgekühlt und nacheinander werden 10 mL n-Hexan und 10 mL Methanol zugegeben. Die Methanolphase wird entfernt und die Hexan/ODE-Phase, in der sich die Nanopartikel befinden, wird zentrifugiert, um unlösliche Feststoffe von der Reaktionslösung zu entfernen. Die klare Hexan/ODE/NP-Phase wird mit Aceton versetzt, um die Nanopartikel auszufällen. Die ausgefällten CdTe-Nanopartikel werden zentrifugiert und die Hexan/ODE-Phase wird entfernt. Zur weiteren Aufreinigung werden die Nanopartikel in Hexan gelöst. Die Aufreinigung wird insgesamt dreimal wiederholt. Nach der Aufreinigung werden die CdTe-Partikel in Chloroform aufgelöst und spektroskopisch untersucht.

3.2 CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Teilchen

Die Synthese der Kern/Schale-Teilchen erfolgt nach der SILAR-Methode (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction) [Li03]. Dafür werden zunächst Precursor-Lösungen für die Injektion nach Kapitel 3.2.1 hergestellt. Nach der Berechnung der zu injizierenden Stoffmenge (siehe Kapitel 3.2.2) an kationischen bzw. anionischen Komponenten, werden diese nach der Synthesevorschriften der jeweiligen Kern/Schale-Teilchen der Reaktionslösung hinzugefügt (siehe Kapitel 3.2.3 und Kapitel 3.2.4).

3.2.1 Herstellung der verwendeten Stammlösungen

Precursor-Lösungen		
Precursor	Einwaagen und Chemikalien	Lösungstemperatur
Zn-Precursor 0.1 M	0.1017 g (1.25 mmol) ZnO, 3.09 g (3.5 mL, 10.9 mmol) OA, 9 mL ODE	310 °C
Cd-Precursor 0.1 M	0.3204 g (2.50 mmol) CdO, 6.18 g (6.94 mL, 21.8 mmol) OA, 18 mL ODE	240 °C
Cd/Zn-Precursor 0.1 M	0.1017 g (1.25 mmol) ZnO, 0.1602 g (1.25 mmol) CdO, 6.18 g (6.94 mL, 21.8 mmol) OA, 18 mL ODE	240 °C
S-Precursor 0.1 M	0.1007 g (3.15 mmol) S, 31.5 mL ODE	180 °C
Se-Precursor 0.1 M	0.1184 g (1.50 mmol) Se, 15 mL TBP bzw. TOP oder ODE	TBP- oder TOP-Lösung: gelöst bei Raumtemperatur ODE bei 230 °C
S/Se-Precursor 0.1 M	Se/TOP und S/ODE Lösung werden im Verhältnis 1:1 gemischt	gelöst bei Raumtemperatur

Tabelle 3.2: Einwaagen der Precursor-Lösungen für die Herstellung von Kern-Schale-Teilchen

In Tabelle 3.2 sind Einwaagen der in dieser Arbeit verwendeten Precursor-Lösungen zusammengefasst dargestellt. Alle Precursor-Lösungen werden nach Herstellung unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Zur Herstellung werden alle Substanzen in einen Dreihalskolben gegeben und bei 50 °C für 30 Minuten evakuiert und anschließend auf die entsprechende Temperatur zur Herstellung einer homogenen Lösung gebracht. Die kationischen Precursor Cd-, Zn-, und Cd/Zn-Precursor werden anschließend bei 80 °C aufbewahrt. Alle anderen Lösungen können bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

3.2.2 Berechnung der Stoffmenge an Stocklösung für das Wachstum einer Monolage

Für das Wachstum einer Monolage muss zunächst die jeweilige Stoffmenge für die Injektion des gewünschten Schalenmaterials bekannt sein. Diese wird über die Anzahl der Oberflächenatome berechnet. Weitere Materialkonstanten, wie der Radius des Kerns r und die Hüllendicke des Schalenmaterials d , fließen mit in die Berechnung ein. Der Radius r wird über das Absorptionsmaximum aus der Messung des Absorptionsspektrums der Nanopartikel-Lösung nach der Formel 2.2 von Peng et al. (siehe Kapitel 2.1.2) berechnet. Die Schichtdicke einer Monolage d wird von dem Aufbau der Elementarzelle bestimmt. Bei Wurtzit-Strukturen entspricht die halbe Länge der Elementarzelle einer Monolage. Da das Schalenmaterial epitaktisch auf den Nanopartikel-Kern aufwächst, wird die Kristallstruktur des Schalenmaterials allgemein von der Kristallstruktur des Kerns bestimmt. Für CdSe Kern-Nanopartikel wird bei der Beschichtung mit CdS eine Gitterkonstante mit $d = 0.35$ nm und für ZnS mit $d = 0.31$ nm auf der Basis der Wurtzitstruktur angenommen [Xie05]. Die Berechnung der zu injizierenden Stoffmenge erfolgt wie folgt:

$$\text{Volumen des Kerns: } V_{\text{Kern}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (3.1)$$

$$\text{Volumen der Schale: } V_{\text{Schale}} = \frac{4}{3}\pi((d+r)^3 - r^3) \quad (3.2)$$

$$\text{Volumen einer Elementarzelle } V_E = (2d)^3 \quad (3.3)$$

$$\text{Anzahl der Oberflächenatome: } N_E = \frac{4V_{\text{Schale}}}{V_E} \quad (3.4)$$

$$\text{Stoffmenge } N_E = N_E \cdot n_{\text{NP}} \quad (3.5)$$

r = Radius der Nanopartikel,

d = Hüllendicke des Schalenmaterials,

n_{NP} = Stoffmenge der eingesetzten Nanopartikel-Kerne

3.2.3 Schalenwachstum auf CdSe-Nanopartikel

Für die Synthese der CdSe-Kern/Schale-Teilchen werden die Partikel aus Kapitel 3.1.1 verwendet. Die Synthesevorschrift des Schalenwachstums erfolgt nach Anleitung von Mews et al. [Xie05]. Zuerst werden 3 mL ODE und 1 g ODA in einen Dreihalskolben eingewogen und bei 100 °C für 30 Minuten evakuiert. Danach werden unter Stickstoffatmosphäre und bei ca. 30 °C die CdSe-Nanopartikel mit bekannter Konzentration hinzugegeben. Die Stoffmenge der Nanopartikel sollte ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mol betragen. Die Reaktionslösung wird dann für 1.5 Stunden bei 40 – 50 °C erneut evakuiert, um das Lösemittel der Nanopartikel-Lösung zu entfernen. Anschließend wird die Lösung auf 235 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur findet das Schalenwachstum statt. Die kationischen und die anionischen Komponenten, die nach Kapitel 3.2.1 hergestellt wurden, werden im Abstand von 10 Minuten injiziert. Das

Wachstum einer Monolage dauert somit 20 Minuten. Nachdem die entsprechenden Lösungen zum Wachstum der Monolagen injiziert wurden, wird die Reaktion auf 260 °C für weitere 30 Minuten gebracht. Bei dieser Temperatur findet das Tempern, auch Annealing genannt, statt.

Anschließend wird die Reaktionslösung auf 100 °C abgekühlt und es wird jeweils 10 mL n-Hexan und Methanol eingespritzt. Es kommt zu einer Auftrennung des Hexan/Methanol-Gemischs, wobei sich die Kern/Schale-Partikel in der oberen Hexan-Phase, neben ODE und anderen unlöslichen Feststoffen, befindet. Die Methanol-Phase wird entfernt und die NP/ODE/Hexan-Phase wird solange mit Methanol extrahiert, bis die Methanolphase klar bleibt. Danach wird die NP/ODE/Hexan-Phase zentrifugiert, um gegebenenfalls unreaktierte Nebenprodukte zu entfernen. Die klare NP/ODE/Hexan-Phase wird dann mit Aceton versetzt, um die Nanopartikel auszufällen. Die Nanopartikel werden erneut in Hexan gelöst und mit Aceton ausgefällt. Dieser Schritt wird insgesamt zweimal wiederholt. Im Anschluss werden die ausgefällten Nanopartikel in Chloroform gelöst.

3.2.4 Schalenwachstum auf CdTe-Nanopartikel

Die Synthesevorschrift für das Wachstum von CdTe-Kern/Schale-Partikeln wird kombiniert aus der nach Dorfs et al. beschriebenen Synthese für CdTe-Kern/Schale-Partikel und der SILAR-Methode für das Wachstum der Schalen für CdSe-Kern/Schale-Nanopartikel [Li03]. Vorteil dieser Methode ist, dass die CdTe-Kerne direkt in der Lösung nach dem Wachstum beschichtet werden, so dass eine mögliche Oxidation der Partikel vermieden wird. Da es wenig Literatur zur Beschichtung von CdTe-Nanopartikel gibt, wird in dieser Arbeit die Synthese für CdTe-Kern/Schale-Partikel modifiziert. Hier ist die Standardsynthese aufgeführt, die aus den Ergebnissen der in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Synthese basiert: Zuerst werden CdTe-Kerne wie folgt synthetisiert: Es werden 0.0514 g (0.4 mmol) CdO, 0.2232 g (0.8 mmol) TDPA, 1.0 g (2.5 mmol) TOPO, 0.451 g HDA und 15 mL ODE in einen Dreihalskolben für 40 Minuten bei 60 °C evakuiert und im Anschluss auf 310 °C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Nach Erhalt einer klaren Lösung wird die Reaktionslösung auf 270 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird 1 mL einer 0.2 M Te/TOP Lösung injiziert. Das Wachstum der CdTe-Kerne findet daraufhin bei 250 °C statt. Nach gewünschter Reaktionszeit wird die Lösung auf 100 °C abgekühlt und die Konzentration der Probe wird durch Abnahme einer kleinen Probenmenge ermittelt. Aus der Konzentrationsbestimmung wird die Stoffmenge der in Lösung befindlichen Nanopartikel errechnet, mit der daraufhin die Berechnungen der Stoffmengen für das Wachstum der Schalen ermittelt wird. Für das anschließende Schalenwachstum wird die Reaktionslösung erneut auf 230 °C erhöht. Zuerst wird die berechnete Stoffmenge des Kations und nach 10 Minuten die des Anions für das Wachstum einer Monolage injiziert. Nach der Synthese der entsprechenden Anzahl an Monolagen, erfolgt die Aufreinigung der CdTe-Kern/Schale-Partikel, die gleichermaßen zu denen der CdSe-Kern/Schale-Teilchen stattfindet.

Zur Charakterisierung des Wachstums werden Proben nach jeder Monolage entnommen. Die Proben werden durch verschiedene Charakterisierungsmethoden wie

UV/Vis, Fluoreszenzspektroskopie, TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) und Fluoreszenzlebensdauermessungen untersucht.

3.3 Durchführung der Oberflächenmodifikationen: Ligandenaustauschreaktionen und Messverfahren

3.3.1 Ligandenaustausch gegen MPA, DDT und ODA

Der Austausch der TOPO-Liganden gegen MPA, DDT und ODA erfolgt auf der Basis bekannter Standardmethoden. Die Nanopartikel werden vor und nach dem Ligandenaustausch, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, spektroskopisch untersucht.

MPA: Der Austausch der TOPO-Liganden gegen MPA basiert auf einer Phasentransfer-Reaktion. Dafür werden 300 μL einer Nanopartikel-Lösung in Chloroform zu 1 mL Wasser gegeben (pH 5-7). Eine Phasenseparation der organischen und der wässrigen Phase ist die Folge. Die Nanopartikel befinden sich zunächst in der organischen Phase (untere Phase). MPA wird langsam zu der Wasser/Chloroform-Lösung hinzugegeben, bis die Nanopartikel aufgrund der Polaritätsänderung durch den Ligandenaustausch an der Zwischenphase von Chloroform und Wasser ausfallen. Der NP/MPA-Komplex wird durch Zentrifugieren und Abdekantieren von der Wasser/Chloroform-Phase abgetrennt. Die NP/MPA-Nanopartikel sind bei einem hohem pH-Wert zwischen 10 und 11 löslich. Daher kann durch das Waschen mit Wasser mit einem pH-Wert von 7 der Überschuss von MPA entfernt werden. Die NP/MPA-Partikel können schließlich in Wasser bei einem pH-Wert zwischen 10-11 wieder gelöst werden. Der pH-Wert der Wasserlösungen werden mit Ammoniumhydroxid eingestellt.

DDT: 1 mL einer Nanopartikel-Lösung mit einer optischen Dichte von 0.2 - 0.4 wird mit 100 μL DDT-Lösung versetzt und unter Stickstoffatmosphäre für 12 Stunden vermischt. Anschließend werden die Proben mit Methanol ausgefällt, zentrifugiert und in Chloroform gelöst.

ODA: 1 g ODA und 3 mL ODE werden für 20 Minuten bei 100 °C in einem Dreihalskolben evakuiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die in Chloroform gelösten Nanopartikel ($1 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ mol) werden in die Reaktionslösung injiziert und das System wird für weitere 30 Minuten bei 100 °C evakuiert. Anschließend wird die Lösung unter Stickstoffatmosphäre bei 100 °C für 60 Minuten erhitzt. Die Aufreinigung erfolgt durch Zugabe von Hexan bei 80 °C und anschließender Extraktion mit Methanol. Der Extraktionsschritt wird so lange fortgeführt bis die Methanolphase klar bleibt. Die obere NP/Hexan/ODE-Phase wird zentrifugiert, um die unlöslichen Restbestände von der Lösung zu befreien. Die klare Nanopartikel-Lösung wird mit Aceton versetzt. Die ausgefallenen Partikel werden in Chloroform aufgenommen und spektroskopisch untersucht.

3.3.2 Ligandenaustausch gegen Phen-Liganden

Strategienentwicklung des Ligandenaustausches: In einer vorherigen Masterarbeit [Zho06] wurden bereits Strategien zum Austausch der TOPO-Liganden mit dem Phen-Liganden untersucht. Dafür wurde zunächst eine Phasentransfer-Reaktion mit Methanol und Hexan ausprobiert. Dabei sind in der Methanol-Phase die Phen-Liganden gelöst, während sich in der Hexan-Phase die Nanopartikel befinden. Bei Mischung dieser beiden Phasen kommt es nach einigen Minuten zu einem Transfer des gebildeten NP/Ligand-Komplex in die Methanol-Phase. Dieser Transfer findet aufgrund der Änderung der Polarität nach dem Anbinden des Liganden an die Nanopartikel-Oberfläche statt. Da der Phasentransfer nur mit einem hohen Überschuss (mind. 50-fachen) an Phen-Liganden erfolgt, liegt in der Methanol-Phase sowohl der freie Ligand, als auch der NP/Ligand-Komplex vor.

Daher wurde eine Alternative mit Chloroform als Lösungsmittel für die Nanopartikel, den Phen-Liganden und den NP/Phen-Komplex entwickelt. Die NP/Phen-Komplexe sind unlöslich in Heptan, wobei der freie Ligand löslich in einer Mischung aus Chloroform und Heptan ist. Die Zugabe von n-Heptan führt daher zum Ausfällen der NP/Phen-Komplexe.

Durchführung des Ligandenaustausches: In der vorliegenden Arbeit wird der Prozess des Ligandenaustausches durch UV/Vis-, Fluoreszenz- und ^1H -NMR-Spektroskopie weiter untersucht und aus den daraus erhaltenen Ergebnissen dieser Untersuchungen wird der Ligandenaustauschprozess optimiert. Auf Grundlage der Ergebnisse (siehe 4.1.2.5 und 4.7) werden die Phen-Liganden mit einer Nanopartikel-Lösung für 5 Stunden in Chloroform gerührt. Dabei sollte das Phen/NP-Verhältnis für ein quantitatives Anbinden weniger als 30 Liganden pro Nanopartikel betragen. Im Anschluss werden die Barium-Ionen zu dem NP/Phen-Komplex gegeben und für 4 weitere Stunden gerührt. Die Zeiten für den Liganden-Austausch basieren auf den durchgeführten Fluoreszenzmessungen in Abhängigkeit von der Zeit aus Kapitel 4.7. Das Ligandenverhältnis wird über die ^1H -NMR-Spektren aus Kapitel 4.1.2.5 bestimmt. Die verwendeten Phen- und Barium-Lösungen haben eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Für die Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Nanopartikel-Lösungen wird die UV/Vis und die Fluoreszenzspektroskopie verwendet.

Für die Aufnahme eines Absorptionsspektrums wird das Cary 5000 von Varian verwendet. Aus dem ersten Absorptionsmaximum kann der Durchmesser und die Konzentrationen der jeweiligen Nanopartikel-Lösung nach Peng et al. bestimmt werden [Yu03a] (siehe Kapitel 2.1.2). Mit dieser Methode sind keine aufwendigen TEM-Messungen zur Bestimmung der Durchmesser der nach Standard-Verfahren hergestellten Nanopartikel-Lösungen notwendig. Aus der Konzentration wird die

Berechnung der Stoffmenge einer Nanopartikelprobe ermöglicht, die für weitere chemische Reaktionen eine wichtige Größe darstellt, wie in dieser Arbeit für den Ligandenaustausch des Phen-Liganden oder für die Berechnungen der Stoffmengen für die Synthese von Kern/Schale-Partikel gezeigt wird.

Die Fluoreszenzmessungen werden mit einem Fluoromax 4000 von Horiba Jobin Yvon aufgenommen. Aus den aufgenommenen Fluoreszenzspektren der Proben lässt sich die Quantenausbeute durch Verwendung einer Referenzprobe bestimmen. Als Referenz für die Bestimmung der Quantenausbeute (PL QY) wird der Farbstoff Rhodamin 6G (Rh 6G) mit einer bekannten PL QY von 95 % vermessen. Sowohl die Aufnahmen der Fluoreszenzspektren der Nanopartikel-Lösungen wie auch die des Farbstoffs Rh 6G, finden bei gleicher optischer Dichte < 0.1 bei einer Anregungswellenlänge von 460 nm statt.

Die Quantenausbeutenbestimmung lässt sich bei Verwendung einer Standard-Referenzprobe wie folgt berechnen:

$$QY = \frac{I_{\text{Probe}}}{I_{\text{Standard}}} \cdot \frac{A_{\text{Standard}}}{A_{\text{Probe}}} \quad (3.6)$$

I bezeichnet allgemein die Fluoreszenzintensitäten und A stellt die optische Dichte bei der verwendete Anregungswellenlänge dar. Die Intensität einer Fluoreszenzprobe wird allgemein durch Integration der Fläche unterhalb der aufgenommenen korrigierten Fluoreszenzspektren erhalten. Aus dem Quotienten der Fluoreszenzintensität der Probe zu der Standard-Referenzprobe wird aus Gleichung 3.6 die Quantenausbeute der Nanopartikelproben bestimmt. Die Korrektur gegen die Extinktion bei der Anregungswellenlänge fließt durch einen zweiten Quotienten mit in die Gleichung ein, da es Abweichungen bei der Einstellung der optischen Dichte gibt.

3.4.2 ^1H -NMR

Mithilfe der Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)) lassen sich organische Molekülstrukturen anhand der detektierten Protonen-Signale, die aufgrund der Kernspin-Kopplungen der benachbarten Protonen entstehen, aufklären. Die Kopplungskonstanten hängen dabei stark von der Natur der Bindung ab, so dass z.B. aromatische Protonen im Bereich von 7 - 9 ppm und Protonen von Alkan-Ketten im Bereich von 2 ppm auftreten. Mit dieser Analyse-Methode werden spezifische ^1H -NMR-Spektren für organische Moleküle erhalten, die, wie ein Fingerabdruck, nur einer Molekülstruktur zugeordnet werden können. Weiterhin kann über die Intensität der Signale die Anzahl der beteiligten Protonen bestimmt werden.

Die in Kapitel 4.1.2.5 aufgezeigten ^1H -NMR-Messungen wurden an der Universität Siegen von Dr. Thomas Paululat durchgeführt. Die automatisierten Messungen erfolgten mit einem Bruker AV 400 (400 MHz). Die Messdaten wurden mittels der Software Spinworks ausgewertet.

Für die Untersuchung der ^1H -NMR-Spektren zur Anbindung des Phen-Liganden an die NP-Oberfläche werden CdSe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2.5 nm verwendet. Die CdSe-Nanopartikel werden dreimal durch wiederholtes Ausfällen und

Auflösen aufgereinigt und anschließend in deuterierten Chloroform (CDCl_3) gelöst. Unterschiedliche Mengen der CdSe-Nanopartikel-Lösung ($2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$) werden zu $300 \mu\text{L}$ einer $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ Phen-Lösung gegeben und anschließend fünf Stunden lang vermischt. Für das Verhältnis NP/Phen von 1/10 werden 1.056 mL ($0.30 \mu\text{mol}$) NP-Lösung, für 1/30 werden 0.352 mL ($0.10 \mu\text{mol}$) NP-Lösung und für 1/60 werden 0.176 mL ($0.05 \mu\text{mol}$) vermischt. Für die ^1H -NMR-Messungen werden alle Lösungsmengen auf 0.7 mL reduziert, um später die Signale miteinander vergleichen zu können.

Für die Untersuchung des NP/Phen/ Ba^{2+} -Komplexes werden verschiedene Mengen einer $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ -Lösung (MeOD = detueriertes Methanol) mit der berechneten Menge an Ba^{2+} -Ionen zu den NP/Phen Komplex hinzugegeben und für 4 Stunden gerührt, bevor das entsprechende ^1NMR -Spektrum aufgenommen wird.

Der Phen-Ligand wird in reinem CDCl_3 bei einer Konzentration von $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ vermessen. Für den Phen/ Ba^{2+} -Komplex wird eine 1:1 Lösung aus $\text{MEOD}:\text{CDCl}_3$ verwendet, da Bariumperchlorat nicht in reinem CDCl_3 löslich ist. Die Ergebnisse der Messung sind in Kapitel 4.1.2.5 dargestellt.

3.4.3 TEM-Messungen

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) stellt eine Abbildungsmethode für Objekte oder Strukturen im Nanometerbereich dar. Die hohe Auflösung eines TEMs wird durch die Beschleunigung von Elektronen im Vakuum erzielt. In hochauflösenden TEM-Mikroskopen können Auflösungen von bis zu 0.05 nm erzielt werden.

Die TEM-Aufnahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit einem Jem-1011 von der Firma JEOL durchgeführt. Für die TEM-Aufnahmen der Nanopartikel-Proben werden verdünnte Nanopartikel-Lösungen in Chloroform auf ein mit Kohlenstofffilm überzogenes Kupfer-Netzchen aufgebracht. Nach Verdampfen des Chloroforms können die zurückgebliebenen Partikel vermessen werden. Die so präparierten Proben wurden von Frau Z. Wang vermessen.

3.4.4 Cyclovoltammetrie

Mithilfe der Cyclovoltammetrie werden die elektrochemischen Eigenschaften der Nanopartikel und die der Liganden untersucht. Ein PG 310 Potentiostat/Galvanostat von HEKA wurde genutzt, um die Strom-Spannungs-Kurven aufzunehmen. Alle Messungen werden in einer Glaszelle unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Folgende Elektroden werden verwendet: Eine Platin-Elektrode als Arbeitselektrode (AE), ein Platin-Draht als Counter-Elektrode (CE) und ein Silberdraht als quasi-Referenz-Elektrode. Die Messungen werden in einer 0.1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphate-Lösung (TBPAF_6) in 1 mL Acetonitril durchgeführt. Das Redoxsystem Fc/Fc^+ dient als Referenzsystem zur Normalisierung der Messungen auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode ($\text{NHE} = -4.5 \text{ eV}$ vs. Vakuum).

Die zu vermessenden Lösungen werden auf die Arbeitselektrode aufgetropft und unter Stickstoff getrocknet. Diese Beschichtungsmethode führt zu einer direkten Messung der an der Arbeitselektrode angebrachten Substanz. Eine Reihe von Messungen unterschiedlich großer CdSe- und CdTe-Nanopartikel, sowie die Redoxpotentiale der Liganden werden nach dieser Methode mit einer Rampe von 100 mV/s vermessen.

3.5 Herstellung von Mikrofluidik-Systemen

3.5.1 Materialien und Equipment

In Tabelle 3.3 werden die wichtigsten verwendeten Materialien und Equipments, die in der vorliegenden Arbeit für die Softlithographie verwendet werden, aufgezeigt.

Material/Equipment	Spezifikation	Firma
Laminar FlowBox FBS	ISO Klasse 5	Spetec
Objektträger	50 mm × 50 mm × 1.00 mm	Menzel
SU-8 2015	Negativ Photoresist	MicroChemCorp
UV-Handleuchte	6 W (850 μ W/cm ² Leistung bei 15 cm Arbeitsabstand	Roth GmBH
mr-Dev 600	Entwickler	MicroChemCorp.
Sylgard 184	Silicon Elastomer Kit	DowCorning
Normschliffhülsen	NS 29/32	Laborbedarfsmittel
Deckgläser	Ø = 30 mm, Höhe 0.13 - 0.16 mm	Menzel
Hamilton Nadel N	Ø(Außen) = 1.5 mm, (17/51/3)	Hamilton
Schläuche PE50	Ø(Innen) = 0.58 mm, Ø (Außen) = 0.965 mm	intramedic Becton Dickinson
Kanülen	Ø = 0.6 mm, L = 30 mm	Sterican
Gastight Spritzen TLL 1000	V = 1 mL, 2.5 mL und 5 mL	Hamilton
Ultraschallbad	-	Bandelin Sonorex
Trockenschrank	mind bis 80 °C	Thermo Scientific Kendro Haraeus
Spincoater	Kontrolleinheit	Selbstbau
Plasma Cleaner PDC 002	29.6 W, 27.12 MHz	Harrick
Lichtmikroskop	-	Windaus HPS 30
Heizplatte	Regelbar über Tempat	Selbstbau
Tempat D	Zwei-Punktregler	Messner Emtronic
AFM Nano Wizard II	Kontaktmodus	JPK
Vortex Schüttler MS3	-	IKA

Tabelle 3.3: Auflistung des verwendeten Equipments zur Herstellung von Kanalstrukturen mittels Softlithographie

3.5.2 Photomaskendesign

Zur Erzeugung von Kanalstrukturen werden Maskenlayouts benötigt. Das Maskendesign wurde mit CorelDraw erstellt und von Dr. Wolff an der Universität Siegen auf Spezialfolien gedruckt.

3.5.3 Herstellung der Mikrokanäle mittels Softlithographie

Die Herstellung der Abgussvorlagen sowie die Herstellung der PDMS-Abdrücke erfordert das Arbeiten in einer Flowbox, sowie das Arbeiten mit Handschuhen, um Staub und Fingerabdrücke zu verhindern. Zudem wird für den Ausschluss von UV-Strahlung eine gelbe Folie über die Lichtquelle angebracht, da der negativ Photore-sist empfindlich auf UV-Licht reagiert.

Allgemein werden alle verwendeten Glassubstrate (Objektträger und Deckgläser) in einem Ultraschallbad für jeweils 20 Minuten mit Aceton und Isopropanol gereinigt, die bis zum Gebrauch in bidestilliertem Wasser aufbewahrt werden. Vor Gebrauch werden diese mit Druckluft getrocknet. Für alle Temperaturschritte wird eine Heizplatte über eine Temperaturkontrolleinheit gesteuert.

Zuerst wird beschrieben, wie die Abgussvorlagen in einem lithographischen Prozess erzeugt werden. Diese Abgussvorlagen werden anschließend verwendet, um PDMS-Abdrücke mit den auf der Abgussvorlage entwickelten Kanal-Strukturen zu erhalten. Im Anschluss wird der PDMS-Kanal mit einem Deckglas durch Plasma-Behandlung verschlossen.

In Abbildung 3.1 wird schematisch der Ablauf für die Herstellung der Abgussvorlagen gezeigt. Vor Beginn der Herstellung der Abgussvorlage wird die UV-Handleuchte (Wellenlänge = 366 nm) zum Vorwärmen angeschaltet. Die verwendete UV-Handleuchte ist durch einen mit schwarzen Gewebenband ausgekleideten Karton umrahmt, die zum Einen als Halter für die UV-Lampe und zum Anderen als Abstandshalter zur Probe dient.

Zur Erzeugung der Kanalstrukturen werden ca. 4 mL SU-8 auf ein Objektträger gegeben, der zuvor auf einen Spincoater befestigt wurde (Schritt 1 und 2). Da das SU-8 Viskos ist, muss das SU-8 vor dem Spincoaten auf dem Objektträger gleichmäßig verteilt werden, um später eine gleichmäßige SU-8 Schicht zu erhalten. Die spätere Kanalhöhe von ca. 45 μm wird mit 1000 Umin^{-1} bei 15 Sek erhalten.

Es folgen die typischen Schritte (3-5) des lithographischen Prozess: Die Soft-Bake-Phase (3 Minuten bei 95 °C (3)), der Exposure Schritt (UV-Belichtung) (4 Minuten (4)) und der Post-Exposure-Vorgang (PEB) (5 Minuten bei 95 °C (5)). Die Objektträger werden jeweils nach dem Heizen langsam in der Hand abgekühlt um ein Brechen bzw. Mikrorissbildungen der SU-8-Strukturen zu vermeiden. Durch Verwendung einer Photomaske werden im Exposure-Schritt die späteren Kanalstrukturen erhalten. Im letzten Schritt erfolgt die Entwicklung der Kanalstrukturen. Dazu wird der Objektträger mit der Kanalstruktur solange im Entwicklungsbad eingelegt, bis keine weißen Schlieren mehr sichtbar sind. Es ist zu beachten, dass eine zu lange Entwicklungszeit zum Ablösen der Kanalstrukturen führt. Anschließend wird der Objektträger in ein Acetonbad zum Entfernen des Entwicklers und zum Entfernen

des restlichen SU-8 getaucht. Zum Abschluss werden mit einer Eppendorfpipette SU-8 Tropfen am Ende der Kanalstrukturen aufgebracht, die später als Reservoirs für die Schläuche dienen. Zum endgültigen Aushärten der Reservoirs werden die Strukturen für 15 Minuten unter UV-Licht belichtet und im Anschluss bei Tageslicht ausgehärtet.

Das Zweikomponentensystem Sylgard® 184 härtet bei einem Verhältnis von 10 Teilen Basismaterial (3 g) zu einem Teil Quernetzer (0.3 g) in 3 Stunden bei 80 °C aus. Die Herstellung wird schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Bevor das PDMS ausgehärtet wird, werden die Komponenten gut vermengt und zum Entgasen in einen Exsikkator für 30 Minuten gegeben (1). Das Entgasen ist notwendig, damit die ausgehärteten PDMS-Abdrücke keine störenden Luftblasen im Mikrofluidik-Kanal besitzen. Zur Formgebung des späteren PDMS-Abdrucks dient eine Normschliffhülse NS 29/31, die um die Kanalstruktur auf der Abgussvorlage platziert wird. Das entgaste PDMS-Gemisch wird in die Form gefüllt (2) und schließlich zum Aushärten in den Trockenschrank für 3 Stunden bei 80 °C gegeben (3). Anschließend wird das ausgehärtete PDMS vorsichtig von der Maske abgelöst (4). Diese Maske kann erneut für den PDMS-Abdruck verwendet werden. Durch das Verwenden der Normschliffhülsen wird eine hohe Reproduzierbarkeit in Höhe und Form gegeben. Zudem passen die PDMS-Abdrücke genau auf ein rundes Deckglas mit einem Durchmesser von 30 mm.

