

# **Synthese und Funktionalisierung lumineszierender Nanopartikel für potenzielle biologische Anwendungen**

Synthesis and Functionalization of Luminescent Nanoparticles for Potential  
Biological Applications

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

des Fachbereichs Biologie und Chemie

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Anne Sophie Schulze

aus Cottbus

Gießen 2018



---

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

---

Ort, Datum

Unterschrift





---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2013 bis Mai 2018 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt und dabei zu Beginn unter der Betreuung von Dr. habil. Sabine Schlecht begonnen, im weiteren Verlauf unter der Leitung von Prof. Dr. Mathias S. Wickleder und Prof. Dr. Siegfried Schindler fortgeführt und unter Prof. Dr. Siegfried Schindler beendet.

Erstgutachter: Prof. Dr. Siegfried Schindler

Zweitgutachter: Prof. Dr. Mathias S. Wickleder



---

*Für meine Mutter*



---

## Danksagung

Ich danke Frau Dr. habil. Sabine Schlecht dafür, dass sie mir die Möglichkeit gab, meine Dissertation auf dem Gebiet der Nanopartikel anzufangen.

Prof. Dr. Siegfried Schindler und Prof. Dr. Mathias Wickleder danke ich dafür, dass sie die Betreuung meiner Arbeit übernommen haben.

Prof. Dr. Bernd Smarsly möchte ich dafür danken, dass ich die Mikrowelle in seiner AG zur Synthese benutzen konnte und dafür, dass er stets bereit war meine Fragen zum Thema Nanopartikel zu beantworten.

Prof. Dr. Silvia Rudloff und Dr. Sabine Kuntz danke ich dafür, dass sie mir die Mitarbeit an dem interessanten Kooperationsprojekt angeboten haben und mir bei fachlichen Fragen zur Seite standen.

Dr. Wolfgang Herrendorf, Hubert Wörner, Dr. Michael Serafin, Michaela Jäckel und Petra Grundmann möchte ich dafür danken, dass sie in Zeiten ohne Chef alles am Laufen hielten und ein ungestörtes Arbeiten ermöglichten.

Meinen ehemaligen Vertiefungsstudentinnen Anja Hofmann und Julia Schulze sowie meinem Bachelorstudenten Thomas Oel möchte ich dafür danken, dass sie mich fleißig im Labor unterstützt haben.

Dr. Oliver Falkenbach, Dr. Isabella Tavernaro, Dr. Friederike Machka und Carolin Lehmann danke ich dafür, dass sie inhaltliche und Rechtschreibfehler gefunden haben, die mir entgangen sind.

Außerdem danke ich Dr. Friederike Machka, Dr. Isabella Tavernaro, Dr. Oliver Falkenbach, Dr. Ekrem Güneş und Jan Peilstöcker für die angenehmen, nicht immer nur fachlichen Gespräche.

Dr. Christian Rohner und Günter Koch möchte ich dafür danken, dass sie mir gezeigt haben, wie ich das TEM zu bedienen habe.

Mona Struckmann danke ich dafür, dass sie mir erklärt hat, wie das Fluorolog funktioniert und Dr. Oliver Falkenbach möchte ich dafür danken, dass er mir zeigte, wie ich XRD messen kann.

Prof. Dr. Claus Feldmann und Dr. Christian Schöttle möchte ich für die EDX-Messungen der CdTe/ZnS-QDs danken.

Willis Muganda und Aida Domithilla Da Fonseca Melo danke ich für die Messungen einiger Fluoreszenzspektren, außerdem danke ich Frau Prof. Dr. Claudia Wickleder, dass sie diese Messungen ermöglichte.

Den Mitarbeitern der OC-Analytik danke ich für die Messung der NMR-, IR- und ESI-MS-Spektren.

Zu guter Letzt danke ich allen anderen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der AG Schindler, AG Wickleder und AG Schlecht, die hier noch nicht namentlich erwähnt wurden, für die gemeinsame Zeit.



---

# Inhaltsverzeichnis

Selbständigkeitserklärung .....	I
Danksagung .....	VII
Inhaltsverzeichnis .....	- 1 -
Abkürzungsverzeichnis .....	- 5 -
1. Einleitung – Nanomaterialien .....	- 7 -
2. Theorie .....	- 9 -
2.1. Allgemeine Synthesestrategien von Nanomaterialien .....	- 9 -
2.1.1. Kontrolle der Größe und der Form von NP .....	- 11 -
2.2. Eigenschaften von Nanopartikeln .....	- 13 -
2.2.1. Optische Eigenschaften von NP .....	- 14 -
2.3. QDs und SE-NP: Aufbau, Synthese und Funktionalisierung .....	- 21 -
2.3.1. Synthesestrategien für II-VI-QD .....	- 21 -
2.3.2. Passivierung von Nanopartikeln .....	- 28 -
2.3.3. Synthesestrategien von SE-NP .....	- 34 -
2.3.4. Funktionalisierung der Partikeloberfläche .....	- 36 -
2.4. Anwendung von NP .....	- 38 -
2.4.1. Anwendung von QDs .....	- 38 -
2.4.2. SE-NP Anwendung .....	- 42 -
2.4.3. Zytotoxizität .....	- 44 -
3. Motivation und Zielsetzung .....	- 47 -
3.1. Motivation und Zielsetzung bezüglich der QDs .....	- 47 -
3.2. Motivation und Zielsetzung bezüglich der Ln-dotierte NP .....	- 48 -
4. Ergebnisse und Diskussion – Quantum Dots .....	- 49 -
4.1. Einfluss verschiedener Synthesebedingungen auf die optischen Eigenschaften von CdTe-QDs .....	- 49 -
4.1.1. Einfluss der Reaktionstemperatur und der Zusammensetzung auf die optischen Eigenschaften von CdTe-MUDA-QDs .....	- 49 -
4.1.2. Auswirkung der Reaktionszeit auf die Kristallinität von CdTe-MUDA-QDs .....	- 52 -
4.1.3. Einfluss des Liganden auf die optischen Eigenschaften von CdTe-QDs .....	- 53 -
4.2. Passivierung der CdTe-NP mit einer Schale .....	- 61 -
4.2.1. Passivierung mit einer Schale aus ZnS – CdTe/ZnS-QDs .....	- 61 -
4.2.2. Passivierung mit einem Kern/Schale/Schale-System – CdTe/CdS/ZnS-NP .....	- 64 -
4.3. Fazit .....	- 66 -
4.4. Synthese und Charakterisierung von weiteren binären und ternären II-VI-QD-Systemen .....	- 66 -
4.4.1. Binäre II-VI-QDs .....	- 67 -
4.4.2. Synthese und Charakterisierung von $CdS_xTe_{1-x}$ -MPA-, $Zn_xCd_{1-x}Te$ -MPA- und $ZnS_xTe_{1-x}$ -MPA-QDs .....	- 70 -
4.4.3. Fazit .....	- 72 -
4.5. Einfluss von Oligosaccharid-funktionalisierten QDs auf SH-SY5Y-Zellen .....	- 73 -
4.5.1. Reduktion von LNT .....	- 73 -
4.5.2. Synthese der CdTe/ZnS-QDs und Kupplung der Zucker Gluca und LNTet an die Partikel .....	- 73 -
4.5.3. Aufnahme eines Oligosaccharids gebunden auf CdTe/ZnS-MUDA-QDs in SH-SY5Y-Zellen .....	- 78 -
5. Ergebnisse und Diskussion – Lanthanoid-dotierte NP .....	- 83 -
5.1. Synthese und Charakterisierung von $YVO_4:Ln$ -NP .....	- 83 -

5.1.1.	YVO <sub>4</sub> -NP Synthese ausgehend von den Oxiden – pH-Abhängigkeit und Oberflächenstabilisierung.....	- 83 -
5.1.2.	YVO <sub>4</sub> :Sm-NP Synthese ausgehend von wasserlöslichen Edukten.....	- 86 -
5.1.3.	Hydrothermale Synthese von YVO <sub>4</sub> :Ln-NP.....	- 90 -
5.1.4.	Einfluss unterschiedlicher Dotierungskonzentrationen auf die optischen Eigenschaften der YVO <sub>4</sub> -NP.....	- 96 -
5.1.5.	Oberflächenstabilisierung durch Carbonsäureliganden.....	- 98 -
5.2.	Synthese und Charakterisierung von CeO <sub>2</sub> :Ln und ZrO <sub>2</sub> :Ln-NP.....	- 104 -
5.2.1.	Lanthanoid-dotierte Cerdioxid-NP.....	- 104 -
5.2.2.	Hydrothermale Synthese von ZrO <sub>2</sub> :Ln-NP.....	- 108 -
5.3.	Fazit.....	- 126 -
5.4.	Aufbringen einer SiO <sub>2</sub> -Schale und Funktionalisierung.....	- 127 -
5.4.1.	Aufbringen einer SiO <sub>2</sub> -Schale auf die ZrO <sub>2</sub> :Eu-NP.....	- 127 -
5.4.2.	Kupplung von ZrO <sub>2</sub> :Eu/SiO <sub>2</sub> -NP mit Carbonsäurederivaten.....	- 131 -
5.5.	Fazit.....	- 136 -
6.	Experimentalteil.....	- 137 -
6.1.	Allgemeines und Methoden.....	- 137 -
6.1.1.	Arbeitstechniken und Charakterisierung.....	- 137 -
6.1.2.	Charakterisierung.....	- 138 -
6.2.	Verwendete Geräte.....	- 139 -
6.2.1.	Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie.....	- 139 -
6.2.2.	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	- 139 -
6.2.3.	IR-Spektroskopie.....	- 139 -
6.2.4.	UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie.....	- 140 -
6.2.5.	NMR-Spektroskopie.....	- 140 -
6.2.6.	Massenspektrometrie.....	- 140 -
6.2.7.	Konfokalmikroskopie und Fluorometrie.....	- 140 -
6.3.	Verwendete Chemikalien.....	- 141 -
6.4.	Synthesen der Liganden.....	- 142 -
6.4.1.	Synthese 8,8'-Disulfandiyldioctansäure (MOA <sub>2</sub> ).....	- 142 -
6.4.2.	Synthese der reduzierten Lacto- <i>N</i> -teraose (LNTet).....	- 142 -
6.5.	Synthese von NP.....	- 143 -
6.5.1.	Synthese von II-VI-QDs.....	- 143 -
6.5.2.	Synthese von Ln-dotierten NP.....	- 147 -
6.6.	Passivierung von NP.....	- 151 -
6.6.1.	Synthese von CdTe/ZnS-QDs.....	- 151 -
6.6.2.	Synthese von CdTe/CdS-QDs.....	- 152 -
6.6.3.	Synthese von CdTe/CdS/ZnS-QDs.....	- 152 -
6.6.4.	Synthese von ZrO <sub>2</sub> :Eu/SiO <sub>2</sub> -QDs.....	- 152 -
6.7.	Funktionalisierung von NP.....	- 153 -
6.7.1.	CdTe/ZnS-MUDA-Gluca.....	- 153 -
6.7.2.	Kupplung CdTe-QDs mit LNTet.....	- 154 -
6.7.3.	Kupplung ZrO <sub>2</sub> :Eu/SiO <sub>2</sub> -NP mit 4-OHBA.....	- 154 -
6.7.4.	Kupplung ZrO <sub>2</sub> :Eu/SiO <sub>2</sub> -NP mit GluNa.....	- 155 -
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	- 157 -
8.	Summary and Outlook.....	- 161 -
9.	Quellen.....	- 165 -
10.	Publikationsliste.....	- 173 -



---

Fachzeitschriftenartikel .....	- 173 -
Poster .....	- 173 -
11. Anhang – Abbildungen und Tabellen.....	- 175 -
Anhang zu Kapitel 4.1.1.....	- 175 -
Anhang zu Kapitel 4.1.3.....	- 177 -
Anhang zu Kapitel 4.2.1.....	- 185 -
Anhang zu Kapitel 4.2.2.....	- 190 -
Anhang zu Kapitel 4.4.2.....	- 190 -
Anhang zu Kapitel 4.5.2.....	- 191 -
Anhang zu Kapitel 5.1.2.....	- 192 -
Anhang zu Kapitel 5.1.4.....	- 193 -
Anhang zu Kapitel 5.1.5.....	- 195 -
Anhang zu Kapitel 5.2.1.....	- 202 -
Anhang zu Kapitel 5.2.2.....	- 205 -
Anhang zu Kapitel 5.2.2.1.....	- 208 -
Anhang zu Kapitel 5.2.2.2.....	- 210 -
Anhang zu Kapitel 5.2.2.3.....	- 213 -

---

## Abkürzungsverzeichnis

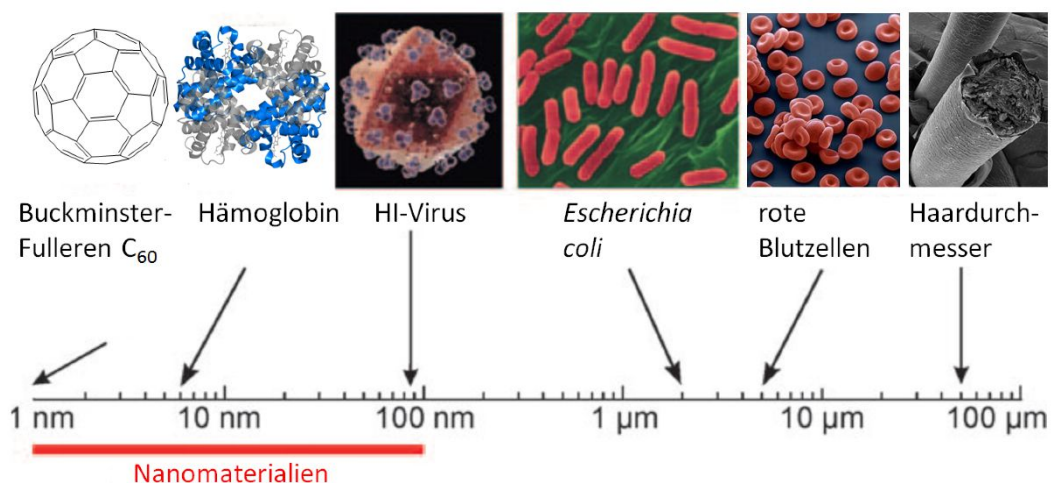
Abb.	Abbildung	ML	Monolage
Anh.	Anhang	MHA	Mercaptohexansäure
APTS	(3-Aminopropyl)triethoxysilan	MOA	Mercaptooctansäure
Äq.	Äquivalent(e)	MOA <sub>2</sub>	8,8'-Disulfandiyldioctansäure
ATRA	<i>all-trans</i> Retinsäure	MPA	Mercaptopropionsäure
a. u.	arbitrary unit	MPSA	Natrium 3-mercapto-1-propanesulfonat
BL	Bandlücke	MRT	Kernspintomographie
ca.	circa	MS	Massenspektrometrie
CSS	Kern-Schale-Schale ( <u>core-shell-shell</u> )	MUDA	Mercaptoundecansäure
CVD	chemische Gasphasenabscheidung	MW	Mikrowelle
Cy5	Cyanin 5	MWCO	Ausschlussgröße ( <u>M</u> oleculare <u>W</u> eight <u>C</u> ut <u>O</u> ff)
d. h.	das heißt	NAC	<i>N</i> -Acetyl-Cystein
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid	Na <sub>3</sub> Cit	Trinatriumcitrat
DOS	Zustandsdichte ( <u>d</u> ensity <u>o</u> f <u>s</u> tates)	NIR	nahes Infrarot
<i>et al.</i>	et alii	NHS	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimid Hydrochlorid	NMR	nukleare magnetische Resonanzspektroskopie
EDX	energie dispersive Röntgenspektroskopie	NP	Nanopartikel
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie	NPs	nanoparticles
ESI	Elektrospray-Ionisation	OAc	Acetat
EtOH	Ethanol	4-OHBA	4-Hydroxybenzoesäure
FITC	Fluoresceinisothiocyanat	PBS	Phosphat-gepufferte Salzlösung
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer	PEG	Polyethylenglycol
FWHM	Halbwertsbreite ( <u>full width at half maximum</u> )	PET	Positronen-Emissions-Tomographie
Gl.	Gleichung	PL	Photolumineszenz
GluA	Glucuronsäure, Glucuronat	ppm	parts per million
Gluca	Glucosamin	PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
GluNa	Natriumglucuronat	QA	Quantenausbeute
H <sub>3</sub> Cit	Zitronensäure	QDs	Quantum Dots
H <sub>2</sub> Iso	Isophthalsäure	QDQW	Quantum-Dot-Quantum-Well
H <sub>2</sub> Mal	Äpfelsäure	R	Rest
H <sub>2</sub> Malo	Malonsäure	RT	Raumtemperatur
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital ( <u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)	s	Singulett (NMR), schwach(IR)
H <sub>2</sub> Ox	Oxalsäure	SE-	Seltenerd-
HSV-	Herpes-Simplex-Virus-Thymidinkinase-	sst	sehr stark (IR)
TK/GCV	Gen/Ganciclovir	st	stark (IR)
H <sub>2</sub> Tar	Weinsäure	STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
H <sub>2</sub> Tere	Terephthalsäure	t	Triplet (NMR)
IgG	Immunglobulin G	Tab.	Tabelle
IR	infrarot	TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
k. A.	keine Angabe	TEOS	Tetraethoxysilan
LB	Leitungsband	TGA	Thioglycolsäure
LED	Leuchtdiode ( <u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode)	TOPO	Trioctylphosphinoxid
Ln	Lanthanoid (hier v. a. für Ce – Yb)	TOP	Trioctylphosphin
LNT	Lacto-N-tetraose	Trolox	6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure
LNTet	reduzierte Lacto-N-tetraose	u. a.	unter anderem
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ( <u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)	UV	ultraviolett
m	Multiplet (NMR), mittel (IR)		

---

UV/Vis	ultravioletter/sichtbarer Bereich	XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
VB	Valenzband	XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
v. a.	vor allem	z. B.	zum Beispiel

## 1. Einleitung – Nanomaterialien

Nanopartikel (NP) haben in den letzten Jahrzehnten ein großes Ansehen erlangt, sowohl in positiver Hinsicht, da sie vielfältig angewendet werden können, als auch in negativer Hinsicht, aufgrund möglicher Toxizität. Am 29. 12. 1959 hielt Richard P. Feynman einen Vortrag im California Institute of Technology (Caltech) mit dem Titel „There’s Plenty of Room at the Bottom“.<sup>[1]</sup> Die Vorschläge, die er darin machte, bildeten später die Grundlage der modernen Nanotechnologie. Obwohl der technologische Fortschritt im 21. Jahrhundert erst dafür sorgt, dass Nanomaterialien industriell hergestellt und genutzt werden können, reicht ihre Existenz und Anwendung viel weiter zurück. Schon während der späten griechisch-romanischen Zeit wurden Gläser mit Goldnanopartikeln gefärbt. Je nach Größe variiert dabei ihre Farbe von verschiedenen Rottönen bis zu blauviolett, bedingt durch die Plasmonenresonanz.<sup>[2]</sup> Diese Eigenschaft wurde ebenfalls im 18. Jahrhundert in der Glas- und Porzellanmanufaktur genutzt. Der Begriff „nano“ leitet sich vom griechischen Wort „nanos“ für „Zwerg“ ab; auf der metrischen Skala steht 1 nm für  $10^{-9}$  m.<sup>[3]</sup> Laut der Europäischen Kommission sind Nanomaterialien definiert als: „ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben.“<sup>[4]</sup> Abbildung 1<sup>[3,5]</sup> zeigt die Größenordnung von NP.



**Abb. 1** Größenvergleich verschiedener Materialien vom Mikrometer- bis Nanometerbereich.<sup>[3,5]</sup>

Nanomaterialien sind in vielen Bereichen zu finden und nicht alle sind synthetisch; so existieren organische, anorganische und biologische Nanomaterialien. Beispiele für organische Nanomaterialien sind Buckminster-Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren. Zu den biologischen Nanomaterialien zählen u. a. Proteine und Nukleinsäuren und bekannte Vertreter für anorganische sind z. B. Edelmetallnanopartikel und -stäbe aus Gold oder Silber und Quantum Dots (QDs), also Halbleiterpartikel.<sup>[6]</sup>

Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses von NP, werden ihre Eigenschaften weitgehend von der Oberfläche beeinflusst. Im Gegensatz zu einem ausgedehnten Festkörper ist die Anzahl der ungesättigten Bindungen und nicht besetzten Koordinationsstellen sehr groß, dementsprechend spielen sie eine wesentlich größere Rolle. Diese Oberflächenatome sind schwächer gebunden, als die aus dem Volumen, woraus andere Eigenschaften als die des Bulkmaterials resultieren. NP erlauben nicht nur die Einsparung von Ressourcen, sondern auch die Miniaturisierung verschiedener Anwendungen, was gerade in der technischen Entwicklung einen wichtigen Aspekt darstellt.<sup>[3]</sup>

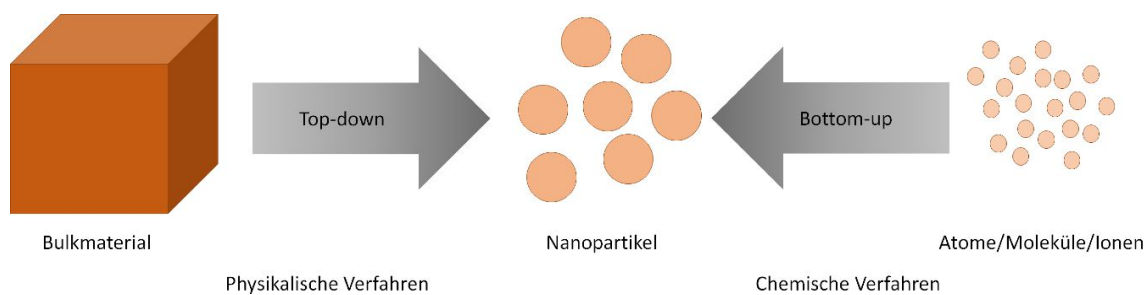
NP werden heute vielfältig im Alltag genutzt. So finden TiO<sub>2</sub>- oder ZnO-NP mit einem Durchmesser von 30 – 80 nm beispielsweise in Sonnencreme als UV-Schutz Anwendung.<sup>[3]</sup> Aufgrund der großen Oberfläche eignen sie sich auch hervorragend als heterogene Katalysatoren. Gerade in Hinblick auf Edelmetalle, die in diesem Gebiet häufig angewendet werden, sind NP von Vorteil, da mit geringeren Mengen Katalysator die gleiche Ausbeute erzielt werden kann.<sup>[7]</sup> Transparente und farbige Pigmente sind ebenfalls ein Anwendungsgebiet.<sup>[3]</sup> Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften sind v. a. QDs für die Farbumsetzung von Leuchtdioden (LEDs)<sup>[8]</sup>, für Laser<sup>[9]</sup> und auch in der diagnostischen Medizin für *in vitro* und *in vivo* Bildgebung<sup>[10]</sup> interessant. Allerdings könnten sie auch für therapeutische Zwecke verwendet werden, wie im Falle von magnetischen NP, z. B. aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, die durch ein wechselndes externes Magnetfeld erhitzt werden können, wodurch es möglich ist, Tumorzellen abzutöten. Erste klinische Studien zeigten bereits Erfolge bei einigen Tumorarten, z. B. Hirntumoren, bei denen operative Eingriffe erschwert sind.<sup>[3]</sup>

Um NP zu untersuchen eignen sich in erster Linie Elektronenmikroskope oder Rasterkraftmikroskope, da diese nicht in ihrer Auflösung durch die Wellenlängen von sichtbarem Licht limitiert werden. Da die optischen Eigenschaften in direktem Zusammenhang mit der Größe der NP stehen, erlaubt es die optische Spektroskopie (UV/Vis, Emissionsmessungen) ebenfalls Aussagen über die Größe der NP zu treffen. Die Zusammensetzung lässt sich beispielsweise mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) untersuchen. Zur Charakterisierung der Ligandenhülle eignen sich Infraort- (IR) und nukleare magnetische Resonanzspektroskopie (NMR).

## 2. Theorie

### 2.1. Allgemeine Synthesestrategien von Nanomaterialien

Das Erzeugen von Nanopartikeln kann grundsätzlich in zwei Kategorien eingeteilt werden, in die „Top-down“- und „Bottom-up“-Verfahren. Bei einer „Top-down“-Synthese wird aus einem Bulkmaterial die gewünschte Größe und Form der Nanomaterialien generiert. Bei einer „Bottom-up“-Methode startet man hingegen mit atomaren oder molekularen Vorläufern (Abb. 2). Beide Synthesewege besitzen Vor- und Nachteile; welcher besser geeignet ist, hängt von den gewünschten Eigenschaften des Produkts ab.



**Abb. 2** Schematische Veranschaulichung von "Top-down"- und "Bottom-up"-Methoden.

Erwähnenswerte "Top-down"-Methoden sind zunächst verschiedene Lithographietechniken. Diese werden häufig in der Mikroelektronik eingesetzt. Bei der optischen Lithographie, die in den 1960ern eingeführt wurde, wird Licht genutzt um Strukturen auf einer Oberfläche zu erzeugen. Auf einen Wafer wird ein organischer Photolack aufgebracht, der unter Lichteinwirkung eine Reaktion eingeht. Zum Schutz der Bereiche, die nicht reagieren sollen, wird eine Maske, z. B. eine Quarzplatte, verwendet. Der Lack kann dann entweder selektiv abgetragen werden oder vernetzt sich. Anschließend können weitere Schritte erfolgen um den Wafer zu bearbeiten.<sup>[11]</sup> Eine andere Lithographiemethode ist die Elektronenstrahl-Lithographie<sup>[12]</sup>, mit der Strukturen in die Oberfläche geätzt werden können. Da es nicht von der Lichtbeugung am Gitter abhängig ist, können wesentlich kleinere Strukturen erzeugt werden. Lithographie kann auch mit einem Rasterkraft- oder Rastertunnelmikroskop<sup>[12]</sup> durchgeführt werden. Dabei können Moleküle auf einer Oberfläche platziert und arrangiert werden. Diese Methode ist langsam, allerdings können Manipulationen einer Oberfläche auf atomarem Level durchgeführt werden. Neben den aufgeführten existieren noch weitere Lithographiemethoden, wie Nanodrucklithographie, Soft-Lithographie und Blockcopolymer-Lithographie.<sup>[12]</sup>

Auch mechanochemische Verfahren, wie das Mahlen in der Kugelmühle, zählen zu den "Top-down"-Methoden. Sich bewegende Kugeln in einem Mahlbecher übertragen bei ihren Zusammenstößen ihre Energie auf die Edukte. Dies erfolgt für mehrere Stunden. Eine Reaktion der Edukte erfolgt an den Korngrenzen, außerdem können durch das ständige Aufeinanderstoßen die Materialien bis in den Nanometerbereich zerkleinert werden. Reaktionen, die normalerweise hohe Temperaturen benötigen

würden, laufen in einer Kugelmühle ohne externes Erhitzen ab. Hitze wird *in situ* durch die Zusammenstöße/Reibung generiert.<sup>[13]</sup>

Bei "Bottom-up-Verfahren" werden durch die Selbstorganisation von Atomen und Molekülen komplexen Strukturen erzeugt. Die Form- und Größenkontrolle kann über verschiedene Mechanismen erfolgen.

Eine Möglichkeit ist die molekulare Selbstorganisation. Die Moleküle ordnen sich ohne äußeres Einwirken, nur durch Wechselwirken untereinander und mit der Umgebung, zu komplexen Strukturen an, ein Beispiel aus der Natur stellen Lipiddoppelschichten dar. Auch DNA kann zur Selbstorganisation verwendet werden, da die Basenpaare durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken. Dies kann gezielt genutzt werden um die gewünschten Strukturen zu bilden, z. B. beim DNA-Origami.<sup>[14]</sup>

Auch chemische und physikalische Gasphasenabscheidung, CVD und PVD, können für die Erzeugung von Nanomaterialien verwendet werden. Bei CVD werden flüchtige Vorläufermoleküle durch Hitze, Licht oder durch Plasmaentladung zur Reaktion gebracht und abgeschieden. Auf diese Weise können z. B. Kohlenstoffnanoröhren und Graphen hergestellt werden.<sup>[15]</sup> Im Gegensatz zu CVD wird bei PVD ein Material im Hoch- oder Ultrahochvakuum verdampft und auf einem Substrat wieder abgeschieden. Dabei ist das Vakuum nötig, damit das Material das Substrat erreicht und nicht vorher mit Gasen interagiert. Das Verdampfen kann durch einen Laser, Plasma, Ionen- oder Elektronenstrahlen erfolgen.<sup>[12,16]</sup>

Ähnlich funktioniert das Sol-Gel Verfahren, dieses findet jedoch in Lösung statt. Lösliche Vorläufer können durch Hitze oxidiert werden und sich dadurch abscheiden.<sup>[17]</sup>

Zur Synthese von kolloidalen NP, also Partikeln, deren Kern z. B. aus einem Metall oder einer Metallverbindung besteht und die von einer organischen Ligandenhülle umgeben sind, werden die Vorstufen, wie Metallorganyle oder Metallsalze, in einem flüssigen, organischen oder wässrigen Medium erhitzt. Die Temperatur variiert ja nach Synthese zwischen Raumtemperatur (RT) und mehreren 100 °C. Die NP werden meist durch Liganden stabilisiert, bei denen es sich entweder um Tenside handelt oder um koordinierende Lösungsmittel. Die Liganden haben mehrere Funktionen, sie begrenzen das Wachstum, stabilisieren die NP in Lösung und können auch die Form der NP beeinflussen. Die Synthesen können unter Umgebungsdruck oder unter Hochdruck durchgeführt werden. Die Reaktion unter Atmosphärendruck erfolgt dabei meist in einem Kolben ggf. unter Schutzgas. Diese Methode ist von der Siedetemperatur des Lösungsmittels abhängig, jedoch können bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels Temperaturen bis ca. 380 °C erreicht werden. Bei Hochdruckreaktionen werden meist Autoklaven verwendet, damit können Drücke bis ca. 350 bar erzeugt werden ohne an den Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels gebunden zu sein.<sup>[18]</sup> Eine besondere Form der Hochdruckreaktion ist die Mikrowellensynthese, auf deren Grundlagen in Kapitel 2.3.1.4 näher eingegangen wird.

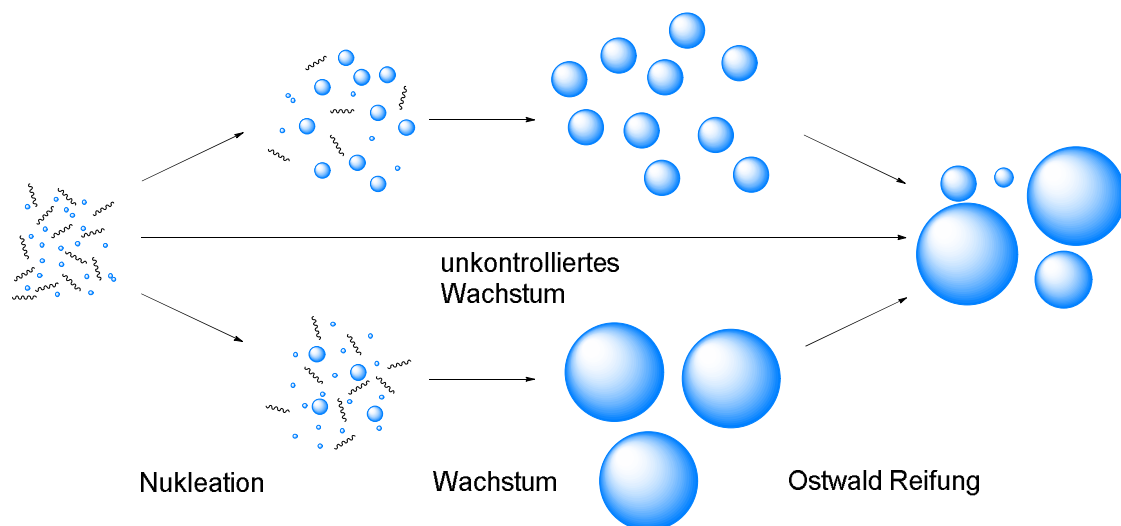


### 2.1.1. Kontrolle der Größe und der Form von NP

Durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ist es möglich die intrinsischen physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel zu bestimmen und so nicht nur Größe sondern auch Form zu beeinflussen.

Monomere sind hochreaktive Intermediat, die während der Reaktion der Edukte erzeugt werden. Wenn sie keine kritische Konzentration überschreiten, setzt die Nukleation ein, daraufhin setzt das Wachstum der Keime ein. Die Größe der Partikel wird durch diesen Prozess gesteuert. Wird schnell eine Vielzahl von Keimen gebildet, nimmt die Eduktkonzentration in kurzer Zeit stark ab, sodass vornehmlich kleine NP entstehen. Erfolgt hingegen die Nukleation langsam und ist durch äußere Einflüsse begrenzt, können daraus anschließend große NP gebildet werden.<sup>[18]</sup>

Sofern noch eine ausreichende Monomerkonzentration in der Reaktionslösung vorhanden ist, können die NP weiter wachsen. Die Größenverteilung der NP kann dabei zu- oder abnehmen, dies ist u.a. von der Reaktionszeit abhängig. Bei längeren Reaktionszeiten kann die sogenannte Ostwald-Reifung<sup>[19]</sup> einsetzen. Dabei setzen die kleineren NP molekulare Monomere frei. Diese können wiederum von größeren NP aufgenommen werden. Auf diese Weise lösen sich die kleinsten NP auf, während die großen weiter wachsen. NP mittlerer Größe stehen in einem Gleichgewicht aus Auflösung und Wachstum. Ostwald-Reifung ist bei der Nanopartikelsynthese ein unerwünschter Prozess, da dadurch polydisperse Partikel entstehen, die letztendlich agglomerieren und aggregieren können (Abb. 3). Außerdem sind die Eigenschaften bei vielen NP größenabhängig. Um eine bessere Kontrolle über diese zu haben, empfiehlt sich eine einheitliche Partikelgröße bei diversen Anwendungen. Durch das Entfernen der Reaktionslösung und durch Abkühlung kann der Prozess gestoppt werden.



**Abb. 3** Wachstumsprozesse kolloidaler NP, vom Monomer über Keime bis zu Nanokristallen.

Die Form der Partikel kann auf verschiedene Weise beeinflusst werden. Es gibt zahlreiche anisotrope Formen, die von den üblichen sphärischen NP abweichen, wie Nanostäbe, -röhren, -drähte, -hohlkugeln,

-plättchen, -ringe, -ellipsoiden, -polypoden, -polyeder usw. Um diese Formen zu erzeugen, ist normalerweise eine Kristallisation in niedersymmetrischen Gittern notwendig, allerdings können auch Wachstumsbedingungen, die weit ab vom Gleichgewicht der Reaktion liegen, zu einem solchen Wachstum führen.<sup>[18]</sup>

Eine Möglichkeit zur Formenkontrolle sind Template, wobei Material in poröse und polymere Membranen abgeschieden wird. Auch Mizellen können genutzt werden. Mizellen sind selbstorganisierende Strukturen, die sich aus Wasser und einem unpolaren Lösungsmittel zusammen mit amphiphilen Substanzen bilden. Die Temperatur, die relative Menge an Wasser bzw. des unpolaren Lösungsmittels und die Art und Konzentration der amphiphilen Moleküle bestimmen die spätere Größe und Form. Abhängig von den Bedingungen können runde, zylindrische oder stäbchenförmige Mizellen, aber auch planare Doppelschichten ausgebildet werden, diese können dann wiederum bei den gebildeten Nanopartikeln für eine ähnliche Form sorgen.<sup>[18,20]</sup>

Eine andere Möglichkeit um anisotropes Wachstum zu erzielen, ist die orientierte Verknüpfung. Dabei wachsen näherungsweise isotrope NP definiert an ungünstigen Kristalloberflächen zusammen, um ihre Oberflächenenergie zu verringern. Schwache gebundene organische Liganden müssen partiell dabei von der Oberfläche gelöst werden, um eine Dipol-Dipol-Interaktion zwischen zwei NP zu ermöglichen. Auf diese Weise können Ringe, Stäbe, Drähte und verzweigte Strukturen auch von sonst hochsymmetrisch kristallisierenden Substanzen, wie ZnS, erhalten werden.<sup>[21]</sup>

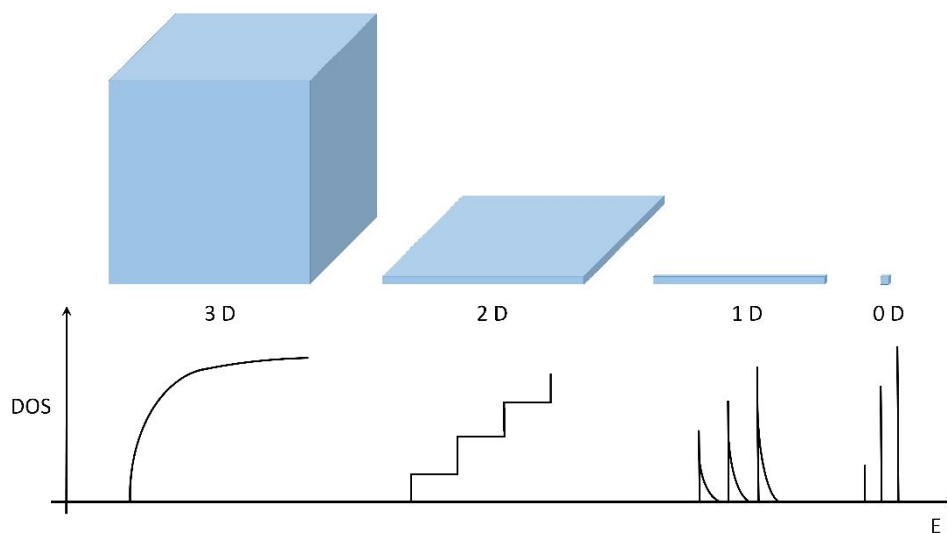
Liganden wie Polymere, Tenside oder auch koordinierende Lösungsmittel können ebenfalls verwendet werden, um die Form der Nanokristalle zu beeinflussen. Durch eine unterschiedliche Bindungsstärke an verschiedenen Kristalloberflächen werden einige kristallografische Ausrichtungen eher für ein schnelleres Wachstum begünstigt als andere. Durch eine hohe Monomerkonzentration können durch kinetische Kontrolle instabilere Flächen und weniger gut durch organische Liganden geschützte oder aber reaktivere Flächen schneller wachsen. Ist die Konzentration an Monomer dagegen niedrig, wird ein thermodynamisch günstiges Wachstum, also das der stabileren Facetten, favorisiert. Die möglichen Formen reichen dabei von Stäben, über Scheiben bis zu polypodalen und verzweigten Strukturen.<sup>[18,20]</sup> Auch Impfkristalle können für die Formgebung genutzt werden. Diese Kristalle besitzen i. d. R. definierte Kristallfacetten, an denen das weitere Wachstum erfolgen kann. Durch die selektive Haftung von Liganden auf bestimmten Kristalloberflächen kann die Richtung des weiteren Wachstums beeinflusst werden. Sowohl das gleiche als auch ein anderes Material kann auf diesen Impfkristall aufgewachsen werden. Bei unterschiedlichen Materialien ist allerdings der Unterschied der Gitterkonstanten zu beachten, damit keine zu großen Spannungen auftreten können. Sollten die Unterschiede zu groß sein, kann das dazu führen, dass sich neue Keime bilden anstatt auf die bestehenden aufzuwachsen.<sup>[18,20,21]</sup>

In einigen Fällen können magnetische Materialien durch ein externes Magnetfeld zu anisotropem Wachstum, z. B. zu Nanodrähten, entlang der einfachsten Magnetisierungsachse angeregt werden. In den meisten Fällen sorgt ein Magnetfeld allerdings nur dafür, dass sich die NP in Selbigem ausrichten.<sup>[20]</sup>

## 2.2. Eigenschaften von Nanopartikeln

Wird die Partikelgröße bis in den Nanometerbereich reduziert, nimmt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis immer weiter zu, was zu besonderen optischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften führt. Diese sind von der Größe und Form der Partikel abhängig und weichen oft von denen des Bulkmaterials und von Atomen/Molekülen ab. So besitzen Nanomaterialien oft einen niedrigeren Schmelzpunkt als das entsprechende Bulkmaterial, was auf eine Energieerniedrigung für die koordinativ ungesättigten Oberflächenatome zurückzuführen ist.<sup>[22]</sup>

Die Eigenschaften von NP können in drei Kategorien eingeteilt werden. Die oberflächenabhängigen Eigenschaften sind im Bulkmaterial auch präsent, allerdings sind sie bei NP wesentlich ausgeprägter aufgrund der verhältnismäßig größeren Oberfläche. Ein Beispiel wäre der höhere Umsatz eines Substrates bei einer heterogenen Katalyse. Andere Eigenschaften leiten sich hingegen direkt aus ihrer Größe ab und treten so nicht im Bulkmaterial auf, wie z. B. der Superparamagnetismus<sup>[23]</sup> von magnetischen NP. Weiterhin gibt es die Eigenschaften, die aus der Größenquantisierung (Abb. 4) resultieren. Da NP einen Übergangsbereich von Atomen/Molekülen zum Bulkmaterial darstellen, sind ihre elektronischen Eigenschaften größenabhängig, was dazu führt, dass ihre Energieniveaus den Übergang von definierten Molekülorbitalen zu dispersen Bändern darstellen. Der Quantum-Confinement-Effekt tritt auf, wenn die Größe des Materials unter den Exziton-Bohr-Radius sinkt und die Elektronen und Löcher in ihrem Aufenthaltsbereich eine starke Einengung erfahren.<sup>[6,24]</sup>



**Abb. 4** Einengung für drei- bis nulldimensionale Objekte, mit der Zustandsdichte (DOS).

## 2.2.1. Optische Eigenschaften von NP

Lumineszierende NP lassen sich in verschiedene Materialklassen unterteilen: Halbleiter-QDs, dotierte Materialien und organisch-anorganische Hybridmaterialien. QDs, vor allem Cd-basierte, sind wahrscheinlich die bekannteste Klasse an lumineszierenden NP. Ihre Lumineszenz geht auf den Quantum-Confinement-Effekt zurück. Bei den dotierten Materialien werden oft Seltenerdelemente (SE-Elemente) verwendet, aber auch Übergangsmetalle, v. a. Mangan, finden häufig Anwendung. Beispiele sind  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (rot),  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (rot),  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  (grün),  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  (gelb). Die Emission wird hier von Elektronenübergängen einzelner Elemente hervorgerufen. Es tritt keine Größenquantisierung auf. Bei den Hybridmaterialien handelt es sich um NP, in die ein organisches Fluorophor (z. B. Fluorescein, Rhodamin) eingearbeitet wurde. Das kann dadurch erfolgen, indem die Fluorophore bei der NP-Synthese in die NP-Matrix aufgenommen werden, ein Beispiel sind fluoreszierende  $\text{SiO}_2$ -NP, die durch eine Hydrolyse aus Tetraethoxysilan (TEOS) hergestellt werden. Die Konzentration des Fluorophors ist dabei oft sehr gering ( $< 1\%$ ), kann aber auch variiert werden.

Ein wichtiger Aspekt bei lumineszierenden NP ist die Quantenausbeute (QA). Sie ist definiert als der Quotient zwischen den emittierten Photonen und den absorbierten Photonen.<sup>[3]</sup>

$$QA = \frac{N_{\text{Emission}}}{N_{\text{Absorption}}} \quad (1)$$

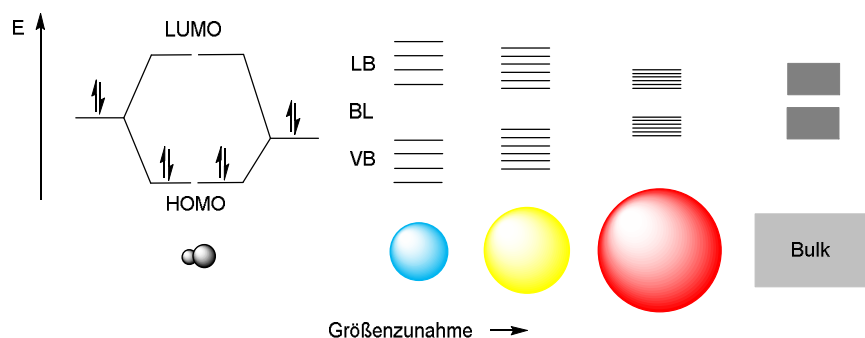
Beträgt die Quantenausbeute weniger als 100 %, relaxieren einige angeregte Elektronen ohne dabei Strahlung zu emittieren. Durch Multiphotonenanregung sind auch QA von über 100 % möglich. Bulkmaterialien besitzen oft hohe Quantenausbeute, bei NP ist dies meist nicht der Fall. Der Grund dafür sind Defekte im Kristallgitter, durch die es zu strahlungsfreier Relaxation kommen kann. Wegen ihrer großen Oberfläche besitzen NP generell zahlreiche Defekte, dazu kommen auch noch die Liganden auf der Oberfläche, die durch Schwingungen ebenfalls die QA reduzieren können. Selbst Defekte in einer Konzentration von einigen 100 ppm haben bereits einen deutlichen Effekt, vor allem bei langen Photolumineszenzzeiten (PL-Zeiten). Auch hochenergetische Valenzschwingungen in folgenden Gruppen tragen zur strahlungsfreien Relaxation bei: O-H, N-H, C=O, C≡N, C=N. Um dennoch eine hohe QA zu erhalten, ist es wichtig eine geeignete Synthese und ggf. Nachbehandlung zu wählen.<sup>[3]</sup> Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften von QDs und SE-dotierten Partikeln genauer beschrieben.

### 2.2.1.1. Optische Eigenschaften von Halbleiter-NP

QDs besitzen besondere optische Eigenschaften, wodurch sie für diverse Anwendungen interessant sind (Kapitel 2.4.1). Die zunehmenden Coulomb-Wechselwirkungen, das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und die starke Einengung in den drei Dimensionen sind für diese Eigenschaften

verantwortlich. Sie besitzen außerdem einige Vorteile gegenüber herkömmlichen organischen Fluorophoren, durch ihre größenabhängigen optischen Eigenschaften und ihre hohe Photostabilität, worauf in Kapitel 2.4.1.1 genauer eingegangen wird.<sup>[6]</sup>

Wird ein Halbleitermaterial angeregt, wird ein Elektron vom Valenz- (VB) in das Leitungsband (LB) angehoben. Auf diese Weise wird ein Elektron-Loch-Paar generiert. Sofern noch eine schwache Anziehungskraft zwischen den beiden Ladungsträgern existiert, spricht man von einem Exziton. Abhängig vom Material, in dem es gebildet wird, besitzen Exzitonen einen natürlichen Abstand voneinander, welcher zwischen 2 und 50 nm variieren kann. Für CdSe beträgt dieser Abstand beispielsweise 5,6 nm.<sup>[6]</sup> Dieser Abstand wird als Exziton-Bohr-Radius bezeichnet. In einem Bulk-Halbleitermaterial sind die Dimensionen wesentlich größer als der Exziton-Bohr-Radius und die Energieniveaus verhalten sich wie ein Kontinuum. Wenn die Größe des Partikels jedoch bis in den Nanometerbereich abnimmt, werden die Energieniveaus diskret, was wiederum zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt (Abb. 5). Dadurch kommt es zu einer Blauverschiebung für Absorption und Emission. Da Elektronen und Löcher in QDs in allen drei Dimensionen eingeeengt werden, kann man sie als nulldimensionales System ansehen. Ihre elektronischen Eigenschaften bewegen sich dabei zwischen denen vom Bulkmaterial und von Molekülen.<sup>[24,25]</sup>

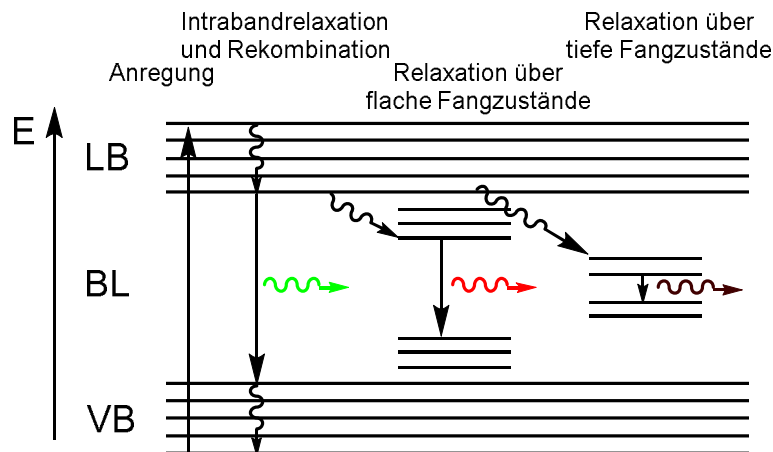


**Abb. 5** Aufspaltung der Energieniveaus und Änderung der Bandlücke (BL) mit der Partikelgröße.

Nach der Anregung eines Elektrons durchläuft es verschiedene Prozesse bevor es wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Zunächst erfolgt nach der Anregung eine Relaxation des Exzitons, was als Intrabandrelaxation bezeichnet wird. Die anschließende Rekombination kann über verschiedene Prozesse ablaufen, bei denen allerdings nicht überall Energie in Form von Licht abgegeben wird. Nur die Exzitonrekombination an der Bandkante, die unter Strahlungsabgabe erfolgt, trägt zur größenabhängigen Photolumineszenz bei. Doch kann die Rekombination auch über phononenassistierte Relaxation, Auger-Relaxation und Relaxation an Oberflächendefekten mit und ohne Strahlungsabgabe ablaufen. Aufgrund der großen Oberfläche relativ zum Volumen ist es bei Nanopartikeln wichtig, die Oberflächenzustände bei der Relaxation eines aktivierten QDs zu beachten. Die sogenannten Dangling-Bonds, ungepaarte Elektronen an der Partikeloberfläche, der ungesättigten Atome tragen zu diesen Zuständen bei. Oberflächendefekte sind eine Kombination aus flachen und tiefen Fangzuständen, also Zustände, die sich entweder nahe der Bandkanten befinden (flach) oder in der Mitte der Bandlücke (tief).

Eine Relaxation über diese Zustände bewirkt eine Rotverschiebung, niedrige Quantenausbeuten, lange Lumineszenzzeiten oder eine strahlungsfreie Relaxation (Abb. 6).<sup>[6,26]</sup>

Wird bei Rekombination des Exzitons Energie in Form von Licht frei, besitzt dieses eine längere Wellenlänge, als die des absorbierten Lichts. Der Unterschied zwischen Absorptions- und Emissionsmaximums wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Das Maximum für die emittierte Wellenlänge stellt das des Bulkmaterials dar.<sup>[27,25]</sup>



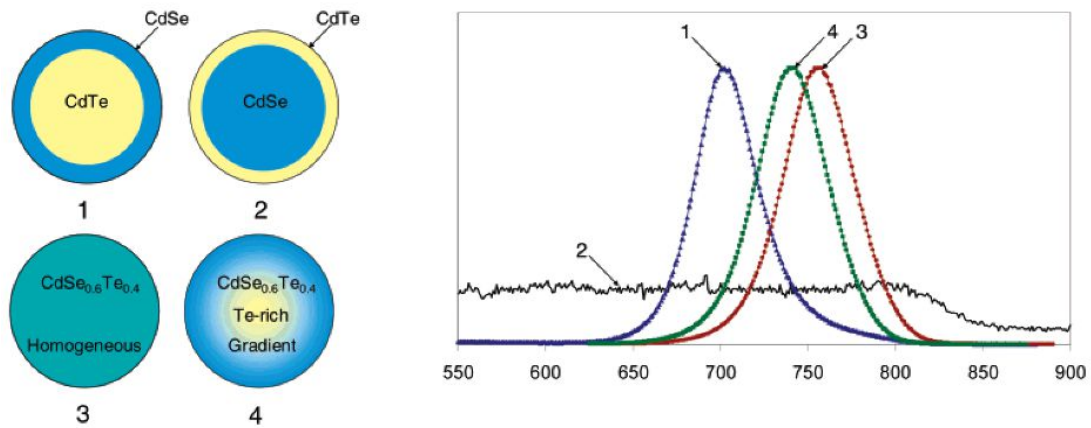
**Abb. 6** Relaxationsprozesse in Quantum Dots an der Bandkante mit und ohne Defekte.<sup>[26]</sup>

QDs besitzen oft eine niedrige QA, bedingt durch die Oberflächendefekte. Um diese zu verbessern gibt es verschiedene Strategien. So besteht die Möglichkeit der Passivierung mit einem Material größerer Bandlücke (Kapitel 2.3.2) oder durch Sauerstoff<sup>[28]</sup>, aber auch Photoaktivierung<sup>[29]</sup> ist möglich. Bei der Passivierung mit O<sub>2</sub> bildet sich eine Oxidschicht auf der Oberfläche, die die Defekte passiviert. Bei der Photoaktivierung wird die Oberfläche durch längeres Einwirken von Strahlung geglättet.

Eine Besonderheit der QDs ist, dass die optischen Eigenschaften verändert werden können. Um diese zu ändern, ist es notwendig die Bandlücke so anzupassen, dass die gewünschte Wellenlänge emittiert werden kann. Das kann durch verschiedene Strategien erfolgen. Am bekanntesten ist die Änderung der Partikelgröße<sup>[30]</sup>, die sich direkt auf den Abstand von Valenz- und Leitungsband auswirkt. Für CdTe-NP kann die Emission so einen Bereich zwischen 510 und 800 nm abdecken, von grün bis in den NIR Bereich, für 2 bis 8 nm große NP.<sup>[31]</sup> Da sich die Änderung der Partikelgröße allerdings für bestimmte Anwendungen (Biomarker, Nanoelektronik) als problematisch erweisen kann, wurden auch andere Methoden entwickelt, um die optischen Eigenschaften anzupassen.

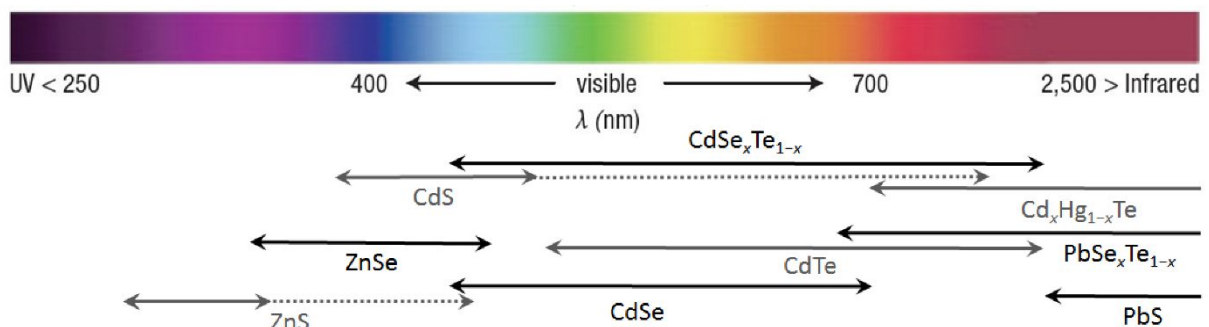
So spielt die Zusammensetzung der NP ebenfalls eine entscheidende Rolle bei der Größe der Bandlücke. Bailey *et al.*<sup>[32]</sup> synthetisierten „CdSeTe“-QDs verschiedener Zusammensetzungen, sowohl homogen als auch mit einem Konzentrationsgradienten, und verglichen sie mit den Kern/Schale-NP CdSe/CdTe und CdTe/CdSe. Trotz gleichbleibender Größe konnte so die emittierte Wellenlänge verschoben werden. Der Gradient konnte erzeugt werden, da Tellur unter schneller Nukleation reaktiver gegenüber Cadmium ist als Selen, was zu einem doppelt so schnellen Wachstum von CdTe führt. CdTe/CdSe zeigen eine Emissionsbande bei 702 nm, wo hingegen die CdSe/CdTe-NP keine Emission aufweisen.

CdTe besitzt eine kleinere Bandlücke als CdSe und da die Schale keine ausreichende Dicke besitzt, kann das Exziton an den Oberflächendefekten strahlungsfrei rekombinieren. Sowohl die homogenen als auch die Mischkristalle mit dem Konzentrationsgradienten weisen Emissionen auf, bei 741 nm (Gradient) und 757 nm (homogen). In Abbildung 7 ist die Emission der einzelnen NP dargestellt.



**Abb. 7** Emissionsspektren von "CdSeTe" NP verschiedener Zusammensetzung.<sup>[32]</sup>

Verschiedene Materialzusammensetzungen besitzen verschiedene Bandlücken und damit unterschiedliche Absorption- und Emissionseigenschaften.<sup>[32]</sup> Durch die Verwendung unterschiedlicher Materialien oder auch Mischkristalle, wie  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ <sup>[33]</sup>, kann ein großer Bereich des elektromagnetischen Spektrums von UV bis IR abgedeckt werden (Abb. 8, Abb. 9). Dotierung eines QD-Wirtsgitters ist ebenfalls möglich.<sup>[34]</sup> Die Bandlücke hängt außerdem von der Form der NP ab, eine Abweichung von den klassischen sphärischen NP, beispielsweise zu Stäben, stellt eine weitere Möglichkeit der Manipulation der optischen Eigenschaften dar.<sup>[35]</sup> Darüber hinaus kann das Aufbringen einer Schale die Emission beeinflussen. Auf diese Möglichkeit wird in Kapitel 2.3.2 genauer eingegangen.



**Abb. 8** Emissionsbereiche verschiedener II-VI- und VI-IV-QDs. Die durchgezogenen Linien beschreiben den möglichen Emissionsbereich durch die Bandkantenemission. Die gestrichelten Linien zeigen den Emissionsbereich, der zusätzlich durch Defektemission erreicht werden kann.<sup>[36–38,33]</sup>



**Abb. 9** Lumineszenz von  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ -QDs mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.<sup>[39]</sup>

Ein Phänomen bei QDs ist ihr „Blinken“. Einzelne QD können sich in einem emittierenden und in einem nicht emittierenden Zustand befinden, sprich sie können „an“ oder „aus“ sein. Das Blinken erfolgt typischerweise im Millisekunden- bis Sekundenbereich, während die Fluoreszenzzeit im Nanosekundenbereich liegt. Im Vergleich dauert das Blinken also recht lange. Dies ist ein Nachteil für verschiedene Anwendungen, z. B. wenn einzelne QDs als Fluoreszenzmarker für Biomoleküle verwendet werden. Mit einer ausreichend dicken Schale kann man dem Blinken entgegenwirken, da auf diese Weise die Wellenfunktion des QD-Kerns vollkommen von der Umgebung isoliert werden kann.<sup>[40]</sup> Für CdSe und CdSe/ZnS wurde das Blinken erstmals 1996 beschrieben.<sup>[41]</sup> Die Ursache dafür liegt in den Fangzuständen an der Oberfläche oder in der Bandlücke und an der Auger-Ionisation<sup>[42]</sup>, bei welcher Energie von einem Elektron-Loch-Paar im Kern, an der Grenze zwischen Kern und Schale, auf die Schale übertragen wird, wenn es die Energie eines anderen Exzitons im Kern aufnimmt.

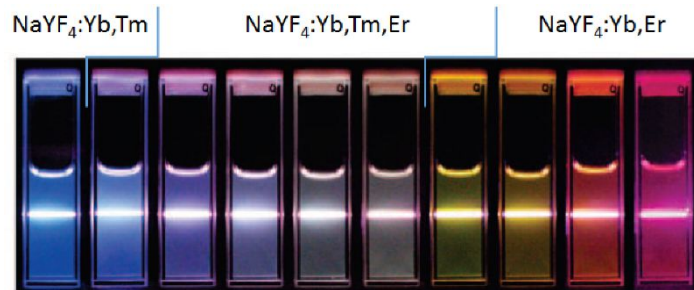
### 2.2.1.2. Optische Eigenschaften von SE-NP

Abgesehen von dreiwertigen Lanthan- und Lutetiumionen weisen alle Seltenerdionen eine Vielzahl von elektronischen Zuständen auf, durch welche die Lumineszenz entsteht. Die Emission ist, mit Ausnahme von  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$ , bei denen auch d-Elektronen beteiligt sind (4f-5d-Übergänge), auf die intra-4f-Übergänge zurückzuführen. Da diese Zustände recht isoliert von der Umgebung sind, werden die Übergänge nur wenig von der Größe der Partikel oder dem Wirtsgitter beeinflusst. Die Emission kann sich von UV über den sichtbaren bis in den NIR-Bereich erstrecken. Die Absorptions- und Emissionsbanden sind in der Regel sehr schmal, die Stokes-Verschiebung ist groß und die Fluoreszenzzeiten sind lang.<sup>[43,44]</sup>

Die Anregung der SE-NP kann auf verschiedene Weise erfolgen. Weil die f-f-Übergänge Laporte-verboden sind, sind die Absorptionskoeffizienten gering. Es ist deshalb oft notwendig, dass die Energie von einem anderen System übertragen wird. Typischerweise geschieht dies durch O-Ln-Bindungen in Seltenerdoxiden oder -phosphaten, durch O-V-Bindungen in Vanadaten oder durch andere Lanthanide in codotierten Substanzen. Die Anregung der Matrix erfolgt üblicherweise mit UV-Licht. Die Energie wird dann auf das Emitterion übertragen. Eine andere Möglichkeit besteht in der direkten Anregung, des SE-Ions, was durch die niedrigen Absorptionskoeffizienten jedoch oft problematisch ist. Bei einer Codotierung kann die Energie von einem SE-Ion absorbiert und auf ein anderes Emitterion übertragen



werden.<sup>[44]</sup> Ein Beispiel für ein codotiertes System ist  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  bei dem die Energie vom Cer- auf das Terbiumion übertragen wird.<sup>[45]</sup> Außerdem eignet sich Codotierung mit verschiedenen Lanthanoiden um eine Variation der Lumineszenzfarben zu erzielen und die Helligkeit zu steigern (Abb. 10).<sup>[46]</sup>



**Abb. 10** Emission von  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm,Er}$ -NP mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.<sup>[46]</sup>

Eine Konsequenz aus den verbotenen intra-4f-Übergängen sind die sehr langen Fluoreszenzzeiten ( $\mu\text{s}$  bis  $\text{ms}$ ) im Vergleich zu organischen Fluorophoren ( $\text{ns}$ -Bereich). Dies wirkt sich aber negativ auf die Helligkeit, die Anzahl der emittierten Photonen pro Zeiteinheit, aus. Es kann allerdings dadurch ausgeglichen werden, dass ein einziger NP eine Vielzahl von Emissionszentren enthält.<sup>[44]</sup>

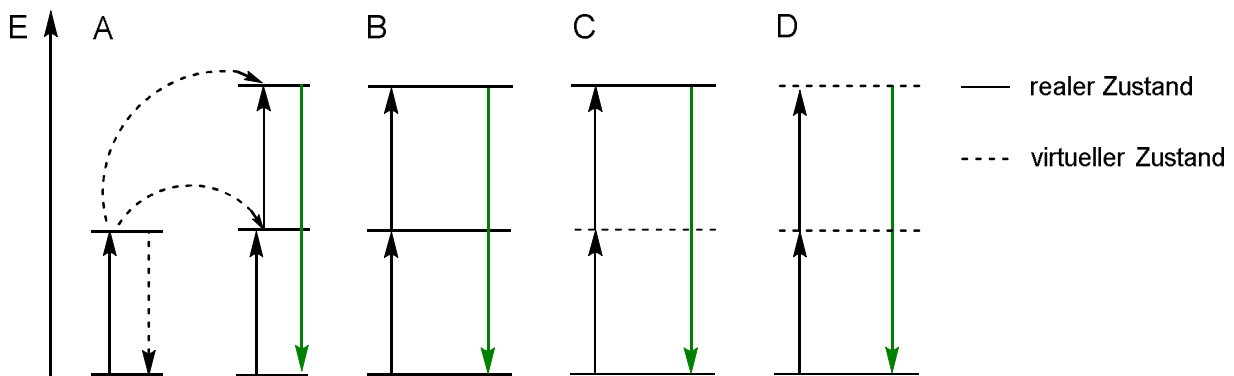
Da die Fluoreszenz nicht auf der Größenquantisierung beruht, unterscheiden sich die optischen Eigenschaften von SE-NP nicht signifikant von denen des Bulkmaterials. Der einzige Unterschied ist die geringere QA aufgrund der höheren Defektdichte.<sup>[43]</sup> So verringert sich die QA für  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  von ca. 100 % auf 8 %<sup>[47]</sup> und für  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (25 nm) von 70 %<sup>[48]</sup> auf 54 % (20 nm)<sup>[49]</sup>. Durch eine Schale kann auch die QA für SE-NP erhöht werden, da sie Defekte absättigt.<sup>[50]</sup>

SE-NP weisen kein Blinken auf, da ein NP viele Emissionszentren enthält. Unter Dauerbestrahlung bleibt außerdem die Emission in den meisten Fällen unverändert. Eine Ausnahme wären  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierte NP, in denen lichtinduziert eine Reduktion zu  $\text{Eu}^{2+}$  erfolgen kann.<sup>[44]</sup>

In den meisten Fällen besitzt das emittierte Licht weniger Energie als das absorbierte. Dies wird als Stokes-Regel bezeichnet. In wenigen Fällen besitzt allerdings das emittierte Licht eine höhere Energie als das absorbierte (Anti-Stokes). Eine Besonderheit der SE-Elemente ist die Möglichkeit zur „Up-Conversion“. Diese Anti-Stokes-Emission ist ein komplexer Prozess, für den es verschiedene Mechanismen gibt (Abb. 11). Sie ist von diskreten Absorptions- und Emissionsprozessen abhängig, wie Zwei-Photonen Anregung, Energieübertragung und Frequenzverdopplung.<sup>[50]</sup>

Bei der Absorption im angeregten Zustand wird ein Elektron durch ein Photon zunächst vom Grundzustand in einen metastabilen Zustand angeregt. Durch ein zweites Photon erfolgt dann die Anregung in einen höheren Zustand.<sup>[51]</sup> Bei der simultanen Zwei-Photonen-Anregung werden gleichzeitig zwei Photonen mit einer niedrigen Energie absorbiert und ein Elektron angeregt. Kehrt das Elektron dann wieder in den Grundzustand zurück, wird die absorbierte Energie beider Photonen als ein einziges Photon mit höherer Energie abgegeben. Der intermediäre Zustand ist jedoch im Gegensatz zur Absorption im angeregten Zustand virtuell.<sup>[52]</sup> Im Falle der Frequenzverdopplung wird eine höhere

Energie bei der Emission dadurch erreicht, dass zwei Photonen mit derselben Frequenz, bei Anregung mit kohärenter Strahlung, mit einem nichtlinearen optischen Material wechselwirken. Dabei können sie zu einem Photon kombiniert werden, das die doppelte Frequenz und die halbe Wellenlänge besitzt. Auch hier sind die Anregungszustände virtuell.<sup>[50]</sup> Bei der Energieübertragung werden i. d. R. zwei metastabile Anregungszustände zweier Ionen gebraucht. Eines dient als Anregungsreservoir, das andere als Emittor. Durch Bestrahlung gelangen sowohl Reservoir- als auch Emittorion in einen angeregten Zustand. Das Reservoirion gelangt allerdings nicht wieder durch Strahlungsabgabe in den Grundzustand, sondern überträgt seine überschüssige Energie auf das Emittorion, wodurch dieses auf ein zweites, höheres Energieniveau angeregt wird. Anschließend erfolgt die Energieabgabe in Form von Licht, welches eine kürzere Wellenlänge und somit höhere Energie besitzt, als das, das zur Anregung benutzt wurde.<sup>[50]</sup>

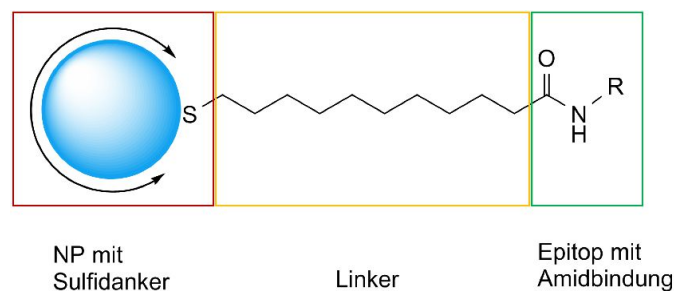


**Abb. 11** Einige Up Conversion-Mechanismen, die Absorption erfolgt im IR- die Emission im sichtbaren Bereich. A) Energieübertragung, B) Absorption im angeregten Zustand C) Simultane Zwei-Photonen-Absorption, D) Frequenzverdopplung.<sup>[52]</sup>

$\text{Yb}^{3+}$  findet dabei häufig Anwendung aufgrund des relativ großen Absorptionskoeffizienten bei 980 nm. Zwei oder mehr Photonen können absorbiert und die Energie auf andere emittierende SE-Ionen wie  $\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Tm}^{3+}$  übertragen werden, wobei die emittierte Wellenlänge kürzerwellig ist als die absorbierte.<sup>[43]</sup>

## 2.3. QDs und SE-NP: Aufbau, Synthese und Funktionalisierung

Ein kolloidaler Nanopartikel kann in verschiedene Bereiche unterteilt werden. Zunächst besitzen NP einen Partikelkern, welcher beispielsweise aus Metall oder bei den QDs aus einem Halbleitermaterial besteht. Der Kern ist hauptsächlich für die Eigenschaften des Partikels verantwortlich. Er kann zusätzlich noch mit einer Schale versehen werden, um ihn u. a. vor äußeren Einflüssen zu schützen. Der NP ist i. d. R. von einer Ligandenhülle umgeben. Für QDs werden häufig Thiole verwendet. Die Kettenlänge kann variiert werden und hat einen Einfluss auf das Wachstum und somit indirekt auch auf die Eigenschaften. Durch eine weitere funktionelle Gruppe am Liganden ist es möglich diese zu funktionalisieren, indem sie mit einem Epitop versehen werden. Auf diese weisen können die NP spezifisch modifiziert werden, um z. B. an bestimmte Stellen in biologischen Systemen anzubinden. Der Aufbau ist in Abbildung 12 dargestellt.



