

# II-VI Halbleiter-Nanokristalle: Oberflächenuntersuchungen und Applikationen

Dissertation

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
im Fachbereich Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Kathrin Hoppe  
aus Hamburg  
Mai 2001

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. H. Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller
  2. Gutachter: P. D. Dr. A. Eychmüller
- Rigorosum: 09. Juli 2001

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Größenquantisierungseffekt</i>	1
1.2	<i>Konzepte der Strukturpräparation im Nanometerbereich</i>	2
1.3	<i>Anwendungen der Nanostrukturen</i>	3
1.4	<i>Literatur</i>	4
<b>2</b>	<b>Präparation und Charakterisierung</b>	<b>6</b>
2.1	<i>Kolloidsynthese</i>	6
2.2	<i>Charakterisierungsmethoden und Chemikalien</i>	8
2.2.1	Absorptionsspektroskopie	8
2.2.2	Fluoreszenzspektroskopie	8
2.2.3	Infrarotspektroskopie	8
2.2.4	Pulverröntgendiffraktometrie	8
2.2.5	Transmissions-Elektronenmikroskopie	9
2.2.6	Chemikalien	9
2.3	<i>CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Mercaptoethanol/Thioglycerin</i>	10
2.3.1	Präparationsvorschrift: CdTe stabilisiert durch Mercaptoethanol/Thioglycerin	10
2.3.2	$^{113}\text{Cd}$ – NMR – Untersuchung von $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$	11
2.3.3	Mischkristallbildung [CdTe(S)] bei der Präparation thioglycerinstabilisierter CdTe-Nanokristalle	13
2.3.4	Präparation von CdS-Nanokristallen mit Thiolen als Sulfidquelle	18
2.4	<i>CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Thioglykolsäure/Cysteamin</i>	21
2.4.1	Präparationsvorschrift: CdTe stabilisiert durch Thioglykolsäure/Cysteamin	21
2.4.2	Charakterisierung der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle	22

2.4.3	Thioglykolsäurestabilisierte CdTe-Nanokristalle in Ethanol	23
2.4.4	Charakterisierung der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle	24
<b>2.5</b>	<b><i>CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate und Sulfonsäuren</i></b>	<b>31</b>
2.5.1	Präparationsvorschriften: CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate	31
2.5.2	Charakterisierung polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle	32
2.5.3	Sulfonsäurestabilisierte CdTe-Nanokristalle	35
<b>2.6</b>	<b><i>CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan</i></b>	<b>36</b>
2.6.1	Präparationsvorschrift: CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	37
2.6.2	Charakterisierung der CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	37
<b>2.7</b>	<b><i>CdS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate</i></b>	<b>40</b>
2.7.1	Präparationsvorschriften: CdS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate	41
2.7.2	Charakterisierung der CdS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate	42
2.7.3	Präparation von Schichten aus polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristallen	44
<b>2.8</b>	<b><i>ZnS- Nanokristalle</i></b>	<b>45</b>
2.8.1	Präparationsvorschrift: ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid	46
2.8.2	Charakterisierung der ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid	46
2.8.3	Präparationsvorschrift: ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in H <sub>2</sub> O	48
2.8.4	Charakterisierung der ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in H <sub>2</sub> O	49
2.8.5	Präparationsvorschrift: ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate	50
2.8.6	Charakterisierung der ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate	51

<b>2.9 Kombinierte CdS- und ZnS-Nanokristalle</b>	<b>54</b>
2.9.1 Präparationsvorschrift: CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid	54
2.9.2 Charakterisierung der CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin In N,N-Dimethylformamid	54
2.9.3 Präparationsvorschrift: ZnS/CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid	56
2.9.4 Charakterisierung der ZnS/CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid	57
2.9.5 Präparationsvorschrift: CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate	58
2.9.6 Charakterisierung der CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate	58
<b>2.10 Literatur</b>	<b>60</b>
<b>3 Verknüpfungen von Nanokristallen</b>	<b>65</b>
<b>3.1 Konzepte für kovalente und ionische Überstrukturen</b>	<b>65</b>
<b>3.2 Esterbindung</b>	<b>67</b>
3.2.1 Durchführung der Esterverknüpfung	68
3.2.2 Charakterisierung der Esterverknüpfung	68
<b>3.3 Peptidbindung</b>	<b>70</b>
3.3.1 Durchführung der Peptidverknüpfung	71
3.3.2 Charakterisierung der Peptidverknüpfung	72
<b>3.4 Zusammenfassung</b>	<b>78</b>
<b>3.5 Literatur</b>	<b>79</b>

<b>4</b>	<b>Nanokristalle als Markierungssubstanzen</b>	<b>82</b>
<b>4.1</b>	<b><i>Konzepte der Markierung von Biomolekülen</i></b>	<b>82</b>
<b>4.2</b>	<b><i>Markierung von Streptavidin</i></b>	<b>83</b>
4.2.1	Markierung von Streptavidin mit thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen	83
4.2.2	Charakterisierung der Markierung von Streptavidin mit thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen	86
4.2.3	Markierung von Streptavidin mit cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen	87
<b>4.3</b>	<b><i>Durchflußzytometrie</i></b>	<b>88</b>
4.3.1	Markierung von Monozyten	88
4.3.2	Messungen in der Durchflußzytometrie	89
<b>4.4</b>	<b><i>Markierung von DNA</i></b>	<b>91</b>
4.4.1	Durchführung der Markierung	91
4.4.2	Charakterisierung der Markierung	92
<b>4.5</b>	<b><i>Zusammenfassung</i></b>	<b>96</b>
<b>4.6</b>	<b><i>Literatur</i></b>	<b>97</b>
<b>5</b>	<b>Optisch detektierte magnetische Resonanz-Spektroskopie</b>	<b>99</b>
<b>5.1</b>	<b><i>Methode der ODMR-Spektroskopie</i></b>	<b>99</b>
<b>5.2</b>	<b><i>Messungen an CdTe-Nanokristallen</i></b>	<b>100</b>
<b>5.3</b>	<b><i>Zusammenfassung</i></b>	<b>104</b>
<b>5.4</b>	<b><i>Literatur</i></b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>Lumineszenzuntersuchungen</b>	<b>106</b>
<b>6.1</b>	<b><i>Fluoreszenz von CdS-Nanokristallen im Ensemble</i></b>	<b>106</b>
<b>6.2</b>	<b><i>Fluoreszenz von CdTe-Nanokristallen im Ensemble</i></b>	<b>108</b>

<b>6.3 Methode der Einteilchenfluoreszenz</b>	<b>114</b>
<b>6.4 Messungen an CdS-Nanokristallen</b>	<b>115</b>
<b>6.5 Messungen an CdTe-Nanokristallen</b>	<b>120</b>
<b>6.6 Zusammenfassung</b>	<b>122</b>
<b>6.7 Literatur</b>	<b>123</b>
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>125</b>
<b>8 Summary</b>	<b>127</b>
<b>9 Anhang</b>	<b>129</b>
<b>9.1 Gefahrstoffhinweise</b>	<b>129</b>
<b>9.2 Abkürzungen und Symbole</b>	<b>136</b>
<b>9.3 Danksagung</b>	<b>138</b>
<b>9.4 Lebenslauf</b>	<b>139</b>
<b>9.5 Erklärung</b>	<b>142</b>

## 1 Einleitung

Die Untersuchung metallorganischer und anorganischer Materialien in Größen im Nanometerbereich ist seit zwei Jahrzehnten ein rapide wachsendes Forschungsgebiet in den verschiedenen naturwissenschaftlichen Fakultäten.<sup>1,2</sup> Während in dem ersten Jahrzehnt dieser Periode vornehmlich die Synthesen entwickelt und erste Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften gewonnen wurden, sind die Untersuchungen in neuerer Zeit eher auf ihre speziellen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten fokussiert. Halbleiter zeigen bei der Reduzierung ihrer Größe auf Dimensionen im Bereich des Bohr-Radius der Exzitonen (Elektron-Loch-Paare, verbunden durch Coulomb-Wechselwirkung) charakteristische Veränderungen der elektronischen, optischen, strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften.<sup>2,3</sup> Beeinflusst werden diese Veränderungen einerseits durch ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Nanoteilchen<sup>4</sup> (auch Nanokristalle, Cluster und Quantenpunkte genannt) und andererseits durch den Größenquantisierungseffekt.<sup>5,6</sup>

### 1.1 Größenquantisierungseffekt

In einem makroskopischen Halbleiter sind die Atom- bzw. Molekülorbitale zu kontinuierlichen Energiebändern verschmolzen. Die Abnahme der Kristallitdimension und der hiermit verbundene Übergang vom Makrokristall zum Molekül führt neben der Vergrößerung der Bandlücke zur Diskretisierung der quasikontinuierlichen Energiebänder. Dieser Größenquantisierungseffekt ist bedingt durch die räumliche Beschränkung eines durch Lichtabsorption entstandenen Elektron-Loch-Paares in die Dimensionen des Nanokristallits. Die Quantisierung der Energieniveaus ist beispielsweise durch das quantenmechanische Teilchen-im-Kasten-Modell mit endlich hohen Potentialbarrieren zu beschreiben. Theoretische Arbeiten zu dem Größenquantisierungseffekt nutzen aber auch *ab initio*-Verfahren und tight-binding-Rechnungen durch LCAO (linear combination of atomic orbitals) Beschreibungen.<sup>7-10</sup> Abbildung 1.1.1 zeigt schematisch die Veränderung der Energieniveaus mit der Größe nach der LCAO-Beschreibung. Mit der Zunahme der beteiligten Atome nimmt der HOMO (highest occupied molecular orbital) – LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) - Abstand ab, und die im Molekül bindenden und antibindenden Molekülorbitale werden zum Valenz- und Leitungsband des makrokristallinen Halbleiters.



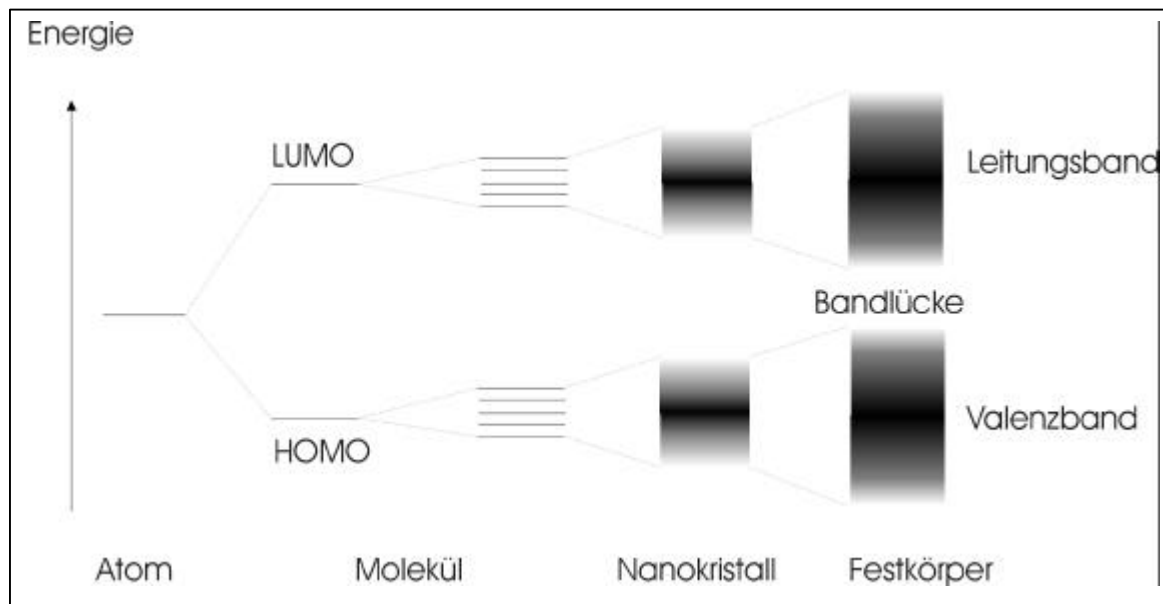


Abb. 1.1.1: Energieniveauschema vom Atom zum Festkörper

## 1.2 Konzepte der Strukturpräparation im Nanometerbereich

Neben der metallorganischen und der kolloidchemischen Präparation<sup>2,11</sup>, die in Kapitel 2.1 näher erläutert wird, gibt es eine Vielzahl physikalischer Darstellungsmethoden von Nanostrukturen. Durch Molekularstrahlmethoden können Cluster im Ultrahochvakuum dargestellt werden. Diese ermöglichen die spektroskopische Untersuchung ohne den Einfluß von speziellen Oberflächenmaterialien, wie sie beispielsweise im kolloidchemischen Ansatz zur Stabilisierung und zum Schutz nötig sind.<sup>12</sup> Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) erzeugt Schichtstrukturen aus Halbleitermaterialien durch kontrollierte Aufdampf- und Ätzprozesse.<sup>13</sup> Die Darstellung quantisierter Materialien ist so in ein, zwei und drei Dimensionen möglich. Ebenso erzeugen Verfahren der CVD (chemical vapour deposition) und MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) definierte sehr dünne Schichten von Halbleiter-Materialien,<sup>14-16</sup> die zur Untersuchung der Eigenschaften in eingeschränkten Dimensionen herangezogen werden. Die Anwendung lithographischer Methoden und ionischer oder naßchemischer Ätzprozesse ermöglicht die nachträgliche Strukturierung von Halbleiterschichten.<sup>17</sup>

### **1.3 Anwendungen der Nanostrukturen**

Die meisten Anwendungspotentiale ergeben sich durch eine zwei- oder dreidimensionale Anordnung der einzelnen Nanoteilchen. Die Konzepte zur Überstrukturbildung sind in Kapitel 3.1 näher ausgeführt. Besondere Aufmerksamkeit erhalten die nanostrukturierten Materialien in Hinblick auf die Applikation als LED (light emitting device) aufgrund ihrer guten Photo- und Elektrolumineszenzeigenschaften sowie der Durchstimbarkeit ihrer größenabhängigen optischen Eigenschaften.<sup>18-21</sup> Die große Oberfläche der Nanoteilchen eröffnet neue Perspektiven in der Katalyse.<sup>22</sup> Vorteile bieten die Nanoteilchen, aufgrund ihrer speziellen thermodynamischen Eigenschaften, als Vorstufe bei der Herstellung dünner Halbleiterschichten für die industrielle Solarzellen-Produktion.<sup>23,24</sup> Die zunehmende Miniaturisierung elektronischer Bauteile erfordert die Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten einzelner Nanoteilchen. Die Funktionsfähigkeit von CdSe-Nanokristallen als Einelektronentransistoren konnte bereits gezeigt werden.<sup>25,26</sup> Die Applikationsmöglichkeiten der Nanoteilchen in der Markierung von Biomolekülen sind in Kapitel 4.1 zusammengefaßt.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein erweitertes Verständnis der Oberfläche und der Ligandensphäre von II-VI Halbleiter-Nanokristallen zu erhalten. Diese Bereiche sind besonders wichtig in Hinblick auf mögliche Anwendungen der Nanokristalle. In Kapitel 2 ist die Präparation der Nanokristalle dargestellt, wobei die Untersuchungsschwerpunkte auf der Passivierung der Oberfläche zur Steigerung der Stabilität der Nanoteilchen und auf den stabilisierenden Liganden, welche funktionelle Gruppen in die Nanostrukturen einführen, liegen. Kapitel 3 zeigt die Nutzung dieser Liganden zur Überstrukturbildung der Nanokristalle, die als sogenannte „künstliche Atome“ zur Präparation neuer Materialien dienen sollen. In Kapitel 4 hingegen werden diese Liganden genutzt um eine Anbindung an Biomoleküle zu erreichen und die optischen Eigenschaften der Nanokristalle in der Applikation zu untersuchen. Die Untersuchung des Einflusses der Oberfläche auf die optischen Eigenschaften erfolgt durch optisch detektierte magnetische Resonanz-Spektroskopie (in Kapitel 5) und Lumineszenzuntersuchungen am Ensemble und an einzelnen Nanokristalliten (in Kapitel 6).

## 1.4 Literatur

- 1)Vo, E.; Wang, H. C.; Germanas, J. P. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 1934.
- 2)Weller, H. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 41.
- 3)Alivisatos, A. P. *Science* **1996**, *271*, 933.
- 4)Alivisatos, A. P. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *10*, 13226.
- 5)Bawendi, A. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Annual Reviews of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 477.
- 6)Wang, Y.; Herron, N. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 525.
- 7)Hill, N. A.; Whaley, K. B. *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 2831.
- 8)Bányai, L.; Koch, S. W. *Semiconductor Quantum Dots*: World Scientific: Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1993; Vol. 2.
- 9)Lippens, P. E.; Lannoo, M. *Physical Review B* **1989**, *39*, 10935.
- 10)Gurin, V. S. *Solid State Communications* **1998**, *108*, 389.
- 11)Green, M.; O'Brien, P. *Chemical Communication* **1999**, 2235.
- 12)Kreibig, U. *Optische Spektroskopie an Cluster-Materie; Physik der Nanostrukturen*; 29. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum: Jülich, 1998, pp D 7.
- 13)Jackson, S.; Goodwin, J. P.; Gregory, T. J.; Nicholls, J. E.; Hagston, W. E.; Lunn, B.; Ashenford, D. E. *Surface Science* **1992**, *267*, 145.
- 14)Kappers, J. M.; Wilkerson, K. J.; Hicks, R. F. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4882.
- 15)Danek, M.; Jensen, K. F.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 2795.
- 16)Bochmann, M. *Chemical Vapor Deposition* **1996**, *2*, 85.
- 17)Zrenner, A. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 7790.
- 18)Gaponik, N. P.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 1787.
- 19)Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Fogg, D. E.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Rubner, M. F.; Bawendi, M. G. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 4390.
- 20)Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G.; Rubner, M. F. *Journal of Applied Physics* **1998**, *83*, 7965.
- 21)Schlamp, M. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Journal of Applied Physics* **1997**, *82*, 5837.
- 22)Yu, W.; Liu, H.; An, X. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, *129*, L9.

23)Pehnt, M.; Schulz, D. L.; Curtis, C. J.; Jones, K. M.; Ginley, D. S. *Applied Physics Letters* **1995**, *67*, 2176.

24)Schulz, D. L.; Pehnt, M.; Curtis, C. J.; Ginley, D. S. *Materials Science Forum* **1996**, 225-227, 169.

25)Weller, H. *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 1748.

26)Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* **1997**, 389, 699.

## 2 Präparation und Charakterisierung

### 2.1 Kolloidsynthese

Zur Annäherung an den Bereich der quantisierten Materie können verschiedene chemische Wege der Darstellung von Kolloiden in Lösungen oder Matrizen eingeschlagen werden. Sowohl Halbleiternanokristalle als auch Metallnanoteilchen sind als Kolloide darstellbar.<sup>1</sup> Durch die Kolloidsynthese sind besonders kleine Strukturen bis hin zu molekular definierten Clustern zugänglich. Ein besonderes Interesse besteht darin, möglichst monodisperse Nanoteilchen zu erhalten, da ihre Eigenschaften aufgrund des Größenquantisierungseffekts gerade von der Partikelgröße abhängen. Konzepte dieser Größenkontrolle bestehen sowohl in der Präparation als auch in einer nachträglichen Größentrennung.<sup>2</sup> Die Größe der Teilchen bei der naßchemischen Präparation wird beispielsweise durch die Temperatur, den pH-Wert und die Konzentrationsverhältnisse der Edukte kontrolliert. Nanopartikel werden erhalten, wenn die Keimbildungsgeschwindigkeit größer ist als die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime.<sup>3</sup> Eine nachträgliche Größentrennung kolloidaler Systeme ist z. B. durch eine größenselektive Fällung<sup>4</sup>, Gelelektrophorese<sup>5</sup>, Ultrazentrifugation und Gelpermeationschromatographie<sup>6</sup> möglich. Zur direkten Präparation relativ monodisperser Nanoteilchen wird der Reaktionsraum der Wachstumsreaktion eingeschränkt. Dies kann beispielsweise in Mizellen aus Tensiden<sup>7</sup> oder Blockcopolymeren<sup>8</sup>, Polymer- und Glasmatrizen<sup>3,9</sup>, Langmuir-Blodgett Filmen<sup>10</sup> sowie Zeolithen<sup>11,12</sup> erfolgen. Manche Lösungsmittel eignen sich selbst zur Stabilisierung von Kolloiden, bei anderen Präparationen werden organische Liganden als Stabilisatoren zugesetzt. Speziell die Fällungsreaktionen, die zu Halbleiternanoteilchen führen, bedürfen Liganden, die eine Agglomeration der Nanoteilchen verhindern. Doch auch Goldnanoteilchen können als Kolloide in wässriger Lösung durch Thiole stabilisiert werden.<sup>13</sup> Kolloide neigen aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie zu Ostwald-Reifung und Koagulation. Vielfältig dargestellt und untersucht sind die II-VI-Halbleiter-Nanoteilchen ME (M = Zn, Cd, Hg; E = S, Se, Te), die sowohl durch anorganische Fällungsreaktionen mit Thiolen als Stabilisatoren<sup>4,14,15</sup> oder Polyphosphaten<sup>16,17</sup>, sowie durch metallorganische Synthese in TOP/TOPO (Tri $\alpha$ -octylphosphin/Tri $\alpha$ -octylphosphinoxid)<sup>18</sup> und Dodecylamin<sup>19</sup> präpariert werden. Auch die Präparation von Mischungen dieser Halbleitermaterialien kann zu interessanten Nanokristallen führen.<sup>20</sup> Viele dieser kolloidal in Lösung dargestellten

Nanoteilchen sind als Pulver zu erhalten und später wieder zu lösen, so daß sie wie gewöhnliche Chemikalien handhabbar sind. Neben diesen Präparationen wurden auch die Ultraschall-Induktion<sup>21</sup> sowie die Metathese<sup>22</sup> zur Präparation von Halbleiter-Nanoteilchen genutzt. Auch die Präparation von III-V-Halbleiter-Nanoteilchen auf dem organometallchemischen Wege ist schon für einige Materialien gelungen.<sup>23-25</sup> In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich ligandenstabilisierte, durch Fällungsreaktionen dargestellte II-VI-Halbleiter-Nanoteilchen behandelt. Hierbei stellen die Oberflächen und ihre Ligandenbedeckung eine wichtige Einflußgröße für die Eigenschaften dar. Die Oberfläche der Halbleiter-Nanokristalle kann durch Passivierung mit einem zweiten Material größerer Bandlücke behandelt werden, wodurch ein sogenanntes core/shell-System entsteht. Dies führt meist zu einer größeren Lumineszenzquantenausbeute und einer verbesserten Photostabilität.<sup>26-28</sup> Auch das Einschließen eines Materials mit kleiner Bandlücke in einem sogenannten QDQW (quantum dot quantum well)-System konnte am Beispiel von CdS/HgS/CdS präpariert und untersucht werden.<sup>29,30</sup> Die organischen Liganden auf der Oberfläche der Nanoteilchen haben einen großen Einfluß auf die Stabilität und können unterschiedlichste Anwendungen ermöglichen, z. B. durch das Einbringen der Nanokristalle in verschiedene Medien.<sup>31</sup> Winkler et al. konnten durch hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie zeigen, daß die Oberflächenoxidation von CdS-Nanokristallen vornehmlich an ungesättigten Schwefelatomen stattfindet, wobei sehr kleine Nanokristalle durch S-S-Bindungen geschützt werden.<sup>32</sup> Für CdSe-Nanokristalle konnten Becerra et al. durch <sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen ebenfalls freie Selenatome auf der Oberfläche feststellen, die als Haftstellen für Löcher in der Photolumineszenz dienen. Eine Verringerung der Stabilisierung unter 50 % Oberflächenbedeckung führte zu einer starken Abnahme der Quantenausbeute und zur irreversiblen Fällung der Nanokristalle.<sup>33</sup> Die prozentuale Bedeckung der Nanokristalloberflächen mit Liganden nimmt mit abnehmendem Teilchenradius zu. Die Untersuchung von in Mizellen dargestellten CdSe-Nanokristallen, die nachträglich mit verschiedensten Liganden belegt wurden, zeigte nie eine Bedeckung über 50%. Es konnte durch optische Lochbrenn-Experimente gezeigt werden, daß die Liganden einen Einfluß auf die Kinetik der Rekombination der Ladungsträger aus Haftstellen-Zustände haben.<sup>34</sup> Klimov et al. konnten den Einfluß auf die Fluoreszenz der e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> -Wechselwirkungen bedingt durch die Liganden quantifizieren.<sup>35</sup> Durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen an thiophenolstabilisierten CdS-Nanokristallen konnten Sachleben et al. zeigen, daß die

Liganden auf der Oberfläche nicht homogen verteilt sind, sondern Inseln bilden.<sup>36</sup> Eine schnelle Dynamik der Lösungsmittelmoleküle auf der Oberfläche wurde ebenso gezeigt. Die Inselbildung führt zu einem permanenten Dipolmoment des Grundzustandes des Nanokristalls. Løver et al. haben ausführlich den Ligandenaustausch an verschiedenen Halbleiter-Nanoteilchen durch Elektrospray-Massenspektrometrie untersucht, wobei sie speziell den nachträglichen Austausch quantifizieren, der es ermöglicht, viele funktionelle Gruppen an die Oberfläche von Nanokristallen zu bringen, jedoch auch die für Kopplungsreaktionen an diesen Oberflächenmolekülen benötigte Stabilität relativieren.<sup>37,38</sup>

### **2.2 Charakterisierungsmethoden und Chemikalien**

#### 2.2.1 Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren (UV-Vis-NIR) wurden aufgenommen mit einem Perkin Elmer Lambda 40 Zweistrahlsspektrometer, einem Cary 50 oder einem Cary 500 Scan Spectrophotometer. Absorptionsspektren stark streuender Proben wurden im Cary 500 Spectrophotometer ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel der Firma Labsphere aufgenommen.

#### 2.2.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz-Emissions- und Anregungsspektren wurden mit einem Fluoromax-2 der Firma ISA Instruments Inc. bei Raumtemperatur aufgenommen.

#### 2.2.3 Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Equinox 55 Einstrahl-FT-IR-Spektrometer mit DTGS Detektor aufgenommen.

#### 2.2.4 Pulverröntgendiffraktometrie

Die Pulverröntgendiffraktogramme wurden aufgenommen mit einem X'pert der Firma Philips oder einem Bruker D 8 Advanced. Die eingestrahlte Wellenlänge ist bei allen Diffraktogrammen die Cu  $K_{\alpha}$  - Linie mit  $\lambda = 154$  pm. Die Pulverröntgendiffraktometrie ist eine Röntgenbeugungsmethode, die es erlaubt, die Kristallinität und die Gitterstruktur einer Substanz festzustellen. Für die meisten Einfallswinkel  $\theta$  ist die Wellenlängendifferenz der gebeugten Strahlen kein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  und die Interferenz ist meistens destruktiv. Bei konstruktiver Interferenz erfüllen die Einfallswinkel die Bragg-Bedingung:

$$n \cdot I = 2 \cdot d \cdot \sin(\mathbf{q}) \quad \text{mit: } d = \text{Abstand der Gitterebenen}$$

Aus den Weitwinkelreflexen der Pulverröntgendiffraktogramme ist in Näherung die Teilchengröße von Nanokristalliten zu bestimmen. Aus einer dem Reflex angepaßten Gauss-Funktion wird die Halbwertsbreite B ermittelt und mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel die Kohärenzlänge L bestimmt.

$$L = \frac{0,9 \cdot I}{B \cdot \cos(\mathbf{q})} \quad \text{mit: } B = \text{FWHM}$$

Für sphärische Kristallite ergibt sich der Teilchendurchmesser D aus:  $L = \frac{3}{4} D$ .<sup>39</sup>

### 2.2.5 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Die TEM-Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV mit einem Philips CM 300 UT, ausgerüstet mit einer Gatan CCD Kamera und einem EDX-Detektor aufgenommen.

### 2.2.6 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden in p. a.- oder höchster erhältlichlicher Qualität von den Firmen Aldrich, Alfa, Biochrom, Chemco, Dianova, Fluka, Merck, Pierce und Sigma bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Schwefelwasserstoff (1.8, von Messer Griesheim) wurde einer Druckgasflasche entnommen. Das verwendete Wasser wurde durch eine Millipore-Q plus-Anlage deionisiert (Leitfähigkeit = 18,2 MΩ/cm). Die verwendeten Dialyseschläuche (Servapor MWCO 12000 – 14000) wurden von der Firma Serva bezogen.

Gasförmiges H<sub>2</sub>Te und NaHTe-Lösung wurden frisch zum Gebrauch präpariert. In einen 50 ml Zueihalskolben mit Hahn und Septum werden in der Glovebox in Stickstoffatmosphäre ca. 0,8 g Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> eingewogen. Die Tellurquelle wird dabei in großem Überschuß gegenüber der jeweiligen Cd<sup>2+</sup>-Ionenquelle in den später beschriebenen Reaktionen eingesetzt. In einem Dreihalskolben mit Septum, Gaseinleitungsrohr, pH-Elektrode und Hahn werden 100 ml NaOH (0,05 M) auf Eis gekühlt. Argon wird ca. 30 min über das Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> durch das Gaseinleitungsrohr in die Natronlauge geleitet. Eine Waschflasche mit NaOH (1N) wird nachgeschaltet, um nicht gelösten Tellurwasserstoff aufzufangen. 15 ml mit Argon gespülte und auf Eis gekühlte Schwefelsäure (0,05 M) werden mit einer Spritze tropfenweise im leichten Argonstrom auf das Aluminiumtellurid gebracht. Das Argon schleppt entstehendes H<sub>2</sub>Te mit, welches sich dann in der Natronlauge löst. Eine leichte Violettfärbung der Lösung zeigt die Bildung von Ditellurid an, was sowohl durch sorgsam gehandhabte



Schutzatmosphäre, als auch durch die niedrige Temperatur eingeschränkt werden kann. Nach dem Aufbringen der Säure wird noch ca. 15 min mit Argon gespült. Bei der Arbeit in organischen Lösungsmitteln wird ebenso vorgegangen, allerdings wird die Reaktionslösung anstelle der Natronlauge direkt in diese Apparatur eingebracht.<sup>40</sup>

### **2.3 CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Mercaptoethanol/Thioglycerin**

Die Darstellung der CdTe-Nanokristalle erfolgt nach der Präparationsvorschrift von Rogach et al.<sup>15</sup> Diese CdTe-Nanokristalle wurden in den letzten Jahren bereits eingehend untersucht. Sie weisen mit beiden Stabilisatoren (Mercaptoethanol und Thioglycerin) eine kubische Kristallstruktur auf. Anhand von EXAFS – Untersuchungen konnte den mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanokristallen die tetraedrische Struktur  $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$  zugeordnet werden.<sup>41</sup> Die Nanokristalle dieser definierten Struktur sollen mit  $^{113}\text{Cd}$  – NMR – Messungen näher untersucht werden. Thioglycerinstabilisierte CdTe-Nanokristalle können durch Variation der Zeit, in der unter Rückfluß gekocht wird, in einem breiten Größenbereich (1,5 – 5 nm) dargestellt werden. Hierbei werden die Absorptionskante und die bandkanten nahe Fluoreszenz (550 nm – 650 nm) in einem weiten Energiebereich verschoben.<sup>42</sup> Es konnte festgestellt werden, daß in diesem Wachstumsprozeß eine Mischkristallbildung von CdTe und CdS erfolgt.<sup>43</sup> Diese Mischkristallbildung soll im Weiteren näher untersucht werden.

#### **2.3.1 Präparationsvorschrift: CdTe stabilisiert durch Mercaptoethanol/Thioglycerin**

1,97 g (4,7 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Hahn in 250 ml bidestilliertem Wasser gelöst. 0,8 ml (11,42 mmol) Mercaptoethanol bzw. 1,0 ml (11,53 mmol) 1-Thioglycerin werden zugegeben und die Lösung mit NaOH (1 N) auf pH 11,2 eingestellt. Anschließend wird die Lösung 30 min mit Argon gespült. Alle weiteren Präparationsschritte werden unter Argon – Schutzatmosphäre durchgeführt. Langsam und unter starkem Rühren werden 44 ml einer frisch präparierten NaHTe – Lösung bei Raumtemperatur durch ein Septum injiziert. Nach der Zugabe wird die Lösung ca. 45 min weiter gerührt. Das Teilchenwachstum wird beim anschließenden Refluxieren mit UV/Vis – Absorptionsspektroskopie verfolgt. Die mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanokristalle werden ca. 45 min unter Rückfluß gekocht (s. Abb. 2.3.1), während diese Wachstumszeit bei den thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristallen zwischen Minuten und Tagen variiert wird. Nach dem Abkühlen wird die Probenlösung am Rotationsverdampfer um die Hälfte

eingengt, die Lösung in einen Dialyseschlauch (Servapor MWCO 12000 – 14000) überführt und gegen 5 l bidestilliertes Wasser dialysiert.

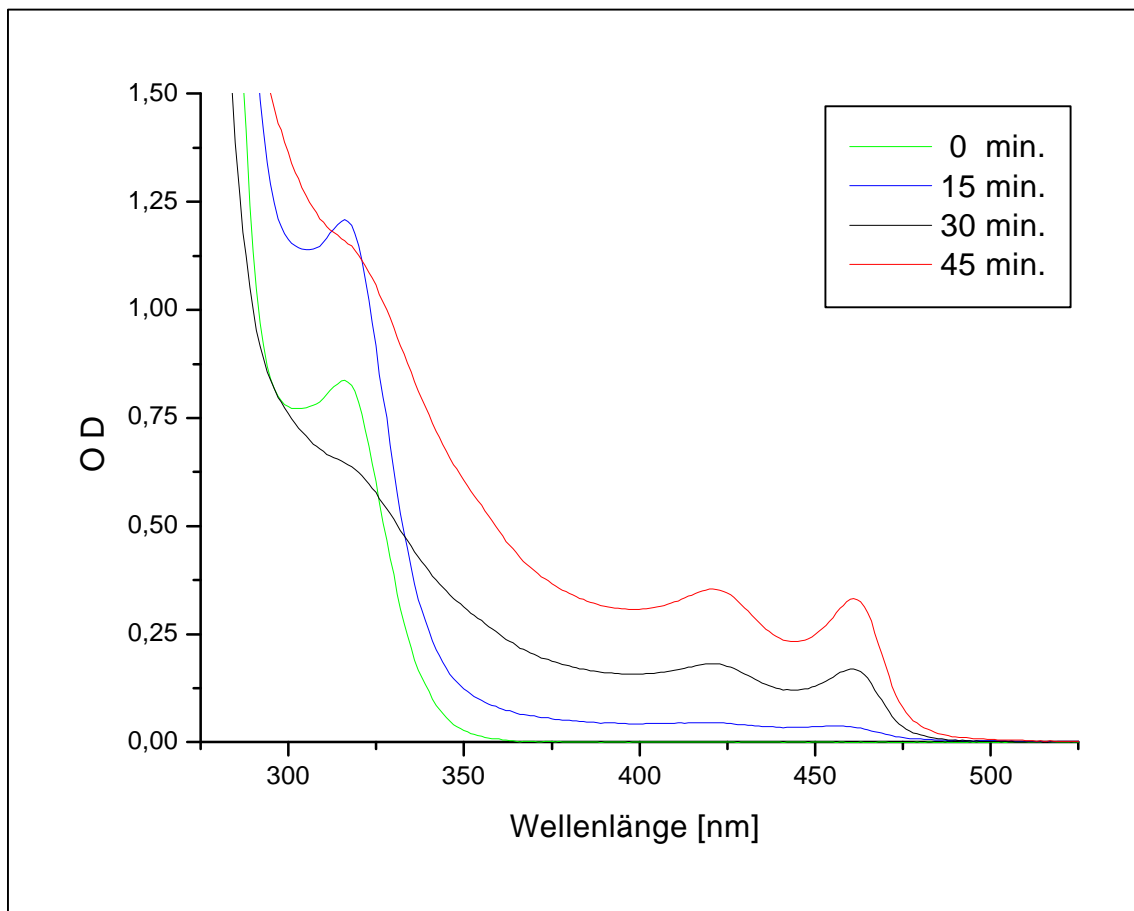


Abb. 2.3.1: Zeitlicher Verlauf der Präparation von mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanokristallen ( $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$ )

### 2.3.2 $^{113}\text{Cd}$ – NMR – Untersuchung von $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$

Die Probenlösung der mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanoteilchen wird dreimal gegen 5 l bidestilliertes Wasser dialysiert und anschließend am Rotationsverdampfer sukzessive eingengt. Da für die  $^{113}\text{Cd}$  – NMR – Untersuchungen eine große Konzentration der Nanoteilchen erforderlich ist und es sich gezeigt hat, daß eine solche nicht durch Auflösen im Ölpumpenvakuum getrockneter Proben zu erreichen ist, werden die ungetrockneten mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanoteilchen in 1 ml  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen und im Ultraschallbad in Lösung gebracht. Das NMR – Spektrum wird an einem Varian Gemini 200 BB Spektrometer mit 44,4 MHz gemessen. Als Referenz dient 0,1 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als externer Standard.

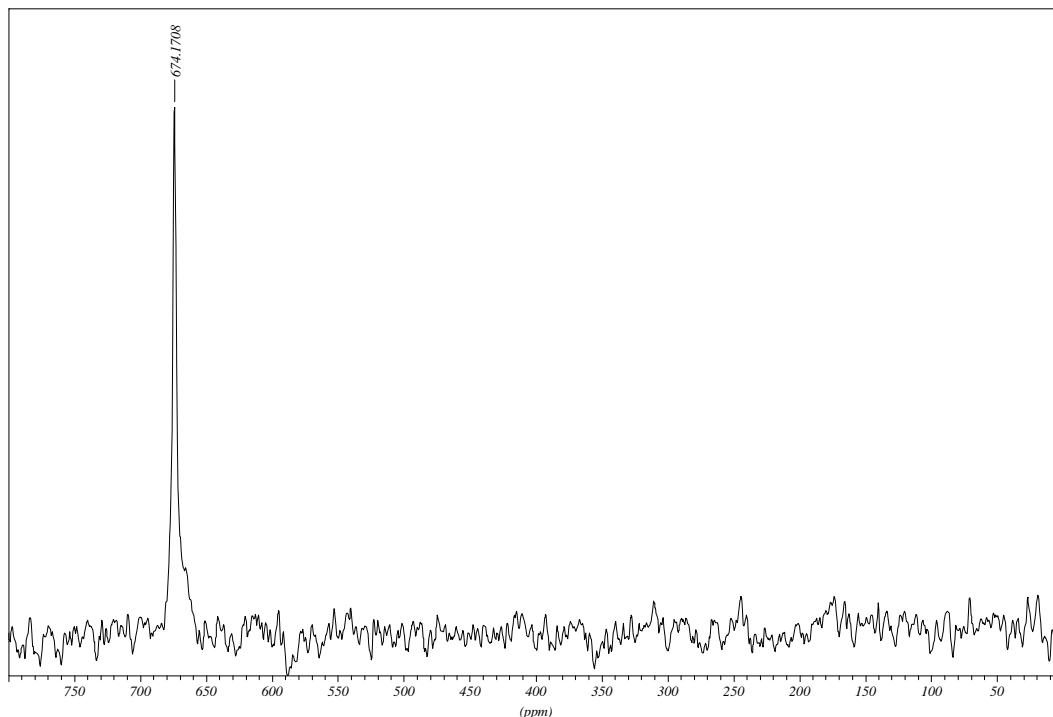


Abb. 2.3.2:  $^{113}\text{Cd}$  – NMR – Spektrum von mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanokristallen ( $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$ )

Das  $^{113}\text{Cd}$  – NMR – Spektrum (Abb. 2.3.2) der mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanoteilchen ( $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$ ) in  $\text{D}_2\text{O}$  zeigt nur ein Signal im Tieffeldbereich bei 674 ppm. Anhand der Absorptionsspektren, die keine Veränderung während der NMR – Untersuchung erfahren, wird deutlich, daß die CdTe – Nanoteilchen in ihrer Form ( $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$ ) erhalten bleiben. Die chemische Verschiebung des detektierten Signals entspricht eher dem zu erwartenden Wert für Cadmiumatome die vierfach mit Schwefel koordiniert sind, als mit Tellur. In der Literatur sind die chemischen Verschiebungen für CdS und CdTe als makrokristalline Festkörper angegeben mit:  $\delta(\text{CdTe}) = 283$  ppm,  $\delta(\text{CdS}) = 692$  ppm (Referenz ist 0,1 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>44,45</sup> Das Fehlen eines Signals in dem für CdTe erwarteten Bereich kann zur Zeit nicht erklärt werden. Zur Interpretation wären Messungen der chemischen Verschiebung verschiedener Cadmium – Tellur Koordinationsverbindungen in Lösung nötig. Ein vergleichbares  $^{113}\text{Cd}$  – NMR – Spektrum wurde an einem ähnlichen System in dem gleichen Lösungsmittel bereits gemessen.<sup>46</sup> Das Spektrum eines mit 1-Thioglycerin stabilisierten CdS-Nanoteilchens

$[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})_{28}]^{2-}$  zeigt im  $^{113}\text{Cd}$  – NMR – Spektrum bei Raumtemperatur in  $\text{D}_2\text{O}$  ebenfalls nur ein Signal bei 620,0 ppm. In diesem System scheint ein Austauschprozeß zwischen den stabilisierenden Liganden und dem Lösungsmittel, der im Rahmen der NMR – Zeitskala der Messungen liegt, vorzuliegen. Ein solcher Austauschprozeß könnte zu einer Linienverbreiterung führen, so daß die zu erwartenden Signale nicht mehr zu detektieren sind. Nähere Untersuchungen durch temperatur – und lösungsmittelabhängige NMR – Untersuchungen könnten über diese Dynamik weiteren Aufschluß geben.<sup>47,48</sup>

### 2.3.3 Mischkristallbildung $[\text{CdTe}(\text{S})]$ bei der Präparation thioglycerinstabilisierter CdTe-Nanokristalle

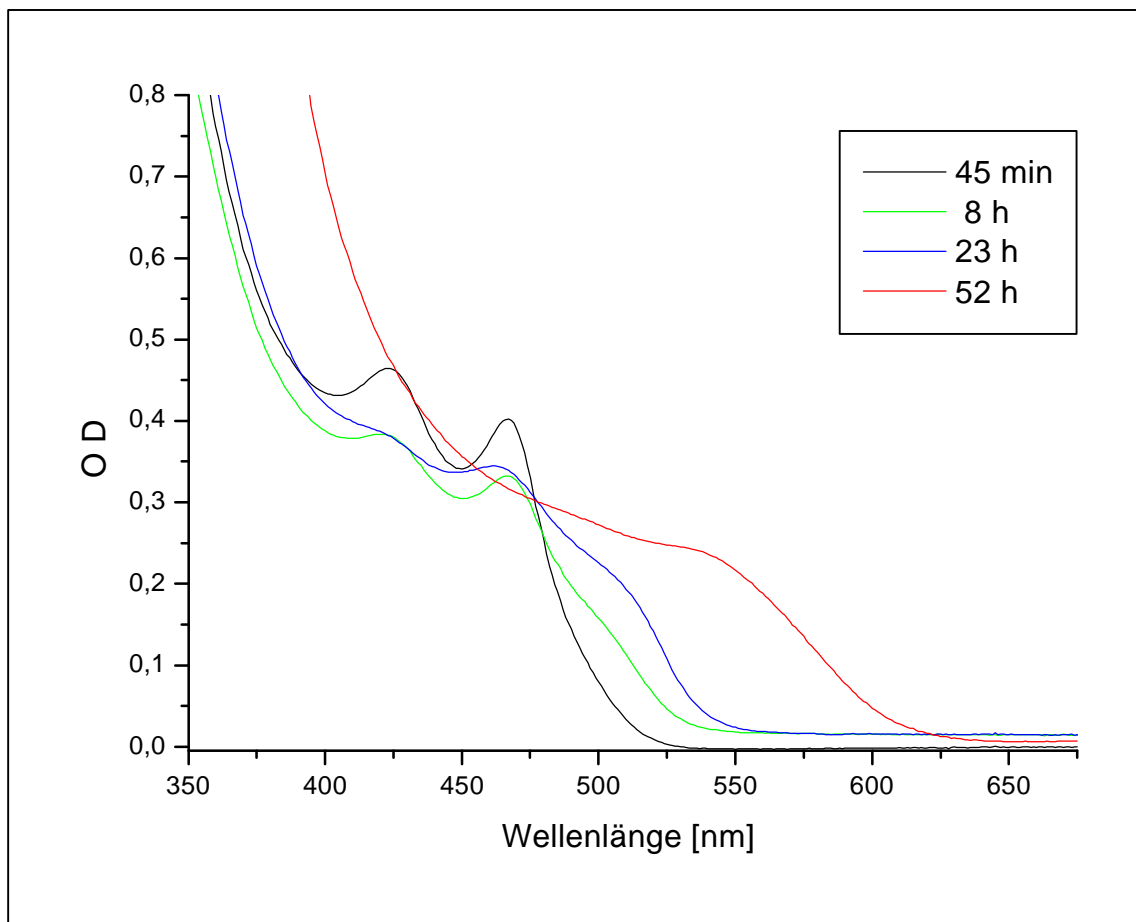


Abb. 2.3.3: Zeitlicher Verlauf der Präparation von thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristallen (Absorptionsspektren)

In Abbildung 2.3.3 sind Absorptionsspektren und in Abbildung 2.3.4 sind Fluoreszenzspektren aus der Wachstumsphase der thioglycerinstabilisierten CdTe-

Nanokristalle dargestellt. Zur besseren Darstellung sind in Abbildung 2.3.4 die Lumineszenzintensitäten der Spektren nach 45 min und 8 h durch zehn dividiert gezeigt. Bereits in den Absorptionsspektren wird deutlich, daß die zunächst entstehende Spezies eine besonders große Stabilität aufweist, da ihre charakteristischen zwei Maxima noch nach 23 h Heizzeit zu detektieren sind. Sie zeigt jedoch kaum bandkanten nahe, sondern hauptsächlich Haftstellen-Fluoreszenz. Aufgrund der gleichen Präparationsbedingungen und der spektralen Ähnlichkeit handelt es sich hierbei vermutlich um  $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$  in Analogie zu dem bereits oben beschriebenen mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanokristall. Das schwarze Spektrum in Abbildung 2.3.3 (nach 45 min Heizzeit) ähnelt sehr dem Absorptionsspektrum der mercaptoethanolstabilisierten CdTe-Nanokristalle in Abbildung 2.3.1. Das Fluoreszenzspektrum der thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristalle (schwarz in Abbildung 2.3.4; nach 45 min Heizzeit) entspricht dem Fluoreszenzspektrum der  $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$ -Spezies bei Rogach et al.<sup>42</sup>

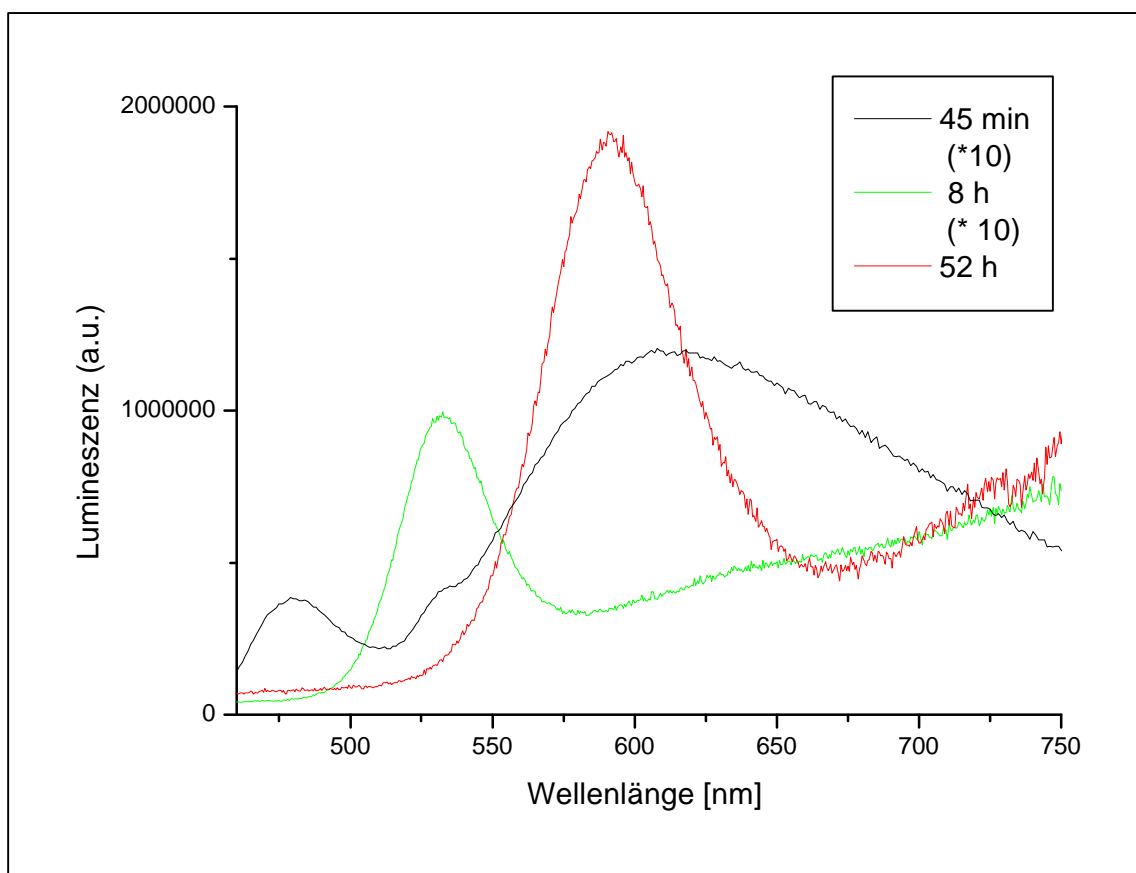


Abb. 2.3.4: Zeitlicher Verlauf der Präparation von thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristallen (Fluoreszenzspektren)

Während des Refluxierens entstehen neben diesen weitere Nanokristalle, die nur eine bandkannennahe Fluoreszenz zeigen, wobei die Fluoreszenzintensität mit der Zeit zunimmt. In Abbildung 2.3.5 sind Pulverröntgendiffraktogramme der Entwicklungsstadien der thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristalle zu sehen. Der hier zu sehende Reflex bei kleinem Winkel entspricht dem Abstand von Nanokristallen zueinander in Bereichen periodischer Nahordnung. Mit Hilfe der Bragg – Bedingung ( $n \lambda = 2 d \sin(\theta)$  mit  $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 154 \text{ pm}$ ) kann aus diesem Reflex der Abstand berechnet werden, der ungefähr den Durchmesser eines Nanokristalls mit seiner Ligandenhülle wiedergibt. Er ist bei diesen Diffraktogrammen ( $2\theta = 4,2^\circ$ ) in seinem Schwerpunkt unverändert und zeigt nur bei längerer Heizzeit eine zunehmende Verbreiterung, die eine stärkere Inhomogenität anzeigt. Die hier untersuchten Reaktionsmischungen enthalten somit zu einem großen Anteil die zuerst entstehende CdTe-Spezies und zeigen in den Pulverröntgendiffraktogrammen Nanokristalle einer mittleren Größe um  $d = 2 \text{ nm}$ . Dieses Ergebnis aus den Pulverröntgendiffraktogrammen ist im Einklang mit den Absorptionsspektren in Abbildung 2.3.3. Alle Diffraktogramme zeigen kubisches CdTe, wobei allerdings mit zunehmender Heizzeit eine Verschiebung der Weitwinkel-Reflexe hin zum kubischen CdS zu beobachten ist.

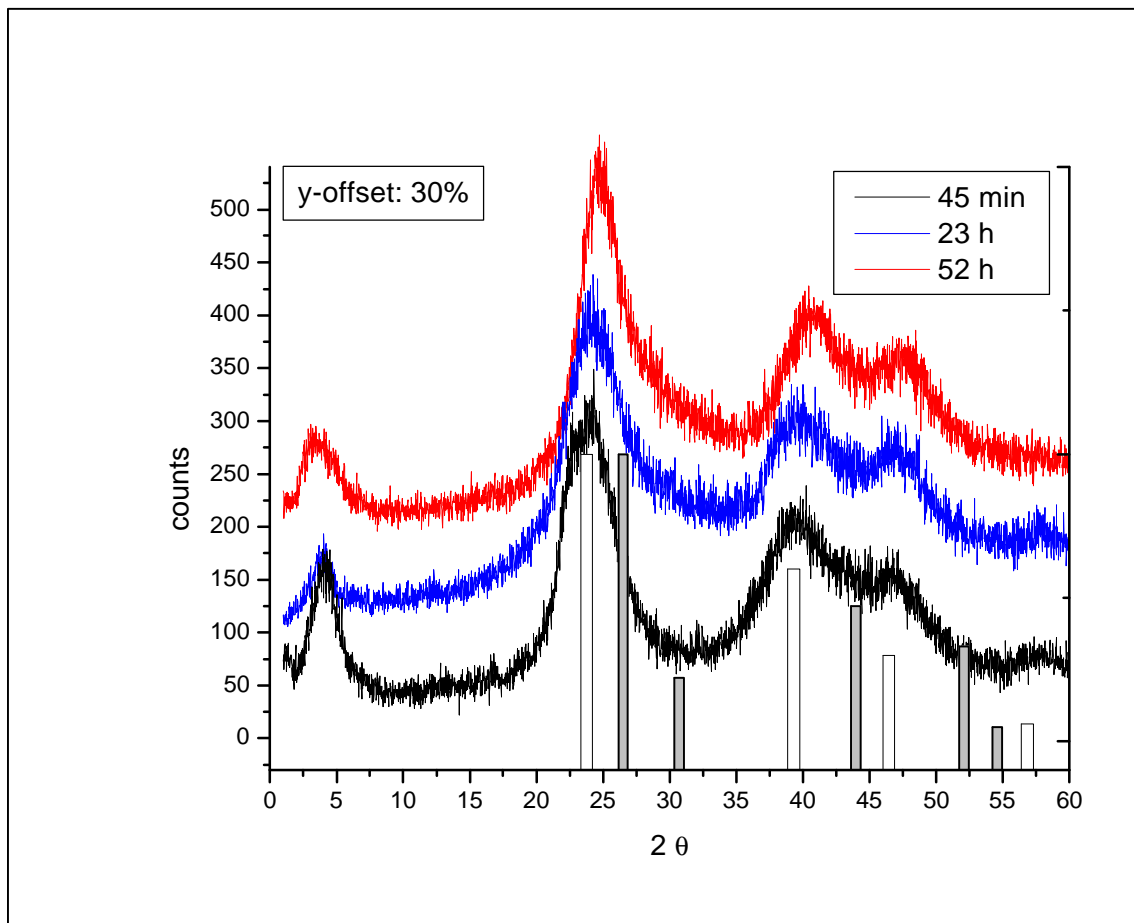


Abb. 2.3.5: Pulverröntgendiffraktogramme der thioglycerinstabilisierten CdTe(S)-Nanomischkristalle

- kubisches, makrokristallines CdTe
- kubisches, makrokristallines CdS

Die relativ wenigen Nanokristalle, die in der verlängerten Heizzeit wachsen und Schwefel in ihre Kristallstruktur einbauen, dominieren die optischen Eigenschaften. Hierbei ist die Rotverschiebung der Absorption und der Fluoreszenz nicht nur durch eine Vergrößerung des CdTe-Kerns zu erklären, sondern auch durch den Einbau von CdS, wobei die Größe des Nanokristallits zunimmt und das Exziton einen größeren Raum zur Verfügung hat. Der Anteil größerer Nanokristalle in dieser Mischung ist in den Pulverröntgendiffraktogrammen im Bereich kleinerer Winkel neben dem Kleinwinkelreflex der oben beschriebenen stabilen Spezies ( $2\theta = 4,2^\circ$ ) als zunehmende Schulter zu detektieren. Das Wachstum der Nanokristallite und die Mischkristallbildung erfolgen in der Reaktionslösung mit einem Überschuß der Thiole. Mit NaHTe nicht reagierte Cadmiumionen liegen bei dem basischen pH-Wert durch Thiole komplexiert vor. Eine teilweise Hydrolyse der Thiole führt zur

Freisetzung von Schwefelionen, die in die wachsenden Nanokristallite eingebaut werden. Die Nanokristalloberfläche wirkt hierbei katalytisch auf den Wachstumsprozeß. Einerseits ist die Reduktion eines adsorbierten Thiols durch ein durch Licht angeregtes Elektron ( $e^- + \text{RSH} \rightarrow \text{R} + \text{HS}^-$ )<sup>49</sup> möglich, andererseits konnte bereits eine Disulfidbildung zweier gebundener Thiole an einer Nanokristalloberfläche detektiert werden, die ebenfalls zum Schwefel-Kohlenstoff-Bindungsbruch in dem Liganden führen kann.<sup>50</sup> Die CdS-Bildung aus Cadmiumionen und Thiolen konnten Swayambunathan et al. nutzen für die Darstellung von CdS-Nanoteilchen durch Puls-Radiolyse von 1-Thioglycerin in Gegenwart von  $\text{CdSO}_4$ .<sup>49</sup> Schreder et al. haben in einem thermischen Prozeß gefunden, daß CdTe/CdS-core/shell-Nanoteilchen unter Zugabe einer Sulfidquelle entgegen den Erwartungen eine Ausdehnung des CdTe-Kerns zeigen durch Verlängerung des Cd – Te-Bindungsabstandes, was zu einer Rotverschiebung der optischen Spektren führt. Dieser Effekt wird durch die Umsetzung des Ausgangsmaterials  $\text{CdCl}_2$  erklärt, welches zusammen mit Tributylphosphin die Nanokristalloberfläche passiviert und einen großen Druck auf diese ausübt. Sie konnten erst in einem thermischen Prozeß oberhalb von 300 °C eine Mischkristallbildung  $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$  feststellen.<sup>51</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden gröbenselektive Fällungen der Reaktionsmischungen der thioglycerinstabilisierten CdTe(S)-Nanokristalle vorgenommen um separate Bildung von CdS-Nanokristallen auszuschließen. Es konnten in diesen Proben keine CdS-Nanokristalle nachgewiesen werden. Im Gegensatz hierzu zeigte sich in Reaktionen fertig präparierter mercaptoethanolstabilisierter CdTe-Nanokristalle bei sukzessiver Zugabe von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{S}$  unter pH-Kontrolle und Erhitzen am Rückfluß, um ein CdTe/CdS-core/shell-System zu erzeugen, ausschließlich eine separate CdS-Produktion. In Abbildung 2.3.6 sind Fluoreszenz – Anregungsspektren einer solchen Probe bei drei verschiedenen Beobachtungswellenlängen (660 nm, 520 nm, 480 nm) gezeigt. Bei einer Beobachtungswellenlänge von 660 nm sind CdTe-Nanokristalle zu detektieren (siehe auch Abb. 2.3.1), bei 480 nm hingegen scheinen nur noch CdS-Nanoteilchen zu sehen zu sein, wie sie durch 1-Thioglycerin stabilisiert bekannt sind.<sup>4</sup> Ein Absorptionsmaximum bei ca. 360 nm konnte für CdTe-Nanokristalle bisher nicht gefunden werden. Bei thiolstabilisierten CdS-Nanokristallen treten Absorptionsspektren mit einem Maximum bei 360 nm während der Heizphase in der Präparation jedoch auf. Daher wird das in Abbildung 2.3.6 blau dargestellte Fluoreszenzanregungsspektrum CdS-Nanokristallen zugeordnet. Eine Trennung der CdTe-



und der CdS-Nanokristalle ist durch gröÙenselektive Fällung aus dieser Reaktionslösung möglich.