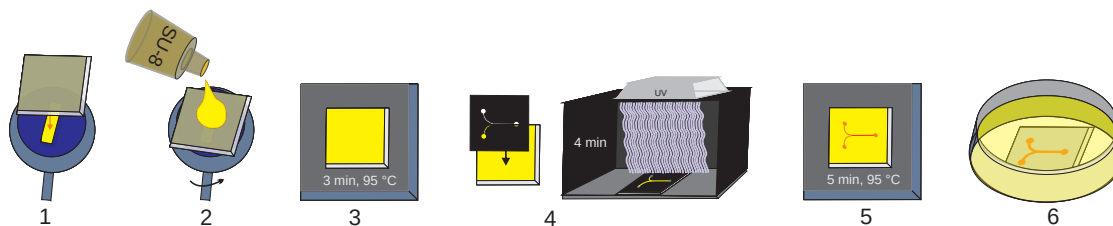


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zur Erzeugung von Abgussvorlagen mittels Photolithographie.

Das Verschließen der PDMS-Abdrücke mit den Deckgläsern erfolgt mithilfe einer Plasmabehandlung. Die PDMS-Abdrücke werden zuvor mit Isopropanol abgespült und mit Druckluft getrocknet. Mit einer Kanüle mit einem Außendurchmesser von 1.5 mm werden Löcher an den Reservoirs gebohrt (5). In diese Durchbohrungen passen später die verwendeten Schläuche PE 50, die an die Kanülen der Spritzen angeschlossen werden. Ein getrocknetes Deckglas und ein zuvor gesäuberter PDMS-Abdruck werden für 35 Sek bei maximaler Stufe des Plasma-Ofens unter Plasmagas behandelt (6). Dabei ist zu beachten, dass die Seiten, die später aneinander gebunden werden, nach oben in der Plasmakammer zeigen. Der behandelte PDMS-Abdruck wird auf die behandelte Seite des Deckglases gedrückt (7). Dabei findet eine schnelle Bindung zwischen dem PDMS-Abdruck und dem Deckglas durch die Ausbildung kovalenter Bindungen statt. Da das PDMS ungeschützt gegenüber organischen Lösemitteln ist, werden die Kanalwände nach Kapitel 3.5.5 verglast.

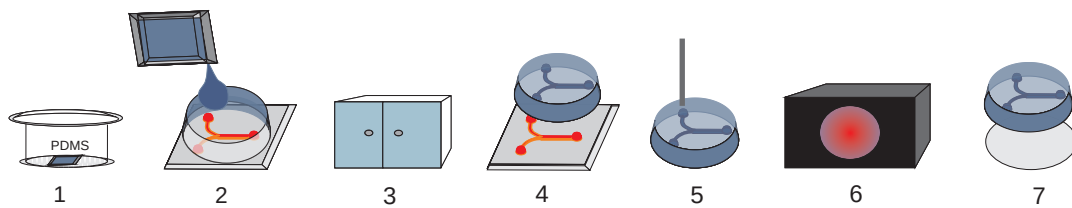


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung zur Herstellung von PDMS-Abdrücken mittels Softlithographie.

3.5.4 Bestimmung der Kanalhöhen mittels AFM

Die Differenz zwischen Kanal und Objektträger wird über den Kontaktmodus des AFM bestimmt. Da die Kanalstrukturen zu hoch für die Aufnahme eines Bildes sind, wird der Abstand zwischen Kanal und Objektträger über den von der Software angegebene Wert beim Annähern der AFM-Spitze genutzt.

3.5.5 Verglasung der Kanäle sowie Funktionalisierung der Oberflächen zum Anbringen von Nanopartikeln

Die im Theorieteil vorgestellten Methoden von Abate und Rhoman et al. werden für die Verglasung der PDMS-Abdrücke erprobt [Aba08a, Aba08b, ?]. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.2 dargestellt. Daraus geht hervor, dass die von Abate et al. [Aba08a] vorgestellte Methode die effektivste Methode ist, um die von uns entwickelten PDMS-Abdrücke zu verglasen. Daher sei hier die verwendete Methode, die zudem modifiziert wurde, im Detail beschrieben:

Für die Verglasungsreaktion werden Hydroxygruppen benötigt, um kovalente Bindungen mit der Kanalwand auszubilden. Gleichzeitig soll über eine Vernetzungsreaktion der Komponenten der Glaslösung eine glas-ähnliche Schicht entstehen, die das PDMS vor Lösemittel wie Chloroform, Toluol usw. schützt. Beim Verschließen des PDMS-Abdrucks mit dem Deckglas werden die benötigten Hydroxygruppen durch die Plasmabehandlung gebildet. Die Reaktionslösung für die Verglasungsreaktion der Kanäle wird in den Kanal injiziert. Die Vernetzungsreaktion erfolgt anschließend bei 200 °C.

Bevor die Reaktion durchgeführt werden kann, muss die Reaktionslösung aus einer Stammlösung aus 1.2 mL MTES, 1.2 mL TEOS, 0.72 mL HDFHDTs, und 2.4 mL TFEtOH im Verhältnis von 2 : 2 : 1.2 : 4 Teile (1 Teil = 0.6 mL), die im Kühlschrank aufbewahrt wird, aktiviert werden. 0.5 mL der Stammlösung werden mit 0.1 mL Wasser mit einem pH-Wert von 1-2 (pH-Wert von 1.08) gemischt. Um eine homogene Lösung dieser beiden Komponenten zu erhalten, wird das Probenglas auf einer Heizplatte bei ca. 70 °C erwärmt. Wichtig dabei ist, dass die Lösung nicht zum Kochen gebracht wird. Die Lösung wird anschließend mithilfe eines Vortex-Schüttler gut durchmischt. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis eine homogene Lösung entsteht. Durch die Verdünnung dieser Lösung mit Methanol wird die spätere

Dicke der Glasschicht im Kanal bestimmt. Bei einem Verhältnis von 1 : 5 Teilen Glaslösung zu Methanol zeigen die erzielten Verglasungen gleichmäßige Glasschichten an der Kanalwand der PDMS-Abdrücke.

Die frisch hergestellte Glaslösung wird in einen frisch gebildeten Kanal nach einer Wartezeit von 3 - 5 Minuten injiziert. Die Glaslösung wird vorsichtig über eines der Reservoirs in den Kanal injiziert, bis an den anderen Enden die Glaslösung wieder austritt. Der mit der Glaslösung befüllte Chip wird mit dem Verbindungsschlauch auf die Heizplatte bei 200 °C gelegt, wobei die Deckglasseite unten liegt. Der Schlauch wird nach 30 sek. entfernt und der Chip bleibt für weitere 60 Sekunden auf der Heizplatte. Danach wird der Chip langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Um später eine Funktionalität im Kanal zu erhalten, werden 100 μL einer MPTMS Lösung zur normal hergestellten Glaslösung gegeben. Diese Glaslösung wird jedoch mit 6 Teilen Methanol (3.6 mL) verdünnt, um die gleichen Verglasungseffekte wie mit der normalen Glaslösung zu erhalten. Diese hergestellten Kanalstrukturen werden verwendet, um Nanopartikel zu immobilisieren, die dadurch im Konfokalmikroskop untersucht werden können.

3.6 Das konfokale Mikroskop

3.6.1 Setup und Komponenten

Alle durchgeführten Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau S. Flessau durchgeführt. Für detaillierte Erklärungen des verwendeten Aufbaus sei auf die von S. Flessau verfasste Diplomarbeit hingewiesen [Fle10].

In dieser Arbeit wird ein gepulster Diodenlaser der Firma PicoQuant mit einer Anregungswellenlänge von 470 nm verwendet, der durch ein Objektiv auf die Probe fokussiert wird (siehe Abbildung 3.3. Die Probe wird mithilfe eines Piezo-Regeleinheit abgerastert. Der maximale Scanbereich des Verschiebetisches beträgt $100 \times 100 \mu\text{m}$. Das Fluoreszenzlicht wird durch das gleiche Objektiv eingesammelt und an eine MPD-5CTC-APD von PicoHarp gesendet. Fluoreszenzabklingkurven werden mithilfe eines PicoHarp 300 TCSPC-System (Time-Correlated Single Photon Counting Technique) gemessen. Im Anschluss werden die Daten mithilfe der Software SymPhoTime analysiert und die multiexponentialen Zerfallskurven mit der Software Fluofit Pro angepasst. Um Spektren der Proben aufzunehmen, wird as SpectraPro 300i von Acton Research Corporation (Spektrograph) in Kombination mit der CCD Kamera Image QE von LaVision CCD Kamera verwendet.

Für die Messungen im Kanal wird ein Achroplan Öl-Immersionsobjektiv mit einer Sichtweite (field of view (FOV)) von 23 mm, einem Arbeitsabstand (working distance = WD) von 0.19 mm, einer 100-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur (NA) von 1.25 von Zeiss verwendet. Zusätzlich werden Messungen zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern von Nanopartikel-Proben in einer Quartz-Küvette durchgeführt. Für diese Messungen werden Luftobjektive mit einem großen Arbeitsabstand verwendet:

- LD Epiplan, Luftobjektiv, FOV 20 mm, WD 7 mm, 50 $\times$, NA 0.5 (Zeiss)
- LD Epiplan, Luftobjektiv, FOV 20 mm, WD 3.5 mm, 50 $\times$, NA 0.6 (Zeiss)

In Abbildung 3.3 wird zum einen der Probenhalter für einen PDMS-Chips und zum Anderen eine schematische Darstellung der Messmethode des Objektivs.

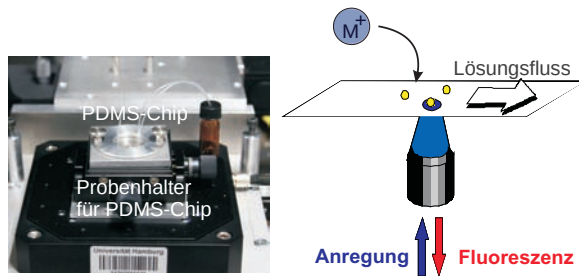


Abbildung 3.3: Foto des PDMS-Probenhalters auf dem Konfokal-Mikroskop sowie die schematische Darstellung der Messmethode des Objektivs.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Oberflächenmodifikation von CdSe- und CdTe-Nanopartikeln

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse bezüglich der optischen Eigenschaftsänderungen, insbesondere die Fluoreszenzintensitätsänderungen nach verschiedenen Oberflächenmodifikationen mit ODA, DDT, MPA und Phen-Liganden an CdSe- und CdTe-Nanopartikel gezeigt, die mit TOPO-Liganden beschichtet waren. Die elektronischen Eigenschaften der isolierten Komponenten werden über CV-Messungen bestimmt, um einen möglichen Zusammenhang mit den Fluoreszenzeigenschaften der CdSe- und CdTe-Nanopartikel in Abhängigkeit der Oberflächenmodifikation herzustellen.

Während im ersten Abschnitt (4.1.1) die Ergebnisse für CdSe- und CdTe-Nanopartikel in Gegenwart von DDT, MPA und ODA-Liganden aufgezeigt werden, sind im zweiten Abschnitt (4.1.2) die Ergebnisse der Oberflächenmodifikation von Phen-Liganden, die zusätzlich mit Ba^{2+} -Ionen beladen werden, auf CdSe- und CdTe-Nanopartikel dargestellt. Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse sind in der von mir verfassten Veröffentlichung dargestellt [Vol10].

4.1.1 Der Einfluss von DDT-, MPA- und ODA-Liganden auf CdSe- und CdTe-Nanopartikel

In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse der optischen und elektronischen Untersuchungen an CdSe- und CdTe-Nanopartikel mit ODA-, MPA- und DDT-Liganden zusammengefasst dargestellt. Dabei wird in Abbildung 4.1 a) die Änderungen der Fluoreszenzspektren für CdTe-Nanopartikel und in Abbildung 4.1 b) die Änderungen der Fluoreszenzintensitäten für CdSe-Nanopartikel in Gegenwart von ODA-, DDT- und MPA-Liganden dargestellt. In Abbildung 4.1 c) sind typische Cyclovoltamogramme repräsentativ für CdSe- und CdTe-Nanopartikel, sowie der anodische Verlauf für DDT und ODA dargestellt. Die relativen Lagen der elektronischen Niveaus der Valenzbandkanten der CdSe- und CdTe-Nanopartikel zu den HOMO-Niveaus der Liganden MPA, ODA und DDT sind in Abbildung 4.1 d) zusammengefasst dargestellt.

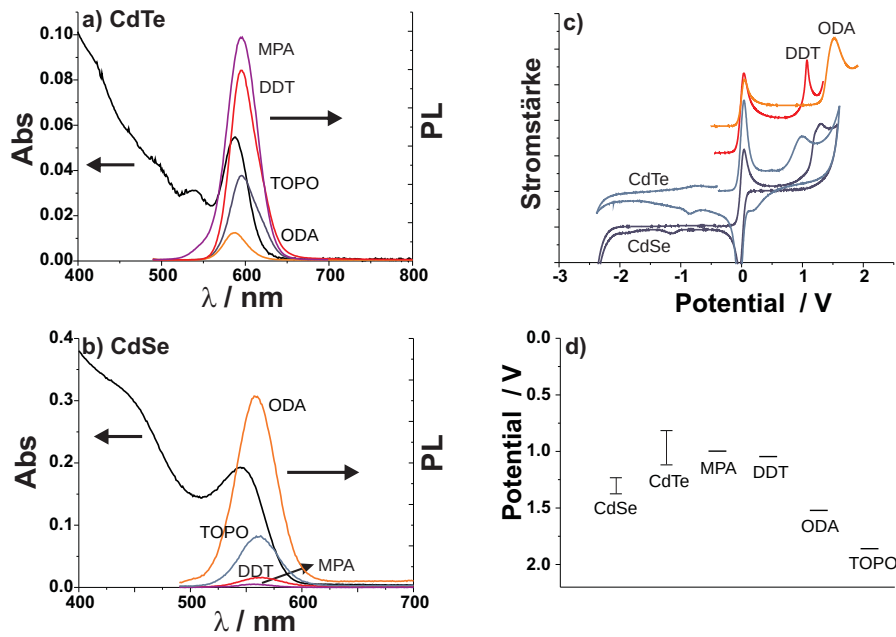


Abbildung 4.1: UV/Vis und Fluoreszenzspektren von TOPO-beschichteten NP von a) CdSe- und b) CdTe-NP, sowie die PL-Eigenschaften dieser nach der Modifikation mit MPA-, DDT- und ODA-Liganden. Abbildung c) zeigt typische CV-Messungen von CdSe- und CdTe-NP, sowie der anodische Verlauf der Liganden ODA und DDT. Abbildung d): Vergleich der Energieniveaus der VB für einige CdSe- und CdTe-NP und der HOMO-Niveaus von TOPO-, MPA-, DDT- und ODA-Liganden.

Aus Abbildung 4.1 a) ist ersichtlich, dass die Oberflächenmodifizierung von CdTe-Nanopartikel mit ODA-Liganden zu einer Erniedrigung der Fluoreszenzintensität führt, jedoch diese mit DDT- oder MPA-Liganden erhöht wird. Für CdSe-Nanopartikel wird das umgekehrte Verhalten beobachtet (siehe Abbildung 4.1 b)). Während die Anlagerung der Thiol-Liganden (MPA und DDT) bei CdSe-Nanopartikel zu einer Erniedrigung der Fluoreszenzintensität führt, ist eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität für Amin-Liganden (ODA) zu erkennen (siehe Abbildung 4.1 a)). Bei dem Vergleich der CV-Kurven für CdSe- und CdTe-Proben, sowie der Liganden ODA und DDT geht deutlich hervor, dass sowohl die CdSe- und CdTe-Nanopartikel als auch die Liganden unterschiedliche anodische Signale aufweisen (siehe Abbildung 4.1 c)). Wie in Kapitel 2.1.4.2 beschrieben, geben die anodischen Signale die energetische Lage der Valenzbandkante der Nanopartikel wieder und die kathodischen Signale resultieren vom Leitungsband der Nanopartikel. Die HOMO-Niveaus der Liganden liegen für ODA bei $1.52 V_{Fc}$, für DDT bei $1.05 V_{Fc}$ und für MPA bei $0.997 V_{Fc}$. Das Valenzband für CdSe liegt zwischen $1.2 - 1.4 V_{Fc}$, während das Valenzband für verschiedene CdTe-Nanopartikel zwischen $0.8 V$ und $1.15 V_{Fc}$ detektiert wird (siehe 4.1 d)). Allgemein ziehen die elektrochemischen Messungen, dass zum Einen das HOMO-Niveau der Thiol-Liganden DDT energetisch zwischen den Valenzbandkanten der CdTe- und CdSe-Nanopartikeln liegt, und zum Anderen, dass das VB der CdSe-Nanopartikel deutlich unterhalb der CdTe-Nanopartikel liegt.

Das HOMO-Niveau der ODA-Liganden liegt sowohl unterhalb der Valenzbandkante für CdSe- als auch für CdTe-Nanopartikel. Die Streuungen der CV-Messungen an den CdSe- und CdTe-Nanopartikeln basieren zum Teil auf der unterschiedlichen Größenverteilung der Proben. Für CdTe-Nanopartikel sind die elektrochemischen Messungen an 2.5 nm und 3 nm großen Nanopartikeln im Detail in Kapitel 4.1.2.4 dargestellt. Die Durchmesser der CdSe-Nanopartikel variieren zwischen 2 und 4 nm. Zusätzliche Parameter, die schon in der Theorie beschrieben wurden, wie Nanopartikelkonzentration, Abscheidungsbedingungen, Elektrolytlösungen, Aufnahmegeschwindigkeit der CV-Messungen oder die Alterung der Nanopartikel können die Ergebnisse beeinflussen [Kuc08, Poz05, SH08].

Trotz dieser Unsicherheiten können anhand der elektrochemischen Messungen die Änderungen der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Liganden nachvollzogen werden. Da jeweils die HOMO-Niveaus der Thiol-Liganden MPA und DDT, energetisch im selben Bereich wie die Valenzbandkanten der CdTe-Nanopartikel bzw. deutlich oberhalb der CdSe-Nanopartikel liegen, wird vermutet, dass ein Lochtransfer von den CdSe-Nanopartikeln zu den Thiol-Liganden stattfindet. Demnach wird die Fluoreszenzintensität erniedrigt, was auch im Fall der CdSe-Nanopartikel beobachtet wird (siehe Abbildung 4.1a)). Der Ladungstransfer der positiven Ladung wird nach Anbindung von Thiol-Liganden an CdTe-Nanopartikel unterbunden, da das HOMO-Niveau der Liganden unterhalb der CdTe-Nanopartikel liegt. Daraus resultiert eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität, wie aus Abbildung 4.1 a) beobachtet wird. Für Amine geht man davon aus, dass diese die Oberfläche von CdSe-Nanopartikeln besser passivieren. Die Ladungsträger werden im Nanopartikel lokalisiert, wodurch eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität bewirkt wird.

4.1.2 Der Phen-Ligand und seine Auswirkungen auf CdSe- und CdTe-Nanopartikel

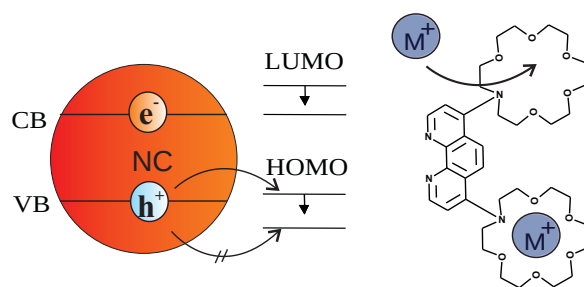


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Phen-Liganden, der an einen CdTe-NP gebunden ist sowie die schematische Darstellung der Verschiebung des Redoxpotentials des Liganden nach der Komplexbildung der Kronenethergruppen mit Metall-Ionen.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Oberflächenmodifizierung des in Abbildung 4.2 dargestellten 4,7-Di(1-aza-4,7,10,13,16-pentaoxoacyclooctadecyl)1,10-phenanthrolin-Liganden (Phen) an CdSe- und CdTe-Nanopartikel. Im ersten Abschnitt werden zunächst die optischen Eigenschaften des isolierten Liganden anhand von UV/Vis- und Fluoreszenz-Messungen untersucht ([?]). Die Änderungen der Fluoreszenzintensität vor und nach der Oberflächenmodifikation von CdSe- und CdTe-Nanopartikel sind in Abschnitt 4.1.2.2 dargestellt. Der Anlagerungsprozess des Phen-Liganden wird sowohl durch zeitliche Änderung der Fluoreszenz (siehe Kapitel 4.1.2.3), als auch durch ^1H -NMR-Spektren untersucht (siehe Kapitel 4.1.2.5). Die Ergebnisse der CV-Messungen des Phen-Liganden, vor und nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen, sowie der isolierten CdTe-Nanopartikel sind in Kapitel 4.1.2.4 dargestellt.

4.1.2.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Messungen des Phen-Liganden

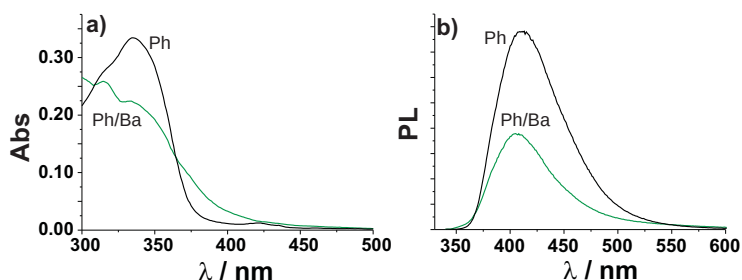


Abbildung 4.3: Absorption (a) und Fluoreszenzspektren (b) des Phen-Liganden (Ph) pur und mit Ba^{2+} -Ionen im Verhältnis (Ph/Ba) von 1/2

In Abbildung 4.3 sind die UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren des Phen-Liganden und die anschließende Beladung mit Ba^{2+} -Ionen dargestellt. Aus den UV/Vis-Spektrum wird die Absorptionsbande für Phen zwischen 300 und 400 nm detektiert. Das Absorptionsmaximum für Phen liegt bei 330 nm. Das zugehörige Fluoreszenzmaximum des Phen-Liganden wird bei 410 nm detektiert. Nach der Komplexierung mit Ba^{2+} -Ionen wird sowohl eine Intensitätsabnahme beim Absorptions- als auch beim Fluoreszenzmaximum beobachtet. Es wird keine signifikante Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbande beobachtet.

Aus den optischen Messungen des Phen-Liganden, vor und nach der Komplexierung mit Ba^{2+} -Ionen, wird für die Messungen der NP/Phen/(Ba)-Komplexe eine Anregungswellenlänge von 460 nm gewählt, da bei dieser Wellenlänge nur die Nanopartikel angeregt werden.

4.1.2.2 UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen von CdSe- und CdTe-Nanopartikeln in Gegenwart des Phen-Liganden mit und ohne Barium-Ionen-Komplexierung

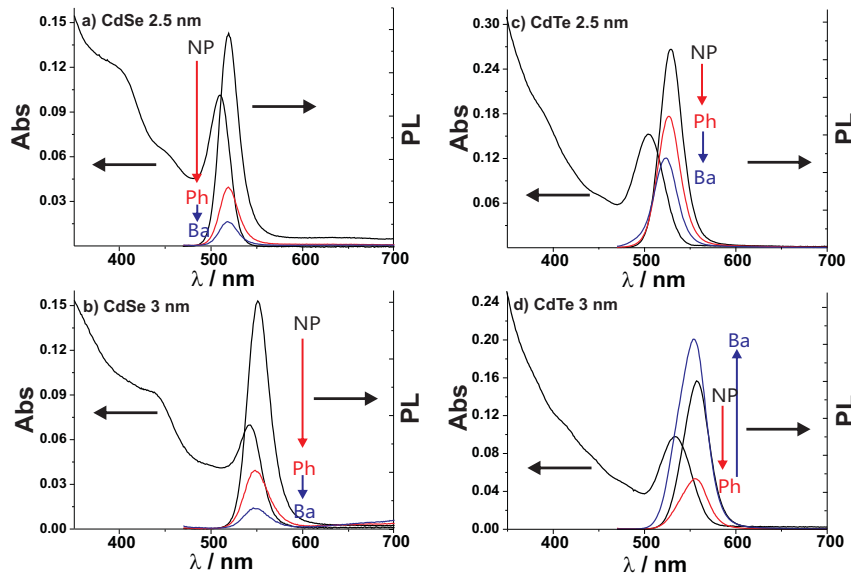


Abbildung 4.4: Darstellung der Fluoreszenzspektren von CdSe- (a),b)) und CdTe-NP (c),d)) vor und nach der Anlagerung des Phen (Ph)-Liganden, sowie der stöchiometrischen Zugabe an Ba^{2+} -Ionen mit einem Durchmesser von a) 2.5 nm CdSe-NP, b) 3 nm CdSe-NP, c) 2.5 nm CdTe-NP und d) 3 nm CdTe NP. Für a), b) und c) bewirkt die Zugabe von Ba^{2+} (II)-Ionen eine weitere Abnahme der PL, während diese bei d) nach Zugabe dieser erhöht wird.

Die Änderungen der Fluoreszenzintensität von CdSe- und CdTe-Nanopartikeln nach der Anbindung des Phen-Liganden, sowie die zusätzliche Beladung mit Barium-Ionen, werden im Folgenden anhand verschiedener Abbildungen und Tabellen dargestellt.

Zunächst gibt Abbildung 4.4 eine allgemeine Übersicht über die Änderung der Fluoreszenzintensität von 2.5 nm und 3 nm große CdSe- und CdTe-Nanopartikel nach dem Anbinden des Phen-Liganden, sowie die anschließende Zugabe an stöchiometrischer Menge an Ba^{2+} -Ionen, wieder. Zusätzlich wird die Auswirkung unterschiedlicher Konzentrationen an Phen-Liganden für CdSe- und CdTe-Nanopartikel auf die Fluoreszenzintensität jeweils in Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 dargestellt. Zudem sind zusätzlich die zugehörigen Absorptionsspektren bei verschiedenen Oberflächenmodifikationen dargestellt. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.5 und aus Abbildung 4.6 sind zusätzlich in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Aus Abbildung 4.4 ist ersichtlich, dass das Anbinden des Phen-Liganden sowohl an 2.5 nm und 3 nm große CdSe-Nanopartikel zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität führt. Dieser Effekt wird nach Zugabe von Ba^{2+} -Ionen weiter verstärkt. Für die 2.5 nm und 3 nm großen CdTe-Nanopartikel (Abbildung 4.4 c)) wird zunächst gleichermaßen der Effekt der Verringerung der Fluoreszenzintensität nach dem An-

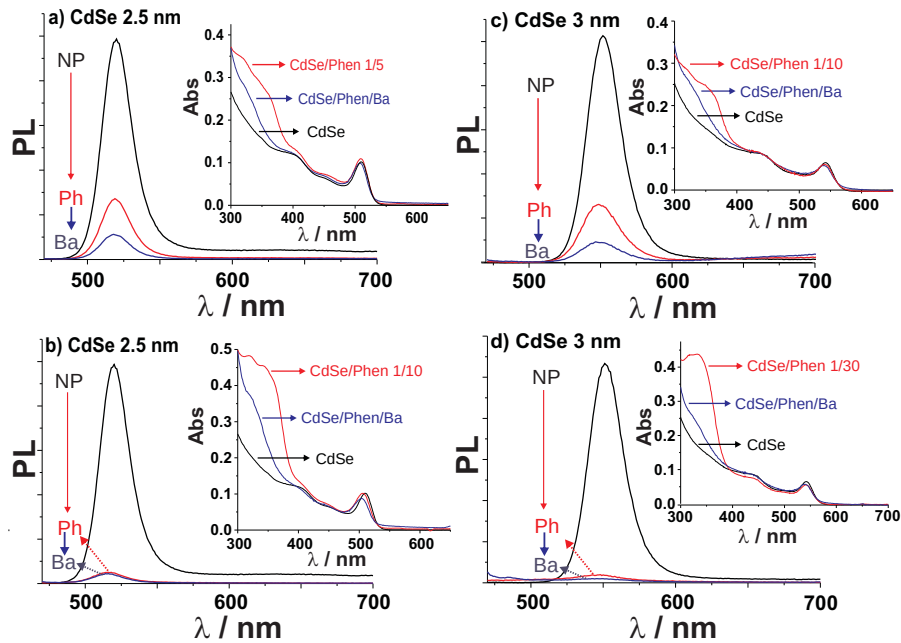


Abbildung 4.5: Darstellung der PL- und UV-Vis-Spektren von CdSe-NP von 2.5 nm (a),c)) und 3 nm (b),d)) im Durchmesser mit unterschiedlichen NP/Ph-Verhältnissen. Die Zugabe der Ba^{2+} Ionen erfolgt in stöchiometrischer Menge: NP/Ph-Verhältnis von a) 1:5; b),c) 1:10 und d) 1:30.

binden des Phen-Liganden beobachtet. Die Zugabe der Ba^{2+} -Ionen führt jedoch bei den 3 nm großen CdTe-Nanopartikeln zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität (Abbildung 4.4 d)), während diese für die kleineren CdTe-Nanopartikeln weiter erniedrigt wird.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität nach dem Anbinden des Phen-Liganden werden sowohl für 2.5 nm als auch für 3 nm große CdSe-Nanopartikel und CdTe-Nanopartikel mit Variation der Ligandenanzahl beobachtet. Eine Erhöhung des Phen-Nanopartikel-Verhältnis bewirkt eine stärkere Abnahme der Fluoreszenzintensität für die in Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 untersuchten Nanopartikelproben. Für 2.5 nm und 3 nm große CdSe-Nanopartikel sowie für 2.5 nm große CdTe-Nanopartikel wird die Fluoreszenzintensität nach der Zugabe von Ba^{2+} -Ionen weiter

NP/Ph	λ_{abs} [nm]	D [nm]	λ_{em} [nm]	PL QY NP [%]	PL QY NP/Ph [%]	PL QY NP/Ph/Ba [%]
a) 1/5	511	2.5	520	8.6	2.1	1
b) 1/10	511	2.5	520	8.6	0.6	0.5
c) 1/10	544	3.0	552	5.0	1.2	0.6
d) 1/30	544	3.0	552	5.0	0.4	0.3

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der UV/VIs und PL Daten für CdSe/Phen/ Ba^{2+} System aus Abbildung 4.5

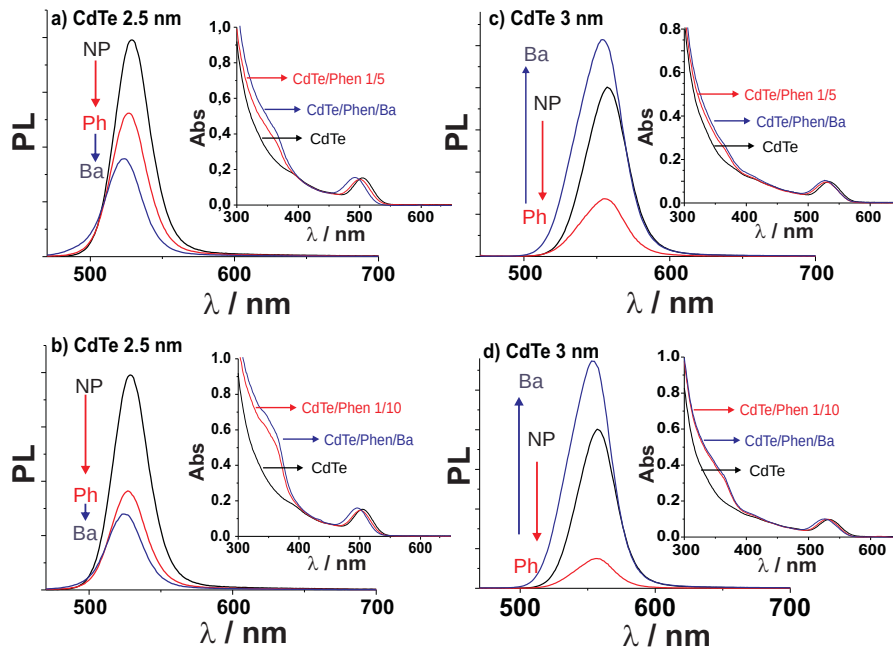


Abbildung 4.6: Darstellung der PL- und UV-Vis-Spektren von CdSe-NP von 2.5 nm (a,c)) und 3 nm (b,d)) im Durchmesser mit unterschiedlichen NP/Ph-Verhältnissen. Die Zugabe der Ba^{2+} Ionen erfolgt in Stöchiometrischer Menge: NP/Ph-Verhältnis von a) 1:5 and b),c) 1:10 und d) 1:30.

verringert. Für 3 nm große CdTe-Nanopartikel wird zunächst ebenfalls eine Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet, die bei Erhöhung der Anzahl an Phen-Liganden pro Nanopartikel verstärkt wird. Es wird allerdings auch eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität nach der Zugabe der Ba^{2+} erzielt. Dieser Effekt scheint nicht von der Anzahl der Liganden pro Nanopartikel abhängig zu sein. Anhand der Absorptionsspektren aus Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 wird zusätzlich gezeigt, dass Überlagerungen der Nanopartikel-Spektren und der Liganden auftreten. Desto mehr Liganden angebunden sind, desto höher tritt der Absorptionspeak für den Phen-Liganden hervor. Nach der Zugabe von Ba^{2+} -Ionen wird eine Reduzierung der Absorption des Phen-Signals, ähnlich der Messung von Phen/ Ba^{2+} (siehe Abbildung 4.3), registriert.

In Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 sind die zugehörigen Werte der UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen aus den Abbildungen 4.5 und 4.6 im Detail aufgeführt. Für CdSe im Fall a) und b) ist ersichtlich, dass die PL QY der 2.5 nm CdSe-Nanopartikel von 8.6 % auf 2.1 % bei einem NP/Phen Verhältnis von 1/5 und auf 0.6 % bei einem NP/Phen Verhältnis von 1/10 abfällt. Dieser Trend ist gleichermaßen bei den 3 nm großen CdSe-Partikeln ersichtlich. Die Zugabe der Barium-Ionen führt bei diesen Proben ebenfalls zu einer weiteren Verringerung der Fluoreszenzintensität. Für 2.5 nm große CdTe-Nanopartikel fällt die Quantenausbeute für ein Nanopartikel/Liganden-Verhältnis von 1/5 von 13.2 % auf 9.3 % ab und für ein NP/Phen-Verhältnis von 1/10 auf 6.3 % ab. Die Zugabe von Ba^{2+} -Ionen führt zu einer weite-

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

NP/Ph	λ_{abs} [nm]	D [nm]	λ_{em} [nm]	PL QY NP [%]	PL QY NP/Ph [%]	PL QY NP/Ph/Ba [%]
a) 1/5	504	2.5	529	13.2	9.3	5.8
b) 1/10	504	2.5	529	13.2	6.3	4.8
c) 1/5	533	3.0	557	19.5	7.6	27.3
d) 1/10	533	3.0	557	19.5	4.0	26.4

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der UV/VIs und PL Daten für CdTe/Phen/Ba²⁺-Systems aus Abbildung 4.6

ren Abnahme der PL QY auf 5.8 % bzw. 4.8 %. Für CdTe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3 nm wird zunächst eine Abnahme der PL QY von 19.5 % auf 7.6 % bzw. 4.0 % für ein NP/Phen-Verhältnis von 1/5 bzw. 1/10 erzielt. Die Zugabe von Ba²⁺-Ionen führt in beiden Fällen (27.3 % bzw. 26.4 %) zu einer Zunahme der Fluoreszenzintensität.

Die Reproduzierbarkeit für die Fluoreszenzintensitätsänderungen an CdTe-Nanopartikel wird in Tabelle 4.3 gezeigt. Die Probennummern 1 - 9 zeigen die Ergebnisse für CdTe-Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 3 nm, während Probennummern 10 - 28 die Ergebnisse für CdTe-Nanopartikel mit einem Durchmesser größer 3 nm wiedergeben. Die vertikalen Linien trennen jeweils die Ergebnisse für ab, die von einer gleichen CdTe-Nanopartikel-Probe stammen, aber mit unterschiedlichen Konzentrationen an Phen-Liganden versetzt wurden.

Nr Probe	D [nm]	NP/Ph Verhältnis	PL QY [%] NP	PL QY [%] NP/Ph	PL QY [%] NP/Ph/Ba
1	2.8 nm	1/5	10.5 %	3.9 %	2.93 %
2	2.8 nm	1/10	10.5 %	3.71 %	0.45 %
3	2.5 nm	1/1	13.2 %	10.9	7.7
4	2.5 nm	1/5	13.2	9.3	5.8
5	2.5 nm	1/10	13.2	6.3	4.8
6	2.5 nm	1/30	13.2	2.0	1.2
7	2.7 nm	1/30	29.2	5.4	2.7
8	2.8 nm	1/5	16.7	15.0	10.5
9	2.8 nm	1/10	16.7	13.9	8.7
10	3.3 nm	1/30	21.4	13.1	35.3
11	3.6 nm	1/50	10.7	0.9	1.2
12	3 nm	1/5	19.5	7.6	27.3
13	3 nm	1/10	19.5	4.0	26.4
14	3 nm	1/30	19.5	2.6	10.4
15	3.1 nm	1/30	29.6	22.7	26.5
16	3.1 nm	1/60	29.6	3.3	12.7
17	3.4 nm	1/10	26.6	19.9	21.9
18	3.4 nm	1/30	26.6	13.9	18.8
19	4 nm	1/10	10.1	3.9	12.6
20	4 nm	1/30	10.1	2.0	4.1
21	3.9 nm	1/10	6.7	5.8	9.5

4.1. Oberflächenmodifikation von CdSe- und CdTe-Nanopartikeln

22	3.9 nm	1/30	6.7	4.9	7.7
23	3.9 nm	1/60	6.7	4.2	8.9
24	3.3 nm	1/30	18.1	12.3	17.4
25	3.3 nm	1/60	18.1	7.3	12.3
26	3.2 nm	1/30	14.4	2.0	7.6
27	3.2 nm	1/30	11.1	6.6	13.6
28	3.3 nm	1/30	26.1	16.7	25.6

Tabelle 4.3: Versuchsreihen zur größenabhängigen Fluoreszenzänderungen von CdTe-NP unter Einwirkung des Phen-Liganden

Zusammenfassend kann für CdTe-Nanopartikel mit mehr als 3 nm im Durchmesser eine Erhöhung der Fluoreszenz nach der Zugabe von Ba^{2+} -Ionen beobachtet werden. Der größenabhängige Effekt wird für 3 nm große CdTe-Partikel an mehr als zehn Proben gezeigt. Für CdTe-Nanopartikel unterhalb von 3 nm wird nach der Komplexierung mit Ba^{2+} -Ionen eine weitere Abnahme der Fluoreszenzintensität registriert. Die Fluoreszenzeigenschaften von CdSe-Nanopartikel sind dagegen unabhängig von der Größe, gegenüber dem komplexierten Phen-Ligand.

4.1.2.3 Die zeitabhängige Fluoreszenzintensitätsänderung des NP/Phen/Ba-Komplexes

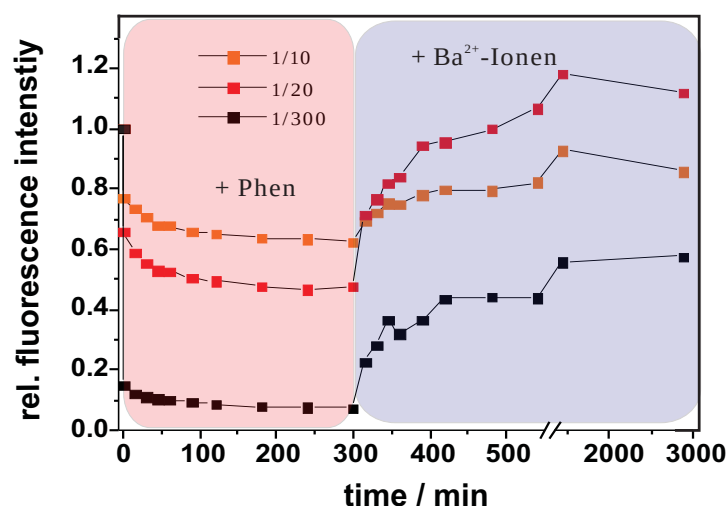


Abbildung 4.7: Zeitliche Fluoreszenzintensitäts-Messungen von 3.2 nm CdTe-NP in Abhängigkeit von verschiedenen Phen-Verhältnissen von 1/10, 1/20 und 1/300 und die anschließende Zugabe an Ba^{2+} -Ionen. Die erste Messung wurde nach 1 min. durchgeführt.

Die Fluoreszenzintensitätsänderungen für CdTe-Nanopartikel nach der Anlagerung des Phen-Liganden und der anschließenden Zugabe an Ba^{2+} -Ionen werden durch Aufnahmen der Fluoreszenz nach unterschiedlichen Zeitintervallen bestimmt. Die Intensitätsänderungen der verschiedenen Proben sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Für die Messung wird eine CdTe-Nanopartikel-Lösung ($D = 3 \text{ nm}$) mit unterschiedlichen Ligandenkonzentrationen von 1/10, 1/20 und 1/300 versetzt und die Fluoreszenzintensitätsänderungen nach 1 Minute bis 5 Stunden beobachtet. Im Anschluss erfolgt die Zugabe der Ba^{2+} -Ionen und die Fluoreszenzintensitätsänderungen werden für weitere 4 Stunden verfolgt. Die Fluoreszenz-Messung des NP/Phen/Ba-Komplexes wird nach weiteren 24 und 48 Stunden erneut untersucht. Allgemein zeigt sich, dass die Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung des Phen-Liganden erniedrigt wird und diese nach der Zugabe von Ba^{2+} -Ionen erhöht wird. Nach dem Mischen der CdTe-Nanopartikel mit dem Phen-Liganden wird die Fluoreszenzintensität bereits nach einer Minute drastisch abgesenkt. Danach wird eine langsame Abnahme der Fluoreszenzintensität registriert, wobei nach fünf Stunden keine wesentliche Änderung der Fluoreszenzintensität mehr beobachtet wird. Nach der Zugabe der Ba^{2+} -Ionen kann eine langsame, aber stetige Erhöhung der Fluoreszenzintensität in allen drei Proben beobachtet werden.

Die Ursachen für die zeitlichen Verläufe der Fluoreszenzänderung nach dem Ligandenaustausch und der Bariumkomplexierung liegen möglicherweise in einem komplizierten Anlagerungsmechanismus des Liganden, sowie der Beladung des Liganden mit Ba^{2+} -Ionen. Zusammenfassend kann somit experimentell die Zeit für die Anlagerung des Phen-Liganden anhand der Fluoreszenzintensität bestimmt werden.

4.1.2.4 CV-Untersuchungen der CdTe-Nanopartikel

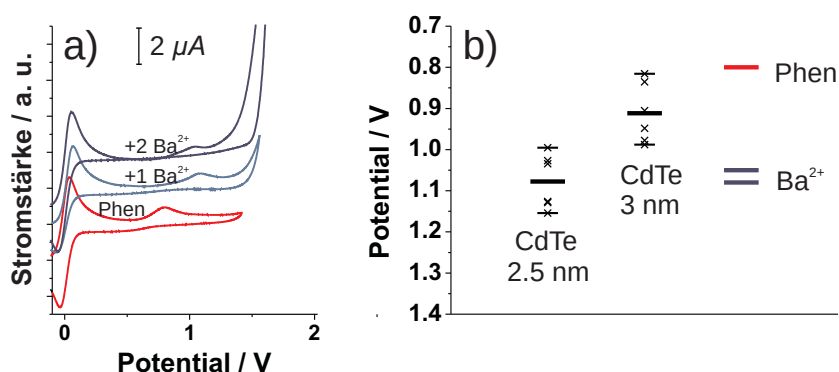


Abbildung 4.8: a) Typische CV-Messungen für den Phen-Ligand sowie mit einem Ba^{2+} -Ionen bzw. mit zwei Ba^{2+} -Ionen im Durchschnitt. b) Vergleich der VB-Niveaus für 2.5 nm und 3 nm große CdTe-NP und den gemessenen HOMO-Niveaus des Phen-Liganden, vor und nach der Komplexbildung Ba^{2+} -Ionen.

In Abbildung 4.8 a) sind die Cyclovoltamogramme für den anodischen Verlaufs des Phen-Liganden, sowohl vor als auch nach der Beladung mit einem bzw. zwei Ba^{2+} -Ion im Durchschnitt, dagesetellt. Abbildung 4.8 b) vergleicht die aus den CV-Messungen erhaltenen HOMO-Niveuas des Phen-Liganden, sowohl vor als auch nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen, mit den Valenzbandkanten von 2.5 nm bzw. 3 nm großen CdTe-Nanopartikel, die mittels CV bestimmt wurden.

Durch die Beladung des Kronenethers mit Barium-Ionen wird das anodische Signal des Liganden von $0.8 V_{Fc}$ zu $1.06 (\pm 0.01) V_{Fc}$ verschoben. Im Vergleich dazu liegen die anodischen Signale von CdSe-Nanopartikeln im Bereich von $1.2 - 1.4 V_{Fc}$ (siehe Abbildung 4.1). Für 3 nm große CdTe-Nanopartikel werden Potentiale zwischen $0.8 - 1.0 V_{Fc}$ und für 2.5 nm große CdTe-Nanopartikel werden Potentiale zwischen $1.0 - 1.15 V_{Fc}$ gemessen. Trotz der experiminetell begründeteten Fehler bei der Mesung, ist ersichtlich, dass die Beladung des Kronenethers mit Ba^{2+} -Ionen zu einer Verschiebung des Oxidationspotentials in einen Bereich unterhalb des Valenzbands für CdTe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3 nm führt. Für CdTe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2.5 nm liegt das Valenzband unterhalb des HOMO-Niveuas des mit Ba^{2+} -Ionen komplexierten und unkomplexierten Phen-Liganden, dies gilt gleichfalls für die Valenzbandkanten der CdSe-Nanopartikel. Damit findet unabhängig von der Größe der CdSe-Nanopartikel eine Übertragung eines photoangeregten Lochs zu dem Phen-Liganden statt, was zu einer Erniedrigung der Fluoreszenzintensität führt (siehe Abbildung 4.4 a),b)). Für CdTe-Nanopartikel mit einem Durchmesser von > 3 nm bewirkt die Verschiebung des HOMO-Niveuas des Phen-Liganden nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen eine Unterbindung der Übertragung eines photoangeregten Lochs. Das Resultat ist eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität solcher Partikel (siehe Abbildung 4.4 d)). Umgekehrt kann somit das Fluoreszenzsignal genutzt werden, um eine Verschiebung der Oxidationsniveuas an der Oberfläche gebundenen Liganden zu registrieren, wie im Fall des Phen-Liganden gezeigt wurde.

4.1.2.5 Strukturelle Analyse des Phen/NP-Systems mittels ^1H -NMR

In Abbildung 4.9 sind die ^1H -NMR-Spektren für verschieden modifizierte Phen-Liganden dargestellt. Spektrum 1 zeigt die charakteristischen Proton-Signale für Phen-Liganden in deuterierten Chloroform (CDCl_3). Die Signale sind entsprechend der zugehörigen Protonengruppen der Molekülstruktur in Abbildung 4.9 zugeordnet. Position a, b und c sind den Protonen des aromatischen Systems zuzuordnen, während d insgesamt die Protonensignale der beiden Kroneneether wiedergibt. Aufgrund der Elektronegativität des Stickstoffs, ist Position a dem Proton-Signal mit der stärksten Tieffeldverschiebung zuzuordnen. Position b liegt zwischen dem Signal von a und c.

Die Komplexierung des Phen-Liganden mit Ba^{2+} -Ionen (Spektrum 2) führt zu einer Hochfeldverschiebung der Signalepositionen von a und b, was auf eine Reduzierung des Elektronen-Donoreffekts des tertiär koordinierten Stickstoffatoms der Amingruppen zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu werden die Protonensignale von c zum Tieffeld hin verschoben.

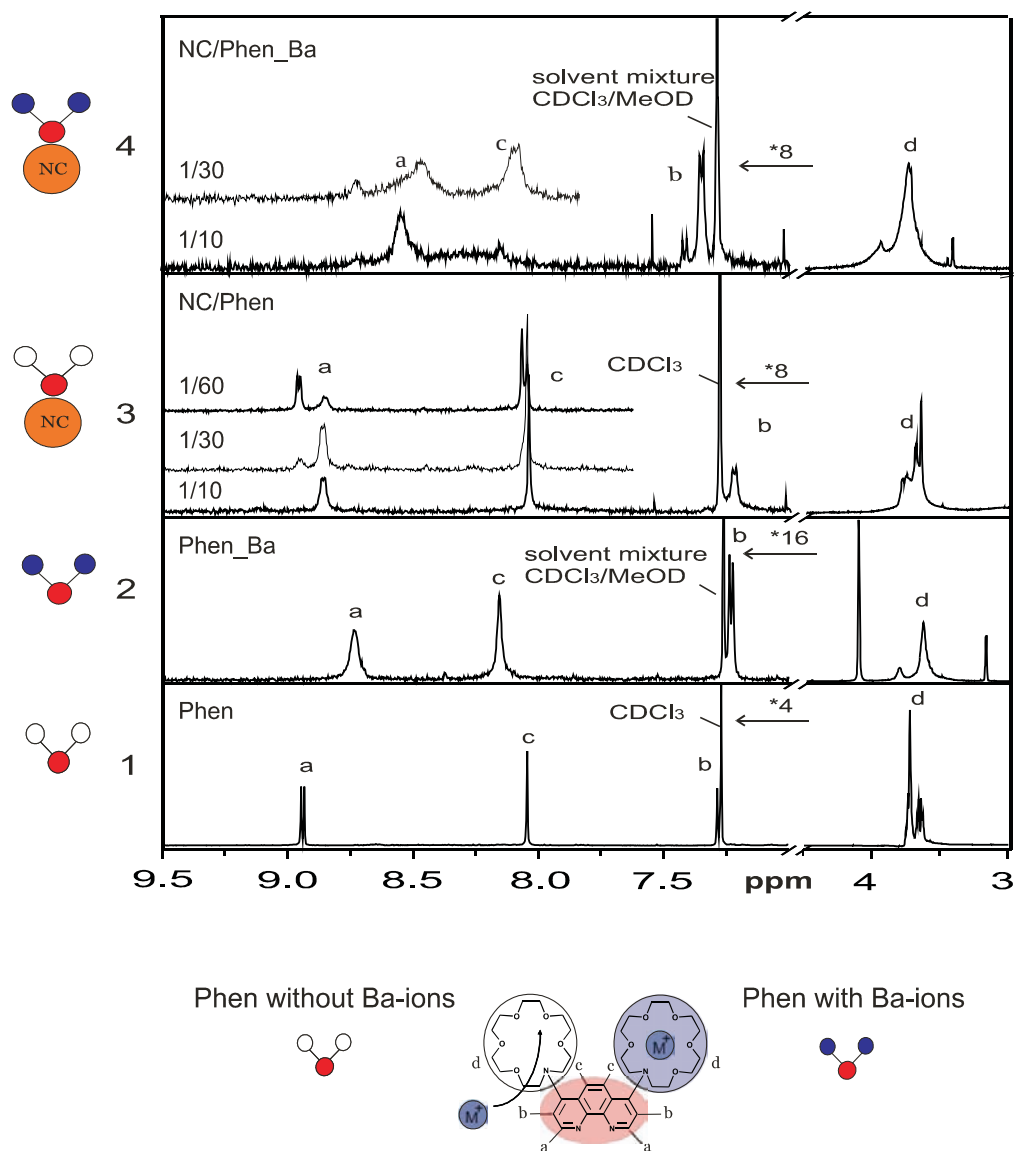


Abbildung 4.9: ^1H -NMR-Spektren von 1) Phen und 2) Phen mit Ba^{2+} -Ionen. 3) ^1H -NMR-Spektren von CdSe Nanopartikeln in Gegenwart des Phen-Liganden im Verhältnis von NP/Phen von 1/10, 1/30 und 1/60 und 4) CdSe-Nanopartikel mit Phen-Liganden von 1/10 und 1/30 nach der Zugabe von Ba^{2+} -Ionen.

Für die Untersuchung der quantitativen und qualitativen Anlagerung werden verschiedene NP/Phen-Verhältnisse von 1/10, 1/30 und 1/60 vermessen (Spektrum3). Beim Vergleich von Spektrum 1 und 3 erkennt man, dass das Anbinden des Phen-Liganden an die Nanopartikel-Oberfläche zu einer deutlichen Verbreiterung sowie zu einer Hochfeldverschiebung der Signale von a und b führt, was auf ein Anbinden über die Stickstoffatome des Phenanthrolins an die Nanopartikel-Oberfläche zurückzuführen ist. Die Signale c und d bleiben dagegen unverändert. Bei Zugabe von mehr als 30 Phen-Liganden pro Nanopartikel werden sowohl die Signale des freien Liganden, als auch die des gebundenen Phen-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum detektiert. In Spektrum 4 sind jeweils die ^1H -NMR-Spektren der NP/Ph/Ba-Komplexes dargestellt. Das Verhältnis von 1/60 des NP/Phen/Ba $^{2+}$ -Komplexes ist nicht gezeigt, da diese Zugabe an Ba $^{2+}$ -Ionen zu einer Trübung der Lösung führte, die vermutlich durch die hohe Ionenstärke verursacht wurde. Beim NP/Phen/Ba $^{2+}$ -Ionen-System (Spektrum 4) können die Protonensignale a und d qualitativ als einen kombinierten Effekt aus der Komplexbildung des Phen-Liganden mit den Ba $^{2+}$ -Ionen sowie der Anlagerung des Phen-Liganden an die Nanopartikel-Oberfläche interpretiert werden kann. Die Aufspaltung von b in zwei Dubletts bei 7.39 und 7.33 ppm, sowie die Verbreiterung der Signale von c und d, deutet auf zwei entstandene Produkte bei der Komplexbildung hin [Sch06a]. Zum Einen entsteht der reguläre Kronenether-Komplex und zum Anderen ein Sandwich-Komplex, in dem sich zwei benachbarte Phen-Liganden ein Ba $^{2+}$ -Ion teilen. Der Überschuss von Phen/Ba $^{2+}$ zu dem NP führt zu zusätzlichen Signalen des freien Phen/Ba $^{2+}$ -Komplexes.

Mithilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie kann eindeutig durch die Verschiebung der Protonensignale im ^1H -NMR das Anbinden des Phen-Liganden an die NP-Oberfläche aufgezeigt werden. Durch Integration der Signale kann zudem berechnet werden, dass, je nach Größe der Nanopartikel, bis zu 30 Liganden auf einen Nanopartikel platziert werden können. Ligandenverhältnisse von weniger als 30 Phen-Liganden pro Nanopartikel wird daher für die Ligandenaustauschreaktionen von TOPO-beschichteten Nanopartikel verwendet.

4.2 Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

Unterschiedliche CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Teilchen wurden in dieser Arbeit nach Abschnitt 3.2 synthetisiert und mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie TEM untersucht. Die Schalenmaterialien bestehen aus den anorganischen Materialien ZnSe, CdS und/oder ZnS.

Im ersten Abschnitt (4.2.1) werden die selbst synthetisierten CdSe-Kern/Schale-Partikel nach der bekannten SILAR-Methode von Mews et al. diskutiert, dessen Schalenmaterialien aus CdS und/oder ZnS bestehen. Die CdTe-Kerne werden dagegen mit CdS/ZnS oder ZnSe/ZnS beschichtet. Die Ergebnisse dieser Synthesen werden im Abschnitt 4.2.2 diskutiert.

Der Einfluss von DDT- und Phen-Liganden auf die Fluoreszenzintensität der Kern/Schale-Partikel wird anschließend in Abhängigkeit der Schalendicke und Schalenmaterials untersucht, um durch das Beschichtungsmaterial hervorgerufene Abschirmeffekte auf CdSe- und CdTe-Kerne zu ermitteln (Abschnitt 4.2.3).

4.2.1 CdSe-Kern/Schale-Synthesen

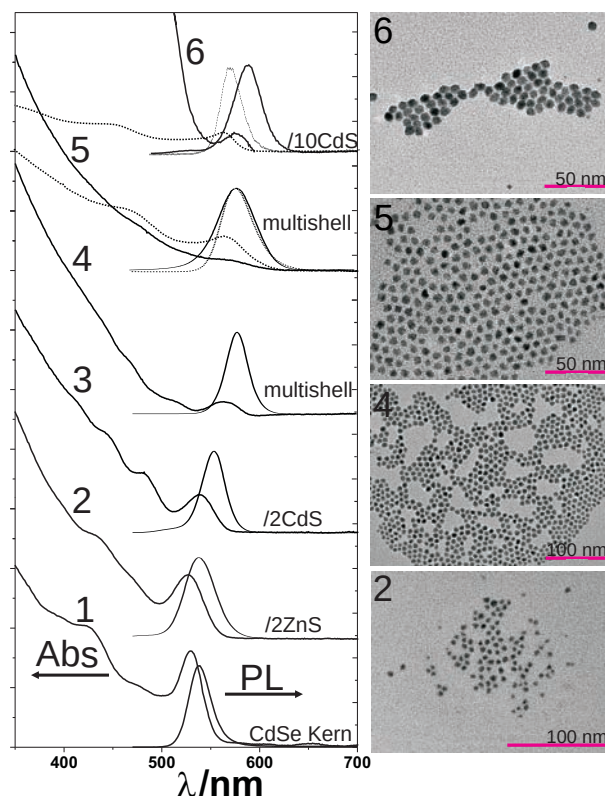


Abbildung 4.10: Darstellung der UV/Vis- und PL-Spektren verschiedener CdSe-Kern/Schale-Teilchen mit: 1) CdSe Kern, 2) CdSe/2ZnS 3) CdSe/2CdS 4), 5) CdSe/2CdS/3.5Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/2ZnS (multishells) 6) CdSe/10CdS. Die UV/Vis- bzw. PL-Spektren der CdSe-Kerne für die Kern/Schale-Partikel von 2 - 4 sind in 1 gezeigt. Für Kern/Schale-Partikel 5) und 6) sind die Spektren der Kerne zusätzlich eingezeichnet (gestrichelte Linie). TEM-Bilder für CdSe/2ZnS (2), CdSe/2CdS/3.5Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/2ZnS (4,5) und CdSe/10CdS (6) zeigen die Partikel der entsprechenden Synthesen.

4.2. Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

Nr.	Probe	λ_{abs} [nm]	D [nm]	λ_{em} [nm]	PL QY [%]	FWHM
1)	Kern	529	2.7	538	7.8	23.6
2)	/2 ZnS	526	4.0	538	50.9	33.4
3)	Kern	529	2.7	538	7.8	23.6
3)	/2 CdS	538	4	552	30.1	25.2
4)	Kern	530	2.7	542	12.0	22.5
4)	/multishell	566	8	577	66.1	23.9
5)	Kern	565	3.4	576	8.4	35.9
5)	/multishell	569	8.5	580	30.1	43.6
6)	Kern	563	3.3	571	2.42	19.4
6)	/10 CdS	573	8.5	590	10	27.8

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der UV/Vis- und PL-Daten aus Abbildung 4.10

Abbildung 4.10 zeigt die Absorption- und Fluoreszenzspektren sowie TEM-Bilder für CdSe-Kern/Schale-Partikel, die nach der SILAR-Methode mit CdS und/oder ZnS beschichtet wurden. Dabei sollen an der Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge, sowie der Veränderung der PL QY, die unterschiedlichen Abschirmungseffekte in Abhängigkeit der Schalenmaterialien diskutiert werden. Zur Untersuchung des Schalenwachstums werden die Durchmesser durch TEM-Aufnahmen bestimmt.

In Abbildung 4.10 1) ist das Absorption- bzw. Fluoreszenzspektrum für CdSe-Kern-Nanopartikel gezeigt.

In Abbildung 4.10 2) bzw. 3) werden die UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektren für CdSe-Kern-Nanopartikel nach der Beschichtung von 2 Monolagen mit CdS bzw. ZnS gezeigt. In Abbildung 4.10 4) und 5) sind die UV/VIS- bzw. Fluoreszenzspektren der bereits in der Theorie diskutierten Kern/Multischalen-Partikel aus CdSe/2CdS/3.5Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/2ZnS, gezeigt, die ausgehend von unterschiedlichen Kerngrößen synthetisiert wurden. Abbildung 4.10 6) zeigt die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von CdSe-Kern/Schale-Partikel, die mit 10 Monolagen CdS beschichtet sind. In 4.10 5) und 6) sind zusätzlich die Absorption bzw. Fluoreszenzspektren der verwendeten CdSe-Kern-Nanopartikel dargestellt (gestrichelte Linie). Zusätzlich sind entsprechende TEM-Aufnahmen der Kern/Schale-Partikel gezeigt, die mit 2 Monolagen ZnS (Abbildung 4.10 2), mit CdS und ZnS (Multischalen aus Abbildung 4.10 4) und 5)), sowie mit 10 Monolagen an CdS beschichtet sind (Abbildung 4.10 6). Die Absorption-, Fluoreszenz- und TEM-Untersuchungen sind zusätzlich in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Die in Abbildung 4.10 1) gezeigte Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren der CdSe-Kern-Nanopartikel, weist ein Absorptionmaximum bei 529 nm ($D = 2.7$ nm) und eine Fluoreszenzwellenlänge bei 538 nm auf. Das Absorption- bzw. Fluoreszenzmaximum (Abbildung 4.10 2) für CdSe/2ZnS-Kern/Schale-Partikel wird annähernd bei der selben Wellenlänge zur Absorptions bzw. Fluoreszenzwellenlänge der CdSe-Kerne detektiert, was für eine Lokalisierung der Ladungsträger für CdSe-Kerne nach der Beschichtung mit ZnS spricht. Zudem wird in diesem Fall eine Erhöhung der Quantenausbeute von 7.8 % zu 50 % nach der Beschichtung mit 2 ML ZnS erzielt. Wie in der Theorie beschrieben, wird bei einer Beschichtung von CdSe mit ZnS eine

Lokalisierung der Ladungsträger im Kern durch die Potentialdifferenz der Valenzband- bzw. Leitungsbandkanten von ZnS zu CdSe erzielt. Die Folge ist, dass die Absorption- bzw. Fluoreszenzspektren in ihrer Position unbeeinflusst bleiben und zudem die Rekombinationswahrscheinlichkeit des Exzitons erhöht wird, wodurch eine hohe Quantenausbeute erzielt wird. Der Durchmesser dieser Partikel wird anhand der TEM-Aufnahme (2) auf ca. 4 nm bestimmt werden, der dem theoretischen Durchmesser von 4.1 nm sehr ähnlich ist.