**Abb. 12** Aufbau eines Nanopartikels.

### 2.3.1. Synthesestrategien für II-VI-QD

#### 2.3.1.1. Quantum Dots – Ein kurzer Historischer Überblick

Während der letzten drei Jahrzehnte hat das Interesse an QDs stetig zugenommen und es hat sich eine Vielzahl von möglichen Anwendungen für sie entwickelt. Entdeckt wurden sie als erstes vom russischen Wissenschaftler Ekimov<sup>[53]</sup> in den 1980er Jahren. Es handelte sich um CuCl-QDs in einer Glasmatrix. 1982 veröffentlichte Henglein<sup>[54]</sup> eine Arbeit über die Synthese von CdS-NP aus Cd(ClO<sub>4</sub>) und Na<sub>2</sub>S in wässriger Lösung. Diese beschäftigte sich u. a. mit deren Emission, Oberflächenchemie, Photodegeneration und katalytischen Prozessen. Dies bildete die Grundlage für Cd-basierte Nanokristalle. Ein Jahr später lieferte Brus<sup>[55]</sup> die erste richtige Interpretation über die Blauverschiebung der absorbierten Wellenlänge durch die Einengung der Ladungsträger in einem Partikel. Zeitgleich wurden in der Sowjetunion experimentell vergleichbare Ergebnisse erhalten. Eine Blauverschiebung der Absorption von CuCl in einer Glasmatrix mit abnehmender Partikelgröße konnte festgestellt werden.<sup>[56]</sup> 1993 gelang Murray *et al.*<sup>[30]</sup> ein Durchbruch bei der Synthese von cadmiumbasierten II-VI-QDs. Ausgehend von organometallischen Vorläufern wie Dimethylcadmium und Trioctylphosphinselenid konnten in einer Pyrolysereaktion eine diskrete Kernbildung und ein kontrolliertes Wachstum der NP

erzielt werden. Die Cd- und Se-Präkursoren wurden bei der Synthese in ein ca. 180 °C heißes, koordinierendes Lösungsmittelgemisch aus TOP und TOPO injiziert. Die erhaltenen NP waren zwischen 1,2 und 11,5 nm groß und ihre Absorption verschob sich mit zunehmender Größe hin zu längeren Wellenlängen. Das Verfahren wurde als Heißinjektionsverfahren bekannt und wird auch heute noch zur Gewinnung von verschiedenen II-VI-QDs genutzt. Die Größe kann über die Reaktionszeit bestimmt werden. Ein Nachteil dieser Methode bestand in der Verwendung des Dimethylcadmiums, da dieses toxisch, teuer, leicht entzündlich und instabil bei RT ist. Peng *et al.*<sup>[57,58]</sup> verwendeten als erstes CdO als Alternative zu CdMe<sub>2</sub>. Das CdO wurde zusammen mit TOPO, Hexaphosphinsäure oder Tetradecylphosphinsäure auf 300 °C erhitzt. Nachdem sich das CdO löste, wurde die Te-, Se-, oder S-Vorstufe hinzugegeben. Sowohl sphärische als auch stäbchenförmige NP von hoher Qualität konnten so erhalten werden.

Neben sphärischen QDs können auch andere geometrische Formen, wie Nanostäbe oder Tetrapods, erzeugt werden. Vor allem die Stäbe sind dabei interessant, da sie wegen ihrer intrinsischen Anisotropie linear polarisiertes Licht emittieren können.<sup>[59]</sup>

Durch organometallische Synthesen ist es möglich Partikel mit hohen Quantenausbeuten und hoher Kristallinität zu synthetisieren. Allerdings müssen diese durch das Aufbringen eines amphiphilen Polymers oder über einen Ligandenaustausch in ein wässriges Medium überführt werden, falls sie für biologische Anwendungen zur Verfügung stehen sollen. Oft leidet die PL darunter. Alternativ können auch wasserlösliche QDs auch direkt synthetisiert werden.<sup>[60]</sup> Wässrige Synthesen sind oft einfach durchzuführen, gut reproduzierbar und es können weniger giftige Edukte verwendet werden. Die NP werden dabei meist mit Thiolliganden, wie Mercaptopropionsäure (MPA), stabilisiert. Auch wenn Thiole als Liganden schon vorher<sup>[61]</sup> für II-VI-Cluster verwendet wurden, wurden sie erst durch die Arbeiten von Herron *et al.*<sup>[62]</sup> und Vossmeier *et al.*<sup>[63]</sup> populär. CdS-Cluster wurden dabei in Dimethylformamid (DMF) und Wasser synthetisiert.

Die erste Veröffentlichung zu einer wässrigen Synthese von CdTe-Partikeln mit einer Thiolhülle stammt aus dem Jahr 1996.<sup>[60]</sup> Zhang *et al.*<sup>[64]</sup> verbesserten diese Synthese und untersuchten den Effekt der Carboxylgruppen von Mercaptocarbonsäuren auf die PL und Stabilität. Es wurden seitdem verschiedene wässrige Synthesewege für CdTe gefunden, wie Hydrothermal-, Mikrowellen- und Ultraschallsynthesen.<sup>[65]</sup> So kann auch anstelle von Tellurwasserstoff (H<sub>2</sub>Te), Natriumhydrogentellurid (NaHTe) als Te-Vorstufe verwendet werden, wie z. B. in der Arbeit von Gao *et al.*<sup>[66]</sup> beschrieben. Im Vergleich ist NaHTe einfacher zu handhaben als H<sub>2</sub>Te, da es sich dabei nicht um ein Gas handelt. Doch trotz der Unterschiede beruhen die Synthesen bis heute im Wesentlichen noch auf jener, die erstmals von Weller *et al.*<sup>[60]</sup> beschrieben wurden.

Kern/Schale-QDs finden mittlerweile vielfältig Anwendung, um die Materialeigenschaften der Partikel zu verbessern und zu variieren. Sie können dazu beitragen die QA zu verbessern, die Stabilität zu erhöhen und die Zytotoxizität zu verringern. Nach einigen frühen Arbeiten aus den 1980ern und 90ern<sup>[67]</sup> stieg die Anzahl der Veröffentlichung schnell an. Kern/Schale-Partikel können heute in den

unterschiedlichsten Gebieten eingesetzt werden, z. B. zur Passivierung oder um die optischen Eigenschaften zu beeinflussen.

Auch wenn Cd-basierte QDs wahrscheinlich die bekanntesten sind, wird daran gearbeitet sie gegen weniger bzw. ungiftige Substanzen zu ersetzen, da sie durch das EU-Verbot für Schwermetalle in Konsumgütern betroffen sind, das 2003 beschlossen wurde und 2017 in Kraft trat.<sup>[68]</sup> Gerade für biologische Anwendungen wäre das gewünscht, da das Austreten von Cd für zytotoxische Effekte verantwortlich ist. Mögliche Partikel, die als Ersatz dienen könnten sind Si-QDs<sup>[69]</sup> oder Carbon Dots<sup>[70]</sup>.

### 2.3.1.2. Organische Synthesestrategien für II-VI-QDs

Die wohl bekannteste Methode zur Herstellung von QDs ist die von Murray *et al.*<sup>[30,32]</sup> entwickelte Heißinjektions-Methode, die bereits im vorangegangenen Kapitel angesprochen wurde. Grund dafür ist, dass sie vielseitig ist, gut reproduziert werden kann und die erhaltenen NP eine hohe Qualität aufweisen. Bei dem Verfahren werden CdX-NP ( $X = S, Se, Te$ ) durch die Pyrolyse von Dimethylcadmium und einem organischen Chalkogenidvorläufer hergestellt. Sie werden in ein heißes koordinierendes Lösungsmittel wie TOP oder TOPO injiziert. Dadurch kann eine diskrete Nukleation und ein kontrolliertes Wachstum erzielt werden. Durch größenselektive Fällung können die NP außerdem in mehrere Fraktionen mit einer schmalen Größenverteilung aufgeteilt werden. Diese Methode ist darüber hinaus nicht nur für II-VI-Halbleiter verwendbar, sondern konnte auch erfolgreich für III-V-<sup>[71]</sup> und IV-VI-Halbleiter<sup>[72]</sup> angewendet werden.

Die Verwendung eines nicht koordinierenden Lösungsmittels wie Octadecen ist auch möglich, sofern zusätzlich koordinierende Liganden verwendet werden. Dafür kommen Amine, Carbon- und Phosphorsäuren in Frage. Dimethylcadmium kann durch CdO<sup>[57]</sup> oder Cadmiumacetat<sup>[73]</sup> ersetzt werden. Diese sind weniger giftig und einfacher zu handhaben. Sie können ebenfalls in TOPO oder Octadecen gelöst werden und wirken sich nicht negativ auf die optischen Eigenschaften der NP aus.

### 2.3.1.3. Wasserlösliche II-VI-QDs durch Ligandenaustausch oder Direktsynthese

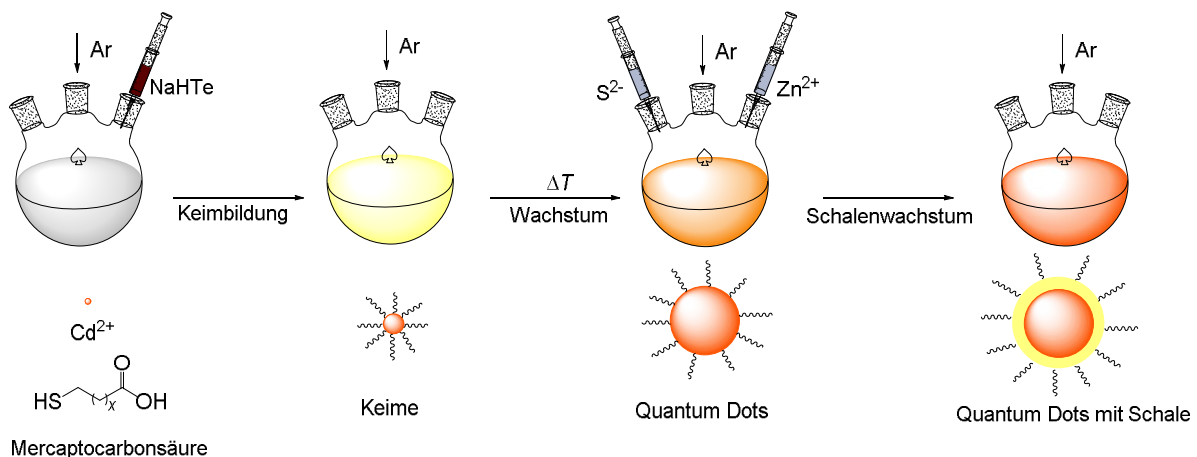
Wässrige Synthesen werden meist unter Schutzgas durchgeführt. Dabei reagiert ein Metallsalz, welches  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  oder  $Hg^{2+}$ -Ionen enthält, mit  $H_2X$ -Gas ( $X = S, Se, Te$ ). Die Konzentration und die Verhältnisse der Edukte zueinander, der pH-Wert, die Reaktionszeit und -temperatur sind wichtige Parameter, die die Eigenschaften der Partikel (Größe, PL, QA) beeinflussen. Vorteile wässriger Synthesen sind, dass keine hohen Temperaturen und instabile, hochtoxische Vorläufer benötigt werden, darüber hinaus sind die Synthesen gut reproduzierbar, preisgünstig und einfach durchzuführen, auch wenn die QA bei QDs aus wässrigen Synthesen meist geringer sind, als bei QDs aus organischen Synthesen, denn bei organischen Synthese können QDs mit fast perfekten Kristallstrukturen erhalten werden. Durch die

Wahl der richtigen Syntheseparameter (pH-Wert, Verhältnisse der Edukte, Konzentrationen, usw.) sind allerdings auch hohe QA bei wässrigen Synthese möglich. Auch eine postsynthetische Nachbehandlung kann die QA noch einmal zusätzlich erhöhen.<sup>[10]</sup>

Da Schwefel eine hohe Affinität zu Cadmium besitzt, werden die Partikel meisten durch Thiolliganden stabilisiert. Bifunktionale Liganden werden häufig verwendet, weil sie nicht nur an die NP koordinieren und Wasserlöslichkeit gewährleisten, sondern noch weiter durch Kupplung funktionalisiert werden können. Typische Liganden sind die Mercaptocarbonsäuren MPA, Thioglycolsäure (TGA) und Mercaptoundecansäure (MUDA), aber auch Aminosäuren wie Cystein, Mercaptoamine und -alkohole, wie 2-Mercaptoethylamin und 2-Mercaptoethanol. Auch bidentate Liganden finden Anwendung, wobei sie eine bessere Stabilität gewährleisten als monodentate Liganden. Das wohl bekannteste Beispiel ist die Liponsäure.<sup>[74]</sup>

Die verwendeten Thiolliganden haben einen großen Einfluss auf das Wachstum der NP. Aldeek *et al.*<sup>[75]</sup> konnten zeigen, dass bei einer wässrigen Synthese mit MUDA als Ligand nur sehr kleine CdTe-NP erhalten werden können, unabhängig von der Eduktkonzentration. Nur mit kürzeren Liganden, in diesem Fall MPA, konnten das Wachstum und die Größe kontrolliert werden. Auch die QA wird durch die Liganden beeinflusst. Mit langen Ketten wie MUDA werden nur geringe QA erzielt (1 bis 3 %). NP mit MPA zeigen dagegen wesentlich höhere QA mit bis zu 51 %.

Peng *et al.*<sup>[73]</sup> fanden heraus, dass der pH-Wert bei der Verwendung von Thiolen von Bedeutung ist. So wird das Thiolat bei niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} < 7$ ) protoniert und dissoziiert in Folge dessen von der Oberfläche. Dieser Prozess ist reversibel. Der pH-Wert, bei dem ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption vorliegt, ist von der Partikelgröße abhängig. Dieser Prozess wirkt sich auch auf die QA aus.



**Abb. 13** Schematische Darstellung der wässrigen Synthese von CdTe-QDs und der Passivierung mit einer ZnS-Schale.

Neben der direkten Synthese von NP in  $\text{H}_2\text{O}$  können NP, die in organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden und zunächst einmal hydrophobe Liganden besitzen, auch durch Ligandenaustausch in ein wässriges Medium überführt werden. Beide Methoden haben dabei Vor- und Nachteile. Für einen

Ligandenaustausch gibt es drei Strategien. Der Austausch kann elektrostatisch für kleine geladene Moleküle (z. B. Thiole<sup>[76]</sup>), sterisch für große ungeladene Moleküle (z. B. Polyethylenglycol (PEG)<sup>[77]</sup>) oder durch eine Kombination der beiden Prinzipien für große zumindest teilweise geladenen Moleküle erfolgen (z. B. Polyethylenimin<sup>[78]</sup>). Nach einem Ligandenaustausch mit kleinen Molekülen neigen NP oft dazu in biologischen Puffern durch die hohe Ionenstärke zu agglomerieren. Außerdem ist ihre Stabilität vom pH-Wert abhängig. Diese Probleme haben polymerbeschichtete NP weniger, jedoch vergrößert sich oft der hydrodynamische Durchmesser stark, was die Zellaufnahme schwieriger gestaltet.<sup>[79]</sup> Generell wirkt sich ein Ligandenaustausch oft negativ auf die Stabilität, die Haltbarkeit und die QA aus. Grund dafür ist die dynamische Bindung zwischen dem Thiol und der QD-Oberfläche.<sup>[80]</sup> Auch wenn es für eine biologische Anwendung nicht benötigt wird, ist eine Überführung von QDs aus einem wässrigen Medium in ein organisches durch geeignete Liganden auch möglich.<sup>[81]</sup>

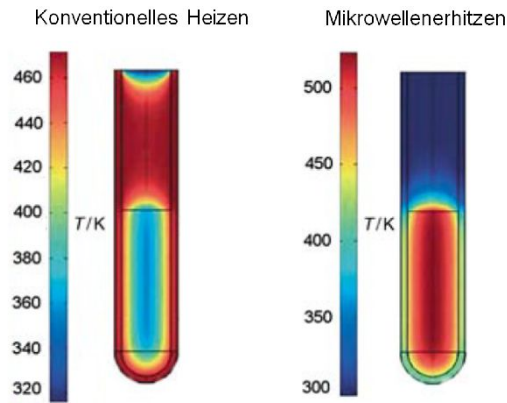
### 2.3.1.4. Mikrowellen-Synthese

Um NP, u. a. auch QDs, zu synthetisieren können hydrothermal Methoden zur Anwendung kommen, wobei die Reaktionslösungen in geschlossenen Gefäßen höhere Drücke und Temperaturen erreichen können als mit herkömmlichen Synthesebedingungen.<sup>[82]</sup> Eine besondere Art der Hydrothermalsynthese stellt die Mikrowellensynthese dar, wobei Mikrowellenstrahlung zum Erhitzen des Reaktionsgemisches genutzt wird.

Das Interesse am Erhitzen mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung ist in den letzten Jahrzehnten zunehmend angestiegen, was auf einer erfolgreichen Verwendung dieses Verfahrens in der Polymerchemie, bei organischen, Peptid- und Nanopartikelsynthesen sowie bei biochemischen Prozessen beruht.

Das konventionelle Erhitzen mit beispielsweise Ölbädern oder Heizpilzen ist oft ineffizient, langsam und die maximale Temperatur hängt vom Siedepunkt des Lösungsmittels ab. Hinzu kommt, dass das Reaktionsgefäß normalerweise heißer ist als die Reaktionslösung aufgrund von Konvektionsströmen und thermischer Leitfähigkeit (Abb. 14).<sup>[18,83]</sup>

Das Erhitzen durch Mikrowellenstrahlung beruht auf der Fähigkeit einiger Substanzen elektromagnetische Energie und Wärme umzuwandeln. Das Erhitzen erfolgt dabei durch dielektrische Verluste und nicht durch Konvektion und Wärmeleitung. Wie stark die Substanzen erhitzt werden, ist dabei abhängig von ihren dielektrischen Eigenschaften. Während die Mikrowellenstrahlung mit dem gesamten Volumen wechselwirkt, erfolgt bei herkömmlichen Methoden lediglich eine Wechselwirkung mit der Oberfläche, wodurch die Verwendung einer Mikrowelle (MW) wesentlich schneller, homogener und energieeffizienter ist.<sup>[84]</sup>



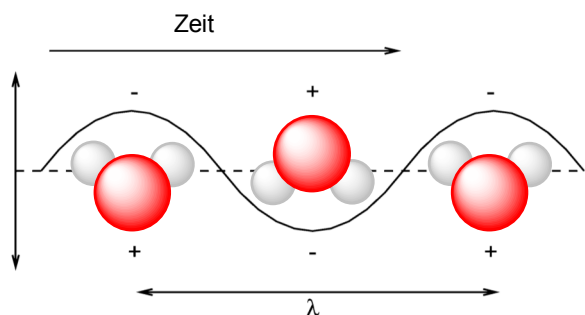
**Abb. 14** Wärmeverteilung beim Erhitzen mit konventionellen Methoden (links) und mit der Mikrowelle (rechts).<sup>[83]</sup>

Das Erhitzen erfolgt entweder durch dipolare Polarisierung (Abb. 15), für Moleküle mit permanentem Dipol, oder durch Ionenleitung, für geladene Substanzen. Im angelegten elektrischen Feld richten sich die Dipole entsprechend aus. Durch die Oszillation dieses Feldes wird eine Rotation der Dipolmoleküle induziert, da diese stets versuchen sich entlang des Feldes auszurichten.<sup>[18]</sup>

Die Permittivität beschreibt die Fähigkeit eines Materials Ladung zu speichern, ungeachtet der Größe der Probe. Die relative Permittivität (auch dielektrische Konstante) ist die Permittivität eines Materials relativ zum leeren Raum. Sie wird größer für Materialien mit großem Dipolmoment, da sie davon abhängt, wie gut sich die Moleküle in einem angelegten elektrischen Feld reorientieren können. In Flüssigkeiten oder Gasen können die Moleküle schnell rotieren, so dass es ihnen möglich ist, sich mehr als  $10^6$  mal in der Sekunde neu auszurichten. In Feststoffen ist die Rotation der Moleküle allerdings aufgrund begrenzter Freiheitsgrade beschränkt, so dass die Reorientierung dieser generell nicht zur relativen Permittivität beiträgt. Ab einer Frequenz von ca.  $10^9$  Hz können die Moleküle der Oszillation des elektrischen Feldes nicht mehr genau folgen, weshalb die Rotation etwas verzögert erfolgt. Die resultierende Phasenverschiebung sorgt für Ohmsches Erhitzen in dem Medium, bei der Energie des elektrischen Feldes absorbiert wird. Dies wird als dielektrischer Verlust bezeichnet.<sup>[85]</sup>

Die molekulare Reibung und der damit verbundene Energieverlust bewirken die Temperaturerhöhung. Die Fähigkeit sich mit der angelegten Frequenz auszurichten, steht in direktem Verhältnis zur so erzeugten Wärme. In den kommerziell erhältlichen Mikrowellengeräten wird eine Frequenz von 2,45 GHz verwendet, um ein optimales Erhitzen zu gewährleisten. Bei hohen Frequenzen können die Dipole der Rotation immer schlechter folgen, was dazu führt, dass sich diese zunehmend wie unpolare Materialien verhalten. Für Frequenz über  $10^{12}$  Hz, bleibt den Dipolen keine Zeit mehr für die Ausrichtung. Ist die Frequenz dagegen zu niedrig eingestellt, können die Dipole dem Feld präzise folgen. In beiden Fällen tritt keine Erwärmung ein.<sup>[18,85]</sup> Neben der relativen Permittivität, sind auch die Größe und Masse der Moleküle relevant bis zu welcher Frequenz die Rotation noch erfolgen kann.<sup>[86]</sup>





**Abb. 15** Ausrichtung von Wassermolekülen in einem oszillierenden, elektrischen Feld.<sup>[86]</sup>

Die Ionenleitung funktioniert auf ähnliche Weise. Durch die Oszillation des angelegten Feldes kollidieren die Ionen mit benachbarten Atomen oder Molekülen. Durch die dabei entstehende Bewegung wird Wärme erzeugt. Durch die Ionenleitfähigkeit kann eine wesentlich größere Wärmeerzeugungskapazität erreicht werden als durch die dipolare Rotation.<sup>[18]</sup>

Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  bestimmt die Fähigkeit Mikrowellenenergie bei einer gegebenen Frequenz in Wärme umzuwandeln, wobei  $\epsilon'$  den realen Teil der relativen Permittivität beschreibt und  $\epsilon''$  den komplexen (auch Dielektrizitätsverlust genannt), der ein Maß für die Leitfähigkeit darstellt (Gl. 2).

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2)$$

Ein hoher  $\tan\delta$  des Reaktionsmediums ist wichtig, um ein effizientes Erhitzen zu gewährleisten. Lösungsmittel werden je nach  $\tan\delta$  in verschiedene Kategorien (hoch, mittel oder gering MW-absorbierend) eingeteilt. Als „hoch“ gelten Lösungsmittel mit einem  $\tan\delta > 0,5$  (z. B. ionische Flüssigkeiten), zwischen  $\tan\delta = 0,5$  bis  $\tan\delta = 0,1$  gelten sie als „mittel“ (z. B. Wasser) und unter  $\tan\delta < 0,1$  als „gering“ (z. B. Alkane).<sup>[18]</sup> Die dielektrischen Eigenschaften vieler Lösungsmittel und anderer Substanzen sind temperaturabhängig, da das Erhitzen meistens über dipolare Polarisation erfolgt. Wird beispielsweise ein Lösungsmittel erhitzt, nimmt durch die höhere Temperatur die Viskosität dieses Lösungsmittels ab, wodurch auch die Reibung der einzelnen Moleküle verringert wird. Somit sinkt letztendlich die Fähigkeit Mikrowellenstrahlung zu absorbieren mit steigender Temperatur der Substanz. Bei ionische Flüssigkeiten verhält es sich jedoch umgekehrt: ihre Fähigkeit MW-Strahlung zu absorbieren steigt mit der Temperatur, sodass diese über Ionenleitfähigkeit erhitzt werden. Dieses Phänomen ist bei der genauen Temperaturbestimmung allerdings hinderlich.<sup>[18,85]</sup>

Auch gering absorbierende Lösungsmittel können für die MW-Synthese eingesetzt werden, sofern polare Substanzen hinzugegeben werden oder Heizelemente aus stark MW-absorbierendem Material verwendet werden.<sup>[87]</sup> Außerdem können auch Reaktionsgefäße aus SiC verwendet werden.

Früher wurden für den Gebrauch im Labor auch einfache Haushaltsmikrowellen eingesetzt. Mittlerweile existieren für Synthesen im Labor allerdings geschlossene Mikrowellenreaktoren, mit denen das Rühren, die Leistung sowie Druck und Temperatur kontrolliert werden können. Die Temperaturkontrolle erfolgt dabei über einen Infrarotsensor und/oder über Faseroptik. Mit diesen Mikrowellenreaktoren können standardmäßig Temperaturen bis 300 °C und Drücke bis 30 bar erreicht werden. Möglich wird dies u. a. durch spezielle Reaktionsgefäße. Eine Druckluftkühlung ermöglicht

außerdem ein schnelles Abkühlen nach der Reaktion, wodurch diese außerdem gestoppt wird.<sup>[18]</sup> Für das Erhitzen mit der Mikrowelle gibt es zwei verschiedene Varianten: einerseits durch Monomode-Mikrowellen, wobei die MW-Strahlung direkt auf eine kleine Reaktionskammer fokussiert wird, andererseits durch Multimode-Mikrowellen, wobei die MW-Strahlung ungerichtet in einer größeren Reaktionskammer verteilt wird.<sup>[86]</sup> Auch Durchfluss- oder Mikroreaktoren wurden bereits für NP-Synthesen eingesetzt.<sup>[88]</sup>

Vorteile von Mikrowellenreaktionen sind, dass die Reaktionszeiten sich verkürzen, die Ausbeuten und die Reinheit der Produkte erhöht und Materialeigenschaften verbessert werden, auch mildere die Reaktionsbedingungen können gegenüber konventionellen Methoden gewählt werden.<sup>[85]</sup> Speziell für die NP-Synthese können durch höhere Temperaturen die Wachstumsrate erhöht und gleichzeitig die Konzentration von Oberflächendefekten bei den NP verringert werden.<sup>[89]</sup> Grund für diese Vorteile ist eine Kombination verschiedener thermischer Effekte, wie die höhere Heizrate, die Möglichkeit Flüssigkeiten über den Siedepunkt zu erhitzen, die selektive Absorption von MW-Strahlung von polaren Substanzen und sogenannte „Hot-Spots“. Hot-Spots sind ein spezieller thermischer Effekt, bei dem sich durch ein inhomogenes Feld sich bestimmte Bereiche in der Probe stärker erhitzen als der Rest. Auch selektives Erhitzen ist möglich. Dies beruht darauf, dass polare Substanzen MW-Strahlung absorbieren und unpolare Substanzen nicht. So können Reaktionen in Zweiphasengemischen durchgeführt werden (z. B. Wasser/Chloroform).<sup>[84]</sup>

Ein Nachteil der Mikrowellensynthese besteht darin, dass die Reaktanten bei Raumtemperatur vermischt werden, um dann gemeinsam erhitzt zu werden. Die Heißinjektion ist nicht möglich. Auch ist die Probenmenge in der Regel auf das Volumen der Mikrowellengefäße begrenzt.<sup>[84]</sup>

In vielen Quellen werden immer wieder so genannte „Mikrowelleneffekte“ oder „nichtthermische Effekte“ erwähnt. Diese resultieren daraus, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Produktverteilung z. T. gegenüber dem herkömmlichen Erhitzen bei gleicher Reaktionstemperatur verändert.<sup>[84]</sup> In aktuellerer Literatur<sup>[90]</sup> geht man jedoch davon aus, dass diese Erscheinungen rein thermische/kinetische Ursachen haben, da hohe Temperaturen schnell durch MW-Bestrahlung erreicht werden können.

### **2.3.2. Passivierung von Nanopartikeln**

#### **2.3.2.1. Kern/Schale Partikel**

Abhängig vom Anwendungsgebiet der NP ist es sinnvoll diese mit einer Schale zu passivieren, um beispielsweise einen Schutz vor äußeren Einflüssen, wie Oxidation durch Luftsauerstoff oder Zerstörung durch Säuren, zu gewährleisten. Als Schale bieten sich verschiedene Materialien an. Welches am geeignetsten ist, hängt von der Anwendung ab.<sup>[25]</sup> Beispiele für Schalenmaterialien sind Polymere, Metalle wie Gold, Silica sowie Metalloxide bzw. -chalkogenide.<sup>[89,91]</sup>

Kern/Schale-NP werden i. d. R. über eine zweistufige Synthese hergestellt. Im ersten Schritt wird der Partikelkern synthetisiert und aufgereinigt. Im nächsten Schritt wird der Partikel mit einer Schale aus wenigen Monolagen (1 bis 5) versehen. Bei der Wahl der Vorläufermoleküle für die Passivierung der NP ist zu beachten, dass sie eine hohe Reaktivität und Selektivität besitzen, also keine Nebenreaktionen auftreten. Um zu verhindern, dass sich aus dem Schalenmaterial auch NP bilden oder dass das Material unkontrolliert auf den Kern aufwächst, ist die Temperatur bei diesem Schritt i. d. R. niedriger als beim ersten. Ist die Schale zu dünn, kann der Kern nicht ausreichend geschützt werden, wodurch die Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen leidet. Ist die Schale zu dick, verstärkt sich die Spannung zwischen Schale und Kern aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten und Defekte können entstehen.<sup>[92]</sup>

Nanopartikel, wie QDs, besitzen ein großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und somit befindet sich ein großer Teil der Atome, aus denen der Partikel besteht, an der Oberfläche. Werden nur organische Liganden zum Schutz des Partikels verwendet, können Oberflächendefekte entstehen und durch diese Fangzustände in der Bandlücke (Abb. 16), über die Exzitonen strahlungsfrei relaxieren. Durch eine Schale können einerseits die Dangling Bonds an der Oberfläche absättigen und andererseits das Exziton im Kern einengen. Mit zunehmender Schalendicke verschiebt sich auch die Emission hin zu längeren Wellenlängen. Der Brechungsindex ändert sich und der Absorptionskoeffizient nimmt zu. Dies geschieht auch, wenn durch das Aufbringen der Schale Verunreinigungen entstehen oder sich die beiden Materialien vermischen. Allerdings kommt es nicht zu einer Rot- sondern zu einer Blauverschiebung der Emission.<sup>[25]</sup>

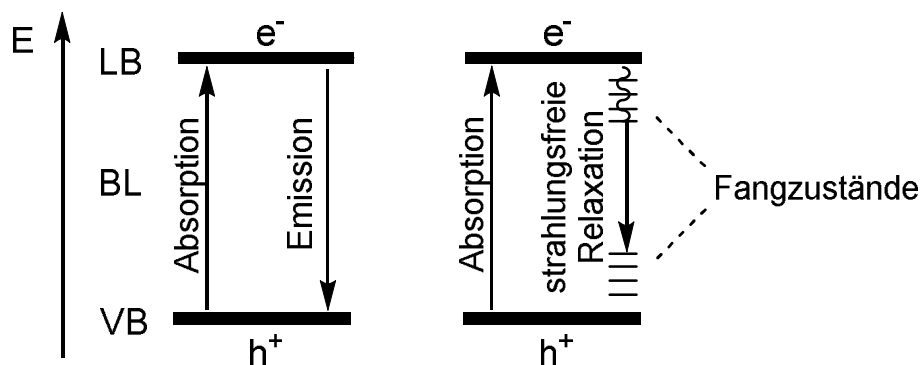


Abb. 16 An- und Abregung an der Bandlücke ohne (links) und mit Fangzuständen (rechts).

Für QDs gibt es verschiedene Typen von Schalen, diese ergeben sich aus der Größe der Bandlücken von Kern- und Schalenmaterial sowie aus der Position der Valenz- und Leitungsbänder.

Wenn das Schalenmaterial eine größere Bandlücke besitzt als das Kernmaterial und die Bandkanten des anorganischen Kernmaterials innerhalb der Bandlücke des Schalenmaterials liegen, spricht man vom Typ I-Systemen. In diesen sind sowohl Elektron als auch Loch im Kern eingekerkert. Ziel dieser Passivierung ist die Verbesserung der optischen Eigenschaften dadurch, dass der optisch aktive Kern von der Umgebung geschützt wird und so Oxidation oder photochemische Zersetzung reduziert werden kann. Außerdem kann das Blinken unterdrückt werden. Durch das Aufwachsen eines Materials mit einer größeren Bandlücke, als die des Kernmaterials ist es möglich, die Oberfläche zu glätten und somit die

Oberflächendefekte des Kerns zu reduzieren. Dadurch wird die strahlungsfreie Relaxation an diesen Defekten reduziert und die optischen Eigenschaften verbessert. Das ermöglicht eine höhere Quantenausbeute als bei nicht passivierten NP. Darüber hinaus schützt diese Art der Schale auch vor dem Austritt von Schwermetallionen, beispielsweise in biologischen Systemen.<sup>[92,25]</sup> Beispiele für Typ I-Systeme sind CdSe/ZnS<sup>[93]</sup>, CdTe/CdS<sup>[94]</sup>.

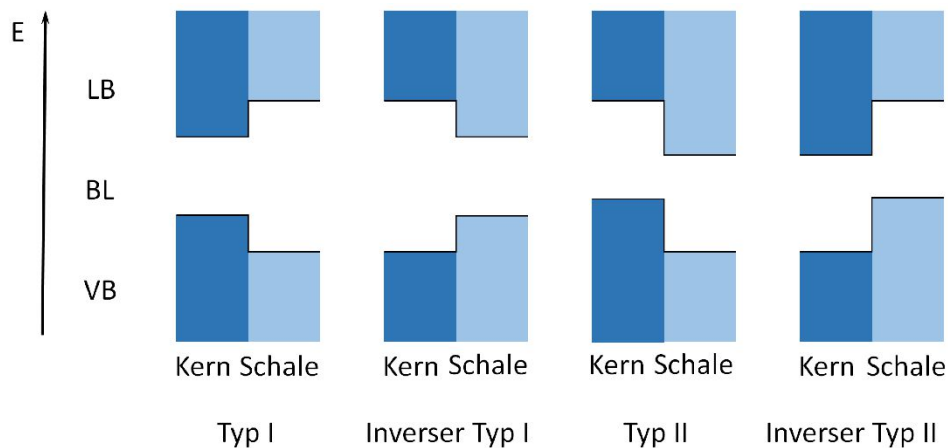
Beim inversen Typ I verhält sich die Anordnung der Bandlücken genau umgekehrt zu Typ I-Systemen, dabei ist die Bandlücke der Schale kleiner als die des Kerns. Die Ladungsträger sind dabei partiell oder vollständig in der Schale eingeeengt. Die Emission kann durch die Dicke der Schale bestimmt werden und verschiebt sich mit zunehmender Dicke zu langen Wellenlängen. Durch eine weitere Schale mit größerer Bandlücke kann darüber hinaus die QA und die Resistenz gegenüber äußeren Einflüssen verbessert werden.<sup>[25,92]</sup> Beispiele sind CdSe/ZnSe<sup>[95]</sup>, CdS/CdSe<sup>[96]</sup>.

Inverse Typ I-Systeme können auch einen Übergang von Typ I- zu Typ II-Systemen darstellen. Balet *et al.*<sup>[97]</sup> konnten zeigen, dass mit ZnSe/CdSe-QDs, je nach Schalendicke, ein Übergang von Typ I zu Typ II und wieder zu Typ I möglich ist. Wird mit einem festen Kerndurchmesser von 1,5 nm die Schale zwischen 0 und 3 nm variiert, kann bei einer dünneren Schale ( $d < 1,1$  nm) die Wellenfunktion der Ladungsträger über den ganzen NP lokalisiert werden (Typ I). Zwischen 1,1 – 1,6 nm Schalendurchmesser liegen beide Ladungsträger räumlich voneinander getrennt vor (Typ II). Ist die Schale dicker, werden beide Ladungsträger in der Schale eingeeengt, was wiederum Typ I-Verhalten entspricht.

Bei Typ II-Strukturen liegt eine versetzte Anordnung der Bänder vor, die Bandkanten der Schale befinden sich entweder über (Typ II) oder unter (inverser Typ II) den entsprechenden Bandkanten des Kernmaterials. Elektronen und Löcher liegen räumlich voneinander getrennt vor, wodurch sich Eigenschaften ergeben, die nicht mit Typ I-Systemen erreicht werden können. So erlaubt die gestufte Anordnung der Bänder einen räumlichen Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband, der bei niedrigeren Energien als denen der beiden reinen verwendeten Materialien erfolgen kann. Die Wellenlängen, die so emittieren können, werden von keinem der beiden Materialien allein emittiert. Typ II-Systeme wurden hauptsächlich entwickelt um eine Emission im NIR-Bereich zu erreichen. Das Abklingen der Photolumineszenz braucht deutlich länger, da die Wellenfunktionen von Elektron und Loch weniger überlappen, als wenn beide Ladungsträger sich nur im Kern oder nur in der Schale befinden, wie bei Typ I-Systemen beschrieben. Auch hier kann die QA und Stabilität durch eine zusätzliche Schale mit einer größeren Bandlücke verbessert werden.<sup>[92,25]</sup> Durch diese Eigenschaften können sie den Weg für Laser auf der Basis von Nanokristallen öffnen.<sup>[98]</sup> Beispiele sind CdTe/CdSe<sup>[99]</sup>, CdSe/ZnTe<sup>[99]</sup>, CdSe/CdTe<sup>[100]</sup> und HgS/CdS<sup>[101]</sup>.

CdTe/CdSe gehörte zu einem der ersten Typ II-Systeme, die untersucht wurden. Wird das System angeregt, kann durch die Anordnung der Bänder das Exziton räumlich getrennt werden. Das Elektron befindet sich dann in der CdSe-Schale, während das Loch im CdTe-Kern verbleibt. Durch die Möglichkeit dieses Übergangs vom CdTe-Valenzband zum CdSe-Leitungsband werden die Absorption

und die Emission zu längeren Wellenlängen hin verschoben, als von einem der Materialien allein durch die Größenänderung des Kerns emittiert werden könnte. Die Emission in diesem System kann durch zunehmende Dicke der Schale bis in den NIR-Bereich (700 bis 1000 nm) rotverschoben werden. Auch die Abklingzeit der PL wird deutlich erhöht auf 57 ns im Vergleich zu 9,6 ns für reine CdTe-NP. Allerdings ist die QA mit 4 % recht gering.<sup>[99]</sup> In Abbildung 17 ist die relative Anordnung der Bänder in den verschiedenen Systemen dargestellt.



**Abb. 17** Schematische Anordnung der Bänder in Typ I und Typ II Kern/Schale Partikeln.<sup>[25]</sup>

Für eine Schale mit den gewünschten Eigenschaften ist es nicht nur wichtig die relative Anordnung der Bänder zueinander und die Größe der Bandlücke zu beachten. Auch die Kristallstruktur spielt eine entscheidende Rolle. Schale und Kern sollten nach Möglichkeit dieselbe Kristallstruktur und nur eine geringe Diskrepanz in ihren Gitterkonstanten besitzen. Da die PL negativ beeinträchtigt werden kann, ist es wichtig zu viele Spannungen an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale zu vermeiden. Diese können zur Bildung von Defekten beitragen und so Fangzustände erzeugen, die wiederum eine strahlungsfreie Abregung ermöglichen.<sup>[102]</sup>

Der Erfolg beim Aufwachsen der Schale kann durch verschiedene Analysemethoden nachgewiesen werden. Da es sich allerdings oft um relativ dünne Schalen handelt, kann der direkte Nachweis ein wenig problematisch sein. Die optischen Eigenschaften sind stark von der Oberfläche der NP abhängig, somit bietet sich UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie an. Diese sind allerdings nur eine indirekte Methode um die Präsenz der Schale zu bestätigen. Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen ist es möglich die Schale zu erkennen. Wie akkurat diese Methode ist, hängt allerdings vom Material, der Schalendicke und der Größenverteilung der Partikelkerne ab. Eine Kombination verschiedener Analysemethoden wie Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) in Verbindung mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) oder EDX sind wesentlich aussagekräftiger. Besonders ist auch XPS hervorzuheben. Mit dieser Methode kann die Grenzfläche zwischen Schale und Kern untersucht werden. Auch die Schalendicke kann damit bestimmt und die Oberfläche der Partikel, wie beispielsweise die Bindungsart der Liganden, analysiert werden.<sup>[92]</sup>

### 2.3.2.2. Kern/Schale/Schale-Partikel

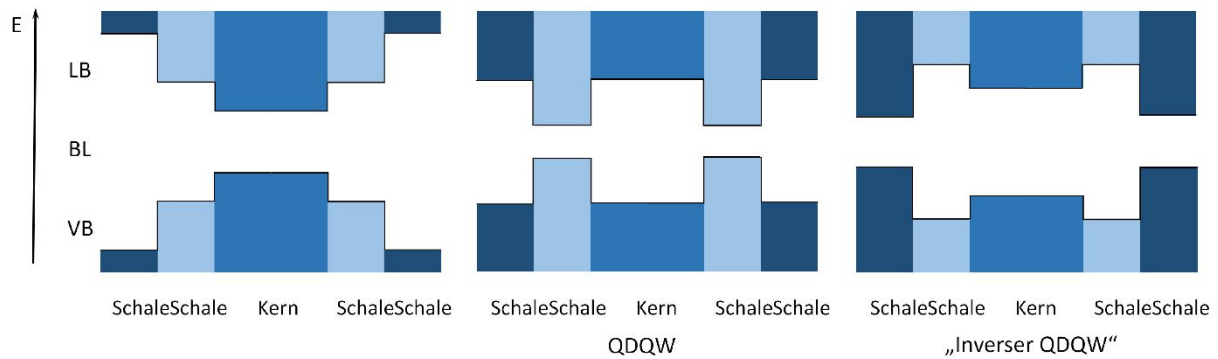
Es kann bei der Synthese von Kern/Schale-NP schwierig sein sowohl die elektronischen als auch die strukturellen Eigenschaften in einem binären System zu optimieren. Die Anordnung der Bänder, die Größe der Bandlücke und die Unterschiede bei den Gitterkonstanten müssen dabei beachtet werden. Diskrepanzen können zu Spannungen führen, was wiederum das Aufwachsen einer Schale mit ausreichender Dicke erschwert. Daraus resultieren eine niedrige Photolumineszenz und eine relativ weite Verteilung der Partikelgrößen. Um dies zu verhindern und die Spannung zu verringern, kann eine zweite Schale zwischen Kern und eigentlicher Schale aufgebracht werden. Die erste dazu veröffentlichte Arbeit stammte von Bleuse *et al.*<sup>[103]</sup> Das verwendete System bestand aus einem CdSe-Kern, auf den zunächst eine ZnSe- und anschließend eine ZnS-Schale aufgebracht wurde. QDs mit mehreren Schalen weisen eine größere Stabilität gegenüber Photooxidation auf und besitzen eine bessere PL als Kern/Schale-NP, aufgrund der geringeren Spannungen an der Grenzfläche, was von Talapin *et al.*<sup>[104]</sup> beim Vergleich von CdSe/ZnS und CdSe/CdS/ZnS nachgewiesen werden konnte.

Auch für Typ II-Systeme ist eine zweite Schale von Vorteil. Da einer der Ladungsträger in der Schale lokalisiert ist, die nur durch organische Liganden geschützt wird, ist die QA in diesen Systemen generell geringer. Eine äußere Schale aus einem Material, das eine größere Bandlücke besitzt, kann dabei die optischen Eigenschaften verbessern. Ein Beispiel dafür ist das System CdSe/CdTe/ZnS.<sup>[105]</sup> Es ist auch möglich in einem Typ II-System, wie CdSe/ZnTe, durch eine Schale aus CdTe zwischen CdSe und ZnTe eine größere räumliche Trennung von Elektronen und Löchern zu erreichen. Wodurch in CdSe/CdTe/ZnTe-QDs lange Photolumineszenzzeiten von 150 ns erreicht werden konnten.<sup>[106]</sup>

Einen speziellen Fall von Kern/Schale/Schale (CSS)-Strukturen stellen Quantum-Dot-Quantum-Well (QDQW)-Systeme dar. Dabei besteht die Zwischenschicht aus einem Material mit einer kleineren BL, als das beim Kern und der äußeren Schale der Fall ist. Ein Beispiel ist ZnS/CdS/ZnS.<sup>[107]</sup> Durch die äußere Schale kann hier ebenfalls die Quantenausbeute und Stabilität erhöht werden. Das Material mit der kleineren Bandlücke in der Zwischenschale stellt den Quantenbrunnen dar, in dem die Elektronen und Löcher eingeklemmt sind. Dafür ist mindestens eine Schichtdicke von zwei Monolagen CdS erforderlich.

Es existieren auch „inverse“ QDQW-Systeme, wie CdSe/ZnS/CdSe<sup>[108]</sup>. Hier befindet sich das Material mit der größeren Bandlücke zwischen einem Kern und einer äußeren Schale mit niedrigerer Bandlücke. Durch die Kombination eines 0D- (Kern) und eines 2D-Systems (Schale) ist es möglich, simultan zwei unterschiedliche Wellenlängen zu emittieren, sofern die Zwischenschicht aus ZnS mindestens drei Monolagen beträgt. Dies kann beispielsweise zur Erzeugung von weißem Licht genutzt werden.

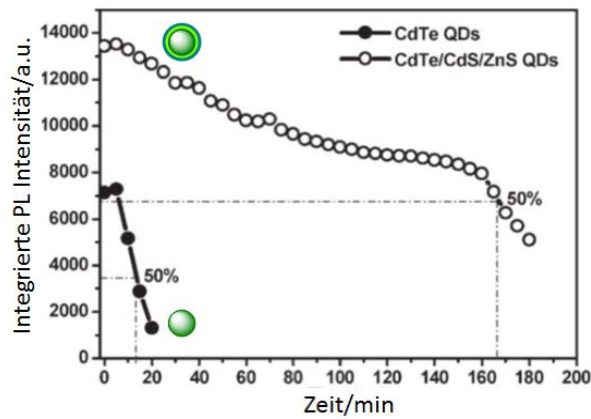
Die relative Anordnung der Bänder in den verschiedenen CSS-Systemen ist in Abbildung 18 dargestellt.



**Abb. 18** Schematische Anordnung der Bänder in CSS-Partikeln.<sup>[25]</sup>

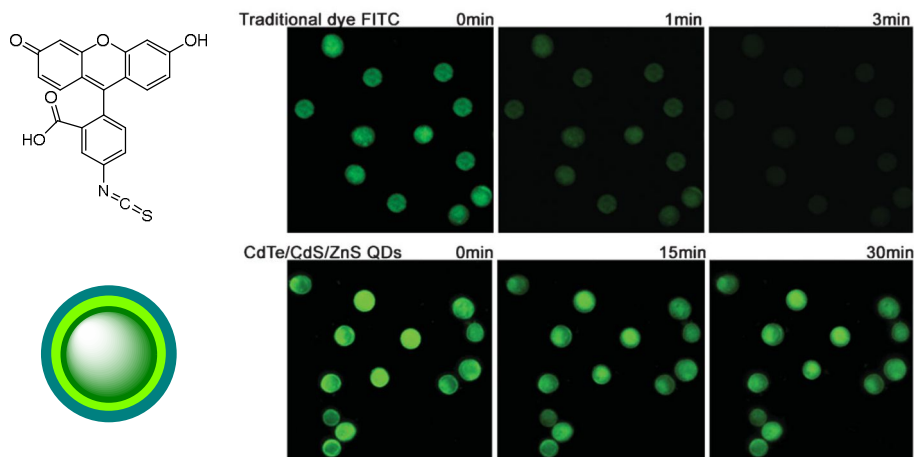
He *et al.*<sup>[89]</sup> synthetisierten CSS-NP mit der Zusammensetzung CdTe/CdS/ZnS, diese NP können eine Quantenausbeute von bis zu 80 % erreichen. Wird eine ZnS-Schale direkt auf CdTe-QDs aufgebracht führt dies zu Spannungen von 16,4 % aufgrund der Unterschiede der Gitterkonstanten. CdS bietet sich als intermediäre Schale zwischen CdTe und ZnS an, da sowohl die Gitterkonstanten als auch die Bandlücke zwischen den von CdTe und ZnS liegt und so beide stufenweise erhöht werden können. Der Unterschied der Gitterkonstante von CdTe zu CdS beträgt 10 %<sup>[109]</sup>, zwischen CdS und ZnS beträgt der Unterschied nur noch 6,4 %.<sup>[89]</sup> Ladungsträger können außerdem effektiver durch den Unterschied der Bandlücken zwischen den Materialien von ca. 2 eV im Kern effektiver eingengt werden.<sup>[89]</sup> Die Reaktionstemperatur beim Aufbringen der Schalen spielt eine entscheidende Rolle. Ist die Temperatur zu hoch, können vermehrt Defekte auf der Oberfläche entstehen, was wiederum die QA verringert. Niedrigere Temperaturen zwischen 60 °C und 70 °C gewährleisten ein besseres Aufwachsen der Schalen und erhöhen die Kristallinität.

Nicht passivierte CdTe-NP neigen unter ständiger UV-Bestrahlung zur Agglomeration. Nach 5 min sind sie bereits agglomeriert und nach 20 min fallen die Partikel aus. Die CSS-NP sind deutlich stabiler. Die Intensität der PL wurde erst nach ca. 170 min auf die Hälfte der ursprünglichen Lumineszenz reduziert, wohingegen die reinen CdTe-QDs bereits ca. 13 min auf die Hälfte der ursprünglichen Intensität abgefallen waren. Darüber hinaus ist die Anfangsintensität bei den passivierten NP fast doppelt so hoch wie bei den unpassivierten (Abb. 19). Die doppelte Schale verhindert eine Oxidation der ungesättigten Telluratome auf der Oberfläche durch UV-Strahlung. Selbst an Luft können die NP so für Monate aufbewahrt werden, ohne dass sich die optischen Eigenschaften verändern.<sup>[89,104]</sup>



**Abb. 19** Abhängigkeit der PL Intensität von der Zeit der Bestrahlung mit UV-Licht.<sup>[89]</sup>

Auch als Fluoreszenzmarker im Vergleich zu herkömmlichen organischen Fluorophoren in biologischen Systemen besitzen CSS-NP Vorteile. Menschliche Leukämiezellen (K562) wurden dabei zum einen mit CdTe/CdS/ZnS-NP und zum anderen mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) markiert. FITC zeigt dabei bereits nach 3 min so gut wie keine Fluoreszenz mehr, hingegen wurde die Fluoreszenz der CSS-QDs nach 30 min nur unwesentlich reduziert, was in Abbildung 20 zu sehen ist.<sup>[89]</sup>



**Abb. 20** Vergleich der Photostabilität von CdTe/CdS/ZnS-NP mit einem organischen Fluorophor (Fluoresceinisothiocyanat) unter andauernder UV-Bestrahlung.<sup>[89]</sup>

### 2.3.3. Synthesestrategien von SE-NP

Durch die niedrige Löslichkeit von  $\text{SEVO}_4$  und  $\text{SEPO}_4$  in Wasser ist es auch möglich diese NP unter milden Bedingungen zu synthetisieren. Liganden sind dabei nicht notwendig, allerdings ist es so schwieriger monodisperse NP zu erhalten.<sup>[110]</sup>

Haase *et al.*<sup>[111]</sup> waren 1998 die Ersten, die eine hydrothermale Synthese für kolloidale  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ -NP (Ln = Eu, Sm, Dy) publizierten. Die Ausbeute der erhaltenen NP war jedoch gering. Durch Variation des pH-Wertes konnte eine ähnliche Synthesemethode für  $\text{LaPO}_4:\text{Ln}$  (Ln = Ce; Eu; Ce, Tb) in Form von sphärischen und stäbchenförmigen NP verwendet werden.<sup>[45]</sup>



Wässrige Synthesen von SE-NP ermöglichen eine gute Kontrolle der Keimbildung und des Wachstums der NP. Allerdings besitzen SE-Elemente eine hohe Affinität zu Sauerstoffdonoren wie Wasser. Diese binden relativ fest an die NP-Oberfläche, wodurch es für monodentate Liganden schwierig ist auf der Oberfläche zu koordinieren. Aus diesem Grund ist auch die Funktionalisierung der SE-NP nicht ganz so einfach wie bei den QDs.<sup>[43]</sup>

Organische Synthesen haben einige Vorteile. Im Unterschied zu Synthesen im wässrigen Milieu können durch hochsiedende Lösungsmittel einfach hohen Temperaturen erreicht werden, die sich wiederum positiv auf die Kristallinität der NP und somit auf die QA auswirken. Die Keimbildung und das Partikelwachstum können gut kontrolliert werden und die Abwesenheit von Wasser ermöglicht eine einfachere Funktionalisierung. Durch eine Nachbehandlung ist es auch bei den SE-NP möglich die optischen Eigenschaften, die Dispergierbarkeit in Flüssigkeiten und die Biokompatibilität zu verbessern.<sup>[43]</sup>

Die SE-NP, aus der organischen Synthese besitzen zunächst hydrophobe Liganden, üblicherweise Ölsäure oder Oleylamin. Ölsäure kann beispielsweise durch die selektive Oxidation der C=C-Doppelbindung mit  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{NaIO}_4$  in ein wässriges Medium überführt werden, was sich allerdings negativ auf die Partikelgröße und Größenverteilung auswirkt.<sup>[112]</sup> Eine bessere Alternative ist die Oxidation von Ölsäure mit Ozon.<sup>[113]</sup> Außerdem kann die Ligandenhülle durch einen geeigneten pH-Wert komplett entfernt und so „nackte“ NP erzeugt werden. Bedingt durch die Adsorption von Proteinen, werden diese jedoch stärker von weißen Blutkörperchen angegriffen als NP mit Liganden, wenn sie direkt in die Blutbahn injiziert werden.<sup>[114]</sup> Ein Ligandenaustausch der hydrophoben Hülle ermöglicht ebenfalls die Funktionalisierung der NP. Dabei bieten sich PEG-Derivate an. Phosphat-<sup>[115]</sup> und Carboxylgruppen<sup>[116]</sup> sind geeignete Anker für SE-NP. Phosphate besitzen eine hohe Affinität zu  $\text{SE}^{3+}$ -Ionen. Carboxylgruppen können in Form von Polycarbonsäuren oder in Kombination mit tertiären Aminen als Chelatliganden genutzt werden.

Ähnlich wie bei den QDs sind auch Kern/Schale-Strukturen bei den SE-NP in der Lage die QA zu erhöhen. Dafür kommen verschiedene Materialien in Frage. Eine Möglichkeit besteht im Aufbringen einer Schale aus undotiertem SE-Material. Die Oberflächendefekte werden so abgesättigt, was die strahlungsfreie Relaxation an diesen, aber auch an den organischen Liganden an der Oberfläche reduziert, außerdem wird der Austritt der SE-Ionen verhindert.<sup>[117]</sup> Auch Materialien wie  $\text{CaF}_2$ <sup>[118]</sup> oder Polymeren<sup>[116]</sup> können als Schalen verwendet werden. Eine weitere Passivierungsmethode besteht im Aufbringen einer Silica-Schale, diese sind sogar noch stabiler in physiologischen Lösungen als Polymerschalen in Bezug auf enzymatischen oder pH-Wert-abhängigen Abbau. Die Oberflächenchemie von  $\text{SiO}_2$  ist bekannt. Außerdem kann diese Schale funktionalisiert werden, wenn die durch eine Hydrolyse von TEOS und (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTS) erzeugt wird. Durch APTS werden Amingruppen auf der Oberfläche bereitgestellt, die weiter funktionalisiert werden können beispielsweise mit einer Carbonsäure.<sup>[50]</sup>

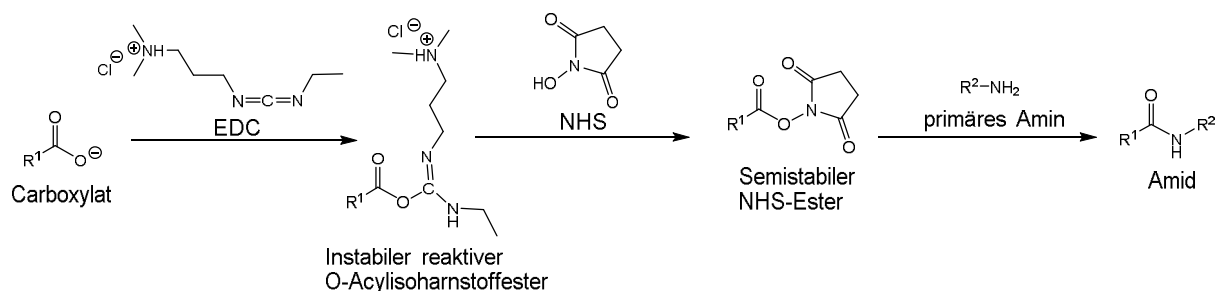
### 2.3.4. Funktionalisierung der Partikeloberfläche

Für die Funktionalisierung von NP stehen grundsätzlich zwei Strategien zur Verfügung. Einerseits können bereits auf der Oberfläche der NP befindliche Liganden mit verschiedenen Molekülen gekuppelt werden, andererseits können die Liganden in einer organischen Synthese zunächst vollständig hergestellt und anschließend durch einen Ligandenaustausch auf die NP gebunden werden.

Moleküle, die Thiolgruppen oder Polyhistidingruppen enthalten, können durch Ligandenaustausch elektrostatisch direkt an die Partikel gebunden werden. Bei Thiolen ist dies durch die hohe Affinität von Schwefel zu Cadmium möglich. Bei der Bindung über Histidingruppen erfolgt eine Koordination über ihre Metallaffinität. Selbst Proteine können mit diesen beiden Methoden direkt auf die NP gebunden werden.<sup>[36]</sup>

Die Funktionalisierung eines Liganden am NP durch verschiedenen Biomoleküle z. B. Proteine, Peptide, Nucleinsäuren oder Polysaccharide, erfolgt meist durch eine kovalente Bindung, bei der häufig eine Amidbindung über eine Kupplungsreaktion zwischen einer Carboxylgruppe und einem Amin erzeugt wird. Amide sind relativ hydrolysebeständig, was in biologischen Systemen von Vorteil ist. Eine Möglichkeit so eine Kupplung durchzuführen, ist mit Hilfe der Kupplungsreagenzien 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid (EDC) und *N*-Hydroxysuccinimid (NHS). Ein frühes Beispiel für eine Kupplung mit EDC und sulfo-NHS, um Biomoleküle an Polystyrol-NP zu binden, lieferten Kubitschko *et al.*<sup>[119]</sup>

Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 21 dargestellt. Dabei entsteht zunächst mit EDC ein Aktivester, welcher dann mit NHS einen semistabilen NHS-Ester bildet, der schließlich mit dem Amin reagieren kann. Die Reaktion kann sowohl mit primären, als auch sekundären Aminen durchgeführt werden.



**Abb. 21** Reaktionsmechanismus zur Ausbildung einer Amidbindung mit Hilfe der Kupplungsreagenzien EDC und NHS.

Darüber hinaus gibt es noch andere Methoden, um NP zu funktionalisieren. Eine Kupplung ist auch zwischen Carboxyl- und Alkoholgruppen möglich, diese bilden dann einen Ester aus. DNA-funktionalisierte NP können über DNA mit komplementären Basenpaare einfach funktionalisiert werden. Auch Maleimid-katalysierte Reaktionen für eine Kupplung mit einer Thiolgruppe können eingesetzt werden.<sup>[120]</sup> Eine weitere Methode stellt die Reaktion von einem Aldehyd und einer

Hydrazidgruppe dar. Klick-Chemie, bei der eine Azidgruppe mit einem Alkin reagiert, kann ebenfalls zur Funktionalisierung genutzt werden.<sup>[121]</sup> QDs, die mit Streptavidin versehen wurden, können außerdem noch weiter durch Biotin-haltige Antikörper funktionalisiert werden.<sup>[36,122]</sup> Eine Übersicht über verschiedene Funktionalisierungsmethoden ist in Abbildung 22 zu sehen.

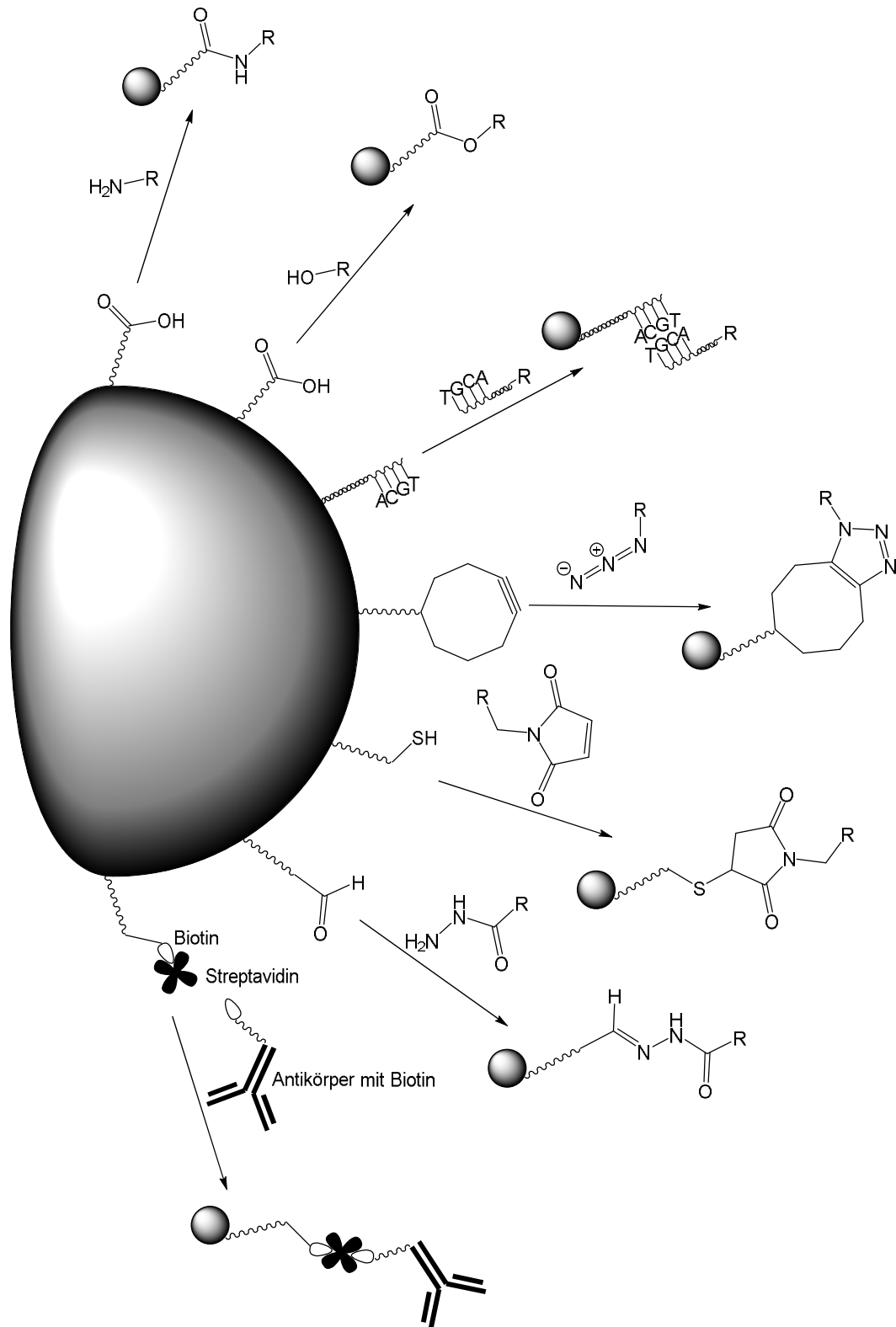


Abb. 22 Schematische Darstellung von Funktionalisierungsstrategien für NP.

