

Präparation und optische
Untersuchungen an Metall-
Halbleiter-Hybridnanostrukturen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades des Department Chemie der
Universität Hamburg

vorgelegt von

ELVIRA KRÖGER

Institut für Physikalische Chemie

Universität Hamburg

HAMBURG

MÄRZ 2017

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. A. Mews

Prof. Dr. V. Abetz

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. A. Mews

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. W. Francke

Dr. A. Meyer

Disputationsdatum:

25.08.2017

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

Sir Isaac Newton

Abstract

In recent years, considerable efforts have been devoted to the improvement of optical properties of semiconductor nanocrystals. Particularly, the so-called blinking which describes the fluctuation between strong and weak emission of single nanocrystals, represents a main challenge for their potential application in optical uses. It has been demonstrated that coupling with noble metal nanostructures is a promising strategy to suppress the blinking behavior. This is due to an enhanced excitation or/ and radiative recombination by a metal induced localized surface plasmon resonance (LSPR). However, the distance between the metal and the semiconductor needs to be accurately controlled because quenching or vanished enhancement effects take place if either the metal is placed too close or far away from the semiconductor.

In this work, CdSe/CdS DotRods (DRs) are used as the semiconductor nanocrystals for investigation. To tune the distance between metal and semiconductor a spacer silica shell is coated onto the DRs via microemulsion technique. Preliminary research shows that a thick silica shell ($\geq 20\text{nm}$) can be formed by using the conventionally used chemical tetraethylorthosilicate (TEOS), however the formation of a thin silica shell ($\leq 10\text{nm}$) is challenging to achieve. The comparison between the silanization behavior of tetramethylorthosilicate (TMOS), TEOS and tetpropylorthosilicate (TPOS) indicates that the homogeneity of the silica shell is enhanced by using TMOS, which has the shortest alkyl chain. Based on infrared spectroscopy and TEM, such advantage is attributed to the higher reactivity and smaller molecule size of TMOS compared to TEOS and TPOS. As a result, homogeneous silica shell

with a thickness of 10nm can be simply formed within 1 hour.

In a second step, the prepared silica covered DRs structures are coupled with gold nanoparticles (AuNPs), which induces the LSPR coupling. In this work, another crucial parameter, the size of AuNPs is systematically investigated too. Therefore, AuNPs with sizes of 2 nm, 5 nm, 10 nm, and 40 nm are provided. The coupling is then realized via two routes:

1. by applying the electrostatic force, which is generated by the positively charged amino groups on the silica shells and the negatively charged carboxyl groups on the surfaces of AuNPs.
2. by spin-coating the ethanol dispersed silica covered DRs structures on an AuNPs covered glass substrate.

The optical properties of these hybrid structures are investigated by using a confocal microscope. The results show that by coupling with gold, the DRs exhibit a shorten life time, decreased emission intensity, and suppressed blinking. Based on already established models, we hypothesize that an energy transfer effect takes place between the DRs and the AuNPs.

Kurzfassung

In den letzten Jahren wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, die optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanokristallen zu verbessern. Besonderes Interesse wurde dem Blinken zugewandt. Mit dem Blinken wird eine Fluktuation zwischen starker und schwacher Emission einzelner Nanokristalle beschrieben und stellt eine wesentliche Herausforderung für ihre mögliche Verwendung für optische Anwendungen dar. Es wurde gezeigt, dass eine Kopplung von Halbleiter- mit Edelmetall-Nanostrukturen eine vielversprechende Strategie zur Unterdrückung des Blinkverhaltens ist. Dies wird auf eine verstärkte strahlende Rekombination durch eine metallinduzierte lokalisierte Oberflächenplasmonresonanz zurückgeführt. Jedoch muss der Abstand zwischen Metall und Halbleiter genau eingestellt werden, da Fluoreszenzlöschungseffekte oder Fluoreszenzverstärkungseffekte stattfinden, welche von zu kleinem oder großen Abstand vom Metall zum Halbleiter abhängen.

In dieser Arbeit werden CdSe/CdS-DotRods als Halbleiter-Nanokristalle zur Untersuchung hergestellt. Anschließend wird der Abstand zwischen Metall und Halbleiter durch einen Abstandshalter (eine Siliciumdioxidschale) aufgebaut. Die Siliciumdioxidschale wird auf die DotRods mittels Mikroemulsionsmethode aufgebracht. Vorläufige Untersuchungen zeigen, dass eine dicke Siliciumdioxidschale (≥ 20 nm) unter Verwendung des herkömmlichen Silicats Tetraethylorthosilicat gebildet werden kann, wobei jedoch die Bildung einer dünnen Siliciumdioxidschale (≤ 10 nm) schwierig zu erreichen ist. Der Vergleich der Silanisierung zwischen Tetramethylorthosilicat, Tetraethylorthosilicat und Tetrpropylorthosilicat zeigt, dass die Homogenität der Si-

liciumdioxidschale durch Verwendung von Tetramethylorthosilicat, welches die kürzeste Alkylkette aufweist, verstärkt wird. Basierend auf Infrarot-Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie wird die Bildung einer homogenen Silicaschale auf die höhere Reaktivität und kleinere Molekülgröße von Tetramethylorthosilicat im Vergleich zu Tetraethylorthosilicat und Tetrapropylorthosilicat zurückgeführt. Schlussendlich kann mit Tetramethylorthosilicat eine homogene Siliciumdioxidschale mit einer Dicke von 10 nm innerhalb von 1 Stunde gebildet werden.

In einem zweiten Schritt werden die mit Siliciumdioxid beschichteten DotRods mit Goldnanopartikeln gekoppelt, die die lokalisierte Oberflächenplasmonresonanzkopplung induzieren. In dieser Arbeit wird ein weiterer entscheidender Parameter, die Größe der Goldnanopartikel, untersucht. Daher sind AuNPs mit Größen von 2 nm, 5 nm, 10 nm und 40 nm zur Verfügung gestellt worden. Die Kopplung der Goldnanopartikel erfolgt über zwei mögliche Wege:

1. Zunächst werden Goldnanopartikel durch elektrostatische Kräfte, die durch die positiv geladenen Aminogruppen an der Siliciumdioxidoberfläche und die negativ geladenen Carboxylgruppen an der Goldnanopartikeloberfläche, gekoppelt.
2. Als zweites werden Silica beschichtete DotRods in Ethanol gelöst und per Spin-Coating auf zuvor präparierte Goldnanopartikelfilme abgelegt.

Die optischen Eigenschaften der erfolgreich hergestellten Hybridstrukturen werden mit Hilfe eines konfokalen Mikroskops untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Kopplung mit Goldnanopartikeln die DotRods eine verkürzte Lebensdauer, eine verringerte Fluoreszenzintensität und ein unterdrücktes Blinken aufweisen. Basierend auf bereits etablierte Modelle wird angenommen, dass ein Energieübertragungseffekt zwischen den DotRods und den Goldnanopartikeln stattfindet.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Energiebandschema von einem Festkörper, einem großen NK, einem kleinen NK und einem Molekül | 6 |
| 2.2 | Elektronische Bandstruktur für Typ-I, Typ-II und Quasi-Typ-II. | 7 |
| 2.3 | Bandstruktur für einen CdSe/CdS-DR | 8 |
| 2.4 | Auger-Mechanismus | 10 |
| 2.5 | Fluoreszenzzeitspur eines DRs | 11 |
| 2.6 | Schematische Darstellung zur Synthese von DRs | 15 |
| 2.7 | AuNPs Synthese nach Schulz <i>et al.</i> | 17 |
| 2.8 | Plasmonenschwingung eines AuNP | 18 |
| 2.9 | Mikroemulsionsmethode für NKs | 21 |
| 2.10 | Mikroemulsionsmethode für NKs | 22 |
| 2.11 | Mikroemulsionsmethode für DRs | 23 |
| 2.12 | Funktionalisierung der Silicaoberfläche mit TPEA | 25 |
| 2.13 | Schematische Darstellung einer Rekombinationsdynamik eines NK ohne Gold, mit kleinen AuNPs und mit großen AuNPs | 29 |
| 2.14 | Zielsetzung der Arbeit | 31 |
| 3.1 | Schematische Darstellung eines spin coaters | 37 |
| 4.1 | Schematische Darstellung vom Versuchsaufbau des Konfokalmikroskops | 42 |
| 5.1 | Überblick zur Syntheseroute | 45 |
| 5.2 | Absorption- und Emissionsspektren der hergestellten DRs | 46 |
| 5.3 | TEM-Aufnahmen und Größenverteilungen der hergestellten DRs | 47 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.4 | Strukturformeln von TMOS, TEOS und TPOS | 48 |
| 5.5 | SiDRs beschichtet mit TEOS | 49 |
| 5.6 | SiDRs beschichtet mit TMOS | 50 |
| 5.7 | Silanisierung mit TMOS, TEOS und TPOS mit 100 μL NH_3 | 52 |
| 5.8 | IR-Spektren von DRs, DRs mit Igepal CO-520 und SiDRs | 55 |
| 5.9 | IR-Spektrum von Igepal CO-520 | 56 |
| 5.10 | TEM-Bilder nach 1 h, 3 h und 24 h Silanisierung mit TEOS | 58 |
| 5.11 | IR-Messung von SiDRs mit TEOS nach 1 h, 3 h und 24 h | 59 |
| 5.12 | TEM-Bilder nach 1 h, 3 h und 24 h Silanisierung mit TPOS | 60 |
| 5.13 | IR-Messung von SiDRs mit TPOS nach 1 h, 3 h und 24 h | 60 |
| 5.14 | TEM-Bilder nach 1 h, 3 h und 24 h Silanisierung mit TMOS | 61 |
| 5.15 | IR-Messung von SiDRs mit TMOS nach 1 h, 3 h und 24 h | 61 |
| 5.16 | TEM-Aufnahmen von SiDRs nach 1 h mit TMOS und 24 h TEOS beschichtet | 63 |
| 5.17 | IR-Spektrum von SiDRs (TMOS, TEOS) nach 1 h | 63 |
| 5.18 | Mikroemulsionsmethode TEOS vs. TMOS | 64 |
| 5.19 | TEM-Aufnahmen von AuNPs und den entsprechenden Größenverteilungen | 67 |
| 5.20 | Absorptionsspektren von AuNPs | 68 |
| 5.21 | Silanisierung mit TEOS, Funktionalisierung und Protonierung von DRs | 69 |
| 5.22 | Silanisierung mit TMOS, Funktionalisierung und Protonierung von DRs | 70 |
| 5.23 | Kopplung mit und ohne Protonierung | 70 |
| 5.24 | TEM-Aufnahmen von SiDRs ₁₄ mit AuNPs 2 nm, 5 nm und 11 nm . | 71 |
| 5.25 | TEM-Aufnahmen von SiDRs ₈ mit AuNPs 2 nm, 5 nm und 11 nm . . | 72 |
| 5.26 | Scannaufnahme einer Glasoberfläche mit DRs | 73 |
| 5.27 | Fluoreszenzzeitspur eines DR | 74 |
| 5.28 | Zerfallskurve eines DR | 75 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.29 | Fluoreszenzspektren von SiDRs14, SiDRs14 mit AuNPs2, AuNPs5 und AuNPs11 | 77 |
| 5.30 | Fluoreszenzspektren von SiDRs8 mit AuNPs2, AuNPs5 und AuNPs11 | 78 |
| 5.31 | Separation der Strukturen mit verschiedene Lösungsmitteln | 80 |
| 5.32 | Separation der Strukturen mit EtOH | 80 |
| 5.33 | Fluoreszenzzeitspuren von SiDRs8 mit AuNPs2, AuNPs5 und AuNPs11 | 81 |
| 5.34 | Fluoreszenzzeitspuren von SiDRs8 mit AuNPs2, AuNPs5 und AuNPs11 | 82 |
| 5.35 | Zerfallskurven von SiDRs8 mit AuNPs2, AuNPs5 und AuNPs11 | 85 |
| 5.36 | Skizze von einer Monolage AuNPs auf einem Glassubstrat | 88 |
| 5.37 | REM-Aufnahmen von Glassubstraten mit AuNPs 11 und 40 nm | 89 |
| 5.38 | Emissionsspektren von SiDRs (TMOS und TEOS) und Absorptionsspektren der AuNPs11 und AuNPs40 auf einem Glassubstrat | 90 |
| 5.39 | Fluoreszenzzeitspuren von einem SiDR (TEOS) auf einem Glassubstrat und auf einer Monolage aus AuNPs11 und AuNPs40 | 91 |
| 5.40 | Zerfallskurven von einem SiDR14 auf einem Glassubstrat, auf einer Monolage aus AuNPs11 und AuNPs40 | 93 |
| 5.41 | Fluoreszenzzeitspuren von einem SiDR (TMOS) auf einem Glassubstrat und auf einer Monolage aus AuNPs11 und AuNPs40 | 94 |
| 5.42 | Zerfallskurven von einem SiDR8 auf einem Glassubstrat, auf einer Monolage aus AuNPs11 und AuNPs40 | 95 |
| 5.43 | AFM-Aufnahme von SiDRs auf einem Glassubstrat | 99 |
| 5.44 | Schematische Darstellung eines SiO ₂ -Trägers | 100 |
| 5.45 | CdSe-Nanodrähte | 101 |
| 5.46 | CdS-Nanodrähte | 102 |
| 5.47 | SiO ₂ -Membran mit CdS-Nanodrähten vor und nach der Plasmabehandlung | 103 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|-----|
| 5.48 | Korrelationsmessungen von SiDRs8 | 104 |
| 5.49 | Korrelationsmessung von SiDRs8 auf einer SiO ₂ -Membran | 104 |
| 5.50 | Fluoreszenzzeitspur und Zerfallskurve von den gemessenen SiDRs8 auf einer SiO ₂ -Membran | 105 |
| 5.51 | Kombinationsmessungen von SiDRs mit AuNPs 5 nm auf einer SiO ₂ - Membran | 106 |
| 5.52 | Fluoreszenzzeitspur und Zerfallskurve von den gemessenen SiDRs mit AuNPs 5 nm auf einer SiO ₂ -Membran | 106 |

Abkürzungsverzeichnis

| | | |
|--------|-------|--------------------------------|
| AFM | | Rasterkraftmikroskopie |
| APD | | <i>Avalanche</i> Photodiode |
| APTMS | | 3-(Aminopropyl)trimethoxysilan |
| AuNP | | Goldnanopartikel |
| BS | | Beamsplitter |
| CCD | | <i>charge-coupled device</i> |
| CdO | | Cadmiumoxid |
| CdS | | Cadmiumsulfid |
| CdSe | | Cadmiumselenid |
| CdTe | | Cadmiumtelurid |
| EDTA | | Ethylendiamintetraessigsäure |
| FeONPs | | Eisenoxidpartikel |
| HWB | | Halbwertsbreite |
| IR | | Infrarotspektroskopie |
| LB | | Leitungsband |
| LP | | Langpass |
| NK | | Nanokristall |
| OD | | optische Dichte |
| ODPA | | Octadecylphosphonsäure |
| QA | | Quantenausbeuten |
| Rh6G | | Rhodamin 6G |

S Schwefel
Se Selen
SiO₂ Siliziumdioxid
TBP Tributylphosphin
TCSPC *time correlated single photon counting technique*
TDPA Tetradecylphosphonsäure
TEM Transmissionselektronenmikroskop
TEOS Tetraethylorthosilicat
TMOS Tetramethylorthosilicat
TOP Trioctylphosphin
TOPO Trioctylphosphinoxid
TPEA N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]ethylendiamin
TPOS Tetrapropylorthosilicat
VB Valenzband
ZnS Zinksulfid

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abstract | I |
| Kurzfassung | III |
| Abbildungsverzeichnis | V |
| Abkürzungsverzeichnis | IX |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen zur Theorie und Synthese von Nanokristallen | 4 |
| 2.1 Optische und elektronische Eigenschaften von Nanokristallen | 5 |
| 2.1.1 Halbleiter-Nanokristalle | 5 |
| 2.1.2 Heterogene Halbleiter-Nanokristalle | 7 |
| 2.1.3 Schwankungen in der Fluoreszenzintensität | 9 |
| 2.1.4 Fluoreszenzlebensdauer | 11 |
| 2.2 Grundlage zur Synthese von Halbleiterstrukturen | 13 |
| 2.2.1 Nanokristalle | 13 |
| 2.2.2 Kern/Schale-Nanostäbchen | 14 |
| 2.3 Goldnanopartikel | 16 |
| 2.3.1 Grundlagen zur Synthese von Goldnanopartikeln | 16 |
| 2.3.2 Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln | 17 |
| 2.4 Beschichtung von Nanostrukturen mit SiO ₂ | 18 |
| 2.4.1 Stöber-Methode | 19 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.4.2 | Mikroemulsionsmethode für sphärische Partikel | 20 |
| 2.4.3 | Mikroemulsionsmethode für elongierte Partikel | 22 |
| 2.4.4 | Oberflächenmodifizierung und Kopplung von Metallpartikeln . | 24 |
| 2.5 | Interaktion zwischen Halbleitermaterialien und Metallen | 26 |
| 2.6 | Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit | 31 |
| 3 | Synthese und Präparation der Proben | 33 |
| 3.1 | Verwendete Chemikalien | 33 |
| 3.2 | Synthese der Vorläuferverbindung | 34 |
| 3.3 | Synthese der CdSe/CdS-Kern/Schale-DotRods | 34 |
| 3.4 | Oberflächenmodifizierung der DotRods | 35 |
| 3.4.1 | Silanisierung der DotRods | 35 |
| 3.4.2 | Oberflächenmodifizierung mit TPEA | 36 |
| 3.4.3 | Protonierung der Aminliganden | 36 |
| 3.4.4 | Herstellung der Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen | 36 |
| 3.5 | Probenpräparation | 37 |
| 3.5.1 | Probenpräparation für Einzelspektroskopie | 37 |
| 3.5.2 | Selbst organisierte Goldnanopartikelfilme | 37 |
| 3.6 | Probenpräparation für die IR-Messungen | 38 |
| 4 | Charakterisierungsmethoden und experimenteller Aufbau | 39 |
| 4.1 | UV-Vis-Absorptionsspektroskopie | 39 |
| 4.2 | Fluoreszenzmikroskopie | 39 |
| 4.3 | Transmissionselektronenmikroskopie | 40 |
| 4.4 | Infrarotspektroskopie | 40 |
| 4.5 | Konfokalmikroskopie | 40 |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | 44 |
| 5.1 | Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Synthese | 44 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.1.1 | CdSe/CdS-DotRods | 45 |
| 5.1.2 | Silicabeschichtung von elongierten Partikeln mittels Mikroemulsionsmethode | 48 |
| | Bildung einer Silicaschale mit TEOS und TMOS | 49 |
| | Einfluss der Kettenlänge von TMOS, TEOS und TPOS auf das Silicaschalenwachstum an DRs | 51 |
| | Änderung der Reaktionszeit | 58 |
| | Möglicher Reaktionsmechanismus abhängig von der Kettenlänge | 62 |
| 5.1.3 | Charakterisierung von wasserlöslichen Goldnanopartikeln . . . | 65 |
| 5.1.4 | Herstellung von Metall-Halbleiter-Hybridpartikeln | 66 |
| | Funktionalisierung und Protonierung der Silicaoberfläche . . . | 66 |
| | Kopplung der AuNPs an die Silicaoberfläche | 70 |
| 5.2 | Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Spektroskopie | 72 |
| 5.2.1 | Optische Spektroskopie an vereinzelteten DotRods | 73 |
| 5.2.2 | Optische Spektroskopie an Ensembles von Metall-Halbleiterstrukturen | 75 |
| 5.2.3 | Optische Spektroskopie an vereinzelteten AuSiDRs | 79 |
| | Probenpräparation für Einzelspektroskopiemessungen | 79 |
| | Konfokalmikroskopie von einzelnen AuSiDRs auf einem Glassubstrat | 80 |
| 5.2.4 | Selbstanordnende Goldnanopartikelfilme | 87 |
| | Herstellung von Goldnanopartikelfilmen | 88 |
| | Optische Spektroskopie von einzelnen SiDRs auf Goldnanopartikelfilmen | 90 |
| 5.2.5 | Korrelation von strukturellen und spektroskopischen Methoden | 98 |
| | Korrelation von AFM mit Konfokalmikroskopie | 98 |
| | Korrelation von Konfokalmikroskopie mit TEM | 100 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---------------------------------|-----|
| 6 Zusammenfassung | 108 |
| 7 Literatur | 111 |
| Anhang | 120 |
| Danksagung | 132 |
| Erklärung der Selbstständigkeit | 134 |

1 Einleitung

Die Popularität der Nanotechnologie hat in den letzten zwei Jahrzehnten stark zugenommen. Die neuartigen Syntheseprozesse zur Herstellung neuer Strukturen als auch Formen und Größen führen zu den einzigartigen Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Nanomaterialien. Vielversprechende Strukturen sind Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen. Wie es bereits aus dem Namen ersichtlich wird, bestehen diese aus zwei wichtigen Elementen, plasmonischen Metallnanopartikeln und exzitonschen Nanokristallen (NKs). Die Eigenschaften dieser Hybridstrukturen unterscheiden sich grundlegend von den der Einzelkomponenten.

Die Photolumineszenzeigenschaften von Halbleitermaterialien aus der Gruppe II-VI und III-V wie z.B. Cadmiumselenid (CdSe) und Indiumphosphid (InP) NKs wurden bereits weitestgehend untersucht. Die relevanten Eigenschaften als auch Anwendungen für die Solarzellen [1, 2], Licht emittierende Bauteile [3–6] als auch Fluoreszenzmarker in der Biologie [7] sind aus der Literatur bereits bekannt. Jedoch reduzieren einige Aspekte den Einsatz von NKs. Die Oberflächenzustände oder auch Fangstellen auf dem Kristall, die durch ungesättigte Oberflächenatome zustande kommen, führen dazu, dass die Ladungsträger abgefangen werden und es zu einer nicht-strahlenden Rekombination kommt. Daraus resultiert eine Verringerung des Photolumineszenzanteils. Eine Herausforderung ist es, die strahlende Rekombination zu steigern. Dies kann durch die Passivierung der Oberfläche der NKs erreicht werden. Hierzu können die Oberflächenliganden ausgetauscht oder die Oberfläche der NKs mit einer oder mehreren anorganischen Schalen (Schalenwachstum) be-

schichtet werden. Die Beschichtung erfolgt in den meisten Fällen mit Cadmiumsulfid (CdS). Die daraus resultierenden Partikel werden Kern-Schale-Partikel (z.B. CdSe-Kern/CdS-Schale) genannt. Durch die Beschichtung von NKs mit anorganischen Materialien die eine größere Bandlücke aufweisen, kann die Photolumineszenz der Partikel gesteigert werden. Durch die Steuerung der Form können CdSe-Kerne entweder mit einer sphärischen CdS-Schale oder mit einer elongierten CdS-Schale beschichtet werden [8]. Diese Partikel werden auch als CdSe/CdS-DotRods (DRs) bezeichnet. DRs weisen einen hohen Grad an Monodispersität, eine hohe Photolumineszenz als auch lange Zerfallszeiten auf, die durch die Delokalisierung des Elektrons in der Schale hervorgerufen werden [6, 9]. Jedoch besteht weiterhin eine Fluktuation der Fluoreszenzintensität auf dem Einzelteilchenniveau.

Diese Fluktuation basiert auf dem immer noch stark diskutierten Auger-Mechanismus. Die nicht-strahlenden Rekombinationsrate, in einem Partikel, führt dazu dass der Partikel sich öfter im geladenen Zustand befindet. Der zeitliche Wechsel zwischen dem Aus- und An-Zustand wird auch als Blinken bezeichnet. Die Interaktionseigenschaften hängen von einigen Parametern wie Größe, Abstand, Geometrie und spektrale Überlappung der Partikel zusammen. Abhängig von den beschriebenen Parametern, kann auf der einen Seite es zu einer starken Zunahme der Fluoreszenz und auf der anderen Seite zu einer kompletten Löschung der Fluoreszenz führen. Der Einfluss hängt maßgeblich von dem Abstand zwischen einem Metallpartikel und dem gebundenem Halbleiter ab.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Synthese der Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen. Dabei wird die Präparation in drei Syntheseblöcke aufgeteilt. Zunächst werden DRs synthetisiert und im nächsten Syntheseschritt mit einer dünnen Silicaschale unter 10 nm beschichtet. Der letzte Schritt ist die Zusammenführung/Kopplung der silicabeschichteten DRs (SiDRs) mit den Goldnanopartikeln (AuNPs). Die erfolgreich hergestellten Hybridstrukturen werden im weiteren Verlauf mittels optischer Spektroskopie untersucht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit

ist die Interaktionen zwischen Halbleitern und Metallen, abhängig von dem Abstand und der Größe der Metallpartikel, zu untersuchen. Um noch genauere Aussagen über die Rekombinationsdynamik der DRs treffen zu können, sind optische Spektroskopiemessungen an einzelnen Partikeln notwendig. Die ersten Untersuchungen mittels Korrelationsmessungen zwischen optischer Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten erfolgreich durchgeführt werden.

2 Grundlagen zur Theorie und Synthese von Nanokristallen

In diesem Kapitel wird auf die Synthese und die optischen Eigenschaften von Halbleiternanomaterialien eingegangen. Der theoretische Hintergrund liefert wichtige Informationen, um anschließend die Messungen verstehen und deuten zu können. Zunächst wird auf die Synthese der Cadmiumselenid (CdSe) Nanokristalle (NKs) eingegangen, die im Anschluss als Kerne für die Herstellung von Nanostäbchen (DotRods, DRs), bestehend aus CdSe-Kern und Cadmiumsulfid (CdS)-Schale, fungieren. Anschließend werden die verwendeten Goldnanopartikel (AuNP) und ihre optischen Eigenschaften beschrieben. Im Weiteren wird die Beschichtung der DRs mit optisch transparenter und chemisch inerte Materie (Siliziumdioxid/SiO₂) beschrieben. Durch die anschließende Funktionalisierung der SiO₂-Oberfläche und Protonierung der funktionalisierten SiO₂-Oberfläche werden die DRs und AuNPs aneinander gebunden.

Im Anschluss wird auf die Wechselwirkungen und die Einflüsse von Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen zueinander eingegangen.

2.1 Optische und elektronische Eigenschaften von Nanokristallen

2.1.1 Halbleiter-Nanokristalle

Halbleiter von makroskopischer Größe besitzen ein voll besetztes Valenzband (VB) und ein leeres Leitungsband (LB). Die Energiedifferenz bildet die Bandlücke zwischen VB und LB. Die Größe der Bandlücke ist ein fester Wert, der jeweils von dem Material abhängt. Durch Lichtabsorption kann ein Elektron durch ein Photon einer höheren Energie als die Energiedifferenz der Bandlücke in das LB angehoben werden und es bleibt eine positive Ladung, mit der Bezeichnung das Loch, im VB zurück. Die generierten Ladungsträger (Elektron-Loch-Paar) unterliegen der Coulomb-Anziehung und können daher aneinander gebunden sein, was als Exziton bezeichnet wird. Die elektronischen Eigenschaften von NKs liegen zwischen denen eines Halbleiterfestkörpers und denen von Molekülen. In Abbildung 2.1 sind die Energiebandschemata von vier Systemen (einem Festkörper, einem großen NK, einem kleinen NK und einem Molekül) dargestellt.

Durch die starke Abnahme der Teilchengröße unterschreitet der Radius der NKs den Exziton-Bohr-Radius in zwei Dimensionen. Der Exziton-Bohr-Radius wird folgendermaßen definiert:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{\mu^* e^2} \quad (2.1)$$

Hier ist ϵ die Dielektrizitätskonstante, \hbar die reduzierte Plancksche Konstante, μ^* die reduzierte Masse aus den effektiven Massen und e die Ladung des Elektrons. Exziton-Bohr-Radius beträgt für CdSe $a_B = 4.9$ nm und für CdS $a_B = 5.8$ nm.

Die elektronischen Eigenschaften ändern sich deutlich, wenn ein Halbleiterfestkörper den doppelten Bohrradius unterschreitet, typischerweise dann wenn er kleiner als 10 nm ist. Durch die abnehmende Größe werden die quasi kontinuierlichen Zu-

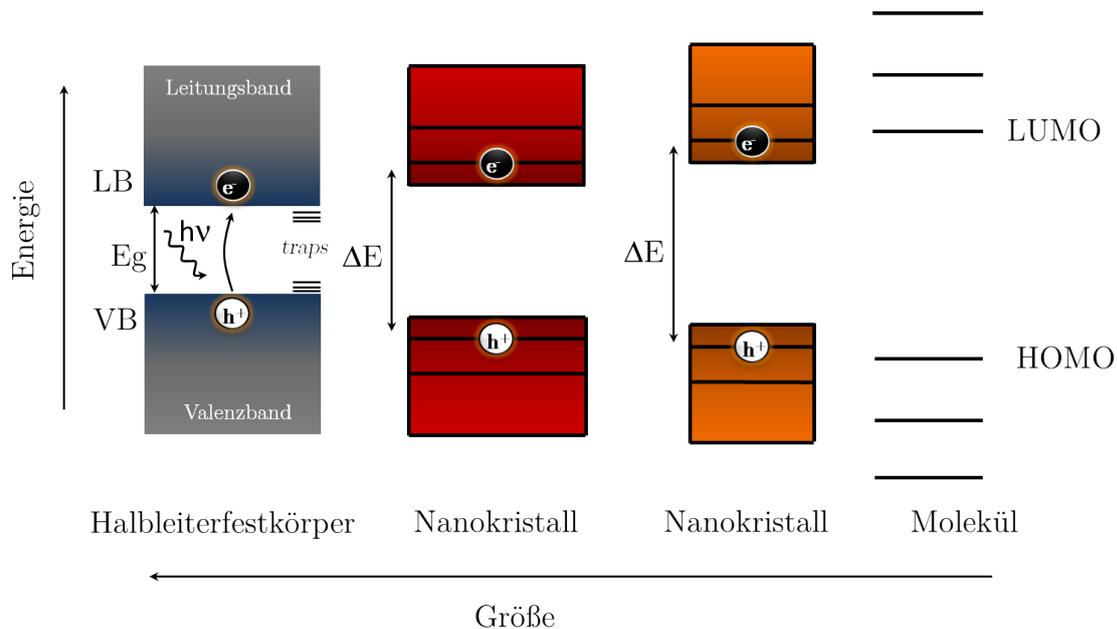


Abbildung 2.1: Elektronische Bandstrukturen von einem Festkörper, einem großen NK, einem kleinen NK und einem Molekül. Zwischen dem Energiebandschema des Halbleiterfestkörpers und dem Molekül liegt der NK. Die Abnahme der Festkörpergröße führt zu einer Abnahme an Energiezuständen und einer Vergrößerung der Bandlücke.

stände des makroskopischen Festkörpers im NK im VB als auch LB zu diskreten und quantisierten Energiezuständen. Dieser Effekt wird auch als Größenquantisierungseffekt bezeichnet. Im Nanometerbereich wird die Bandlücke durch die Größe des NKs bestimmt. Je kleiner ein NK wird, desto größer wird die Bandlücke. Diese Beobachtung kann mit einem einfachen Modell, dem Teilchen-im-Kasten, beschrieben werden. Die Änderung der Bandlückenenergie eines NKs kann durch die Formel nach Brus beschrieben werden [10]:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{fe^2}{4\pi} \epsilon_0 \epsilon_r R \quad (2.2)$$

Hier ist E_g die Bandlücke. Der anschließende Term beschreibt die kinetische Energie der Ladungsträger im Kasten mit R als Radius des NKs. Im zweiten Term wird die Coulombwechselwirkung der Ladungsträger mit ϵ_0 als Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ϵ_r als Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials beschrieben. f

2.1. Optische und elektronische Eigenschaften von Nanokristallen

ist ein Parameter, der für eine bestimmte Form des NKs konstant ist. Für sphärische NKs ist $f = 1.8$.

2.1.2 Heterogene Halbleiter-Nanokristalle

Heterostrukturen sind Halbleiterverbindungen, die aus zwei verschiedenen Halbleitermaterialien bestehen. Ein Beispiel hierfür wäre ein Kern, der aus CdSe besteht und mit einer Schale aus CdS umgeben ist. Durch die verschiedenen Materialien ergeben sich drei verschiedene Typen von Bandstrukturen.

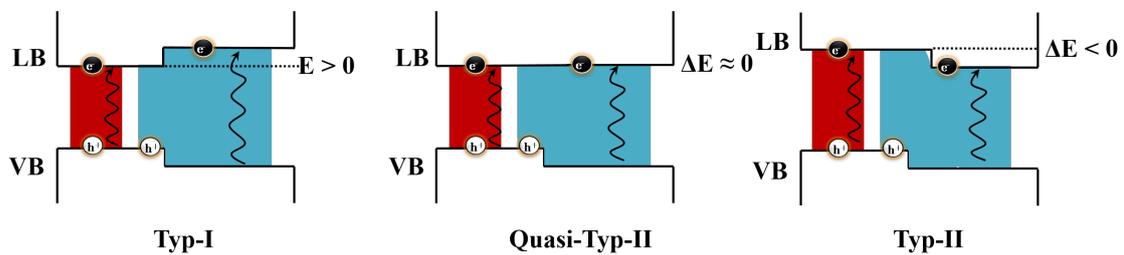


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der drei elektronischen Bandstrukturen für Typ-I, Typ-II und Quasi-Typ-II mit der entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen (schwarz) und Löcher (weiß).

Die drei verschiedenen elektronischen Strukturen werden folgendermaßen definiert: Typ-I, Typ-II und Quasi-Typ-II (siehe Abbildung 2.2). In der Typ-I Struktur liegt die Leitungsbandkante des Schalenmaterials höher als die vom Kern und die Valenzbandkante liegt tiefer. Somit sind beide Ladungsträger Elektron und Loch im Wesentlichen in einem Material eingeschlossen. Als Beispiel kann hier CdSe/Zinksulfid (ZnS) erwähnt werden. CdSe weist eine geringere Bandlückenenergie als ZnS auf und die Bandlücke liegt innerhalb der von ZnS. Dadurch entsteht eine Potentialbarriere an den Bandkanten, die zur erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektron und des Lochs im Kern (CdSe) führt und so als ein direktes Exziton bezeichnet wird. In der Typ-II Struktur liegen die Bandlücken des einen Materials nicht innerhalb derer des anderen Materials. Die Bandkanten sind folglich gegeneinander verschoben. Ein typischer Vertreter ist hierfür das Material CdSe/Cadmiumtellurid (CdTe). Die

Bandkante vom LB und VB von CdTe liegt unterhalb der Bandkante des CdSe. Dadurch entsteht eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Materialien, welche zur Separation der Ladungsträger führt. Durch die räumliche Trennung des Elektron-Loch-Paares ist es für das Elektron energetisch günstiger sich beispielsweise in der CdTe-Schale aufzuhalten, wobei das Loch weiterhin im CdSe-Kern verbleibt. Die Ladungsträger in der Typ-II Struktur weisen aufgrund des reduzierten Überlappens der Wellenfunktion geringere Rekombinationswahrscheinlichkeiten auf, die dann zu längeren Fluoreszenzlebensdauern führen [11–13].

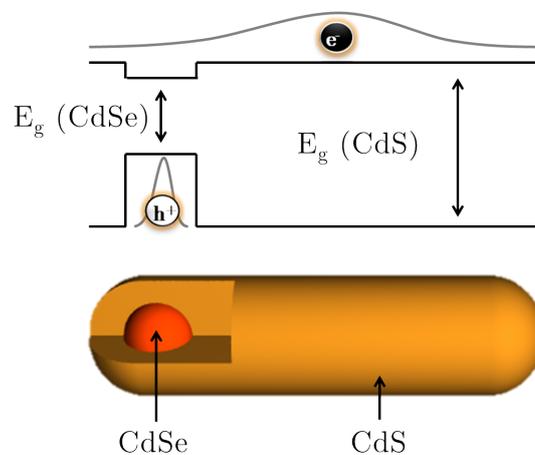


Abbildung 2.3: Veranschaulichung einer angenommenen elektronischen Bandstruktur und die entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger im CdSe/CdS DR nach einer Anregung. Abbildung wurde verändert nach Quelle [14].

Die dritte Struktur, der Quasi-Typ-II, stellt einen Grenzfall dar. Als Material kann CdSe/CdS DRs aufgeführt werden (siehe Abbildung 2.3). Die Bandkanten des LBs beider Materialien weisen das gleiche Potential auf. Das Loch ist weiterhin nur auf den Kern beschränkt, wohingegen das Elektron über das ganze elongierte Schalenmaterial delokalisiert ist [14]. Das wird in der Literatur noch kontrovers diskutiert und hängt von der Kerngröße, der Schalenbreite und Verspannung ab.

2.1.3 Schwankungen in der Fluoreszenzintensität

NKs haben durch ihre kleine Größe im Bereich von 2-5 nm ein sehr großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Je kleiner das Volumen eines Körpers wird, desto mehr nimmt das Oberflächen/Volumenverhältnis zu. Bei NKs in einem Größenbereich von 2 nm befinden sich fast 50% der Atome an der Oberfläche. Diese äußeren Atome haben keinen natürlichen Kristallverbund wie im Inneren eines Kristalls und bilden somit viele freie Valenzen aus. Aufgrund dieser Valenzen können neue elektronische Zustände an der Oberfläche erzeugt und die Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) an der Oberfläche gefangen werden [15]. Auch Moleküle an der Oberfläche der Kristalle, wie z.B. Liganden, können als sogenannte Fangstellen fungieren. Diese Fangstellen auf der Oberfläche führen zu einer veränderten Rekombinationsdynamik der Ladungsträger.

Schwankungen in der Fluoreszenzintensität von NKs wurden 1996 zum ersten Mal von Nirmal *et al.* [16] beobachtet. Es wurden zwei Zustände in der Fluoreszenzzeitspur detektiert, der fluoreszierende An-Zustand und der nicht fluoreszierende Aus-Zustand. Dieser Wechsel zwischen den beiden Zustände wird auch als Blinken (engl. *blinking*) bezeichnet. Um den Mechanismus des Blinkens der NKs verstehen zu können, wurden einige Modelle aufgestellt. Unter anderem wurde das Auger-Ionisation-Modell von Efros und Rosen publiziert [17]. In der Abbildung 2.4 ist eine schematische Darstellung eines NKs im An- (links) und Aus-Zustand (rechts) dargestellt.

Wird ein NK in dem Grundzustand $|1\rangle$ durch ein Photon mit der Rate k_{ex} angeregt, wird ein Elektron aus dem VB in das LB angehoben und es bleibt eine positive Ladung, das Loch, im VB zurück. Der NK befindet sich in dem An-Zustand $|2\rangle$. Im An-Zustand können die Ladungsträger strahlend mit der Rate k_r rekombinieren. Weiterhin kann ein Ladungsträger das Elektron auf der Kristalloberfläche in den Fangstellen (*trap-states*) gefangen werden. Zurück bleibt das im Kern lokali-

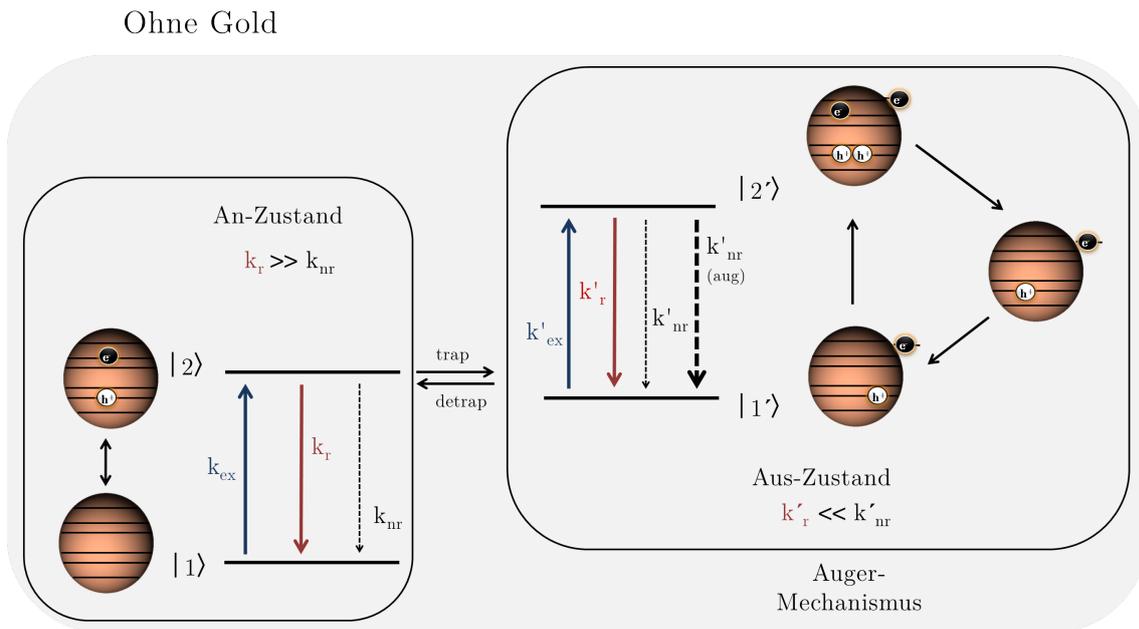


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines NKs in einem An- und Aus-Zustand. Der Aus-Zustand ist durch den Auger Mechanismus beschrieben. Abbildung wurde verändert nach Quelle [18].

sierte Loch zurück, der NK ist somit geladen und befindet sich in dem Zustand $|1'\rangle$. Wird dieser NK durch ein weiteres Photon mit der Rate k'_{ex} angeregt, wird ein weiteres Elektronen-Loch-Paar generiert. Das Elektron wird vom VB in das LB angehoben. Der NK befindet sich im Zustand $|2'\rangle$. Von hier wird die Rekombinationsenergie nicht als Fluoreszenz mit der strahlenden Rate k'_r emittiert, sondern es erfolgt eine nicht-strahlende Rekombination der Ladungsträger mit der Rate k'_{nr} . Dieser Prozess der unterdrückten Fluoreszenz wird auch dominante nicht-strahlende Auger-Rekombination genannt [17]. Der Aus-Zustand wird beendet, wenn der gefangene Ladungsträger durch Tunneln oder durch thermische Aktivierung in den NK Kern zurückkehrt [19] und so wieder zur Fluoreszenz beitragen kann. Wenig später wurden von Kuno *et al.* festgestellt, dass die Wahrscheinlichkeit für den An- und Aus-Zustand einem Potenzgesetz und nicht einem exponentiellen Abfall folgt [20, 21].