Bei der Beschichtung mit 2 Monolagen CdS wird eine Rotverschiebung der Absorption- bzw. Fluoreszenzwellenlänge zu 538 nm bzw. 552 nm (Abbildung 4.10 3)) beobachtet. Neben der Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge wird nach der Beschichtung der CdSe-Kerne mit CdS eine Erhöhung der PL QY von 12.5 % auf 30.1 % beobachtet. Im Fall von CdS wird die Verschiebung der Emissionswellenlänge mit der geringeren Potentialdifferenz der Leitungsbandkanten für CdS zu CdSe erklärt. Die damit verbundene Delokalisierung des Elektrons führt zu einer Reduktion der Überlappung der Wellenfunktion des Exzitons, wodurch die Rotverschiebung aufgrund der geringeren Quantisierung detektiert wird.

In Abbildung 4.10 4) und 5) sind die Absorption- bzw. Fluoreszenzspektren der sogenannten Multischalen (multishells), die aus CdSe/2CdS/3.5Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/2ZnS bestehen, dargestellt. Das Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaximum der in Abbildung 4.10 4) gezeigten UV/Vis- bzw. Fluoreszenzspektren liegt bei 566 nm bzw. 577 nm. Für die Synthese dieser Kern/Schale-Partikel wurden CdSe-Kerne mit einem Durchmesser von 2.7 nm verwendet (Abbildung 4.10 1). In Abbildung 4.10 5 wird das Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum von Multischalen-Partikel gezeigt, die ausgehend von CdSe-Kerne mit einem Durchmesser von 3.4 nm synthetisiert wurden ($\lambda_{fl} = 576$ nm). Aus den Fluoreszenzspektren wird eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums von 576 nm (gestrichelte Linie) zu 580 nm (durchgezogene Linie) beobachtet. Die PL QY beträgt für die Multischalen-Partikel, die in Abbildung 4.10 4) dargestellt sind, 67 % und für die Multischalen-Partikel, die in Abbildung 4.10 5 dargestellt sind, 30 %. Aus den TEM-Aufnahmen können Partikelgrößen von 7.5 nm (4) und 8 nm (5) bestimmt werden, die ebenfalls sehr gut mit den theoretischen Durchmessern für die Multischalen-Partikel übereinstimmen.

Die hohe Quantenausbeute von 67 % der Kern/Schale-Partikel (4) kann durch die Kombination der Materialeigenschaften von CdS und ZnS erklärt werden. Das System verbindet zum Einen die Eigenschaften der Materialien von CdS und ZnS in Bezug auf die Gitterkonstanten und Potentiale, und zum Anderen wird eine Pufferschicht von Cd und Zn gebildet, sodass ein abgerundeter Übergang der Potentiale zwischen den beiden Materialien stattfindet. Damit verbunden ist der Ausgleich der Gitterverspannungen von ZnS zu CdSe. Die Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums auf 580 nm entsteht durch die geringe Potentialdifferenz der Leitungsbandkante von CdS zu CdSe.

Die Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren von CdSe/10CdS-Nanopartikeln (Abbildung 4.10 6)), die in der Literatur auch als Giant-shells bezeichnet werden, sind in Abbildung 4.10 6) dargestellt. Das Absorption- und Fluoreszenzspektrum der CdSe-Kern-Nanopartikel ist als gestrichelte Linie dargestellt. Aus dem Absorptionsmaximum von 563 nm lässt sich für die CdSe-Kerne ein Durchmesser von 3.3 nm bestimmen. Nach der Beschichtung der CdSe-Kerne mit 10 Lagen an CdS wird

eine Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge von 571 nm nach 590 nm beobachtet. Die Quantenausbeute der CdSe-Kern-Nanopartikel beträgt 2.5 % und die der CdSe/10CdS-Partikel 10 %. Aus dem TEM-Bild (6) kann ein Durchmesser zwischen 8 und 9 nm bestimmt werden.

Die in Abbildung 4.10 dargestellten Absorption- und Fluoreszenzspektren zeigen repräsentativ einen Teil der in dieser Arbeit durchgeführten Kern/Schale-Partikel auf. Ebenfalls wurden die Absorption- und Fluoreszenzspektren an CdSe-Kern/Schale-Partikel von CdSe/2CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S, CdSe/2CdS/2ZnS, CdSe/2ZnSe/2ZnS sowie CdSe/4ZnS untersucht. Anhand der Absorption- und Fluoreszenzspektren konnten folgenden Beobachtungen festgestellt werden:

Bei der Beschichtung mit 4 ZnS-Lagen bleiben die Positionen des Absorptions- und Emissionsmaximums zum Kern nahezu unbeeinflusst. Für CdSe/2CdS/2ZnS- sowie CdSe/2CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S-Partikel wird zunächst eine Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge für das Wachstum der CdS-Schalen registriert. Das Aufbringen der ZnS-Lagen auf die CdS-Lagen führt zu einer Blauverschiebung der Absorption bzw. Fluoreszenzspektren, die den Ausgangspositionen der Absorption- bzw. Fluoreszenzwellenlänge des Kerns entsprechen, was durch die Ausbildung einer Typ I-Struktur zu erklären ist. Die Potentialdifferenz der Leitungsbandkante von ZnS zu CdS führt zu einer Lokalisierung des Elektrons im CdSe-Kern-Nanopartikel, wodurch die unzureichende Potentialdifferenz der Leitungsbandkante und der damit fehlenden Einschränkung für das Elektron von CdS ausgeglichen wird. Für die Alloy-Schalen aus Cd_{0.5}Zn_{0.5} wird keine weitere Veränderung der Absorption bzw. Fluoreszenzwellenlänge in Bezug auf die zweite Monolage CdS beobachtet. Eine stetige Zunahme der Quantenausbeute von 10 % auf 28 % (CdSe/2CdS/2ZnS) bzw. von 5.7 % auf 32.6 % (2CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S) wird mit der Synthese dieser CdSe-Kern/Schale-Partikel erzielt, was mit einer Erhöhung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektron-Loch-Paares im Kern erklärt werden kann.

Das System von CdSe/2ZnSe/2ZnS kann ebenfalls mit der SILAR-Methode synthetisiert werden. Dabei wird eine starke Rotverschiebung von 572 nm nach 605 nm der Fluoreszenzwellenlänge nach der Beschichtung mit ZnSe beobachtet. Dieses Verhalten wird aufgrund der energetischen Lage des Valenzband für ZnSe in Bezug auf CdSe erwartet, da diese eine geringere Potentialdifferenz zu CdSe aufweist. Dadurch kommt es zu einer Ausdehnung der Wellenfunktion in das Schalenmaterial, wodurch eine Reduktion der Überlappung der Wellenfunktion der Ladungsträger entsteht, was mit einer Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge verbunden ist. Eine Zunahme der Quantenausbeute von 6.8 % auf 54 % wird mit diesem System durch die Ausbildung einer Typ I-Struktur nach der Beschichtung mit ZnS erzielt. Die Ergebnisse dieser Synthesen sind in einer von mir betreuten Diplomarbeit detailliert gezeigt [Hub11].

Insgesamt kann mit den dargestellten Absorption- bzw. Fluoreszenzspektren verschiedener CdSe-Kern/Schale-Partikeln gezeigt werden, dass mit der SILAR-Methode CdSe-Kerne mit unterschiedlichen Materialien und Schalendicken synthetisiert werden können. Durch die Wahl der Materialien werden die Lokalisierungsmöglichkeiten der Ladungsträger beeinflusst, die Einfluss auf die optischen Eigenschaften, wie die Verschiebung der Absorption- und Fluoreszenzwellenlänge sowie auf die PL QY haben. Mit höheren Abschirmungen der Ladungsträger, die durch die Potential-

stufen bestimmt werden, werden höhere Quantenausbeuten erzielt, was im Fall bei der Passivierung mit ZnS-Schalen beobachtet wird. Die Absorptions bzw. Fluoreszenzwellenlänge bleibt bei einer Beschichtung mit ZnS weitestgehend unbeeinflusst, während geringere Potentialdifferenzen, wie im Fall von CdS, zu einer Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge führt. Insgesamt zeigen die TEM-Aufnahmen für die untersuchten Kern/Schale-Proben gleichmäßige, sphärische Partikel auf, die mit der Erhöhung der Schalen an Durchmesser zunehmen.

4.2.2 Synthese von CdTe-Kern/Schale-Teilchen

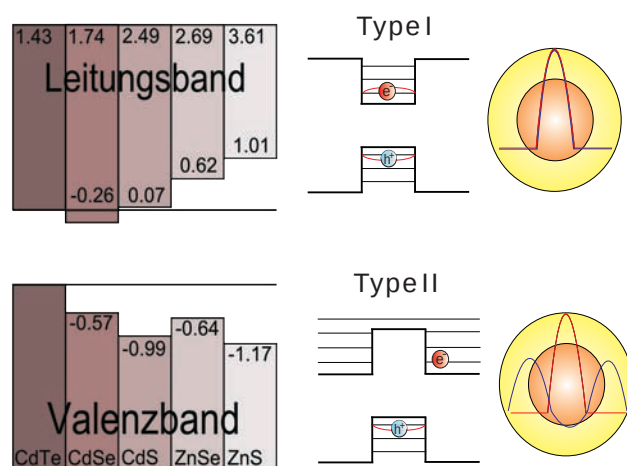


Abbildung 4.11: Darstellung der Bandstrukturen ausgewählter Materialien, die auf der kubischen Zinkblend-Struktur basieren [Red10]. Die unterschiedlichen Quantisierungseffekte für Typ-I und Typ-II-Schalen sind ebenfalls schematisch dargestellt.

Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit den optischen Untersuchungen von CdTe/xCdS/yZnS-Partikel (x, y = Anzahl der Monolagen). Dabei wird gezeigt, wie HDA-Liganden die Fluoreszenzeigenschaften verschiedener CdTe/xCdS/yZnS-Partikel beeinflusst. Darauf basierend wird die Beschichtung von CdTe-Nanopartikeln mit ZnSe und ZnS erprobt. Dazu wird zunächst die Synthese für CdTe/4ZnSe/2ZnS-Partikel optimiert (siehe 4.2.2.2), die in einer von mir betreuten Bachelorarbeit durchgeführt wurden ([Red10]). Die optischen Eigenschaftsänderungen von verschiedenen CdTe/xZnSe/yZnSeS/2ZnS-Partikel während der Synthese sind in Abschnitt 4.2.2.3 dargestellt, die ebenfalls in der von mir betreuten Bachelorarbeit untersucht wurden. Die Reproduzierbarkeit dieser Synthese wird an CdTe/4ZnSe/2ZnS-Kern/Schale-Partikeln erprobt (siehe Abschnitt 4.2.2.4). Zusätzlich werden Langzeitstabilitäten der Fluoreszenz sowie Fluoreszenzeigenschaften unterschiedlicher Kern/Schale-Partikel untersucht (siehe Abschnitt 3.2.3).

In Abbildung 4.11 sind zur Veranschaulichung die Bandstrukturen der in diesem Abschnitt verwendeten Materialien dargestellt. Die in der Darstellung angegebenen Werte für die Potentialstufen, sowie die angegebenen Werte für die Bandlücken, basieren auf der Zinkblend-Struktur, die der Kristallstruktur der verwendeten CdTe-Nanopartikel entspricht. In Tabelle 4.5 sind zur Übersicht zusätzlich die Unterschiede

4.2. Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

de der Gitterkonstanten (Gitterverspannungen) für verschiedene Materialien-Paare zusammengefasst.

Materialien	Gitterverspannung	Materialien	Gitterverspannung
CdTe/CdS	11.4 %	ZnS/ZnSe	4.9 %
CdTe/ZnSe	14.6 %	CdS/ZnS	7.6 %
CdTe/ZnS	19.8 %	-	-

Tabelle 4.5: Gitterverspannungen von verschiedenen Materialien aus Abbildung 4.11.

4.2.2.1 Verlauf der CdTe/xCdS/yZnS-Synthesen

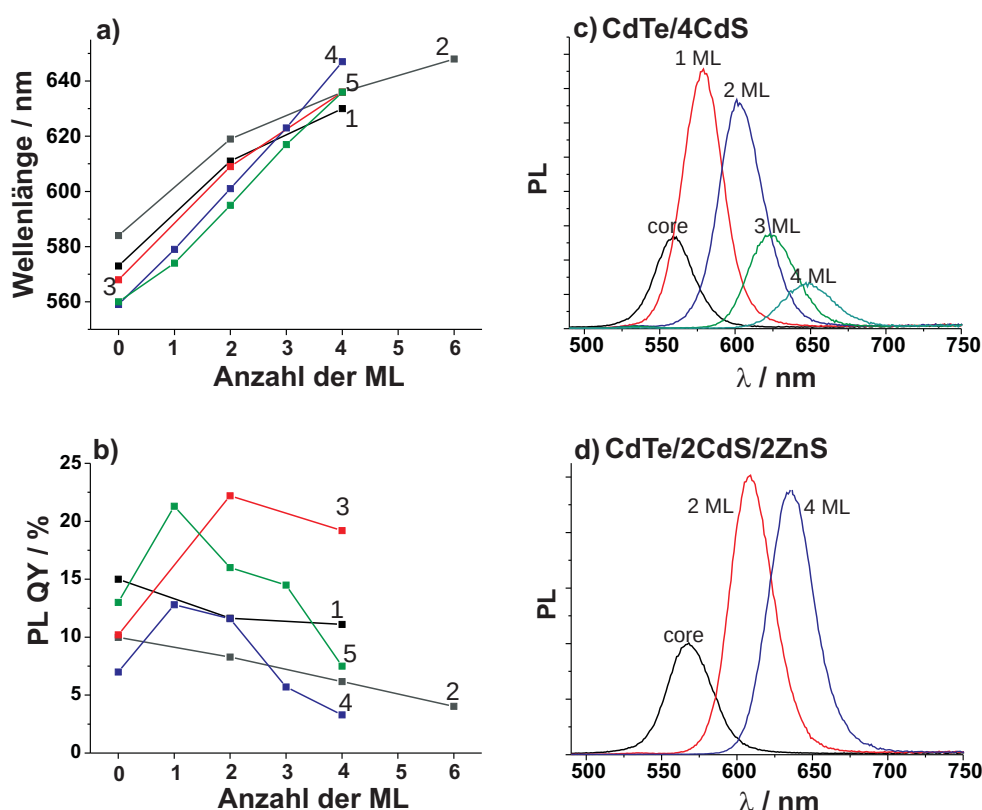


Abbildung 4.12: Darstellung der Fluoreszenzeigenschaften von CdTe/xCdS/yZnS Partikel ohne 1),2) und mit HDA 3)4)5) mit: CdTe/4CdS (4), CdTe/6CdS (2), CdTe/4ZnS (5) und CdTe/2CdS/2ZnS (1,3). a) zeigt die Wellenlängenverschiebung, b) die Entwicklung der PL QY der Kern/Schale-Partikel. In c) und d) sind die PL-Spektren der CdTe/4CdS- und CdTe/2CdS/2ZnS-Partikel gezeigt.

In diesem Abschnitt wird die Auswirkung von HDA-Liganden auf die Fluoreszenzeigenschaften von CdTe/xCdS/yZnS-Partikel untersucht. Zum Vergleich werden Synthesen ohne und mit HDA bei 210 °C durchgeführt. Es werden die Fluoreszenzeigenschaften von CdTe/4CdS, CdTe/4ZnS sowie CdTe/2CdS/2ZnS, die mit HDA synthetisiert wurden, mit denen von CdTe/6CdS und CdTe/2CdS/2ZnS verglichen,

die ohne HDA synthetisiert wurden. Dabei wird die Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge (Abbildung 4.12 a)) und die Entwicklung der PL QY der Kern/Schale-Partikel miteinander verglichen (Abbildung 4.12 b)). In Abbildung 4.12 c) und d) sind die Fluoreszenzspektren für CdTe/4CdS- (c) und CdTe/2CdS/2ZnS-Partikel (d) aufgezeigt, die mit HDA synthetisiert wurden.

Aus Abbildung 4.12 a) wird deutlich, dass eine Rot-Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge mit dem Wachstum der Schalen auftritt, die annähernd gleich für die untersuchten Kern/Schale-Partikel ist. Dagegen zeigen die Entwicklungen der PL QY für die Kern/Schale-Partikel, die mit oder ohne HDA synthetisiert wurden, deutliche Unterschiede auf. Während für die Kern/Schale-Partikel von CdTe/2CdS/2ZnS und CdTe/6CdS, die ohne HDA synthetisiert wurden, eine Abnahme der PL QY bereits nach dem Wachstum der ersten Monolage zu erkennen ist (Synthesen 1,2), steigt die PL QY für die Kern/Schale-Partikel, die mit HDA (Einwaage siehe 3.2.4 synthetisiert wurden, nach dem Aufwachsen der ersten Monolage an (Synthesen 3-5). Die PL QY nimmt anschließend mit zunehmender Schalendicke wieder ab. Ein Grund für die Abnahme der Quantenausbeute können zum Einen die Gitterverspannungen, die für CdS- zum CdTe-Material 11.4 %, für ZnS zu CdTe 19.8 % und für ZnS zu CdS 7.6 % beträgt, darstellen. Wie bereits in der Theorie diskutiert, führen Gitterverspannungen im Schalenmaterial zu einer Verschiebung des Leitungsbandes zu niedrigeren Energien. In Abbildung 4.11 wird schematisch gezeigt, dass das Leitungsband von CdS zu CdTe eine geringe Potentialdifferenz besitzt. Das Elektron ist damit über das Kern/Schale-Partikel im Leitungsband delokalisiert, was zu einer Reduktion der Überlappung der Wellenfunktionen, und damit zu der Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge, führt. Durch die Gitterverspannungen entstehen zudem zusätzliche Defektstellen, die als Fangstellen für die Ladungsträger des Nanopartikel agieren können und somit zu einer Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute der Partikel führt.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen der CdTe-Kern/Schale-Partikel, dass diese mithilfe der SILAR-Methode mit CdS und/oder ZnS beschichtet werden können. Der Einsatz von HDA bei der Synthese von CdTe-Kern/Schale-Partikeln erhöht die PL QY.

4.2.2.2 Optimierung der CdTe-Kern/Schale-Synthesen am CdTe/4ZnSe/2ZnS-System

Für die Beschichtung der CdTe-Kern-Nanopartikel mit ZnSe wird in dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt, die auf den in Abschnitt 4.13 gezeigten Methode zur Synthese von CdTe/xCdS/yZnS basiert. In Abbildung 4.13 sind die Fluoreszenzspektren sowie TEM-Bilder von CdTe/4ZnSe- und CdTe/2ZnSe/2ZnS-Partikeln dargestellt. Die Synthese wurde bei 210 °C mit einem Se/TBP Precursor durchgeführt.

Aus den Fluoreszenzspektren aus Abbildung 4.13 wird eine Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge beim Schalenwachstum beobachtet. Für die CdTe/4ZnSe-Kern/Schale-Partikel wird eine Fluoreszenzwellenlänge von 605 nm bzw. 624 nm für das Wachstum der dritten bzw. vierten Monolage an ZnSe registriert. Für die Be-

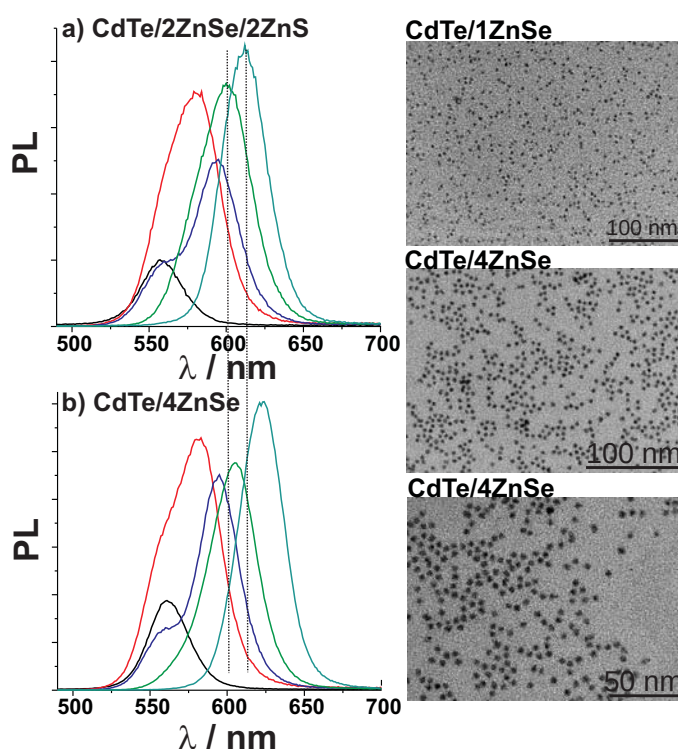


Abbildung 4.13: Darstellung der Fluoreszenzspektren von CdTe/2ZnSe/2ZnS- und CdTe/4ZnSe-Partikel, die mit HDA und Se/TBP Precursor synthetisiert wurden. TEM Bilder nach 1 Monolage von CdTe/1ZnSe- und CdTe/4ZnSe-Partikel mit unterschiedlicher Skalierung.

schichtung der CdTe/2ZnSe-Partikel mit einer bzw. zwei weiteren Monolagen an ZnS wird das Fluoreszenzmaximum bei 600 nm bzw. 612 nm detektiert. Die Beschichtung mit ZnS führt somit zu einer geringeren Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge, im Gegensatz zu der Fluoreszenzwellenlänge nach der Beschichtung mit ZnSe (siehe gestrichelte Linien). Die Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge entsteht vermutlich zum Einen durch die Gitterverspannungen der Schalenmaterialien und zum Anderen reicht die Potentialstufe für ZnSe nicht aus, um das Elektron im Kern zu lokalisieren.

Zusätzlich weisen die Fluoreszenzspektren für das Wachstum von 2 Lagen ZnSe eine Schulter auf, was für die Bildung kleiner Nanopartikel bzw. für das Wachstum ungleichmäßiger Schalen spricht. Beim Wachstum weiterer Monolagen kann in den Fluoreszenzspektren keine Fluoreszenzschulter mehr beobachtet werden, was für gleichmäßige Partikel mit zunehmender Schalendicke spricht.

Die PL QY, die direkt mit den Fluoreszenzintensitäten der gezeigten Spektren korreliert, nimmt für beide Kern/Schale-Partikel-Systeme mit zunehmender Schalendicke zu. Eine Erhöhung der PL QY von 5 % zu 15 % (a) und von 13 % nach 49 % (b) kann für das Wachstum der Kern/Schale-Partikel nach der ersten Monolage ZnSe bestimmt werden. Eine weitere Erhöhung der PL QY wird bei der Beschichtung der Kern/Schale-Partikel mit ZnS beobachtet.

Aus den TEM-Aufnahmen sind sphärische Partikel nach dem Wachstum der ersten bzw. nach vier Monolagen ZnSe zu erkennen. Die Partikel mit einer Monolage zeigen einen Durchmesser von ca. 3.5 - 4 nm, während die nach 4 Monolagen einen Durchmesser von 5.5 nm aufweisen. Diese Durchmesser stimmen mit den theoretisch berechneten Durchmessern sehr gut überein, die für diese Kern/Schale-Partikel auf 3.6 nm und 5.3 nm betragen.

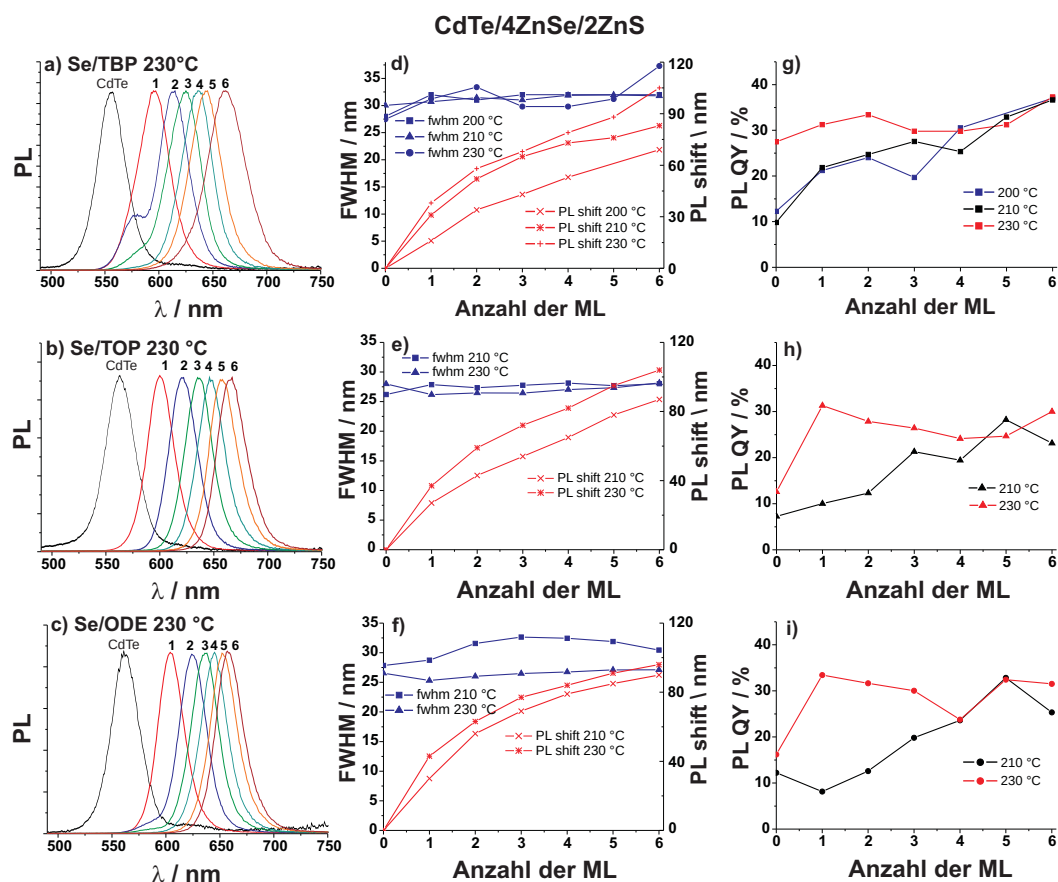


Abbildung 4.14: Untersuchung der optischen Eigenschaften von CdTe/4ZnSe/2ZnS-Partikel, die mit Se/TBP-Precursor (a), Se/TOP (b) und Se/ODE-Precursor (c) bei verschiedenen Temperaturen von Se/TBP 200 °C, 210 °C, 230 °C sowie Se/TOP und Se/ODE bei 210 °C, 230 °C synthetisiert wurden.

In Abbildung 4.14 sind die optischen Messungen der Optimierungsreihe von CdTe/4ZnSe/2ZnS-Partikeln dargestellt. Für die Optimierung werden die Fluoreszenzänderungen von CdTe/4ZnSe/2ZnS-Partikeln untersucht, die mit einem Se/TBP-, einem Se/TOP- und einem Se/ODE-Precursor bei verschiedenen Temperaturen synthetisiert wurden. Allgemein können verschiedene Parameter, wie Konzentration der Chemikalien, die Synthese-Temperatur oder das Lösemittel der zu injizierenden Precursor-Lösungen variiert werden. Zunächst wurden die Konzentrationen der Chemikalien zu der Standardsynthese von CdTe-Nanopartikel nach Kapitel 3.1.2 eingesetzt. Zudem wurde 451 mg HDA eingewogen. In Abbildung 4.14 sind die Fluoreszenzspektren für die CdTe/4ZnSe/2ZnS-Partikel, die mit unterschiedlichen Precursorlösungen bei einer Temperatur von 230 °C synthetisiert wurden, dargestellt. Desweiteren ist die Entwicklung des FWHM, die Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge sowie die Entwicklung der PL QY für die CdTe/4ZnSe/2ZnS-Partikel, die mit unterschiedlichen Precursorlösungen bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden, dargestellt.

Anhand der in Abbildung 4.14 a), b) und c) gezeigten Fluoreszenzspektren der Kern/Schale-Partikel, die mit verschiedenen Precursor-Lösungen synthetisiert wurden, kann eine Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge mit zunehmender Schallendicke beobachtet werden. Für die mit dem Se/TBP durchgeführte Synthese ist eine zweite Schulter für das Wachstum der ersten bzw. zweiten Lage an ZnSe zu beobachten, was für das Wachstum kleiner Nanopartikel bzw. für ein ungleichmäßiges Wachstum der Schalen spricht. Für die Partikel, die mit dem Se/TOP- und Se/ODE-Precursor hergestellt wurden, werden Fluoreszenzspektren mit einer schmalen Fluoreszenzbande vermessen.

Für die weitere Analyse des Schalenwachstums sind in 4.14 d), e), f) die Entwicklung des FWHM und die Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge nach dem Aufwachsen der einzelnen Monolagen dargestellt, die jeweils für die Se-Precursor-Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden. Die Fluoreszenzspektren weisen bei der Verwendung des Se/TBP-Precursors bei 200 °C, 210 °C und 230 °C für das Wachstum der Schalen ein FWHM um die 30 nm auf. Eine Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge zum längerwelligen Bereich von bis zu 105 nm wird nach dem Wachsen der sechsten Monolage bei einer Synthese-Temperatur von 230 °C erzielt. Die Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge hängt für die CdTe-Kern/Schale-Partikel, die mit dem Se/TBP-Precursor synthetisiert wurden, stark von der Reaktions-Temperatur ab. Bei 200 °C wird eine Rotverschiebung im Vergleich zu der Fluoreszenzwellenlänge des Kerns von 64 nm erzielt. Die erhöhte Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge mit Erhöhung der Synthese-Temperatur kann mit der zunehmenden Bildung von Mischkristallen aus ZnSe und CdTe erklärt werden.

Die Kern/Schale-Partikel, die mit dem Se/TOP-Precursor synthetisiert wurden, weisen für beide untersuchten Reaktionstemperaturen ein konstantes FWHM unterhalb von 30 nm auf, was auf eine schmale Größenverteilung der Partikeldurchmesser hindeutet. Die Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge hängt auch bei diesem Precursor stark von der Synthese-Temperatur ab und kann bei einer Reaktions-Temperatur von 230 °C mit mehr als 100 nm bezüglich zu der Fluoreszenzwellenlänge des Kerns verschoben werden.