## 2.4. Anwendung von NP

Nanomaterialien besitzen viele Aspekte, die sie für Forschung und für verschiedene Anwendungen interessant machen. Durch ihre geringe Größe ist es möglich Material einzusparen ohne an Effektivität zu verlieren. Auch die Möglichkeit Anwendungen zu miniaturisieren ist in der heutigen Zeit ein wichtiger Aspekt. Dazu kommen Eigenschaften, die im entsprechenden Bulkmaterial nicht vorhanden sind. Halbleiter-NP besitzen vielfältige Anwendungsgebiete<sup>[123]</sup>, sie können u. a. für LED<sup>[8]</sup>, Ein-Elektron-Transistor, Halbleiterpolymere, Nanoelektronik, Energieeinsparung, Optik, für Miniatursensoren<sup>[124]</sup>, Solarzellen<sup>[96]</sup>, Katalyse<sup>[123]</sup> und in der Biomedizin für Markierung und Imaging<sup>[10]</sup> eingesetzt werden. In den folgenden Kapiteln werden einige ausgewählte die Anwendungsgebiete der QDs und der SE-NP genauer vorgestellt.

### 2.4.1. Anwendung von QDs

Neben den medizinischen Anwendungsmöglichkeiten sind die Halbleiter-Partikel auch in anderen Bereichen von Interesse. Ein wichtiges Gebiet stellt dabei die Katalyse dar.

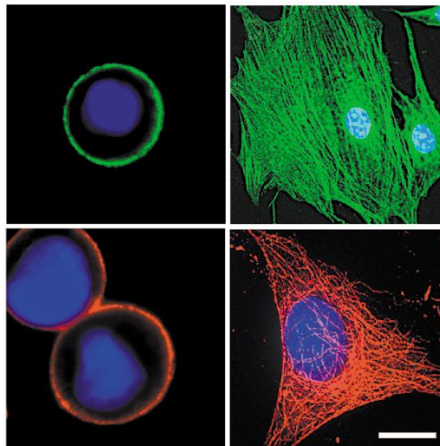
So ist es mit QDs, wie CdS oder  $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{S}$ , u. a. möglich katalytisch  $\text{H}_2$  zu erzeugen. Die NP werden in Schichtstrukturen in von Titanaten, Niobaten oder Wolframaten ( $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{HTaWO}_6$ ,  $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ) eingelagert.<sup>[123,125]</sup> Werden sie durch Licht angeregt, können Elektronen oder Löcher in die Schichtstruktur-Matrix transferiert werden. Im Falle von  $\text{LaMnO}_3/\text{CdS}$  werden die Löcher vom CdS-Valenzband zum  $\text{LaMnO}_3$ -Valenzband übertragen. Dort rekombinieren sie mit Elektronen aus Donormaterialien wie  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Die angeregten Elektronen im CdS-Leitungsband können den Wasserstoff in  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2$  reduzieren.<sup>[126]</sup>

CdS/CdSe-NP mit MPA als Ligand kann auch für Solarzellen verwendet werden. Diese werden auf  $\text{TiO}_2$ -Elektroden aufgebracht. Die Dicke der CdSe-Schale wurde dabei variiert. Nach dem Aufbringen auf die Elektrode werden die NP mit einer ZnS-Schicht versehen. Für die QDs mit der dicksten Schale, wurde mit 5,32 % die beste Umwandlungseffizienz erreicht.<sup>[127]</sup>

Als Fluorophore sind QDs aufgrund ihrer Eigenschaften vielversprechend im medizinischen Bereich. Generell können sie in biologischen Systemen sowohl *in vitro* als auch *in vivo* angewendet werden. Sie können zur Bildgebung von Biomolekülen (Proteine, DNA), Zellen, Geweben oder ganzen Organen benutzt werden. Während *in vitro* die entsprechenden Experimente nur an Zellkulturen oder Geweben stattfinden, werden *in vivo*-Experimente an lebenden Tieren durchgeführt. Durch die Komplexität eines multizellulären Körpers entstehen neue Herausforderungen, beispielsweise die Bereitstellung der NP und die Selektivität der Markierung, außerdem sollte die Markierung keine Funktionen beeinträchtigen. Ein Problem beim *in vivo*-Imaging ist die schlechte Durchlässigkeit von Gewebe für sichtbares Licht. Im roten bis in den NIR-Bereich zwischen 650 bis 900 nm besitzen Hämoglobin (mit und ohne

Sauerstoff) und Wasser nur eine geringe Absorption, was diesen Bereich für bildgebende Anwendungen Interessant macht.<sup>[10]</sup>

Verschieden funktionalisierte QDs können verschiedene Ziele in und an Zellen markieren, an der Oberfläche, in der Zelle und im Zellkern. Wu *et al.*<sup>[128]</sup> konnten in Krebszellen durch QDs, die mit Immunglobulin G (IgG) und Streptavidin funktionalisiert wurden, den Brustkrebsmarker Her2 auf der Zelloberfläche, Aktin und Mikrotubulifilamente (Abb. 23) im Zytoplasma und Kernantigene im Zellkern markieren. Alle Signale waren spezifisch und zeigten eine hohe Photostabilität. Außerdem konnte eine Anregungswellenlänge für unterschiedliche QDs genutzt werden.



**Abb. 23** Markierung des Brustkrebsmarkers Her2 auf der Zelloberfläche (links) und auf den Mikrotubulifilamenten mit CdSe/ZnS-QDs, die mit dem Antikörper anti-Maus IgG funktionalisiert wurden. Es wurden zwei verschiedenen emittierende QDs verwendet mit einer Emission bei 535 nm (oben) und 630 nm (unten).<sup>[128]</sup>

QDs können auch zur Langzeitmarkierung dienen. Li *et al.*<sup>[129]</sup> untersuchten die Infektion, die Bewegung und den Aufenthaltsort von Viren in lebenden Zellen. Dazu wurden CdSe/ZnS-QDs mit virusähnlichen Partikeln des Simian-Virus 40 funktionalisiert. Die Viruspartikel werden durch Endozytose in die Zellen aufgenommen und gelangen über die Mikrotubuli zum endoplasmatischen Retikulum, was einem frühen Infektionsverlauf ähnelt.

Auch Gewebeanfärbung *in vitro* kann mit QDs realisiert werden und so die Diagnostik vereinfachen. Um Krebsgewebe zu erkennen wird meistens Immunohistologie eingesetzt. Diese Methode ermöglicht die Detektion von spezifischen Proteinen mit Antikörpern, sie kann jedoch leicht durch äußere Faktoren beeinflusst werden, außerdem ist die Interpretation dieser Methode oft subjektiv. Mit Hilfe von QDs ist es möglich den epidermalen Wachstumsfaktorrezeptor Her2, der bei Brustkrebszellen überexprimiert wird, zu detektieren. In diesem Zusammenhang zeigten Studien zeigten, dass diese Methode mit QDs empfindlicher reagierte und eine höhere Genauigkeit aufwies als auf herkömmliche Weise.<sup>[130]</sup>

Um QDs für die Bildgebung von Tumoren einzusetzen, können die Tumoreigenschaften genutzt werden, die sich von normalem Gewebe unterscheiden. Tumorgewebe besitzt eine größere Durchlässigkeit und Speichervermögen. Tumore bilden verstärkt neue Blutgefäße, allerdings kein effektives lymphatisches System aus. Dadurch können sich größere Moleküle und NP mit bis zu 100 nm

Größe einlagern.<sup>[10]</sup> CdSe-QDs wurden benutzt um Brustkrebszellen in einer Maus zu visualisieren und die Verteilung der QDs im Körper zu verschiedenen Zeiten zu überwachen. Die QDs wurden über die Schwanzvene injiziert. Nach 1 h sammelten sich die NP in Leber, Nieren und im Verdauungstrakt. Nach 2 h zeigte die Bauspeicheldrüse sowie die Nieren ebenfalls Fluoreszenz, nach 4 h nur noch Leber und Nieren. Der Tumor war nach 1 h und 2 h deutlich zu erkennen, nach 4 h hatte die Fluoreszenz deutlich abgenommen.<sup>[131]</sup>

NIR-QDs wurden ebenfalls benutzt um das Lymphsystem zu untersuchen. 400 pmol von 15 bis 20 nm große QDs wurden intradermal in ein 35 kg schweres Schwein injiziert. In Echtzeit konnten die QDs bis in die Wächterlymphknoten verfolgt werden. Die Lymphkanäle von der Injektionsstelle bis zu dem Wächterlymphknoten waren klar erkennbar.<sup>[132]</sup>

In biologischen Systemen ist es oft von Vorteil Kontrastmittel zu verwenden, die für mehr als eine bildgebende Untersuchungsmethode verwendet werden können. Dadurch kann die mehrfache Verabreichung von unterschiedlichen Kontrastmitteln vermieden werden. <sup>18</sup>F-markierte CdSe/CdZnS-QDs mit einer PEG-Hülle konnten sowohl für einen Ganzkörper-Scan mittels Positronen-Emission-Tomographie (PET), also auch für *in vivo* Fluoreszenz-Bildgebung verwendet werden. Die Micellenartigen QDs wurden Mäusen injiziert. Die dynamische Verteilung im Körper und die Pharmakokinetik wurden durch PET überwacht. Die Aufnahme in die Zellen konnte über die Fluoreszenz mit Hilfe von faseroptischer Konfokalmikroskopie verfolgt werden.<sup>[133]</sup>

QDs können zur Überwachung des Therapiefortschritts eingesetzt werden. CdSeTe/ZnS-QDs, die mit einem Suizidgen funktionalisiert wurden, wurden zur Bildgebung bei der Krebstherapie in Mäusen eingesetzt. Die NP behindern dabei nicht seine die biologische Wirkung. Bei dem Suizidgen handelt es sich um das Herpes-Simplex-Virus-Thymidinkinase-Gen/Ganciclovir (HSV-TK/GCV). Transfektion von Tumorzellen mit dem Gen kann zur Inhibierung der DNA-Polymerase führen. Alternativ kann es in die DNA eingebaut werden und dadurch für einen Abbruch in der DNA-Kette sorgen, was wiederum zum Tod der Tumorzelle führt. Nach 24 h befand sich das Gen im Zellkern. Anhand der Abnahme des Fluoreszenzsignals konnte festgestellt werden, dass sich der Tumor zurückbildete. Nach 5 d war eine geringe Abnahme, nach 14 d war bereits eine starke Abnahme zu erkennen.<sup>[134]</sup>

Bei den genannten Beispielen handelt es sich nur um einen kleinen Teil. Einen umfassenden Überblick über die medizinische Anwendung von QDs kann in dem Review „Quantum dots: bright and versatile *in vitro* and *in vivo* fluorescence imaging biosensors“ von Wegner und Hildebrandt gefunden werden.<sup>[135]</sup>

### 2.4.1.1. QDs und organische Fluorophore – Vor- und Nachteile

Als Fluorophore kommen verschiedene Substanzen in Frage, rein organische Moleküle, Komplexverbindungen, fluoreszierende Proteine oder auch QDs. Um als Fluorophor eingesetzt werden zu können, müssen diese Systeme bestimmte Voraussetzungen erfüllen. So muss es möglich sein, sie anzuregen ohne die biologische Matrix mit anzuregen, sie müssen eine ausreichend hohe QA besitzen

und in Puffern und Körperflüssigkeiten löslich und stabil sein. Außerdem sollten sie so funktionalisiert werden, dass sie spezifisch binden und nicht zytotoxisch sind.<sup>[122]</sup>

In organischen Fluorophoren wird die Lumineszenz durch Elektronenübergänge der delokalisierten Elektronen oder durch intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge verursacht. Sie besitzen schmale Absorptions- und Emissionsbanden, eine geringe Stokes-Verschiebung, einen großen Absorptionskoeffizienten und eine mittlere bis hohe QA. Problematisch ist, für einige organische Fluorophore die Unterscheidbarkeit von Absorption und Emission, was aus der geringen Stokes-Verschiebung resultiert. Hingegen besitzen QDs breite Absorptionsbanden, durch die die Anregungswellenlänge frei gewählt werden kann und wodurch es möglich wird mit einer Wellenlänge verschieden emittierende QDs anzuregen. Außerdem sind die Emissionsbanden schmal und symmetrisch. Ihre Breite ist weitgehend von der Partikelgrößenverteilung abhängig. Organische Farbstoffe, v. a. diejenigen für den NIR-Bereich, besitzen i. d. R. nur eine geringe Photostabilität oder geringe thermische Stabilität. Auch unter langzeitiger oder intensiver Anregung mit UV- oder sichtbarem Licht leidet die Stabilität sehr. QDs sind dagegen photochemisch als auch thermisch recht stabil. Anregung mit intensiver Strahlung oder langfristige Bestrahlungen ist für QDs wenig problematisch.<sup>[122]</sup>

Während mit optimal funktionalisierten QDs gute QA im sichtbaren<sup>[89]</sup> und NIR<sup>[136]</sup>-Bereich erzielt werden können, liefern organische Fluorophore zwar gute QA im sichtbaren Bereich, aber nur maximal mittelmäßige QA im NIR-Bereich.<sup>[122]</sup> Die Fluoreszenzzeit von organischen Fluorophoren ist sehr kurz, im einstelligen Nanosekundenbereich, während QDs wesentlich längere Fluoreszenzzeiten aufweisen (bis zu mehreren 100 ns). Dies hat den Vorteil, dass sie klar von der Autofluoreszenz des Gewebes differenzierbar sind.<sup>[137]</sup>

Es ist wichtig, dass Fluorophore in biologischen Systemen nicht agglomerieren oder ausfallen. Für organische Substanzen können dafür funktionelle Gruppen, wie Sulfonsäuren, verwendet werden, die die Wasserlöslichkeit erhöhen. Bei QDs wird die Löslichkeit durch die Ligandenhülle gewährleistet, wobei entweder einzelne kleinere Moleküle oder Polymere verwendet werden können.<sup>[122]</sup>

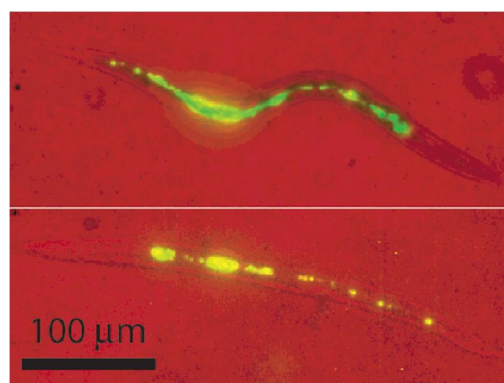
Einen großen Vorteil haben organische Leuchtstoffe jedoch gegenüber QDs: sie sind kommerziell einfach verfügbar und es gibt zahlreiche Protokolle für das Markierungsverfahren, die Spezifität der Markierung, die Aufarbeitung und die Charakterisierung. Aufgrund der geringen Größe spielt sterische Hinderung so gut wie keine Rolle, außerdem können mehrere Fluorophormoleküle an ein Biomolekül binden, was das Signal verstärkt. Allerdings kann eine zu hohe Konzentration an Farbstoff durch intermolekulare Wechselwirkungen zum Quenchen der Fluoreszenz führen oder sogar das Biomolekül in seiner Funktion stören. Um QDs für die Fluoreszenzmarkierung nutzen zu können, müssen sie entsprechend funktionalisiert werden. Welche Funktionalisierung möglich ist, richtet sich dabei auch nach dem NP und den Liganden auf der Oberfläche. Die Größe der QDs kann unter Umständen außerdem das Zielmolekül in seiner Funktion behindern.<sup>[122]</sup> QDs besitzen ungefähr die Größe von

fluoreszierenden Proteinen.<sup>[10]</sup> Die Zellaufnahme erfolgt per Mikroinjektion, Elektroporation oder durch Endocytose.<sup>[6]</sup>

### 2.4.2. SE-NP Anwendung

Da Gewebe im NIR-Bereich für Strahlung durchlässig sind, ist dieser Bereich für medizinische Anwendungen interessant. UV-Anregung ist für eine *in vivo*-Anwendung nicht besonders geeignet, da die Eindringtiefe gering ist. Sie kann aber *in vitro* genutzt werden. Dazu kommt, dass die Autofluoreszenz in diesem Bereich stark ist, was die Signalintensität abschwächt und bei einer langzeitigen UV-Bestrahlung die Zellen schädigt.<sup>[43]</sup> Organische NIR-Fluorophore besitzen allerdings viele Nachteile. So neigen sie zur Zersetzung durch Lichteinwirkung, die Anregung und Emission liegen sehr nah beieinander und sie sind oft zytotoxisch. SE-NP können im NIR angeregt werden und im sichtbaren Bereich emittieren (Up-Conversion). Die Signale sind schmal und überlagern sich nicht, dazu kommt, dass Anregung und Emission sich deutlich voneinander unterscheiden. SE-NP besitzen eine hohe Photostabilität, kein Blinken, schmale Emissionsbanden, eine große Stokes-Verschiebung und hohe magnetische Momente, wie beispielsweise bei  $Gd^{3+}$ . Die langen Fluoreszenzzeiten ermöglichen eine gute Unterscheidbarkeit von der Autofluoreszenz des Gewebes.<sup>[50]</sup>

Eine einfache Anwendung von SE-NP ist die unspezifische Markierung von Zellen und Mikroorganismen. So wurden  $Y_2O_3:Yb,Er$ -NP z. B. verwendet um das Verdauungssystem eines Fadenwurms (*Caenorhabditis elegans*) zu untersuchen. Die NP wurden der Wurmnahrung beigemischt. Da die NP zur Up-Conversion fähig waren konnten sie im IR angeregt werden und emittierten sichtbares Licht (Abb. 24).<sup>[138]</sup>



**Abb. 24** Visualisierung des Verdauungstrakts des Fadenwurm *Caenorhabditis elegans* mit  $Y_2O_3:Yb,Er$ -NP nach 0 h (oben) und 24 h (unten).<sup>[138]</sup>

SE-NP können zur Proteindetektion in Zellen und Geweben in Immunoassays eingesetzt werden. Von Vorteil ist die hohe Photostabilität, die die meisten organischen Fluorophore nicht besitzen. Durch Funktionalisierung mit entsprechenden Liganden ist es möglich, dass die NP an ein spezifisches Zielmolekül binden. Gerade die Detektion einzelner Membranproteine ist dabei von Interesse, da sie



Auskunft über die Membraneigenschaften sowie die Anordnung und Wechselwirkung von Proteinen untereinander gibt. Funktionalisierte  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  wurden benutzt um Natriumkanäle von Frosch-Herzmuskelzellen zu visualisieren. Die Guanidinogruppen der NP können dabei an die Öffnungen der Kanäle binden.<sup>[139]</sup>

Mit  $\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ -NP ist DNA-Detektion möglich. Die NP wechselwirken dabei mit den Nukleinsäuren, was ein Quenchen der Fluoreszenz zur Folge hat. Dieses ist auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen DNA und den Carboxylgruppen von der Polymerhülle der NP zurückzuführen. Die Energie wird von einem angeregten Terbiumion auf die DNA übertragen. Die NP können zur Konzentrationsbestimmung dienen.<sup>[140]</sup>

SE-NP können auch als  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Sensoren in lebenden Zellen dienen.  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  weist eine Emissionsbande bei 617 nm auf. Durch lichtinduzierte Reduktion des  $\text{Eu}^{3+}$  zu  $\text{Eu}^{2+}$  wird die Intensität dieser Bande reduziert. Durch Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann diese Bande wieder an Intensität gewinnen, wobei die Geschwindigkeit dabei proportional zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ist.<sup>[141]</sup>

Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (FRET) Technologie wird zur Untersuchung von Protein-Protein-Wechselwirkungen eingesetzt. Dabei wird ein Protein mit einem Fluorophor versehen welches angeregt wird (Donor). Dieses überträgt die Energie auf ein anderes Fluorophor, mit welchem ein zweites Protein markiert wurde (Akzeptor). Dieses Signal muss klar unterscheidbar von dem der direkten Akzeptoranregung und der Donoremission sein.<sup>[144]</sup> Aufgrund ihrer Eigenschaften eignen sich Lanthanide für FRET. Die große Stokes-Verschiebung ermöglicht eine Anregung bei wesentlich kürzeren Wellenlängen als die Akzeptorabsorption, es erfolgt also keine Direktanregung des Akzeptors. Außerdem verhindern die schmalen Emissionsbanden eine Überschneidung mit der Akzeptoremission. Die SE-NP zersetzen sich nicht unter Lichteinwirkung. Die langen Zeiten, die sich die SE-NP im angeregten Zustand befinden, helfen dabei zeitlichen Veränderungen bei der Fluoreszenz zu erkennen, die aus FRET resultieren.<sup>[142]</sup> Eine Kombination aus  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  als Donor und der Farbstoff Cyanin 5 (Cy5) als Akzeptor wurden bereits erfolgreich verwendet. Für beide Fluorophore konnte eine signifikante Änderung des Fluoreszenzabfalls beobachtet werden.<sup>[143]</sup>

Kernspintomographie (MRT) ist eine Technik, die in der Medizin als dreidimensionale bildgebende Methode häufig Anwendung findet. Sie basiert auf dem Protonensignal von Wasser in einem starken stationären magnetischen Feld. Da SE-NP nicht nur interessante optische sondern auch magnetische Eigenschaften besitzen, können sie hier als Kontrastmittel eingesetzt werden. NP auf Gadoliniumbasis können die Signale verstärken, da die Protonenrelaxation erhöht wird. Sie können außerdem die Verweilzeit im Blut erhöhen. Wird Gadolinium in Form von NP und nicht als Komplex eingesetzt, ist außerdem die Wahrscheinlichkeit der unkontrollierten Freisetzung von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen im Körper geringer. Somit nimmt auch die Gefahr möglicher zytotoxischer Effekte ab.<sup>[144]</sup>

### 2.4.3. Zytotoxizität

#### 2.4.3.1. Zytotoxizität von Cadmium-basierten QDs

Bei der biologischen Anwendung von QDs stellt sich immer wieder die Frage der Toxizität, da sie meistens auf Schwermetallen wie Cadmium basieren. Cadmium gilt als kanzerogen und kann sich in der Leber, den Nieren und anderen Geweben einlagern. Außerdem kann es DNA und Proteine schädigen. Die Toxizität ist allerdings nicht ausschließlich ein Resultat von austretenden Schwermetallionen, auch andere Faktoren können dazu beitragen. Dazu zählen die Konzentration der NP, die Partikelgröße, die Ligandenhülle und die Stabilität gegenüber Photolyse, Oxidation und mechanischer Beanspruchung.<sup>[6,10]</sup>

Die Freisetzung von Cadmium-Ionen wurde unter anderem an CdSe-NP mit TGA als Ligand untersucht. Die CdSe-NP wurden zunächst mit TOPO als Ligand synthetisiert, anschließend wurde ein Ligandenaustausch mit TGA durchgeführt. Ein Teil der CdSe/TOPO-NP wurden vor dem Austausch für 30 min Luft ausgesetzt und zeigten anschließend eine starke Zytotoxizität nachdem TOPO gegen TGA ausgetauscht wurde. Wenn sie nicht Sauerstoff ausgesetzt waren, konnte dies nicht beobachtet werden. Außerdem wurden CdSe/TGA-NP mit intensiver UV-Strahlung für 1 bis 8 h behandelt. Für längere Bestrahlungszeiten nahm die Sterblichkeit der Zellen zu. Durch die Bestrahlung wird eine Oxidation der Chalkogenide Selen und Schwefel zu  $\text{SeO}_2$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$  ausgelöst, die dann von der Oberfläche desorbieren. Zurückbleibende ungesättigte Cd-Atome können dann ebenfalls desorbieren. Eine ZnS-Schale für CdSe/TOPO-NP schützt vor Oxidation und somit auch vor der Toxizität, allerdings schützt sie nicht vollständig gegen Oxidation durch intensives UV-Licht. Der Schwefel der ZnS-Schale reagiert wahrscheinlich auch, aber langsamer. Ist die Schale beschädigt, kann der Kern angegriffen werden. Liganden können zusätzlich vor Oxidation schützen, hierzu wurde BSA (Bovine serum albumin) verwendet, es dient als  $\text{O}_2$ -Barriere.<sup>[145]</sup>

In einer Arbeit von Lovrić *et al.*<sup>[146]</sup> wurde die Zytotoxizität von CdTe-NP untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Partikelgröße entscheidend ist. Zur Untersuchung wurden anionische und kationische Partikel verschiedener Größe (ca. 2,3 nm und 5,5 nm) verwendet. Unter einer Konzentration von 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  zeigten die NP kein toxisches Verhalten. Nach 24 h konnte jedoch beobachtet werden, dass für höhere Konzentrationen (10 bis 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) die Aktivität der Zellen deutlich nachließ, wobei die kleineren QDs einen stärkeren Effekt hatten als die größeren. Außerdem konnte festgestellt werden, dass sich die kleineren NP im Zellkern aufhielten, während die größeren nach demselben Zeitraum im Zytoplasma lokalisiert waren. Es wurde außerdem untersucht, ob die toxischen Effekte durch freie Sauerstoffradikale, gebildet durch die NP, ausgelöst werden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Antioxidantien (z.B. *N*-Acetyl-Cystein (NAC) und 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure (Trolox)) zugesetzt, die diese Radikale abfangen sollen. Trolox zeigte keine Reduktion der Toxizität, NAC hingegen schon. Dies lässt vermuten, dass die Toxizität nicht nur durch freie Radikale ausgelöst wird. NAC besitzt eine Mercaptogruppe, mit der eventuell die NP stabilisiert werden können.

Ein anderes Problem kann daraus entstehen, wenn die NP zu groß sind um wieder aus dem Körper ausgeschieden zu werden, da dann über einen längeren Zeitraum die Möglichkeit besteht, dass sie sich durch äußere Einflüsse zersetzen. CdSe/ZnS-NP mit Cystein-Liganden mit hydrodynamischen Durchmessern zwischen 4,3 und 8,7 nm wurden Mäusen injiziert. Untersuchungen von Organen und Körperflüssigkeiten ergaben, dass nach 4 h die NP, die kleiner als 5,5 nm waren, wieder ausgeschieden wurden, während größere sich in lebenswichtigen Organen, Leber, Nieren, Lunge und Bauchspeicheldrüse, ansammelten.<sup>[147]</sup>

Sollten NP über längere Zeit in Zellen bleiben, kann es sein, dass die Passivierung zerstört wird und „nackte“ NP zurückbleiben. Diese können durch die Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies zum Zelltod beitragen.<sup>[148]</sup>

Ein anderes Problem von QDs können auch die Liganden darstellen. MUDA kann in einem sauren Medium protoniert werden, sich vom NP lösen und ins Zytoplasma gelangen. Auch unter oxidativen Bedingungen kann dies passieren. Für Konzentrationen von 100 mg/L konnten nach 12 h starke zytotoxische Effekte, u. a. DNA-Schäden, festgestellt werden. Cysteamin ist leicht genotoxisch. Auch Reste von TOPO und organischen Lösungsmitteln, aus organischen Synthesen, sind problematisch, da es zyto- und genotoxisch ist.<sup>[149]</sup>

Yong *et al.*<sup>[150]</sup> führten eine *in vivo* Langzeitstudie mit CdSe<sub>0,25</sub>Te<sub>0,75</sub>/CdS/MUDA-NP gekoppelt mit Lysin als NIR-Fluoreszenzmarker durch. Mäusen wurden 10,5 mg NP/kg Körpergewicht injiziert und über drei Monate untersucht, wobei sich in dieser Zeit keine negativen gesundheitlichen Effekte zeigten. Außerdem war die Anzahl der NP nach diesen drei Monaten deutlich in den Organen, Leber und Bauchspeicheldrüse reduziert. Die Untersuchung anderer lebenswichtiger Organe zeigte keine akut-toxischen Effekte.

Von Ballou *et al.*<sup>[151]</sup> wurden 20 pmol/g polymerbeschichtete CdSe/ZnS-QDs Mäusen injiziert, um die Langzeitstabilität und die Verteilung im Gewebe zu untersuchen. Die Untersuchung erfolgte nach 15 min, 1 d, 3 d, 7 d, 28 d und 133 d. Für mindestens einen Monat blieben die QDs in der Leber, in den Lymphknoten und im Knochenmark. Nach 133 d konnte immer noch eine Fluoreszenz in den Lymphknoten und im Knochenmark festgestellt werden, allerdings waren keine Nekrosen am Gewebe erkennbar. Außerdem gab es keine Anzeichen für die Zersetzung der QDs.

Eine Polymer- oder ZnS-Schale kann allerdings den Austritt von Cadmium-Kationen und damit die Zytotoxizität wesentlich verringern. Liganden wie Liponsäure stabilisieren die QDs zusätzlich.<sup>[6,10]</sup>

### 2.4.3.2. Zytotoxizität von SE-Elementen und -NP

SE-Elemente besitzen eine relativ geringe Toxizität im Vergleich zu anderen Elementen, die normalerweise nicht mit der Nahrung aufgenommen werden. Bei Ratten lagert sich ein Großteil der Lanthanoide nach einer Injektion in Leber und Bauchspeicheldrüse ab. In diesen Organen sowie in der Lunge konnte anschließend eine Mineralabscheidung festgestellt werden, die allerdings in den meisten

Zellarten in geringen Konzentrationen nicht zu bedenklichen Veränderungen führt.<sup>[152]</sup> Bei neutralem pH-Wert bilden sich aufgrund geringer Löslichkeit kolloidale Ablagerungen der SE-Elemente in Form von Phosphaten, Hydroxiden oder Carbonaten. Diese können sich im Blut bilden, werden herausgefiltert und lagern sich dann wiederum v. a. in den oben genannten Organen ab.<sup>[153]</sup> Außerdem änderte sich die Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion in den Organen.<sup>[152]</sup>  $\text{SE}^{3+}$ -Ionen besitzen einen ähnlichen Radius wie  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und können mit den Calciumkanälen interagieren.<sup>[154]</sup>

Auch wenn geringe Konzentrationen nicht bedenklich sind, können erhöhte Konzentrationen von SE-Ionen zu verschiedenen negativen Effekten führen. Es kann zu intravenösen Embolien, Nekrosen von Leberzellen und der Bauchspeicheldrüse, Lymphabbau, Mineralablagerungen in Organen, usw. kommen.<sup>[43]</sup>

Wie auch bei den QDs ist die Zytotoxizität nicht nur auf die Metallionen zurückzuführen, sondern hängt auch noch von anderen Faktoren ab, wie der Zusammensetzung, der Größe, der Form und der Liganden auf der Oberfläche. Allerdings weisen SE-NP in den meisten Fällen nur geringe zytotoxische Effekte auf, sofern die Konzentration nicht zu hoch und die Inkubationszeit nicht zu lang ist.<sup>[43]</sup> Um den Austritt der SE-Ionen zu verhindern, bieten sich auch hier, ähnlich wie bei den QD, Schalen an.

In Langzeituntersuchungen an Mäusen mit  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$  mit einer Polyacrylsäure-Schale konnte in einem Zeitraum von 115 Tagen nur eine geringe Gewichtsdivergenz zur Kontrollgruppe festgestellt werden. Leber, Nieren und Herz zeigten keine signifikanten Veränderungen. Nur in der Bauchspeicheldrüse konnte eine übermäßige Zellbildung festgestellt werden.<sup>[116]</sup>

Ein anderes Problem bei NP stellt die Aufenthaltsdauer im Körper dar. Um mögliche Schäden zu vermeiden ist es gewünscht, dass die NP den Körper schnell wieder verlassen. In einer Studie mit  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäben, die Mäusen verabreicht wurden, konnte festgestellt werden, dass diese den Körper nach wenigen Tagen wieder verlassen. Nur in der Bauchspeicheldrüse halten sie sich länger auf. Allerdings konnten auch nach 150 Tagen nach der Injektion einer relativ hohen Dosis von  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäben keine toxischen Effekte festgestellt werden.<sup>[155]</sup>

Kryza *et al.*<sup>[156]</sup> konnten zeigen, dass  $^{111}\text{In}$ -markierte  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -NP zum Großteil innerhalb von 18 Tagen über die Nieren ausgeschieden werden. Ein wesentlich kleiner Teil wird über die Leber ausgeschieden. Das ist allerdings nicht für alle SE-NP gültig. Die Partikelgröße spielt bei der Ausscheidung eine wichtige Rolle. Zur Untersuchung wurden ca. 19 nm große  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ -NP und ca. 5 nm große  $\text{NaGdF}_4$ -NP verwendet. Kleine NP halten sich zwar länger im Blut auf als größere (178 min und 66 min) auf, werden aber schneller wieder ausgeschieden (1,4 d und 7 d). Die kleineren NP werden weitgehend renal ausgeschieden. Die großen NP werden hauptsächlich mit dem Kot ausgeschieden. Auch ein kleiner Teil der 5 nm großen Partikel gelangt auf diese Weise wieder aus dem Körper. Bei den ausgeschiedenen NP konnte keine Veränderung der Größe und Form festgestellt werden, die auf biologischen Abbau hindeutet.<sup>[157]</sup>

### 3. Motivation und Zielsetzung

#### 3.1. Motivation und Zielsetzung bezüglich der QDs

Viele Faktoren haben einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von QDs, wie die Größe, die Zusammensetzung, die Form usw., was bereits in Kapitel 2.2.1.1 genauer diskutiert wurde. Durch Kontrolle der Reaktionsparameter lassen sich so QDs synthetisieren, die spezifisch auf ihre Anwendungsgebiete zugeschnitten sind. Cadmiumbasierte QDs waren bereits Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Sie zeichnen sich durch ausgezeichnete optische Eigenschaften aus, weshalb sie für mögliche Anwendungen, z. B. in biologischen Systemen, gut geeignet sind, auch wenn mögliche toxische Effekte nicht ausgeschlossen werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst der Einfluss verschiedenen Faktoren v. a. auf die Eigenschaften von CdTe-QDs untersucht. Dazu zählten die Reaktionstemperatur, die Kettenlänge und die Art des Liganden und die Zusammensetzung der NP sowie der Einfluss der Schale. Außerdem wurden zusätzlich zu CdTe auch andere Kernmaterialien verwendet. Die Partikel wurden alle in einem wässrigen Medium hergestellt, wobei eine Mikrowellensynthese verwendet wurde. Dadurch war es möglich die Lösung auf Temperaturen weit über dem Siedepunkt von H<sub>2</sub>O zu erhitzen, außerdem konnte die Zieltemperatur schnell erreicht und wieder abgekühlt werden. Auf diese Weise wurde eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet. Darüber hinaus waren die Reaktionszeiten wesentlich kürzer als im Vergleich zur herkömmlichen Kolbensynthesen durchzuführen.

QDs sind aufgrund ihrer vielversprechenden optischen Eigenschaften ideal, um sie als Fluoreszenzmarkierung in biologischen Systemen zu verwenden, was auch schon in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.1.1 dargestellt wurde. So sollten sie auch in dieser Arbeit als Fluoreszenzmarker dienen, wobei ein Zuckerderivat als Epitop fungieren sollte. Zucker in verschiedenen Formen spielen eine wichtige Rolle in vielen biologischen Prozessen. So dienen sie beispielsweise als Energiequelle (Glucose, Fructose) oder sind Bestandteil von Zellwänden (Cellulose, Chitin). Außerdem sind sie ein Teil von Glycoproteinen, diese befinden sich auf Zellmembranen und dienen dort u. a. der Strukturgebung, sie spielen eine Rolle bei Immunprozessen oder haben eine schützende Funktion, z. B. als Schleim.<sup>[158]</sup> Zucker sind außerdem Bestandteile von Milch und sind so bei der Ernährung von Säugetieren, auch beim Menschen, wichtig. Neben dem bekanntesten Milchzucker, Lactose, kommen allerdings noch weitere Saccharide bzw. Oligosaccharide in der Muttermilch vor. Bei diesen wird vermutet, dass sie einen Einfluss auf die Gehirnentwicklung haben könnten.<sup>[159]</sup> Eines davon ist Lacto-*N*-tetraose (LNT), ein Oligosaccharid, das aus zwei Galactoseeinheiten, einer Glucose- und einer *N*-acetylierten Glucosamineinheit besteht.

Um zu untersuchen ob LNT einen Einfluss auf die Nervenzellen hat, wurde es an QDs gebunden, die hier als Fluoreszenzmarkierung dienten. Als Zellen wurden SH-SY5Y-Zellen, menschliche

Neuroblastomzellen, verwendet, die als *in vitro*-Modell für neuronale Zellfunktionsuntersuchungen verwendet werden können. In dieser Arbeit erfolgte zunächst nur eine Untersuchung der Zytotoxizität der Partikel sowie erste Untersuchungen zur Aufnahme der QDs in die Zellen.

### **3.2. Motivation und Zielsetzung bezüglich der Ln-dotierte NP**

In den vorangegangenen Kapiteln wurden bereits viele Vorteile der QDs beschrieben. Bei der Anwendung, vor allem in biologischen Systemen, besteht jedoch weiterhin das Problem eventueller toxischer Effekte. Dazu kommt das Schwermetallverbot der EU für Konsumgüter.<sup>[160]</sup> Als Alternative zu den QDs wurden Lanthanoid-dotierte Materialien untersucht. Diese könnten auch als Fluoreszenzmarkierung eingesetzt werden, sind jedoch gesundheitlich wesentlich weniger bedenklich. Aufgrund verschiedener Probleme, wie der aufwendigeren Funktionalisierung, sind sie jedoch heute nicht so verbreitet wie die QDs. Ein anderes Problem stellt die Verfügbarkeit dar, zwar kommen die meisten Lanthanoide nicht unbedingt selten vor, jedoch besitzt China einen Großteil ihrer Vorkommen und fast ein Monopol auf die Produktion.<sup>[161]</sup> Da diese Materialien außerdem heutzutage für viele Anwendungen benötigt werden, vor allem in Bezug auf die Energiewende, treibt das den Preis in die Höhe.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Wirtsmaterialien ( $\text{YVO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) verwendet, die mit Lanthanoid-Ionen dotiert wurden. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Faktoren untersucht, wie der des pH-Werts und der von Oberflächenstabilisatoren in Form von Carbonsäurederivaten. Außerdem wurden sowohl wasserlösliche, als auch oxidische Lanthanoidedukte verwendet, die in ihrer Dotierungskonzentration variiert wurden. Ob es möglich ist mit Codotierung von Tb und Eu ein breiteres Emissionsspektrum abzudecken, wurde ebenfalls getestet.

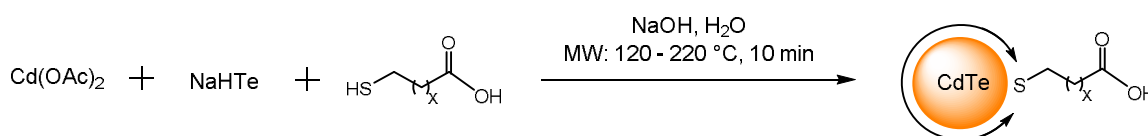
Dazu wurde versucht die NP auf der Oberfläche zu funktionalisieren, indem sie mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schale passiviert wurden, welche Aminopropylgruppen aufwies. Über diese erfolgte eine Kupplung mit Carbonsäurederivaten.

## 4. Ergebnisse und Diskussion – Quantum Dots

### 4.1. Einfluss verschiedener Synthesebedingungen auf die optischen Eigenschaften von CdTe-QDs

#### 4.1.1. Einfluss der Reaktionstemperatur und der Zusammensetzung auf die optischen Eigenschaften von CdTe-MUDA-QDs

Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits veröffentlicht unter: A. S. Schulze, I. Tavernaro, F. Machka, O. Dakischew, K. S. Lips, M. S. Wickleder, „Tuning optical properties of water-soluble CdTe quantum dots for biological applications“ *J. Nanopart. Res.* **2017**, *19*, 70.<sup>[162]</sup> Die CdTe-QDs wurden in einer wässrigen Synthese mit Hilfe einer Mikrowelle hergestellt. Dabei wurde Cadmiumacetat in entgastem Wasser gelöst und mit einer Mercaptocarbonsäure als Ligand versetzt. Zu dieser Lösung wurde eine NaHTe-Lösung gegeben, die aus Tellurpulver und NaBH<sub>4</sub> erhalten wurde. Mit Hilfe einer Mikrowelle wurde das Reaktionsgemisch auf Temperaturen zwischen 120 und 220 °C erhitzt. Die Mikrowellensynthese wurde gewählt, da es damit möglich ist, die Reaktion bei Temperaturen über dem Siedepunkt von Wasser durchzuführen. Darüber hinaus kann die Reaktionslösung schnell aufgeheizt und abgekühlt werden.

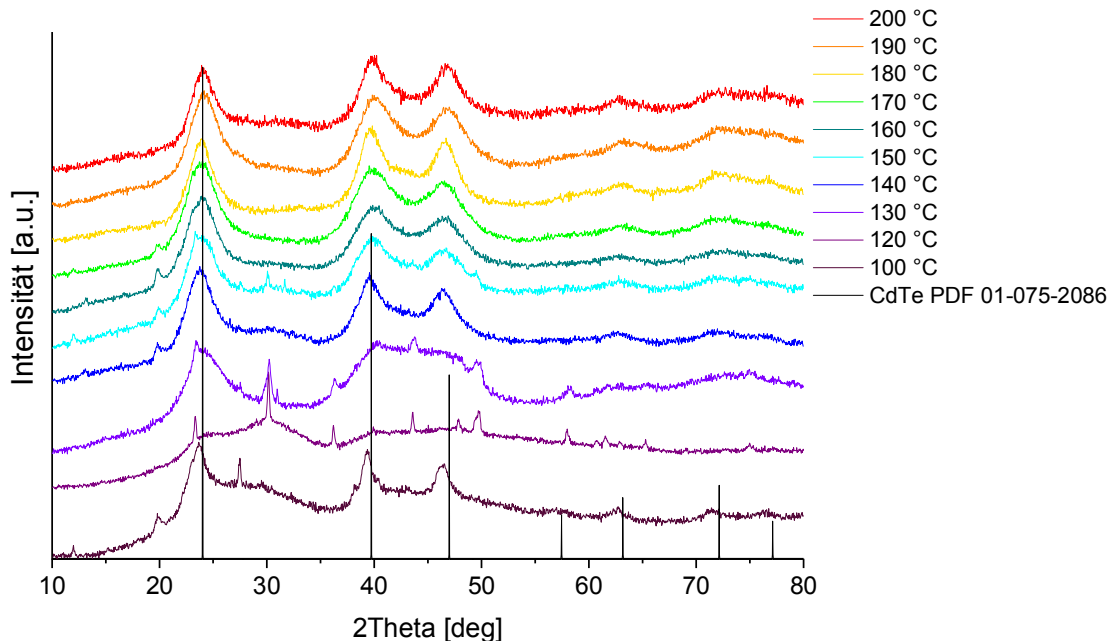


**Abb. 25** Schematische Darstellung der Synthese von CdTe-QDs.

Nanoskaliges Cadmiumtellurid kann von 500 bis 800 nm emittieren, also von grün bis in den NIR-Bereich.<sup>[31]</sup> Da die emittierte Wellenlänge abhängig von der Größe der QDs ist, sollten mit Hilfe unterschiedlicher Reaktionstemperaturen Partikel verschiedener Größen und somit mit unterschiedlichen Emissionsfarben erzeugt werden, wobei zunächst MUDA als Ligand und ein Verhältnis von Cd:Te von 1:2 für die Synthese gewählt wurde. Die erhaltenen Partikel weisen eine klare Rotverschiebung hinsichtlich der Wellenlänge des absorbierten und emittierten Lichts auf (Abb. 27).

In den TEM-Aufnahmen (Tab. 1, Anh. 1) konnte ermittelt werden, dass sich die Größe der Partikel bis zu einer Reaktionstemperatur von 200 °C nicht ändert. Erst oberhalb dieser Temperatur zeigen die NP eine leichte Größenzunahme. Prinzipiell wäre eine kontinuierliche Größenzunahme zu erwarten gewesen, da die Emissionswellenlänge abhängig von der Partikelgröße ist. Eine mögliche Erklärung könnte in der Kristallinität der QDs begründet liegen. Anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme ist zu erkennen, dass die Kristallinität mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt. Gerade unterhalb von 140 °C ist zu erkennen, dass die NP nur eine geringe Kristallinität aufweisen. Die Reflexe lassen sich

mit zunehmender Temperatur besser unterscheiden und heben sich stärker vom Untergrundrauschen ab (Abb. 26). Außerdem ist zu sehen, dass QDs, die bei 100 °C in einer herkömmlichen Synthese im Kolben für 24 h erhitzt wurden, eine höhere Kristallinität aufweisen als Partikel aus der Mikrowellensynthese, die bei niedrigeren Temperaturen (120 und 130 °C) synthetisiert wurden. Da diese länger Zeit zum Wachsen haben, können Defekte wahrscheinlich besser ausheilen.<sup>[162]</sup>



**Abb. 26** Röntgenpulverdiffraktogramme (normiert) von CdTe-MUDA-QDs aus der MW-Synthese mit unterschiedlichen Synthesetemperaturen (120 bis 200 °C) und aus einer Synthese im Kolben (100 °C, 24 h).<sup>[162]</sup>

Rotaru *et al.*<sup>[163]</sup> veröffentlichten 1999 eine Arbeit, in der die Abnahme der Bandlücke von Silicium bei steigendem Verhältnis von kristallinem zu amorphem Silicium berechnet wurde. Ein solcher Effekt könnte hier ebenfalls als Grund in Betracht gezogen werden. Durch den höheren kristallinen Anteil bei höheren Reaktionstemperaturen nimmt die Größe der Bandlücke ab und die emittierte Wellenlänge verschiebt sich somit in den roten Bereich des Spektrums.

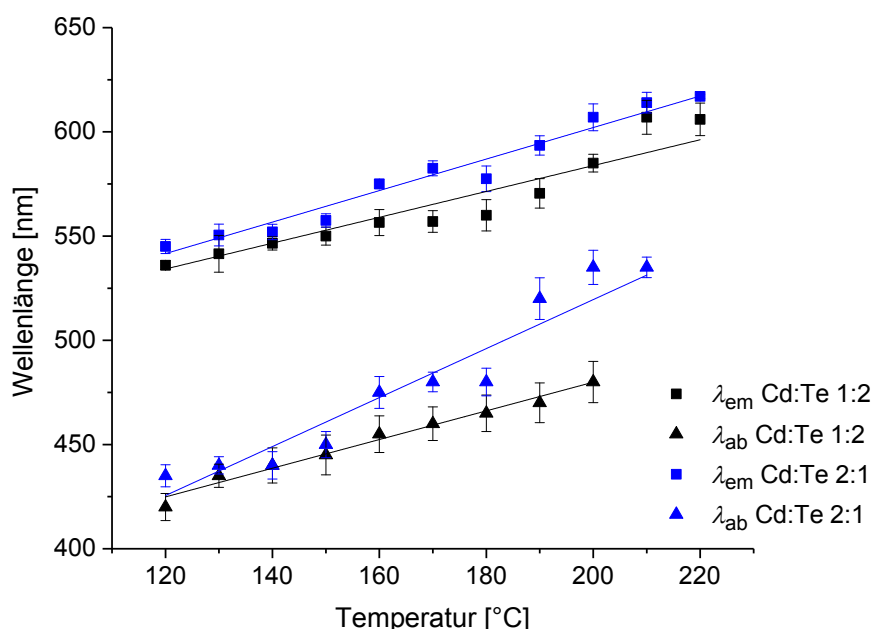
Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Intensität der Emission mit diesen Temperaturen zunimmt, die besten Emissionsintensitäten werden für QDs erzielt, die zwischen 180 und 200 °C synthetisiert wurden. Für 210 und 220 °C nimmt die Intensität dann wieder etwas ab. Dies kann ebenfalls auf die Kristallinität zurückgeführt werden. Ist der Partikel kristalliner, verringert sich die Wahrscheinlichkeit, dass das Exziton strahlungsfrei an Oberflächendefekten kombiniert. Gerade wenig kristalline NP weisen eine Vielzahl von Defekten auf, an der es zu so einer strahlungsfreien Rekombination kommen kann. Die Abnahme der Emissionsintensität oberhalb von 200 °C könnte auf die Größenzunahme der NP zurückzuführen sein. Da sich ein größeres Kristallgitter innerhalb der gleichen Reaktionszeit aufbauen muss, kann es ggf. häufiger zum Auftreten von Defekten kommen.<sup>[162]</sup>

Neben der Temperatur wurde auch die Zusammensetzung der Partikel variiert. So wurde die Synthese nicht nur mit einem Cd:Te Verhältnis von 1:2, sondern auch mit einem Verhältnis von 2:1 durchgeführt.



Auf die Größe der Partikel hat die Zusammensetzung während der Synthese nur einen geringen Einfluss (Tab. 1, Anh. 2). Zwischen 120 bis 210 °C weisen alle QDs eine Größe von ca. 2,3 nm auf. Dies entspricht auch der Größe der Zusammensetzung 1:2. Lediglich die QDs die bei 210 °C (1:2) synthetisiert wurden, waren mit 2,8 nm etwas größer. Für eine Reaktionstemperatur von 220 °C konnten jedoch doppelt so große QDs mit 4,6 nm erhalten werden. Auch die Standardabweichung für diese Temperatur nahm etwas zu.<sup>[162]</sup>

Auf Absorption und Emission wirkte sich die Zusammensetzung des Synthesegemisches wesentlich stärker aus als auf die Größe. Sowohl Absorptions- als auch Emissionsmaxima sind zu längeren Wellenlängen hin verschoben und mit zunehmender Temperatur nimmt diese Rotverschiebung, gerade für die Absorption, weiter zu. Dies ist in Abbildung 27 zu sehen.



**Abb. 27** Oben: Absorptions- und Emissionsmaxima ( $\lambda_{ex} = 350$  nm) von CdTe-MUDA-QDs beider Zusammensetzungen. Unten: Lumineszenz ( $\lambda_{ex} = 366$  nm) der CdTe MUDA-QDs (Cd:Te 1:2).<sup>[162]</sup>

Dieses Verhalten kann wahrscheinlich damit begründet werden, dass durch den niedrigeren Telluranteil Te-Leerstellen im Gitter entstehen. Auch von Wang *et al.*<sup>[164]</sup> wurde ein ähnliches Verhalten für O-Leerstellen in ZnO beobachtet. Dort wurde beschrieben, dass durch diese Leerstellen Defektzustände nahe des Valenzbandes delokalisiert werden und mit der Bandkante des Valenzbandes überlappen können. Im Endeffekt nimmt dadurch die Größe der Bandlücke ab. Da es sich sowohl bei ZnO als auch bei CdTe um ein II-VI-Halbleitermaterial handelt, könnte dieses Verhalten bei beiden Materialsystemen möglich sein. Außerdem wirkt sich die Variation der Anteile der Edukte während der Synthese leicht auf das Verhältnis von Cd:Te in den NP aus. Anhand von EDX-Messungen konnte ein etwas höherer Te-Anteil für die NP festgestellt werden, bei denen das Verhältnis Cd:Te 1:2 verwendet wurde. Dies

könnte ein Indiz für das Vorhandensein von Te-Leerstellen in den CdTe-QDs (2:1) sein. In den EDX-Messungen konnten Verhältnisse von Cd:Te von 1:0,26 für CdTe (1:2) und von 1:0,20 für CdTe (2:1) festgestellt werden. Jedoch erwies sich die Messung aufgrund der geringen Intensitäten nur als begrenzt aussagekräftig.<sup>[162]</sup>

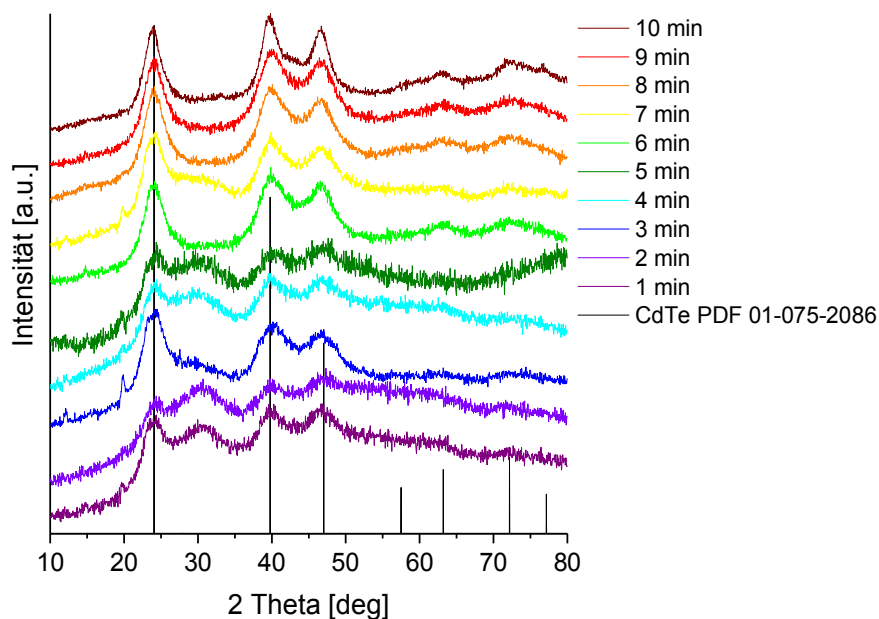
**Tab. 1** Zusammenfassung der Daten zu den CdTe-MUDA-QDs. Die Emissionsmessungen erfolgten mit einer Anregung von  $\lambda_{ex} = 350$  nm (k. A. = der Wert kann nicht bestimmt werden).

$T$ [°C]	$p$ [bar]	$d_{1:2}$ [nm]	$\lambda_{ab\ 1:2}$ [nm]	$\lambda_{em\ 1:2}$ [nm]	$d_{2:1}$ [nm]	$\lambda_{ab\ 2:1}$ [nm]	$\lambda_{em\ 2:1}$ [nm]
120	3	$2,2 \pm 0,3$	420	536	$2,3 \pm 0,3$	435	545
130	4	$2,2 \pm 0,3$	435	541,5	$2,4 \pm 0,4$	440	550,5
140	5	$1,9 \pm 0,3$	440	546,5	$2,2 \pm 0,3$	440	552
150	6	$2,3 \pm 0,3$	445	550	$2,2 \pm 0,3$	450	557,5
160	7	$2,3 \pm 0,3$	455	556,5	$2,4 \pm 0,4$	475	575
170	9	$2,3 \pm 0,2$	460	557	$2,4 \pm 0,4$	480	582,5
180	11	$2,2 \pm 0,2$	465	560	$2,5 \pm 0,4$	480	577,5
190	14	$1,7 \pm 0,2$	470	570,5	$2,4 \pm 0,5$	520	593,5
200	17	$1,8 \pm 0,2$	480	585	$2,4 \pm 0,4$	535	607
210	21	$2,8 \pm 0,3$	k. A.	607	$2,3 \pm 0,3$	535	614
220	25	$2,9 \pm 0,4$	k. A.	606	$4,6 \pm 0,6$	k. A.	617

#### 4.1.2. Auswirkung der Reaktionszeit auf die Kristallinität von CdTe-MUDA-QDs

Die in Kapitel 4.1.1 beschriebene Synthese wurde für unterschiedliche Zeiten durchgeführt, um herauszufinden, wie sich die Kristallinität während der 10 min in der Mikrowelle entwickelt, da sie sich direkt auf die Fluoreszenzintensität auswirkt. Dabei wurden die QDs auf 180 °C für 1 bis 10 min erhitzt. Eine Temperatur von 180 °C wurde gewählt, da die CdTe-MUDA-QDs eine starke Emission zeigen. Während der Synthese wurde ein Verhältnis von Cd:Te von 1:2 verwendet.

Anschließend wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der eingetrockneten Partikel aufgenommen (Abb. 28). In diesen ist zu sehen, dass die QDs bis zu 5 min noch recht amorph sind. Die Reflexe (111) bei 24°, (220) bei 40° und (311) bei 47° sind zwar auch schon nach 1 min sichtbar, doch heben sie sich erst ab 6 min Reaktionszeit deutlich vom Untergrund ab. Auch die Reflexe bei größeren Winkeln sind unter 6 min Syntheszeit nicht sichtbar. Ab 6 min Reaktionsdauer heben sie sich zwar aufgrund ihrer Breite und geringen Intensität nur leicht vom Untergrund ab, doch können sie trotzdem zugeordnet werden. Weiterhin ist zu sehen, dass die Reflexe (220) und (311) mit zunehmender Reaktionszeit differenzierter werden. Die zunehmende Kristallinität spiegelt sich, wie zu erwarten, auch in der Emissionsintensität wieder. Während auch schon für 1 min eine leichte Fluoreszenz sichtbar war, nahm diese für längere Reaktionszeiten deutlich zu. Darüber hinaus ist zu sehen, dass Partikel, die mit 1 min Reaktionsdauer auf 180 °C erhitzt wurden, eine höhere Kristallinität zeigen als Partikel, die 10 min auf 120 °C bzw. 130 °C erhitzt wurden (Abb. 26). Die Reflexe heben sich hier deutlicher vom Untergrund ab.



**Abb. 28** Röntgenpulverdiffraktogramme (normiert) von CdTe-MUDA-QDs erhitzt in der Mikrowelle für 1 bis 10 min.

### 4.1.3. Einfluss des Liganden auf die optischen Eigenschaften von CdTe-QDs

#### 4.1.3.1. Einfluss von unterschiedlichen Kettenlängen auf die optischen Eigenschaften von CdTe-QDs

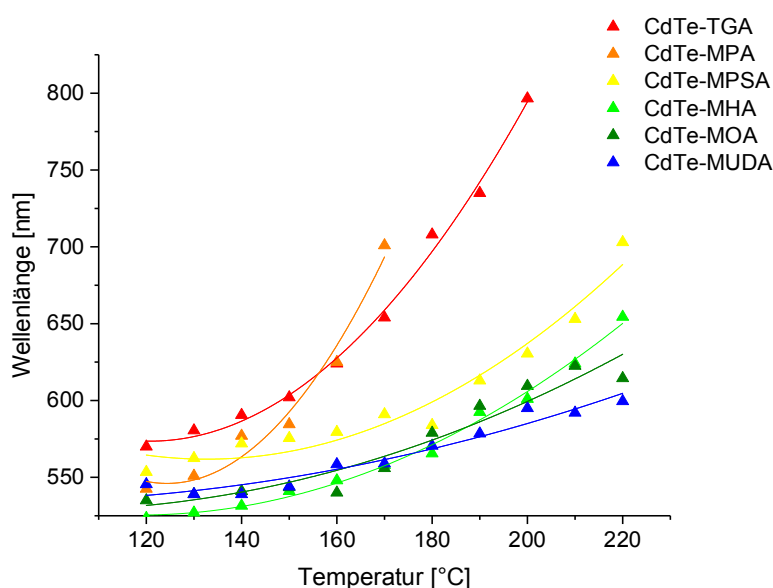
Neben der langkettigen Mercaptocarbonsäure MUDA wurden CdTe-QDs auch mit anderen Mercaptocarbonsäuren als Liganden hergestellt. Dazu wurden TGA und MPA als kurzkettige Säuren sowie Mercaptohexansäure (MHA) und Mercaptooctansäure (MOA) als Säuren mit mittellangen Ketten benutzt. Darüber hinaus wurde auch Natrium 3-mercapto-1-propanesulfonat (MPSA) verwendet, da dieses Molekül ebenfalls über eine Kette verfügt, die drei Kohlenstoffatome besitzt wie MPA. Im Folgenden Kapitel 4.1.3.2 wird genauer auf einen Vergleich zwischen CdTe-MPA und CdTe-MPSA eingegangen. Die Synthese erfolgte analog zu der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Vorschrift. Die NP wurden jeweils auf 120 bis zu 220 °C (sofern möglich) erhitzt, das Verhältnis von Cd:Te betrug immer 2:1 bei der Reaktion.

Wie auch bereits bei der CdTe-MUDA-NP nimmt bei allen anderen Liganden die Größe der NP bei höheren Temperaturen nur geringfügig zu. Wobei sich diese Größenzunahme meist noch im Bereich der Standardabweichung bewegt, weshalb nicht direkt von einem Partikelwachstum gesprochen werden kann. Trotzdem verschieben sich die Absorptions- sowie das Emissionsmaxima zu längeren Wellenlängen.

Darüber hinaus ist zu erkennen, dass für gleiche Temperaturen QDs mit kürzeren Liganden generell längere Wellenlängen emittieren als QDs mit längeren Liganden. Dies war zu erwarten, da es schon in

früheren Studien festgestellt werden konnte.<sup>[75]</sup> Für kürzere Liganden werden größere Partikel erzeugt, diese besitzen eine kleinere Bandlücke, wobei das emittierte Licht weiter rotverschoben wird.

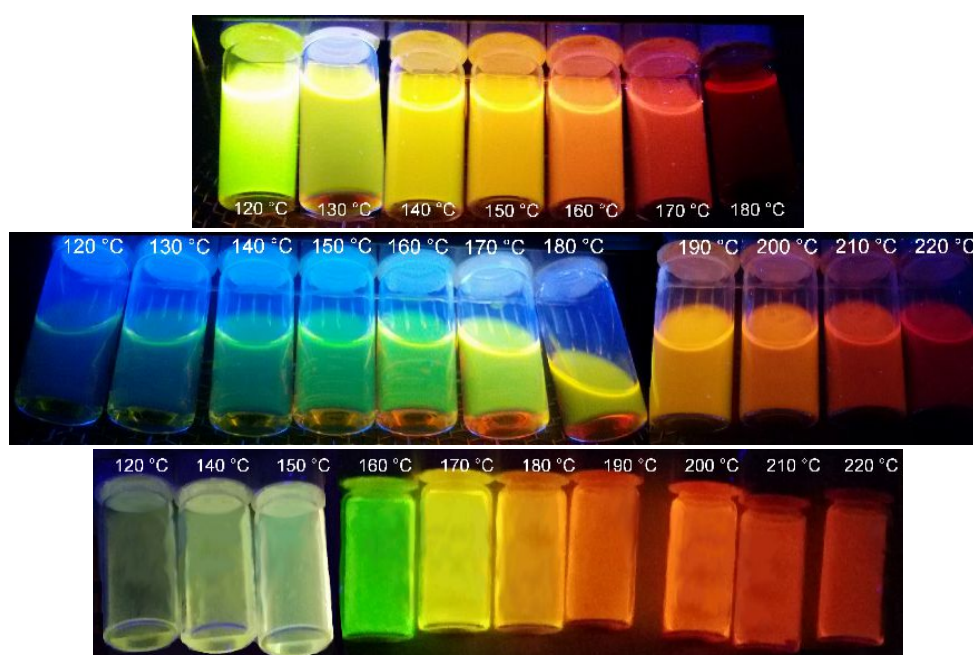
Vergleicht man jedoch die Differenzen der Emissionsmaxima von QDs mit verschiedenen Liganden für die gleiche Temperatur, fällt auf, dass sich diese ändern und mit steigender Reaktionstemperatur zunehmen. Während die Differenz des Emissionsmaximums bei 120 °C beispielsweise zwischen MUDA und TGA lediglich 25 nm beträgt, steigt diese mit höheren Temperaturen an. Für 200 °C beträgt die Differenz zwischen den Emissionsmaxima der QDs mit diesen beiden Liganden bereits 190 nm (Abb. 29, Anh. 16).



**Abb. 29** Emissionsmaxima ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für CdTe (2:1) mit TGA, MPA, MPSA, MHA, MOA und MUDA als Ligand. Die Graphen wurden mit einer polynomischen Funktion ausgeglichen.

Zu erkennen ist auch, dass die Rotverschiebung der Emissionsmaxima mit steigender Temperatur für längere Ketten wie MUDA, MOA näherungsweise linear ist. Jedoch ist dies für die Partikel mit kürzeren Ketten (MPA, TGA) nicht der Fall. Die Zunahme der Emissionsmaxima erfolgt nicht linear, sondern unterliegt einer anderen Funktionalität. In Abbildung 29 wurde eine polynomische Funktion zum Ausgleich benutzt, da die genaue Abhängigkeit nicht bekannt ist. Für QDs der mittellangen Alkylkette MHA ist zu erkennen, dass sich die Emissionswerte zunächst ebenfalls näherungsweise linear verhalten, jedoch für höhere Temperaturen (ab ca. 190 °C) die Abweichung von einer linearen Funktion weiter zunimmt. Auch CdTe-MPSA-QDs passen in diese Reihe. Da es unwahrscheinlich ist, dass sich dieses Verhalten für langkettige Liganden ändert, liegt die Vermutung nahe, dass die eigentliche Funktion für diese Liganden lediglich gesteckt wird, während sie für QDs mit kürzeren Liganden gestaucht wird. Zu erkennen ist außerdem, dass für QDs mit längeren und mittellangen Liganden (MUDA, MOA, MHA) kaum ein Unterschied für die Emissionswerte bei niedrigeren Reaktionstemperaturen besteht, erst für höhere Temperaturen ab ca. 180 °C nimmt die Emission von CdTe-MOA und CdTe-MHA stärker zu als für CdTe-MUDA.

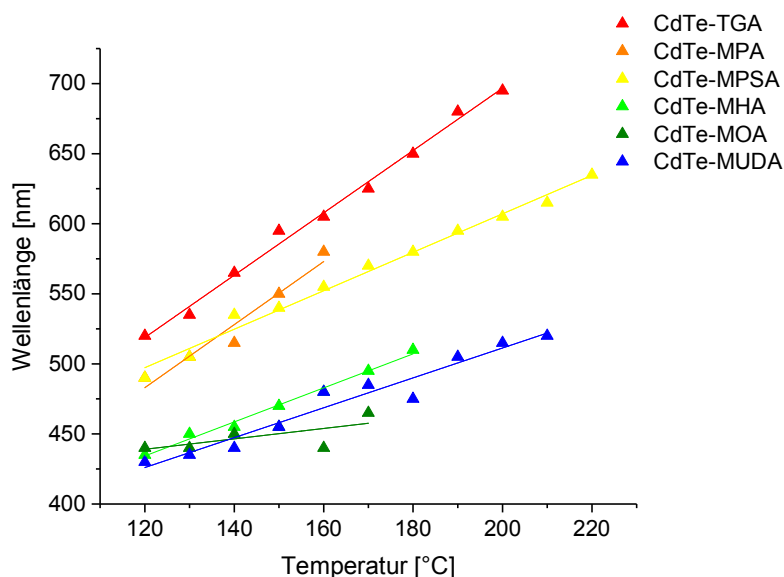
Für Partikel mit TGA und MPA konnte beobachtet werden, dass es nicht möglich ist, fluoreszierende QDs für alle Reaktionstemperaturen von 120 bis 220 °C zu erhalten. Für CdTe-MPA weisen die Partikel für höhere Temperaturen als 170 °C keine Emission im Messbereich von 360 bis 900 nm mehr auf, für CdTe-TGA konnten über 200 °C keine stabilen NP erhalten werden. Die Suspension der CdTe-MPA-QDs für 180 °C war jedoch stabil, es setzte sich also kein Feststoff ab, im Gegensatz zu CdTe-TGA für 210 °C. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die kurze Alkylkette von TGA die Partikel nicht genug stabilisieren kann, um eine Agglomeration zu verhindern. Für CdTe-MPA (180 °C) konnten jedoch noch NP nachgewiesen werden, allerdings wurden auch keine Partikel für höhere Temperaturen als 180 °C synthetisiert (Kap. 4.1.3.2, Anh. 11).