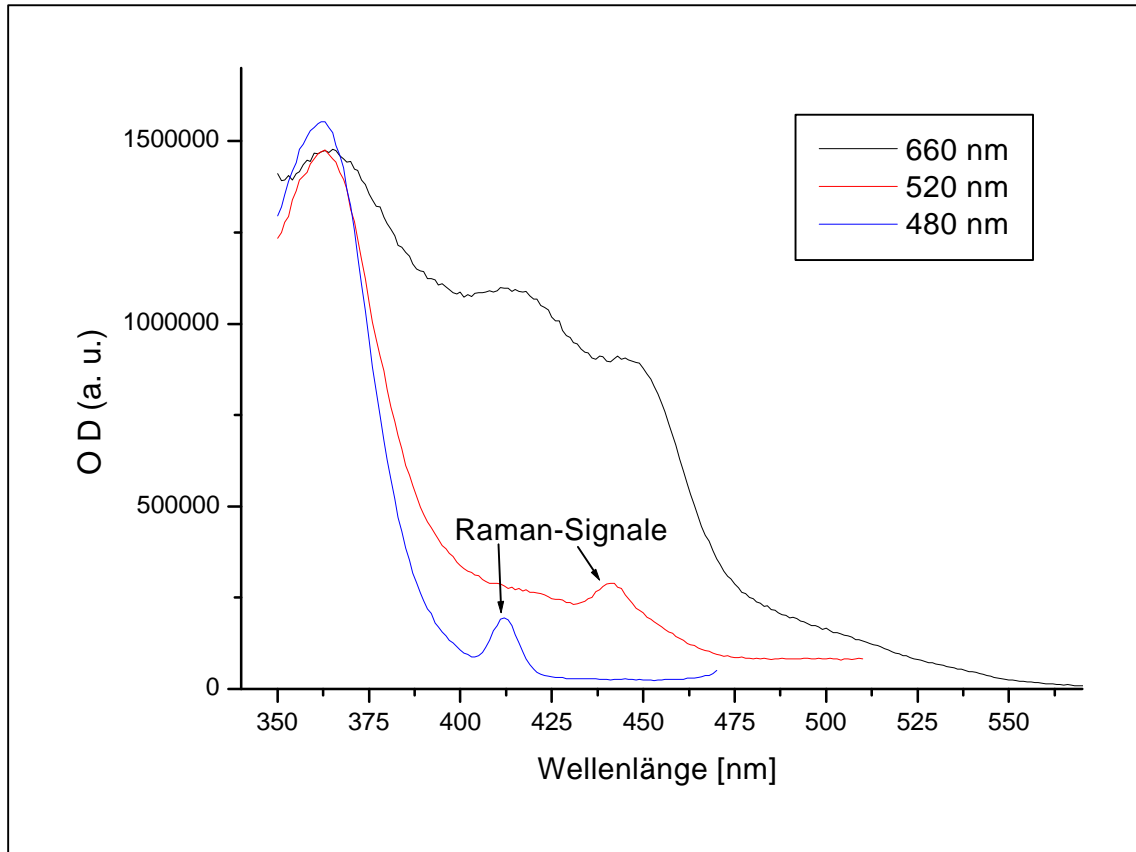


Abb. 2.3.6: Fluoreszenz – Anregungsspektren einer Mischung von CdTe- und CdS-Nanokristallen

### 2.3.4 Präparation von CdS-Nanokristallen mit Thiolen als Sulfidquelle

In Hinblick auf die in Kapitel 2.3.3 dargestellte Mischkristallbildung CdTe(S) sollte die CdS-Bildung durch Thiole als Sulfidquelle näher untersucht werden. Hierzu werden unter den Bedingungen der CdTe-Nanokristallsynthese folgende Ansätze durchgeführt:

1,97 g (4,7 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in einem 500 ml Kolben in 250 ml bidestilliertem Wasser gelöst. 0,8 ml (11,42 mmol) Mercaptoethanol bzw. 1,0 ml (11,53 mmol) 1-Thioglycerin werden zugegeben und die Lösung mit NaOH (1 N) bzw. mit  $\text{HClO}_4$  (0,8 N) auf den zu untersuchenden pH-Wert eingestellt. Die Probenlösung wird unter Rückfluß gekocht und die Reaktion mit Absorptionsspektren verfolgt. Im sauren Medium konnte keine CdS-Bildung nachgewiesen werden, während sie mit gesteigertem alkalischen

Charakter der Lösung zunimmt. Abbildung 2.3.7 zeigt in Absorptionsspektren die Bildung von CdS-Nanokristallen mit 1-Thioglycerin als Sulfidquelle bei pH 9.

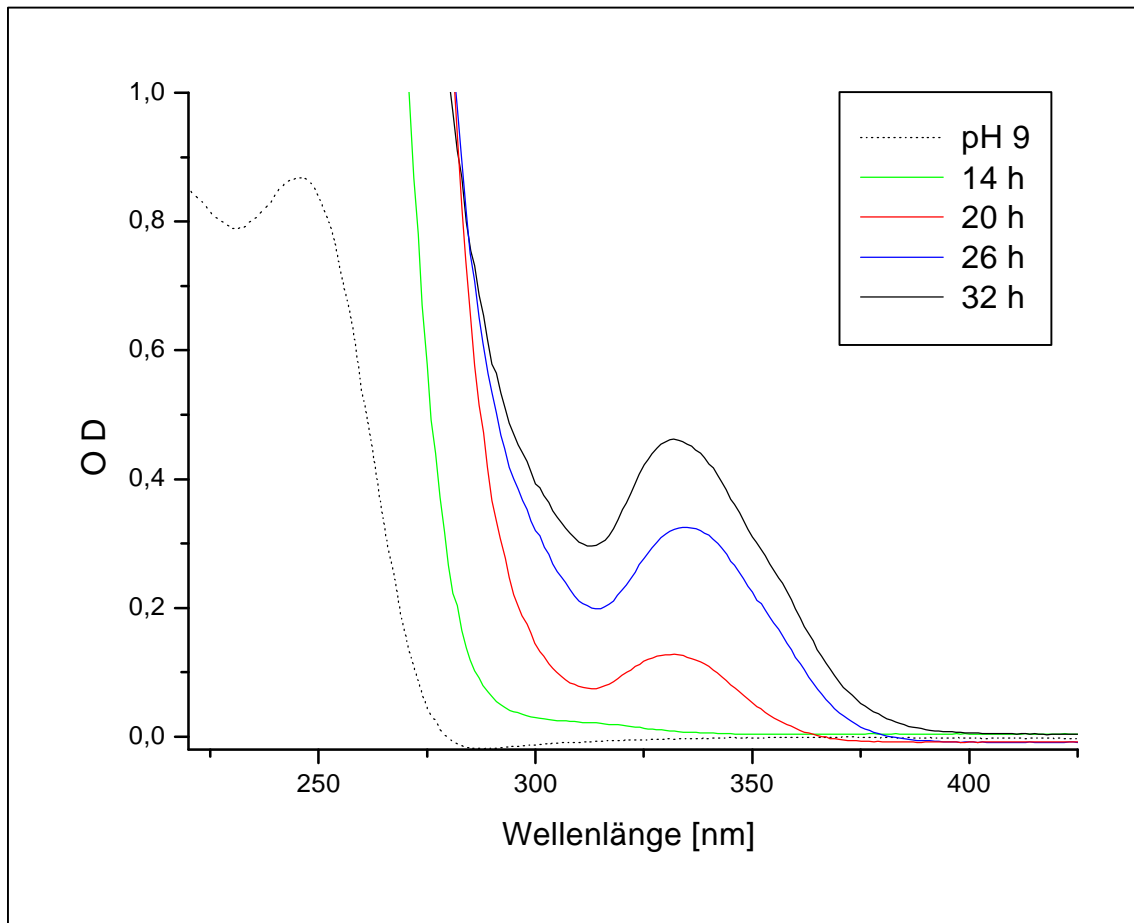


Abb. 2.3.7: Absorptionsspektren von CdS-Nanokristallen mit 1-Thioglycerin als Sulfidquelle

Zur quantitativen Vergleichbarkeit der Absorptionsspektren in Abbildung 2.3.7 wurden die Proben, die mit durchgezogenen Linien gezeigten Spektren, mit Hilfe einer Mikroliterspritze definiert entnommen und verdünnt. Die in Abbildung 2.3.7 angegebenen Zeiten für die Spektren entsprechen der Dauer der Heizzeit unter Rückfluß der jeweiligen Lösung. Die Cadmiumionen liegen im Bereich basischer pH-Werte durch Thiole komplexiert vor. Eine teilweise Hydrolyse der Thiole führt zur Freisetzung von Schwefelionen, die zur Entstehung von Cadmiumsulfid führt. Diese Reaktion in wässriger Lösung wird durch die hohe Temperatur gefördert. Swayambunathan et al. konnten die Darstellung von CdS-Nanoteilchen durch Puls-Radiolyse von 1-Thioglycerin in Gegenwart von  $\text{CdSO}_4$  initiieren, wobei sie ebenfalls eine starke pH-Abhängigkeit feststellten.<sup>49</sup> Hierbei beruht die Cadmiumsulfid-Entstehung auf einem radikalischen Mechanismus.

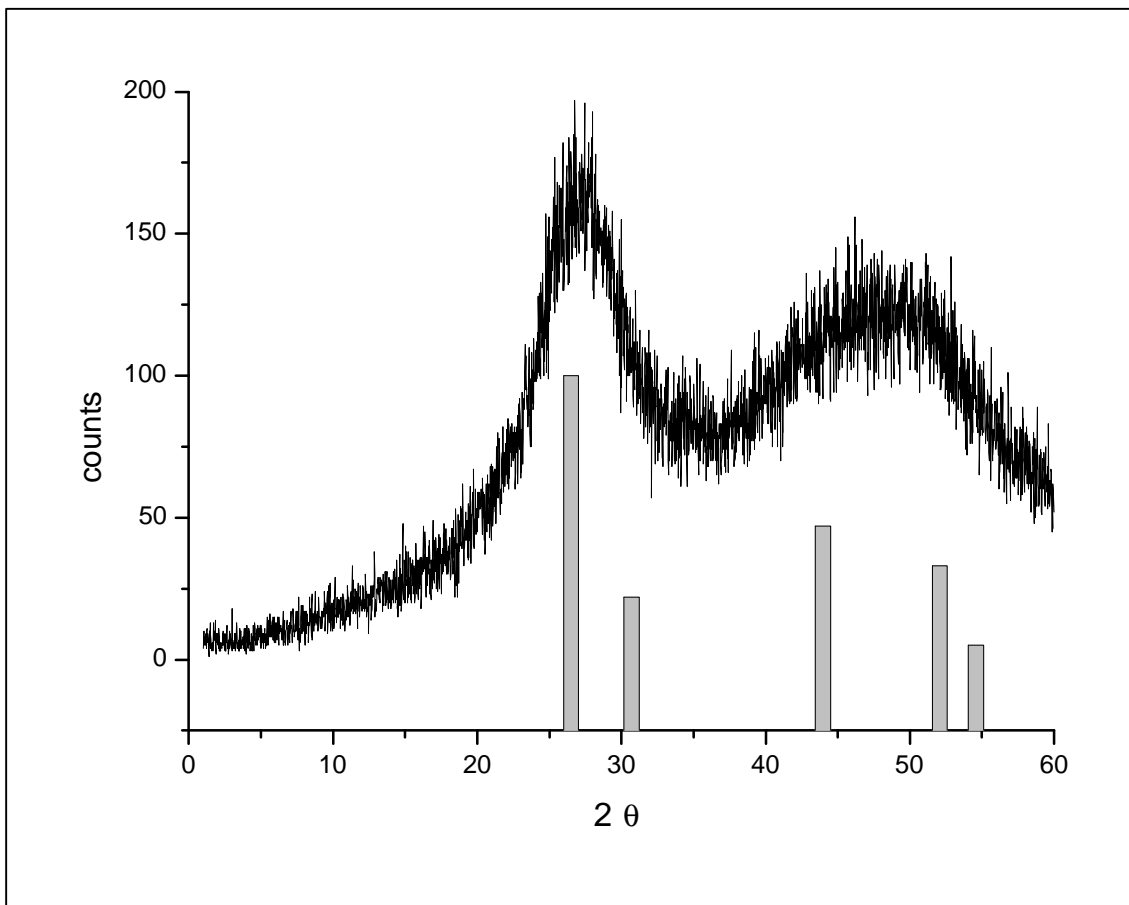


Abb. 2.3.8: Pulverröntgendiffraktogramm der CdS-Nanokristalle hergestellt aus 1-Thioglycerin als Sulfidquelle und  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen; das Balkendiagramm zeigt die Reflexe von kubischem, makrokristallinem CdS

Das Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 2.3.8 zeigt entstandene kubische CdS-Nanokristalle, die vergleichbar sind mit Probe d aus einem Artikel von Vossmeier et al.. Diese CdS-Nanokristalle haben einen Durchmesser von 1,9 nm und ein Absorptionsmaximum von 334 nm.<sup>4</sup> Im Gegensatz zu diesen CdS-Nanokristallen, die mit  $\text{H}_2\text{S}$  als Sulfidquelle hergestellt werden, zeigen die in dieser Arbeit präparierten CdS-Nanoteilchen jedoch keinen Reflex bei kleinen Winkeln im Pulverröntgendiffraktogramm. Diese Beobachtung kann durch eine stark heterogene Größenverteilung in der Probe bedingt sein. Die asymmetrischen Absorptionsspektren (Abbildung 2.3.7) sind ein Hinweis auf eine solche Größenverteilung. Ebenso könnte dieses Ergebnis anzeigen, daß nur ein geringerer Anteil der  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen zu Nanokristallen umgesetzt wurde und die CdS-Nanoteilchen von amorphen Systemen umgeben sind, so daß keine Nahordnung gebildet werden kann.

### **2.4 CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Thioglykolsäure/Cysteamin**

Die Darstellung der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle erfolgt nach der Vorschrift von Gao et al.<sup>52</sup> Zur Darstellung der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanoteilchen wird diese Vorschrift variiert. Die CdTe-Nanokristalle werden in dieser Arbeit dargestellt, um die funktionellen Gruppen für Reaktionen unterschiedlichster Art nutzen zu können (siehe Kapitel 3 und Kapitel 4). Zudem werden die thioglykolsäurestabilisierten Nanoteilchen in Kapitel 5 und Kapitel 6 weiter untersucht. Thioglykolsäurestabilisierte CdTe-Nanoteilchen sind aufgrund ihrer guten Photo- und Elektrolumineszenzeigenschaften in den letzten Jahren eingehend untersucht und in der Applikation als LED (light emitting device) getestet worden.<sup>53,54</sup> Cysteaminstabilisierte CdTe-Nanokristalle werden zum ersten Mal in dieser Arbeit beschrieben und charakterisiert. Da viele auf biochemischen Reaktionen basierende Verknüpfungsreaktionen (s. Kapitel 3 und Kapitel 4) in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, sollten die thioglykolsäure- und die cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle ebenfalls in organischen Lösungsmitteln (Ethanol) dargestellt werden.

#### 2.4.1 Präparationsvorschrift: CdTe stabilisiert durch Thioglykolsäure/Cysteamin

1,97 g (4,7 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Hahn in 250 ml bidestilliertem Wasser gelöst. 0,8 ml (11,5 mmol) Thioglykolsäure bzw. 0,88 g (11,5 mmol) Cysteamin werden zugegeben. Die Lösung zur Darstellung der thioglykolsäurestabilisierten Nanoteilchen wird mit NaOH (1 N) auf pH 11,2 eingestellt. Die Lösung zur Darstellung der cysteaminstabilisierten Nanoteilchen wird bei ihrem pH-Wert (5,4 - 5,5) belassen. Anschließend wird jede Lösung 30 min mit Argon gespült. Alle weiteren Präparationsschritte werden unter Argon – Schutzatmosphäre durchgeführt. Langsam und unter starkem Rühren werden 44 ml einer frisch präparierten NaHTe – Lösung bei Raumtemperatur durch ein Septum injiziert. Nach der Zugabe wird die Lösung ca. 45 min weiter gerührt. Das Teilchenwachstum wird beim anschließenden Refluxieren mit UV/Vis – Absorptionsspektren verfolgt. Die CdTe-Nanokristalle werden ca. 1 h unter Rückfluß gekocht, je nach gewünschter Größe und Farbe wird diese Zeit variiert. Nach dem Abkühlen wird die Probenlösung am Rotationsverdampfer um die Hälfte eingeengt, die Lösung in einen Dialyseschlauch (Servapor MWCO 12000 – 14000) überführt und gegen 5 l bidestilliertes Wasser dialysiert.

### 2.4.2 Charakterisierung der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle

In Abbildung 2.4.1 sind das Absorptionsspektrum und das Fluoreszenzspektrum eines thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalls zur Charakterisierung dargestellt. Bei pH 4,6 (eingestellt mit Thioglykolsäure<sup>52</sup>) und Raumtemperatur zeigt diese Probe eine Lumineszenzquantenausbeute von 20 % (aus Vergleich mit Rhodamin 6G).

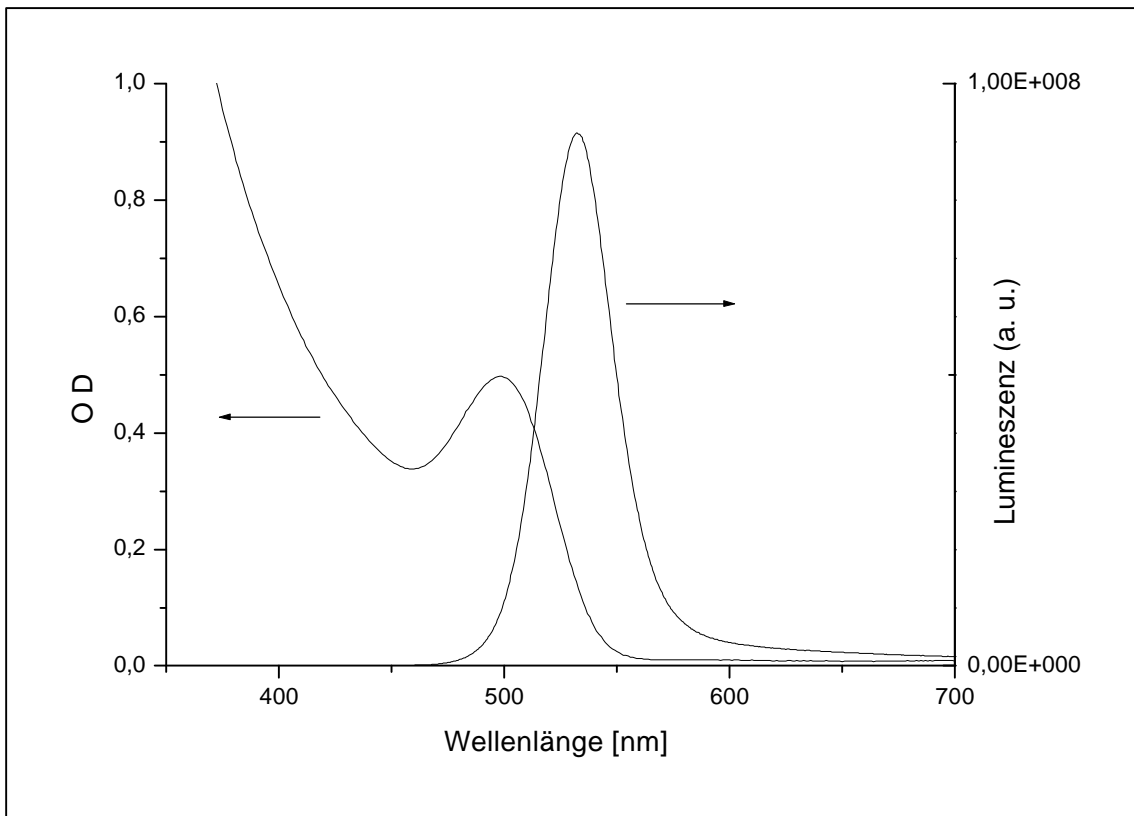


Abb. 2.4.1: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen

Abbildung 2.4.2 zeigt eine hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle. Diese CdTe-Nanokristalle zeigen eine kubische Kristallstruktur.

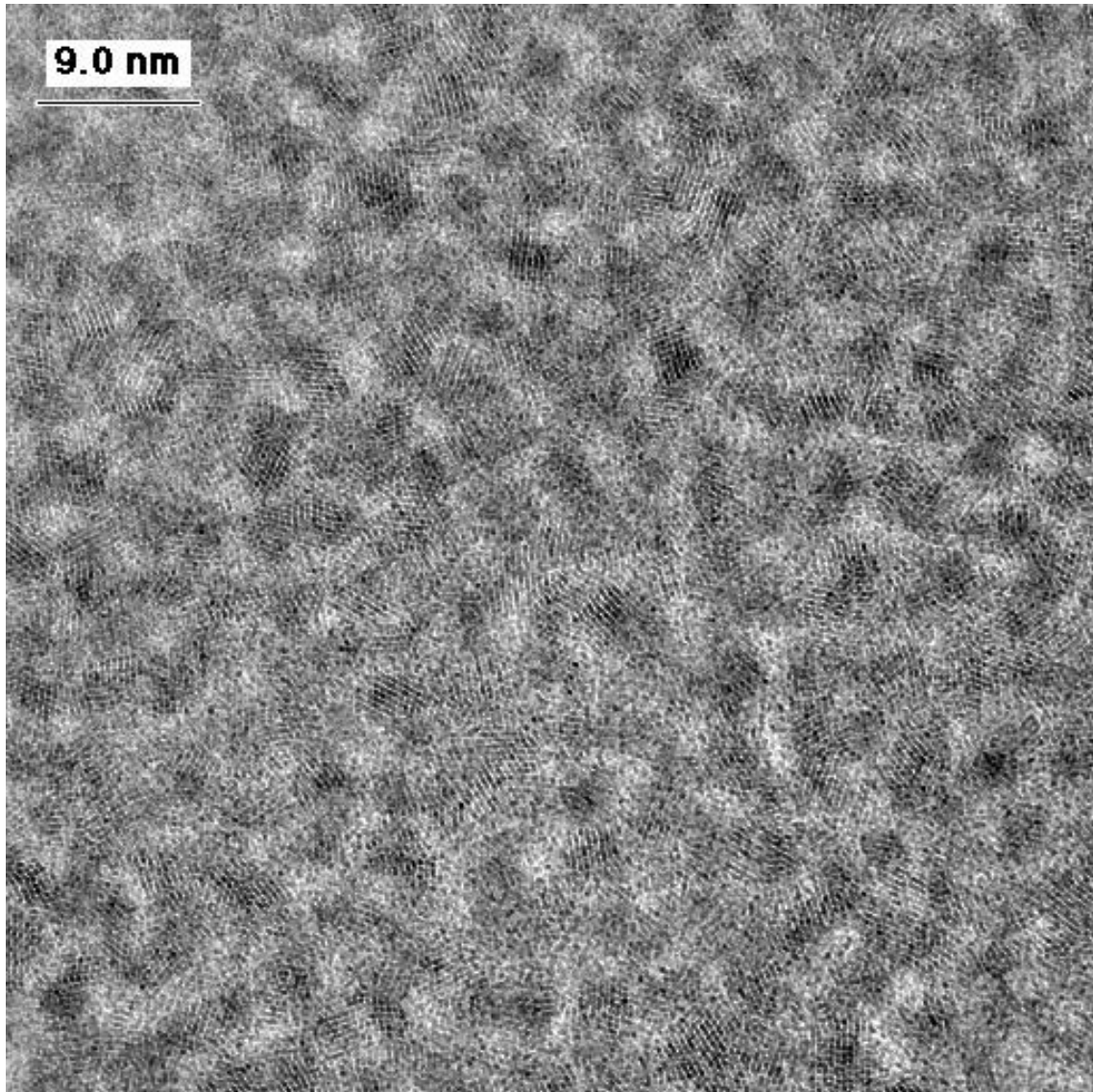


Abb. 2.4.2: HRTEM-Bild thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle

### 2.4.3 Thioglykolsäurestabilisierte CdTe-Nanokristalle in Ethanol

1,97 g (4,7 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Hahn in 250 ml absolutem Ethanol gelöst. 0,8 ml (11,5 mmol) Thioglykolsäure werden zugegeben. Die Lösung wird mit 5 ml bzw. 7 ml Trioctylamin versetzt. Anschließend werden die Lösungen 30 min mit Argon gespült. Alle weiteren Präparationsschritte werden unter Argon – Schutzatmosphäre durchgeführt. Langsam und unter starkem Rühren wird gasförmiges  $\text{H}_2\text{Te}$  aus der Entwicklung aus 0,4 g  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,05 M) eingeleitet. Nach der Zugabe wird die Lösung weiter gerührt, mit Argon gespült und am Rückfluß erhitzt. Nach ca. 30 min zeigt die Färbung der Lösung (rot-orange) eine Bildung von CdTe-Nanokristallen an. Abbildung 2.4.3 zeigt die Absorptionsspektren dieser CdTe-Nanoteilchen. Aufgrund von Agglomeration

wurden diese Spektren in der Ulbricht-Kugel aufgenommen. Diese Proben zeigen nur eine sehr geringe Haftstellen-Fluoreszenz.

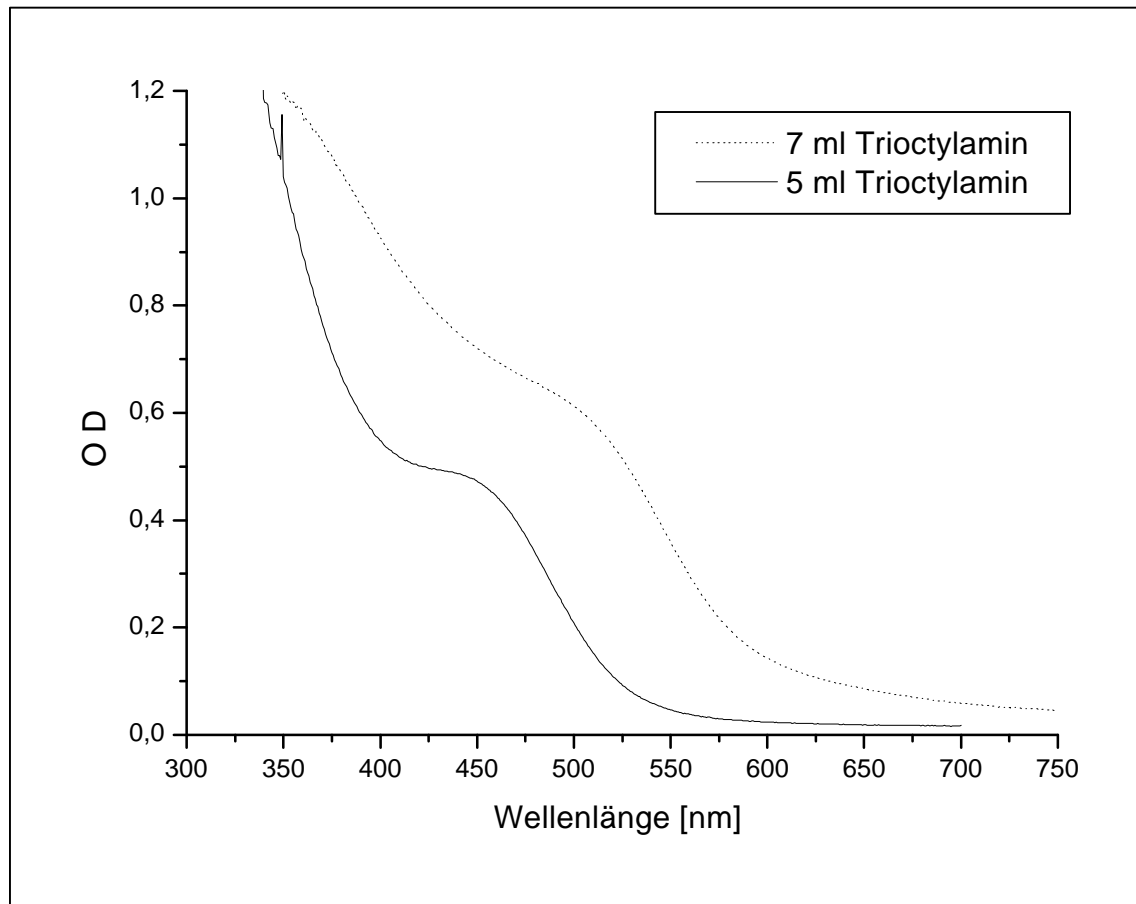


Abb. 2.4.3: Absorptionsspektren von thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen in Ethanol

### 2.4.4 Charakterisierung der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle

Cysteaminstabilisierte CdTe-Nanokristalle können im Gegensatz zu allen anderen nach der Grundvorschrift<sup>15</sup> dargestellten CdTe-Nanoteilchen nicht im alkalischen Medium präpariert werden und sind auch nach der Präparation nur in leicht saurem Medium in Lösung. Eine Protonierung der Aminofunktion scheint nötig zu sein, um die Löslichkeit der Nanokristalle in dem polaren Lösungsmittel Wasser zu gewährleisten. Eine größenselective Fällung der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle ist sowohl mit Isopropanol als auch durch Änderungen des pH-Wertes möglich, da beide Varianten die Löslichkeit herabsetzen können. Abbildung 2.4.4 zeigt Absorptions- und Fluoreszenzspektren von cysteaminstabilisierten CdTe-Nanoteilchen verschiedener Größe. In Abbildung 2.4.5 sind die Absorptions- und

Fluoreszenzspektren der kleinsten und der größten dargestellten cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle gezeigt. Weiteres Refluxieren der Probe der größten Nanokristalle führt nicht zu einer zunehmenden Rotverschiebung der Spektren, sondern zu einer Trübung der Lösung. Die CdTe-Nanokristalle haben alle eine kubische Kristallstruktur. Dies ist beispielhaft in Abbildung 2.4.6 gezeigt anhand des Pulverröntgendiffraktogramms der in Abbildung 2.4.5 schwarz dargestellten cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristall Probe. Wie bereits zuvor dargestellt (Kapitel 2.3.3), ist auch hier zu beachten, daß der Anteil kubischer CdS-Kristallstruktur mit verlängerter Heizzeit zunimmt.

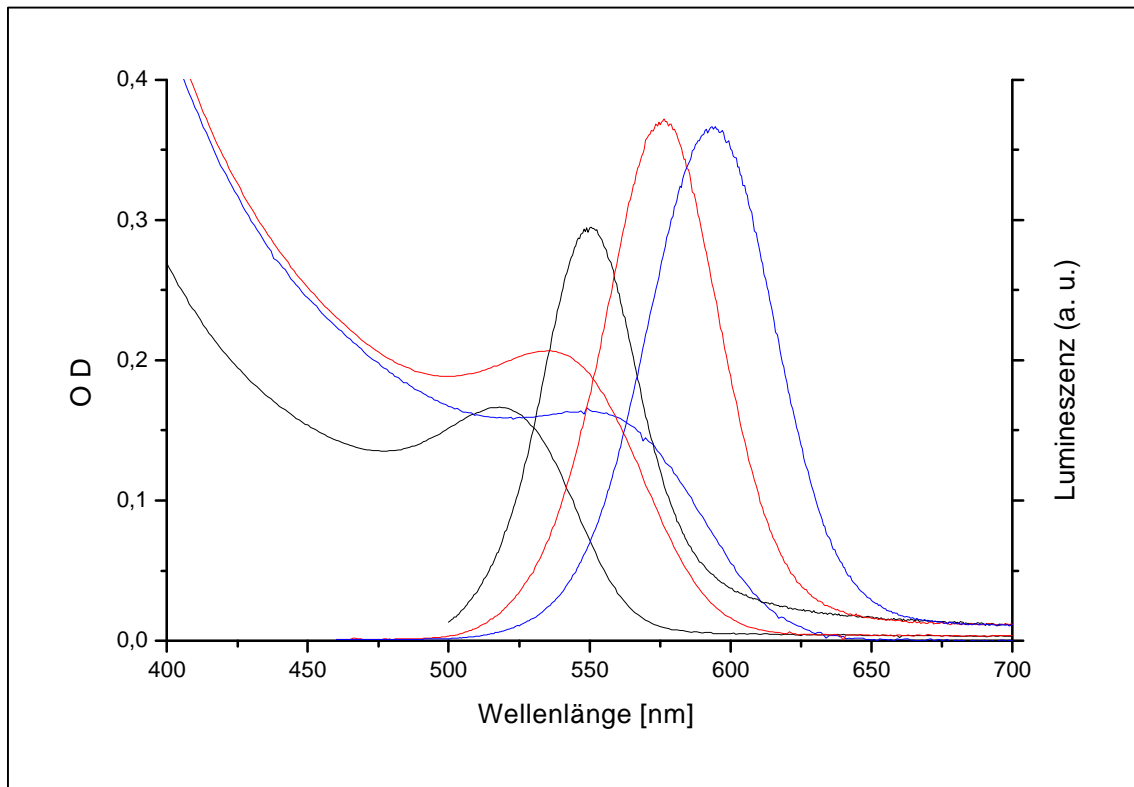


Abb. 2.4.4: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen



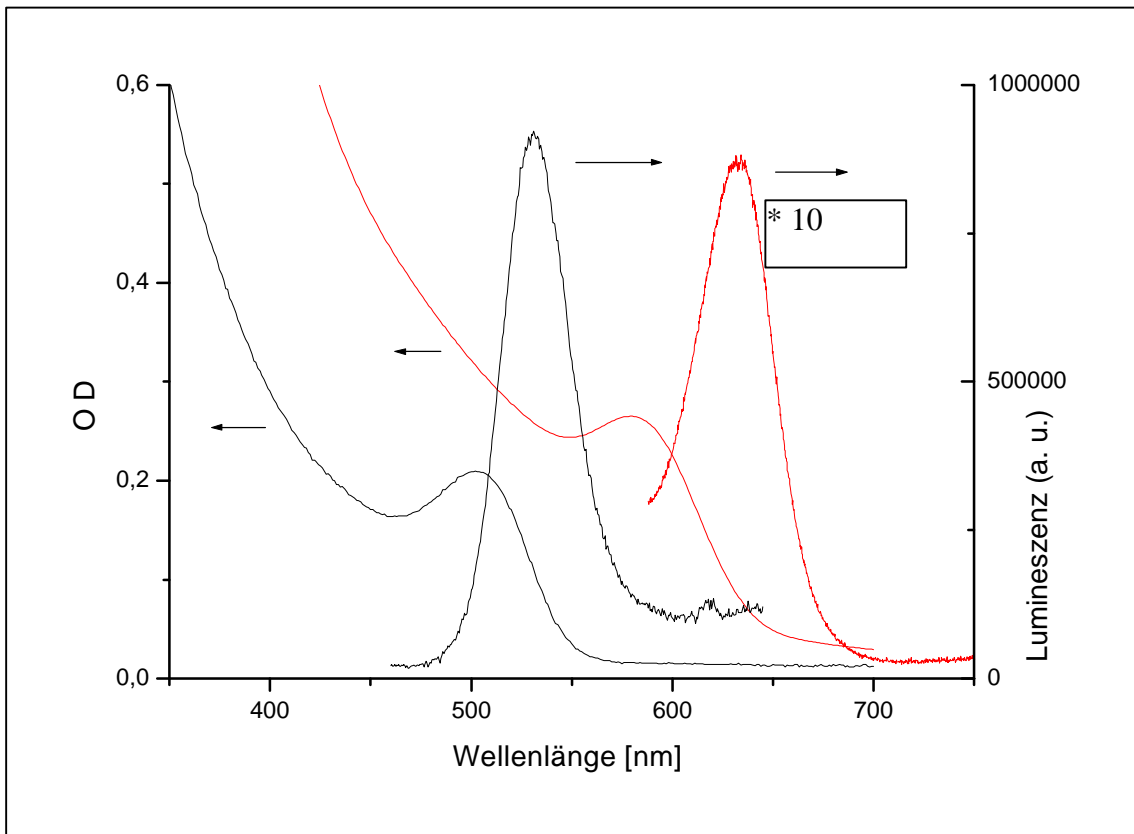


Abb. 2.4.5: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der größten und kleinsten dargestellten cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle

Zur besseren Darstellung ist in Abbildung 2.4.5 die Fluoreszenzintensität der großen cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle durch zehn dividiert gezeigt.

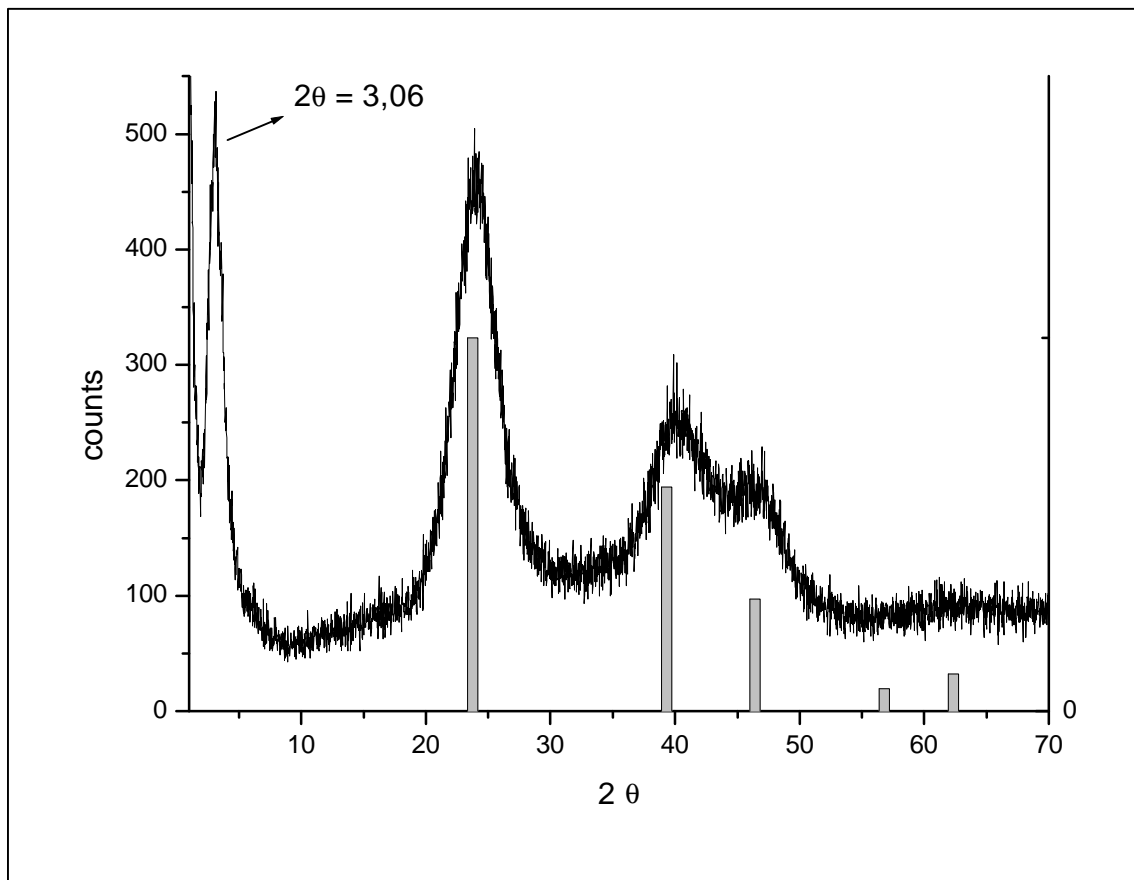


Abb. 2.4.6: Pulverröntgendiffraktogramm von cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen; das Balkendiagramm zeigt die Reflexe von kubischem, makrokristallinem CdTe

Das Pulverröntgendiffraktogramm der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle zeigt neben den CdTe-Kristallreflexen, die bereits eine leichte Verschiebung zu den CdS-Reflexen aufweisen, auch einen Reflex bei kleinem Winkel ( $\theta = 1,53^\circ$ ). Aus der Bragg-Gleichung folgt für diese CdTe-Nanoteilchen mit einem Absorptionsmaximum von 503 nm und einem Fluoreszenzmaximum bei 532 nm ein Durchmesser von 2,9 nm. Diese cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle sind ebenfalls transmissionselektronenmikroskopisch untersucht worden. In Abbildung 2.4.7 und 2.4.8 sind eine HRTEM-Aufnahme und die Elektronenbeugung zu sehen.

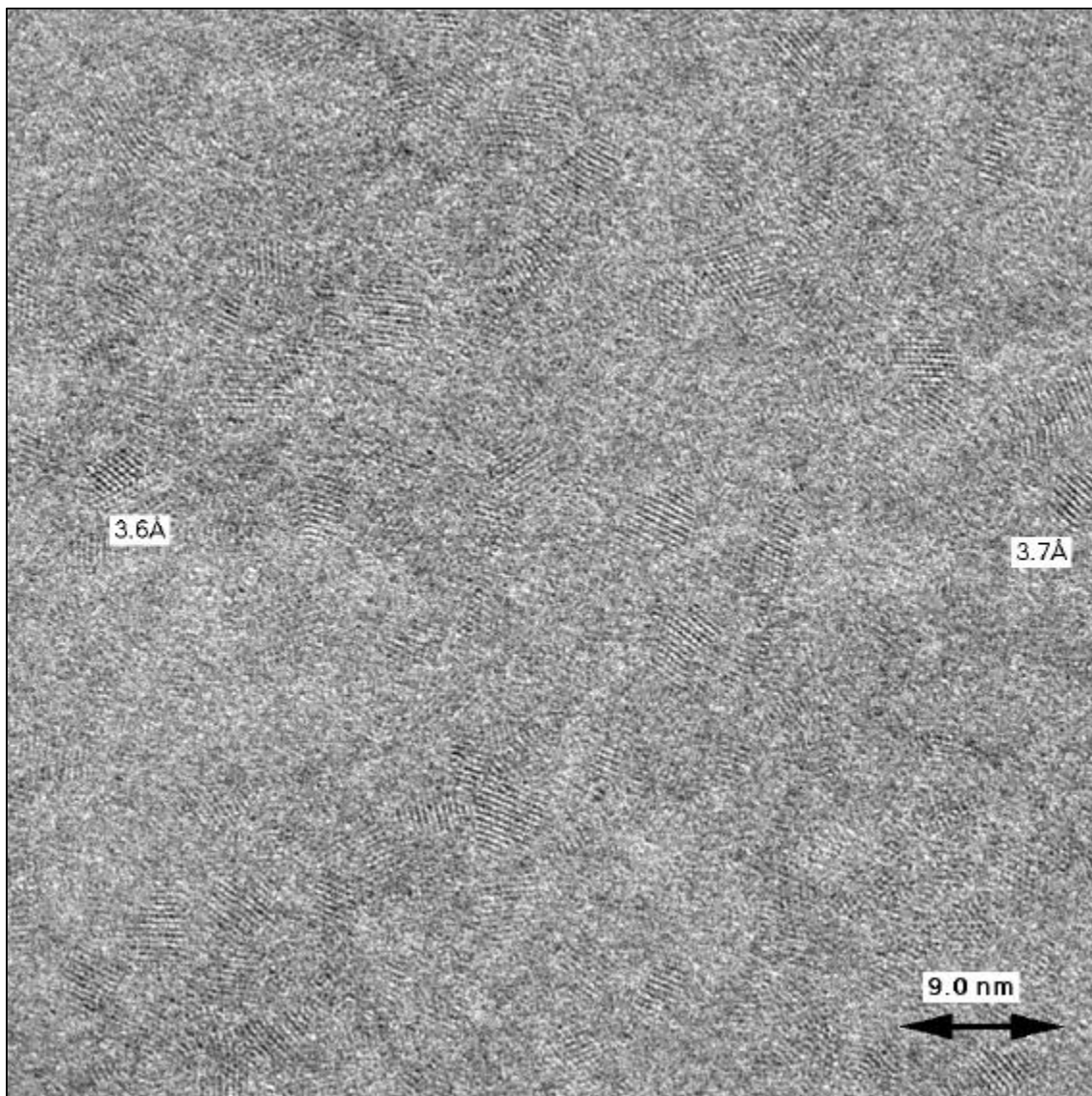


Abb. 2.4.7: HRTEM-Bild cysteaminstabilisierter CdTe-Nanokristalle

Die in Abbildung 2.4.7 dargestellten cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle weisen zum größten Teil eine tetraedrische Form auf. Sie haben eine durchschnittliche Größe im HRTEM-Bild von 3,6 nm. Die Differenz zu der aus dem Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 2.4.6) ermittelten Größe beträgt 0,7 nm. Fehlstellen und Versetzungen verschiedener Kristalldomänen, die im TEM-Bild zu erkennen sind, führen zu einer Reflexverbreiterung in dem Pulverröntgendiffraktogramm, welches nur homogene kristalline Domänen erfasst. Der Reflex bei kleinen Winkeln, welcher für die Größenbestimmung nach der Bragg-Bedingung herangezogen wird, entsteht durch die Nahordnung dieser kristallinen Domänen. Hierdurch sind die Abweichungen in der Größenbestimmung durch Pulverröntgendiffraktometrie und HRTEM-Aufnahmen zu erklären.

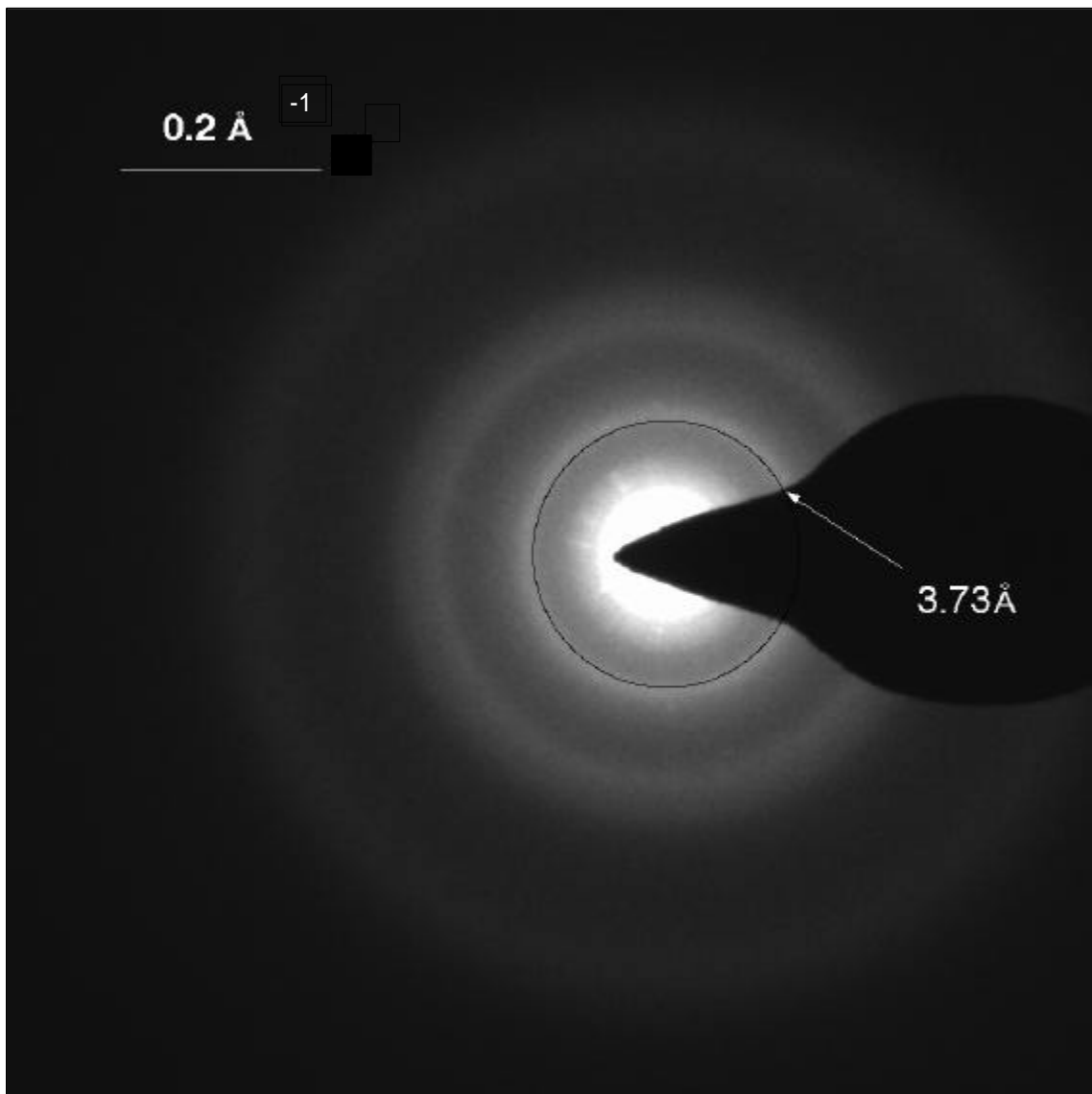


Abb. 2.4.8: Elektronenbeugung cysteaminstabilisierter CdTe-Nanokristalle

In der TEM-Aufnahme sind viele kristalline Domänen detektierbar, wobei der 3,73 Å Abstand der Kristallebenen (111) im kubischen CdTe zu finden ist aber auch kleinere Abstände, die auf CdS hinweisen. Ebenso zeigt die Elektronenbeugung, daß der 3,73 Å Abstand nicht den Schwerpunkt des Ringes bildet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der im Pulverröntgendiffraktogramm detektierten Verschiebung der Weitwinkel-Reflexe hin zu kubischem Cadmiumsulfid.

Im Gegensatz zu thioglykolsäure- oder thioalkoholstabilisierten CdTe-Nanokristallen, welche bei pH-Werten um pH 11 im Dunkeln gelagert werden sollten, erreichen die cysteaminstabilisierten Proben die größte Haltbarkeit bei einem pH-Wert um pH 5. Die

## 2 Präparation und Charakterisierung

Stabilität eines solchen cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalls wird im Folgenden demonstriert. Eine Reaktionslösung wird in drei Chargen unterteilt:

A: pH 5,5, Argon-Schutzatmosphäre, dunkle Lagerung

B: pH 6,5, Argon-Schutzatmosphäre, dunkle Lagerung

C: pH 5,5, Luft-Atmosphäre, helle Lagerung

In Abbildung 2.4.9 ist die Entwicklung der drei Teile der Lösung cysteaminstabilisierter CdTe-Nanoteilchen zu sehen. Probenlösung C (blau in Abb. 2.4.9) ist bereits nach 10 Tagen farblos und enthält keine CdTe-Nanoteilchen mehr. Probenlösung B (schwarz in Abb. 2.4.9) zeigt in drei Absorptionsspektren und zwei Fluoreszenzspektren den langsamen Abbau der CdTe-Nanokristalle. Die Probe A (rot in Abb. 2.4.9) hingegen zeigt in der untersuchten Zeit weder in den Absorptionsspektren noch in den Fluoreszenzspektren spektrale Veränderungen. Die Fluoreszenzspektren der Probe A sind in Abbildung 2.4.9 durch zehn dividiert gezeigt.

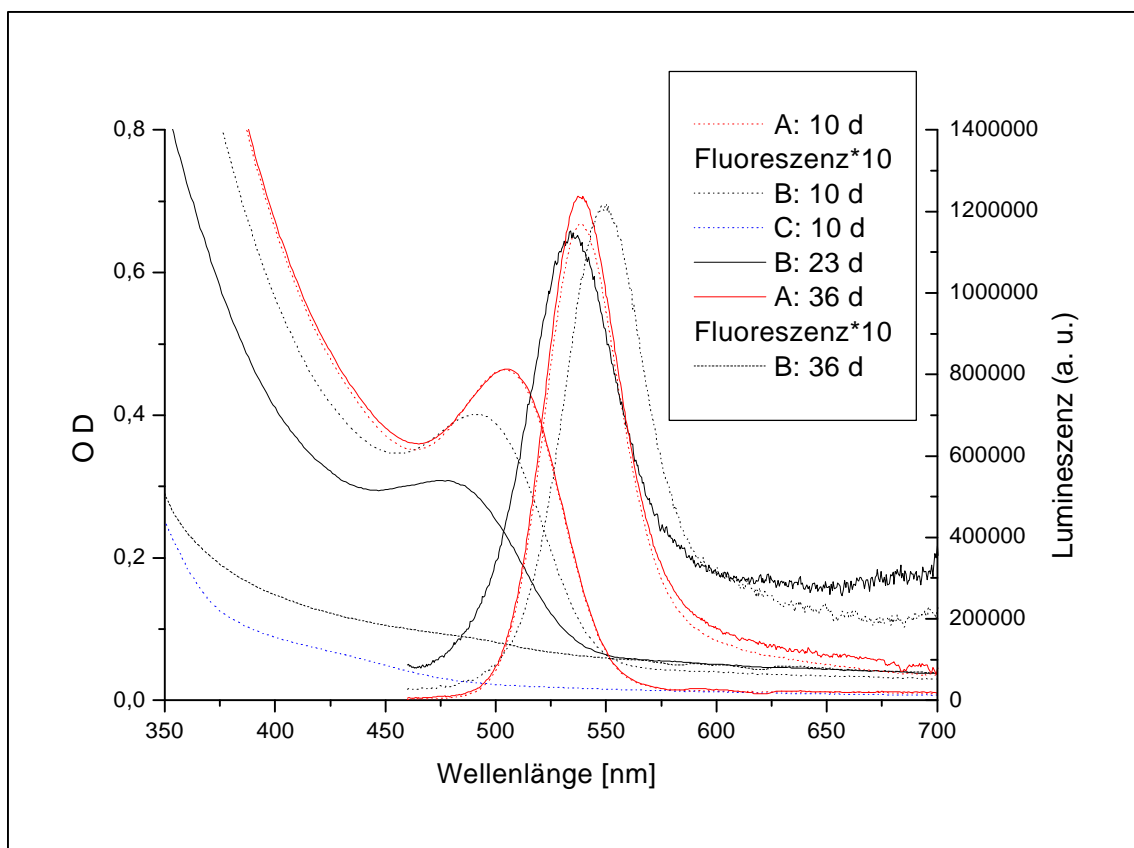


Abb. 2.4.9: Stabilitätsuntersuchung an cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen  
Für die Stabilität der thiolstabilisierten CdTe-Nanokristalle in wässriger Lösung ist es wichtig diese im Dunkeln unter Schutzgasatmosphäre zu lagern, um der Photokorrosion

vorzubeugen Für die cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle ist zudem eine exakte Einstellung des pH-Wertes für die Lagerung notwendig.

Eine Darstellung cysteaminstabiler CdTe-Nanokristalle in ethanolischer Reaktionslösung erfolgte nicht, da bereits die Koordinationsverbindung von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen mit Cysteamin in Ethanol unlöslich ist.

### **2.5 CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate und Sulfonsäuren**

Polyphosphat- und sulfonsäurestabilisierte CdTe-Nanokristalle sollen dargestellt werden in Analogie zu bekannten CdS-Synthesen.<sup>16,55</sup> Die Darstellung von CdTe-Nanokristallen durch eine Mischstabilisierung durch 1-Thioglycerin und Polyphosphate konnte durch Rajh et al. durchgeführt werden.<sup>56</sup> Die CdTe-Nanokristalle sollen einen größeren Nanokristallkern als thiolstabilisierte CdTe-Nanoteilchen aufweisen, ohne die durch die verlängerte Kochzeit bedingte Mischkristallbildung (s. Kapitel 2.3.3). Zudem soll durch die, im Vergleich zu Thiolen, schwächere Bindung dieser Liganden eine einfachere Modifikation auf der Nanokristalloberfläche durch Bildung einer Schalenstruktur eines zweiten Halbleitermaterials oder durch Ligandenaustausch möglich werden.