Die Untersuchung des FWHM der Kern/Schale-Partikel, die mit dem Se/ODE-Precursor synthetisiert wurden, zeigen einen Anstieg des FWHM auf über 30 nm für die Partikel, die mit einer Reaktions-Temperatur von 210 °C synthetisiert wurden, auf, während das FWHM bei den Partikeln, die bei einer Synthesetemperatur von 230 °C synthetisiert wurden, konstant unterhalb von 30 nm bleibt. Die Wellenlängenverschiebung bei der Verwendung des Se/ODE-Precursors wird dagegen nur gering von der Temperatur beeinflusst. Eine Rotverschiebung bezüglich der Fluoreszenzwellenlänge des Kerns von ca. 90 nm kann für beide Synthesetemperaturen beobachtet werden.

Die Entwicklung der PL QY der Kern/Schale-Partikel sind in 4.14 g), h) und i) dargestellt. Beim Vergleich der Kern/Schale-Partikel, die bei einer Temperatur von 210 °C synthetisiert wurden, steigt sowohl für die Kern/Schale-Partikel, die mit dem Se/TOP als auch mit dem Se/ODE Precursor synthetisiert wurden, die PL QY langsam bis zur fünften Monolage an, und fällt mit der Beschichtung mit der zweiten Monolage ZnS langsam wieder ab. Dagegen steigt bei den Kern/Schale-Partikeln, die bei einer Synthesetemperatur von 230 °C synthetisiert wurden, die Quantenausbeute

nach der ersten Monolage stark an und sinkt langsam mit der weiteren Beschichtung mit ZnSe ab. Mit der Beschichtung mit ZnS nimmt die PL QY wieder zu, was für einen bessere Passivierung der Oberfläche bei der Beschichtung mit ZnS spricht. Aufgrund der daraus erhaltenen Ergebnisse, die in der Bachelorarbeit im Detail nachzulesen sind, konnten folglich eine optimierte Synthese mit folgenden Parametern bestimmt werden: 451 mg HDA, 1 g TOPO, 15 mL ODE, 0.1 M Se/TOP-Lösung und eine Reaktionstemperatur bei 230 °C. Die Variation der Einwaage von HDA zu TOPO führte zu keiner Verbesserung der hier gezeigten Syntheseverläufe bezüglich der Fluoreszenzquantenausbeute.

4.2.2.3 CdTe/xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Kern/Multischalen-Nanopartikel

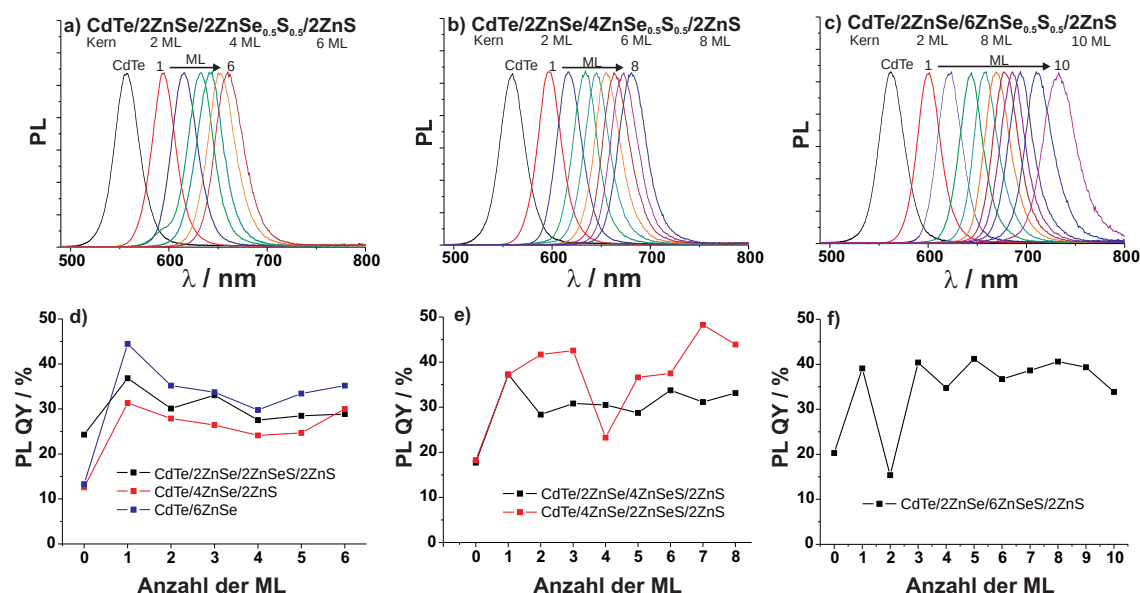


Abbildung 4.15: Fluoreszenzspektren verschiedener CdTe/xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/zZnS-Kern/Schale-Partikel a) CdTe/2ZnSe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (6 ML) b) CdTe/2ZnSe/4ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (8 ML) und c) CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (10 ML), sowie die Entwicklung der PL QY verschiedener CdTe/Kern/Schale-Teilchen.

In Abbildung 4.15 a) - c) sind Fluoreszenzspektren ausgewählter CdTe-Kern/Schale-Partikel dargestellt, die durch Wachstum von 6 Monolagen, 8 Monolagen und 10 Monolagen (CdTe/2ZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Partikel (y = 2 ML, 4 ML und 6 ML)) erzeugt wurden. Die Entwicklung der Quantenausbeute für verschiedene Synthesen von 6 Monolagen (d)), 8 Monolagen (e)) und 10 Monolagen (f)) sind zusätzlich dargestellt. Die Teilchen wurden unter den optimierten Bedingungen für die in Abschnitt 4.2.2.2 gezeigten Kern/Schale-Partikel synthetisiert.

Die Fluoreszenzspektren aus Abbildung 4.15 a) - c) zeigen, dass mit zunehmender Schalendicke eine stärkere Rotverschiebung zu beobachten ist. Weiterhin weisen die Fluoreszenzspektren eine schmale Fluoreszenzbande auf. Mit dem Wachstum von 6 Monolagen auf 10 Monolagen wird eine stärkere Rotverschiebung in den nahen IR-

4.2. Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

Bereich von 550 nm zu 750 nm beobachtet.

Bei dem Vergleich der PL QY der Kern/Schale-Partikel wird allgemein eine Zunahme der PL QY im Vergleich zu den CdTe-Kernen erhalten. Die Beschichtung mit einer ML ZnSe führt zu einer Zunahme der PL QY, die dann mit dem Wachstum der zweiten Monolage wieder abnimmt, was für fünf der sechs gezeigten PL QY-Verläufe beobachtet werden kann. Das Wachstum der Alloy-Schalen führt zu einer Zunahme der PL QY nach der ersten Lage dieser Pufferschicht. Insgesamt variiert die PL QY der Kern/Schale-Partikel mit dem Wachstum der Schalen und kann hier nur qualitativ betrachtet werden.

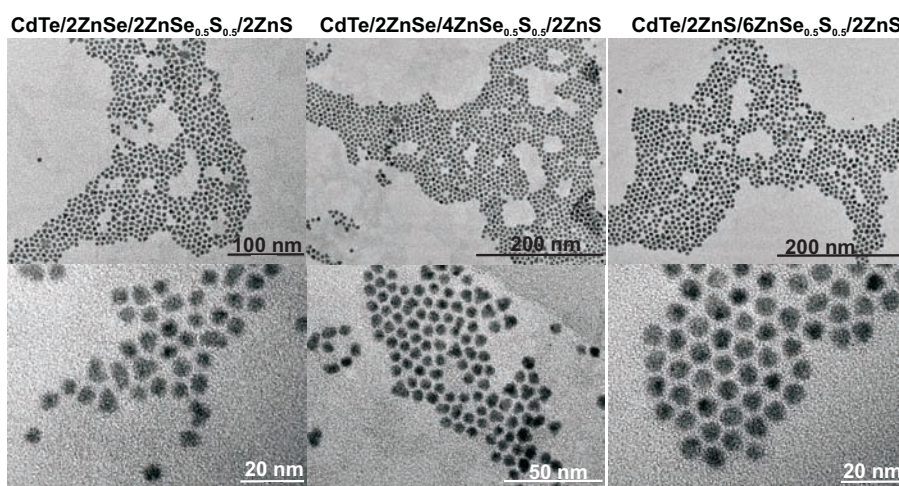


Abbildung 4.16: TEM Bilder der CdTe/xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Systeme von CdTe/2ZnSe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (6 ML), CdTe/2ZnSe/4ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (8ML) und CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (10 ML)

Die TEM-Aufnahmen aus Abbildung 4.16 zeigen repräsentativ Nanopartikel mit 6 ML, 8 ML und 10 ML, deren zugehörigen Fluoreszenzspektren in Abbildung 4.15 a), b) und c) dargestellt sind. Der Partikeldurchmesser für 6 Monolagen beträgt ca. 6 nm und der Durchmesser für 10 ML beträgt ca. 8 nm, was gut mit den theoretischen Durchmessern von 6.4 nm und 8.5 nm übereinstimmt. Die Partikel zeigen nahezu eine sphärische Form auf.

Zusammenfassend kann ein gleichmäßiges Wachstum mit der Beschichtung von ZnSe/ZnS-Schalen erzielt werden, was mit einer Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge verbunden ist. Im Gegensatz zu den Beschichtungen mit CdS und ZnS wird mit zunehmender Schalendicke eine Zunahme der Quantenausbeute erzielt. Allgemein wird eine Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge der Nanopartikel bis hin zum nahen IR-Bereich erzielt. Ursachen dafür ist die geringe Potentialdifferenz der Leitungsbandkante von ZnSe bezüglich zu CdTe und die damit verbundene Reduktion der Überlappung der Wellenfunktion.

4.2.2.4 Stabilität der CdTe-Kern/Schale-Partikel

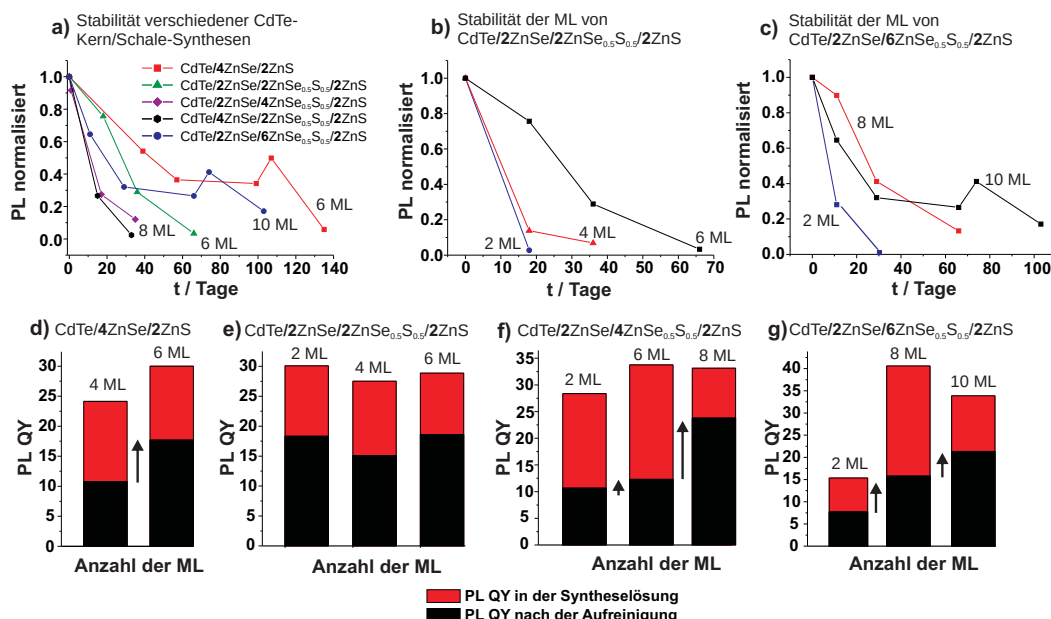


Abbildung 4.17: Langzeitstabilitätstests der Fluoreszenz verschiedener CdTe/xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Partikel (a) - c), sowie die Abnahme der PL nach der Aufreinigung verschiedener CdTe/xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Proben.

Die Stabilität der in Abschnitt 4.2.2.2 und 4.2.2.3 synthetisierten CdTe-Kern/Schale-Partikel werden zum Einen durch Fluoreszenzintensitätsmessungen über die Zeit von mehreren Tagen bzw. Monaten und zum Anderen durch den Vergleich der PL QY aus der Lösung sowie nach der Aufreinigung der Partikel bestimmt. Die Langzeitmessungen der Fluoreszenzintensitäten für CdTe-xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Partikel, die bei 230 °C synthetisiert wurden, sind in Abbildung 4.17 a) - c) dargestellt. In Abbildung 4.17 a) sind die Fluoreszenzintensitätsmessungen für Kern/Schale-Partikel mit 6 Monolagen (CdTe/4ZnSe/2ZnS und CdTe/2ZnSe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS), 8 Monolagen (CdTe/2ZnSe/4ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS und CdTe/4ZnSe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS) und 10 Monolagen (CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS) miteinander verglichen. In 4.17 b) sind die Fluoreszenzintensitätsmessungen zur Langzeitstabilität der CdTe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Partikel nach dem Wachstum von CdTe/2ZnSe (2 ML), CdTe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5} (4 ML) und CdTe/2ZnSe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (6ML) miteinander verglichen. Abbildung 4.17 c) zeigt ein weiteres Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensitäten für CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Partikel auf. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität wird mit der Zeit für 2 ML, 8 ML und 10 ML dieser Kern/Schale-Partikel untersucht.

Die Langzeitmessungen der Fluoreszenzintensitäten zeigen, dass für die CdTe/4ZnSe/2ZnS-Partikel die PL QY auf unter 10 % der ursprünglichen PL QY nach 4 Monaten abnimmt. Eine Beschichtung mit den Alloyschalen führt bei den CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Partikeln (10 ML) zu einer Reduzierung der PL QY auf

4.2. Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

etwa 10 % der Ausgangsfluoreszenzintensität nach etwa 80 Tagen. Die Fluoreszenzintensität der Kern/Schale-Partikel, die eine Alloy-Schale zwischen 2 und 4 Monolagen besitzen, nimmt dagegen innerhalb von einem Monat auf unter 10 % ab (siehe Abbildung 4.17 b) und c)).

Die Langzeitmessungen der Fluoreszenzintensität für CdTe/2ZnSe-Partikel, die mit 6 Monolagen an Alloy-Schalen beschichtet sind (c)), zeigen zunächst eine niedrigere Abnahme der Fluoreszenzintensität als die mit ZnS beschichteten Kern/Schale-Partikel (10 ML). Die Langzeitstabilität der Fluoreszenz für die Kern/Schale-Partikel mit 8 Monolagen ist allerdings um 25 Tage kürzer als die der Kern/Schale-Partikel mit 10 ML.

Ein weiteres Merkmal für die Stabilität der Kern/Schale-Partikel ist der Vergleich der PL QY, die zum Einen direkt nach der Synthese aus der Lösung bestimmt wird, und zum Anderen nach der Aufreinigung der Partikel. Dazu werden die PL QY nach dem Ausfällen der Nanopartikel verglichen d.h. nach dem entfernen der überschüssigen Liganden (Abbildung 4.17 c) - g)). Die roten Balken geben die PL QY aus der Lösung wieder, während die schwarzen Balken die PL QY nach der Aufreinigung zeigen. Zunächst wird für alle untersuchten Kern/Schale-Partikel eine Abnahme der PL QY nach der Aufreinigung beobachtet. Insgesamt wird eine geringere Abnahme der PL QY für die Kern/Schale-Partikel beobachtet, die mit ZnS beschichtet sind, was für eine gute Passivierung der Oberfläche spricht.

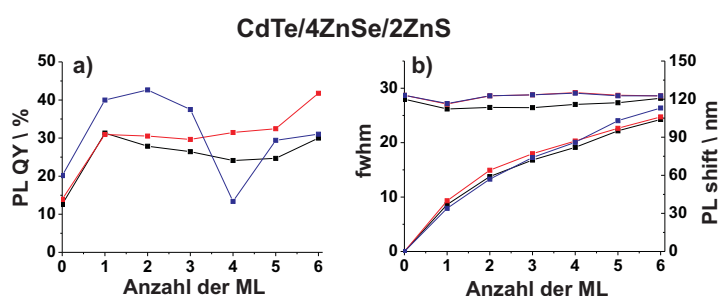


Abbildung 4.18: Reproduzierbarkeit der CdTe/4ZnSe/2ZnS an: a) Verlauf der PL QY, b) Entwicklung des FWHM und PL-shift.

Die Reproduzierbarkeit der CdTe-Kern/Schale-Partikel-Synthese wird hier anhand der Entwicklung des PLQY, des FWHM sowie anhand der Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge für drei verschiedene Synthesen von CdTe/4ZnSe/2ZnSe-Kern/Schale-Partikel untersucht (Abbildung 4.18). Die Entwicklung der PL QY der Kern/Schale-Partikel ist in Abbildung 4.18 a) miteinander verglichen, die unter denselben Synthesebedingungen durchgeführt wurden. Weiterhin wird die Entwicklung des FWHM, sowie die Verschiebung der Fluoreszenzwellenlängen in Abbildung 4.18 b) für die Kern/Schale-Partikel gezeigt.

Bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit wird qualitativ eine Übereinstimmung im Verlauf des FWHM der Kern/Schale-Partikel (< 30 nm), sowie der Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge beobachtet. Bei dem Verlauf der PL QY kann an zwei der drei Synthesen ein ähnlicher Verlauf registriert werden. Quantitativ führt die PL QY nach der Beschichtung mit ZnS zu einer Zunahme der PL QY.

Insgesamt führt bei CdTe-Kern/Schale-Partikel die Beschichtung mit ZnS zu einer effektiveren Passivierung, was zum Einen durch eine erhöhte Langzeitstabilität dieser Partikel, sowie bei der PL QY nach der Aufreinigung festgestellt werden kann.

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Synthesen sind in Bezug auf die Entwicklung des FWHM und der Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge reproduzierbar, die mit einer Fluktuation der Quantenausbeute einhergeht.

4.2.2.5 Fluoreszenzlebensdauermessungen an CdTe/xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/qZnS-Partikeln

xZnSe	LT [ns]	CdTe/		qZnS	LT [ns]
		yZnSe _{0.5} S _{0.5}	LT [ns]		
4	11.1	0		2	18.3
4	10.4	2	18.2	2	23.6
2	9.6	2	17.2	2	20.9
2	15.9	4	18.3	2	20.2
2	10.2	6	23.9	2	28.5

Tabelle 4.6: Übersicht der Fluoreszenzlebensdauern verschiedener CdTe/xZnSe/yZnSe_{0.5}S_{0.5}/qZnS-Partikeln

In Tabelle 4.6 sind die Fluoreszenzlebensdauermessungen (LT) für verschiedene Kern/Schale-Partikel zusammengefasst dargestellt. Für die Beschichtung mit ZnSe wird eine Fluoreszenzlebensdauer im Bereich von 10 - 15 ns vermessen. Mit der Beschichtung der Alloy-Schalen von bis zu vier Monoalagen werden die Lebensdauern auf ca. 18 ns erhöht. Die Beschichtung mit ZnS erhöht die Lebensdauern in Bezug auf die Alloy-Schalen um etwa 2 - 5 ns. Für die CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Kern/Schale-Partikel (10ML) wird eine Zunahme der Lebensdauer von 10 ns (2ML) zu 24 ns (8 ML) nach 28.5 ns (10 ML) registriert.

Allgemein führt die Beschichtung mit zunehmender Schalendicke von ZnSe zu keiner wesentlichen Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer, so dass eine Ausbildung von Typ II-Strukturen aufgrund der Gitterverspannungen nicht festgestellt werden kann. Die Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge spricht daher für die Ausdehnung der Wellenfunktion des Elektrons in die Schale, die aufgrund der geringen Potentialdifferenz der Leitungsbandkante von ZnSe entsteht.

4.2.3 Ligandeneffekte an CdSe- und CdTe-Kern/Schale Teilchen

Die Oberflächenmodifikation soll hier anhand der Fluoreszenzintensitätsänderungen an CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel diskutiert werden. Die Änderung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des DDT- und Phen-Liganden an unterschiedlichen CdSe- und CdTe-Kern-Schale-Partikel wird untersucht.

4.2.3.1 Effekt der DDT-Liganden auf CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel

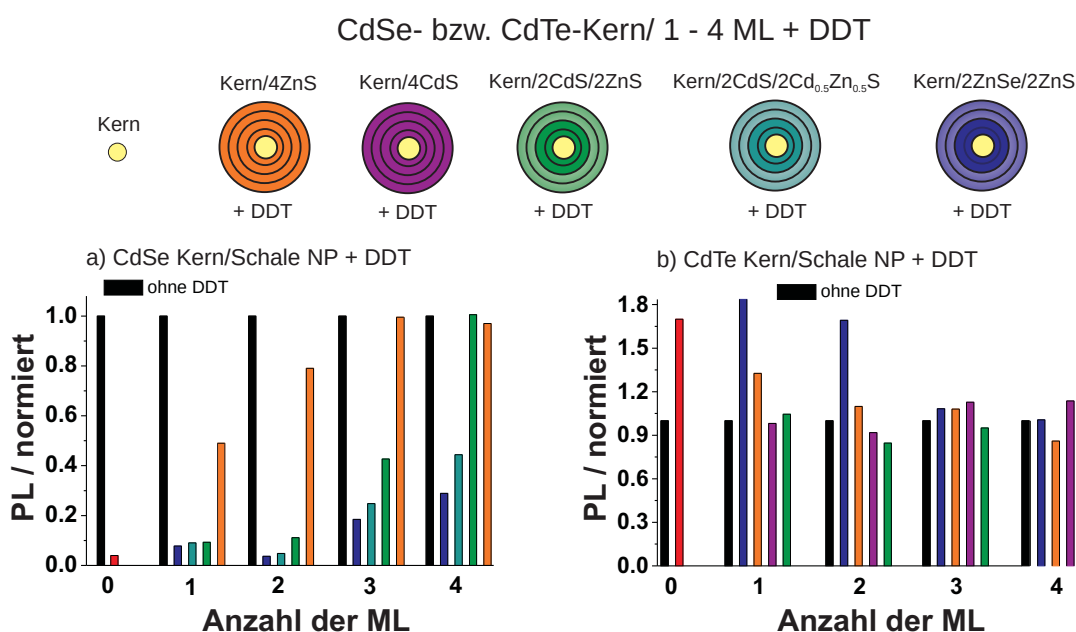


Abbildung 4.19: Darstellung der Änderung der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung von DDT-Liganden an CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel in Abhängigkeit des Schalenmaterials und Schalendicke. Es wird die Änderung der PL-Intensität unterschiedlicher Kern/Schale-Partikel mit 1 - 4 ML untersucht, die farblich als Schemata dargestellt sind und entsprechend der Farbe im Diagramm markiert sind.

In Abbildung 4.19 wird der Einfluss von DDT-Liganden auf die Fluoreszenzintensität von CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel gezeigt, die mit einer Schalenhülle von CdS, ZnSe und/oder ZnS-Hüllen passiviert sind. Dabei wird der Einfluss des Schalenmaterials in Abhängigkeit der Schalendicke von 1 Monolage bis 4 Monolagen untersucht. Die Fluoreszenzintensitäten unterschiedlicher Nanopartikel sind in Abbildung 4.19 vor der Zugabe von DDT auf 1 normalisiert. Die Änderung der Fluoreszenzintensitäten der modifizierten Nanopartikel sind bezogen auf diesen Ausgangswert angegeben. Ein Wert kleiner 1 bedeutet eine Abnahme der

Fluoreszenzintensität, während ein Wert größer 1 eine Zunahme der Fluoreszenzintensität darstellt. Durch diese Darstellungsweise kann ein direkter Vergleich für die Änderungen der Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen Materialien und der Schalendicken hergestellt werden. Die untersuchten Schalenmaterialien sind farblich im Schema oberhalb der Abbildung dargestellt, so dass eine Zuordnung der Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen Materialien aus dem Diagramm ersichtlich ist. Abbildung 4.19 a) zeigt die Fluoreszenzintensitätsänderungen der CdSe-Kern/Schale-Partikel in Abhängigkeit der Schalenmaterialien von CdSe/2CdS/2ZnS-, CdSe/2CdS/2CdZnS-, CdSe/4ZnS- und CdSe/2ZnSe/2ZnS-Partikel. Z.B. zeigen die Balken bei 0 ML (CdSe-Nanopartikel) in Abbildung 4.19 a) die Abnahme der Fluoreszenzintensität bei Anlagerung von DDT-Liganden. Durch die energetische Abstufung der Bänder wird eine Barriere für die Ladungsträger zu den Oberflächenzuständen des Liganden geschaffen. Bei effektiver Abschirmung sollte daher keine Änderung der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung der DDT-Liganden an CdSe-Kern/Schale-Partikel registriert werden.

Zunächst zeigen die untersuchten CdSe-Kern/Schale-Partikel insgesamt eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität mit Zunahme der Monolagen in Bezug zur Fluoreszenzintensität der Kerne nach der Anlagerung von DDT-Liganden. Allerdings ist die Höhe der Abnahme der Fluoreszenzintensität von den verwendeten Schalenmaterialien abhängig. Z.B. kann keine Abnahme der Fluoreszenzintensität nach drei Monolagen ZnS, sowie für CdSe, die mit 2CdS/2CdZnS beschichtet sind, festgestellt werden. Die Abschirmungseffizienz kann somit durch die geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität bezüglich der Ausgangsfluoreszenz der Nanopartikel wie folgt festgelegt werden: $\text{CdSe}/2\text{ZnSe}/2\text{ZnS} < 2\text{CdS}/2\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S} < \text{CdSe}/2\text{CdS}/2\text{ZnS} < \text{CdSe}/4\text{ZnS}$. Die geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Schalenmaterialien kann durch die unterschiedliche Lage und Höhe der Potentialstufen der Materialien in Bezug zum CdSe-Material erklärt werden (siehe Abbildung 4.11). Für CdS als Beschichtungsmaterial wird aufgrund der geringeren Potentialstufe des Valenzbandes eine geringere Potentialbarriere für das Loch erwartet als für ZnS. Z.B. zeigt die Intensitätsänderung der Alloy-Schicht für CdSe/2CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S-Kern/Schale-Partikel eine höhere Abnahme der PL QY als bei CdSe/Kern/Schale-Partikel, die mit ZnS beschichtet sind. Für Kern/Schale-Partikel, die mit 4 ML ZnS beschichtet sind, wird eine Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet, d.h. der Abschirmungseffekt für die Ladungsträger nimmt bei Beschichtung mit 4 ML dieser Partikel ab. Der Grund dafür können Defektstellen sein, die aufgrund der Gitterverspannungen von ZnS zu CdSe (12 %) auftreten. Dagegen passivieren CdSe/2CdS/2ZnS-Kern/Schale-Partikel die Ladungsträger im Kern, was für die Kombination der Materialeigenschaften von CdS und ZnS in Beziehung auf CdSe-Materialien spricht.

In Abbildung 4.19 b) wird dagegen die Fluoreszenzintensitätsänderungen für CdTe-Kern und CdTe-Kern/Schale-Partikel in Abhängigkeit des Liganden DDT gezeigt. Dabei wird die Änderung der Fluoreszenzintensität von CdTe/4CdS-, CdTe/2CdS/2ZnS-, CdTe/4ZnS- und CdTe/2ZnSe/2ZnS-Partikel untersucht. In Tabelle 4.7 sind weitere Fluoreszenzintensitätsänderungen für CdTe/Kern/Schale-Partikel nach der Oberflächenmodifikation mit DDT zusammengefasst.

4.2. Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

System CdTe/Schale	Anzahl der ML des jeweiligen Kern/Schale-Systems			
	1 ML	2ML	3 ML	4 ML
/4CdS	0.62	0.59	1.05	0.8
/2CdS/2ZnS	0.54	0.63	0.58	0.75
/2Cd _{0.5} Zn _{0.5} Se/2ZnS	2.13	2.06	2.00	0.72
/2Cd _{0.5} Zn _{0.5} Se _{0.5} S _{0.5} /2ZnS	1.13	1.28	1.16	0.74
/2Cd _{0.5} Zn _{0.5} Se _{0.5} Te _{0.5} /2ZnS	1.58	1.95	0.93	0.96
/2ZnSe/2ZnS	2.95	2.74	0.92	0.86
/2ZnSe/2ZnS	2.19	1.29	1.58	1.26

Tabelle 4.7: Ergebnisse zur Fluoreszenzänderung von weiteren Kern/Schale-Partikeln mit DDT.

Für 0 ML (CdTe-Kerne) wird eine Zunahme der Fluoreszenzintensität nach der Oberflächenmodifizierung mit DDT-Liganden detektiert. D.h. die Zunahme der Fluoreszenzintensität nach der Oberflächenmodifikation spricht für eine Wechselwirkung des photo-angeregten Lochs mit der Oberfläche. Eine Zunahme der Fluoreszenzintensität der Kern/Schale-Partikel nach der Anlagerung von DDT-Liganden wird für ZnSe als Beschichtungsmaterial beobachtet. Ebenfalls führt die Beschichtung mit bis zu 2 Monoalgen an ZnS zu einer Zunahme der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung des DDT-Liganden. Für CdS als Beschichtungsmaterial wird keine Zunahme der Fluoreszenzintensität beobachtet. Tendenziell wird nach 3 ML bzw. 4 ML keine wesentliche Veränderung der Fluoreszenzintensität der Kern/Schale-Partikel beobachtet. Eine Abschirmungseffizienz von $\text{ZnSe} < \text{ZnS} < \text{CdS}$ kann anhand der Fluoreszenzintensitätsänderungen festgelegt werden. Zusammenfassend kann für CdSe-Kern/Schale-Partikel eine erfolgreiche Abschirmung der Elektronen-Loch-Paare bei geeigneter Wahl der Schalenmaterialien erzielt werden. Durch die energetische Lage der Potentiale wird eine Barriere für den Ladungstransfer des photo-angeregten Lochs zur Oberfläche geschaffen, so dass eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität von CdSe-Kern/Schale-Partikel nach der Anlagerung von DDT-Liganden die Folge ist. Dabei wird eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität, und damit eine effektivere Abschirmung, mit Materialien erzielt, die eine höhere Potentialdifferenz zum Kern-Material besitzen. Neben der energetischen Abstufung der Potentiale wird eine Barriere für den Ladungstransfer mit zunehmender Schalendicke geschaffen. Eine geringere Abnahme der Fluoreszenz wird mit zunehmender Schalendicke registriert. Für CdTe-Kern/Schale-Partikel kann keine Zunahme der Fluoreszenzintensität für CdS als Beschichtungsmaterial beobachtet werden. D.h. die Oberflächenzustände haben in diesem Fall keinen Einfluss auf das Elektron-Loch-Paar. Im Gegensatz dazu wird eine Zunahme der Fluoreszenzintensität bei Beschichtungen mit ZnSe und ZnS beobachtet. Durch Gitterverspannungen entstehen vermutlich Defektstellen im Schalenmaterial, so dass die Oberflächenzustände von DDT-Liganden einen Einfluss auf die Ladungsträger haben.