**Abb. 30** Lumineszenz ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ) der CdTe-TGA-QDs (oben), der CdTe-MHA-QDs (Mitte) und der CdTe-MOA-QDs (unten).

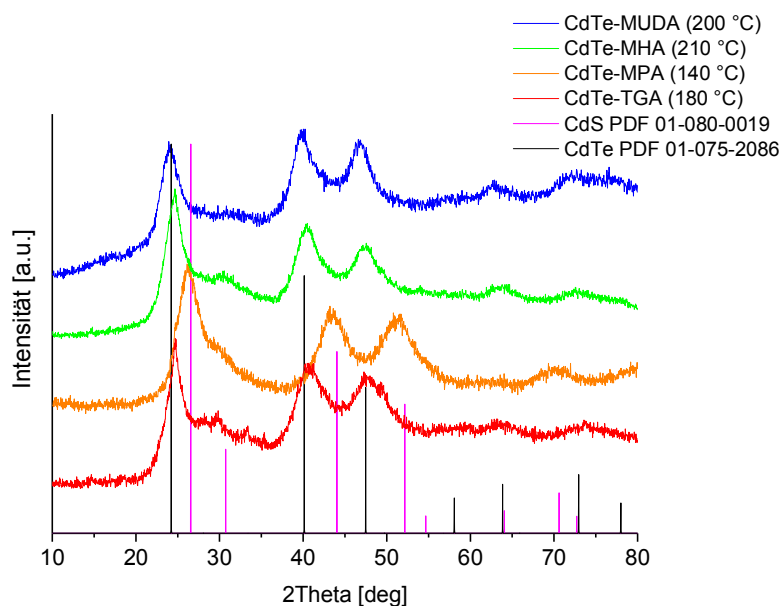
Auch die Absorptionsmaxima verschieben sich mit steigender Reaktionstemperatur zunehmend in den roten Bereich. Im Gegensatz zur Rotverschiebung der Emissionsmaxima, scheinen die Absorptionsmaxima jedoch einem linearen Verlauf zu folgen, wie in Abbildung 31 zu sehen. Allerdings muss hier auch berücksichtigt werden, dass sich die Absorptionsmaxima mit zunehmender Temperatur immer schlechter bestimmen lassen, da diese für höhere Temperaturen immer flacher werden und zum Teil nicht mehr ablesbar sind. Aus diesem Grund sind auch hier nicht für alle Temperaturen Werte für die entsprechenden Maxima zu finden. Ansonsten wiesen die Verläufe ein ähnliches Verhalten auf, wie jenes, das bereits bei der Emission beobachtet wurde. Für QDs mit kürzeren Alkylketten sind die Maxima bei gleichen Temperaturen weiter zu längeren Wellenlängen verschoben. Auch ist ersichtlich, dass sich Partikel mit MHA, MOA und MUDA ebenfalls nur wenig von ihren Absorptionswerten unterscheiden, wobei auch erkennbar ist, dass CdTe-MHA-QDs etwas längere Wellenlängen absorbieren als beispielsweise CdTe-MUDA-QDs. Da für die Partikel mit MOA nur wenige

Absorptionsmaxima bestimmt werden konnten, weicht der Verlauf für diese Partikelreihe etwas von den anderen ab.



**Abb. 31** Absorptionsmaxima in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für CdTe (2:1) mit TGA, MPA, MPSA, MHA, MOA und MUDA als Ligand. Die Graphen wurden mit einer linearen Funktion ausgeglichen.

Für QDs mit allen Liganden, die bei höheren Temperaturen synthetisiert wurden, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme (Abb. 32) aufgenommen. Zu erkennen ist, dass die Reflexe für QDs mit kürzeren Alkylketten von CdTe verschoben sind, v. a. bei MPA. Die Reflexe nähern sich dabei denen von CdS an, stimmen jedoch nicht ganz mit diesen überein. Es ist möglich, dass das  $\text{Cd}^{2+}$ -Kation mit den Thiolgruppen reagiert und dabei CdS gebildet wird. Dabei entstehen ternäre Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ . Für die Partikel mit MUDA konnte dies jedoch nicht beobachtet werden und für CdTe-MHA und CdTe-TGA weichen die Reflexe nur wenig von denen von CdTe ab, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass MPA am stärksten zur Zersetzung neigt. Da bei einer  $\beta$ -Eliminierung von MPA, im Gegensatz zu den anderen Mercaptocarbonsäure, ein Produkt (Acrylsäure) mit konjugierte Doppelbindungen entsteht, könnte diese Reaktion durch dessen Mesomeriestabilisierung begünstigt sein. Der höhere CdS-Anteil in den NP könnte auch eine Erklärung dafür sein, dass die Kurve der Emissionsmaxima für Partikel mit MPA stärker gestaucht ist als für TGA und dafür, dass CdTe-TGA-QDs auch für Temperaturen  $\geq 180$  °C erhalten werden können, CdTe-MPA-QDs aber nicht. In Kapitel 4.4.1.1 wird genauer auf CdS-NP eingegangen. Diese scheinen jedoch stärker bei niedrigeren Synthesetemperaturen zu fluoreszieren.

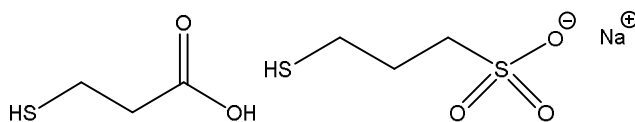


**Abb. 32** Röntgenpulverdiffraktogramme (normiert) von CdTe-QD mit TGA, MPA, MHA und MUDA als Ligand.

EDX-Messungen wurden an diese Stelle nicht durchgeführt, da der Schwefel, der in den Liganden vorhanden ist, das Ergebnis verfälschen würde. Prinzipiell emittieren CdS-QDs bei niedrigeren Wellenlängen als CdTe-QDs, können aber durch Defekte auch oberhalb von 700 nm emittieren.<sup>[37]</sup> In Kapitel 4.4.1.1 wird genauer darauf eingegangen. Der starke Anstieg der Emissionsmaxima für MPA-NP wäre aufgrund des Emissionsbereichs zunächst einmal nicht zu erwarten gewesen. Eventuell werden für einen zunehmenden Schwefelanteil mehr Defekte im Gitter gebildet, vor allem bei hohen Reaktionstemperaturen. Über diese Defekte können die Exzitonen relaxieren. Die optischen Eigenschaften resultieren für unterschiedliche Kettenlängen also nicht nur aus der Partikelgröße, sondern auch aus der Zusammensetzung, da sich diese je nach Ligand z. T. deutlich ändert.

#### 4.1.3.2. Einfluss von unterschiedlichen Liganden (MPA, MPSA) mit gleicher Kettenlänge auf die optischen Eigenschaften von CdTe-QDs

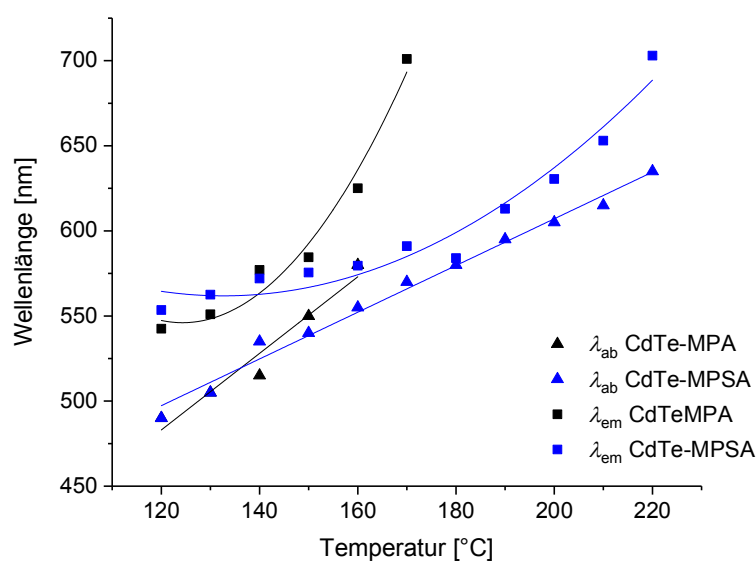
MPA und MPSA besitzen beide eine Kette, die aus drei Kohlenstoffatomen besteht und verfügen ebenso über eine Thiofunktionalität, über die sie an die CdTe-NP binden. Bei MPA handelt es sich jedoch um eine Mercaptocarbonsäure, während MPSA eine Sulfonsäure darstellt (Abb. 33). Der Einfluss dieser unterschiedlichen Liganden auf die NP wurde untersucht, um zu ermitteln, ob und inwiefern es sich auf die Eigenschaften der NP auswirkt.



**Abb. 33** MPA (links) und MPSA (rechts).



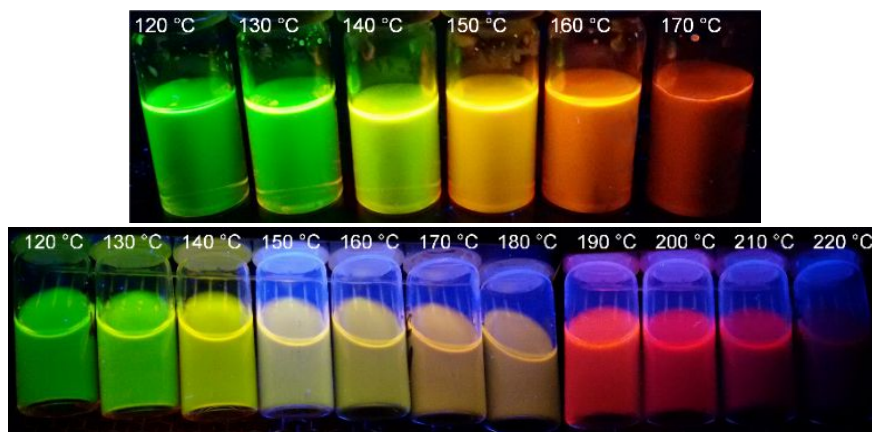
Die Größe der QDs mit beiden Liganden liegt in einem ähnlichen Bereich, wobei die Partikel mit MSPA im Durchschnitt etwas größer sind als die mit MPA. Als Durchschnittsgröße konnten ca. 3 nm für CdTe-MPA- und ca. 3,5 nm für CdTe-MPSA-QDs (Anh. 15) ermittelt werden. Abgesehen von den unterschiedlichen Größen besitzen beide QDs ein ähnliches Verhalten in Bezug auf das Wachstumsverhalten der Partikel. So ist zu erkennen, dass die Partikelgröße weitgehend konstant bleibt. Für QDs mit MPA zeigt die Größe zwischen 120 und 160 °C keinen Unterschied. Für QDs synthetisiert bei 170 °C nimmt die Größe zwar etwas zu, allerdings im Bereich der Standardabweichung. Für QDs mit MPSA sind die NP für 120 und 130 °C etwas kleiner als QDs von 140 bis 220 °C. Ab 140 °C ändert sich die Größe jedoch nicht mehr. Ein gravierender Unterschied beider NP ist jedoch, dass fluoreszierende Partikel mit MPA als Ligand nur für Temperaturen bis 170 °C erhalten werden können, während QDs mit MPSA für alle Temperaturen von 120 bis zu 220 °C eine Lumineszenz aufweisen. Auch wenn für eine Reaktionstemperatur von 180 °C mit MPA immer noch QDs entstehen, was anhand von TEM-Aufnahmen bestätigt wurde (Anh. 11), konnte für diese bis 900 nm auch spektroskopisch keine Lumineszenz mehr nachgewiesen werden. Grund dafür ist wahrscheinlich die bereits in Kapitel 4.1.3.1 angesprochene Zersetzung des Liganden und die damit verbundenen Änderungen der Zusammensetzung der Partikel. Auch sonst bestehen weitere Unterschiede bezüglich der optischen Eigenschaften zwischen QDs mit den beiden Liganden. Die Absorptionsmaxima beider Partikelarten zeigen bis zu 150 °C ähnliche Werte (Abb. 34). Der Anstieg dieser Maxima scheint für MPA etwas steiler zu sein, da für 160 °C das Absorptionsmaximum für MPA-Partikel bereits 25 nm über dem von MPSA-QDs liegt. Allerdings können keine Werte für höhere Temperaturen mehr verglichen werden, da es bei CdTe-MPA bereits für 170 °C nicht mehr möglich war, ein Maximum zu bestimmen und die QDs ab 180 °C keine Emission mehr zeigen.



**Abb. 34** Absorption- und Emissionsmaxima ( $\lambda_{ex} = 350$  nm) von CdTe-MPA und CdTe-MPSA für verschiedene Reaktionstemperaturen.

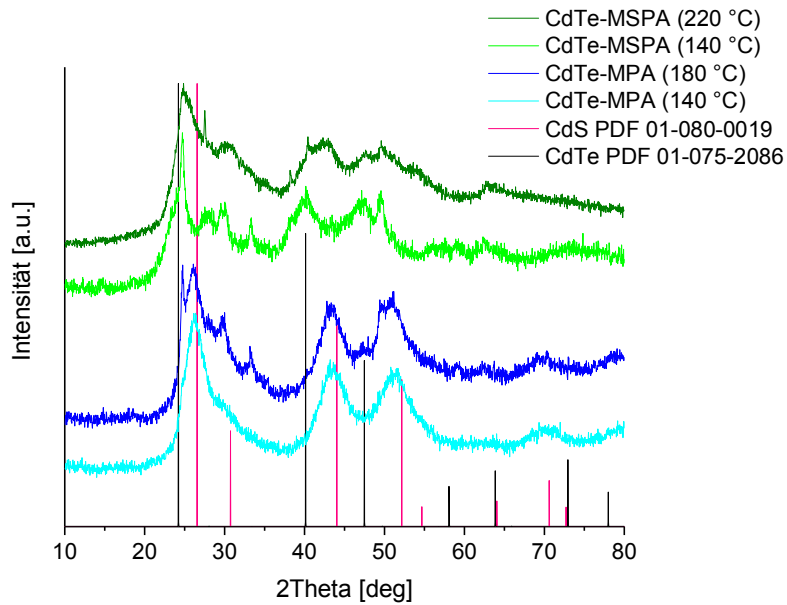


Auch bei den Emissionswerten kann beobachtet werden, dass beide Partikel bis 150 °C ähnliche Werte für die Maxima besitzen. Ab 160 °C unterscheiden sich die Werte jedoch stark, die Differenz beträgt 45,5 nm für 160 °C und 110 nm für 170 °C. Die Emission von ca. 700 nm, die bei den CdTe-MPA-NP bereits bei 170 °C erreicht wird, weisen die CdTe-MPSA-NP erst ab 220 °C auf (Abb. 34, Abb. 35, Anh. 16). Mit steigender Reaktionstemperatur verschiebt sich das Emissionsmaximum der CdTe-MPA-NP also schnell zu längeren Wellenlängen, während CdTe-MPSA-NP eine wesentlich langsamere Rotverschiebung zeigen.



**Abb. 35** Lumineszenz ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ) der CdTe-MPA-QDs (oben) und CdTe-MPSA-QDs (unten). Beide besitzen eine Kette aus drei Kohlenstoffatomen.

Eine mögliche Erklärung könnte in der Zusammensetzung liegen. Von den QDs mit beiden Liganden wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen, jeweils einmal für eine höhere und eine niedrigere Temperatur (Abb. 36). In diesen ist zu sehen, dass beide Partikel kein reines CdTe sind, sondern eine Mischung aus CdTe und CdS sein müssen, da die Reflexe zu CdS hin verschoben sind. Außerdem wird ersichtlich, dass der CdS-Anteil in den MPA-Partikeln wesentlich höher ist als für die MPSA-Partikel. Der Schwefel kann von den schwefelhaltigen Liganden MPA und MPSA abgespalten werden, wobei sich MPA stärker zu zersetzen scheint als MPSA. Für MPSA kann durch eine  $\beta$ -Eliminierung ebenfalls kein konjugiertes System gebildet werden, weshalb hier die Zersetzung wahrscheinlich weniger begünstigt ist, als bei MPA. Außerdem scheint der CdS-Anteil zumindest für QDs mit MPA nicht von der Reaktionstemperatur abhängig zu sein, da sich die Reflexlagen für 140 und 180 °C nicht unterscheiden. Bei CdTe-MPSA-NP scheint es sich ähnlich zu verhalten, ggf. enthalten die NP, die bei 140 °C hergestellt wurden geringfügig mehr CdTe. Dies kann allerdings an den aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogrammen nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Das Untergrundrauschen für die Partikel, die bei 140 °C hergestellt wurden, ist relativ stark. Außerdem hat sich u. a. Tellur beim Eintrocknen abgeschieden, was sich in Form von Fremdreflexen im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt.



**Abb. 36** Röntgenpulverdiffraktogramme (normiert) von CdTe-MPA und CdTe-MPSA für niedrigere und höhere Temperaturen. Die Fremdreﬂexe gehören weitgehend zu Tellur, das sich beim Eintrocknen abgeschieden hat.

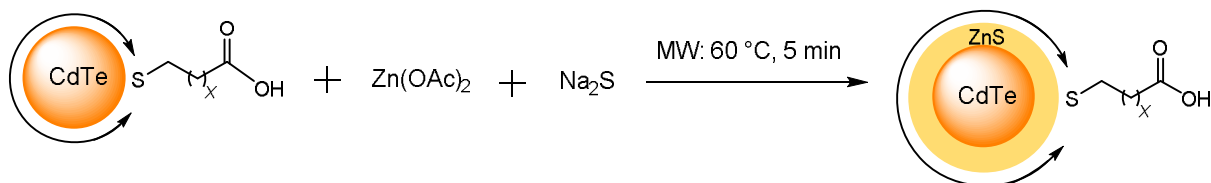
Gegebenenfalls enthalten Partikel mit höherem Schwefelanteil, wie hier bei CdTe-MPA, auch mehr Defekte in der Bandlücke, wodurch die Emission stärker rotverschoben wird als für Partikel mit höherem Telluranteil. Auch wenn sich die Zusammensetzung mit steigender Reaktionstemperatur nicht zu ändern scheint, könnte es sein, dass bei CdS mehr oder zumindest tiefer in der Bandlücke liegende Defekte bei höheren Temperaturen gebildet werden. In Kapitel 4.4.1.1 wird genauer auf den Zusammenhang der Emission und der Defekte von CdS eingegangen.

Im Fall von MPA und MPSA werden für niedrigere Temperaturen ( $\leq 150$  °C) die optischen Eigenschaften nur wenig vom Liganden beeinflusst. Obwohl die NP unterschiedlich groß sind, zeigen sie ähnliche Werte für Absorption und Emission. Für höhere Temperaturen ( $> 150$  °C) spielt die Wahl des Liganden eine wesentlich größere Rolle. So werden Absorption und Emission für MPA-Partikel stärker rotverschoben als für MPSA. Die optischen Eigenschaften hängen also nicht nur von der Kettenlänge ab, sondern auch von der Art des Liganden.

## 4.2. Passivierung der CdTe-NP mit einer Schale

### 4.2.1. Passivierung mit einer Schale aus ZnS – CdTe/ZnS-QDs

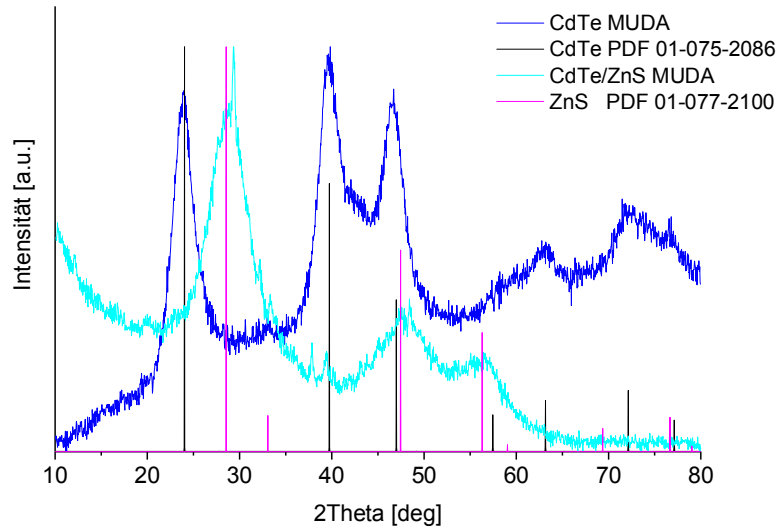
Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bereits teilweise veröffentlicht unter: A. S. Schulze, I. Tavernaro, F. Machka, O. Dakischew, K. S. Lips, M. S. Wickleder, „Tuning optical properties of water-soluble CdTe quantum dots for biological applications“ *J. Nanopart. Res.* **2017**, *19*, 70.<sup>[162]</sup> Da es sich bei Cadmium um ein toxisches Schwermetall handelt, das sich in verschiedenen Geweben einlagern, das Erbgut schädigen kann und kanzerogen ist, ist es wichtig ein Austreten davon in biologischen Systemen zu verhindern. Eine passivierende Schale aus Zinksulfid kann dafür verwendet werden. Darüber hinaus kann eine solche Schale auch prinzipiell die Oberflächendefekte minimieren und so die Quantenausbeute erhöhen, da die strahlungsfreie Relaxation an diesen Defekten reduziert wird, worauf in Kapitel 2.3.2 bereits genauer eingegangen wurde. In diesem Fall wurde die Schale ebenfalls durch eine Mikrowellenreaktion auf die Partikel gebracht. Dabei werden die unpassivierten QDs mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  versetzt und in der Mikrowelle für 5 min auf 60 °C erhitzt (Abb. 37). Die Mikrowelle wurde gewählt, da sowohl das Erhitzen als auch das Abkühlen schnell und gleichmäßig erfolgt. Die Reaktion wurde für CdTe-QDs mit MUDA, MOA und TGA als Ligand durchgeführt, wobei die Partikelkerne vorher bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen hergestellt wurden. Für die CdTe-MUDA-QDs wurden die Partikel mit beiden Verhältnissen (1:2 und 2:1) von Cd:Te benutzt.



**Abb. 37** Passivierung der CdTe-QDs mit einer ZnS-Schale nach He *et al.*<sup>[89]</sup>

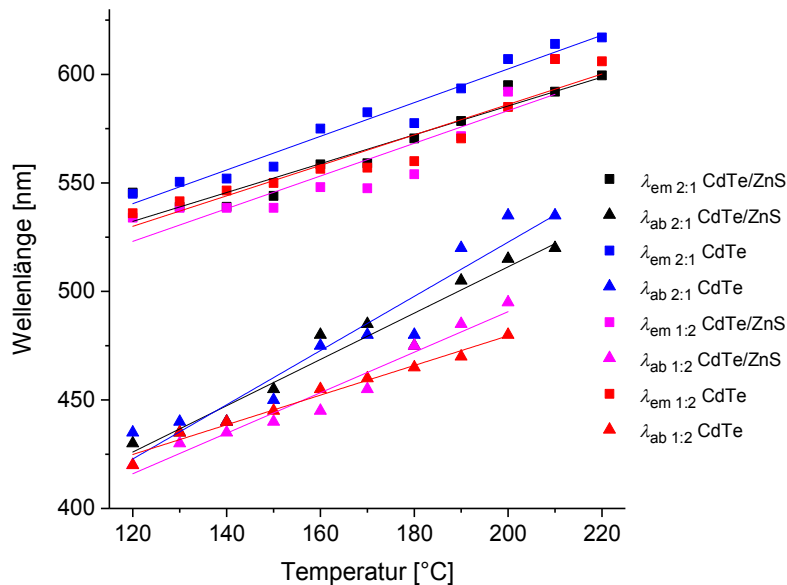
Die erhaltenen Partikel mit MUDA sind wie zu erwarten etwas größer als die QDs ohne Schale (Tab. 2). Da die Größenzunahme jedoch im Subnanometerbereich liegt, ist davon auszugehen, dass es sich lediglich um wenige Monolagen an ZnS handelt. Auch auf die Dispersität wirkt sich die Schale nicht negativ aus, da sich Standardabweichungen nicht signifikant vergrößern.

Eine EDX-Analyse bestätigt ebenfalls die Präsenz der ZnS-Schale, eine homogene Verteilung von Cadmium, Tellur, Schwefel und Zink wurde gefunden. Es konnten große Mengen Zink (44 mol-%) und Schwefel (41 mol-%) und geringere Mengen Tellur (4 mol-%) und Cadmium (11 mol-%) nachgewiesen werden. Da der Anteil der gefundenen Elemente der Schale wesentlich höher ist als der Anteil des Kernmaterials, kann darauf geschlossen werden, dass die Passivierung erfolgreich war. Darüber hinaus wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm der QDs vor und nach der Passivierung aufgenommen. Vor der Passivierung sind deutlich die CdTe-Reflexe zu sehen, nach der Passivierung jedoch nur noch die Reflexe von ZnS (Abb. 38).<sup>[162]</sup>



**Abb. 38** Röntgenpulverdiffraktogramme (normiert) von CdTe-MUDA-QDs vor und nach der Passivierung mit einer ZnS-Schale.

Durch die Größenzunahme der NP war allerdings zu erwarten, dass sich sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsmaximum zu längeren Wellenlängen verschieben. Dies war allerdings nicht der Fall, zwar verschiebt sich die Absorption für die Zusammensetzung Cd:Te 1:2 zu längeren Wellenlängen, die Emission jedoch wird zu kürzeren verschoben. Für die Zusammensetzung Cd:Te 2:1 ist für die Emission das gleiche Verhalten zu beobachten. Allerdings wird auch hier die Absorption weitgehend blau- oder in wenigen Fällen leicht rotverschoben (Abb. 39, Tab. 2).



**Abb. 39** Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsmaxima ( $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$ ) von der Synthesetemperatur von CdTe-MUDA QDs von der Zusammensetzung Cd:Te 1:2 und 2:1 von und nach der Passivierung mit einer ZnS-Schale.

Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass eine Wechselwirkung zwischen dem ZnS-Schalenmaterial und dem CdTe-Kernmaterial stattfindet. Reines ZnS besitzt eine größere Bandlücke mit  $3,7 \text{ eV}^{[165]}$  als

CdTe mit 1,5 eV<sup>[165]</sup> und würde somit in einem kürzerwelligen Bereich des Spektrums (UV bis blau)<sup>[38]</sup> emittieren und absorbieren. Eventuell vermischen sich die Elemente Cadmium, Zink, Schwefel und Tellur an der Grenze zwischen CdTe-Kern und ZnS-Schale zu Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te<sub>y</sub>Si<sub>1-y</sub>, welches eine größere Bandlücke besitzen würde als reines CdTe.<sup>[89,94]</sup> Aufgrund dessen können die Absorptions- und Emissionsmaxima leicht blauverschoben werden. Eventuell könnte dies in weiterführenden Arbeiten mittels XPS überprüft werden.

**Tab. 2** Zusammenfassung der Partikelgrößen, Absorptions- und Emissionsmaxima von CdTe/ZnS-MUDA-NP mit den Syntheseverhältnissen Cd:Te 1:2 und 2:1.  $\Delta\lambda_{ab}$  bzw.  $\Delta\lambda_{em}$  ist die Differenz aus dem jeweiligen Maximum vor und nach der Passivierung.  $T$  bezieht sich auf die Synthesetemperatur bei der Herstellung des CdTe-Kerns, nicht auf die Schale. Die Emissionsmessungen erfolgten mit einer Anregung von  $\lambda_{ex} = 350$  nm (k. A. = der Wert kann nicht bestimmt werden).

$T$ [°C]	$d_{1:2}$ [nm]	$\lambda_{ab\ 1:2}$ [nm]	$\Delta\lambda_{ab\ 1:2}$ [nm]	$\lambda_{em\ 1:2}$ [nm]	$\Delta\lambda_{em\ 1:2}$ [nm]	$d_{2:1}$ [nm]	$\lambda_{ab\ 2:1}$ [nm]	$\Delta\lambda_{ab\ 2:1}$ [nm]	$\lambda_{em\ 2:1}$ [nm]	$\Delta\lambda_{em\ 2:1}$ [nm]
120	2,8 ± 0,4	420	±0	534,5	-1,5	2,8 ± 0,6	430	-5	545,5	+0,5
130	2,6 ± 0,3	430	+5	534	-7,5	2,8 ± 0,6	435	-5	539	-11,5
140	2,7 ± 0,3	435	+5	538,5	-8	3,0 ± 0,5	440	±0	539	-13
150	2,9 ± 0,3	440	+5	538,5	-11,5	2,7 ± 0,4	455	+5	544	-13,5
160	2,6 ± 0,3	445	+10	538,5	-18	2,9 ± 0,4	480	+5	558,5	-16,5
170	2,9 ± 0,3	455	-5	548	-9	2,8 ± 0,4	485	+5	559	-23,5
180	2,7 ± 0,5	475	+10	547,5	-12,5	2,7 ± 0,4	475	-5	570,5	-7
190	2,8 ± 0,5	485	+15	554	-16,5	2,8 ± 0,5	505	-15	578,5	-15
200	2,6 ± 0,4	495	+15	571,5	-13,5	3,0 ± 0,4	515	-20	595	-12
210	2,9 ± 0,4	k. A.	k. A.	592	-15	2,8 ± 0,4	520	-15	592	-22
220	3,0 ± 0,4	k. A.	k. A.	607	+1	3,7 ± 0,8	k. A.	k. A.	599,5	-17,5

Partikel mit MOA und TGA zeigen keine signifikante Größenzunahme. Allerdings ändern sich die optischen Eigenschaften. Für CdTe-MOA stellte sich heraus, dass für niedrigere Temperaturen die Absorption blauverschoben wird, während sie für höhere (160 °C, 170 °C) leicht rotverschoben wird. Für höhere Reaktionstemperaturen war es nicht möglich die Absorptionsmaxima zu bestimmen. Bei der Emission verhält es sich anders: für die meisten Partikel erfolgt eine Verschiebung hin zu längeren Wellenlängen. Auch für Partikel mit TGA als Ligand konnte eine deutliche Rotverschiebung der Emissionsmaxima festgestellt werden. Die Absorptionsmaxima sind teilweise rot- und teilweise blauverschoben, allerdings unterscheiden sie sich nur wenig von den unpassivierten Partikeln (Tab. 3). Da im Gegensatz zu CdTe-MUDA für die Emission für Partikel mit MOA und TGA meist hin zu längeren Wellenlängen verschoben ist, scheint es hier nicht oder nur in wesentlich geringerem Maße zur Bildung einer Mischphase zu kommen. Sowohl Partikel mit MOA als auch mit TGA sind größer als die QD mit MUDA als Ligand. Dies könnte das Verhalten erklären. Die Mischphase bildet sich wahrscheinlich nur an der Grenze zwischen Kern und Schale aus. Da die Partikel mit MUDA kleiner sind, besitzen sie auch prozentual mehr Oberflächenatome als Partikel mit MOA und TGA. Die Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima richtet sich dabei nach der Größenzunahme und dem Anteil der Mischphase. Für kleinere Partikel spielt die Blauverschiebung eine größere Rolle, da die Mischkristalle einen größeren prozentualen Anteil an der gesamten Atomanzahl ausmachen würden.

Für größere Partikel ist die Größenzunahme relevanter, da sie prozentual weniger Mischkristalle enthalten und somit Absorptions- und Emissionsmaximums rotverschoben werden.

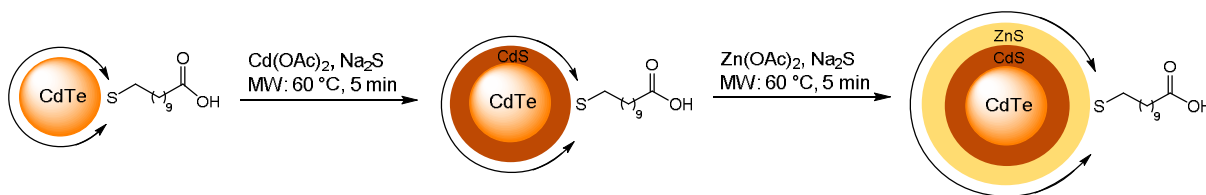
**Tab. 3** Zusammenfassung der Partikelgrößen, Absorptions- und Emissionsmaxima von CdTe/ZnS-MOA und CdTe/ZnS-TGA-NP.  $\Delta\lambda_{ab}$  bzw.  $\Delta\lambda_{em}$  ist die Differenz aus dem jeweiligen Maximum vor und nach der Passivierung.  $T$  bezieht sich auf die Synthesetemperatur bei der Herstellung des CdTe-Kerns, nicht auf die Schale. Die Emissionsmessungen erfolgten mit einer Anregung von  $\lambda_{ex} = 350$  nm (k. A. = der Wert kann nicht bestimmt werden).

$T$ [°C]	$d_{MOA}$ [nm]	$\lambda_{ab\ MOA}$ [nm]	$\Delta\lambda_{ab\ MOA}$ [nm]	$\lambda_{em\ MOA}$ [nm]	$\Delta\lambda_{em\ MOA}$ [nm]	$d_{TGA}$ [nm]	$\lambda_{ab\ TGA}$ [nm]	$\Delta\lambda_{ab\ TGA}$ [nm]	$\lambda_{em\ TGA}$ [nm]	$\Delta\lambda_{em\ TGA}$ [nm]
120	3,2 ± 0,4	420	-20	566,5	+31,5	3,3 ± 0,3	525	+5	608	+38
130	3,1 ± 0,4	420	-20	546,5	+7,5	3,3 ± 0,3	545	+10	616	+35,5
140	3,0 ± 0,3	415	-35	528	-13	3,3 ± 0,3	565	±0	615	+24,5
150	3,1 ± 0,3	410	-45	537,5	-6	3,4 ± 0,3	590	-5	633	+31
160	3,2 ± 0,5	450	+10	588,5	+48,5	3,4 ± 0,3	600	-5	649	+25
170	3,2 ± 0,4	455	+10	582,5	+26,5	-	-	-	-	-
180	3,0 ± 0,5	k. A.	k. A.	573,5	-5,5	-	-	-	-	-
190	3,2 ± 0,3	k. A.	k. A.	608	+11,5	-	-	-	-	-
200	3,2 ± 0,4	k. A.	k. A.	616	+6,5	-	-	-	-	-
210	3,3 ± 0,5	k. A.	k. A.	623	+0,5	-	-	-	-	-
220	3,3 ± 0,4	k. A.	k. A.	650	+35,5	-	-	-	-	-

#### 4.2.2. Passivierung mit einem Kern/Schale/Schale-System – CdTe/CdS/ZnS-NP

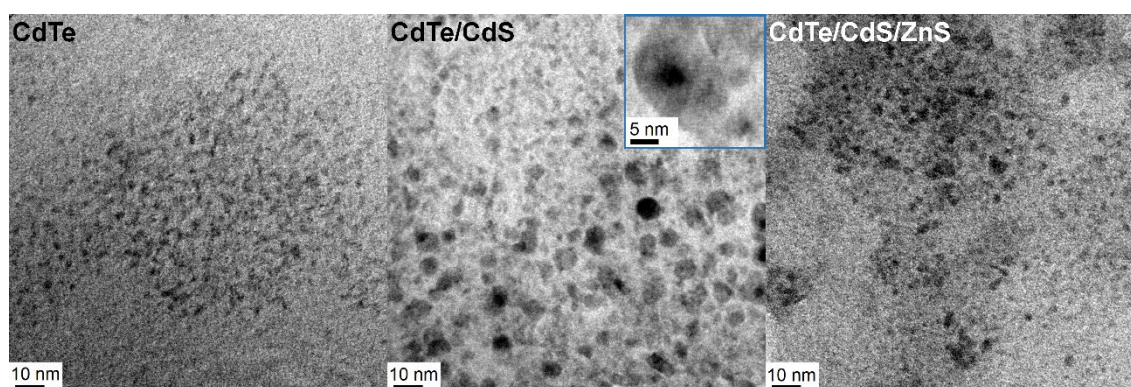
Obwohl CdTe und ZnS beide in der kubischen Zinkblende-Struktur kristallisieren, kommt es aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter der beiden Materialien zu Spannungen zwischen ihnen. Es ist möglich, dass durch diese Spannungen die Quantenausbeute abnimmt, anstatt sich zu erhöhen. Da die Gitterspannung zwischen CdTe und ZnS mit 16,4 %<sup>[89]</sup> relativ hoch ist, wurde versucht dies zu verringern, indem zuerst eine Schale aus CdS und dann eine zweite Schale aus ZnS aufgebracht wurde, um so ein CdTe/CdS/ZnS-CSS-System zu erhalten. Die Gitterspannung kann so stufenweise ansteigen, von CdTe zu CdS mit 10 %<sup>[109]</sup> und dann von CdS auf ZnS mit 6,4 %<sup>[89]</sup>. Dadurch ist es theoretisch möglich die Quantenausbeute zu erhöhen. Auch von den Bandlücken her ist dieses System günstig. Sie nehmen von CdTe bis ZnS zu mit 1,5 eV<sup>[165]</sup> für CdTe; 2,5 eV<sup>[165]</sup> für CdS und 3,7 eV<sup>[165]</sup> für ZnS. Außerdem liegen die die Valenzband- und Leitungsband-Kanten jeweils in der Bandlücke des Materials mit der nächstgrößeren Bandlücke. Durch diese Anordnung sollten die Exzitonen, die im Kern entstehen, auch dort eingeeengt werden und sollten keine Möglichkeit haben an Oberflächendefekten zu relaxieren.

Das Aufbringen der CdS-Schale, erfolgte analog zu dem Aufbringen der ZnS-Schale (Kap. 4.2.1). Es wurden die CdTe-NP mit Cd(OAc)<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>S in der MW für 5 min auf 60 °C erhitzt.



**Abb. 40** Passivierung der CdTe-QDs mit einer CdS- und einer ZnS-Schale nach He *et al.*<sup>[89]</sup>

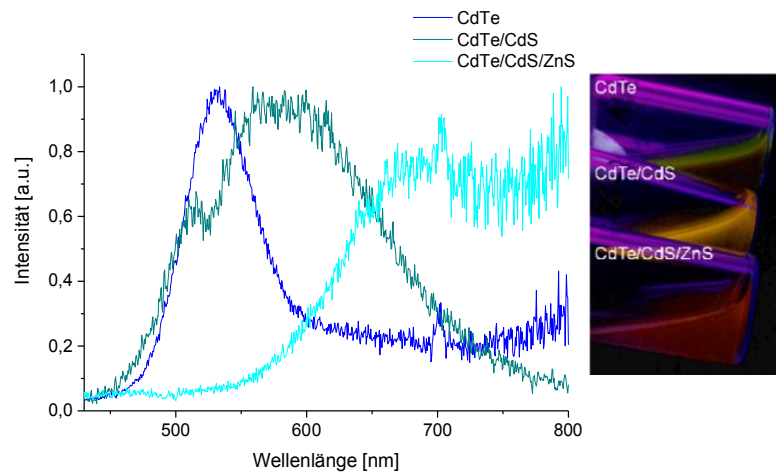
Anhand der TEM-Aufnahmen konnte allerdings festgestellt werden, dass die CdTe/CdS-NP nicht monodispers sind. Die CdS-Schale scheint sehr unregelmäßig aufzuwachsen (Abb. 41). Während auf einigen NP sich keine oder nur eine sehr dünne Schale aus wenigen Monolagen befindet, ist die Schale bei anderen NP größer als der Durchmesser des Partikelkerns. Die durchschnittliche Partikelgröße stieg von  $2,2 \pm 0,3$  nm auf  $3,2 \pm 1,1$  nm an. Anschließend wurden die QDs auf gleiche Weise mit einer ZnS-Schale passiviert. Die durchschnittliche Partikelgröße blieb ungefähr gleich mit  $3,3 \pm 0,6$  nm, allerdings nahm die Standardabweichung ab. Auch in den TEM-Aufnahmen sind keine größeren NP zu erkennen wie bei CdTe/CdS. Es ist möglich, dass die großen Partikel agglomeriert und ausgefallen sind und beim Aufarbeiten entfernt wurden. Die Möglichkeit, dass sich neue NP aus ZnS gebildet haben, besteht außerdem.



**Abb. 41** TEM-Aufnahmen von CdTe-, CdTe/CdS- und CdTe/CdS/ZnS-NP.

Auch die optischen Eigenschaften ließen sich nicht durch die CSS-Partikel verbessern, was auch mit der Polydispersität in Zusammenhang steht. In den Emissionsspektren (Abb. 42) ist zu erkennen, dass sich das Emissionsmaximum zu längeren Wellenlängen verschiebt, was durch die Größenzunahme zu erwarten war. Allerdings nimmt auch die Breite der Emissionsbanden zu und es ist mehr als ein Maximum bei CdTe/CdS zu erkennen. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der ohnehin polydispersen Partikel, auch die Bildung von CdS-NP kann nicht ausgeschlossen werden. Bei den CdTe/CdS/ZnS-NP wird sogar ein ganzer Bereich im sichtbaren und im NIR-Bereich emittiert, was wiederum auf recht polydisperse NP hindeutet. Dazu kommt, dass die Emissionsintensität nicht besonders groß war. Alles in allem ist es einfacher nur eine Schale aus ZnS aufzubringen, neben dem zusätzlich Zeitaufwand zur Herstellung der CSS-NP verbessern sich die optischen Eigenschaften nicht, was wahrscheinlich zum Großteil auf das unregelmäßige Aufwachsen der CdS-Schale zurückzuführen ist.





**Abb. 42** Normiertes Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) von CdTe (120 °C), CdTe/CdS und CdTe/CdS/ZnS jeweils mit MUDA als Ligand. Das Foto zeigt die Emission unter UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ).

### 4.3. Fazit

Durch die systematische Änderung einzelner Parameter bei der Mikrowellensynthese von CdTe-QDs konnte ein Einfluss der Reaktionstemperatur und -zeit, der Liganden und der Schale auf die Eigenschaften der QDs festgestellt werden. Sowohl höhere Reaktionstemperaturen als auch kürzere Alkylketten bei den verwendeten Liganden bewirken eine Rotverschiebung der emittierten und absorbierten Wellenlängen. Beim Aufbringen der Schale zeigt sich, dass die Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima ebenfalls von der Alkylkettenlänge abhängig ist, so werden für QDs mit längen Liganden diese Werte leicht blau-, für QDs mit kürzeren Liganden diese Werte rotverschoben. Durch das Nutzen diese Erkenntnisse können gezielt Partikel mit den gewünschten optischen Eigenschaften erhalten werden.

### 4.4. Synthese und Charakterisierung von weiteren binären und ternären II-VI-QD-Systemen

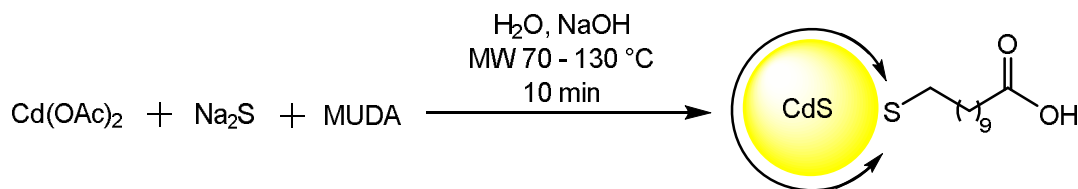
Wie bereits erwähnt emittieren CdTe-QD im Bereich zwischen 500 bis 800 nm für 2 bis 8 nm große Partikel.<sup>[31]</sup> Um einen größeren Bereich des elektromagnetischen Spektrums abzudecken, wurde versucht die Zusammensetzung der QDs zu variieren. Denn nicht nur die Größe und die Form, sondern auch die Zusammensetzung wirkt sich auf die optischen Eigenschaften dieser Partikel aus. Um ein vergleichbares Systeme zu haben, wurden verschiedene binäre und ternäre II-VI-Halbleiter verwendet, zu denen auch CdTe gehört.



#### 4.4.1. Binäre II-VI-QDs

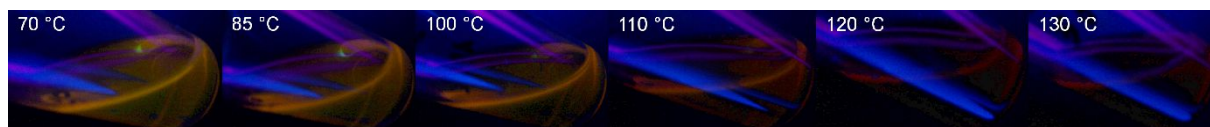
##### 4.4.1.1. Synthese und Charakterisierung von CdS-MUDA-QDs

Auf ähnliche Weise wie die CdTe-QDs wurde versucht CdS-NPs zu synthetisieren. Dabei wurden  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ , MUDA und  $\text{Na}_2\text{S}$  als Ausgangssubstanzen verwendet. Eine  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wurde in eine  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ -Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich bereits nach dem Zusammenführen bei RT gelb und wies auch schon zu diesem Zeitpunkt eine Emission im gelben Bereich auf, was auf die Anwesenheit von Nanopartikel schließen lässt. Somit scheinen sich CdS-NP sehr schnell und ohne höhere Temperaturen bilden zu können. Die Reaktion in der Mikrowelle erfolgte bei niedrigeren Temperaturen als die Synthese von CdTe-NP. So wurden die Reaktionslösungen nur auf 70 bis 130 °C erhitzt.



**Abb. 43** Schematische Darstellung der Synthese von CdS-NP.

Es konnte beobachtet werden, dass die NP zwar gelboranges bis rotes Licht emittierten, dieses aber wesentlich schwächer war als die Emission der CdTe-NP (Abb. 44). Darüber hinaus nahm die Intensität mit zunehmender Temperatur immer stärker ab. Dieses Verhalten kann auf Defekte im Kristallgitter zurückgeführt werden. Auf diese Weise können die Exzitonen strahlungsfrei an eben jenen Defekten relaxieren, wodurch die Emission abgeschwächt wird. Die Farbe der Emission weist außerdem darauf hin, dass es sich nicht um eine reine Bandkantenemission handelt. Aufgrund der Bandlücke von 2,5 eV<sup>[165]</sup> sollte CdS maximal grünes Licht von 500 nm Wellenlänge emittieren können. Die Emission von gelborangem und rotem Licht zeigt, dass Defekte, in Form von  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Leerstellen, an der Emission beteiligt sind die Fangzustände innerhalb der Bandlücke erzeugen. Da die Emission stark ins Rote verschoben ist, können selbst tiefe Fangzustände daran beteiligt sind, die laut Literatur<sup>[37]</sup> zwischen 700 und 760 nm emittieren.

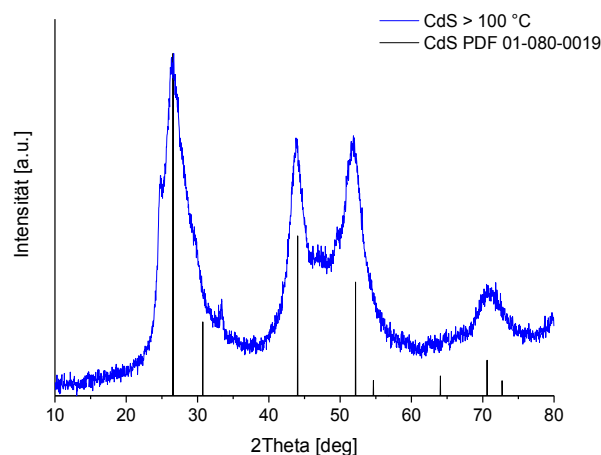


**Abb. 44** Fluoreszenz von CdS-MUDA-QDs ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ), direkt nach der Mikrowellensynthese und vor dem Aufarbeiten.

Des Weiteren ergaben sich bei den CdS-NP Probleme bei der Aufarbeitung. Beim Fällen der QDs mit Isopropanol und beim Waschen lösten sich anscheinend die Liganden zumindest teilweise von der Oberfläche der Partikel, so dass diese ausfielen und nicht mehr in Wasser dispergierbar waren. Da die

NP keine stabile Suspension mehr bildeten, war es auch nicht möglich UV/Vis- und Emissionsspektren zu messen. Dass es sich wirklich um CdS-NP handelt, wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt (Abb. 45). Die Reflexlagen stimmen mit denen von CdS überein, außerdem sind die Reflexe sehr breit, was ein Beweis für das Vorhandensein von NP ist.

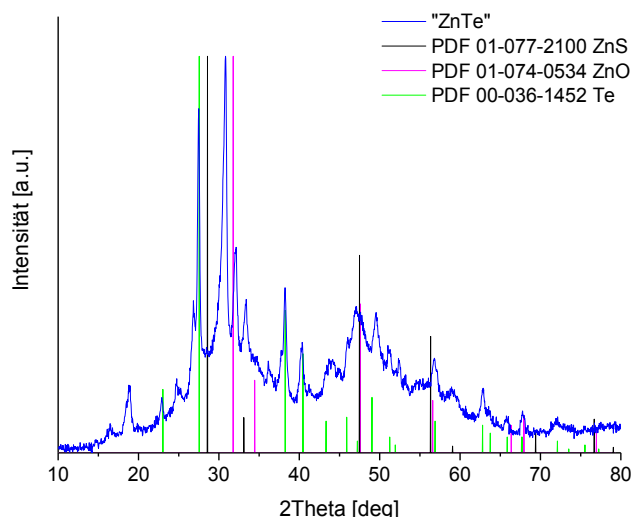
Aufgrund der geringen Lumineszenz und der Probleme bei der Aufarbeitung wurden keine weiteren Untersuchungen zu CdS-QDs durchgeführt. Um allerdings die giftigen Elemente Cadmium und/oder Tellur durch weniger bedenkliche Materialien zu ersetzen, wurden Untersuchungen an Zn-basierten QDs durchgeführt, auf die im nachfolgenden Kapitel eingegangen wird.



**Abb. 45** Röntgenpulverdiffraktogramm (normiert) der CdS-QDs. Die QDs synthetisiert bei 100 °C, 110 °C und 140 °C wurden für die Messung vereint.

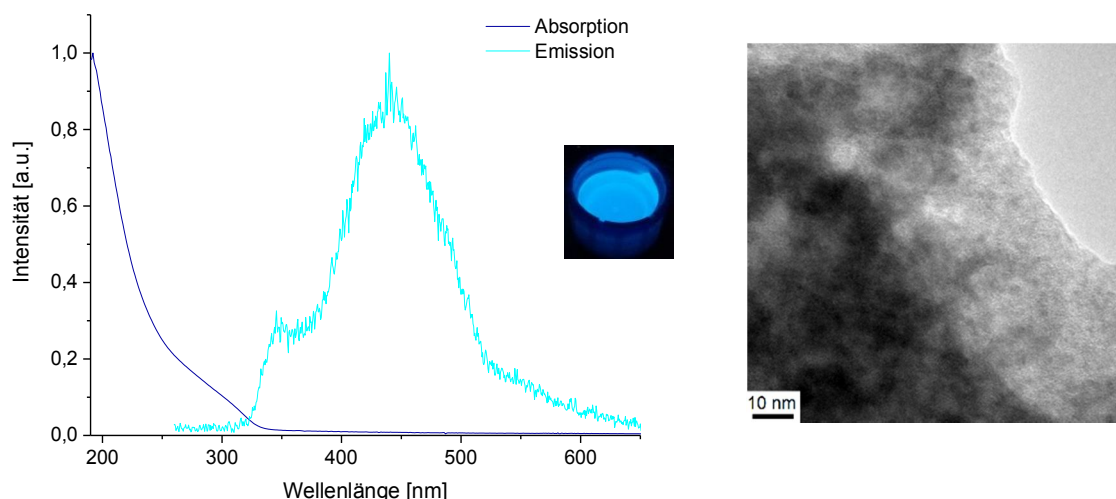
#### 4.4.1.2. Synthese und Charakterisierung von ZnTe-MUDA- und ZnS-MUDA-QDs

Um das giftige Cadmium durch ein unbedenkliches Element zu ersetzen, wurde Zink verwendet. Dabei wurde sowohl versucht ZnTe- als auch ZnS-NP mit MUDA als Ligand zu synthetisieren. ZnTe-NP wurde aus  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  und  $\text{NaHTe}$  in basischer Lösung hergestellt. Dabei wurde nach dem Erhitzen mit der Mikrowelle eine gelbe Lösung erhalten, die jedoch nicht lumineszierte. Darüber hinaus zerfiel diese Lösung bei Kontakt mit der Luft. Es fielen schwarze Flocken aus. Aus diesem Grund war ein Aufarbeiten nicht möglich. Das zerfallene Produkt wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Abb. 46) untersucht. Allerdings konnte ermittelt werden, dass elementares Tellur und wahrscheinlich auch Zinkoxid in diesem Gemisch vorhanden sind, was die Oxidation durch Luftsauerstoff bestätigt. Zu geringeren Mengen könnte auch Zinksulfid gebildet worden sein. Als Schwefelquelle könnte der Thiolligand MUDA fungiert haben. Ohne genauere Analysen ist es jedoch nicht möglich sämtliche Zerfallsprodukte mit Sicherheit zu bestimmen. Außerdem ist es auch nicht möglich zu sagen, ob es sich bei der gelben Lösung wirklich um ZnTe-QDs handelte oder um eine andere Verbindung.



**Abb. 46** Röntgenpulverdiffraktogramm (normiert) vom Zerfallsprodukt der „ZnTe“-NP.

Neben ZnTe wurden auch ZnS-QDs synthetisiert. ZnS besitzt mit  $3,7 \text{ eV}^{[165]}$  eine größere Bandlücke als CdTe mit  $1,5 \text{ eV}^{[165]}$ , weshalb es kürzere Wellenlängen absorbiert und emittiert. ZnS emittiert im UV- bis in den blau/violetten Bereich des elektromagnetischen Spektrums.<sup>[38]</sup> Als Edukte wurden  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  verwendet, MUDA diente als Ligand. Die Reaktion erfolgte analog zu den Synthesen anderer QDs, indem die Reaktionslösung mittels einer Mikrowelle erhitzt wurde. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich um eine farblose Suspension. Die TEM-Aufnahmen (Abb. 47) zeigen Nanopartikel mit einer Größe von  $2,8 \pm 0,4 \text{ nm}$ , somit sind die ZnS-NP etwas größer als CdTe-NP mit MUDA als Ligand. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca.  $\lambda_{\text{ab}} = 280 \text{ nm}$ , also im ultravioletten Bereich. Das Emissionsmaximum ist bei  $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$  zu finden, dies entspricht blauem Licht.



**Abb. 47** Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$ ) mit einem Foto der Lumineszenz der ZnS-NP;  $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$  (links), TEM-Aufnahme (rechts) von ZnS-MUDA-NP.

Die Emission ist allerdings nicht allein auf die Bandlücke zurückzuführen, sondern auch auf Oberflächendefekte in Form von  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Leerstellen.<sup>[38]</sup> Aufgrund einer Bandlücke von  $3,7 \text{ eV}^{[165]}$

kann ohne Defekte die Emission maximal ca.  $\lambda_{em} = 335$  nm betragen. Durch die Leerstellen können allerdings Fangzustände erzeugt werden, die eine Emission bei längeren Wellenlängen ermöglichen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 48) der QDs bestätigt, dass es sich um ZnS handelt. Die Reflexe von ZnS sind vorhanden, außerdem kann an den sehr breiten Reflexen zusätzlich bestätigt werden, dass es sich um Nanopartikel handelt.

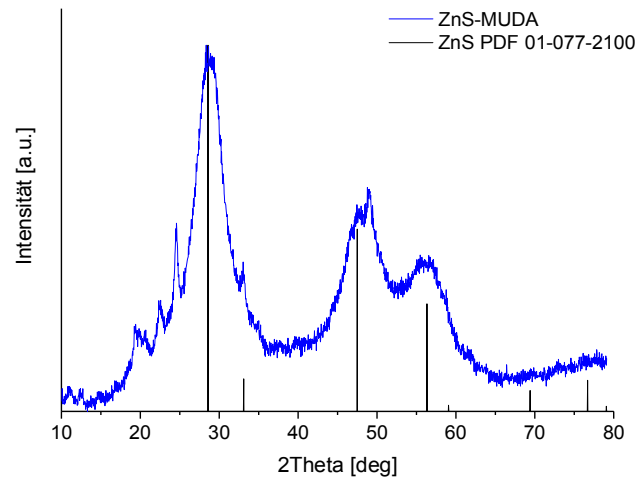


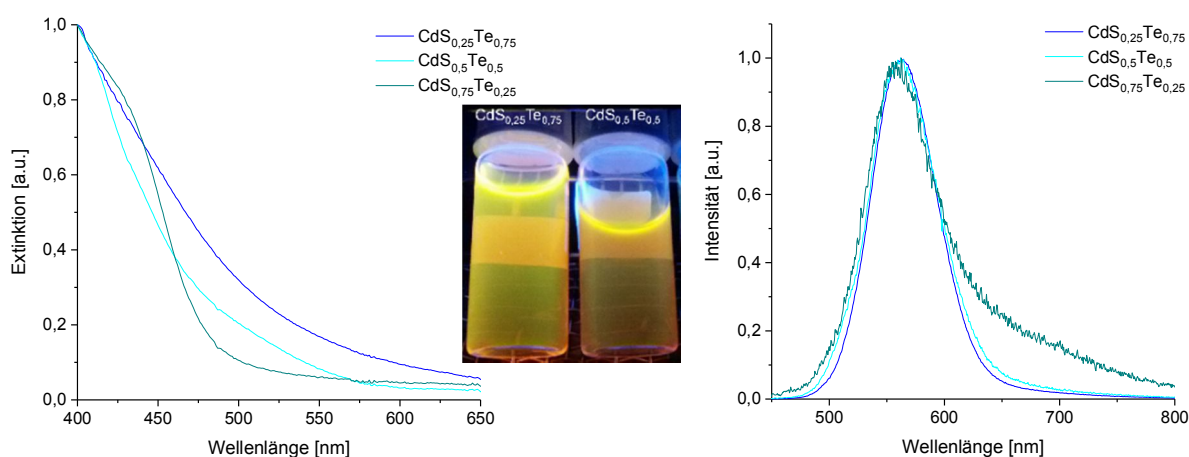
Abb. 48 Röntgenpulverdiffraktogramm (normiert) der ZnS-NP.

#### 4.4.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -MPA-, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ -MPA- und $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -MPA-QDs

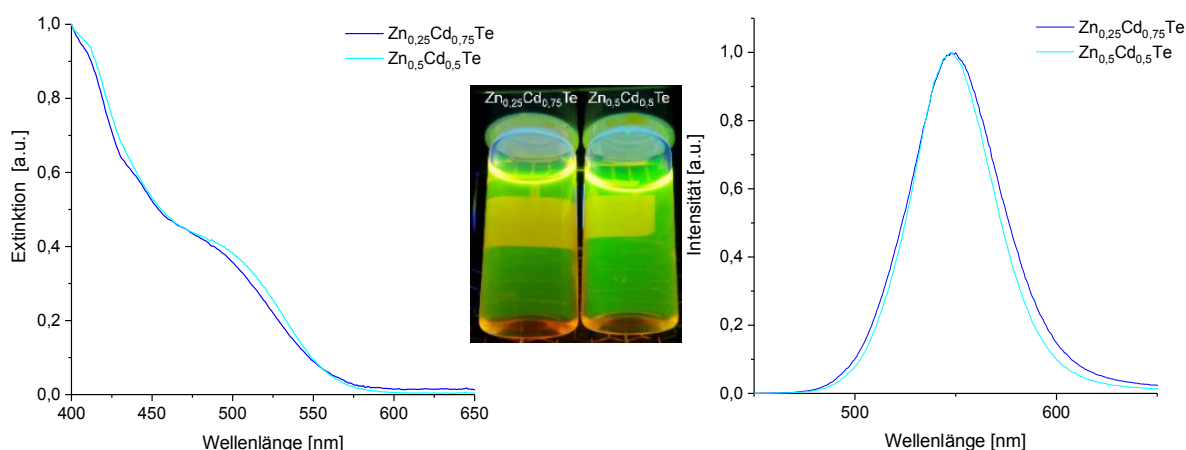
Neben den binären QDs wurden ternäre Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung aus Cd, Zn, Te und S mit MPA als Ligand synthetisiert. Die Synthese erfolgte analog zu der der CdTe-NP, wobei im Fall der  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ - und der  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ -NP entsprechende Anteile einer  $\text{Na}_2\text{S}$ - und einer  $\text{NaHTe}$ -Lösung zu der  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ - bzw. zu der  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ -Lösung gegeben wurden, um die gewünschte Zusammensetzung zu erzielen. Für  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  wurde ein Gemisch aus  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  und  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  in gewünschter Zusammensetzung vorgelegt und mit einer  $\text{NaHTe}$ -Lösung versetzt. Für  $x$  wurde jeweils 0,25; 0,5 oder 0,75 gewählt. Die Reaktionsgemische wurden mit einer Mikrowelle erhitzt.  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Partikel konnten nicht erhalten werden. Die Lösungen zerfielen, wie die der ZnTe-NP. Auch  $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Te}$ -NP konnten nicht synthetisiert werden, da die Lösung bei Luftkontakt ebenfalls zerfiel. Es ist erkennbar, dass in allen Fällen die Partikel Zink und Tellur enthielten. Generell scheint es nicht möglich zu sein, NP aus diesen Elementen durch die verwendete Synthese zu erhalten, obwohl es sich bei ZnTe und  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  um bekannte Verbindungen handelt, die sogar kommerziell verfügbar sind. Es ist wahrscheinlich, dass sich auch hier Tellur abscheidet und Zinkoxid sowie andere Zerfallsprodukte entstehen. Eventuell ist das Entstehen von ZnO hier die treibende Kraft, da es thermodynamisch günstiger ist, als  $\text{ZnTe}^{[166]}$  und durch die große Oberfläche der NP schnell gebildet werden kann.

$Zn_{0,25}Cd_{0,75}Te$  und  $Zn_{0,5}Cd_{0,5}Te$  enthalten zwar auch Zink und Tellur, jedoch auch größere Anteile an Cadmium. Cadmium könnte hier die Partikel bis zu einem gewissen Verhältnis von Zn: Cd stabilisieren.

$CdS_xTe_{1-x}$  und  $Zn_xCd_{1-x}Te$  für ( $x \leq 0,5$ ) konnten mit der verwendeten Synthesemethode erhalten werden. All diese kolloidalen Lösungen weisen Lumineszenz auf. Jedoch wurde aus den Absorptions- und Emissionsspektren deutlich, dass entgegen der Erwartungen, sich die Absorptions- und Emissionsmaxima für die unterschiedlichen Zusammensetzungen von  $CdS_xTe_{1-x}$  bzw.  $Zn_xCd_{1-x}Te$  nicht unterscheiden (Abb. 49, Abb. 50). Da CdTe, CdS, ZnTe und ZnS unterschiedliche Bandlücken besitzen, ist es nicht möglich, dass sich unabhängig von der Zusammensetzung die optischen Eigenschaften der NP nicht ändern. Es ist darum wahrscheinlich, dass die NP, die sich bilden, nicht die Zusammensetzung besitzen, die für die Synthese verwendet wurde, sondern dass unabhängig von den eingesetzten Elementverhältnissen immer NP gleicher Zusammensetzung entstehen.



**Abb. 49** Normiertes Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) ( $\lambda_{ex} = 350$  nm) der  $CdS_xTe_{1-x}$ -NP. Foto: Lumineszenz ( $\lambda_{ex} = 366$  nm) der  $CdS_xTe_{1-x}$ -MPA-QDs.



**Abb. 50** Normiertes Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) ( $\lambda_{ex} = 350$  nm) der  $Zn_xCd_{1-x}Te$ -NP. Foto: Lumineszenz ( $\lambda_{ex} = 366$  nm) der  $Zn_xCd_{1-x}Te$ -MPA-QDs.

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden zwar sowohl für  $CdS_xTe_{1-x}$  als auch für  $Zn_xCd_{1-x}Te$  aufgenommen, jedoch wurde aus diesen lediglich klar, dass die NP beim Eintrocknen nicht stabil bleiben

und zu verschiedenen Substanzen zerfallen. Die  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  zersetzen sich zu CdS und zu Te. Darüber hinaus können auch andere nicht identifizierbare Zerfallsprodukte gefunden werden. Auch anhand von EDX-Messungen konnte die Zusammensetzung nicht identifiziert werden. Da nicht nur die NP sondern auch der Ligand MPA Schwefel enthält, verfälscht dieser die eigentliche Zusammensetzung, indem sehr großen Mengen Schwefel gemessen werden. Auch die Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  sind bezüglich der Zusammensetzung nicht aussagekräftig. Beim Zerfall entstehen ebenfalls Tellur und andere Substanzen, die nicht identifiziert werden können. EDX-Analysen von  $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Te}$  und  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Te}$  bestätigen jedoch, dass die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte nicht den gewünschten Verhältnissen entspricht. Für beide Zusammensetzungen ist das Zn: Cd-Verhältnis ca. 1:1 ( $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Te}$ : Zn: Cd 49 %:51 %;  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Te}$ : Zn: Cd 47 %:53 %). Damit kann bestätigt werden, dass sich unabhängig von der eingesetzten Menge die Zusammensetzung der erhaltenen  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ -NP kaum unterscheidet. Eventuell spielen hier kinetische Ursachen eine Rolle, so dass ZnTe schneller gebildet wird als CdTe und so die  $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Te}$ -NP einen höheren Zinkanteil enthalten, als eingesetzt wurde.