#### 2.5.1 Präparationsvorschriften: CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate

- In einen 500 ml Zweihalskolben mit Hahn in 250 ml bidestilliertes Wasser werden 250  $\mu\text{l}$  einer 0,1 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Stammlösung und 250  $\mu\text{l}$  einer 0,1 M Stammlösung Grahamschen Salzes (Natriumpolyphosphat einer mittleren Molmasse von  $M = 611,76 \text{ g/mol}$ ) gegeben. Die Lösung wird mit NaOH (1 N) auf pH 10 eingestellt. Anschließend wird die Lösung 30 min mit Argon gespült. Langsam und unter starkem Rühren werden 1 ml, 5 ml bzw. 20 ml einer frisch präparierten NaHTe – Lösung bei Raumtemperatur durch ein Septum injiziert. Nach der Zugabe wird die Lösung ca. 15 min weiter gerührt und mit Argon gespült.
- 0,985 g (2,35 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Hahn in 250 ml bidestilliertem Wasser gelöst. 0,25 g (0,41 mmol) Grahamsches Salz werden zugegeben. Die Lösung wird mit NaOH (1 N) auf pH 10,2 eingestellt. Anschließend wird die Lösung 30 min mit Argon gespült. Langsam und unter starkem Rühren werden 22 ml einer frisch präparierten NaHTe – Lösung bei Raumtemperatur durch ein Septum injiziert und danach werden 0,5 ml 1-Thioglycerin hinzugegeben. Nach

der Zugabe wird der pH-Wert auf 10,3 gebracht mit NaOH 0,1 N und die Lösung ca. 15 min weiter gerührt und mit Argon gespült.

### 2.5.2 Charakterisierung polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle

Die erste Präparationsvariante führt in Abhängigkeit von der eingesetzten NaHTe-Menge zu einer kurzfristigen Entstehung von CdTe-Nanokristallen, detektiert durch eine orange, rote oder braune Färbung. Die Absorptionsspektren sind unstrukturiert<sup>57</sup> und die Nanokristalle zersetzen sich schnell, was an der Entfärbung der Lösungen zu erkennen ist. Je geringer die eingesetzte NaHTe-Lösungsmenge ist, desto schneller zersetzen sich die CdTe-Nanokristalle. Schrittweise Zugabe von jeweils 50 µl einer Cd<sup>2+</sup>-Stammlösung (0,1 M) bzw. einer Zn<sup>2+</sup>-Stammlösung (0,1 M) und 5 ml einer Lösung von H<sub>2</sub>S (5 ml) in NaOH (1N, 20 ml) unter pH-Kontrolle (pH 10) führte nicht zu einer Änderung der Absorptionsspektren oder einer Erhöhung der Stabilität.

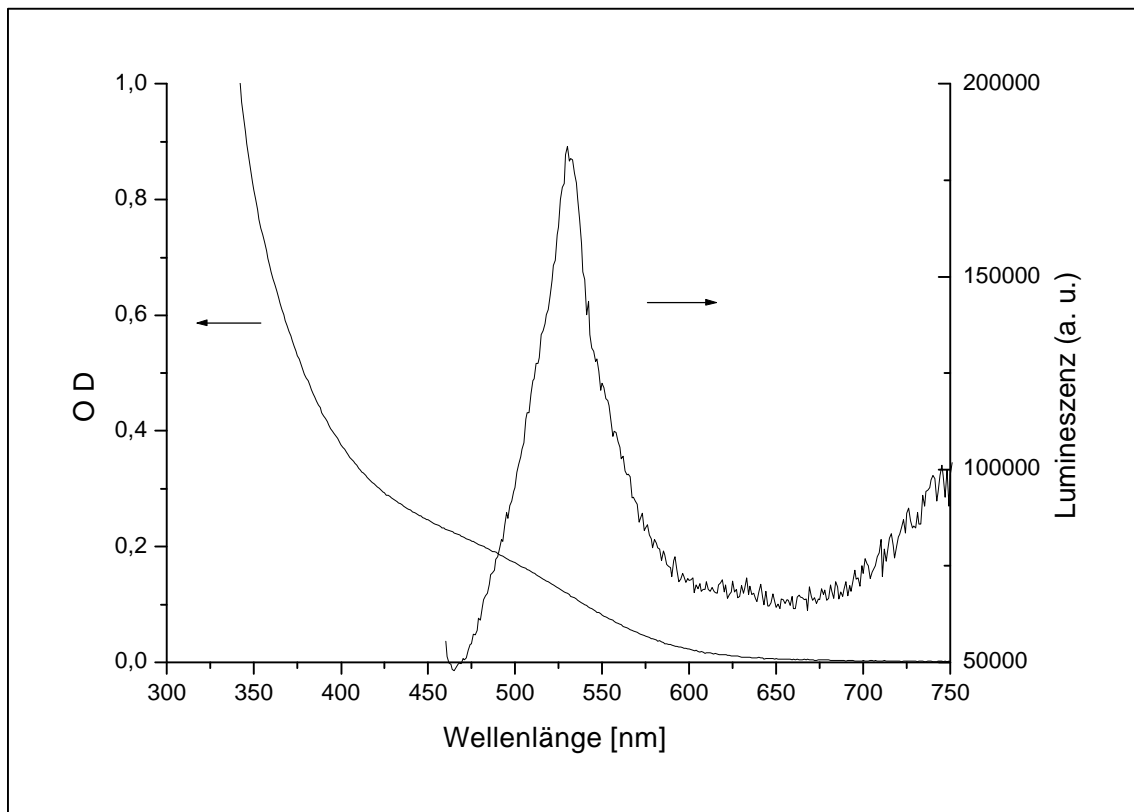


Abb. 2.5.1: Absorptions- und Fluoreszenzspektren polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle

Die zweite Präparationsvariante führt zu einer zeitweilig stabilen Probe von CdTe-Nanokristallen, wobei die Zugabe des Thiols jedoch direkt nach der Präparation erfolgen

sollte. Abbildung 2.5.1 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum dieser CdTe-Nanokristall-Probe. Die Probe zeigt nur eine sehr geringe bandkanten nahe Fluoreszenz. Zur Aufarbeitung wird die Lösung geteilt, die eine Hälfte wird gegen 5 l bidestilliertes Wasser dialysiert und die zweite Hälfte wird am Rotationsverdampfer eingedunstet, mit Isopropanol gefällt und erneut in Wasser aufgenommen. Während der Dialyse (ca. 12 h) löst sich die Probe langsam auf, was in Abbildung 2.5.2 gezeigt wird.

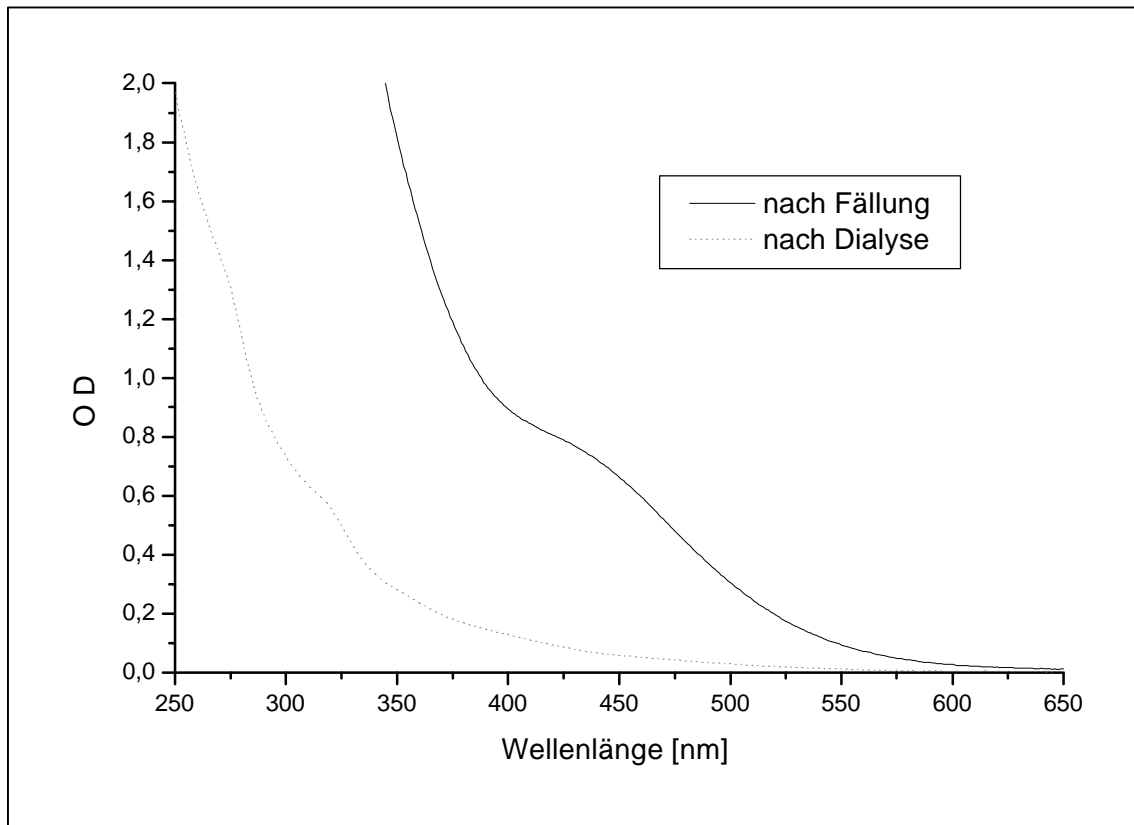


Abb. 2.5.2: Absorptionsspektren polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle nach der Aufarbeitung

Vor der Thiolzugabe wurde eine kleine Menge der Lösung polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle zur transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung abgenommen. Die Abbildungen 2.5.3 und 2.5.4 zeigen eine HRTEM-Aufnahme und die Elektronenbeugung.



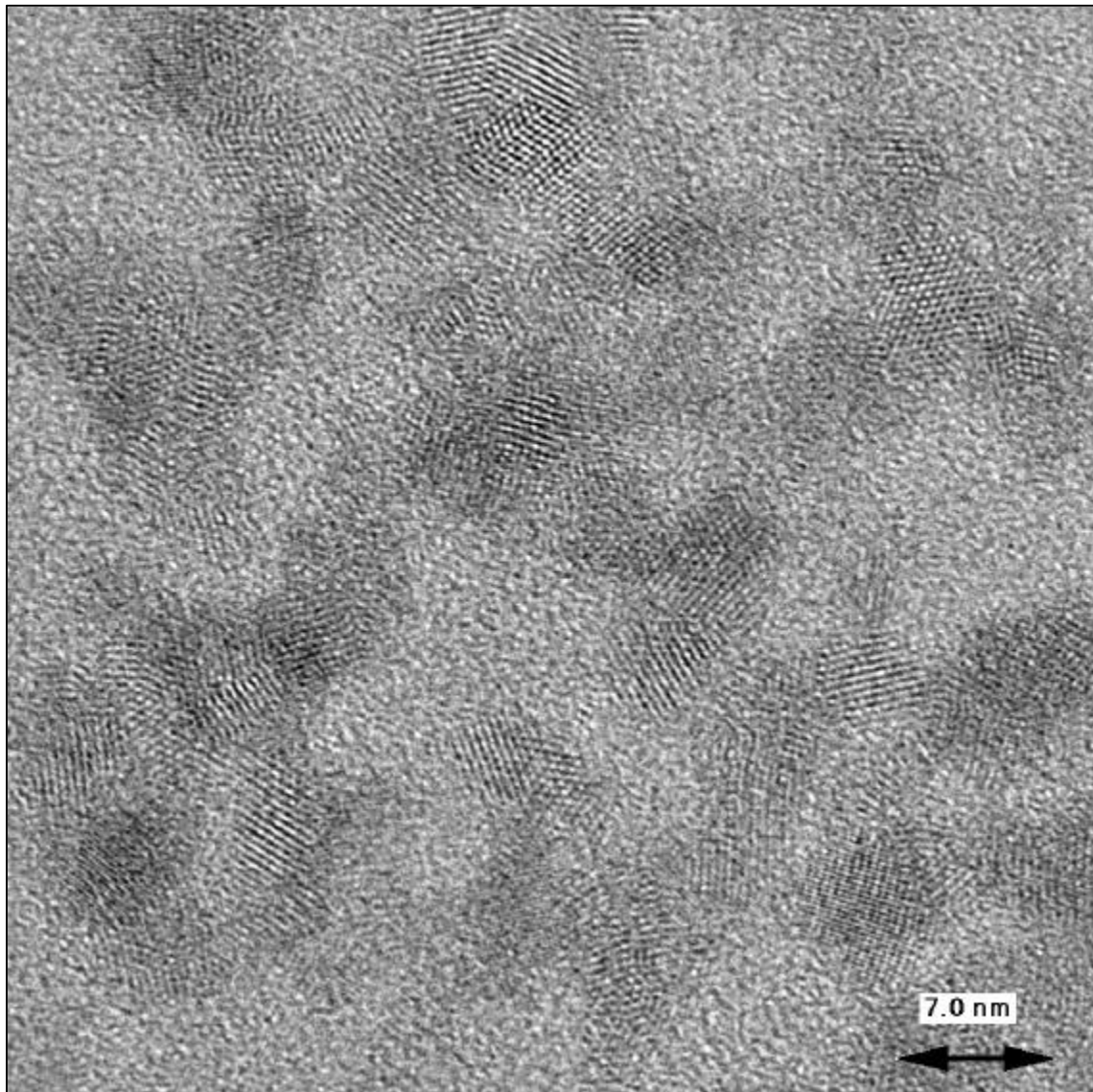


Abb. 2.5.3: HRTEM-Bild polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle

Element	Gewichtsprozent	Atomprozent
Cd L	53,2	56,3
Te L	46,8	43,7

Tab. 2.5.1: Zusammensetzung polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle  
ermittelt aus EDAX-Messung

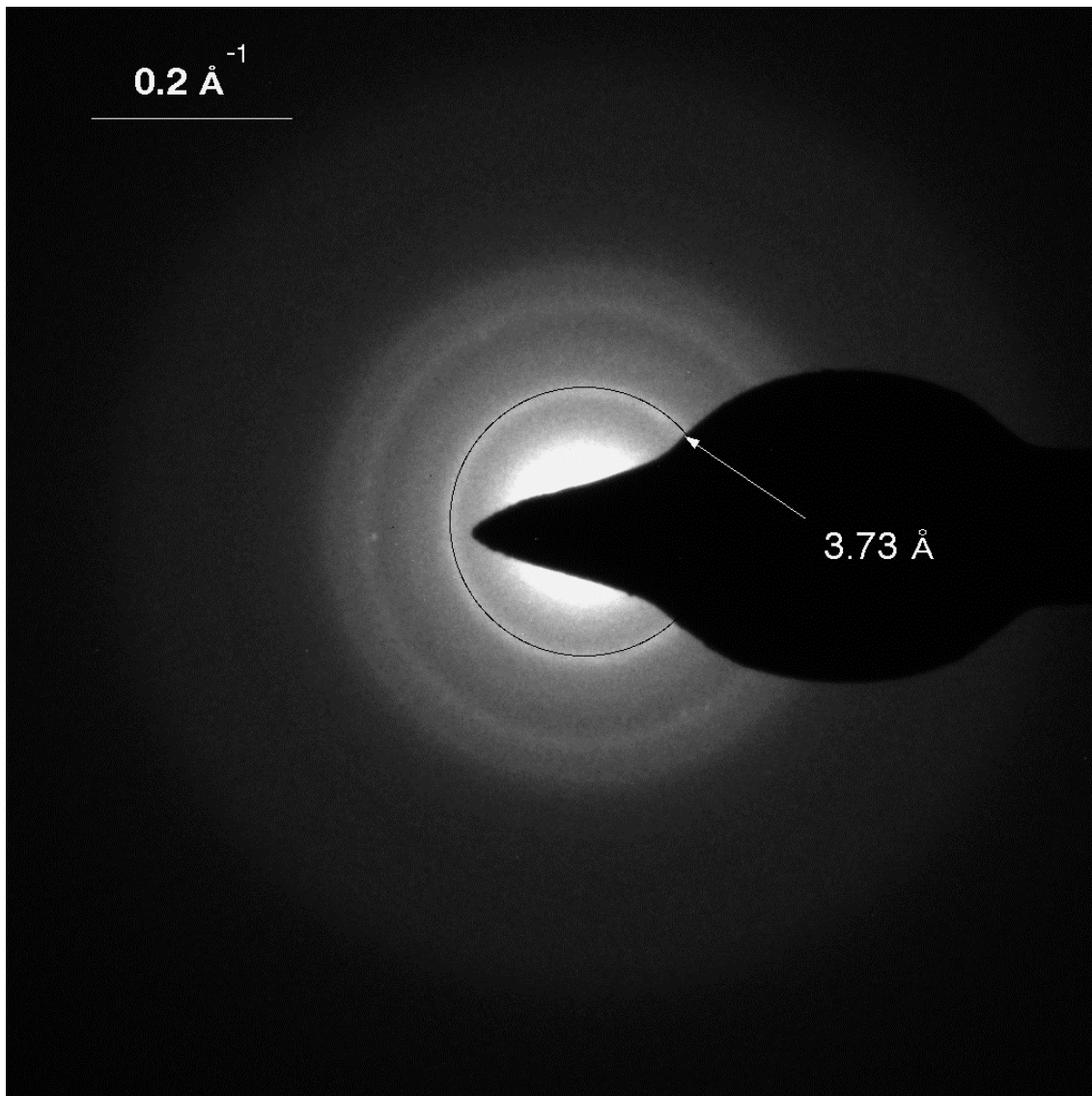


Abb. 2.5.4: Elektronenbeugung polyphosphatstabilisierter CdTe-Nanokristalle

Tabelle 2.5.1 zeigt die Zusammensetzung der Probe laut EDAX (energiedispersive Röntgenemission) dargestellt. Die TEM-Übersicht zeigt eine große Anzahl kristalliner Domänen unterschiedliche Größe. Der Ring (3,73 Å) in der Elektronenbeugung entspricht genau dem (111) – Reflex kubischen Cadmiumtellurids.

### 2.5.3 Sulfonsäurestabilisierte CdTe-Nanokristalle

1,5 g (3,58 mmol)  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Hahn in 250 ml absolutem Ethanol gelöst. 2,2 g (8,76 mmol) Campher-10-sulfonsäure oder 1,67 g (8,78 mmol) Toluolsulfonsäure werden zugegeben. Die Lösung wird mit 5 ml Ethanolamin versetzt. Anschließend wird die Lösung 30 min mit Argon gespült. Langsam und unter starkem Rühren wird gasförmiges  $\text{H}_2\text{Te}$  aus der Entwicklung aus 0,4 g  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(0,05 M) eingeleitet. Nach der Zugabe wird die Lösung weiter gerührt und mit Argon gespült. Nach der Gaseinleitung zeigt die Färbung der Lösung (rot-orange) eine Bildung von CdTe-Nanokristallen an. Die Sulfonsäuren scheinen jedoch keine ausreichende Stabilisierung in Ethanol bei Raumtemperatur zu bieten. Die Lösungen werden im Laufe der nächsten Minuten dunkler und zeigen deutliche Agglomeration. Nach ca. 15 min sind die Proben schwarz-braun ausgefallen. Eine analoge Präparation in wässriger Lösung mit Sulfonsäuren als Liganden ist aufgrund der Problematik des pH-Wertes, eine Einstellung in ein alkalisches Medium, nicht möglich. Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, daß die Darstellung stabiler CdTe-Nanokristalle mit Polyphosphaten oder Sulfonsäuren als Liganden nicht gelungen ist. An den nachträglich durch Zugabe von Thiolen stabilisierten CdTe-Nanokristallen konnten jedoch Untersuchungen durchgeführt werden. Diese zeigen CdTe-Nanokristalle ohne die bei der direkten Präparation mit thiolischen Liganden auftretende CdTe(S)-Mischkristallbildung. Die, im Vergleich zu Thiolen, schwächere Bindung dieser Liganden scheint keine ausreichende Stabilisierung der CdTe-Nanokristalle zu bieten. Um eine Modifikation der Nanokristalloberfläche durch Bildung einer Schalenstruktur eines zweiten Halbleitermaterials oder durch Ligandenaustausch zu ermöglichen, bedarf es (in diesem Konzept) eines Stabilisators, der einen besseren Oberflächenschutz bietet.

### **2.6 CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan**

CdTe-Nanokristalle sollen direkt mit Liganden dargestellt werden, die eine Silangruppe tragen. Ein nachträglicher Ligandentausch, wie er z. B. bei Gold- und Silber-Nanoteilchen üblich ist, soll vermieden werden.<sup>58,59</sup> Buining et al. konnten bereits die Präparation von Gold-Nanoteilchen in Gegenwart von 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan als stabilisierendem Liganden zeigen.<sup>60</sup> Mit Hilfe der Silangruppe soll es möglich sein die CdTe-Nanokristalle in eine SiO<sub>2</sub>-Schale einzubinden. Eine solche core/shell-Struktur verspricht viele Möglichkeiten für die Anwendung der Halbleiter-Nanoteilchen, wobei die optischen Eigenschaften unverändert bleiben sollten, aufgrund der Transparenz von SiO<sub>2</sub>.<sup>61</sup> Die Schale sollte den CdTe-Nanokristall chemisch schützen und somit die Stabilität erhöhen, sowie die Agglomeration verhindern. Desweiteren ermöglicht sie die Anbindung verschiedenster Materialien, wodurch z.B. der Transfer in jedes gewünschte Lösungsmittel möglich sein sollte, sowie die Ankopplung biologischer Spezies.<sup>62</sup> CdS-Nanokristalle wurden bereits nach der Präparation mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan stabilisiert und sogenannte CdS@SiO<sub>2</sub> – Teilchen konnten dargestellt werden.<sup>63</sup> Die Darstellung von CdTe-Nanokristallen

stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan wurde zunächst in trockenem DMF durchgeführt. Da die Nanokristalle in diesem Lösungsmittel nur eine geringe Stabilität aufweisen und SiO<sub>2</sub>-Wachstumsreaktionen meist in Ethanol durchgeführt werden, ist im Folgenden die Darstellung in Ethanol beschrieben.

### 2.6.1 Präparationsvorschrift: CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

1,5 g (3,58 mmol) Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O werden in einem 500 ml Zweihalskolben mit Hahn in 250 ml absolutem Ethanol gelöst. 1,63 ml (8,76 mmol) 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan werden zugegeben. Die Lösung wird mit 2 ml Triethylamin versetzt. Anschließend wird die Lösung 30 min mit Argon gespült. Langsam und unter starkem Rühren wird gasförmiges H<sub>2</sub>Te aus der Entwicklung aus 0,4 g Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05 M) eingeleitet. Nach der Zugabe wird die Lösung weiter gerührt und mit Argon gespült.

### 2.6.2 Charakterisierung der CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

In dem basischen Medium dieser Reaktionslösung tritt eine Trübung der rot-orangen Lösung ein. Durch Zugabe von wenigen Tropfen Essigsäure sind die Nanokristalle wieder in Lösung zu bringen. Eine Fällung der CdTe-Nanokristalle aus dieser leicht sauren Lösung ist durch sukzessive Zugabe von n-Hexan möglich. Die Nanoteilchen sind durch Ultraschall anschließend wieder in ethanolische Lösung zu bringen. Abbildung 2.6.1 zeigt das Absorptionsspektrum dieser CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan in Ethanol. Die Probe zeigt keine Fluoreszenz.

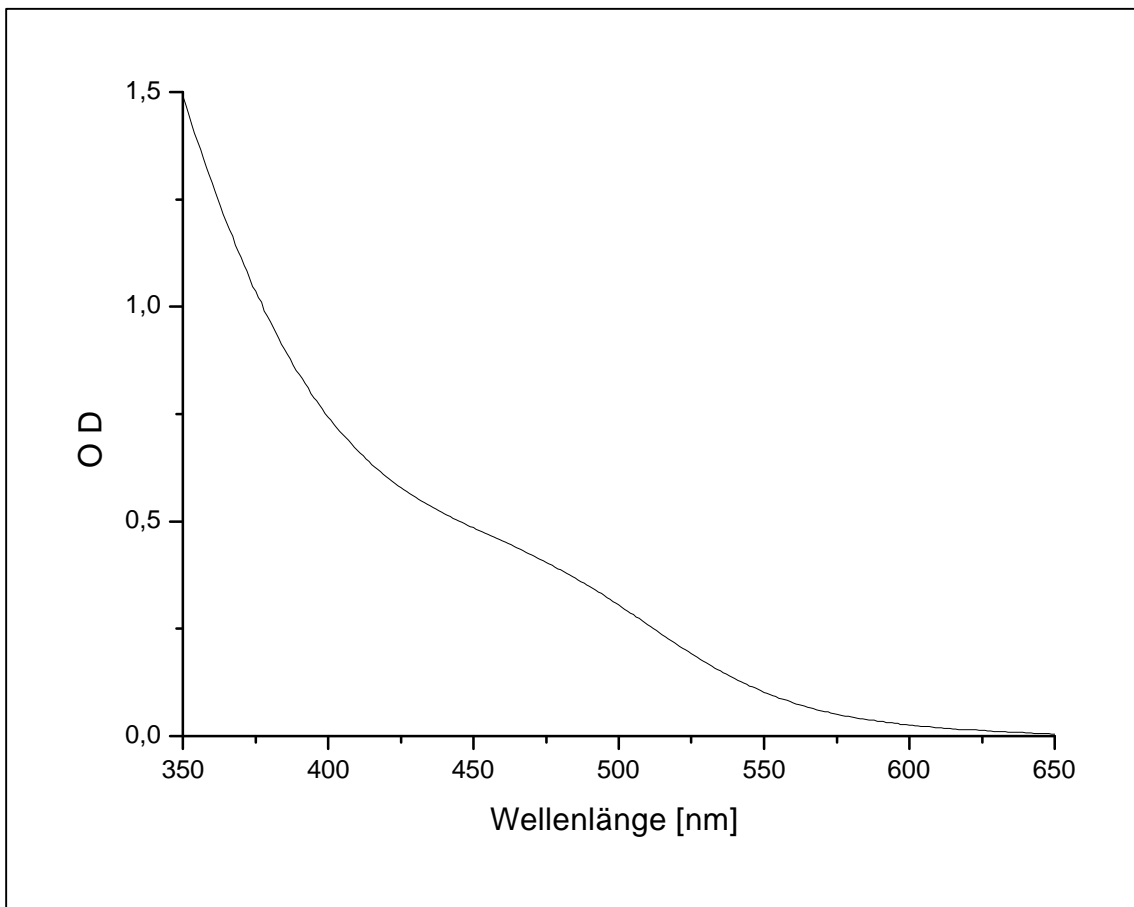


Abb. 2.6.1: CdTe-Nanokristalle stabilisiert durch 3- Mercaptopropyltrimethoxysilan  
(Absorptionsspektrum)

In Abbildung 2.6.2 ist die Elektronenbeugung dieser Probe zu sehen. Der eingezeichnete Ring gibt den (111)-Kristallebenen-Abstand  $3,73 \text{ \AA}$  von kubischem Cadmiumtellurid wieder. Hier zeigt sich keine Mischkristallbildung mit CdS.

Abbildung 2.6.3 zeigt in einer Übersichts-TEM-Aufnahme und einem hochauflösendem TEM-Bild die vorliegende Probenstruktur. Im HRTEM-Bild wird die kristalline Struktur der mercaptopropyltrimethoxysilanstabilisierten CdTe-Nanokristalle deutlich. Die Übersichtsaufnahme deutet bereits eine beginnende  $\text{SiO}_2$ -Vernetzung an.

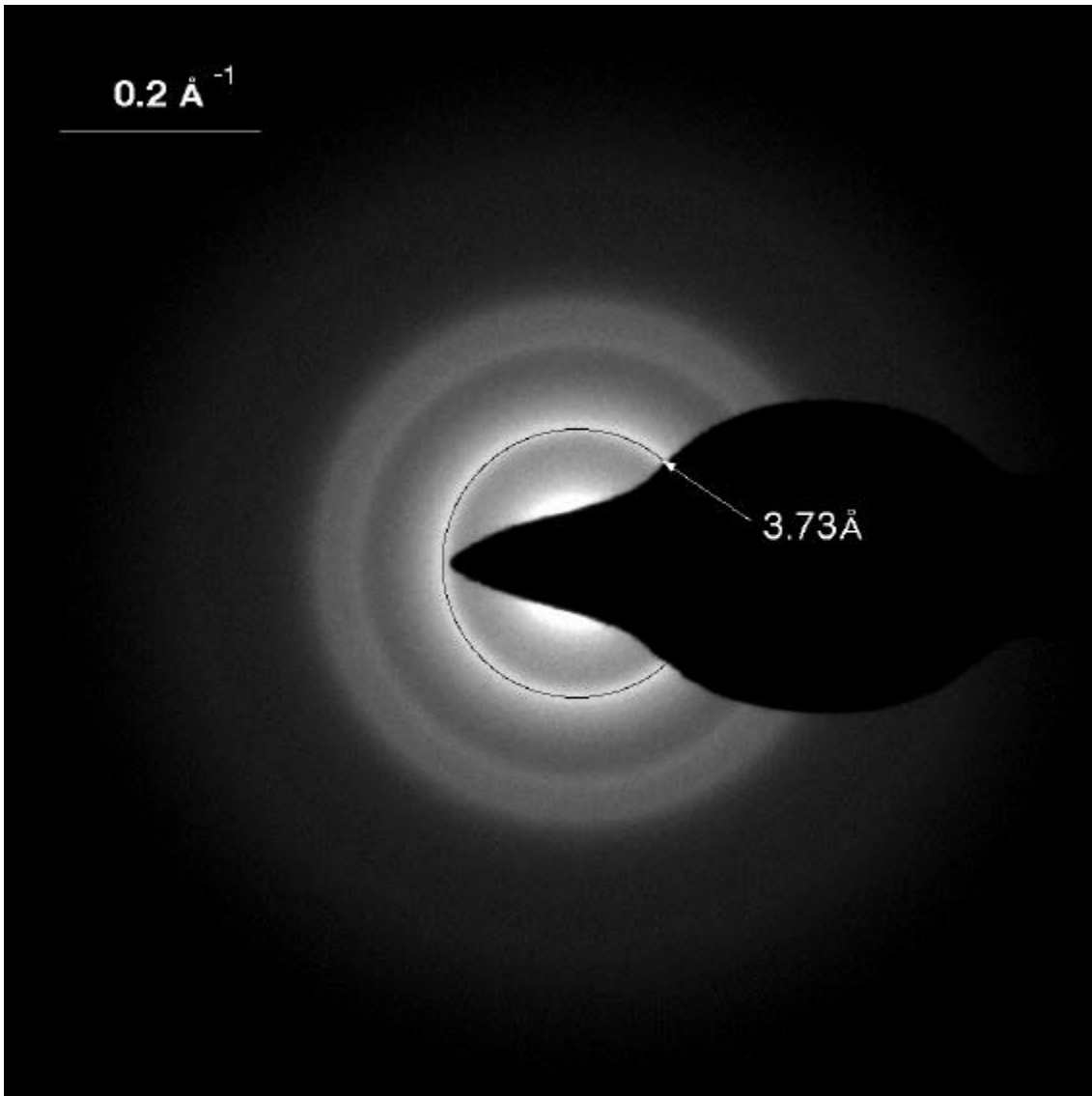


Abb. 2.6.2: Elektronenbeugung von CdTe-Nanokristallen stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

Nach der Literaturvorschrift von Buining et al.<sup>60</sup> soll eine Vernetzung der Silanliganden an der Oberfläche der CdTe-Nanokristalle durchgeführt werden. Mit Hilfe der Silangruppen zusätzlicher Liganden soll es möglich sein die CdTe-Nanokristalle in eine SiO<sub>2</sub>-Schale einzubinden. Hierzu werden 100 ml der Reaktionslösung mit 0,5 ml 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan versetzt. Die Vernetzung der Silane über SiO<sub>2</sub>-Bindungen wird durch basische Katalyse durchgeführt. Die Zugabe von 2 ml Ammoniaklösung (25 %ig) führt zu einer raschen Entfärbung der Lösung und somit zur Zerstörung der CdTe-Nanokristalle.

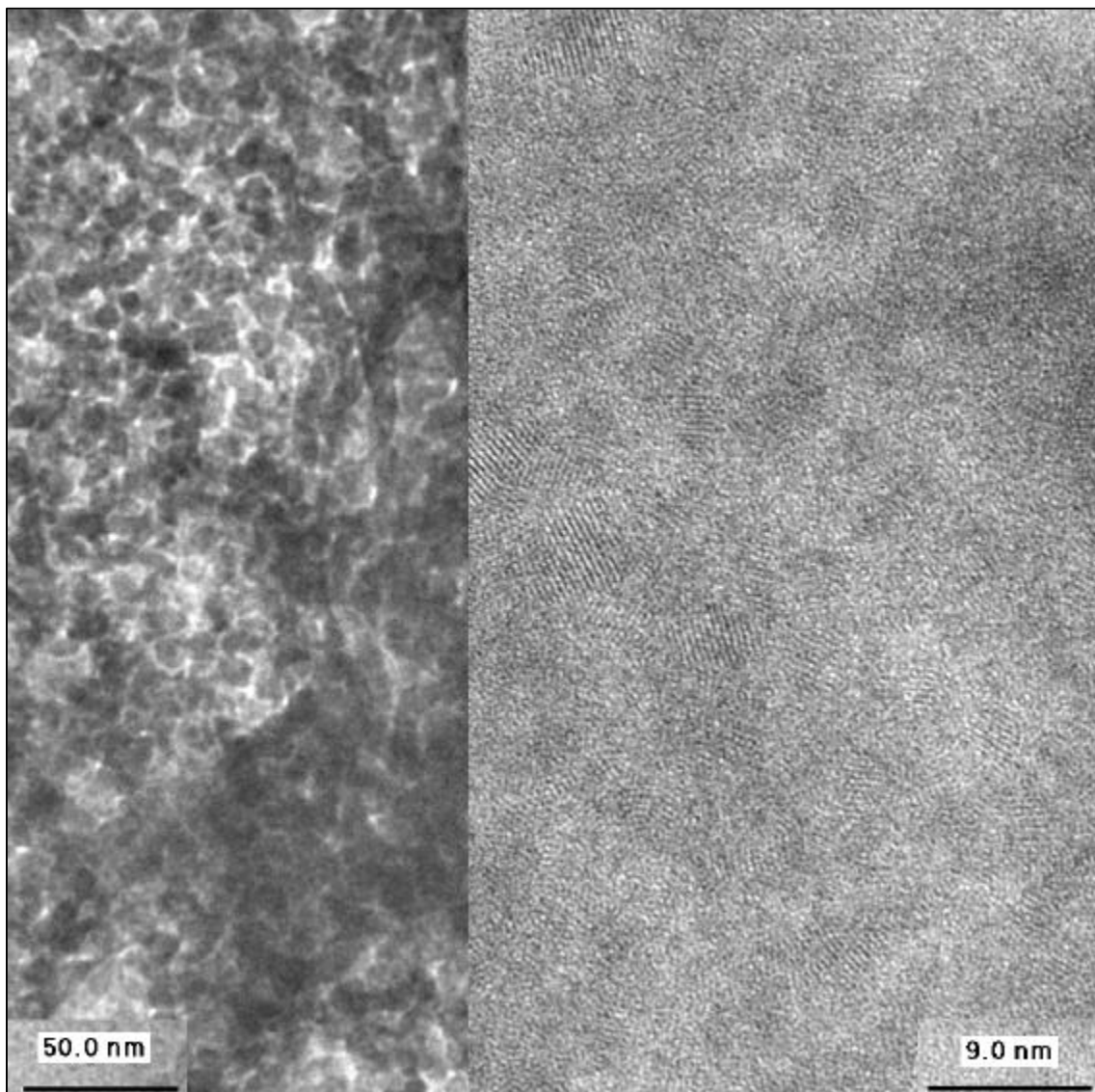


Abb. 2.6.3: TEM- und HRTEM-Aufnahmen von CdTe-Nanokristallen stabilisiert durch 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Darstellung von CdTe-Nanokristallen stabilisiert mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan möglich ist. Die Vernetzung der Silangruppen der Liganden bedarf weiterer Untersuchungen. Der Einsatz schonenderer Reaktionsmittel wird in Zukunft sicher die SiO<sub>2</sub>-Schalenstruktur an CdTe-Nanoteilchen möglich machen.

### **2.7 CdS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate**

Die Darstellung der CdS-Nanokristalle erfolgt nach der Präparationsvorschrift von Spanhel et al.. Diese CdS-Nanokristalle wurden in den letzten Jahren bereits eingehend untersucht. Sie weisen eine kubische Kristallstruktur auf und zeigen nach „Aktivierung“ durch eine Cd(OH)<sub>2</sub>-

Schicht eine starke bandkanten-nahe Fluoreszenz.<sup>16</sup> Die polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristalle sollten durch Zyklotronresonanzmessungen, die an technischen Problemen gescheitert sind<sup>64</sup>, und Einteilchenfluoreszenz (s. Kapitel 6) untersucht werden.

### 2.7.1 Präparationsvorschriften: CdS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate

A: In einem 2 l-Dreihalskolben werden 2 l bidestilliertes Wasser mit je 4 ml einer 0,1 M Cadmiumperchloratlösung und einer 0,1 M Lösung eines Grahamschen Salzes (Natriumpolyphosphat einer mittleren Molmasse von  $M = 611,76 \text{ g/mol}$ ) versetzt. Der pH-Wert wird mit 0,1 N Natronlauge auf pH 9,2 eingestellt. Die Lösung wird 20 min mit Stickstoff entgast. Anschließend werden 9,8 ml (0,4 mmol)  $\text{H}_2\text{S}$  unter starkem Schütteln injiziert und danach wird die Lösung stark gerührt und erneut mit Stickstoff entgast. Der auf pH 4,0 gesunkene pH-Wert wird mit 0,1 N Natronlauge auf pH 10,1 gebracht, um weitere Ostwald-Reifung zu unterbinden. Zur Reinigung wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und gegen 5 l bidestilliertes Wasser 24 h unter Stickstoff dialysiert. Die weitere Behandlung der polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristalle ist von ihrem Verwendungszweck abhängig.

- Zur „Fluoreszenzaktivierung“ durch eine Cadmiumhydroxidschicht wird die Lösung mit 0,1 N NaOH auf pH 11,2 gebracht und 20 ml der 0,1 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Stammlösung werden hinzugegeben.
- Um die CdS-Nanokristalle in ein organisches Lösungsmittel überführen zu können, wird die Lösung nach der Dialyse gegen bidestilliertes Wasser viermal (2 h, 4 h, 24 h und 20 h) unter Stickstoff gegen 5 l Tetrabutylammoniumhydroxid-lösung bei pH 10 dialysiert, wobei ein Teil der Natriumionen in dem Dialyseschlauch gegen Tetrabutylammoniumionen ausgetauscht wird.

B: In einem 1 l-Dreihalskolben werden 1 l bidestilliertes Wasser mit je 2 ml einer 0,1 M Cadmiumperchloratlösung und einer 0,1 M Lösung eines Grahamschen Salzes versetzt. Der pH-Wert wird mit Perchlorsäure (0,8 M) auf pH 3,8 eingestellt. Die Lösung wird 15 min mit Stickstoff entgast. Anschließend werden 5 ml  $\text{H}_2\text{S}$  unter kräftigem Schütteln injiziert. Die Lösung wird nun ca. 30 min gerührt und erneut mit Stickstoff gespült. Der pH-Wert wird mit 0,1 N NaOH auf pH 8,1 gebracht. Zur Reinigung wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und gegen 5 l bidestilliertes Wasser 24 h unter Stickstoff dialysiert. Eine „Fluoreszenzaktivierung“ dieser größeren CdS-Nanokristalle durch eine Cadmiumhydroxidschicht ist nicht möglich. Die Dialyse gegen Tetrabutylammonium-



## 2 Präparation und Charakterisierung

---

hydroxidlösung führt auch hier zu in organischen Lösungsmitteln löslichen CdS-Nanokristallen.

### 2.7.2 Charakterisierung der CdS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate

Abbildung 2.7.1 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der nach Präparationsvariante A (rot) dargestellten CdS-Nanokristalle, sowie das Absorptionsspektrum der nach Präparationsvariante B (blau) dargestellten Nanokristalle.

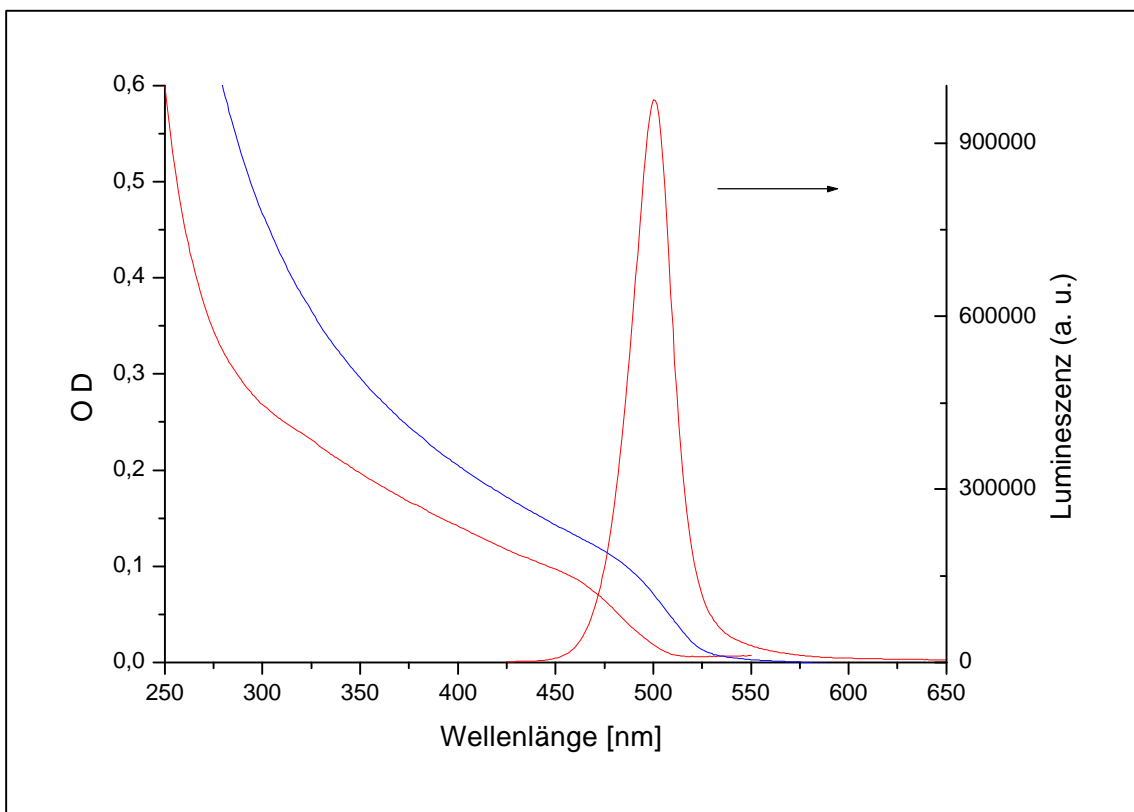


Abb. 2.7.1: Absorptions- und Fluoreszenzspektren polyphosphatstabilisierter CdS-Nanokristalle

Abbildung 2.7.2 zeigt die Pulverröntgendiffraktogramme der nach Präparationsvariante A (rot) dargestellten CdS-Nanokristalle und der nach Präparationsvariante B (blau) dargestellten Nanokristalle. Das graue Balkendiagramm zeigt die Reflexe von kubischem, makrokristallinem CdS. Nach Debye-Scherrer werden die Größen der CdS-Nanokristalle anhand dieser Pulverröntgendiffraktogramme bestimmt. Probe A (rot) hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 4,4 nm, Probe B (blau) von 10,4 nm. Anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen werden die mittleren Teilchengrößen bestimmt zu 4,8 nm für Probe A und 15,2 nm für Probe B. Die TEM-Aufnahmen zeigen vor allem bei Probe B Fehlstellen und Versetzungen verschiedener Kristalldomänen, sowie einen geringen Anteil von CdS-Nanokristallen in hexagonaler Kristallstruktur. Diese Faktoren führen zu einer Reflexverbreiterung in dem Pulverröntgendiffraktogramm, welches nur homogene kristalline Domänen erfasst. Hierdurch sind die Abweichungen in der Größenbestimmung zu erklären.

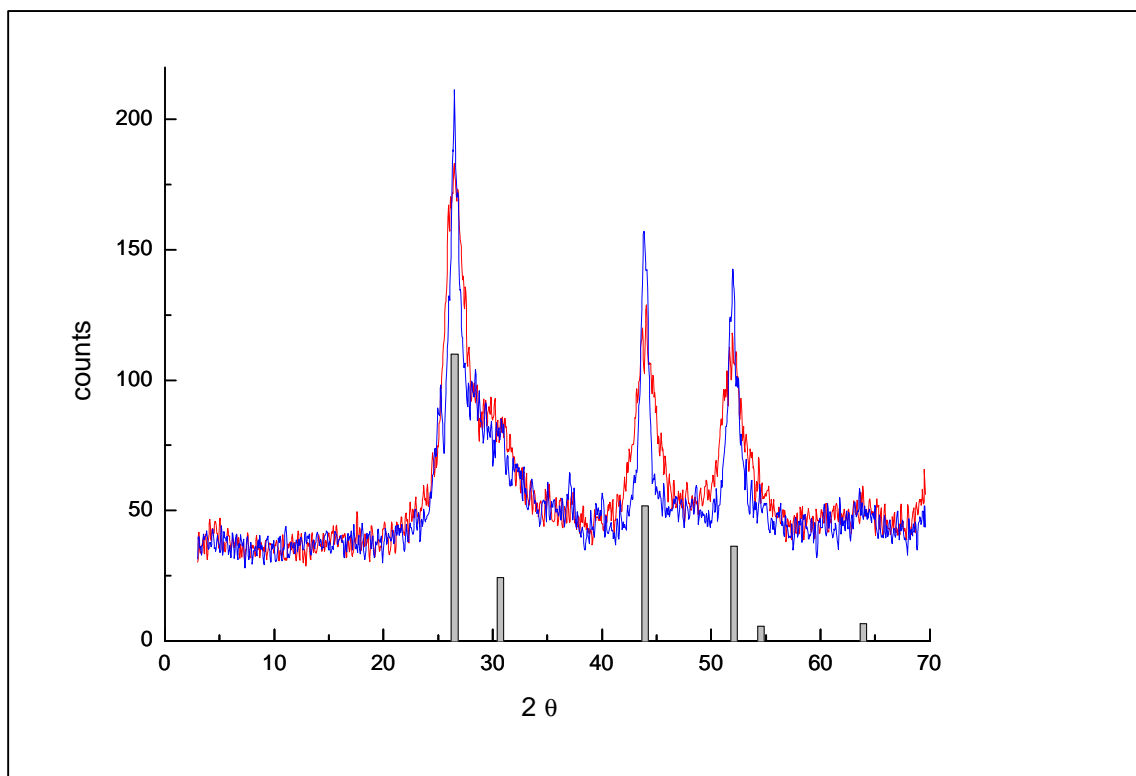


Abb. 2.7.2: Pulverröntgendiffraktogramme der polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristalle

### 2.7.3 Präparation von Schichten aus polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristallen

Die geplante Probenstruktur für die Zyklotronresonanzmessungen besteht aus dem Probenträger (niedrigdotierte Silicium-Wafer), einer definierten Schicht der CdS-Nanokristalle (ca. 2 Monolagen), einem Isolator und einem aufgedampften Metall. Aufgrund der großen Oberflächenspannung von Wasser erfolgt die Präparation der Schichten aus acetonischer Lösung der CdS-Nanokristalle. Die Bestimmung der Schichtdicke der Nanoteilchen erfolgt indem jeweils zwei gleiche Schichten durch spin-coating auf dem Silicium-Wafer und Quarzglas präpariert werden, um eine Untersuchung im Absorptionsspektrometer zu ermöglichen. Die optische Dichte muß ca. 0,02 betragen, da die zu untersuchende Schicht ungefähr aus zwei Monolagen der Nanokristalle bestehen soll. Anschließend soll auf die Nanokristallschicht ein Isolator aufgebracht werden. Aufgrund der geringen Temperaturstabilität diese CdS-Schichten (bereits nach 30 min bei 75 °C ist das Absorptionsspektrum kaum noch strukturiert) ist das Aufbringen eines Isolators in einem Plasma-Prozeß nicht möglich. Aus diesem Grunde wird ein Polymer zur Isolation ausgewählt. Da der Isolator bei Energien  $< 2000 \text{ cm}^{-1}$  für die Zyklotronresonanzmessungen möglichst transparent sein soll, wird als Polymer Poly(propylen-alt-ethylen) eingesetzt, welches in diesem Bereich des IR-Spektrums nur wenige, schwache Signale zeigt. Poly(propylen-alt-ethylen) wird in Toluol gelöst (0,05 g/ml) und durch spin-coating auf die CdS-Schicht aufgebracht. Die Schichtdickenbestimmung der Polymerschicht wird auf Quarzglas interferometrisch im Absorptionsspektrometer durchgeführt. Für die Berechnung der Schichtdicke gilt folgende Beziehung:

$$d = \frac{N-1}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2}}$$

mit N: Anzahl der Maxima des Interferenzmusters

n: Brechungsindex des Polymers (n = 1,47 bestimmt in einem Abbe-Refraktometer)

$\theta$ : Einfallswinkel

$\lambda$ : Wellenlänge der Maxima des Interferenzmusters

Durch die Berechnung unter Anwendung dieser Gleichung für mehrere Schichten des Polymers folgt, daß die gewünschte Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  erhalten wird, wenn 50  $\mu\text{l}$  der Polymerlösung durch spin-coating in 25 s bei 50 Hz aufgetragen werden. In Abbildung 2.7.3 ist zu erkennen, daß bei dem Aufbringen der Polymerlösung auf eine CdS-Nanoteilchen-

Schicht auf Quarzglas die Absorptionsspektren kaum einen Abtrag der Nanokristalle und keine Veränderung der Spektrenstruktur zeigen.

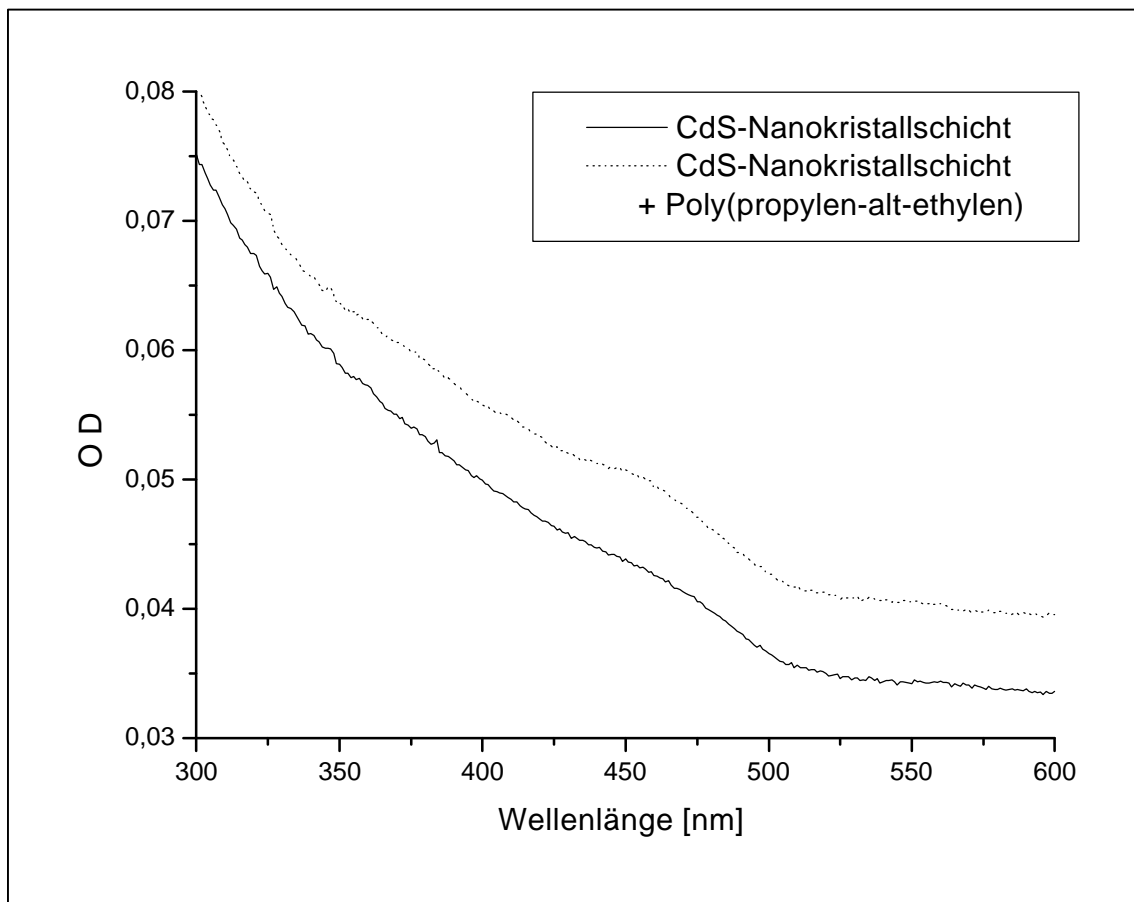


Abb. 2.7.3: Absorptionsspektren polyphosphatstabilisierter CdS-Nanokristalle als Schichten auf Quarzglas

Der in Abbildung 2.7.3 zu sehende Offset der Absorptionsspektren ist bedingt durch Streuung der Schichten, die durch das Aufbringen des Polymers noch zunimmt. Aufgrund technischer Probleme bei den Zyklotronresonanzmessungen von Nanoteilchen<sup>64</sup> wurde auf das Aufbringen einer Metallschicht zur Fertigstellung der Probenstruktur verzichtet. Die Zyklotronresonanzmessungen wurden nicht durchgeführt.

### 2.8 ZnS-Nanokristalle

ZnS-Nanokristalle wurden bereits in kolloidaler Form dargestellt ohne den Einsatz stabilisierender Liganden, wobei die ZnS-Kolloide für wenige Tage stabil sind<sup>65</sup>. Ähnliche „freie“ ZnS-Nanokristalle zeigten sowohl eine kubische als auch eine hexagonale Kristallstruktur.<sup>66</sup> Andere Präparationsansätze waren die Darstellung von ZnS-Nanokristallen in einer Polymermatrix als blau emittierendes Elektrolumineszenz-Bauteil<sup>67</sup>, an einem

kolloidalem SiO<sub>2</sub>-Träger<sup>68</sup> oder in Mizellen<sup>69,70</sup>. Sehr kleine, molekular definierte ZnS-Cluster konnten metallorganisch dargestellt und kristallisiert werden, sowie ihre elektronische Struktur mit Dichte-Funktional-Berechnungen verglichen werden.<sup>71</sup> Vor kurzem wurde auch die Präparation thioglycerinstabilisierter ZnS-Nanoteilchen veröffentlicht.<sup>39</sup> Die Darstellung der ZnS-Nanokristalle erfolgt im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Variation bekannter Präparationsvorschriften für thiolstabilisierte<sup>4</sup> und polyphosphatstabilisierte<sup>16</sup> CdS-Nanokristalle.

### 2.8.1 Präparationsvorschrift: ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid

0,96 g (4,36 mmol) Zinkacetatdihydrat und 0,25 g (3,42 mmol) Thioharnstoff werden in einem 250 ml-Dreihalskolben in 100 ml trockenem und mit Argon entgastem DMF gelöst und mit 475 µl (5,48 mmol) 1-Thioglycerin versetzt. Die Lösung wird anschließend ca. 5 h unter Argon am Rückfluß erhitzt. Die farblose Lösung wird während der Reaktion durch Aufnahme von Absorptionsspektren kontrolliert. Nach Beendigung der Reaktion werden die ZnS-Nanokristalle mit Isopropanol aus der Lösung gefällt und gewaschen.

### 2.8.2 Charakterisierung der ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid

Abbildung 2.8.1 zeigt das Absorptionsspektrum von ZnS-Nanokristallen, die in DMF gelöst sind. Bei Energien oberhalb von 265 nm absorbiert das Lösungsmittel DMF, daher ist das Spektrum nur unterhalb dieser Energie abgebildet. Das Absorptionsmaximum liegt bei 278 nm, dies entspricht einer Bandlücke von 4,46 eV.