4.2.3.2 Einfluss des Phen-Liganden auf die Fluoreszenzeigenschaften von CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel

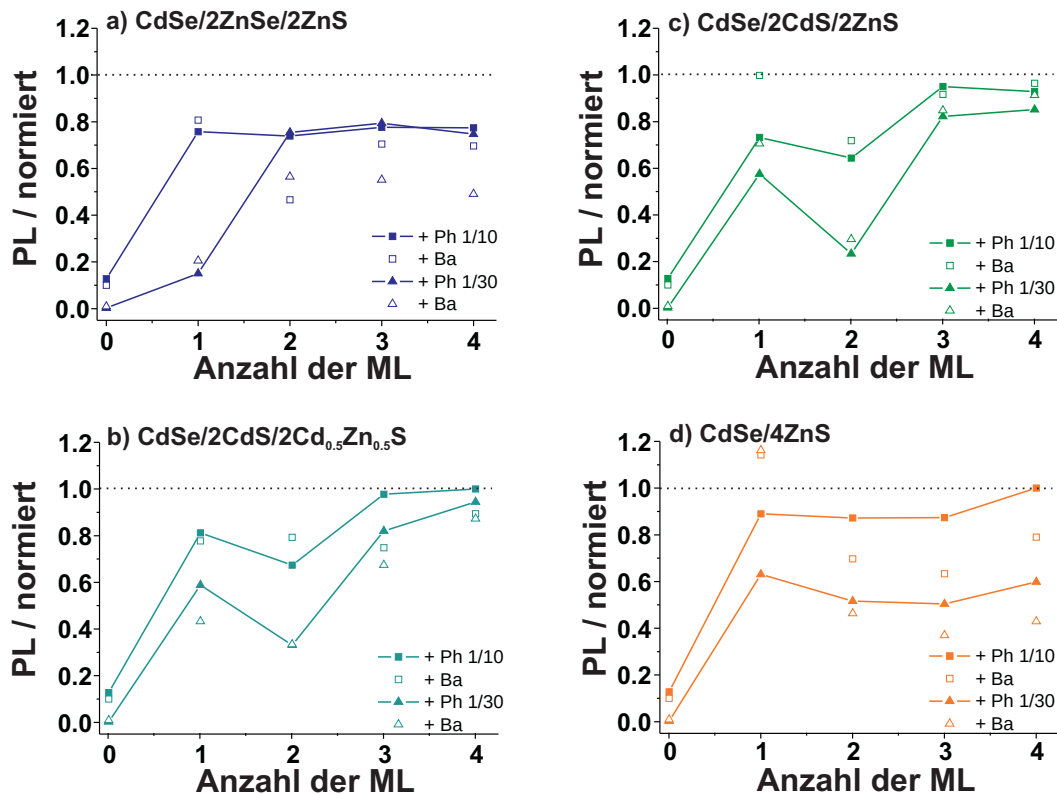


Abbildung 4.20: Änderung der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung von Phen und Ba²⁺-Ionen auf a) CdSe/2ZnSe/2ZnS, b) CdSe/2CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S, c) CdSe/2CdS/2ZnS und d) CdSe/4ZnS mit einem Verhältnis von NP/Ph 1/10 und 1/30. Die Veränderung der PL wird durch eine normierte Skala dargestellt.

In diesem Abschnitt wird die Fluoreszenzintensitätsänderung bei Anlagerung von Phen-Liganden, sowie bei anschließender Beladung mit Barium-Ionen, auf CdSe- und CdTe-Kern-Schale-Teilchen in Abhängigkeit der Schalenbreite und -material untersucht (siehe Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21). Es wird dabei die Abnahme der Fluoreszenzintensität von einem NP/Phen-Verhältnis von 1/10 bzw. 1/30 untersucht. Zum Vergleich der Fluoreszenzintensitätsänderungen der Kern/Schale-Partikel nach den Oberflächenmodifikationen ist die Nanopartikel-Fluoreszenz auf 1 normiert und jeweils als gestrichelte Linie in den Abbildungen eingezeichnet. In Abbildung 4.20 sind die Veränderungen der Fluoreszenzintensitäten für CdSe-Kern/Schale-Teilchen von CdSe/2ZnSe/2ZnS, CdSe/2CdS/2ZnS, CdSe/2CdS/2Cd_{0.5}Zn_{0.5}S und CdSe/4ZnS dargestellt. Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, führt die Anlagerung des Phen-Liganden an CdSe-Nanopartikel zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität, die mit der Beladung von Ba²⁺-Ionen in der Regel weiter verstärkt wird. Für die untersuchten Kern/Schale-Partikel kann insgesamt eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität mit dem Wachstum der Schalen be-

4.2. Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

obachtet werden, was für eine Lokalisierung der Ladungsträger im Kern hin deutet. Allgemein wird mit CdSe-Kern/Schale-Partikel, die mit ZnS beschichtet sind, eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung des Phen-Liganden beobachtet, was für eine bessere Abschirmung der Ladungsträger im Kern spricht. Die Erhöhung der Ligandenkonzentration führt in der Regel zu einer erhöhten Abnahme der Fluoreszenzintensität.

Die Beladung des Phen-Liganden mit Ba^{2+} -Ionen führt weitestgehend tendenziell zu einer weiteren Abnahme der Fluoreszenzintensitäten der untersuchten CdSe-Kern/Schale-Partikel.

Insgesamt wird eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität bei CdSe/2CdS/2ZnS-Partikel beobachtet, was auf eine effektivere Abschirmung des Elektron-Loch-Paars spricht. Der Ladungstransfer des photo-angeregten Lochs wird durch die Erhöhung der Barriere weitestgehend unterbunden, was durch eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet werden kann.

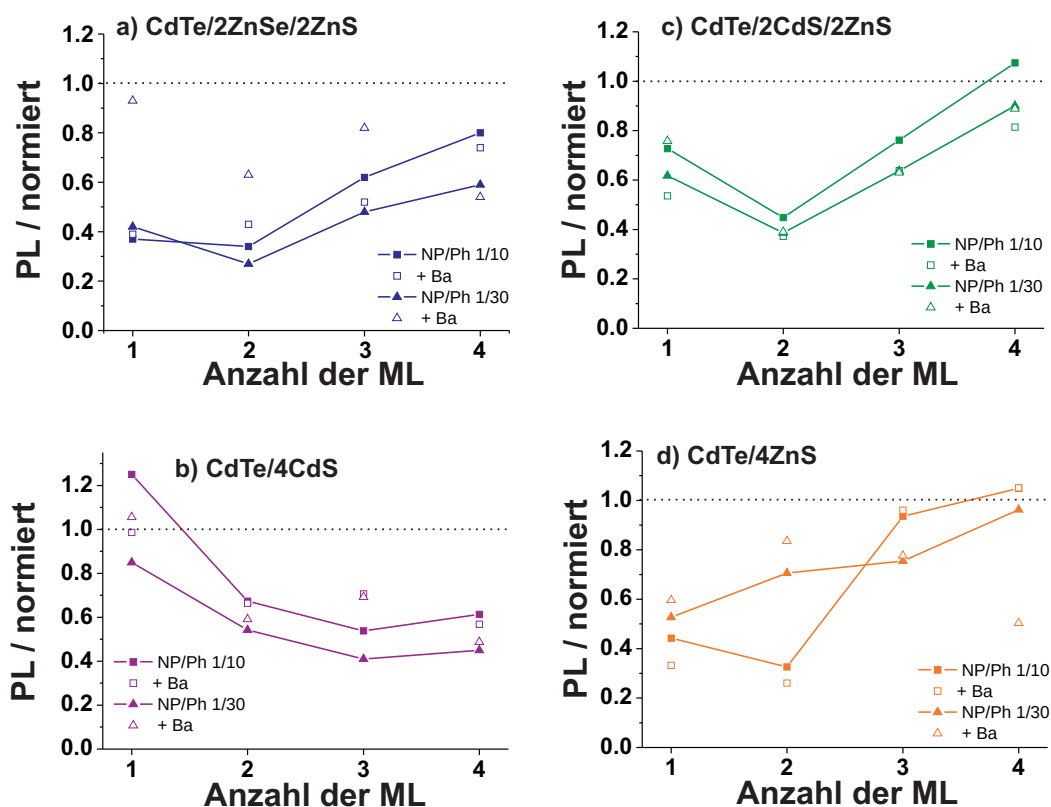


Abbildung 4.21: Änderung der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung von Phen und Ba^{2+} -Ionen auf a) CdTe/2ZnSe/2ZnS, b) CdTe/4CdS, c) CdTe/2CdS/2ZnS und d) CdTe/4ZnS mit einem Verhältnis von NP zu Phen von 1/10 und 1/30, sowie die PL-Veränderung bei der Zugabe von Ba^{2+} -Ionen. Die Veränderung der PL wird durch eine normierte Skala dargestellt.

Für CdTe-Kern-Schale-Partikel wird die Veränderung der Fluoreszenzintensität an CdTe/2ZnSe/2ZnS-, CdTe/2CdS/2ZnS-, CdTe/4CdS- und CdTe/4ZnS-Partikel untersucht. Die Kern/Schale-Partikel sind aus CdTe-Kerne mit einem Durchmesser

> 3 nm synthetisiert. Aus Kapitel 4.1.2 ist bekannt, dass für 3 nm große CdTe-Kerne zunächst die Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung mit Phen-Liganden abnimmt. Die Beladung mit Ba^{2+} -Ionen führt in diesem Fall zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität. Für CdTe/2CdS/2ZnS, CdTe/2ZnSe/2ZnS wird nach der Anlagerung der Phen-Liganden eine geringere Abnahme der Fluoreszenzintensität bei der Beschichtung mit ZnS beobachtet. Bei der Verwendung von CdS als Beschichtungsmaterial wird eine stetige Abnahme der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Schalendicke detektiert. Für CdTe/4ZnS wird eine verbesserte Abschirmung durch eine verminderte Abnahme der Fluoreszenzintensität mit zunehmender Schalendicke registriert. Allgemein wird auch hier eine stärkere Abnahme der Fluoreszenzintensität mit der Erhöhung der Ligandenanzahl beobachtet. Qualitativ wird nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen eine Zunahme der Fluoreszenzintensität für die CdTe/2ZnSe/2ZnS-Partikel registriert. Für die weiteren untersuchten Kern/Schale-Partikel wird kaum eine Änderung der Fluoreszenzintensität nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen beobachtet.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität zeigt, dass eine Wechselwirkung mit der Oberflächenstruktur bei CdTe-Kern/Schale-Partikel vorhanden ist. Insgesamt kann an den CdTe/Kern/Schale-Partikeln eine effektivere Abschirmung der Ladungsträger im Kern durch die Beschichtung mit ZnS erzielt werden. Die Beschichtung von CdS mit ZnS führt zu einer effektiveren Abschirmung der Ladungsträger im Kern, als die Beschichtung von ZnSe/ZnS. Die Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge zeigt zudem, dass es zu einer fehlende Einschränkung des Elektrons kommt. Zudem entstehen durch die Gitterverspannungen der Schalenmaterialien vermutlich Defektstellen, wodurch eine unzureichende Passivierung der Schalen entsteht, was durch eine Erniedrigung der Fluoreszenzintensität registriert wird. Wird nun bei der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen keine Zunahme der Fluoreszenzintensität beobachtet, wird eine Wechselwirkung der Oberflächenstruktur zum Kern unterbunden.

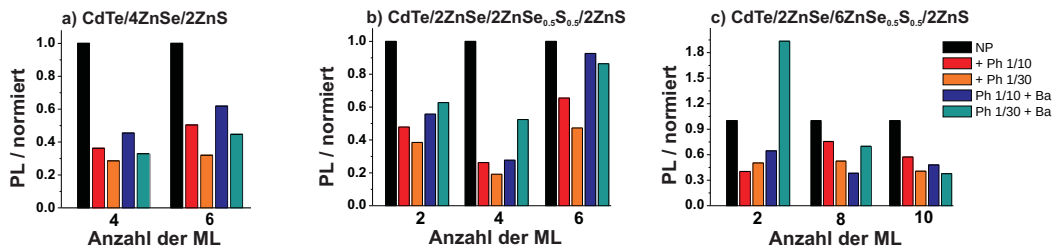


Abbildung 4.22: Änderung der PL-Intensität des Phen-Liganden vor und nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen auf a) CdTe/4ZnSe/2ZnS-, b) CdTe/2ZnSe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-, c) CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS-Partikel mit einem Verhältnis von NP/Ph von 1/10 und 1/30. Die Veränderung der PL wird durch eine normierte Skala dargestellt.

Die Änderung der Fluoreszenzintensität von CdTe/4ZnSe/2ZnS (4 ML und 6 ML), CdTe/2ZnSe/2ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (2 ML, 4 ML und 6 ML) und CdTe/2ZnSe/6ZnSe_{0.5}S_{0.5}/2ZnS (2 ML, 8 ML und 10 ML) Kern/Schale-Partikeln nach der Anlagerung von Phen-Liganden und anschließender Beladung mit Ba^{2+} -Ionen ist in Abbildung 4.22 dargestellt, um die Sensorfunktion an Mehrschaligen CdTe-

4.2. Ergebnisse der Kern/Schale-Synthesen und deren Oberflächenmodifizierung

Kern/Schale-Partikel zu untersuchen. Für die untersuchten Kern/Schale-Partikel wird zunächst eine Abnahme der Fluoreszenzintensität nach der Anlagerung der Phen-Liganden registriert. Eine Zunahme der Fluoreszenzintensität wird nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen für Kern/Schale-Partikel beobachtet, die mit 2, 4 und 6 Monolagen beschichtet sind. Mit zunehmender Schalendicke auf 8 ML und 10 ML wird allerdings eine weitere Abnahme der Fluoreszenzintensität nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen erzielt.

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass die Abschirmung der Ladungsträger im inneren der CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel von der Wahl der Materialien abhängig ist. Mit dem Wachstum der Schalen sowie der Erhöhung der Potentialbarriere zur Partikeloberfläche wird allgemein eine erhöhte Lokalisierung der Ladungsträger im Kern erzielt. Die Oberflächeneffekte haben bei zunehmender Schalendicke einen geringen Einfluss auf die Fluoreszenz, was durch eine fehlende Fluoreszenzveränderung bei der Beschichtung mit entsprechenden Liganden beobachtet wird. Die Beschichtung mit ZnS führt bei CdSe-Kern/Schale-Partikel und CdTe-Kern/Schale-Partikel zu einer verbesserten Abschirmung.

4.3 Ergebnisse der Mikrokanalherstellung

4.3.1 Von der SU-8-Struktur zum Lab-on-a-Chip

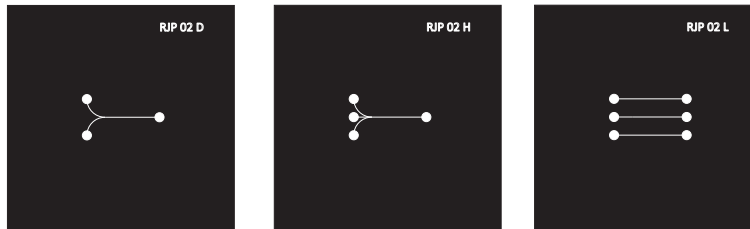


Abbildung 4.23: Design der Photomasken.

In Abbildung 4.23 sind entsprechende Photomasken gezeigt, mit denen die Abgussvorlagen der in dieser Arbeit erzeugten Kanalstrukturen hergestellt wurden (siehe Abbildung 4.24 a) - f)). Bei der Herstellung von Mikrofluidik-Systemen hat sich gezeigt, dass kleine Änderungen der Prozessparameter einen großen Einfluss auf die Struktur des SU-8-Photolacks haben. Daher ist es wichtig, die Prozessparameter für die verwendeten Geräte exakt zu bestimmen und einzuhalten. Anhaltspunkt dafür sind die vom Hersteller angegebenen Parameter, die als grober Richtwert für die Prozessierung dienen [Mic10].

Die Abmessungen der Kanalstrukturen werden zum Einen von dem Spincoatprozess und zum Anderen von der Photomaske bestimmt. Spincoatzeiten von 15 - 90 Sekunden und Spingeschwindigkeiten von $500 - 3000 \text{ Umin}^{-1}$ werden in dieser Arbeit untersucht. Allgemein lässt sich sagen, dass mit höherer Spincoatzeit bzw. -geschwindigkeit in der Regel die Kanalstrukturen niedriger werden. Der Photolack SU-8 2015 kann auf eine minimale Höhe von $15 \mu\text{m}$ bei 3000 Umin^{-1} für 60 Sekunden und eine maximal zu erreichende Höhe von ca. $45 \mu\text{m}$ eingestellt werden. Die hohen Kanalstrukturen von ca. $45 \mu\text{m}$ werden mit 500 Umin^{-1} für 90 Sekunden und 1000 Umin^{-1} für 15 Sekunden erzielt, die für die Verglasung benötigt werden.

Der Soft-Bake- bzw. der PEB-Vorgang haben dagegen mehr Einfluss auf die Mikrostruktur der SU-8 Struktur. Die optimalen Zeiten der Soft-Bake und PEB-Vorgang betragen 3 Minuten bzw. 5 Minuten bei 95°C . Zudem muss eine langsame Abkühlung der Kanalstrukturen nach diesen Heizschritten gewährleistet werden, um Störungen durch Mikro- und Makrorisse in der Strukturen zu vermeiden.

Die Kanalstrukturen werden im Belichtungsschritt durch Verwendung von UV-Licht ausgebildet. Dafür wird eine UV-Lampe so umgebaut, dass diese durch einen schwarz ausgekleideten Karton von der Umgebung abgeschirmt ist. Die Abschirmung ist Einerseits wichtig, um die Umgebung vor den UV-Strahlen zu schützen und Andererseits um die SU-8 Strukturen gleichmäßig zu belichten. Weiterhin ist es wichtig eine gleichbleibende Intensität der UV-Strahlung zu gewährleisten, was durch das Vorwärmen der UV-Lampe gewährleistet wird.

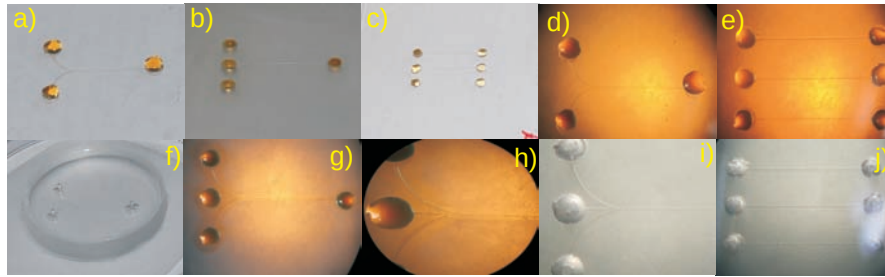


Abbildung 4.24: Vergleich verschiedener Masken und Chip-Abdrücke, die von den aus Abbildung 4.23 gezeigten Photomasken hergestellt wurden.

Allgemein führen zu kurze Belichtungszeiten zu einer unvollständigen Vernetzung des SU-8. Im Entwicklungsbad lösen sich unzureichend belichtete Bereiche auf und die gewünschte Kanalstruktur wird nicht erhalten. Zu lange Belichtungszeiten führen zu einer Bildung von Makrorissen innerhalb der Kanalstruktur. Die optimale Entwicklung der Kanalstrukturen wird bei einer Belichtungszeit von 4 Minuten erreicht.

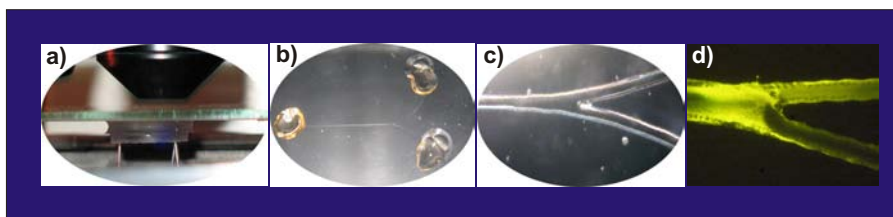


Abbildung 4.25: Aufnahme der ersten hergestellten Kanalstrukturen mit einem Jenatech inspection (a)). b) Kanalstruktur eines Chips, der durch Adhäsion an ein Deckglas gebunden ist. c) Vergrößerung des Kanalzuläufe. d) Fluoreszenz von CdSe-Kern/Schale Partikel, gelöst in Chloroform, die durch einen Kanal gepumpt werden, was zu starken Deformatierungen und zum Ablösen des Kanals führt.

Die Entwicklung der Strukturen erfolgt mithilfe des Developers. Die Kanalstrukturen mit einer Kanalhöhe von $15\ \mu\text{m}$ werden bei 35 Sekunden erfolgreich entwickelt. Bei höheren Strukturen reicht die Entwicklungszeit oft nicht aus und ein mehrfaches Eintauchen im Entwicklerbad und Aceton ist nötig, um die unentwickelten SU-8 Reste zu entfernen. Allerdings führt eine zu lange Entwicklungszeit zu einer Deformierung der Zuläufe bzw. zum Ablösen der Strukturen. Die Abgussvorlagen werden genutzt, um Replika durch den Abdruck eines PDMS-Chips zu erzeugen. Die als Positiv-Abdruck hergestellten SU-8 Strukturen bilden sich im PDMS-Abdruck als Negativ-Struktur ab (siehe 4.23 g) - j)). So werden PDMS-Abdrücke mit einer hohen Reproduzierbarkeit hergestellt. Wichtig bei dem Prozess der Herstellung der Replika ist das vollständige Entgasen des PDMS-Gemischs vor dem Aushärten, um die Entstehung von Luftblasen in der Kanalwand zu vermeiden. Diese beeinflussen den Durchfluss einer Lösung und können somit zu unerwünschten Störungen bei

Messungen führen.

Bohrungen an den Reservoirs, die mithilfe einer scharfen geraden Kanüle durchgeführt werden, dienen später als Aussparungen für die Schläuche, die entsprechend dem Aussendurchmesser der Schläuche angepasst sind. Diese präparierten PDMS-Abdrücke werden mit einem gesäuberten Deckglas verschlossen. Ein vollständiger Chip wird erhalten, durch den Lösemittel wie Ethanol, Methanol, Isopropanol gespült werden kann, ohne die Kanalinnenwand anzugreifen. Jedoch führt ein Spülen mit Chloroform zu einer Deformierung des PDMS. In Abbildung 4.25 ist der erste Versuch dargestellt, Nanopartikel, die in Chloroform gelöst sind, durch einen Adhäsion gebundenen PDMS-Chip durchzupumpen. Eine starke Deformierung sowie ein Ablösen des Kanals sind die Folge. Allerdings zeigt der Versuch, wie zum erstem Mal in einem von uns selbstentwickelten PDMS-Kanal Nanopartikel gepumpt werden können.

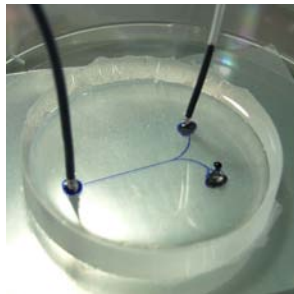


Abbildung 4.26: Bild eines Plasma gebundenen Chip, der mit Tinte gefüllt ist.

Für das Verschliessen der Kanalstrukturen mit dem Deckglas wird im weiteren Verlauf Sauerstoffplasma verwendet. Dies erzeugt, wie in Kapitel 2.2.1.3 beschrieben, Hydroxid-Gruppen an den zu verbindenden Bauteilen, welche bei Kontakt durch eine Kondensationsreaktion kovalente Bindungen ausbilden. Bei dem Versuch, den PDMS-Chip vom Glas zu lösen, führt dies zu Rissen im Glas, allerdings aber nicht zu einer Trennung des Deckglases vom PDMS-Chip. Die Bindung ist somit irreversibel. Für die Effektivität der Bindungen sollte eine möglichst hohe Konzentration an Hydroxidgruppen auf der Oberfläche erzeugt werden.

Um die maximale Konzentration an Hydroxidgruppen zu erreichen, werden daher experimentelle Studien mit verschiedenen Plasmazeiten bei maximaler Plasmaleistung und 1 mbar Luftatmosphäre durchgeführt. Über die Änderung des Kontaktwinkels wird die maximale Konzentration bei einer Plasmazeit von 30 Sekunden bestimmt. In Abbildung 4.26 ist gezeigt, wie Tinte durch ein zuvor mit Plasma gebundenen Chip gepumpt werden kann. Im Gegensatz dazu halten PDMS-Chips, die nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen angebunden werden, kaum Drücken stand. Beim Durchpumpen von Tinte löst sich oftmals der PDMS-Chip von dem Deckglas und die Lösungen verteilen sich auf dem Deckglas unterhalb des PDMS unkontrolliert aus.

Um später Lösungen mit einer speziellen Flussgeschwindigkeit durch den Kanal zu Pumpen, werden Spritzenpumpen über eine selbstgeschriebene Software, die auf Visual Basic 2008 basiert, gesteuert. Die Pumpen sind über die Serienschchnittstelle des Computers angeschlossen.

4.3.2 Verglasung der selbsterzeugten PDMS-Chips

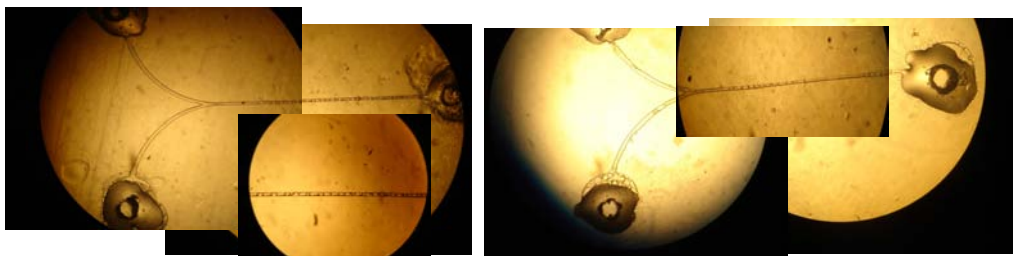


Abbildung 4.27: Repräsentative Darstellung der Verglasungsmethode nach Abate et al. [Aba08b]. Risse im Glas führen zu Bruchstellen innerhalb der Mikrofluidiksysteme, so dass ein Durchfluss von Lösungen nicht mehr möglich ist.

In diesem Kapitel werden verschiedene Verglasungsversuche nach Literatur von Roman und Abate et al. aufgezeigt und diskutiert. Zunächst wird nach der Vorschrift von Roman et al. versucht [Rom05], das PDMS in ein Bad von TEOS auszuhärten. Leider konnte ein in TEOS getauchter PDMS-Abdruck nicht mehr durch anschließende Plasmabehandlung an ein Deckglas gebunden werden. Der Versuch zuerst den PDMS-Abdruck an ein Deckglas mittels Plasmabehandlung zu binden und anschließend mit TEOS zu behandeln, führt zu starken Deformierungen, die zu Rissen im Deckglas führen. Weiterhin kann bei dieser Probenpräparation die Sauberkeit der Deckglasunterseite nicht gewährleistet werden, um daran spätere spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können. Diese Methode erzielt somit nicht die gewünschten Ergebnisse, Kanalstrukturen herzustellen, die resistent gegen Chloroform sind, und gleichzeitig zum Pumpen von Lösungsmitteln geeignet sind.

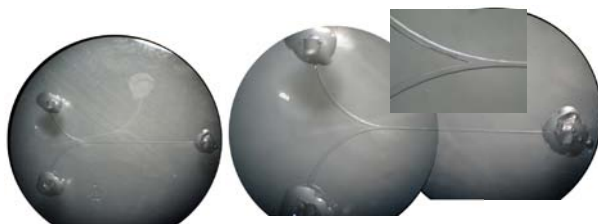


Abbildung 4.28: Repräsentative Darstellung der Verglasungsmethode nach Abate et al. [Aba08a].

Der weiterführende Ansatz von [Aba08b] führt zu den in Abbildung 4.27 repräsentativ dargestellten Verglasungsversuchen, die zu Bruchstellen der erzeugten Glassstrukturen führt, und damit das Pumpen von Lösungsmitteln verhindern.

In Abbildung 4.28 sind verglaste Kanalstrukturen nach der weiterentwickelten Methode von Abate et. al dargestellt [Aba08a].

Die Versuchsdurchführung sowie die Komponenten dieser Methode sind im Detail im Experimentalteil 3.5.5 und 2.2.1.4 beschrieben. Wichtig für die Verglasung ist, dass ein zuvor frisch gebundener Chip bei den optimalen Einstellungen des Plasmaofens zur Erzeugung maximaler Hydroxid-Gruppen mit einer nach Anleitung hergestellten Glaslösung versetzt wird. Bei einer Temperatur von 200 °C reagieren die Komponenten zu einer kompakten Glasschicht an der PDMS-Wand. Da die Glaslösung

mit Methanol verdünnt ist, kommt es bei der Temperatur zu einem Verdampfen des Lösungsmittel Methanol. Über die Verdünnung mit Methanol wird somit die Dicke der Glasschicht bestimmt.

Da es sich bei den Kanalstrukturen um selbst entwickelte Prototypen handelt, muss zunächst die optimale Verdünnung für die selbst erzeugten Kanalstrukturen ermittelt werden. Für die Durchführung des Experiments werden Abgussvorlagen von der Photomaske a) und c) aus Abbildung 4.23 verwendet. Photomaske c) wurde für die Optimierungsversuche verwendet, da diese alle vorhandenen Breiten von 50 μm , 100 μm und 200 μm der selbst erzeugten Kanalstrukturen enthält. Damit können in einem Experiment direkt die Auswirkung der Verdünnung einer Glaslösung auf die vorhandenen Kanalbreiten untersucht werden.

Die Untersuchung von drei verschiedenen Verdünnungen von 1:2, 1:5 und 1:10 Glaslösung zu Methanol haben ergeben, dass bei einer Verdünnung von 1:2 und 1:5 Verglasungen ohne Bruchstellen erzielt werden können (siehe Abbildung 4.28). Die Verdünnung 1:10 führt in allen Fällen zu einer unvollständigen Verglasung der PDMS-Wand, wodurch kein Schutz beim Pumpen mit Chloroform gegeben ist. Da die Verdünnung von 1:5 eine gleichmäßige Glasschicht ohne Bruchstellen zeigt und die Glasversuche mit hoher Reproduzierbarkeit bei unterschiedlichen Kanalstrukturen hergestellt werden konnten, werden alle weiteren Versuche mit einer Glaslösung von 1:5 durchgeführt.



Abbildung 4.29: Bilder aufgenommen mit einem Jenatech inspection von a),b) Kontakwinkel von Wasser auf einem Objektträger a) und b) Objektträger mit MPTMS behandelt. c) zeigt die Fluoreszenz von Nanopartikeln auf der MPTMS behandelten Glasoberfläche.

