

## 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.