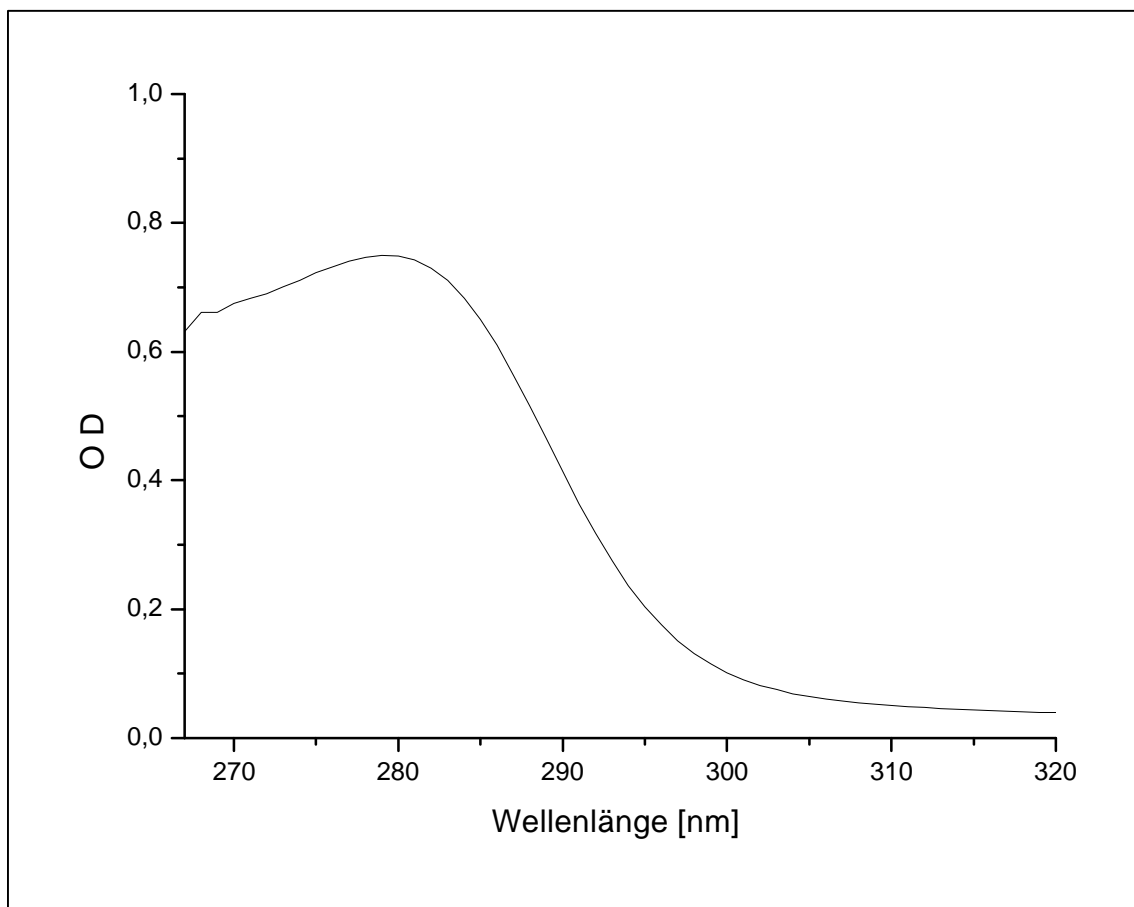


Abb. 2.8.1: Absorptionsspektrum von ZnS-Nanokristallen stabilisiert durch 1-Thioglycerin in DMF

In Abbildung 2.8.2 ist das Pulverröntgendiffraktogramm dieser ZnS-Nanokristalle zu sehen. Der Reflex im Bereich kleiner Winkel liegt bei  $2\theta = 3,9^\circ$ . Nach der Bragg-Bedingung folgt somit für die mittlere Teilchengröße der ZnS-Nanokristalle 2,3 nm. Die Balkendiagramme zeigen die Reflexe von Zinksulfid als makrokristallinem Festkörper in seiner kubischen (Zinkblende) und hexagonalen (Wurtzit) Form. Anhand des Pulverröntgendiffraktogramms wird den Nanoteilchen eine vornehmlich kubische Kristallstruktur zugeordnet. Es scheint jedoch auch ZnS in hexagonaler Kristallstruktur vorzuliegen (siehe Abb. 2.8.2 bei  $2\theta = 40^\circ$ ). In der Natur kommt ZnS in beiden Kristallstrukturen vor und auch in nanokristallinem ZnS konnte die Koexistenz der kubischen und hexagonalen Phase nachgewiesen werden.<sup>39</sup>

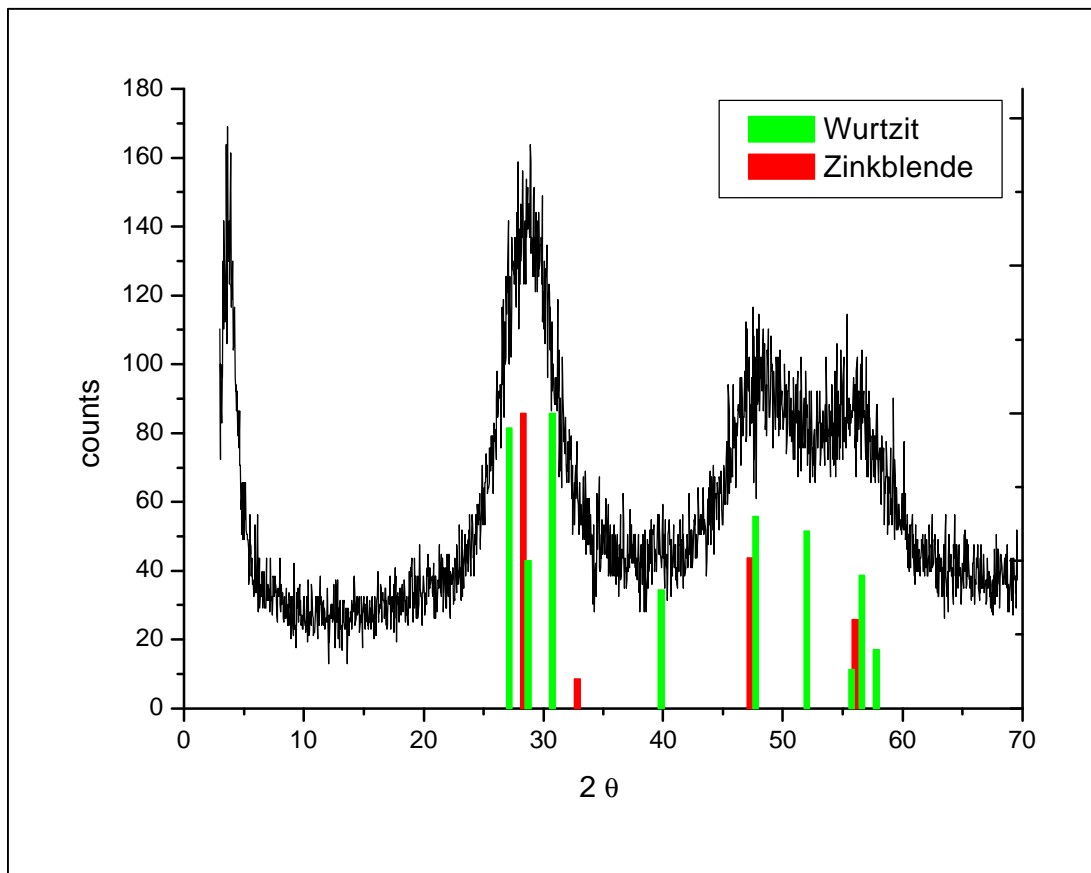


Abb. 2.8.2: Pulverröntgendiffraktogramm von ZnS-Nanokristallen stabilisiert durch 1-Thioglycerin in DMF

### 2.8.3 Präparationsvorschrift: ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in H<sub>2</sub>O

In einem 500 ml-Dreihalskolben werden in 200 ml bidestilliertem Wasser 1,64 g (4,4 mmol) Zinkperchlorat und 763 µl (8,8 mmol) 1-Thioglycerin gelöst. Der pH-Wert wird mit 0,1 N NaOH auf pH 10 eingestellt. Die Lösung wird ca. 15 min mit Argon gespült. Unter starkem Rühren werden 75 ml (3,1 mmol) H<sub>2</sub>S injiziert und anschließend kurz mit Argon gespült. Die Lösung wird am Rückfluß erhitzt und der Reaktionsverlauf mit Hilfe von Absorptionsspektren kontrolliert. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung 24 h gegen 5 l bidestilliertes Wasser dialysiert. Die ZnS-Nanokristalle können mit Isopropanol gefällt werden.

### 2.8.4 Charakterisierung der ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in H<sub>2</sub>O

In Abbildung 2.8.3 sind die Absorptionsspektren zweier Größen von ZnS-Nanokristallen zu sehen, wobei die Fraktion größerer Teilchen (Probe B) deutlich noch kleinere Teilchen enthält, die im Bereich höherer Energien absorbieren. Das erste Absorptionsmaximum der Fraktion kleinerer Nanokristalle (Probe A) liegt bei 272 nm, die größeren zeigen eine Absorptionskante bei 290 nm.

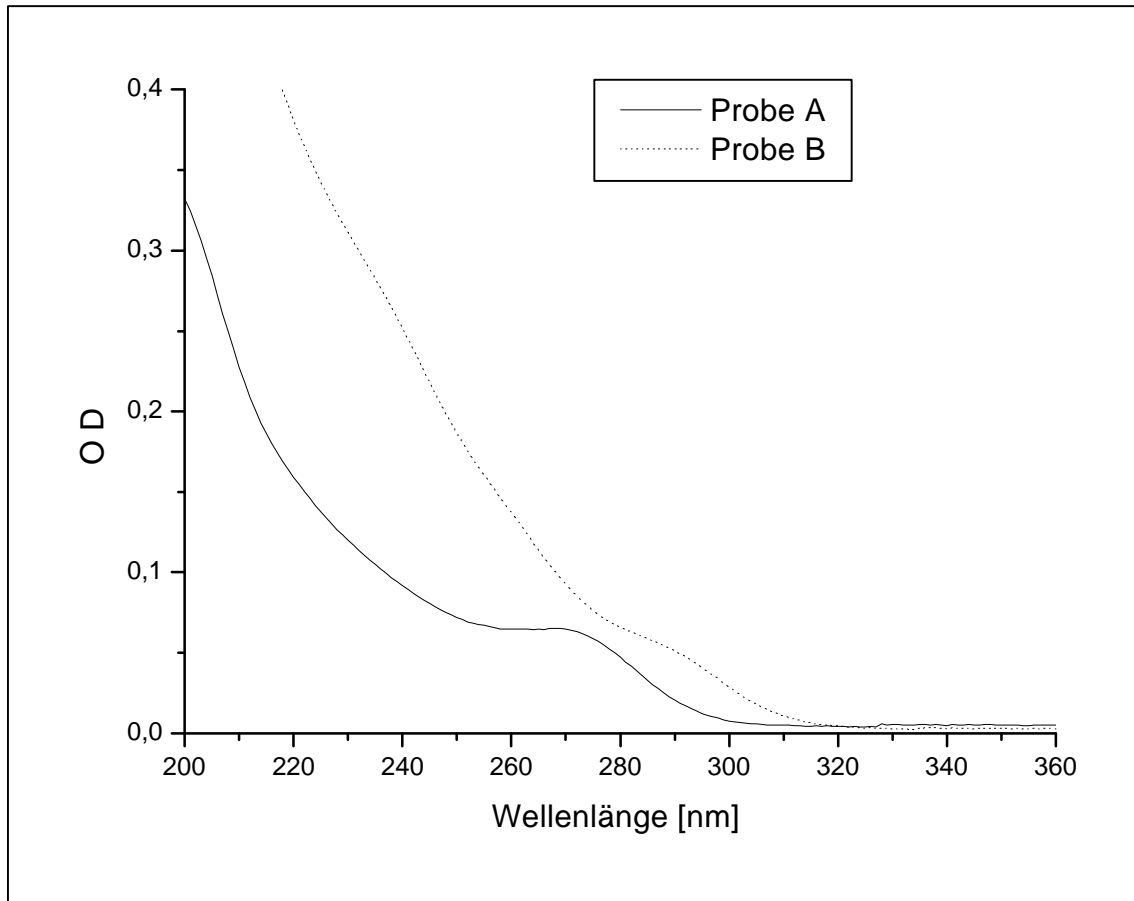


Abb. 2.8.3: Absorptionsspektren von ZnS-Nanokristallen stabilisiert durch 1-Thioglycerin in H<sub>2</sub>O

In Abbildung 2.8.4 ist das Pulverröntgendiffraktogramm der ZnS-Nanokristalle (Probe A) zu sehen. Der Reflex im Bereich kleiner Winkel liegt bei  $2\theta = 4,5^\circ$ . Nach der Bragg-Bedingung folgt somit für die mittlere Teilchengröße der ZnS-Nanokristalle 2,0 nm. Die Balkendiagramme zeigen die Reflexe von ZnS als makrokristallinem Festkörper in seiner kubischen (Zinkblende) und hexagonalen (Wurtzit) Form.



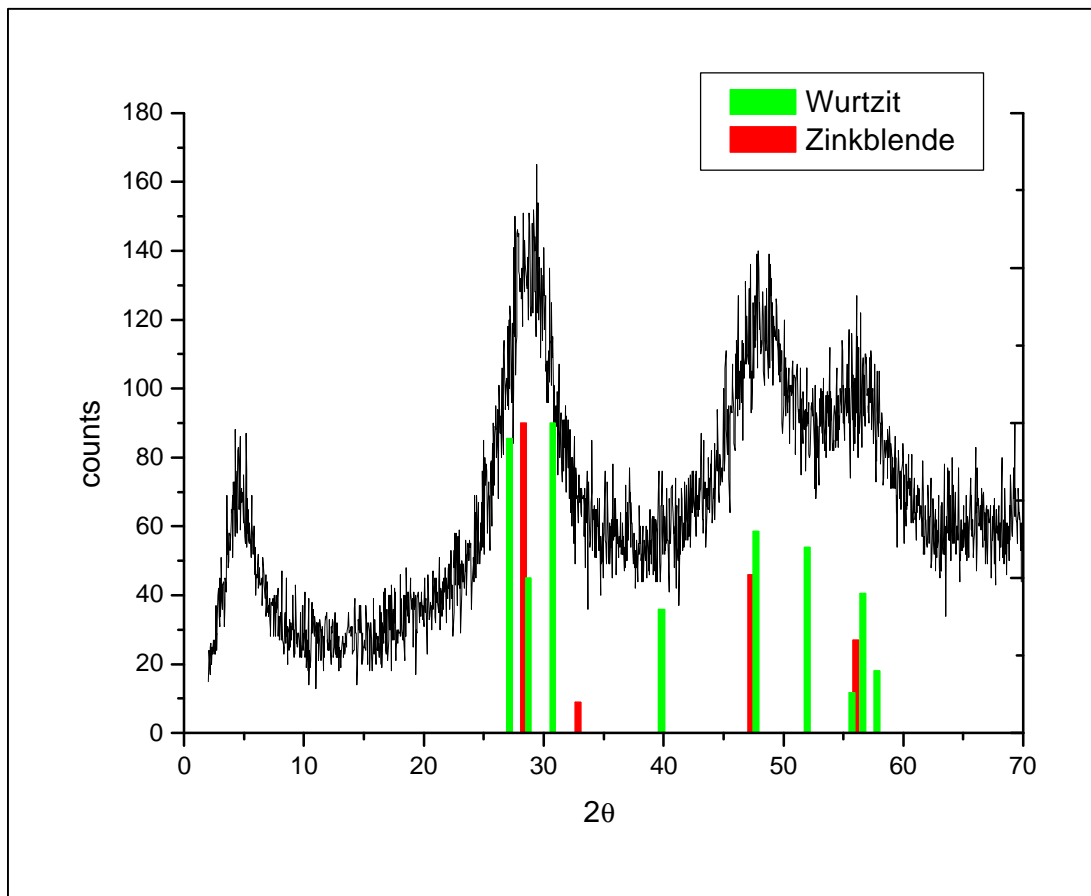


Abb. 2.8.4: Pulverröntgendiffraktogramm von ZnS-Nanokristallen stabilisiert durch 1-Thioglycerin in H<sub>2</sub>O

Anhand des Pulverröntgendiffraktogramms wird den Nanoteilchen eine kubische Kristallstruktur zugeordnet. Das Vorhandensein hexagonaler kristalliner Anteile kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

### 2.8.5 Präparationsvorschrift: ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate

In einem 2 l-Dreihalskolben werden 2 l bidestilliertes Wasser mit je 4 ml einer 0,1 M Zinkperchloratlösung und einer 0,1 M Lösung eines Grahamschen Salzes (Natriumpolyphosphat einer mittleren Molmasse von  $M = 611,76 \text{ g/mol}$ ) versetzt. Der pH-Wert wird mit 0,1 N Natronlauge auf pH 9,8 eingestellt. Die Lösung wird 20 min mit Stickstoff entgast. Anschließend werden 9,8 ml (0,4 mmol) H<sub>2</sub>S unter starkem Schütteln injiziert. Danach wird die Lösung stark gerührt und erneut mit Stickstoff entgast. Der pH-Wert wird mit 0,1 N Natronlauge auf pH 8,6 gebracht. Zur Reinigung wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und gegen 5 l bidestilliertes Wasser 24 h unter Stickstoff dialysiert.

### 2.8.6 Charakterisierung der ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate

In Abbildung 2.8.5 sind das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer Lösung polyphosphatstabilisierter ZnS-Nanokristalle dargestellt. Die Lösung zeigt nur eine geringe Haftstellen-Fluoreszenz über einen weiten Energiebereich. Die Absorptionskante liegt bei ca. 320 nm.

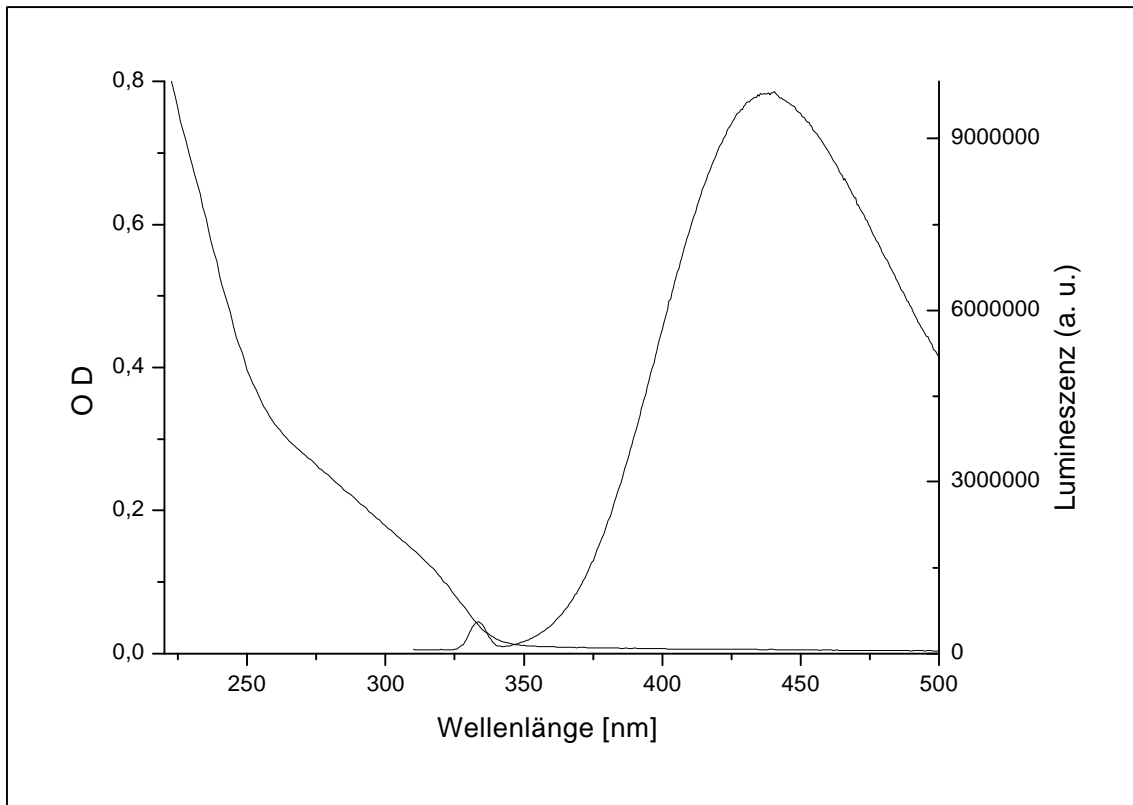


Abb. 2.8.5: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum polyphosphatstabilisierter ZnS-Nanokristalle

In Abbildung 2.8.6 ist das Pulverröntgendiffraktogramm dieser ZnS-Nanokristalle zu sehen. Es gibt keinen Reflex im Bereich kleiner Winkel. Die Balkendiagramme zeigen die Reflexe von ZnS als makrokristallinem Festkörper in seiner kubischen (Zinkblende) und hexagonalen (Wurtzit) Form.

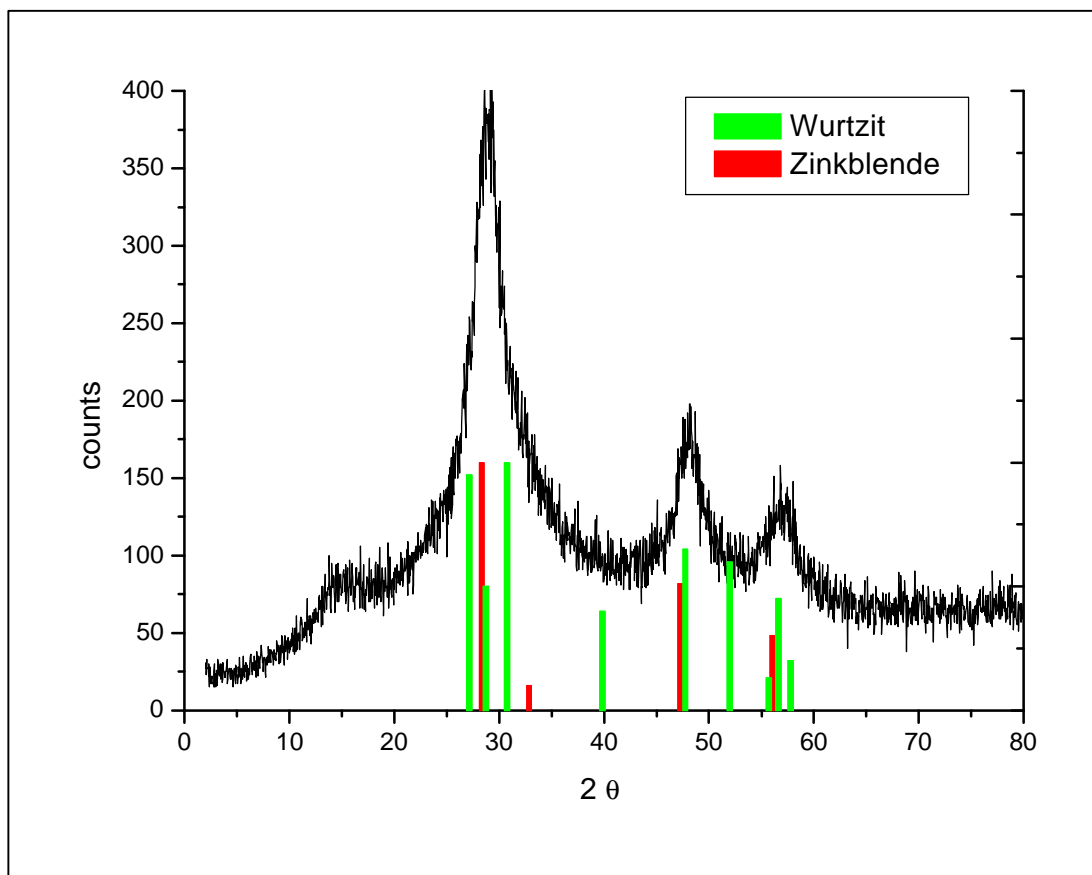


Abb. 2.8.6: Pulverröntgendiffraktogramm polyphosphatstabilisierter ZnS-Nanokristalle

Anhand des Pulverröntgendiffraktogramms wird den Nanoteilchen eine kubische Kristallstruktur zugeordnet. Das Vorhandensein hexagonaler kristalliner Anteile kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch entspricht die Elektronenbeugung der Probe einer entsprechenden Abbildung bei Nanda et al., die kubische ZnS-Nanokristalle zeigt.<sup>39</sup> Die Schulter bei  $2\theta = 15^\circ$  in Abbildung 2.8.6 ist durch den Probenträger bedingt. Durch Ausmessen verschiedener ZnS-Nanokristalle in HRTEM-Bildern (Abb. 2.8.7) wird eine mittlere Teilchengröße von 3,6 nm ermittelt.

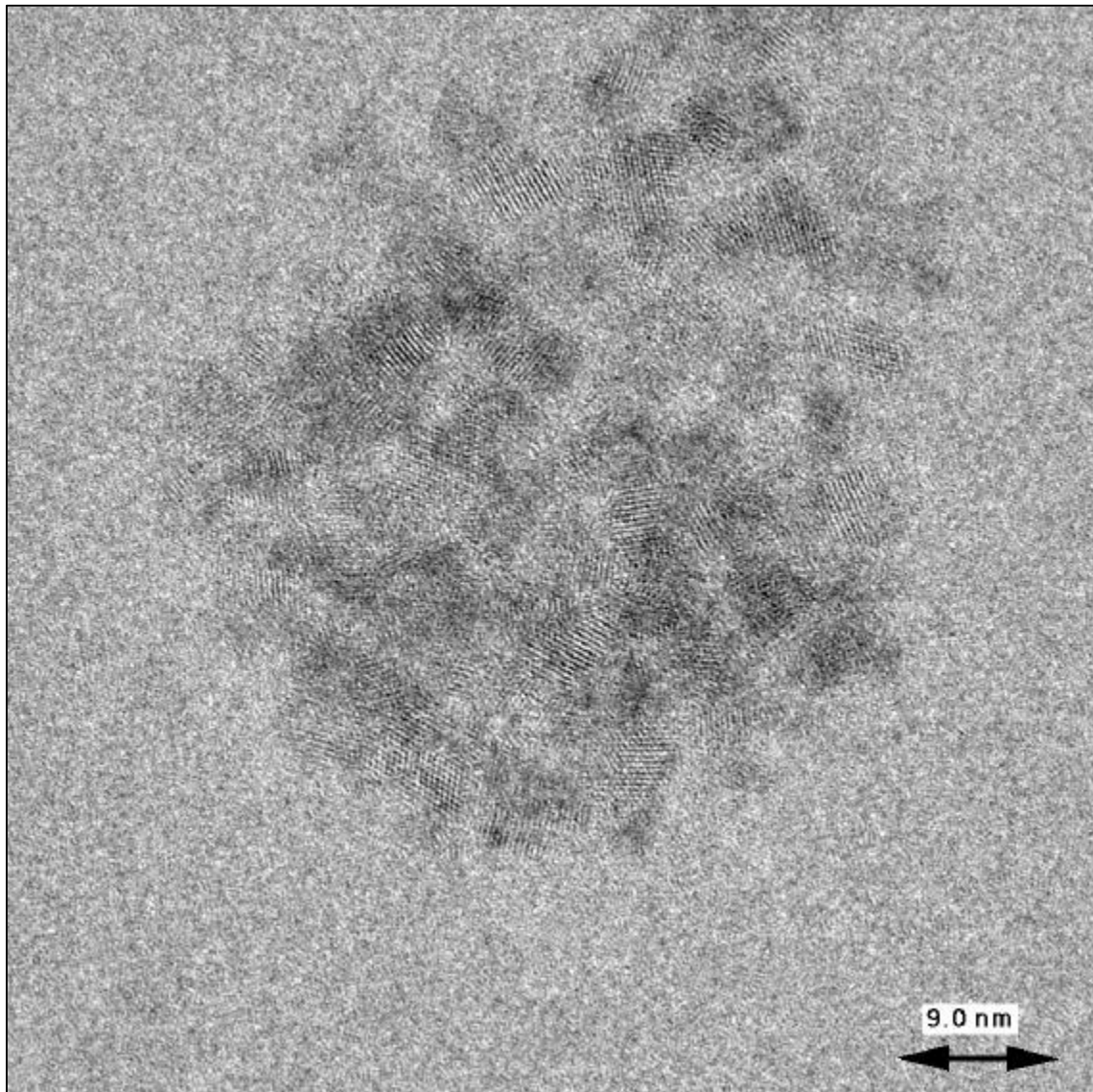


Abb. 2.8.7: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme  
polyphosphatstabilisierter ZnS-Nanokristalle

Eine „Fluoreszenzaktivierung“ analog zu dem Verfahren beschrieben in Kapitel 2.7 für polyphosphatstabilisierte CdS-Nanokristalle ist nicht möglich. Sowohl durch Zugabe von Cadmiumionen-Stammlösung (0,1 M), als auch bei Zugabe von Zinkionen-Stammlösung (0,1 M) nimmt die Haftstellen-Fluoreszenz ab, ohne daß ein neuer Fluoreszenzkanal sichtbar würde. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen von Weller et al., die durch Zugabe von Cadmiumionen zu ZnS-Nanokristalllösungen neben der Abnahme der ZnS-Fluoreszenz die Entstehung einer neuen rotverschobenen Emission detektieren konnten.<sup>65</sup>

### **2.9 Kombinierte CdS- und ZnS-Nanokristalle**

Die Darstellung von kombinierten CdS- und ZnS-Nanokristallen hatte eine Beschichtung von CdS-Nanokristallen durch eine passivierende ZnS-Schicht, sowie eine der bekannten CdS/HgS/CdS-Struktur analoge ZnS/CdS/ZnS-Struktur zum Ziel. ZnS/CdS-Kolloide an einem SiO<sub>2</sub>-Träger wurden schon sehr früh in der Periode der Forschung an Halbleiter-Nanoteilchen untersucht.<sup>65,68</sup> In den letzten Jahren wurden Cd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>S-Nanoteilchen, dargestellt in inversen Mizellen, untersucht. Cizeron et al. konnten hierbei eine Kontrolle von Größe und Zusammensetzung erreichen. Die Photolumineszenz dieser Kolloide erfolgt dabei aus Haftstellen-Zuständen.<sup>69,70</sup> Vor kurzem gelang es Little et al. in einer Tieftemperatursynthese ZnS/CdS-, CdS/ZnS- und ZnS/CdS/ZnS-Nanoteilchen darzustellen und durch Absorptionsspektroskopie zu untersuchen.<sup>72</sup> Die CdS-Kernstruktur wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach Vossmeier et al. bzw. Spanhel et al. dargestellt.<sup>4,16</sup>

#### **2.9.1 Präparationsvorschrift: CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid**

1,18 g (4,43 mmol) Cadmiumacetatdihydrat und 0,24 g (3,28 mmol) Thioharnstoff werden in einem 250 ml-Dreihalskolben in 100 ml trockenem und mit Argon entgastem DMF gelöst und mit 475 µl (5,48 mmol) 1-Thioglycerin versetzt. Die Lösung wird anschließend ca. 4 h unter Argon am Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung wird während der Reaktion durch Aufnahme von Absorptionsspektren kontrolliert. Anschließend werden die Lösungen von 0,25 g (1,14 mmol) Zinkacetatdihydrat und 0,06 g (0,82 mmol) Thioharnstoff in DMF in die refluxierende Lösung eingespritzt. Nach wenigen Minuten werden 59,5 µl (0,67 mmol) 1-Thioglycerin zugegeben. Nach 1,5 h und weiteren 2 h werden diese Zugaben wiederholt, wobei die Menge von 1-Thioglycerin auf 29,8 µl (0,34 mmol) reduziert wird. Die Lösung wird danach noch weitere 2 h am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion werden die Nanokristalle mit Aceton aus der Lösung gefällt und gewaschen.

#### **2.9.2 Charakterisierung der CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid**

Abbildung 2.9.1 zeigt die Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren von CdS-Nanokristallen und CdS/ZnS-Nanokristallen, die in DMF gelöst sind. Der erste Übergang im Absorptionsspektrum der CdS-Nanokristalle liegt bei 407 nm, bei den CdS/ZnS-

Nanokristallen liegt er bei 411 nm. Die Absorption nimmt mit der Beschichtung durch ZnS zu, ebenso wie es Little et al. beobachtet haben.<sup>72</sup> Die Rotverschiebung der Absorption beruht auf einer Verringerung des Größenquantisierungseffekts durch die zusätzlich aufgebrachte Halbleiterschicht. Dies konnte durch tight-binding-Rechnungen ermittelt werden.<sup>72</sup> Das Fluoreszenzspektrum der CdS/ZnS-Nanokristalle ist zur besseren Vergleichbarkeit in Abbildung 2.9.1 mit zehn multipliziert dargestellt.

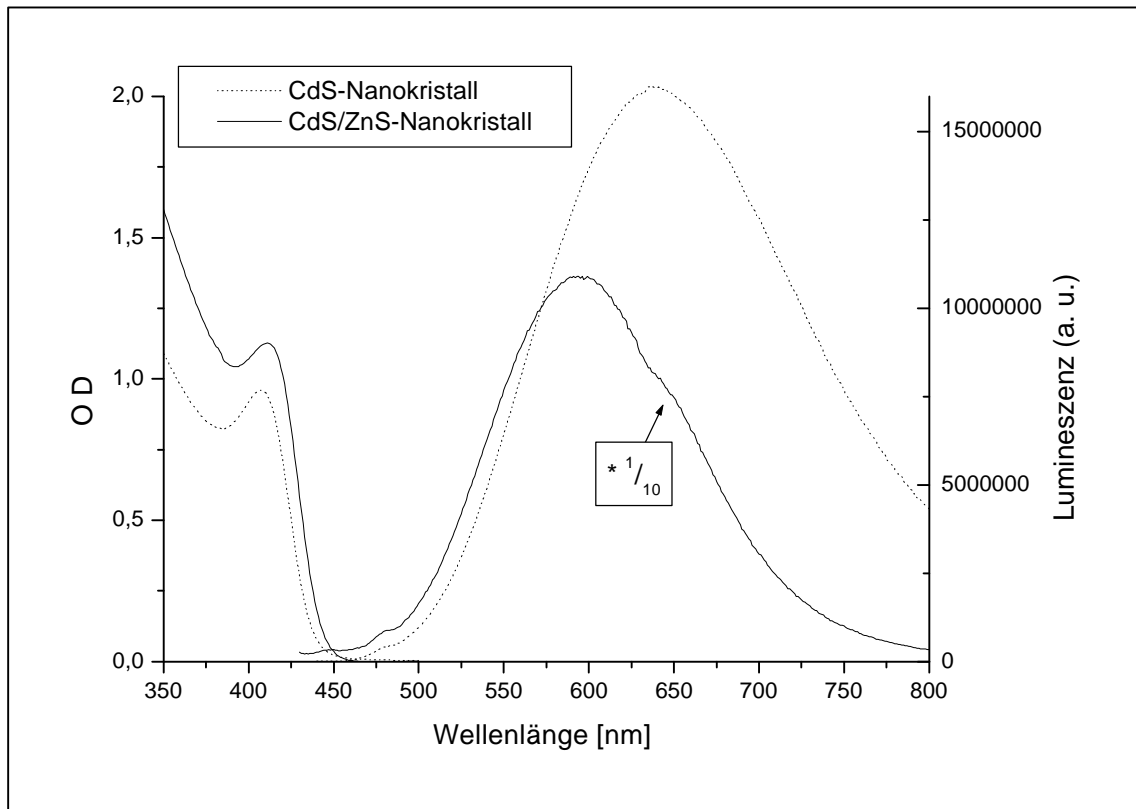


Abb. 2.9.1: Absorptions- und Fluoreszenzspektren von CdS- und CdS/ZnS-Nanokristallen stabilisiert durch 1-Thioglycerin in DMF

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 2.9.1 zeigen eine Abnahme der Fluoreszenzintensität und eine Blauverschiebung mit dem Aufbringen einer ZnS-Schale. Die beobachtete Blauverschiebung der Emission entspricht den Fluoreszenzspektren von ZnS/CdS Kolloiden von Henglein und Gutiérrez, die durch gemeinsame Fällung dargestellt wurden.<sup>68</sup> Die starke Abnahme der Fluoreszenzintensität durch das Aufbringen einer ZnS-Schicht widerspricht der Annahme einer passivierenden Schicht eines Halbleitermaterials größerer Bandlücke, welches Haftstellen-Zustände an der Oberfläche des Nanokristalls verschließt. Dieses Konzept konnte beispielsweise sehr erfolgreich mit CdSe-Nanokristallen durch ZnS- oder CdS-Beschichtung gezeigt werden.<sup>27,28</sup> Hingegen scheint das Aufbringen einer ZnS-

Schicht auf CdS-Nanokristalle neue strahlungslose Rekombinationskanäle zu öffnen. Dieses Verhalten kann vielleicht durch den großen Unterschied der Gitterkonstanten der Kristallgitter<sup>72</sup> der beiden Materialien erklärt werden, der zu neuen Kristalldefekten und somit Haftstellen-Zuständen für Ladungsträger führt. In Abbildung 2.9.2 sind die Pulverröntgendiffraktogramme der CdS- und CdS/ZnS-Nanokristalle zu sehen. Die CdS-Nanokristalle weisen eine hexagonale Kristallstruktur auf und haben eine Teilchengröße von 3,9 nm.<sup>4</sup> Eine Beschichtung der CdS-Nanoteilchen mit Zinksulfid auf diesem Reaktionswege kann nicht definitiv nachgewiesen werden. Eine Trennung von CdS- und ZnS-Nanokristallen mittels gröbenselektiver Fällung ist jedoch auch nicht möglich gewesen.

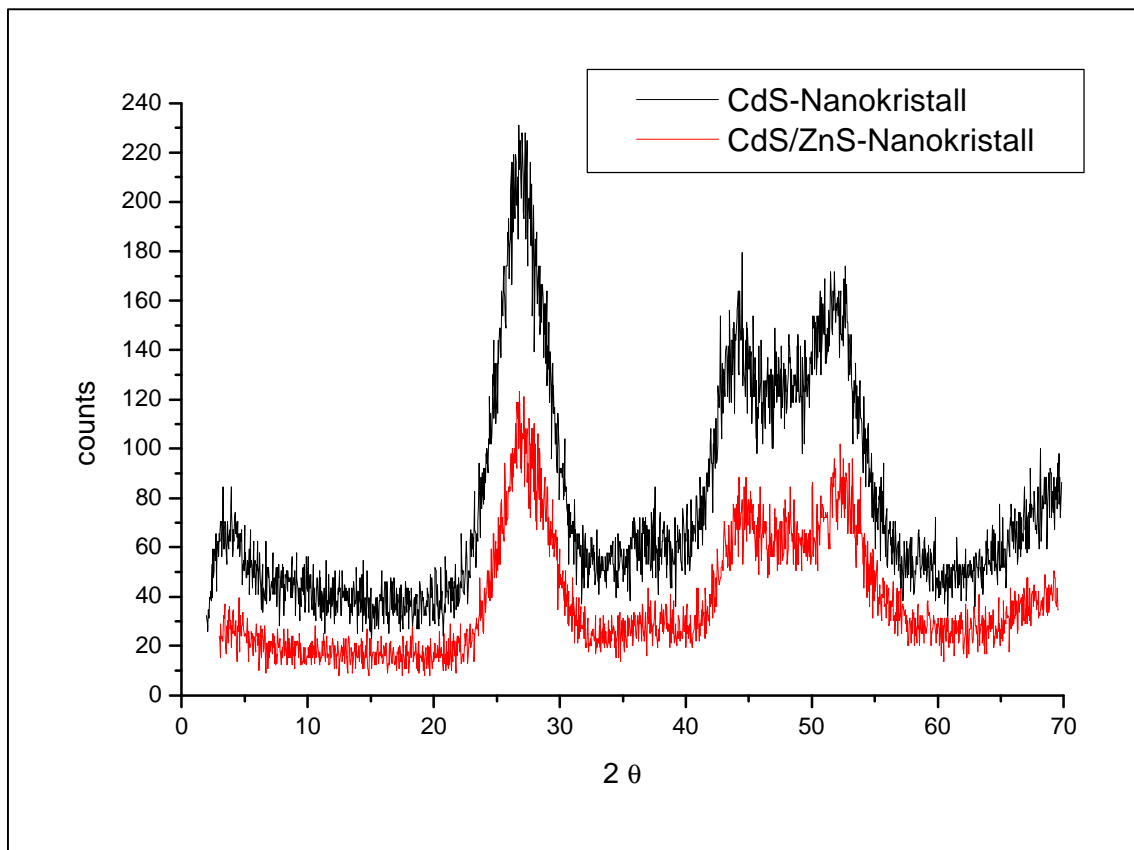


Abb. 2.9.2: Pulverröntgendiffraktogramme der CdS- und CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in DMF

### 2.9.3 Präparationsvorschrift: ZnS/CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid

1,18 g (5,36 mmol) Zinkacetatdihydrat und 0,24 g (3,28 mmol) Thioharnstoff werden in einem 250 ml-Dreihalskolben in 100 ml trockenem und mit Argon entgastem DMF gelöst und mit 475  $\mu$ l (5,48 mmol) 1-Thioglycerin versetzt. Die Lösung wird anschließend ca. 3 h unter

Argon am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird während der Reaktion durch Aufnahme von Absorptionsspektren kontrolliert. Anschließend werden die Lösungen von 0,31 g (1,16 mmol) Cadmiumacetatdihydrat und 0,06 g (0,82 mmol) Thioharnstoff in DMF in die refluxierende Lösung eingespritzt. Nach wenigen Minuten werden 59,5  $\mu$ l (0,67 mmol) 1-Thioglycerin zugegeben. Nach ca. 4 h erfolgt nacheinander die Zugabe einer Lösung von 0,31 g (1,41 mmol) Zinkacetatdihydrat und einer Lösung von 0,06 g (0,82 mmol) Thioharnstoff. 59,5  $\mu$ l (0,67 mmol) 1-Thioglycerin werden ebenfalls zugegeben. Die Lösung wird danach noch weitere 2 h am Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion werden die Nanokristalle mit Aceton aus der Lösung gefällt und gewaschen.

### 2.9.4 Charakterisierung der ZnS/CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch

#### 1-Thioglycerin in N,N-Dimethylformamid

Absorptions- und Fluoreszenzspektren, sowie das Pulverröntgendiffraktogramm der ZnS-Kernstruktur entsprechen den in Kapitel 2.8.2 beschriebenen ZnS-Nanokristallen. Die Absorptionsspektren zeigen eine separate Produktion von CdS-Nanoteilchen an. Das Pulverröntgendiffraktogramm entspricht dem der CdS/ZnS-Nanokristalle in Abbildung 2.9.2. Dieser Reaktionsweg scheint nicht zu der Produktion von ZnS/CdS/ZnS-Strukturen zu führen. Die Produktion einer CdS-Schicht auf ZnS-Nanokristallen sollte analog wie die Herstellung einer HgS-Schicht auf CdS-Nanokristallen zur Darstellung einer CdS/HgS/CdS-Struktur durchgeführt werden.<sup>30</sup> Hierbei erfolgt eine Substitution der Cadmiumatome an der Oberfläche der CdS-Nanokristalle gegen Quecksilberionen in Lösung. Die in Lösung gegangenen Cadmiumionen werden anschließend erneut auf der Nanokristalloberfläche gefällt. Diesem Reaktionsprinzip folgen auch Little et al. bei der Tieftemperatursynthese von ZnS/CdS/ZnS.<sup>72</sup> Eine solche Substitutionsreaktion scheint bei den thiolstabilisierten ZnS-Nanokristallen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, nicht möglich zu sein. Vermutlich ist die Bindung der Liganden an die Zinkatome der Nanokristalloberfläche zu stark und der ZnS-Nanokristallkern zu klein. Hinzu kommt der große Unterschied der Gitterkonstanten der Kristallgitter der beiden Materialien (ZnS und CdS), der im Gegensatz zu der Materialkomposition CdS und HgS der Bildung einer QDQW-Struktur entgegen steht.



### 2.9.5 Präparationsvorschrift: CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch

#### Polyphosphate

In einem 2 l-Dreihalskolben werden 2 l bidestilliertes Wasser mit je 4 ml einer 0,1 M Cadmiumperchloratlösung und einer 0,1 M Lösung eines Grahamschen Salzes (Natriumpolyphosphat einer mittleren Molmasse von  $M = 611,76 \text{ g/mol}$ ) versetzt. Der pH-Wert wird mit 0,1 N Natronlauge auf pH 9,8 eingestellt. Die Lösung wird 20 min mit Argon entgast. Anschließend werden 9,8 ml (0,4 mmol)  $\text{H}_2\text{S}$  unter starkem Schütteln injiziert. Danach wird die Lösung stark gerührt und erneut mit Argon entgast. Der pH-Wert wird mit 0,1 N Natronlauge auf pH 10,2 gebracht. Zur Reinigung wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und gegen 5 l bidestilliertes Wasser 24 h unter Argon dialysiert. 4 ml einer 0,1 M Zinkperchloratlösung und 2 ml einer 0,1 M Lösung eines Grahamschen Salzes (Natriumpolyphosphat einer mittleren Molmasse von  $M = 611,76 \text{ g/mol}$ ) werden der Lösung zugesetzt, die anschließend auf den pH-Wert 9 gebracht wird mit 0,1 N NaOH. Unter starkem Schütteln werden 9,8 ml (0,4 mmol)  $\text{H}_2\text{S}$  injiziert, für ca. 10 min gerührt und der pH-Wert auf pH 9,2 eingestellt (Probe A in Abbildung 2.9.3). Zweimal werden der Lösung 4 ml der Zinkperchloratlösung (0,1 M) zugesetzt und 9,8 ml (0,4 mmol)  $\text{H}_2\text{S}$  unter starkem Schütteln injiziert. Der pH-Wert wird jeweils auf pH 9 gebracht (Probe B in Abbildung 2.9.3).

### 2.9.6 Charakterisierung der CdS/ZnS-Nanokristalle stabilisiert durch Polyphosphate

In Abbildung 2.9.3 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Lösungen polyphosphatstabilisierter CdS- und CdS/ZnS-Nanokristalle dargestellt. In Abbildung 2.9.3 schwarz dargestellt sind die Spektren der CdS-Nanokristalle, die als Ausgangsmaterial für die Beschichtung dienten. Die in rot bzw. grün gezeigten Spektren stellen die CdS/ZnS-Nanokristalle nach der Zugabe von 4 ml bzw. 12 ml 0,1 M Zinkperchloratlösung dar. Die Absorptionsspektren zeigen im niederenergetischen Bereich nur vernachlässigbare Unterschiede, während im Bereich unterhalb von 350 nm eine Zunahme der Absorption mit der Erhöhung der ZnS-Menge zu detektieren ist. Diese starke Zunahme im Bereich der ZnS-Absorption beobachteten auch Little et al. bei ihren CdS/ZnS-Nanokristallen.<sup>72</sup>

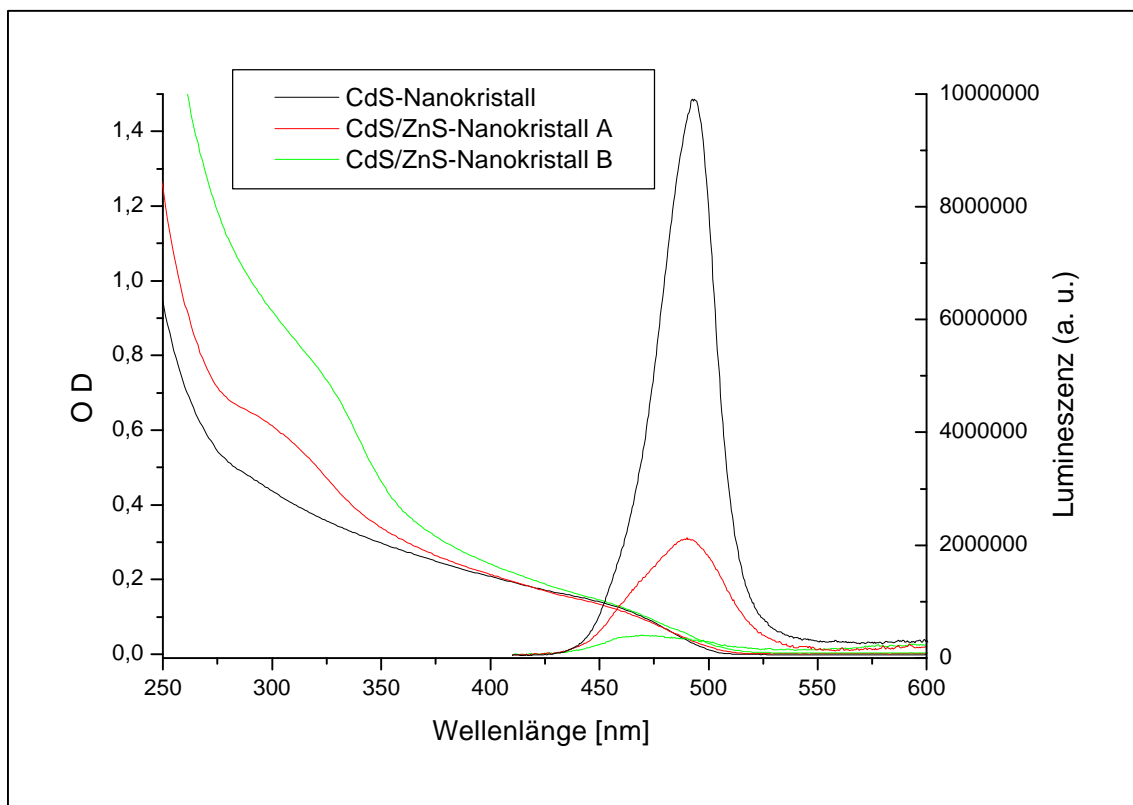


Abb. 2.9.3: Absorptions- und Fluoreszenzspektren polyphosphatstabilisierter CdS/ZnS-Nanokristalle

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 2.9.3 zeigen eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität mit der ZnS-Beschichtung. Dies entspricht dem Verhalten der in DMF dargestellten CdS/ZnS-Nanokristalle in Kapitel 2.9.2 (Abb. 2.9.1). Es liegt eine geringe Blauverschiebung des Lumineszenzmaximums vor. Das rote Spektrum in Abbildung 2.9.3 des CdS/ZnS-Nanokristalls A scheint aufgrund der Asymmetrie aus zwei Fluoreszenzen zu bestehen. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die Öffnung eines zweiten Fluoreszenzkanals durch die Zugabe von ZnS. Es könnte sich um eine Überlagerung der Fluoreszenz von ZnS- und CdS-Nanokristallen handeln, wobei letztere fast vollständig durch die ZnS-Zugabe verschwindet. Den umgekehrte Prozeß konnten durch Zugabe von Cadmiumionen zu einer Lösung von ZnS-Nanokristallen Weller et al. beobachten.<sup>65</sup> Abbildung 2.9.4 zeigt das Pulverröntgendiffraktogramm der polyphosphatstabilisierten CdS/ZnS-Nanokristalle nach der Zugabe von 16 ml 0,1 M Zinkperchloratlösung. Die Balkendiagramme zeigen die Pulverröntgendiffraktogramme kubischen Zink- und Cadmiumsulfids als makrokristalline Festkörper.

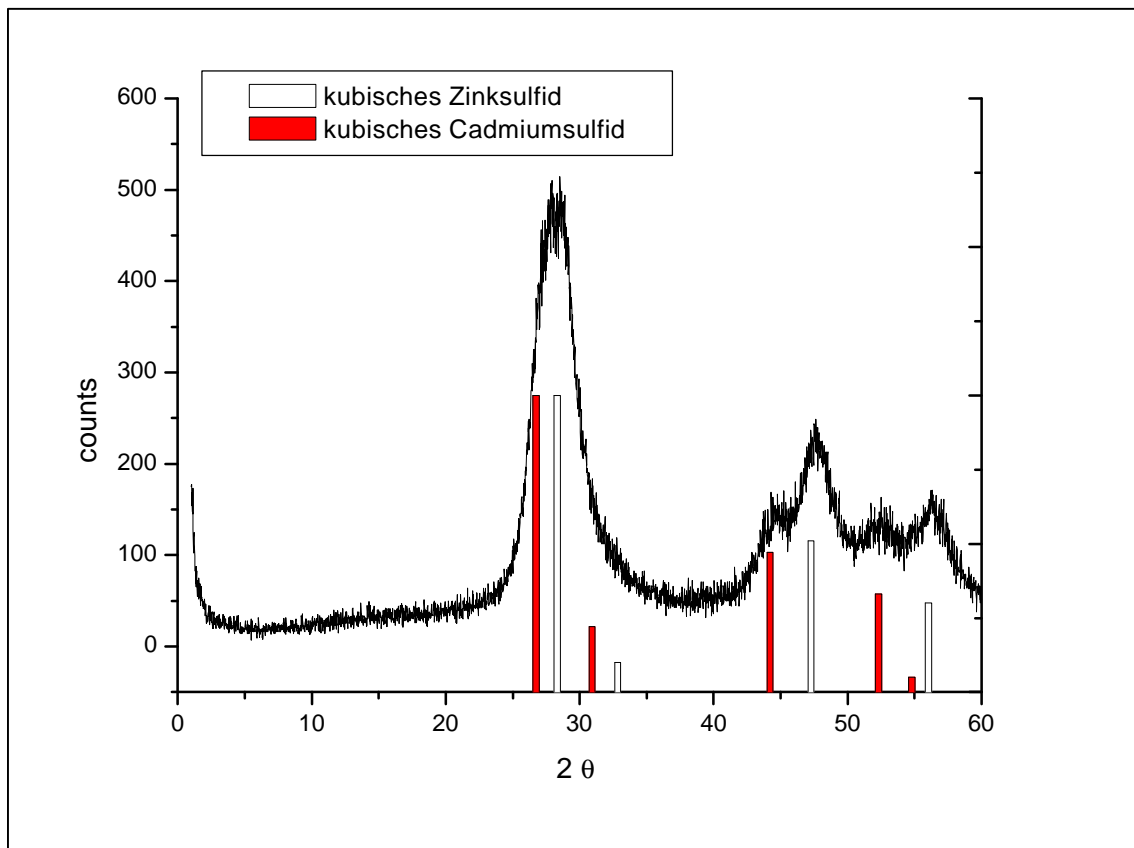


Abb. 2.9.4: Pulverröntgendiffraktogramm polyphosphatstabilisierter CdS/ZnS-Nanokristalle

Aus diesen polyphosphatstabilisierten CdS/ZnS-Nanokristalllösungen konnten keine separaten CdS- oder ZnS-Nanoteilchen durch Fällungen gewonnen werden. Die gezeigten Spektren und das Pulverröntgendiffraktogramm weisen auf eine Mischung von CdS- und ZnS-Nanokristallen hin, jedoch zeigt die Fluoreszenzlöschung der CdS-Fluoreszenz, daß zumindest eine Wechselwirkung stattfinden muß. Vermutlich verhindert der große Kristallgitterunterschied von ZnS und CdS das Aufbringen einer homogenen Schicht.

### 2.10 Literatur

- 1) Henglein, A. *Chemical Reviews* **1989**, 89, 1861.
- 2) Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 5343.
- 3) Woggon, U. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*: Springer Verlag: Berlin Heidelberg New York, 1997.

- 4)Vossmeyer, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I. G.; Diesner, K.; Chemseddine, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 7665.
- 5)Eychmüller, A.; Katsikas, L.; Weller, H. *Langmuir* **1990**, *6*, 1605.
- 6)Fischer, C. H.; Weller, H.; Katsikas, L.; Henglein, A. *Langmuir* **1989**, *5*, 429.
- 7)Fendler, J. H. *Chemical Reviews* **1987**, *87*, 877.
- 8)Antonietti, M.; Göltner, C. *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 944.
- 9)Liu, L.-C.; Kim, M. J.; Risbud, S. H.; Carpenter, R. W. *Philosophical Magazine B* **1991**, *63*, 769.
- 10)Grieser, F.; Furlong, D. N.; Scoberg, D.; Ichinose, I.; Kimizuka, N.; Kunitake, T. *Faraday Transaction* **1992**, *88*, 2207.
- 11)Moller, K.; Eddy, M. M.; Stucky, G. D.; Herron, N.; Bein, T. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 2564.
- 12)Wang, Y.; Herron, N. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 257.
- 13)Bartz, M.; Küther, J.; Nelles, G.; Weber, N.; Seshadri, R.; Tremel, W. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 1121.
- 14)Herron, N.; Wang, Y.; Eckert, H. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 1322.
- 15)Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1996**, *100*, 1772.
- 16)Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5649.
- 17)Tian, Y.; Newton, T.; Kotov, N. A.; Guldi, D. M.; Fendler, J. H. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 8927.
- 18)Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706.
- 19)Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 3655.
- 20)Kershaw, S.; Burt, M.; Harrison, M.; Rogach, A.; Weller, H.; Eychmüller, A. *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 1694.
- 21)Sostaric, J. Z.; Caruso-Hobson, R. A.; Mulvaney, P.; Grieser, F. *Faraday Transactions* **1997**, *93*, 1791.
- 22)Müllenborn, M.; Jarvis, R. F. J.; Yacobi, B. G.; Kaner, R. B.; Coleman, C. C.; Haegel, N. M. *Applied Physics A: Solids and Surfaces* **1993**, *56*, 317.
- 23)Banin, U.; Cao, Y.-W. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1999**, *24*, 38.