Weiterhin wurde von Spinicelli *et al.* herausgefunden, dass Blinken nicht grund-

2.1. Optische und elektronische Eigenschaften von Nanokristallen

sätzlich aus einem konkreten An- und Aus-Zustand besteht, sondern es noch einen Zwischenzustand mit einer geringen Fluoreszenzintensität gibt. Dieser Zustand liegt über dem Aus-Zustand und wird als der Graue-Zustand (*gray state*) bezeichnet [22]. Dieser Zustand ist auf den geladenen NK zurückzuführen, der eine geringe Wahrscheinlichkeit aufweist, mit der strahlenden Rate k'_r zu rekombinieren. Die strahlende Rate k'_r ist hier im Gegensatz zum Fall des NK im Aus-Zustand konkurrenzfähig mit der nicht-strahlenden Rate k'_{nr} . Es ist ein anderes Verhältnis der strahlenden und nicht-strahlenden Rekombination für den Grau-Zustand zu beobachten $k'_{nr} > k'_r$ als für den Aus-Zustand $k'_{nr} \gg k'_r$.

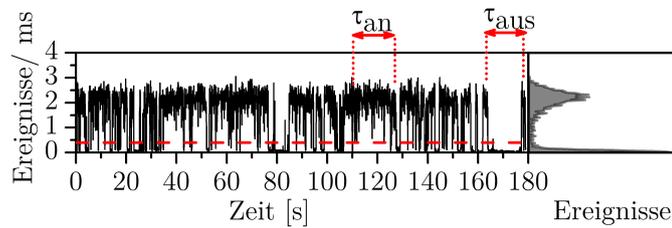


Abbildung 2.5: Fluoreszenzzeitkurve eines DRs gemessen auf einem Glassubstrat. Die rote gestrichelte Linie markiert die Schwelle zwischen dem An- und Aus-Zustand. Das entsprechende Histogramm ist rechts daneben abgebildet.

In der Abbildung 2.5 ist eine typische Fluoreszenzzeitkurve eines einzelnen DRs dargestellt. Die Intensität der Fluoreszenzzeitkurve fluktuiert zwischen zwei Zuständen, dem An-Zustand bei ca. 2.2 Ereignissen/ms und dem Aus-Zustand bei weniger als 0.5 Ereignissen/ms. Die Verteilung der Zustände ist im Histogramm rechts daneben genauer dargestellt. Im Histogramm sind zwei Maxima zu sehen, die die Intensitäten des An- und Aus-Zustandes wiedergeben. Die rote gestrichelte Linie in der Fluoreszenzzeitkurve unterteilt den An- und Aus-Zustand.

2.1.4 Fluoreszenzlebensdauer

Die Fluoreszenzlebensdauer wird durch die mittlere Verweilzeit eines Fluorophors im angeregten Zustand, bevor dieser wieder unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand relaxiert, charakterisiert. Der Fluoreszenzzerfall eines fluoreszieren-

den NK kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.3)$$

Dabei ist $I(t)$ die Fluoreszenzintensität nach einer Anfangsintensität I_0 , t ist die Zeit und τ ist die Fluoreszenzlebensdauer. Die Fluoreszenzlebensdauer setzt sich wie folgt zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = k_r + k_{nr} \quad (2.4)$$

Hier wird k_r als die strahlende Rekombinationsrate eines fluoreszierenden NK definiert und k_{nr} als die nicht-strahlende Rekombinationsrate. Fluoreszierende Stoffe mit einer sehr geringen Anzahl an Fehlstellen weisen einen sehr kleinen Wert für k_{nr} auf. Durch die Zunahme an Fehlstellen kommt es zu einer Zunahme des k_{nr} Terms und die daraus resultierende Fluoreszenzlebensdauer nimmt ab. Um die Fluoreszenzlebensdauer messen zu können, kann die Zeit-Korrelierte-Einzelphotonenzählung angewandt werden (*time correlated single photon counting technique*, TCSPC). Die zu untersuchende Probe wird mit einem gepulsten Laser angeregt und die daraus resultierende Fluoreszenz als Funktion der Zeit aufgenommen. Es wird die Zeit zwischen der Anregung eines Fluorophors und der Emission eines Photons gemessen. Über ein Histogramm, kann eine abklingende Zeitkurve erzeugt werden, aus der über eine Regressionskurve die Fluoreszenzlebensdauer ermittelt werden kann [23].

2.2 Grundlage zur Synthese von Halbleiterstrukturen

2.2.1 Nanokristalle

Zur Synthese von NKs werden in einem organischen Lösungsmittel metall- und nicht-metallhaltige Verbindungen bei Temperaturen zwischen 100-400 °C zur Reaktion gebracht. Um die Reaktion beeinflussen zu können, werden der Reaktionslösung komplexierende Liganden hinzugefügt. Diese lagern sich an die Oberfläche der Partikel an. Je nach Reaktionsbedingungen wie Temperatur, *pH*-Wert oder Konzentration wird der Reaktionsmechanismus entsprechend gesteuert. Von Murray *et al.* wurde eine wichtige Synthese von CdSe-NK beschrieben, die in einem hochsiedenden, koordinativen Lösungsmittel TOPO mit den Verbindungen Se/TOP und Dimethylcadmium hergestellt wurden [24]. Das sehr giftige Dimethylcadmium konnte 2001 gegen das weniger giftige Cadmiumoxid (CdO) von Peng *et al.* ersetzt werden [25]. Der Wachstumsmechanismus kann durch das LaMer-Diagramm beschrieben werden [26]. Allgemein wird der Wachstumsprozess in zwei Phasen unterteilt: die Nukleations- und die anschließende Wachstumsphase. Beide Phasen existieren in einer realen Umgebung nebeneinander und gehen ineinander über. In einem klassischen Model von LaMer und Dinegar werden die beiden Prozesse beschrieben [27]. Zunächst wird eine heiße Reaktionslösung aus CdO/Trioctylphosphinoxid (TOPO) vorgelegt. Hier findet zunächst das Keimwachstum (Nukleationsphase) von Cd-Chalcogeniden statt. Durch die anschließende Injektion der Se-Chalcogenidvorläuferverbindung sinkt die Temperatur der Reaktionslösung und die Keimbildung wird durch die Wachstumsphase ersetzt [28]. Durch die hohe Monomerkonzentration zu Beginn ist die Wachstumsrate für kleine Kristalle sehr hoch. Mit der Zeit nimmt die Monomerkonzentration ab, da keine weiteren Vorläuferverbindungen hinzugefügt werden. Die hohe Oberflächenenergie der kleinen Kristalle führt zu einer negativen Wachstumsrate,

wodurch die großen Kristalle ab einem bestimmten Radius schneller wachsen. Diesen Prozess der Auflösung von kleinen Kristallen und Wachstum der großen Kristalle auf Kosten der kleinen wird als Ostwaldreifung bezeichnet [29]. Die Veränderung der Kristallgröße kann über das Absorptionsmaximum verfolgt werden, welches mit zunehmender Größe zu höheren Wellenlängen verschoben wird. Mit Hilfe der Halbwertsbreite (HWB) der Fluoreszenzkurve kann auf die Größenverteilung der Kristalle rückgeschlossen werden. Die (HWB) der Fluoreszenzkurve sollte möglichst zwischen 20 bis 40 nm liegen, damit die Partikel eine enge Größenverteilung aufweisen.

2.2.2 Kern/Schale-Nanostäbchen

Für die Herstellung der Kern/Schale-Nanostäbchen wird ein heterogenes Wachstum an bereits vorhandenen NKs durchgeführt. Dafür werden die NKs vorgelegt, die als Keime fungieren. Anschließend erfolgt das Aufwachsen einer Schale an der Kristallstruktur der NKs. Durch die niedrigere Aktivierungsenergie der heterogenen Nukleationskeime ist die Nukleations- und die Wachstumsphase voneinander getrennt. Somit bleibt die Bildung von neuen NKs aus [30]. Die NKs, die als Keime für das Schalenwachstum eingesetzt werden, haben einen starken Einfluss auf das heterogene Wachstum. Durch ihre Größe und ihre vorgegebene Kristallstruktur wird die Synthese gesteuert.

Für die Herstellung heterogener Strukturen sind viele Parameter entscheidend. Zunächst ist es wichtig, dass die Gitterkonstanten der Reaktionspartner nicht zu stark von denen der verwendeten NKs abweichen. Durch das epitaktische Aufwachsen eines anorganischen Materials nimmt das Schalenmaterial die Gitteranordnung der NKs an. Somit kann es an den Grenzflächen der beiden Materialien zu starken Gitterverspannungen kommen. Für das System CdSe/CdS liegt der Unterschied in den Gitterkonstanten bei 3.8%. Für die Kombination CdSe/ZnSe sind es sogar 6.3%.

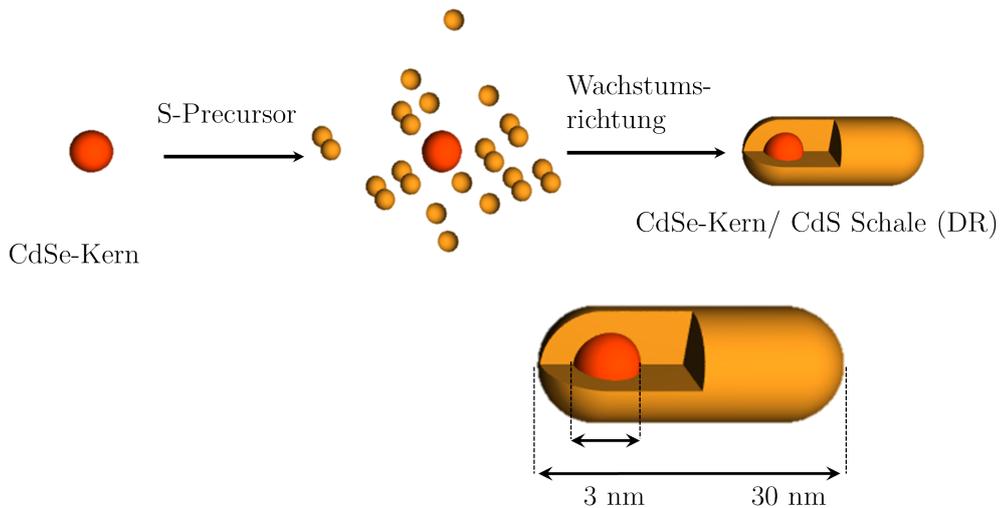


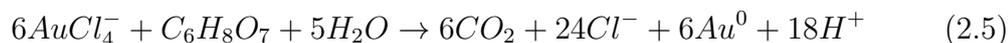
Abbildung 2.6: Darstellung der CdSe/CdS-Nanostäbchen. Durch das Vorlegen von CdO und CdSe-Kernen wird eine Vorläuferverbindung aus Schwefel injiziert, die positiv geladenen Cd-Atome und negativ geladenen S-Atome lagern sich abwechselnd an den CdSe-Kern an und bilden eine elongierte CdS-Schale aus.

Aufgrund der hohen Anzahl an Gitterverspannungen resultiert daraus eine hohe Anzahl an Gitterdefekten, die zu einer geringeren Fluoreszenzquantenausbeute führen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Wahl der Reaktionspartner, da das Aufwachsen vom Schalenmaterial energetisch günstiger sein muss als das Keimwachstum. Liegen z.B. CdSe-Kerne in der hexagonalen Anordnung (Wurzitstruktur) vor, kann CdS ganz einfach an der CdSe Oberfläche nukleieren. Durch die geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten bestimmt die Gitteranordnung des CdSe das Wachstum von CdS. CdSe-Kerne in der Wurzitstruktur bevorzugen das Wachstum entlang der c -Achse und bilden Nanostäbchen. Im Gegensatz dazu führen die in der Zinkblendestruktur vorgelegte CdSe-Kerne zu Tetrapods. Die Monomeranlagerung wird durch die Temperatur und die Liganden gesteuert. Ein verwendeter Ligand ist die Phosphonsäure, welche sich an die $\{100\}$ -Facetten anlagert und somit das Wachstum entlang der c -Achse bevorzugt, wodurch die $\{001\}$ -Flächen besetzt werden [9, 31].

2.3 Goldnanopartikel

2.3.1 Grundlagen zur Synthese von Goldnanopartikeln

1951 wurde die erste Syntheseroute der Goldpartikel Synthese von Turkevich *et al.* etabliert [32]. Für die wässrige Goldpartikel-Synthese wird Tetrachlorid(III)gold-säure mithilfe von Natriumcitrat zu elementarem Gold reduziert. Das Citrat fun-giert in der Reaktion einerseits als Reduktionsmittel und andererseits als Ligand. Die verwendeten Citratliganden verhindern eine Zusammenlagerung der AuNPs auf-grund ihrer negativen Ladung. Die aus der Reaktion resultierenden citratstabili-sierten AuNPs haben einen Durchmesser von >15 nm und weisen eine sehr breite Größenverteilung auf. Es konnten jedoch die Syntheseparameter wie Goldsäure zu Ligand-Verhältnis und der pH -Wert so weiterentwickelt werden, dass Partikelgrößen im Bereich von 10 - 150 nm möglich sind [33]. In der folgenden Gleichung ist die Goldsäurereduktionsreaktion dargestellt [34]:



Durch weitere Optimierungen der Syntheseparameter der bereits etablierten Gold-partikelsynthese von Turkevich *et al.* konnte Schulz *et al.* 2014 AuNPs mit einer verbesserten Dispersität und einer reproduzierbaren engen Größenverteilung syn-thetisieren [35]. Dies konnte über die Zugabe eines sechszähligen Komplexbildners Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) realisiert werden. Weiterhin wurde der pH -Wert der Reaktion, durch die Verwendung eines Citrat-Zitronensäure-Puffers, ange-passt.

Die Herstellung von kleinen Nanostrukturen zwischen 1 - 3 nm wird durch die Me-thode von Duff *et al.* beschrieben. In wässriger Lösung wird das vorgelegte Gold-

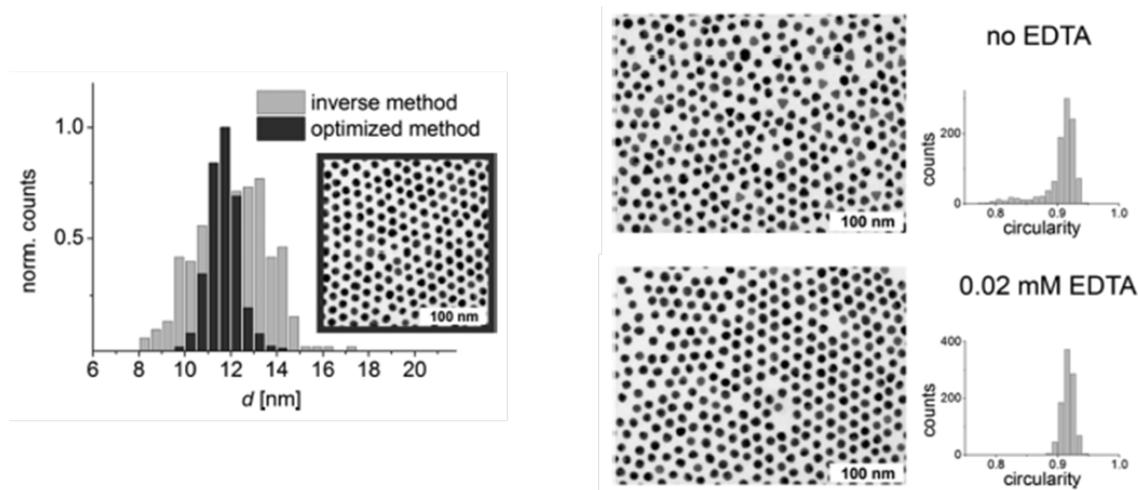


Abbildung 2.7: Größenverteilungsvergleich zwischen der Synthesevorschrift nach Turkevich et al. und Schulz et al. Verwendung eines Komplexbildners EDTA und die Auswirkung auf die Dispersität [35].

salz von Natriumborhydrid reduziert und unter der Zugabe eines wasserlöslichen Liganden Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) werden sphärische Partikel synthetisiert [36]. Aus diesen kleinen Partikeln können unter Zugabe von Natriumcitrat und einer Reaktionsdauer von ca. 3 h AuNPs mit einem Durchmesser von 5 - 7 nm hergestellt werden.

2.3.2 Optische Eigenschaften von Goldnanopartikeln

Durch die Abnahme der Größe vom Festkörper zu Partikeln im Nanometerbereich kommt es zu Veränderungen der optischen, der elektronischen und der strukturellen Eigenschaften. Die Nanopartikel (NP) aus Edelmetallen (wie Gold oder Silber) unterscheiden sich durch ihre lokale Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) stark von den Halbleiter-NP und auch magnetischen NPs [37, 38].

In makroskopischen Metallpartikeln befinden sich quasi freie Leitungselektronen (d-Elektronen), die sich frei im Metall bewegen können. Eine kollektive Bewegung der Elektronen kann z.B. durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen erfolgen. Die zugeführte Energie regt die Leitungsbandelektronen zur kollektiven Schwingung an. Die Elektronen werden abgelenkt und anschließend durch die Coulomb-

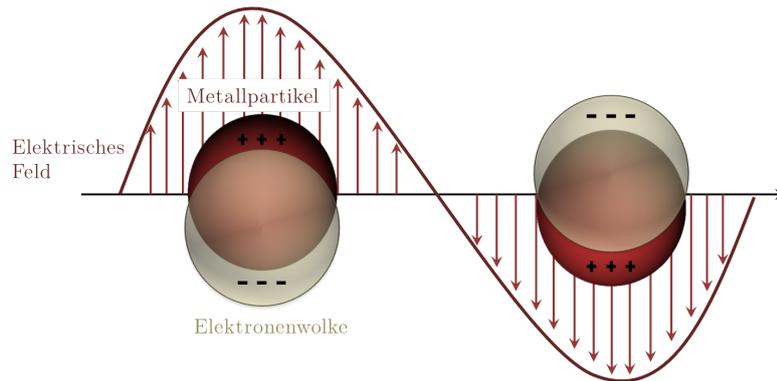


Abbildung 2.8: Ein AuNPs in einem elektrischen Feld erfährt eine Anregung der Elektronenwolke und resultiert in einer Plasmonenschwingung.

Wechselwirkung wieder zurück zu den positiven Atomrümpfen geführt. Es kommt zur kollektiven periodischen Oszillation der Leitungsbandelektronen, die mit der Frequenz der anregenden elektromagnetischen Welle oszillieren. Solche kollektiven Elektronenschwingungen werden auch Plasmonen genannt und können im Volumen als auch lokalisiert an Metalloberflächen vorkommen [39].

AuNPs mit zunehmenden Durchmesser von 3-100 nm zeigen eine größenabhängige Absorptionsbande in einem Bereich von 500-550 nm auf. Die Position als auch die Form der Absorptionsbande ist von der Form der Partikel, der Größe, dem Material und der Umgebung (z. Bsp. Lösungsmittel) abhängig. In der Abbildung 2.8 ist eine schematische Darstellung der Plasmonenschwingung abgebildet. Metallpartikel mit einem Durchmesser kleiner 2 nm zeigen keine Plasmonenbande. [38, 40].

2.4 Beschichtung von Nanostrukturen mit SiO₂

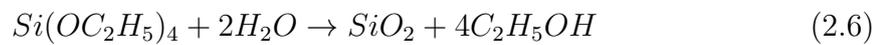
Die Beschichtung der Nanostrukturen mit einer SiO₂-Schale ist für viele Anwendungen von Vorteil, da die SiO₂-Schale chemisch inert, nicht giftig, optisch transparent ist und die beschichteten Partikel in Wasser löslich sind. Ein weiterer Vorteil der SiO₂-Schale ist die OH-reiche Oberfläche, die eine vielfältige Oberflächenchemie ermöglicht. Somit lässt sich die Oberfläche für weitere Anwendungen funktionalisieren, wie z.B. *biolabeling* [41, 42]. Allgemein lässt sich die Methode zum Silicawachstum

in zwei Synthese-Routen aufteilen, die Stöbermethode [43] und die Mikroemulsionsmethode [44–46]. Auf die beiden Synthese-Routen wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

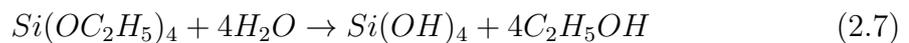
2.4.1 Stöber-Methode

Im Jahre 1968 veröffentlichten Stöber *et al.* ein Verfahren basierend auf dem Sol-Gel-Prozess zur Herstellung sphärischer Partikel aus Tetraethylorthosilicat (TEOS) in einem wässrigen Medium, welches einen geringen Anteil an Ethanol und Ammoniak enthielt [43]. Durch die Verwendung von TEOS wird ein SiO₂-Netzwerk ausgebildet ohne weitere organische Modifizierungen.

Die chemische Reaktion zur Herstellung von anorganischen Netzwerkstrukturen wird in zwei Teilreaktionen unterteilt, die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von TEOS. Sowohl die allgemeine Reaktionsgleichung als die beiden Teilreaktionen sind im folgenden dargestellt [44, 47]:



Hydrolyse:



Kondensation:



Im neutralen Medium hydrolysiert TEOS sehr langsam zur Orthokieselsäure und Ethanol wird abgespalten. Um die Reaktion zu beschleunigen, wird entweder in saurem oder alkalischem Milieu gearbeitet. Die entstandenen sehr reaktiven Hydroxyverbindungen können über Kondensationsreaktionen miteinander zu Netzwerken

verknüpft werden. Die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit wird durch die Konzentration an TEOS, Temperatur und den pH -Wert beeinflusst. Sphärische NKs werden meist im alkalischen Milieu hergestellt. Die endgültige Struktur der Partikel hängt von der Kettenlänge (Methyl, Ethyl, Propyl usw.) und der Konzentration des Katalysators ab [47, 48]. Die Stöber-Methode wird bevorzugt zur Beschichtung von metallischen NPs (wie AuNPs oder FeONPs) verwendet.

2.4.2 Mikroemulsionsmethode für sphärische Partikel

Ein weiteres interessantes Verfahren ist die Beschichtung von sphärischen hydrophoben NKs mit einer homogenen SiO_2 -Schale im organischen Lösungsmittel mittels der Mikroemulsionsmethode. Ein grundlegender Unterschied zur Stöber-Methode ist die Verwendung eines Tensids, das sich um die Partikel anlagert und eine Micelle ausbildet. So findet die Hydrolyse und Kondensation von TEOS in den gebildeten Micellen statt. Selvan *et al.* veröffentlichte den ersten möglichen Mechanismus für die Mikroemulsionsmethode für sphärische Partikel. Es wird davon ausgegangen, dass zunächst ein Ligandenaustausch der hydrophoben Liganden (Trioctylphosphinoxid/TOPO, Hexadecylamin/HDA und Ölsäure/OA) auf der NKs Oberfläche durch das Tensid Igepal-CO-520 erfolgt. Dies führt anschließend zu einer wässrigen Phase auf der NK Oberfläche in der Igepal-CO-520 Micelle [45].

Von Darbandi *et al.* wurden zwei mögliche Mechanismen für die Mikroemulsionsmethode aufgestellt [44]. Im ersten vorgeschlagenen Mechanismus wird von dem Tensid eine inverse Doppelmicelle um die NKs ausgebildet.

In der gebildeten Tensid-Doppelschicht reichert sich die wässrige Phase an, in der durch die Zugabe von TEOS und Ammoniak die SiO_2 -Schale gebildet wird. Der zweite Mechanismus beschreibt zunächst einmal einen Ligandenaustausch am sphärischen Partikel. Dabei werden die Liganden (TOPO oder OA) gegen TEOS ausgetauscht. Die TEOS beschichteten Partikel wandern in die hydrophile Phase, die

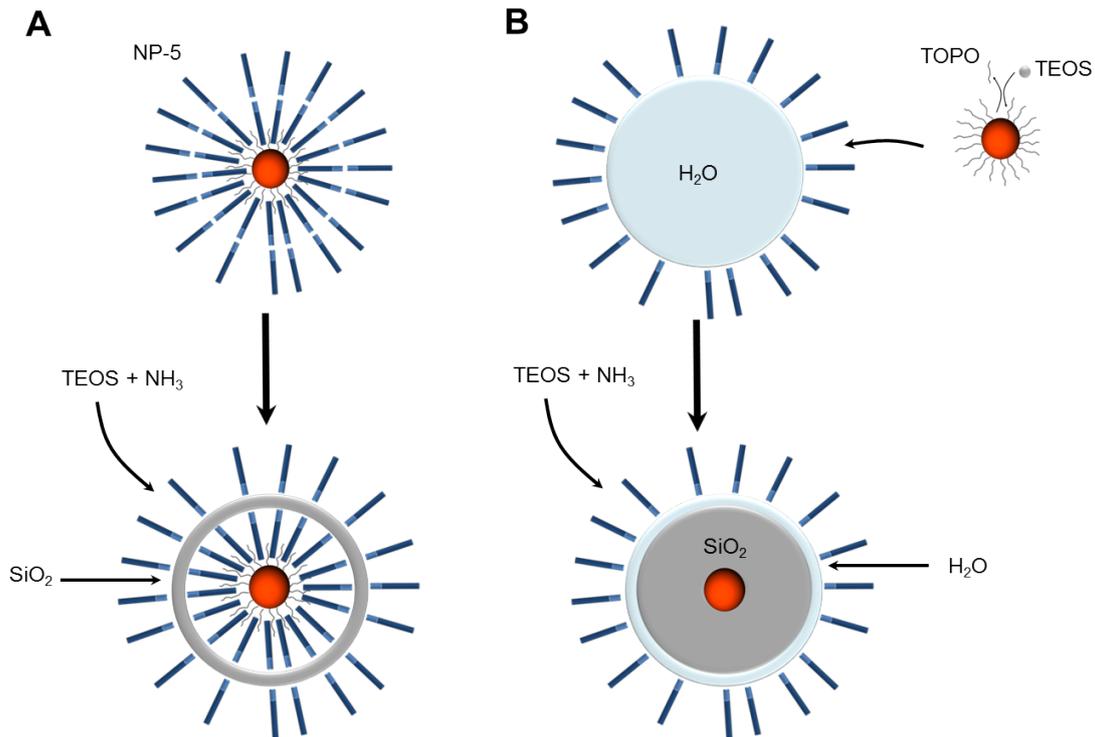


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung vorgeschlagener Mechanismus zur Einkapselung von NKs mit einer Silicaschale. (A) Wachstum einer Silicaschale ohne einen Ligandenaustausch, (B) Zunächst erfolgt ein Ligandenaustausch gegen TEOS mit einem anschließenden Silicaschalen-Wachstum in einer wässrigen Phase. Abbildung wurde verändert nach Quelle [44].

sich separat mit Hilfe der Tenside ausbildet. Nach der Zugabe von Ammoniak wird TEOS in der wässrigen Micelle polymerisiert und es bildet sich eine SiO₂-Schale um den Partikel aus. Beide vorgeschlagenen Mechanismen sind in der Abbildung 2.9 dargestellt. Aus den vorliegenden Ergebnissen konnten keine Rückschlüsse gezogen werden, welcher Mechanismus wirksam ist [44].

Koole *et al.* untersuchten die Mikroemulsionsmethode mit Hilfe von Zeit aufgelöster Fluoreszenzspektroskopie. Somit wurde ein möglicher Mechanismus für die Mikroemulsionsmethode aufgestellt. Koole *et al.* gehen davon aus, dass zunächst die ODA Liganden auf der NKs Oberfläche durch (a) Igepal-CO-520 oder (b) TEOS ausgetauscht werden.

Anschließend wurde dann entsprechend Igepal-CO-520 oder TEOS zugegeben, was

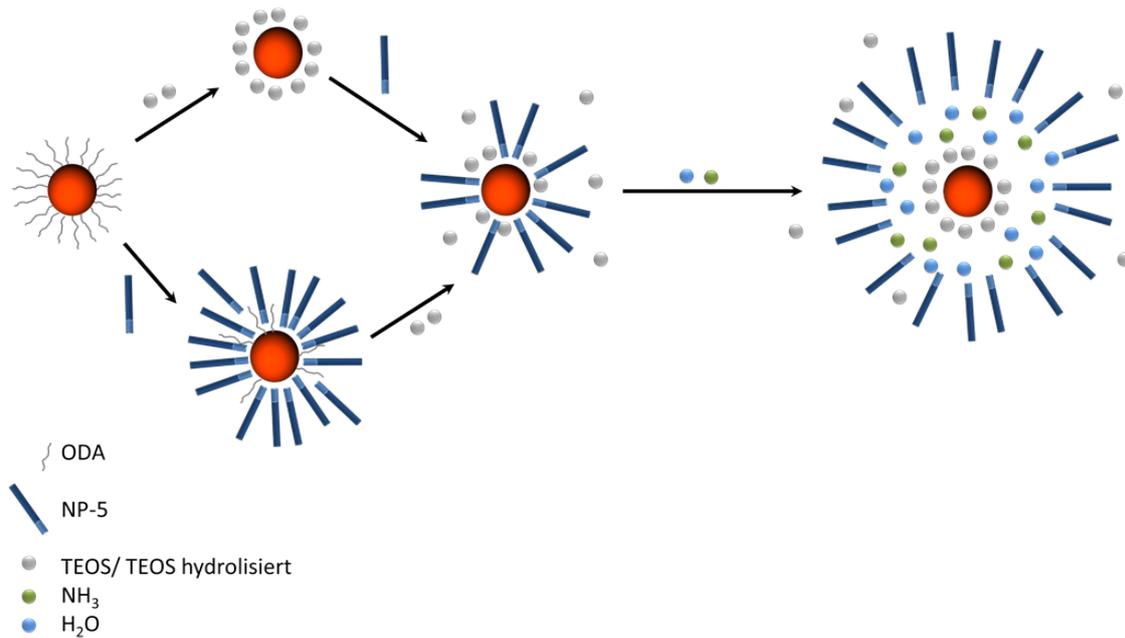


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus von Koole *et al.*. Zu den in Cyclohexan vorliegenden NKs wird zuerst TEOS oder Igepal-CO-520 abwechselnd zugegeben. Beide Verbindungen lagern sich um die NK an, dadurch kommt es zum Austausch der vorhandenen Oberflächenliganden. Durch die anschließende Zugabe von Ammoniak und Wasser, die in die Igepal-CO-520 Micelle gelangen, wird eine Silicaschale auf der NK Oberfläche aus TEOS ausgebildet. Abbildung wurde verändert nach Quelle [46].

zu einem Gleichgewicht zwischen Igepal-CO-520 und TEOS auf der NKs Oberfläche führt. Durch die Zugabe an Ammoniak hydrolysiert TEOS und ersetzt die durch das Igepal-CO-520 besetzten Stellen auf der NKs Oberfläche. In der Micelle wird dann eine SiO₂-Schale ausgebildet [46]. In der Abbildung 2.10 ist der vorgeschlagene Mechanismus von Koole *et al.* abgebildet.

2.4.3 Mikroemulsionsmethode für elongierte Partikel

Die bisherigen vorgestellten Mikroemulsionsmodelle wurden ausschließlich auf sphärische Partikel angewandt [44–46]. Von Pietra *et al.* wurde der erste Mikroemulsionsmechanismus für elongierte Partikel vorgeschlagen [49]. Dieser Mechanismus beinhaltet drei wichtige Hauptschritte: Zunächst erfolgt ein Ligandenaustausch gegen Igepal-CO-520, mit der anschließenden Nukleation von TEOS an den beiden

2.4. Beschichtung von Nanostrukturen mit SiO₂

DRs Enden. Zum Schluss kommt es zu einem Zusammenschluss der beiden Silicakugeln auf den DRs Enden, was zu einer geschlossenen Silicaschale führt.

Im Gegensatz zu der Methode von Darbandi *et al.* gehen Pietra *et al.* von einem Ligandenaustausch auf der DR Oberfläche (an den DR Enden) gegen das Tensid Igepal-CO-520 aus. In der gebildeten Micelle kommt es durch die Zugabe von Ammoniak zu einer Siliciumdioxidkeimbildung. Durch die verschiedenen Geometrien an den beiden DRs Enden [50] resultieren zwei verschiedene Silicakugeln, die sich in der Regel innerhalb von 1-2 h ausbilden. Nach Erreichen eines bestimmten Radius der Silicakugeln wächst im letzten Schritt die Schale in der Mitte zusammen [49]. Die Schalenbreite der SiO₂-Schicht ist durch die Radien der beiden Silicakugeln an den DRs Enden vorgegeben. Durch die Verwendung von TEOS sind nur dicke Schalen mit lange Reaktionszeiten möglich [49]. Eine schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus von Pietra *et al.* ist in der Abbildung 2.11 dargestellt.

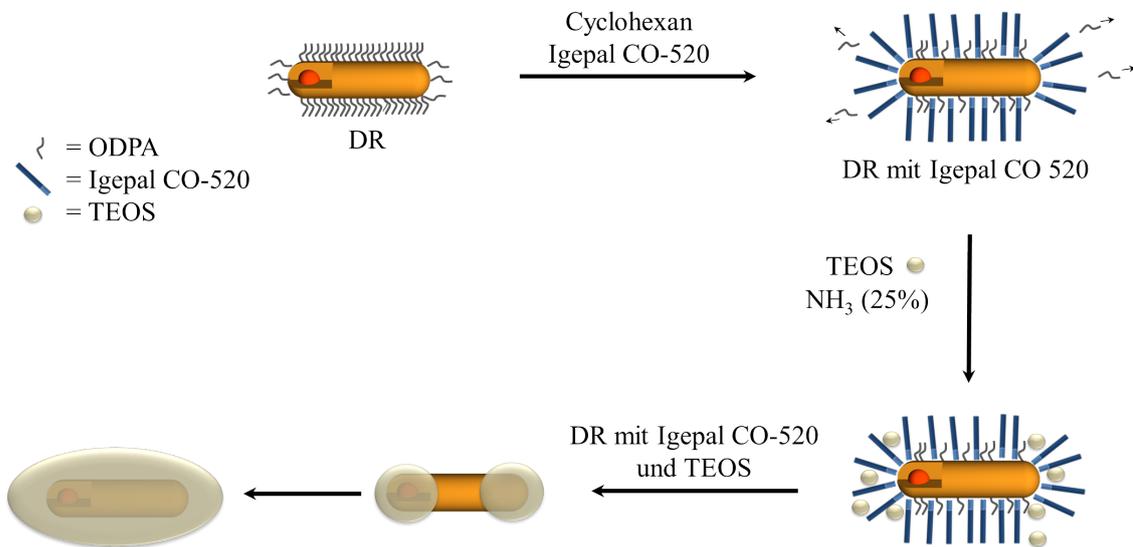


Abbildung 2.11: Angenommene Reaktionsroute der Mikroemulsionsmethode für DRs mit TEOS. Der Austausch der Liganden erfolgt zunächst an den Enden der DRs durch das Tensid Igepal-CO-520. Die Verwendung von TEOS resultiert zunächst in zwei Silicakugeln an dem DR Ende. Die Mitte wird im Laufe der Reaktion aufgefüllt. Abbildung verändert nach Quelle [49].

Kürzlich wurde eine Methode von Hutter *et al.* veröffentlicht, die das Wachstum

einer Silicaschale aus TEOS im Bereich von 3 bis 17 nm um die DRs beschreibt [51]. Dies konnte durch eine sehr geringe Ammoniakkonzentration erreicht werden. Durch die geringe Konzentration an Ammoniak wird die Ausbildung der Netzwerkstruktur zwischen Siliciumdioxidkeimen herabgesetzt und ermöglicht dadurch einen kompletten Ligandenaustausch auf der DRs Oberfläche, bevor eine Silicaschale ausgebildet werden kann. Um dünne Silicaschalen herstellen zu können, werden Reaktionszeiten zwischen 24 h und 2 Wochen benötigt [51].

Weiterhin wurde von Anderson *et al.* durch die unabhängige Variation der Wasser- als auch der TEOS-Menge versucht, dünne Silicaschalen herzustellen. Abhängig von der TEOS-Menge wird an den DRs Enden nur jeweils eine Silicakugel oder durch die Erhöhung der TEOS-Menge zwei Silicakugeln ausgebildet. Wenn zusätzlich die Menge an Wasser von 84 auf 576 μL erhöht wird, kommt es zu einer Vergrößerung der Micelle, die folglich eine vollständige Einkapselung der DRs mit einer homogenen Silicaschale ermöglicht [52].

2.4.4 Oberflächenmodifizierung und Kopplung von Metallpartikeln

Die Oberfläche der Silicaschale enthält viele Hydroxygruppen, die in Gegenwart von geringen Mengen an Wasser sehr stabile Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silicapartikeln ausbilden können. Die Unbeständigkeit und die geringen Anwendungsmöglichkeiten der Silicapartikel mit Hydroxygruppen führen dazu, die hydrophile Silicaoberfläche für weitere Anwendungen mittels einer Silicavorläuferverbindung, die eine funktionelle Gruppe, wie z.B. ein Schwefelatom oder eine Aminogruppe trägt, zu modifizieren. Die chemische Modifizierung reduziert die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und bietet eine Möglichkeit, die Silicaoberfläche weiter zu funktionalisieren. Die bereits erwähnten Aminogruppen können mit Hilfe einer Säure protoniert werden und führen aufgrund der elektrostatischen und der sterischen

Stabilisierung einer elektrosterischen Stabilisierung [48].

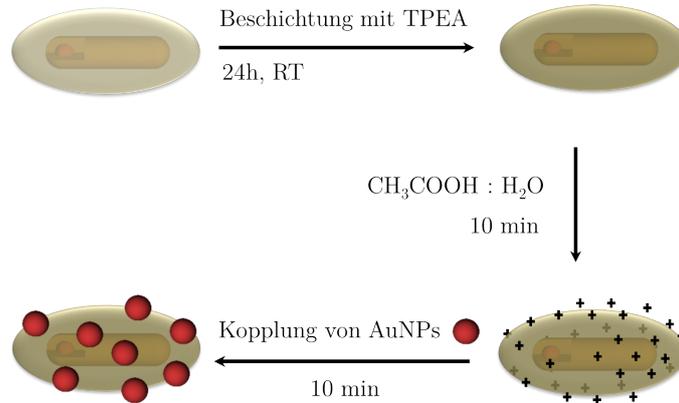


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer Funktionalisierung der $-OH$ reichen Silica Oberfläche mit TPEA und der anschließenden Protonierung mit einem Gemisch aus Wasser und Essigsäure. Nach der Protonierung erfolgt die Kopplung von AuNPs an die funktionalisierte Silicaoberfläche.

In der Abbildung 2.12 ist eine schematische Darstellung der Funktionalisierung der Silicaoberfläche mit einem Silankopplungsagenten und der anschließenden Protonierung der Aminliganden zu erkennen. Zum Schluß ist die Kopplung der bereitgestellten AuNPs an die protonierte Aminoberfläche dargestellt.

Chun-Liu Fang *et al.* modifizierten die Silicaoberfläche mit einem Silankopplungsagenten, wie z.B. (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS) [53]. Die funktionalisierte Oberfläche wird mit einem Gemisch aus Essigsäure und Wasser protoniert. Hierbei werden die vorhandenen $-NH_2$ -Gruppen zu $-NH_3^+$ -Gruppen protoniert. Dadurch werden die starken Interaktionen zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt [53]. Allerdings besitzt die positiv geladene Aminoberfläche eine hohe Affinität zu negativ geladenen citratstabilisierten AuNPs. Für die Kopplung der AuNPs ist es entscheidend, die Oberfläche zu funktionalisieren. Als funktionellen Gruppen eignen sich außer Amin- auch Schwefelliganden, um an bestimmte Metalle wie, z.B. Gold oder Silber zu koppeln [53, 54].

2.5 Interaktion zwischen Halbleitermaterialien und Metallen

Durch den rasanten Fortschritt der Forschung in den einzelnen Bereichen der Materialien, wie z.B. Exzitonischen Halbleiter- oder plasmonischer Metallnanopartikel, können diese miteinander zu neuen Nanosystemen kombiniert werden. Durch das Verknüpfen von unterschiedlichen Materialien zu einem neuen System, den sogenannten Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen, ergeben sich neue optische als auch elektronische Eigenschaften [55].

Halbleiter wie NK weisen interessante optische Eigenschaften auf. Allerdings ist die Fluoreszenz stark von der Fluktuation der Fluoreszenzintensität der NKs zwischen einem konkreten An- und Aus-Zustand abhängig. Einige Anwendungen werden durch das Blinken auf dem Einzelechniveau durch den Auger-Mechanismus reduziert [19, 21, 56]. Es gibt verschiedene Strategien um das Blinken zu unterdrücken, wie z.B. durch chemische Modifikation durch Aufbringen einer sehr dicken Schale aus Halbleitermaterialien (wie z.B. CdS) [57]. Eine andere Methode das Blinken zu reduzieren, ist das NKs in die Nähe plasmonisch aktiver Metallstrukturen, z.B. AuNPs, gebracht werden [18, 58, 59].

Um Halbleiter und Metalle miteinander zu verknüpfen, werden in der Literatur einige Möglichkeiten beschrieben. Eine Möglichkeit ist es, Metallnanopartikel direkt auf der Oberfläche von Halbleiternanomaterialien aufzuwachsen [60–62]. Durch die enge Nachbarschaft der beiden Materialien kommt es zu Fluoreszenzlöschungseffekten [62]. Diese treten dann auf, wenn Energie vom Exziton eines Halbleiters zum Metall übertragen wird. Eine andere Möglichkeit Metalle und Halbleiter miteinander zu verknüpfen, ist die Verwendung von Abstandshaltern [58, 59, 63]. Als Abstandshalter werden z.B. Polymere [64, 65], bioaktive Moleküle wie Proteine oder DNA [66–68] als auch SiO_2 [18, 58, 59, 69–71] verwendet.

Wie bereits schon erwähnt, kann die Fluoreszenz der NKs gequencht werden. Quen-

chen bezieht sich auf die Reduktion der NKs Fluoreszenz [18, 58, 69, 72, 73]. Das Quenchen wird durch einen Energietransfer vom Halbleiter zum Metall hervorgerufen [74]. Die Interaktion zwischen Halbleiter und Metallen hängt von vielen Faktoren ab, wie der Größe der Metallpartikel, dem Abstand zwischen dem Halbleiter und Metall, der Orientierung des Übergangsdipolmoments des NKs [18, 61, 71, 75–79] und der spektralen Überlappung zwischen Fluoreszenzmaximum und lokalen Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) [80, 81].

In der Literatur werden mehrere Modelle zur Interaktion von Metallen und Halbleitern abhängig von der Metallgröße und dem Abstand diskutiert [18, 58, 69, 72, 73]. Der Energietransfer wird als erstes von Förster *et al.* zwischen fluoreszierenden Molekülen und Metallpartikeln beschrieben [82]. Dabei fungiert der Fluorophor als Donor und der Metallpartikel als Akzeptor. Als Fluorophor können auch Halbleiterpartikel fungieren. Dabei hängt der Ladungstransport von der Größe der AuNPs und dem Abstand vom Halbleiter zum Metallpartikel ab. Große AuNPs im Größenbereich von 15-80 nm weisen eine starke LSPR Absorptionsbande auf. Der Wirkungsgrad der Energieübertragung hängt zusätzlich von der spektralen Überlappung der beiden Komponenten ab und folgt dem Mechanismus des Förster-Resonanzenergietransfers (engl. Förster *resonance energy transfer* / FRET) [82–87]. Somit haben große AuNPs eine höhere Energiewechselwirkung durch das LSPR.