Die Überprüfung der Verglasung erfolgt zunächst durch mehrere Vergleichsexperimente. Durch das Spülen mit Chloroform eines nicht verglasten und einem verglasten Kanal konnte über die Benetzbarkeit und Beständigkeit des Kanals eine positiv Kontrolle für die Verglasung festgestellt werden. In einem weiteren Experiment werden Nanopartikel, die in Chloroform gelöst sind, durch den Kanal gespült. Bei einer verglasten Struktur können allerdings die Nanopartikel durch das Pumpen mit Chloroform herausgespült werden, während bei unverglasten Kanäle die Nanopartikel an der PDMS-Wand haften bleiben. Insgesamt kann zwar eine Resistenz der Kanalstrukturen gegen Lösemittel wie Chloroform nach der Verglasung beobachtet werden. Allerdings kann ein Anbinden von Nanopartikeln somit noch nicht erzielt werden.

Dazu wird ein weiterer Silanbaustein, der eine funktionellen Thiolgruppe besitzt, eingesetzt, um das Anbinden der Nanopartikel im Kanal zu realisieren. In einem Vorversuch wird zunächst erprobt, ob der Silanbausteins MPTMS auf eine Glas-

4.3. Ergebnisse der Mikrokanalherstellung

berfläche aufgetragen werden kann. Durch die Änderung von hydrophil nach hydrophob wird eine Änderung im Kontaktwinkel registriert, was für eine erfolgreiche Beschichtung des Deckglases mit MPTMS spricht (siehe 4.29 a), b)). Wird nun eine Nanopartikellösung auf die behandelte MPTMS-Glasoberfläche gebracht, so kann die Fluoreszenz der Nanopartikel nach dem Spülen mit Chloroform beobachtet werden (siehe Abbildung 4.29 c)), was auf eine Anbindung der Nanopartikel an die Thiol-Silane hindeutet. Das Potential von MPTMS an Nanopartikeloberflächen anzubinden wird in dieser Arbeit genutzt, um die Nanopartikel im Kanal anzulagern.

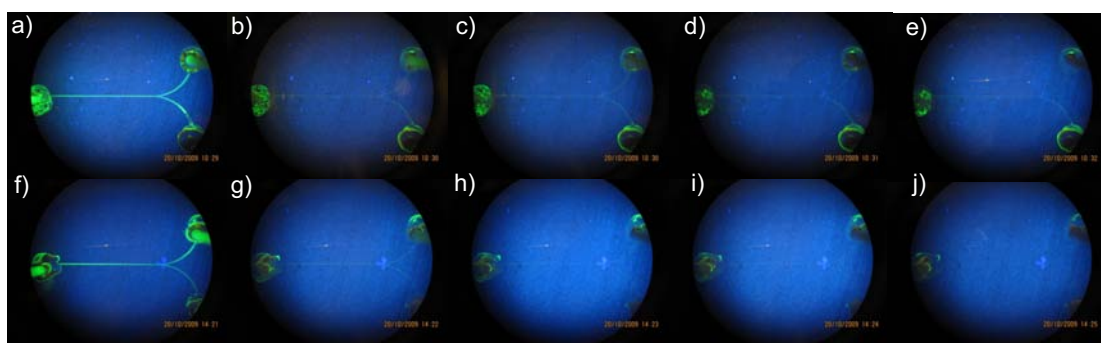


Abbildung 4.30: Versuch zur Anbindung von Nanopartikeln im Kanal: a)-e) zeigen dabei die Entwicklung der Fluoreszenz von Nanopartikeln von MPTMS eingebaut im Glas. f) - j) zeigen dagegen die Entwicklung der Fluoreszenz bei denen das MPTMS zuvor durch den Kanal gespült wurde.

Mehrere Strategien werden dabei verfolgt, dass MPTMS an die oben dargestellten verglasten Kanäle einzubringen. Die Überprüfung einer erfolgreichen Funktionalisierung wird durch das Spülen mit Chloroform von einer zuvor in den Kanal eingebrachten Nanopartikellösung verfolgt (siehe Abbildung 4.30). Die Einwirkzeit und das Spülvolumen wird in allen Experimenten gleich gehalten. Zum Einen wird dazu das MPTMS zu den Glas-Komponenten vor der Reaktion beigemischt (Abbildung 4.30 a) - e)) und zum Anderen wird MPTMS durch die verglasten PDMS-Kanäle (Abbildung 4.30 f) - j)) gepumpt. Abbildung 4.30 a) und f) zeigt dabei die Fluoreszenz der frisch eingebrachten Nanopartikel-Lösung im Kanal. Abbildungen 4.30 b)- e) und g) - j) zeigen die Entwicklung der Fluoreszenz der Nanopartikellösung nach dem Spülen mit jeweils $50\mu\text{L}$ Chloroform. (4.30 f) - j)). Es zeigt sich, dass die Fluoreszenz in Abbildung 4.30 g) - j) mit jedem Spülen weiter abnimmt. Diese Methode führt somit zu keinem erfolgreichem Anbinden der Nanopartikel im Kanal. Aus Abbildung 4.30 b) - f) ist nach dem Spülen mit Chloroform weiterhin eine Fluoreszenz der Nanopartikel im Kanal zu erkennen. Eine Immobilisierung der Nanopartikel im Kanal wird somit beobachtet.

Die erfolgreiche Entwicklung eigenentwickelter Kanalstrukturen mit funktionalisierten Glasstrukturen auf Basis der Sol/Gel Reaktion konnte erfolgreich entwickelt werden. Die Anbindung der Nanopartikel, sowie die Änderungen der Medien lassen sich somit für die anschließenden Experimente im konfokalen Mikroskop realisieren. Die Ergebnisse der Messungen sind im nächsten Kapitel aufgezeigt.

4.4 Nanopartikel im Kanal: Untersuchungen mittels Konfokal-Mikroskopie

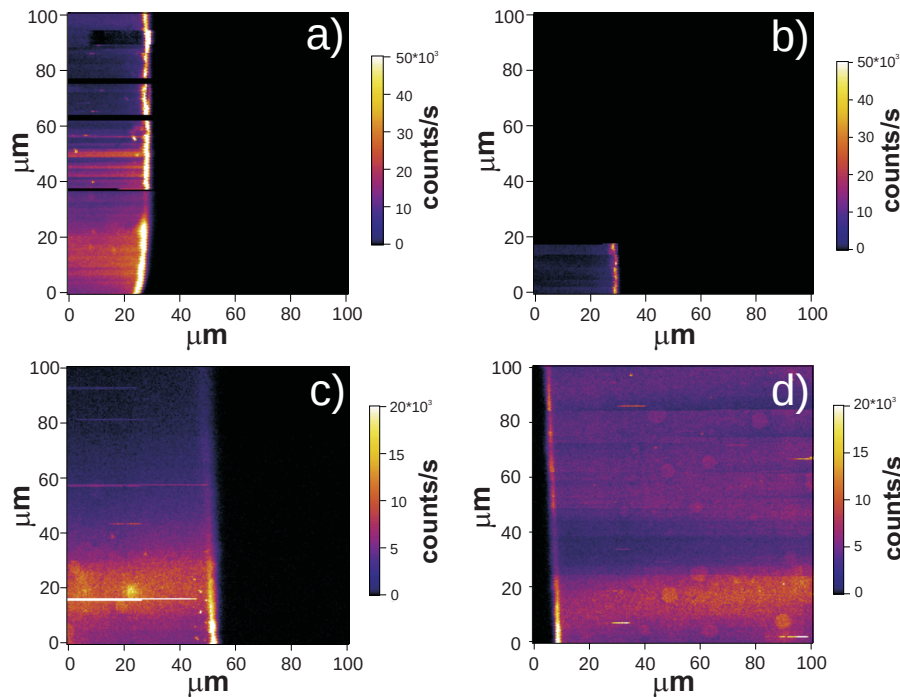


Abbildung 4.31: Fluoreszenzbild von nicht immobilisierten (a,b) und immobilisierten (c,d) CdSe-Kern/Schale-Nanopartikel in einem Kanal.

In Abbildung 4.31 sind Fluoreszenzbilder gezeigt, die mithilfe eines konfokalen Mikroskops durch Abrastern der Probe entstanden sind, die CdSe-Kern/Schale-Nanopartikel (Can dots: MK-042-58-2) in einem Kanal zeigen. Für die Überprüfung des Thiol-Linkers wird eine verglaste Kanal-Struktur ohne MPTMS (a,b) und eine mit MPTMS untersucht. In Abbildung a) wird ein Fluoreszenzbild gezeigt, wobei die Probe bei dem Durchfluss der Nanopartikel-Lösung abgerastert wird. In Abbildung b) ist der gleiche Bereich nach 2 stündigen Pumpen mit Chloroform dargestellt. Das Abrastern der Probe wurde nach dem ersten drittel abgebrochen, da keine wesentliche Fluoreszenz der Nanopartikel detektiert werden konnte. Auch die hohe Intensität, die zuvor an der Kanalwand gemessen werden konnte, kann nicht mehr beobachtet werden.

Als Vergleich dagegen sind in Abbildung c) und d) ähnliche Experimente mit der verlasten Kanalstruktur mit dem MPTMS-Linker gezeigt. Hier wird nach dem Scan nach 2 stündigen Pumpen immer noch Fluoreszenz der Nanopartikel beobachtet, was auf eine Immobilisierung der Nanopartikel hin deutet. Die Intensitätsänderungen der Fluoreszenzbilder kommen aufgrund des nicht stabilen Fokus zustande. Durch das Pumpen mit Chloroform wird die Probe bewegt, so dass ein ständiges Nachjustieren während der Messung erfolgte. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten Intensitätsänderungen zu vermessen, wurden die Fluoreszenzlebensdauern

4.4. Nanopartikel im Kanal: Untersuchungen mittels Konfokal-Mikroskopie

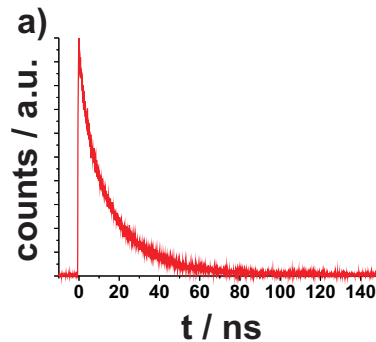


Abbildung 4.32: Aufnahme der Abklingkurve (a) der immobilisierten CdSe-Kern/Schale-Partikel in einem Kanal.

der Partikel vermessen.

In Abbildung 4.32 a) wird eine Abklingkurve gezeigt, die von den immobilisierten Nanopartikel im Kanal stammen. Für die Lebensdauer in Chloroform konnten für die gezeigten Aggregate (hellere Punkte) eine Lebensdauer von 15 ns und außerhalb der Aggregate eine Lebensdauer von 16 ns vermessen werden. Die Untersuchung der Lebensdauer der Probe in Lösung ergab Werte von 22.4 ns. Die Unterschiede dieser Lebensdauern kann entweder aufgrund des Linkermoleküls oder durch Wechselwirkung der Nanopartikel untereinander entstehen. Allerdings konnte in einem weiteren, nicht hier gezeigten Experiment, nachgewiesen werden, dass MPTMS-Liganden die Fluoreszenzlebensdauer der CdSe- und CdTe-Kern-Schale-Partikel weitestgehend nicht beeinflussen.

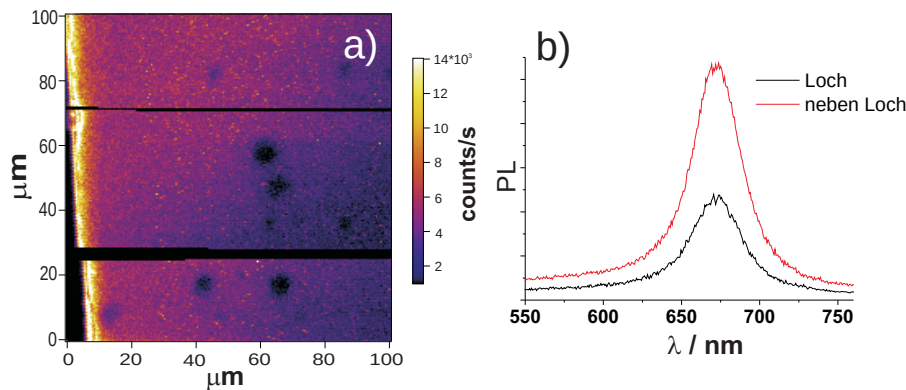


Abbildung 4.33: a) Fluoreszenzbild von immobilisierten CdTe-Nanopartikel im Kanal und b) zeigt die zugehörigen Spektren der CdTe-Kern/Schale-Partikel mit einer Emissionswellenlänge bei 672 nm.

Für die Untersuchung von CdTe-Kern/Schale-Partikel wurden die selbst synthetisierten CdTe/4ZnSe/2ZnS verwendet. Das Fluoreszenzbild in Abbildung 4.33 a) zeigt die immobilisierten CdTe-Kern/Schale-Partikel im Fluss-Kanal. Ebenfalls wird auch an diesen Fluoreszenzbilder das Problem der Fokussierung des Lasers deutlich, was durch die Schwankungen der Fluoreszenzintensität zu erkennen ist. Die aufgenommen Spektren dieser Partikel sind in Abbildung 4.33 b) dargestellt, die zum Einen von einem der dunklen Kreise und zum Anderen von der Umgebung der dunklen Kreise aufgenommen wurden. Wie erwartet ist die Intensität in der

Umgebung der dunklen Löcher höher, als innerhalb der dunklen Löcher. Zudem wurden auch hier Lebensdauern der immobilisierten Nanopartikel vermessen, wobei ähnliche Lebensdauern von 18 ns vermessen werden konnte ($18 (\pm 0.34)$ ns (dunkles Loch) und $18.7 (\pm 0.67)$ ns (neben den Löchern)). Der Fehler der Messung liegt dabei innerhalb der gemessenen Werte. Die in der Küvette gemessenen Werte liegen für diese Probe bei 23.6 ns.

Bei dem Versuch Einzelmolekülspektroskopie an einzelnen CdTe durchzuführen, wird die Fluoreszenz der Partikel durch den Laserspot ausgelöscht. Selbst bei beschichteten CdTe-Kern-Schale-Partikel konnten keine Einzelmolekül-Messungen durchgeführt werden. Zwar konnten die CdTe-Kern/Schale-Partikel ihre Sensorfunktion für Ba^{2+} -Ionen in Lösung zeigen, allerdings kann aber ein Sensor auf CdTe-Basis nicht entwickelt werden. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten konnten zudem keine Versuche mit Phen und Ba^{2+} -Ionen durchgeführt werden.

Es konnte hiermit die ersten Messungen an immobilisierten Nanopartikel im Kanal gezeigt werden. Durch die Verglasung der Kanalwand, wird eine scharfe Grenze zwischen Fluss-Kanal und dem PDMS-Chip erzielt, die zudem mit Thiol-Silanen funktionalisiert werden kann. Allerdings entstanden durch das schnelle Verdampfen von Chloroform, und dem damit verbundenen schnellen Pumpen des Lösemittels Chloroform, Probleme bei der Fokussierung. Dadurch konnten keine Experimente durchgeführt werden, die die Intensitätsänderung der Nanopartikel in verschiedenen Medien zeigen. Allerdings konnte die Immobilisierung erfolgreich durchgeführt werden, die durch weitere Versuche optimiert werden können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Doktorarbeit wurden die Fluoreszenzintensitätsänderungen von CdSe- und CdTe-Nanopartikel nach der Anlagerung von ODA, DDT und MPA untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit Thiolen die Fluoreszenzintensität für CdTe-Nanopartikel erhöht wird, während diese in Gegenwart von Thiolen für CdSe-Nanopartikel erniedrigt wird. Aus den elektrochemischen Messungen konnte gezeigt werden, dass das HOMO-Niveau für MPA-Moleküle und DDT-Moleküle zwischen der Valenzbandkante der CdSe- und CdTe-Nanopartikel liegt. Für CdSe-Nanopartikel findet somit ein Ladungstransfer des photo-angeregten Lochs der Nanopartikel zum HOMO-Niveau des Liganden statt. Im Fall von CdTe-Nanopartikeln wird der Ladungstransfer des photot-angeregten Lochs unterbunden und es kommt zu einer Erhöhung der Fluoreszenzintensität.

Dieser Mechanismus wurde am Phen-Liganden, der sein chemisches Potential bei der Beladung mit Barium-Ionen ändert, genutzt, um den Ladungstransferprozess an CdTe- und CdSe-Kerne zu untersuchen und mit den elektrochemischen Messungen der isolierten Komponenten zu vergleichen. Dieser Ligand führte zuerst zu einer Fluoreszenzerniedrigung der untersuchten CdSe- und CdTe-Kern Nanopartikel. Nach Zugabe der Barium-Ionen wurde die Fluoreszenzintensität für CdTe-Nanopartikel größer als 3 nm erhöht, während diese für CdTe-Nanopartikel kleiner als 3 nm erniedrigt wurde. Dieser größenabhängige Effekt konnte mit den gemessenen Valenzbandkanten der CdTe-Kerne zu den HOMO-Niveaus des Phen-Liganden, die durch die Komplexbildung mit Barium-Ionen verschoben werden, erklärt werden. Das HOMO-Niveau der Phen-Liganden wird unterhalb der Valenzbandkante für 3 nm CdTe-Nanopartikel verschoben, so dass ein Ladungstransfer des photo-angeregten Lochs nach der Beladung mit Ba^{2+} -Ionen unterbunden wird, was durch eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität registriert wird.

Es soll damit die Entwicklung eines Sensors auf Basis von Halbleiter Nanopartikeln entwickelt werden, der die Anwesenheit von Schwermetallionen auf Basis der Fluoreszenzeigenschaften der Nanopartikel detektiert [Vol10].

Die Beschichtung von CdSe- und CdTe-Nanopartikel mit unterschiedlichen Materialien wurde mithilfe der SILAR-Methode realisiert. Die optischen Eigenschaften wurden mithilfe von UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Durch die energetische Lage der Bänder bilden sich je nach Wahl der Materialien unterschiedliche Lokalisierungsmöglichkeiten für die Ladungsträger, die die optischen Eigenschaften in Bezug auf die der Kerne verändern. Zunächst wurde für CdTe-Kern/Schale-Partikel eine modifizierte Synthese entwickelt, die es ermöglicht die CdTe-Nanopartikel direkt aus der Lösung mit unterschiedlichen Materialien aus CdS, ZnSe und/oder ZnS mithilfe der SILAR-Methode zu beschichten. Des Weiteren wurden CdSe-Kern/Schale-Partikel mit unterschiedlichen Materialien aus CdS,

ZnSe und ZnS beschichtet. Die Beschichtung von CdTe-Kern/Schale-Partikel mit ZnSe/ZnS führte mit zunehmender Schaldendicke zu einer Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge bis in den nahen IR-Bereich. Allgemein zeigte sich, dass die Beschichtung mit ZnS die Stabilität der synthetisierten CdTe-Kern/Schale-Partikel erhöhte. Für CdS als Beschichtungsmaterial an CdSe-Nanopartikel konnte eine unzureichende Abschirmung des Elektrons anhand der Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge beobachtet werden. Für ZnS als Beschichtungsmaterial an CdSe-Nanopartikeln konnte keine Verschiebungen der Fluoreszenzwellenlänge beobachtet werden, was auf eine vollständige Lokalisierung der Ladungsträger im Kern spricht und somit eine Typ I-Struktur ausbildet. Mit einer Kombination aus CdS und ZnS konnte eine Quantenausbeute bis 67 % erzielt werden.

Anhand dieser CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Partikel konnte der Abschirmungseffekt für verschiedene Materialien in Abhängigkeit der Schalenbreite untersucht werden. Dabei wurden Kern/Schale-Partikel bis zu vier Monolagen der Materialien aus CdS, CdS/ZnS, ZnSe/ZnS und ZnS synthetisiert und untersucht. Dabei wurde der Einfluss von DDT- und Phen-Liganden, sowie bei anschließender Komplexierung mit Barium-Ionen, untersucht.

Für CdSe-Kern/Schale-Partikel konnte eine verminderte Abnahme der Fluoreszenzintensität mit der Anzahl der Schalen und der Erhöhung der Potentialbarriere für DDT- und Phen-Liganden registriert werden. Für CdTe-Partikel konnte eine Unterbindung des Ladungstransfer durch Kombination von CdS oder ZnSe nach der Beschichtung mit ZnS erzielt werden. Eine verbesserte Abschirmung und Stabilität der Partikel konnte allgemein in den untersuchten Systemen mit ZnS erreicht werden. Des Weiteren konnte die Sensoreigenschaft mit mehreren Lagen an ZnSe und der anschließenden Beschichtung mit ZnS erhalten bleiben. Diese Partikel sind stabiler als die CdTe-Kerne und konnten damit für die Untersuchungen am konfokalen Mikroskop eingesetzt werden.

Für die Untersuchung der Sensoreigenschaft wurden erfolgreich Nanopartikel in den selbst dafür hergestellten Kanalstrukturen immobilisiert und erste Messungen der Fluoreszenzeigenschaften konnten an diesen immobilisierten Nanopartikeln untersucht werden. Allerdings führten experimentelle Schwierigkeiten, die zum Einen auf das Lösungsmittel Chloroform und zum Anderen auf den Fokus zurückzuführen sind, zu keinen weiteren durchgeführten Messergebnissen, die die Änderung der Fluoreszenzeigenschaften durch die Änderung des Mediums zeigen.

Für weiter führende Experimente sollten daher stabile CdTe-Kern/Schale-Nanopartikel vorliegen, die auf Einzelmolekülbasis untersucht werden können. Zudem sollten die Untersuchungen mit Lösemittel wie Toluol durchgeführt werden, die einen höheren Dampfdruck besitzen. Dadurch wird ein schnelles Verdampfen des Lösemittels und damit die Verschiebung des Fokus verhindert. Die Immobilisierung der Nanopartikel könnte anschließend auf Einzelmolekülbasis erfolgen, an denen die Änderungen der Fluoreszenz, sowie der An- und Aus-Zustand über Zeitspuren detektiert werden kann. So könnten direkt in-situ Untersuchungen durchgeführt werden und die Änderungen der Oberflächeneffekte auf die Fluoreszenz der Nanopartikel direkt aus der Lösung untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [Aba08a] A. R. Abate, A. T. Krummel, D. Lee, M. Marquez, C. Holtze and D. A. Weitz. *Photoreactive coating for high-contrast spatial patterning of microfluidic device wettability*. Lab on a Chip **8** (12), 2157 (2008).
- [Aba08b] A. R. Abate, D. Lee, T. Do, C. Holtze and D. A. Weitz. *Glass coating for PDMS microfluidic channels by sol-gel methods*. Lab on a Chip **8** (4), 516 (2008).
- [Ald01] J. Aldana, Y. A. Wang and X. G. Peng. *Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols*. Journal of the American Chemical Society **123** (36), 8844 (2001).
- [Ald05] J. Aldana, N. Lavelle, Y. J. Wang and X. G. Peng. *Size-dependent dissociation pH of thiolate ligands from cadmium chalcogenide nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **127** (8), 2496 (2005).
- [Ali96] A. P. Alivisatos. *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry **100** (31), 13226 (1996).
- [And02] K. E. Andersen, C. Y. Fong and W. E. Pickett. *Quantum confinement in CdSe nanocrystallites*. Journal of Non-Crystalline Solids **299**, 1105 (2002).
- [Ani08] P. O. Anikeeva, C. F. Madigan, J. E. Halpert, M. G. Bawendi and V. Bulovic. *Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots*. Physical Review B **78** (8) (2008).
- [Bae04] Y. Bae, N. Myung and A. J. Bard. *Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of CdTe nanoparticles*. Nano Letters **4** (6), 1153 (2004).
- [Ban03] U. Banin and O. Millo. *Tunneling and optical spectroscopy of semiconductor nanocrystals*. Annual Review of Physical Chemistry **54**, 465 (2003).
- [Bas11] Basi. <http://www.basinc.com/products/ec/faqele.html#Ref> (2011).
- [Baw08] M. G. Bawendi, L. Kim, P. O. Anikeeva, S. A. Coe-Sullivan, J. S. Steckel and V. Bulovic. *Contact Printing of Quantum Dot Light-Emitting Devices*. Nano Letters **8** (12), 4513 (2008).

- [Bha05] S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg and S. Gangopadhyay. *Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength*. Journal of Microelectromechanical Systems **14** (3), 590 (2005).
- [Bri75] L. J. Brillson. *Observation of Extrinsic Surface States on (1120) Cds*. Surface Science **51** (1), 45 (1975).
- [Bro96] J. P. Brody, P. Yager, R. E. Goldstein and R. H. Austin. *Biotechnology at low Reynolds numbers*. Biophysical Journal **71** (6), 3430 (1996).
- [Bru84] L. E. Brus. *Electron Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*. Journal of Chemical Physics **80** (9), 4403 (1984).
- [Bru86] L. Brus. *Electronic Wave-Functions in Semiconductor Clusters - Experiment and Theory*. Journal of Physical Chemistry **90** (12), 2555 (1986).
- [Bru00] G. J. M. Bruin. *Recent developments in electrokinetically driven analysis on microfabricated devices*. Electrophoresis **21** (18), 3931 (2000).
- [Bry05] G. W. Bryant and W. Jaskolski. *Surface effects on capped and uncapped nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry B **109** (42), 19650 (2005).
- [Bul04] C. R. Bullen and P. Mulvaney. *Nucleation and growth kinetics of CdSe nanocrystals in octadecene*. Nano Letters **4** (12), 2303 (2004).
- [Bul06] C. Bullen and P. Mulvaney. *The effects of chemisorption on the luminescence of CdSe quantum dots*. Langmuir **22** (7), 3007 (2006).
- [Chu06] M. Q. Chu, S. P. Liu and S. Ye. *The structure and optical properties of fluorescent nanospheres coated with mercaptoacetic acid-capped CdSe nanocrystals*. Smart Materials Structures **15** (6), 1646 (2006).
- [COR10a] DOW CORNING. *Sylgard® 184 Silicone Elastomer Kit*. <http://www.dowcorning.de/applications/search/products/Details.aspx?prod=01064291&type=PROD> (02.11.2010).
- [Cor10b] MicrChem Corp. *MSDS, Organic Solvent Solution, SU-8 Developer*. <http://www.bioeng.nus.edu.sg/biofluids/intranet/MSDS/su-8-dev.pdf> (01.11.2010).
- [Cor10c] MicroChem Corp. *MSDS, Organic Resin Solution, SU-8 2000 Series Resist*. http://www.seas.upenn.edu/nanofab/chemicals/MSDS_ResistNeg_SU8.pdf (28.10.2010).
- [COR10d] DOW CORNING CORPORATION. *MSDS, SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER BASE*. <http://www.wpiinc.com/pdf/msds-sylgard184-base.pdf> (02.11.2010).

- [COR10e] DOW CORNING CORPORATION. *MSDS, SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER CURING AGENT*. <http://www.wpiinc.com/pdf/msds-sylgard184-curing-agent.pdf> (02.11.2010).
- [Dab97] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi. *(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites*. Journal of Physical Chemistry B **101** (46), 9463 (1997).
- [Dek90] J. L. Dektar and N. P. Hacker. *Photochemistry of Triarylsulfonium Salts*. Journal of the American Chemical Society **112** (16), 6004 (1990).
- [Del97] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel and H. Biebuyck. *Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures*. Advanced Materials **9** (9), 741 (1997).
- [Del98] E. Delamarche, A. Bernard, H. Schmid, A. Bietsch, B. Michel and H. Biebuyck. *Microfluidic networks for chemical patterning of substrate: Design and application to bioassays*. Journal of the American Chemical Society **120** (3), 500 (1998).
- [DeV07] G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch and F. Stellacci. *Divalent metal nanoparticles*. Science **315** (5810), 358 (2007).
- [Don04] R. L. Donkers, Y. Song and R. W. Murray. *Substituent effects on the exchange dynamics of ligands on 1.6 nm diameter gold nanoparticles*. Langmuir **20** (11), 4703 (2004).
- [Don05] C. D. Donega, P. Liljeroth and D. Vanmaekelbergh. *Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals*. Small **1** (12), 1152 (2005).
- [Don10] C. D. Donega. *Formation of nanoscale spatially indirect excitons: Evolution of the type-II optical character of CdTe/CdSe heteronanocrystals*. Physical Review B **81** (16), (2010).
- [Don11] C. D. Donega. *Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals*. Chemical Society Reviews **40** (3), 1512 (2011).
- [Duf98] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller and G. M. Whitesides. *Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)*. Analytical Chemistry **70** (23), 4974 (1998).
- [Efr82] A. L. Efros and A. L. Efros. *Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere*. Soviet Physics Semiconductors-Ussr **16** (7), 772 (1982).
- [Eki81] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. *Quantum Size Effect in 3-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals*. Jetp Letters **34** (6), 345 (1981).

- [Fan04] Y. Fang and A. Offenhaeusser. *ADMET biosensors: Up-to-date issues and strategies*. Medical Science Monitor **10** (12), Mt127 (2004).
- [Fig00] D. Figeys and D. Pinto. *Lab-on-a-chip: A revolution in biological and medical sciences*. Analytical Chemistry **72** (9), 330a (2000).
- [Fin80] H. Finkelmann and G. Rehage. *Investigations on Liquid-Crystalline Polysiloxanes, .1. Synthesis and Characterization of Linear-Polymers*. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications **1** (1), 31 (1980).
- [Fin08] R. G. Finke and E. E. Finney. *Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters*. Journal of Colloid and Interface Science **317** (2), 351 (2008).
- [Fle10] S. Flessau. *Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen chemisch modifizierten Nanokristallen*. Diplomarbeit (2010).
- [Fri95] J. L. Fritz and M. J. Owen. *Hydrophobic recovery of plasma-treated polydimethylsiloxane*. Journal of Adhesion **54** (1-2), 33 (1995).
- [Fri09] B. Fritzinger, I. Moreels, P. Lommens, R. Koole, Z. Hens and J. C. Martins. *In Situ Observation of Rapid Ligand Exchange in Colloidal Nanocrystal Suspensions Using Transfer NOE Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society **131** (8), 3024 (2009).
- [Gap02] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmuller and H. Weller. *Efficient phase transfer of luminescent thiol-capped nanocrystals: From water to nonpolar organic solvents*. Nano Letters **2** (8), 803 (2002).
- [Gre03] I. A. Greene, F. X. Wu, J. Z. Zhang and S. W. Chen. *Electronic conductivity of semiconductor nanoparticle monolayers at the air vertical bar water interface*. Journal of Physical Chemistry B **107** (24), 5733 (2003).
- [gro10] suter swiss-composite group. *swiss-composite technical data sheet, Sylgard®184 hochtransparentes RTV-Silikon*. <http://www.swiss-composite.ch/pdf/t-Sylgard-184.pdf> (02.11.2010).
- [GS99a] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga and M. Hines. *Intraband relaxation in CdSe quantum dots*. Physical Review B **60** (4), R2181 (1999).
- [GS99b] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga and M. Hines. *Intraband relaxation in CdSe quantum dots*. Physical Review B **60** (4), R2181 (1999).
- [Gue10] L. Guerin. *The SU-8 homepage*. <http://web.archive.org/web/20071221043801/http://www.geocities.com/guerinj/> (28.10.2010).
- [Guo03] W. Z. Guo and X. G. Peng. *Nanocrystal in dendron-box: a versatile solution to the chemical, photochemical, and thermal instability of colloidal nanocrystals*. Comptes Rendus Chimie **6** (8-10), 989 (2003).
- [Han03] C. Hansen and S. R. Quake. *Microfluidics in structural biology: smaller, faster... better*. Current Opinion in Structural Biology **13** (5), 538 (2003).