**Tab. 4** Größe, Absorptions- und Emissionsmaxima der ternären Mischkristall-QDs.

Mischkristall QDs	$d$ [nm]	$\lambda_{\text{ab}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]
$\text{CdS}_{0,25}\text{Te}_{0,75}$	$3,0 \pm 0,7$	ca. 415	562
$\text{CdS}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$	$3,0 \pm 0,4$	ca. 405	562
$\text{CdS}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$	$2,7 \pm 0,3$	ca. 415	563
$\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Te}$	$3,1 \pm 0,4$	ca. 480	548
$\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Te}$	$3,7 \pm 0,4$	ca. 480	548
$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Te}$	-	-	-
$\text{ZnS}_{0,25}\text{Te}_{0,75}$	-	-	-
$\text{ZnS}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$	-	-	-
$\text{ZnS}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$	-	-	-

#### 4.4.3. Fazit

Die binären und ternären II-VI-QDs, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden, waren nicht in der Lage einen adäquaten Ersatz für CdTe-QDs darzustellen. QDs mit hohem Zn- und Te-Anteil waren nicht stabil. Die ternären Systeme aus Cd, Zn, Te und S, die stabil waren, zeigten zwar eine starke Fluoreszenz, wiesen jedoch z. T. große Abweichungen von der vorgesehenen Zusammensetzung auf. CdS fluoreszierten nur schwach, dazu kam, dass die Aufarbeitung problematisch war. Die einzigen II-VI-QDs, die keine negativen Eigenschaften zeigten, waren die ZnS-QDs. Durch die Absorption, die noch weiter in den kürzerwelligen Bereich verschoben ist, als bei CdTe und dadurch, dass die Emission nur von UV bis in den blauen Bereich verschoben werden kann, sind sie allerdings für eine Anwendung in biologischen Systemen nur bedingt geeignet. Im diesem Bereich wird auch die Autofluoreszenz des Gewebes angeregt, wodurch die Unterscheidbarkeit nicht mehr gegeben ist. Trotz ihrer potentiellen Toxizität, besitzen also CdTe-QDs genügend Vorteile um ihren Einsatz zu rechtfertigen.

## **4.5. Einfluss von Oligosaccharid-funktionalisierten QDs auf SH-SY5Y-Zellen**

### **4.5.1. Reduktion von LNT**

LNT wurde käuflich erworben, jedoch musste zunächst die Amidgruppe entfernt werden, da diese einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweist und somit nicht eine für weitere Funktionalisierung zur Verfügung steht. Üblicherweise werden Amidgruppen in basischer oder saurer Lösung unter Erhitzen bei Rückfluss entfernt. Da bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur allerdings ein Karamellisieren des Zuckers einsetzt, ist ein Erhitzen der Oligosaccharid-Lösung nicht möglich. Die basische bzw. saure Entfernung der Amidgruppe bei Raumtemperatur erwies sich als nicht erfolgreich, selbst bei großen Überschüssen an Säure bzw. Base. Lediglich die Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> war möglich, wenn auch anhand des NMRs erkennbar ist, dass sich nicht das gesamte Edukt umgesetzt hatte und es sich beim Produkt um ein Gemisch aus reduziertem (LNTet) und nicht reduziertem LNT handelte. Auf eine Trennung dieses Gemisches wurde allerdings verzichtet, da bei der Aufarbeitung der Partikel mittels Dialyse das nicht umgesetzte LNT ohnehin mit weiteren Verunreinigungen entfernt wird. Darüber hinaus ist aufgrund der Amidgruppe im nicht reduzierten LNT eine Bindung nicht möglich.

### **4.5.2. Synthese der CdTe/ZnS-QDs und Kupplung der Zucker Gluca und LNTet an die Partikel**

Für die Kupplung mit LNTet wurden CdTe-Partikel mit MUDA (180 °C), MHA (150 °C) und MPA (140 °C) verwendet, die in einer MW-Reaktion synthetisiert wurden. Die Kupplung mit Glucosamin (Gluca) erfolgte nur mit CdTe/ZnS-MUDA (180 °C). Nach der Synthese wurden die QDs mit einer ZnS-Schale versehen, um eventuelle zytotoxische Effekte zu reduzieren. TEM-Aufnahmen, UV/Vis- und Emissionsmessungen wurden durchgeführt, um sicherzustellen, dass die QDs durch die Kupplung nicht agglomerieren. Die Werte für die Absorptions- und Emissionsmaxima der CdTe-QDs weichen von denen in Kapitel 4.1.1 und 4.1.3 ab, da bei dieser Synthese die Temperaturkontrolle nur mit dem IR-Sensor der Mikrowelle erfolgte statt sonst über die Rubinfaseroptik. Da die IR-Temperatur an der Außenseite des Reaktionsgemisches gemessen wird, nicht in der Mitte wie bei der Faseroptik, kann die eigentliche Temperatur der Lösung abweichen, was zu anderen Eigenschaften führen kann.

Für alle QDs konnte festgestellt werden, dass die Größe nach der Passivierung mit der ZnS-Schale leicht zunahm (Tab. 5, Abb. 51 bis Abb. 53). Außerdem ist eine leichte Blauverschiebung der Emissionsmaxima für die QDs mit MPA und MUDA zu beobachten. Für die QDs mit MHA erfolgte eine Verschiebung hin zu längeren Wellenlängen. (Tab. 5)

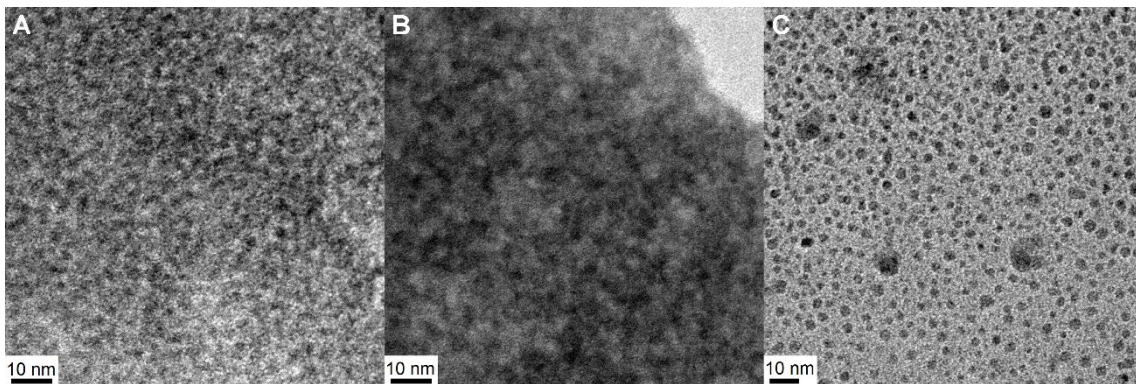
Nach der Kupplung mit LNTet konnte für die QDs mit MPA eine weitere Rotverschiebung der Emission festgestellt werden, was durch die Größenzunahme der Partikel nach der Kupplung erklärt werden kann.



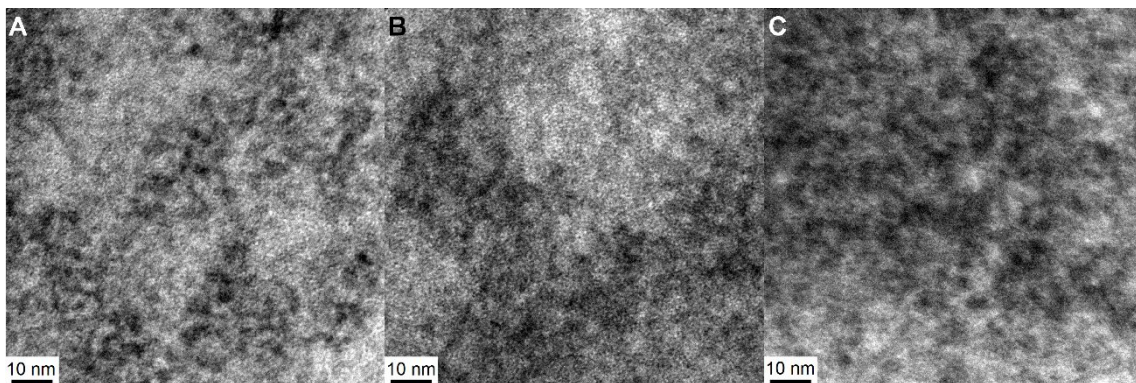
Für Partikel mit MHA wurde eine Abnahme der Partikelgröße festgestellt, jedoch verschob sich die Emission zu längeren Wellenlängen. Eventuell sind einige Partikel agglomeriert und ausgefallen, sodass die durchschnittliche Partikelgröße abnahm. Außerdem muss hier angemerkt werden, dass sich die Kupplung negativ auf die Stabilität dieser beiden Partikelsorten auswirkte, weshalb sie für weitere Untersuchungen nicht mehr verwendet wurden. Für die QDs mit MUDA wurde eine weitere Blauverschiebung der Emission nach der Kupplung mit LNTet bzw. mit Gluca beobachtet, die Partikelgröße blieb allerdings konstant und die Suspension war stabil.

**Tab. 5** Zusammenfassung der Daten der QDs, die für die Untersuchungen an den Zellen verwendet werden sollten. Die Temperaturkontrolle erfolgte in diesem Falls nur über den IR-Sensor (ohne Rubinfaseroptik). Die Emissionsmessungen erfolgten mit einer Anregung von  $\lambda_{ex} = 350$  nm.

QDs	$d$ [nm]	$\lambda_{ab}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]
CdTe-MPA (140 C)	$2,7 \pm 0,4$	ca. 560	657
CdTe/ZnS-MPA	$2,9 \pm 0,4$	ca. 565	643,5
CdTe/ZnS-MPA-LNTet	$3,3 \pm 0,5$	ca. 570	660
CdTe-MHA (150 C)	$2,5 \pm 0,4$	ca. 520	578,5
CdTe/ZnS-MHA	$2,9 \pm 0,4$	ca. 540	604
CdTe/ZnS-MHA-LNTet	$2,6 \pm 0,4$	ca. 565	628,5
CdTe-MUDA (180 C)	$2,4 \pm 0,4$	ca. 470	550,5
CdTe/ZnS-MUDA	$2,7 \pm 0,4$	ca. 470	546
CdTe/ZnS-MUDA-LNTet	$2,7 \pm 0,5$	ca. 470	534
CdTe/ZnS-MUDA-Gluca	$2,7 \pm 0,4$	ca. 470	539,5

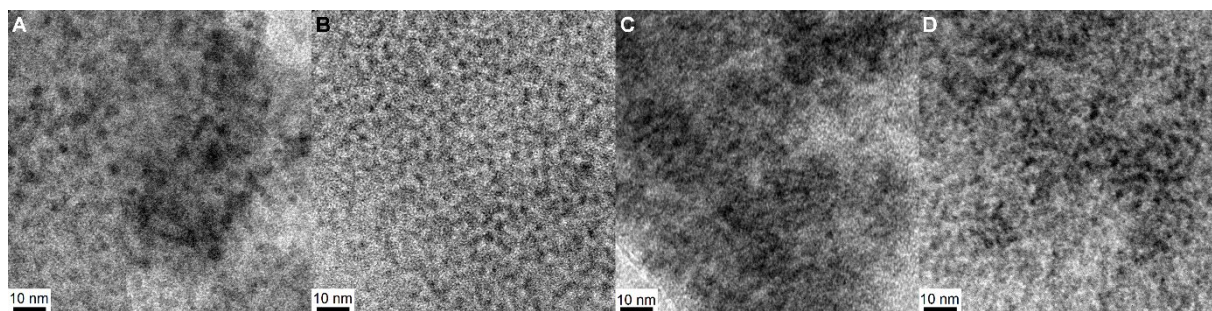


**Abb. 51** TEM-Aufnahmen von A) CdTe-MPA, B) CdTe/ZnS-MPA, C) CdTe/ZnS-MPA-LNTet.



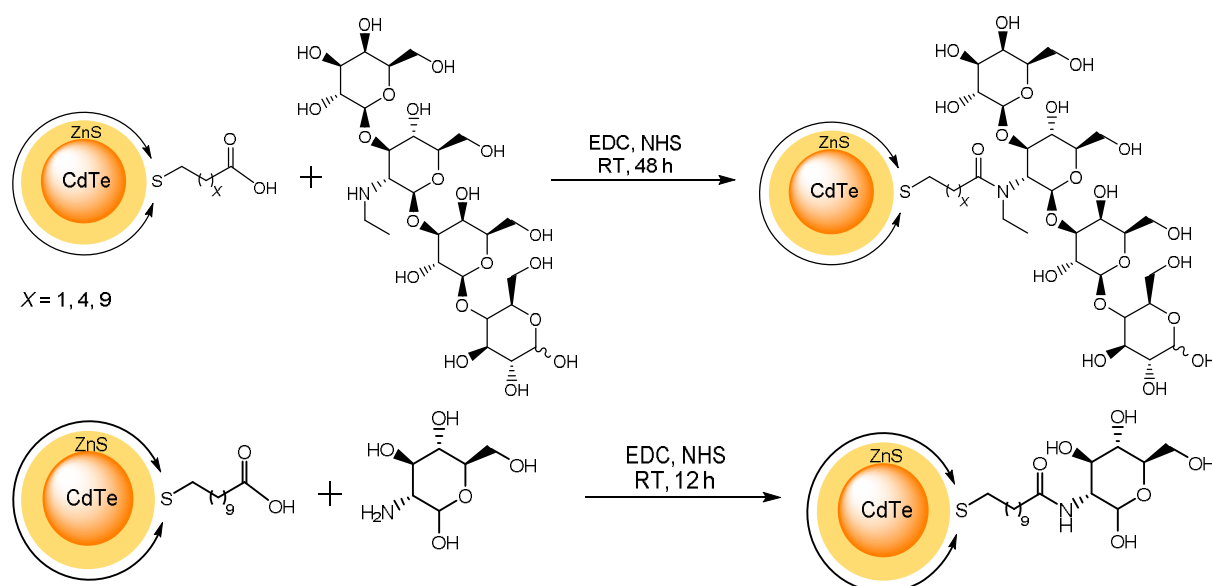
**Abb. 52** TEM-Aufnahmen von A) CdTe-MHA, B) CdTe/ZnS-MHA, C) CdTe/ZnS-MHA-LNTet.





**Abb. 53** TEM-Aufnahmen von A) CdTe-MUDA, B) CdTe/ZnS-MUDA, C) CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt und D) CdTe/ZnS-MUDA-Gluca.

Die Kupplung der Zucker Gluca und LNTEt erfolgte mittels EDC und NHS in wässriger Lösung. Dabei wurden die QDs mit dem jeweiligen Zucken bei RT geführt. Die Kupplung mit LNTEt wurde über einen längeren Zeitraum durchgeführt, da es sich um ein sekundäres Amin handelt und diese weniger reaktiv sind als primäre Amine.



**Abb. 54** Kupplung von LNTEt bzw. Gluca an CdTe/ZnS QDs-mit Hilfe von EDC und NHS.

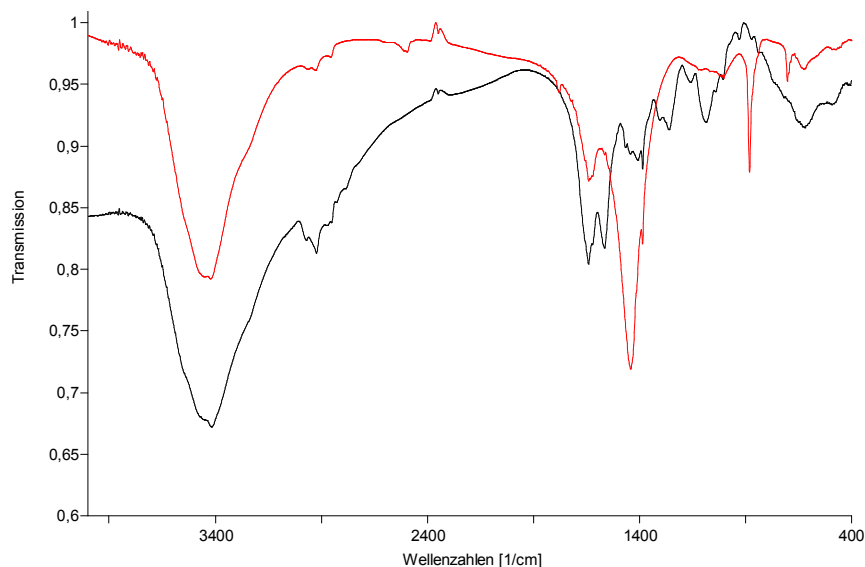
Der Nachweis der Zuckermoleküle auf der Oberfläche der NP erfolgte mit IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Im IR-Spektrum ist eine Bande bei  $1639\text{ cm}^{-1}$  für CdTe/ZnS-MUDA-Gluca zu sehen. Bei den Partikeln mit LNTEt kann die Bande ebenfalls bei  $1639\text{ cm}^{-1}$  für Partikel mit MPA und MHA und bei  $1646\text{ cm}^{-1}$  für QDs mit MUDA gefunden werden (Abb. 55 bis Abb. 58). Dabei handelt es sich um die C=O-Valenzschwingung für sekundäre (Gluca) bzw. für tertiäre Amide (LNTEt). Diese Werte stimmen mit Literaturangaben überein. Die C=O-Valenzschwingung sekundärer Amide ist im Bereich von  $1680 - 1630\text{ cm}^{-1}$  zu finden, tertiäre Amide weisen diese Bande zwischen  $1670$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[167]</sup> Nicht reduziertes LNT besitzt zwar ebenfalls eine Amidgruppe, es sollte allerdings nach der Dialyse entfernt worden sein, sodass das Signal nicht vom Amid des nicht reduzierten LNTs stammt. Die unfunctionalisierten NP zeigen in diesem Bereich zwar auch eine Bande, diese weist allerdings eine

wesentlich schwächere Intensität auf. Sie ist auf die Carboxylgruppen der Mercaptocarbonsäuren zurückzuführen.

Außerdem ist in diesem Bereich nach der Kupplung jeweils eine zweite Bande zu sehen: diese befindet sich bei  $1568\text{ cm}^{-1}$  für CdTe/ZnS-MPA-LNTEt, bei  $1570\text{ cm}^{-1}$  CdTe/ZnS-MHA-LNTEt und bei  $1565\text{ cm}^{-1}$  CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt. Für die mit Gluca gekoppelten QDs ist sie bei  $1564\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Bei der Bande handelt es sich jeweils um die C=O-Valenzschwingung von Carboxylaten. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht alle Carboxylgruppen mit den entsprechenden Zuckern funktionalisiert wurden.

Dazu kommt, dass auch andere Banden nach der Funktionalisierung zugeordnet werden können, die von den Zuckern stammen. Wie beispielsweise die C-O-C-Steckschwingung bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  (QDs mit LNTEt) bzw.  $1085\text{ cm}^{-1}$  (QDs mit Gluca).

Mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten konnte ebenfalls der Erfolg der Kupplung bestätigt werden. Die Peaks konnten eindeutig den Zuckern Gluca bzw. LNTEt zugeordnet werden. Außerdem war es möglich eine ungefähre Abschätzung der gebundenen Zuckermoleküle an der Partikeloberfläche vorzunehmen. Dafür wurde die Intensität charakteristischer  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von den Zuckern mit denen MUDA verglichen. Für CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt sind ca.  $2/3$  aller MUDA-Liganden mit einem Molekül LNTEt funktionalisiert worden. Aufgrund der Größe der Zuckermoleküle und dementsprechend der sterischen Hinderung war es zu erwarten, dass nicht alle Carboxylgruppen funktionalisiert wurden. Dazu kommt, dass auch im IR-Spektrum die Bande für das freie Carboxylat gefunden werden konnte. Für CdTe/ZnS-MUDA-Gluca sind ebenfalls etwa  $2/3$  der Carboxylgruppen mit einem Gluca-Molekül versehen worden. Auch hier wurden nicht alle MUDA-Moleküle funktionalisiert, was ebenfalls auf die sterische Hinderung zurückzuführen ist.



**Abb. 55** IR-Spektren (normiert) von CdTe/ZnS-MUDA (rot) und CdTe/ZnS-MUDA-Gluca (schwarz).

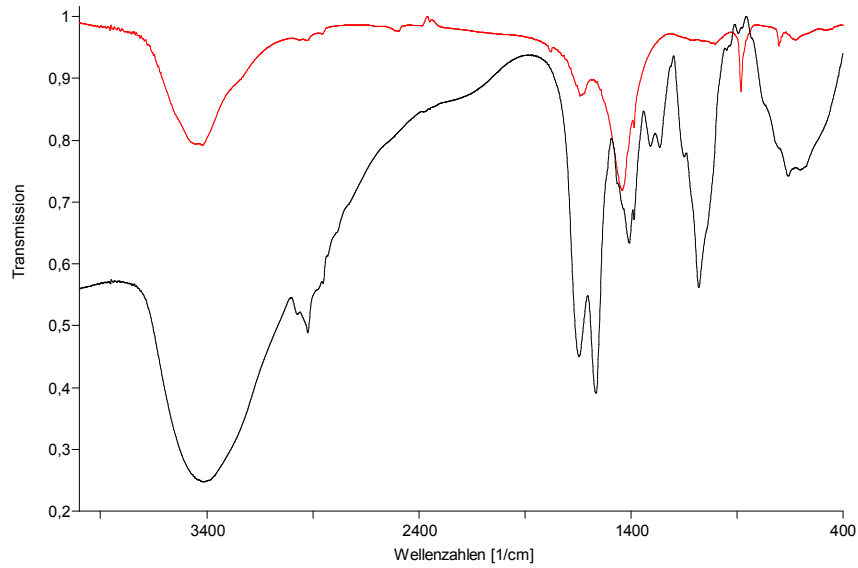


Abb. 56 IR-Spektren (normiert) von CdTe/ZnS-MUDA (rot) und CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt (schwarz).

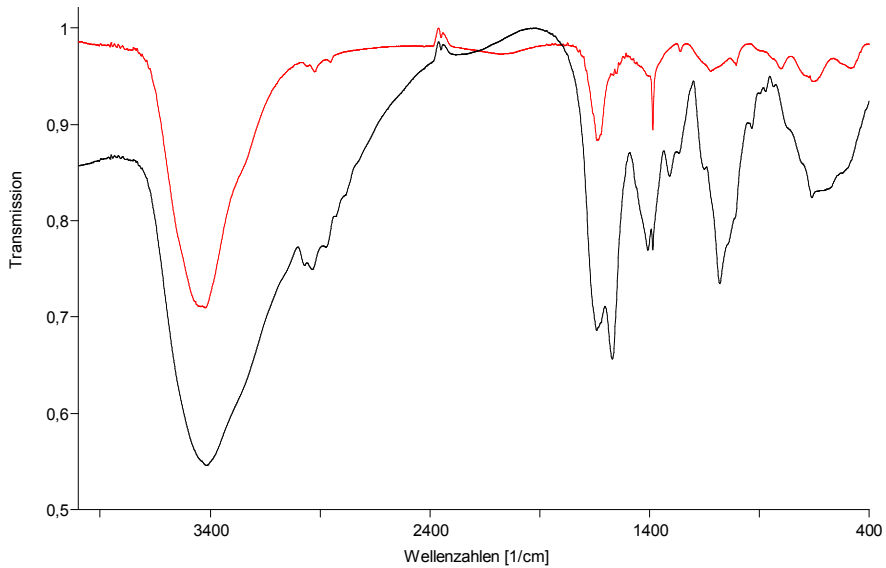


Abb. 57 IR-Spektren (normiert) von CdTe/ZnS-MHA (rot) und CdTe/ZnS-MHA-LNTEt (schwarz).

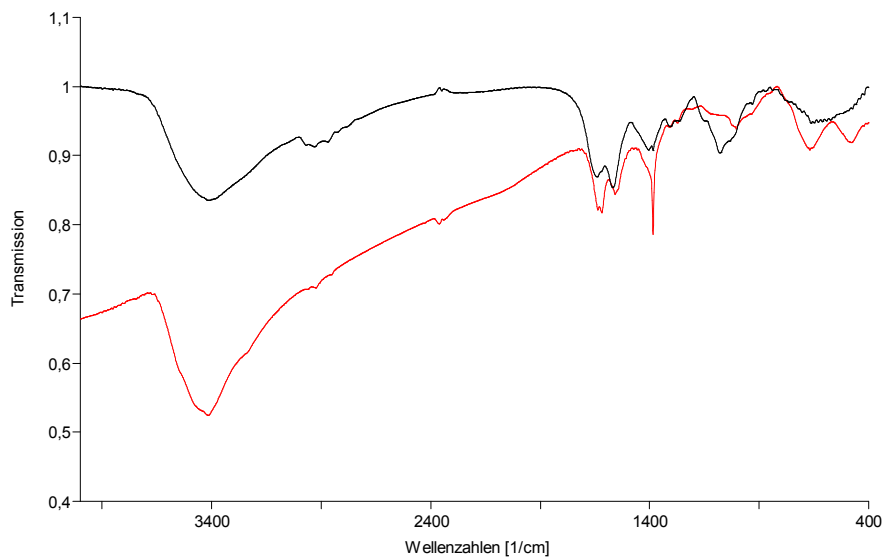


Abb. 58 IR-Spektren (normiert) von CdTe/ZnS-MPA (rot) und CdTe/ZnS-MPA-LNTEt (schwarz).

### **4.5.3. Aufnahme eines Oligosaccharids gebunden auf CdTe/ZnS-MUDA-QDs in SH-SY5Y-Zellen**

#### **4.5.3.1. Im Vorwort der Arbeit**

Bei der vorliegenden Dissertation ist das in Kapitel 3.1 beschriebene Nebenprojekt ein Kooperationsprojekt zwischen der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Mathias Wickleder (Festkörper- und Koordinationschemie, Institut Anorganische Chemie, Universität zu Köln) sowie Prof. Silvia Rudloff (Institut für Ernährungswissenschaft (Methodenplattform) sowie Zentrum für Kinderheilkunde und Jugendmedizin, Abteilung für Pädiatrie und Neonatologie der Justus-Liebig-Universität Gießen)).

Die in den Kapiteln 4.5.3.2 und 4.5.3.3 und beschriebenen Zellassays (zytotoxische Messungen sowie Fluoreszenzmikroskopischen Messungen) wurden von Dr. Sabine Kuntz am Institut für Ernährungswissenschaft (JLU Giessen) durchgeführt.

Die Ergebnisse der LNT-Kopplung an die Quantumdots sowie die funktionellen Zellassays sollen publiziert werden unter dem Titel „Konjugation of LNT on CdTe/ZnS-MUDA quantumdots and their Influence on ATRA-differentiated neuronal SH-SY5Y cells“ (A. S. Schulze, S. Kuntz, M. S. Wickleder, S. Rudloff).

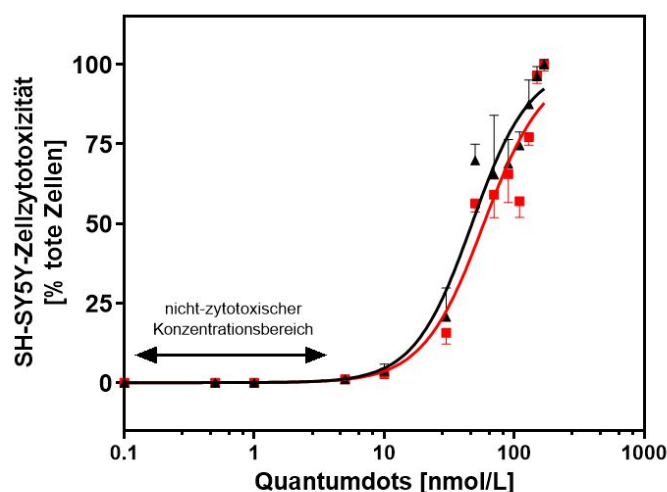
#### **4.5.3.2. Verwendete Zellen**

SH-SY5Y-Zellen sind Zellen mit epithelalem Charakter, die als Klon aus der Tumorzelllinie SKNSH als immortalisierte Zelllinie etabliert worden sind (ATCC; CRL-2266). Dabei handelt es sich um Zellen, die aus einem Neuroblastom isoliert worden sind und nach Differenzierung mit *all-trans* Retinsäure (ATRA) zu Zellen mit neuronalen Charakteristika *in vitro* ausdifferenzieren können. Diese differenzierten Zellen können als *in vitro*-Modell zur Untersuchung von neuronalen Zellfunktionen verwendet werden. Die Kultivierung der undifferenzierten Zellen erfolgte unter Standardbedingungen bei 37 °C und 5 % CO<sub>2</sub> mit Basalmedium entsprechend den Herstellerangaben<sup>[168]</sup>. Für die Funktionstests wurden die undifferenzierten Zellen über 10 Tage mit 10 µM ATRA inkubiert und die differenzierten Zellen zur Untersuchung den in Kapitel 4.5.3.3 beschriebenen Funktionstest eingesetzt.

#### **4.5.3.3. Ergebnisse: Zytotoxizität und Aufnahme der QD**

Da es für die Untersuchungen der Auswirkung von LNT auf die Zellen mit neuronalen Phänotyp wichtig ist, in einem Konzentrationsbereich zu arbeiten in dem keine zytotoxischen Effekte auftreten, wurden zunächst die ATRA-differenzierten SH-SY5Y-Zellen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Partikel CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt für 24 h bei 37 °C inkubiert. Als Kontrolle dienten CdTe/ZnS-MUDA-Partikel um einen Effekt der Partikel selber auszuschließen. Die Partikelkonzentration wurden

bis zu einer Konzentration von 150 nmol/L eingesetzt (Abb. 59). Nach 24 stündiger Inkubation wurde die Zytotoxizität mittels Sytox® Green-Färbung fluorimetrisch erfasst und der Anteil der toten Zellen im Fluorimeter gemessen. Sytox® Green ist ein Fluoreszenz-Farbstoff, der nach Anregung bei 485 nm bei einer Wellenlänge von 538 nm nach Bindung an die DNA fluoresziert. Die Zunahme der Fluoreszenz entspricht der Zunahme der toten Zellen, deren Anzahl über eine vorher erstellte Eichgerade quantifiziert werden kann.

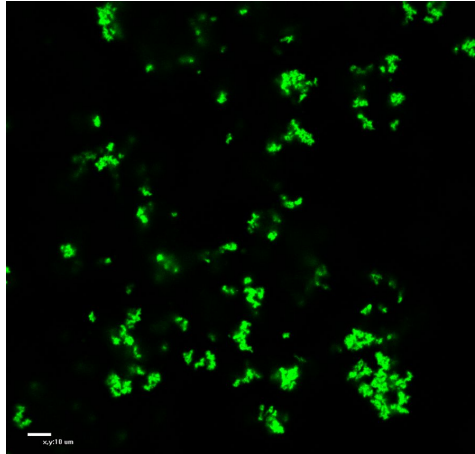


**Abb. 59** Bestimmung der Zytotoxizität der CdTe/ZnS-MUDA-QDs (schwarz) und CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt-QDs (rot) in Abhängigkeit der Partikelkonzentration.

Nach Aussaat von  $2 \cdot 10^5$  Zellen/cm<sup>2</sup> wurde nach 24 h Adhärenz die ATRA-differenzierten Zellen mit steigenden Konzentrationen der Quantumdots inkubiert. Nach 24 h Inkubation wurden die Zellen gewaschen und mit 1 µmol/L Sytox® Green-Lösung für 10 min unter leichtem Schütteln inkubiert. Anschließend wurde die Fluoreszenz im Fluorimeter gemessen ( $\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 538 \text{ nm}$ ) und der Anteil der toten Zellen als % der unbehandelten Kontrolle dargestellt (n = 3).

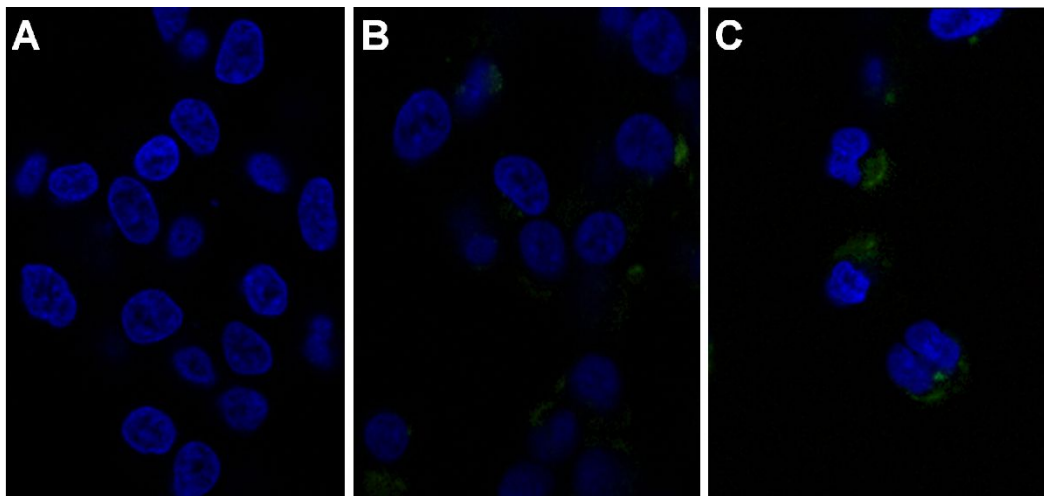
Zu erkennen ist, dass sowohl die LNTEt-funktionalisieren wie auch die nicht-funktionalisierten QDs bis zu einer Konzentration von 10 nmol/L keine zytotoxischen Effekte induzieren. Oberhalb dieser Konzentration nimmt die Zytotoxizität der QD mit und ohne LNT stark zu, wobei bei 50 nmol/L bereits über 50 % der Zellen auf die QD reagieren. Welche Ursache hier ausschlaggebend ist, wurde an dieser Stelle nicht genauer untersucht, und welche Faktoren für den zytotoxischen Effekt verantwortlich sind kann nur spekulativ beantwortet werden (Kap. 2.4.3.1).

Um zu untersuchen, ob die QD, mit oder ohne LNTEt, von den differenzierten SH-SY5Y aufgenommen werden können, wurde für die Aufnahmeuntersuchungen Konzentrationen eingesetzt, die sich als nicht-zytotoxisch erwiesen haben. Eine Aufnahme, insbesondere eine Aufnahme von LNT bzw. LNTEt-funktionalisierten QD in die neuronalen Zellen könnte mit Effektorfunktionen verbunden sein, die für neuronale Zellen typisch sind. Die Untersuchung der Aufnahme in die Zellen konnte ohne weitere Markierung der QD durchgeführt werden, da diese eine Eigenfluoreszenz besitzen und aufgrund dieser Eigenschaft detektiert werden können (Abb. 60).



**Abb. 60** Fluoreszenz-mikroskopische Aufnahme der CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt-QDs (100 nmol QD in 1 mL PBS). Die mikroskopische Aufnahme erfolgte am konfokalen Mikroskop Nikon TE2000 und der Software EZ-C1 3.80 (Skalierungsbalken 10  $\mu$ m).

Aufgrund der Eigenfluoreszenz der Partikel ist es möglich, die Aufnahme der QD, mit oder ohne LNTEt, mittels Fluoreszenzmikroskopie nachzuweisen. Hierfür wurden die ATRA-differenzierten Zellen mit 100 pmol/L CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt-QDs bzw CdTe/ZnS-MUDA-QDs über 120 min inkubiert und anschließend mikroskopisch beurteilt (Abb. 61).

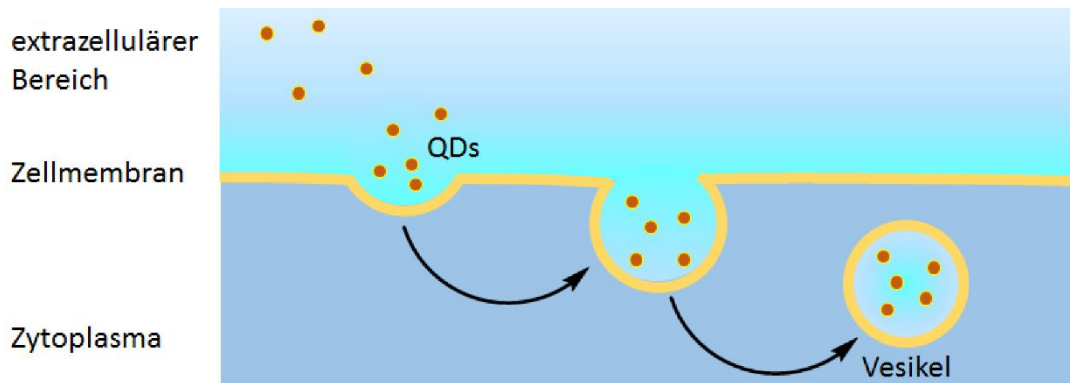


**Abb. 61** Fluoreszenz-mikroskopische Analyse der intrazellulären B) CdTe/ZnS-MUDA- bzw. C) CdTe/ZnS-MUDA-LNTEt-Aufnahme in ATRA-differenzierte Zellen im Vergleich zu A) unbehandelten Zellen.

Die ATRA-differenzierten Zellen wurden mit 100 pmol/L QD über 120 min inkubiert und anschließend zwei Mal mit PBS gewaschen. Nach dem Waschen wurden die Zellen mit Paraformaldehyd fixiert und die Zellkerne mit einer Hoechst 33342 Staining Solution (Sigma-Aldrich) für 10 min inkubiert und anschließend mittels konfokaler Mikroskopie untersucht. Um eine bessere Erkennbarkeit der QDs zu ermöglichen, wurde der Kontrast der grünen Fluoreszenz nachträglich etwas verstärkt.

Wie bereits erwähnt wurden die Zellen für 120 min mit den QDs inkubiert und anschließend ihre intrazelluläre Anreicherung bestimmt. Dies geschah mittels konfokaler Fluoreszenz-mikroskopie (Abb. 61). Der Fluoreszenz-Farbstoff Hoechst 33342 wird in der Fluoreszenzmikroskopie zur Anfärbung der Zellkerne genutzt. Nach Anregung bei 340 nm emittiert der Farbstoff bei 510 nm und ist im Konfokalmikroskop blau sichtbar. Es zeigt sich, dass sowohl die QD ohne LNTEt als auch die

LNTet-funktionalisierten-QD von den neuronalen Zellen nach 120 min aufgenommen werden können. Zudem ist zu beobachten, dass die Fluoreszenz beider Partikel im Cytosol zu beobachten ist und sich um den Zellkern lagert, nicht aber in ihn wandert. Die Aufnahme und cytosolische Verteilung könnte ein Hinweis auf einen vesikulären Transport sein. Bei der Endocytose gelangen die Partikel in das Zellinnere, indem zunächst die Zellenmembran an einer entsprechenden Stelle eingestülpt und dann abgeschnürt wird. Die entstehenden Vesikel mit den QDs im Inneren können sich prinzipiell frei im Zytoplasma bewegen. Eine schematische Darstellung dieser Aufnahme ist in Abbildung 62 zu sehen.



**Abb. 62** Schematische Darstellung von der Aufnahme von QDs in eine Zelle via Endocytose.

#### 4.5.3.4. Fazit

Es ist gelungen LNT zu LNTet zu reduzieren und damit CdTe/ZnS-QDs erfolgreich zu funktionalisiert. Die QDs zeigen bis zu einer Konzentration von 10 nmol/L keine zytotoxischen Effekte und werden in die SH-SY5Y-Zellen aufgenommen. Dies ist bereits ein vielversprechendes Ergebnis. Allerdings bestehen noch weitere Fragen, die in weiterführenden Arbeiten beantwortet werden müssen. So muss noch geklärt werden, wie viele Zellen Partikel aufnehmen und ob bezüglich der Aufnahme Unterschiede zwischen den funktionalisierten und unfunktionalisierten QDs bestehen. Außerdem sollte untersucht werden, ob sie einen Effekt auf die Zellen haben und falls ja, ob dieser auf die LNTet-Kupplung zurückzuführen ist.





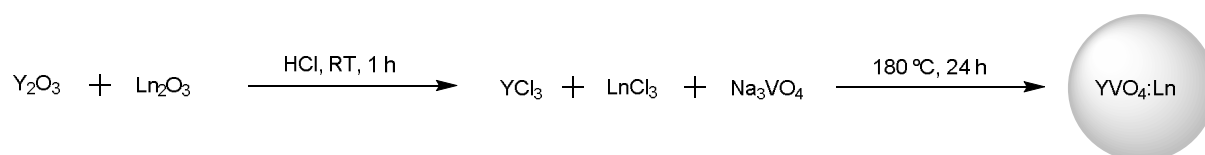
## 5. Ergebnisse und Diskussion – Lanthanoid-dotierte NP

Obwohl CdTe-NP viele Vorteile besitzen bleibt trotzdem die Problematik mit eventueller cytotoxischer Effekte oder etwaiger Langzeitfolgen aufgrund der Einlagerung im Körper. Dazu kommt das EU-Verbot von Cadmium in Konsumgütern.<sup>[160]</sup> Aus diesem Grund wurde versucht eine Alternative zu den QDs zu synthetisieren. Durch die geringe Zytotoxizität und ihre Fluoreszenz boten sich dabei Lanthanoid-dotierte NP an. In den folgenden Kapiteln wird dabei genauer auf Partikel auf Basis von  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  eingegangen.

### 5.1. Synthese und Charakterisierung von $\text{YVO}_4\text{:Ln-NP}$

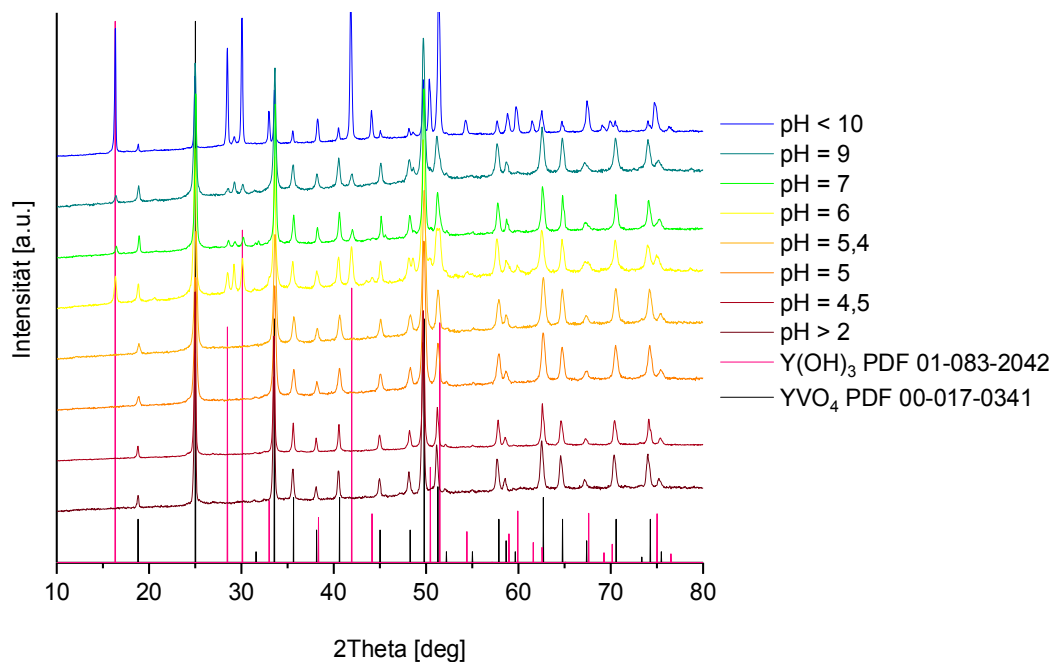
#### 5.1.1. $\text{YVO}_4\text{-NP}$ Synthese ausgehend von den Oxiden – pH-Abhängigkeit und Oberflächenstabilisierung

Die Synthese von  $\text{YVO}_4\text{-NP}$  erfolgte nach einer Vorschrift von Xu *et al.*<sup>[169]</sup> Dabei wurde von den wasserunlöslichen Oxiden ausgegangen, die zunächst in HCl gelöst und so *in situ* in die wasserlöslichen Chloriden überführt wurden. Diese wurden anschließend mit einer  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ -Lösung versetzt und im Autoklaven für 24 h auf 180 °C erhitzt (Abb. 63).



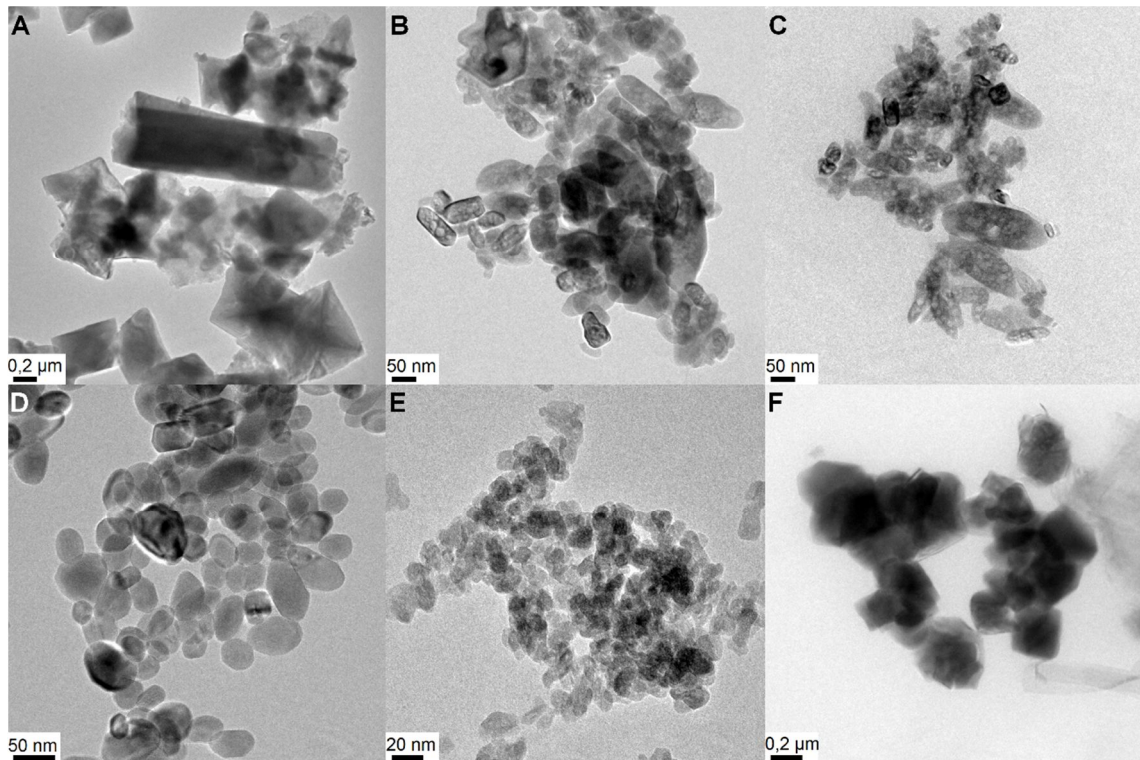
**Abb. 63** Schematische Darstellung der Synthese von  $\text{YVO}_4\text{:Ln-NP}$  nach Xu *et al.*<sup>[169]</sup>

Diese Synthese der  $\text{YVO}_4\text{-NP}$  ist stark abhängig vom pH-Wert der Reaktionslösung (Abb. 64, Abb. 65). So unterscheidet sich die Größe und Form der Partikel je nachdem, ob die Reaktion in einem basischen oder sauren Medium durchgeführt wird. Außerdem kann im basischen Bereich kein reines  $\text{YVO}_4$  gebildet werden. Als Nebenprodukt entstehen dort  $\text{Y}(\text{OH})_3$ -Nanoröhren. Diese Röhren können mehrere Mikrometer lang werden, sie scheinen zunächst als zweidimensionale Struktur zu wachsen, die ab einer bestimmten Größe nicht mehr stabil genug ist und sich dann aufrollt. Je höher der pH-Wert, desto mehr  $\text{Y}(\text{OH})_3$  wird gebildet. Bei  $\text{pH} > 10$  entsteht es als Hauptphase und  $\text{YVO}_4$  nur noch als Nebenphase. Die Bildung dieser Röhren scheint so begünstigt zu werden, dass sie selbst noch bei einem schwach sauren pH-Wert ( $\text{pH} = 6$ ) entstehen.



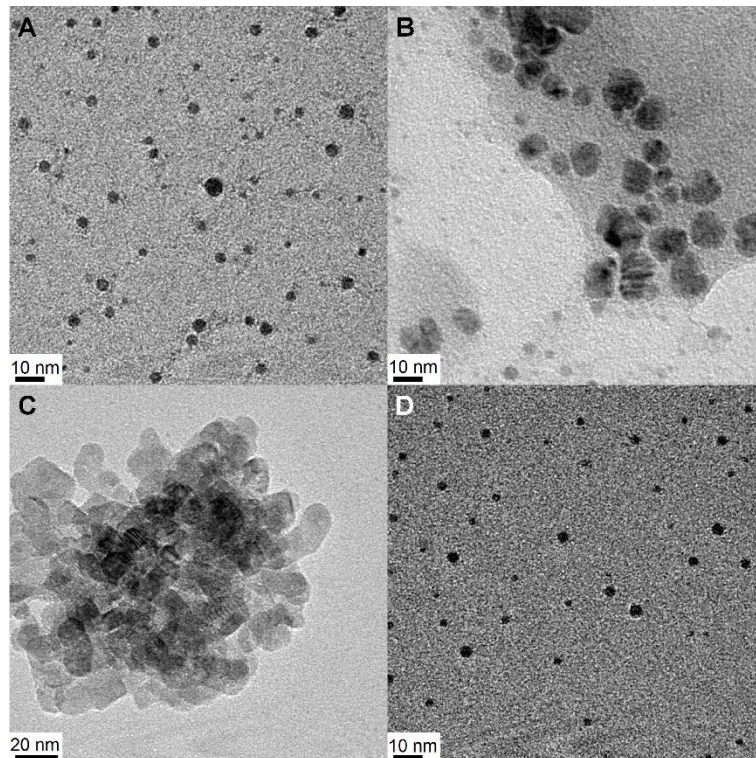
**Abb. 64** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $YVO_4:Eu$ -NP hergestellt bei unterschiedlichen pH-Werten von  $> 2$  bis  $< 10$ .

Außerdem weisen die  $YVO_4$ -NP bei hohen pH-Werten ebenfalls ungewollte Eigenschaften auf. Die Partikel sind polydispers und werden bis zu mehreren 100 nm groß. Sie sind überwiegend rautenförmig. Wird der pH-Wert niedriger, nimmt auch die Partikelgröße ab. Bei einem pH-Wert um 10, sind die Partikel nur noch um die 100 nm groß, allerdings immer noch polydispers. Auch sehr niedrige pH-Werte sollten bei der Synthese vermieden werden, da auch in diesem Bereich große, polydisperse Partikel entstehen. Eine bevorzugte Form ist jedoch nicht zu erkennen. Der optimale pH-Wert liegt im Bereich zwischen 4,5 bis 5,5 nm. Dort entstehen NP, die in einem engeren Größenbereich liegen. Die Standardabweichung beträgt trotzdem bis zu 20 %. Ein Problem stellt allerdings die Reproduzierbarkeit der Synthese dar. So kann die mittlere Partikelgröße in dem optimalen pH-Bereich zwischen 12 und 40 nm trotz gleicher Synthesebedingungen variieren.



**Abb. 65** TEM-Aufnahmen von YVO<sub>4</sub>:Eu-NP synthetisiert bei verschiedenen pH-Werten. A) pH > 12; B) pH = 10; C) pH = 6; D),E) pH = 5, F) pH < 2.

Um die Reproduzierbarkeit zu erhöhen und ggf. die Polydispersität zu reduzieren, wurde Zitronensäure eingesetzt. Die Zitronensäure sollte die Oberfläche der Partikel beim Wachstum stabilisieren, um gleichmäßigere NP zu erhalten und generell eine bessere Kontrolle beim Partikelwachstum zu ermöglichen. Es wurden unterschiedliche Verhältnisse von Zitronensäure (H<sub>3</sub>Cit) zu den Lanthanoidionen gewählt (Y+Eu:H<sub>3</sub>Cit: 1:1,00; 1:0,67; 1:0,50; 1:0,33; 1:0,25; 1:0,20; 1:0,17). Hohe Konzentrationen an Zitronensäure, alle über Y+Eu:H<sub>3</sub>Cit 1:0,5, haben allerdings einen negativen Effekt auf die Lumineszenz. So wird die Emission dieser NP so stark reduziert, dass sie mit dem bloßen Auge nicht mehr wahrnehmbar ist. Partikel, die mit niedrigerer Zitronensäurekonzentration hergestellt wurden, weisen zwar noch eine sichtbare Emission auf, jedoch ist sie deutlich reduziert. Die Partikelgröße wird durch die Zugabe der Säure zwar reduziert, i. d. R. auf unter 10 nm, allerdings sind auch hier die Partikel nicht monodispers und weisen zum Teil eine Abweichung der Größe von mehreren Nanometern auf (Abb. 66). Es ist kein Trend bezüglich Säurekonzentration und Partikelgröße zu erkennen.

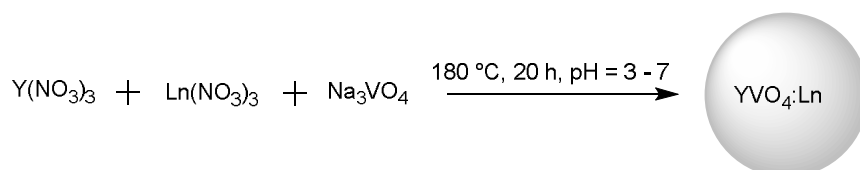


**Abb. 66** YVO<sub>4</sub>:Eu-NP stabilisiert mit Zitronensäure während der Synthese. Verhältnis Y+Eu:H<sub>3</sub>Cit: A) 1:1,00; B) 1:0,50; C) 1:0,33; D) 1:0,17.

Generell ist zu sagen, dass die Synthese von Ln-dotierten YVO<sub>4</sub>-NP aus den entsprechenden Oxiden diverse Nachteile besitzt. Trotz gleichbleibender Reaktionsparameter ist es nicht möglich Partikel mit reproduzierbaren Eigenschaften zu synthetisieren. Der Einsatz eines Oberflächenstabilisators, in diesem Fall Zitronensäure, verbessert zwar in einem gewissen Rahmen die Größenverteilung der NP, wirkt sich aber negativ auf die Lumineszenz aus. Da NP aus dieser Synthese aufgrund der vielfältigen Nachteile für weitere Anwendungen nicht geeignet sind, wurde die Wahl der Edukte geändert, um die genannten Probleme zu umgehen.

### 5.1.2. YVO<sub>4</sub>:Sm-NP Synthese ausgehend von wasserlöslichen Edukten

Bei der Synthese von YVO<sub>4</sub>-NP ausgehend von wasserlöslichen Edukten handelt es sich um eine Abwandlung der zuvor in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Synthese. Die Edukte, i. d. R. die Nitrate, wurden dabei in Wasser gelöst und anschließend mit einer Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>-Lösung versetzt. Der pH-Wert wurde mit HCl und NaOH eingestellt und das Gemisch wurde für 20 h auf 180 °C erhitzt (Abb. 67).



**Abb. 67** Schematische Darstellung der Synthese von YVO<sub>4</sub>-NP mit wasserlöslichen Edukten.

Auch bei dieser Synthese wurde die Abhängigkeit der Partikeleigenschaften vom pH-Wert untersucht. Da bereits aus den in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Ergebnissen bekannt war, dass im alkalischen Milieu  $Y(OH)_3$  in Form von mikrometerlangen Röhren gebildet wird, wurde hier auf eine Synthese bei höheren pH-Werten verzichtet und ein Bereich von  $pH = 3$  bis  $7$  gewählt. Die NP sollten dabei nicht zu groß werden, einigermaßen monodispers sein und immer noch eine gute Lumineszenz aufweisen. Lumineszenz war bei allen pH-Werten grundsätzlich vorhanden (Abb. 68). Bei höheren pH-Werten war diese jedoch stärker als bei niedrigeren, was darauf hindeuten könnte, dass die Partikel, die bei niedrigeren pH-Werten synthetisiert wurden, mehr Defekte aufweisen. An den Defekten, kann wiederum vermehrt eine strahlungsfreie Relaxation erfolgen, durch die die Lumineszenz abgeschwächt wird.



**Abb. 68** Lumineszenz von  $YVO_4:Sm$ -NP v. l. n. r.  $pH = 7; 6; 5$  und  $4$  ( $\lambda_{ex} = 254$  nm).

Der pH-Wert wirkt sich außerdem sowohl auf die Größe, als auch auf die Form der Partikel aus. Bei der Synthese ausgehend von wasserlöslichen Edukten entsteht ausschließlich phasenreines  $YVO_4$ , nur bei einem pH-Wert von  $pH = 3$  ist zu sehen, dass sich eine Fremdphase gebildet hat. Diese ist als breiter Reflex im Röntgenpulverdiffraktogramm bei ca.  $30^\circ$  erkennbar (Abb. 69). Außerdem ist zu sehen, dass die Reflexe für NP, die bei höheren pH-Werten synthetisiert wurden, breiter werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die NP für niedrigere pH-Werte größer sind als für höhere. Die Reflexverbreiterung infolge kleinerer Partikelgrößen lässt sich durch die Scherrer-Gleichung<sup>[170]</sup> (Gl. 3) beschreiben:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM(2\theta)\cos\theta} \quad (3)$$

$FWHM(2\theta)$  = Halbwertsbreite des Reflexes bei  $2\theta$

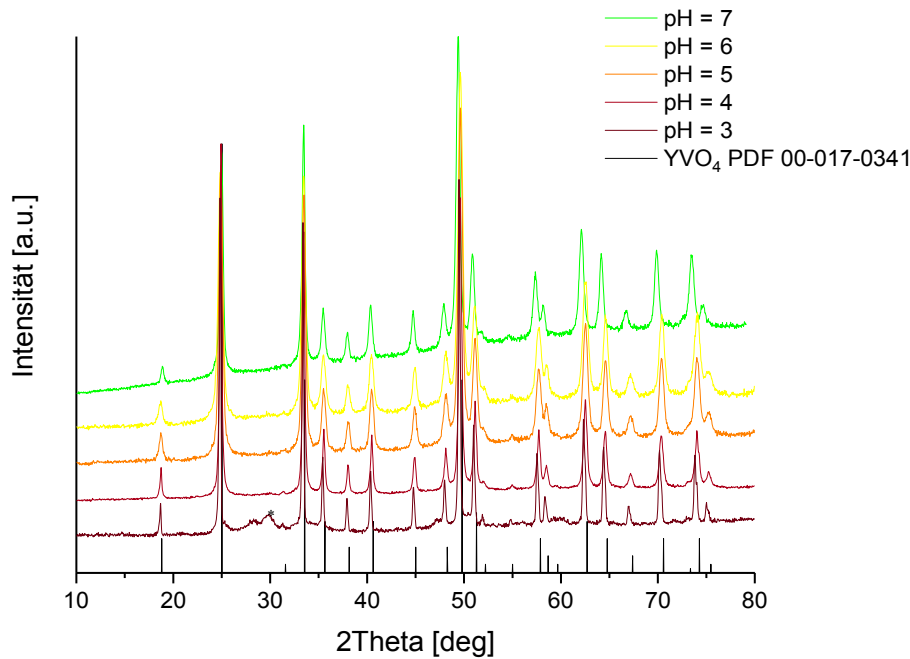
$K$  = Scherrer-Formfaktor (zwischen 0,89 und 1,39)

$\lambda$  = Wellenlänge Röntgenstrahlung (Cu- $K_\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 1,54060$  Å)

$D$  = Kristallitgröße

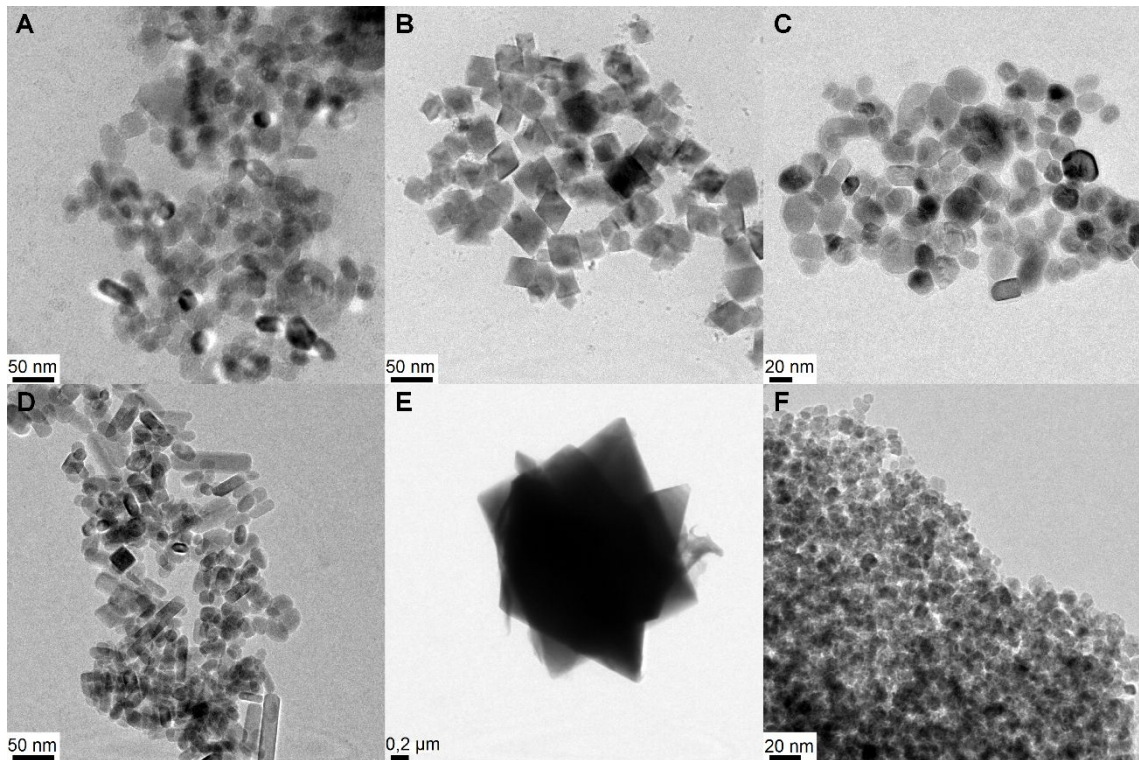
$\theta$  = Braggwinkel





**Abb. 69** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{YVO}_4:\text{Sm-NP}$  hergestellt bei verschiedenen pH-Werten von 3 bis 7.

Anhand der TEM-Aufnahmen kann das bestätigt werden. Bei  $\text{pH} = 5$  bis 7 werden kleinere Partikel mit einer Größe von ca. 25 nm erhalten. Auch die Standardabweichung unterscheidet sich bei diesen NP nicht, die Polydispersität änderte sich also auch nicht, weder zum Positiven noch zum Negativen. Für  $\text{pH} = 7$  weisen die Partikel weitgehend eine sphärische Form auf, vereinzelt sind auch kubische oder stäbchenförmige NP zu finden. Bei einem pH-Wert von 6 ist die Größe der NP zwar ähnlich, allerdings liegen weitgehend Partikel mit einer rautenförmigen Grundfläche oder kubische NP vor. Auch für  $\text{pH} = 5$  sind weitgehend kubische Partikel zu finden, teilweise sind auch sphärische oder stäbchenförmige vorhanden. Sinkt der pH-Wert weiter ab, wird das Wachstum stäbchenförmiger Partikel bevorzugt. Bei  $\text{pH} = 4$  ist schon ein signifikanter Anteil an Nanostäben vorhanden, die verschiedene Längen von 20 bis zu 70 nm aufweisen. Außerdem liegt hier immer noch ein großer Anteil an kubischen und sphärischen NP vor. Die starke Polydispersität, die bei diesem pH-Wert auftritt, spiegelt sich auch in der Zunahme der Standardabweichung wider, außerdem steigt die Durchschnittsgröße der NP auf 41 nm an. Bei  $\text{pH} = 3$  liegt die Größe der Partikel im Mikrometerbereich. Es bilden sich große Agglomerate mit einer eckigen Grundfläche und mit Kantenlängen von mehreren 100 nm (Abb. 70).



**Abb. 70** TEM-Aufnahmen von  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$  NP aus wasserlöslichen Edukten hergestellt bei unterschiedlichen pH-Werten A) pH = 7; B) pH = 6; C) pH = 5; D) pH = 4; E,F) pH = 3. Bei E) handelt es sich um  $\text{YVO}_4$ , bei F) handelt es sich um die Fremdphase.

Neben diesen Agglomeraten sind ebenfalls kleine Partikel (ca. 10 nm) zu finden. Aus den EDX-Messungen geht allerdings hervor, dass es sich dabei nicht um  $\text{YVO}_4$  handelt, sondern um eine andere Verbindung, die kein Vanadium enthält. Da bis auf Yttrium kein anderes Element für diese Verunreinigung gefunden werden konnte, dass als Anion dienen könnte, könnte es sich eventuell um Yttriumoxid handeln, denn Sauerstoff kann mit dem verwendeten EDX nicht mehr nachgewiesen werden und bei pH = 3 kann das Hydroxid ausgeschlossen werden, da es bei diesem pH-Wert nicht stabil sein sollte. Die Nitrate von Yttrium und Samarium, die ggf. nicht reagierten, sind wasserlöslich und sollten spätestens beim Waschen entfernt werden. Diese Verunreinigung könnte auch die Fremdreﬂexe im Röntgenpulverdiffraktogramm bei diesem pH-Wert erklären. Weiterhin fällt anhand der EDX-Messungen auf, dass das Verhältnis Y+Eu:V zugunsten des Vanadiums verschoben ist. Bei allen Proben beträgt der Vanadiumanteil ca. 60 mol-% (Tab. 6). Dies könnte auf die Anwesenheit von Polyoxovanadaten hindeuten. Diese werden in einem sauren Medium zudem vermehrt gebildet.<sup>[171]</sup>

**Tab. 6** Größe und Zusammensetzung der  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$ -NP synthetisiert bei verschiedenen pH-Werten.

pH-Wert	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	EDX (Y:Sm:V) [mol-%]
7	$24 \pm 6$	35:5:60
6	$25 \pm 6$	37:6:57
5	$26 \pm 6$	33:7:60
4	$41 \pm 15$	35:5:60
3	$2230 \pm 360^*$	34:8:58

\*anhand von wenigen Partikeln bestimmt

Generell ist zu erkennen, dass es auch mit wasserlöslichen Edukten nicht möglich ist, monodisperse „nackte“  $\text{YVO}_4$ -NP zu erhalten. Allerdings ist die Partikelgröße und die Größenverteilung zwischen  $\text{pH} = 5$  und  $7$  ähnlich und dazu reproduzierbar, anders als bei der Synthese aus den oxidischen Edukten, bei der selbst unter gleichen Synthesebedingungen unterschiedlich große Partikel entstanden. Dies ist ein großer Vorteil der Synthese aus den wasserlöslichen Edukten. Für weitere Untersuchungen sind also diese zu bevorzugen. Da die Lumineszenz für höhere  $\text{pH}$ -Werte besser war und sich dabei keine Fremdphasen bildeten, wurde im Folgenden außerdem ein  $\text{pH}$ -Wert von  $7$  für die Synthese verwendet.