Durch eine starke Wechselwirkung zwischen plasmonischen Metalloberflächen und Halbleiter kann es im Ensemble als auch auf der Ebene der einzelnen Teilchen zu einer Erhöhung der Photolumineszenz (PL) und einer verringerten Fluoreszenzlebensdauer führen [58, 69, 88–90]. Andererseits kann es aber auch zur Absenkung der PL führen [66, 91].

In der folgenden Abbildung 2.13 ist eine schematische Darstellung der Rekombinationsdynamik eines DR dargestellt [18, 69]. Zusätzlich sind zwei Modelle der veränderten Rekombinationsdynamik abgebildet von einem DR nach der Kopplung mit

kleinen Goldnanopartikeln von ca. 2 nm und plasmonisch aktiven Goldnanopartikeln größer 40 nm [69, 74].

Allgemein wird in der Literatur das Blinken von Halbleitern als eine Fluktuation zwischen zwei Zuständen beschrieben, dem fluoreszierendem An-Zustand und dem nicht-fluoreszierenden Aus-Zustand. In der Abbildung 2.13 a ist eine schematische Darstellung zur Erklärung der elektronischen Anregung und Rekombination in einem NK ohne Gold dargestellt. Der linke Teil beschreibt einen NK im An-Zustand und rechte Teil einen NK im Aus-Zustand. Wird ein NK mit einem Photon im Grundzustand $|1\rangle$ angeregt, wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Dieser NK befindet sich dann in dem Zustand $|2\rangle$. Die Ladungsträger können strahlend mit der Rate k_r rekombinieren. Die strahlende Rate k_r ist viel größer als die nicht-strahlende Rate k_{nr} . Die emittierte Energie wird als Fluoreszenz abgestrahlt.

Es kann passieren, dass ein Ladungsträger im angeregten Zustand aus dem NK tunnelt. Der Ladungsträger wird auf der NK Oberfläche abgefangen und der NK befindet sich im Zustand $|1'\rangle$. Durch ein weiteres Photon kann ein zweites Elektron-Loch-Paar erzeugt werden und der NK befindet sich dann im Zustand $|2'\rangle$. Aus diesem Zustand $|2'\rangle$ ist es viel wahrscheinlicher, dass die Ladungsträger durch den schnelleren Auger-Prozess nicht-strahlend mit der Rate k'_r (aug) rekombinieren [69]. Der NK kann erst wieder strahlend rekombinieren, wenn der abgefangene Ladungsträger wieder in den Kern zurück tunnelt.

Werden kleine AuNPs von ca. 2 nm in die nähere Umgebung von einem DR gebracht, kommt eine neue nicht-strahlende Rate k_{nr} (au) dazu (siehe Abbildung 2.13 b). Die nicht strahlende Rate k_{nr} (au) wird auf Energietransfer zurückgeführt. Dabei wird Energie vom Halbleiter auf die AuNPs übertragen und die PL verringert sich. Wird die Rekombinationsdynamik von einem NK nach der Kopplung mit größeren AuNPs betrachtet, wird eine zusätzliche Wechselwirkung durch den Antenneneffekt

2.5. Interaktion zwischen Halbleitermaterialien und Metallen

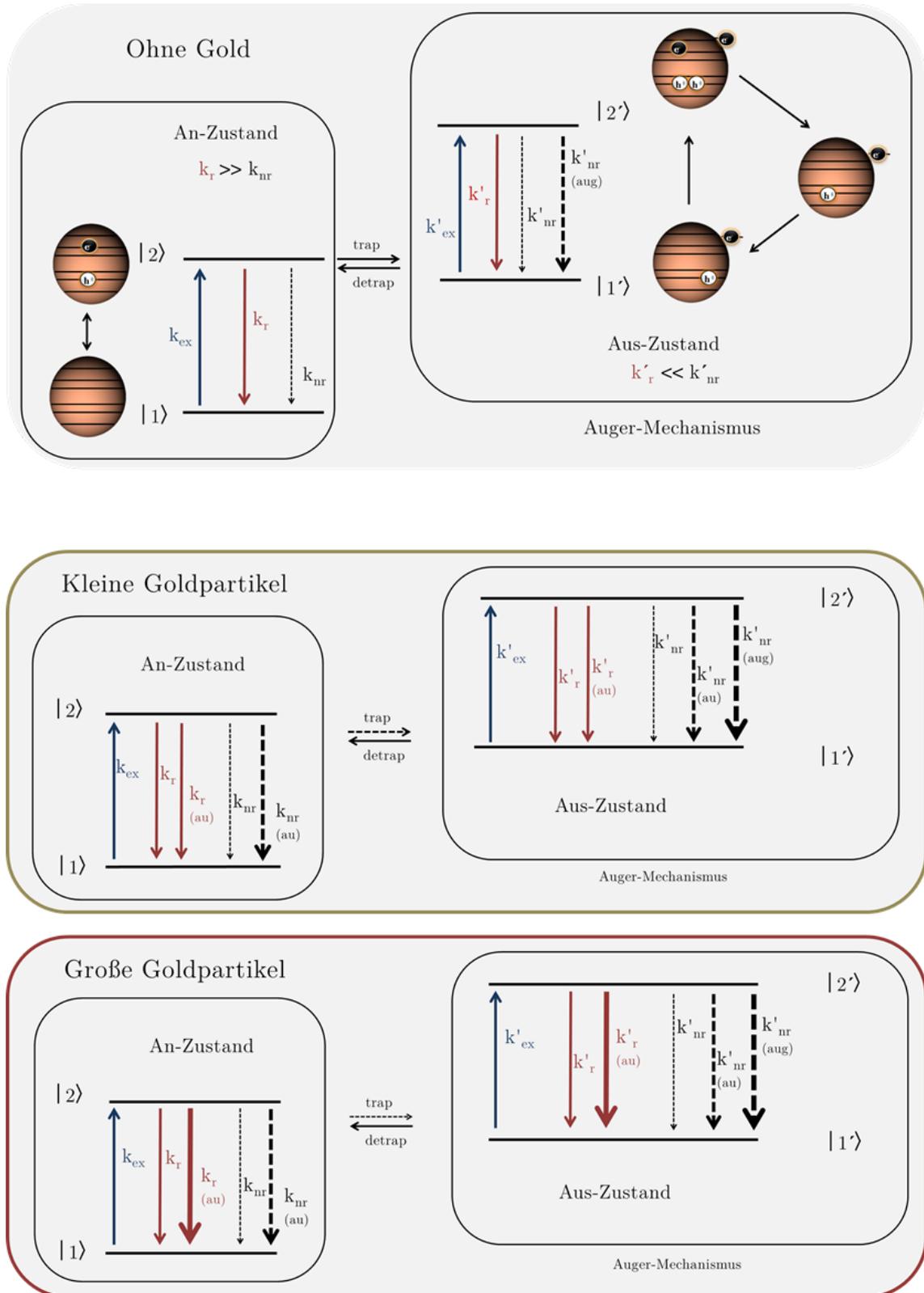


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Rekombinationsdynamik eines NREs ohne Gold, mit kleinen AuNPs und plasmonisch aktiven AuNPs größer 40 nm.

der großen plasmonisch aktiven Goldteilchen erwartet (siehe Abbildung 2.13 c). Hier wird eine zusätzliche strahlende Rate $k_r(\text{au})$ erwartet [83].

Um die Prozesse genauer verstehen zu können, ist es notwendig sich den Zusammenhang zwischen Quantenausbeute (QA) und Lebensdauern genau anzuschauen [74, 83, 92, 93]. QA wird auch Fluoreszenzausbeute eines Fluophors bezeichnet und beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der emittierten und absorbierten Photonen. In einem Fluorophor ist die QA gegeben durch:

$$QA = \left(\frac{k_r}{(k_r + k_{nr})} \right) \quad (2.9)$$

Dabei beschreibt k_r die strahlende Rate und k_{nr} die nicht-strahlende Rate. Die Lebensdauer τ für einen Fluophor wird folgendermaßen definiert:

$$\tau = \left(\frac{1}{(k_r + k_{nr})} \right) \quad (2.10)$$

Werden plasmonisch aktive AuNPs in die nähere Umgebung von Halbleitern gebracht, verändert sich die QA und die Lebensdauer der Halbleiter folgendermaßen:

$$QA = \left(\frac{(k_r + k_r(m))}{(k_r + k_r(m) + k_{nr} + k_{nr}(m))} \right) \quad (2.11)$$

$$\tau = \left(\frac{1}{(k_r + k_r(m) + k_{nr} + k_{nr}(m))} \right) \quad (2.12)$$

Wird ein Energietransfer zwischen einem Halbleiter und Metall berücksichtigt, ergibt sich dafür eine folgende Rate k_T und wird folgendermaßen beschrieben:

$$k_T = \left(\frac{1}{\tau} \left(\frac{R}{r} \right)^6 \right) \quad (2.13)$$

$\tau = 1 / (k_r + k_{nr})$, r ist der Abstand zwischen Metall und Halbleiter und R_0 ist der charakteristische Abstand an dem die Energietransfereffizienz 50 % beträgt.

2.6 Zielsetzung und Problemstellung der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es die Herstellung und die Untersuchung optischer Eigenschaften der Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen. Die Herstellung der Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen beinhaltet eine mehrstufige Synthese. Diese setzt sich aus zwei Syntheseblöcken zusammen. Der Hauptschwerpunkt der Arbeit ist der erste Syntheseblock (siehe Abbildung 2.14). In diesem Abschnitt werden elongierte DRs synthetisiert und anschließend mit einer dünnen und homogenen Silicaschale unter 10 nm beschichtet. Dieser Schritt wird als Silanisierung bezeichnet. Der nachfolgende Schritt befasst sich mit der Funktionalisierung der Silicaoberfläche. Es werden Aminverbindungen an die Silicaoberfläche gebunden, um diese im letzten Schritt des Syntheseblocks mit Essigsäure zu protonieren. Das Produkt des ersten Syntheseblocks sind mit Silica beschichtete, funktionalisierte und protonierte DRs. Der zweite Syntheseblock besteht aus der Synthese von AuNPs. Diese wurden aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Weller und Prof. Dr. Mews zur Verfügung gestellt.

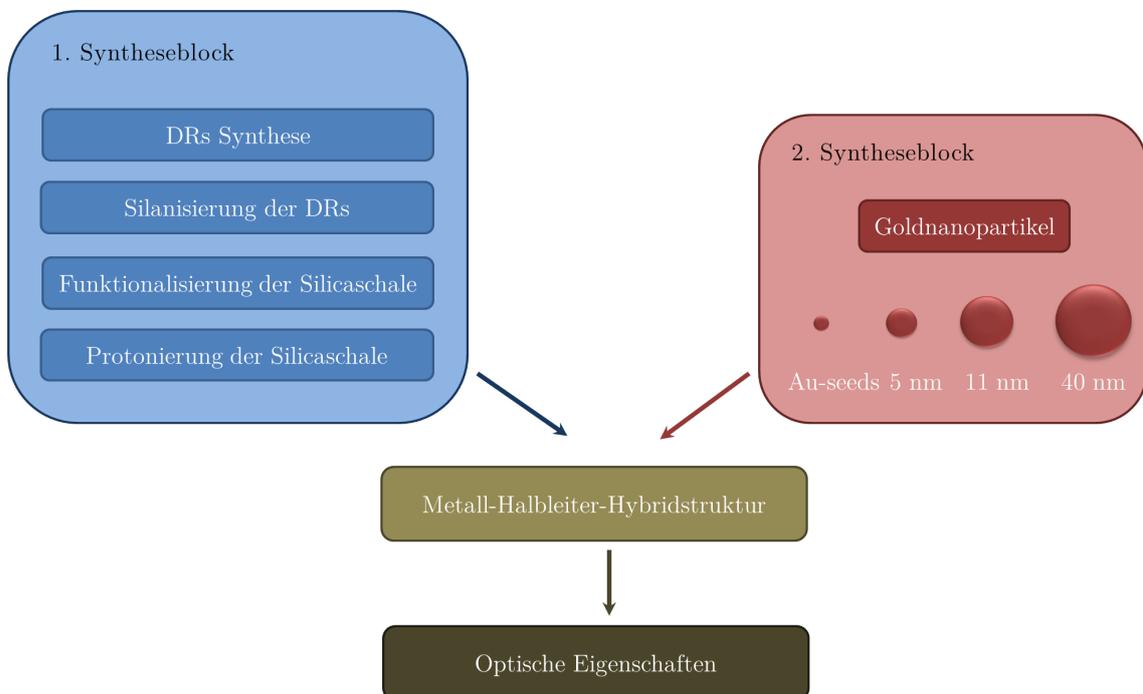


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung zur Zielstellung der Arbeit.

Anschließend erfolgt die Zusammenführung der zwei Syntheseblöcke. An die Silica

beschichtete DRs werden AuNPs gekoppelt. Die erfolgreich hergestellten Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen werden dann auf ihre optischen Eigenschaften mit Hilfe der Konfokalmikroskopie untersucht. Schlussendlich konnten sogar Einzelspektroskopiemessungen der erfolgreich hergestellten Halbleiter-Metall-Hybridstrukturen durchgeführt werden.

3 Synthese und Präparation der Proben

3.1 Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien während der praktischen Arbeit: Selen (Se, 99.999 %, Sigma Aldrich), Cadmiumoxid (CdO, 99.9 %, Chempur), Schwefel (S, 99.9 %, Sigma Aldrich), Tributylphosphin (TBP, 95 %, Acros Organics), Octadecylphosphonsäure (ODPA, 97 %, PCI Synthesis), Trioctylphosphinoxid (TOPO, zur Synthese, Merck), Trioctylphosphin (TOP, 97 %, Abcr), Tetradecylphosphonsäure (TDPA, 98 %, Alfa Aesar), Igepal CO-520 (Sigma Aldrich), Cyclohexan (99.5 %, Merck), Ammoniak (NH₃, 25 %, Merck), Tetramethylorthosilicat (TMOS, 98 %, Sigma Aldrich), Tetraethylorthosilicat (TEOS, 98 %, Sigma Aldrich), Tetrapropylorthosilicat (TPOS, 98 %, TCI), N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]ethylendiamin (TPEA, 97 %, Sigma Aldrich), Goldsäure (99.999 %, Acros Organics), Aceton (98.8 %, Acros), Propanol (99.8 %, Sigma Aldrich), Ethanol (EtOH, 99.5 %, Acros), Methanol (MeOH, 99.8 %, Acros) und Toluol (99.7 %, Sigma Aldrich), Essigsäure, (99.0 %, Sigma Aldrich).

3.2 Synthese der Vorläuferverbindung

Selen-Vorläuferverbindung (0.5 M)

Es wurden 0.5922 g (0.0075 mol) Selen in 15 mL TBP unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelöst.

Schwefel-Vorläuferverbindung (2 M)

Es wurden 1.2 g (0.0037 mol) Schwefel in 18 mL TOP unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelöst.

3.3 Synthese der CdSe/CdS-Kern/Schale-DotRods

Synthese der CdSe-Kerne

Die CdSe-Kerne wurden nach der Vorschrift von Peng *et al.* synthetisiert [94]. Für die Synthese wurden 0.054 g (0.4 mmol) CdO, 0.224 g (0.8 mmol) TDPA und 4.0 g (10.3 mmol) TOPO für 1 h evakuiert und unter Stickstoffatmosphäre auf 310 °C geheizt bis eine klare Lösung entstand. Die klare Lösung wurde anschließend auf 270 °C erhitzt und es erfolgte die Injektion von 1.6 mL einer 0.5 M Se/TBP Lösung. Nachfolgend wurde die Reaktionstemperatur auf 250 °C eingestellt, bei welcher das Wachstum der CdSe-Kerne erfolgte. Die Reaktionslösung wurde mit einem Kaltluftfön auf 100 °C abgesenkt, was zum Beenden der Reaktion führte. Durch die Zugabe von 10 mL Methanol wurden die CdSe-Kerne ausgefällt. Um die Probe zu reinigen, wurde diese zentrifugiert und die Methanolphase abgenommen. Im Anschluss wurden die gereinigten CdSe-Kerne in Toluol aufgenommen.

Synthese der CdS-Schale

Die CdS-Schale wurden nach der Vorschrift von Carbone *et al.* synthetisiert [9]. Für die Synthese der CdS-Schale wurden 0.086 g CdO (0.67 mmol), 0.290 g (0.87 mmol) ODPa, 0.080 g (0.48 mmol) HPA und 3.0 g (7.8 mmol) TOPO für 1 h evakuiert und unter Stickstoffatmosphäre auf 310 °C erhitzt bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde die Lösung auf 370 °C geheizt nach dem Erreichen der Temperatur wurden 0.9 mL TOP injiziert und 5 Minuten gewartet bis die Temperatur wieder konstant war. Dann wurde eine Lösung aus 0.6 mL TOP, 0.8 mL Schwefel-Vorläuferverbindung und 0.758 mL CdSe-TOP-Lösung injiziert. Bei einer Temperatur von 350 °C erfolgte das Wachstum der Schale für 6 Minuten. Durch schnelles Abkühlen der Reaktionslösung mit einem Kaltluftfön auf 100 °C wurde die Reaktion gestoppt. Anschließend wurden 10 mL Methanol zugegeben, um die fertigen DRs zu fällen. Die Suspension wurde 5 Minuten bei 11.000 rpm zentrifugiert, der Überstand abgenommen und die DRs in 10 mL Toluol aufgenommen.

3.4 Oberflächenmodifizierung der DotRods

3.4.1 Silanisierung der DotRods

Die Beschichtung der DRs mit Silica erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Pietra *et al.* [49]. Es wurden 1.9 g (4.4 mmol) Igepal CO-520 und 30 mL Cyclohexan in einen Kolben vorgelegt und für 1 h gerührt. Danach wurden 400 μ L DRs zugegeben und 1 h gerührt. Anschließend wurden 100 μ L Ammoniak (25%) für 60 μ L TMOS oder 200 μ L Ammoniak (25%) für 400 μ L TEOS in einem Zeitintervall von 5 Minuten zugegeben. Die Lösung wurde dann für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wurde die Lösung mit Ethanol versetzt, 10 Minuten gerührt und anschließend 20 Minuten bei 11.000 rpm zentrifugiert. Die silanisierten DRs (SiDRs) wurden weiterhin mit Isopropanol, Ethanol und Methanol gereinigt.

Die gereinigten SiDRs wurden in 30 mL Ethanol aufgenommen und für 30 Minuten sonifiziert.

3.4.2 Oberflächenmodifizierung mit TPEA

In der vorliegenden Arbeit wurden für die Funktionalisierung der SiO₂-Oberfläche der Ligand TPEA verwendet. Die SiDRs wurden mit 60 μ L TPED versetzt und die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reinigung wurden die funktionalisierten SiDRs 20 Minuten bei 11.000 rpm zentrifugiert, mit Isopropanol und Ethanol gewaschen, in 30 mL Methanol aufgenommen und für 30 Minuten sonifiziert.

3.4.3 Protonierung der Aminliganden

Für die Protonierung der funktionalisierten SiDRs wurden 5 mL der Stammlösung verwendet. Zusätzlich wurde eine Lösung aus 10 mL Wasser und 1 mL Essigsäure hergestellt. Daraus wurde 1 mL der Lösung zur Stammlösung zugegeben. Die Lösung wurde für 5 Minuten geschüttelt und anschließend 20 Minuten bei 11.000 rpm zentrifugiert. Die fertigen Partikel wurden mehrmals mit Wasser gereinigt und in 30 mL Ethanol aufgenommen.

3.4.4 Herstellung der Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen

Hierfür wurden 5 mL der bereits vorhandenen AuNPs Lösung vorgelegt und 1 mL der protonierten SiDRs zugegeben. Die Lösung wurde für ca. 10 Minuten stark geschüttelt und anschließend bei 11.000 rpm für 30 Minuten zentrifugiert. Der überstand wurde entfernt und die hergestellten SiDRs mit gekoppelten AuNPs wurden in 10 mL Ethanol aufgenommen. Anschließend wurden die Lösung für 30 Minuten sonifiziert.

3.5 Probenpräparation

Für die durchgeführten Messungen am konfokalen Mikroskop wurden die verwendeten Glasplättchen zunächst gereinigt, um anschließend die jeweilige Probe aufzubringen und zu vermessen. Dafür wurden die Glasplättchen zunächst mit Aceton und dann mit Propanol für jeweils 20 Minuten sonifiziert. Danach wurde die Glasoberfläche im *plasma cleaner* für 3 Minuten gereinigt, um alle organischen Reste vom Glasplättchen zu entfernen. Die gereinigten Glasplättchen wurden staubfrei in vorgesehenen Behältern gelagert.

3.5.1 Probenpräparation für Einzelspektroskopie

Von der gewünschten Probe wurde eine Konzentrationsreihe hergestellt und für einige Minuten sonifiziert. Abschließend wurden die gereinigten Glasplättchen auf den *spin coater* gelegt und bei ca. 1000 rpm wurden 10 μL der verdünnte Probe auf das Glasplättchen aufgetropft. Die Methode ist in der Abbildung 3.1 dargestellt.

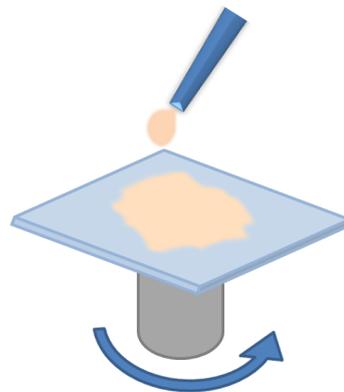


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines spin coaters. Es wurden jeweils 10 μL der zu untersuchenden Probe auf das Glasplättchen aufgetropft.

3.5.2 Selbst organisierte Goldnanopartikelfilme

Die nun gereinigten Glasplättchen wurden in eine zuvor hergestellte 2% Lösung aus TPEA und Ethanol für 24 h getaucht. Danach wurde das Glasplättchen mit

Ethanol und destillierten Wasser abgespült, um die überschüssigen Liganden von der Oberfläche zu entfernen und für 30 Minuten in den Trockenschrank gestellt. Auf die funktionalisierten Glasplättchen wurde eine Goldlösung getropft und für 24 h stehen gelassen. Anschließend wurde das Glasplättchen mit destilliertem Wasser abgespült und vorsichtig trocken gepustet. Die SiDRs wurden mittels *spin coater* bei ca. 800 rpm 10 μL aufgetropft.

3.6 Probenpräparation für die IR-Messungen

Um folgende Messungen am IR-Spektrometer durchführen zu können, wurden jeweils die Proben DRs, DRs funktionalisiert mit Igepal CO-520 und die mit den Silicaten (TMOS, TEOS und TPOS) beschichtete DRs mit Ethanol gewaschen und für die Messung in Ethanol aufgenommen. Alle Lösungen hatten die gleichen Konzentration bezogen auf die Konzentration der DRs Lösung. Anschließend wurde von jeder Lösung 15 μL entnommen und jeweils auf den Probenhalter aufgetropft. Danach wurden die Proben unter Stickstoffstrom für 10 min gehalten, um das überschüssige Lösungsmittel zu entfernen. Zum Schluss wurden die Spektren aufgenommen.

4 Charakterisierungsmethoden und experimenteller Aufbau

4.1 UV-Vis-Absorptionspektroskopie

Die in der Arbeit gezeigten Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrometer *Cary 5000 von Varian* bei Raumtemperatur im Bereich von 300-800 nm in einer Quarzglasküvette gemessen. Die Basislinie wurde vor jeder Messung mit dem entsprechenden Lösungsmittel aufgenommen.

4.2 Fluoreszenzmikroskopie

Die gemessenen Fluoreszenzspektren wurden mit einem *Fluoromax 4000 von Horiba Jobin Yvon* aufgenommen. Um die Quantenausbeute (QA) der synthetisierten Partikel zu bestimmen, wurde ein Referenzsystem (Farbstoff Rhodamin 6G (Rh6G) in Ethanol) mit einer bereits bekannten QA verwendet. Für die Ermittlung der QA lag die optische Dichte für die Partikel und die für das Rh6G bei ca. 0.061. Für die Messungen wurde eine Anregungswellenlänge von 460 nm und ein Messbereich von 490-800 nm ausgewählt. Folgende Formel wurde zur Ermittlung der QA verwendet:

$$QA\% = \frac{I(Probe)}{I(Rh6G)} \cdot 95\% \cdot \frac{A(Rh6G)}{A(Probe)},$$

Wobei I die Fluoreszenzintensität der gemessenen Probe ist, die sich aus der inte-

grierten Fläche der Fluoreszenzspektren ergibt. A ist die optische Dichte der Probe bei der verwendeten Anregungswellenlänge und 95 % ist die QA der verwendeten Referenzprobe Rh6G.

4.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahmen wurden mit einem TEM der Firma *Jeol (Jem-1011)* durchgeführt. Hierfür wurden 10 μL der Probenlösung auf ein Kupfernetzchen mit 200 Maschen, welches mit einem Kohlefilm beschichtet war, aufgetropft. Nach dem Eintrocknen der Probe konnte diese im TEM vermessen werden.

4.4 Infrarotspektroskopie

Für die Infrarotmessungen wurde ein Spektrometer der Firma *Varian 660* mit einer Spektralauflösung von 4 cm^{-1} verwendet. Dafür wurden 10 μL der Probe auf den Probenhalter getropft. Um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen, wurde die Probe unter einem Stickstoffstrom für 15 Minuten getrocknet und im Anschluss vermessen.

4.5 Konfokalmikroskopie

In diesem Kapitel wird auf den Versuchsaufbau des Konfokalmikroskops, der in dieser Arbeit verwendet wurde, näher eingegangen. Zunächst erfolgt ein grober Überblick vom Aufbau, dann eine detaillierte Beschreibung des Strahlengangs und der Anordnung als auch der Funktionen der einzelnen Instrumente. Eine schematische Darstellung des Anregungsstrahlengangs ist in der Abbildung 4.1 dargestellt. Die Konfokalmikroskopie dient der Beobachtung der Fluoreszenz oder auch Fluoreszenzänderung der zu untersuchenden Partikel, z.B. DRs, die im nächsten Syntheseschritt

mit Silica beschichtet und an AuNPs gekoppelt wurden. Die entsprechenden Proben wurden stark verdünnt und auf ein transparentes Trägermaterial (z.B. Glasdeckgläschen) aufgetragen. Somit konnten optische Eigenschaften einzelner DRs untersucht werden.

Als Anregungsquelle wird ein Diodenlaser *PiL044X*, *A.L.S. GmbH* verwendet. Dieser Laser kann in zwei verschiedenen Stufen betrieben werden, zum einen im *continuous wave mode* oder gepulst. Durch den Strahlenteiler wird das parallele Anregungslicht vom Detektionsstrahlengang getrennt. Im Anregungsstrahlengang wird das monochromatische Licht des Lasers durch einige Filter (Neutraldichte Filter mit einer optischen Dichte (OD) von OD = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0) abgeschwächt und durch den Beamsplitter (BS) reflektiert und durch ein Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert. Als Mikroskopobjektiv wurde ein Luftobjektiv (*Zeiss Achroplan*, NA) verwendet.

Die zu untersuchende Probe wird punktweise durch den Laserstrahl bewegt. Das Abrastern erfolgt in einer lateralen Bewegung, für die laterale Feinpositionierung wird ein *Piezo Scanner* (P-517.3 CL *Physik Instrumente* (PI)) eingesetzt. Der Tisch bietet eine Verfahrmöglichkeit von $150 \times 150 \times 10 \mu\text{m}^3$ (x, y, z). Zur Ansteuerung des Piezoscanners und zur Erfassung der APD-Pulse wird eine Gold Box (*ADwin-Gold von Jäger Computergesteuerte Messtechnik GmbH*) verwendet. Das reflektierte und emittierte Licht der zu untersuchenden Probe wird vom gleichen Mikroskopobjektiv eingesammelt und Richtung Detektor geleitet. Das zurückgestreute, kurzwellige Anregungslicht wird durch Reflexion abgetrennt und das langwellige Fluoreszenzlicht kann ungehindert passieren. Zusätzlich wird noch ein Langpassfilter (LP) (LP03-532RE-25, Firma *Semrock*) mit einer Filterkante bei 532 nm verwendet, um das Anregungslicht zu unterdrücken. Anschließend kann der Strahl durch einen umklappbaren Spiegel entweder auf eine *Avalanche* Photodiode (APD) oder durch einen Spek-

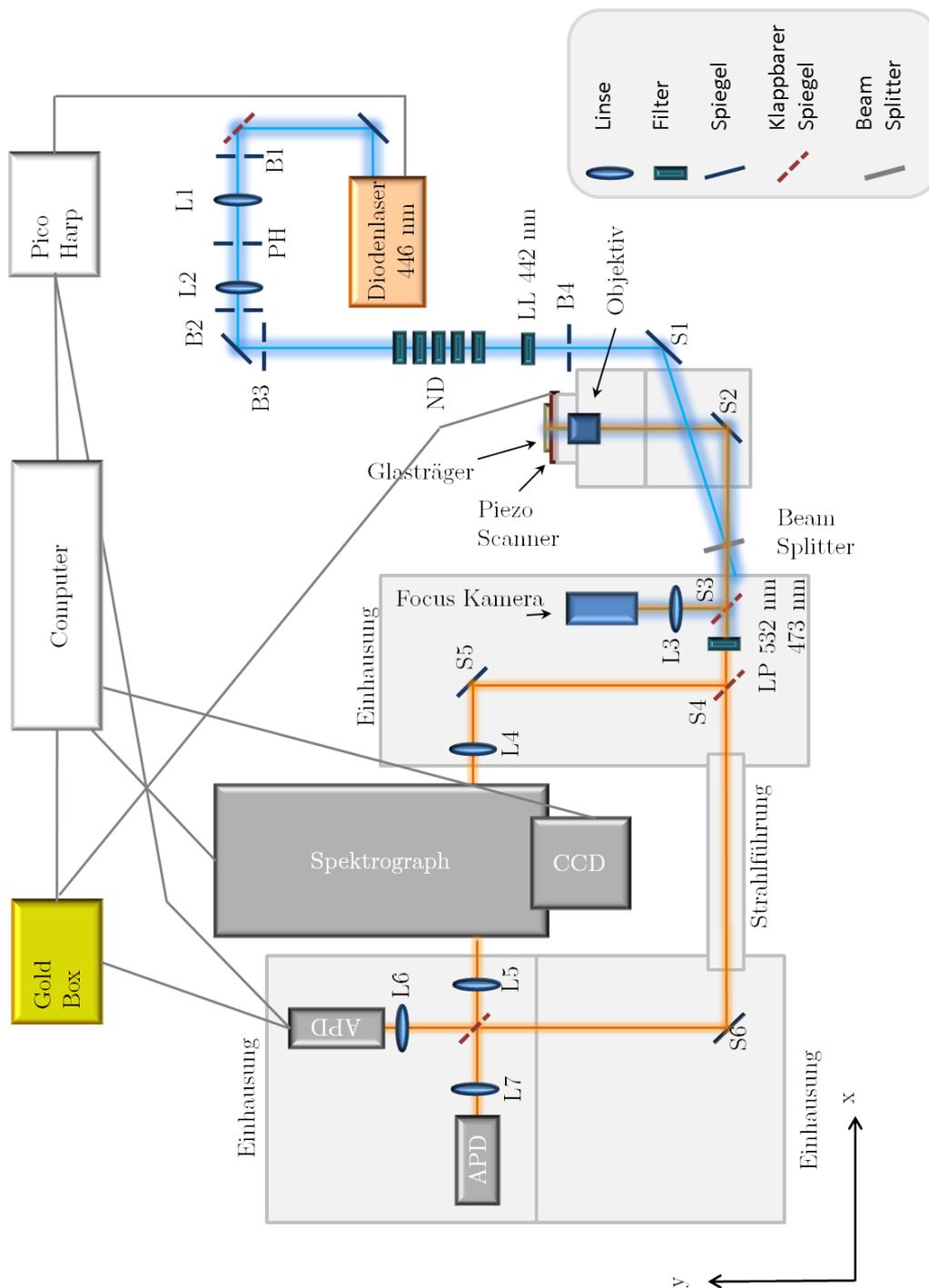


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des verwendeten Konfokalmikroskops. Es wurde ein Diodenlaser mit einer Emissionswellenlänge von 446 nm verwendet, Strahlenverlauf ist mit einer blauen und orangen Linie (Fluoreszenzlicht) gekennzeichnet.

tographen (Acton SP2300i von *Princeton Instruments*) auf eine *charge-coupled device* (CCD) Kamera (Photonmax 1024 von *Princeton Instruments*) fokussiert werden.

Die APD (*PDM Series, Micro Photon Devices*) ist eine empfindliche Photodiode, die zur Detektion und Zählung einzelner Photonen dient. Es lassen sich Rasterbilder von der Probe mit Hilfe der APD und mit Hilfe von einem in der Arbeitsgruppe in LabView geschriebene Programm erzeugen. Gleichzeitig ist das LabView-Programm über die Goldbox für die Steuerung der *Piezo Scanner* verantwortlich.

Außerdem lassen sich mit der APD Photolumineszenz-Abklingkurven aufnehmen. Wenn ein Photon an der APD ankommt, startet die Zeitmessung und endet mit dem nächsten ankommenden Laserpuls. Die Auswertung erfolgt mit dem Zeit-Korrelierten-Einzel-Photon-Zähl-System (*Pico Harp 300 von PicoQuant*). Weiterhin besteht die Möglichkeit, Zeitspuren der Photolumineszenzintensität von NKs aufzunehmen. So können zeitliche Veränderungen in der Signalintensität detektiert werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird auf die Herstellung von Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen und die anschließende Untersuchung mittels optischer Spektroskopie eingegangen. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Synthese der DRs, die mit einer dünnen Silicaschale beschichtet werden und der anschließenden Kopplung von AuNPs. Diese hergestellten Strukturen wurden mittels optischer Spektroskopie untersucht.

5.1 Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Synthese

Es wurden DRs nach der Methode von Carbone *et al.* synthetisiert [9]. Im nächsten Schritt wurde die Silanisierung der bereits erfolgreich hergestellten DRs durchgeführt und untersucht. Zunächst wurde das bislang in der Literatur fast ausschließlich verwendete Silicat TEOS eingesetzt, um eine homogene Silicaschale um die DRs zu synthetisieren. Anschließend wurde das Silicawachstum mit Hilfe von drei Silicaten Tetramethylorthosilicat (TMOS), TEOS und Tetrapropylorthosilicat (TPOS) vergleichend untersucht. Hierbei erfolgte die Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie (IR) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die Infrarotmessungen wurden in einer Kooperation mit Dr. Xiao Tang durchgeführt.

Die Silicaschale dient als Abstandhalter zwischen den DRs und den später gebundenen AuNPs. Das Anbinden der AuNPs an die Silicaoberfläche erfolgte über ein

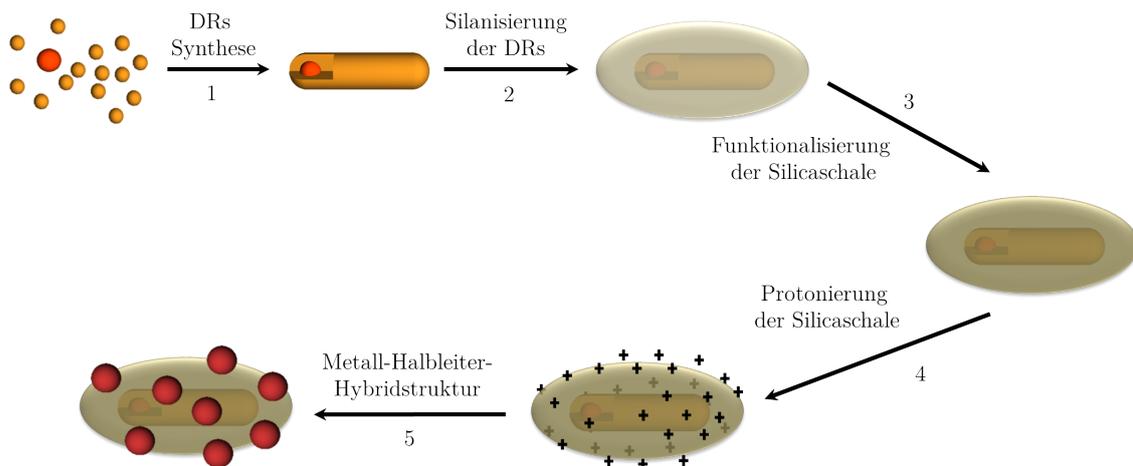


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der durchgeführten Syntheseroute.

Linkermolekül. In diesem Fall wird ein Silankupplungsagent N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin (TPEA) verwendet. Nach der Beschichtung der Silicaoberfläche mit TPEA wurde der Aminligand protoniert und mit den AuNPs gekoppelt. Durch vermutlich elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Silica beschichteten DRs und AuNPs konnten erfolgreich Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen hergestellt werden. Eine schematische Darstellung des Syntheseteils ist in der Abbildung 5.1 dargestellt.

5.1.1 CdSe/CdS-DotRods

Die in dieser Arbeit verwendeten Halbleiter DRs wurden aus den zwei Halbleitermaterialien CdSe und CdS hergestellt. Ausgangspunkt hierfür war die Synthese der CdSe-Kerne nach der Synthesevorschrift von Peng *et al.* [25]. Die Kerne werden von mehreren Liganden wie Trioctylphosphinoxid (TOPO), Trioctylphosphin (TOP), Octadecylphosphonsäure (ODPA) und Tributylphosphin (TBP) in der Lösung stabilisiert. Jedoch sind auf der DR Oberfläche nur die ODPA Liganden fest gebunden. Im Anschluss wurde eine elongierte CdS-Schale auf den CdSe-Kern aufgewachsen. Das Schalenwachstum erfolgte nach der Synthesevorschrift von Carbone *et al.* [9]. Durch die Kontrolle der Wachstumsbedingungen, wie z. B. der Reaktionszeit, kann

ten die CdS-Schale in ihrer Länge variiert werden. Kern-Schale Halbleitermaterialien haben höhere Quantenausbeuten (QA) und höhere Photostabilität im Vergleich zu den unbeschichteten CdSe-Kernen. Die Charakterisierung der DRs erfolgte anhand von UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie.

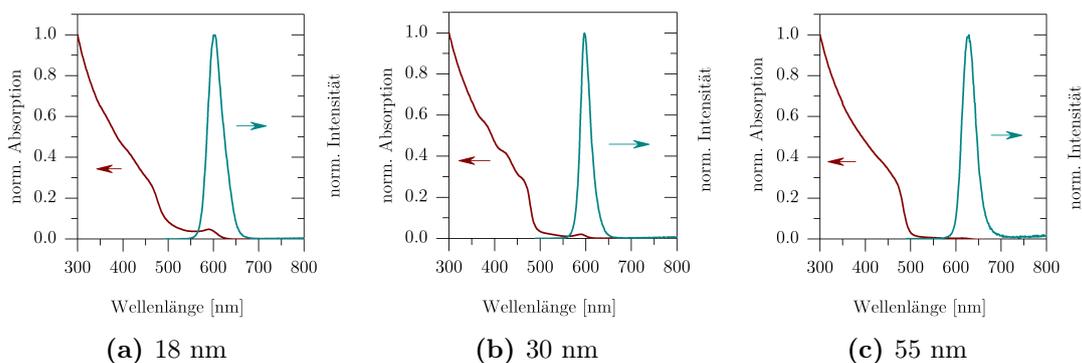


Abbildung 5.2: Absorptions- (rot) und Emissionsspektren (türkis) der Proben DR18, DR30 und DR50. Die Anregungswellenlänge betrug 460 nm.

Typische UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der synthetisierten DRs sind in der Abbildung 5.2 dargestellt. Die Bandlückenabsorption liegt für die DRs mit einer Länge von 18 nm (DR18) bei einer Wellenlänge von 590 nm. Die DRs mit 30 nm Länge (DR30) haben ein Maximum bei einer Wellenlänge von 580 nm und für DRs mit der Länge von 50 nm (DR50) bei 615 nm. Das Fluoreszenzspektrum für die Probe DR18 weist eine Halbwertsbreite (HWB) von 40.5 nm auf und das Maximum liegt bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 603$ nm, für die Probe DR30 beträgt die HWB = 27.5 nm und $\lambda_{\max} = 597$ nm und für DR50 ist die HWB = 34.9 nm und $\lambda_{\max} = 629$ nm. Für die Probe DR18 ist eine Stokesverschiebung von 13 nm, für DR30 von 17 nm und für die Probe DR50 von 14 nm zu den höheren Wellenlängen zu beobachten.