- [Har01] S. K. Haram, B. M. Quinn and A. J. Bard. *Electrochemistry of CdS nanoparticles: A correlation between optical and electrochemical band gaps*. Journal of the American Chemical Society **123** (36), 8860 (2001).
- [Has10] A. Hassinen, I. Moreels, C. D. Donega, J. C. Martins and Z. Hens. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Demonstrating Dynamic Stabilization of CdSe Quantum Dots by Alkylamines*. Journal of Physical Chemistry Letters **1** (17), 2577 (2010).
- [Hei84] J. Heinze. *Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy*. Angewandte Chemie-International Edition in English **23** (11), 831 (1984).
- [Hel05] W. Hellmich, J. Regtmeier, T. T. Duong, R. Ros, D. Anselmetti and A. Ros. *Poly(oxyethylene) based surface coatings for poly(dimethylsiloxane) microchannels*. Langmuir **21** (16), 7551 (2005).
- [HK09] N. N. Hewa-Kasakarage, M. Kirsanova, A. Nemchinov, N. Schmall, P. Z. El-Khoury, A. N. Tarnovsky and M. Zamkov. *Radiative Recombination of Spatially Extended Excitons in (ZnSe/CdS)/CdS Heterostructured Nanorods*. Journal of the American Chemical Society **131** (3), 1328 (2009).
- [HK10] N. N. Hewa-Kasakarage, P. Z. El-Khoury, A. N. Tarnovsky, M. Kirsanova, I. Nemitz, A. Nemchinov and M. Zamkov. *Ultrafast Carrier Dynamics in Type II ZnSe/CdS/ZnSe Nanobarbells*. ACS Nano **4** (4), 1837 (2010).
- [Hub11] E. Huber. *Synthese und Oberflächeneigenschaften von CdSe- und CdTe-Kern/Schale-Nanoteilchen*. Diplomarbeit (2011).
- [Hui05] A. Y. N. Hui, G. Wang, B. C. Lin and W. T. Chan. *Microwave plasma treatment of polymer surface for irreversible sealing of microfluidic devices*. Lab on a Chip **5** (10), 1173 (2005).
- [Iva07] S. A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder and V. I. Klimov. *Type-II core/shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties*. Journal of the American Chemical Society **129** (38), 11708 (2007).
- [Ji08] X. H. Ji, D. Copenhaver, C. Sichmeller and X. G. Peng. *Ligand bonding and dynamics on colloidal nanocrystals at room temperature: The case of alkylamines on CdSe nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **130** (17), 5726 (2008).
- [Kah94] A. Kahn. *30 Years of Atomic and Electronic-Structure Determination of Surfaces of Tetrahedrally Coordinated Compound Semiconductors*. Surface Science **300** (1-3), 469 (1994).
- [Kal05] G. Kalyuzhny and R. W. Murray. *Ligand effects on optical properties of CdSe nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry B **109** (15), 7012 (2005).

- [Kil09] S. Kilina, S. Ivanov and S. Tretiak. *Effect of Surface Ligands on Optical and Electronic Spectra of Semiconductor Nanoclusters*. Journal of the American Chemical Society **131** (22), 7717 (2009).
- [Kim03] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler and M. Bawendi. *Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures*. Journal of the American Chemical Society **125** (38), 11466 (2003).
- [Kob03] F. Koberling. *Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter Nanokristallen*. Doktorarbeit (2003).
- [Koo08] R. Koole, P. Schapotschnikow, C. D. Donega, T. J. H. Vlugt and A. Meijerink. *Time-dependent photoluminescence spectroscopy as a tool to measure the ligand exchange kinetics on a quantum dot surface*. Acs Nano **2** (8), 1703 (2008).
- [Kru85] B. Krucke, H. Zashke, S. G. Kostromin and V. P. Shibaev. *Thermotrope Liquid-Crystalline Polymers - Polysiloxanes Containing Phenylbenzoate Side Groups*. Acta Polymerica **36** (11), 639 (1985).
- [Kuc03] E. Kucur, J. Riegler, G. A. Urban and T. Nann. *Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry*. Journal of Chemical Physics **119** (4), 2333 (2003).
- [Kuc05] E. Kucur, W. Bucking, R. Giernoth and T. Nann. *Determination of defect states in semiconductor nanocrystals by cyclic voltammetry*. Journal of Physical Chemistry B **109** (43), 20355 (2005).
- [Kuc08] E. Kucur, W. Bucking and T. Nann. *Electrochemical determination of mesoscopic phenomena, defect states in CdSe nanocrystals and charge carrier manipulability*. Microchimica Acta **160** (3), 299 (2008).
- [Lah95] U. E. H. Laheld, F. B. Pedersen and P. C. Hemmers. *Excitons in Type-Ii Quantum Dots - Finite Offsets*. Physical Review B **52** (4), 2697 (1995).
- [Lam50] V. K. Lamer and R. H. Dinegar. *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society **72** (11), 4847 (1950).
- [Lee03] J. N. Lee, C. Park and G. M. Whitesides. *Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices*. Analytical Chemistry **75** (23), 6544 (2003).
- [Li03] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Z. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson and X. G. Peng. *Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction*. Journal of the American Chemical Society **125** (41), 12567 (2003).

- [Li06] L. Li, H. F. Qian, N. H. Fang and H. C. Ren. *Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions*. Journal of Luminescence **116** (1-2), 59 (2006).
- [Lif61] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. *The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **19** (1-2), 35 (1961).
- [Lin04] Z. B. Lin, X. G. Su, Y. Mu and Q. H. Jin. *Methods for labeling quantum dots to biomolecules*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology **4** (6), 641 (2004).
- [Liu08] I. S. Liu, H. H. Lo, C. T. Chien, Y. Y. Lin, C. W. Chen, Y. F. Chen, W. F. Su and S. C. Liou. *Enhancing photoluminescence quenching and photoelectric properties of CdSe quantum dots with hole accepting ligands*. Journal of Materials Chemistry **18** (6), 675 (2008).
- [Liu09] C. Liu, S. Y. Chung, S. Lee, S. Weiss and D. Neuhauser. *Adsorbate-induced absorption redshift in an organic-inorganic cluster conjugate: Electronic effects of surfactants and organic adsorbates on the lowest excited states of a methanethiol-CdSe conjugate*. Journal of Chemical Physics **131** (17), 174705 (2009).
- [Loy10] D. D. Loyingood, R. Achey, A. K. Paravastu and G. F. Strouse. *Size- and Site-Dependent Reconstruction in CdSe QDs Evidenced by Se-77H-1 CP-MAS NMR Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society **132** (10), 3344 (2010).
- [Lut08] J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M. C. Beard and A. J. Nozik. *Structural, optical and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2-ethanedithiol*. Acs Nano **2** (2), 271 (2008).
- [Ma09] W. Ma, J. M. Luther, H. M. Zheng, Y. Wu and A. P. Alivisatos. *Photovoltaic Devices Employing Ternary PbS_xSe_{1-x} Nanocrystals*. Nano Letters **9** (4), 1699 (2009).
- [Ma10] X. D. Ma, H. Tan, T. Kipp and A. Mews. *Fluorescence Enhancement, Blinking Suppression, and Gray States of Individual Semiconductor Nanocrystals Close to Gold Nanoparticles*. Nano Letters **10** (10), 4166 (2010).
- [Maj93] S. A. Majetich and A. C. Carter. *Surface Effects on the Optical-Properties of Cadmium Selenide Quantum Dots*. Journal of Physical Chemistry **97** (34), 8727 (1993).
- [Man00] L. Manna, E. C. Scher and A. P. Alivisatos. *Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **122** (51), 12700 (2000).

- [Man02] L. Manna, E. C. Scher and A. P. Alivisatos. *Shape control of colloidal semiconductor nanocrystals*. Journal of Cluster Science **13** (4), 521 (2002).
- [McD02] J. C. McDonald and G. M. Whitesides. *Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices*. Accounts of Chemical Research **35** (7), 491 (2002).
- [Med05] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman and H. Mattoussi. *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing*. Nature Materials **4** (6), 435 (2005).
- [Mic10] MicroChem. *SU-8 2000 Data Sheet Processing Guidelines*. http://www.microchem.com/products/pdf/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf (01.11.2010).
- [Mil08] B. Millare, M. Thomas, A. Ferreira, H. Xu, M. Holesinger and V. I. Vullev. *Dependence of the Quality of Adhesion between Poly(dimethylsiloxane) and Glass Surfaces on the Conditions of Treatment with Oxygen Plasma*. Langmuir **24** (22), 13218 (2008).
- [Mur93] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi. *Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde ($E = S, Se, Te$) Semiconductor Nanocrystallites*. Journal of the American Chemical Society **115** (19), 8706 (1993).
- [Nir99] M. Nirmal and L. Brus. *Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals*. Accounts of Chemical Research **32** (5), 407 (1999).
- [Nor08] D. J. Norris, A. L. Efros and S. C. Erwin. *Doped nanocrystals*. Science **319** (5871), 1776 (2008).
- [Obe05] C. Obermair. *Nanostrukturierung mittels Rasterkraftmikroskopie und Elektrochemie*. Cuvillier Göttingen (2005).
- [Ola04] B. Olander, A. Wirsén and A. C. Albertsson. *Oxygen microwave plasma treatment of silicone elastomer: Kinetic behavior and surface composition*. Journal of Applied Polymer Science **91** (6), 4098 (2004).
- [Orh08] J. B. Orhan, V. K. Parashar, J. Flueckiger and M. A. M. Gijs. *Internal modification of poly(dimethylsiloxane) microchannels with a borosilicate glass coating*. Langmuir **24** (16), 9154 (2008).
- [Oro07] D. Oron, M. Kazes and U. Banin. *Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots*. Physical Review B **75** (3), (2007).
- [Owe94] M. J. Owen and P. J. Smith. *Plasma Treatment of Polydimethylsiloxane*. Journal of Adhesion Science and Technology **8** (10), 1063 (1994).
- [Pan07] A. Pandey and P. Guyot-Sionnest. *Intraband spectroscopy and band offsets of colloidal II-VI core/shell structures*. Journal of Chemical Physics **127** (10), (2007).

- [Pan08] A. Pandey and P. Guyot-Sionnest. *Slow Electron Cooling in Colloidal Quantum Dots*. Science **322** (5903), 929 (2008).
- [Pel04] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Radler, G. Natile and W. J. Parak. *Hydrophobic nanocrystals coated with an amphiphilic polymer shell: A general route to water soluble nanocrystals*. Nano Letters **4** (4), 703 (2004).
- [Pen98] X. G. Peng, J. Wickham and A. P. Alivisatos. *Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: Focusing of size distributions*. Journal of the American Chemical Society **120** (21), 5343 (1998).
- [Pen01a] Z. A. Peng and X. G. Peng. *Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor*. Journal of the American Chemical Society **123** (1), 183 (2001).
- [Pen01b] Z. A. Peng and X. G. Peng. *Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **123** (7), 1389 (2001).
- [Pfo03] T. Pfohl, F. Mugele, R. Seemann and S. Herminghaus. *Trends in microfluidics with complex fluids*. Chemphyschem **4** (12), 1291 (2003).
- [Pin] J.R.a.R. Pino. *Physical Chemistry: Energy Band Theory and Quantum Confinement Meliorum Technologies Inc.*
- [Pok99] S. Pokrant and K. B. Whaley. *Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals: the role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells*. European Physical Journal D **6** (2), 255 (1999).
- [Poz05] S. K. Poznyak, N. P. Osipovich, A. Shavel, D. V. Talapin, M. Y. Gao, A. Eychemuller and N. Gaponik. *Size-dependent electrochemical behavior of thiol-capped CdTe nanocrystals in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry B **109** (3), 1094 (2005).
- [Pra07] N. Pradhan, D. Reifsnyder, R. G. Xie, J. Aldana and X. G. Peng. *Surface ligand dynamics in growth of nanocrystals*. Journal of the American Chemical Society **129** (30), 9500 (2007).
- [Qua00] S. R. Quake and A. Scherer. *From micro- to nanofabrication with soft materials*. Science **290** (5496), 1536 (2000).
- [Rab99] E. Rabani, B. Hetenyi, B. J. Berne and L. E. Brus. *Electronic properties of CdSe nanocrystals in the absence and presence of a dielectric medium*. Journal of Chemical Physics **110** (11), 5355 (1999).
- [Red10] T. Redder. *Synthese und Charakterisierung von CdTe Halbleiternanokristallen mit Typ 1 Schale*. Bachelorarbeit (2010).

- [Rei09] P. Reiss, M. Protiere and L. Li. *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals*. *Small* **5** (2), 154 (2009).
- [Rom05] G. T. Roman, T. Hlaus, K. J. Bass, T. G. Seelhammer and C. T. Culbertson. *Sol-gel modified poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices with high electroosmotic Mobilities and hydrophilic channel wall characteristics*. *Analytical Chemistry* **77** (5), 1414 (2005).
- [Sac98] J. R. Sachleben, V. Colvin, L. Emsley, E. W. Wooten and A. P. Alivisatos. *Solution-state NMR studies of the surface structure and dynamics of semiconductor nanocrystals*. *Journal of Physical Chemistry B* **102** (50), 10117 (1998).
- [Sas07] F. M. Sasoglu, A. J. Bohl and B. E. Layton. *Design and microfabrication of a high-aspect-ratio PDMS microbeam array for parallel nanonewton force measurement and protein printing*. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **17** (3), 623 (2007).
- [Sch06a] M. Schmittel, H. W. Lin, E. Thiel, A. J. Meixner and H. Ammon. *Effects of multiple ion loading on redox and luminescence properties of ruthenium trisphenanthroline crown ether hybrids*. *Dalton Transactions* (33), 4020 (2006).
- [Sch06b] G. D. Scholes and G. Rumbles. *Excitons in nanoscale systems*. *Nature Materials* **5** (9), 683 (2006).
- [Sch07] M. Schmittel and H. W. Lin. *Quadruple-channel sensing: A molecular sensor with a single type of receptor site for selective and quantitative multi-ion analysis*. *Angewandte Chemie-International Edition* **46** (6), 893 (2007).
- [Sch09] P. Schapotschnikow, B. Hommersom and T. J. H. Vlugt. *Adsorption and Binding of Ligands to CdSe Nanocrystals*. *Journal of Physical Chemistry C* **113** (29), 12690 (2009).
- [SH08] M. Soreni-Hararl, N. Yaacobi-Gross, D. Steiner, A. Aharoni, U. Banin, O. Millo and N. Tessler. *Tuning energetic levels in nanocrystal quantum dots through surface manipulations*. *Nano Letters* **8** (2), 678 (2008).
- [Sha03] S. N. Sharma, Z. S. Pillai and P. V. Kamat. *Photoinduced charge transfer between CdSe quantum dots and p-phenylenediamine*. *Journal of Physical Chemistry B* **107** (37), 10088 (2003).
- [Sha05] A. Shavel, N. Gaponik and A. Eychmuller. *Covalent linking of CdTe nanocrystals to amino-functionalized surfaces*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **229**, U1041 (2005).
- [Shi00] A. N. Shipway, E. Katz and I. Willner. *Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications*. *Chemphyschem* **1** (1), 18 (2000).

- [Shi01] A. N. Shipway and I. Willner. *Nanoparticles as structural and functional units in surface-confined architectures*. Chemical Communications (20), 2035 (2001).
- [Smi06] A. M. Smith, H. W. Duan, M. N. Rhyner, G. Ruan and S. M. Nie. *A systematic examination of surface coatings on the optical and chemical properties of semiconductor quantum dots*. Physical Chemistry Chemical Physics **8** (33), 3895 (2006).
- [Smi09] A. M. Smith, A. M. Mohs and S. Nie. *Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain*. Nature Nanotechnology **4** (1), 56 (2009).
- [Sol00] V. N. Soloviev, A. Eichhofer, D. Fenske and U. Banin. *Molecular limit of a bulk semiconductor: Size dependence of the “band gap” in CdSe cluster molecules*. Journal of the American Chemical Society **122** (11), 2673 (2000).
- [Spe10] R. A. Sperling and W. J. Parak. *Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles*. Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences **368** (1915), 1333 (2010).
- [Ste04a] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Stott, V. Bulovic and M. G. Bawendi. *Blue luminescence from (CdS)ZnS core-shell nanocrystals*. Angewandte Chemie-International Edition **43** (16), 2154 (2004).
- [Ste04b] D. Steiner, D. Katz, O. Millo, A. Aharoni, S. Kan, T. Mokari and U. Banin. *Zero-dimensional and quasi one-dimensional effects in semiconductor nanorods*. Nano Letters **4** (6), 1073 (2004).
- [Sug87] T. Sugimoto. *Preparation of Monodispersed Colloidal Particles*. Advances in Colloid and Interface Science **28** (1), 65 (1987).
- [Sus06] A. S. Sussha, A. M. Javier, W. J. Parak and A. L. Rogach. *Luminescent CdTe nanocrystals as ion probes and pH sensors in aqueous solutions*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects **281** (1-3), 40 (2006).
- [Swa10] I. Swart, Z. X. Sun, D. Vanmaekelbergh and P. Liljeroth. *Hole-Induced Electron Transport through Core-Shell Quantum Dots: A Direct Measurement of the Electron-Hole Interaction*. Nano Letters **10** (5), 1931 (2010).
- [Tal01] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller. *Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture*. Nano Letters **1** (4), 207 (2001).
- [Tal02] D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase and H. Weller. *Dynamic distribution of growth rates within the ensembles of colloidal II-VI and III-V semiconductor nanocrystals as a factor*

- governing their photoluminescence efficiency.* Journal of the American Chemical Society **124** (20), 5782 (2002).
- [Tan07] H. Tan, S. Huang and K. L. Yang. *Transferring complementary target DNA from aqueous solutions onto solid surfaces by using affinity micro-contact printing.* Langmuir **23** (16), 8607 (2007).
- [Tsa07] J. M. Tsay, M. Trzoss, L. X. Shi, X. X. Kong, M. Selke, M. E. Jung and S. Weiss. *Singlet oxygen production by peptide-coated quantum dot-photosensitizer conjugates.* Journal of the American Chemical Society **129** (21), 6865 (2007).
- [Val00] B. Valeur and I. Leray. *Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition.* Coordination Chemistry Reviews **205**, 3 (2000).
- [Vol10] J. Volker, X. Y. Zhou, X. D. Ma, S. Flessau, H. W. Lin, M. Schmittel and A. Mews. *Semiconductor Nanocrystals with Adjustable Hole Acceptors: Tuning the Fluorescence Intensity by Metal-Ion Binding.* Angewandte Chemie-International Edition **49** (38), 6865 (2010).
- [Wag61] C. Wagner. *Theorie Der Alterung Von Niederschlagen Durch Umlosen (Ostwald-Reifung).* Zeitschrift Fur Elektrochemie **65** (7-8), 581 (1961).
- [Wan06] Y. L. Wang, M. Bachman, C. E. Sims, G. P. Li and N. L. Allbritton. *Simple photografting method to chemically modify and micropattern the surface of SU-8 photoresist.* Langmuir **22** (6), 2719 (2006).
- [Wan07] Y. L. Wang, J. H. Pai, H. H. Lai, C. E. Sims, M. Bachman, G. P. Li and N. L. Allbritton. *Surface graft polymerization of SU-8 for bio-MEMS applications.* Journal of Micromechanics and Microengineering **17** (7), 1371 (2007).
- [Wei00] Su-Huai Wei. *First-principles calculation of bandoffsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys.* Journal of Applied Physics **87** (3), 1304 (2000).
- [Whi01] G. M. Whitesides, E. Ostuni, S. Takayama, X. Y. Jiang and D. E. Ingber. *Soft lithography in biology and biochemistry.* Annual Review of Biomedical Engineering **3**, 335 (2001).
- [Whi03] G. M. Whitesides. *The 'right' size in nanobiotechnology.* Nature Biotechnology **21** (10), 1161 (2003).
- [Wui04a] S. F. Wuister, C. D. Donega and A. Meijerink. *Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum.* Journal of Physical Chemistry B **108** (45), 17393 (2004).
- [Wui04b] S. F. Wuister, C. D. M. Donega and A. Meijerink. *Luminescence temperature anti-quenching of water-soluble CdTe quantum dots: Role of the solvent.* Journal of the American Chemical Society **126** (33), 10397 (2004).

- [Wui04c] S. F. Wuister, A. van Houselt, C. D. M. Donega, D. Vanmaekelbergh and A. Meijerink. *Temperature anti-quenching of the luminescence from capped CdSe quantum dots*. *Angewandte Chemie-International Edition* **43** (23), 3029 (2004).
- [Xia98a] Y. N. Xia and G. M. Whitesides. *Soft lithography*. *Angewandte Chemie-International Edition* **37** (5), 551 (1998).
- [Xia98b] Y. N. Xia and G. M. Whitesides. *Soft lithography*. *Annual Review of Materials Science* **28**, 153 (1998).
- [Xie05] R. G. Xie, U. Kolb, J. X. Li, T. Basche and A. Mews. *Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS multishell nanocrystals*. *Journal of the American Chemical Society* **127** (20), 7480 (2005).
- [Xie06] R. G. Xie, U. Kolb and T. Basche. *Design and synthesis of colloidal nanocrystal heterostructures with tetrapod morphology*. *Small* **2** (12), 1454 (2006).
- [Yin05] Y. Yin and A. P. Alivisatos. *Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface*. *Nature* **437** (7059), 664 (2005).
- [Yu02] W. W. Yu and X. G. Peng. *Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: Tunable reactivity of monomers*. *Angewandte Chemie-International Edition* **41** (13), 2368 (2002).
- [Yu03a] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo and X. G. Peng. *Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals*. *Chemistry of Materials* **15** (14), 2854 (2003).
- [Yu03b] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo and X. G. Peng. *Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals*. *Chemistry of Materials* **15** (14), 2854 (2003).
- [Yu03c] W. W. Yu, Y. A. Wang and X. G. Peng. *Formation and stability of size-, shape-, and structure-controlled CdTe nanocrystals: Ligand effects on monomers and nanocrystals*. *Chemistry of Materials* **15** (22), 4300 (2003).
- [Zha06] J. Y. Zhang and W. W. Yu. *Formation of CdTe nanostructures with dot, rod, and tetrapod shapes*. *Applied Physics Letters* **89** (12), (2006).
- [Zho06] X. Zhou. *Synthesis and Surface Modification of CdSe and CdTe Nanocrystals*. Masterthesis (2006).

6 Gefahrenhinweise und Maßnahmen

Chemikalie	GHS-Sig.	GHS-Gefahren	GHS-Maßnahmen
Cadmium-oxid	Gefahr T L N	H330, H341, H350, H361fd, H372, H410	P201, P202, P260, P264, P273, P281, P284, P304, P308+P313, P310, P320, P391, P403+P233 P405, P501
Zinkoxid	Achtung N	H410	P273, P391, P501
Schwefel	Achtung!	H315	P264, P280, P302+P352, P321, P332+P313, P362
Selen	Gefahr T L	H301, H331, H373**, H413	P260, P264, P273, P301+P310, P304+P340, P314, P321, P330, P403+P233, P405, P501
Tellur	Gefahr T	H301	P264, P301+P310, P321, P330, P405, P501
Trioctylphosphinoxid	Gefahr C N	H314, H410	P260, P264, P273, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P391, P405
Tributylphosphin	Gefahr F C!	H250, H302, H312, H314	P210, P222, P260, P264, P280, P301+P312, P301+P330+P331, P302+P334, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338
1-Octadecen	-	-	-
Ölsäure	Achtung!	H315	P264, P280, P302+P352, P362
Trioctylphosphin	Gefahr C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501

1-Dodecanthiol	Gefahr C! L	H315, H317, H318, H334, H335	P261, P264, P280, P285, P302+P352, P304+340, P305+P351+P338, P310, P321, P333+P313, P342+P311, P362, P403+P233, P405, P501
3-Mercapto-propionsäure	Gefahr C T	H301, H314	P260/ P264, P280, P301+P310, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P321, P405, P501
Octadecylamin	Achtung!	H315, H 319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Hexadecylamin	Gefahr C	H314	P260, P264, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+340, P305+P351+P338, P310, P321, P405, P501
Bariumperchlorat	Gefahr O!	H271, H302, H332	P210, P220, P221, P261, P264, P280, P283, P301+P312, P304+P340, P306+P360, P330, P370+P378, P371+P380+P375, P501
Tetradecylphosphonsäure	Achtung!	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501
Ferrocene	Achtung F!	H302	P264, P301+P312, P330, P501
Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat	Achtung!	H315, H319, H335	P261, P264, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P312, P321, P332+P313, P337+P313, P362, P403+P233, P405, P501

Acetonitril	Gefahr F!	H225, H302, H312, H319, H332	P210, P233, P240, P242, P243, P241, P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P322, P330, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501
Tetraethoxy-silan	Achtung F!	H226, H 319, H332, H335	P210, P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P312
2,2,2-Tri-fluoroethanol	Gefahr F C!	H226, H302, H312, H315, H318, H332, H335	P210 P240, P241, P242, P243, P261, P264, P280, P301+P312, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P321, P330
Heptadeca-fluoro-1,1,2,2-tetrahydro-decyltri-ethoxysilan	A		
(3-mercapto-propyl)tri-methoxysilan	Achtung! N	H302, H317, H411	P261, P264, P273, P280, P301+P312, P302+P352, P321, P330, P333+P313, P363, P391, P501
Methyltri-ethoxysilan	Achtung F	H226	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P280, P303+P361+P353, P370+P378, P403+P235, P501
Methanol	Gefahr F T L	H225, H301, H311, H331, H370 **	P210, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+310, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P307+P311, P321, P330, P370+P378, P403+P235, P405, P501

Chloroform	Achtung! L	H302, H315, H350, H373**	P201, P202, P260, P264, P280, P281, P301+312, P302+P352, P308+P313, P321, P330, P332+P313, P362, P405, P501
Hexan	Gerfahr F! L N	H225, H304, H315, H336, H361f***, H373**, H411	P201, P202, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P273, P280, P301+310, P302+P352, P303+P361+P353, P308+P313, P321, P331, P332+P313, P370+P378, P391, P403+P235, P405, P501
Aceton	Gefahr F!	EUH066, H225, H319, H336	P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P337+P313, P370+P378, P403+P235, P501

Tabelle 6.1: GHS-Sig., GHS-Gefahren und GHS-Maßnahmen der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien

Danksagung

- Alf Mews, für die Möglichkeit und für die langjährige Unterstützung bei der Anfertigung meiner Bachelor-, Masterarbeit und Dissertation in seinem Arbeitskreis.
- Jan Flügge und Gregor Schulte, für die tatkräftige Unterstützung bei elektronischen und technischen Problemen.
- Martina Krasa und Rosi, für Hilfe bei Fragen rund um alle organisatorischen Aufgaben.
- Xuedan Ma, für die Unterstützung und Hilfe bei Problemen der elektrochemischen Messungen, aber auch für die schöne gemeinsame Zeit im AK Mews in Siegen und Hamburg.
- Sandra Flessau für die tatkräftige Unterstützung und Mithilfe bei der Entwicklung der Kanalstrukturen und für die Messungen am Konfokalmikroskop im Zuge des Lab-on-a-Chip-Projekts.
- Petra Schulz und Zhe Wang für die schöne gemeinsame Zeit im Büro in Hamburg.
- Anton Myalitsin, Maxime Tchaya, Germar Schlegel, Matteo Scolari und Nan Fu, für die gemeinsame Zeit in Siegen, in der wir alle ein Büro geteilt haben.
- Dennis Franz und Christian Strelow für die Unterstützung und Einführung mit Tex. Ohne diese Hilfe wäre ein so schönes Layout nicht möglich geworden.
- Natalia, Jens und Nadine, für die anregenden Diskussionen jeglicher Art und für die gemeinsame Zeit in Hamburg.
- Dem gannzen AK Mews, sowohl den ehemaligen als auch gegenwärtigen Mitarbeitern, für die tolle Zeit, in Siegen und in Hamburg.
- Tobias Redder und Elvira Huber, für die Anfertigung der Bachelorarbeit und Dipolomarbeit und all den anderen kleinen und großen Helfern in Praktikas.
- Martin Kehden und Michael Richter, für die gemeinsame Mittagspause in der Mensa.
- Allgemein all meinen Freunden, sowohl in meiner Heimat als auch hier in Hamburg, für die tolle Unterstützung während meiner Dissertation.

- Besonders dabei möchte ich mich bei Anja und Henning bedanken, die sehr, sehr gute und wichtige Freunde für mich geworden sind und hoffentlich bleiben werden.
- Mein besonderer Dank gilt Uli für die durchstandene gemeinsame Zeit und für die wenigen, aber dafür schönen Besuche in Hamburg.
- Insbesondere danke ich meinen Eltern, Geschwistern und Großeltern, die mich immer auf meinen Weg unterstützt haben.

Jessica Barbara Völker

■ Persönliche Daten

Geburtsdatum: 18.01.1983
Geburtsort: Olpe
Familienstand: ledig

■ Schulbildung

1989 – 1993 Besuch der Hohen Stein Grundschule in Olpe
1993 – 2002 Besuch des St. Franziskus Gymnasiums in Olpe
mit Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife am
22.06.2002

■ Studium

Okt 2002 – Sep 2005 Bachelorstudiengang Chemie mit Abschluss Bachelor of Science in Chemistry (**B.Sc.**) an der Universität Siegen. Der Abschluss erfolgte innerhalb Regelstudienzeit von sechs Semestern. Die Abschlussarbeit wurde bei Prof. Dr. A. Mews angefertigt. Titel der Arbeit: „*Synthese, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von CdSe-Halbleiternanokristalle*“ (Note der Arbeit: 1,3)

Okt 2005 – Sep 2007 Masterstudiengang Chemie mit Abschluss Master of Science in Chemistry (**M.Sc.**) an der Universität Siegen innerhalb der Regelstudienzeit (vier Semester). Die Masterarbeit zur Erlangung des Grades **M.Sc.** wurde bei Prof. Dr. A. Mews angefertigt. Titel der Arbeit: „*Synthesis and Optical Investigation of Surface Modified Nanocrystals*“
Durchschnittsnote des Studiums: 1,7

Okt 2007 – Aug 2008 Beginn der Promotion als Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Siegen bei Prof. Dr. A. Mews. Im Rahmen der Forschergruppe C_μ der Universität Siegen wurde das Projekt durch die DFG gefördert.

Aug 2008 – Sep 2010 Weiterführung der Promotion als Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg. Der Wechsel erfolgte durch den Ruf von Prof. Mews an die Universität Hamburg.

Okt 2010 – Jun 2011 Stipendiatin bei Pro Exzellenzia, Abschlussförderung der Promotion

Seit Juli 2011 Arbeitssuchend

Hamburg, den 12.07.2011

Erklärung über frühere Promotionsversuche

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

Jessica Völker

Eidesstattliche Versicherung

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

Jessica Völker

Hamburg, 12.07.2011