### 5.1.3. Hydrothermale Synthese von $\text{YVO}_4\text{:Ln-NP}$

Die Synthese von  $\text{YVO}_4\text{:Ln-NP}$  aus wasserlöslichen Edukten wurde neben Samarium auch mit allen anderen Lanthanoiden außer Lanthan, Promethium und Lutetium durchgeführt. Lanthan und Lutetium würden keine Lumineszenz aufweisen, da diese Elemente leere bzw. volle f-Orbitale besitzen und somit keine 4f-4f-Übergänge möglich sind. Auf Promethium wurde verzichtet, da es radioaktiv ist. Für die anderen Elemente wurde jeweils mit  $10 \text{ mol-\%}$  des jeweiligen Lanthanoids dotiert. Die Synthese wurde bei  $\text{pH} = 7$  durchgeführt.

Aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abb. 71) geht hervor, dass sich alle Lanthanoide in die  $\text{YVO}_4$ -Matrix einbauen ohne Fremdphasen zu bilden. Darüber hinaus konnte mit Hilfe von EDX-Messungen eine homogene Verteilung der Lanthanoide festgestellt werden.

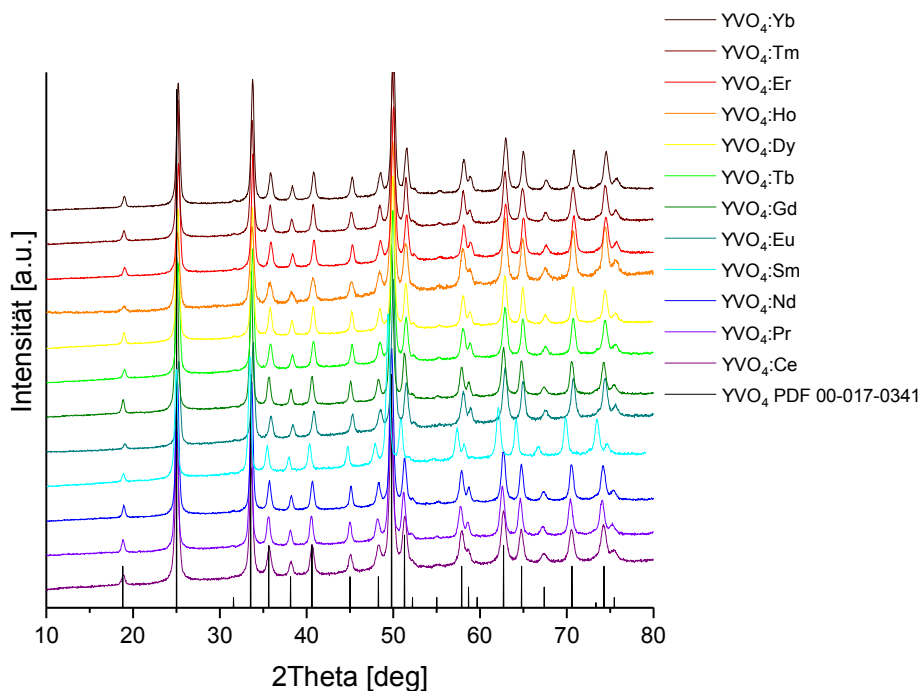


Abb. 71 Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{YVO}_4\text{:Ln-NP}$ .



Die TEM-Aufnahmen (Anh. 31) zeigen, dass die Partikel relativ unabhängig von der Dotierung ähnliche Größen von ca. 20 nm besitzen (Tab. 7), mit Ausnahmen von YVO<sub>4</sub>:Ce, das etwas kleinere NP bildet. Die Standardabweichungen sind zwar für alle Partikel recht groß, allerdings liegen auch diese für alle NP in einem ähnlichen Bereich. Auch von der Form unterscheiden sich die Partikel kaum voneinander. Ein Großteil der Partikel weist eine sphärische Form auf, teilweise sind auch kubische und stäbchenförmige Partikel vorhanden.

**Tab. 7** Größe und Zusammensetzung der YVO<sub>4</sub>:Ln-NP für einen Dotierungsgrad von 10 mol-%.

YVO <sub>4</sub> :Ln	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	Ln <sub>ist</sub> [mol-%]	EDX (Y:Ln:V) [mol-%]
YVO <sub>4</sub> :Ce	14 ± 4	8	37:3:60
YVO <sub>4</sub> :Pr	20 ± 5	8	33:3:64
YVO <sub>4</sub> :Nd	22 ± 8	23	34:10:56
YVO <sub>4</sub> :Sm	24 ± 6	13	35:5:60
YVO <sub>4</sub> :Eu	17 ± 7	15	34:5:61
YVO <sub>4</sub> :Gd	20 ± 6	15	34:6:60
YVO <sub>4</sub> :Tb	20 ± 7	15	35:5:60
YVO <sub>4</sub> :Dy	21 ± 7	15	35:5:60
YVO <sub>4</sub> :Ho	23 ± 8	14	36:6:58
YVO <sub>4</sub> :Er	22 ± 7	15	35:5:60
YVO <sub>4</sub> :Tm	21 ± 4	17	34:7:59
YVO <sub>4</sub> :Yb	21 ± 4	17	34:7:59

Nicht für alle NP konnte eine Fluoreszenz festgestellt werden. So zeigen NP dotiert mit Ce, Pr, Nd, Gd und Yb keine oder höchstens eine geringe bläuliche Lumineszenz, die allerdings durch das Wirtsgitter und nicht durch die Lanthanoiddotierung verursacht wird. Obwohl für die anderen Lanthanoide spektroskopisch eine Fluoreszenz festgestellt werden konnte, ist diese nicht in allen Fällen mit dem Auge sichtbar. Für eine 10 %ige Dotierung zeigen nur NP mit Sm in orange, Eu in rot und Dy in gelb eine Emission, das mit dem bloßem Auge wahrgenommen werden kann. Für Tb, Ho, Er und Tm ist die Intensität der Fluoreszenz wahrscheinlich zu gering oder wird ggf. von der Fluoreszenz des Wirtsgitters überlagert. Eine Änderung des Dotierungsgrades könnte ggf. zu einer sichtbaren Emission führen. Thulium zeigt außerdem nur eine geringe Emission im roten Bereich (ca. 650 nm) des sichtbaren Spektrums. Eine wesentlich höhere Intensität weist die Emission um die 800 nm im NIR-Bereich auf, die ohnehin nicht mehr sichtbar ist. In Tabelle 8 sind die Anregungs- und Emissionswellenlängen der YVO<sub>4</sub>:Ln-NP dargestellt.

Die erhaltenen Anregungs- und Emissionsspektren (Abb. 72 bis Abb. 78) stimmen mit literaturbekannten Spektren überein, anhand derer von denen auch die entsprechenden Elektronenübergänge zugeordnet werden können (Tab. 8). Die Anregung von Sm erfolgt von <sup>6</sup>H<sub>5/2</sub> auf die D-, G-, K-, I- und P-Niveaus, die Emission erfolgt von <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> nach <sup>6</sup>H<sub>J</sub> (J = 5/2, 7/2, 9/2). Bei Eu werden die Elektronen von <sup>7</sup>F<sub>0</sub> in D-, L-, G-Zustände angeregt und fallen von <sup>4</sup>D<sub>0</sub> bzw. <sup>4</sup>D<sub>2</sub> wieder in den Grundzustand <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 6, 4 - 1) zurück. Die Tb-Anregung erfolgt von <sup>7</sup>F<sub>6</sub> nach <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, wobei die Emission von dem angeregten Zustand <sup>5</sup>D<sub>4</sub> nach <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=5, 4, 3) stattfindet. Für Dy werden die Elektronen vom Grundzustand <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> auf G-, I-, M- und P-Niveaus angehoben, die Emission erfolgt von <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> nach

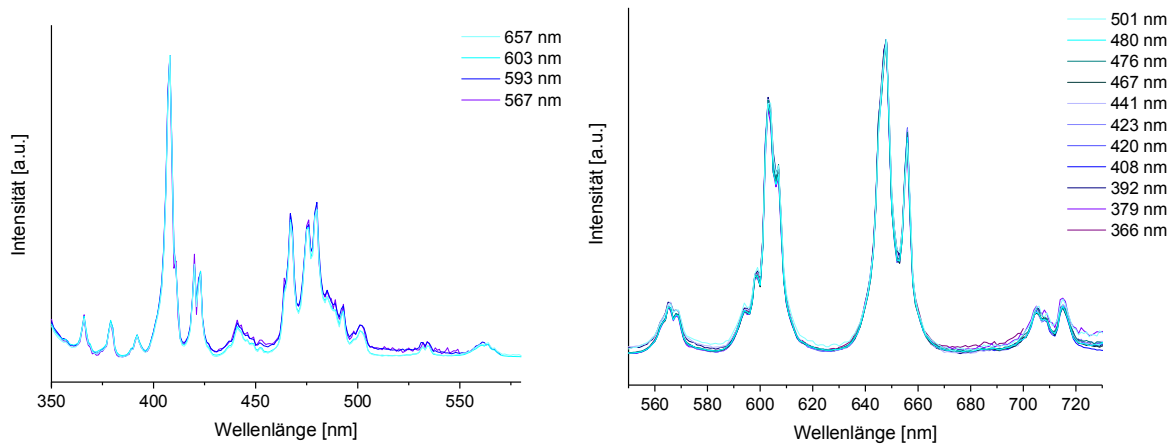
${}^6\text{H}_J$  ( $J = 15/2, 13/2, 11/2$ ). Die Elektronen werden bei Ho von  ${}^5\text{I}_8$  auf G-, H-, K-Zustände angeregt. In den Emissionsspektren sind Übergänge von den angeregten Zuständen  ${}^5\text{F}_J$  ( $J = 3, 5$ ) und  ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4$  in den Grundzustand  ${}^5\text{I}_8$  zu finden. Vom Grundzustand  ${}^4\text{I}_{15/2}$  in die angeregten Zustände F und H werden Elektronen bei Er angehoben, wobei sie von  ${}^4\text{F}_{9/2}$  nach  ${}^6\text{H}_J$  ( $J = 15/2, 13/2, 11/2$ ) zurückfallen. Bei Tm erfolgt die Anregung von  ${}^3\text{H}_6$  in F- und G-Zustände und die Emission von  ${}^1\text{G}_4$  in F bzw. H-Zustände, außerdem ist auch ein Übergang von  ${}^3\text{H}_4$  nach  ${}^3\text{H}_6$  zu sehen.<sup>[172–182]</sup>

In den Anregungs- und Emissionsspektren ist eine Aufspaltung der Peaks zu erkennen, die auf den Stark-Effekt zurückzuführen ist. Die optischen Eigenschaften von Ln-Elementen sind weitgehend unabhängig vom Wirtsgitter, da die 4f-Orbitale durch die 5s- und 5p-Orbitale abgeschirmt sind. Dennoch gibt es Wechselwirkungen in Form einer schwachen Elektronen-Phononen-Kopplung zwischen den optischen Zentren und dem Kristallfeld. Dies führt zur Aufspaltung und Verbreiterung der Anregungs- und Emissionsbanden und wird als Stark-Effekt bezeichnet.<sup>[183]</sup>

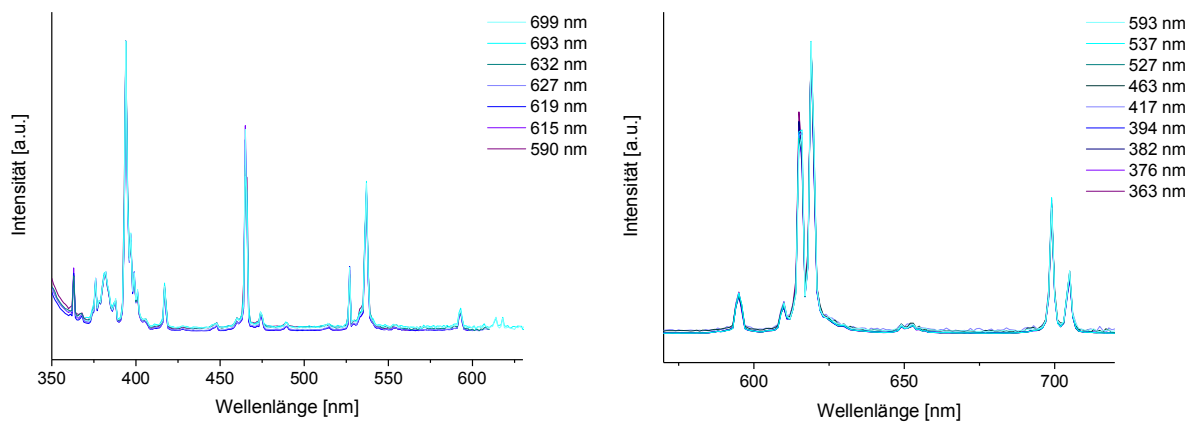
**Tab. 8** Gemessene Anregungs- und Emissionsmaxima der YVO<sub>4</sub>:Ln-NP mit zugeordneten Termsymbolen für die Elektronenübergänge.

YVO <sub>4</sub> :Ln	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]
YVO <sub>4</sub> :Ce	-	-
YVO <sub>4</sub> :Pr	-	-
YVO <sub>4</sub> :Nd	-	-
YVO <sub>4</sub> :Sm	366 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> K <sub>15/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 379 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> D <sub>3/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 392 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>7/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 408, 411 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>3/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 420, 423 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> P <sub>5/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 441; 446; 449; 452 467 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> ) <sup>[175]</sup> 476, 480, 485, 492 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> ) <sup>[175]</sup> 501; 531, 535 561 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> ) <sup>[175]</sup>	565, 568 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 594, 599, 604, 607 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 647, 656 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 705, 709, 715 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> ) <sup>[184]</sup>
YVO <sub>4</sub> :Eu	363, 368 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>4</sub> ) <sup>[172]</sup> 376, 382, 388 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> G <sub>4</sub> ) <sup>[172]</sup> 394, 398, 399, 402 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub> ) <sup>[172]</sup> 417 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub> ) <sup>[172]</sup> 463, 475 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub> ) <sup>[172]</sup> 527; 537 593 ( <sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[176]</sup> 613, 618( <sup>7</sup> F <sub>2</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[176]</sup>	595 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> ) <sup>[176]</sup> 610 ( <sup>5</sup> D <sub>2</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub> ) <sup>[176]</sup> 616, 619 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> ) <sup>[176]</sup> 649, 653 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[176]</sup> 699, 705 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[176]</sup>
YVO <sub>4</sub> :Gd	-	-
YVO <sub>4</sub> :Tb	487 ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> → <sup>5</sup> D <sub>4</sub> ) <sup>[172]</sup> 522	545 ( <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub> ) <sup>[172]</sup> 583, 589 ( <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[172]</sup> 621 ( <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[172]</sup>
YVO <sub>4</sub> :Dy	353 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>7/2</sub> ) <sup>[181]</sup> 367 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>5/2</sub> ) <sup>[181]</sup> 379, 387, 389, 396, 398, 402 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> M <sub>21/2</sub> ) <sup>[181]</sup> 426, 428, 430 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> G <sub>11/2</sub> ) <sup>[181]</sup> 448, 453 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ) <sup>[181]</sup> 474, 477, 480, 483 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> ) <sup>[180]</sup>	473, 483, 485 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 573, 575, 578 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 657, 663, 667 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> ) <sup>[180]</sup>
YVO <sub>4</sub> :Ho	363 ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub> ) <sup>[174]</sup> 382, 387, 390 419, 423 ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> G <sub>5</sub> ) <sup>[174]</sup> 433; 438 450, 455, 458 ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> G <sub>6</sub> ) <sup>[174]</sup> 467,471, 475; 480 486, 489 ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>3</sup> K <sub>8</sub> ) <sup>[174]</sup> 550, 552 ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> → <sup>5</sup> S <sub>2</sub> , <sup>5</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[174]</sup> 559	488, 492 ( <sup>5</sup> F <sub>3</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub> ) <sup>[174]</sup> 542, 547, 552 ( <sup>5</sup> S <sub>2</sub> , <sup>5</sup> F <sub>4</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub> ) <sup>[174]</sup> 651, 656, 661 ( <sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub> ) <sup>[174]</sup>
YVO <sub>4</sub> :Er	367; 379, 380; 407; 443, 451, 456 489; 493; 500 ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub> ) <sup>[173]</sup> 522; 525 ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> ) <sup>[173]</sup>	410 ( <sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ) <sup>[179]</sup> 526, 534 ( <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ) <sup>[179]</sup> 547, 550, 555 ( <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ) <sup>[179]</sup> 667 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ) <sup>[179]</sup> 847, 857 ( <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> ) <sup>[178]</sup>
YVO <sub>4</sub> :Tm	473 ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> → <sup>1</sup> G <sub>4</sub> ) <sup>[177]</sup> 668, 692, 699 ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> → <sup>3</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[177]</sup>	642, 647, 651, 658, 662 ( <sup>1</sup> G <sub>4</sub> → <sup>3</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[182]</sup> 780, 787 ( <sup>1</sup> G <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>5</sub> )* <sup>[182]</sup> 798, 801, 804, 806 ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> → <sup>3</sup> H <sub>6</sub> ) <sup>[182]</sup>
YVO <sub>4</sub> :Yb	-	-

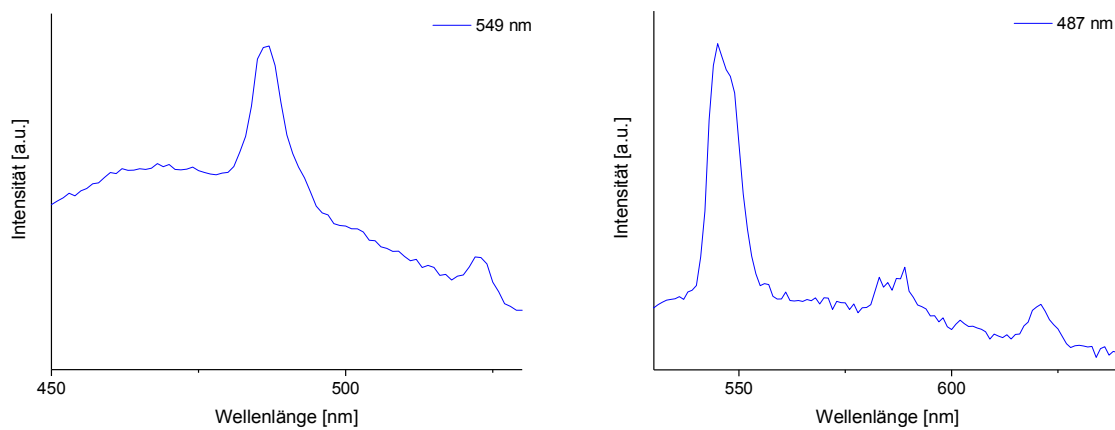
 \*nur sichtbar bei  $\lambda_{ex} = 473$  nm



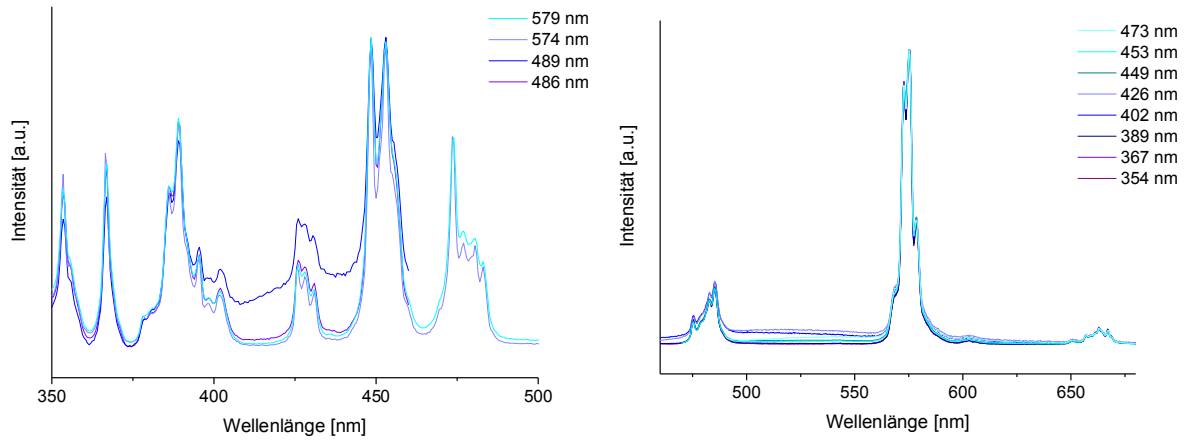
**Abb. 72** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4\text{:Sm-NP}$ .



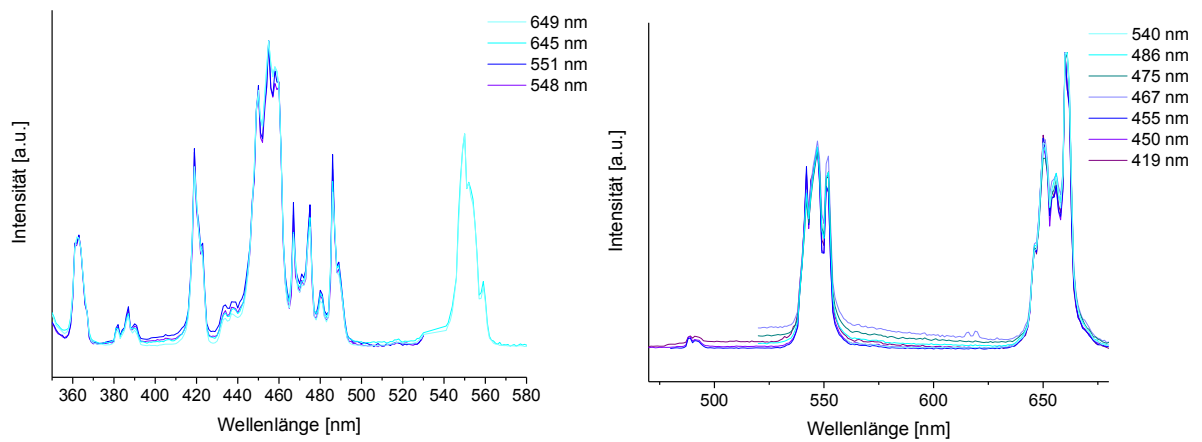
**Abb. 73** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4\text{:Eu-NP}$ .



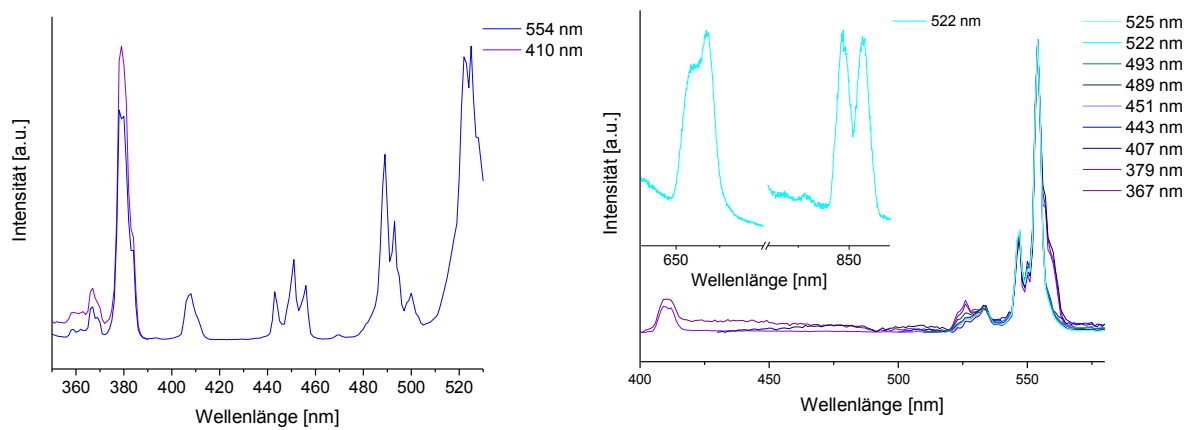
**Abb. 74** Normiertes Anregungs- (links) und Emissionsspektrum (rechts) der  $\text{YVO}_4\text{:Tb-NP}$ .



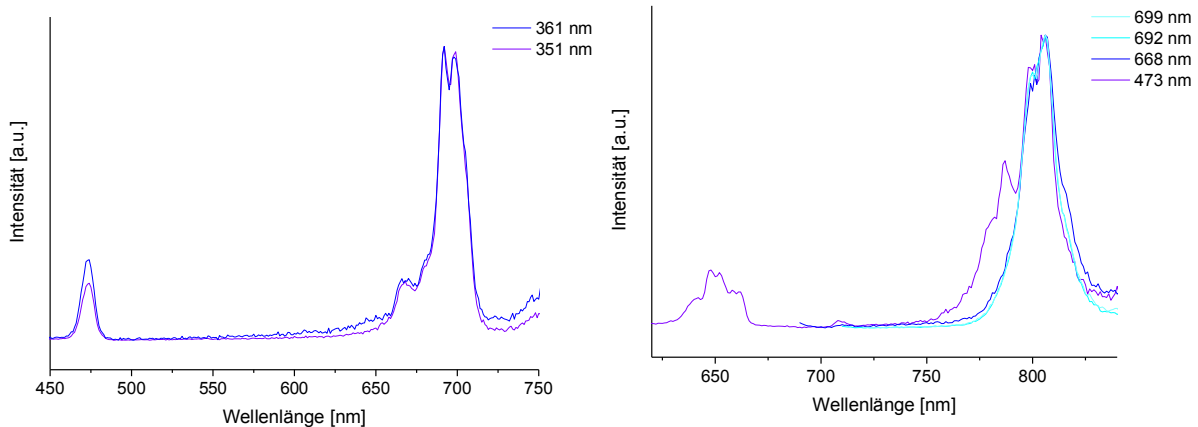
**Abb. 75** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4:\text{Dy}$ -NP.



**Abb. 76** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4:\text{Ho}$ -NP.



**Abb. 77** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4:\text{Er}$ -NP.

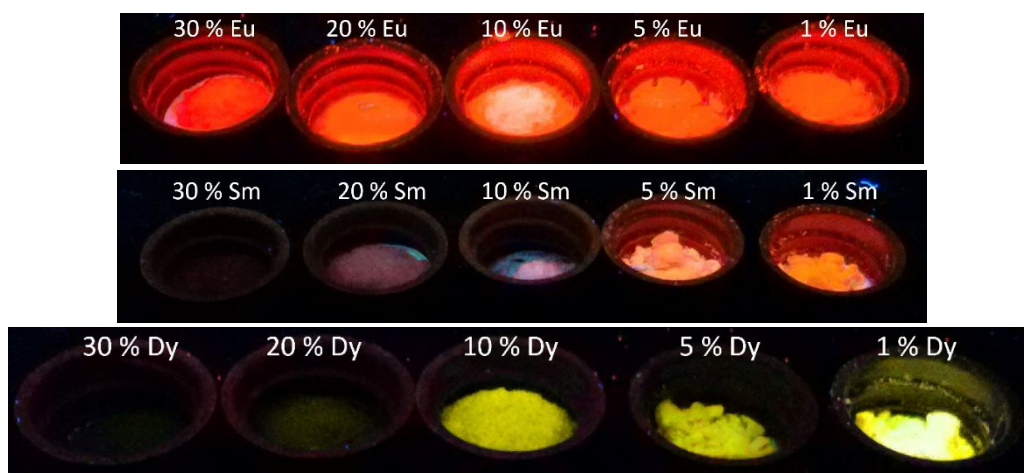


**Abb. 78** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der YVO<sub>4</sub>:Tm-NP.

#### 5.1.4. Einfluss unterschiedlicher Dotierungskonzentrationen auf die optischen Eigenschaften der YVO<sub>4</sub>-NP

Da Proben mit Europium, Samarium und Dysprosium eine sichtbare Lumineszenz unter UV-Licht aufweisen und diese mit dem bloßen Auge erkennbar ist, wurden diese Elemente in verschiedenen Dotierungsgraden von 1, 5, 10, 20 und 30 % in das YVO<sub>4</sub>-Wirtsmaterial eingebracht, um zu untersuchen, wie die Lumineszenzintensität von der Dotierungskonzentration abhängt. Anhand der EDX-Messungen (Tab. 9) ist ersichtlich, dass die gemessene Zusammensetzung relativ gut mit der eingesetzten Dotierungskonzentration übereinstimmt, auch wenn sie generell etwas größer ist.

Während Sm und Dy deutliche Unterschiede in der Fluoreszenz für verschiedene Konzentrationen aufweisen, bleibt die Lumineszenz für Eu bei allen Konzentrationen weitgehend gleich. Es ist zu erkennen, dass Sm und Dy für niedrigere Konzentration wesentlich höhere Fluoreszenzintensitäten besitzen als höhere Dotierungsgrade. Für 5 % bzw. 1 % wird bei den Lanthanoiden die beste Intensität erzielt. Für 20 % ist bei beiden nur noch eine sehr geringe Fluoreszenz sichtbar und für 30 % ist mit dem bloßen Auge kaum noch eine Emission wahrzunehmen. Die Intensität der Emission der Eu-dotierten Probe scheint relativ unabhängig von der Dotierungskonzentration zu sein. Für einen höheren Dotierungsgrad (30%) stellt sich jedoch auch eine geringe Reduktion der Intensität ein.



**Abb. 79** Emissionsintensität in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration für  $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ ,  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$  und  $\text{YVO}_4\text{:Dy}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ).

Der Grund für die Reduktion der Fluoreszenz liegt wahrscheinlich darin, dass mit zunehmender Konzentration des entsprechenden Lanthanoids die Spannungen und ggf. Fehlrdnungen im Gitter zunehmen. Durch entstehende Defekte nimmt die Fluoreszenz ab, da die angeregten Elektronen an diesen Defekten strahlungsfrei wieder auf ihr Grundniveau gelangen können. Das  $\text{Y}^{3+}$ -Ion besitzt mit  $0,90 \text{ \AA}^{[14]}$  den kleinsten Ionenradius. Die Lanthanoidionen sind allerdings nur geringfügig größer (Ionenradius:  $\text{Sm}^{3+}$ :  $0,964 \text{ \AA}^{[185]}$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ :  $1,066 \text{ \AA}^{[186]}$ ;  $\text{Dy}^{3+}$ :  $0,912 \text{ \AA}^{[187]}$ ). Auch für hohe Konzentrationen sind keine Fremdreﬂexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Anh. 37) zu erkennen.

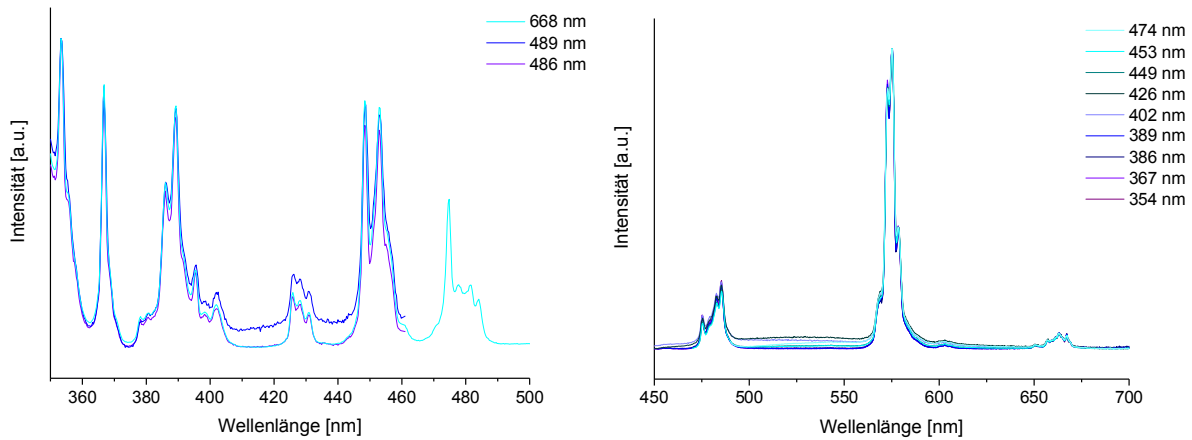
Kleinere NP weisen prozentual i. d. R. mehr Defekte auf als größere, deshalb nimmt bei den Lanthanoid-dotierten NP meist die Intensität der Fluoreszenz für kleinere NP ab. Eine Verbesserung der Fluoreszenz durch eine Änderung der Partikelgrößen für geringe Dotierungsgrade kann jedoch ausgeschlossen werden, da anhand der TEM-Aufnahmen für alle NP eine ähnliche Größe ermittelt wurde (Tab. 9, Anh. 34, Anh. 36).

**Tab. 9** Größe und Zusammensetzung der  $\text{YVO}_4\text{:Ln}$ -NP für unterschiedliche Dotierungsgrade von 5 bis 30 at.-%.

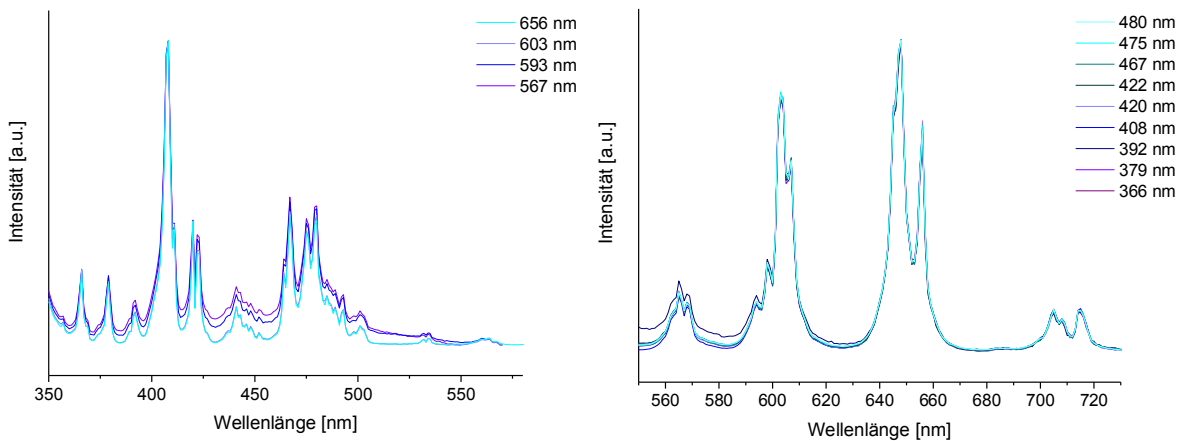
$\text{YVO}_4\text{:Ln}$	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	$\text{Ln}_{\text{soil}}$ [mol-%]	$\text{Ln}_{\text{ist}}$ [mol-%]	EDX (Y:Ln:V) [mol-%]
$\text{YVO}_4\text{:Sm}$	$19 \pm 5$	5	8	37:3:60
$\text{YVO}_4\text{:Sm}$	$19 \pm 6$	20	25	31:11:58
$\text{YVO}_4\text{:Sm}$	$18 \pm 4$	30	38	26:16:58
$\text{YVO}_4\text{:Eu}$	$22 \pm 6$	5	10	37:4:59
$\text{YVO}_4\text{:Eu}$	$20 \pm 6$	20	25	30:10:60
$\text{YVO}_4\text{:Eu}$	$19 \pm 4$	30	38	26:16:58
$\text{YVO}_4\text{:Gd}$	$20 \pm 6$	5	7	38:3:59
$\text{YVO}_4\text{:Dy}$	$23 \pm 6$	5	10	36:4:60
$\text{YVO}_4\text{:Dy}$	$21 \pm 7$	20	28	31:12:57
$\text{YVO}_4\text{:Dy}$	$20 \pm 5$	30	37	27:16:57

Sowohl die Anregungs- als auch die Emissionsspektren von der Probe mit der jeweils höchsten Emissionsintensität der  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$  (5 %) und  $\text{YVO}_4\text{:Dy}$  (1 %) (Abb. 80, Abb. 81) weichen nicht merklich von den in Kapitel 5.1.3 gezeigten Spektren der 10 %-Dotierung ab. Da für Europium die

höchste Intensität für 10 % erzielt wurde, wurden für die anderen Eu-Konzentrationen keine weiteren Spektren gemessen.



**Abb. 80** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der YVO<sub>4</sub>:Dy-NP (1 mol-%).

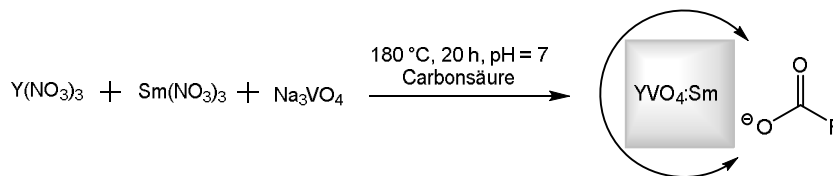


**Abb. 81** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der YVO<sub>4</sub>:Sm-NP (5 mol-%).

### 5.1.5. Oberflächenstabilisierung durch Carbonsäureliganden

Um ggf. einheitlichere NP zu erhalten, wurde versucht Liganden zu verwenden. Für die Stabilisierung der Oberfläche wurden sieben verschiedene Carbonsäuren verwendet: Oxalsäure (H<sub>2</sub>Ox), Malonsäure (H<sub>2</sub>Malo), Äpfelsäure (H<sub>2</sub>Mal), Weinsäure (H<sub>2</sub>Tar), H<sub>3</sub>Cit, Terephthalsäure (H<sub>2</sub>Tere) und Isophthalsäure (H<sub>2</sub>Iso). Durch den Einsatz dieser Substanzen, sollte das Wachstum der NP beeinflusst werden, was sich wiederum auch die Dispersität und ggf. Form auswirken sollte.

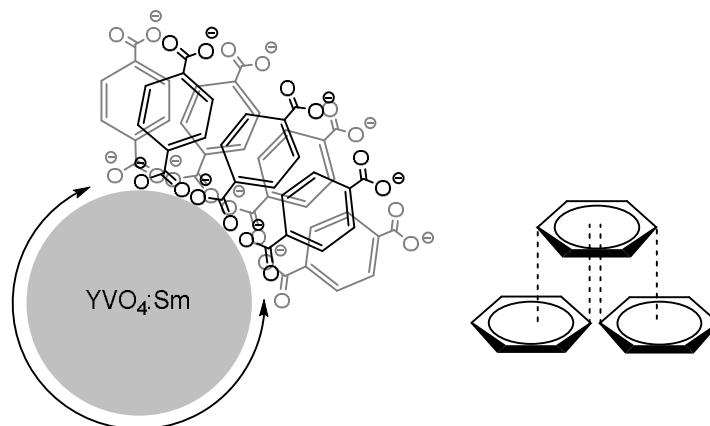




**Abb. 82** Schematische Darstellung der Synthese von  $YVO_4:Sm$ -NP mit wasserlöslichen Edukten und einer Carbonsäure zur Oberflächenstabilisierung.

In den Arbeiten von Xu *et al.*<sup>[169]</sup> wurde bereits Zitronensäure eingesetzt, um die Partikelform und -größe zu beeinflussen. Da die Intensität der Lumineszenz zumindest weitgehend erhalten bleiben sollte, wurden relativ geringe Konzentrationen an Carbonsäuren verwendet (1/3, 1/4, 1/5 der Stoffmenge von Y + Sm). Diese Mengen wurden gewählt, da bereits in Kapitel 5.1.1 Zitronensäure auch zu höheren Anteilen verwendet wurde, wobei diese eine starke Reduktion bis hin zur vollkommenen Auslöschung der Lumineszenz zur Folge hatten. In diesem Fall konnte bei der Synthese jedoch für keinen der oben genannten Liganden eine signifikante Reduktion für die verwendeten Konzentrationen beobachtet werden. Zu erkennen ist allerdings, dass die NP mit Malon-, Isophthal- und Terephthalsäure eine stärkere Lumineszenz besitzen, als die NP mit den anderen Liganden. Dies kann mit der Partikelgröße erklärt werden, denn die NP mit diesen drei Liganden sind größer (Tab. 10). Da für kleinere Partikel das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zunimmt, spielen Oberflächendefekte auch eine größere Rolle, über die es zu strahlungsfreier Relaxation kommen kann. Dieses Verhalten kann auch für unterschiedliche Konzentrationen eines Liganden beobachtet werden. Die größten Partikel einer Konzentrationsreihe besitzen i. d. R. die höchste Lumineszenzintensität. Ein gutes Beispiel dafür sind die NP mit Weinsäure. Die NP mit der geringsten Weinsäurekonzentration (C1) weisen die größte Partikelgröße auf. Sie sind mit 10 nm doppelt so groß wie die NP mit der höchsten Weinsäurekonzentration (C3) mit 5 nm. Außerdem besitzen sie die stärkste Lumineszenz. Die NP C2, mit der mittleren Weinsäurekonzentration, liegen bei der Größe mit 7 nm zwischen C1 und C2. Auch ihre Fluoreszenzintensität liegt zwischen diesen.

Aus den der TEM-Aufnahmen geht hervor, dass die Säuren sowohl Einfluss auf die Größe der NP als auch auf ihre Form haben. Während die Partikel ohne oberflächenaktive Substanzen weitgehend eine sphärische Form aufweisen, zeigen die NP mit Oxal-, Malon- und bei höheren Konzentrationen auch mit Zitronensäure eine kubische Form. Partikel mit Isophthal- und Terephthalsäure bilden dagegen Stäbe unterschiedlicher Länge. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Formen könnte sein, dass durch die Carbonsäure das Wachstum der Partikel langsamer und gleichmäßiger erfolgen kann und es so möglich ist, symmetrischere Strukturen auszubilden. Die kubischen NP könnten aus der tetragonalen Kristallstruktur von  $YVO_4$  abgeleitet werden. Die Stäbe könnten möglicherweise entstehen, weil die aromatischen Systeme miteinander wechselwirken ( $\pi$ -Stacking<sup>[188]</sup>). Durch eine versetzte Anordnung der Ringe könnte sich in verschiedenen „Ebenen“ eventuelle eine spiralförmige Anordnung der Liganden ergeben, in deren Mitte sich der  $YVO_4$ -Nanostab befindet (Abb. 83). Auf diese Weise könnte das Wachstum in eine Raumrichtung begünstigt sein, anstatt in alle drei.

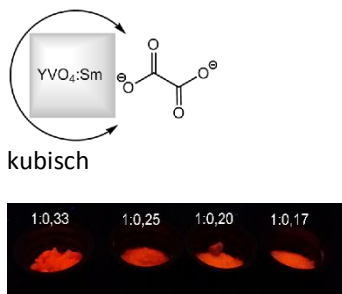
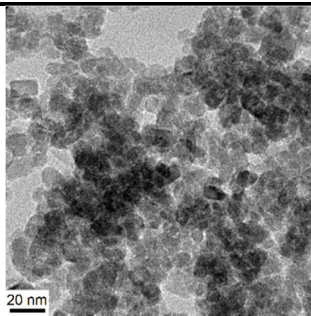
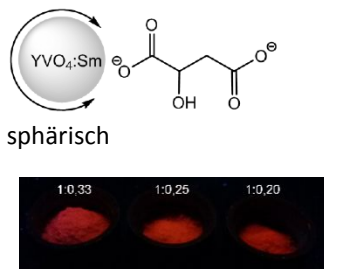
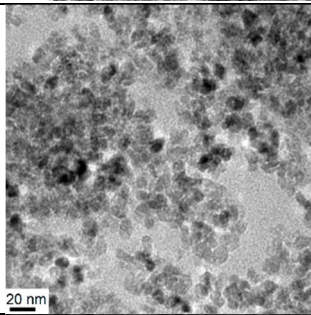
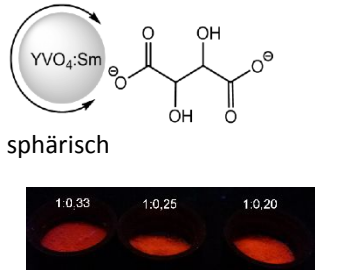
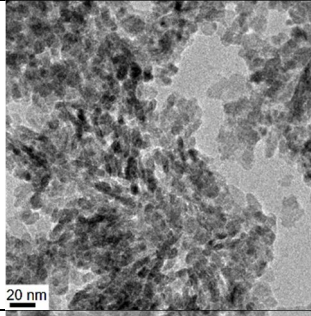

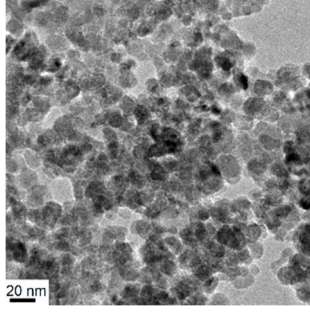


**Abb. 83** Mögliche Anordnung der Terephthalsäure-Liganden um den stabförmigen NP in der Frontalansicht (links) und schematische Darstellung der vermuteten Wechselwirkung der aromatischen Systeme<sup>[188]</sup> (rechts).

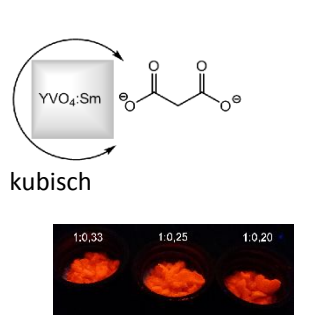
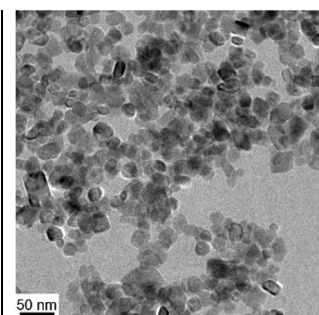
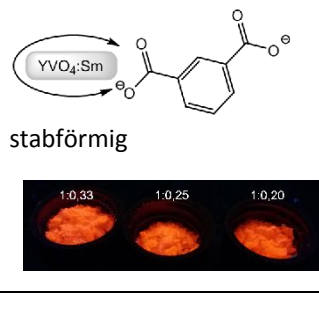
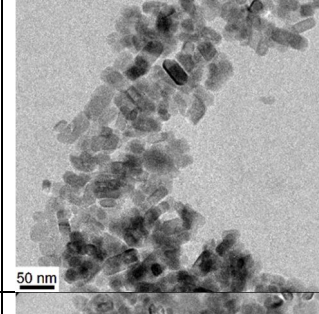
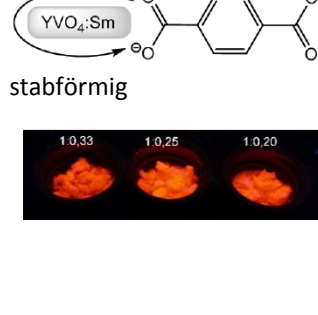
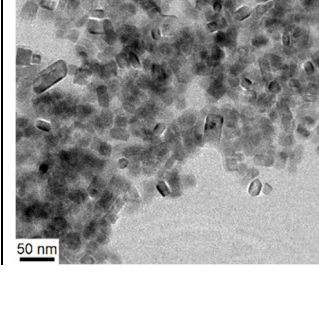
Die Größe der Partikel und die Dispersität änderten sich ebenfalls stark im Vergleich mit den „nackten“ NP (TEM:  $24 \pm 6$  nm). Da „nackte“ NP eigentlich ungehindert wachsen können, ist auch zu erwarten, dass sie größer werden können als NP mit Liganden. Mit Ausnahme der Stäbe, die beim Zusatz von Isophthal- und Terephthalsäure entstehen, sind alle anderen NP kleiner als die Partikel ohne Ligand. Dazu kommt außerdem, dass die Stäbe nur in der Länge größer sind, nicht in der Breite. Die Liganden wirken sich auch in den meisten Fällen positiv auf die Größenverteilung aus, gerade für  $H_2Ox$ ,  $H_2Mal$ ,  $H_2Tar$  und  $H_3Cit$ . Die Standardabweichung beträgt für die meisten Konzentrationen dieser Carbonsäuren nur noch 1 nm (ca. zwischen 10% und 15 %; ohne Liganden ca. 25 %). Die Nanostäbe (**F1-3**, **G1-3**) besitzen allerdings große Abweichungen v. a. in der Länge. Gegebenenfalls würde hier eine höhere Carbonsäurekonzentration die Größenverteilung verbessern. Weiterhin wäre zu erwarten gewesen, dass sich bei unterschiedlichen Stoffmengen der Carbonsäuren die Größe der Partikel ändert und sich mit abnehmender Menge die Größe bzw. die Form zunehmend den nackten NP anpasst. Dies lässt sich auch geringfügig für Äpfel- und Weinsäure beobachten. So nimmt die Größe von 6 nm (**B1**) auf 9 nm (**B3**) und von 5 nm (**C1**) auf 10 nm (**C3**) zu. Für  $H_3Cit$ ,  $H_2Ox$  und  $H_2Malo$  nimmt die Partikelgröße für kleinere Konzentrationen ab. Da allerdings nur bis zum Verhältnis Y+Sm:Carbonsäure 1:20 bzw. 1:17 (**A4**) getestet wurde, ist es wahrscheinlich, dass die Partikelgröße für noch geringere Konzentrationen wieder zunimmt. Auch wenn die Partikel mit der Zitronensäure mit abnehmender Säurekonzentration an Größe abnehmen, ist jedoch an den TEM-Aufnahmen zu erkennen, dass sich die Form der NP ändert. So nimmt der Anteil an sphärischen Partikeln für geringere Säureanteile zu und jener an kubischen Partikeln ab. Auch die NP ohne Liganden wiesen weitgehend eine sphärische Form auf. NP mit  $H_2Iso$  weisen zwar eine leichte Abnahme der Durchschnittslänge auf, da die Standardabweichungen aller Partikel mit diesem Liganden jedoch groß sind, kann hier keine eindeutige Aussage getroffen werden, inwiefern diese Abnahme auf die weite Größenverteilung zurückzuführen ist. Bei  $H_2Tere$  ist dies ebenso der Fall, auch wenn hier die Größenabnahme noch geringer ist und somit noch eher mit der Polydispersität begründet werden kann. Auf die Breite der Stäbe scheint die Konzentration allerdings keinen Einfluss zu haben.

Generell scheinen bei diesen Liganden schon sehr geringe Mengen auszureichen, um die NP in eine kubische Form bzw. Stabform zu bringen. Auch die Größe und die Dispersität lassen sich schon mit geringen Carbonsäurekonzentrationen beeinflussen. Da die „nackten“ NP zur Polydispersität neigen, sind dementsprechend oberflächenstabilisierende Liganden als Zusatz bei der Synthese zu bevorzugen.

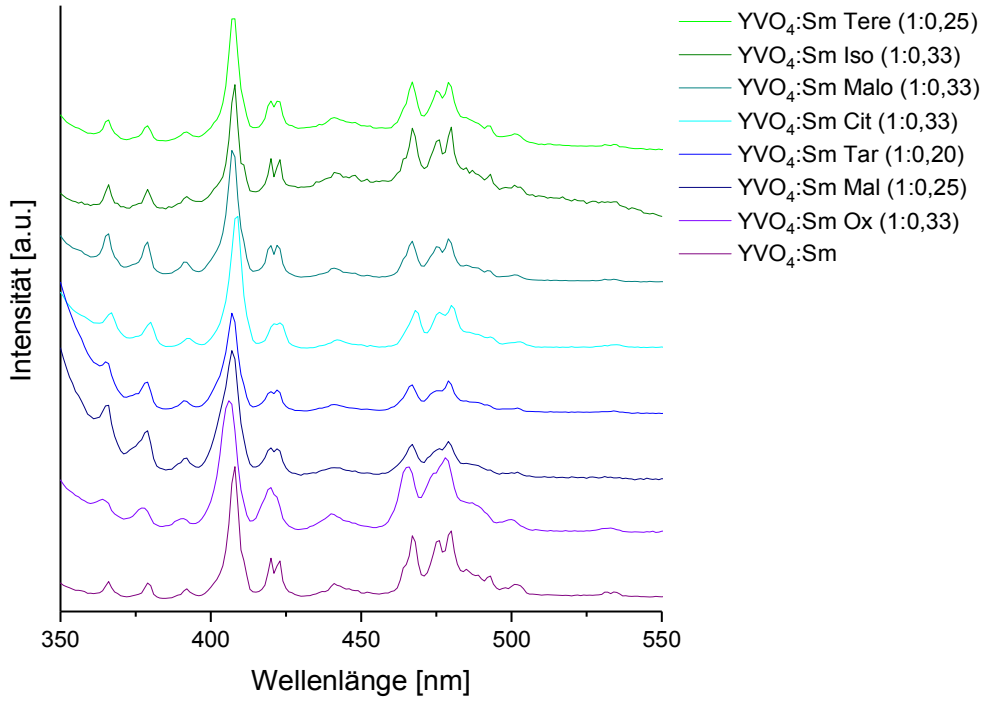
**Tab. 10** Übersicht über die  $YVO_4:Sm$ -NP synthetisiert mit unterschiedlichen Carbonsäuren. Die TEM-Aufnahmen sind ein Beispiel für die in **fett** hervorgehobenen Verhältnisse.

Ligand	Partikel/Lumineszenz	TEM	NP	Y+Sm: Ligand	$d_{TEM}$ [nm]	EDX (Y:Sm:V) [mol-%]
H <sub>2</sub> Ox	 <p>kubisch</p>		A1	1:0,33	16 ± 3	36:5:59
			A2	<b>1:0,25</b>	7 ± 1	38:7:55
			A3	1:0,20	6 ± 1	41:7:52
			A4	1:0,17	7 ± 1	40:7:53
H <sub>2</sub> Mal	 <p>sphärisch</p>		B1	1:0,33	6 ± 1	44:6:50
			B2	1:0,25	6 ± 1	42:7:51
			B3	<b>1:0,20</b>	9 ± 2	39:6:55
H <sub>2</sub> Tar	 <p>sphärisch</p>		C1	1:0,33	5 ± 1	43:7:50
			C2	1:0,25	7 ± 1	42:4:54
			C3	<b>1:0,20</b>	10 ± 1	39:7:54
H <sub>3</sub> Cit	 <p>kubisch → sphärisch</p>		D1	<b>1:0,33</b>	9 ± 2	37:4:59
			D2	1:0,25	6 ± 1	40:6:54
			D3	1:0,20	6 ± 1	37:7:56

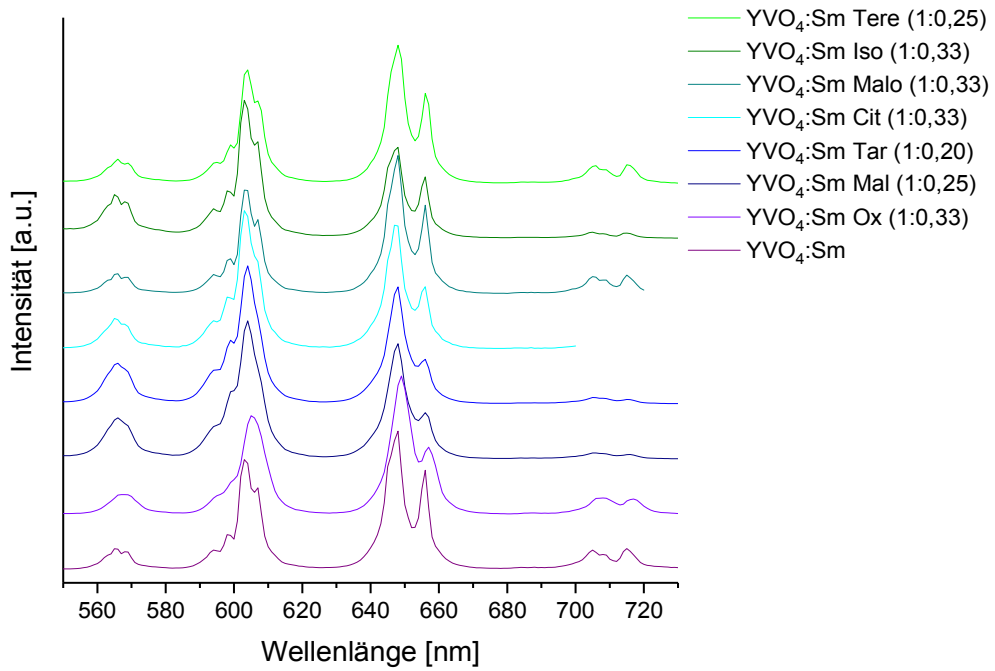
## Ergebnisse und Diskussion – Lanthanoid-dotierte NP

<p>H<sub>2</sub>Malo</p>  <p>kubisch</p>		<b>E1</b>	<b>1:0,33</b>	18 ± 4	36:6:58
		<b>E2</b>	1:0,25	15 ± 3	36:5:59
		<b>E4</b>	1:0,20	15 ± 3	36:5:59
<p>H<sub>2</sub>Iso</p>  <p>stabförmig</p>		<b>F1</b>	<b>1:0,33</b>	37 ± 12 19 ± 5	36:5:59
		<b>F2</b>	1:0,25	38 ± 13 19 ± 5	36:5:59
		<b>F3</b>	1:0,20	32 ± 9 18 ± 4	37:5:58
<p>H<sub>2</sub>Tere</p>  <p>stabförmig</p>		<b>G1</b>	<b>1:0,33</b>	34 ± 11 16 ± 4	36:5:59
		<b>G2</b>	1:0,25	29 ± 9 16 ± 4	37:5:58
		<b>G3</b>	1:0,20	31 ± 10 17 ± 5	36:5:59

Wie auch zu erwarten, unterscheiden sich die Anregungs- und Emissionsspektren (Anh. 41 bis Anh. 47) der NP mit den Carbonsäurederivaten nicht von denen von YVO<sub>4</sub>:Sm ohne Liganden. In Abbildung 84 ist die Anregung für eine Emission bei 593 nm für YVO<sub>4</sub>:Sm-NP dargestellt, Abbildung 85 zeigt die Emission der NP für eine Anregung bei 407 nm. Als Beispiel für die Partikel mit Ligand wurde jeweils das Verhältnis Y+Sm:Säure gewählt, das am intensivsten fluoreszierte. Der einzige größere Unterschied sowohl bei den Anregungs- als auch bei den Emissionsspektren besteht darin, dass der Stark-Effekt unterschiedlich ausgeprägt ist. Dies scheint jedoch auf die Partikelgröße zurückzuführen zu sein, so zeigen die größeren NP mit H<sub>2</sub>Malo, H<sub>2</sub>Iso und H<sub>2</sub>Tere eine stärkere Aufspaltung als die kleineren mit den anderen Liganden. Außerdem sind die Elektronenübergänge, die ohnehin nur eine geringe Intensität besitzen, in manchen Spektren kaum noch sichtbar, was jedoch nicht von der Partikelgröße abhängig zu sein scheint, sondern eher zufällig auftritt.



**Abb. 84** Normierte Anregungsspektren der  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$ -NP mit und ohne Liganden ( $\lambda_{\text{em}} = 593 \text{ nm}$ ).



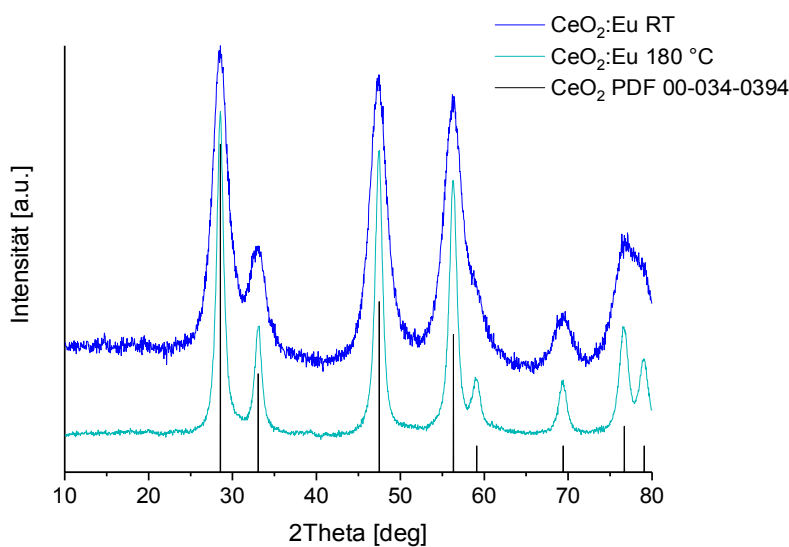
**Abb. 85** Normierte Emissionsspektren der  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$ -NP mit und ohne Liganden ( $\lambda_{\text{ex}} = 407 \text{ nm}$ ).

## 5.2. Synthese und Charakterisierung von $\text{CeO}_2\text{:Ln}$ und $\text{ZrO}_2\text{:Ln-NP}$

### 5.2.1. Lanthanoid-dotierte Cerdioxid-NP

Cerdioxid-NP ( $\text{CeO}_2\text{-NP}$ ) wurden in einer wässrigen Synthese nach einer abgewandelten Vorschrift von Hernández *et al.*<sup>[189]</sup> dargestellt. Dabei wurden die Edukte, i. d. R. Nitrate, in schwach alkalischer Lösung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Alternativ wurden die Edukte in einem Autoklaven auf 180 °C erhitzt. Die Partikel wurden jeweils mit 10 % des jeweiligen Lanthanoids dotiert. Abhängig von der gewählten Syntheseroute wiesen die erhaltenen  $\text{CeO}_2\text{-NP}$  unterschiedliche Eigenschaften in Bezug auf ihre Größe und ihre Emissionsintensität auf.

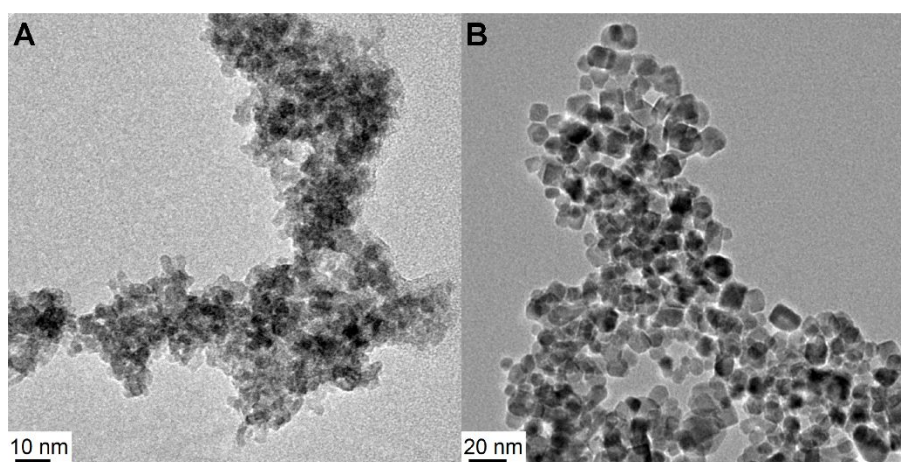
Unabhängig vom Syntheseweg ist jedoch zu erkennen, dass sowohl die NP, die bei RT synthetisiert wurden, als auch die NP, die im Autoklaven erhitzt wurden, kristallin sind, wie im Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 86) zu erkennen ist. Es ist dort allerdings auch zu sehen, dass die Reflexe für die  $\text{CeO}_2\text{-NP}$  (RT) wesentlich breiter sind als die für die Autoklavensynthese. Daraus kann auf eine geringere Partikelgröße für die bei RT synthetisierten NP geschlossen werden.



**Abb. 86** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CeO}_2\text{:Eu-NP}$  synthetisiert bei RT und bei 180 °C in einem Autoklaven.

Die TEM-Aufnahmen bestätigen dies. Es ergibt sich eine Größe von  $4,0 \pm 0,8$  nm für  $\text{CeO}_2$  (RT) und eine Größe von  $8,1 \pm 1,9$  nm für  $\text{CeO}_2$  (180 °C) (Abb. 87). Die Form der Partikel ist in beiden Fällen identisch. Die Partikel besitzen eine kubische Form und ebenfalls eine kubische Kristallstruktur ( $Fm\bar{3}m$ ; PDF 00-034-0394).



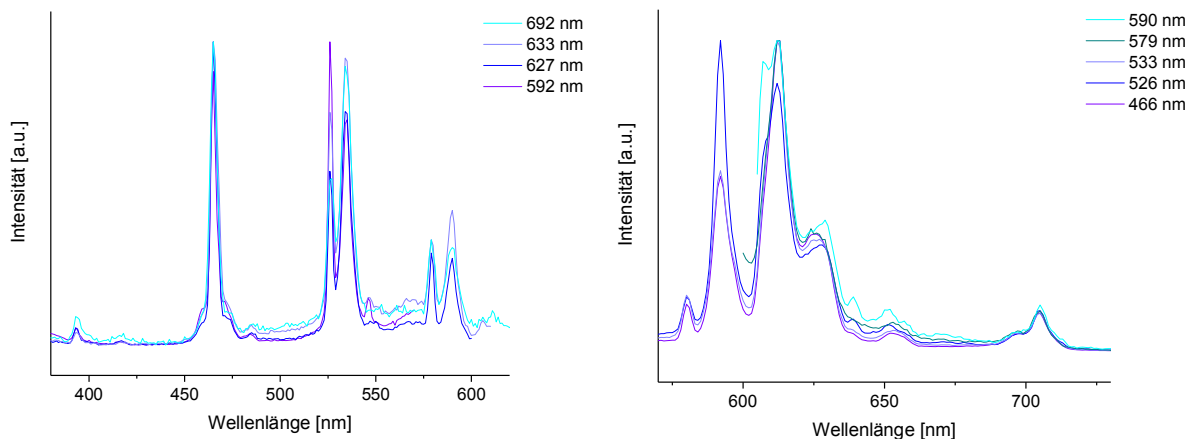


**Abb. 87** TEM-Aufnahmen von CeO<sub>2</sub>:Eu-NP A) RT aus EuCl<sub>2</sub>, B) 180 °C aus Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

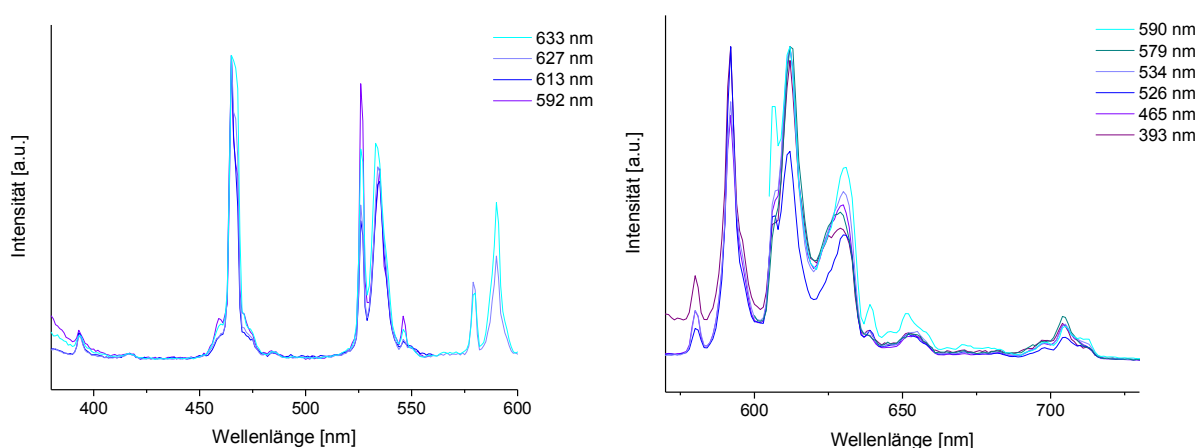
Die Europium-dotierten NP weisen allerdings aus beiden Synthesemethoden lediglich eine schwache Lichtemission auf, wobei jedoch die Partikel aus der Autoklavensynthese etwas stärker emittieren. Die Anregungs- und Emissionsspektren für die CeO<sub>2</sub>:Eu-NP, die bei RT und im Autoklaven hergestellt wurden, sehen bis auf einige Unterschiede in den relativen Intensitäten näherungsweise gleich aus (Tab. 11, Abb. 88, Abb. 89). Der einzige größere Unterschied im Emissionsspektrum ist bei der Emission bei 612 und 630 nm zu finden. Während bei der Probe, die bei RT hergestellt wurde, die beiden Peaks nur wenig voneinander differenzieren, sind sie bei den NP, die im Autoklaven hergestellt wurden, wesentlich deutlicher voneinander zu unterscheiden. Dies könnte eventuell darauf zurückzuführen sein, dass die NP aus der Autoklavensynthese etwas stärker lumineszieren und aus diesem Grund auch die Unterscheidbarkeit der einzelnen Peaks etwas größer ist.