In Abbildung 5.3 sind drei TEM-Aufnahmen mit synthetisierten DRs verschiedener Länge dargestellt. Unter den TEM-Bildern sind die entsprechenden Längenhistogramme (d-f) der hergestellten DRs dargestellt. Alle drei DRs zeigen eine homogene Längenverteilung auf. Die Längen der DRs betragen (a) $17.4 \text{ nm} \pm 2.9 \text{ nm}$ (DR18), (b) $26.9 \text{ nm} \pm 3.9 \text{ nm}$ (DR30) und (c) $55.3 \text{ nm} \pm 9.6 \text{ nm}$ (DR50). Unter den Län-

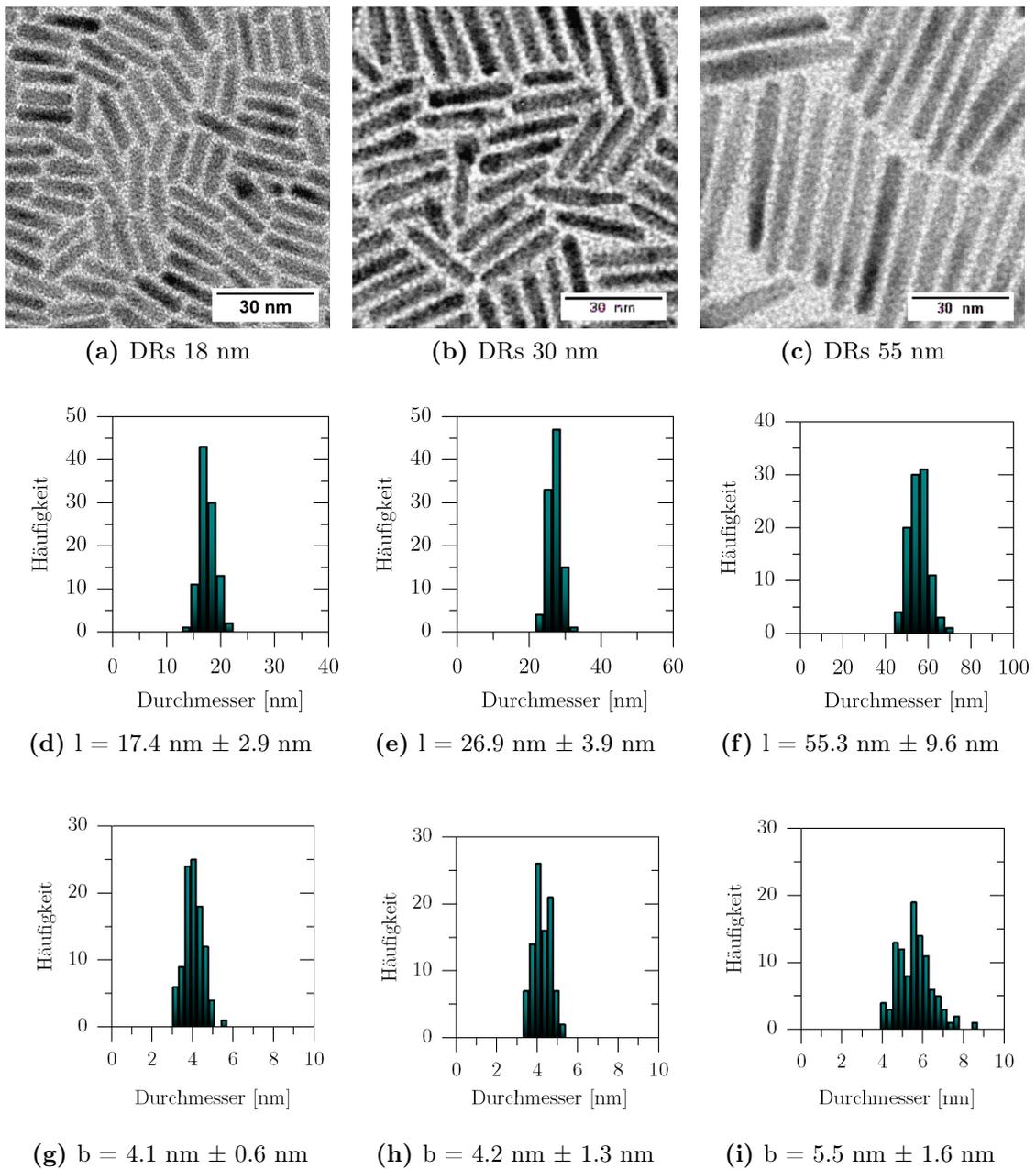


Abbildung 5.3: TEM-Aufnahmen von DRs mit verschiedenen Längen (a) 18 nm, (c) 27 nm und (e) 55 nm und den entsprechenden Breiten (g) 4.1 nm, (h) 4.2 nm und (i) 5.5 nm. Die Längenverteilung der oben aufgeführten DRs (a-c) ist im Histogramm direkt darunter abgebildet.

genverteilungen sind die entsprechenden Breitenhistogramme der DRs abgebildet.

Die Breite der DRs von der Probe DR18 beträgt (g) $4.1 \text{ nm} \pm 0.6 \text{ nm}$, für die Probe DR30 (h) $4.2 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ und für die Probe DR50 (i) $5.5 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$.

5.1.2 Silicabeschichtung von elongierten Partikeln mittels Mikroemulsionsmethode

Ziel der Synthese war es, DRs mit einer festen und dünnen Schale von unter 10 nm zu beschichten. Dafür wurde zunächst aus der Literatur die bekannte Mikroemulsionsmethode für die Silicabeschichtung sphärischer und elongierter Partikel mit dem Silicat TEOS genutzt [44, 46, 49]. Die zwei Modelle der Mikroemulsionsmethode zur Herstellung von Silicaschalen wurden bereits im Theorieteil ausführlich beschrieben. Des weiteren wurden zwei weitere Silicate verwendet, zum einen TMOS und TPOS. Die Silicate unterscheiden sich untereinander in der Länge der Alkylketten, die über ein O-Atom an das zentrale Si-Atom gebunden sind. Die Gruppen werden folgendermaßen definiert: Methoxy- (TMOS), Ethoxy- (TEOS) und Propoxysilicat (TPOS). In der Abbildung 5.4 sind die Strukturformeln der verwendeten Silicate dargestellt.

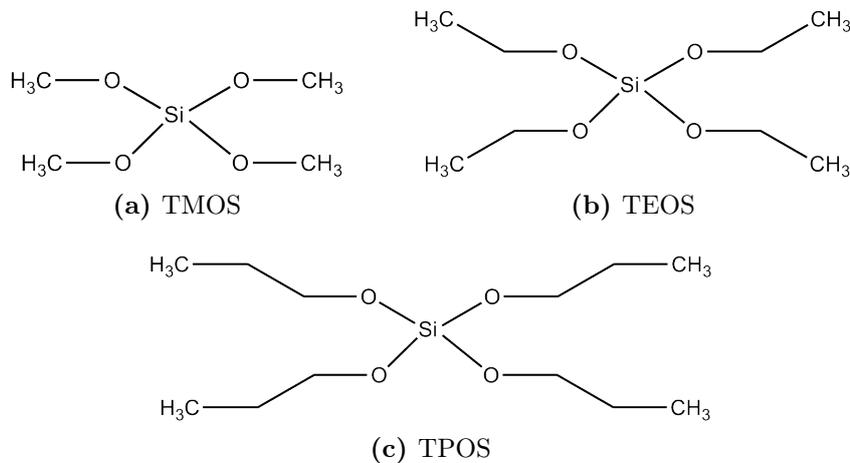


Abbildung 5.4: Strukturformeln der verwendeten Silicate (a) TMOS, (b) TEOS und (c) TPOS.

Der Silanisierungsmechanismus der drei Silicate TMOS, TEOS und TPOS wurde mittels IR-Spektroskopie und TEM untersucht und anschließend miteinander verglichen. Es wurde der Einfluss der Kettenlänge, bezogen auf den Silanisierungsmechanismus genauer analysiert. Die IR-Spektroskopischen Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Xiao Tang durchgeführt.

Bildung einer Silicaschale mit TEOS und TMOS

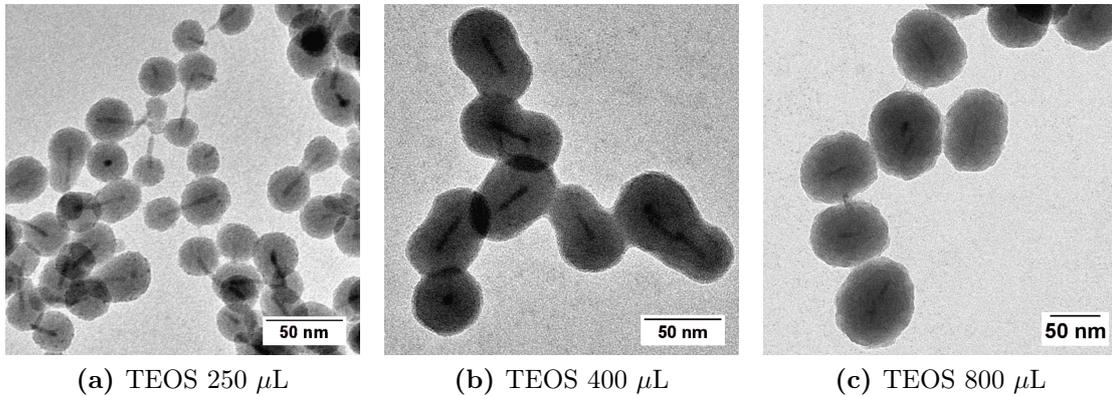


Abbildung 5.5: Mit Silica beschichtete DRs unter Verwendung von (a) 250 μL TEOS, (b) 400 μL TEOS mit einer Schalenbreite von 14 nm, (c) 800 μL TEOS mit einer Schalenbreite von 30 nm.

Um eine Silicaschale aus TEOS unter 10 nm herzustellen, wurde der Einfluss der zugegebenen TEOS-Menge untersucht. In der Abbildung 5.5 sind TEM-Aufnahmen der mit Silica beschichteten DRs gezeigt. Alle Reaktionszeiten lagen bei 24 h. Wurde eine geringere Menge TEOS verwendet (250 μL , 5.5 a), bildeten sich nur hantelähnliche Strukturen aus, bei denen sich sphärische Silicapartikel an den Enden der DRs gebildet hatten, die in der Mitte nicht zusammengewachsen sind. Ein Grund dafür ist die unzureichende TEOS Menge (siehe Abbildung 5.5 a), die zu einer unvollständigen Schale um die Partikel führt. Wurde eine sehr hohe Menge TEOS (800 μL , 5.5 c) bei gleichbleibender Reaktionszeit verwendet, konnte nach 24 h eine geschlossene nahezu sphärische Silicaschale ohne Einbuchtungen beobachtet werden (siehe Abbildung 5.5 c). Jedoch wurde eine mittlere Schalenbreite von bis zu 30 nm gemessen. Werden 400 μL an TEOS für die Silanisierung verwendet, werden mit Silica bedeckte DRs erhalten. Jedoch sind in der Mitte der Strukturen leichte Einbuchtungen zu erkennen. Die Abbildung 5.5 b zeigt mit Silica beschichtete DRs unter Verwendung von 400 μL TEOS. Als mögliche Ursache könnte zunächst die Bildung der Hantelstruktur auf den DRs und das anschließende Zusammenwachsen der sphärischen Silicapartikel herangezogen werden. Hierauf wird im nächsten Kapitel näher

eingegangen. Die Schalenbreite betrug 14 nm, was darauf schließen lässt, dass mit dieser Methode keine dünnen Schalen synthetisiert werden konnten, da der Radius der Silicapartikel maßgeblich zur Schalenbreite beiträgt.

In Abbildung 5.6 sind TEM-Bilder von DRs dargestellt, die mit dem Silicat TMOS beschichtet wurden. Für die Silanisierung wurden jeweils 60 μL und 120 μL von TMOS verwendet. Es ist zu erkennen, dass sich bereits bei einer sehr geringen Menge TMOS (60 μL) eine homogene und dünne Silicaschale unter 10 nm um die DRs bildet. Es konnten keine hantelähnliche Strukturen oder Silicapartikel ohne DRs beobachtet werden. Bei der Verwendung der doppelten TMOS Mengen wurden ebenso dünne Silicaschalen um die DRs gebildet, allerdings verbunden mit einer wesentlich höheren Ausbildung von Silicakugeln ohne DRs. Als mögliche Ursache könnte die höhere Hydrolyserate zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit von TMOS in Betracht gezogen werden [95].

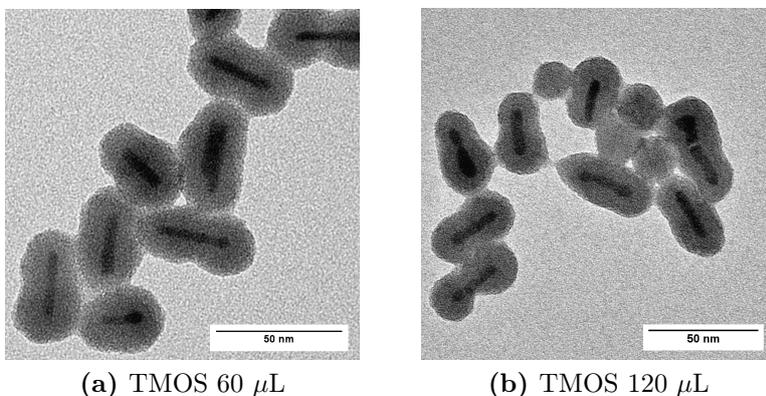


Abbildung 5.6: Mit Silica beschichtete DRs unter Verwendung von (a) 60 μL TMOS mit einer Schalenbreite von 8 nm und (b) 120 μL TMOS mit einer Schalenbreite von 8 nm.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass geringe Mengen TEOS zu hantelförmigen Silicakugeln an den Enden der DRs führen. Durch größere Mengen TEOS wachsen die Silicakugeln zusammen und bilden schließlich eine homogene Silicaschale. Für eine geschlossene Schale muss eine hohe Menge TEOS verwendet werden.

Durch die Verwendung des Silans TMOS konnten nach 24 h Reaktionszeit und bereits bei Verwendung von 60 μL TMOS eine homogene Silicaschale mit unter 10 nm Dicke hergestellt werden.

Einfluss der Kettenlänge von TMOS, TEOS und TPOS auf das Silicaschalenwachstum an DRs

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Kettenlänge auf das Silicaschalenwachstum untersucht. Hierzu wurden Experimente durchgeführt, bei denen der Silanisierungsmechanismus der drei Silicate TMOS, TEOS und TPOS miteinander verglichen wurden [96]. Zur Ermittlung des Reaktionsverlaufs wurden Proben mittels IR-Spektroskopie und TEM nach unterschiedlichen Reaktionszeiten untersucht.

Um den Silanisierungsprozess schrittweise zu verfolgen, wurden verschiedene Synthesen unter Verwendung von 50 nm langen DRs durchgeführt. Zunächst wurden verschiedene Silicate verwendet. Die Reaktionszeit wurde zwischen 1 h und 24 h verändert. Jedoch wurde das gleiche Stoffmengenverhältnis von TMOS, TEOS und TPOS verwendet, um einen besseren Vergleich zwischen den Silicaten zu ermöglichen. TEM-Aufnahmen der erhaltenen Proben sind in der Abbildung 5.7 gezeigt. Abbildung 5.7 a und d zeigen mit TMOS beschichtete DRs, Abbildung 5.7 b und e mit TEOS beschichtete DRs und in Abbildung 5.7 c und f mit TPOS beschichtete DRs. Die Proben a-c wurden nach 1 h Reaktionszeit erhalten und d-f nach 24 h.

Unter Verwendung von TEOS entstanden nach 1 h stark vernetzte Strukturen, mit vielen inselförmigen Ansammlungen an Silica zwischen den DRs (siehe Abbildung 5.7 b). Bei einer längeren Reaktionszeit von 24 h wurden stark vernetzte ungleichmäßig mit Silica beschichtete DRs beobachtet. Wurde TPOS im Gegensatz zu TEOS verwendet, ergaben sich Strukturen wie in Abbildung 5.7 c und f dargestellt sind. Nach 1 h Reaktionszeit konnten nur DRs ohne eine erkennbare Silicaschale beobach-

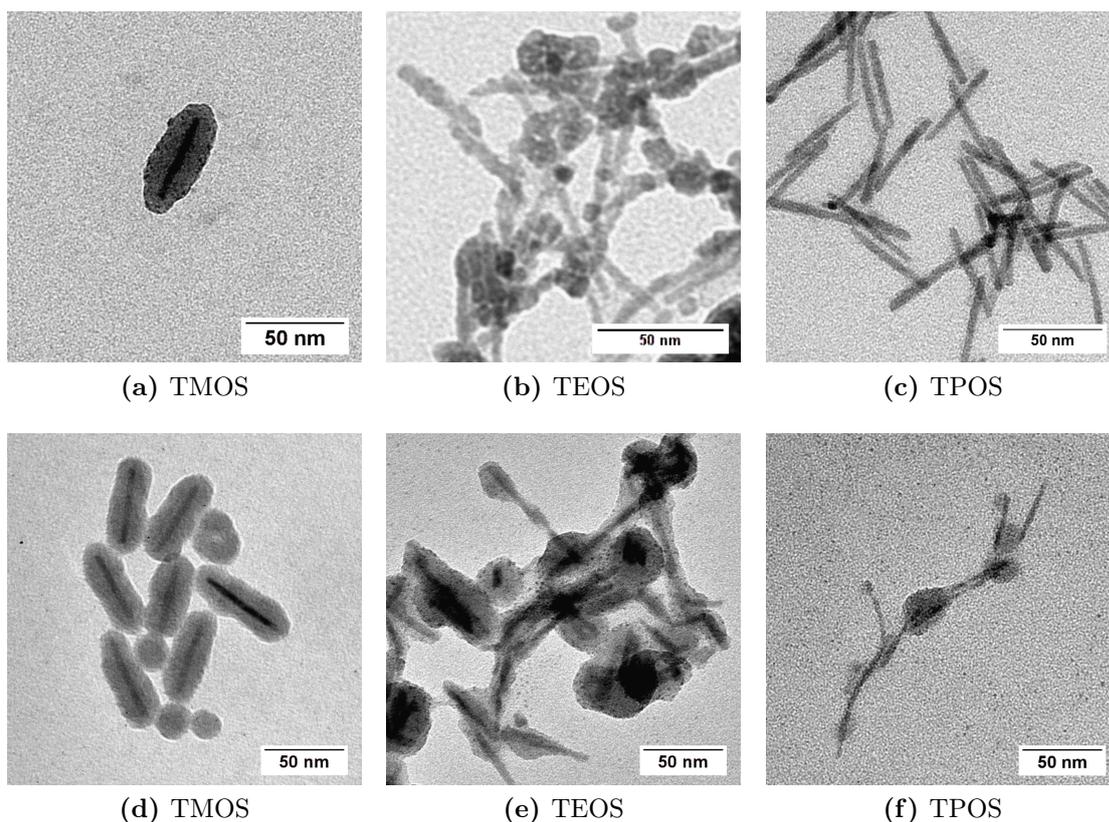


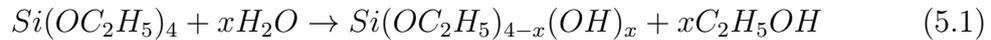
Abbildung 5.7: TEM Aufnahmen von DRs mit Silicaschale, die aus verschiedenen Silicatverbindungen hergestellt wurden. Für die Silanisierung wurden $10 \mu\text{L}$ TMOS (a und d), $13.7 \mu\text{L}$ TEOS (b und e) und $17.4 \mu\text{L}$ TPOS (c und f) mit jeweils $100 \mu\text{L}$ Ammoniak (25 %) verwendet. Die Reaktionszeit betrug für a-c 1 h und für d-f 24 h.

tet werden. Somit ist eine Reaktionszeit von 1 h für TPOS nicht ausreichend, um Silicaschalen zu bilden. Im Gegensatz dazu wurden unter Verwendung von TMOS bereits bei einer Reaktionszeit von 1 h eine homogenen Silicaschale, die sich um die DRs ausgebildet hat, beobachtet (siehe Abbildung 5.7 a). Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnte keine Änderung beobachtet werden (Abbildung 5.7 d). Daher wurde angenommen, dass die Reaktion bereits nach 1 h abgeschlossen ist.

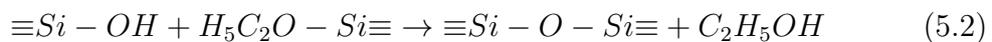
Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Silicaten kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden (siehe Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3) [95, 97, 98]. Die Kondensationsreaktion wird in die Alkohol- und Wasserkondensation, abhängig von dem Rest, unterteilt. Eine genaue Beschreibung der Hydrolyse- und

Kondensationsreaktion wurde bereits in Kapitel 2.4 erläutert.

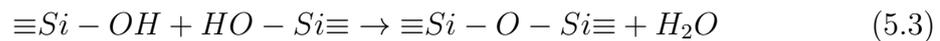
Hydrolyse:



Alkoholkondensation:



Wasserkondensation:



Bei einer Hydrolyse reagieren die Ethoxygruppen des Silicats (z.B. TEOS) zunächst mit Wasser und werden durch Hydroxygruppen ersetzt (Gleichung 5.1). Erfolgt die Hydrolyse vollständig wird die reaktive Spezies Kieselsäure ($Si(OH)_4$) erhalten. Erfolgt die Hydrolyse jedoch nicht vollständig, werden nicht alle Ethoxygruppen abgespalten und es wird die Verbindung $Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x$ erhalten. Im weiteren Verlauf wird zwischen der Alkohol- und Wasserkondensation unterschieden. Dabei werden entweder Alkohol oder Wasser nach der Reaktion von zwei Silanolgruppen $\equiv Si-OH$ abgespalten (Gleichung 5.2 und 5.3). Schlussendlich reagieren die gebildeten Silanolgruppen zu einer Siloxanverbindung $\equiv Si-O-Si \equiv$ und bilden ein homogenes Netzwerk der Silicaschale um die DRs aus. Bei einer unvollständigen Hydrolyse dagegen kann kein homogenes SiO_2 Netzwerk ausgebildet werden.

Durch unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeiten der verwendeten Silicate, die von TMOS über TEOS zu TPOS abnehmen, kommt es zu unterschiedlichen starken Beschichtungen der DR Oberfläche mit einer Siliziumdioxidschale [95–97]. Bei der Verwendung von TPOS kommt es zu einer unvollständigen Hydrolyse. Die Pro-

oxygruppen werden sehr langsam und unvollständig gegen Hydroxygruppen ausgetauscht ($\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OH})_2$). Durch die bereits einsetzende Kondensationsreaktion erfolgt eine ungleichmäßige Ausbildung der Siloxannetzwerke, die zu einer unvollständigen Beschichtung der DRs führen. Wird im Gegensatz zu TPOS das Silan TMOS eingesetzt, erfolgt eine schnelle und vollständige Hydrolyse. Dies hängt mit der kürzeren Alkylkette als auch der Hydrolysegeschwindigkeit zusammen [95]. Durch die vollständig ersetzen Methoxygruppen wird die entstandene Kieselsäure $\equiv\text{Si-OH}$ vollständig zu Siloxannetzwerken $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ zusammengesetzt und es wird eine homogenen Silicaschale um die DRs gebildet.

Um ein besseres Verständnis für den Wachstumsmechanismus in Abhängigkeit der Alkylketten zu erhalten, wurde die IR-Spektroskopie herangezogen. Zusätzlich zu den besprochenen TEM-Bildern wurden von den gleichen Proben IR-Spektren aufgenommen. Für die IR-Spektren wurden jeweils die gleichen Konzentrationen der verwendeten DRs Lösung verwendet. Alle Proben wurden aufgereinigt und in Ethanol gelöst. Für die Messung wurden $5 \mu\text{L}$ der Probe auf einen Probenhalter aufgetropft und 10 min gewartet bis das Lösungsmittel verdampft war. Hier verweise ich auf meine Ausführungen der Probenpräparation aus Kapitel 3.6. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnten die Substitutionsprozesse der Liganden in der Mikroemulsionsmethode und das Bilden von anorganischen Netzwerkstrukturen aus Silicaten nachverfolgt werden. Zunächst wurden IR-Spektren von DRs und DRs mit Igepal CO-520 aufgenommen, um die Ausgangsstruktur der Verbindungen sichtbar zu machen und diese später mit den IR-Spektren der silanisierten DRs (SiDRs) vergleichen zu können. Die IR-Spektren sind in der Abbildung 5.8 dargestellt. Die Spektren für TEOS und TPOS wurden um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

Das erste IR-Spektrum in der Abbildung 5.8 zeigt DRs mit dem Oberflächenliganden ODPA. Die ausgeprägten Signale wurden mit lila markiert. Diese Signale resultieren aus der antisymmetrischen Streckschwingung von $-\text{CH}_3$ in einem Bereich von 3000

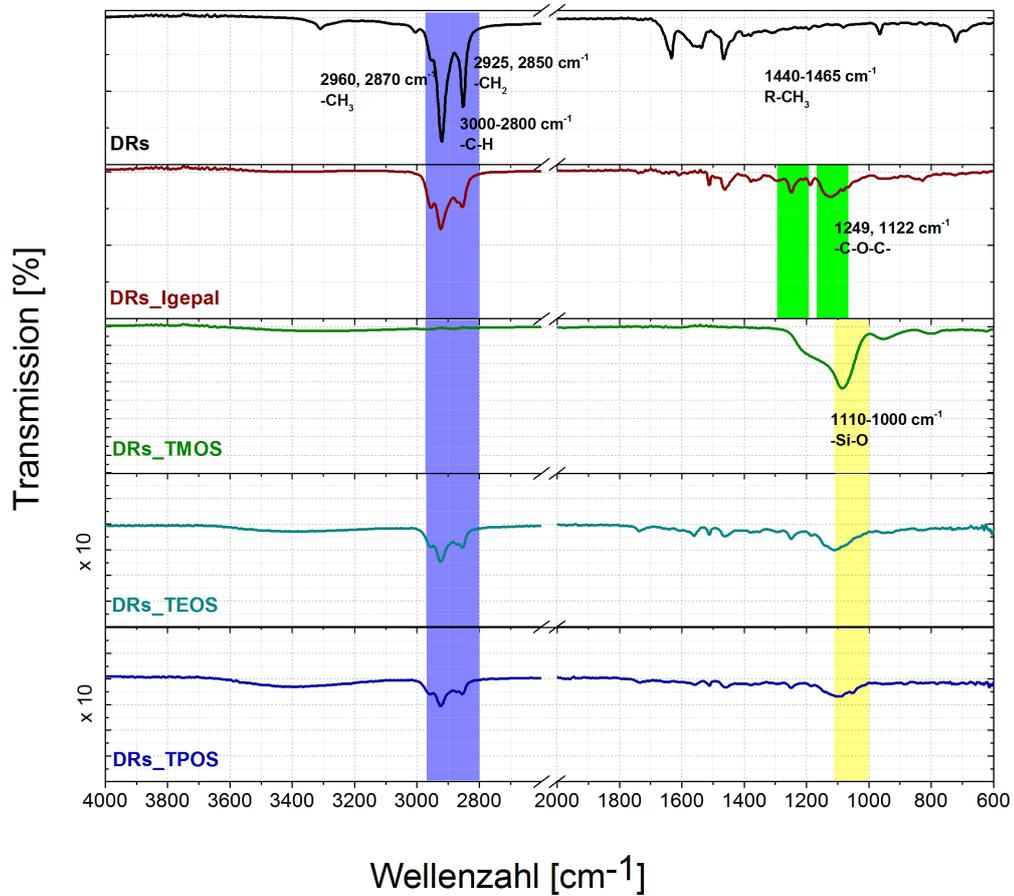


Abbildung 5.8: IR-Spektren von (a) DRs, (b) DRs mit Igepal CO-520, DRs mit einer Silicaschale aus (c) TMOS, (d) TEOS und (e) TPOS. Jeweils nach 1 h Reaktionszeit.

bis 2800 cm^{-1} und zusätzlich können hier die symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingung von $-\text{CH}_2$ beobachtet werden. Diese Schwingungen können den Alkylketten der Oberflächenliganden (ODPA) zugeordnet werden.

Nach dem Lösen der DRs in Cyclohexan und dem Einkapseln in Igepal CO-520 wurde ein weiteres IR-Spektrum von den mit Igepal CO-520 beschichteten DRs aufgenommen (Abbildung 5.8). In dem Bereich von 3000 bis 2800 cm^{-1} sind weiterhin Signale zu sehen. Jedoch weisen sie eine andere Form als auch Intensität im Vergleich zum oberen Spektrum der DRs auf. Diese Signale könnten von den Alkylketten der

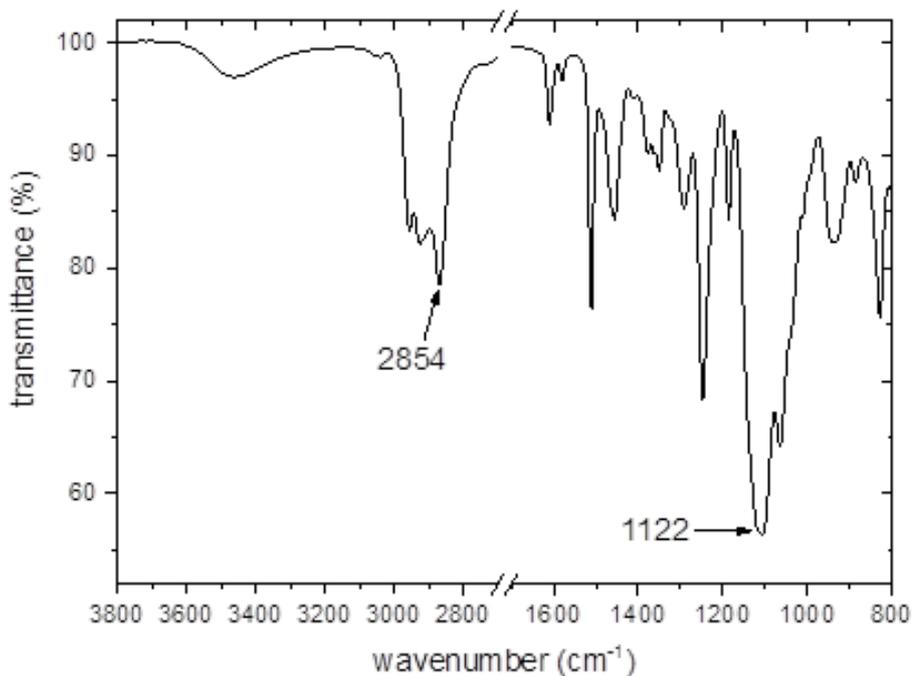


Abbildung 5.9: IR-Spektrum von purem Igepal CO-520.

Igepal CO-520 Moleküle resultieren, ein Referenzspektrum von Igepal CO-520 ist in der Abbildung 5.9 dargestellt. Im Bereich von 1100 und 1250 cm^{-1} können weitere Signale detektiert werden. Diese Signale können der asymmetrischen Streckschwingung von -C-O-C- des Igepal CO-520 Moleküls zugeordnet werden. Weiterhin sind Signale von den Methylgruppen der ODPA Liganden mit einer geringeren Intensität zu sehen. Dies spricht für einen teilweisen Ligandenaustausch von ODPA Liganden an der DR Oberfläche, so dass wahrscheinlich weiterhin ODPA Liganden auf der Oberfläche vorhanden sind und zusammen mit Igepal CO-520 Molekülen auf der Oberfläche gebunden sind (siehe Abbildung 5.8).

Die unteren drei IR-Spektren wurden von DRs nach 1 h Reaktionszeit nach der Zugabe des jeweiligen Silicats (TMOS, TEOS oder TPOS) aufgenommen (Abbildung 5.8 c-e). Für TMOS konnten keine Signale für die ODPA Liganden und Igepal CO-520 zwischen 3000 bis 2800 cm^{-1} detektiert werden. Jedoch ist ein neues Signal bei 1110-1000 cm^{-1} im IR-Spektrum zu beobachten, welches der asymmetrischen

Schwingung von $\equiv\text{Si-O}$ zugeordnet werden kann. Durch das Fehlen der Banden für die ODPa Liganden und Igepal CO-520 konnte darauf geschlossen werden, dass ein kompletter Austausch der ODPa Liganden als auch Igepal CO-520 gegen die Kieselsäure Si(OH)_4 nach der Hydrolyse an der Oberfläche der DRs stattgefunden hat. Somit konnte ein Siloxannetzwerk auf der DRs Oberfläche ausgebildet werden, so dass eine homogene Silicaschale gebildet wurde. Im Vergleich zu TMOS konnten bei TEOS als auch TPOS nach 1 h Reaktionszeit weiterhin schwach ausgeprägte Signale im Bereich von 3000 bis 2800 cm^{-1} detektiert werden. Diese Signale könnten von den gebundenen ODPa Liganden als auch Igepal-CO-520 die sich an den freien DR Stellen befinden, die nicht mit einer Siliziumdioxidschale beschichtet sind, stammen (siehe Abbildung 5.8). Weiterhin wurden im Bereich von 1110-1000 cm^{-1} sehr schwach ausgeprägte Signale für die asymmetrische Schwingungen von $\equiv\text{Si-O}$ detektiert. Diese Beobachtung bestätigt die unvollständige Beschichtung der DRs mit einer Silicaschale.

Aus einem Vergleich der TEM-Aufnahmen und den entsprechenden IR-Spektren lassen sich Rückschlüsse auf den Silanisierungsmechanismus ziehen. Durch die Anlagerung der Igepal CO-520 Moleküle an die DRs Oberfläche erfolgt teilweise ein Austausch von ODPa Liganden gegen das Tensid Igepal CO-520. Abhängig von der Kettenlänge kommt es zur Bildung einer Silicaschale innerhalb der Micelle an der DR Oberfläche. Bei der Silanisierung mit TEOS oder TPOS sind nach 1 h Reaktionszeit noch DRs Areale ohne SiO_2 zu sehen. Zusätzlich sind in den IR-Spektren keine signifikanten Signale im Bereich von 1110-1000 cm^{-1} zu erkennen, welche für die asymmetrische Schwingungen von $\equiv\text{Si-O}$ sprechen.

Auf den genauen Ablauf des Silanisierungsmechanismus wird im übernächsten Kapitel eingegangen.

Änderung der Reaktionszeit

Um die zeitliche Abhängigkeit des Silanisierungsmechanismus für die drei verschiedenen Silicate weiter untersuchen zu können, wurden IR-Spektren und TEM-Bilder nach 1 h, 3 h und 24 h aufgenommen. Alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. In der Abbildung 5.10 sind die TEM-Aufnahmen zu diesen Untersuchungen mit dem Silicat TEOS gezeigt und in der Abbildung 5.11 die zugehörigen IR-Spektren.

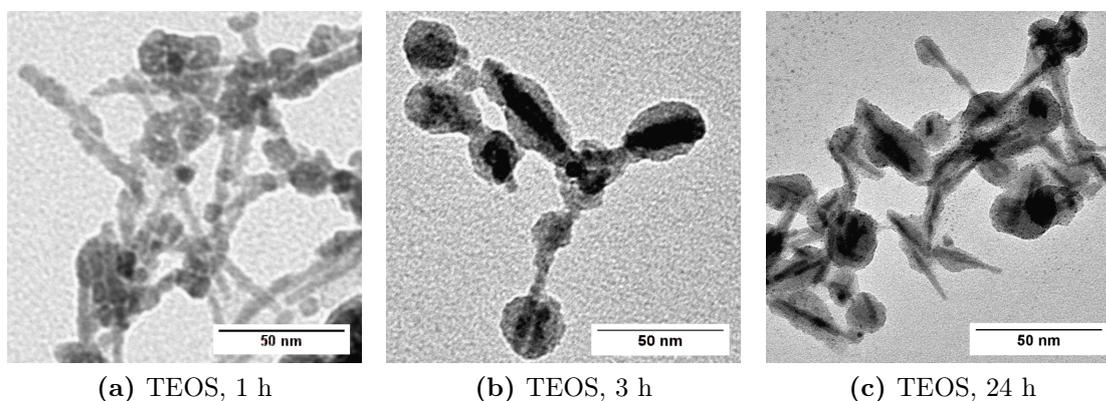
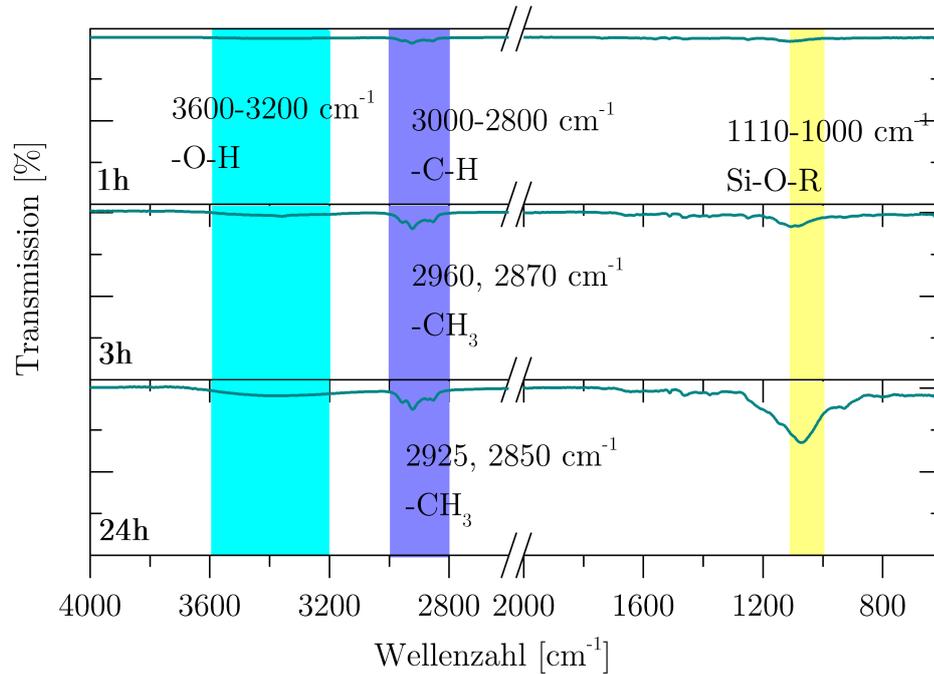


Abbildung 5.10: TEM-Bilder von Silica beschichteten DRs, die aus TEOS gewachsen wurden. Die Reaktionszeit betrug (a) 1 h, (b) 3 h und (c) 24 h.

Nach 1 h konnten im TEM-Bild lediglich stark vernetzte DRs beobachtet werden, die eine dünne Schicht an SiO_2 auf der DRs Oberfläche zeigen. Nach 3 h Reaktionszeit können die ersten Silicasphären, die sich an den DRs Enden ausbilden, beobachtet werden (Abbildung 5.10 b).

Nach 24 h Reaktionszeit konnte eine dünne unregelmäßige Silicaschicht auf der DRs Oberfläche beobachtet werden. Aus den entsprechenden IR-Spektren geht hervor, dass erst nach 3 h Reaktionszeit ein SiO_2 Signal im Bereich von $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden kann (Abbildung 5.11). Daraus ist die Bildung der Silicasphären an den DRs Enden zurückzuführen. Nach 24 h Reaktionszeit kann eine Zunahme der Signalintensität beobachtet werden (Abbildung 5.11). Dies kann auf die unregelmäßig geschlossenen Silicaschale zurückgeführt werden.



(a)

Abbildung 5.11: IR-Spektren von DRs mit einer Silicaschale die aus TEOS hergestellt wurde. Die Reaktionszeit betrug (a) 1 h, (b) 3 h und (c) 24 h.

Abbildung 5.12 zeigt TEM-Bilder von DRs, die mit dem Silicat TPOS nach 1, 3 und 24 h Reaktionszeit beschichtet wurden. Nach 1 h Reaktionszeit konnten vernetzte DRs beobachtet werden. Diese Beobachtung konnte auch durch das entsprechende IR-Spektrum bestätigt werden (Abbildung 5.13). Es ist kein Signal in dem Bereich von 1110-1000 cm⁻¹ zu erkennen. Erst nach einer Reaktionszeit von 3 h und 24 h konnten im IR-Spektrum (5.13) die ersten, sehr schwach ausgeprägten Signale im Bereich von 1110-1000 cm⁻¹ beobachtet werden. Jedoch können im TEM Bild nach 3 h Reaktionszeit nur ein leichter Ansatz einer Silicaschale auf den DRs beobachtet werden (5.12 b). Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnten im TEM Bild sowohl unregelmäßige Silicastrukturen auf den DRs als auch im IR-Spektrum ein Signal im Bereich von 1110-1000 cm⁻¹ detektiert werden (5.12 c).

In der Abbildung 5.14 sind TEM-Bilder von DRs, mit einer aus TMOS hergestellten Silicaschale dargestellt. Interessant ist dabei, dass sich schon nach 1 h Reaktionszeit eine homogene Silicaschale um den DR ausgebildet hat (5.14 a). Es konnten keine

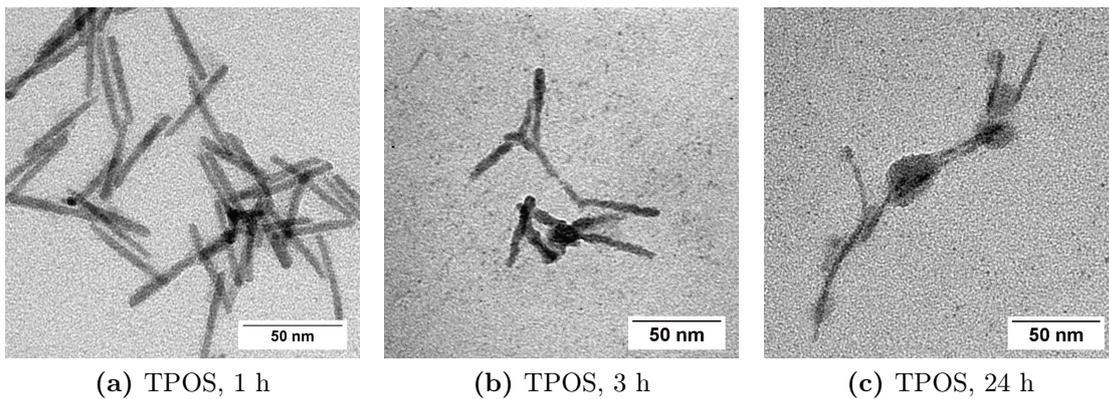


Abbildung 5.12: TEM-Bilder von Silica beschichteten DRs die mit TPOS gewachsen wurde. Die Reaktionszeit betrug (a) 1 h, (b) 3 h und (c) 24 h.

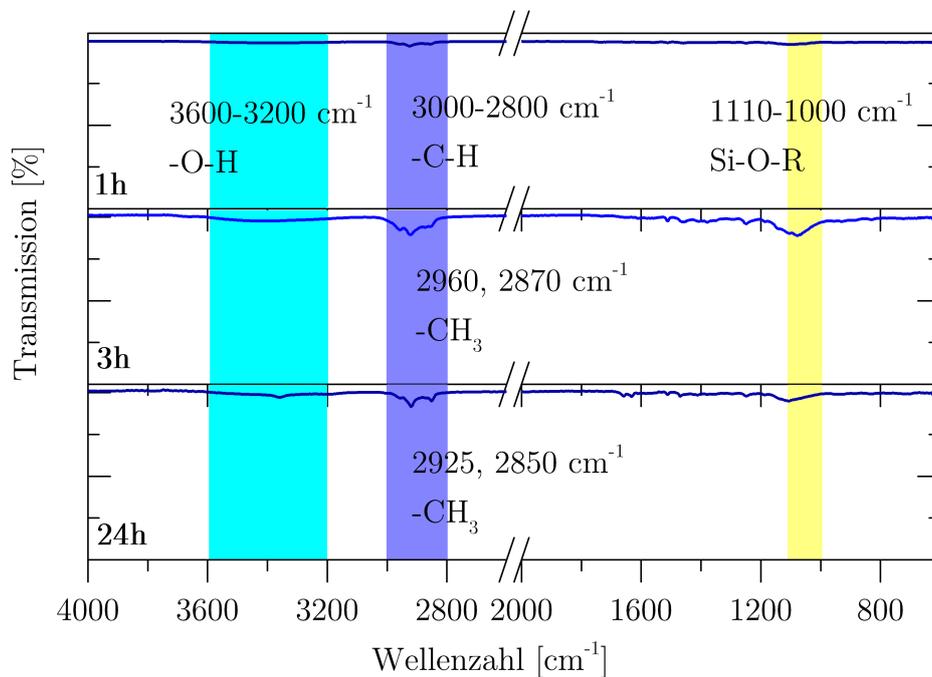


Abbildung 5.13: IR-Spektren von DRs mit einer Silicaschale, die aus TPOS hergestellt wurde. Die Reaktionszeit betrug (a) 1 h, (b) 3 h und (c) 24 h.