- 24)Guzelian, A. A.; Katari, J. E. B.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Hamad, K.; Juban, E.; Alivisatos, A. P. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 7212.
- 25)Micic, O. I.; Sprague, J. R.; Lu, Z.; Nozik, A. J. *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 3150.
- 26)Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 468.
- 27)Dabbousi, B. O.; Rodriguez-Viejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 9463.
- 28)Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadanavich, A. V.; Alivisatos, A. P. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7019.
- 29)Mews, A.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Alivisatos, A. P. *Physical Review B* **1996**, *53*, R13242.
- 30)Mews, A.; Eychmüller, A.; Giersig, M.; Schooss, D.; Weller, H. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 934.
- 31)Mattoussi, H.; Cumming, A. W.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G.; Ober, R. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 9890.
- 32)Winkler, U.; Eich, D.; Chen, Z. H.; Fink, R.; Kulkarni, S. K.; Umbach, E. *Chemical Physics Letters* **1999**, *306*, 95.
- 33)Becerra, L. R.; Murray, C. B.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G. *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 3297.
- 34)Majetich, S. A.; Carter, A. C. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 8727.
- 35)Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G. *Physical Review B* **2000**, *61*, R13349.
- 36)Sachleben, J. R.; Colvin, V.; Emsley, L.; Wooten, E. W.; Alivisatos, A. P. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10117.
- 37)Løver, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1878.
- 38)Løver, T.; Henderson, W.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 3711.
- 39)Nanda, J.; Sapra, S.; Sarma, D. D.; Chandrasekharan, N.; Hodes, G. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1018.
- 40)Feher, F. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*: Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, 1975.
- 41)Rockenberger, J.; Tröger, L.; Rogach, A. L.; Tischer, M.; Grundmann, M.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 7807.

- 42) Rogach, A. L.; Katsikas, L.; Kornowski, A.; Su, D.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1997**, *101*, 1668.
- 43) Rogach, A. L. *Materials Science and Engineering B* **2000**, *69-70*, 435.
- 44) Nolle, A. *Zeitschrift für Naturforschung* **1978**, *33 a*, 666.
- 45) Summers, M. F. *Coordination Chemistry Reviews* **1988**, *86*, 43.
- 46) Hoppe, K. *Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an CdS-Nanoclustern*: Diplomarbeit, Universität: Hamburg, 1997.
- 47) Haberkorn, R. A.; Que, J., L.; Gillum, W. O.; Holm, R. H.; Liu, C. S.; Lord, R. C. *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 2408.
- 48) Munakata, M.; Kitagawa, S.; Yagi, F. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 964.
- 49) Swayambunathan, V.; Hayes, D.; Schmidt, K. H.; Liao, Y. X.; Meisel, D. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 3831.
- 50) Majetich, S. A.; Carter, A. C.; Belot, J.; McCullough, R. D. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 13705.
- 51) Schreder, B.; Schmidt, T.; Ptatschek, V.; Winkler, U.; Materny, A.; Umbach, E.; Lerch, M.; Müller, G.; Kiefer, W.; Spanhel, L. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 1677.
- 52) Gao, M.; Kirstein, S.; Möhwald, H.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 8360.
- 53) Gao, M.; Lesser, C.; Kirstein, S.; Möhwald, H.; Rogach, A. L.; Weller, H. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 2297.
- 54) Gaponik, N. P.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 2163.
- 55) Resch, U.; Eychmüller, A.; Haase, M.; Weller, H. *Langmuir* **1992**, *8*, 2215.
- 56) Rajh, T.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 11999.
- 57) Resch, U. *Untersuchung der Photokorrosion und der Fluoreszenz von kolloidalem Se, ZnTe und CdTe*: Dissertation, Technische Universität: Berlin, 1989.
- 58) Ung, T.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 3740.
- 59) Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329.
- 60) Buining, P. A.; Humbel, B. M.; Philipse, A. P.; Verkleij, A. J. *Langmuir* **1997**, *13*, 3921.
- 61) Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Ung, T. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1259.
- 62) Falipou, S.; Chovolon, J. M.; Martelet, C.; Margonari, J.; Cathignol, D. *Bioconjugate Chemistry* **1999**, *10*, 346.

63)Correa-Duarte, M. A.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L. M. *Applied Physics Letters* **1998**, 286, 497.

64)Haubold, S. *Synthese und Charakterisierung von III-V Halbleiter-Nanoclustern*: Dissertation, Universität: Hamburg, 2000.

65)Weller, H.; Koch, U.; Gutierrez, M.; Henglein, A. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1984**, 88, 649.

66)Denzler, D.; Olschewski, M.; Sattler, K. *Journal of Applied Physics* **1998**, 84, 2841.

67)Yang, Y.; Huang, J.; Liu, S.; Shen, J. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7, 131.

68)Henglein, A.; Gutierrez, M. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1983**, 87, 852.

69)Cizeron, J.; Pileni, M. P. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 17410.

70)Cizeron, J.; Pileni, M. P. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 8887.

71)Bertoncello, R.; Bettinelli, M.; Casarin, M.; Maccato, C.; Pandolfo, L.; Vittadini, A. *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 4707.

72)Little, R. B.; El-Sayed, M. A.; Bryant, G. W.; Burke, S. *Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 1813.

### 3 Verknüpfungen von Nanokristallen

#### 3.1 Konzepte für kovalente und ionische Überstrukturen

Zunehmendes Interesse findet in den letzten Jahren die Überstrukturbildung nanokristalliner Systeme. Nanoteilchen, die häufig als „künstliche Atome“ angesprochen werden, sind hierbei die Bausteine „künstlicher Moleküle“ oder „künstlicher Festkörper“.<sup>1</sup> Die Überlegungen beinhalten dabei sowohl Metall- als auch Halbleiter-Nanoteilchen. Aus zwei- oder dreidimensionalen Überstrukturen ergeben sich neue Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise für optoelektronische Bauteile. Die strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften derartiger „künstlicher Festkörper“ eröffnen neue Perspektiven in der Materialwissenschaft. Die elektronischen Wechselwirkungen der Nanoteilchen in derartigen Anordnungen sind dabei von besonderem Interesse. So konnten Elghanian et al. zeigen, daß die Analytik von Oligonukleotiden durch die Abstandsabhängigkeit der Plasmonenbande von Gold-Nanoteilchen möglich ist.<sup>2</sup> Die Adsorption von Halbleiter-Nanokristallen an Latex-Kolloide führt zu photonischen Kristallen (diese haben eine dreidimensionale regelmäßige Anordnung, deren Periodizität in der Größenordnung des sichtbaren Lichts liegt) mit neuen Eigenschaften.<sup>3</sup> Es existieren verschiedene Möglichkeiten Nanoteilchen gezielt anzuordnen. Einige molekular definierte Cluster konnten im Übergitter kristallisiert und mit Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Beispiele für Nanokristalle, die durch Kristallisation Überstrukturen bilden sind:  $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ <sup>4</sup>,  $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3)_{36} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup>,  $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36} \cdot 4\text{DMF}$ <sup>6</sup>,  $[\text{S}_4\text{Cd}_{17}(\text{SPh})_{28}]^{2-7}$ ,  $[\text{S}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{16}]^{4-8}$ ,  $[\text{ECd}_8(\text{E}'\text{Ph})_{16}]^{2-}$  (mit E, E' = S, Se, Te)<sup>9</sup>,  $[\text{ClCd}_8\{\text{SCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{H})\text{Me}\}_{16}]^{15+10}$ ,  $\text{Cd}_{16}(\text{SePh})_{32}(\text{PPh}_3)_2$ <sup>11</sup> und  $\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPr}_3)_4$ <sup>12</sup>. Größere Nanoteilchen, die relativ monodispers vorliegen, zeigen zwei- und dreidimensionale Selbstorganisation.<sup>13</sup> So konnten Ohara et al. die Bildung kleiner Nanopartikelringe durch das Verdunsten des Lösungsmittels erreichen.<sup>14</sup> Mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik konnte eine zweidimensionale Anordnung von Nanoteilchen gezeigt werden.<sup>15</sup> Templatsysteme, wie Mizellen und Zeolithe, ermöglichen ebenfalls die Anordnung von Nanoteilchen. Dies konnten Motte und Pileni an Silbersulfid-Nanoteilchen durchführen, die in inversen Mizellen präpariert wurden. Diese zeigen zwei- und dreidimensionale Selbstorganisation in Abhängigkeit von der Länge nachträglich zugegebener Alkylthiole.<sup>16</sup>



Die Organisation von Nanoteilchen in Polymermatrizen ermöglicht die Nutzung der elektronischen Eigenschaften beider Materialien und führt so zu neuen Perspektiven der LED-Herstellung.<sup>17,18</sup> Die Elektrolumineszenz selbstorganisierter CdSe/PPV-Filme wurde bereits eingehend untersucht.<sup>19</sup> Die Nanolithographie ist ein neuer Zugang spezielle Nanostrukturen zu erhalten, welche die Produktion elektronischer Bauteile ermöglichen. Hierbei werden selbstorganisierte Monolagen organischer Moleküle durch Licht<sup>20,21</sup> oder AFM (atomic force microscopy)-Techniken<sup>22,23</sup> manipuliert, wodurch definierte Anbindungsstellen für Nanoteilchen entstehen. Durch die Mikrokontaktdruck-Technik konnte unter Einsatz hydrophiler und hydrophober Liganden an CdSe-Nanokristallen ebenfalls Strukturorganisation auf selbstorganisierten Monolagen von Alkanthiolen auf Gold erreicht werden.<sup>24</sup> Halbleiter können durch Variation chemisorbierter organischer Moleküle in ihren elektronischen Eigenschaften kontrolliert werden<sup>25</sup> und Nanoteilchen mit verschiedenen Liganden zeigen durch ionische Wechselwirkungen eine Strukturorganisation. So konnte die Bildung von CdS-Nanokristall-Ketten an DNA-Molekülen durch ionische Wechselwirkungen von Torimoto et al. gezeigt werden.<sup>26</sup> Die in inversen Mizellen präparierten CdS-Nanokristalle wurden hierfür mit (2-Mercaptoethyl)trimethylammoniumiodid an der Oberfläche modifiziert. Shim et al. schlagen vor, daß der polare Charakter der Nanoteilchen, aufgrund der großen Anzahl von Oberflächenzuständen, zu einem permanenten Dipolmoment führt mit einem starken Einfluß auf die Überstrukturen.<sup>27</sup> Eine Organisation von Nanoteilchen durch kovalente Verknüpfungen ihrer Liganden ist eine weitere Möglichkeit der mehrdimensionalen Ordnung. Mirkin et al. konnten diese durch Gold-Nanoteilchen, die als Liganden thiolierte DNA-Oligonukleotide tragen, zeigen. Hierbei dient ein komplementäres Oligonukleotid als molekulares Verbindungsstück definierter Länge.<sup>28</sup> Thiolierte DNA-Oligonukleotide ermöglichen neben der dreidimensionalen Anordnung gleicher Kolloide auch die Synthese definierter binärer Nanoteilchen-Systeme.<sup>28,29</sup> Die Darstellung eines „künstliches Moleküls“ aus thiolstabilisierten CdSe-Nanokristallen durch Verknüpfung mit Hilfe von Bis(acylhydrazid) ist Peng et al. gelungen.<sup>30</sup> Auch der Einsatz von Acetaten und Thiolaten als verbrückenden Liganden für CdS-Nanokristalle ist untersucht worden.<sup>31</sup> Zur kovalenten Verknüpfung von Nanoteilchen auf biochemischer Basis wurde neben DNA als Verknüpfungsgenz bereits eine Biotin/Streptavidin-Kopplung an Ferritin<sup>32</sup> und Gold-Nanoteilchen<sup>33</sup> durchgeführt. Durch Esterbindung konnten Veinot et al. verschiedene

Moleküle kovalent an vorhandene Liganden von CdS-Nanokristallen binden<sup>34</sup>. Diese Reaktion kann vielleicht zukünftige Verknüpfungen von Nanokristallen untereinander ermöglichen. Ebenso gilt das bifunktionelle Reagenz Glutaraldehyd als vielversprechendes Kopplungsreagenz.<sup>35</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche zur Verknüpfung thiolstabilisierter CdTe-Nanokristalle durch Esterbindung und Peptidbindung durchgeführt.

### 3.2 Esterbindung

Für die Verknüpfung durch Esterbindung werden die in Kapitel 2.3 und 2.4 beschriebenen thioglycerin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle eingesetzt. Die Verknüpfungsreaktion soll direkt an den Liganden stattfinden, ohne den Einsatz eines Verbrückungsmoleküls. Das Absorptionsspektrum und das Fluoreszenzspektrum thioglycerinstabilisierter CdTe-Nanokristalle sind in Abbildung 2.3.3 bzw. Abbildung 2.3.4 (schwarzer Graph) dargestellt. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle sind beispielhaft in Abbildung 2.4.1 gezeigt.

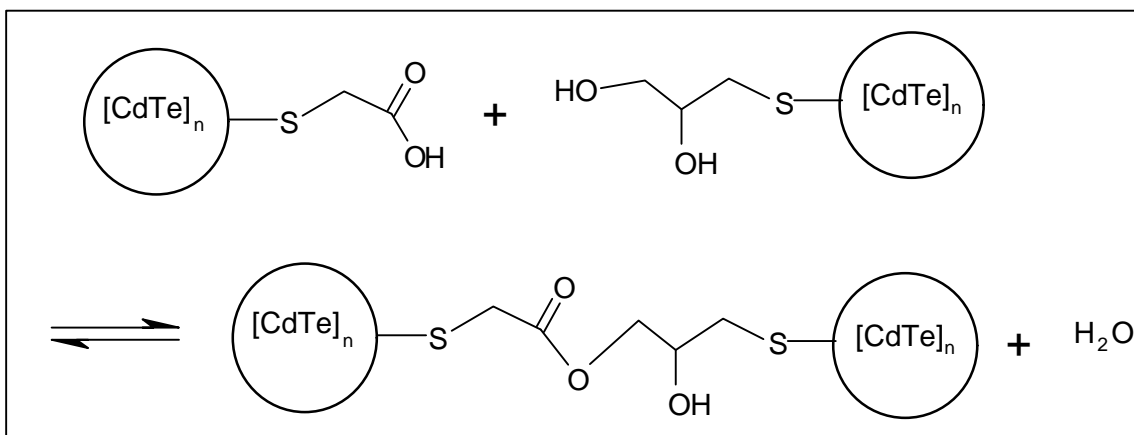


Abb. 3.2.1: Reaktionsschema der Esterverknüpfung von CdTe-Nanokristallen

Zur Vereinfachung sind im Reaktionsschema in Abbildung 3.2.1 die CdTe-Nanokristalle mit jeweils nur einem Liganden dargestellt. Die treibende Kraft dieser Reaktion in wässriger Lösung soll die Lösungsenthalpie des Produkts sein. Dieses soll durch Ausfällen aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Die im Folgenden angegebenen Molaritäten der Nanokristallösungen beziehen sich auf die Konzentration der Cadmiumionen anhand der Einwaage bei der Präparation.

### 3.2.1 Durchführung der Esterverknüpfung

Die eingesetzten Nanokristalllösungen sind zuvor durch Dialyse gegen 5 l bidestilliertes Wasser gereinigt worden. Sämtliche Syntheseschritte werden unter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Die Lösungen werden zunächst ca. 20 min mit Argon gespült. In einem 250 ml-Dreihalskolben werden 90 ml (ca.  $10^{-3}$  molar) einer Lösung thioglycerinstabilisierter CdTe-Nanokristalle in Wasser mit 1 ml (0,026 M) Toluolsulfonsäurelösung in Wasser als Katalysator<sup>36</sup> versetzt. Der pH-Wert der Lösung liegt bei pH 5,2. Anschließend werden 30 ml (ca.  $10^{-3}$  molar) einer Lösung thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle in Wasser und 80 ml bidestilliertes Wasser hinzugegeben. Eine zunächst auftretende Trübung verschwindet rasch wieder beim Rühren. Die Lösung wird langsam am Rückfluß erhitzt und ca. 30 min gekocht. Dabei wird die Lösung zunehmend trüb und ein oranger Niederschlag entsteht.

### 3.2.2 Charakterisierung der Esterverknüpfung

In Abbildung 3.2.2 sind das gemessene und das aus den Ausgangsspektren berechnete Absorptionsspektrum der Probe gezeigt. Für die Berechnung des theoretischen Spektrums wurde das Spektrum der thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristalle mit drei multipliziert und mit dem Spektrum der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle addiert. Das hieraus berechnete Spektrum wurde durch vier dividiert und es resultiert das in Abbildung 3.2.2 dargestellte theoretische Spektrum. Bei dem Vergleich der Spektren in Abbildung 3.2.2 wird die Trübung der Lösung deutlich. Die Mischung der Nanokristalllösungen ohne die Zugabe von Toluolsulfonsäurelösung zeigt keine Agglomeration. Die eingesetzten thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristalle entsprechen den in Kapitel 2.3.3 besprochenen Nanoteilchen, die vermutlich die  $\text{Cd}_{54}\text{Te}_{32}(\text{SCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH})_{52}^{8-}$ -Struktur haben. Die thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle sind in Abbildung 2.4.2 in einer HRTEM-Aufnahme zu sehen. Sie haben einen ungefähren Durchmesser von 2,5 nm und enthalten somit ca. 100 Cadmiumionen. Das molare Verhältnis an Nanoteilchen in der Mischung entspricht somit ungefähr 1 : 6 (thioglykolsäurestabilisiert : thioglycerinstabilisiert).

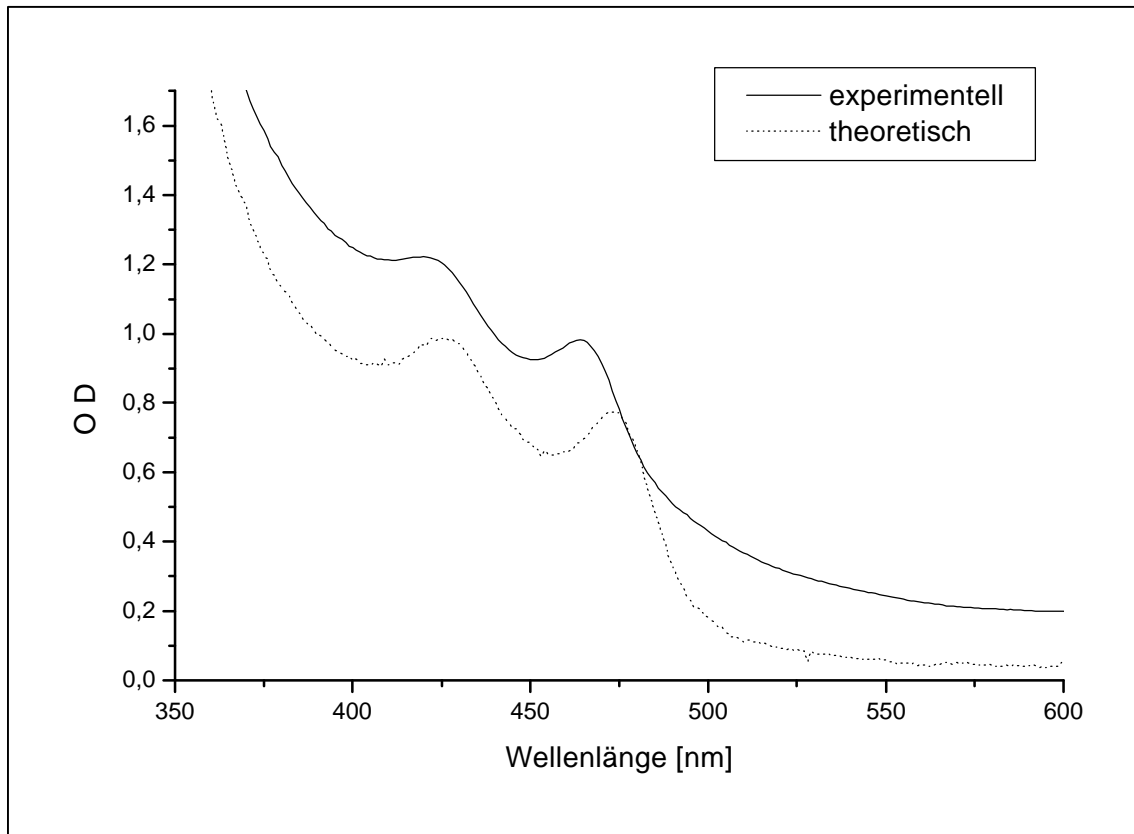


Abb. 3.2.2: Theoretisches und experimentelles Absorptionsspektrum durch Esterbindung verknüpfter CdTe-Nanokristalle

Das experimentelle Absorptionsspektrum zeigt neben der Streuung der Probe eine Blauverschiebung der Absorptionsmaxima thioglycerinstabilisierter CdTe-Nanokristalle. Die Absorption der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle ist in den Spektren noch als Schulter in der niederenergetischen Flanke des ersten Übergangs der thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristalle zu erkennen. Diese geringe Deutlichkeit der Absorption der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle ist bedingt durch das molare Verhältnis der Nanoteilchen zueinander. Eine Erklärung für die beobachtete Blauverschiebung ist zur Zeit nicht gegeben, sie könnte vielleicht ein Hinweis auf eine elektronische Wechselwirkung der Nanokristalle sein. Jedoch ist auch eine Degradation der Nanoteilchen denkbar, die zu einer Blauverschiebung der Absorption führt. Die Addition einer theoretischen Rayleigh-Streuung zu dem Absorptionsspektrum thiolstabilisierter CdTe-Nanokristalle führt zu einer Rotverschiebung der Absorptionsmaxima. Eine eindeutige Voraussage des Einflusses der Streuung auf die Lage der Maxima im Absorptionsspektrum ist jedoch nicht möglich.<sup>37</sup> Die Aufnahme eines IR-Spektrums zur Untersuchung der Liganden gelang nicht, da sich der

Niederschlag innerhalb weniger Minuten nach der Entnahme aus der Reaktionsmischung schwarz färbte. Es besteht die Vermutung, daß aufgrund der Reaktion der stabilisierenden Liganden die Kolloide nicht mehr ausreichend gegen Agglomeration geschützt waren. In Kapitel 2.1 sind Untersuchungen zur Oberflächenstabilität beschrieben. Sowohl die Reaktion der Liganden miteinander als auch die Stabilisierung der Nanokristalloberfläche sind Gleichgewichtsreaktionen. Die für die Esterbindung nötige saure Katalyse unterstützt ebenfalls den Ablösungsprozeß der Thiole, denen Protonen in Lösung zur Verfügung stehen, von der Oberfläche. Durch die sterische Belastung der direkten Verknüpfung zweier Thiolliganden, die an CdTe-Nanokristalle gebunden sind, wäre eine Ablösung der Liganden von der Nanokristalloberfläche zu erklären.

### **3.3 Peptidbindung**

Die Verknüpfung von Nanoteilchen durch Peptidsynthese bietet sich aufgrund der milden Reaktionsbedingungen an. Die Darstellung von Peptidbindungen ist in biochemischen Verfahren weitgehend untersucht und standardisiert.<sup>38</sup> Die Peptidsynthese durch wasserlösliche Carbodiimide<sup>39,40</sup> ermöglicht, die CdTe-Nanokristalle ohne einen Wechsel des Lösungsmittels zur Reaktion zu bringen. Die Nutzung der Peptidsynthese mit Cysteamin als bifunktionalem Verbrückungsmolekül an Gold- und Platinelektroden konnte bereits gezeigt werden.<sup>41</sup> Für die Verknüpfung durch Peptidbindung werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle eingesetzt. Die Verknüpfungsreaktion soll direkt an den Liganden stattfinden, ohne den Einsatz eines Verbrückungsmoleküls. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle sind in Abbildung 2.4.1 gezeigt, das der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle in Abbildung 2.4.3.

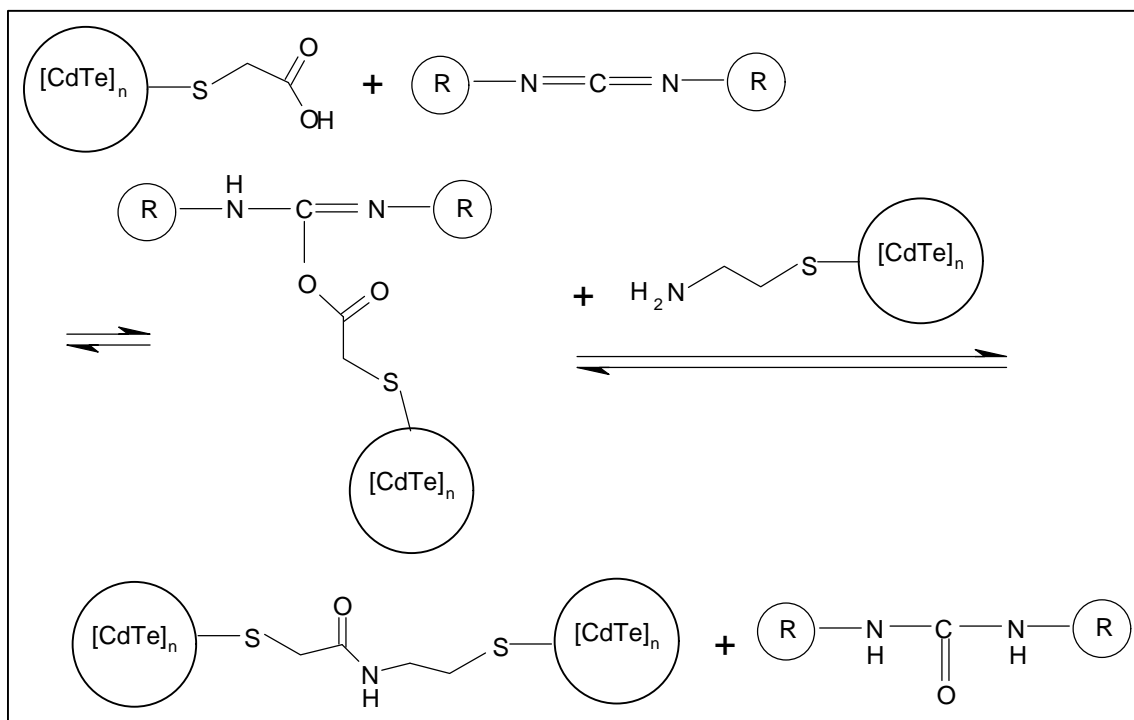


Abb. 3.3.1: Reaktionsschema der Peptidverknüpfung von CdTe-Nanokristallen

Zur Vereinfachung sind im Reaktionsschema in Abbildung 3.3.1 die CdTe-Nanokristalle mit jeweils nur einem Liganden dargestellt. Als Katalysator für die Verknüpfungsreaktion wird das wasserlösliche N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methylmorpholino)-ethyl]carbodiimid-4 eingesetzt. Der Mechanismus dieser Kondensationsreaktion beruht auf der Addition der Carbonsäure an das Carbodiimid, wodurch der Ester eines Isoharnstoffs (O-Acylisoharnstoff) entsteht. Dieser ist ein aktiviertes Carbonsäure-Derivat. Die weitere Reaktion mit dem Amin gibt das Amid und Dialkylharnstoff. Die im Folgenden angegebenen Molaritäten der Nanokristallösungen beziehen sich auf die Konzentration der Cadmiumionen anhand der Einwaage bei der Präparation.

### 3.3.1 Durchführung der Peptidverknüpfung

Die eingesetzten Nanokristallösungen sind zuvor durch Dialyse gegen 5 l bidestilliertes Wasser gereinigt worden. Sämtliche Syntheseschritte werden unter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt. Die Lösungen werden zunächst ca. 20 min mit Argon gespült. In einem 50 ml-Dreihalskolben werden 10 ml (ca.  $10^{-3}$  molar) einer Lösung thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle in Wasser mit 1 ml Phosphatpufferlösung ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , pH 5,75) in Wasser versetzt. 5 ml einer frisch präparierten Lösung von N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methyl-morpholino)-ethyl]carbodiimid-4 (0,1 g/5 ml) in Phosphatpufferlösung (pH 5) werden

hinzugegeben. Die Lösung wird 5 min gerührt und anschließend zentrifugiert. Der orange Niederschlag wird in 10 ml bidestilliertem Wasser und 5 ml Boratpuffer aufgenommen und im Ultraschallbad in Lösung gebracht. Die Lösung wird 10 min mit Argon gespült. Anschließend werden 5 ml (ca.  $10^{-3}$  molar) einer Lösung cysteaminstabilsierter CdTe-Nanokristalle in Wasser unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird ca. 1,5 h weiter gerührt. Dabei wird die Lösung zunehmend trüb und ein oranger Niederschlag entsteht. Zum Vergleich wird eine Mischung der cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallösungen in der Pufferlösung in dem gleichen Volumenverhältnis ohne das Carbodiimid angesetzt.

### 3.3.2 Charakterisierung der Peptidverknüpfung

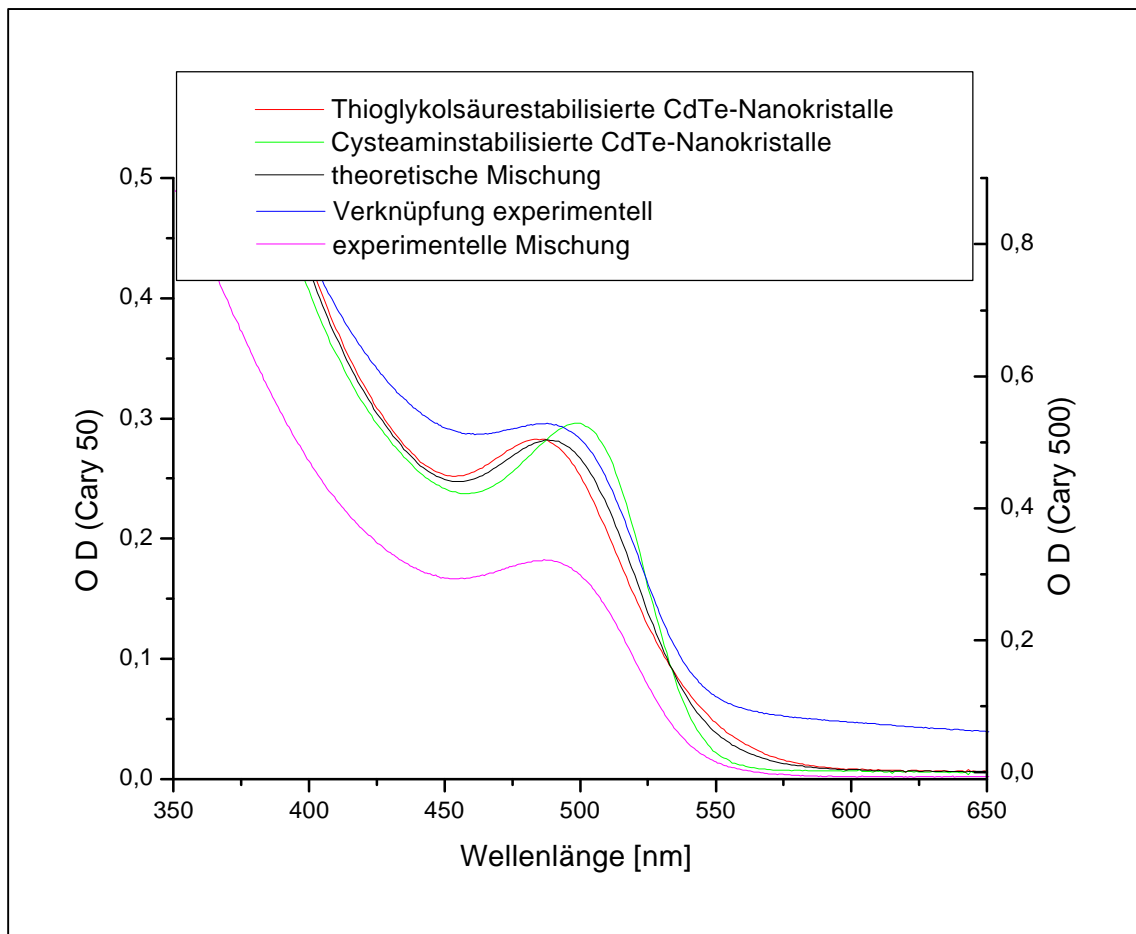


Abb. 3.3.2: Absorptionsspektren der Edukte, experimentelles und theoretisches Absorptionsspektrum der Mischung dieser Edukte und das Absorptionsspektrum durch Peptidbindung verknüpfter CdTe-Nanokristalle

Die in Abbildung 3.3.2 gezeigten Absorptionsspektren der Mischungen (experimentell und theoretisch) und der Verknüpfung von cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen zeigen ein Maximum bei 487 - 488 nm, ohne eine Verschiebung, wie sie für die Esterbindung in Abbildung 3.2.2 gefunden wurde. Die Berechnung der theoretischen Spektren in den Abbildungen 3.3.2 und 3.3.3 erfolgte durch Multiplikation der Spektren der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle mit zwei und Addition der Spektren der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle. Das hieraus resultierende Spektrum wurde durch drei dividiert. Die Spektren der experimentellen Mischung und der Verknüpfung durch Peptidbindung wurden an einem Varian Cary 500 in einer Ulbricht-Kugel gemessen, da beide Lösungen Streuung aufwiesen.

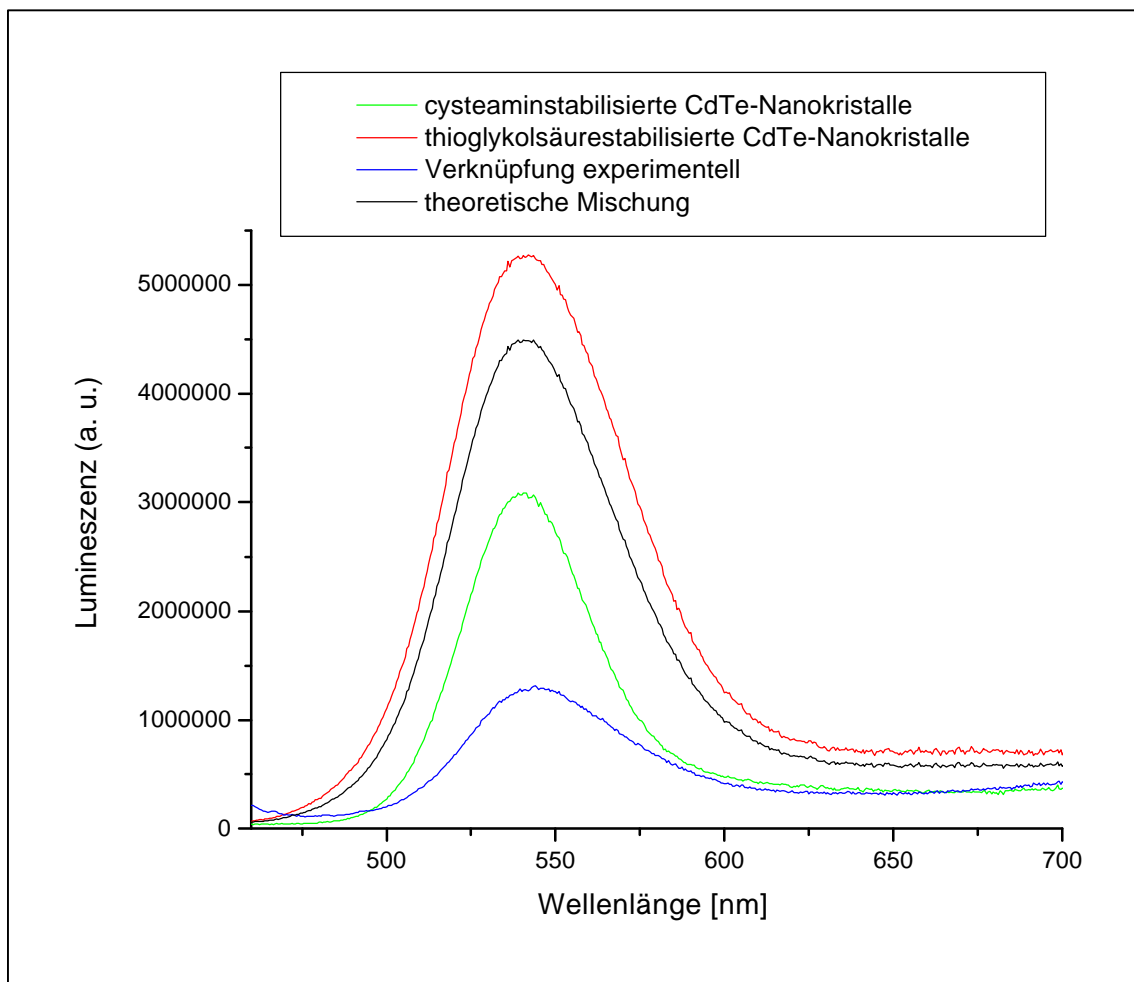


Abb. 3.3.3: Fluoreszenzspektren der Edukte, der theoretischen Mischung dieser Edukte und durch Peptidbindung verknüpfter CdTe-Nanokristalle

Die Fluoreszenzspektren in Abbildung 3.3.3 zeigen wie die Absorptionsspektren in Abbildung 3.3.2 keine Energieverschiebung. Die Fluoreszenzintensität der verknüpften CdTe-



Nanokristalle ist aufgrund der durch die Streuung bedingten geringen Konzentration nicht mit den Edukten zu vergleichen. Das Fluoreszenzspektrum der verknüpften CdTe-Nanokristalle zeigt eine Zunahme der Lumineszenzintensität im Bereich oberhalb von 575 nm im Verhältnis zu dem Maximum der Fluoreszenz. Die Verstärkung der Lumineszenz im niederenergetischen Bereich des Fluoreszenzspektrums der experimentellen Verknüpfung könnte durch Wachstumsprozesse während der Reaktion im sauren Puffermedium bedingt sein. Zur Untersuchung der Liganden und möglicher Reaktionsprodukte werden IR-Spektren der Edukte, der Mischung der Edukte und der durch Peptidbindung verknüpften CdTe-Nanokristalle aufgenommen. Die Lösungen der Edukte werden hierfür in den Puffern der Reaktion (Kapitel 3.3.1) aufgenommen, am Rotationsverdampfer eingengt, mit Isopropanol gefällt und zentrifugiert. Die Mischung der Nanokristalllösungen, ebenfalls in den Reaktionspuffern, und die durch Peptidbindung verknüpften Nanokristalle können direkt zentrifugiert werden. Die Mischung cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle zeigt aufgrund der ionischen Wechselwirkungen schnell eine Agglomeration, so daß die Zentrifugation ohne ein weiteres Herabsetzen der Löslichkeit (beispielsweise durch Isopropanol) möglich ist. Die Niederschläge werden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aus den getrockneten Niederschlägen werden KBr-Preßlinge hergestellt. Die IR-Spektren werden von diesen KBr-Preßlingen aufgenommen. Die Abbildungen 3.3.4 und 3.3.5 zeigen die IR-Spektren der thioglykolsäure- bzw. cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle. Die Zuordnung der IR-Banden in den Tabellen 3.3.1, 3.3.2 und 3.3.3 erfolgt nach Hesse et al.<sup>42</sup> durch Vergleich mit IR-Spektren in „Merck FT-IR-Atlas“<sup>43</sup> und „Raman-, IR-Atlas organischer Verbindungen“<sup>44</sup>. Die IR-Spektren der thioglykolsäure- und der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle (Abb. 3.3.4 und Abb. 3.3.5) zeigen neben den in den Tabellen 3.3.1 und 3.3.2 zugeordneten IR-Banden eine starke Bande aus mindestens drei Schwingungen ( $1140\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$  und  $1080\text{ cm}^{-1}$ ) um  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Diese IR-Bande ist bei den beiden Edukten sehr ähnlich. Sie hat keine Entsprechung bei den Literaturspektren der organischen Liganden. In diesem Bereich des IR-Spektrums zeigen Phosphate starke Signale. Dies führt zu der Vermutung, daß die IR-Bande um  $1100\text{ cm}^{-1}$  von assoziierten Phosphaten aus den Pufferlösungen stammt. Da Phosphate bereits zur Stabilisierung von II-VI-Halbleiternanoteilchen genutzt wurden<sup>45</sup>, ist es möglich, daß Phosphatmoleküle in direkten Kontakt zu der Oberfläche der CdTe-Nanokristalle getreten sind. Ebenfalls starke IR-Banden

um  $1100\text{ cm}^{-1}$  sind auch in den Spektren (Abb. 3.3.6) der Mischung und der Verknüpfung der cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle zu detektieren.

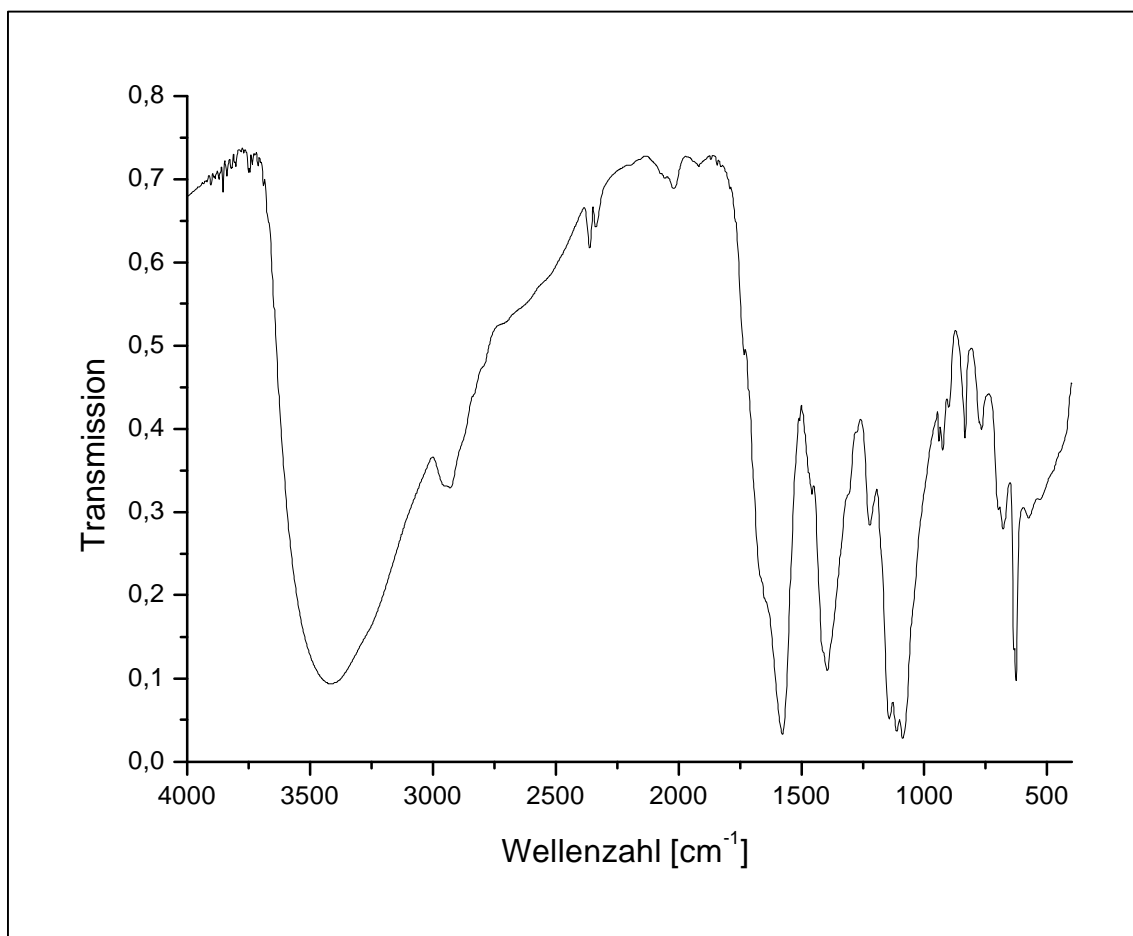


Abb. 3.3.4: IR-Spektrum thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
3500 - 3000	$\nu$ (OH), H-Brücken, Kristallwasser
2950	$\nu_{\text{as, s}}$ ( $\text{CH}_2$ )
1590	$\nu$ (C=O)
1450	$\delta$ ( $\text{CH}_2$ )
1400	$\delta$ (OH)

Tab. 3.3.1: IR-Banden thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle

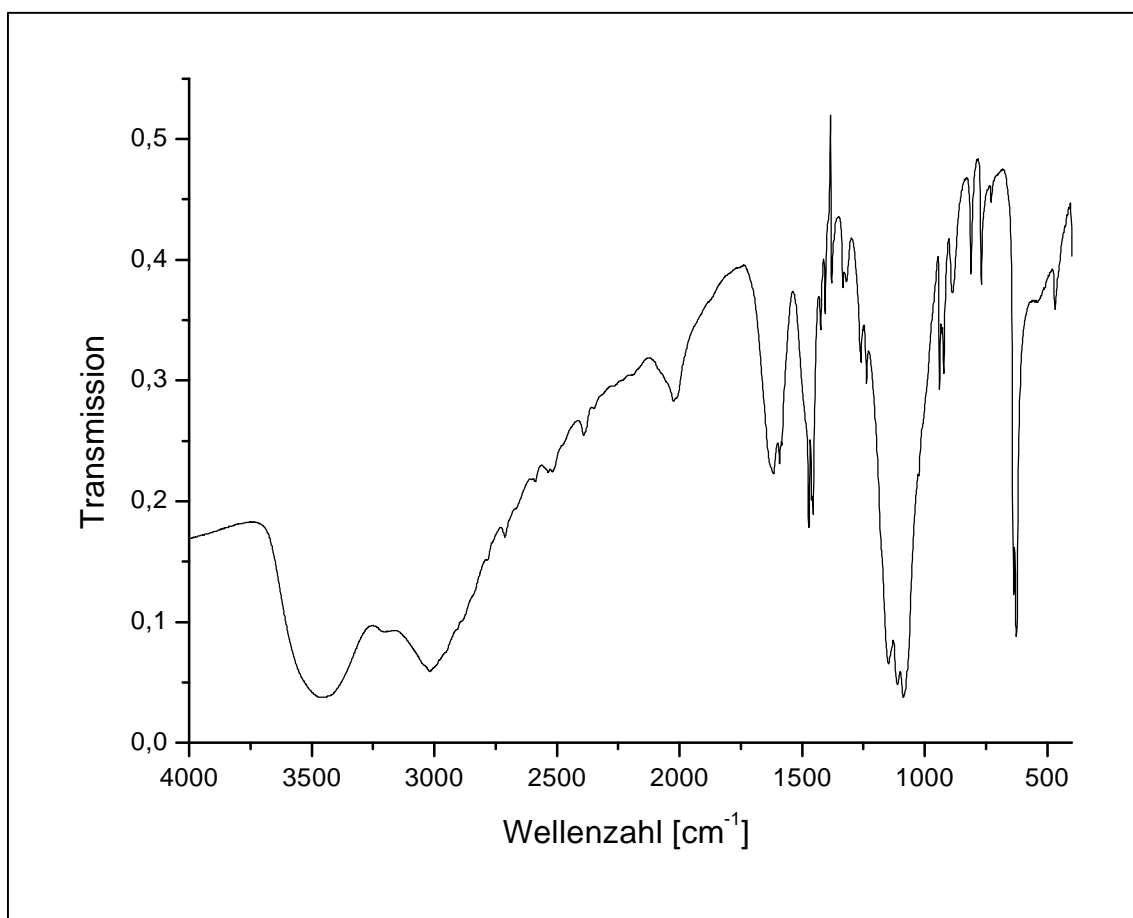


Abb. 3.3.5: IR-Spektrum cysteaminstabilisierter CdTe-Nanokristalle

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
3460	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3020	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2), \nu(\text{NH}_3^+)$
3500 - 3000	Kristallwasser
2840	$\nu_{\text{s,as}}(\text{CH}_2)$
2400	$(\text{NH}_3^+)$
2020	$(\text{NH}_3^+)$
1620	$\delta(\text{NH}_2, \text{NH}_3^+)$
1470	$\delta(\text{CH}_2)$
1450	$\delta(\text{NH}_2, \text{NH}_3^+)$
1110	$\delta(\text{CN})$

Tab. 3.3.2: IR-Banden cysteaminstabilisierter CdTe-Nanokristalle

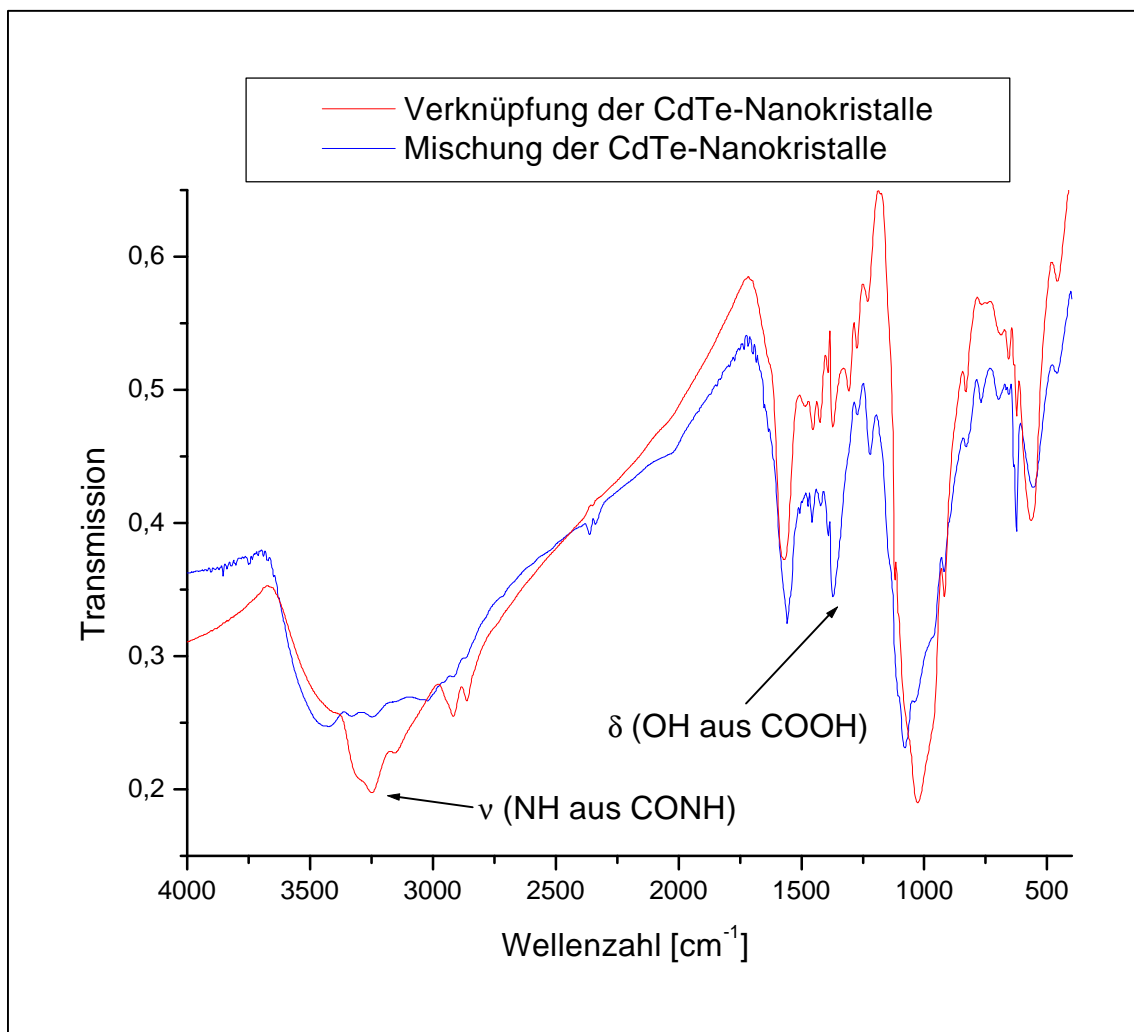


Abb. 3.3.6: IR-Spektren der Mischung und der Verknüpfung durch Peptidbindung von thioglykolsäure- und cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
3500 - 3000	$\nu_{\text{as,s}}(\text{NH}_2)$ , $\nu_{\text{as,s}}(\text{NH}_3^+)$ , $\nu(\text{OH})$ , H-Brücken
3250	$\nu(\text{NH aus CONH})$
2930	$\nu_{\text{s,as}}(\text{CH}_2)$
2860	$\nu_{\text{s,as}}(\text{CH}_2)$
1550	$\nu(\text{C=O})$
1370	$\delta(\text{OH aus COOH})$

Tab. 3.3.3: IR-Banden der Mischung und der Verknüpfung von thioglykolsäure- und cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen

In Tabelle 3.3.3 sind die IR-Banden der beiden in Abbildung 3.3.6 dargestellten IR-Spektren zusammengefaßt. Die wesentlichen Unterschiede der IR-Spektren der Mischung und der Verknüpfung sind in Abbildung 3.3.6 durch Pfeile verdeutlicht. Bei  $3250\text{ cm}^{-1}$  ist ein Signal der Valenzschwingung der NH-Bindung aus einer Amidbindung zu erkennen. Charakteristische Amidsignale im Fingerprint-Bereich (Amid I:  $1680 - 1630\text{ cm}^{-1}$ , Amid II:  $1570 - 1515\text{ cm}^{-1}$ ) sind in diesen Spektren, aufgrund der Überlagerung mit der Carbonylschwingung, nicht zweifelsfrei zu detektieren. Die Deformationsschwingung  $\text{OH}_{\text{in plane}}$  nimmt im Verhältnis zu der Mischung im IR-Spektrum der durch Peptidbindung verknüpften CdTe-Nanokristalle deutlich ab. Dies weist auf eine teilweise Verknüpfung durch Peptidbindung von cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen hin. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß reagierende Liganden sich von der Nanokristalloberfläche entfernen. Die Valenzschwingung einer SH-Gruppe kann jedoch nicht detektiert werden. Diese sollte um  $2580\text{ cm}^{-1}$  liegen ist aber meistens schwach ausgeprägt.

### **3.4 Zusammenfassung**

Weder durch die Esterbindung noch durch die Peptidbindung konnte eine Verknüpfung von CdTe-Nanokristallen definitiv nachgewiesen werden. Für die Verknüpfung mittels Peptidbindung gibt es jedoch Hinweise durch die IR-Spektroskopie, die auf eine Reaktion der Liganden deuten. Die Peptidbindung ist vor allem durch ihren milden Reaktionscharakter eine gute Grundlage für weitere Forschung auf dem Gebiet der kovalenten Verknüpfung. Für die Esterbindung besteht Potential sofern mildere Versuchsbedingungen gefunden werden, wobei die Arbeit von Veinot et al. einen Anfang darstellt.<sup>34</sup> Der Vergleich der IR-Spektren in Abbildung 3.3.6 von verknüpften und unter gleichen Bedingungen gemischten CdTe-Nanokristallen zeigt vor allem die Ähnlichkeit dieser Proben. Nur wenige Liganden können aus sterischen Gründen überhaupt eine Verknüpfungsreaktion eingehen. Besonders berücksichtigt werden muß das Ablösen der stabilisierenden Liganden von der Oberfläche der Nanokristalle, da sowohl Verknüpfungsreaktionen, als auch die Stabilisierungsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind. Ein guter Hinweis auf zumindestens teilweise erfolgreiche Verknüpfungsreaktionen ist die Tatsache, daß in beiden Fällen (Esterbindung und Peptidbindung) die Produkte trüb werden. Für die Peptidverknüpfung von cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten Liganden findet dies jedoch schon durch ionische Wechselwirkungen statt. Elektronische Wechselwirkungen der Nanokristalle nach den

Verknüpfungsreaktionen konnten weder in Absorptions- noch in Fluoreszenzspektren nachgewiesen werden.

### 3.5 Literatur

- 1) Collier, C. P.; Vossmeier, T.; Heath, J. R. *Annual Reviews of Physical Chemistry* **1998**, *49*, 371.
- 2) Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Science* **1997**, *227*, 1078.
- 3) Susha, A. S.; Caruso, F.; Rogach, A. L.; Sukhorukov, G. B.; Kornowski, A.; Möhwald, H.; Giersig, M.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects* **2000**, *163*, 39.
- 4) Vossmeier, T.; Reck, G.; Katsikas, L.; Haupt, E. T. K.; Schulz, B.; Weller, H. *Science* **1995**, *267*, 1476.
- 5) Vossmeier, T.; Reck, G.; Schulz, B.; Katsikas, L.; Weller, H. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 12881.
- 6) Herron, N.; Calabrese, J. C.; Farneth, W. E.; Wang, Y. *Science* **1993**, *259*, 1426.
- 7) Lee, G. S. H.; Craig, D. C.; Ma, I.; Scudder, M. L.; Bailey, T. D.; Dance, I. G. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 4863.
- 8) Lee, G. S. H.; J., F. K.; Vassollo, A. M.; Hanna, J. V.; Dance, I. G. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 66.
- 9) Lee, G. S. H.; Fisher, K. J.; Craig, D. C.; Scudder, M. L.; Dance, I. G. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 6435.
- 10) Gonzalez-Duarte, P.; Clegg, W.; Casals, I.; Sola, J.; Rius, J. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1260.
- 11) Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 2874.
- 12) Soloviev, V. N.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Banin, U. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 2673.
- 13) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Science* **1995**, *270*, 1335.
- 14) Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 1120.
- 15) Dabbousi, B. O.; Murray, C. B.; Rubner, M. F.; Bawendi, M. G. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 216.
- 16) Motte, L.; Pileni, M. P. *Journal of Chemical Physics B* **1998**, *102*, 4104.