**Tab. 11** Gemessene Anregungs- und Emissionsmaxima der CeO<sub>2</sub>:Eu-NP mit zugeordneten Termsymbolen für die Elektronenübergänge. Die NP besitzen jeweils einen 10 %-igen Dotierungsgrad und wurden bei RT bzw. bei 180 °C synthetisiert.

CeO <sub>2</sub> :Ln	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]
CeO <sub>2</sub> :Eu (aus EuCl <sub>2</sub> )	393, 399 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub> ) <sup>[190]</sup>	580 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>
	417 ( <sup>7</sup> F <sub>0,1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup>	592 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> ) <sup>[190]</sup>
	459, 465, 471 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup>	608, 612 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup>
	526, 535, 546	626, 639, 652 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup>
	579 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>	697, 706 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[190]</sup>
	590 ( <sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>	
CeO <sub>2</sub> :Eu (aus EuCl <sub>2</sub> )	393 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub> ) <sup>[190]</sup>	580 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>
	416 ( <sup>7</sup> F <sub>0,1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup>	592 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> ) <sup>[190]</sup>
	460, 467, 471 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup>	607, 612 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup>
	526, 535, 546	630, 639, 653 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup>
	579 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>	698, 705 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[190]</sup>
	590 ( <sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>	



**Abb. 88** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der CeO<sub>2</sub>:Eu-NP, synthetisiert bei RT.



**Abb. 89** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der CeO<sub>2</sub>:Eu-NP, synthetisiert im Autoklaven bei 180 °C.

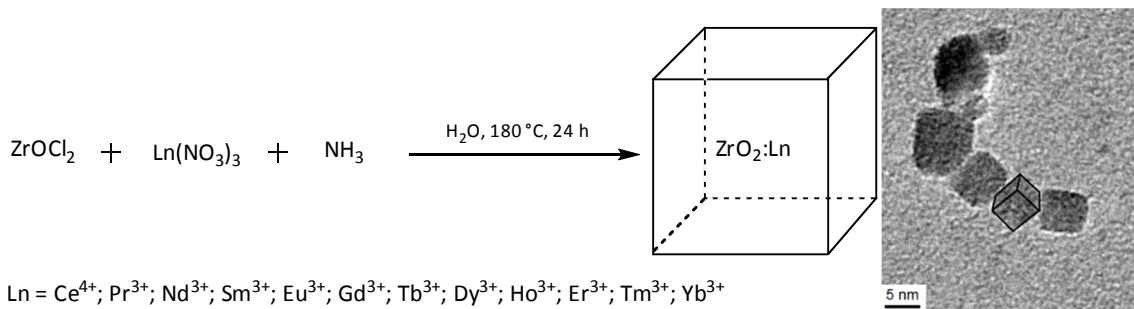
Mit anderen Ln-Ionen wie Sm<sup>3+</sup> und Er<sup>3+</sup> konnte keine Lumineszenz festgestellt werden. CeO<sub>2</sub>-NP mit Dy<sup>3+</sup> zeigen lediglich eine sehr schwache Fluoreszenz, die nur spektroskopisch nachgewiesen werden kann (Anh. 57). Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich darin, dass Cerdioxid eine defektreiche Struktur besitzt<sup>[191]</sup> außerdem sind nicht bei allen NP die Lanthanoide homogen in das Wirtsgitter eingebaut worden. Einerseits besitzt CeO<sub>2</sub> Sauerstoff-Leerstellen, die sich negativ auf die Lumineszenz auswirken, da sie strahlungsfreie Elektronenübergänge fördern. Andererseits wurde in der Synthese ein Ce<sup>3+</sup>-Salz als Edukt verwendet, das durch Reaktion mit Luftsauerstoff oxidiert wurde. Es gibt jedoch keine Garantie, dass die Oxidation vollständig abläuft, so dass Ce<sup>3+</sup>- und Ce<sup>4+</sup>-Ionen wahrscheinlich gemeinsam im NP vorliegen, auch wenn der Ce<sup>3+</sup>-Anteil wesentlich geringer sein sollte, was sich aus dem Röntgendiffraktogramm ergibt. Die Ionenradien für Cer betragen 1,143 Å für Ce<sup>3+</sup> und 0,97 Å für Ce<sup>4+</sup>, Eu<sup>3+</sup> besitzt einen Ionenradius von 1,066 Å. Der Ionenradius von Eu<sup>3+</sup> ist also dem von Ce<sup>3+</sup> ähnlicher. Durch die Abweichungen der Ionenradien von Eu<sup>3+</sup> und Ce<sup>4+</sup> können lokale Spannungen auftreten, die wiederum die Lumineszenzintensität verringern.<sup>[186]</sup> Außerdem kann es auch zu Spannungen in der Kristallstruktur zwischen den unterschiedlichen Cer-Ionen kommen. Eine



Möglichkeit dieses Problem zu umgehen und die Spannungen zu reduzieren, wäre die NP zu tempern, also zu erwärmen, um somit die Defekte auszuheilen, was allerdings zur Agglomeration führen könnte. Aus diesem Grund wurden auf die weitere Untersuchungen von CeO<sub>2</sub>-NP verzichtet. Stattdessen wurden ZrO<sub>2</sub>-NP gewählt. ZrO<sub>2</sub> ist CeO<sub>2</sub> chemisch relativ ähnlich.

### 5.2.2. Hydrothermale Synthese von ZrO<sub>2</sub>:Ln-NP

Die ZrO<sub>2</sub>:Ln-NP wurden nach einer abgewandelten Synthese, wie die in Kapitel 5.2.1 für CeO<sub>2</sub>:Ln-NP beschrieben, synthetisiert. Als Standarddotierung wurde hier 10 % des Lanthanoids gewählt, wobei sowohl wasserlösliche als auch oxidische Lanthanoidedukte verwendet wurden. Die Edukte wurden in Wasser gelöst bzw. dispergiert und mit NH<sub>3</sub> auf einen pH-Wert von 9 gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über Nacht gerührt und dann für 24 h in einem Autoklaven auf 180 °C erhitzt. Im Gegensatz zu den CeO<sub>2</sub>-NP ist es bei der ZrO<sub>2</sub>-Synthese nicht möglich die Reaktion bei RT durchzuführen. Es wurden zwar bereits ca. 3 nm große NP erhalten, diese sind allerdings amorph und weisen keine Lumineszenz auf (Anh. 61). Die erhaltenen Partikel aus der hydrothermalen Synthese besitzen eine kubische Form und Kristallstruktur (PDF 01-081-1550), wie die CeO<sub>2</sub>-NP, mit einer Kantenlänge von ca. 7,5 nm. Die Partikel besitzen eine ähnliche Größe unabhängig von der Dotierung (Abb. 90, Tab. 12). Trotz des Fehlens eines oberflächenstabilisierenden Liganden erfolgt das Wachstum homogen. Außerdem konnten anhand der TEM-Aufnahmen unter den gegebenen Synthesebedingungen keine Partikel gefunden werden, die größer als ca. 12 nm waren. Die Synthese der Partikel ist gut reproduzierbar.



**Abb. 90** Schematische Darstellung der Synthese von ZrO<sub>2</sub>:Ln-NP und TEM-Aufnahme von ZrO<sub>2</sub>:Tb-NP.

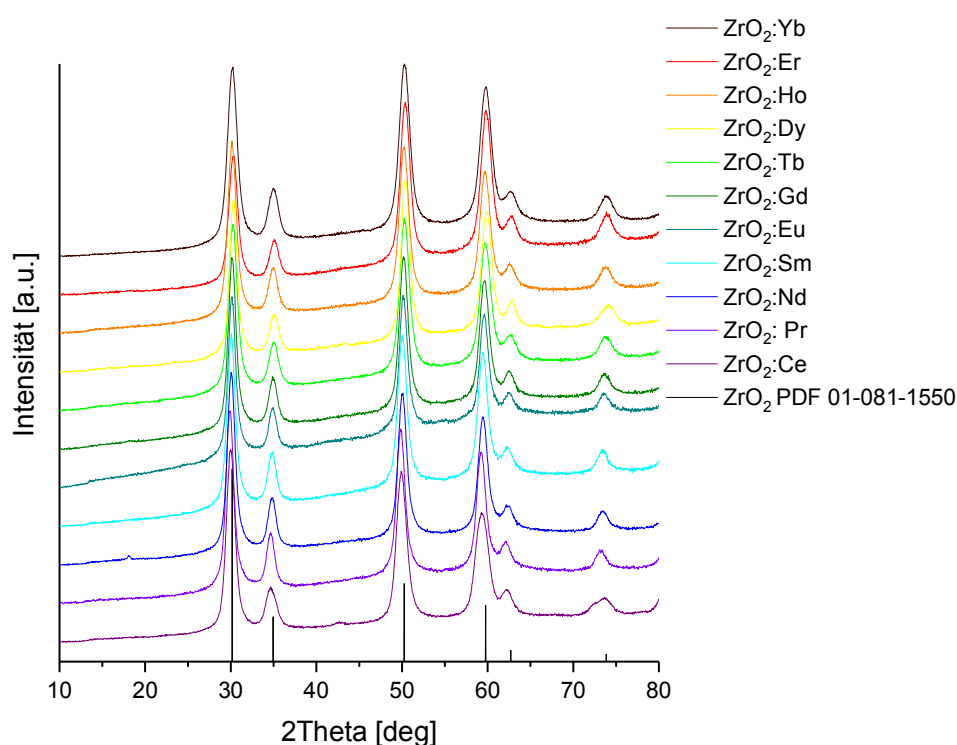
**Tab. 12** Größe und Zusammensetzung von ZrO<sub>2</sub>:Ln-NP. Die Dotierung erfolgte mit jeweils 10 at.-% verschiedener wasserlöslicher und oxidischer Lanthanoidedukte.

Ln-Edukt	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	EDX Zr:Ln [mol-%]	Ln-Edukt	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	EDX Zr:Ln [mol-%]
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6,9 ± 1,4	89:11	CeO <sub>2</sub>	6,7 ± 1,4**	kein Einbau
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7,3 ± 1,6	91:9	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3 ± 1,4**	kein Einbau
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6,7 ± 1,3	89:11	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,1 ± 1,2	90:10*
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8,1 ± 1,3	84:16	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7 ± 1,3	86:14
EuCl <sub>2</sub>	9,0 ± 1,1	89:11	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7 ± 0,9	83:17
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	8,3 ± 1,1	86:14	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5 ± 1,2	90:10
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7,3 ± 1,1	87:13	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	8,2 ± 1,8**	kein Einbau
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7,4 ± 1,3	92:8	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8 ± 1,8	87:13*
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,4 ± 0,9	84:16	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9 ± 1,5	85:15
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	7,0 ± 1,5	88:12	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1 ± 1,2	93:7
-	-	-	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6 ± 2,3	86:14*
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6,4 ± 1,1	89:11	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 ± 1,2	93:7

\*inhomogen

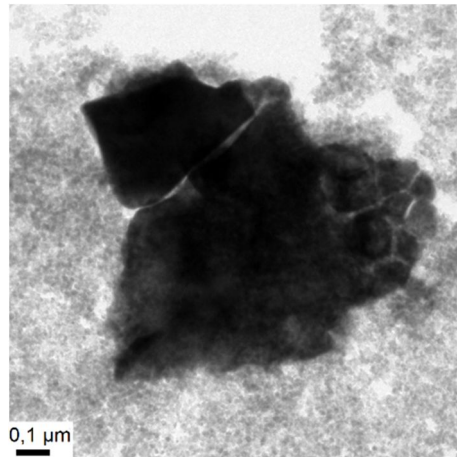
\*\*Bezieht sich nur auf ZrO<sub>2</sub>-NP, da sich das Lanthanoid nicht in die Partikel einbaut.

Die Dotierung erfolgte sowohl mit Oxiden als auch mit Nitraten aller Lanthanoide mit Ausnahme von Lanthan, Lutetium und Promethium. Der Einbau der Lanthanoide aus den wasserlöslichen Edukten erfolgt dabei problemlos. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen sind keine Fremdreﬂexe zu sehen (Abb. 91) und auch die EDX-Messungen zeigen eine homogene Verteilung innerhalb der Probe. Sämtliche verwendete Lanthanoide sind zumindest bis zu 10 % Dotierungsgrad vollständig in  $ZrO_2$  löslich und verteilen sich homogen. Die Dotierung hat keinen Einfluss auf Form und Größe. Nur die NP, die mit  $Ho(NO_3)_3$  dotiert wurden, sind geringfügig kleiner, was aus den TEM-Aufnahmen ermittelt werden konnte (Tab. 12; Anh. 66).



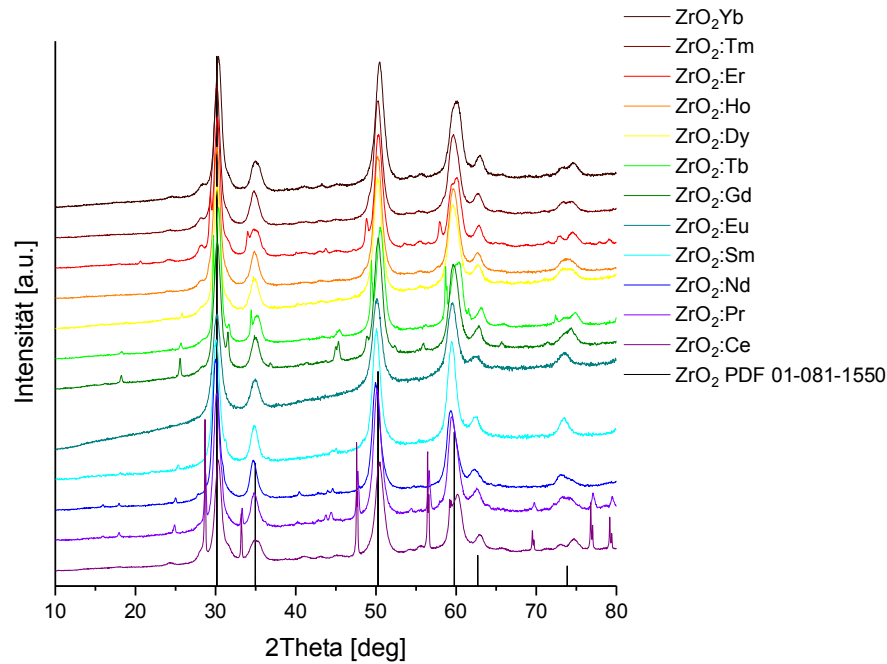
**Abb. 91** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme von  $ZrO_2:Ln$ -NP synthetisiert mit wasserlöslichen Lanthanoidverbindungen als Edukt.

Auch wenn die Oxide nicht wasserlöslich sind, können sie trotzdem während der Synthese in einigen Fällen in das  $ZrO_2$ -Gitter eingebaut werden. Dies funktioniert jedoch nicht für alle verwendeten Oxide gleich gut. Mit Ausnahme von Europium ist in den Diffraktogrammen (Abb. 93) zu erkennen, dass sich bei allen Partikeln für 10 % Dotierung Fremdreﬂexe unterschiedlicher Intensität ausbilden. Für  $CeO_2$ ,  $Pr_2O_3$  und  $Tb_4O_7$  erfolgte keine Insertion der entsprechenden Ionen in das  $ZrO_2$ -Gitter. Dies kann durch XRD, EDX und TEM-Aufnahmen bestätigt werden. In den TEM-Aufnahmen sind die oxidischen Edukte deutlich als große Partikel sichtbar (Abb. 92). Allerdings scheint eine Umsetzung von  $Pr_2O_3$  und  $Tb_4O_7$  zu  $PrO_2$  bzw.  $TbO_2$  stattgefunden zu haben (Anh. 63), was sich anhand der Reflexe in den entsprechenden Diffraktogrammen nachweisen lässt.  $ZrO_2$ -NP bilden sich trotzdem, enthalten aber keine Lanthanoidionen. Auf die Größe der NP hat die fehlende Dotierung keine Auswirkungen.



**Abb. 92** TEM-Aufnahme von  $\text{ZrO}_2$ -NP mit  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  als Edukt. Bei dem großen Partikeln handelt es sich um  $\text{TbO}_2$  im Hintergrund sind die  $\text{ZrO}_2$ -NP zu sehen.

Für  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  und  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  erfolgt der Einbau inhomogen, im EDX-Spektrum konnten Bereiche mit unterschiedlichen Konzentrationen der Lanthanoide gefunden werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen jedoch nur geringe Intensitäten der Fremdreflexe. Auch wenn für  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  die Verteilung gemäß EDX homogen erfolgt, zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme, dass mehr oder weniger stark ausgebildete Fremdphasen vorliegen. Für Europium funktioniert der Einbau jedoch problemlos. In den Diffraktogrammen sind keine Fremdphasen zu erkennen und bei den EDX-Messungen konnte eine homogene Verteilung innerhalb der Probe festgestellt werden. Da sich die meisten Oxide aber zumindest teilweise in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter einbauen, könnte es sein, dass sie sich für geringere Dotierungsgrade als 10 % vollständig integrieren lassen. Da es sich bei den Oxiden um feste Substanzen handelt, kann der Einbau in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter nur über Diffusion der Ionen erfolgen. Das Vorliegen von Fremdphasen und die Homogenität der Verteilung sind dabei abhängig davon, wie schnell die Diffusion erfolgt. Durch Erhöhung der Reaktionszeit wäre es eventuell sogar möglich die Oxidprodukte vollständig in das Gitter einzubauen. Eine höhere Reaktionstemperatur könnte auch dabei helfen. Da für  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  jedoch überhaupt kein Einbau erfolgte, ist es für diese Oxide wahrscheinlich nicht möglich, sie als Edukte zu verwenden.



**Abb. 93** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme von  $ZrO_2:Ln$ -NP synthetisiert mit Lanthanoidoxiden als Edukt.

Obwohl sich alle wasserlöslichen Lanthanoidverbindungen in das  $ZrO_2$ -Gitter einbauen lassen, emittieren nicht alle NP. Im sichtbaren Bereich des Lichts emittieren nur  $Eu^{3+}$  (rot),  $Sm^{3+}$  (orange) und  $Tb^{3+}$  (grün), wobei Europium und Terbium mit Abstand die intensivste Emission aufweisen.  $ZrO_2$ -NP dotiert mit  $Dy^{3+}$  emittieren ebenfalls. Dies ist allerdings nur spektroskopisch und nicht mit dem bloßen Auge zu erkennen. Wahrscheinlich ist die Intensität der Emission zu gering.

Auch für die  $ZrO_2:Ln$ -NP stimmen die erhaltenen Anregungs- und Emissionsspektren (Abb. 94 bis Abb. 99) mit literaturbekannten Spektren überein. Die Zuordnung der entsprechenden Elektronenübergänge ist in Tabelle 13 zu sehen. Für Europium erfolgt die Anregung vom Grundzustand  $^7F$  in die angeregten Zustände  $^5D$ ,  $^5L$  und  $^5G$ . Bei der Emission lassen sich die Übergänge vom angeregten Zustand  $^5D_0$  nach  $^7F_J$  ( $J = 1 - 4$ ) eindeutig zuordnen. Die Anregung bei Terbium erfolgt vom Grundzustand  $^7F_6$  nach  $^5D_J$  ( $J=3, 4$ ). Bei seiner Emission zeigt es Übergänge vom angeregten Zustand  $^5D_4$  nach  $^7F_J$  ( $J = 3 - 6$ ). Bei Dysprosium erfolgt die Anregung von  $^6H_{15/2}$  nach  $^6P$ ,  $^4F$  und  $^6F$ . Bei der Emission gehen Elektronen von  $^4F_{9/2}$  nach  $^6H_J$  ( $J = 15/2, 13/2, 11/2$ ) über. Die Anregung für Samarium erfolgt von  $^6H_{5/2}$  nach  $^4K$ ,  $^4D$ ,  $^6P$  und  $^4I$  die Emission von  $^4G_{5/2}$  nach  $^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ). Die Aufspaltung der Emissionsbanden, die bei Sm, Tb und Dy besonders ausgeprägt ist, ist wieder auf den Stark-Effekt zurückzuführen.<sup>[172,175,180,190,192,184,193]</sup>

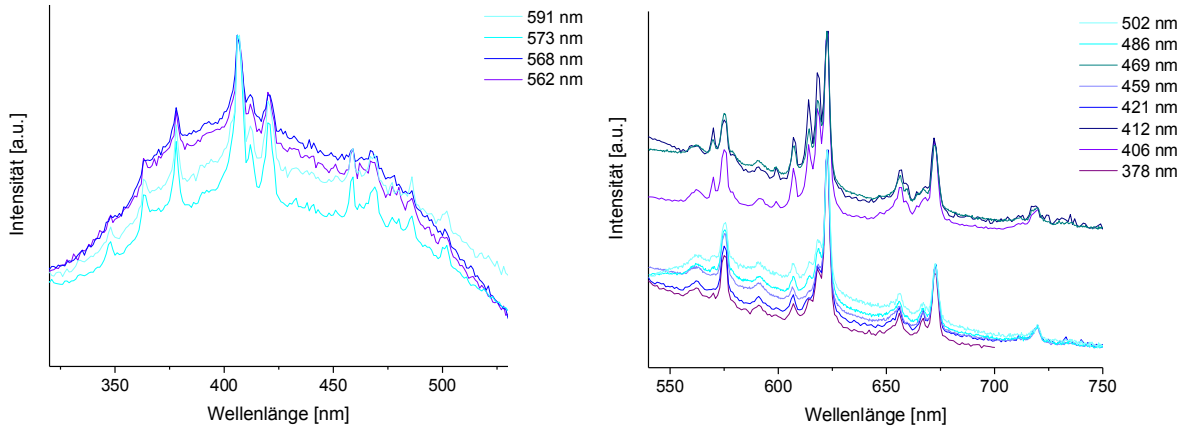
Für die oxidischen Edukte zeigen nur  $ZrO_2:Eu$ -NP eine sichtbare rote Emission. Partikel, die mit  $Dy^{3+}$  dotiert wurden, verhalten sich ähnlich wie die  $ZrO_2:Dy$ -NP aus wasserlöslichen Edukten. Sie zeigen eine spektroskopisch nachweisbare Lumineszenz, die jedoch mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen ist.  $ZrO_2:Sm$  aus  $Sm_2O_3$  zeigt keine Lumineszenz. Allerdings fluoreszierte selbst bei den wasserlöslichen Edukten die 10 %  $Sm^{3+}$ -Dotierung nur sehr schwach. Dazu kommt, dass sich  $Sm_2O_3$

nicht vollständig einbauen ließ. Diese beiden Faktoren könnten die Abwesenheit der Emission erklären. Da  $Tb_4O_7$  nicht in  $ZrO_2$  eingebaut werden konnte, können die NP auch keine Lumineszenz zeigen.

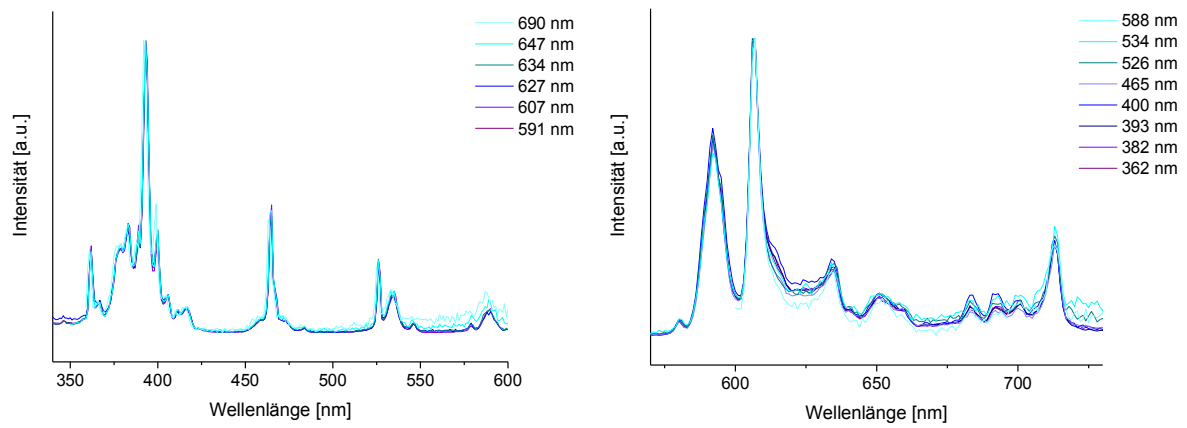
**Tab. 13** Gemessene Anregungs- und Emissionsmaxima der  $ZrO_2$ :Eu-NP mit zugeordneten Termsymbolen für die Elektronenübergänge. Die NP besitzen jeweils einen 10 %-igen Dotierungsgrad.

$ZnO_2:Ln$	$\lambda_{ex}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]
ZnO <sub>2</sub> :Sm (für 0,5 at.-% Sm, aus Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	347 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> K <sub>15/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 364( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> D <sub>3/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 379 ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>7/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 406, 413, 420( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>3/2</sub> ) <sup>[172]</sup> 459, 469, 487( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> ) <sup>[172]</sup>	562, 576 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> ) <sup>[175]</sup> 591; 607, 614, 619, 623 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>7/2</sub> ) <sup>[175]</sup> 660, 667, 673 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>9/2</sub> ) <sup>[175]</sup> 711, 720 ( <sup>4</sup> G <sub>5/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> ) <sup>[184]</sup>
ZnO <sub>2</sub> :Eu (aus EuCl <sub>2</sub> )	362 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>4</sub> ) <sup>[190]</sup> 378, 384( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> G <sub>2-4</sub> ) <sup>[190]</sup> 393, 399 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub> ) <sup>[190]</sup> 416 ( <sup>7</sup> F <sub>0,1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup> 465 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup> 527; 534; 546 589 ( <sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>	580 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup> 592 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> ) <sup>[190]</sup> 607 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup> 634, 651,660 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup> 684, 692, 700, 714 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[190]</sup>
ZnO <sub>2</sub> :Tb (aus Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	353, 362, 370, 379 ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub> ) <sup>[193]</sup> 487 ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> → <sup>5</sup> D <sub>4</sub> ) <sup>[193]</sup>	490, 496 ( <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>6</sub> ) <sup>[192]</sup> 545, 552, 557 ( <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>5</sub> ) <sup>[192]</sup> 585, 593 ( <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[192]</sup> 620 ( <sup>5</sup> D <sub>4</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[192]</sup>
ZnO <sub>2</sub> :Dy (aus Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	325 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>3/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 353 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 366 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>5/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 378, 385,393 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 424; 446; 457 477, 482 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> ) <sup>[180]</sup>	479, 486, 493, 500 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 580, 586, 592 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 668, 681 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> ) <sup>[180]</sup>
ZnO <sub>2</sub> :Eu (aus Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	318 362,367 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>4</sub> ) <sup>[190]</sup> 379, 383 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> G <sub>2-4</sub> ) <sup>[190]</sup> 394, 401 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub> ) <sup>[190]</sup> 415( <sup>7</sup> F <sub>0,1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup> 465( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup> 526; 535 579 ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup> 589 ( <sup>7</sup> F <sub>1</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup>	580 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> ) <sup>[190]</sup> 592 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> ) <sup>[190]</sup> 608 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> ) <sup>[190]</sup> 623; 634, 651 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub> ) <sup>[190]</sup> 684, 693, 701, 713 ( <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> ) <sup>[190]</sup>
ZnO <sub>2</sub> :Dy (aus Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	325 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>3/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 354 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 367 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> P <sub>5/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 377, 385,393 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>7/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 426; 446; 457 477, 483 ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> ) <sup>[180]</sup>	478, 486, 492, 499 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 580, 586, 593 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>13/2</sub> ) <sup>[180]</sup> 667, 670, 678, 681 ( <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> → <sup>6</sup> H <sub>11/2</sub> ) <sup>[180]</sup>

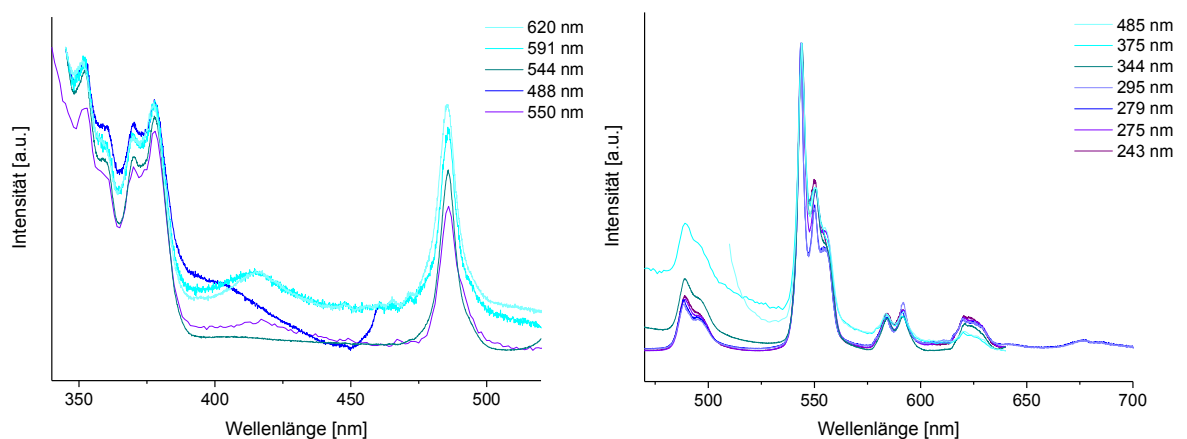
Während bei YVO<sub>4</sub> als Wirtsmaterial nur für fünf Lanthanoide (Ce, Pr, Nd, Gd, Yb) überhaupt keine Emission festgestellt werden konnte, sind es bei ZrO<sub>2</sub> acht Lanthonide (Ce, Pr, Nd, Gd, Ho, Er, Tm, Yb). Dazu kommt, dass Dy und Sm nur schwach emittieren. Dies ist definitiv ein Nachteil der ZrO<sub>2</sub>-NP, allerdings erfolgt das Wachstum der Partikel gleichmäßiger und es sind keine Oberflächenstabilisatoren nötig um eine relativ enge Größenverteilung zu erzielen.



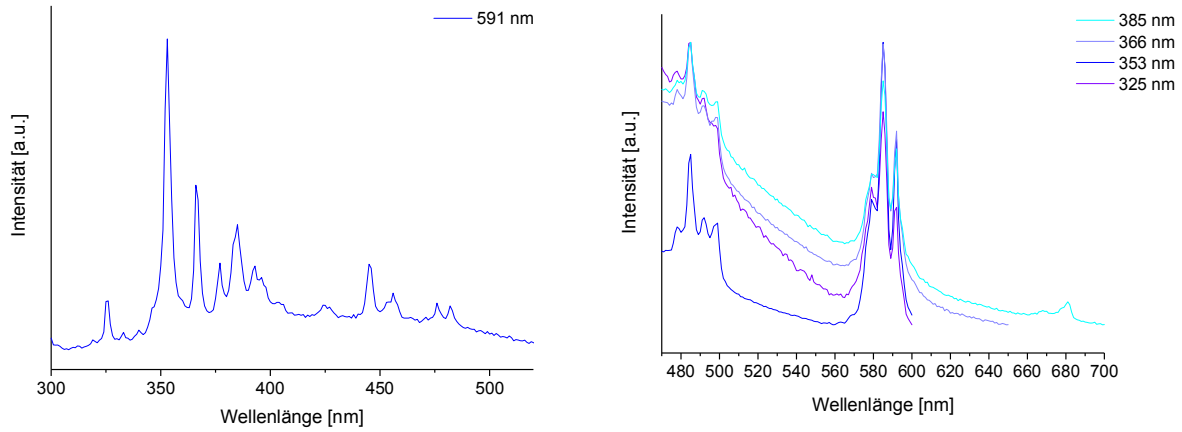
**Abb. 94** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Sm-NP}$  (0,5 % Sm), synthetisiert aus den wasserlöslichen Edukten.



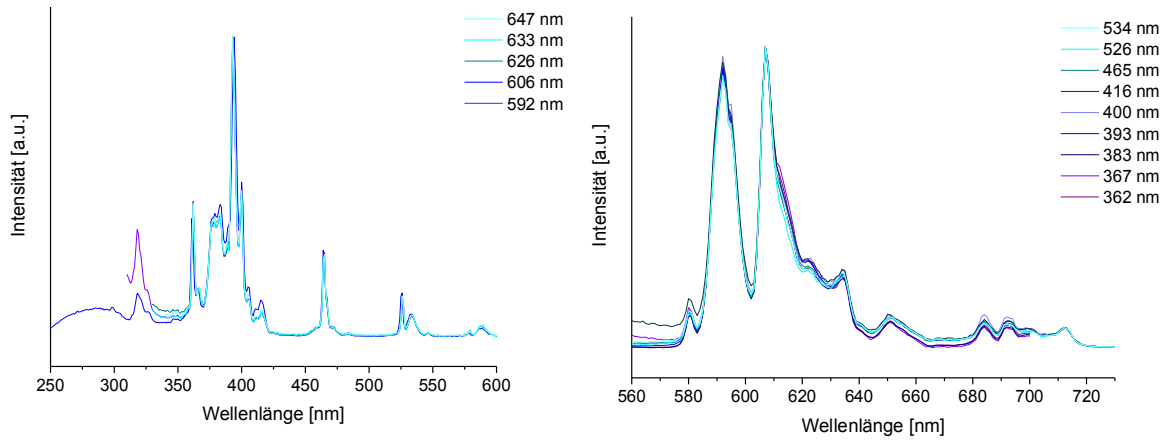
**Abb. 95** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$ , synthetisiert aus den wasserlöslichen Edukten.



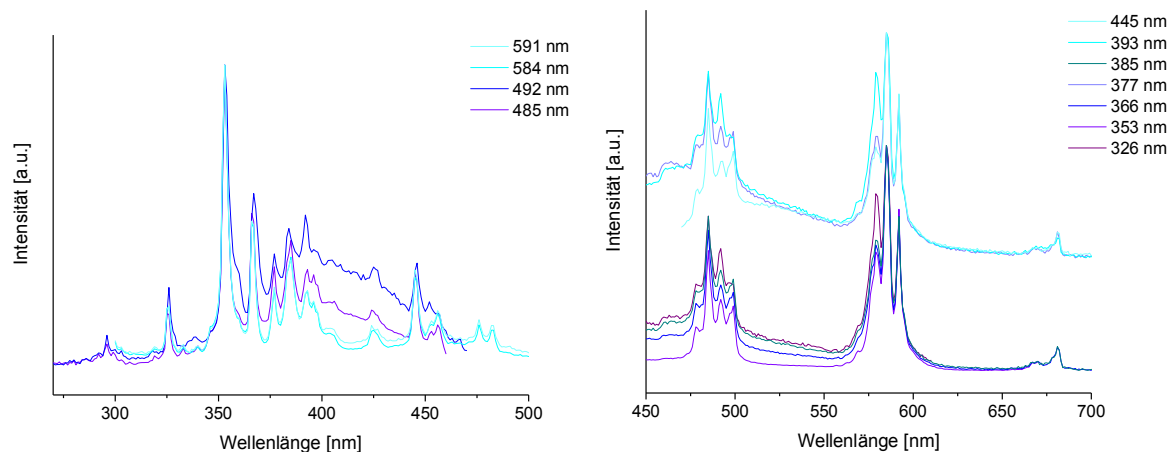
**Abb. 96** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Tb-NP}$ , synthetisiert aus den wasserlöslichen Edukten.



**Abb. 97** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $ZrO_2:Dy$ -NP, synthetisiert aus den wasserlöslichen Edukten.



**Abb. 98** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $ZrO_2:Eu$ -NP, synthetisiert aus dem Oxid.

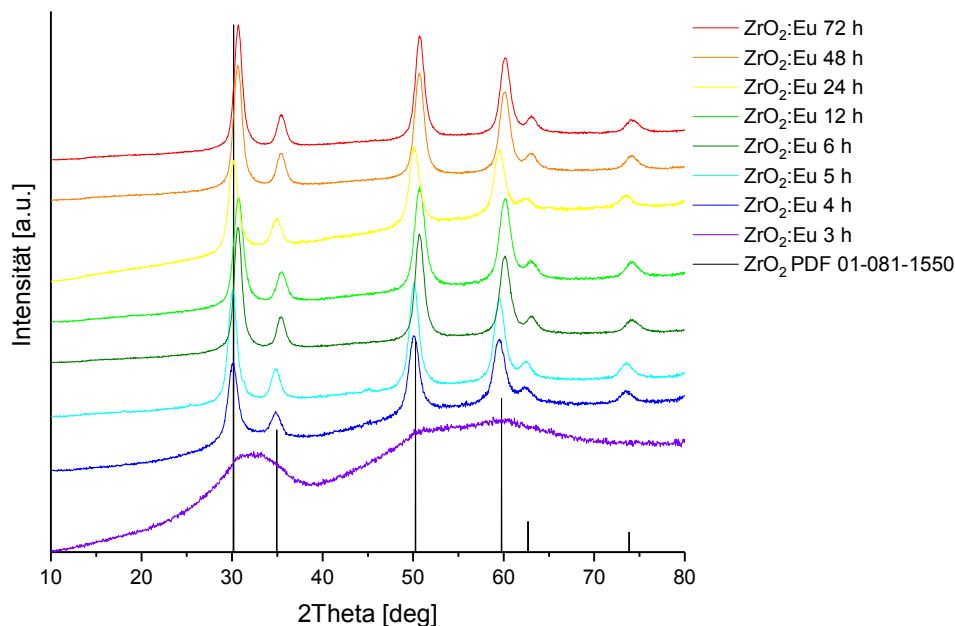


**Abb. 99** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $ZrO_2:Dy$ -NP, synthetisiert aus dem Oxid.



### 5.2.2.1. Anhängigkeit des Partikelwachstums von der Reaktionsdauer

Um zu untersuchen, ob die Größe der Partikel von der Reaktionsdauer abhängig ist, wurden  $\text{ZrO}_2$ -NP, dotiert mit 10 %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , unterschiedlich lang erhitzt. Die Reaktionszeit variierte von 3 h bis 72 h. Dabei zeigt sich, dass die Partikel, die 3 h erhitzt wurden, noch keine ausgeprägte Kristallinität aufwiesen. Im Diffraktogramm (Abb. 100) ist zu sehen, dass sich die Reflexe zwar grob abzeichnen, aber nicht deutlich erkennbar und unterscheidbar sind. Auch in der Elektronenbeugung sind bereits die Reflexe (111) und (220) in Form diffuser Ringe zu erkennen. Anhand der TEM-Aufnahmen lässt sich eine Größe von  $3,2 \pm 0,6$  nm ermitteln. Die kubische Form der NP hat sich hier bereits ausgeprägt. Die enge Größenverteilung lässt auf ein gleichmäßiges Wachstum während der Reaktion schließen.

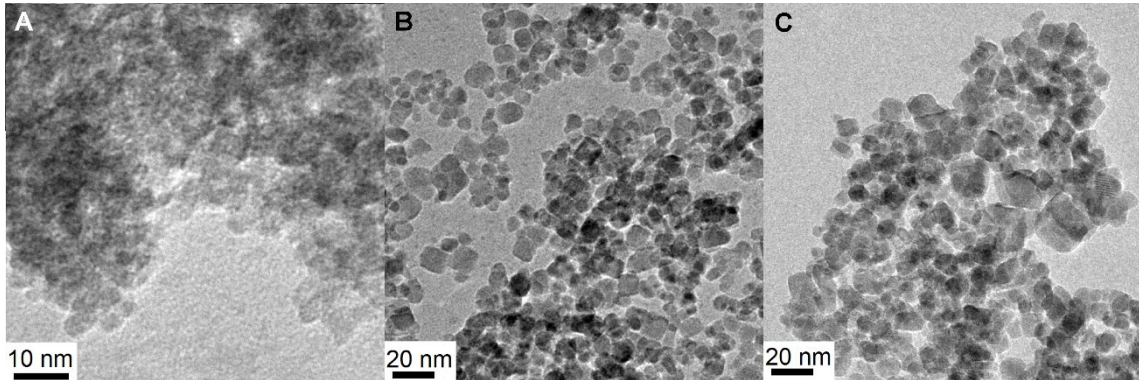


**Abb. 100** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{ZrO}_2$ :Eu-NP nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (3 h bis 72 h).

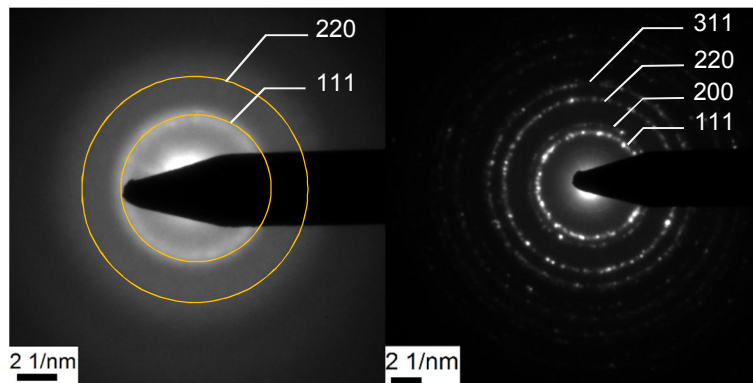
Ab 4 h sind alle Reflexe des kubischen  $\text{ZrO}_2$  deutlich zu erkennen. Die Reflexbreite ändert sich ab diesem Zeitpunkt nicht merklich, woraus geschlossen werden kann, dass sich die Partikelgröße nicht relativ konstant bleibt, was auch aus den TEM-Aufnahmen ersichtlich wird. Die NP, die zwischen 4 h und 48 h hergestellt wurden, weisen alle eine ähnliche Größenverteilung von ca.  $6,7 \pm 1,3$  nm auf. Ab 4 h scheint somit das Wachstum der Partikel abgeschlossen zu sein, darüber hinaus hat sich ab diesem Zeitpunkt das Kristallgitter ebenfalls vollständig ausgebildet. Obwohl die NP bereits fast alle gewünschten Eigenschaften aufweisen, sollte die Reaktion aber nicht vor 12 h unterbrochen werden, da durch EDX-Untersuchen konnte festgestellt werden, dass bis zu diesem Zeitpunkt die Verteilung des Europiums in der Probe noch inhomogen erfolgte.

Nach einer Reaktionszeit von 72 h sind, wie in Abbildung 101 und Tabelle 14 ersichtlich ist, auch mehrere größere NP vorhanden. Die mittlere Partikelgröße nimmt auf  $8,4 \pm 2,3$  nm zu. Außerdem steigt

die Standardabweichung ebenfalls an. Dieser Anstieg ist ein Indiz für Ostwald-Reifung, wobei größere Partikel auf Kosten von kleineren wachsen. Da dadurch die Größenverteilung polydisperser wird, sollten längere Reaktionszeiten als 48 h ebenfalls vermieden werden.



**Abb. 101** TEM-Aufnahmen von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$  nach unterschiedlichen Reaktionszeiten v. l. n. r. 3 h ( $3,2 \pm 0,6$  nm), 48 h ( $6,7 \pm 1,1$  nm), 72 h ( $8,4 \pm 2,3$  nm).



**Abb. 102** Elektronenbeugung von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$  nach 3 h (links) und nach 48 h (rechts) Reaktionszeit.

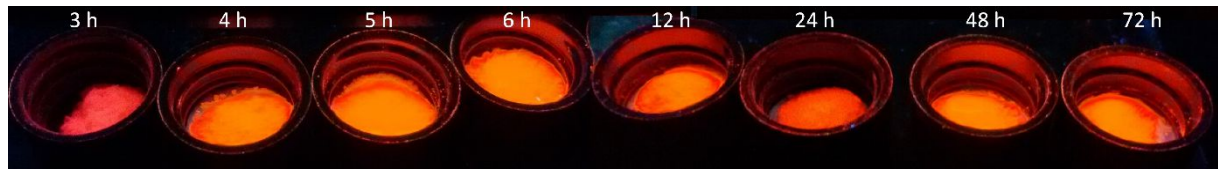
Die optimale Reaktionszeit liegt damit zwischen 12 h und 48 h. In dieser Zeitspanne können Partikel erhalten werden, die enge Größenverteilung aufweisen, kristallin sind und gleichzeitig eine homogene Verteilung des Europiums zeigen. Durch die Variation der Syntheszeit ist allerdings keine Beeinflussung der Partikelgröße möglich, da sich für die etwas größeren (72 h) bzw. kleineren (3 h) NP, die durch diese Synthesen erhalten werden konnten, mehrere Eigenschaften verschlechtern.

**Tab. 14** Größe und Zusammensetzung der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ -NP nach verschiedenen Reaktionszeiten.

$t$ [h]	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	EDX (Zr:Eu) [mol-%]
3	$3,2 \pm 0,6$	76:24*
4	$6,3 \pm 1,2$	87:13
5	$7,0 \pm 1,4$	90:10
6	$7,3 \pm 1,2$	89:11*
12	$6,4 \pm 1,1$	86:14
24	$6,7 \pm 0,9$	83:17
48	$6,7 \pm 1,1$	87:13
72	$8,4 \pm 2,3$	90:10

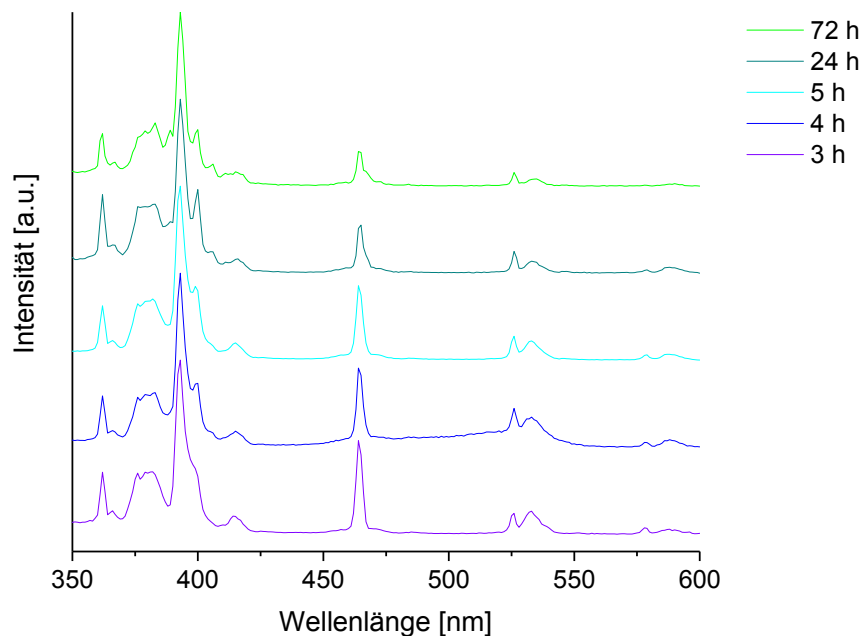
\*inhomogen

Auch bei der Lumineszenz zeigt sich, dass die NP, die nur 3 h erhitzt wurden, eine schwächere Lumineszenz aufweisen als alle anderen (Abb. 103). Da die Intensität von der Kristallinität abhängt, war dies auch zu erwarten. Wie bereits oben beschrieben, zeigen das Röntgenpulverdiffraktogramm und die Elektronenbeugung, dass die NP, die 3 h erhitzt wurden, nur wenig kristallin sind.



**Abb. 103** Fluoreszenz von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$  unter UV-Licht ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ).

Für die Partikel, die 3, 4, 5, 24 und 72 h erhitzt wurden, wurden sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren gemessen. Als Beispiel ist hier die Anregung für die Emission bei 626 nm dargestellt (Abb. 104). Es ist zu erkennen, dass sich die Spektren nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Aufspaltung einiger Peaks ist jedoch für längere Reaktionszeiten besser erkennbar. Vor allem für den Übergang ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) bei 394 nm wird dies deutlich. Außerdem fällt auf, dass die Intensitäten der Peaks bei längeren Wellenlängen abnimmt, was vor allem bei 465 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ) sichtbar ist. Während der Peak für die NP mit einer Reaktionszeit von 3 h die zweithöchste Intensität besitzt, geht diese für 72 h auf die vierthöchste Intensität zurück.

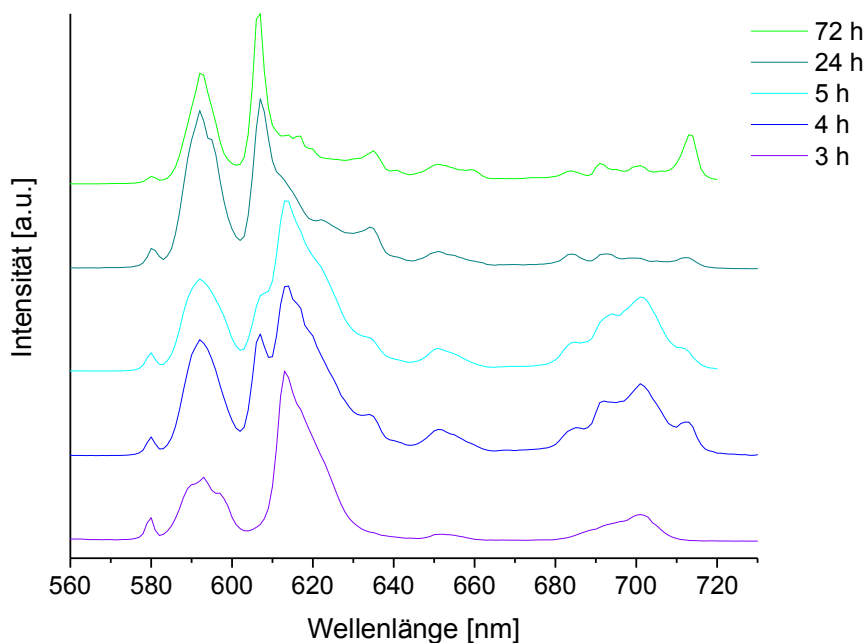


**Abb. 104** Normierte Anregungsspektren der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$  für unterschiedliche Zeiten (3 h, 4 h, 5 h, 24 h, 72 h;  $\lambda_{\text{em}} = 626 \text{ nm}$ ).

Im Gegensatz zum Anregungs- ändert sich das Emissionsspektrum wesentlich stärker. Als Beispiel ist in Abbildung 105 die Emission für eine Anregung bei 393 nm dargestellt. Am auffälligsten ist, dass der Peak für den Elektronenübergang ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) bei ca. 606 nm, mit der höchsten Intensität, zu 613 nm

verschoben ist. Für 4 h und 5 h können sowohl eine intensive Emission bei ca. 606 nm als auch bei 613 nm beobachtet werden. Eigentlich ist die Emission von Lanthanoiden nicht von der Umgebung abhängig, allerdings gibt es einige Übergänge die dennoch eine Abhängigkeit aufweisen, ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) ist ein solcher. Diese Übergänge werden als „hypersensible Übergänge“ bezeichnet. ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) ist zudem empfindlicher als jeder andere hypersensible Übergang der dreiwertigen Lanthanoidionen. Um dieses Phänomen zu erklären, gibt es verschiedene Modelle, die in einer Veröffentlichung von Binnemans<sup>[194]</sup> genauer erklärt werden.

Weiterhin kommt es zu teils starken Änderungen in der Intensität mehrerer Peaks. Der Peak bei 592 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) besitzt zwar in allen Spektren die höchste Intensität, doch hat er für kürzere Reaktionszeiten eine wesentlich geringere, verglichen mit längeren Reaktionszeiten. Der streng verbotene Übergang ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ) bei 580 nm nimmt im Gegensatz dazu in seiner Intensität für längere Reaktionszeiten ab. Auch die Peaks bei ca. 700 nm, die dem Elektronenübergang ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) zugeordnet werden können, verändern sich. Die Intensität nimmt zunächst zu und ist für 4 und 5 h relativ stark, danach nimmt sie wieder ab. Außerdem ändert sich der intensivste Peak, für 3 bis 5 h ist für 700 nm die stärkste Emission zu sehen, für 24 h weisen alle ungefähr die selbe geringe Intensität auf und für 72 h besitzt 713 nm die höchste Peakintensität.

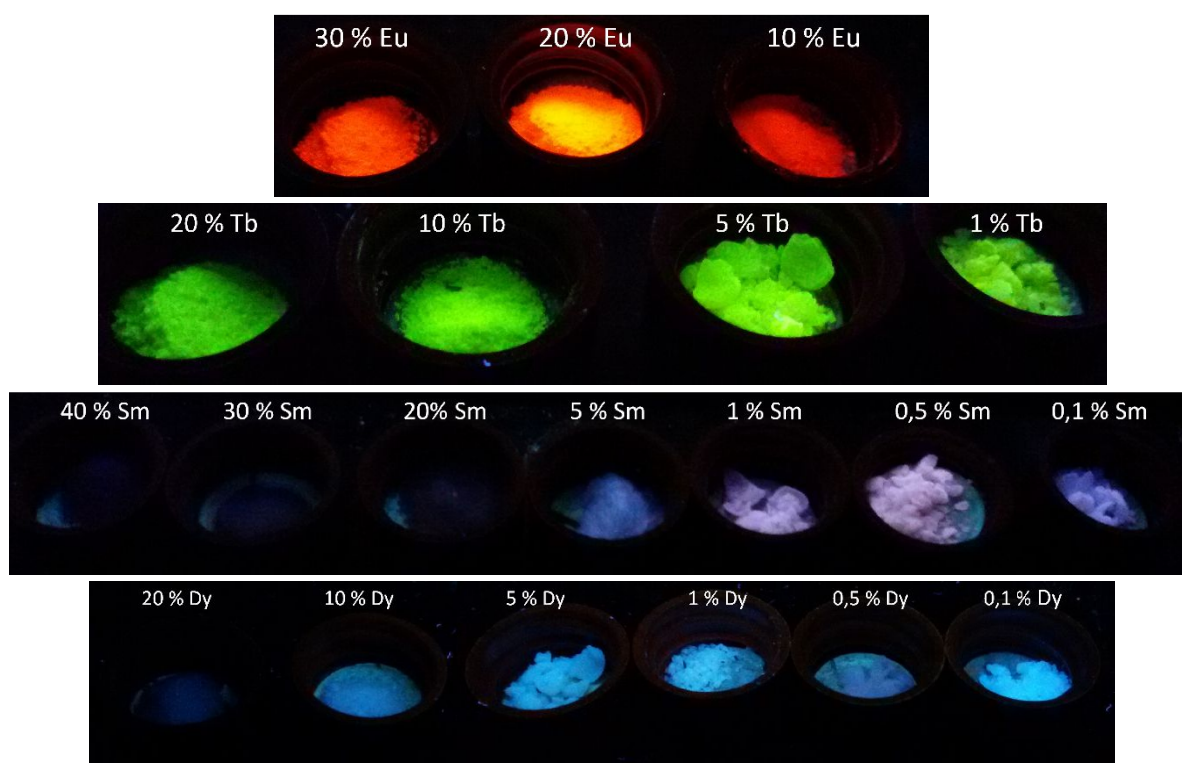


**Abb. 105** Normierte Emissionsspektren der ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP für unterschiedliche Zeiten (3 h, 4 h, 5 h, 24 h, 72 h;  $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$ ).

Wahrscheinlich sind diese Beobachtungen darauf zurückzuführen, dass das NP mit zunehmender Reaktionszeit kristalliner werden. Mit 3 h sind sie noch weitgehend amorph, ab 4 h besitzen sie zumindest große kristalline Anteile, was bereits an den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abb. 100) gezeigt wurde. Für 3 h weicht das Emissionsspektrum am meisten von den anderen ab, während die Emissionsspektren für die anderen Reaktionszeiten wesentlich ähnlichere Verläufe zeigen.

### 5.2.2.2. Einfluss unterschiedlicher Dotierungskonzentrationen auf die optischen Eigenschaften der ZrO<sub>2</sub>-NP

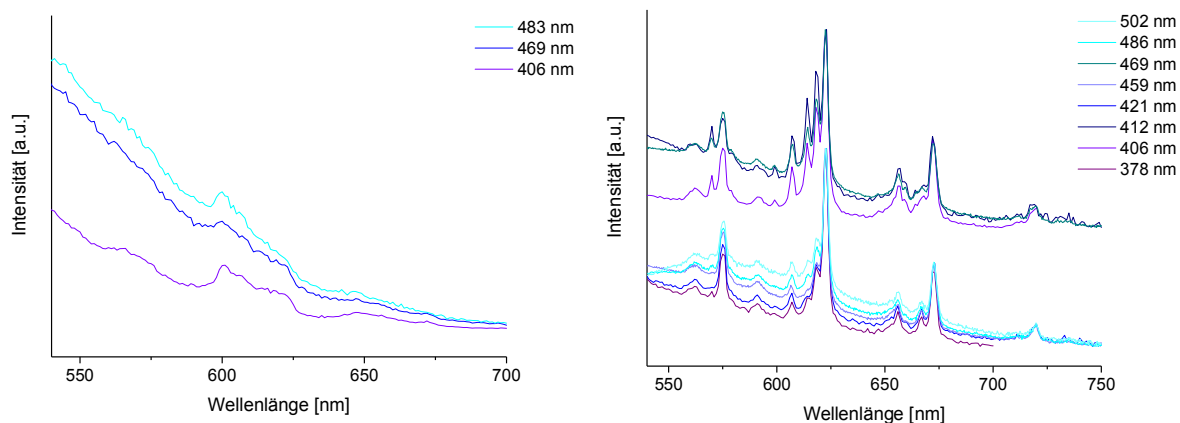
Um eine vergleichbare Dotierung zu erhalten, wurde bei den Synthesen der ZrO<sub>2</sub>-NP immer ein Dotierungsgrad von 10 % an Lanthanoidionen gewählt. Allerdings weisen einige Partikel mit dieser Dotierung nur eine schwache Lumineszenz auf. Um die Intensität der Emission zu erhöhen, wurden verschiedene Konzentrationen verwendet (zwischen 0,1 bis 40 %). Die Konzentration, bei der die beste Emissionsintensität erhalten wurde, variiert je nach Element (Abb. 106). So zeigt sich bei Europium eine maximale Intensität bei 20 % Eu<sup>3+</sup>, während Terbium bei 5 % Dotierung am besten leuchtet. Für Samarium reichen bereits 0,5 % aus, bei höheren Dotierungsgraden als 1 % nimmt die Lumineszenz bereits wieder stark ab. Eine so starke Abnahme ist sowohl für Europium als auch für Terbium nicht zu beobachten. Beide Elemente weisen über einen breiten Bereich eine intensive Lumineszenz auf. Dysprosium-dotierte NP emittieren blaues Licht, eigentlich sollte eine gelbe Lumineszenz zu beobachten sein, dies wird auch aus den Fluoreszenzspektrum (Abb. 97, Tab. 13) deutlich. Der intensivste Peak liegt mit ca. 585 nm im gelben Bereich. Der zweitintensivste mit ca. 490 nm im grünen. Die sichtbare Emissionsfarbe dazwischen liegen, kann also keinesfalls blau sein. Wahrscheinlich liegt dies daran, dass die eigentliche Emission von Dy<sup>3+</sup> sehr schwach ist und von der bläulichen Fluoreszenz des ZrO<sub>2</sub>-Wirtsgitters überlagert wird. Trotzdem ist auch hier zu erkennen, dass höhere Dotierungsgrade zu einer Reduktion der Fluoreszenz führen.



**Abb. 106** Emissionsintensität in Abhängigkeit der Dotierungskonzentration für ZrO<sub>2</sub>:Eu, ZrO<sub>2</sub>: Tb und ZrO<sub>2</sub>:Sm ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ) und ZrO<sub>2</sub>:Dy ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ).

Es zeichnet sich hier kein Trend für eine Dotierung mit der höchsten Emissionsintensität ab, vielmehr scheint sowohl der Bereich in dem die NP emittieren als auch die Konzentration mit der stärksten Emission von Element zu Element zu variieren. Jedoch ist auch hier ersichtlich, dass abgesehen von Europium, die Partikel bei niedrigen Konzentrationen besser leuchten als bei höheren.

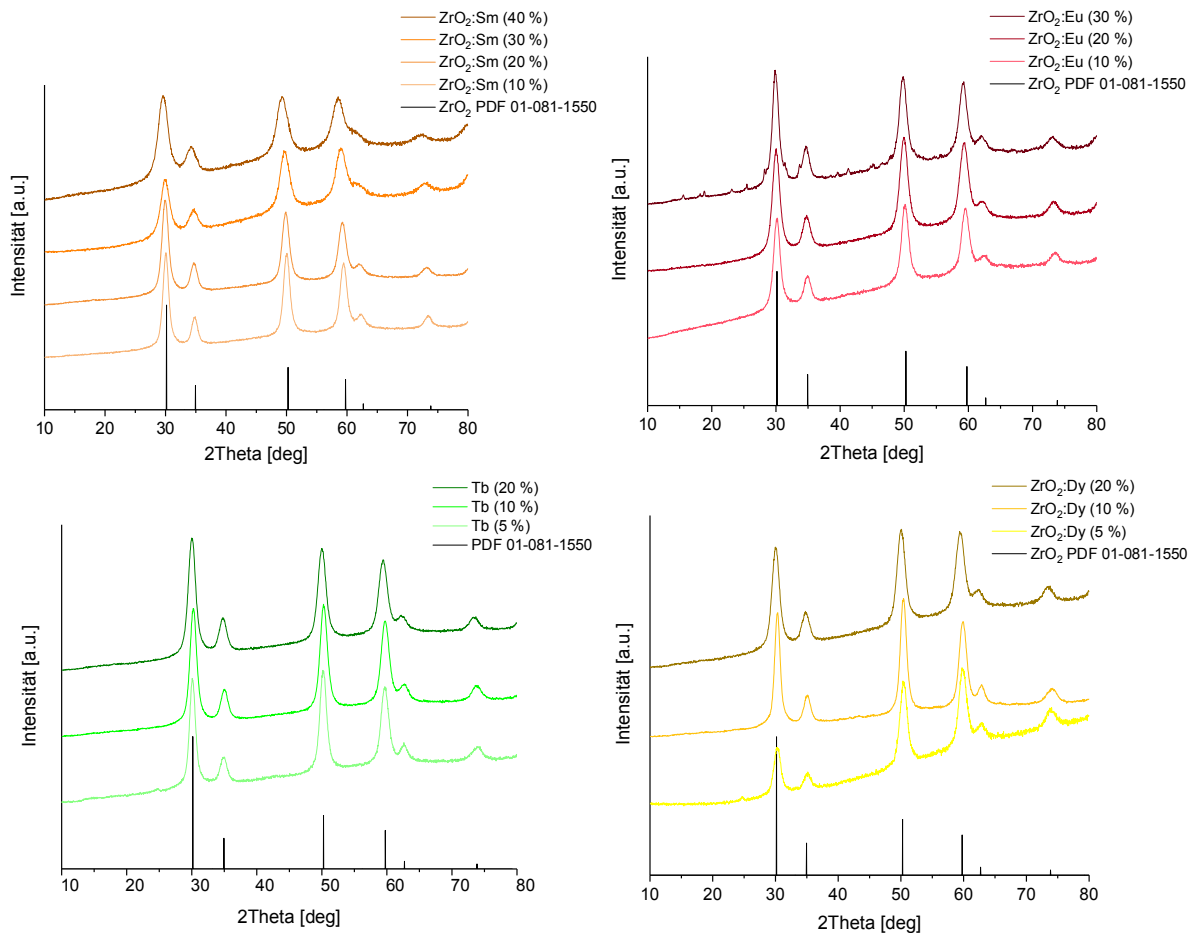
Die Anregungs- und Emissionsspektren von den  $ZrO_2$ -NP mit Eu, Tb und Dy unterscheiden sich für die 10 %-ige Dotierung und die Dotierung mit der höchsten Fluoreszenz nicht wesentlich voneinander (Abb. 96 bis Abb. 98, Anh. 76 bis Anh. 78). Nur bei den  $ZrO_2$ :Sm-NP sind große Unterschiede zu erkennen. Ein Anregungsspektrum für die 10 %-ige Dotierung konnte nicht gemessen werden, es konnte nur eine Anregung des  $ZrO_2$ -Wirtsmaterials festgestellt werden. Bei der Emission sind für 10 % nur schwach die Peaklagen zu erkennen, während für 0,5 % die Peaks mit ihrer Aufspaltung eindeutig sichtbar sind (Abb. 107). Auch in diesem Verhalten ist zu sehen, dass bei Sm-dotierten Partikeln die Lumineszenz mit steigender Dotierungskonzentration am stärksten abnimmt.



**Abb. 107** Normierte Emissionsspektren der  $ZrO_2$ :Sm-NP mit 10 % Sm (links) und 0,5 % Sm (rechts).

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abb. 108) von  $YVO_4$ :Eu zeigt sich, dass für 30 % Eu diverse Fremdreflexe zu sehen sind. Die Dotierung erfolgte hier mit  $Eu_2O_3$ . Da der Einbau nur über Diffusionsprozesse ablaufen kann, scheint hier nicht genügend Zeit vorhanden zu sein, um alles Europium in das Gitter einzubauen. Dennoch ist es möglich innerhalb von 24 h zumindest 20 % Eu einzubauen, ohne dabei Fremdphasen zu bilden. Samarium, aus  $Sm(NO_3)_3$ , kann mindestens bis zu 40 % eingebaut werden, ohne dass es zur Bildung von Fremdphasen kommt. Außerdem ist eine Reflexverbreiterung hin zu höheren Dotierungsgraden zu erkennen. Dies spricht dafür, dass die Partikelgröße abnimmt. Auch in den TEM-Aufnahmen (Tab. 15, Anh. 72) wird dies deutlich: mit zunehmendem Dotierungsgrad werden kleinere NP erhalten. Für Terbium und Dysprosium erfolgte maximal eine Dotierung mit 20 %, wobei auch dort keine Fremdreflexe auftreten.