Silicasphären an den DRs Enden oder unbeschichtete DRs in den aufgenommenen TEM-Bildern beobachtet werden. In den entsprechenden IR-Spektren ist eine deutlich stärkere Intensität der asymmetrischen Schwingungen von $\equiv\text{Si-O}$ im Vergleich zu den verwendeten Silicaten TEOS als auch TPOS, in dem Bereich von von 1110-1000 cm^{-1} beobachtet werden (5.15). Nach 3 h und 24 h Reaktionszeit konnten aus den TEM-Bildern ebenfalls DRs mit einer homogenen Silicaschale detektiert wer-

5.1. Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Synthese

den. In den entsprechenden IR-Spektren konnte jeweils die zunehmende Signalintensität detektiert werden (5.15). Daraus lässt sich schließen, dass die Silanisierung von TMOS bereits nach 1 h abgeschlossen ist.

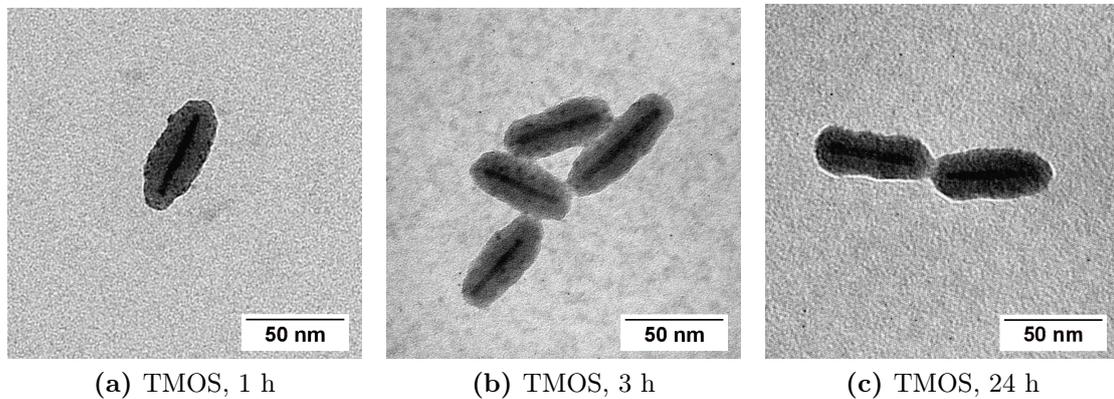


Abbildung 5.14: TEM-Bilder von Silica beschichteten DRs die mit TMOS gewachsen wurde. Die Reaktionszeit betrug (a) 1 h, (b) 3 h und (c) 24 h.

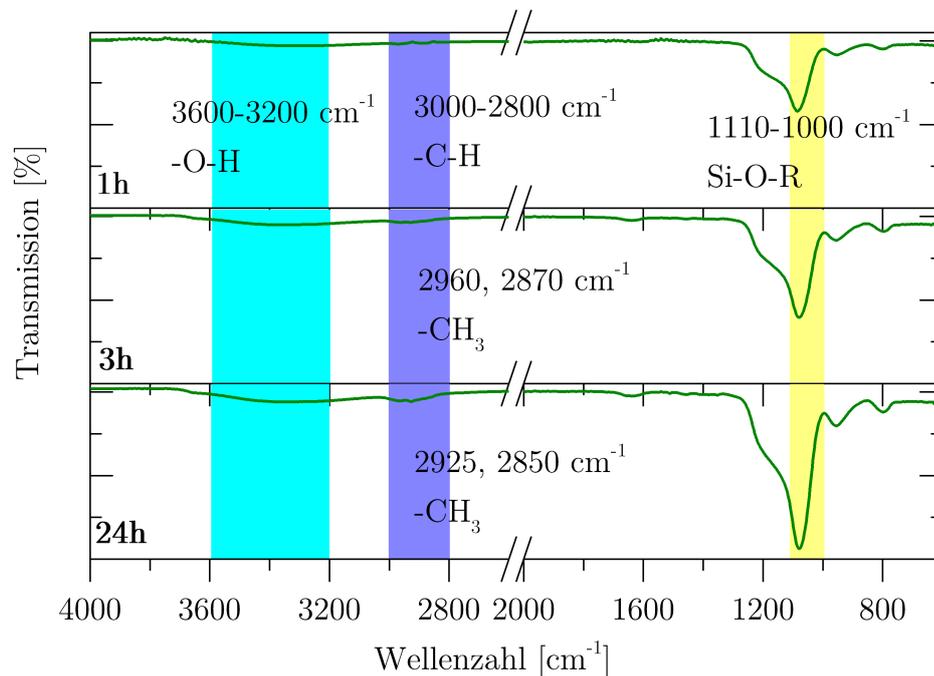


Abbildung 5.15: IR-Spektren von DRs mit einer Silicaschale die aus TMOS hergestellt wurde. Die Reaktionszeit betrug (a) 1 h, (b) 3 h und (c) 24 h.

Werden nun die Untersuchungen zu TEOS, TOPS und TMOS verglichen, so zeigt sich, dass durch eine kurze Alkylkette die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und

das Silicawachstum stark von der Zeit abhängt. Mit dem Silicat TMOS lässt sich bereits nach 1 h eine homogene Silicaschale um die DRs ausbilden. Mit den anderen beiden Silicaten stellte sich dies jedoch als sehr herausfordernd heraus. Mit TEOS lassen sich nach 24 h Reaktionszeit nur Ansätze einer Silicaschale auf den DRs erkennen. Hingegen konnten mit TPOS nach einer Reaktionszeit von 24 h nur einige unregelmäßige Silicakugeln an den DRs beobachtet werden.

Durchaus ist die Bildung einer homogenen Silicaschale mit dem Silicat TEOS möglich. Jedoch ist für die Herstellung einer Silicaschale eine viel größere Menge an TEOS und längere Reaktionszeiten von 24 h nötig (siehe Kapitel 5.1.2).

Möglicher Reaktionsmechanismus abhängig von der Kettenlänge

Im folgenden Abschnitt wird versucht aus den zuvor vorgestellten Untersuchungen einen Reaktionsmechanismus für die Mikroemulsionsmethode an elongierten Partikeln aufzustellen.

In der Abbildung 5.16 sind zwei TEM-Bilder von DRs dargestellt, die mit dem Silicat (a) TMOS nach 1 h und (b) aus TEOS nach 24 h zur Reaktion gebracht wurden. Bereits nach 1 h Reaktionszeit bildet sich unter Verwendung von TMOS eine homogene und dünne Silicaschale um die DRs aus. Bei der Verwendung vom TEOS kann nach 24 h eine inhomogene Silicaschale auf den DRs beobachtet werden. Weiterhin sind auch freie Stellen auf den DRs zu beobachten.

Um einen möglichen Reaktionsmechanismus für das Silicawachstum mit TMOS oder TEOS aufzustellen, wurden von den SiDRs IR-Spektren aufgenommen und sind in der Abbildung 5.17 dargestellt. Das IR-Spektrum von SiDRs, die mit TMOS beschichtet wurden, erfolgte die Aufnahme nach 1 h Reaktionszeit. Das zweite IR-Spektrum wurde nach 24 h Reaktionszeit aufgenommen und ist von den SiDRs die mit TEOS beschichtet wurden. Im IR-Spektrum von TEOS (rote Linie) konnten Signale im Bereich von 3000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} detektiert werden. Die vorhandenen Signale bei 3000 cm^{-1} deuten darauf hin, dass noch an den freien Stellen der DRs

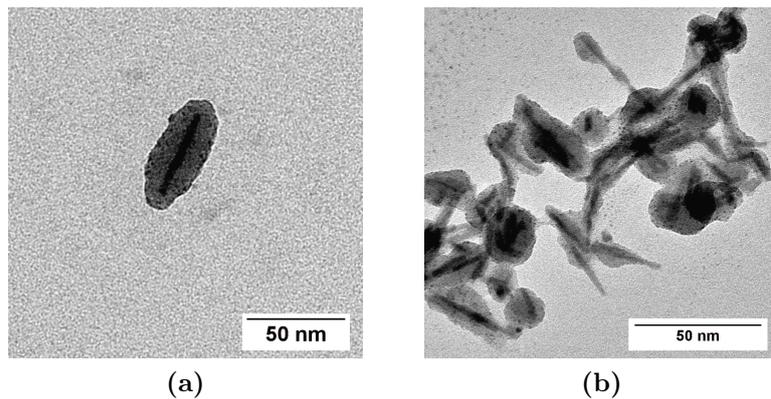


Abbildung 5.16: TEM-Aufnahmen von DRs mit einer Silicaschale, die nach einer Reaktionszeit von 1 h mit (a) TMOS und 24 h (b) TEOS hergestellt wurden.

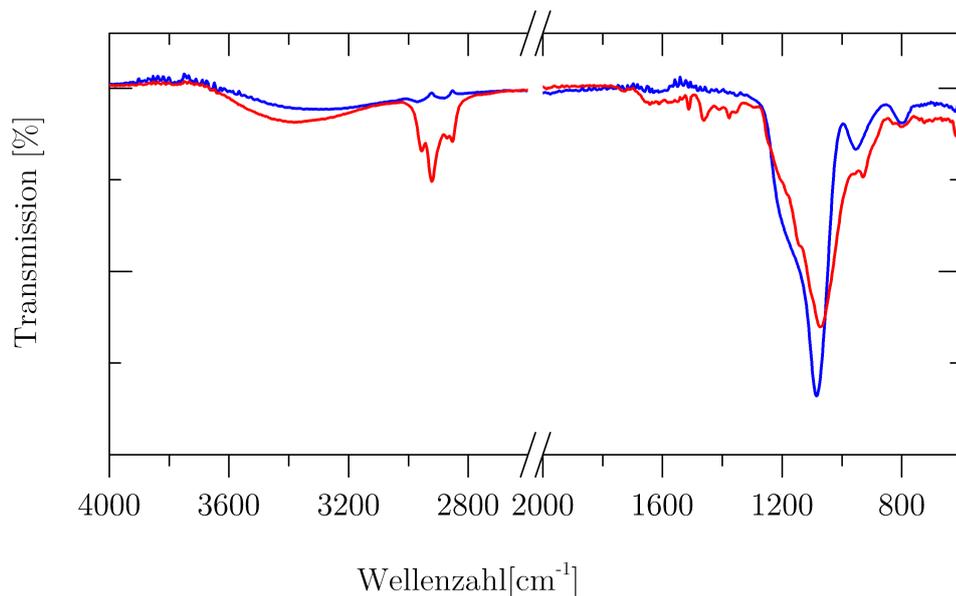


Abbildung 5.17: IR-Spektren von DRs mit einer Silicaschale, die aus TMOS (blaue Kurve) bzw. TEOS (rote Kurve) mit einer Reaktionszeit von 1 h und 24 h und 100 μ L Ammoniak hergestellt wurde.

Igepal Moleküle als auch ODPA Liganden vorhanden sein müssten. Im Vergleich dazu konnte bei TMOS nur ein Signal in dem Bereich von 1100 cm^{-1} detektiert werden. Durch die schnelle und vollständige Hydrolyse von TMOS an der DR Oberfläche, können nahezu alle Oberflächenliganden durch TMOS ersetzt werden. Schon nach 1 h Reaktionszeit bildet sich eine homogene und dünne Silicaschale unter 10 nm Dicke auf der DRs Oberfläche aus.

Der detaillierte Mechanismus zum Silicawachstum von hydrophilen NKs und DRs

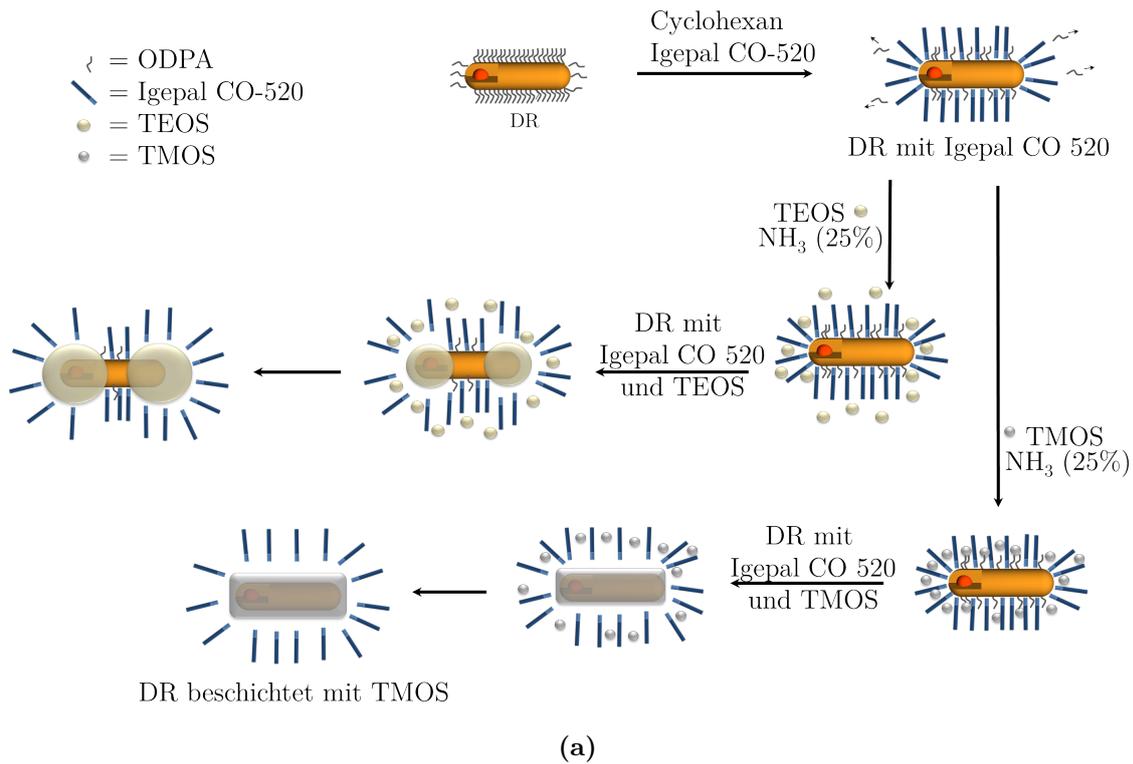


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung des Mechanismus der Mikroemulsionsmethode für das Silan TMOS und TEOS dargestellt. Es sind zwei Reaktionswege die für TEOS in einer Ballstruktur und anschließend in einer dicken Silicaschale resultiert und für TMOS eine dünne homogene Silicaschle durch die kurzen Alkylketten entsteht.

mit Hilfe der Mikroemulsionsmethode wird in der Literatur noch stark diskutiert [44, 45, 49]. In der Abbildung 5.18 wurde ein möglicher Reaktionsmechanismus der Mikroemulsionsmethode unter Verwendung der Silicate TMOS und TEOS aufgestellt. Von Pietra *et al.* wurde bereits ein ähnlicher Reaktionsmechanismus für elongierte Partikel unter Verwendung von TEOS publiziert [49]. Durch die Geometrie der DRs sind auf den Spitzen weniger Liganden vorhanden, so dass eine geringe sterische Hinderung für die Igepal CO-520 Moleküle besteht. Durch die Zugabe des Tensids Igepal CO-520 werden zunächst an den DRs Spitzen die ODPA Liganden und dann zum Teil an der Längsseite der DRs ersetzt. Nach der Zugabe von TEOS erfolgt eine Nukleation von SiO_2 an den Enden der DRs (geringe sterische Hinderung), an denen zunächst Silicasphären ausgebildet werden, die dann im weiteren Reaktionsverlauf innerhalb von 24 h zur Mitte hin zusammenwachsen. Durch die Ausbildung

der Silicasphären an den DRs Enden ist die Breite der Silicaschale durch den Radius der Silicasphären vorgegeben. Dadurch kann eine bestimmte Schalenbreite nicht unterschritten werden (5.18).

Wird im Vergleich zu TEOS das Silicat TMOS mit einer kürzeren Alkylkette eingesetzt, erfolgt durch die geringe sterische Hinderung die Anlagerung von TMOS zugleich an den Enden als auch an der Längsseite der DRs Oberfläche. Die schnellere Hydrolyserate von TMOS ermöglicht eine gleichmäßige Anlagerung von SiO_2 an die DRs Oberfläche und somit eine gleichmäßige Ausbildung einer Monolage des Siloxannetzwerks um den DR. Innerhalb von 1 h Reaktionszeit wird eine homogene Silicaschale um die DRs ausgebildet. Durch die gleichmäßige Anlagerung der TMOS Moleküle auf der DRs Oberfläche ist eine Schalendicke unter 10 nm möglich (Abbildung 5.18).

5.1.3 Charakterisierung von wasserlöslichen

Goldnanopartikeln

Für die Herstellung von Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen und AuNPs Filmen wurden vier verschiedene Größen an AuNPs verwendet. Die kolloidalen AuNPs lagen in Wasser vor. Die kleinsten AuNPs wurden mit einem Oberflächenliganden Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC) stabilisiert und hatten eine Größe von 2.1 nm. Diese wurden von Marina Mutas aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Mews nach der Vorschrift von Duff *et al.* hergestellt [36]. Die AuNPs mit einer Größe von 5 nm waren mit einem Citratliganden stabilisiert und wurden von Lisa Prisner ebenfalls aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Mews, nach der Methode von Turkevich *et al.* synthetisiert [99]. Die 11 und 40 nm großen AuNPs wurden von Dr. Florian Schulz aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Weller zur Verfügung gestellt [35]. Auch diese AuNPs waren mit einem Citratliganden stabilisiert. In der Abbildung 5.19 sind TEM-Bilder der beschriebenen AuNPs und die entsprechenden

Größenverteilungen dargestellt.

Abbildung 5.20 zeigt die gemessenen Absorptionsspektren zu den in der Abbildung 5.19 dargestellten AuNPs. Alle vier Absorptionskurven zeigen einen kontinuierlichen Anstieg zu kürzeren Wellenlängen und eine Plasmonenbande im Bereich von 400 bis 600 nm. Die Absorptionsbande der 2 nm AuNPs ist stark verbreitert und das Signal daher kaum zu erkennen. Für die anderen drei Größen der AuNPs ist eine Oberflächenplasmonenresonanz sehr gut zu erkennen. Für die 5 nm großen AuNPs liegt das Maximum bei einer Wellenlänge von 519 nm, für die 11 nm großen AuNPs bei 517 nm und für die 40 nm großen AuNPs bei 528 nm.

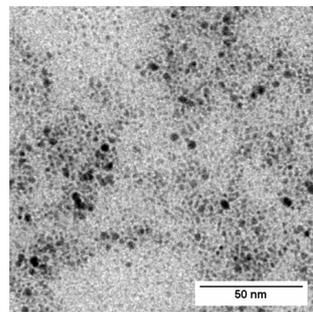
5.1.4 Herstellung von Metall-Halbleiter-Hybridpartikeln

Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Zusammenführung der beschriebenen Synthese von SiDRs und der bereitgestellten AuNPs. Die Charakterisierung erfolgte zunächst mit Ensemble Messungen, die bei vereinfachter Probenpräparation bereits erste allgemeine Rückschlüsse auf das Verhalten einzelner Partikel zulassen.

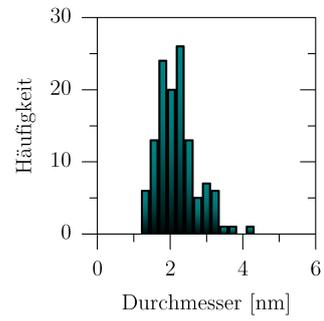
Funktionalisierung und Protonierung der Silicaoberfläche

Zur chemischen Kopplung der SiDRs mit den AuNPs werden zunächst SiDRs mit einem Silankopplungsagenten beschichtet. In der Literatur wird häufig das 3-(Aminopropyl)-trimethoxysilan (APTMS) verwendet [59, 100, 101]. In dieser Arbeit wurde das N-[3-(Trimethoxysilyl)-propyl]-ethylendiamin (TPEA) mit zwei Amingruppen genutzt [102]. Es wird vermutet, dass die zwei Amingruppen zu einer höheren Wahrscheinlichkeit einer Kopplung an die AuNPs führt.

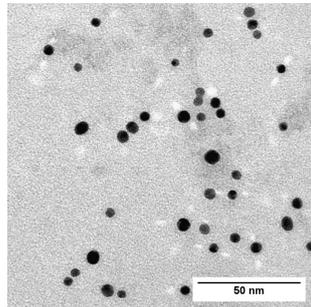
Nach einer Silanisierung der DRs weist die SiO_2 Oberfläche eine hohe Anzahl an Hydroxylgruppen (-OH) auf. Die starke Interaktion der -OH Gruppen untereinander führt zu Wasserstoffbrückenbindungen, die in starken Agglomerationen resultie-



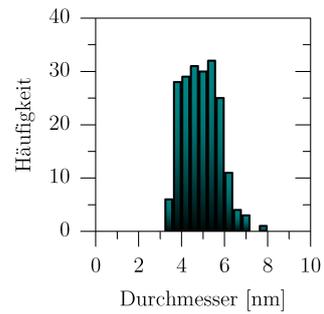
(a)



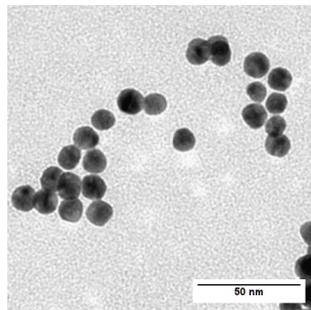
(b)



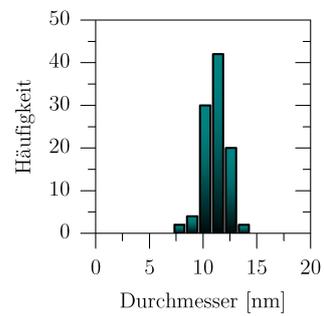
(c)



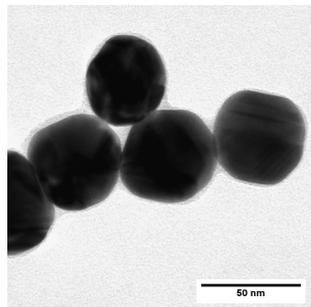
(d)



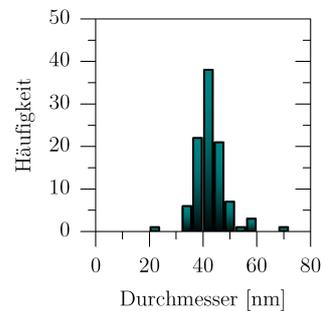
(e)



(f)



(g)



(h)

Abbildung 5.19: TEM-Aufnahmen von (a) Au-seeds, (c) AuNPs 5 nm, (e) AuNPs 11 nm und (g) AuNPs 40 nm. Die Größenverteilung der AuNPs ist in den Histogrammen rechts daneben abgebildet.

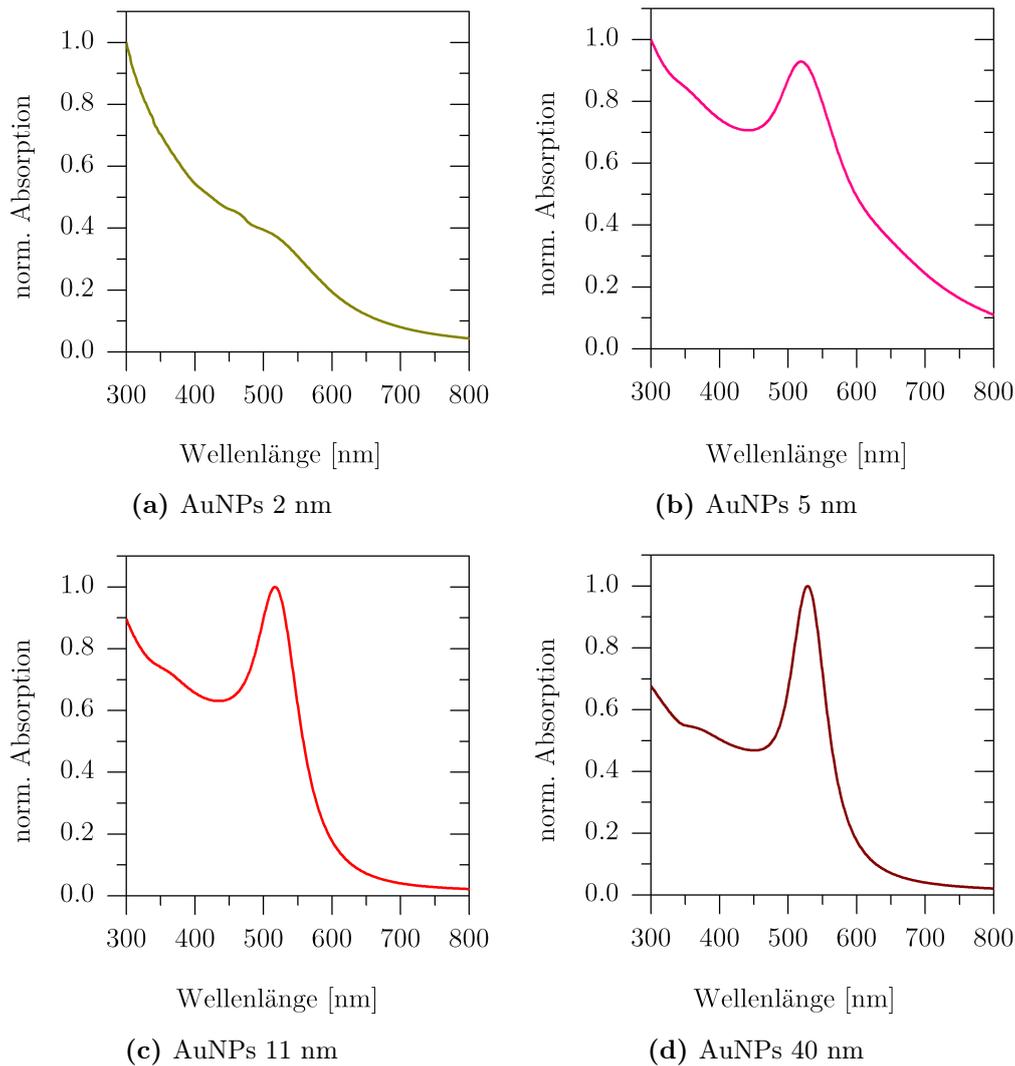


Abbildung 5.20: Absorptionsspektren der AuNPs in Wasser von (a) AuNPs 2 nm, (b) AuNPs 5 nm, (c) AuNPs 11 nm und (d) AuNPs 40 nm.

ren (siehe Abbildung 5.21 a). Daher wurde die SiDRs Oberfläche mit einem Silan-kopplungsagent TPEA beschichtet. Die Funktionalisierung erfolgte nach einer leicht abgewandelten Methode von Chun-Liu Fang *et al.* [53]. Die erfolgreich funktionalisierten SiDRs sind in der Abbildung 5.21 b abgebildet. Die weiterhin vorhandenen Agglomerationen zwischen den SiDRs können auf die $-NH_2$ Gruppen zurückgeführt werden, da diese auch Wasserstoffbrücken untereinander ausbilden können.

Um die Wasserstoffbrückenbindungen zu verringern, wurde die aminreiche Oberfläche mit einem Gemisch aus Essigsäure und Wasser nach einer leicht abgewandelten

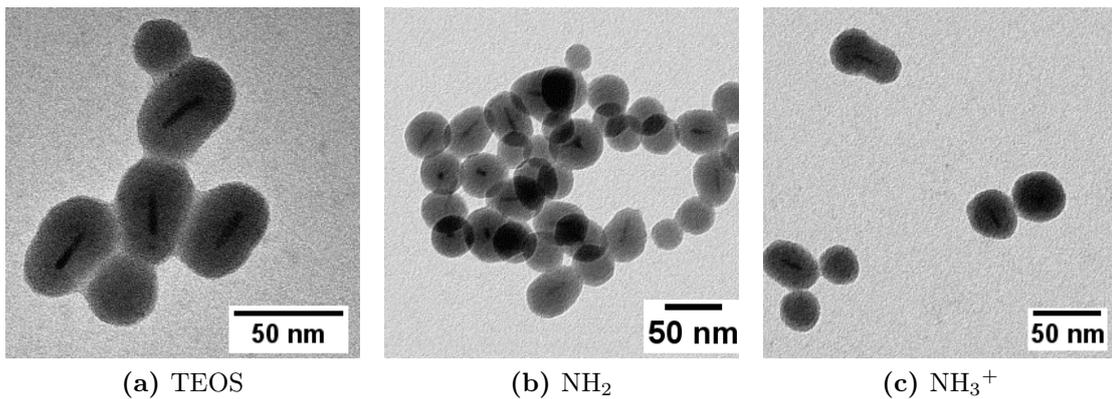


Abbildung 5.21: TEM-Bilder mit TEOS silanisierten, mit TPEA funktionalisierten und mit Essigsäure protonierten DRs.

Methode von Fang *et al.* protoniert [53]. Die Protonierung einer neutralen -NH_2 Oberfläche erfolgt durch den Einsatz eines Gemisches aus Essigsäure und Wasser. Die neutrale Aminkomponente -NH_2 wird zu -NH_3^+ protoniert. Die genaue Durchführung der Funktionalisierung und Protonierung wurde bereits im Syntheseteil ausführlich beschrieben (3.4.3). Die protonierten SiDRs mit TEOS mit einer Schalenbreite von 14 nm (SiDRs14) sind in der Abbildung 5.21 c dargestellt. Diese TEM Aufnahme zeigt exemplarisch einen starken Rückgang an Agglomerationen zwischen den SiDRs. Dieser Effekt kann auf die elektrostatische Abstoßung der positiv geladenen Amingruppen auf der Silicaoberfläche zurückgeführt werden.

Zusätzlich zu den SiDRs14 wurde die Silicaoberfläche von DRs, die mit dem Silicat TMOS mit einer Schalenbreite von 8 nm (SiDRs8) beschichtet ist, ebenfalls mit TPEA funktionalisiert und protoniert. Die repräsentativen TEM-Bilder sind in der Abbildung 5.22 dargestellt. Da schon bereits für die SiDRs14 nach der Funktionalisierung und Protonierung eine Verminderung der Agglomeration zwischen den Partikeln beobachtet wurde, konnte auch für die SiDRs8 eine geringere Agglomeration zwischen den Partikeln detektiert werden. Basierend auf den dargestellten Ergebnissen lässt sich die Agglomeration zwischen den SiDRs nach einer Funktionalisierung mit TPEA und anschließender Protonierung mit Essigsäure stark reduzieren.

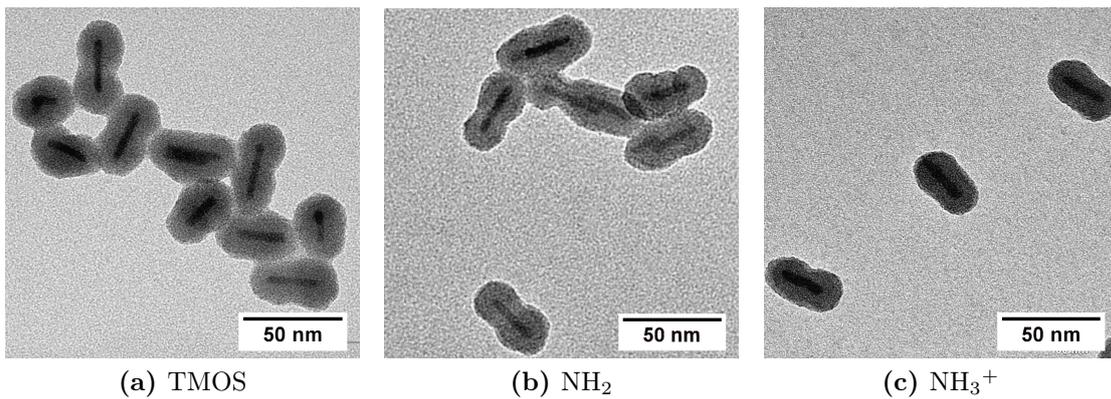


Abbildung 5.22: TEM-Bilder mit TMOS silanisierten, mit TPEA funktionalisierten und mit Essigsäure protonierten DRs.

Kopplung der AuNPs an die Silicaoberfläche

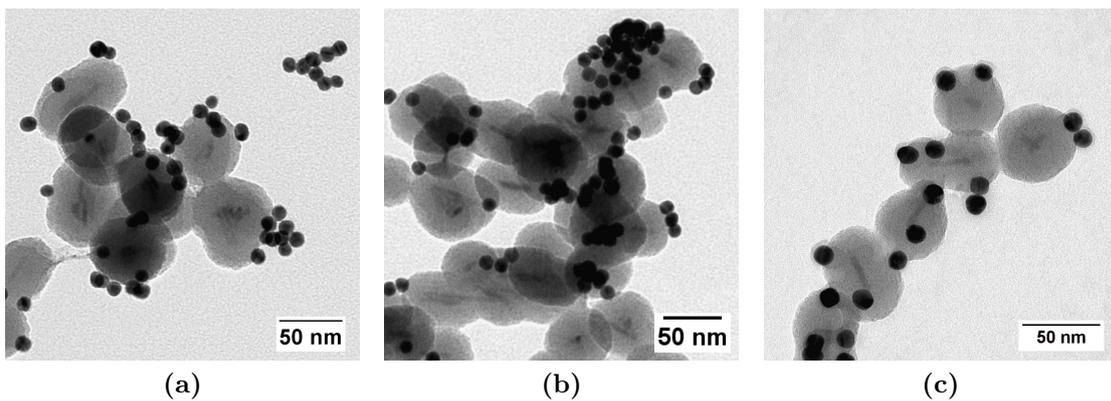


Abbildung 5.23: Kopplung von AuNPs an eine TPEA Oberfläche (a und b) und an eine protonierte TPEA Oberfläche (c).

Im folgendem Abschnitt wurden AuNPs an die funktionalisierte SiDRs Oberfläche vor und nach der Protonierung gekoppelt. In der Abbildung 5.23 a und b sind SiDRs mit einer TPEA funktionalisierten Silicaoberfläche (ohne Protonierung) und AuNPs dargestellt. Aus den TEM-Aufnahmen geht eine inhomogene Verteilung der AuNPs auf der funktionalisierten Silicaoberfläche hervor. Die AuNPs lagern sich inselförmig an die aminfunktionalisierte Silicaoberfläche an. Im Vergleich dazu sind in der Abbildung 5.23 c SiDRs dargestellt, dessen Silicaoberfläche mit TPEA funktionalisiert und anschließend protoniert wurde. Durch die Protonierung der TPEA Liganden

5.1. Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Synthese

konnte eine homogene Verteilung der gekoppelten AuNPs auf der SiDRs Oberfläche erreicht werden. Durch die Zugabe der Essigsäure, die zur Protonierung des TPEA Liganden dient, konnte also eine bessere Verteilung erreicht werden, was somit auf ihre elektrostatische Interaktion zwischen Aminliganden und AuNPs zurückzuführen ist.

Die fertigen Hybridstrukturen weisen eine hohe Stabilität auf. Durch anschließende Zentrifugation bei 11000 rpm und 30 min im Ultraschallbad konnte kein signifikanter Verlust der AuNPs auf der SiDRs Oberfläche beobachtet werden.

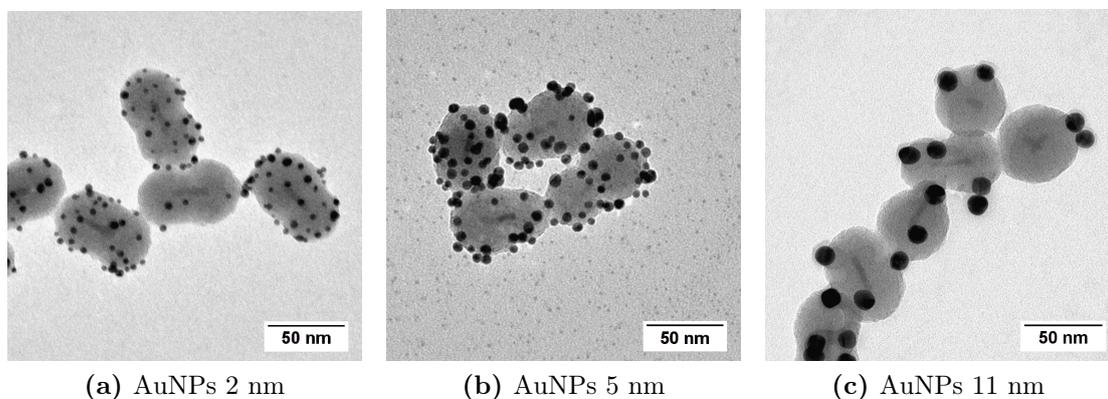


Abbildung 5.24: TEM-Bilder von *SiDRs14* (a) mit AuNPs 2 nm, (c) mit AuNPs 5 nm und (d) mit AuNPs 11 nm.

Um weitere Hybridstrukturen herzustellen, wurden die TPEA Liganden im folgenden stets protoniert, um anschließend durch elektrostatische Interaktion die AuNPs zu koppeln. In der Abbildung 5.24 sind *SiDRs14* dargestellt, an die AuNPs gekoppelt wurden. Es wurden AuNPs 2 nm (AuNPs2), 5 nm große AuNPs (AuNPs5) und 11 nm große AuNPs (AuNPs11) verwendet. Zusätzlich wurden auch die *SiDRs8*, mit den gleichen AuNPs wie für die *SiDRs14* verwendeten, gekoppelt (Abbildung 5.25). Nach der Zugabe der AuNPs zu den *SiDRs* wurde die erfolgreiche Kopplung mit Hilfe des TEM kontrolliert. Durch den hohen überschuss der AuNPs Lösung konnte eine hohe Anzahl der AuNPs erfolgreich an die protonierte Silica-oberfläche gekoppelt werden. Durch die Agglomeration der AuNPs2 auf der *SiDRs* Oberfläche ist es schwer eine Anzahl der gekoppelten AuNPs2 zu beziffern. Es konnten mehr

als 40 AuNPs pro SiDRs Oberfläche gezählt werden. Für die AuNPs5 konnten ca. 25 AuNPs auf der SiDRs Oberfläche im Durchschnitt gezählt werden. Nur wenige Partikel, ca. 2-3 pro SiDRs Oberfläche, konnten für die AuNPs11 gezählt werden. Ein Grund könnte in der Größe der AuNPs liegen, die eine geringe Kontaktfläche im Vergleich zum Volumen haben und sich somit schlecht eignen.

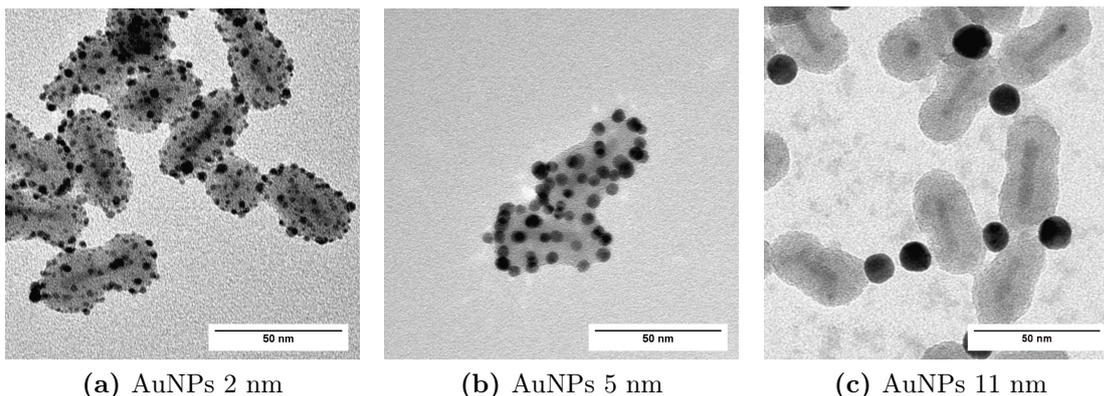


Abbildung 5.25: TEM-Bilder von SiDRs8 (a) mit AuNPs 2 nm, (c) mit AuNPs 5 nm und (d) mit AuNPs 11 nm.

5.2 Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Spektroskopie

Ziel der spektroskopischen Untersuchungen war es von den erfolgreich hergestellten DRs, SiDRs und Metall-Halbleiter-Hybridpartikel die Emissionslebensdauern zu bestimmen, Blinkstatistik und die Intensität in Abhängigkeit von dem Abstand von Gold zum Halbleiter zu untersuchen. Weiterhin wurde der Einfluss der Größe des Goldes und der Einfluss der Anzahl der angebundenen Goldpartikel untersucht.

Es wurden für die spektroskopischen Untersuchungen unterschiedliche Strukturen hergestellt, die sich für verschiedene Methoden besser oder schlechter eignen. Die homogene Belegung der SiDRs mit vielen kleinen Goldpartikeln erlauben Ensemblemessungen. Hingegen müssen SiDRs mit lediglich einzelnen oder auch wenigen

Goldpartikeln einzeln untersucht werden, um die gewünschten Ergebnisse herzuleiten.

Der Spektroskopieteil wurde in fünf folgende Bereiche gegliedert: Spektroskopische Untersuchungen an DRs, Ensemble Messungen an SiDRs und Metall-Halbleiter-Hybridpartikel, Messungen von einzelnen SiDRs als auch Metall-Halbleiter-Hybridpartikeln, Messungen von SiDRs auf Goldnanofilmen und Korrelationsmessungen.

5.2.1 Optische Spektroskopie an vereinzeltten DotRods

Für die spektroskopische Charakterisierung an einzelnen DRs wurden gereinigte Glassubstrate verwendet. Die Probe wurde sehr stark verdünnt und per *spin coating* auf das Glassubstrat aufgebracht. Bei der Untersuchung wurde das Anregungslicht vom Mikroskopobjektiv auf die Probenoberfläche fokussiert und diese anschließend durch einen Anregungsfokus verschoben, wobei die Fluoreszenz an jedem Ort detektiert und abgebildet wurde.