- 17)Fogg, D. E.; Radzilowski, H.; Dabbousi, B. O.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8433.
- 18)Fogg, D. E.; Radzilowski, L. H.; Blanski, R.; Schrock, R. R.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1997**, *30*, 417.
- 19)Gao, M.; Richter, B.; Kirstein, S.; Möhwald, H. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4096.
- 20)Vossmeier, T.; Jia, S.; Delenno, E.; Diehl, M. R.; Kim, S. H.; Peng, X.; Alivisatos, A. P.; Heath, J. R. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 3664.
- 21)Vossmeier, T.; DeIonno, E.; Heath, J. R. *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 1123.
- 22)Hong, S.; Zhu, J.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, *286*, 523.
- 23)Maoz, R.; Frydman, E.; Cohen, S. R.; J., S. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 725.
- 24)Chen, C. C.; Yet, C. P.; Wang, H. N.; Chao, C. Y. *Langmuir* **1999**, *15*, 6845.
- 25)Cohen, R.; Bastide, S.; Cahen, D.; Libman, J.; Shanzer, A.; Rosenwaks, Y. *Advanced Materials* **1997**, *9*, 746.
- 26)Torimoto, T.; Yamashita, M.; Kuwubata, S.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8799.
- 27)Shim, M.; Guyot-Sionnest, P. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 6955.
- 28)Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, *382*, 607.
- 29)Mucic, C. R.; Storhoff, J.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12674.
- 30)Peng, X.; Wilson, T. E.; Alivisatos, A. P.; Schultz, P. G. *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 113.
- 31)Chemseddine, A.; Jungblut, H.; Boulmaaz, S. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 12546.
- 32)Li, M.; Wong, K. K. W.; Mann, S. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 23.
- 33)Mann, S.; Shenton, W.; Li, M.; Connolly, S.; Fitzmaurice, D. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 147.
- 34)Veinot, J. G. C.; Ginzburg, M.; Pietro, W. J. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 2117.
- 35)Ruan, C.; Yang, F.; Lei, C.; Deng, J. *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 1721.
- 36)*Organikum*: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1988; Vol. 17. Auflage.
- 37)Döllefeld, H. *Spektroskopische Untersuchungen an Nanokristall-Überstrukturen*: Dissertation, Universität: Hamburg, 2001.

- 38) Atherton, E.; Sheppard, R. C. *Solid phase peptide synthesis*: IRL Press at Oxford University Press: Oxford, New York, Tokyo.
- 39) Sheehan, J. C.; Hlavka, J. J. *Journal of Organic Chemistry* **1956**, *21*, 439.
- 40) Kunz, H. *Angewandte Chemie* **1978**, *90*, 63.
- 41) Katz, E. Y.; Solov`ev, A. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, *291*, 171.
- 42) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*: Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1991.
- 43) Pachler, K.; Matlock, F.; Gremlich, H. *Merck FT-IR-Atlas*: Wiley-VCH:, 1988.
- 44) Schrader, B. *Raman-, IR-Atlas organischer Verbindungen*: VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1989.
- 45) Weller, H.; Koch, U.; Gutierrez, M.; Henglein, A. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1984**, *88*, 649.



## **4 Nanokristalle als Markierungssubstanzen**

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit B. Ceyhan aus der Arbeitsgruppe von C. Niemeyer in der Abteilung Biotechnologie und Molekulare Genetik der Universität Bremen (DNA) und A. Böttcher und A. Götz der Arbeitsgruppe von Prof. G. Schmitz am Institut für Klinische Chemie und Laboratoriumsmedizin des Klinikums der Universität Regensburg (Streptavidin) entstanden.

### **4.1 Konzepte der Markierung von Biomolekülen**

Die Markierung biologischer Systeme bildet die Grundlage einer Reihe von Analysemethoden, die unter anderem in der Molekularbiologie, der DNA-Sequenzierung und der klinischen Diagnose zum Einsatz kommen. Zunehmend werden radioaktive Markierungen verdrängt. Eine der bekanntesten nichtradioaktiven Markierungsmethoden beruht auf der Anbindung lumineszierender Verbindungen an die biologischen Zielmoleküle. Unter Anregung mit Licht geeigneter Wellenlänge können markierte Systeme anhand der Lumineszenz der an sie gebundenen Markierungsmoleküle identifiziert werden.<sup>1</sup> Bisher werden für diese Art der Markierung vor allem organische Fluoreszenzfarbstoffe verwendet.<sup>2</sup> Diese zeichnen sich meist durch mehrere schmale Absorptionsbanden und eine entsprechende Emission aus, was bei Mehr-Farben-Untersuchungen eine aufwendige Datenverarbeitung nötig macht.<sup>3</sup> Halbleiternanoteilchen hingegen haben schmale, symmetrische Emissionsbanden und sind mit Wellenlängen unterhalb der bandkantennahen Fluoreszenz ohne Änderung der Emission bei verschiedenen Energien anregbar.<sup>4</sup> Eine weitere Eigenschaft der Halbleiter-Nanoteilchen ist eine lange Abklingzeit der Lumineszenz. Dies wurde von Lakowicz et al. anhand von verschieden großen CdS-Nanokristallen in Bezug auf die Applikationsmöglichkeiten als Markierungssubstanzen untersucht.<sup>5</sup> Zudem zeichnen sie sich durch hohe Absorptionskoeffizienten, gute Quantenausbeuten und große Photostabilität aus.<sup>4</sup> Wasserlösliche thiolstabilisierte CdSe/ZnS-Nanokristalle konnten durch Peptidbindung kovalent an Biomoleküle angebunden werden und durch Ein-Teilchen-Spektroskopie nachgewiesen werden.<sup>6</sup> Mitchell et al. konnten analoge Nanoteilchen an thiolierte DNA-Oligonukleotide kovalent anbinden.<sup>7</sup> Mit Gold-Nanoteilchen verbundene DNA-Stränge ermöglichen aufgrund der Abstandsabhängigkeit der Lage der Plasmonenbande eine Analytik von Oligonukleotiden.<sup>8,9</sup> Neben diesen kovalenten Bindungen an verschiedenste

Nanoteilchen konnte auch die ionische Adsorption von CdS-Nanokristallen an DNA untersucht werden.<sup>10</sup> Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die kovalente Markierung von Streptavidin durch CdTe-Nanokristalle untersucht. Die hohe Affinität von Streptavidin zu Biotin wird genutzt und eine standardisierte Methode der klinischen Chemie, die Durchflußzytometrie, wird zur Detektion eingesetzt. Zudem wird die Anbindung von CdTe-Nanokristallen an DNA-Oligonukleotide untersucht.

## **4.2 Markierung von Streptavidin**

Die in wässrigen Lösungen präparierten CdTe-Nanoteilchen können direkt für die Reaktion mit Biomolekülen eingesetzt werden. Die Markierung von Streptavidin, einem von *Streptomyces avidinii* gebildeten Protein, mit lumineszierenden Markern ist weit verbreitet. Die große Affinität von Streptavidin zu Biotin ermöglicht Bindungen zu vielen Biomolekülen. Streptavidin wird in vier Untereinheiten unterteilt und besitzt pro Untereinheit vier Lysinreste. Mit den jeweiligen endständigen Aminogruppen ergibt sich pro Streptavidin-Molekül insgesamt eine Zahl von 20 Aminogruppen, die für Reaktionen zur Verfügung stehen. Für die Markierung von Streptavidin werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle eingesetzt. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle sind in Abbildung 2.4.1 gezeigt, diejenigen der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle in Abbildung 2.4.3.

### **4.2.1 Markierung von Streptavidin mit thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen**

Die eingesetzten Nanokristalllösungen sind zuvor durch Dialyse gegen 5 l bidestilliertes Wasser gereinigt worden.

#### **4.2.1.1 Durchführung mit N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methylmorpholino)-ethyl]-carbodiimid-4**

1 ml (ca.  $10^{-4}$  molar) einer Lösung thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle in Wasser werden mit 200 µl Phosphatpufferlösung (200 mmol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  in Wasser, pH 5,5) versetzt. 1 ml einer frisch präparierten 2 %igen Lösung von N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methylmorpholino)-ethyl]-carbodiimid-4 in Phosphatpufferlösung ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  in Wasser, pH 5) werden hinzugegeben. Die Lösung wird 3 min bei Raumtemperatur inkubiert und anschließend zentrifugiert. Das Pellet wird in 1 ml 0,2 M Boratpuffer (pH 8,5) im Ultraschallbad aufgelöst. 1 mg Streptavidin (MG ca. 60000) wird in dieser Lösung gelöst und

bei Raumtemperatur unter leichter Bewegung 3 h inkubiert. Die Reaktion ist mit 100 µl Ethanolin (0,25 M) nach 30 min Inkubation beendet. Die Reinigung erfolgt durch Gelpermeationschromatographie, wobei mit PBS (phosphate buffered saline, pH 7,4) eluiert wird. Abbildung 4.2.1 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf, wobei zur Vereinfachung nur ein Ligand an den CdTe-Nanokristallen dargestellt ist und die Größenverhältnisse idealisiert sind.

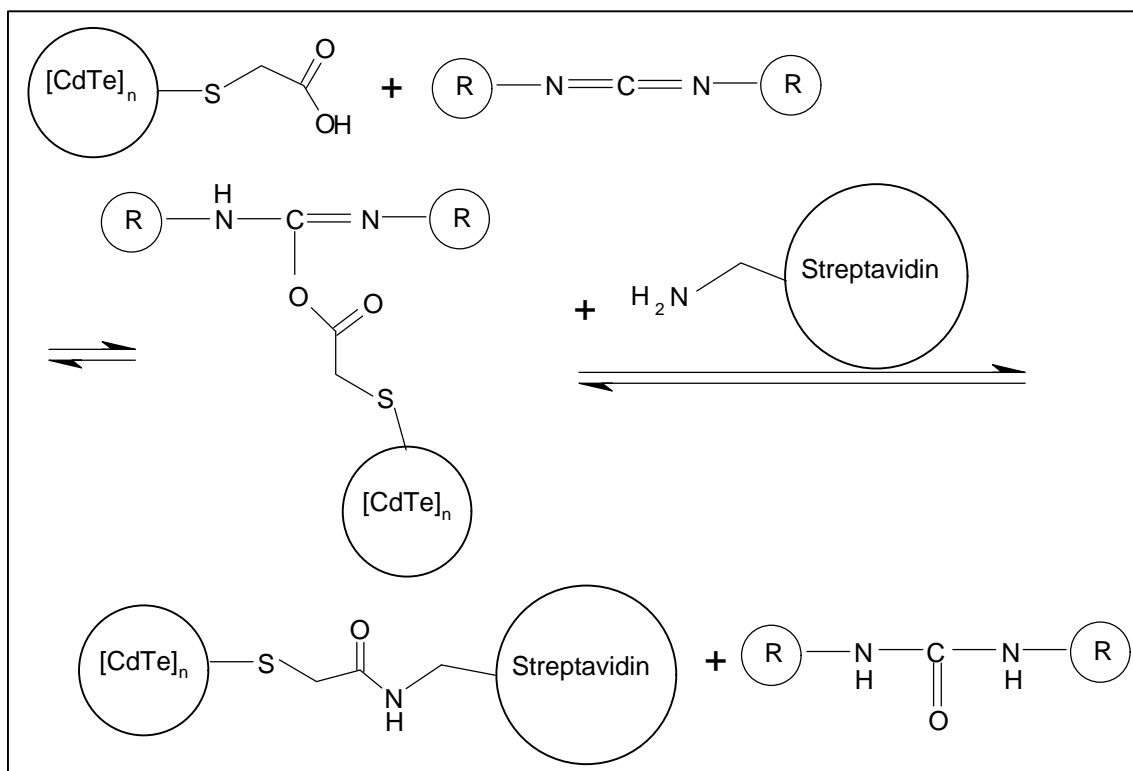


Abb. 4.2.1: Reaktionsschema der Markierung von Streptavidin mit thioglykolsäure-stabilisierten CdTe-Nanokristallen mit N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methylmorpholino)-ethyl]-carbodiimid-4

Der Mechanismus dieser Kondensationsreaktion beruht auf der Addition der Carbonsäure an das Carbodiimid, wodurch der Ester eines Isoharnstoffs entsteht. Dieser ist ein aktiviertes Carbonsäure-Derivat. Die weitere Reaktion mit dem Amin gibt das Amid und einen Dialkylharnstoff.

#### 4.2.1.2 Durchführung mit 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid

Die Synthese erfolgt nach Grabarek et al.<sup>11</sup> Zu 500 µl (ca. 10<sup>-4</sup> molar) einer Lösung thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle in Wasser werden 50 µl MES-Puffer (1 M, 2-Morpholinoethansulfonsäure, pH 6), 40 µl frisch präparierte Lösung von 1-Ethyl-3-(3-

dimethylaminopropyl)carbodiimid in Wasser (10 mg/ml) und 110 µl Sulfo-N-hydroxysuccinimid in Wasser (10 mg/ml) gegeben. Die Lösung wird 5 min unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur inkubiert und anschließend zentrifugiert. Das Pellet wird in 100 µl Wasser aufgenommen und im Ultraschallbad in Lösung gebracht. Zu dieser Lösung werden 200 µl eines 200 mM Boratpuffer (pH 8,5) und 250 µl einer Lösung von Streptavidin (MG ca. 60000) in Boratpuffer (1 mg/ml, pH 8,5) gegeben. Die Reaktion wird nach 45 min Inkubation unter leichtem Drehen bei Raumtemperatur durch Zugabe von 30 µl einer 200 mM Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser beendet. Überschüssiges Reagenz wird durch Dialyse gegen gepufferte Kochsalzlösung (pH 7,4) entfernt.

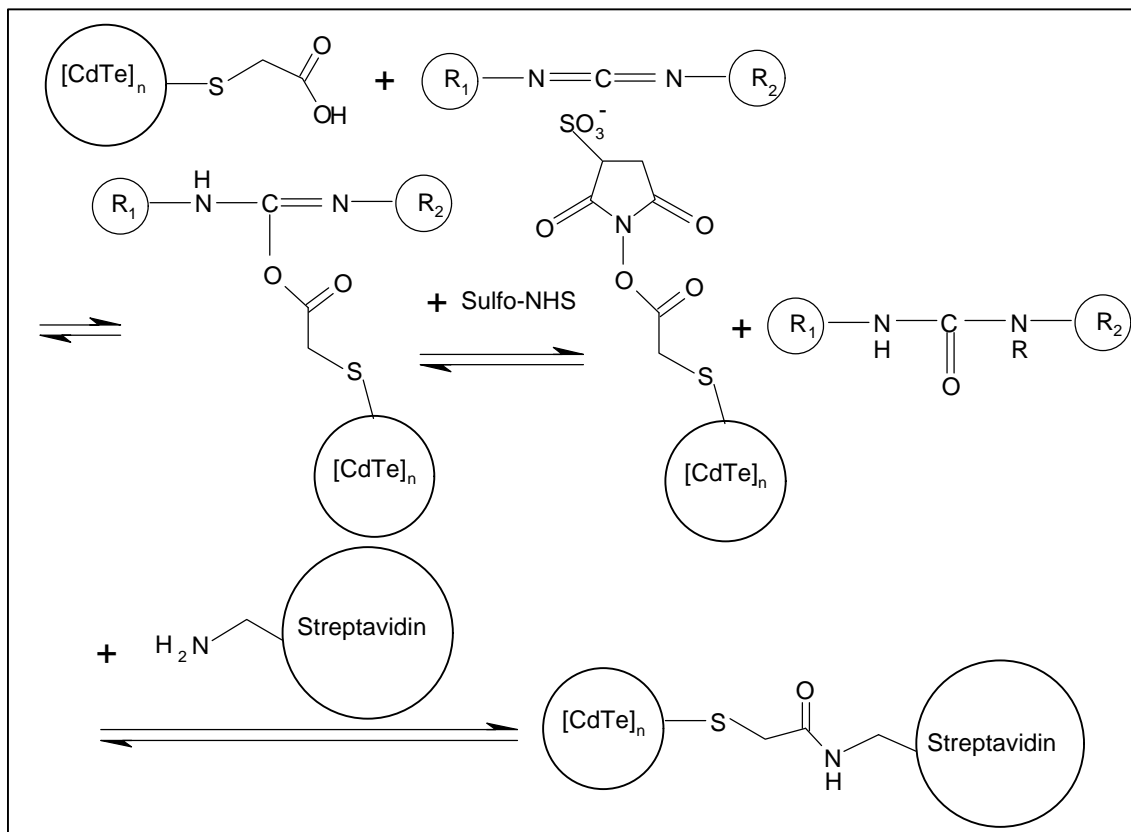


Abb. 4.2.2: Reaktionsschema der Markierung von Streptavidin mit thioglykolsäure-stabilisierten CdTe-Nanokristallen mit 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid

Abbildung 4.2.2 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf, wobei zur Vereinfachung nur ein Ligand an den CdTe-Nanokristallen dargestellt ist und die Größenverhältnisse idealisiert sind. Das wasserlösliche EDC (1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid) ermöglicht mit Sulfo-N-hydroxysuccinimid die Aktivierung der Carboxylgruppe der Thioglykolsäure zu einem „aktiven Ester“. <sup>11</sup> Dieser „aktive Ester“ reagiert in einem zweiten Schritt mit einer

Aminogruppe des Proteins Streptavidin, wobei das Hydroxysuccinimid eine gute Abgangsgruppe darstellt.

#### 4.2.2 Charakterisierung der Markierung von Streptavidin mit thioglykolsäure-stabilisierten CdTe-Nanokristallen

Zur Untersuchung der Kopplungsreaktion mit N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methylmorpholino)-ethyl]-carbodiimid-4 wird der Verlauf mit Absorptionsspektren verfolgt. Während der Inkubation bei pH 5,5 kann dabei eine Rotverschiebung der Absorptionskante der CdTe-Nanokristalle beobachtet werden. Diese Beobachtung rührt von einem Größenwachstum bedingt durch das saure Medium her. Die Verbreiterung der Größenverteilung der CdTe-Nanokristalle im Verlauf der Reaktion wird auch in den Ergebnissen der Durchflußzytometrie deutlich (Kapitel 4.3). Die mit Streptavidin gekoppelten CdTe-Nanokristalle sind nur einige Tage in Lösung stabil, vermutlich bedingt durch einen Verlust von Stabilisatormolekülen bei der Zentrifugation und Gelpermeationschromatographie. Abbildung 4.2.3 zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von CdTe-Nanokristallen, die nach der Vorschrift in Kapitel 4.2.1.1 behandelt wurden.

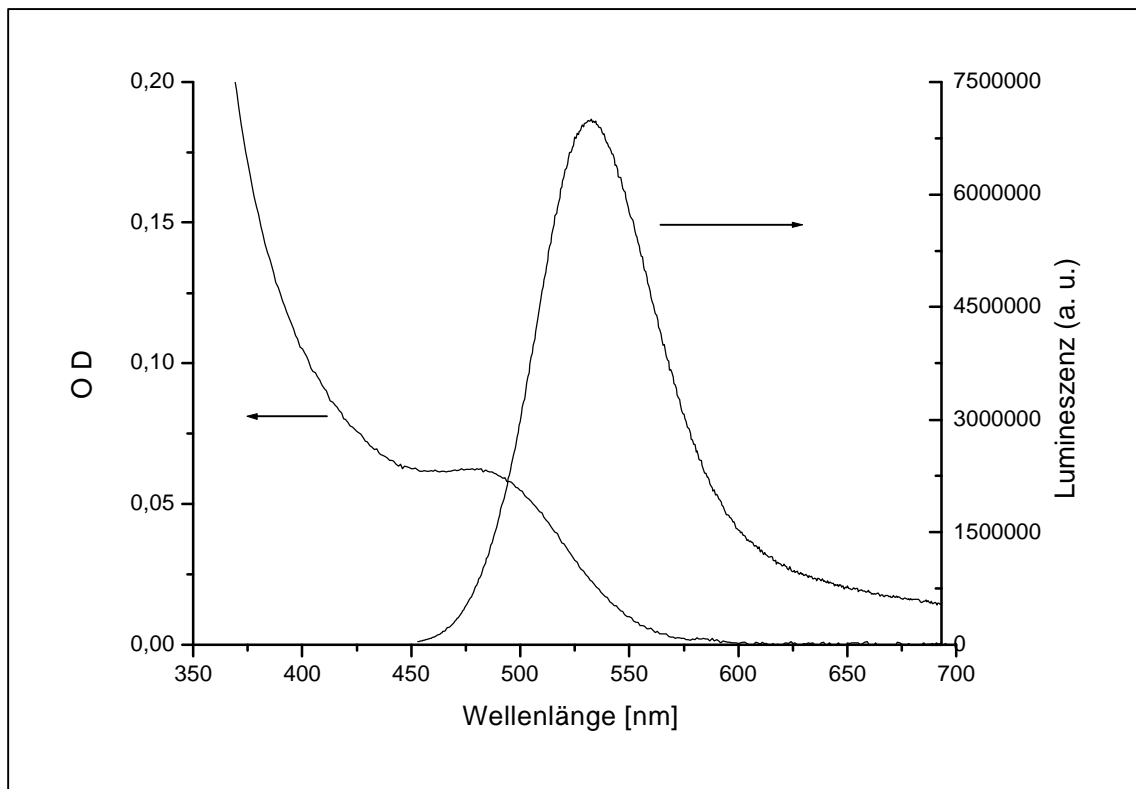


Abb. 4.2.3: Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von mit Streptavidin verbundenen CdTe-Nanokristallen

Die Vermutung einer Kopplung der CdTe-Nanokristalle mit Streptavidin ergibt sich aus der Zentrifugierbarkeit dieses Materials in PBS unter sehr milden Bedingungen, bei denen die unreaktierten CdTe-Nanokristalle nicht pelletierbar sind. Die Reaktion mit 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid und Sulfo-N-hydroxysuccinimid zur Aktivierung der Carboxylgruppe zu einem „aktiven Ester“ ermöglicht die Markierung bei weniger saurem pH-Wert als mit N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methyl-morpholino)-ethyl]-carbodiimid-4 und erhält somit die Größenverteilung der CdTe-Nanokristalle besser. Das Reaktionsprinzip nach Grabarek et al.<sup>11</sup> wurde zunächst an Albumin durchgeführt, wobei durch Gelelektrophorese neben dem unmarkierten Albumin verschiedene Substitutionsgrade zu erkennen waren. Die weitere Untersuchung der mit Streptavidin gekoppelten thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle ist in Kapitel 4.3 erläutert.

### 4.2.3 Markierung von Streptavidin mit cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen

Zur Vermeidung des Wachstums der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle im sauren Medium, sollte eine Kopplung der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle, die in leicht sauren Lösungsmitteln stabil sind, an Streptavidin nach biochemischer Standardsynthese für aminofunktionalisierte Fluoreszenzfarbstoffe durchgeführt werden. Die cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalllösungen sind nur durch zwitterionische Puffersubstanzen (HEPES, N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-N'-2-ethansulfonsäure) klar in basischem Medium zu lösen. Zunächst wurde ein „Crosslinking“ über Thiolgruppen an Maleimid-Streptavidin durchgeführt. Die Einführung der Dithiogruppen über die Aminofunktion der CdTe-Nanokristalle mit Succinimidyl-3-(2-pyridyldithio)propionat bei pH 7,5 zeigte keine Veränderung der Farbe und Klarheit der Reaktionslösung. Bei der anschließenden Reduktion der S-S-Bindungen mit Tris-(2-carboxyethyl)phosphin und auch mit Dithiothreitol zu S-H-Gruppen präzipitierten die Nanoteilchen sofort. Auch der Versuch der Markierung mit Biotin bei pH 7,4 mit Biotinyl-6-aminocaprinsäure-N-hydroxysuccinimidester führte zur Präzipitation der Nanokristalle. Auch in schwach saurer Lösung waren diese Präzipitate nicht wieder klar in Lösung zu bringen. Die CdTe-Nanokristalle zeigten anschließend keine Fluoreszenz mehr. Eine Markierung von Streptavidin mit cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristallen war somit unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht möglich.

### **4.3 Durchflußzytometrie**

Die Durchflußzytometrie ist eine Analysemethode mit wachsender Bedeutung in der klinischen Zelldiagnostik. Streulicht und Fluoreszenzemission einzelner Zellen ermöglichen die gleichzeitige Messung mehrerer physikalischer und biochemischer Parameter. Das Anwendungsspektrum reicht von der Leukozytentypisierung über Zellzyklusanalysen bis zu der Untersuchung intrazellulärer Stoffwechselfvorgänge.<sup>12</sup> Das Meßprinzip wird im Folgenden kurz erläutert. Die Probe wird durch eine Trägerflüssigkeit hydrodynamisch fokussiert und mit Laserlicht angeregt. Detektiert werden das Vorwärtsstreulicht (FSC), das Seitwärtsstreulicht (SSC) und das Fluoreszenzlicht in bis zu 8 Energiefenstern.<sup>13</sup> Aus den Streudaten werden Informationen über die Größe und Granularität der Zellen gewonnen. In der vorliegenden Arbeit wurden menschliche weiße Blutkörperchen untersucht. Zu diesen Leukozyten zählt man die Granulozyten, Lymphozyten und Monozyten, die verschiedene Streueigenschaften haben. Durch die Fluoreszenzmarkierung kann man die Zellen noch genauer unterscheiden und funktionell charakterisieren. Die Markierung wird über Antigene vermittelt, die spezifisch für die Zelltypen sind. Ein Fluoreszenzsignal in der Durchflußzytometrie bedeutet, daß der Antikörper das jeweilige Antigen gebunden hat. Durch Quantifizieren dieses Fluoreszenzsignals kann die Anzahl der Antigene und somit der Aktivierungsgrad der Zelle ermittelt werden.<sup>14</sup> Die hier dargestellten Untersuchungen wurden durchgeführt an einer FACSCalibur (Fluorescence Activated Cell Sorting) der Firma Becton Dickinson.

#### **4.3.1 Markierung von Monozyten**

Ein biotinylierter anti-CD14 Antikörper wird mit den Streptavidin-gekoppelten CdTe-Nanokristallen inkubiert. Die große Affinität von Streptavidin zu Biotin (D-cis-Hexahydro-2-oxothieno[3,4-d]imidazol-4-valeriansäure) vermittelt die Fluoreszenzmarkierung der Antikörper. Gewaschene Blutproben werden mit diesen monoklonalen Antikörpern 15 min auf Eis inkubiert.<sup>15</sup> Bei der Isolierung der Zellen aus Blut darf kein Paraformaldehyd-haltiger Lysepuffer benutzt werden, da die CdTe-Nanoteilchen hierdurch zerstört werden.

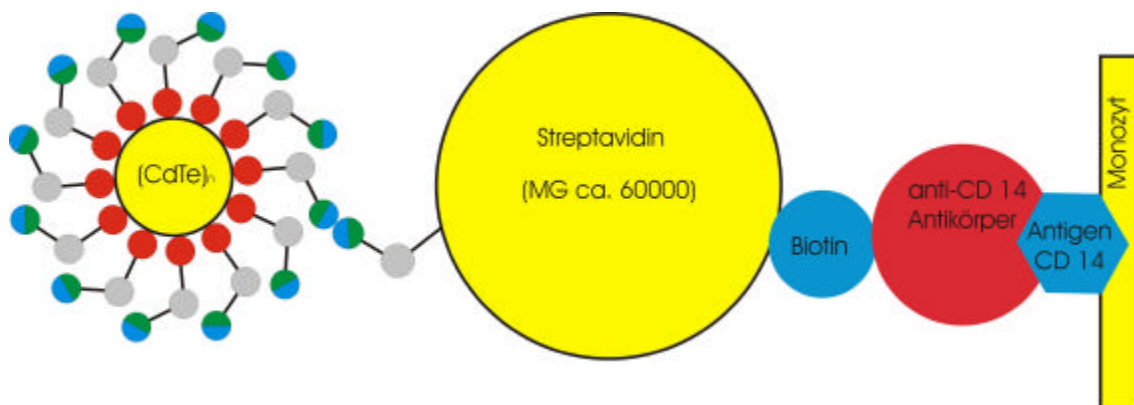


Abb. 4.3.1: Schematische Darstellung der Fluoreszenzmarkierung von Monozyten durch CdTe-Nanokristalle

Auch nach der Markierung durch CdTe-Nanokristalle zeigt das Streptavidin seine starke Affinität zu Biotin. Die hochspezifische Antigen-Antikörper-Reaktion vermittelt die Markierung an das Antigen.

#### 4.3.2 Messungen in der Durchflußzytometrie

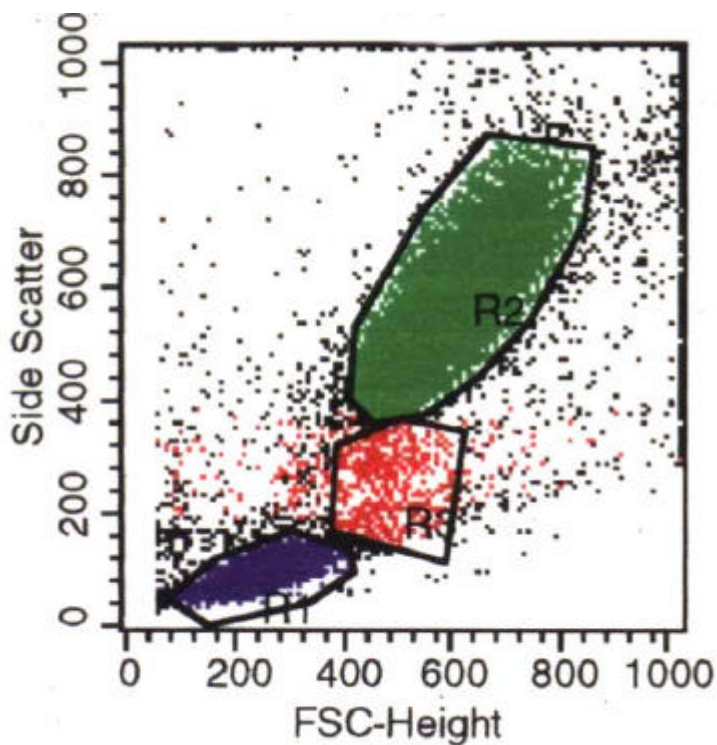


Abb. 4.3.2: Zwei-Parameter Punktehistogramm der Streuung

Die Abbildung 4.3.2 zeigt als korrelierte Zwei-Parameterdarstellung die Vorwärts- und Seitwärtsstreuung einer Leukozytenprobe. Sie gibt Informationen über Größe, Granularität und Form der Zellen, wodurch sich die wichtigsten Leukozytengruppen unterscheiden lassen.



Die mit CdTe-Nanoteilchen nach der in Kapitel 4.2.1.1 beschriebenen Methode markierten Monozyten sind hier rot dargestellt. Für die weitere Auswertung der Fluoreszenz können anhand der Streuparameter die relevanten Daten eingegrenzt werden. Bei der Messung in der Durchflußzytometrie wurde die Fluoreszenz in drei Kanälen aufgenommen: 530 nm, 585 nm und 660 nm. Die Fluoreszenz der CdTe-Nanoteilchen wurde vornehmlich in dem Kanal um 530 nm detektiert, entsprechend der Ausgangsprobe. Eine geringere Fluoreszenz konnte jedoch auch in den niederenergetischen Kanälen festgestellt werden. Diese ungewünschte Fluoreszenz rührt von CdTe-Nanokristallen her, die aufgrund der sauren Reaktionsbedingungen während der Markierung Wachstumsprozessen unterliegen. Um dieses Wachstum einzuschränken wurde die in Kapitel 4.2.1.2 beschriebene Methode der Verknüpfung über einen „aktiven Ester“ benutzt. Im Folgenden sind Ergebnisse dieser Methode dargestellt.

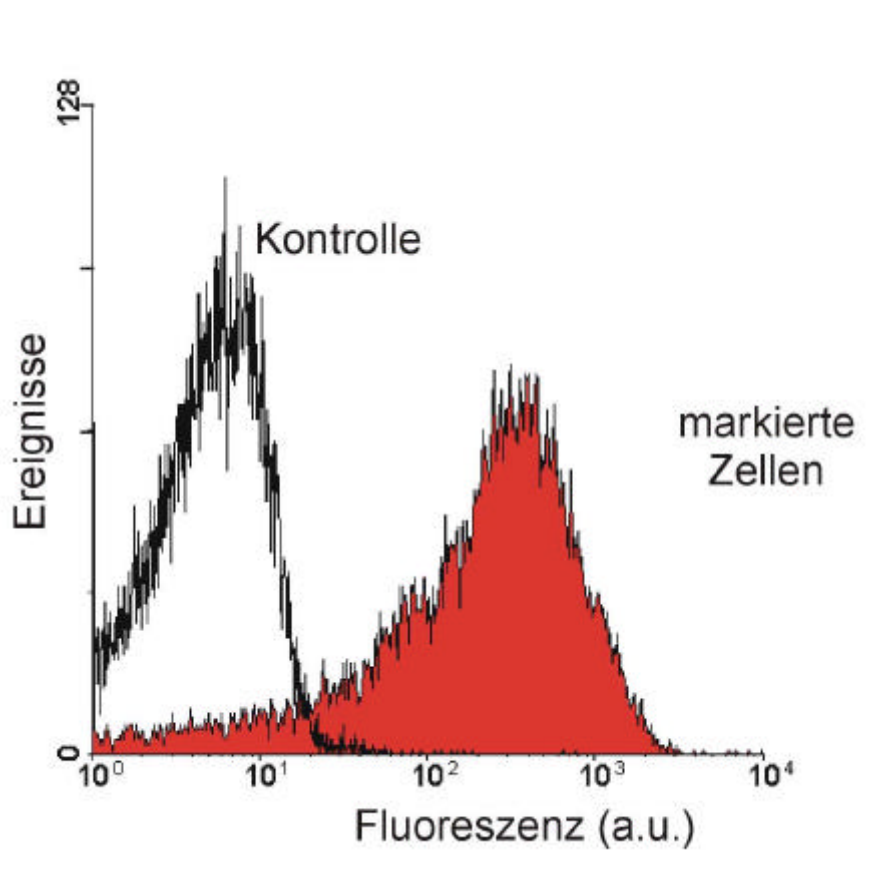


Abb. 4.3.3: Ein-Parameter Histogrammdarstellung der Fluoreszenzereignisse

In der Abbildung 4.3.3 ist die Häufigkeitsverteilung der Fluoreszenzereignisse in einem Detektionsbereich um 530 nm zu sehen. Die markierten Zellen, menschliche Monozyten, die

durch Ficoll-Separation (Dichtegradientenzentrifugation) isoliert wurden, zeigen die Fluoreszenz der CdTe-Nanoteilchen und als Kontrolle ist die Autofluoreszenz der Monozyten abgebildet. Die nach der Methode in Kapitel 4.2.1.2 verknüpften CdTe-Nanokristalle zeigen vornehmlich Fluoreszenz in einem Energiefenster der FACS. Die durchflußzytometrischen Messungen zeigen, daß eine spezifische Anbindung an das Antigen CD14 über biotinylierte anti-CD 14 Antikörper mit Streptavidin-gekoppelten CdTe-Nanoteilchen erfolgt. Allerdings konnte ebenfalls eine starke unspezifische Bindung detektiert werden. Diese bewirkt eine Hintergrund-Fluoreszenz bei den Messungen und kann z.B. durch ungünstige Konzentrationsverhältnisse bei der Markierung, die zu Vernetzungen führen, bedingt sein.

### **4.4 Markierung von DNA**

Die in wässrigen Lösungen präparierten CdTe-Nanoteilchen können direkt für die Reaktion mit DNA eingesetzt werden. Für die Markierung von DNA werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle eingesetzt. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle ist in Abbildung 2.4.1 gezeigt. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum der cysteaminstabilisierten CdTe-Nanokristalle ist in Abbildung 2.4.3 gezeigt.

#### **4.4.1 Durchführung der Markierung**

Die Lösung der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanoteilchen wurde durch Gelpermeationschromatographie vor der Reaktion gereinigt. Die Markierung von DNA mit thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle wurde entsprechend der in Kapitel 4.2.1.2 beschriebenen Methode unter Einsatz von 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid und Sulfo-N-hydroxysuccinimid über einen „aktiven Ester“ durchgeführt. Die Reaktion sollte analog der in Abbildung 4.2.2 dargestellten Reaktion der Markierung von Streptavidin mit thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen mit 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid erfolgen, wobei das Streptavidin durch Oligonukleotide ersetzt wurde. Die eingesetzten Oligonukleotide (von Interactiva Biotechnologie GmbH, Ulm) verschiedener Länge (19 – 24 Basen) sind am 5'-Ende mit einer Amino-Gruppe modifiziert, so daß sie als Streptavidin-Analogon in die Reaktion mit „aktivierten“ CdTe-Nanokristallen nach dieser Reaktionsvorschrift eingesetzt werden können. Das molare Verhältnis von CdTe-Nanoteilchen zu DNA wurde variiert und entsprach ungefähr: 3 : 1, 4,75 : 1, 9,5 : 1 und 10 : 1 und ebenso mit einem DNA-Überschuß. Es konnte keine Kopplung nachgewiesen werden. Die Inkubationszeit der „aktiven Ester“ mit den Oligonukleotiden war bei diesen Reaktionen

2 h. Die Untersuchung der Kopplungsergebnisse erfolgte durch Gelelektrophorese der Reaktionsprodukte. Nach der in Kapitel 4.2.1.2 beschriebenen Methode wurde eine Kopplung von CdTe-Nanokristallen an amino- und thiolmodifizierte Oligonukleotide (1 mM) durchgeführt, wobei die Inkubationszeit der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle mit dem Oligonukleotid nach der Aktivierung auf zwei Tage verlängert wurde.

### 4.4.2 Charakterisierung der Markierung

Zur Trennung gekoppelter Oligonukleotide mit CdTe-Nanokristallen von ungekoppelten Oligonukleotiden und Nanoteilchen werden die Reaktionsprodukte auf ein 8,5%iges Polyacrylamid-Gel (aus der Copolymerisation von Acrylamid und Methylenbisacrylamid) aufgetragen, wobei die Trennung durch das unterschiedliche Laufverhalten im elektrischen Feld bewirkt wird. Nach Beendigung der Gelelektrophorese, wird das Gel für 20 min in ein Färbebad mit Sybr-Gold, einem DNA-Interkalator Farbstoff, überführt. Die Detektion erfolgt durch Bestrahlung des Gels mit UV-Licht, wodurch die DNA infolge des interkalierten Farbstoffes sichtbar wird. Die Elektrophorese mit 3 % igem Agarosegel (einem Polysaccharid) erwies sich für die Charakterisierung der Reaktionsprodukte als ungeeignet, da dieses zur Zerstörung der CdTe-Nanokristalle führt, was durch eine Braunfärbung an der Auftragungsstelle und einen Verlust der Lumineszenzeigenschaften festzustellen ist. Die Proben wurden vor der Auftragung mit einem sogenannten „Loading-Buffer“ (Zusammensetzung: 40% [w/v] Sucrose in H<sub>2</sub>O, 0,25% Bromphenolblau, 0,25% Xylencyanol) versetzt. Dieser führte ebenfalls zur Zerstörung der CdTe-Nanokristalle und wurde in den folgenden Elektrophoresen weggelassen. Als Laufpuffer wurde ein 1x Glycin-Puffer (pH 8,3; Zusammensetzung: 25 mM Tris, 192 mM Glycin) eingesetzt. Bei der Anwendung eines Polyacrylamidgels konnte sowohl ein Laufverhalten der Oligonukleotide, als auch der CdTe-Nanokristalle im elektrischen Feld festgestellt werden. Die für 2 h inkubierten Proben der Kopplungsversuche zeigten dabei neben den freien Oligonukleotiden und CdTe-Nanokristallen keine weitere Bande, die auf mit CdTe-Nanokristallen gekoppelte Oligonukleotide hinweist. Zur weiteren Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde eine FPLC (Fast Protein Liquid Chromatography) eingesetzt. Diese Methode der Chromatographie ist speziell zur Trennung von Proteinen optimiert, kann aber auch zur Auftrennung von organischen und anorganischen Biokonjugaten, wie z.B. DNA - Protein - Konjugaten, angewendet werden. Die Detektion erfolgt durch Messung der UV/vis-Absorption der Fraktionen. Es konnten bei den Proben keine Retentionszeitverschiebungen gegenüber den

freien Oligonukleotiden und den freien CdTe-Nanokristallen festgestellt werden. Die Untersuchung der Proben die 2 d inkubiert wurden zeigte für die aminomodifizierten Oligonukleotide in der Gelelektrophorese in Polyacrylamidgel ebenfalls keine zusätzliche Bande aus einer Kopplungsreaktion. Hingegen trat bei den thiolmodifizierten Oligonukleotiden neben der Bande für freies Oligonukleotid eine weitere Bande auf, die auf der gesamten Laufbahn verschmierte, wobei die intensiv orange Farbe der CdTe-Nanokristalle aufgrund der zunehmenden Verdünnung in dieser Bahn im Laufe der Zeit abnahm. In der FPLC konnte für beide Proben keine kürzere Retentionszeit infolge des höheren Molekulargewichts durch eine Kopplung nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse führen zu der möglichen Folgerung, daß in den 2 d der Inkubation ein teilweiser Austausch der Thioglykolsäureliganden gegen die thiolierte DNA erfolgte, wobei in der Elektrophorese der erneute Cadmium-Schwefel-Bindungsbruch durch die verschmierte Bande zu beobachten ist, während die Bindung nicht stabil genug ist, um durch die Chromatographie detektiert zu werden. Zur weiteren Untersuchung des Verhaltens von thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen mit thiolierter DNA wurden 20 µl der Lösung der Nanokristalle ohne weitere Aufreinigung mit 10 µl doppelsträngiger, bithiolierter DNA (1,77 µM, Länge: 80 nm, 235 Basenpaare) gemischt.

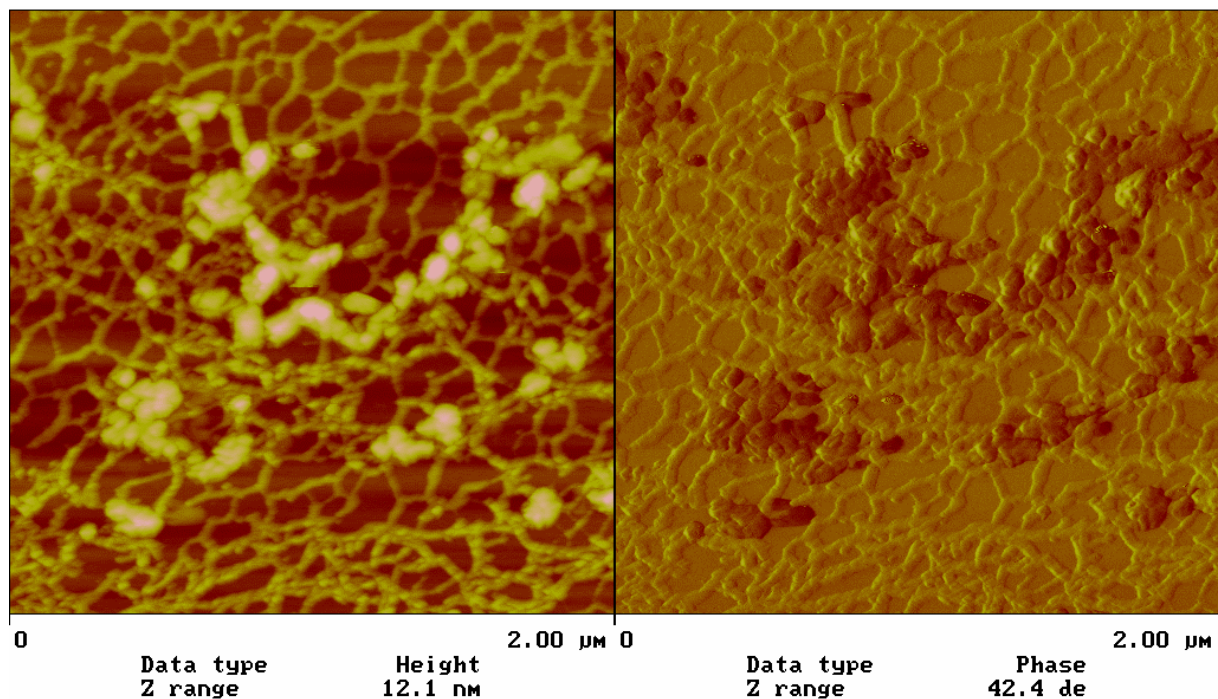


Abb. 4.4.1: AFM-Bilder der durch Gelpermeationschromatographie gereinigten CdTe-Nanokristalle mit bithiolierter DNA

Eine weitere Nanokristall-Probe wurde zunächst durch Gelpermeationschromatographie gereinigt und in Boratpuffer (pH 8,3) aufgenommen. Diese Probe wurde anschließend aufkonzentriert, so daß sie ungefähr die gleiche Konzentration wie die ursprüngliche CdTe-Nanokristalllösung aufwies. 20 µl der Lösung der Nanokristalle wurden dann ebenfalls mit 10 µl doppelsträngiger, bithiolierter DNA (1,77 µM, Länge: 80 nm, 235 Basenpaare) gemischt. Die Abbildungen 4.4.1 und 4.4.2 zeigen AFM-Bilder dieser Proben, die jeweils 1 d inkubiert wurden. Bei der aufgereinigten Probe in Abbildung 4.4.1 ist vornehmlich aggregiertes Material der CdTe-Nanokristalle zu sehen und „freie DNA“, wobei diese vernetzt vorzuliegen scheint. Dies liegt vermutlich daran, daß die bithiolierten DNA-Moleküle an beiden Enden durch Oxidation der Thiol-Gruppen zu Disulfiden miteinander verknüpft wurden. Abbildung 4.4.2 hingegen zeigt keine aggregierten CdTe-Nanokristalle, sondern einzelne, an die DNA fixierte Nanokristalle. Die Dicke der DNA entspricht ungefähr dem Durchmesser der CdTe-Nanoteilchen und liegt im Bereich von 2 nm. Die in Abbildung 4.4.2 dargestellte DNA scheint, möglicherweise durch Aufnahme von Ionen aus der Nanokristalllösung, dicker.

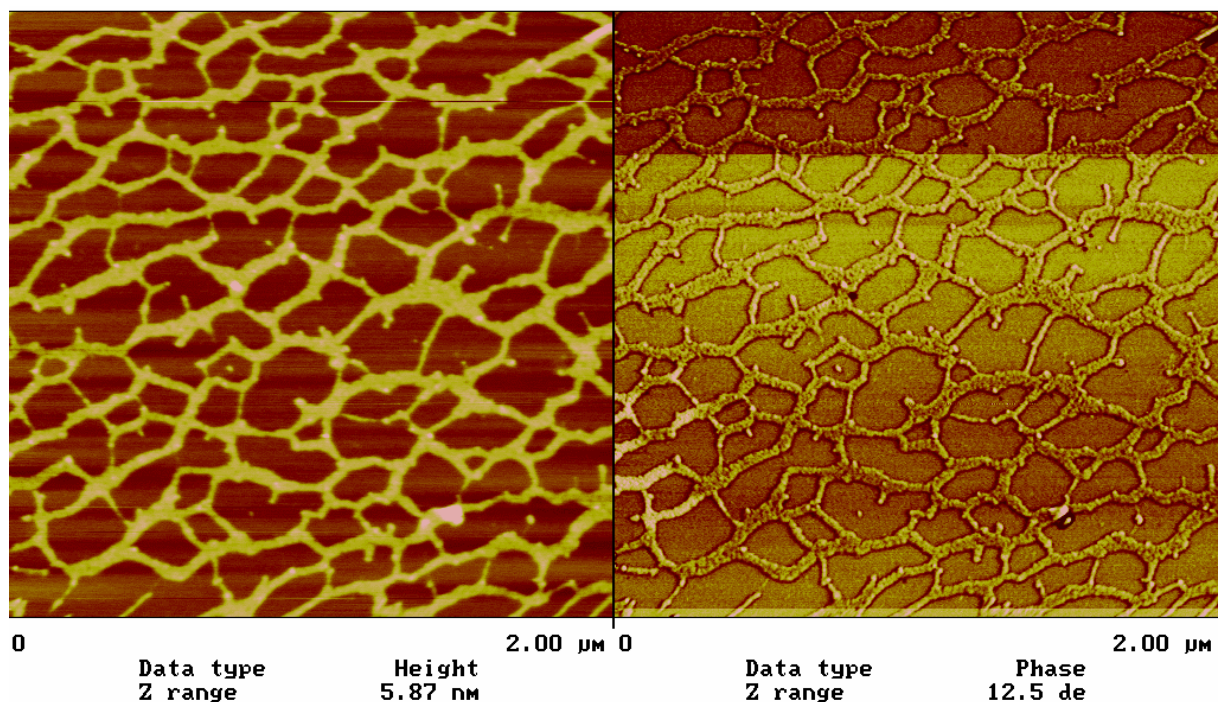


Abb. 4.4.2: AFM-Bilder nicht gereinigter CdTe-Nanokristalle mit bithiolierter DNA

In Abbildung 4.4.3 ist die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität der CdTe-Nanokristall – DNA – Konjugate in Lösung von der Menge verbrückender DNA-Stränge (Linker) gezeigt. Hierzu wurden in zwei getrennten Ansätzen je 50 µl der Nanokristalllösung mit 1000 µl einer Oligonukleotidlösung versetzt und über Nacht inkubiert. Beide Oligonukleotide (A und B) bestehen aus 12 Einheiten und liegen in 10 µM Borat-Puffer (pH 8,5) vor. Anschließend wurden diese Ansätze mit PBS-Puffer (pH 7,0, 100 mM NaCl) verdünnt und weitere 2 Tage inkubiert. Die nicht gebundenen Oligonukleotide wurden durch Zentrifugation abgetrennt und die an Oligonukleotide gebundenen CdTe-Nanokristalle in PBS-Puffer (pH 7,0, 300 mM NaCl) überführt. Während sich die mit Oligonukleotiden versetzten Nanokristall-Proben nach der Zentrifugation problemlos wieder in Lösung überführen ließen, konnte eine Nanokristall-Probe analoger Behandlung in der sich keine DNA befand nach der Zentrifugation nicht mehr in Lösung überführt werden, sondern es blieb ein aggregierter rot-brauner Niederschlag zurück. Anschließend wurden jeweils äquivalente Mengen der CdTe-Nanokristall - DNA Proben (anhand der Absorption bei 575 nm) gemischt und in mehreren Ansätzen eine unterschiedlich konzentrierte Menge einer DNA (Linker cAB, 24 Basenpaare, komplementär zu A und B) zur Hybridisierung zugegeben und 3 Tage inkubiert. Mit zunehmender Menge verbrückender DNA-Stränge nimmt die Lumineszenzintensität der CdTe-Nanokristalle in Lösung ab. Dies geht einher mit einer Zunahme des Niederschlags in den Proben. Die Lösung ohne verbrückende DNA-Stränge bleibt homogen. Diese Beobachtungen zeigen, daß eine Aggregation der CdTe-Nanokristalle über „DNA-Linker“ erfolgt.



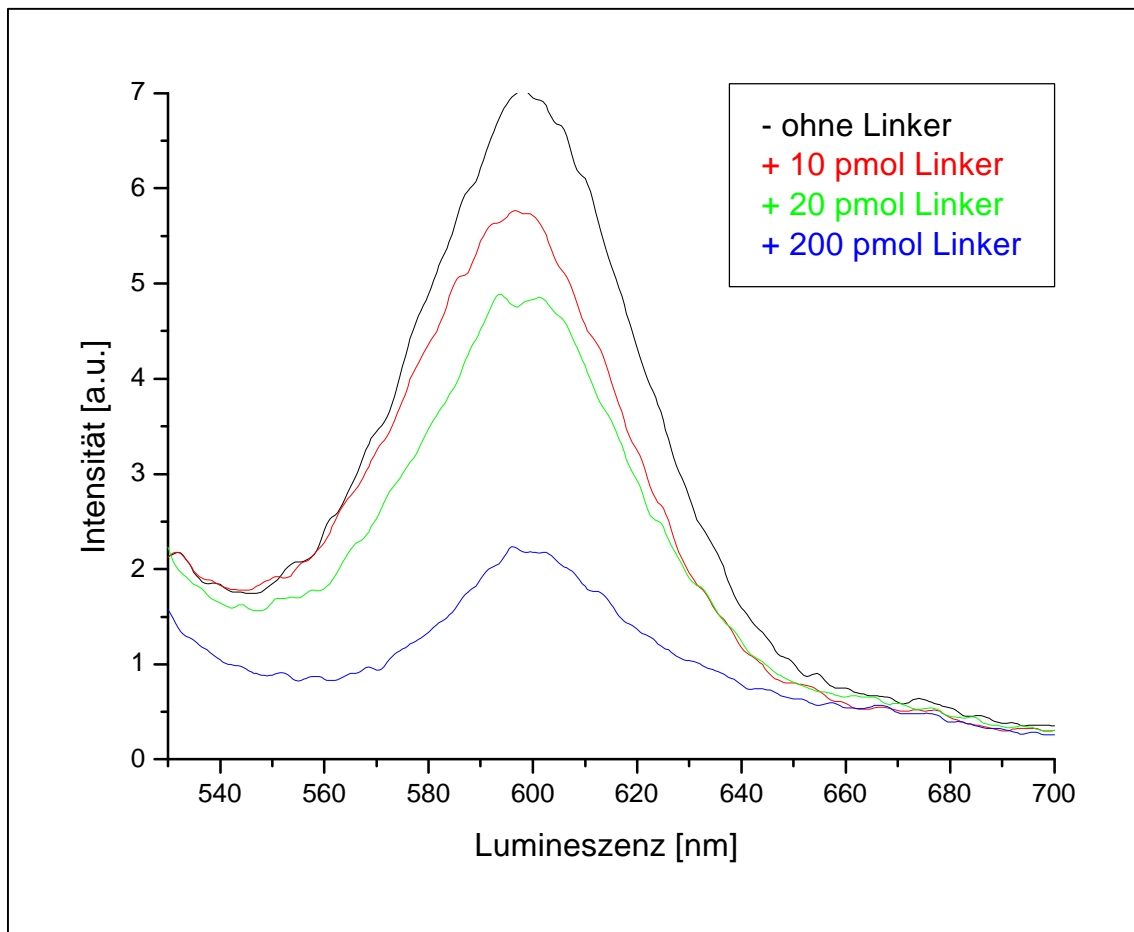


Abb. 4.4.3: Vergleich der Fluoreszenzspektren eines Gemisches aus CdTe(4nm)-DNA-Konjugaten der Sequenz A und B in Abhängigkeit von der Linker-DNA Menge cAB

#### 4.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel dargestellten ersten Versuche zur Markierung von Biomolekülen mit CdTe-Nanokristallen zeigen vornehmlich die vorliegenden Schwierigkeiten, jedoch auch das Potential dieser Methoden. Die Schwierigkeiten bestehen beispielsweise in der geringen Stabilität der CdTe-Nanokristalle nach mehrfacher Aufreinigung, wodurch die Anzahl der stabilisierenden Liganden verringert wird. Ein zukünftiges Ziel der Forschung sollte der Ausbau der Bindungsstabilität der Liganden sein. Die Messungen in der Durchflußzytometrie zeigen einen großen Anteil unspezifischer Bindung der CdTe-Nanokristalle an die Zellen. Zur Überwindung dieses Problems gibt es verschiedene Ansatzpunkte. Einerseits wäre eine genauere Einstellung der molaren Verhältnisse der Reaktanden wünschenswert, um Vernetzungen durch einen Überschuß von CdTe-Nanoteilchen zu verhindern. Andererseits ist an eine Mischung der Liganden zu denken, bei denen nur ein geringer Teil funktionelle

Gruppen für spezifische Reaktionen trägt. Des weiteren ist an die Zugabe eines Überschusses von funktionellen Gruppen (beispielsweise eine schwache organische Säure) zu den Zellen zu denken, um die reaktiven Zentren abzusättigen. Trotz dieser Probleme konnte bereits ansatzweise die Symmetrie der Emissionsbanden, im Gegensatz zu organischen Farbstoffen, in der Durchflußzytometrie genutzt werden. Die Versuche zur kovalenten Verknüpfung der Liganden von CdTe-Nanokristallen mit aminomodifizierter DNA waren nicht erfolgreich. Hingegen scheint ein Austausch der stabilisierenden Liganden gegen thiolierte Oligonukleotide möglich zu sein in Analogie zu Untersuchungen an Goldnanoteilchen.<sup>8</sup> Die beobachtete Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abbildung 4.4.3 in Abhängigkeit von der Menge verbrückender Oligonukleotide zeigt die Bildung von Agglomeraten durch die Verknüpfung mit Oligonukleotiden an CdTe-Nanokristalle, entsprechend den Untersuchungen an CdSe/ZnS-Nanoteilchen.<sup>7</sup> Die Untersuchung der CdTe-Nanoteilchen mit bithiolierter DNA durch AFM-Messungen legt den Schluß nahe, das eine Adsorption der Nanoteilchen in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration vorliegt, wie es bereits für CdS-Nanoteilchen untersucht wurde.<sup>10</sup> Eine kovalente Anbindung kann für dieses System nicht nachgewiesen werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Anbindung der CdTe-Nanokristalle an Streptavidin ebenfalls hauptsächlich durch ionische Wechselwirkungen getragen wird.

#### **4.6 Literatur**

- 1)Radbruch, A. *Immunfluoreszenz: Färbung - Messung - Datenauswertung*; in: *Durchflußzytometrie in der klinischen Zelldiagnostik*, G. Schmitz, G. Rothe (Ed.); Schattauer: Stuttgart, NewYork, 1994.
- 2)Waggoner, A. *Methods in Enzymology* **1995**, 246, 362.
- 3)Roederer, M.; De Rosa, S.; Gerstein, R.; Anderson, M.; Bigos, M.; Stovel, R.; Nozaki, T.; Parks, D.; Herzenberg, L.; Herzenberg, L. *Cytometry* **1997**, 29, 328.
- 4)Bruchez Jr., M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, 281, 2013.
- 5)Lakowicz, J. R.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; Murphy, J. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 7613.
- 6)Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, 281, 2016.
- 7)Mitchell, M. P.; Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 8122.