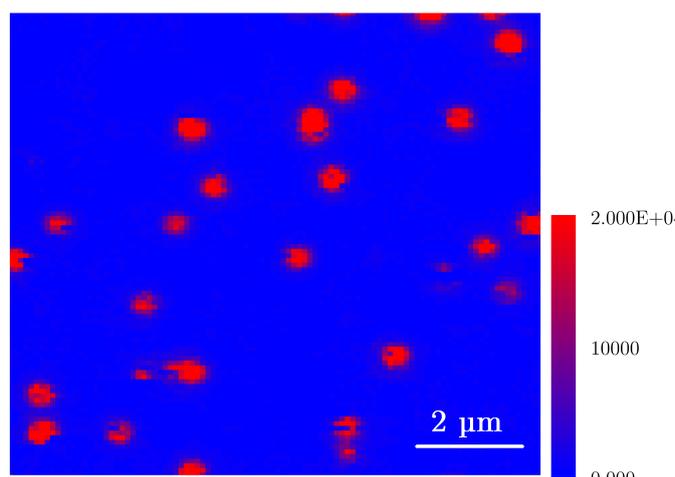


Abbildung 5.26: Aufgenommenes Lasermikroskopbild ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) von der Glasoberfläche mit einzelnen DRs.

Abbildung 5.26 zeigt ein $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Bildausschnitt, bei dem jeder Lichtpunkt durch einzelne DRs auf einem Glassubstrat zustande kommt. Die Skala am

Rand beträgt 0 - 20000 counts/s. Die einzelnen DRs zeigen eine starke Fluoreszenzintensität. An manchen Stellen sieht man dunkle Streifen in den hellen Punkten, das auf das temporäre Fluoreszenzunterbrechungen des sogenannten Blinken der DRs während des Rasterns zurückzuführen ist.

Weitere Charakterisierung erfolgte mittels optischer Spektroskopie. Ein fluoreszierender DR wurde im Lichtfokus positioniert. Dadurch konnte die Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit (Zeitspuren) und Lebensdauern aufgenommen werden.

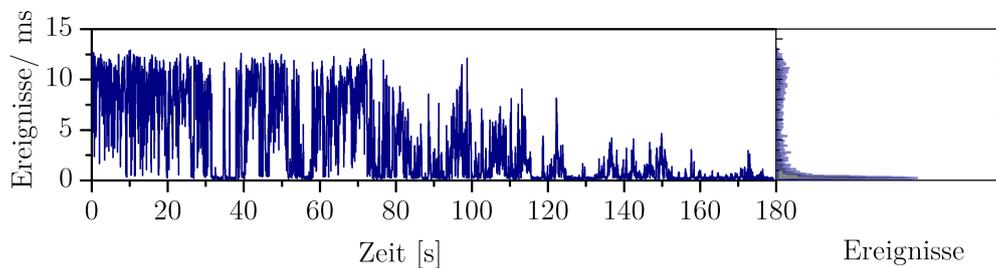


Abbildung 5.27: *Fluoreszenzzeitspur mit der entsprechenden Intensitätsverteilung von einem einzelnen 30DR.*

Abbildung 5.27 zeigt eine typische Fluoreszenzzeitspur von einem einzelnen DR30 gemessen auf einem Glassubstrat. Für die Zeitspur wurde eine Integrationszeit von 50 ms pro Messpunkt ausgewählt und die Messzeit betrug 3 min. Es konnte beobachtet werden, dass die Fluoreszenzintensität zu Beginn der Messung zwischen einer Maximalintensität von 10 Ereignissen/ms und 0 Ereignissen/ms fluktuiert und somit charakteristische An- und Aus-Zustände aufweist. Die verschiedenen Zustände sind auch in der Intensitätsverteilungen zu sehen. Diese ist direkt neben der Zeitspur erkennbar. Eine typische Fluoreszenzzerfallskurve ist in Abbildung 5.28 gezeigt. Sie wurde mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst. Aus der Funktion resultiert eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 14.9$ ns.

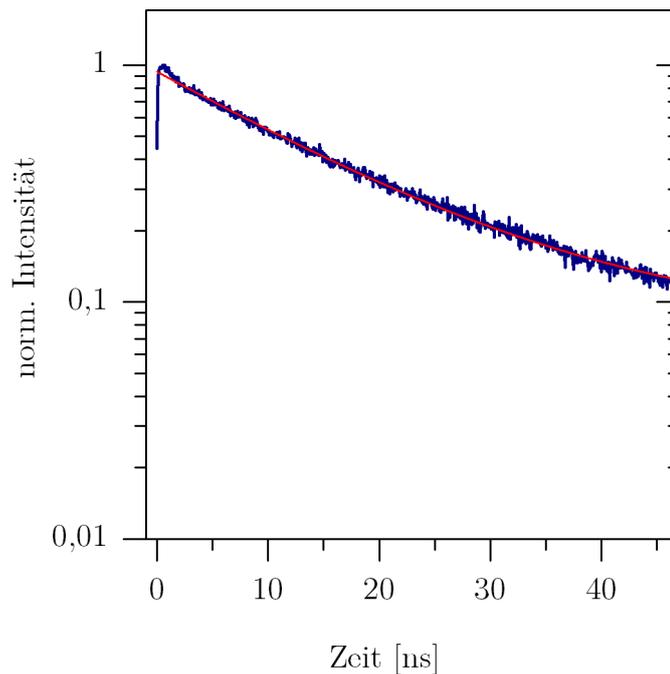


Abbildung 5.28: Zerfallskurve von einem einzelnen 30DR mit einer Lebensdauer von 14.9 ns

5.2.2 Optische Spektroskopie an Ensembles von Metall-Halbleiterstrukturen

Optische Spektroskopie an Ensembles eignet sich hervorragend für Messungen von Lösungen. In den Ensemblemessungen mitteln sich die statistischen Schwankungen in den Eigenschaften heraus, so dass nur die grundlegende Eigenschaften übrig bleiben.

Die optischen Messungen der hergestellten Metall-Halbleiter-Hybridpartikel im Ensemble wurden in einer Lösung durchgeführt. Für die Messungen der Fluoreszenzspektren und der Zerfallskurven wurde eine Küvette mit Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Die Fluoreszenzspektren wurden mit dem Gerät *Fluoromax 4000* von *Horiba Jobin Yvon* aufgenommen. Die Fluoreszenzzerfallskurven wurden unter Anregung mit einem gepulsten Dioden Laser der Firma *PicoQuant* bei einer Anregungs-

wellenlänge von 446 nm in einem Konfokalmikroskop gemessen. Weitere Angaben können dem Experimentalteil entnommen werden 4.5. Für die jeweiligen Messungen wurden die gleichen Konzentrationen der SiDRs als auch AuSiDRs Partikel verwendet bezogen auf die Konzentration der DRs. Die verwendeten Proben und die jeweiligen Probenbezeichnungen sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: *Probenbezeichnungen und Fluoreszenzlebensdauern von SiDRs8 und SiDRs14 vor und nach der Kopplung mit AuNPs.*

| Silicat | AuNPs | Bezeichnung | Lebensdauer [ns] |
|---------|-------------|-------------|------------------|
| TEOS | - | SiDRs14 | 10.9 |
| | AuNPs 2 nm | Au2SiDRs14 | 7.1 |
| | AuNPs 5 nm | Au5SiDRs14 | 9.2 |
| | AuNPs 11 nm | Au11SiDRs14 | 8.2 |
| TMOS | - | SiDRs8 | 10.2 |
| | AuNPs 2 nm | Au2SiDRs8 | 6.8 |
| | AuNPs 5 nm | Au5SiDRs8 | 7.6 |
| | AuNPs 11 nm | Au11SiDRs8 | 8.1 |

In der Abbildung 5.29 sind Fluoreszenzspektren und die entsprechenden Fluoreszenzfallkurven von SiDRs14 dargestellt. Die verwendeten SiDRs14 weisen eine Silicaschalenbreite von 14 nm auf. Anschließend wurden die SiDRs14 mit AuNPs verschiedener Größe gekoppelt und erneut vermessen. Die Spektren sind ebenfalls in der Abbildung 5.29 dargestellt. Nach der Zugabe der AuNPs2 kann eine starke Abnahme der Fluoreszenz beobachtet werden, ebenso nach der Zugabe der AuNPs11. Eine etwas geringere Abnahme der Fluoreszenz konnte nach der Kopplung der AuNPs5 detektiert werden. Die Abnahme der Fluoreszenz für die unterschiedlichen Proben entsprechen zum größten Teil den Änderungen der gemessenen Fluoreszenz-

5.2. Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Spektroskopie

zerfallskurven (5.29 b). Nach der Kopplung der AuNPs ist eine leichte Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer im Vergleich zu den SiDRs14 zu beobachten. Die durchschnittliche Lebensdauer für die SiDRs14 beträgt 10.9 ns. Nach der Kopplung der AuNPs2 sinkt die durchschnittliche Lebensdauer auf 7.1 ns. Nach der Kopplung von AuNPs5 an die SiDRs14 sinkt die durchschnittliche Lebensdauer auf 9.2 ns und mit AuNPs11 auf 8.2 ns.

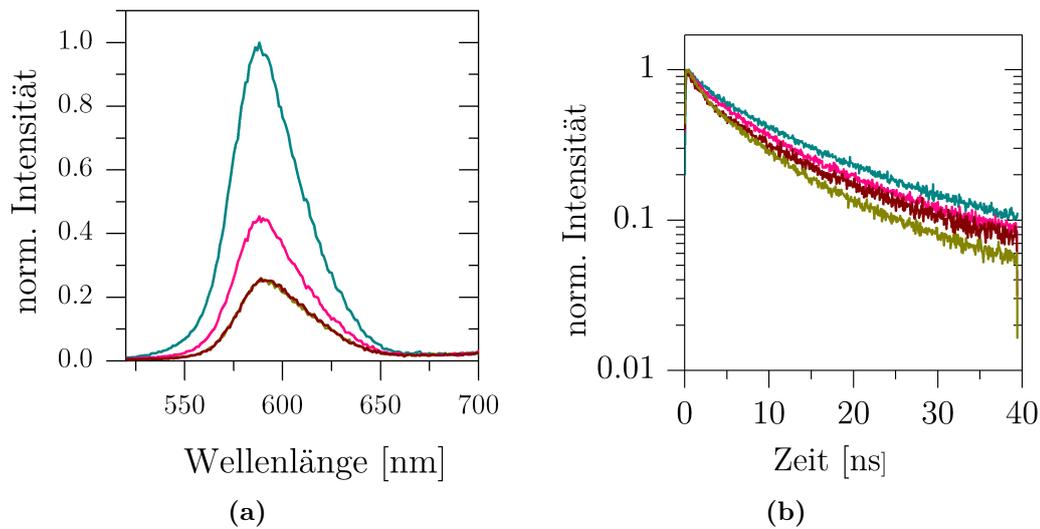


Abbildung 5.29: Gezeigt sind (a) Fluoreszenzspektren und (b) Zerfallskurven von SiDRs14 (türkis), mit AuNPs2 (gelb), mit AuNPs5 (pink) und mit AuNPs11 (dunkelrot).

Für weitere Ensemblemessungen wurde der Abstand zwischen den AuNPs und den DRs von 14 nm auf 8 nm gesenkt. Für die Messungen wurden SiDRs mit einer Silicaschalenbreite von 8 nm verwendet. Die Messungen erfolgten unter den gleichen Messbedingungen wie für die SiDRs14. Dadurch konnte der Einfluss der AuNPs auf die DRs in Abhängigkeit von dem Abstand untersucht werden. In der Abbildung 5.30 sind die Fluoreszenzspektren und die entsprechenden Zerfallskurven der SiDRs8 und nach der Kopplung mit AuNPs abgebildet. Nach der AuNPs Kopplung an die SiDRs8 konnte ebenfalls eine starke Abnahme der Fluoreszenz im Vergleich zu den SiDRs8 beobachtet werden. Die entsprechenden Fluoreszenzlebensdauern zeigen nach der AuNPs Kopplung ebenso eine Änderung der Fluoreszenzlebensdauer. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer für die SiDRs8 beträgt 10.2 ns. Nach

der Zugabe von AuNPs2 sinkt die Lebensdauer auf 6.8 ns, nach der Kopplung mit AuNPs5 beträgt die Lebensdauer 7.6 ns und mit AuNPs11 8.1 ns.

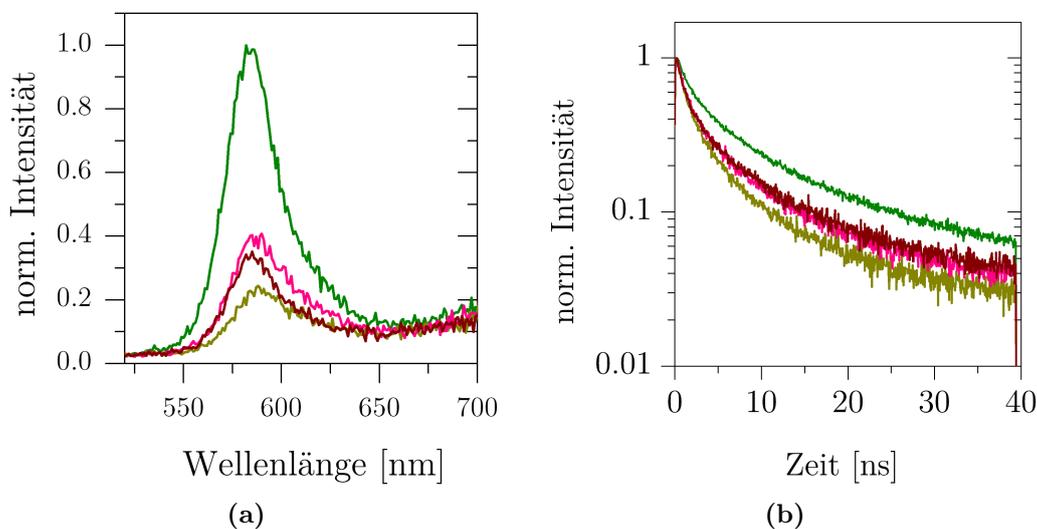


Abbildung 5.30: Gezeigt sind (a) Fluoreszenzspektren und (b) Zerfallskurven von SiDRs8 (grün), mit AuNPs2 (gelb), mit AuNPs5 (pink) und mit AuNPs11 (dunkelrot).

Werden die durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauern von SiDRs14 und SiDRs8 miteinander verglichen, können keine starken Abweichungen durch die veränderte Schalenbreite festgestellt werden. Es konnten nur durch die unterschiedlichen AuNPs Größen verschieden starke Abnahmen nach der Kopplung der Fluoreszenzlebensdauern festgestellt werden. Ebenso ist die Anzahl der gekoppelten AuNPs entscheidend. Nach der Kopplung der AuNPs5 befinden sich ca. 25 AuNPs auf der Silicaoberfläche von SiDRs14. Im Durchschnitt befinden sich nur 2 AuNPs11 auf der Oberfläche. Jedoch konnten fast identische Lebensdauern von 9.2 ns und 8.2 ns gemessen werden. Daraus ist es ersichtlich, dass nicht nur die Anzahl der AuNPs sowohl auch die Größe einen entscheidenden Einfluss auf die Fluoreszenz als auch Lebensdauer der DRs hat.

Allerdings können bei dieser verwendeten Messmethode einige Nachteile festgestellt werden. Es muss bei der zu vermessenen Probe eine homogene Verteilung der zu untersuchenden Eigenschaften vorhanden sein. Weiterhin können keine konkreten

Aussagen bei der Messung von Hybridstrukturen über die Abhängigkeit der Lage von Gold und Halbleiter zueinander gemacht werden, da die Messungen durch Mittlung verwischt werden. Weiterhin ist kein Blinken messbar und keine Blinking-untersuchungen möglich. Daher sind optische Messungen an vereinzelt Strukturen essentiell und werden im nächsten Kapitel näher erläutert.

5.2.3 Optische Spektroskopie an vereinzelt AuSiDRs

Die optische Spektroskopie ist eine schnelle und einfache Methode, um viele vereinzelt Strukturen untersuchen zu können. Weiterhin sind Untersuchungen auf dem Einzelteilchenniveau zum Blinken der hergestellten Strukturen möglich. Eine grundlegende Voraussetzung für diese Methode ist die Probenpräparation. Die gewählte Probe muss sich gut und sicher vereinzelt lassen. Trotzdem sind dieser Methode Grenzen gesetzt, es können keine strukturellen Daten durch Korrelation mit hochauflösenden Methoden durchgeführt werden.

Im folgenden Kapitel werden optische Spektroskopiemessungen an einzelnen Metall-Halbleiter-Hybridpartikeln durchgeführt. Um möglichst einzelne Partikel auf einem Glassubstrat einer Probe zu detektieren, wurden zunächst verschiedene Lösungsmittel getestet, um die Agglomeration zwischen den Hybridstrukturen zu verringern und diese anschließend einzeln auf einem Glassubstrat untersuchen zu können.

Probenpräparation für Einzelspektroskopiemessungen

Im Folgenden werden verschiedene Lösungsmittel wie Wasser, Propanol, Ethanol und Gemische aus Wasser/Propanol, Methanol/Propanol untersucht. In der Abbildung 5.31 sind TEM-Aufnahmen von Hybridstrukturen gezeigt, die aus unterschiedlichen Lösungsmitteln auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Dazu wurden Hybridstrukturen nach der Kopplung mit AuNPs zentrifugiert. Anschließend in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und dann durch TEM-Aufnahmen aufgeklärt. Es

kommt weiterhin in den Lösungsmittel wie Wasser, Propanol oder den Gemischen zu Agglomerationen der Partikel.

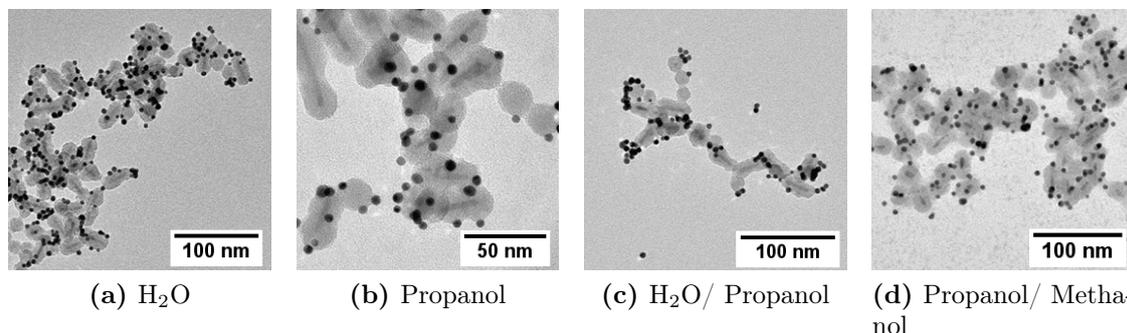


Abbildung 5.31: Gelöste AuSiDRs in verschiedenen Lösungsmitteln (a) H₂O, (b) Propanol, (c) H₂O/Propanol und (d) Propanol/Methanol.

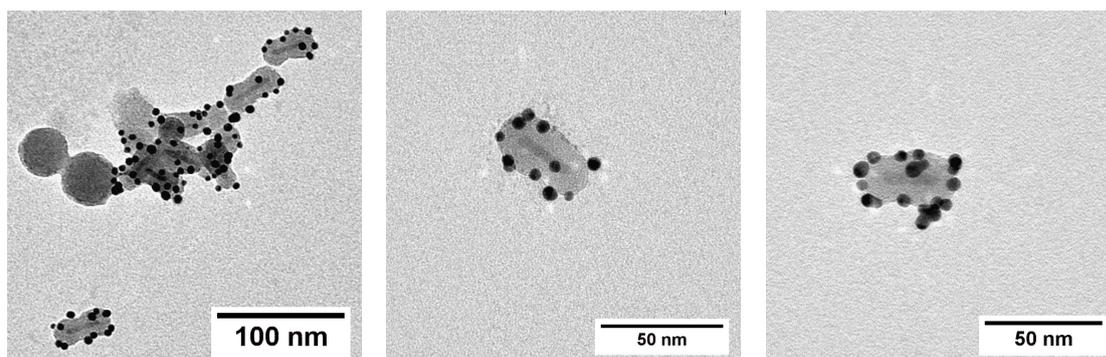


Abbildung 5.32: Gelöste AuSiDRs in Ethanol.

In der Abbildung 5.32 sind TEM-Aufnahmen von Hybridstrukturen zu sehen, die im Anschluss an die Zentrifugation in Ethanol aufgenommen wurden. Es konnten weniger große Agglomerate beobachtet werden und es konnten auch vereinzelt Hybridpartikel detektiert werden. Aufgrund dieser Beobachtung wurden für weitere optische Untersuchungen von Hybridpartikel Ethanol als Lösungsmittel ausgesucht, die im Folgenden untersucht werden.

Konfokalmikroskopie von einzelnen AuSiDRs auf einem Glassubstrat

Für optische Untersuchungen an einzelnen SiDRs und Hybridstrukturen wurden zunächst verschiedene Verdünnungsreihen hergestellt und die Proben jeweils unter

5.2. Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Spektroskopie

identischen *spin-coating* Bedingungen auf ein Glassubstrat aufgebracht. Anschließend wurde von der Probe die Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer als Funktion des Ortes aufgenommen. Somit konnten Rückschlüsse über die optimale Belegungsdichte der Probe auf dem Glassubstrat erzielt werden, um im Anschluss eine geeignete Verdünnung für die Einzelspektroskopiemessungen zu finden. In der Abbildung 5.33 ist ein repräsentatives aufgenommenes Lasermikroskopiebild von einer Glasoberfläche mit möglichen einzelnen SiDRs8 dargestellt. Die Abbildung zeigt ein $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Bildausschnitt, bei dem jeder Lichtpunkt durch einzelne SiDRs auf einem Glassubstrat zustande kommt. Die Skala am Rand beträgt 0 - 1000 counts/s. Für die vermessenen Hybridstrukturen ergeben sich analoge Lasermikroskopiebilder. Aus den durchgeführten Messungen wurde jeweils ein repräsentativer Lichtpunkt von dem angenommenen wurde, dass es sich um einen einzelnen SiDRs8 handelt, ausgesucht und wird im folgenden Abschnitt detailliert diskutiert.

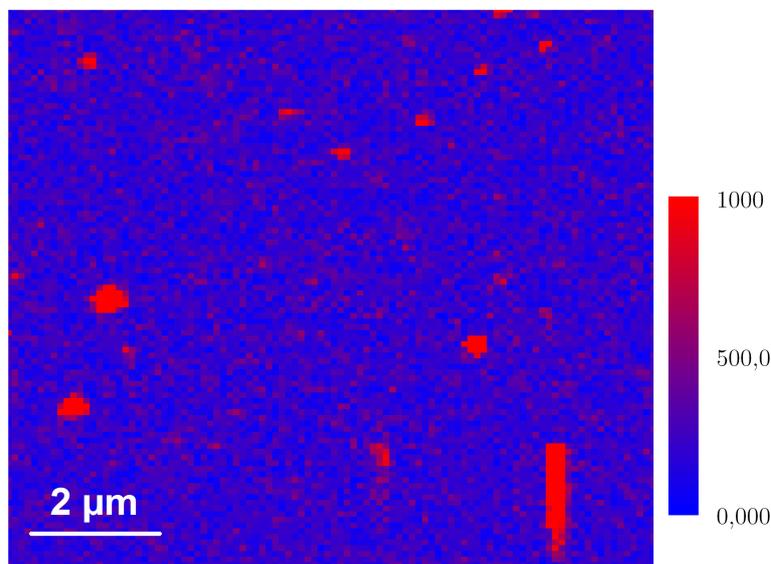


Abbildung 5.33: Repräsentative Aufnahme eines Lasermikroskopbildes ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) von einer Glasoberfläche mit möglichen einzelnen SiDRs8.

In der Abbildung 5.34 sind charakteristische Fluoreszenzzeitspuren und die entsprechenden Intensitätsverteilungen, der vermessenen Lichtpunkte von möglichen einzelnen SiDRs8 und SiDRs8 an die AuNPs verschiedener Größe gekoppelt wurden,

dargestellt. Für die Fluoreszenzzeitspuren wurde eine Integrationszeit von 50 ms pro Messpunkt ausgewählt und die Gesamtmesszeit betrug 180 s. Die Häufigkeit der An- und Aus-Zustände der Fluoreszenzzeitspuren sind entsprechend in der angrenzenden Intensitätsverteilung zu sehen. Der unter gleichen Bedingungen gemessene Untergrund wurde in grau dargestellt.

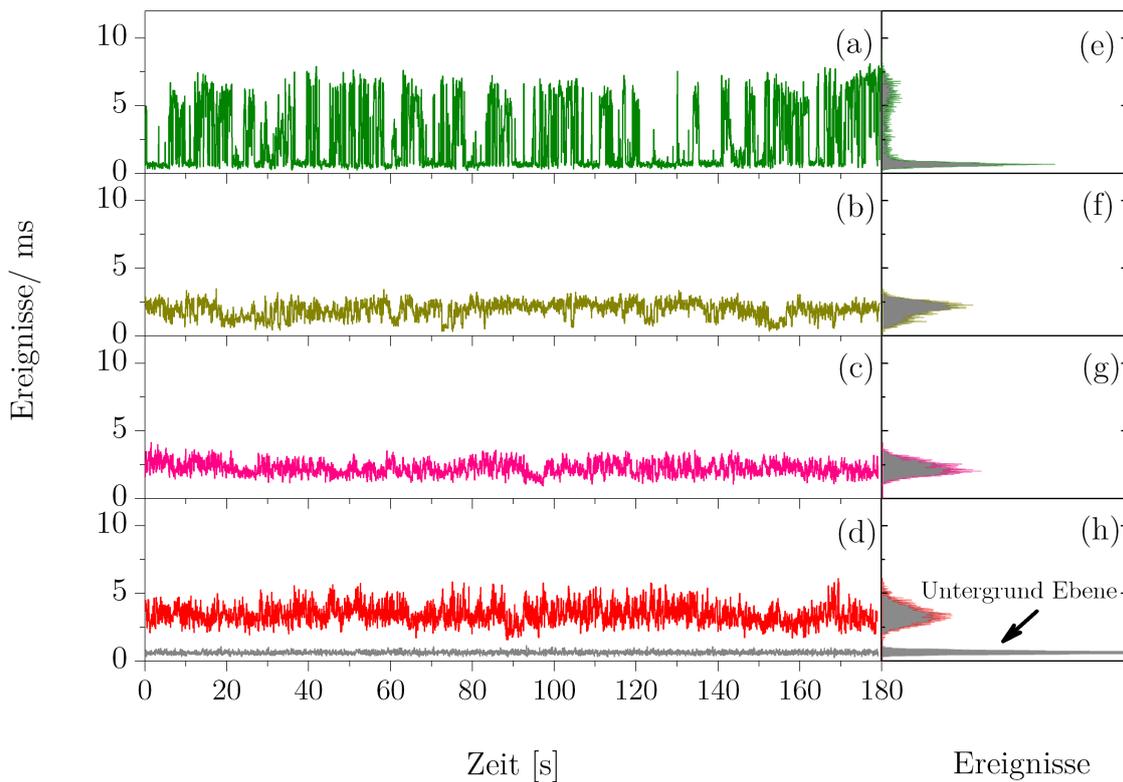


Abbildung 5.34: Repräsentative Fluoreszenzzeitspuren (a-d) mit den entsprechenden Intensitätsverteilungen (e-h) von einzelnen SiDRs8 (a und e), von Au2SiDRs8 (b und f), von Au5SiDRs8 (c und g) und von Au11SiDRs8 (d und h). Zusätzlich ist in (d) und (h) die Zeitspur (grau) und die entsprechende Intensitätsverteilung von dem Untergrund dargestellt.

In der Abbildung 5.34 a und e ist eine charakteristische Fluoreszenzzeitspur und die entsprechende Intensitätsverteilung von einem Lichtpunkt von einem möglichen einzelnen SiDR8 dargestellt. Es konnte über die gesamte Messzeit eine fluktuierende Fluoreszenzintensität zwischen einer Maximalintensität von 6 Ereignissen/ms und 1 Ereigniss/ms detektiert werden. Die zwei gemessenen Intensitäten können im Histo-

gramm rechts daneben (5.34 e) als zwei Maxima deutlich detektiert werden. Somit besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass es sich um einen einzelnen SiDRs8 handelt, der sich entweder im An- oder Aus-Zustand befindet. Im Gegensatz zu einem unbeschichteten DR konnten keine längeren An- und Aus-Zeiten beobachtet werden, sondern ein sehr schneller Wechsel des An- und Aus-Zustandes, der in der Literatur als *flickering* bezeichnet wird [57, 103].

Im nächsten Schritt wurde eine Probe von SiDR8 auf einem Glassubstrat vermessen, an die zuvor AuNPs2 gekoppelt wurden. Es wurde ein repräsentativer Lichtpunkt von dem angenommen wurde, dass es sich um einen einzelnen Au2SiDR8 handelt, ausgesucht und wird im folgenden Abschnitt diskutiert. In der Abbildung 5.34 b und f ist eine charakteristische Fluoreszenzzeitspur und die entsprechende Intensitätsverteilung dargestellt. Nach der Kopplung konnte eine starke Verringerung der maximalen Intensität in der Fluoreszenzzeitspur beobachtet werden (5.34 b). Die maximale Intensität sinkt von 6 Ereignissen/ms auf 2.5 Ereignisse/ms. Weiterhin zeigt die Fluoreszenzzeitspur weniger und kleinere Intensitätsschwankungen im Bereich von 3 bis 2 Ereignissen/ms (Abbildung 5.34 b), welche auch in der Intensitätsverteilung beobachtet werden können.

Nach der Kopplung der AuNPs5 als auch AuNPs11 an die SiDR8 wurden ebenfalls Fluoreszenzzeitspuren aufgenommen, diese sind in der Abbildung 5.34 c und d mit den entsprechenden Intensitätsverteilungen g und h dargestellt. Für die Probe Au5SiDRs8 konnte eine Abnahme der Fluoreszenzintensität auf ca. 3 Ereignisse/ms detektiert werden. Ebenfalls konnte eine geringere Intensitätsschwankung nach der Kopplung beobachtet werden. Auch für die Probe Au11SiDRs8 konnte eine Abnahme der Fluoreszenzintensität auf ca. 3.5 Ereignisse/ms detektiert werden.

Für die vermessenen Proben wurden aus dem gemessenen Datensatz entsprechende Fluoreszenzzerfallskurven zu den gemessenen Fluoreszenzzeitspuren erzeugt. Die

Fluoreszenzzerfallskurven wurden mit einer biexponentiellen Funktion angenähert. Es wurden zwei Zerfallskanäle angenommen.

$$I(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (5.4)$$

Dabei sind $I(t)$ die Fluoreszenzintensität, t die Zeit, τ_1 und τ_2 die kurzen oder langen Fluoreszenzlebensdauern und A_1 und A_2 die respektiven Anfangsintensitäten.

Die durchschnittliche Lebensdauer für die Proben wurde mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$\tau_m = \left(\frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \right) \quad (5.5)$$

Die Fluoreszenzzerfallskurven sind in der Abbildung 5.35 dargestellt. Für einen Si-DR8 konnte eine durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 14.2$ ns bestimmt werden (5.35 grüne Kurve). Nach der Kopplung von AuNPs2 konnte eine Abnahme der Lebensdauer auf $\tau = 2.1$ ns beobachtet werden (5.35 gelbe Kurve). Nach der Kopplung der AuNPs5 sank die Lebensdauer auf $\tau = 3.7$ ns (5.35 pinke Kurve). Genauso wie bei der Kopplung von AuNPs11 sank die Lebensdauer auf 3.7 ns (5.35 rote Kurve). Die Abnahme der Lebensdauern nach der Kopplung von AuNPs deutet auf eine Interaktion zwischen dem DR und den AuNPs hin.

Nach der Kopplung von AuNPs zwischen 2 und 11 nm konnte eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität als auch der durchschnittlichen Lebensdauer beobachtet werden. Dieser Effekt wurde bereits von Ji *et al.* beobachtet [69]. Es konnte nach dem Koppeln von kleinen AuNPs von 2 nm auf silicabeschichtete NKs Oberfläche eine Abnahme der Fluoreszenzintensität der in der Fluoreszenzspur detektiert werden. Wie bereits im Theorie-Teil 2.5 beschrieben, kommen durch kleine AuNPs in näherer Umgebung neue nicht-strahlende Raten k_{nr} (au) dazu, die zu einem Energietransfer zwischen dem DR und AuNPs führen.

Daraus resultiert eine Abnahme der PL. Die starke Abnahme der durchschnittlichen

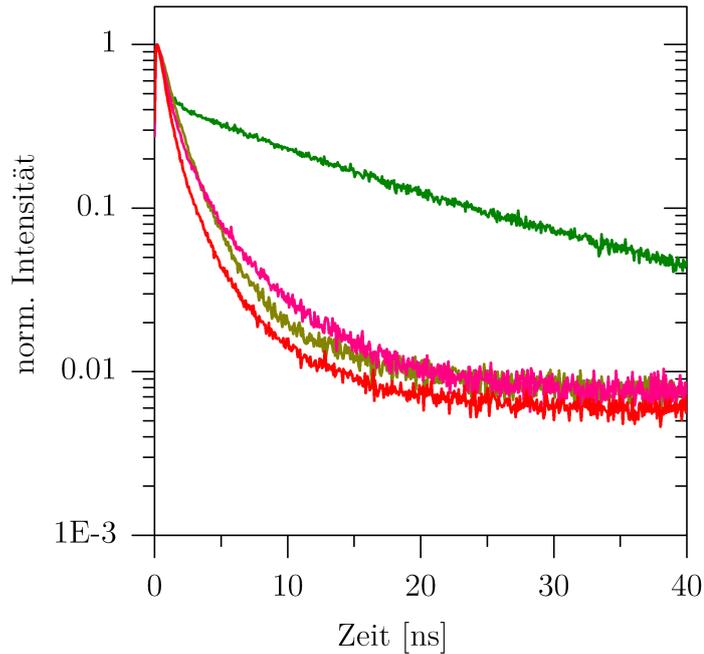


Abbildung 5.35: Fluoreszenzzerfallskurven der einzelnen SiDRs8 (grün), mit AuNPs2 (gelb), mit AuNPs5 (pink) und mit AuNPs11 (rot).

Lebensdauer nach der Kopplung von AuNPs kann ebenfalls auf eine starke Interaktion zwischen dem DR und AuNPs zurückgeführt werden. Je stärker die Kopplung zwischen einem DR und AuNPs ist, desto stärker ist der Einfluss auf die Fluoreszenzlebensdauer des DR [69, 104]. Diese Beobachtungen können der Gleichung 2.12 aus dem Kapitel 2.5 entnommen werden. Je größer die neue nicht-strahlende Rate k_{nr} (au) wird, desto stärker nimmt die Lebensdauer τ ab.

Die gemachte Beobachtung wurde bereits von Razgoniaeva *et al.* und Li *et al.* erläutert [83, 104]. Die Abnahme der Fluoreszenz nach der Kopplung von AuNPs resultiert aus dem Energietransfer vom Halbleiter auf einen AuNP. Dieser Energietransfer wird auch als Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) bezeichnet [83–87]. Der Energietransfer ist stark von dem Abstand zwischen dem Halbleiter und Metallpartikel abhängig. Jin *et al.* und Dey *et al.* sind auf diese Beobachtungen näher eingegangen [78, 105]. Jin *et al.* untersuchte Abstände zwischen Silbernanopartikeln (AgNPs) und Halbleiter NPs von 2 bis 20 nm. Es wurde Fluoreszenzlöschung als auch -verstärkungseffekte beobachtet. Bei einem Abstand von 2 nm wurde ein

schneller Energieübergang von NPs zu AgNPs beobachtet, was in einer Fluoreszenzlöschung resultierte. Wurde der Abstand auf 5 nm oder weiter erhöht, wurde ein Verstärkungseffekt detektiert, was zu einer Zunahme der Fluoreszenz führte [105].

Weiterhin konnte eine Abnahme der Fluktuation für die Hybridpartikel beobachtet werden. Durch die AuNPs in der näheren Umgebung ist es wahrscheinlicher für die Ladungsträger, dass sie mit der neuen nicht-strahlenden Rate k_{nr} (au) rekombinieren und somit die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass ein Ladungsträger in den geladenen Zustand tunnelt. Somit kommt der DR viel seltener in den Aus-Zustand, was in einer geringeren Fluktuation der Fluoreszenzintensität resultiert. Die beobachteten Änderungen in den Intensitätsschwankungen sind für alle AuNPs Größen fast gleich. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Schwankungen mit der unterschiedlichen Anzahl der AuNPs auf der Silicaoberfläche zusammenhängen. Für die AuNPs2 konnten ca. 45 gekoppelte AuNPs auf der Oberfläche detektiert werden, für die AuNPs5 ca. 25 und für die AuNPs11 ca. 1-2. Die Effizienz der Interaktion zwischen AuNPs und DR steigt mit der Größe der AuNPs. Diese Beobachtung wurde von Li *et al.* festgehalten [83]. Je größer ein AuNP wird, desto größer ist der Wirkungsgrad des Partikels. Somit besteht die Möglichkeit mit wenigen AuNPs eine gleichstarke Interaktion zwischen dem NK und den AuNPs zu erreichen.

Aufgrund der geringen Fluktuationen in der Fluoreszenzzeitspur besteht die Möglichkeit, dass es sich um Ansammlungen (kleine Ensembles auf dem Glassubstrat) von Hybridstrukturen handelt und nicht um einzelne Hybridpartikel. Anhand dessen können keine Einzelmoleküleigenschaften, wie z.B. das Blinken, detektiert werden. Was die Abnahme der Fluktuation, nach der AuNPs Kopplung, in den aufgenommenen Fluoreszenzzeitspur erklärt.

Abschließend konnte anhand der Detektion mit der optischen Spektroskopie, durch eine Zusammenführung von AuNPs und einem DR, eine Interaktion zwischen den

möglichen einzelnen Partikeln beobachtet werden. Die Interaktion resultierte aus einem Energietransfer, der zu unterschiedlich starken Abnahmen in der Intensität der Fluoreszenzzeitspuren als auch Fluoreszenzlebensdauern der Hybridpartikel führte. Durch den Energietransfer wird neue nicht-strahlende Rate k_{nr} (au) eingeführt, die dazu führt, dass die Ladungsträger nicht-strahlend rekombinieren. Es konnte festgestellt werden, dass der Energietransfer von der Größe als auch Anzahl der gebundenen AuNPs abhängt. Auch die Fluoreszenzfluktuation wird durch die neue nicht-strahlende Rate k_{nr} (au) beeinflusst und führt dazu, dass der Kristall nicht in den geladenen Zustand kommt und somit weniger im Aus-Zustand ist.

Durch die ungenaue Anzahl der gekoppelten AuNPs pro SiDR Partikel und die erschwerte Separation der Hybridpartikel (die zu möglichen Agglomeraten auf dem Glassubstrat führen), sind weitere Messungen notwendig. Dafür wird im nächsten Kapitel eine weitere Methode zur Messung von einzelnen SiDRs auf geordneten AuNPs Strukturen vorgestellt und Messungen durchgeführt.

5.2.4 Selbstanordnende Goldnanopartikelfilme

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften der DRs auf selbstanordnenden Goldnanopartikelfilmen (AuNPs Filme) untersucht. Hierfür wurden AuNPs Filme aus zwei verschiedenen AuNPs Größen (11 nm und 40 nm) hergestellt. Außerdem sollte der Einfluss der AuNPs auf einen DR in Abhängigkeit von dem Abstand zueinander untersucht werden. Der Abstand wurde durch die Silicaschale eingestellt. Dafür wurden mit Silica beschichtete DRs mit einer Schalenbreite von 14 nm (SiDRs14) und 8 nm (SiDRs8) verwendet.

Im folgendem werden die hergestellten Hybridstrukturen auf ihre optischen Eigenschaften mittels optischer Spektroskopie untersucht und die daraus resultierenden Ergebnisse diskutiert.

Herstellung von Goldnanopartikelfilmen

Die gewünschten AuNPs Filme wurden nach der Methode von Ma *et al.* in einer leicht abgewandelten Form hergestellt [18]. Für dieses Verfahren wurden die Glassubstrate gereinigt und die Oberfläche mit dem Liganden N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin (TPEA) funktionalisiert. Anschließend wurden die citratstabilisierten AuNPs auf die modifizierte Glasoberfläche aufgebracht. Durch eine mögliche elektrostatische Interaktion zwischen TPEA und den citratstabilisierten AuNPs war es möglich, eine Lage an AuNPs auf das Glassubstrat aufzubringen. Anschließend wurden die bereits hergestellten SiDRs auf den AuNPs Film per *spin coating* abgelegt. Die Lösung wurde so weit verdünnt, dass sich einzelne SiDRs auf dem Glassubstrat mit der Konfokalmikroskopie detektieren ließen. Eine schematische Darstellung der Probenvorbereitung ist in der Abbildung 5.36 abgebildet. Die detaillierte Herstellung der mit AuNPs belegten Glassubstraten wurde bereits ausführlich im Experimentalteil beschrieben.

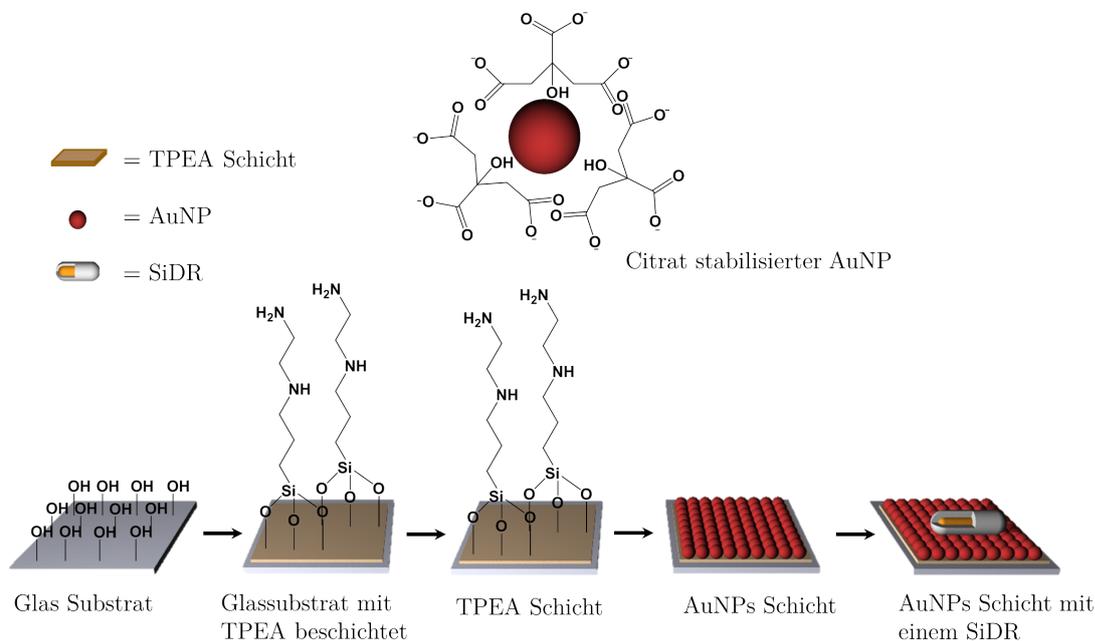


Abbildung 5.36: Eine schematische Skizze zur Herstellung von AuNPs Filmen. Es sind mehrere Schritte zur Funktionalisierung der Glasoberfläche, der anschließenden Kopplung der AuNPs auf ein Glassubstrat und dem Ablegen von SiDRs per *spin coating* auf das fertige AuNPs Glassubstrat.

5.2. Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Spektroskopie

In der Abbildung 5.37 sind zwei REM-Aufnahmen der hergestellten Glassubstrate mit zwei verschiedenen Größen von AuNPs abgebildet. Die Glassubstrate wurden mit 11 nm großen AuNPs (AuNPs11S/ a) und mit 40 nm AuNPs (AuNPs40S/ b) beschichtet. In der REM Aufnahme 5.37 a ist eine hohe Dichte an AuNPs11 auf dem Glassubstrat zu sehen, die eine gleichmäßige Lage auf dem Glassubstrat ausbilden. In der zweiten REM Aufnahme 5.37 b konnte eine inselförmige Anordnung der AuNPs40 auf dem Substrat beobachtet werden. Das Glassubstrat ist nicht vollständig mit AuNPs40 belegt.

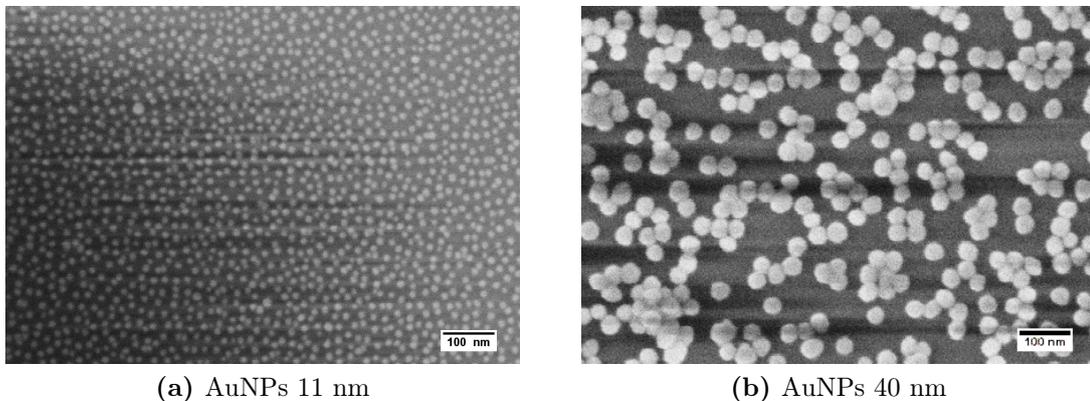


Abbildung 5.37: REM-Aufnahmen der Glassubstrate auf die (a) AuNPs11 und (b) AuNPs40 gekoppelt wurden.

Die gemessenen Absorptionsspektren der verwendeten AuNPs Substrate und von den SiDRs in Lösung sind in der Abbildung 5.38 dargestellt. Eine Oberflächenplasmonenresonanz für AuNPs11 wurde bei einer Wellenlänge von 526 nm und für AuNPs40 bei 526 nm und bei 720 nm detektiert. Die zweite Bande bei ca. 720 nm wurde in der Literatur bei Au-Nanostäbchen oder zwischen zwei oder mehreren aggregierten AuNPs beobachtet [106–108]. Durch die anisotrope Form treten zwei Plasmonenbanden auf, es handelt sich dabei um die transversale Plasmonenbande bei ca. 520 nm und longitudinale Plasmonenbande bei ca. 800 nm. Die longitudinale Plasmonenbande hängt von dem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis ab und ist zu höheren Wellenlängen verschoben [106–108]. Außerdem sind die zwei Emissionsbanden, der SiDRs in türkis (SiDRs14) und grün (SiDRs8) dargestellt. Die Emissionskurven

sind sehr schmal und das Maximum für die SiDRs14 liegt bei 592 nm mit einer Halbwertsbreite von $HWB = 27$ nm und für die SiDRs8 bei 586 nm mit einer HWB von 33 nm. Dadurch wird nur eine geringe spektrale Überlappung zwischen der Emission der SiDRs und LSPR der verwendeten AuNPs11 und AuNPs40 erreicht. Was womöglich zu einer geringeren Interaktion zwischen Metall und Halbleiter führen könnte [76, 79].

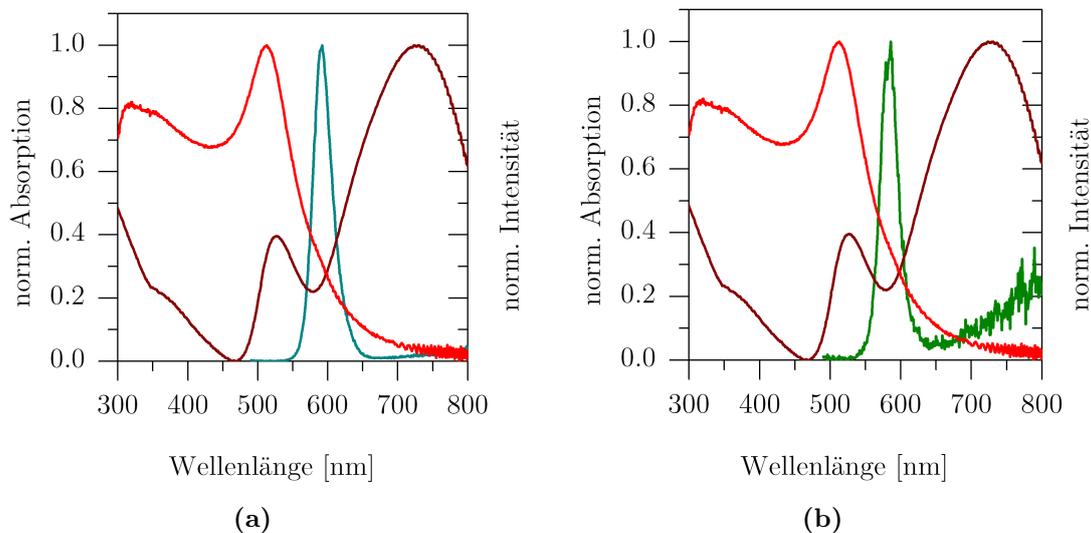


Abbildung 5.38: Absorptionsspektren der verwendeten AuNPs11 (rote Kurve) und AuNPs40 (dunkelrote Kurve) gemessen auf einem Glassubstrat. Emissionsspektren von SiDRs mit einer dünnen Silicaschale von 8 nm (TMOS, türkis) und einer dickeren Schale von 14 nm (TEOS, grün).

Optische Spektroskopie von einzelnen SiDRs auf Goldnanopartikelfilmen

In den folgenden Abschnitten werden die mittels optischer Spektroskopie durchgeführten PL-Experimente auf AuNPs Substraten dargestellt und erläutert. Als Substrat wurden die Probe AuNPs11S und AuNPs40S verwendet und der Abstand zwischen AuNPs und DR wurden durch Silicaschalen mit Schalenbreiten von 8 und 14 nm gewährleistet. Für die Fluoreszenzzeitspuren wurde eine Integrationszeit von 50 ms ausgewählt und die Messzeit betrug 180 s. Der Untergrund für die AuNPs Substrate wurde in grau dargestellt.

Optische Messungen bei einem Abstand von 14 nm und 8 nm

In Abbildung 5.39 sind ausgewählte Fluoreszenzzeitspuren von einzelnen Lichtpunkten, die vermutlich einem SiDR14 auf einem Glassubstrat angehören (5.39 a), auf einem AuNPs11S Substrat (5.39 b) und auf einem AuNPs40S Substrat (5.39 c) dargestellt sind. Die entsprechenden zeitlichen Histogramme mit den Intensitätsverteilungen sind rechts daneben zu sehen (5.39 d-f).

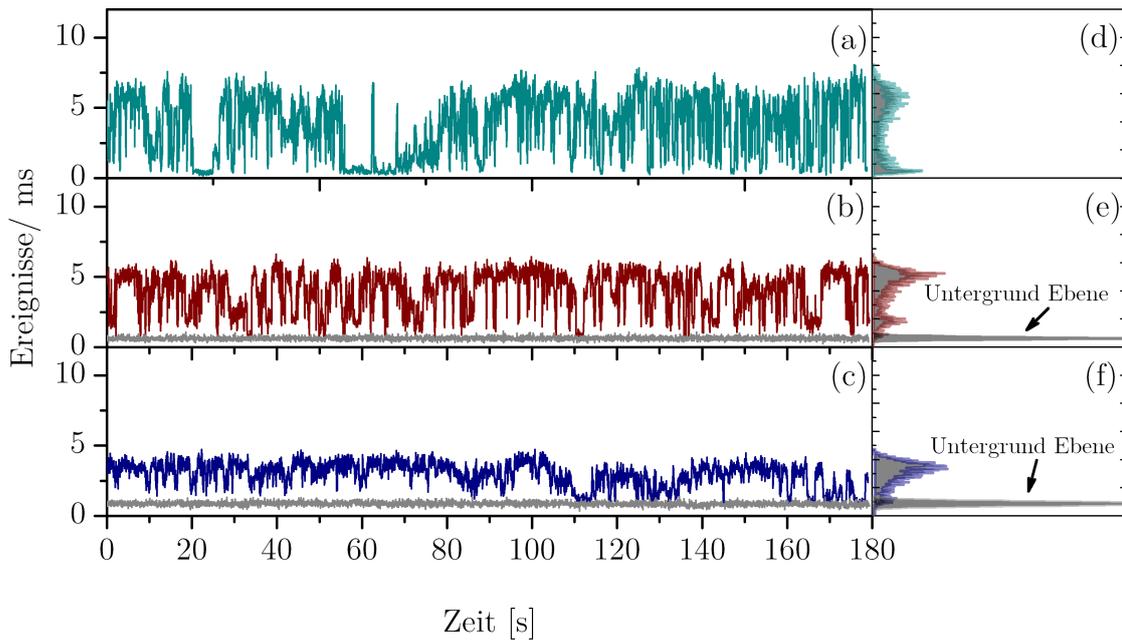


Abbildung 5.39: Fluoreszenzzeitspuren einzelner Silica beschichteter DRs mit TEOS auf einem Glassubstrat (a), auf AuNPs 11 nm (b) und AuNPs 40 nm (c). Die entsprechenden Intensitätsverteilungen sind rechts daneben abgebildet (d-f). Zusätzlich ist in (b) und (c) die Zeitspure (grau) und das entsprechende Intensitätsverteilung von dem Untergrund dargestellt.

Die Fluoreszenzzeitspure der SiDRs14 auf einem Glassubstrat zeigt charakteristische An- und Aus-Zustände, die im Histogramm rechts daneben als zwei Maxima deutlich detektiert werden können (5.39 a). Das erste Maximum liegt bei 6 Ereignissen/ms und das zweite Maximum liegt bei unter 1 Ereignis/ms. Im Vergleich zu unbeschichteten DRs konnten keine längeren An- und Aus-Zeiten, sondern ein sehr schneller Wechsel zwischen den beiden Zuständen beobachtet werden. Diese Beobachtung wurde bereits für die SiDRs8 gemacht und beschrieben.

Als nächstes wurden die SiDRs14 auf einem AuNPs11S Substrat vermessen (siehe Abbildung 5.39 b). Im Vergleich zur Probe SiDRs14 auf einem Glassubstrat konnte auf dem AuNPs11S Substrat eine geringe Abnahme der Fluoreszenzintensität von 6 Ereignissen/ms auf 5 Ereignisse/ms (5.39 b) beobachtet werden. Weiterhin konnte keine signifikante Abnahme der Fluoreszenzintensitätsschwankung festgestellt werden. Wird das entsprechende Histogramme betrachtet (5.39 e), können drei Maxima für die SiDRs14 auf den AuNPs11S Substrat detektiert werden. Das erste Maximum liegt bei 5 Ereignissen/ms, das zweite bei 2 Ereignissen/ms und das dritte unter 1 Ereignis/ms. Das Maximum bei 2 Ereignissen/ms wurde vermutlich durch Grau-Zustände hervorgerufen, worauf später noch genauer eingegangen wird.

Im Anschluss wurden SiDRs14 auf das AuNPs40S Substrat abgelegt. Auf dem AuNPs40S Substrat konnte eine stärkere Abnahme der Intensität von 6 Ereignissen/ms der SiDRs14 auf 3.5 Ereignisse/ms der Fluoreszenzzeitspur beobachtet werden (5.39 c). Weiterhin wurde eine stärkere Abnahme der Fluktuation der Fluoreszenzzeitspur beobachtet. Das entsprechende Histogramm (5.39 f) zeigt zwei Maxima bei 3.5 Ereignissen/ms und ein Maximum direkt über dem Untergrund bei 1 Ereignis/ms. Die beiden Maxima können dem An- und möglichen Grau-Zustand zugeordnet werden. Bei genauer Betrachtung ist es jedoch wahrscheinlich, dass sich die Signale vom Grau-Zustand und Aus-Zustand bei 1 Ereignis/ms vermischen und somit keine klare Aussage getroffen werden kann.

Für die bereits vermessenen SiDRs14 auf einem Glassubstrat und auf den Goldsubstraten wurden ebenfalls Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen. Diese sind in der Abbildung 5.40 dargestellt. Die Zerfallskurven wurden mit einem zweifach exponentiellem Fit angenähert und dadurch wurden zwei diskrete Zerfallskanäle angenommen. Die resultierenden durchschnittlichen Fluoreszenzlebensdauern aus den gemessenen Fluoreszenzzeitkurven für SiDRs14 betragen 11.0 ns (türkise Kurve), auf dem AuNPs11S Substrat sinkt die durchschnittliche Lebensdauer auf 8.1 ns ab (dunkel rote Kurve) und auf dem AuNPs40S Substrat beträgt die durchschnittliche

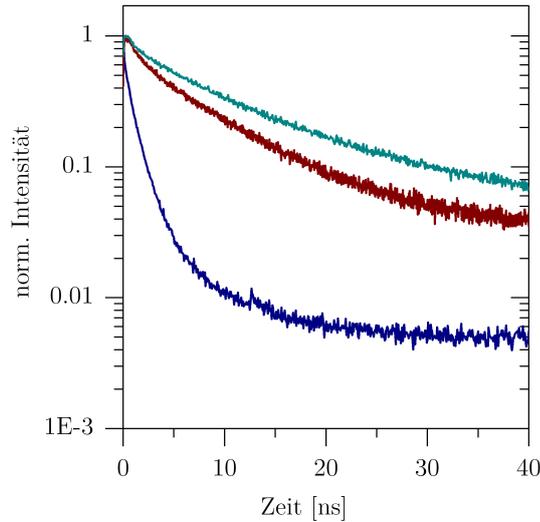


Abbildung 5.40: Zerfallskurven von *SiDRs14* (türkis) auf einem Glassubstrat, von *SiDRs14* auf *AuNPs11S* Substrat (dunkel rot) und *AuNPs40S* Substrat (dunkel blau).

Lebensdauer nur 1.8 ns (dunkel blaue Kurve).

Ergänzend zu den vorangegangenen Messungen wurde der Abstand vom DR zu den AuNPs von 14 nm auf 8 nm gesenkt. In der Abbildung 5.41 wurden ausgewählte Fluoreszenzzeitspuren von einzelnen Lichtpunkten die vermutlich einem *SiDR8* angehören auf einem Glassubstrat (a), auf einem *AuNPs11S* Substrat (b) und auf einem *AuNPs40S* Substrat (c) dargestellt. Die entsprechenden Histogramme der Intensitätsverteilungen der Fluoreszenzzeitspuren sind rechts daneben abgebildet (5.41 d-f). Insgesamt zeigen die Untersuchungen der *SiDRs8* auf einem Glassubstrat annähernd die gleiche Tendenz wie schon bereits für die *SiDRs14* beobachtet wurde. Die Fluoreszenzzeitspur wurde bereits in Kapitel 5.2.3 beschrieben. Die Intensitätsverteilung weist zwei Maxima bei 6 Ereignissen/ms (An-Zustand) und unter 1 Ereignis/ms (Aus-Zustand) auf.

Die Fluoreszenzzeitspur der *SiDRs8* auf einem *AuNPs11S* Substrat zeigt eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität von 6 Ereignissen/ms für *SiDRs8* auf einem Glassubstrat auf 2.5 Ereignisse/ms (5.41 b). Weiterhin konnte eine starke Abnahme der Fluktuation zwischen dem An- und Aus-Zustand beobachtet werden.

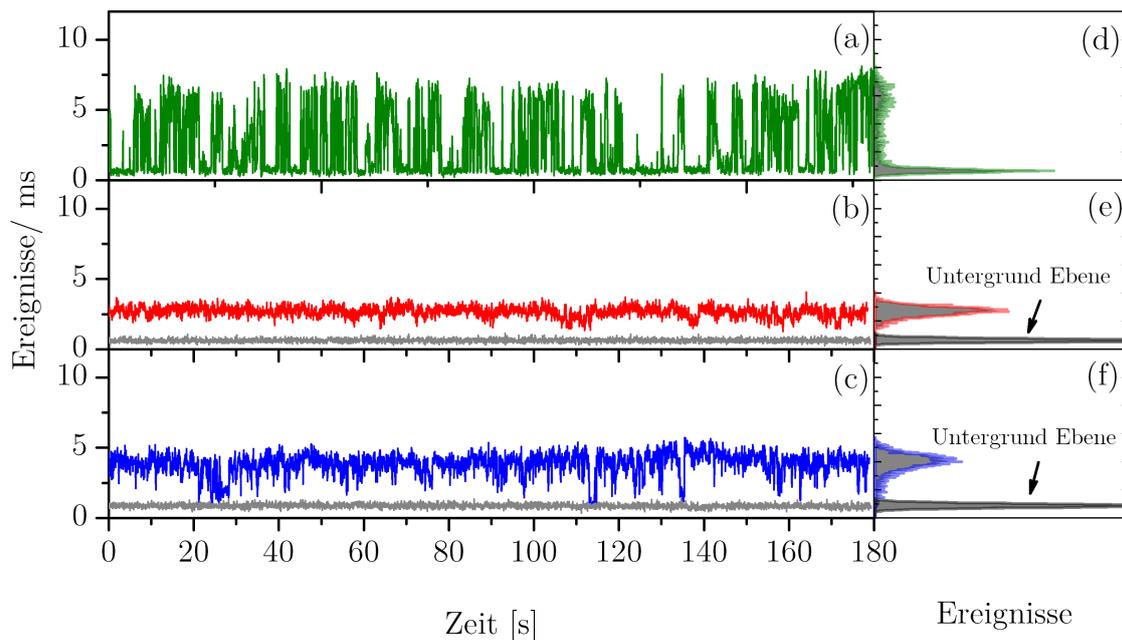


Abbildung 5.41: Fluoreszenzzeitspuren einzelner Silica beschichteter DRs mit TMOS auf einem Glassubstrat (a), auf AuNPs 11 nm (b) und AuNPs 40 nm (c). Die entsprechenden Intensitätsverteilungen sind rechts daneben abgebildet (d-f). Zusätzlich ist in (b) und (c) die Zeitspur (grau) und das entsprechende Intensitätsverteilung von dem Untergrund dargestellt.

Nach dem Ablegen der SiDRs8 auf das AuNPs40S Substrat wurde ebenfalls eine starke Abnahme der Fluoreszenzintensität von 6 Ereignissen/ms auf 3.5 Ereignissen/ms beobachtet und im Vergleich zu den AuNPs11S eine geringere Abnahme der Fluktuation. Jedoch kann im Histogramm ein weiteres Maximum bei ca. 2 Ereignissen/ms detektiert werden, welcher möglicherweise den Grau-Zustand zugeordnet werden kann.

Entsprechend den vorangegangenen Messungen wurden auch für diese Proben Fluoreszenzzerfallskurven aufgenommen (siehe Abbildung 5.42). Für die SiDRs8 auf einem Glassubstrat ergab sich eine Lebensdauer von 14.2 ns. Nach dem Ablegen der SiDRs8 auf das AuNPs11S Substrat wurde eine durchschnittliche Lebensdauer von 2.7 ns (rote Kurve) und auf dem AuNPs40S Substrat eine durchschnittliche Lebensdauer von 2.4 ns (blaue Kurve) berechnet.

Werden die vermessenen Fluoreszenzzeitspuren und Lebensdauern der beiden silica-beschichteten SiDRs14 als auch SiDRs8 nach dem Ablegen auf die AuNPs Substraten

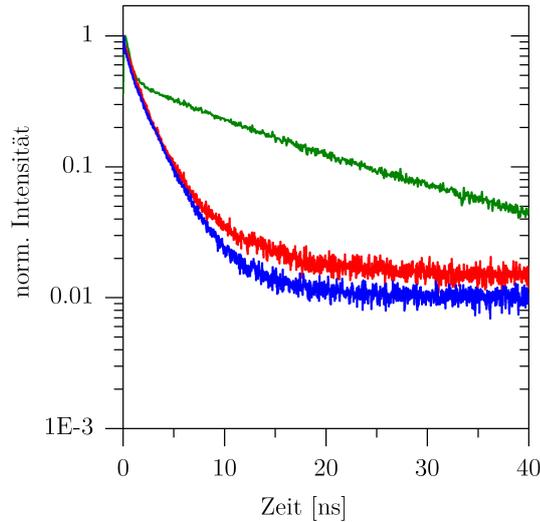


Abbildung 5.42: Zerfallskurven von *SiDRs8* (grün) auf einem Glassubstrat, von *SiDRs8* auf *AuNPs11S* Substrat (rot) und *AuNPs40S* Substrat (blau).

miteinander verglichen, weisen diese abhängig von der AuNPs Größe als auch vom Abstand zwischen DR und AuNPs unterschiedlich starke Änderungen auf.

Im Vergleich zu den vorangegangenen Messungen von *Au11SiDRs14* Partikeln wurde für die *SiDRs14* auf dem *AuNPs11S* Substrat nur eine sehr geringe Abnahme der Fluoreszenzintensität festgestellt (5.39 b) und eine geringe Abnahme der durchschnittlichen Lebensdauer im Vergleich zu *SiDRs14* auf dem Glassubstrat (Abbildung 5.40 dunkel rote Kurve). Was für eine sehr schwache Interaktion zwischen dem Metall und DR sprechen könnte. Als Erklärung greift hier der große Abstand von DR zu AuNPs. Diese Beobachtungen wurden bereits von Qi *et al.* gemacht. Durch den größeren Abstand der Partikel zueinander nimmt die Effizienz der Interaktion (Energietransfers) ab [71].

Der Abstand für einen Energietransfer (FRET) liegt in einem Bereich von 0.5-10 nm. Die Effizienz des Energietransfers nimmt mit der sechsten Potenz des Abstandes vom Metall zum Halbleiter ab [71, 76, 83]. In den vorangegangenen Untersuchungen wurde ein Abstand von 14 nm gewählt. Die geringe Abnahme der Lebensdauer spricht ebenfalls für einen geringen Energietransfer, da die Änderung der Lebensdauer an die

Effizienz des Energietransfers gekoppelt ist. Je stärker der Energietransfer zwischen den Partikeln ist, desto stärker ist die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer (siehe Kapitel 2.5). Weiterhin ist die geringe spektrale Überlappung, die als Voraussetzung für einen Energietransfer steht, für die geringe Interaktion des DRs mit den AuNPs verantwortlich. Diese Beobachtungen wurden von Zhang *et al.* beschrieben [79, 87].

Weiterhin wurde ein Zwischenzustand, der als der Grau Zustand bezeichnet wird, beobachtet. Im Kapitel 2.1.3 wurden bereits der Grau Zustand beschrieben [22]. Dabei handelt es sich um einen Zwischenzustand mit einer geringen Fluoreszenzintensität, die im geladenen DR durch den schnellen Auger-Prozess verursacht wird [18]. Durch die Kopplung an die AuNPs11, ist die strahlende Rate k'_r konkurrenzfähig zur nicht-strahlenden Rate k'_{nr} (siehe Kapitel 2.13). Diese Beobachtung wurde von Ma *et al.* gemacht. Es wurde beobachtet, dass nach dem Ablegen der SiDRs auf einen AuNPs Film die strahlende Rate überwiegt im Vergleich zur Auger-Rate [18]. Durch das Ablegen der SiDRs14 auf die AuNPs40S Substrate wurde eine höhere Abnahme in der Intensität als auch starke Abnahmen der Fluoreszenzlebensdauer beobachtet, was auf die Größe der AuNPs zurückgeführt werden kann. Die Effizienz des FRET wird durch größere Partikel verbessert, diese Beobachtung wurde bereits von Qi *et al.* beschrieben [71, 83].

Nachdem der Abstand zwischen dem DR und den AuNPs von 14 auf 8 nm gesenkt wurde, konnten stärkere Änderungen in den Fluoreszenzzeitpunkten als auch Fluoreszenzlebensdauern beobachtet werden (siehe Abbildung 5.41). Durch den geringeren Abstand konnte eine stärkere Interaktion zwischen den AuNPs11 und dem SiDR8 beobachtet werden. Durch den geringeren Abstand zum DR kann ein Energietransfer vom DR zu den AuNPs angenommen werden [104]. Dieses lässt sich durch die starke Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer bestätigen.

Nach dem Ablegen der SiDRs8 auf das Substrat AuNPs40S wurde die gleiche Ab-

nahme in der Fluoreszenzintensität wie für die SiDRs14 beobachtet. Es wurde eine stärkere Interaktion durch den geringeren Abstand zu den AuNPs erwartet. Eine mögliche Ursache für die geringe Abnahme, könnte die ungleichmäßige Beschichtung des Glassubstrates mit den AuNPs₄₀ sein, die durch die inhomogene AuNPs Oberfläche gegeben ist (siehe Abbildung 5.37 b). Die Konsequenz ist, dass die SiDRs8 auf das Glassubstrat nahe der AuNPs fallen. Folglich ist ein größerer Abstand zwischen DR und AuNPs gegeben. Dieser beträgt nicht nur 8 nm (Silicaschalbreite), sondern hängt noch von der Lage des SiDRs8 zum AuNPs ab. Auf diese Problematik wurde bereits von Dey *et al.* eingegangen [105].

Zusammenfassend kann für die vermessenen SiDRs14 und SiDRs8 eine Abnahme der Fluoreszenzintensität als auch Fluoreszenzlebensdauer nach dem Ablegen der SiDRs14 und SiDRs8 auf die Goldsubstrate beobachtet werden. Weiterhin konnte eine Abnahme der Fluktuation zwischen dem An- und Aus-Zustand beobachtet werden als auch die Detektion von Grau Zuständen für die SiDRs14 auf dem AuNPs_{11S} Substrat. Es konnte festgestellt werden, dass die Stärke der Interaktion (Effizienz des Energietransfers zwischen SiDRs und den AuNPs) einerseits auf den Abstand und zum anderen auf die AuNPs Größe zurückzuführen ist.

Ein Nachteil dieser Methode ist die unzureichende Untersuchung der Struktur. Weiterhin führt die Inhomogenität der Filme zum Informationsverlust über die tatsächlich untersuchte Struktur, (Abstand vom DR zu den AuNPs). Somit ist der nächste Schritt die Korrelation von strukturellen und spektroskopischen Methoden. So können Aussagen über die vermessene Struktur als auch die entsprechenden optischen Eigenschaften gemacht werden.

5.2.5 Korrelation von strukturellen und spektroskopischen

Methoden

Um eine genauere Interpretation der Fluoreszenzzeitspuren von Metall-Halbleiter-Hybridpartikeln zu ermöglichen, wurden zwei Korrelationsmessungen angewandt, die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic scanning force microscope*, AFM) mit Konfokalmikroskopie und Konfokalmikroskopie in Verbindung mit TEM.

Die AFM-Methode ermöglicht eine sehr einfache Probenpräparation auf Glasplättchen und eine schnelle Messung. Es ist eine schnelle Schlussfolgerung über die Strukturen möglich, ob es sich um einzelne oder Ensemble-Strukturen handelt. Jedoch müssen die vermessenen Strukturen eine bestimmte Größe vorweisen. Ein Nachteil der Methode ist die geringe Überprüfung der Separierung von kleinen Strukturen.

Bei der Korrelationsmessung von Konfokalmikroskopie mit TEM können detaillierte Aussagen über sowohl sehr kleine Strukturen als auch die Separierung gemacht werden. Jedoch ist eine Probenpräparation sehr aufwendig durch die Verwendung spezieller Membranen und die Notwendigkeit von Markern. Weiterhin ist das Auffinden von Strukturen der Marker auf der Membran sehr schwierig. TEM-Messungen können nur nach den optischen Untersuchungen durchgeführt werden, was das Ziel der Aufklärung erschwert.

Korrelation von AFM mit Konfokalmikroskopie

Im folgendem Abschnitt werden einzelne SiDRs8 detektiert mit Hilfe von AFM. Die AFM Methode eignet sich sehr gut um Oberflächen abzurastern und die entsprechenden Höhenunterschiede zu detektieren. Ziel war es einzelne SiDRs8 auf dem Glassubstrat zu detektieren, um diese im weiteren Schritt mittels Konfokalmikroskopie zu untersuchen.

5.2. Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Spektroskopie

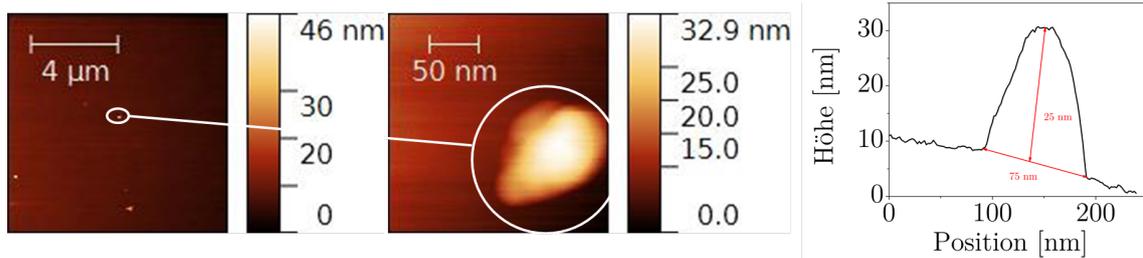


Abbildung 5.43: AFM-Aufnahmen von SiDRs auf einem Glassubstrat (links) mit dem entsprechendem Höhenprofil des gemessenen SiDRs8 (rechts).

AFM ist eine Methode bei der eine Oberfläche mit einer speziellen Spitze, die an einem *cantilever* befestigt ist, abgerastert wird. Während des Aufrastern der Glasoberfläche werden jede Art von Höhenunterschied im sub-Nanometerbereich aufgezeichnet. Die Probenoberfläche wird in (x, y) -Richtung abgerastert und die Auslenkung des *cantilever* stellt die Höhenunterschiede in z-Richtung dar. Die nun resultierenden Höhenprofile und die laterale Abmessung der gemessenen Probe sollte ein Hinweis auf einen Partikel oder gar mehrere geben. In meinem Fall wurde eine stark verdünnte SiDRs8 Probe per *spin coating* auf ein Glassubstrat aufgebracht und vermessen. Der resultierende Durchmesser sollte bei 21 nm mit einer Länge von etwa 46 nm liegen. In der Abbildung 5.43 ist ein repräsentatives Bild einer AFM Aufnahme von vier SiDRs8 dargestellt. Anschließend wurde ein SiDR8 ausgesucht und erneut mit einem deutlich kleineren Abschnitt abgerastert. Das resultierende Höhenprofil ist in der Abbildung 5.43 dargestellt. Die gemessene Höhe des SiDRs8 lag bei 25 nm und die Breite bei 75 nm. Ausgehend von der Höhe könnte es sich um einen einzelnen SiDR8 handeln. Hingegen die Breite von 75 nm lässt auf zwei nebeneinander liegende SiDRs8 schließen. Die laterale Auflösung des AFM liegt bei 70 nm und das Auflösungsvermögen des AFM hängt von der Feinheit der Spitze ab. Leider hat sich heraus gestellt, dass sich diese Methode nicht für die Detektierung einzelner SiDRs8 eignet.

Korrelation von Konfokalmikroskopie mit TEM

Durch die Kombination von Konfokalmikroskopie und TEM wurde versucht, einzelne SiDRs8 und Hybridstrukturen Au5SiDRs8 zu detektieren und zu untersuchen.

Probenpräparation

Für die Korrelationsmessungen von Konfokalmikroskopie mit TEM ist die Verwendung eines geeigneten Substrates notwendig. Dr. Dennis Franz hat hierfür unterschiedliche Substrate, wie Kupfernetzchen mit amorphem Kohlenstoff belegt, Siliziumnitrid-Membranen und Siliziumdioxid-Membranen (SiO_2 -Membranen), untersucht [109]. Für die hier durchgeführten Korrelationsmessungen eigneten sich am besten SiO_2 -Membranen auf einem Silizium-Träger. Diese weisen eine geringe Eigenfluoreszenz und ein hohes Signal zu Rausch-Verhältnis auf und sind kompatibel mit den beiden Messmethoden. In der Abbildung 5.44 ist der verwendete SiO_2 -Träger abgebildet.

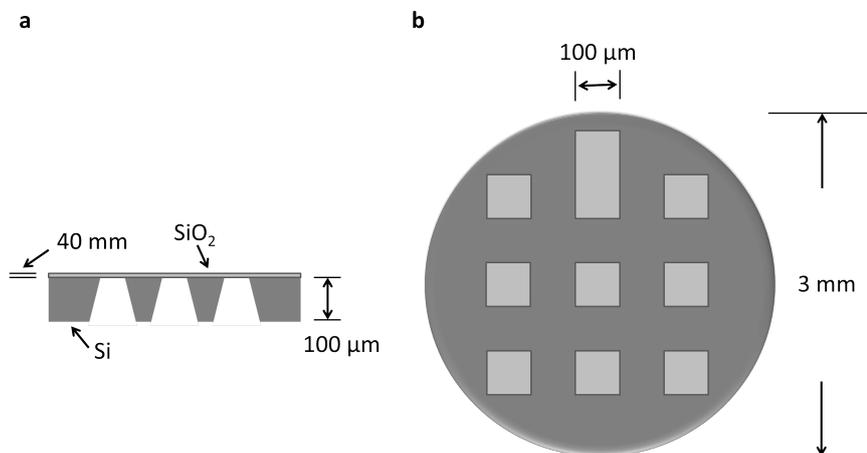


Abbildung 5.44: Verwendeter SiO_2 -Träger mit den SiO_2 -Membranfenstern für die Korrelationsmessungen. Abbildung wurde verändert nach Quelle [109].

Der SiO_2 -Träger besteht aus 9 SiO_2 -Membranfenstern, 8 davon haben eine Abmessung von 100 x 100 μm^2 , ein Fenster ist 100 x 350 μm^2 groß, wodurch eine bessere Orientierung auf dem Träger ermöglicht wird. Die Membran auf dem Siliziumhalter ist 40 nm dick. Es wurden zwei verschiedene Drähte CdSe und CdS auf der Membran

5.2. Ergebnisse und Diskussion im Bereich der Spektroskopie

aufgebracht. Diese dienen als Marker und erleichtern die Untersuchungen der Probe im TEM.

Zunächst wurden CdSe-Nanodrähte als Marker auf der SiO₂-Membran verwendet (Abbildung 5.45 a). Hierbei waren die Nanodrähte nur am Rand der SiO₂-Membran zu finden (siehe Abbildung 5.45 b). Durch längeres Sonifizieren der Nanodrähte wurden diese in kleineren Segmenten gebrochen und somit war keine signifikante Anordnung der Drähte auf der Membran möglich. Weiterhin konnten diese Drähte aufgrund der geringeren Fluoreszenz unter dem Konfokalmikroskop sehr schlecht detektiert werden. Somit wurden diese Nanodrähte nicht weiter als Marker verwendet.

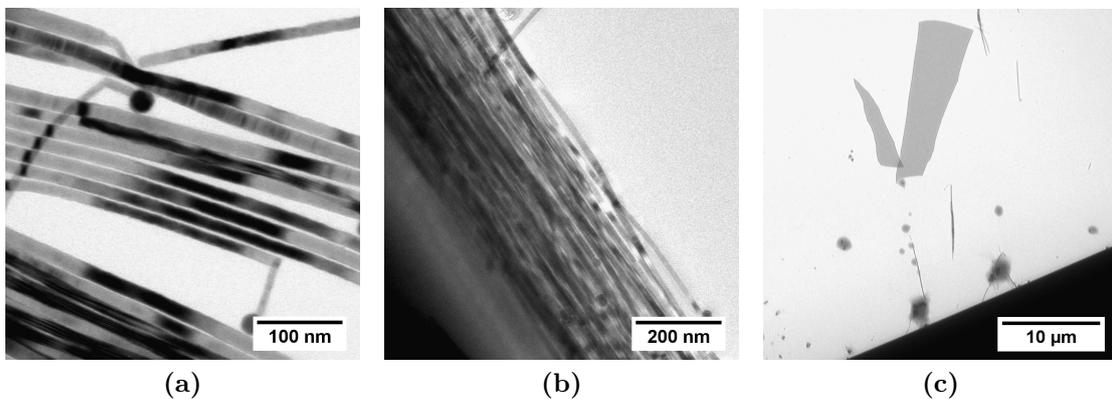


Abbildung 5.45: CdSe-Nanodrähte (a) auf einem TEM Grid, (b-c) CdSe-Nanodrähte auf einer SiO₂-Membran.

Alternativ zu den CdSe-Nanodrähten wurden CdS-Nanodrähte, aufgrund ihrer starken Fluoreszenz, verwendet (Abbildung 5.46). Jedoch gab es ein grundlegendes Problem die Drähte in den SiO₂-Fenstern gleichmäßig zu verteilen. Nach dem Aufbringen der Drähte auf die Membran konnten diese nur auf dem SiO₂-Träger und nicht auf der Membran detektiert werden. Auf vielen Oberflächen befinden sich Rückstände von Fetten oder ölen, die Kohlenwasserstoffe enthalten. Eine Verwendung der Oberflächen ist daher fast unmöglich, da die Rückstände die Haftung stark reduzieren. Eine chemische Standardbehandlung zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe ist die Verwendung von Sauerstoffplasma. Hierbei zeigte sich, dass das Plasma mit den aufgetragenen SiDRs reagiert, da das Sauerstoffplasma Sauerstoffatome, -ionen und

-radikale enthält. Somit brachte diese Methode keine gewünschten Ergebnisse.

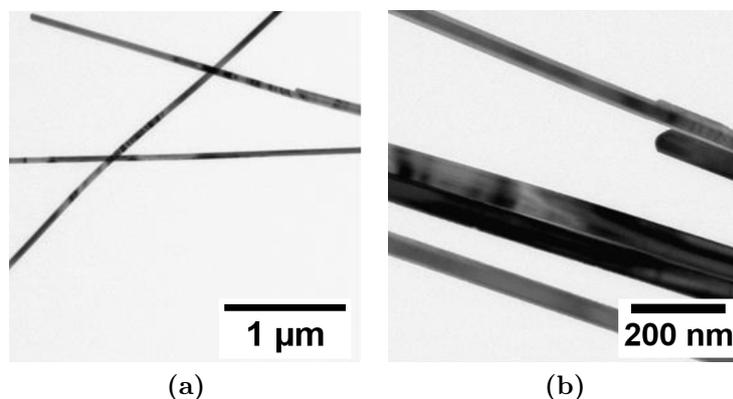


Abbildung 5.46: (a-b) *CdS-Nanodrähte auf einem TEM Grid.*

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Edelgasplasma, wie z.B. Helium, da es keine chemische Reaktion eingeht [110, 111]. Die SiO_2 -Membran wurde zunächst für 3 min mit Heliumplasma behandelt, um die organischen Reste zu entfernen, die Oberfläche zu aktivieren und Anlagerungsstellen für die Probe zu schaffen. In der Abbildung 5.47 ist die SiO_2 -Membran mit CdS-Nanodrähten vor und nach der Behandlung mit Heliumplasma dargestellt. Ohne Plasma sind sehr große Bereiche mit vielen CdS-Nanodrahtansammlungen zu beobachten, die sich ausschließlich auf dem Träger und nicht auf der Membran befinden. Nach der Behandlung mit dem Heliumplasma (Abbildung 5.47 b und c) ist besonders deutlich zu erkennen, dass die Nanodrähte sich bevorzugt auf der Membran ablagern und verschiedene Strukturen bilden, welche für die späteren Messungen gut geeignet waren.

Für die Deposition der CdS-Nanodrähte wurden diese in Ethanol gelöst, geschüttelt und für ca. 5 Sekunden ins Ultraschallbad getaucht. Es wurde eine gewünschte Menge der Nanodrahtlösung auf den Träger aufgetropft und unter dem Lichtmikroskop die Membranfenster beobachtet. War die Menge der Nanodrähte auf der Membran nicht ausreichend, wurde der Vorgang erneut durchgeführt bis die gewünschte Menge vorhanden war. Um die angemessene Menge der Probe (z.B. SiDRs) auf die SiO_2 -Membran aufzubringen, wurden zunächst unterschiedliche Verdünnungen der

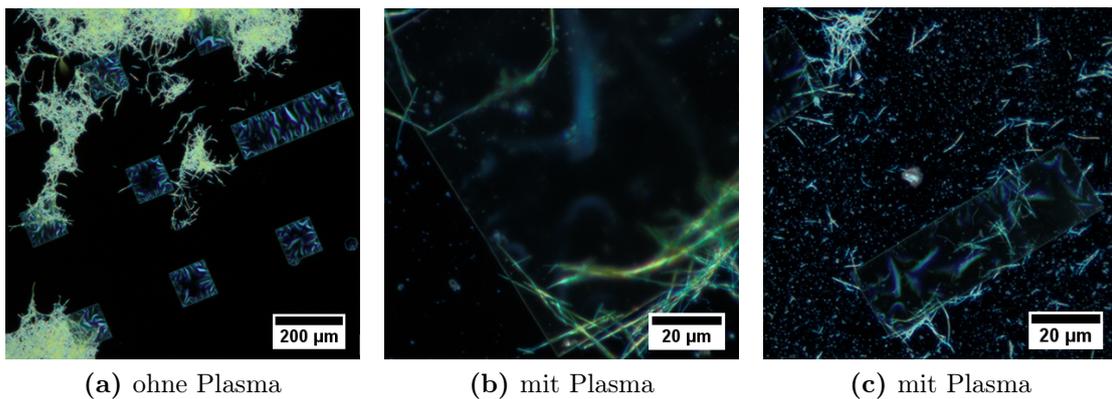


Abbildung 5.47: *CdS-Nanodrähte (a) auf einer SiO_2 -Membran ohne Plasma, (b-c) CdS -Nanodrähte auf einer SiO_2 -Membran mit Plasma.*

Probe hergestellt und auf einem Glassubstrat untersucht. Dann wurde die gewünschte Konzentration auf die SiO_2 -Träger übertragen. Die Probe (z.B. SiDRs) wurde auf die SiO_2 -Membran aufgetropft und mittels *spin coater* verteilt.