- 8)Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Science* **1997**, 227, 1078.
- 9)Storhoff, J. J.; Elghanian, R.; Mucic, R. C.; Mirkin, C. A.; L., L. R. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 1959.
- 10)Mahtab, R.; Harden, H. H.; Murphy, C. J. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 14.
- 11)Grabarek, Z.; Gergely, J. *Analytical Biochemistry* **1990**, 185, 131.
- 12)Rothe, G.; Valet, G.; Schmitz, G. *Durchflußzytometrische Methoden zur funktionellen Charakterisierung von Zellen*; in: *Durchflußzytometrie in der klinischen Zelldiagnostik*, G. Schmitz, G. Rothe (Ed.); Schattauer: Stuttgart, New York, 1994.
- 13)Raffael, A.; Nebe, C. T.; Valet, G. *Grundlagen der Durchflußzytometrie*; in: *Durchflußzytometrie in der klinischen Zelldiagnostik*, G. Schmitz, G. Rothe (Ed.); Schattauer: Stuttgart, New York, 1994.
- 14)Gratama, J. W.; D`hautcourt, J. L.; Mandy, F.; Rothe, G.; Barnett, D.; Janossy, G.; Papa, S.; Schmitz, G.; Lenkei, R. *Cytometry* **1998**, 33, 166.
- 15)Rothe, G.; Gabriel, H.; Kovacs, E. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* **1996**, 16, 1437.

## 5 Optisch detektierte magnetische Resonanz-Spektroskopie

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit A. Glozman aus der Arbeitsgruppe von Prof. E. Lifshitz in der Abteilung für Chemie und dem Festkörperinstitut des Technion, Haifa entstanden.

### 5.1 Methode der ODMR-Spektroskopie

Nanokristalle zeichnen sich durch ein großes Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen aus. Die Oberflächenatome können als Defekte der Kristallstruktur des Nanokristallkerns betrachtet werden. An die Defekte können Ladungsträger gebunden werden. Die Fluoreszenz aus diesen Haftstellen-Zuständen ist gegenüber der bandkantennahen Fluoreszenz rotverschoben (s. auch Kapitel 6). Neben diesen Oberflächendefekten haben manche Nanokristalle Stapelfehler, die ebenfalls als Haftstellen für die Ladungsträger dienen können. Die ODMR (optisch detektierte magnetische Resonanz)-Spektroskopie ermöglicht die Untersuchung der Haftstellen-Zustände der Fluoreszenz und des Rekombinationsmechanismus der Ladungsträger aus diesen Zuständen. Hierbei kann zwischen strahlenden und strahlungslosen Prozessen unterschieden werden. In der ODMR-Spektroskopie wird die Änderung der Lumineszenzintensität durch die Resonanz des Elektronenspins mit einem angelegten magnetischen Feld im angeregten Zustand untersucht. Abbildung 5.1.1 zeigt schematisch den Aufbau des ODMR-Spektrometers. Die Probe befindet sich im Zentrum eines Magneten ( $B_0$ ) umgeben von einem Kryostaten. Der Resonanzbereich ist an eine Mikrowellen-Quelle gekoppelt. Die durch die Mikrowellenstrahlung modulierte Lumineszenzintensität wird in Abhängigkeit von dem angelegten Magnetfeld in paralleler (Faraday-) oder senkrechter (Voigt-) Konfiguration gemessen. Ein ODMR-Spektrum detektiert somit die Änderungen der strahlenden Rekombinationen der photogenerierten Elektron-Loch-Paare. Die Entartung der Energieniveaus der Ladungsträger ist nicht nur durch eine mögliche Kristallfeldaufspaltung, sondern zusätzlich durch die Zeeman-Aufspaltung (durch das angelegte Magnetfeld) aufgehoben. Die verschiedenen Spin-Resonanz-Übergänge führen zu einem charakteristischen Spektrum der strahlenden Ladungsträger-Rekombinationen in Abhängigkeit von der Stärke der Austauschwechselwirkung  $J$  der Elektron-Loch-Paare. Die Anisotropie der Nanokristallproben (und somit des  $g$ -Faktors und  $J$ ) beeinflusst die Linienform der ODMR-Signale. Hierdurch ist eine aufwendige mathematische Anpassung der ermittelten Daten nötig. Neben den positiven Lumineszenzsignalen sind im ODMR-Spektrum

negative Signale detektierbar. Diese entstehen durch vormals strahlende Übergänge, welche durch die Resonanzprozesse im angeregten Zustand zu strahlungslosen Prozessen (beispielsweise Spin-Gitter-Relaxationen) werden. Die Abhängigkeit der ODMR-Spektren von der Anregungsleistung des Lasers ermöglicht es, thermisch abhängige Prozesse (wie die Spin-Gitter-Relaxation) von weiteren strahlungslosen Rekombinationen zu diskriminieren. Die Anregung erfolgt über einen Argon-Ionen-Laser und der Nachweis über Silicium- und Germanium-Detektoren.<sup>1</sup>

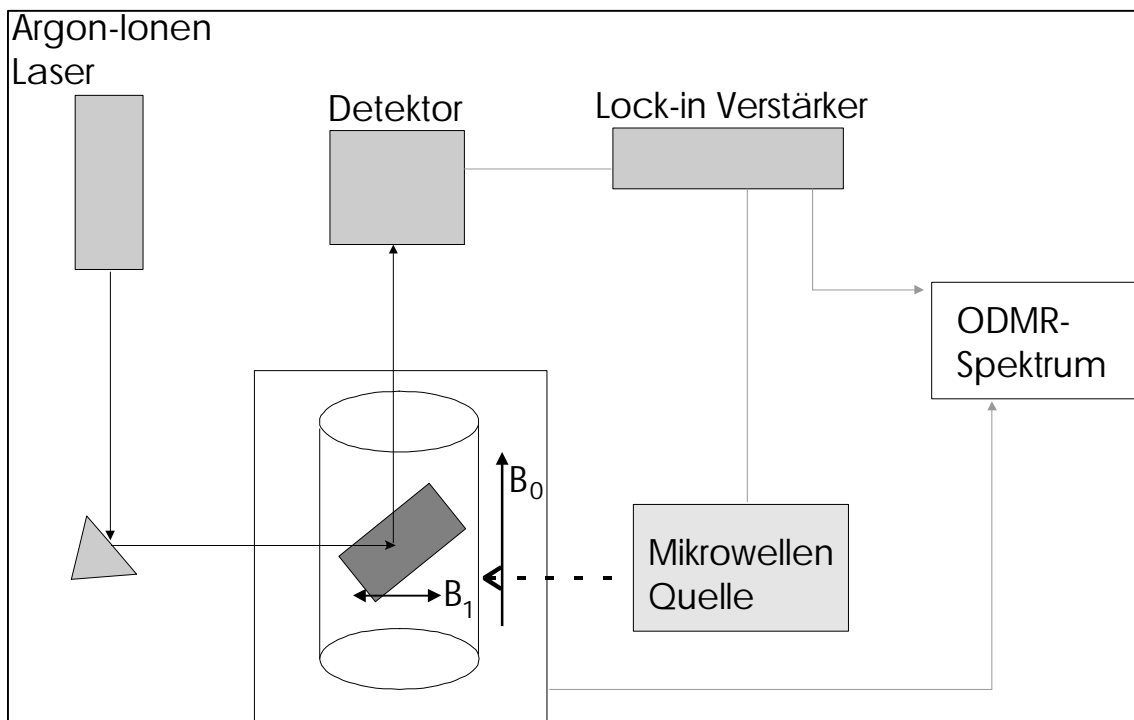


Abb. 5.1.1: Schematischer Aufbau des ODMR-Spektrometers nach Lifshitz et al.<sup>1</sup>

## 5.2 Messungen an CdTe-Nanokristallen

Für die ODMR-Spektroskopie werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle eingesetzt. Das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum dieser Proben in wässriger Lösung sind in Abbildung 2.4.1 dargestellt. Die dialysierte Probe wird am Rotationsverdampfer eingengt, mit Isopropanol gefällt und zentrifugiert. Die CdTe-Nanokristalle werden anschließend bei Raumtemperatur am Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Durchführung der ODMR-Messungen werden die Nanoteilchen erneut in Wasser gelöst und mit einer Polymerlösung (5 g Polyacrylamid in 70 g Wasser) gemischt. Diese Mischung wird bei Raumtemperatur 24 h gerührt, wobei das Polymer durch langsamen Wasserverlust aushärtet. Die Messungen werden an dem

Polymerfilm durchgeführt. Zur Messung der Photolumineszenz und der ODMR-Spektren wird die Probe bei 1,4 K mit einem Argon-Ionen-Laser angeregt. Abbildung 5.2.1 zeigt das Fluoreszenzspektrum der thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle in einem Polyacrylamidfilm bei 1,4 K. Die Fluoreszenzbande ist asymmetrisch durch eine Verbreiterung im niederenergetischen Bereich. Dieses Spektrum setzt sich offenbar aus bandkantennahe und Haftstellen-Fluoreszenz zusammen. Zwei theoretische Gauss-Kurven in Abbildung 5.2.1 für eine bandkantennahe und eine Haftstellen-Fluoreszenz passen die experimentelle Linienform der Fluoreszenz als Überlagerung beider Phänomene an.

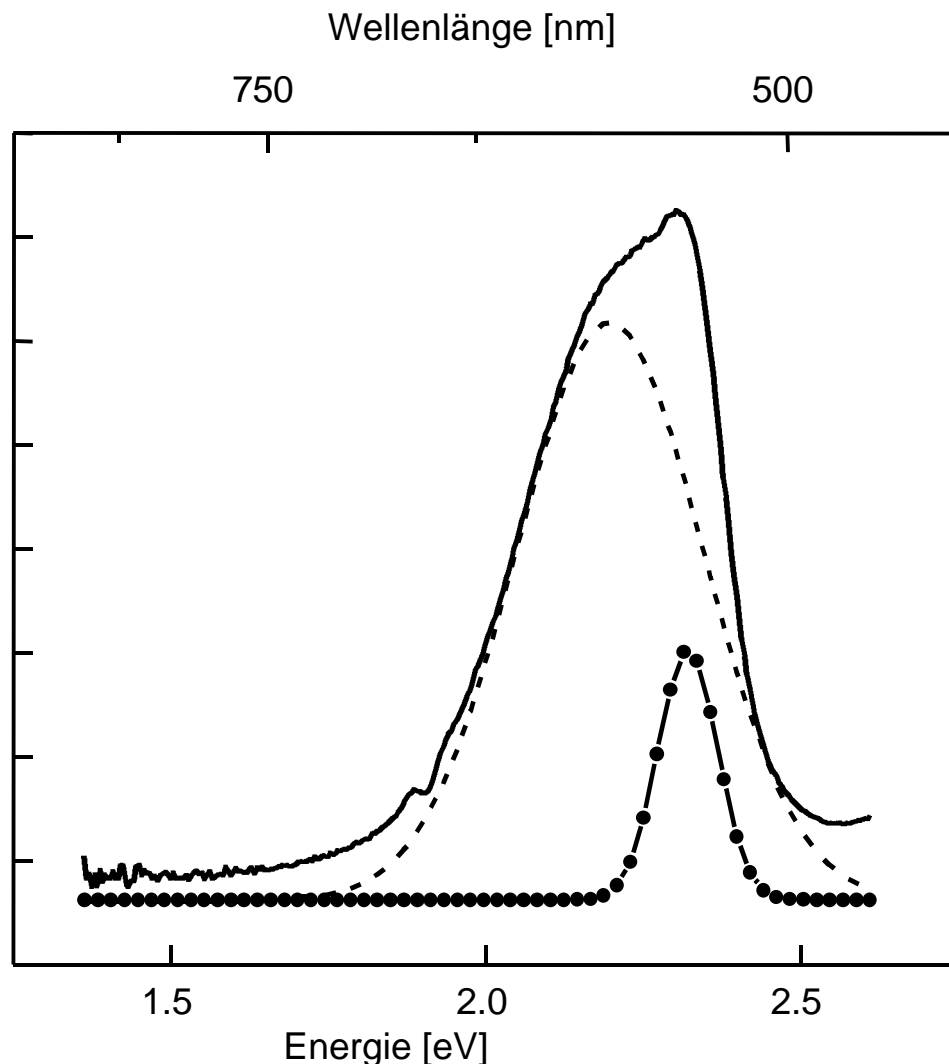


Abb. 5.2.1: Fluoreszenzspektrum thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle und simulierte Spektren<sup>2</sup>

ODMR-Spektren aus dem Bereich der bandkantennahen und der Haftstellen-Fluoreszenz zeigen, daß nur die Haftstellen-Fluoreszenz ein meßbares ODMR-Signal ergibt. Dies ist durch die schnellen Kinetik<sup>3</sup> der bandkantennahen Fluoreszenz zu erklären. Abbildung 5.2.2 zeigt ein ODMR-Spektrum aus der Haftstellen-Fluoreszenz thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle sowie ein simuliertes Spektrum.

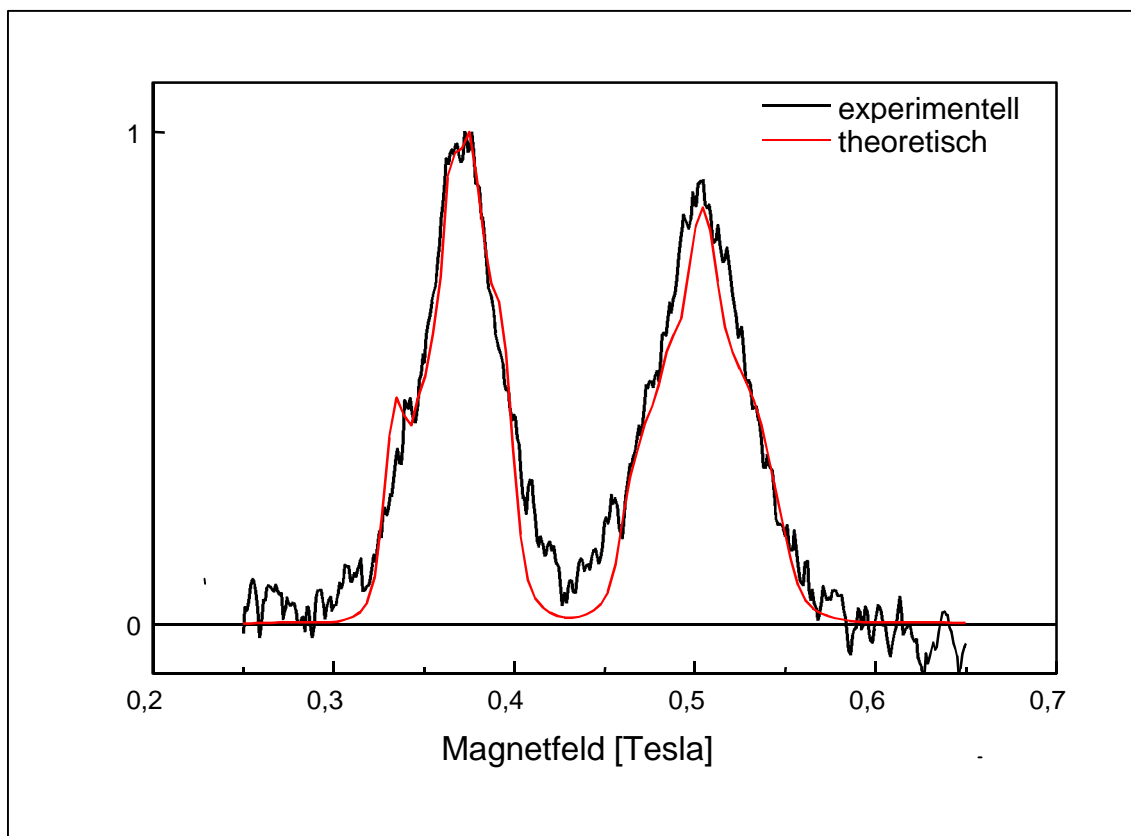


Abb. 5.2.2: ODMR-Spektrum thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle  
(Mikrowellenfrequenz: 100 Hz)<sup>2</sup>

Das in Abbildung 5.2.2 gezeigte ODMR-Spektrum besteht aus zwei Resonanzsignalen, die auch beim Wechsel von Faraday- auf Voight-Konfiguration unverändert gemessen werden. Beide Signale zeigen gleiches Verhalten bei der Änderung der Meßparameter Laserleistung und Temperatur. Abbildung 5.2.3 zeigt schematisch die Spin-Energiezustände (Singulett:  $S = 0$ , Triplett:  $S = 1$ ) bei starker Austauschwechselwirkung ( $J$ ) und die zugehörigen ODMR-Signale. Die Pfeile (1,2) stellen die Spinwechselübergänge von Elektron und Loch dar. Der durchbrochene Pfeil zeigt den strahlenden Übergang, der zu einem ODMR-Signal führt, wenn die Nullfeld-Aufspaltung gegen Null geht ( $D \rightarrow 0$ ). Da die in Abbildung 5.2.2 gezeigten ODMR-Signale gleiches Verhalten bei der Änderung der Meßparameter zeigen, liegt eine

starke Austauschwechselwirkung ( $J$ ) vor und das Spektrum kann anhand des Schemas in Abbildung 5.2.3 gedeutet werden. Die Separation der zwei ODMR-Signale ist durch die Größe des Nullfeld-Aufspaltung-Parameters ( $D$ ) gegeben. Allgemein kann ein solches ODMR-Spektrum durch folgenden Hamilton-Operator simuliert werden:

$$H_S = \mathbf{b} S_e g_e B_0 + \mathbf{b} S_h g_h B_0 + S_e D S_h + J S_e S_h \quad (1)$$

Die ersten beiden Terme stellen die Zeeman-Wechselwirkung von Elektron (e) und Loch (h) dar. Der dritte Term ist die Nullfeld-Aufspaltung ( $D =$  Nullfeld-Aufspaltung-Parameter) und der vierte beschreibt die isotrope Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung ( $J$ ).

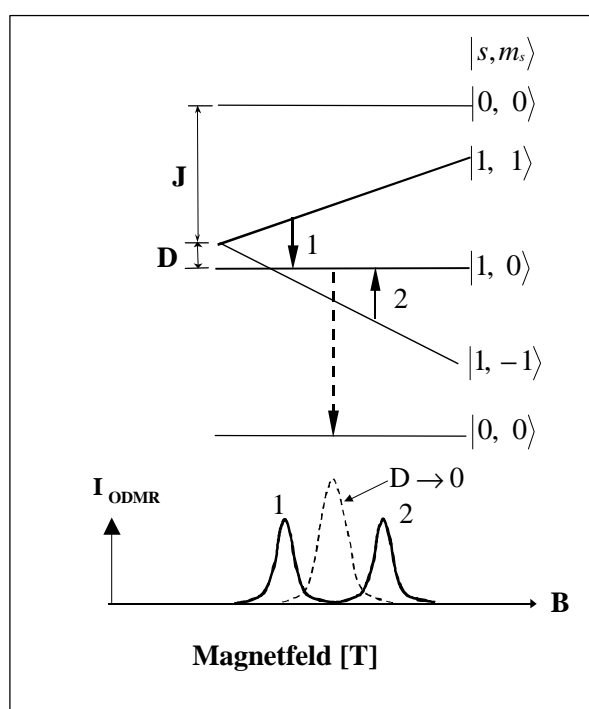


Abb. 5.2.3: Spin-Zustandsdiagramm bei starker Austauschwechselwirkung<sup>2</sup>

Die Berechnung des ODMR-Spektrums (theoretisches Spektrum in Abbildung 5.2.2) unter Verwendung des in Abbildung 5.2.3 dargestellten Modells durch die Gleichung (1) ergibt die in Tabelle 5.2.1 zusammengefaßten Parameter.

Resonanzsignal	D [meV]	J [meV]	$g_{zz}$	$g_{yy}$	$g_{xx}$	T-Faktor
I	$\gg 0,45$	$\gg 0,45$	1,914	2,334	2,044	0,7
II	$\gg 0,45$	$\gg 0,45$	1,450	1,670	1,530	0,7

Tab. 5.2.1: Parameter der Simulation des ODMR-Spektrums<sup>2</sup>

Die Anisotropie des  $g$ -Faktors ( $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ ) wird in Abbildung 5.2.2 deutlich anhand der verbreiternden Schultern neben den Maxima im ODMR-Spektrum. Der in Tabelle 5.2.1 aufgeführte T-Faktor ist ein Maß für die Boltzmann-Besetzung innerhalb der Spin-Zustände, die gemeinsam mit den Übergangswahrscheinlichkeiten die Intensitätsverhältnisse der Resonanzsignale bedingen.

Die Werte für die  $g$ -Faktoren ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ) und ihre Anisotropie führen bei dem Vergleich mit ESR- und ODMR-Untersuchungen an makrokristallinem CdTe zu der Vermutung, daß das ODMR-Resonanzsignal I durch eine Haftstelle für Löcher an einer Cadmium-Fehlstelle zu erklären ist.<sup>4-6</sup> Diese Cadmiumvakanz wurden bereits durch Photolumineszenzuntersuchungen an CdTe-Schichten als Haftstelle identifiziert.<sup>7</sup> Eine solche Haftstelle kann an der Oberfläche der CdTe-Nanokristalle durch die Bindung der Thioglykolsäure als stabilisierendem Liganden entstehen, wodurch die chemische Umgebung des Cadmiumatoms ( $\text{CdTe}_3(\text{SR})_1$ ) deutlich von der Umgebung in dem Nanokristallkern ( $\text{CdTe}_4$ ) verschieden ist. Aufgrund der Werte der  $g$ -Faktoren rührt das ODMR-Resonanzsignal II vermutlich von Elektronen in bandkantennahen Zuständen her, welche im Nanokristallkern liegen.<sup>8-10</sup> Die Anisotropie der  $g$ -Faktoren ist durch die statische Unordnung, die durch EXAFS-Messungen nachgewiesen werden konnte, zu erklären.<sup>11</sup>

### **5.3 Zusammenfassung**

Die ODMR-Messungen an thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen zeigen zwei Resonanzsignale, die anhand eines Modells gedeutet werden. Dieses Modell beinhaltet die Voraussetzung, daß es eine starke bis mittelstarke Austauschwechselwirkung zwischen Elektron und Loch gibt. Die beobachtete Emission hat ihren Ursprung in der strahlenden Rekombination eines Leitungsbandelektrons und eines in einer Haftstelle befindlichen Loches. Die Loch-Haftstelle kann einer Cadmiumvakanz ( $\text{Te}^-$ ) an der Oberfläche der CdTe-Nanoteilchen zugeordnet werden.

#### **5.4 Literatur**

- 1)Lifshitz, E.; Glozman, A.; Litvin, I. D.; Porteanu, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 10449.
- 2)Glozman, A.; Lifshitz, E.; Hoppe, K.; Rogach, A. L.; Weller, H.; Eychmüller, A. *Israel Journal of Chemistry* **2001**, *im Druck*.
- 3)Kapitonov, A. M.; Stupak, A. P.; Gaponenko, S. V.; Petrov, E. P.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 10109.
- 4)Emanuelsson, P.; Omling, P.; Meyer, B. K.; Wienecke, M.; Schenk, M. *Physical Review B* **1993**, *47*, 15578.
- 5)Meyer, B. K.; Stadler, W. *Journal of Crystal Growth* **1996**, *161*, 119.
- 6)Meyer, B. K.; Hofmann, D. M. *Applied Physics A* **1995**, *61*, 213.
- 7)Kim, Y.-H.; An, S.-Y.; Lee, J.-Y.; Kim, I. J.; Oh, K.-N.; Kim, S.-U.; Park, M.-J.; Lee, T.-S. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 7370.
- 8)Hofmann, D. M.; Meyer, B. K.; Probst, U.; Benz, K. W. *Journal of Crystal Growth* **1990**, *101*, 536.
- 9)Oestreich, M.; Hallstein, S.; Heberle, A. P.; Eberl, K.; Bauser, E.; Rühle, W. W. *Physical Review B* **1996**, *53*, 7911.
- 10)Willatzen, M.; Cardona, M.; Christensen, N. E. *Physical Review B* **1995**, *51*, 17992.
- 11)Rockenberger, J.; Tröger, L.; Rogach, A. L.; Tischer, M.; Grundmann, M.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 7807.



## 6 Lumineszenzuntersuchungen

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit M. Bähr und D. Wagner aus der Arbeitsgruppe von Prof. D. Heitmann am Institut für Angewandte Physik (Mikrostrukturforschungszentrum) der Universität Hamburg entstanden.

Die Lumineszenzmessungen werden an Nanokristallschichten auf Quarzglas (Suprasil) durchgeführt. Zur besseren Adsorption der Nanokristalle auf der Oberfläche des Quarzglases werden diese vor der Beschichtung kurz in verdünnter, alkalischer Extranlösung gekocht und anschließend mehrfach mit bidestilliertem Wasser gewaschen.

### 6.1 Fluoreszenz von CdS-Nanokristallen im Ensemble

Zur Untersuchung der Lumineszenz der CdS-Nanokristalle werden die in Kapitel 2.7 (Präparationsvariante A mit Cadmiumhydroxidschicht) beschriebenen Proben eingesetzt. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum dieser polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristalle in wässriger Lösung ist in Abbildung 2.7.1 dargestellt.

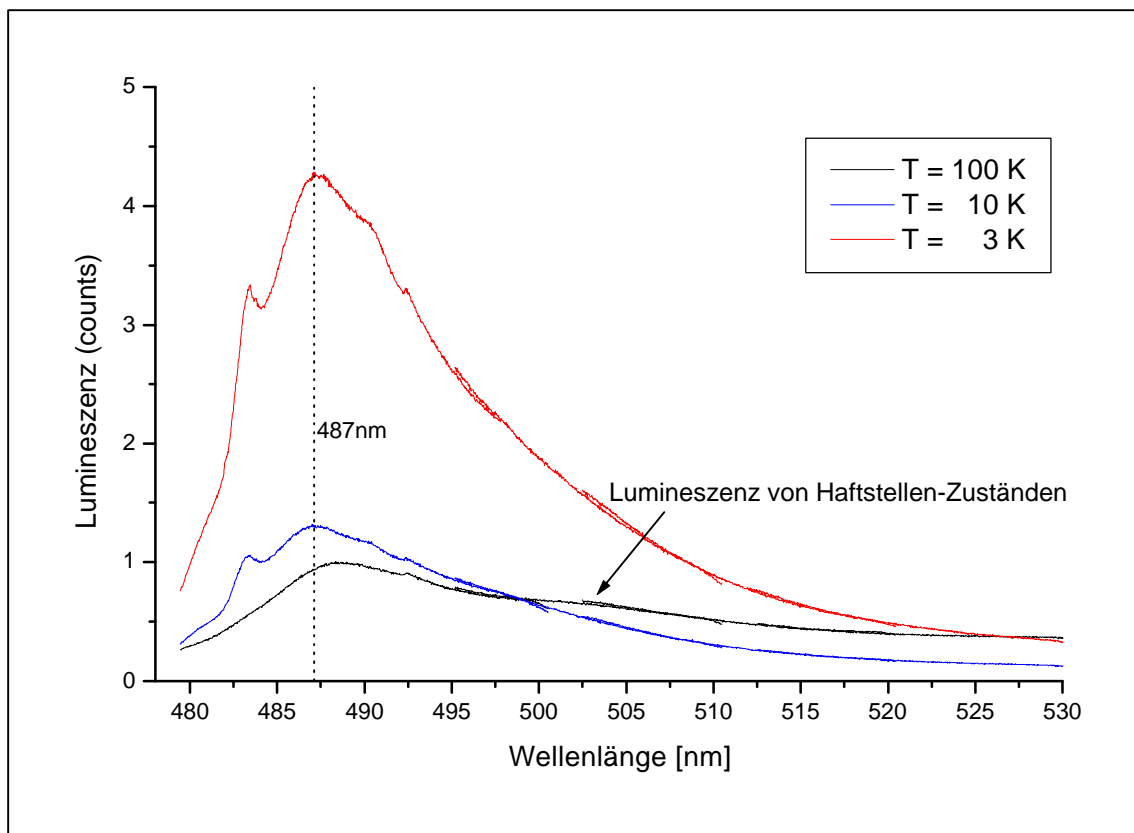


Abb. 6.1.1: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz von polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristallen<sup>1</sup>

Um eine ausreichend dicke Schicht der CdS-Nanokristalle für die Ensemblemessung zu erhalten, wird die Lösung ohne Verdünnung im Exsikkator am Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur auf dem Probenträger eingetrocknet. Die Anregung erfolgt mit der 476,3 nm Linie eines Argon-Ionen-Lasers.

In Abbildung 6.1.1 sind die Fluoreszenzspektren einer Schicht polyphosphatstabilisierter CdS-Nanokristalle bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Intensität der bandkantennahen Fluoreszenz nimmt, wie erwartet, mit abnehmender Temperatur zu. Die Lumineszenzintensität aus Haftstellen-Zuständen nimmt hingegen zwischen 100 K und 10 K ab. Die absolute Intensität der Lumineszenz ist bei der Temperatur 3 K im Vergleich zu den Lumineszenzintensitäten bei 10 K und 100 K sehr stark, vermutlich aufgrund von Änderungen im apparativen Aufbau.

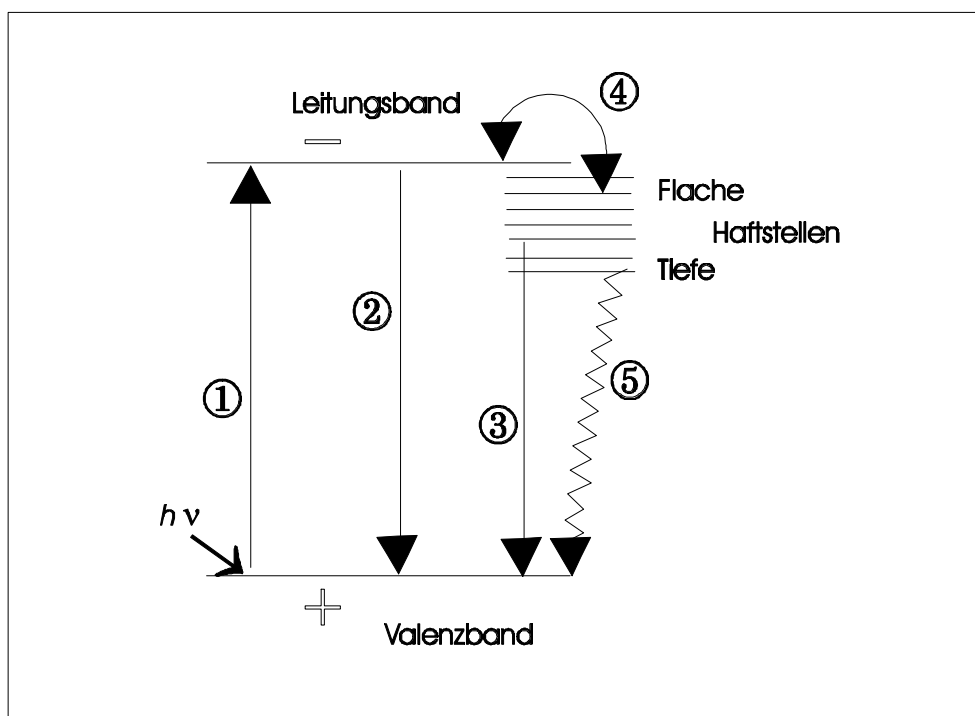


Abb. 6.1.2: Modell des Fluoreszenzmechanismus in Nanokristallen

Abbildung 6.1.2 zeigt ein Modell der Fluoreszenz für Nanoteilchen. Durch die Anregung bildet sich ein Elektron-Loch-Paar (1). Anschließend werden die Ladungsträger schnell in Haftstellen-Zuständen eingefangen (2). Die Besetzung der Haftstellen ist temperaturabhängig. Aus tiefen Haftstellen erfolgt sowohl eine strahlungslose Rekombination der Ladungsträger (5), als auch eine rotverschobene Haftstellen-Fluoreszenz (3). Die thermische Repopulierung des Leitungsbandes aus flachen Haftstellen (4) ermöglicht die strahlende, bandkannennahe

Rekombination (exzitonische Fluoreszenz) (2). Bei tiefen Temperaturen ist die strahlungslose Rekombination, beispielsweise durch thermische Stöße, weniger wahrscheinlich und die Besetzung tiefer Haftstellen-Zustände, aus welchen strahlungslose Rekombinationen erfolgen, ist vermindert. Die Besetzung der Haftstellen-Zustände bei tiefen Temperaturen erfolgt zunehmend in flache Haftstellen und die Repopulierung des Leitungsbandes wird verlangsamt, da der Prozeß thermisch aktiviert wird. Die abnehmende Besetzung tiefer Haftstellen bei abnehmender Temperatur führt zur Intensitätszunahme der bandkantennahen Fluoreszenz. Bei tiefsten Temperaturen ist wiederum eine Abnahme der Intensität zu beobachten, und zwar aufgrund der verminderten thermischen Repopulierung. Haftstellen werden vielfach Oberflächenzuständen der Nanoteilchen zugeordnet, so daß die Haftstellen-Fluoreszenz auf Kosten der bandkantennahen Fluoreszenz mit abnehmender Größe der Nanoteilchen zunimmt.<sup>2</sup>

In Abbildung 6.1.1 ist mit Abnahme der Temperatur eine leichte Blauverschiebung des Maximums der bandkantennahen Fluoreszenz zu erkennen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 6.1.1 eine Linie bei 487 nm (Maximum der bandkantennahen Fluoreszenz bei 3 K) eingezeichnet. Bei den Messungen unterhalb von 10 K ist bei 483 nm die Ramanbande des Cadmiumsulfids sowie bei 490 nm ihr erster Oberton zu erkennen. Dies Ergebnis der Fluoreszenzuntersuchung ist in Übereinstimmung mit Raman-Messungen an diesen CdS-Nanokristalliten. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Daten von  $305\text{ cm}^{-1}$  und  $610\text{ cm}^{-1}$  liegen im Bereich des makrokristallinen CdS-LO-Phonons<sup>3</sup>.

### **6.2 Fluoreszenz von CdTe-Nanokristallen im Ensemble**

Zur Untersuchung der Lumineszenz der CdTe-Nanokristalle werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen thioglykolsäurestabilisierten Proben eingesetzt. Ein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum dieser CdTe-Nanokristalle in wässriger Lösung ist in Abbildung 2.4.1 beispielhaft dargestellt. Diese Nanokristalle zeigen hauptsächlich bandkantenaher Fluoreszenz. Um eine ausreichend dicke Schicht aus CdTe-Nanokristallen für die Ensemblemessung zu erhalten, wird die Lösung ohne Verdünnung im Exsikkator am Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur auf dem Probenträger eingetrocknet. Bei den Emissionsmessungen in Abhängigkeit von der Leistung erfolgte die Anregung mit einem Argon-Ionen-Laser. Die temperaturabhängigen Messungen wurden an einem Fluoromax-2 der Firma ISA Instruments Inc. mit einer Xenon Kurzbogenlampe (150 W, Firma Osram) als Anregungslichtquelle durchgeführt.

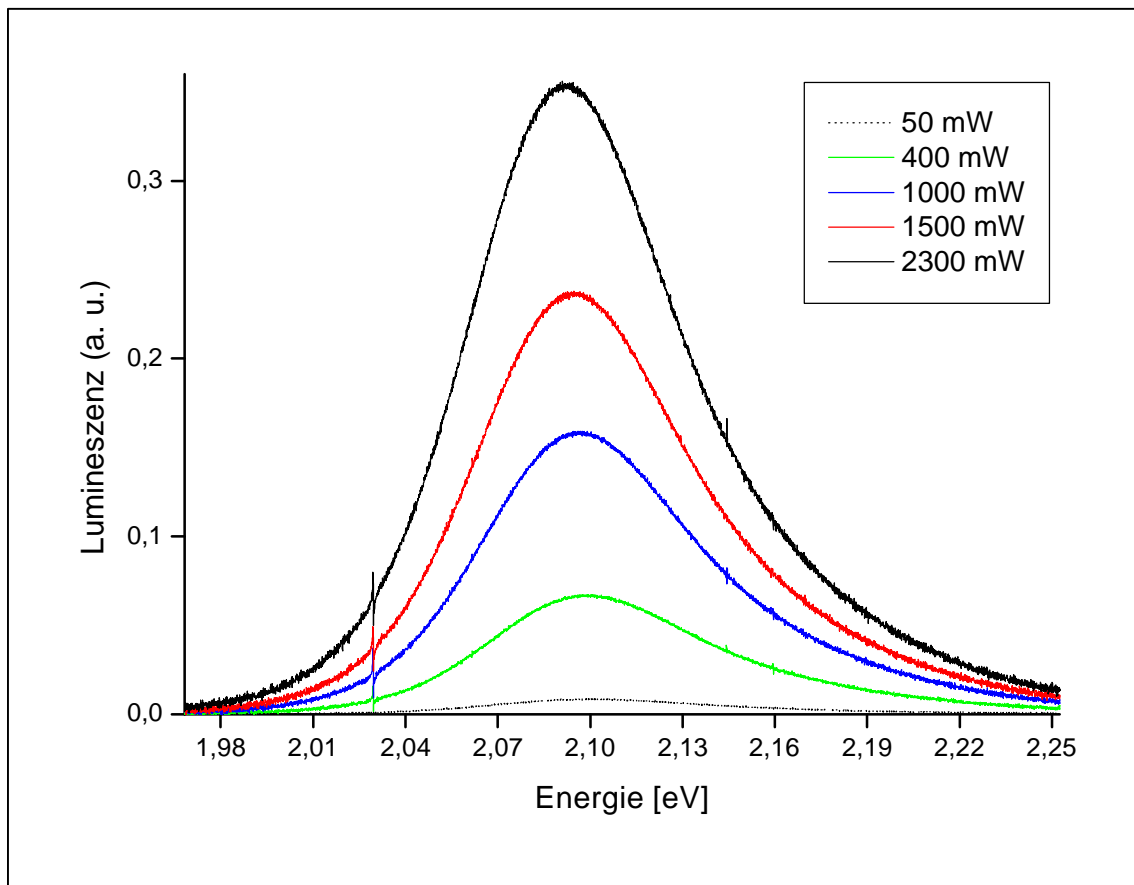


Abb. 6.2.1: Fluoreszenzspektren von CdTe-Nanokristallen bei verschiedenen Leistungen des Lasers (Anregungswellenlänge: 488 nm,  $T = 7$  K)

Abbildung 6.2.1 zeigt einige Fluoreszenzspektren thioglykolsäurestabilisierter CdTe-Nanokristalle in Abhängigkeit von der Anregungsleistung des Lasers bei einer Temperatur von 7 K. Deutlich wird die lineare Zunahme der Lumineszenzintensität mit der Zunahme der Anregungsleistung sowie eine leichte Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums, die vermutlich auf lokale Erwärmung zurückzuführen ist. Eine ähnliche Rotverschiebung bei Einteilchen-Fluoreszenzmessungen wurde von Tittel et al. an CdS-Nanokristallen gemessen, wobei jedoch kein Zusammenhang mit der Anregungsleistung gefunden wurde.<sup>4</sup> Ochoa et al. konnten bei Fluoreszenzmessungen bei Raumtemperatur an CdTe-Nanoteilchen in Glas-Matrizen keine Abhängigkeit der Lage der Emissionsbande von der Intensität der Laseranregung feststellen.<sup>5</sup> Intensitätsabhängige Messungen an thioglycerinstabilisierten CdTe-Nanokristallen bei 77 K zeigten ebenfalls keine Verschiebung der bandkantennahen Emission, sondern lediglich eine Intensitätsabhängigkeit der Haftstellen-Fluoreszenz.<sup>6</sup>

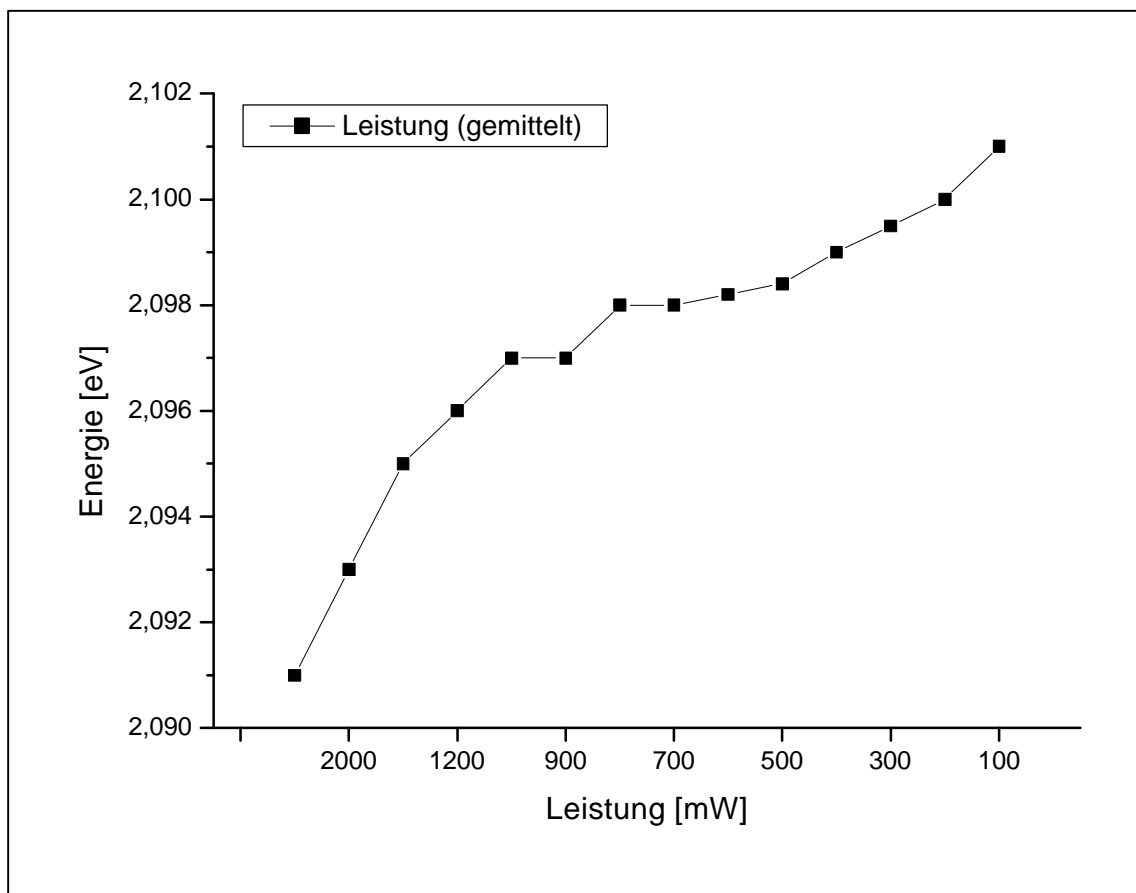


Abb. 6.2.2: Leistungsabhängigkeit des Lumineszenzmaximums

(Anregungswellenlänge: 488 nm, T = 7 K)

Abbildung 6.2.2 zeigt die nahezu lineare Abhängigkeit der Lage des Lumineszenzmaximums von thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen von der Anregungsleistung des Lasers.

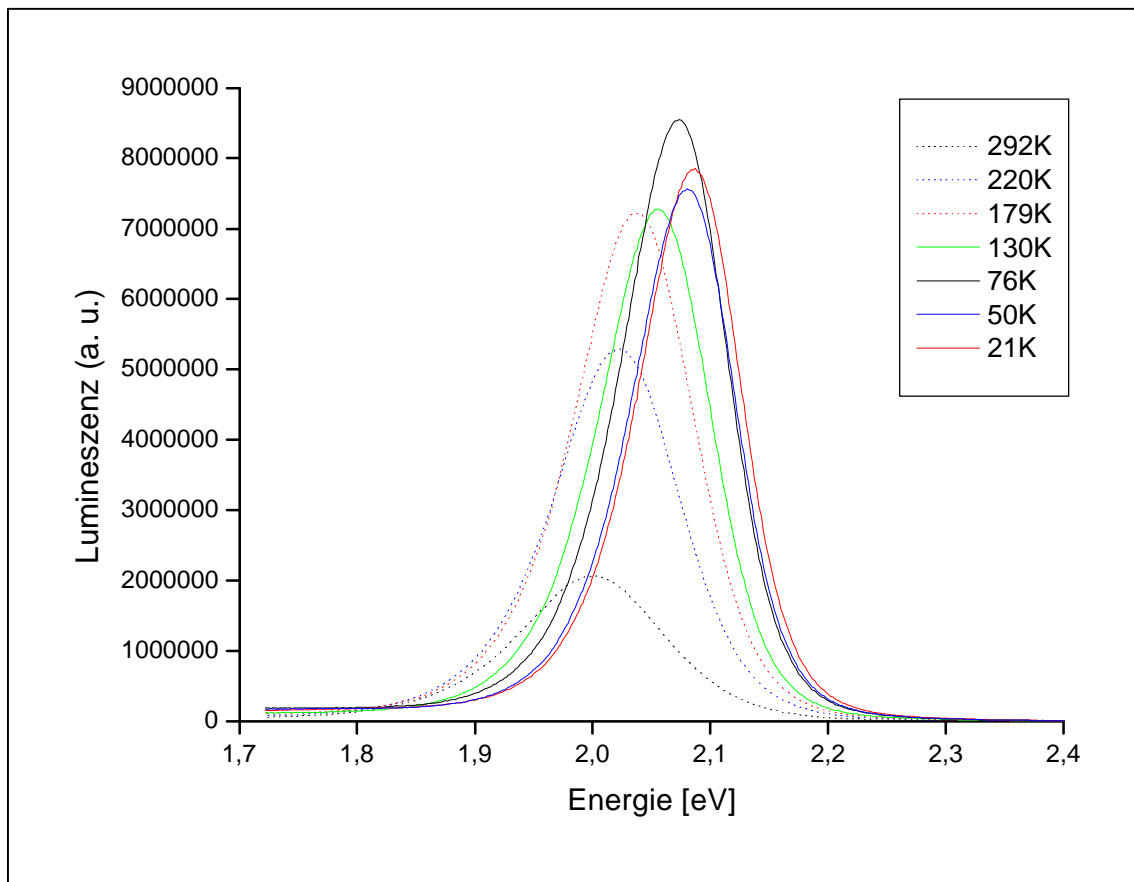


Abb. 6.2.3: Fluoreszenzspektren von CdTe-Nanokristallen bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 6.2.3 sind Fluoreszenzspektren einer Schicht von thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Mit abnehmender Temperatur werden die Fluoreszenzspektren schmäler und nehmen an Intensität zu. Ein Intensitätsmaximum scheint um 76 K erreicht zu sein. Diese Zunahme der Lumineszenzintensität geht einher mit einer Blauverschiebung des Maximums der Fluoreszenz. Entsprechendes Temperaturverhalten konnte bereits bei Lumineszenzuntersuchungen an verschiedenen Halbleiternanoteilchen (z. B.  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ )<sup>7</sup> beobachtet werden. Die Blauverschiebung ist bis zur niedrigsten gemessenen Temperatur (21 K) zu beobachten. Bei FLN-Spektren von CdSe-Nanokristallen konnte hingegen eine Blauverschiebung des bandkantennahen Lumineszenzmaximums und somit eine Abnahme der Stokes-Verschiebung bei zunehmender Temperatur (zwischen 1,75 K und 15 K) gezeigt werden.<sup>8</sup> Diese Temperaturabhängigkeit der Stokes-Verschiebung wird durch den thermischen Einfluß der Populierung höherliegender Bandzustände aus denen strahlende Rekombination der Ladungsträger erfolgt („bright states“) erklärt.

Abbildung 6.2.4 zeigt die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Temperatur. Die Darstellung zeigt getrennt die ermittelten Werte beim Abkühlen und beim Aufwärmen der Probe. Das Intensitätsmaximum beim Abkühlvorgang liegt bei 76 K, beim Aufwärmen bei 100 K. Dieses temperaturabhängige Intensitätsverhalten ist anhand des in Kapitel 6.1 dargestellten Fluoreszenzmechanismus zu erklären. Bei tiefen Temperaturen ist die Besetzung tiefer Haftstellen-Zustände, aus welchen strahlungslose Rekombinationen erfolgen vermindert. Die Besetzung der Haftstellen-Zustände bei tiefen Temperaturen erfolgt zunehmend in flache Haftstellen. Aus diesen Haftstellen ist eine thermische Repopulierung des Leitungsbandes möglich und somit eine bandkanten nahe Fluoreszenz. Bei tiefsten Temperaturen ist wiederum eine Abnahme der Intensität der Lumineszenz zu beobachten, aufgrund der verminderten thermischen Repopulierung. Die Lumineszenzintensität ist beim Aufwärmen etwas geringer geworden, was vielleicht ein Anzeichen für eine geringe Photokorrosion der Probe ist.

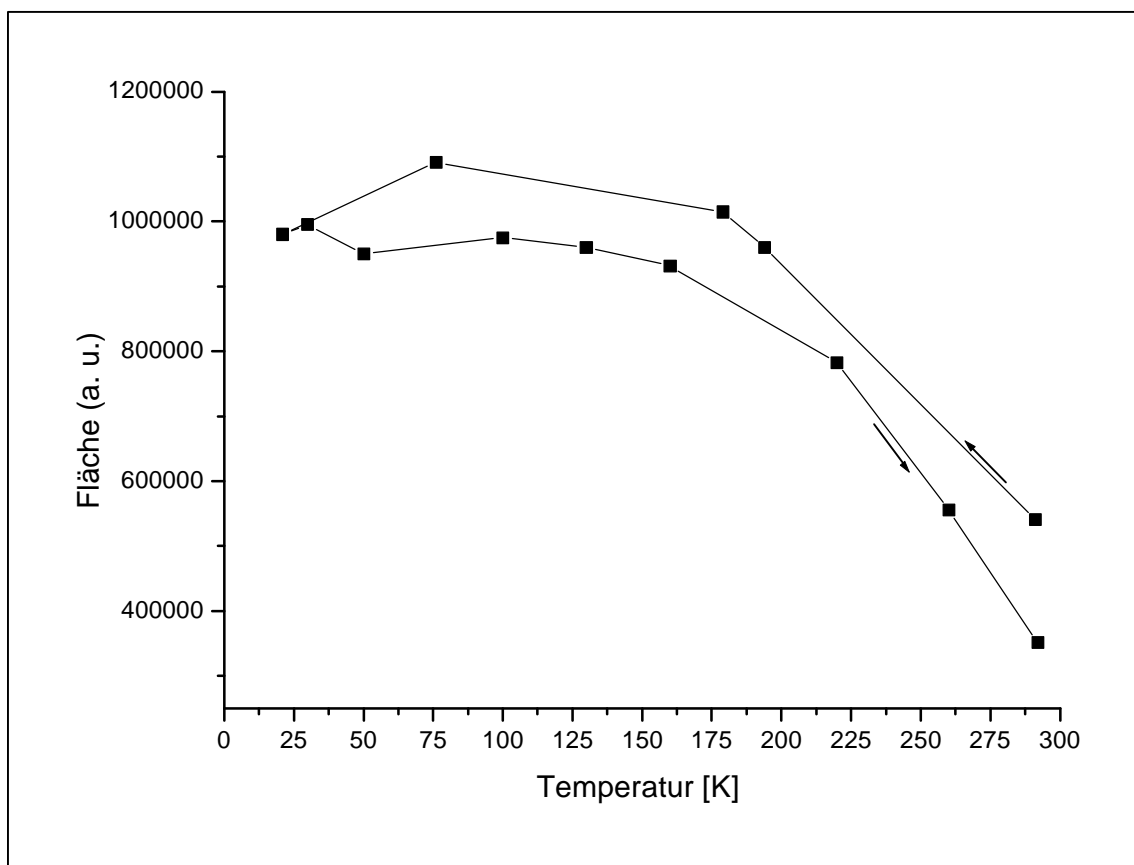


Abb. 6.2.4: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Temperatur, dargestellt in der Meßreihenfolge

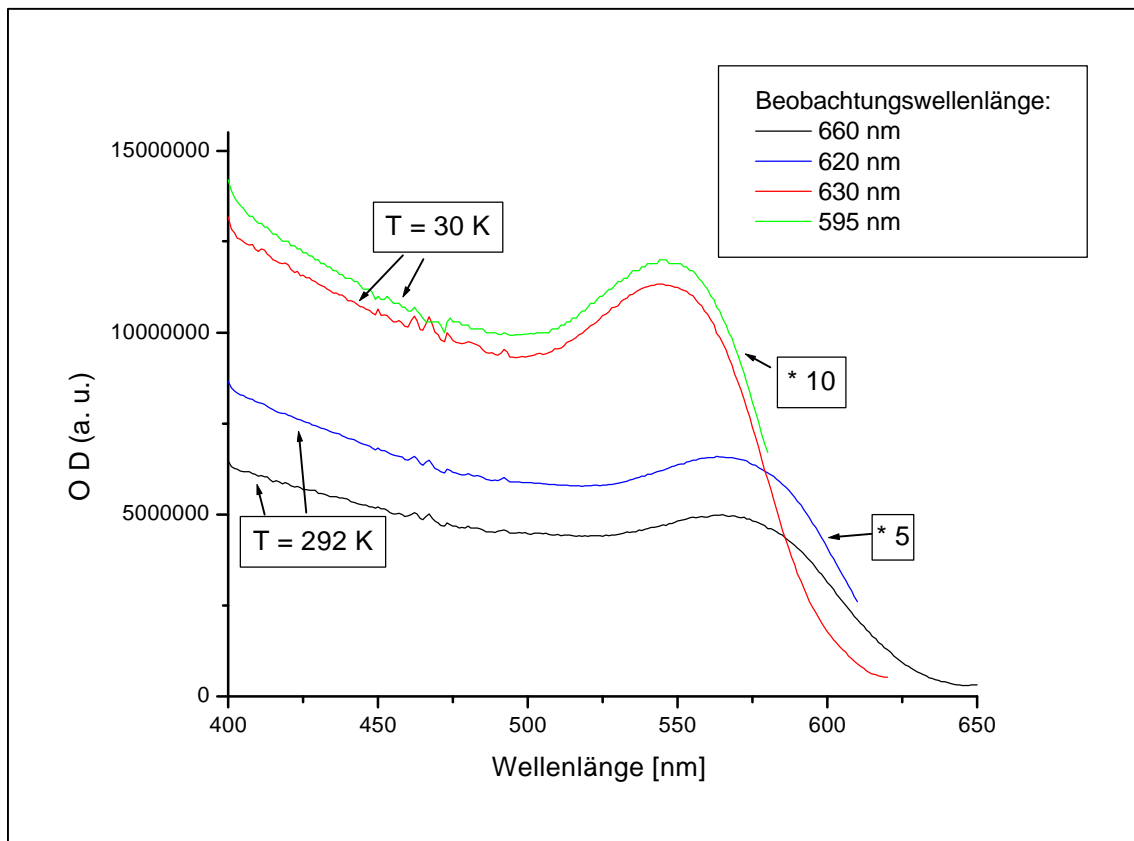


Abb. 6.2.5: Fluoreszenzanregungsspektren von CdTe-Nanokristallen bei zwei verschiedenen Temperaturen (Zur besseren Vergleichbarkeit ist das grüne Spektrum durch zehn und das blaue durch 5 dividiert dargestellt.)

Abbildung 6.2.5 zeigt Fluoreszenzanregungsspektren derselben thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle, deren Fluoreszenzspektren in Abbildung 6.2.3 dargestellt sind. Bei  $T = 292 \text{ K}$  erfolgt die Beobachtung bei 660 nm in der niederenergetischen Flanke der Emission, die Detektion bei 620 nm nahe des Emissionsmaximums. Bei  $T = 30 \text{ K}$  erfolgt die Beobachtung bei 630 nm ebenso in der niederenergetischen Flanke und bei 595 nm im Emissionsmaximum. Die Fluoreszenzanregungsspektren bei jeweils einer Temperatur zeigen keinen Unterschied in der energetischen Lage und in ihrer Form, was auf eine geringe Größenverteilung innerhalb der Probe hindeutet.<sup>9</sup> In dem hier vorliegenden Größenbereich mit einer starken Quantisierung der Energieniveaus zeigt dieses Ergebnis die Qualität der gemessenen Probe, da bereits kleine Größenabweichungen eine signifikante Änderung der energetischen Lage der Absorption und Emission bewirken. Deutlich werden bei beiden Temperaturen die Intensitätsunterschiede in Abhängigkeit von der Beobachtungswellenlänge. Die Fluoreszenzanregungsspektren bei  $T = 30 \text{ K}$  haben ein Absorptionsmaximum bei ca.



556 nm, bei  $T = 292$  K liegt dieses bei ca. 578 nm. So zeigt diese Probe bei  $T = 292$  K eine Stokes-Verschiebung von ungefähr 42 nm und bei  $T = 30$  K von 39 nm.