Korrelationsmessungen

In der Abbildung 5.48 wurden Aufnahmen (a) mit einem Lichtmikroskop, (b) mit einem Konfokalmikroskop und (c) mit einer TEM gemacht. Die Aufnahmen zeigen die SiO_2 -Membran mit aufgetragenen CdS -Nanodrähten und den SiDRs8. Nach dem Auftragen der Proben werden alle Fenster, Ecken und Kanten der Membran genau im Lichtmikroskop betrachtet. Die zu verwendeten Bereiche, die ausreichend mit CdS -Nanodrähten belegt waren, wurden weiter untersucht. Diese Reihenfolge des Vorgehens wurde genutzt, um später eine bessere Orientierung auf der SiO_2 -Membran zu ermöglichen.

Fur die optischen Messungen wurden zunächst PL-Aufnahmen auf den Membranfenstern mit einem Ausschnitt von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ aufgenommen, um eine Übersicht zu bekommen. Folglich wurden kleinere Bereiche von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ oder $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ genauer untersucht. Im Anschluss an die Messungen mit dem Konfokalmikroskop wurde die Membran mit den gemessenen Strukturen im TEM untersucht.

In der Abbildung 5.49 sind Aufnahmen von Korrelationsmessungen der optischen

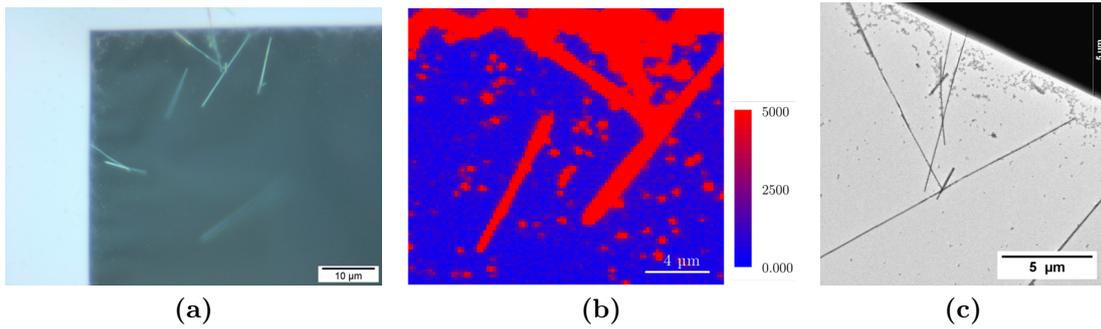


Abbildung 5.48: Dargestellt sind Bildausschnitte von einer SiO_2 -Membran mit CdS-Nanodrähten und SiDRs (a) mit einem Lichtmikroskop aufgenommen, (b) eine PL-Aufnahme vom Konfokalmikroskop und (c) eine TEM Aufnahme.

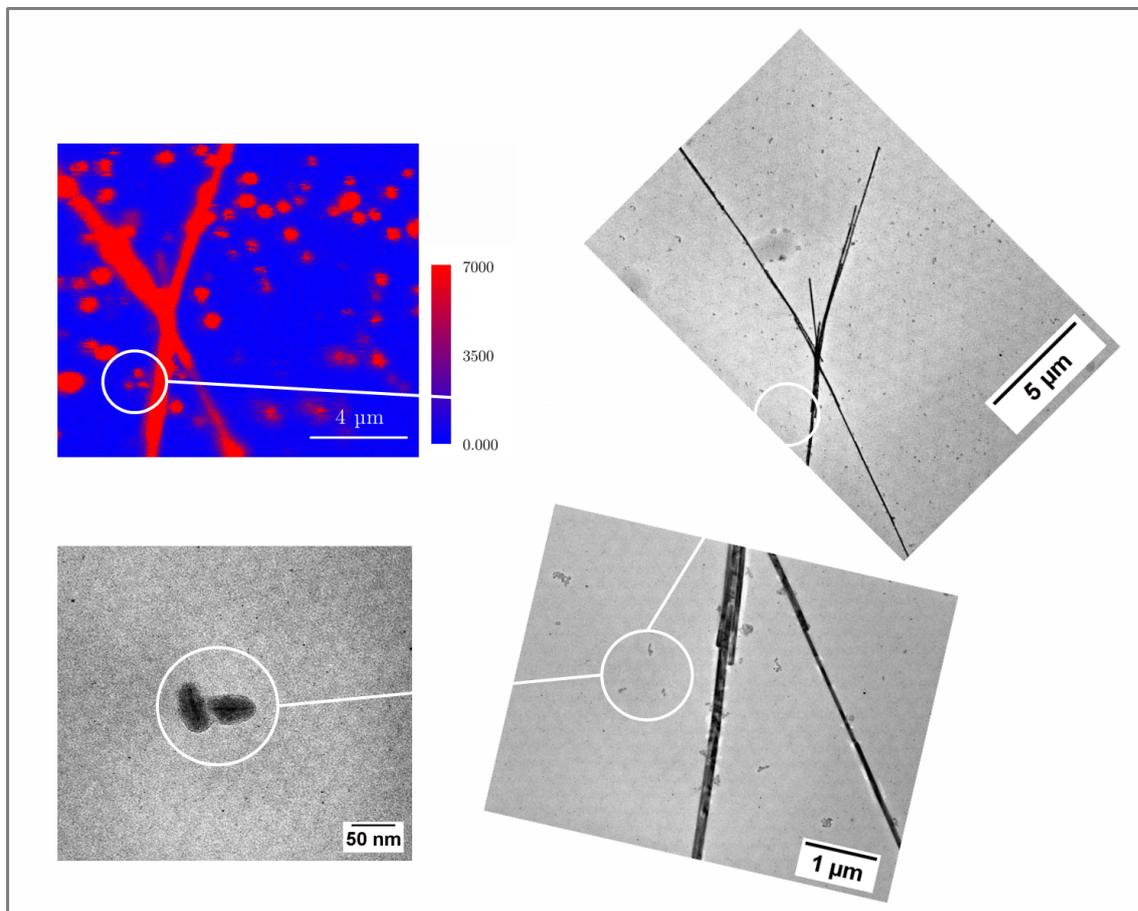


Abbildung 5.49: Kombinationsmessungen aus PL-Aufnahmen und den entsprechenden TEM-Bildern von SiDRs8.

Mikroskopie und TEM von SiDRs8 dargestellt. In der PL-Aufnahme (links oben) ist eine Struktur der CdS-Nanodrähte als Kreuz sehr gut zu erkennen, diese diente als Orientierungspunkt auf der Membran. Weiterhin sind kleine Lichtpunkte in der

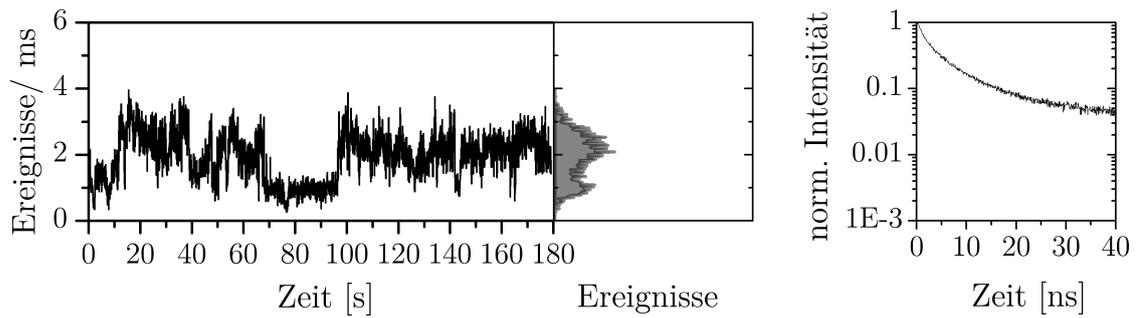


Abbildung 5.50: *Fluoreszenzzeitspur und die entsprechende Zerfallskurve von zwei SiDRs8 dargestellt.*

näheren Umgebung und um das Kreuz herum erkennbar. Aus den Lichtpunkten ist es nicht ersichtlich, ob es sich um einzelne oder um Ansammlungen von mehreren SiDRs8 handelt. Aufgrund dessen wurde davon ausgegangen, dass die intensiven Lichtpunkte eine Ansammlung von mehreren Partikeln bilden und somit wurden nur die schwächsten Lichtpunkte vermessen. Die im Anschluss angefertigten TEM-Aufnahmen von dem Bereich der PL-Aufnahme zeigen drei vermessene SiDRs8, von denen zwei eindeutig mehr als vier SiDRs8 aufwiesen. Nur ein Spot bestand aus zwei SiDRs8. Von diesen zwei SiDRs8 wurde eine Fluoreszenzzeitspur und eine Fluoreszenzzerfallskurve aufgenommen, die in der Abbildung 5.50 dargestellt sind. Für die Zeitspuren wurde eine Integrationszeit von 50 ms ausgewählt und die Messzeit betrug 3 Minuten. In der Fluoreszenzzeitspur konnte ein Fluktuieren der Fluoreszenzintensität zwischen zwei Zuständen beobachtet werden. Die Intensitätsschwankung konnte zwischen 3 Ereignissen/ms und 1 Ereignis/ms detektiert werden. Wobei die Maxima für den An- und Aus-Zustand im Histogramm rechts daneben sehr breit sind, was für zwei SiDRs8 sprechen würde. Es besteht die Möglichkeit, dass die SiDRs8 unterschiedliche Intensitäten haben, die sich im Bereich von 3 Ereignissen/ms befinden. Somit ist keine klare Trennung der Zustände der beiden SiDRs möglich. Die gemessenen Fluoreszenzzeitspuren wurden mit einem biexponentiellen Fit angenähert und die durchschnittliche Lebensdauer beträgt 6.7 ns.

Für die Kombinationsmessungen von den Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen wur-

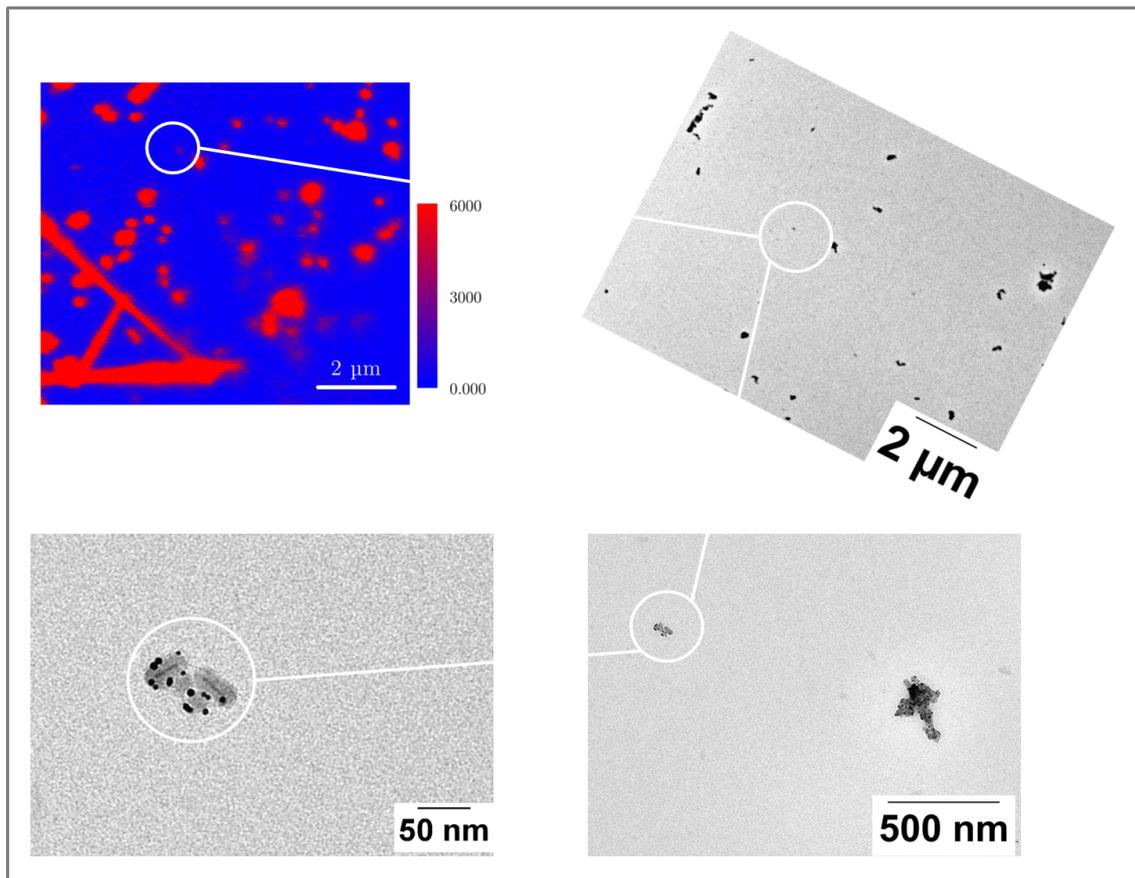


Abbildung 5.51: Korrelationsmessung aus PL-Aufnahmen und den entsprechenden TEM-Bildern von AuSiDRs.

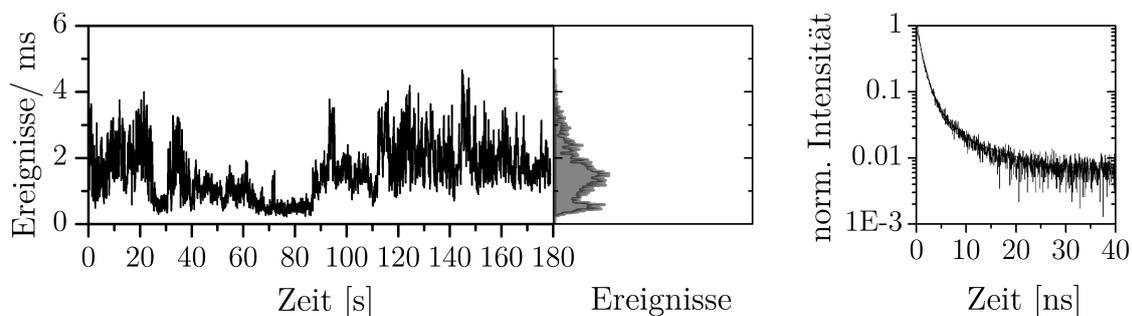


Abbildung 5.52: Fluoreszenzzeitkurve und die entsprechende Zerfallskurve von zwei AuSiDRs dargestellt.

den die gleichen Parameter wie für die Messungen der SiDRs8 verwendet. Die Abbildung 5.51 zeigt eine PL-Aufnahme (oben links) mit CdS-Nanodrähten, die in einem A angeordnet sind. Für die Messungen wurden wie schon für die SiDRs nur kleine Lichtpunkte vermessen und die Fluoreszenzzeitkurven als auch Fluoreszenzzerfalls-

kurven aufgenommen. Anschließend erfolgte die Detektion der vermessenen Partikel unter dem TEM. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen zeigen, dass nur zwei aneinander gebundene Au₅SiDRs₈ vermessen werden konnten. Alle anderen vermessenen Lichtpunkte zeigen mehr als zwei zusammenhängende Au₅SiDRs₈. Die entsprechende Fluoreszenzzeitspur und die Zerfallskurve sind in der Abbildung 5.52 dargestellt. Aus der Fluoreszenzzeitspur können grob drei Intensitätszustände detektiert werden, bei ca. 5, 1.8 und 0.5 Ereignissen/ms. Somit konnte weiterhin bei den Au₅SiDRs₈ Blinken beobachtet werden, das in einem Kontrast zu den optischen Spektroskopiemessungen von einzelnen Partikeln auf dem Glassubstrat steht (siehe Kapitel 5.2.3). Dort konnte kein Blinken nach der AuNPs Kopplung beobachtet werden. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich um kleine Ensembles von Hybridpartikeln handelt und keine einzelnen Hybridpartikel vermessen wurden.

Die Fluoreszenzzeitspuren wurden mit einem biexponentiellen Fit angenähert und es wurde eine durchschnittliche Lebensdauer von 3.2 ns berechnet. Dieses spricht für eine Interaktion zwischen den DRs und AuNPs sprechen würde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Interpretationen der vermessenen Fluoreszenzzeitspuren der SiDRs₈ und der Au₅SiDRs₈ sehr stark eingeschränkt sind. Durch das Vermessen von zwei Partikeln können daher keine genaueren Rückschlüsse auf die Rekombinationsdynamik von einem einzelnen DR nach der Silica-beschichtung als auch nach der Kopplung mit AuNPs gezogen werden. Somit sind weitere Korrelationsmessungen essentiell. Weiterhin liefern jedoch die Korrelationsmessungen einen hohen Informationsgehalt und sind notwendig, um Aussagen über die genaueren Strukturen und deren Eigenschaften zu gewinnen. Ebenfalls sind noch weitere Untersuchungen zur Separation der SiDRs₈ als auch AuSiDRs₈ auf der Membran essentiell.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich Metall-Halbleiter-Hybridpartikel mit verschieden breiten Schalen aus SiO₂ hergestellt. Der Reaktionsmechanismus wurde mittels IR-Spektroskopie und TEM verfolgt und analysiert. Weiterhin konnten die ersten fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen an Ensembles, Filmen und einzelnen Aggregaten der Metall-Halbleiter-Hybriden durchgeführt werden.

Für die Herstellung der Hybridstrukturen wurde zunächst die Synthese der CdSe/CdS-DotRods (DRs) erfolgreich nach Carbone *et al.* reproduziert. Diese DRs wurden mit einer SiO₂-Schicht mit Hilfe der Mikroemulsionsmethode beschichtet, die als Abstandhalter zwischen den Metallpartikeln und den DRs diente. Ziel war es weiterhin, elongierte Partikel mit einer unter 10 nm dünnen SiO₂-Schale zu beschichten. Für die Beschichtung mit einer SiO₂-Schale wurden drei verschiedene Silicate (TMOS, TEOS und TPOS) verwendet und der Mechanismus der Silanisierung in Bezug auf die Kettenlänge und der Reaktionszeit mittels IR-Spektroskopie und TEM untersucht. Die Reaktionsverfolgung ermöglichte die Aufklärung des Silanisierungsmechanismus von elongierten DRs.

Es konnte beobachtet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Kettenlänge des entsprechenden Silans abhängt. Je kürzer die Kettenlänge ist, desto schneller läuft die Silanisierung ab. Dies lässt auf die geringere sterische Hinderung für kürzere Alkylkette zurückschließen. Folglich konnte die Reaktionszeit von TMOS im Vergleich zu TEOS von 24 h auf 1 h reduziert werden und die Menge des verwendeten Silicat stark verringert werden. Mit Hilfe von TMOS war es möglich, DRs in einer

kürzeren Zeit und mit weniger Silicat (TMOS) mit einer homogenen SiO₂-Schale unter 10 nm zu beschichten. Weiterhin konnte durch die Verfolgung der Reaktion der Silanisierung mittels IR-Spektroskopie und TEM ein neuer Reaktionsmechanismus für TMOS und TEOS aufgestellt werden.

Um die gewünschten Metall-Halbleiter-Hybridstrukturen zu erhalten, wurden AuNPs verschiedener Größen an die erfolgreich hergestellten SiDRs (TMOS als auch TEOS) gekoppelt. Die Kopplung erfolgte über einen Silankopplungsagenten TPED, der zuvor auf die SiDRs aufgebracht wurde. Durch eine Protonierung der Amingruppe des TPEDs konnten AuNPs durch elektrostatische Wechselwirkung gleichmäßig an die SiDRs gebunden werden. Es wurden zwei Wege genutzt, um die Hybridstrukturen herzustellen. Sowohl gelang die Herstellung in Lösung als auch auf Glassubstraten. Um die AuNPs Filme zu präparieren, wurde ein Glassubstrat im Plasma gereinigt, mit TPED beschichtet und anschließend mit AuNPs mit einer Größe von 11 nm und 40 nm beschichtet. Durch die homogene Anordnung der AuNPs auf dem Glassubstrat konnten die SiDRs per *spin coating* auf den Filmen abgelegt werden und mittels Konfokalmikroskopie untersucht werden.

Hierbei zeigten Hybridstrukturen eine Abnahme der Lebensdauer und der Fluoreszenzintensität als auch eine Unterdrückung des Blinkverhaltens gegenüber den herkömmlichen DRs. Die verkürzten Lebensdauern und die Abnahme der Intensität deuten auf einen Energietransfer vom Halbleiter zum Metall hin. Ebenfalls die Unterdrückung des Blinkens kann auf die Veränderungen der Rekombinationsdynamik zurückgeführt werden, wobei es hierfür in der Literatur noch keine eindeutige Erklärung gibt.

Zuletzt konnten Ansätze von Korrelationsmessmethoden zur Untersuchung von einzelnen SiDRs als auch AuSiDRs durchgeführt werden. Hierbei wurde einerseits eine Kombination aus AFM und Konfokalmikroskopie und andererseits eine Korrelationsmethode aus Konfokalmikroskopie und TEM verwendet. Damit konnten eindeutige Beziehungen zwischen Strukturen und optischen Eigenschaften belegt werden. Die

erste Methode eignet sich aufgrund der unzureichenden Auflösung des AFMs leider nicht für die in dieser Arbeit hergestellten Partikel. Die zweite Methode ist aus den gezeigten Ergebnissen sehr vielversprechend und zielführend. Es konnten erste Messungen durchgeführt und ausgewertet werden, die jedoch noch keine einzelnen Partikel, sondern nur Aggregate mit Hybridstrukturen aufweisen.

7 Literatur

- [1] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425–2427.
- [2] B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Nano Letters* **2003**, *3*, 961–963.
- [3] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, *370*, 354–357.
- [4] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Applied Physics Letters* **1995**, *66*, 1316–1318.
- [5] N. Tessler, *Science* **2002**, *295*, 1506–1508.
- [6] I. Coropceanu, A. Rossinelli, J. R. Caram, F. S. Freyria, M. G. Bawendi, *ACS Nano* **2016**, *10*, 3295–3301.
- [7] P. Alivisatos, *Nat Biotech* **2004**, *22*, 47–52.
- [8] S. Kumar, T. Nann, *Small* **2006**, *2*, 316–329.
- [9] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2942–2950.
- [10] L. Brus, *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 2555–2560.
- [11] N. J. Borys, M. J. Walter, J. Huang, D. V. Talapin, J. M. Lupton, *Science* **2010**, *330*, 1371–1374.
- [12] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, A. Mews, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 1–4.

- [13] M. Green, P. Williamson, M. Samalova, J. Davis, S. Brovelli, P. Dobson, F. Cacialli, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8341.
- [14] D. Steiner, D. Dorfs, U. Banin, F. D. Sala, L. Manna, O. Millo, *Nano Letters* **2008**, *8*, 2954–2958.
- [15] C. de Mello Donegá, *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 1512–46.
- [16] M. Nirmal, *Nature* **1996**, *383*, 802–804.
- [17] A. F. Efros, M. Rosen, *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1110–1113.
- [18] X. Ma, H. Tan, T. Kipp, A. Mews, *Nano Letters* **2010**, *10*, 4166–4174.
- [19] F. D. Stefani, J. P. Hoogenboom, E. Barkai, *Physics Today* **2009**, *62*, 34–39.
- [20] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *112*, 3117–3120.
- [21] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 1028–1040.
- [22] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, J. P. Hermier, *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 1–4.
- [23] S. Flessau, Dissertation, Universität Hamburg, **2014**.
- [24] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [25] Z. A. Peng, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 183–184.
- [26] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 5343–5344.
- [27] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854.

-
- [28] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annual Review of Materials Science* **2000**, *30*, 545–610.
- [29] D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 5782–5790.
- [30] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664–670.
- [31] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2951–2959.
- [32] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55.
- [33] G. Frens, *Nature Physical Science* **1973**, *241*, 20–22.
- [34] M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1084–1094.
- [35] F. Schulz, T. Homolka, N. G. Bastús, V. Puentes, H. Weller, T. Vossmeier, *Langmuir* **2014**, *30*, 10779–10784.
- [36] D. G. Duff, A. Baiker, P. P. Edwards, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1993**, *272*, 96.
- [37] F. Aussenegg, H. Ditlbacher, *Physik in unserer Zeit* **2006**, *37*, 220–226.
- [38] T. A. El-Brolossy, T. Abdallah, M. B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm, H. Talaat, *The European Physical Journal Special Topics* **2008**, *153*, 361–364.
- [39] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 668–677.
- [40] Y.-C. Yeh, B. Creran, V. M. Rotello, *Nanoscale* **2012**, *4*, 1871–80.
- [41] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013–2016.
-

- [42] W. C. W. Chan, S. Nie, *Science* **1998**, *281*, 2016–2018.
- [43] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62–69.
- [44] M. Darbandi, R. Thomann, T. Nann, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5720–5725.
- [45] S. T. Selvan, T. T. Tan, J. Y. Ying, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1620–1625.
- [46] R. Koole, M. M. Van Schooneveld, J. Hilhorst, C. M. De Donegal, D. C. T Hart, A. Van Blaaderen, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 2503–2512.
- [47] I. A. M. Ibrahim, A. A. F. Zikry, M. A. Sharaf, *Journal of American Science* **2010**, *6*, 985–989.
- [48] H. K. Schmidt, **2001**, *35*.
- [49] F. Pietra, R. J. van Dijk - Moes, X. Ke, S. Bals, G. Van Tendeloo, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3427–3434.
- [50] G. Bertoni, V. Grillo, R. Brescia, X. Ke, S. Bals, A. Catellani, H. Li, L. Manna, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6453–6461.
- [51] E. M. Hutter, F. Pietra, R. J. a. Van Dijk - Moes, D. Mitoraj, J. D. Meeldijk, C. De Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 1905–1911.
- [52] B. D. Anderson, W.-C. Wu, J. B. Tracy, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4945–4952.
- [53] C.-L. Fang, K. Qian, J. Zhu, S. Wang, X. Lv, S.-H. Yu, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 1–7.
- [54] P. Yuan, Y. H. Lee, M. K. Gnanasammandhan, Z. Guan, Y. Zhang, Q.-H. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5132–5137.
- [55] R. Costi, A. E. Saunders, U. Banin, *Angewandte Chemie - International Edition* **2010**, *49*, 4878–4897.

-
- [56] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbruck, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, H. Htoon, *Nature* **2011**, *479*, 203–207.
- [57] S. Sampat, N. S. Karan, T. Guo, H. Htoon, J. A. Hollingsworth, A. V. Malko, *ACS Photonics* **2015**, *2*, 1505–1512.
- [58] X. Ma, K. Fletcher, T. Kipp, M. P. Grzelczak, Z. Wang, I. Pastoriza-santos, A. Kornowski, L. M. Liz-marz, A. Guerrero-Martínez, L. M. Liz-Marzán, A. Mews, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 2466–2471.
- [59] N. Liu, B. S. Prall, V. I. Klimov, *Langmuir* **2006**, 15362–15363.
- [60] E. Shaviv, O. Schubert, M. Alves-Santos, G. Goldoni, R. Di Felice, F. Vallée, N. Del Fatti, U. Banin, C. Soennichsen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4712–4719.
- [61] Y. Ben-Shahar, F. Scotognella, N. Waiskopf, I. Kriegel, S. Dal Conte, G. Cerullo, U. Banin, *Small* **2015**, *11*, 462–471.
- [62] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, *304*, 1787–1790.
- [63] Q. Huang, J. Chen, J. Zhao, J. Pan, W. Lei, Z. Zhang, *Nanoscale Research Letters* **2015**, *10*, 1–6.
- [64] C. T. Yuan, P. Yu, H. C. Ko, J. Huang, J. Tang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3051–3056.
- [65] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, M. Artemyev, *Nano Letters* **2002**, *2*, 1449–1452.
- [66] T. Pons, I. L. Medintz, K. E. Sapsford, S. Higashiya, A. F. Grimes, D. S. English, H. Mattoussi, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3157–3164.
- [67] Y. Fu, J. Zhang, J. R. Lakowicz, *Chemical Communications* **2009**, 313–315.
- [68] L. Dyadyusha, H. Yin, S. Jaiswal, T. Brown, J. J. Baumberg, F. P. Booy, T. Melvin, *Chem. Commun.* **2005**, 3201–3203.

- [69] B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J.-P. Hugonin, F. Marquier, J.-J. Greffet, B. Dubertret, *Nat Nano* **2015**, *10*, 170–175.
- [70] P. Yuan, Y. H. Lee, M. K. Gnanasammandhan, Z. Guan, Y. Zhang, Q.-H. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5132.
- [71] Z. Qi, Q. Wang, Y. Zhai, J. Xu, Z. Tao, Y. Tu, W. Lei, J. Xia, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2016**, *49*, 1–7.
- [72] S. Dey, J. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, 2921–2929.
- [73] S. Masuo, H. Naiki, S. MacHida, A. Itaya, *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 10–13.
- [74] J. R. Lakowicz, *Analytical Biochemistry* **2001**, *298*, 1–24.
- [75] A. Demortière, R. D. Schaller, T. Li, S. Chattopadhyay, G. Krylova, T. Shibata, P. C. dos Santos Claro, C. E. Rowland, J. T. Miller, R. Cook, B. Lee, E. V. Shevchenko, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 2342–2350.
- [76] P. Reineck, D. Gómez, S. H. Ng, M. Karg, T. Bell, P. Mulvaney, U. Bach, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6636–6648.
- [77] H. Naiki, A. Masuhara, S. Masuo, T. Onodera, H. Kasai, H. Oikawa, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 2455–2459.
- [78] S. Jin, E. Demarco, M. J. Pellin, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, J. T. Hupp, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3527–3533.
- [79] X. Zhang, C. A. Marocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'Ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Sussha, A. L. Rogach, A. L. Bradley, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9283–9290.
- [80] K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, A. Scherer, *Nature Materials* **2004**, *3*, 601–5.

-
- [81] Y. Chen, K. Munechika, D. S. Ginger, *Nano Letters* **2007**, *7*, 690–696.
- [82] T. Förster, *Die Naturwissenschaften* **1946**, *33*, 166–175.
- [83] M. Li, S. K. Cushing, Q. Wang, X. Shi, L. A. Hornak, Z. Hong, N. Wu, *J. Phys. Chem. Lett* **2011**, *2*, 2125–2129.
- [84] A. R. Clapp, I. L. Medintz, J. M. Mauro, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 301–310.
- [85] A. R. Clapp, I. L. Medintz, H. Mattoussi, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 47–57.
- [86] R. M. Clegg, *Current Opinion in Biotechnology* **1995**, *6*, 103–110.
- [87] X. Zhang, C. A. Marocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gunko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Susa, A. L. Rogach, A. L. Bradley, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1273–1283.
- [88] Y. Fu, J. Zhang, J. R. Lakowicz, *Chemical Communications* **2009**, 313–315.
- [89] J.-h. Song, T. Atay, S. Shi, H. Urabe, A. V. Nurmikko, *Nano* **2005**, *5*, 1557–1561.
- [90] M. Song, B. Wu, G. Chen, Y. Liu, X. Ci, E. Wu, H. Zeng, *Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 8514–8520.
- [91] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 3–6.
- [92] B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J.-p. Hugonin, F. Marquier, J.-j. Greffet, B. Dubertret, *Nature Nanotechnology* **2015**, 1–16.
- [93] Y. Fu, J. Zhang, J. R. Lakowicz, *Chem. Commun.* **2009**, 313–315.
- [94] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2854–2860.
- [95] G. W. S. C. Jeffrey Brinker, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, **1990**.
-

- [96] H. Yamada, C. Urata, Y. Aoyama, S. Osada, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 1462–1471.
- [97] T. N. M. Bernardis, M. J. van Bommel, A. H. Boonstra, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *134*, 1–13.
- [98] C.J., Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 31–50.
- [99] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [100] C. Graf, A. Van Blaaderen, *Langmuir* **2002**, *18*, 524–534.
- [101] J. Kim, S. Park, J. E. Lee, S. M. Jin, J. H. Lee, I. S. Lee, I. Yang, J. S. Kim, S. K. Kim, M. H. Cho, T. Hyeon, *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45*, 7754–7758.
- [102] C. C. Tu, Y. K. Li, T. M. Chen, C. Y. Wu, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2006**, *5*, 284–290.
- [103] N. S. Karan, A. M. Keller, S. Sampta, O. Roslyak, A. Arefin, C. J. Hanson, J. L. Casson, A. Desireddy, Y. Ghosh, A. Piryatinski, R. Iyer, H. Htoon, A. V. Malko, J. a. Hollingsworth, *Chemical Science* **2015**, *6*, 2224–2236.
- [104] N. Razgoniaeva, S. Lambright, N. Sharma, A. Acharya, E. Khon, P. Moroz, A. Razgoniaev, A. Ostrowski, M. Zamkov, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 15562–15571.
- [105] S. Dey, Y. Zhou, X. Tian, J. a. Jenkins, O. Chen, S. Zou, J. Zhao, *Nanoscale* **2015**, *7*, 6851–8.
- [106] H. Chen, L. Shao, Q. Li, J. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2679–2724.
- [107] S. K. Ghosh, T. Pal, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4797–4862.
- [108] S. Link, M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8410–8426.

-
- [109] D. Franz, Dissertation, Universität Hamburg, **2012**.
- [110] A. Belkind, S. Gershman, *Vacuum Technology & Coating* **2008**.
- [111] S. Veprek, *Nachrichten aus Chemie Technik und Laboratorium* **1988**, *36*,
248–258.

Anhang

Sicherheit und Entsorgung

| Substanz | GHS-Symbole | H-Sätze | P-Sätze |
|------------------------------|---|---|--|
| Cadmiumoxid |  | H350-H341- H361fd-H330- H372-H410 | P201-P281-P273- P308+P313- P304+P340 |
| Selen |  | H331-H301- H373-H413 | P260-P273- P301+P310- P304+P340 |
| Isopropanol |  | H225-H319- H336 | P210-P233- P305+P351+P338 |
| Tri-n-octyl- phosphinoxid |  | H315-H318 | P280-P80- P305+P351+P338 |

| | | | | |
|------------------------|--|-------------------------|-------|---|
| Tri-n-octylphosphin | | H314 | | P280- P305+P351+P338- P310 |
| Schwefel | | H315 | | P264,P280, P302+P352 |
| Tributylphosphin | | H250,H302, H312,H314 | | P210,P222,P260, P264,P280, P301+P312, P301+P330+P331, P302+P334, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338 |
| Octadecylphosphonsäure | | H315, H335 | H319, | P261-P280-P305+ P351+P338-P304+ P340-P362-P312- P321-P405-P403+ P233-P501 |

| | | | |
|------------------------------|---|---|--|
| Tetradecyl- phosphonsäure |  | H315, H319, H335 | P261,P264,P280, P302+P352,P304+ P340,P305+P351+ P338,P312,P321, P332+P313,P337+ P313,P362,P403+ P233,P405,P501 |
| Igepal CO-520 |  | H315-H319- H412 | P305 + P351 + P338 |
| Cyclohexan |  | H225-H304- H315-H336- H410 | P210-P233-P240- P273-P301-P331- P302+P352- P403+P235 |
| Ammoniak |  | H221-H280- H331-H314- H400 EUH071 | P210-P260-P280- P273-P304+P340- P303+P361-P353- P305+P351+P338- P315-P377-P381- P405-P403 |
| Tetramethyl- orthosilicat |  | H226-H315- H318-H330 | P260-P280-P284- P305+P351+P338- P310 |

| | | | |
|--|---|------------------------------|---|
| Tetraethyl-orthosilicat |   | H226-H319- H332-H335 | P210-P261-P280- P304+P340- P312-P337+P313- P403+P235 |
| Tetrapropyl-orthosilicat |  | H315-H319- H335 | P261- P305+P351+P338 |
| N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin |   | H315-H317- H318 | P280- P305+P351+P338 |
| Aceton |   | EUH066, H225,H319,H336 | P210,P240, P305+P351+P338, P403+P233 |
| Ethanol |   | H225,H319 | P210,P240, P305+P351+P338, P403+P233 |
| Methanol |    | H225,H301, H311,H331,H370 | P210,P233,P280, P302+P352, P304+P340, P403+P235 |

| | | | |
|------------|---|---|--|
| Toluol |  | <p>H225-H304- H315-H336- H361d-H373</p> | <p>P210-P261-P281- P301+P310-P331</p> |
| Essigsäure |  | <p>H226-H314</p> | <p>P210-P260-P280- P303+P361+P353- P305+P351+P338- P370+P378</p> |

Liste der H- und P-Sätze

H-Sätze

| H-Sätze | |
|---------|--|
| H225 | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. |
| H226 | Flüssigkeit und Dampf entzündbar. |
| H250 | Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst. |
| H301 | Giftig bei Verschlucken. |
| H302 | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. |

| | |
|------|--|
| H304 | Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. |
| H311 | Giftig bei Hautkontakt. |
| H312 | Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt. |
| H314 | Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. |
| H315 | Verursacht Hautreizungen. |
| H317 | Kann allergische Hautreaktionen verursachen. |
| H318 | Verursacht schwere Augenschäden. |
| H319 | Verursacht schwere Augenreizung. |
| H330 | Lebensgefahr bei Einatmen. |
| H331 | Giftig bei Einatmen. |
| H332 | Gesundheitsschädlich bei Einatmen. |
| H335 | Kann die Atemwege reizen. |
| H336 | Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. |

| | |
|------|--|
| H341 | Kann vermutlich genetische Defekte verursachen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>. |
| H350 | Kann Krebs erzeugen <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>. |
| H361 | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen. |
| H370 | Schädigt die Organe <oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> <Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>. |
| H372 | Schädigt die Organe <alle betroffenen Organe nennen> bei längerer oder wiederholter Exposition <Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>. |
| H373 | Kann die Organe schädigen <alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt> bei längerer oder wiederholter Exposition <Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht>. |
| H410 | Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung. |

| | |
|------|--|
| H412 | Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. |
| H413 | Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung. |

EUH 066 Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
 EUH071 ätzend für die Atemwege.

P-Sätze

| P-Sätze | |
|---------|---|
| P201 | Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. |
| P210 | Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen. |
| P222 | Kontakt mit Luft nicht zulassen. |
| P233 | Behälter dicht verschlossen halten . |
| P240 | Behälter und zu befüllende Anlage erden. |
| P241 | Explosionsschutz elektrische Betriebsmittel/Lüftungsanlagen/Beleuchtung/ verwenden. |

| | |
|------|--|
| P242 | Nur funkenfreies Werkzeug verwenden. |
| P243 | Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen. |
| P260 | Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen. |
| P261 | Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden. |
| P264 | Nach Gebrauch Hände gründlich waschen. |
| P273 | Freisetzung in die Umwelt vermeiden. |
| P280 | Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. |
| P281 | Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden. |
| P284 | Atenschutz tragen. |
| P301 | BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. |
| P310 | Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. |
| P312 | Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. |

| | |
|--------------------|--|
| P315 | Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P321 | Besondere Behandlung |
| P330 | Mund ausspülen. |
| P331 | KEIN Erbrechen herbeiführen. |
| P362 | Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen. |
| P377 | Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann. |
| P381 | Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich. |
| P301 + P310 | BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. |
| P301 + P312 | BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. |
| P301 + P330 + P331 | BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. |
| P302 + P334 | BEI KONTAKT MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen. |

| | |
|--------------------|--|
| P302 + P352 | BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen. |
| P303 + P361 + P353 | BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen. |
| P304 + P340 | BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. |
| P305 + P351 + P338 | BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| P308 + P313 | Bei Exposition oder falls betroffen: ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P332 + P313 | Bei Hautreizung: ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P337 + P313 | Bei anhaltender Augenreizung: ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen. |
| P370 + P378 | Bei Brand: Sand zum Löschen verwenden. |
| P403 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. |

| | |
|-------------|---|
| P405 | Unter Verschluss aufbewahren. |
| P403 + P233 | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten (falls Produkt flüchtig ist und eine gefährliche Atmosphäre erzeugen kann). |
| P403 + P235 | Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren. |
| P501 | Inhalt/Behälter halogenfreie Lösungsmittel zuführen. |

Danksagung

Besonders danken möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Alf Mews für die Möglichkeit, dieses interessante Thema dieser Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können.

Ein Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr. V. Abetz für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dank gilt außerdem:

- Ein besonderer Dank geht an Dr. Xiao Tang, der mir mit fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen zur Seite stand.
- Dr. Christian Strelow für die Einführung in die optische Spektroskopie und für die Unterstützung bei physikalischen Unklarheiten,
- Martina Krasa für Ihre Hilfe bei Fragen für alle organisatorischen Aufgaben,
- Jan Flügge für seine Unterstützung bei technischen Problemen,
- Ann-Katrin Sassnau und Natalia Reim für Ihre netten Mittagspausen, Motivation und das Korrekturlesen,
- Petra Schulz, Monika Kobilinski für die schöne Büroatmosphäre und Tobias Redder für die Hilfe bei allen LATEX- und weiteren Computerproblemen,
- Charlotte Rumlieb für das Bereitstellen des Plasmas,
- Lisa Prisner und Marina Mutas für die Bereitstellung von AuNPs,

-
- Meinen Studenten Moritz Münzmay, Ann-Katrin Sassnau und Simon Weising für die Unterstützung im Labor.
 - Andreas Nielsen und Dr. Christian Strelow für das Korrekturlesen meiner Arbeit.
 - Allen Ehemaligen, insbesondere Dr. Jens Böttcher, Dr. Natalia Reim, Kristina Moser, Dr. Alex Littig, Dr. Zhe Wang, Dr. Sandra Flessau, Dr. Nadine Bohn, Dr. Jessica Völker und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die vielen Gespräche und ein tolles Arbeitsklima.
 - Meinem Bruder für die Beseitigung von physikalischen Unklarheiten und den nützlichen Kaffeepausen.

Weiterhin möchte ich mich für die Gewährung einer finanziellen Unterstützung aus dem Gleichstellungsfonds 2015 der Universität Hamburg für die Promotionsabschlussförderung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich immer motiviert und viel unterstützt haben. Vielen Dank für die umfangreiche Kinderbetreuung, die mir mehr Zeit zum Forschen ermöglicht hat.

Ein sehr großer Dank geht an meinen Mann Florian für das langjährige Verständnis, meinem Sohn Jonas, die mich häufig entbehren mussten während der Dissertation und dennoch haben sie mich stark unterstützt. Mit vielen lieben Worten und guter Laune haben sie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Ort, Datum

Unterschrift