### **6.3 Methode der Einteilchenfluoreszenz**

Besonderes Interesse gilt in den letzten zehn Jahren der Untersuchung der Spektren einzelner Nanokristalle, da in Ensemblemessungen viele Fragen zum Verständnis der optischen und elektronischen Eigenschaften der Nanoteilchen nicht ausreichend beantwortet werden können. Es bleiben beispielsweise die Fragen unbeantwortet, ob einzelne Teilchen sowohl bandkantennah als auch aus Haftstellen-Zuständen fluoreszieren können, sowie nach der Beschaffenheit dieser Haftstellen-Zustände. Untersucht wird ebenfalls die Polarisationsabhängigkeit der Absorption und der Lumineszenz sowie ihre homogene Linienbreite, die in Ensemblemessungen durch die Größenverteilung der Nanokristallproben überlagert wird.<sup>10</sup> Annäherungen an die homogene Linienbreite der Nanokristalle wurden zunächst durch spektral selektive Methoden (FLN (fluorescence line narrowing) Spektroskopie<sup>8</sup> und HB (hole burning) Spektroskopie<sup>11</sup>) erreicht. Die Untersuchung der Fluoreszenz einzelner Teilchen gelang durch den Einsatz der konfokalen Tieftemperaturmikroskopie, die auch in dieser Arbeit benutzt wurde (s. Abb. 6.3.1). Hierbei wird Laserlicht durch die Optik eines Mikroskops auf die Probe geleitet und die Detektion der Fluoreszenz erfolgt durch dieselbe Optik. Eine Weiterentwicklung stellt die Spektroskopie über ein „far field epifluorescence imaging microscope“ dar, welches die Möglichkeit der simultanen Aufnahme mehrerer Einteilchenspektren bietet.<sup>12</sup> Untersuchungen von Tittel et al.<sup>4,13</sup> an polyphosphatstabilisierten CdS-Nanoteilchen (wie sie auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden) durch konfokale Mikroskopie führten zu mehreren interessanten Ergebnissen. Neben der bandkantennahen Emission einzelner CdS-Nanokristallite konnten LO-Phononensatelliten sowie eine höherenergetische, vielleicht durch biexzitonische Anregung bedingte, Emissionslinie detektiert werden. Die Emissionslinienbreite erwies sich als anregungsleistungsabhängig. Bei niedrigster Leistung wurde eine Emissionslinienbreite von 4,7 meV (fwhm) nachgewiesen. Die Emissionsintensität zeigte sich abhängig von der Polarisation des anregenden Laserlichts. Die Lage der Emissionslinien ist zeitlich nicht stabil, sondern zeigt Verschiebungen sowohl zu höheren als auch tieferen Energien. Diese Verschiebungen sind bedingt durch lokale elektrische Felder, die von Ladungsträgern in Haftstellen-Zuständen herrühren (interner Stark-Effekt).<sup>14</sup> Neben diesen Effekten zeigen die Untersuchungen eine An-/Aus-Kinetik der einzelnen Nanokristalle, die hierbei

unterschiedlich lange Dunkelphasen aufweisen, bevor sie erneut lumineszieren. Ähnliche Ergebnisse konnten ebenfalls an CdSe-Nanokristallen und CdSe/ZnS-Nanokristallen erzielt werden.<sup>15,16</sup> Weiterführende Arbeiten mit diesen Materialien beziehen sich vornehmlich auf die Untersuchungen der Form der Emissionslinien<sup>17</sup>, des Stark-Effekts<sup>14</sup> sowie der An-/Aus-Kinetik. Die An-/Aus-Kinetik, ein lichtinduzierter Effekt, wird durch Photoionisation, die zum Verschwinden der Emission führt, und erneuten Elektroneneinfang aus der Matrix, der zur strahlenden Rekombination führt, erklärt.<sup>15</sup> Die Photoionisation einzelner Nanokristallite konnte durch elektrostatische Kraft-Mikroskopie direkt nachgewiesen werden.<sup>18</sup>

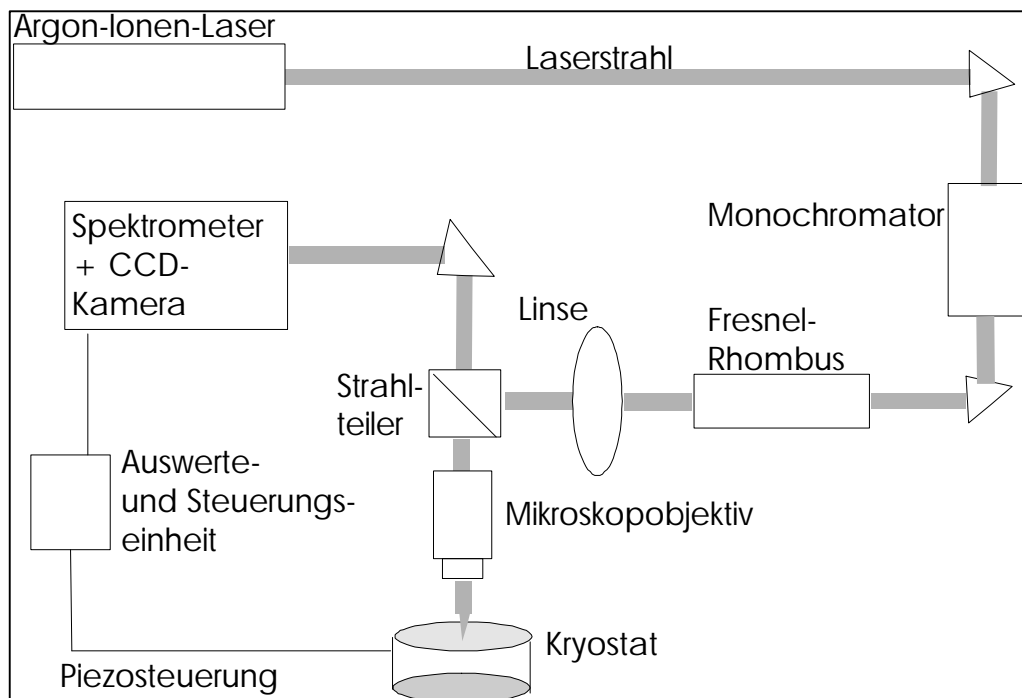


Abb. 6.3.1: Aufbau der Mikro-Raman-Apparatur zur Messung der Einteilchenfluoreszenz nach M. Bähr<sup>1</sup>

#### 6.4 Messungen an CdS-Nanokristallen

Zur Untersuchung der Einteilchenfluoreszenz der CdS-Nanokristalle werden die in Kapitel 2.7 (Präparationsvariante A mit Cadmiumhydroxidschicht) beschriebenen Proben eingesetzt. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum dieser polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristalle in wässriger Lösung sind in Abbildung 2.7.1 dargestellt. Um eine optimale Belegung des Probenträgers mit CdS-Nanokristallen für die Einteilchenfluoreszenzmessungen

zu erhalten, wird die Lösung durch spin-coating in verschiedenen Verdünnungen (1 : 5, 1 : 7,5, 1 : 9) auf den Probenträger aufgebracht. Die Verdünnung erfolgt mit einer Lösung von Grahamschem Salz in bidestilliertem Wasser (pH 10,5), um die Stabilität der Nanokristalle und ihrer Fluoreszenz möglichst optimal zu erhalten.

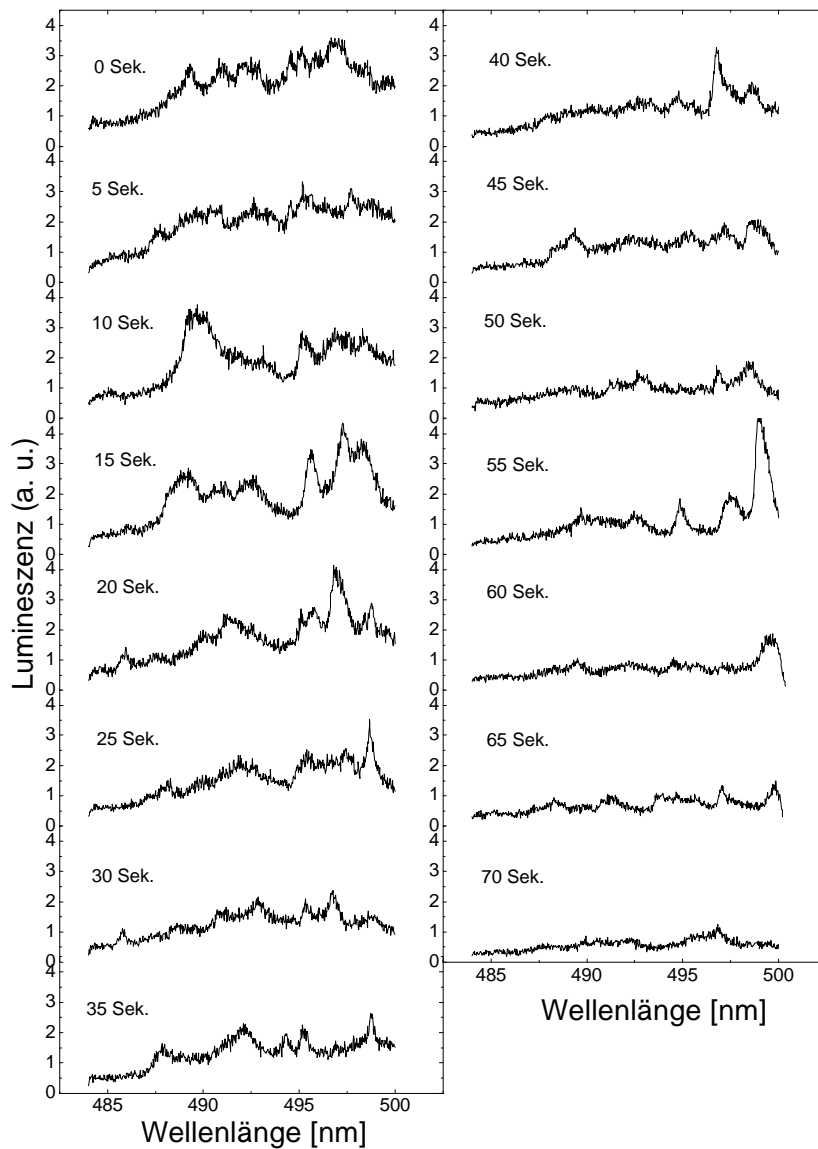


Abb. 6.4.1: Zeitliche Veränderung der Lumineszenz weniger polyphosphat-stabilisierter CdS-Nanokristalle bei  $T = 4,6 \text{ K}$  (Verdünnung 1:7,5)<sup>1</sup>

In Abbildung 6.4.1 ist die zeitliche Veränderung der Lumineszenz einiger CdS-Nanokristalle zu erkennen. Es wurden bei kontinuierlicher Anregung des Lasers Fluoreszenzspektren an derselben Probenstelle aufgenommen. Die Laserintensität wurde dabei so gering wie möglich gehalten, so daß zwar die Lumineszenz aus dem Rauschen zu diskriminieren war, aber Photokorrosion und Mehrfachanregungen weitgehend unterdrückt werden konnten. Aufgrund der Linienbreiten der Emissionen bei 496 nm nach 15 s (fwhm = 6,1 meV (0,71 nm)), bei 497 nm nach 20 s (fwhm = 9,1 meV (1,82 nm)) und bei 499 nm nach 55 s (fwhm = 5,12 meV (1,03 nm)) kann hier bereits von der Detektion einzelner CdS-Nanokristalle gesprochen werden. Tittel et al. bestimmten die homogene Linienbreite einzelner CdS-Nanokristalle auf ca. 5 meV, was auf eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von etwa 130 fs schließen ließ.<sup>4</sup> Der Linienverbreiterung durch spektrale Unschärfe (s. u.) wurde hierbei nicht Rechnung getragen.

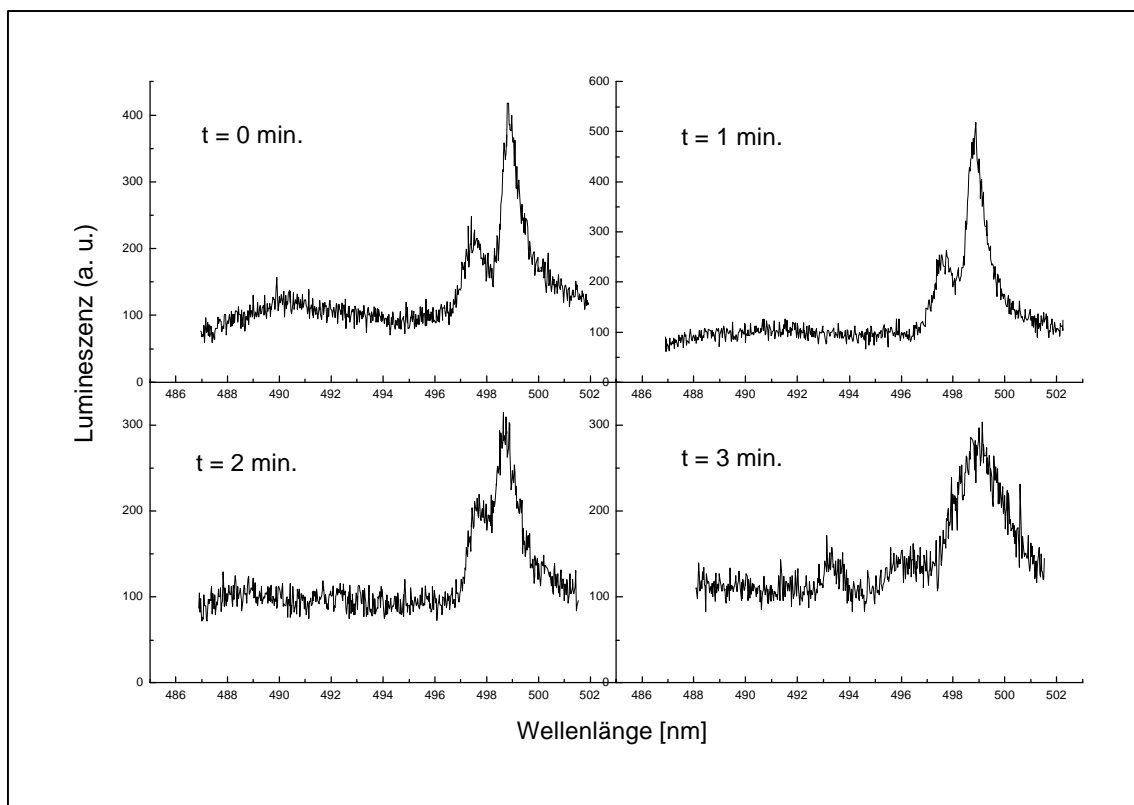


Abb. 6.4.2: Zeitliche Veränderung der Lumineszenz polyphosphatstabilisierter CdS-Nanokristalle bei  $T = 5,6$  K (Verdünnung 1:9, Integrationszeit jeweils 50 s)<sup>1</sup>

Abbildung 6.4.1 zeigt das Verschwinden und Wiederauftreten einzelner Lumineszenzemissionen. Diese Beobachtung kann durch die An-/Aus-Kinetik (s. Kapitel 6.3)

sowie den internen Stark-Effekt, durch den sich die Emissionswellenlänge einzelner Nanoteilchen ändert, erklärt werden. Die Gesamtabnahme der Emissionsintensitäten in Abbildung 6.4.1 ist bedingt durch die kontinuierliche Bestrahlung der Probe und die damit einhergehende Photokorrosion der Probe.

Abbildung 6.4.2 zeigt die zeitliche Veränderung der Lumineszenz der CdS-Nanokristalle bei größerer Verdünnung. Die Linienbreiten dieser Emissionen (fwhm) liegen bei 4,7 meV (0,94 nm) bei 499 nm und 4,7 meV (0,93 nm) bei 498 nm. Die Emission aus einem einzelnen CdS-Nanokristall für die beiden detektierten Maxima, welche bedingt durch den internen Stark-Effekt hin und her springt, ist aufgrund des stabilen Intensitätsverhältnisses weniger wahrscheinlich, jedoch möglich. Interpretiert man diese Spektren unter der Voraussetzung, daß sich zwei Nanokristalle im Anregungsfokus befinden, kann die unterschiedliche Lumineszenzintensität der zwei Nanoteilchen durch die Polarisationsabhängigkeit bedingt sein. Die Abnahme der Lumineszenzintensität ist bedingt durch die Photokorrosion der Probe.

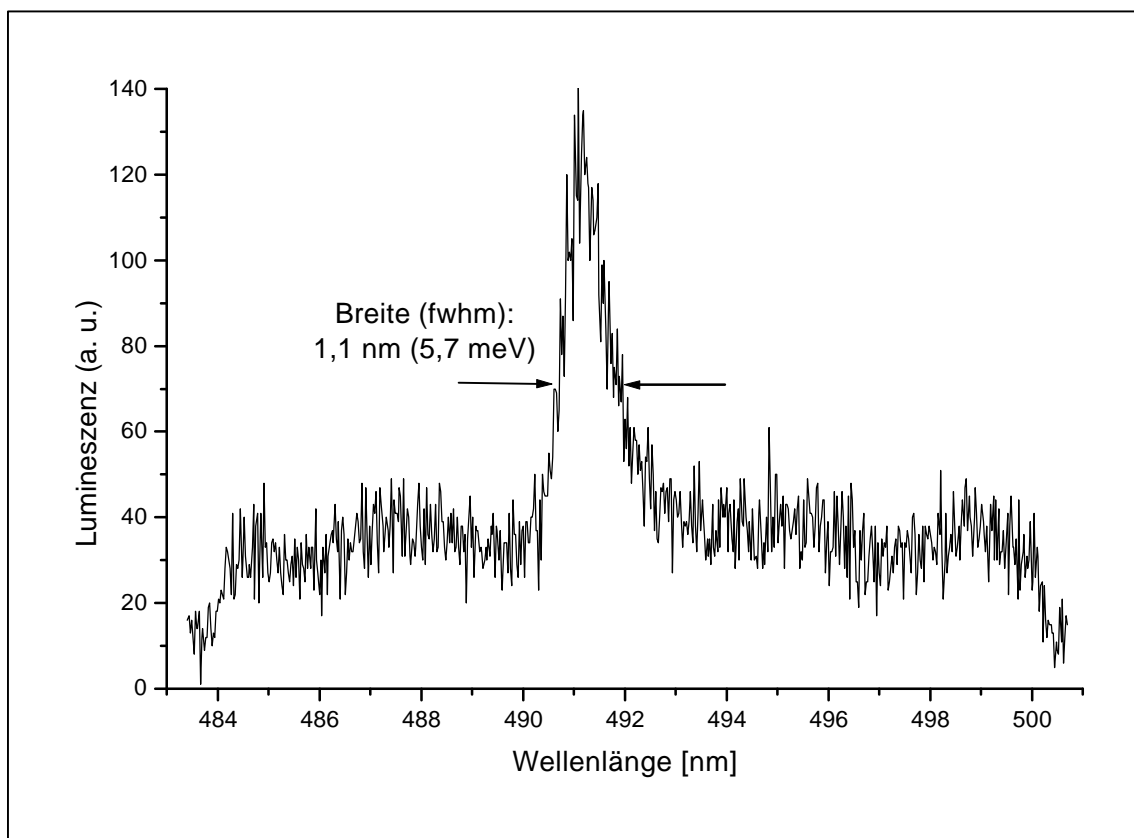


Abb. 6.4.3: Lumineszenz eines polyphosphatstabilisierten CdS-Nanokristalls bei  $T = 5,6$  K (Verdünnung 1:9, Integrationszeit 30 s)<sup>1</sup>

Der Abstand der Maxima ist mit  $45 \text{ cm}^{-1}$  (1,3 nm) zu klein für eine Phononenseitenbande, wie sie Tittel et al. beobachten konnten.<sup>4</sup> Auffallend bei dem Vergleich der Spektren in Abbildung 6.4.1 und 6.4.2 ist die zunehmende zeitliche Stabilität der Nanokristalle unter Laser-Anregung mit abnehmender Nanoteilchen-Konzentration. Während bei stärkerer Belegung (Abb. 6.4.1) die Emissionen bei einzelnen Wellenlängen verschwinden, wiederum auftreten und anschließend ganz verschwinden, ist bei schwächerer Belegung (Abb. 6.4.2) eine langsamere Intensitätsabnahme der Emission festzustellen. Zu denken ist hierbei an eine Abhängigkeit der An-/Aus-Kinetik und der Photokorrosion von den elektronischen Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen einzelnen Nanokristallen.<sup>19,20</sup>

Abbildung 6.4.3 zeigt das Fluoreszenzspektrum eines einzelnen CdS-Nanokristalls mit einer Linienbreite (fwhm) von 5,7 meV (1,1 nm). Phononensatelliten entsprechend den Messungen von Tittel et al.<sup>4</sup> konnten bei den Einteilchen-Fluoreszenzmessungen nicht detektiert werden. Interessant bei der Betrachtung der Abbildungen 6.4.2 und 6.4.3 sind die Breite und Form der Emissionslinien. Diese entsprechen nicht einem Lorenz-Profil. Die lange Integrationszeit (30 s bzw. 50 s) führt vermutlich zu einer spektralen Unschärfe, aufgrund der lokalen elektrischen Felder aus Ladungen an oder in der Nähe der Nanokristalloberflächen. Kleine Fluktuationen dieser Felder (beispielsweise Ladungen, die zwischen verschiedenen Haftstellen-Zuständen wandern) führen zu einer Emissionslinienverbreiterung durch Stark-Verschiebungen.<sup>3,17</sup>

### 6.5 Messungen an CdTe-Nanokristallen

Zur Untersuchung der Einteilchenfluoreszenz der CdTe-Nanokristalle werden die in Kapitel 2.4 beschriebenen thioglykolsäurestabilisierten Proben eingesetzt. Ein Absorptions- und Fluoreszenzspektrum dieser CdTe-Nanokristalle in wässriger Lösung sind in Abbildung 2.4.1 beispielhaft dargestellt.

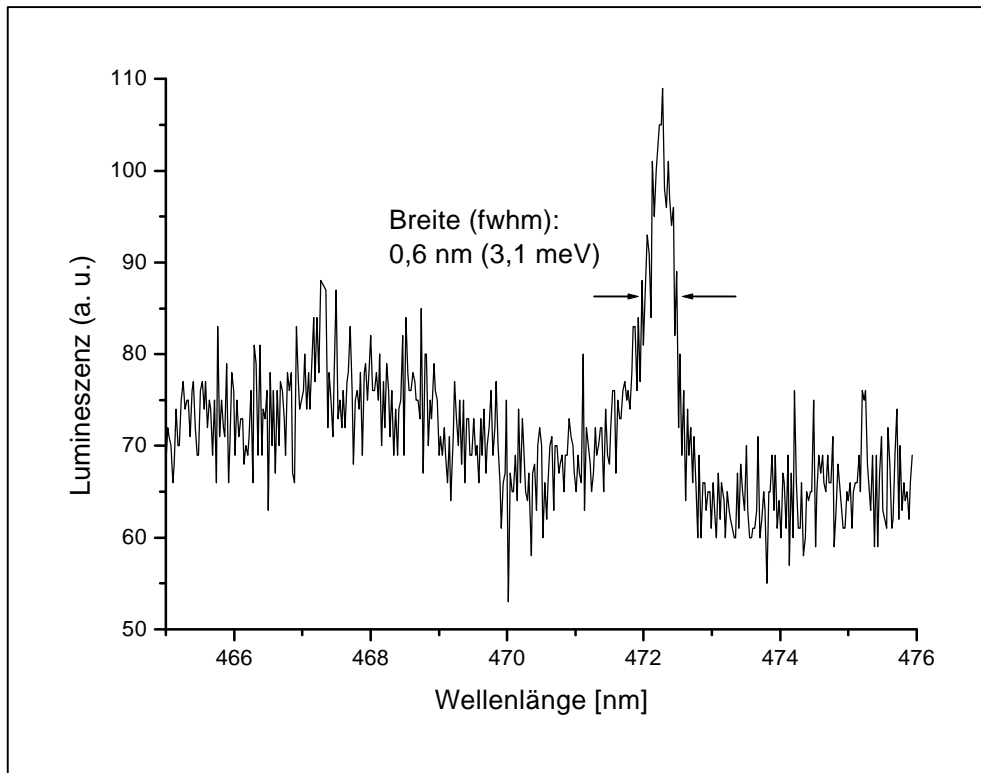


Abb. 6.5.1: Lumineszenz eines thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalls bei  $T = 7$  K (Verdünnung 1:4)

Um eine optimale Belegung des Probenträgers mit CdTe-Nanokristallen für die Einteilchenfluoreszenzmessungen zu erhalten, wird die Lösung durch spin-coating in verschiedenen Verdünnungen auf den Probenträger aufgebracht. Die Verdünnung erfolgt mit bidestilliertem Wasser.

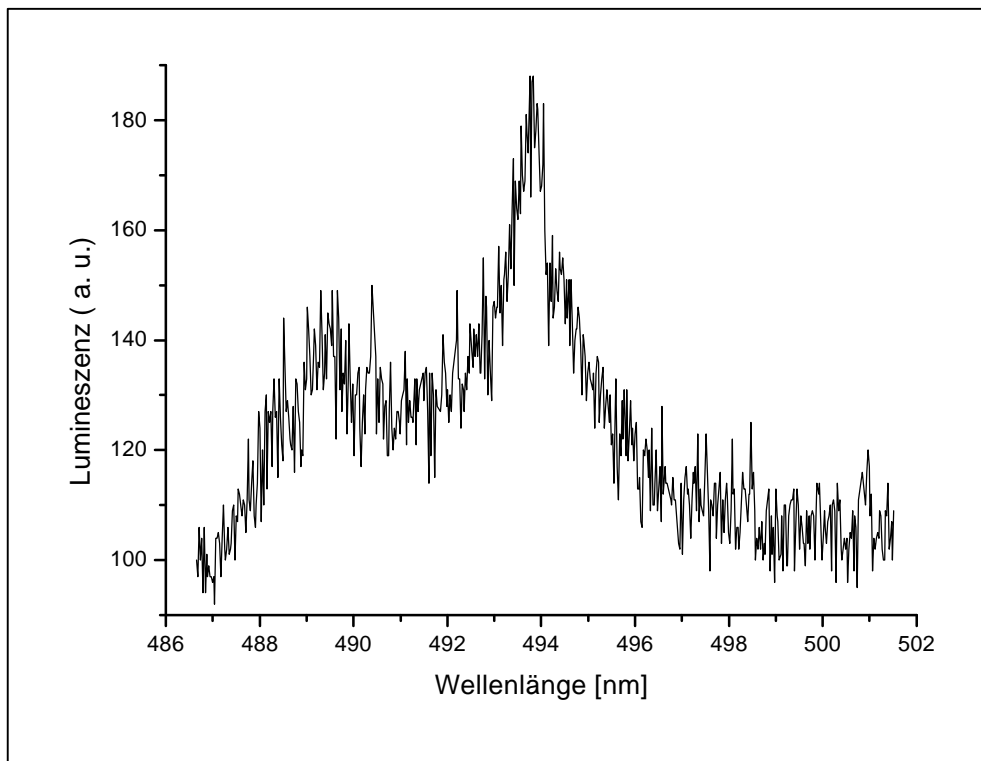


Abb. 6.5.2: Lumineszenz eines thio glykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalls  
bei  $T = 7$  K (Verdünnung 1:4)

Die Abbildungen 6.5.1 und 6.5.2 zeigen Einteilchenfluoreszenzspektren von CdTe-Nanokristallen. Die Detektion der Spektren dieser thio glykolsäurestabilisierten CdTe-Nanoteilchen erwies sich als äußerst problematisch. In den meisten untersuchten Proben konnte keine Lumineszenz festgestellt werden. Die detektierte Linienbreite der CdTe-Einteilchenspektren (3,1 meV in Abb. 6.5.1) liegt in dem Bereich der Linienbreiten der Emissionen einzelner CdS-Nanokristalle.<sup>4</sup> Die hier gezeigten Spektren zeigen Emissionen im energetisch höchsten Bereich der Fluoreszenzbande des Ensembles. Einteilchenemissionen im Bereich des Emissionsmaximums bei Ensemblemessungen (um 530 nm) konnten nicht detektiert werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist eine rapide Degradation der CdTe-Nanoteilchen in der Nanokristallschicht unter Bestrahlung. Diese würde zu einer Blauverschiebung der Fluoreszenz (aufgrund des Größenquantisierungseffekts) und anschließendem Verschwinden jeglicher Lumineszenz führen. Nirmal et al. konnten ein ähnliches Verhalten an einigen CdSe-Nanoteilchen feststellen. Die irreversible Verschiebung der Emissionsübergangsenergie zu kürzeren Wellenlängen und das völlige Verschwinden der Emissionen wird hier auf Oberflächenoxidation und Zerstörung der Nanokristallite zurückgeführt.<sup>15</sup>



### **6.6 Zusammenfassung**

Die Lumineszenzmessungen an dichtgepackten Schichten von CdS- und CdTe-Nanokristallen zeigen eine Zunahme der bandkantennahen Emission bei abnehmender Temperatur. Für die CdTe-Nanokristalle kann ein Maximum der Lumineszenzintensität zwischen 76 K und 100 K bestimmt werden. Die Lumineszenzintensität aus Haftstellenzuständen in CdS-Nanokristallen nimmt im Vergleich mit der Emissionsintensität der bandkantennahen Fluoreszenz hingegen ab. Dieses Temperaturverhalten kann anhand eines Fluoreszenzmechanismus erklärt werden. Neben dieser Abhängigkeit der Intensität der Fluoreszenz von der Temperatur kann bei CdS- und CdTe-Nanokristallen eine Blauverschiebung des Lumineszenzmaximums mit abnehmender Temperatur detektiert werden. Die Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungs-Spektren der CdTe-Nanokristalle zeigen keine Größendispersion der Probe. Trotzdem weisen diese Spektren breite Banden auf. Da die Breite der Emission bei Halbleiternanoteilchen normalerweise auf die Größenverteilung zurückgeführt wird, stellt sich somit die Frage nach einer Erklärung für dieses Phänomen. Die Einteilchenfluoreszenz-Messungen an CdS-Nanokristallen zeigen neben der An-/Aus-Kinetik spektrale Unschärfe aufgrund eines internen Stark-Effekts. Die Bestimmung der homogenen Linienbreite scheint aufgrund der nötigen Integrationszeit bei der konfokalen Mikroskopie in dem benutzten Aufbau zur Messung der Fluoreszenz nicht möglich zu sein. Die zunehmende zeitliche Stabilität der CdS-Nanokristalle bei größerer Verdünnung deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Photokorrosion sowie der An-/Aus-Kinetik und möglichen elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Nanoteilchen hin. Einteilchenfluoreszenz-Messungen von thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen scheinen aufgrund einer schnellen Photooxidation schwierig zu sein. Es konnten nur wenige Fluoreszenzspektren aufgenommen werden, deren energetische Lage allerdings bereits auf eine Verkleinerung des Teilchens hindeuten. Jedoch konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals Einteilchenspektren thiolstabilisierter Nanokristalle gezeigt werden. Die spektrale Diffusion und die Photooxidation spielen bei diesen Nanokristallen, welche nicht durch eine Schale eines weiteren Halbleitermaterials geschützt werden, eine besonders große Rolle.<sup>3</sup> Zukünftige Untersuchungen an diesen Nanokristallen könnten durch den Einsatz eines „far field epifluorescence imaging microscope“<sup>12</sup> möglich werden. Diese Technik erlaubt die simultane Aufnahme mehrerer Einteilchenfluoreszenzspektren innerhalb einer kürzeren Integrationszeit.

## 6.7 Literatur

- 1) Bähr, M. *Optische Spektroskopie an selbstorganisierten CdS- und InAs-Quantendots*: Diplomarbeit, Universität: Hamburg, 1999.
- 2) Weller, H.; Eychmüller, A. *Photochemistry and Photoelectrochemistry of Quantized Matter: Properties of Semiconductor Nanoparticles in Solution and Thin Film Electrodes; Advances in Photochemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1995; Vol. 20, pp 165.
- 3) Koberling, F.; Mews, A.; Basché, T. *Physical Review B* **1999**, *60*, 1921.
- 4) Tittel, J.; Göhde, W.; Koberling, F.; Basché, T.; Kornowski, A.; Weller, H.; Eychmüller, A. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 3013.
- 5) Ochoa, O. R.; Colajacomo, C.; Witkowski, E. J.; Simmons, J. H.; Potter, B. G. J. *Solid State Communications* **1996**, *98*, 717.
- 6) Kapitonov, A. M.; Stupak, A. P.; Gaponenko, S. V.; Petrov, E. P.; Rogach, A. L.; Eychmüller, A. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 10109.
- 7) Kornowski, A.; Eichberger, R.; Giersig, M.; Weller, H.; Eychmüller, A. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 12467.
- 8) Nirmal, M.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. *Physical Review B* **1994**, *50*, 2293.
- 9) Norris, D. J.; Efros, A. L.; Rosen, M.; Bawendi, M. G. *Physical Review B* **1996**, *53*, 16347.
- 10) Eychmüller, A. *Struktur und Photophysik nanokristalliner Halbleiterteilchen*: Habilitationsschrift, Universität: Hamburg, 1999.
- 11) Norris, D. J.; Nirmal, M.; Murray, C. B.; Sacra, A.; Bawendi, M. G. *Zeitschrift für Physik D* **1993**, *26*, 355.
- 12) Empedocles, S. A.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3873.
- 13) Tittel, J.; Göhde, W.; Koberling, F.; Mews, A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Eychmüller, A.; Basché, T. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1997**, *101*, 1626.
- 14) Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G. *Science* **1997**, *278*, 2114.
- 15) Nirmal, M.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G.; Macklin, J. J.; Trautman, J. K.; Harris, T. D.; Brus, L. E. *Nature* **1996**, *383*, 802.
- 16) Empedocles, S. A.; Neuhauser, R.; Shimizu, K.; Bawendi, M. G. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1243.
- 17) Empedocles, S. A.; Bawendi, M. G. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1826.
- 18) Krauss, T. D.; Brus, L. E. *Physical Review Letters* **1999**, *83*, 4840.
- 19) Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Nirmal, M.; Bawendi, M. G. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 1517.

20)Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. *Physical Review B* **1996**, *54*, 8633.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind thiolat- und polyphosphatstabilisierte CdTe-, CdS-CdS/ZnS- und ZnS-Nanokristalle verschiedener Größen dargestellt und spektroskopisch untersucht worden. Hierbei gelang zum ersten Mal die Synthese von CdTe-Nanokristallen mit aminofunktionalisierten und silanfunktionalisierten Liganden. Es konnte die Entstehung von CdS-Nanokristallen ohne Zugabe von H<sub>2</sub>S durch eine teilweise Hydrolyse der Thiole, welche zur Freisetzung von Schwefelionen führt, nachgewiesen werden.

Die Überstrukturbildung von Nanokristallen durch kovalente Verknüpfung mittels Esterbindung und Peptidbindung wurde mit CdTe-Nanokristallen durchgeführt. Für die erfolgreiche Verknüpfung durch Peptidbindung zwischen cysteamin- und thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen gibt es Hinweise durch IR-spektroskopische Untersuchungen. Hierbei wird das Auftreten einer N-H-Valenzschwingung aus der Amidbindung detektiert, während die O-H-Deformationsschwingung aus der Carbonylgruppe im Vergleich zu den IR-Spektren der Edukte abnimmt. Elektronische Wechselwirkungen der Nanokristalle nach den Verknüpfungsreaktionen konnten weder in Absorptions- noch in Fluoreszenzspektren nachgewiesen werden.

Die Markierung von Biomolekülen wurde mit thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen durchgeführt. Diese konnten an Streptavidin gekoppelt werden, welches über Biotin die Anbindung an menschliche Monozyten ermöglichte. Messungen in der Durchflußzytometrie zeigten Probleme bezüglich der Bindungsstabilität der Liganden an die Nanokristalloberfläche. Trotzdem konnten bereits ansatzweise die Eigenschaften der Nanokristalle als Fluoreszenzmarker bei diesen Messungen untersucht werden. Kovalente Verknüpfungen der Nanokristalliganden an Oligonukleotide gelangen nicht, jedoch scheint ein teilweiser Austausch der stabilisierenden Liganden gegen thiolierte Oligonukleotide möglich zu sein. Die Bildung von Agglomeraten in Abhängigkeit von verbrückenden Oligonukleotiden konnte durch Fluoreszenzmessungen nachgewiesen werden. In AFM-Messungen zeigte sich die Adsorption der Nanokristalle an bithiolierte DNA in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration.

An den thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristallen wurden darüberhinaus ODMR-Messungen durchgeführt. Diese zeigten zwei Resonanzsignale, die anhand eines Modells gedeutet wurden. Die beobachtete Haftstellen-Lumineszenz hat ihren Ursprung in der strahlenden Rekombination eines Leitungsbandelektrons und eines in einer Haftstelle

befindlichen Loches. Die Loch-Haftstelle kann einer Cadmium-Vakanz an der Oberfläche der CdTe-Nanokristalle zugeordnet werden.

Die Lumineszenzmessungen an dichtgepackten Schichten von CdS- und CdTe-Nanokristallen zeigten eine Zunahme und Blauverschiebung der bandkantennahen Emission bei abnehmender Temperatur. Für die thioglykolsäurestabilisierten CdTe-Nanokristalle konnte ein Maximum der Lumineszenzintensität zwischen 76 K und 100 K bestimmt werden. Dieses Temperaturverhalten konnte anhand eines Fluoreszenzmechanismus erklärt werden. Die Einteilchenfluoreszenzmessungen an CdS-Nanokristallen zeigten neben der Photokorrosion und der An-/Aus-Kinetik eine spektrale Unschärfe aufgrund eines internen Stark-Effekts. Bei den CdS-Nanokristallen wurde eine zunehmende zeitliche Stabilität unter Laseranregung bei größerer Verdünnung beobachtet. Dieses Phänomen deutet auf einen Zusammenhang mit elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Nanoteilchen hin. Erstmals konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit Einteilchenfluoreszenzmessungen an thiolstabilisierten Nanokristallen durchgeführt werden. Diese nicht durch eine Schale eines zweiten Halbleitermaterials geschützten Nanoteilchen zeigten hierbei eine besonders schnelle Photooxidation.

## 8 Summary

In the present work CdTe-, CdS-, CdS/ZnS-, and ZnS-nanocrystals stabilized by thiols and polyphosphate have been synthesized and examined spectroscopically. CdTe-nanocrystals could be prepared with ligands offering amino- and silanegroups for further reactions. Without using H<sub>2</sub>S CdS-nanocrystals were synthesized by hydrolysis of thiols as sulfide donors.

CdTe-nanocrystals were used in order to build up superlattices by covalently bonding their stabilizers. Thioglycolic acid, thioglycerol, and cysteamine have been used to link the nanoparticles by means of ester and peptide bonds. The peptide bond has been investigated by IR-spectroscopy. Hereby, the N-H vibrations within the peptide bond could be detected. The signal of the O-H vibration in the carbonylgroup diminished owing to the coupling. Absorption and fluorescence spectra revealed no electronic interaction between the coupled nanocrystals.

Thioglycolic acid stabilized CdTe-nanocrystals have been coupled to biomolecules for use in biological fluorescent detection. Via streptavidin and biotin the nanocrystals could be linked to human monocytes. The monocytes were investigated by flow cytometry. These measurements revealed problems concerning the stability of the ligand bond to the nanocrystal surface. Despite these problems the nanoparticles could be used as fluorescent markers. The CdTe-nanocrystals could not be coupled covalently to DNA. However, an exchange of stabilizers against thiolated oligonucleotides has been detected. Depending on the concentration of bridging nucleotides these nanocrystals show agglomeration proven by fluorescence spectroscopy. AFM measurements revealed adsorption of the nanocrystals to DNA.

The thioglycolic acid stabilized CdTe-nanocrystals were investigated by ODMR spectroscopy. These measurements showed two resonance signals that could be explained by a model basing upon the spin states of recombining electrons and holes. The observed trapped luminescence originates in the recombination of electrons in the conduction band and trapped holes. The hole trap is identified as a cadmium vacancy on the nanocrystal surface.

The luminescence of CdTe- and CdS-nanocrystals was investigated using closely packed layers. The spectra revealed a blueshift of the band edge emission with decreasing temperature. The luminescence intensity of the thioglycolic acid stabilized CdTe-nanoparticles reaches a maximum between 76 K and 100 K. The dependence of the

luminescence intensity on the temperature is explained according to a model of the fluorescence mechanism. The single particle confocal microscopy spectra of the CdS-nanocrystals are not only influenced by photocorrosion and on/off kinetics but reveal a strong spectral diffusion due to an internal Stark effect. With decreasing concentration the CdS-nanoparticles showed an increasing photostability during the laser excitation. This phenomenon suggests the existence of an interparticle interaction. Single particle fluorescence spectra of thiol stabilized CdTe-nanocrystals could be measured for the first time in the present work. These nanoparticles showed a very fast photocorrosion under excitation owing to the lack of a passivating shell.

## 9 Anhang

### 9.1 Gefahrstoffhinweise

Substanz	R-Sätze	S-Sätze	Symbol
Aceton	11-36-66-67	9-16-26	F, Xi
Acrylamid	45-46-24/25-48/23/24/25	53-45	T
Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		T
Ammoniaklösung (25 %ig)	34-50	26-36/37/39-45-61	C, N
Cadmiumacetat-Dihydrat	20/21/22-50/53	60-61	Xn, N
Cadmiumperchlorat-Hexahydrat	20/21/22-9-49	17-22-45-53	T, O
Campher-10-sulfonsäure	34	26-36/37/39-45	C
Cysteamin	22-36/37/38	26-36	Xn
Dithiothreitol	36/37/38	26-36	Xi
Essigsäure	10-35	23-26-36/37/39-45	C
Ethanol	11	7-16	F
Ethanolamin	20-36/37/38		Xn
Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid	20/21/22-34-42/43	23-36/37/39-45	Xi
Extran (alkalisch)	36/38	26	Xi
H <sub>2</sub> S	12-26-50	9-16-28-36/37-45-61	F+, T+, N
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35	26-30-45	C
HClO <sub>4</sub>	5-8-35	23-26-36/37/39-45	O, C
Hydroxylamin-hydrochlorid	22-36/38-43-48/20-50	22-24-37-61	Xn, N
Isopropanol	11-36-67	7-16-24/25-26	F, Xi
Mercaptoethanol	22-24-34-51/53	26-36/37/39-45-61	T, N
Mercaptopropyltrimethoxysilan	22-43-51/53	24/25-36/37-61	Xn, N
Methylenbisacrylamid	22-37/38	22-24/25	Xn
N,N-Dimethylformamid	61-20/21-36	53-45	T
Natronlauge (1N)	34	26-36/37/39-45	C
N-Cyclohexyl-N'-[2-(N-methylmorpholino)-ethyl]carbodiimid-4	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
n-Hexan	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62	F, Xn, N
Paraformaldehyd	20/22-36/37/38-40-43		Xn
Sulfo-N-hydroxysuccinimid	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff		
Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung	34	26-36/37/39-45	C
Thioglycerin	21/22-36/37/38	26-36/37	Xn
Thioglykolsäure	23/24/25-34	25-27-28-45	T
Thioharnstoff	22-40-51/53-63	36/37-61	Xn, N
Toluol	11-20	16-25-29-33	F, Xn



Toluolsulfonsäure	36/37/38	26-37	Xi
Triethylamin	11-20/21/22-35	3-16-26-29- 36/37/39-45	F, C
Trioctylamin	36/37/38	26	Xi
Xylencyanol	36	24	Xi
Zinkacetat-Dihydrat	22	25	Xn
Zinkperchlorat-Hexahydrat	8-34	17-26-27-36/37/39	Xi

### R- und S-Sätze

- R1: In trockenem Zustand explosionsgefährlich.  
R2: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.  
R3: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.  
R4: Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.  
R5: Beim Erwärmen explosionsfähig.  
R6: Mit und ohne Luft explosionsfähig.  
R7: Kann Brand verursachen.  
R8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.  
R9: Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.  
R11: Leichtentzündlich.  
R12: Hochentzündlich.  
R14: Reagiert heftig mit Wasser.  
R15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.  
R15.1: Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.  
R16: Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.  
R17: Selbstentzündlich an Luft.  
R18: Bei Gebrauch Bildung explosiver/ leicht entzündlicher Dampf - Luftgemische möglich.  
R19: Kann explosionsfähige Peroxide bilden.  
R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen.  
R21: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.  
R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.  
R23: Giftig beim Einatmen.  
R24: Giftig bei Berührung mit der Haut.  
R25: Giftig beim Verschlucken.  
R26: Sehr giftig beim Einatmen.  
R27: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.  
R28: Sehr giftig beim Verschlucken.  
R29: Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.  
R30: Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.  
R31: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.  
R32: Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.  
R33: Gefahr kumulativer Wirkung.  
R34: Verursacht Verätzungen.  
R35: Verursacht schwere Verätzungen.  
R36: Reizt die Augen.  
R37: Reizt die Atmungsorgane.  
R38: Reizt die Haut.  
R39: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.  
R40: Irreversibler Schaden möglich.  
R41: Gefahr ernster Augenschäden.  
R42: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.  
R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.  
R44: Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.  
R45: Kann Krebs erzeugen.  
R46: Kann vererbare Schäden verursachen.

- R48: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.  
R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.  
R50: Sehr giftig für Wasserorganismen.  
R51: Giftig für Wasserorganismen.  
R52: Schädlich für Wasserorganismen.  
R53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.  
R54: Giftig für Pflanzen.  
R55: Giftig für Tiere.  
R56: Giftig für Bodenorganismen.  
R57: Giftig für Bienen.  
R58: Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.  
R59: Gefährlich für die Ozonschicht.  
R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.  
R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.  
R62: Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.  
R63: Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen.  
R64: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.  
R65: Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- Kombinationen der R-Sätze
- R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.  
R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.  
R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.  
R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
R23/24: Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.  
R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.  
R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.  
R26/27: Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R26/28: Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.  
R26/27/28: Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.  
R27/28: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.  
R36/38: Reizt die Augen und die Haut.  
R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.  
R37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.  
R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.  
R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.  
R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.  
R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.  
R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
R39/23/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
R39/26: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.  
R39/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.  
R39/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.  
R39/26/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R39/26/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.  
R39/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
R39/26/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.  
R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.  
R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.  
R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.  
R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

R40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.  
R40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.  
R40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.  
R40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.  
R40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
R40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.  
R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.  
R48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.  
R48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.  
R48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.  
R48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.  
R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.  
R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.  
R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.  
R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.  
R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.  
R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.  
R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.  
R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.  
R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.  
R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.  
R51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.  
R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.  
R E20: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen.  
R E21: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.  
R E22: Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.  
R E23: Auch giftig beim Einatmen.  
R E24: Auch giftig bei Berührung mit der Haut.  
R E25: Auch giftig beim Verschlucken.  
R E26: Auch sehr giftig beim Einatmen.  
R E27: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut.  
R E28: Auch sehr giftig beim Verschlucken.  
R E20/21: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R E20/21/22: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.  
R E21/22: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
R E23/24: Auch giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R E23/25: Auch giftig beim Einatmen und Verschlucken.  
R E23/24/25: Auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.  
R E24/25: Auch giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.  
R E26/27: Auch sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.  
R E26/28: Auch sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.  
R E26/27/28: Auch sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.  
R E27/28: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.  
R E39/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

- R E39/26/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/23: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E39/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R E39/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E39/23/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E39/23/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R E39/24/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E40/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E40/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E40/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
- R E40/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E42/43: Auch Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R E48/20: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R E48/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E48/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R E48/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E48/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E48/23: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/24: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/25: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- Sicherheitsratschläge (S-Sätze)
- S1: Unter Verschuß aufbewahren.
- S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S3: Kühl aufbewahren.
- S4: Von Wohnplätzen fern halten.
- S5: Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
- S5.1: Unter Wasser aufbewahren.
- S5.2: Unter Petroleum aufbewahren.
- S5.3: Unter Paraffinöl aufbewahren.
- S6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
- S6.1: Unter Stickstoff aufbewahren.
- S6.2: Unter Argon aufbewahren.
- S6.3: Unter Kohlendioxid aufbewahren.
- S7: Behälter dicht geschlossen halten.
- S8: Behälter trocken halten.
- S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S12: Behälter nicht gasdicht verschließen.
- S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermittel fernhalten.
- S14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S14.1: Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.

- S14.2: Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
- S14.3: Von Eisen fernhalten.
- S14.4: Von Wasser und Laugen fernhalten.
- S14.5: Von Säuren fernhalten.
- S14.6: Von Laugen fernhalten.
- S14.7: Von Metallen fernhalten.
- S14.8: Von oxidierenden und brennbaren Stoffen fernhalten.
- S14.9: Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
- S14.10: Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren Materialien fernhalten.
- S14.11: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S15: Vor Hitze schützen.
- S16: Von Zündquellen fernhalten- Nicht rauchen.
- S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S22: Staub nicht einatmen.
- S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
- S23.1: Gas nicht einatmen.
- S23.2: Dampf nicht einatmen.
- S23.3: Aerosol nicht einatmen.
- S23.4: Rauch nicht einatmen.
- S23.5: Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S24: Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25: Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
- S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S28: Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
- S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400.
- S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30: Niemals Wasser hinzugießen.
- S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S35.1: Abfälle und Behälter müssen durch Behandlung mit 2 %iger Natronlauge beseitigt werden.
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.
- S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40: Fußboden und verunreinigte Geräte mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S40.1: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42: Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller anzugeben).
- S43: Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S43.1: Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2: Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3: Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S43.4: Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.
- S43.6: Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
- S43.8: Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.

- S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- S47: Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S48: Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S48.1: Feucht halten mit Wasser.
- S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
- S50.1: Nicht mischen mit Säuren.
- S50.2: Nicht mischen mit Laugen.
- S51: Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden.
- S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
- S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -
- S56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
- S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
- S59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
- S60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
- S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- Kombination der S-Sätze
- S1/2: Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
- S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
- S3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/14.1: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S3/9/14.2: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
- S3/9/14.3: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S3/9/14.4: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.5: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S3/9/14.6: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.7: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S3/9/14.8: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S3/9/14.1/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
- S3/9/14.2/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
- S3/9/14.3/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
- S3/9/14.4/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.5/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
- S3/9/14.6/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
- S3/9/14.7/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
- S3/9/14.8/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S7/47: Behälter dicht geschlossen halten und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
- S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
- S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.

S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.

S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.

S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

## 9.2 Abkürzungen und Symbole

$\delta$	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
$\delta$	Deformationsschwingung (IR-Spektroskopie)
$\theta$	Einfallswinkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu_{as, s}$	Valenzschwingung <small>asymmetrisch, symmetrisch</small> (IR-Spektroskopie)
AFM	atomic force microscopy
B	Halbwertsbreite
B	Magnetfeld (ODMR-Spektroskopie)
CD	cluster of differentiation
CVD	chemical vapour deposition
d	Abstand der Gitterebenen
$D$	Nullfeld-Aufspaltung-Parameter
D	Teilchendurchmesser
DMF	N,N-Dimethylformamid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
EDAX	energiedispersive Röntgenemission
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
ESR	Elektronenspin Resonanz
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure
FACS	fluorescence activated cell sorting
FLN	fluorescence line narrowing
FPLC	fast protein liquid chromatography
FSC	Vorwärtsstreulicht
FWHM	full width at half maximum
$g$	$g$ -Faktor
HB	hole burning

---

HEPES	N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-N'-2-ethansulfonsäure
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRTEM	hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie
IR	Infrarot
<i>J</i>	Austauschwechselwirkung
L	Kohärenzlänge
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LED	light emitting device
LO-Phonon	longitudinal optisches Phonon
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MES	2-Morpholinoethansulfonsäure
MG	Molgewicht
MOCVD	metal organic chemical vapour deposition
N	Anzahl der Maxima des Interferenzmusters
n	Brechungsindex
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ODMR	optisch detektierte magnetische Resonanz
PBS	phosphate buffered saline
PPV	Polyphenylenvinyl
QDQW	quantum dot quantum well
SSC	Seitwärtsstreulicht
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TOP/TOPO	Trioctylphosphin/ Trioctylphosphinoxid
XRD	Röntgendiffraktometrie



### **9.3 Danksagung**

Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Bereitstellung des Themas und die mir gewährten Freiheiten.

Herrn PD Dr. Alexander Eychemüller danke ich für die Betreuung und sein offenes Ohr bei fachlichen und anderen Problemen.

Herrn Dr. Andrej Rogach danke ich für die Einführung in die Präparation der CdTe-Nanokristalle und die Bereitstellung einiger Proben.

Für die Anfertigung der guten TEM-Aufnahmen, viele fruchtbare Diskussionen und hilfreiche Kritiken danke ich Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kornowski. Frau Sylvia Bartholdi-Nawrath danke ich für ihre Arbeit am TEM.

Herrn Dr. Markus Haase danke ich für seine Auskunftsbereitschaft bei allen chemischen Fragestellungen.

Herrn Dr. E. T. K. Haupt und seiner Abteilung danke ich für die Versuche NMR-Spektren von CdTe-Nanokristallen anzufertigen.

Frau Dipl.-Chem. Joanna Kolny und Frau Claudia Pacholski möchte ich für die Durchführung der XRD-Messungen danken.

Herrn Dr. Herwig Döllefeld möchte ich für die wundervolle und fruchtbare Zusammenarbeit und die vielen Gesprächen bei der einen oder anderen Tasse Kaffee danken, die ich sehr vermissen werde.

Herrn Dipl.-Chem. Volker Noack danke ich für manche literarische Anregung.

Für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Biochemie danke ich Herrn Dipl.-Chem. Bülent Ceyhan (Abteilung Biotechnologie und Molekulare Genetik der Universität Bremen), Frau Dipl.-Phys. Alexandra Götz und Herrn Dipl.-Chem. Alfred Böttcher (Institut für Klinische Chemie und Laboratoriumsmedizin des Klinikums der Universität Regensburg).

Für die ODMR-Untersuchungen danke ich Herrn Dr. A. Glozman (Abteilung für Chemie und Festkörperlabor des Technion, Haifa).

Herrn Dipl.-Phys. Malte Bähr und Herrn Dipl.-Phys. Dirk Wagner (Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg) danke ich für die Fluoreszenzuntersuchungen und die Mühe einzelne Nanokristalle zu finden.

Frau Claudia Pacholski, Herrn Dr. Herwig Döllefeld, Herrn Dr. Karsten Riwozki und Herrn Dr. Stephan Haubold danke ich für manche fröhliche Stunde auch außerhalb der Universität.

Meinen Praktikanten Frau Maria Brehm, Herrn Bruno Elsholz, Herrn Fabian Müller und Herrn Björn Neubacher danke ich für die gute und eigenverantwortliche Mitarbeit.

Frau Heike Meyssamy danke ich für die fremdsprachliche Einführung.

Ich möchte Frau R. Pakula für ihre Einfühlsamkeit bei der Erläuterung bürokratischer Phänomene danken.

Allen nicht namentlich erwähnten Arbeitskreismitgliedern danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Ich danke den Glasbläsern und den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt für die Anfertigung vieler Geräte.

Meiner Großmutter und meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt Christoph für seine Geduld und ausdauernde Unterstützung bei allen Höhen und Tiefen während der Erstellung dieser Arbeit.

#### **9.4 Lebenslauf**

Name: Kathrin Rea Hoppe

Geburtsdatum: 27.05.1969

Geburtsort: Hamburg

##### Schulbildung:

1975 – 1979 Grundschule Mümmelmannsberg, 22115 Hamburg

1979 – 1988 Gymnasium Billstedt, 22117 Hamburg

15.06.1988 Allgemeine Hochschulreife

##### Hochschulstudium und Promotion:

WS 1988/89 – SS 1997 Chemie (Diplom) an der Universität Hamburg

15.05.1992 Diplomvorprüfung

WS 1988/89 – SS 1991 Physik (Diplom) an der Universität Hamburg

30.03.1990 Diplomvorprüfung „Klassische Physik“

09.96 – 06.97 Diplomarbeit in physikalischer Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. H. Weller mit dem Thema: „Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an CdS – Nanoclustern“

6.06.1997 Diplomhauptprüfung

seit 07.97 Dissertation in physikalischer Chemie unter Betreuung von Prof. Dr. H. Weller

Beruflicher Werdegang:

1.08.1997 – 28.02.2001      Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des Forschungsvorhabens der Deutschen Forschungsgemeinschaft SFB 508 „Quantenmaterialien“ am Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

Lehrerfahrungen:

05.93 – 07.93 und 09.93      Studentische Hilfskraft für das OC-Grundpraktikum  
10.96 – 03.97                  Studentische Hilfskraft für die Übungen „Mathematik I“  
04.98 – 03.2000                Betreuung der Übungen „Physikalische Chemie“  
WS 1997/98 – SS 2000        Betreuung von Studenten im Fortgeschrittenen-  
praktikum in physikalischer Chemie

Weitere Qualifikationen:

15.12.1994                      Zeugnis der eingeschränkten Sachkenntnis nach §5  
Chemikalien – Verbotsverordnung vom 14.10.1993  
14.10.-20.10.1997              Teilnahme an der Vorlesung „Einführung in den gewerblichen  
Rechtsschutz“ der Handelskammer Hamburg  
SS 1999                          Sprachlehrveranstaltungen der Fachsprache Französisch,  
Zentrales Fremdspracheninstitut der Universität Hamburg

Veröffentlichungen und Poster:

A. Glozman, E. Lifshitz, K. Hoppe, A. L. Rogach, H. Weller, A. Eychmüller, Optically Detected Magnetic Resonance of Thiol-capped CdTe Nanocrystals, 2001, Israel Journal of Chemistry, in Druck  
K. Hoppe, E. T. K. Haupt, H. Weller,  $^{113}\text{Cd}$ -NMR-Untersuchungen an CdS-Nanoclustern, Norddeutsches NMR/ESR-Meeting, Hamburg, 1997  
K. Hoppe, A. Eychmüller, H. Weller, A. Böttcher, A. Götz, G. Schmitz, Lumineszierende CdTe – Nanoteilchen als Markierungssubstanzen in der klinischen Chemie, Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Würzburg, 2000

M. Bähr, K. Hoppe, O. Kronenwerth, R. Krahn, S. Haubold, A. Eychmüller, M. Haase, C. Schüller, D. Heitmann, H. Weller, Spektroskopie an selbstorganisierten CdS-, InAs- und InP-Quantendots, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg, 2000  
K. Hoppe, A. Eychmüller, H. Weller, Kovalente Überstrukturbildung von Halbleiter-Nanokristallen, Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Stuttgart, 2001

### **9.5 Erklärung**

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 7. Mai 2001

Kathrin Hoppe