**Abb. 108** Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme von ZrO<sub>2</sub>:Sm (oben links), ZrO<sub>2</sub>:Eu (oben rechts), ZrO<sub>2</sub>:Tb-NP (links unten) und ZrO<sub>2</sub>:Dy-NP (rechts unten) mit jeweils unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen.

Die Möglichkeit größere Mengen Lanthanoid in die ZrO<sub>2</sub>-NP einzubauen, ohne dass sich die Lanthanoidoxide segregieren, liegt wahrscheinlich darin begründet, dass die dreiwertigen Lanthanoide alle ähnliche Ionenradien (Sm<sup>3+</sup>: 0,964 Å<sup>[185]</sup>; Eu<sup>3+</sup>: 1,066 Å<sup>[186]</sup>; Dy<sup>3+</sup>: 0,912 Å<sup>[187]</sup>) besitzen; auch unterscheiden sie sich nicht allzu stark vom Ionenradius von Zr<sup>4+</sup> mit 0,84 Å<sup>[195]</sup>. Außerdem kristallisieren sowohl ZrO<sub>2</sub> als auch Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer kubischen Struktur. Gerade bei niedrigen Dotierungskonzentrationen sind die Spannungen im Gitter und Fehlordnungen deshalb gering. Mit steigender Konzentration der Lanthanoidionen können auch die Defekte und Spannungen zunehmen, weshalb die Fluoreszenz abnimmt. Bei Samarium erfolgt dies stärker als bei den anderen verwendeten Lanthanoiden. Eventuell könnte hier auch die Partikelgröße eine Rolle spielen, da für einen steigenden Dotierungsgrad die NP etwas kleiner werden. Sie enthalten prozentual wahrscheinlich mehr Defekte als größere NP, was zusätzlich zu einer Reduktion der Fluoreszenzintensität beitragen könnte.

**Tab. 15** Größe und Zusammensetzung der ZrO<sub>2</sub>:Ln-NP für unterschiedliche Dotierungsgrade.

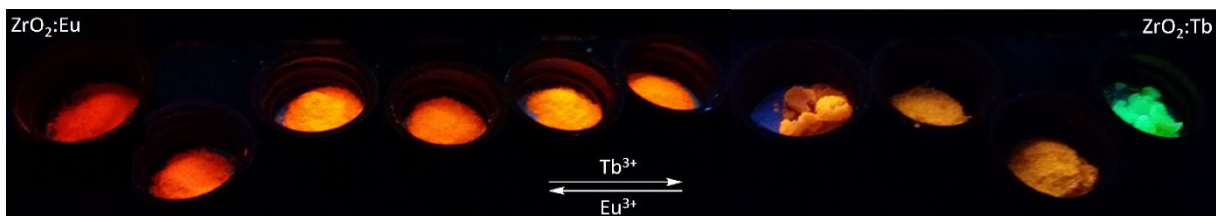
YVO <sub>4</sub> :Ln	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	Ln <sub>soll</sub> [mol-%]	EDX (Zr:Ln) [mol-%]
ZrO <sub>2</sub> :Sm	8,4 ± 0,8	1	98:2
ZrO <sub>2</sub> :Sm	8,2 ± 0,8	5	94:6
ZrO <sub>2</sub> :Sm	7,0 ± 1,1	20	76:24
ZrO <sub>2</sub> :Sm	6,1 ± 1,3	30	64:36
ZrO <sub>2</sub> :Sm	4,9 ± 0,9	40	55:45
ZrO <sub>2</sub> :Eu	5,9 ± 1,2	20	77:23
ZrO <sub>2</sub> :Eu	7,9 ± 1,3	30	65:35*
ZrO <sub>2</sub> :Tb	7,3 ± 1,4	5	91:9
ZrO <sub>2</sub> :Tb	6,5 ± 1,3	20	77:23
ZrO <sub>2</sub> :Dy	6,2 ± 1,4	20	76:24

\*inhomogen

### 5.2.2.3. Co-Dotierung von ZrO<sub>2</sub> NP mit Europium und Terbium

Da die Farbwahrnehmung des menschlichen Auges additiv funktioniert, wurde versucht NP mit unterschiedlichen Konzentrationen von Eu<sup>3+</sup> und Tb<sup>3+</sup> zu dotieren. Auf diese Weise sollte es möglich sein das sichtbare Spektrum zwischen Rot (reine Eu<sup>3+</sup>-Dotierung) und Grün (reine Tb<sup>3+</sup>-Dotierung) abzudecken. Durch die Variation der Konzentration von Europium und Terbium sollten unterschiedliche Grün- bis Orangetöne erhalten werden. Wobei mit zunehmendem Eu-Anteil die Farbe mehr ins Orange/Rote verschoben sein sollte, während mit zunehmendem Tb-Anteil die Farbe mehr ins Gelbe/Grüne verschoben werden sollte. Die Anteile wurden für Eu zwischen 0,5 % und 15 % und für Tb zwischen 5 % und 19,5 % variiert. In vorigen Untersuchungen (Kap. 5.2.2.2) wurde festgestellt, dass beide Elemente in diesem Konzentrationsbereichen emittieren.

Für sämtliche Europium-Konzentrationen < 2 % konnte nur eine geringe Abweichung vom Rot der Eu<sup>3+</sup>-Emission festgestellt werden. Die Emission ist etwas ins Rotorange verschoben, was allerdings nur im direkten Vergleich sichtbar wird (Abb. 109). Nur für geringere Eu-Anteile konnte eine Verschiebung der sichtbaren Farbe zu orange beobachtet werden.



**Abb. 109** Fluoreszenz von ZrO<sub>2</sub>:Eu;Tb ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ) mit verschiedenen Verhältnissen von Eu<sup>3+</sup> und Tb<sup>3+</sup> (Eu;Tb in at.-%: 10;0, 15;5, 10;5, 10;10, 5;10, 5;15, 2;18, 1;19, 0,5;19,5, 0;10).

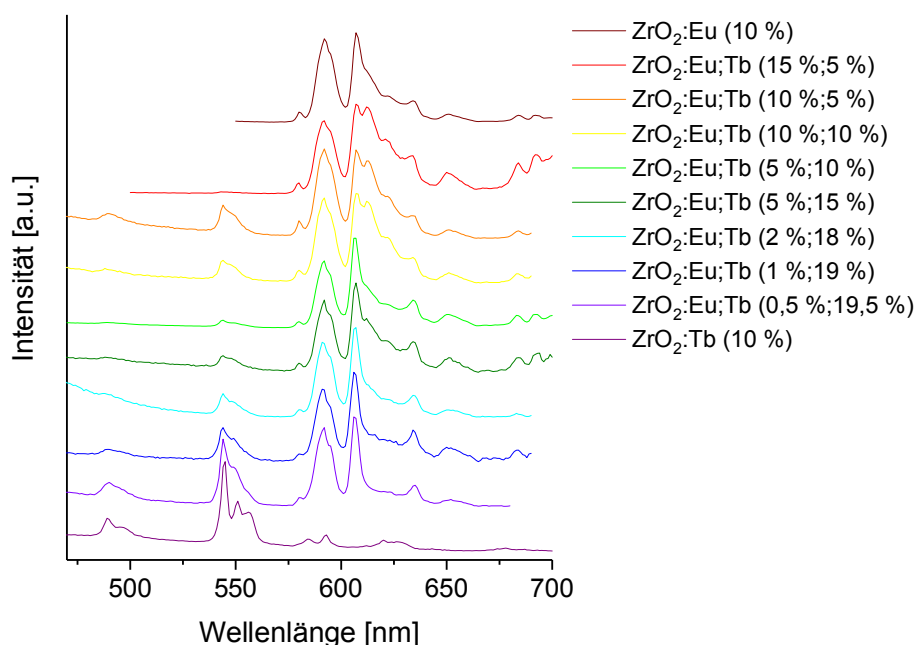
Die Partikel weisen alle eine ähnliche Partikelgröße auf. Anhand der EDX-Messung konnte außerdem festgestellt werden, dass sich der eingesetzte und gemessene Dotierungsgrad nur wenig unterscheiden (Tab. 16).



**Tab. 16** Partikelgröße und Zusammensetzung der ZrO<sub>2</sub>:Eu;Tb-NP.

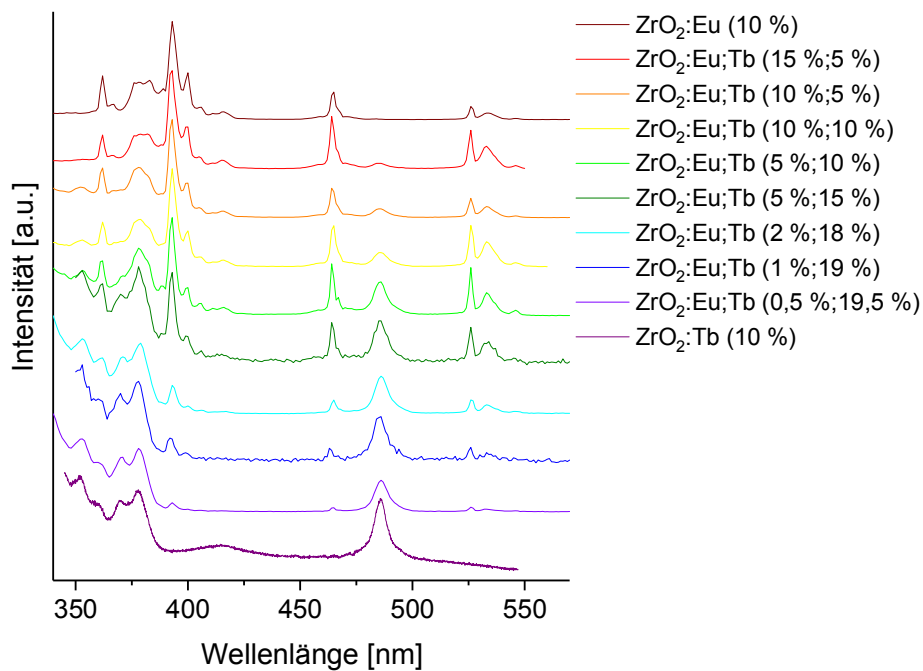
Eu;Tb [mol-%]	$d_{\text{TEM}}$ [nm]	EDX (Zr:Eu:Tb) [mol-%]
10;0	6,7 ± 0,9	83:17:0
15;5	6,4 ± 1,3	77:16:6
10;5	6,4 ± 1,5	76:18:6
10;10	6,3 ± 1,6	73:12:15
5;10	6,4 ± 1,2	81:5:14
5;15	6,2 ± 2,1	78:4:18
2;18	5,7 ± 1,2	75:2:23
1;19	6,2 ± 1,1	77:1:22
0,5;19,5	6,3 ± 1,0	77:1:22
0;10	7,3 ± 1,1	87:0:13

In den Emissionsspektren ist zu erkennen, dass sowohl Terbium (v. a. unterhalb von 575 nm) als auch Europium (oberhalb von 575 nm) emittiert. Als Beispiel ist in Abbildung 110 die Emission für die Anregung mit 361 nm dargestellt. Zu sehen ist, dass sich das Verhältnis von der Intensität der Emission von Terbium und Europium ändert, wobei die Emission von Europium bei allen Zusammensetzungen die höchste Intensität aufweist, selbst bei sehr geringen Eu-Anteilen (0,5 %). Die Emissionsintensität von Terbium nimmt jedoch mit sinkendem Tb-Anteil i. d. R. ab, was vor allem an dem höchsten Peak bei 544 nm verfolgt werden kann. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass unter UV-Licht nur eine geringe Verschiebung der sichtbaren Farbe zu beobachten ist und das auch nur bei 1 % Eu-Dotierung oder weniger. Abgesehen von der unterschiedlichen Intensität der Tb-Emission unterscheiden sich die Spektren jedoch kaum. Lediglich der Peak bei ca. 607 nm spaltet bei höheren Eu-Anteilen stärker auf als bei geringen Eu-Anteilen, da der dazugehörige Übergang ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) hypersensibel (Kap. 5.2.2.1) ist.

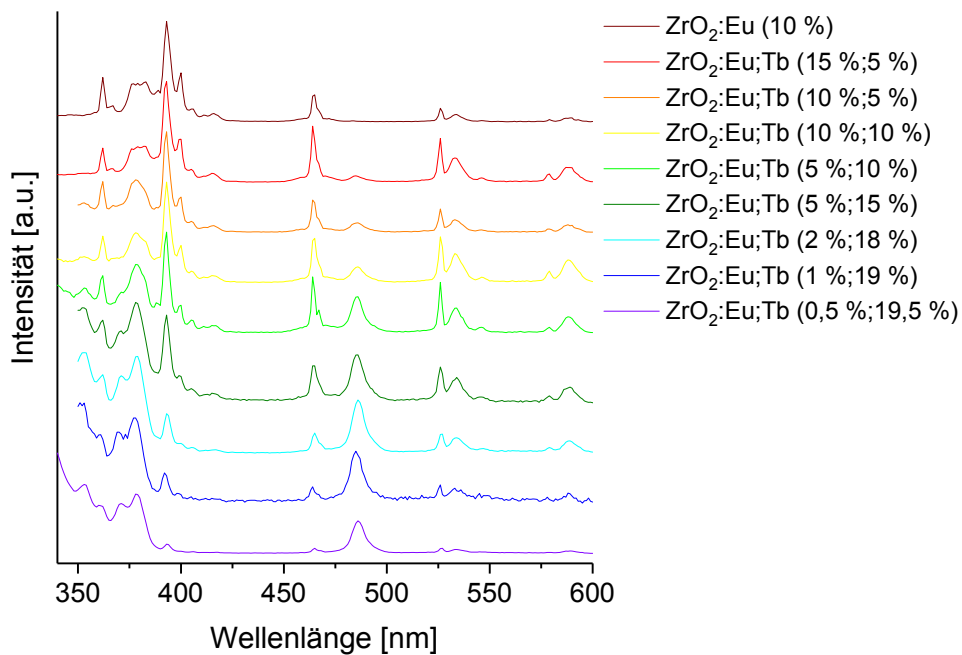


**Abb. 110** Normierte Emissionsspektren von ZrO<sub>2</sub>:Eu;Tb-NP mit unterschiedlichen Anteilen von Eu<sup>3+</sup> und Tb<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{ex}} = 361 \text{ nm}$ ).

Die Anregungsspektren verhalten sich anders als Emissionsspektren. Um dies zu zeigen, sind hier die Anregungsspektren für die Emission bei 593 nm und bei 635 nm (Abb. 111, Abb. 112) zu sehen. Sowohl Eu als auch Tb emittieren bei 593 nm. Während in den Emissionsspektren die Emission von Eu für alle Zusammensetzungen dominant ist, ändert sich beim Anregungsspektrum für ansteigende Eu-Anteile. Für eine geringe Eu-Dotierung ähnelt es dem von Tb, mit steigendem Eu- und sinkendem Tb-Anteil ähnelt es jedoch zunehmend dem von Europium, wobei die Peaks der Tb-Anregung abnehmen und die der Eu-Anregung zunehmen. Das gleiche Verhalten kann für die Anregung der Emission bei 635 nm beobachtet werden. Obwohl Terbium bei dieser Wellenlänge nicht emittiert, gleicht das Anregungsspektrum zunächst dem von Tb und verändert sich mit zunehmendem Eu-Anteil zu einem, das dem von Eu gleicht. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Elektronenübertragung von Tb auf Eu erfolgt. Durch eine solche Übertragung könnte auch erklärt werden, dass Eu stets die intensivste Emission besitzt.

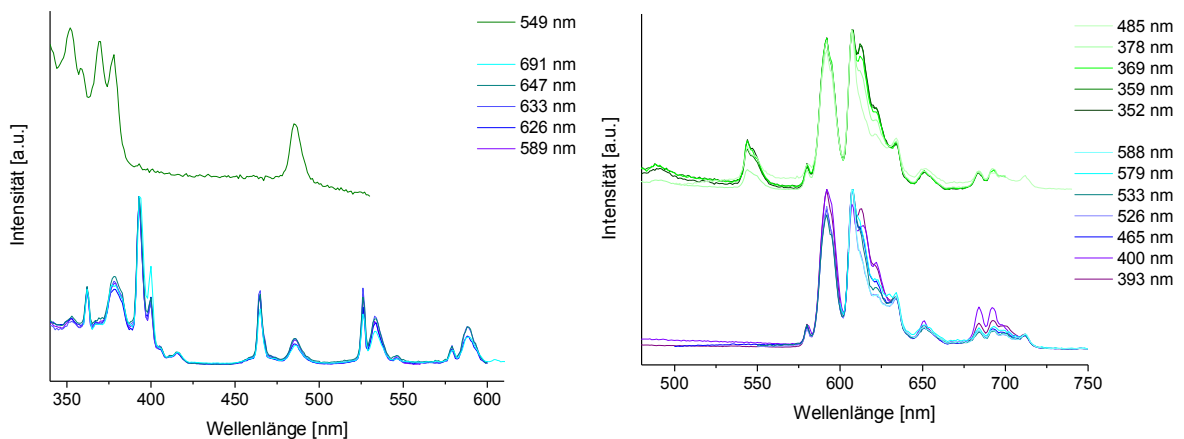


**Abb. 111** Normierte Anregungsspektren von ZrO<sub>2</sub>:Eu;Tb-NP mit unterschiedlichen Anteilen von Eu<sup>3+</sup> und Tb<sup>3+</sup> ( $\lambda_{em} = 593$  nm).

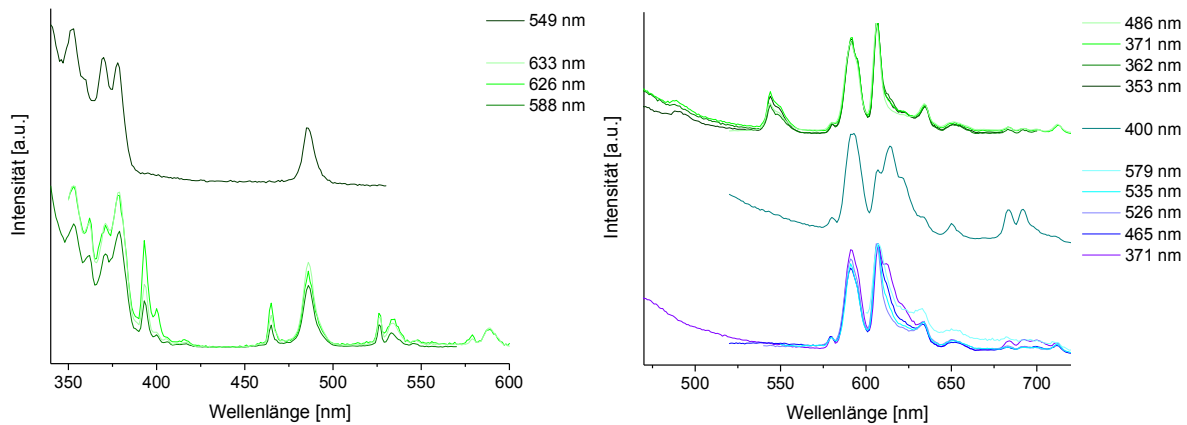


**Abb. 112** Normierte Anregungsspektren von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu;Tb-NP}$  mit unterschiedlichen Anteilen von  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 634 \text{ nm}$ ).

Dass für Wellenlängen, bei denen Eu nicht emittiert, die Energieübertragung nicht umgekehrt (von Eu auf Tb) stattfindet, wird in den Anregungsspektren in Abbildung 113 und Abbildung 114 ersichtlich. Europium zeigt keine Emission bei 549 nm. Bei dieser Wellenlänge ist auch nur eine Anregung von Tb zu sehen, während für die anderen Wellenlängen eine Anregung beider Elemente erkennbar ist. In den Emissionsspektren ist zu sehen, dass für manche Anregungswellenlängen (352, 359, 369, 378, 485 nm) Europium und Terbium angeregt werden. Während für die anderen angegebenen Wellenlängen nur die Eu-Emission angeregt wird. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Dotierungskonzentration, wie sowohl in Abbildung 113 und Abbildung 114 als auch im Anhang 82 bis Anhang 87 erkennbar ist.



**Abb. 113** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu;Tb-NP}$  (10 %; 10 %).



**Abb. 114** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu;Tb-NP}$  (2 %; 18 %).

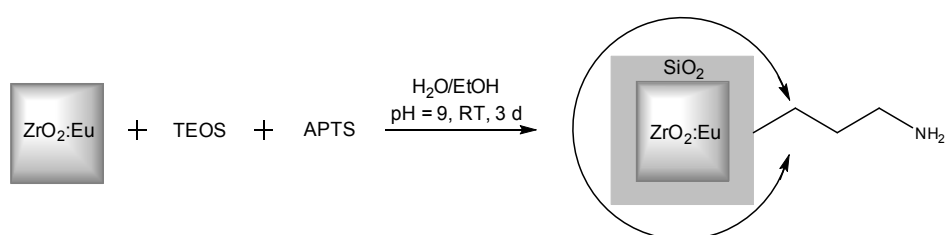
### 5.3. Fazit

Es konnten sowohl lumineszierende  $\text{YVO}_4\text{:Ln-}$  als auch  $\text{ZrO}_2\text{:Ln-NP}$  erhalten werden.  $\text{YVO}_4\text{:Ln-NP}$  zeigten jedoch für mehr Lanthanoide eine Lumineszenz als  $\text{ZrO}_2\text{:Ln}$ . Die Polydispersität lässt sich durch die Verwendung von Oberflächenstabilisatoren verringern ohne die Lumineszenzintensität signifikant zu beeinträchtigen. Für  $\text{ZrO}_2\text{-NP}$  konnte ein gleichmäßiges Wachstum auch ohne Liganden erzielt werden. Für die Dotierung ist es möglich wasserlösliche Edukte sowie teilweise auch Oxide zu verwenden. Für NP aus den beiden Wirtsmaterialien, können i. d. R. die besten Lumineszenzintensitäten für geringere Dotierungsgrade erzielt werden. Allein von der Fluoreszenz her könnten die Ln-dotierten Partikel sehr wohl eine Konkurrenz zu den QDs sein. Da über das verwendete Lanthanoid auch die optischen Eigenschaften geändert werden kann, ist es auch hier möglich die Emission in einem bestimmten Bereich zu variieren. Das einzige Problem besteht in der Dispergierbarkeit in Wasser. Um es zu lösen, wurde in den nachfolgenden Kapiteln versucht eine  $\text{SiO}_2$ -Schale auf die NP aufzubringen und diese anschließend zu funktionalisieren.

## 5.4. Aufbringen einer SiO<sub>2</sub>-Schale und Funktionalisierung

### 5.4.1. Aufbringen einer SiO<sub>2</sub>-Schale auf die ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP

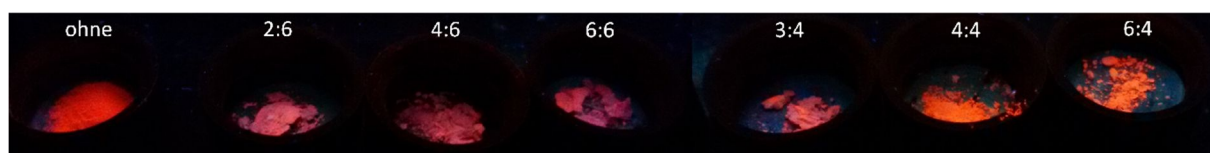
Da es sich sowohl bei den ZrO<sub>2</sub>- als auch bei den YVO<sub>4</sub>-NP um „nackte“ Partikel handelt, ist es notwendig diese mit einer SiO<sub>2</sub>-Schale aus APTS und TEOS zu versehen, um sie weiter zu funktionalisieren. APTS stellt freie Amingruppen auf der Oberfläche zur Verfügung, die durch eine Kupplungsreaktion mit einer Carbonsäure umgesetzt werden können. Auf diese Weise sollte es auch möglich sein die NP in Wasser zu dispergieren.



**Abb. 115** Schematische Darstellung des Aufbringens der SiO<sub>2</sub>-Schale auf die ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP.

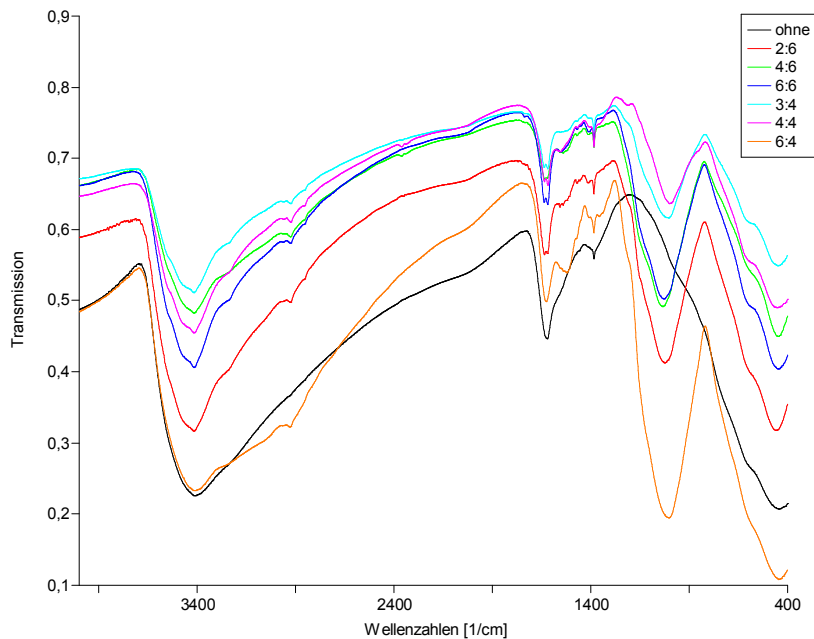
Die Schale sollte optimaler Weise den ganzen NP umschließen, allerdings keine größeren Agglomerate bilden, bei denen mehrere NP zusammen eingeschlossen werden. Außerdem sollte sie die Fluoreszenz nicht behindern. Um eine geeignete Schale zu erhalten, wurden verschiedene Zusammensetzungen von TEOS und APTS verwendet. Sie wurden jeweils zu 12 mg ZrO<sub>2</sub>:Eu gegeben, anschließend wurden diese 3 d im leicht basischen Milieu gerührt. Die Verhältnisse von APTS:TEOS wurden in Tabelle 17 dargestellt.

Dass das Aufbringen der Schale für alle Verhältnisse erfolgreich war, konnte sowohl mittels IR-Spektroskopie als auch mit TEM und EDX nachgewiesen werden. Nach der Synthese zeigten alle passivierten NP immer noch ihre Lumineszenz. Die Schale hat keinen negativen Einfluss auf diese (Abb. 116)



**Abb. 116** Fluoreszenz von ZrO<sub>2</sub>:Eu und ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub>-NP unter UV-Licht (λ<sub>ex</sub> = 254 nm); v.l.n.r. ohne Schale; 2:6; 4:6; 6:6; 3:4; 4:4; 6:4.

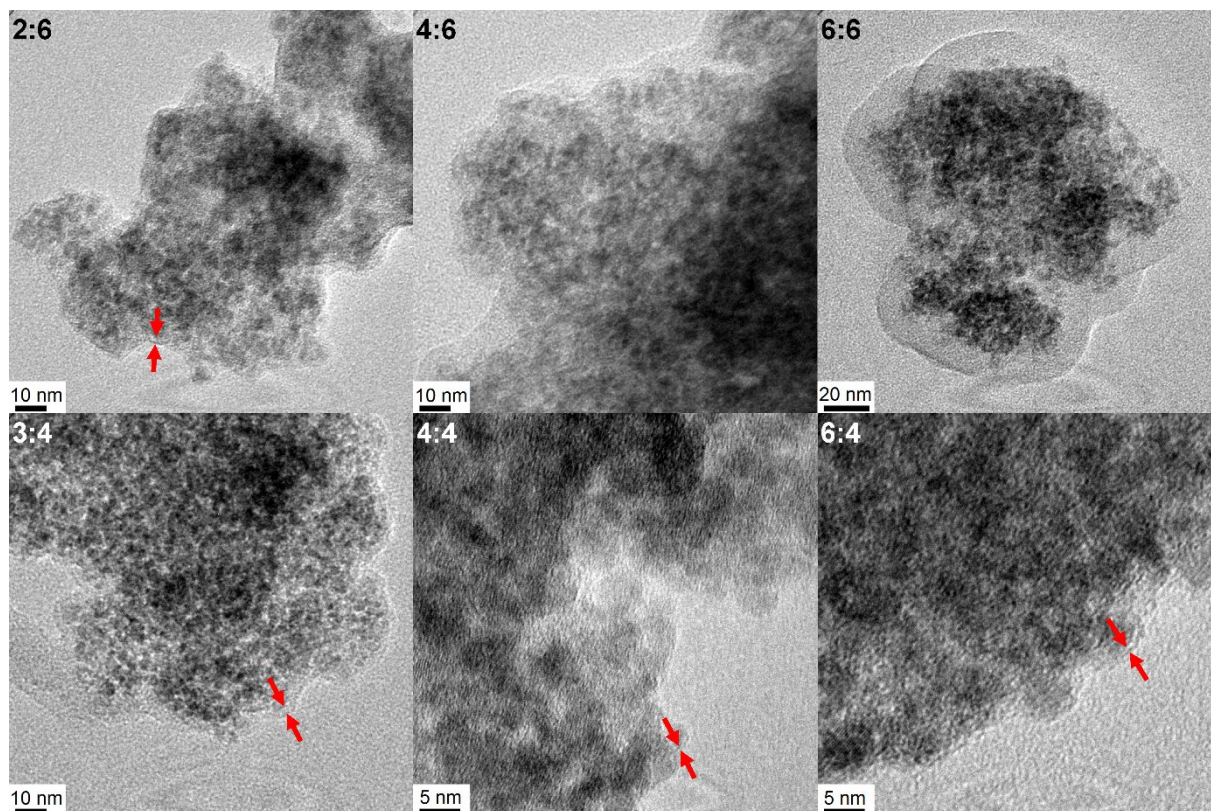
In den IR-Spektren (Abb. 117) ist nach dem Aufbringen der Schale eine sehr starke und breite Bande bei ca. 1000 cm<sup>-1</sup> zu sehen, die vor der Passivierung nicht vorhanden war. Diese stammt von Si-O-Si-Streckschwingungen, die laut Literatur<sup>[196]</sup> im Bereich zwischen 950 bis 1200 cm<sup>-1</sup> zu finden sind. Darüber hinaus sind auch jeweils bei ca. 2900 cm<sup>-1</sup> mehrere kleine Banden zu erkennen. Bei diesen handelt es sich um die symmetrischen C-H-Streckschwingungen, die von den Aminopropylgruppen des APTS stammen.



**Abb. 117** IR-Spektren der ZrO<sub>2</sub>-NP mit und ohne SiO<sub>2</sub>-Schale.

Um auszuschließen, dass diese Schwingungen nur in den IR-Spektren zu sehen sind, weil sich neben den ZrO<sub>2</sub>-NP auch SiO<sub>2</sub>-NP gebildet haben, wurde die Präsenz der Schale zusätzlich mit TEM-Aufnahmen bestätigt. Außerdem geben diese Aufnahmen Aufschluss darüber, in welcher Weise sich die Schale um die NP gelegt hat, also ob sich die Schale eher um einzelne NP legt oder mehrere NP einschließt und große Agglomerate bildet. Auch die Dicke und Homogenität der Schale kann so untersucht werden. Des Weiteren helfen EDX-Messungen zusätzlich, um die Homogenität der Silicium-Verteilung zu bestimmen. Anhand der TEM-Aufnahmen konnte festgestellt werden, dass sich für die meisten Verhältnisse von APTS:TEOS Schalen bilden, die mehrere NP einschließen und darüber hinaus nicht homogen hinsichtlich der Dicke sind. Diese kann zwischen ca. einem bis mehreren Nanometern variieren. Dies ist auch in Abbildung 118 zu sehen.





**Abb. 118**  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$ , die mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schale versehen wurden. Die Verhältnisse von APTS:TEOS (Angabe in der Abbildung in  $\mu\text{L}$ ) wurden bei der Synthese variiert.

Lediglich bei den Verhältnissen APTS:TEOS 6:4 und 4:4 bildeten sich homogene Schalen aus, die sich eher um einzelne NP zu legen scheinen oder zumindest nur kleinere Agglomerate bilden, wobei die Schale der Zusammensetzung 6:4 etwas dicker ist mit  $1,4 \pm 0,5$  nm. Dies entspricht etwa vier Monolagen (ML). Eine ML entspricht  $0,35$  nm.<sup>[197]</sup> Die Schale, die bei der Zusammensetzung 4:4 erhalten wird, ist  $0,7 \pm 0,2$  nm dick, was ca. 2 ML entspricht. Auch für die Zusammensetzung 3:4 kann eine Schalendicke von  $1,3 \pm 0,6$  nm (ca. 4 ML) ermittelt werden. Allerdings gab es bei dieser Zusammensetzung auch Stellen, bei denen die Schale unregelmäßig und bis mehreren Nanometern dick aufgewachsen ist, weshalb sie weniger gut für die Funktionalisierung geeignet ist als 6:4 und 4:4. Auch anhand der EDX-Messungen kann das Ergebnis der TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Nur für 6:4 und 4:4 konnte eine homogene Verteilung von Silicium, Zirkon und Europium gefunden werden. Bei den anderen Zusammensetzungen schwanken die Verhältnisse wesentlich stärker für verschiedene Stellen. Generell kann außerdem gesagt werden, dass Schalen, bei denen größere Mengen TEOS verwendet wurden, zur Inhomogenität zu neigen scheinen. Alle Proben, bei denen mehr TEOS als APTS verwendet wurde (4:6, 2:6, 3:4), liefern eine inhomogene Schale, obwohl dies die übliche Literaturvorgehensweise ist.<sup>[198]</sup> Bei gleichen Teilen APTS und TEOS im Falle von 4:4 oder mehr APTS als TEOS im Falle 6:4 erfolgt das Wachstum gleichmäßiger. Möglicherweise wächst die Schale in diesen Fällen langsamer auf, so dass sie mehr Zeit hat eine geordnete, homogene Struktur zu bilden. Dass sich das  $\text{SiO}_2$  in diesen eher um einzelne NP legt oder kleinere Agglomerate bildet, spricht für ein langsames Wachstum.

Auch die Gesamtmenge von APTS und TEOS spielte eine Rolle, wie im Beispiel von 4:4 und 6:6 zu sehen ist. In beiden Fällen war das Verhältnis von APTS und TEOS gleich, doch die Schale für 4:4 zeigte ein gleichmäßiges Wachstum auf den NP von wenigen ML, während 6:6 viele NP in einer mehrere Nanometer dicken Matrix einschließt, was auch gut in Abbildung 118 zu sehen ist. Geringere Mengen der Schalenvorläufer sind also für ein gleichmäßiges Wachstum zu bevorzugen.

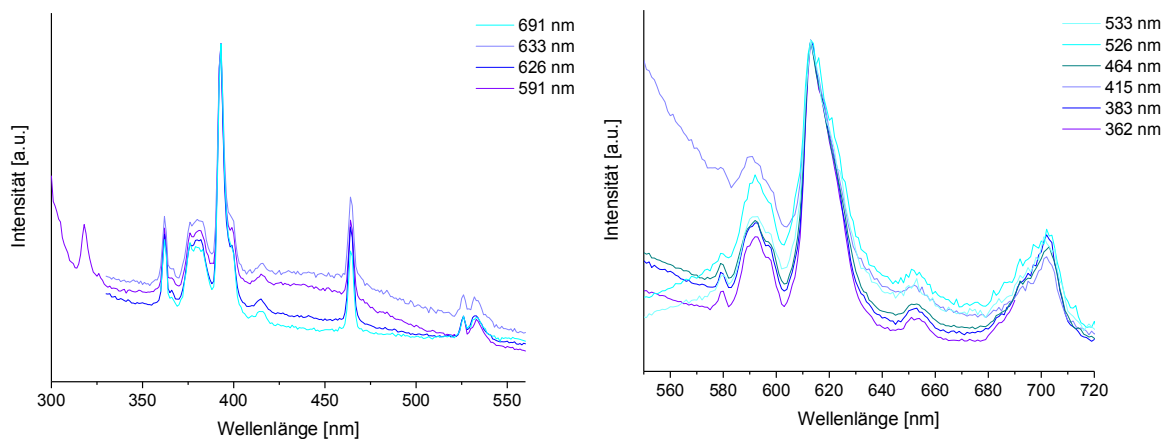
Für die Kupplungsreaktionen wurden aufgrund der Ergebnisse nur die beiden besten Zusammensetzungen (4:4 und 6:4) gewählt.

**Tab. 17** Übersicht ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP mit SiO<sub>2</sub>-Schale unterschiedlicher Zusammensetzung.

APTS:TEOS [μL]	Schalendicke [nm]	Schalendicke [ML] <sup>[25]</sup>	EDX (Zr:Eu:Si) [mol-%]	Lumineszenz	geeignet
2:6	mehrere nm*	-	27:5:68*	ja	nein
4:6	mehrere nm*	-	34:3:63*	ja	nein
6:6	mehrere nm*	-	34:3:63*	ja	nein
3:4	1,3 ± 0,6(*)	4 ± 2	33:3:64*	ja	bedingt
4:4	0,7 ± 0,2	2 ± 1	63:7:30	ja	ja
6:4	1,4 ± 0,5	4 ± 2	57:6:37	ja	ja

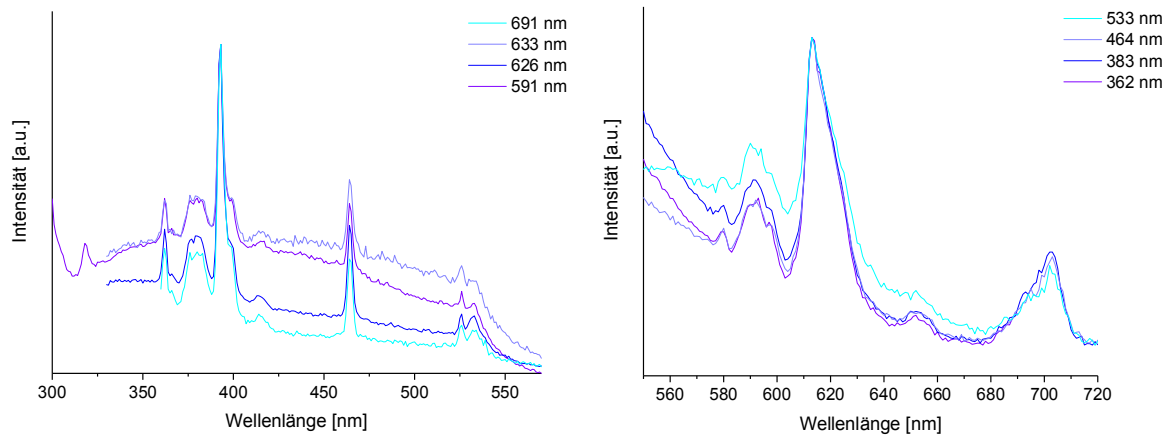
\*inhomogen

Die Anregungs- und Emissionsspektren für die Schalenzusammensetzungen 4:4 und 6:4 sind weitgehend identisch, allerdings ist der Untergrund bei der 6:4-Schale stärker ausgeprägt, was wahrscheinlich auf die dickere Schale zurückzuführen ist. Im Vergleich mit den Emissionsspektren der ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP mit (Abb. 119, Abb. 120) und ohne Schale (Abb. 98) fällt auf, dass die Emissionsbande bei ca. 593 nm nach dem Aufbringen der Schale stark an Intensität verliert und eine Aufspaltung zeigt. Bei der Emission bei ca. 700 nm ist der Stark-Effekt jedoch nicht mehr zu sehen. Der Peak bei ca. 607 nm verschiebt sich nach dem Aufbringen der Schale zu ca. 613 nm, was auch hier auf die Hypersensibilität, die in Kapitel 5.2.2.1 bereits angesprochen wurde, zurückzuführen ist.



**Abb. 119** Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub>-NP mit der Schalenzusammensetzung APTS:TEOS 4:4.

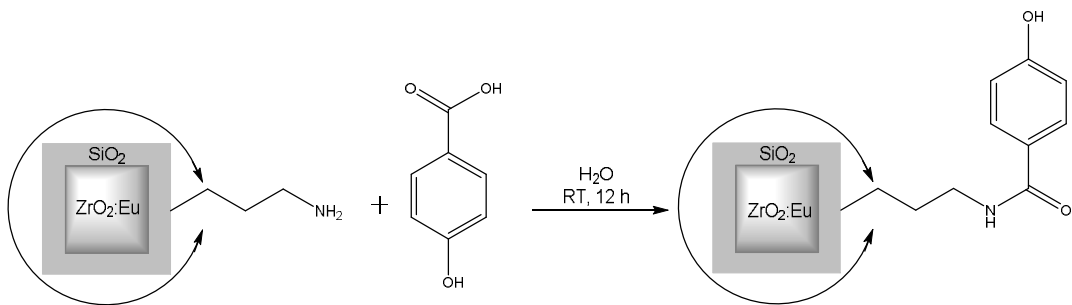




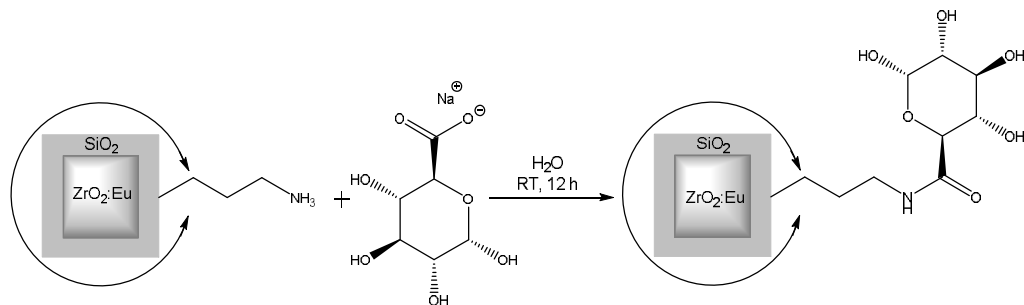
**Abb. 120** Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2\text{-NP}$  mit der Schalenzusammensetzung APTS:TEOS 6:4.

### 5.4.2. Kupplung von $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2\text{-NP}$ mit Carbonsäurederivaten

Die Kupplungsreaktion wurde analog zu denen, die schon bei den QDs beschrieben wurden, mit EDC und NHS als Kupplungsreagenzien durchgeführt. Der einzige Unterschied bestand darin, dass sich diesmal das Amin auf der NP-Oberfläche befand und eine Carbonsäure an die Partikel gekuppelt wurde. Für die Kupplung wurden die NP der Schalenzusammensetzung APTS:TEOS 4:4 und 6:4 gewählt. Als Carbonsäurederivate dienten 4-Hydroxybenzoesäure (4-OHBA) und Natriumglucuronat (GluNa) als Salz der Glucuronsäure (GluA). Die Kupplung ist in Abbildung 121 und Abbildung 122 schematisch dargestellt.



**Abb. 121** Kupplung der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2\text{-NP}$  mit 4-OHBA.



**Abb. 122** Kupplung der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2\text{-NP}$  mit GluNa.

Beide Substanzen besitzen neben der Säuregruppe zusätzlich OH-Gruppen, durch die die Dispergierbarkeit in Wasser gewährleistet werden soll. GluA als Zuckerderivat wurde außerdem in Anlehnung an die Kupplung des Oligosaccharids LNTEt mit den QDs gewählt.

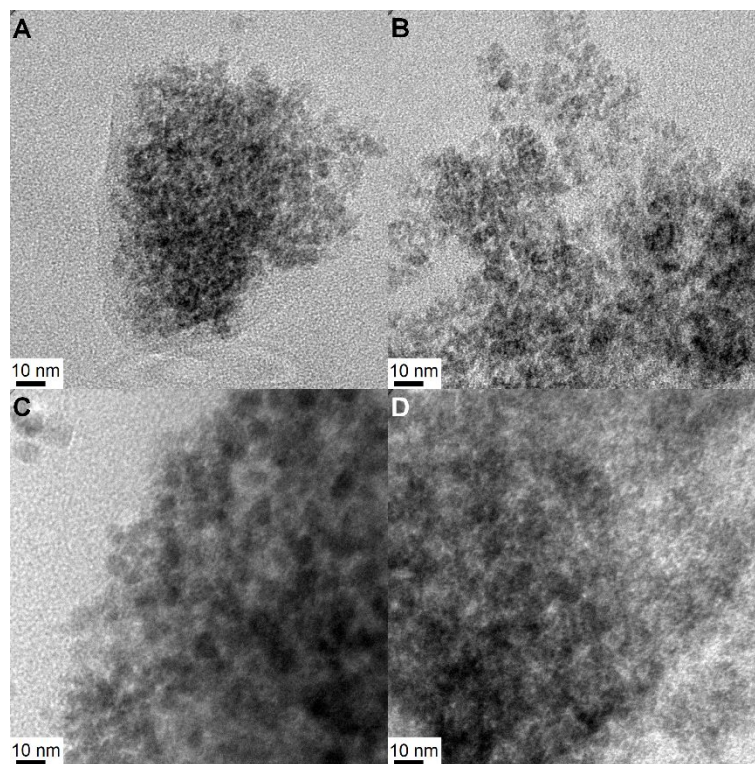
Nach der Kupplung konnte festgestellt werden, dass sowohl die NP mit 4-OHBA als auch mit GluA als Epitop immer noch Lumineszenz aufwiesen (Abb. 123). Dies war für beide Schalenzusammensetzungen (4:4 und 6:4) zu beobachten. Die Kupplung hatte somit keinen negativen Effekt auf die Lumineszenz.



**Abb. 123** Fluoreszenz von  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}/\text{SiO}_2$  (6:4) und  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}/\text{SiO}_2$ -4-OHBA ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ).

Außerdem war es möglich die Partikel länger in Wasser zu dispergieren als die NP ohne Epitope. Während sich die unfunktionalisierten NP bereits nach einigen Minuten absetzten, war zumindest ein Teil der NP mit Epitop über einigen Stunden als leicht milchige Suspension stabil. Dies ist auf die OH-Gruppen zurückzuführen, die mit dem umgebenden wässrigen Medium wechselwirken können. Dass sich die NP trotzdem nach einer Zeit absetzten, liegt wahrscheinlich daran, dass bei der Passivierung zumindest z. T. mehrere Partikel zusammen in die Schale eingeschlossen werden. Diese Agglomerate sind relativ groß, was dazu führt, dass sie schneller ausfallen, während kleinere Agglomerate und einzelne NP länger suspendiert bleiben. Dass auch einzelne NP mit einer Schale vorliegen, kann in den TEM-Aufnahmen, vor allem in Abbildung 124 B) und C), gesehen werden. Um das Ausfallen zu verhindern, muss die Synthese der Schale optimiert werden, sodass sich keine Agglomerate mehr bilden. Um festzustellen, dass die Kupplung erfolgreich war, wurde IR-Spektroskopie verwendet. Verglichen wurden die IR-Spektren von den  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -NP mit den Schalenverhältnissen APTS:TEOS 4:4 und 6:4 vor und nach der Kupplung sowie ein Additionsspektrum der  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ -NP mit den reinen Substanzen GluNa bzw. 4-OHBA (Abb. 125 bis Abb. 128).

Nach der Kupplung sollte im Bereich zwischen  $1630$  und  $1680 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande zu erkennen sein, die der Carboxylgruppe von sekundären Amiden zugeordnet werden kann.<sup>[167]</sup> Die Carbonylbande ist bei allen Partikel zu finden (Tab. 18), jedoch besitzen die unfunktionalisierten  $\text{ZrO}_2:\text{Eu}/\text{SiO}_2$ -NP in diesem Bereich auch eine Bande, die auf die N-H-Deformationsschwingungen der Aminopropylgruppen zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wurden auch noch andere charakteristische Banden der Epitope GluA und 4-OHBA untersucht. So konnten für die NP, die mit 4-OHBA gekuppelt wurden, aromatische Schwingungen nachgewiesen werden, wie die C=C-Valenz- und die =C-H-, „out-of-plane“-Deformationsschwingungen (oop). Auch die C-OH-Valenzschwingung bei ca.  $1155 \text{ cm}^{-1}$  kann identifiziert werden. Außerdem können weitere Banden gefunden werden, die zwar nicht identifiziert, jedoch 4-OHBA zugeordnet werden können (Tab. 18, Abb. 125, Abb. 126).

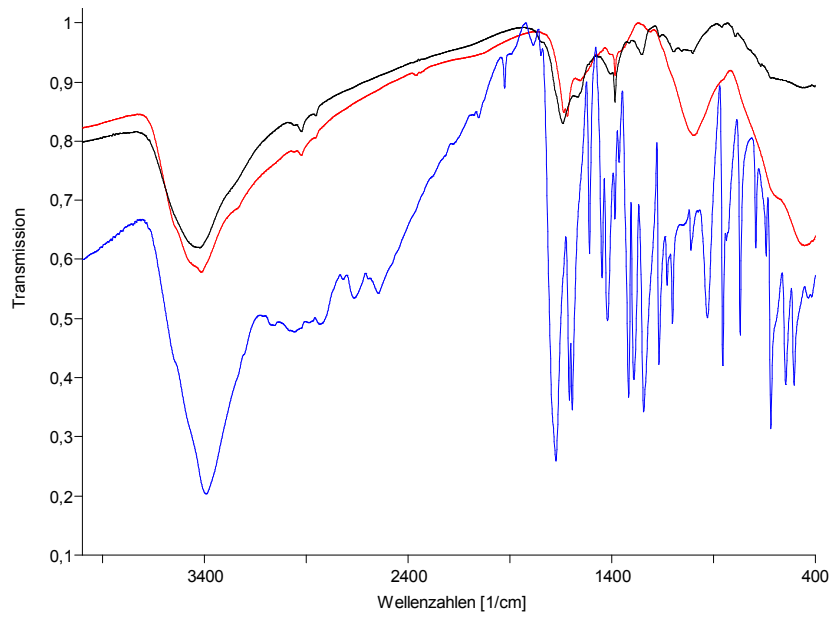


**Abb. 124** TEM-Aufnahmen von ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (4:4) gekoppelt mit A) 4-OHBA, B) GluA und ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (6:4) gekoppelt mit C) 4-OHBA, D) GluA.

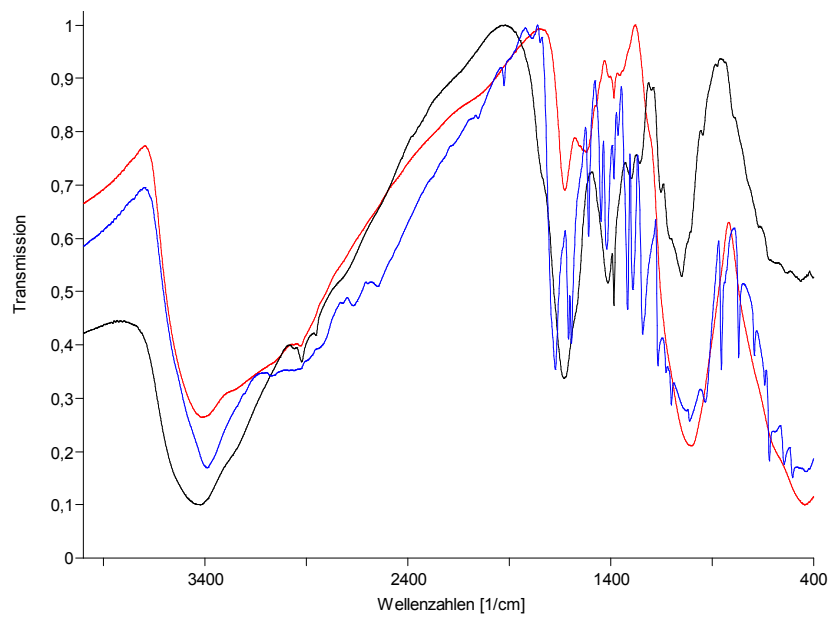
Auch für NP mit GluA können charakteristische Banden gefunden werden. Die C-OH-Valenzschwingung bei ca. 1155 cm<sup>-1</sup> ist auch hier zu finden, dazu kommt die C-O-C-Valenzschwingung bei jeweils 1090 cm<sup>-1</sup>. Wie auch bei 4-OHBA gibt es außerdem weitere Banden die dem Epitop zugeordnet, jedoch nicht konkret identifiziert werden können (Tab. 18, Abb. 127, Abb. 128).

**Tab. 18** Charakteristische Banden für die Epitope, GluA und 4-OHBA.

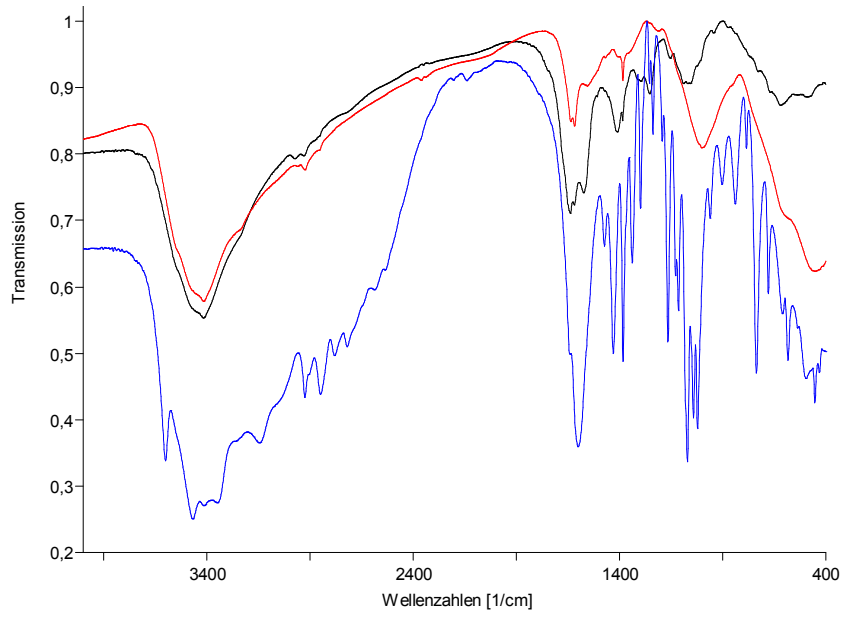
NP	$\nu(\text{C=O})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{C-OH})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{C=C})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{C-O-C})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta_{\text{oop}}(\text{=CH})$ [cm <sup>-1</sup> ]	weitere Banden [cm <sup>-1</sup> ]
4:4; 4-OHBA	1640	1157	1571	-	856	1411, 1316, 1253
6:4; 4-OHBA	1630	1153	-	-	840	1414, 1299, 1257
4:4; GluA	1638	1153	-	1090	-	1256, 732
6:4; GluA	1644	1162	-	1090	-	1253, 728



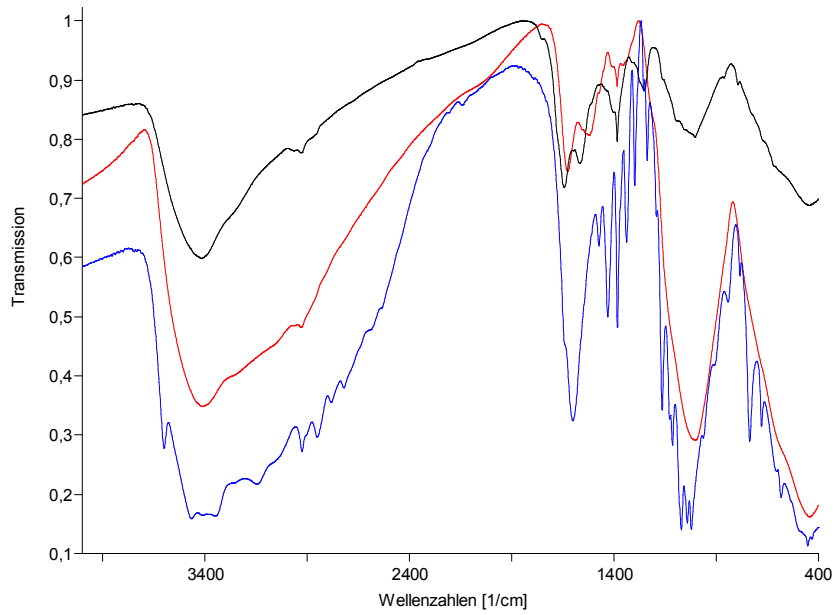
**Abb. 125** Normierte IR-Spektren von ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub> (4:4) ohne Epitop (rot), mit 4-OHBA als Epitop (schwarz) und Additionsspektrum von ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub> (4:4) ohne Epitop und 4-OHBA (blau).



**Abb. 126** Normierte IR-Spektren von ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub> (6:4) ohne Epitop (rot), mit 4-OHBA als Epitop (schwarz) und Additionsspektrum von ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub> (6:4) ohne Epitop und 4-OHBA (blau).



**Abb. 127** Normierte IR-Spektren von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2$  (4:4) ohne Epitop (rot), mit GluA als Epitop (schwarz) und Additionsspektrum von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2$  (4:4) ohne Epitop und GluNa (blau).



**Abb. 128** Normierte IR-Spektren von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2$  (6:4) ohne Epitop (rot), mit GluA als Epitop (schwarz) und Additionsspektrum von  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2$  (6:4) ohne Epitop und GluNa (blau).

## 5.5. Fazit

Sowohl das Aufbringen der SiO<sub>2</sub>-Schale als auch die Funktionalisierung der NP konnten durchgeführt werden. Allerdings wächst die Schale um mehr als einen Partikel, wodurch große Agglomerate entstehen, die eine Dispergierbarkeit in Wasser erschweren. Durch die zusätzliche Funktionalisierung kann die Stabilität zumindest etwas erhöht werden, wodurch sich die NP teilweise bis zu einigen Stunden nicht absetzen. Die Passivierung der QDs mit der ZnS-Schale zeigt wesentlich bessere Resultate: sie wächst um einzelne QDs und diese bleiben anschließend weiterhin in Wasser stabil. Damit die Ln-dotierten NP mit den QDs hier konkurrieren können, muss das Aufbringen der Schale verbessert werden. Auch die Verwendung anderer Stabilisatoren wäre eine Möglichkeit, z. B. Phosphonsäurederivate. Eine Sulfatierung der OH-Gruppen der Epitope könnte ebenfalls helfen eine bessere Dispergierbarkeit zu erreichen.

## 6. Experimentalteil

### 6.1. Allgemeines und Methoden

#### 6.1.1. Arbeitstechniken und Charakterisierung

##### 6.1.1.1. Mikrowellensynthese

Die Mikrowellensynthese wurde mit den Mikrowellensynthese-Reaktoren Monowave 300 und Monowave 400 (850 W,  $T_{\max} = 300\text{ °C}$ ,  $p_{\max} = 30\text{ bar}$ ) der Firma Anton Paar GmbH durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgt durch Rubinfaseroptik und über einen IR-Sensor. Die Reaktionsgemische wurden durch Druckluftkühlung nach der Reaktion wieder auf RT abgekühlt. Es wurden Borosilicat-Gläser mit einem Volumen von 30 mL (Füllmenge: 6 – 20 mL) und 10 mL (Füllmenge: 2 – 6 mL) verwendet. Diese Gläser wurden während der Synthese mit einem Schnapdeckel mit Teflonbeschichtetem Siliconseptum luftdicht verschlossen.

##### 6.1.1.2. Dialyse

Der Aufreinigungsschritt der Dialyse wurde genutzt, um NP von überschüssigen Ionen und Liganden zu befreien. Dafür wurde eine Cellulosemembran von Carl Roth GmbH (Ausschlussgrenze (MWCO): 3,5 kDa) verwendet. Die Partikellösung wurde in die Membran gefüllt und mit Klemmen verschlossen und i. d. R. dreimal für jeweils 2 h gegen 600 mL Wasser dialysiert. Diese Reinigungsmethode nutzt das chemische Potential aus. Durch die semipermeable Membran können kleinere Moleküle in das umgebende Lösungsmittel diffundieren, die NP jedoch nicht, da sie zu groß für die Poren sind (Abb. 129). Durch den mehrmaligen Wechsel des umgebenden Lösungsmittels wird eine starke Verdünnung der Verunreinigungen erzielt.

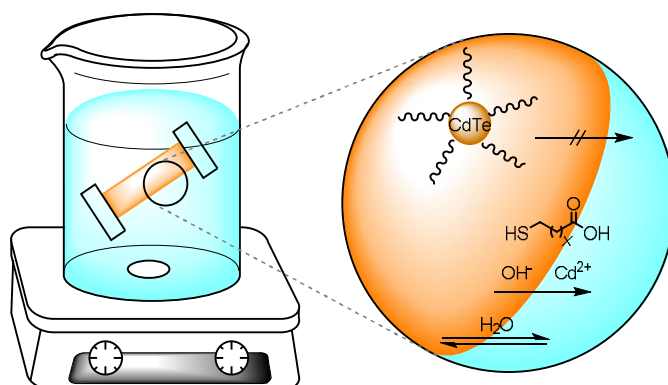


Abb. 129 Schematische Darstellung einer Dialyse.

### 6.1.1.3. Bestimmung der Partikelkonzentration

Die Bestimmung der Partikelkonzentration erfolgt nach folgenden Gleichungen unter den Annahmen, dass die Umsetzung der Edukte vollständig erfolgt und dass es durch Aufarbeitungsschritte zu keinem signifikanten Verlust an NP kommt.

$$\text{Masse eine NP:} \quad m_{\text{NP}} = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (4)$$

$$\text{Stoffmenge eines NP:} \quad n_{\text{NP}} = \frac{m_{\text{NP}}}{M} \quad (5)$$

$$\text{Gesamtzahl der NP:} \quad N_{\text{NP gesamt}} = \frac{n_{\text{eingesetzt}}}{n_{\text{NP}}} \quad (6)$$

$$\text{Konzentration der NP:} \quad c_{\text{NP}} = \frac{N_{\text{NP gesamt}}}{N_{\text{A}} \cdot V} \quad (7)$$

$r$  = Partikelradius [cm]

$\rho$  = Dichte des NPs [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$n$  = Stoffmenge [mol]

$M$  = Molare Masse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$N_{\text{A}}$  = Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

### 6.1.1.4. TEM-Probenpräparation

Die Proben für die TEM-Messungen wurden auf 3,05 mm großen Kupfer- (S160-3) oder Goldnetzchen (S160A3), beschichtet mit einem Kohlefilm (Dicke: 6 – 10 nm) von Plano GmbH, präpariert. Dafür wurden 10  $\mu\text{L}$  der NP-Dispersion auf das Netzchen aufgebracht, die bei RT eintrockneten. Im Falle von nicht dispergierbaren NP wurde ca. 1 mg der NP in ca. 2 mL Ethanol (EtOH) aufgeschlämmt, anschließend wurden ebenfalls 10  $\mu\text{L}$  dieser Dispersion auf das Netzchen aufgetragen und die NP bei RT getrocknet.

## 6.1.2. Charakterisierung

### 6.1.2.1. NP-Charakterisierung:

Es wurden verschiedene Methoden zur Charakterisierung der NP verwendet, was sich danach richtete ob der Partikelkern oder die Ligandenhülle charakterisiert werden sollte. IR und  $^1\text{H-NMR}$  dienen zur Charakterisierung der Ligandenhülle, wobei mit Hilfe der IR-Spektroskopie auch Informationen über eine Kern-Schale-Struktur des Partikelkerns erhalten werden konnten. TEM-Aufnahmen dienen zur Bestimmung der Größe und Form der NP. EDX-Messungen und Röntgenpulverdiffraktogramme lieferten Informationen über die Partikelzusammensetzung. Röntgenpulverdiffraktometrie lieferte



außerdem Informationen über die Kristallstruktur der Materialien. Die optischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

### **6.1.2.2. Ligandencharakterisierung**

Liganden wurden mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie charakterisiert. Außerdem wurde die Masse durch Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) bestimmt.

### **6.1.2.3. Zelluntersuchungen**

Die Untersuchung der Zellen erfolgte fluorometrisch. Die Aufnahme der NP in die Zellen wurde mittels Konfokalmikroskopie untersucht. Die Zytotoxizität wurde mittels Fluorometer bestimmt.

## **6.2. Verwendete Geräte**

### **6.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie**

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Philips CM30/STEM (30 kV,  $\text{LaB}_6$ -Kathode), ausgerüstet mit einer GATAN Digitalkamera, durchgeführt. Für die EDX-Analyse wurde ein PV9900 mit Si/Li Detektor der Firma EDAX genutzt.

Zur Untersuchung der ZnS-Schale auf den CdTe-QDs wurde ein FEI Osiris Mikroskop (200 kV) mit einem Bruker Quantax System (XFlash Detektor) verwendet. Die EDX-Untersuchungen wurden mit dem FEI Software Paket "TEM imaging und analysis" durchgeführt.

### **6.2.2. Röntgenpulverdiffraktometrie**

Zur röntgendiffraktometrischen Analyse im Reflektionsmodus wurde ein X'Pert Pro von PANalytical (Cu  $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ , 40 kV, 40 mA)) genutzt. Zur Messung wurden einige Milligramm der fein gemahlten Proben auf einen Probenträger (Si-Einkristall) aufgebracht. Die Messung erfolgte zwischen  $10^\circ$  und  $80^\circ$  (Schrittgröße  $0,033^\circ$ ).

### **6.2.3. IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Vertex 70/PMA50-Spektrometer von Bruker Optics (Messbereich:  $25000 - 50 \text{ cm}^{-1}$ , max. Auflösung:  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ) gemessen.

### 6.2.4. UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Zur Messung der UV/Vis-Spektren diente ein Agilent HP8453-Spektrophotometer (Dioden-Array-Spektrometer, Messbereich: 190 – 1100 nm) von Agilent Technologies Inc. Als Lichtquelle dienten eine Deuterium- (190 – 800 nm) und eine Wolframlampe (370 – 1100 nm).

Die Messung der Fluoreszenzspektren der QDs erfolgte mit einem FP8300 (Messbereich: 200 – 900 nm, max. Auflösung: 1 nm, Anregung 350 nm) der Firma JASCO. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Lampe (150 W).

Sowohl für die Absorptions- als auch für die Fluoreszenzmessung wurden Fluoreszenzküvetten aus Quarz (d = 1 cm) verwendet.

Die Anregungs- und Emissionsspektren der Ln-dotierterterten NP wurden mit einem Fluorolog-3 (FM3-22, 450-W Xenon-Lampe, Detektor: R928P Lichtverstärkerröhre) mit Doppelgitter-Monochromator in der Anregungs- und Emissionsposition mit FluorEssence™ von Horiba Scientific gemessen.

### 6.2.5. NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker BioSpin Avance III AV400 (<sup>1</sup>H-NMR bei 400 Mhz, <sup>13</sup>C-NMR bei 100 MHz) oder AV200 (<sup>1</sup>H-NMR bei 200 MHz, <sup>13</sup>C-NMR bei 50 MHz) Spektrometer gemessen. Als deuterierte Lösungsmittel wurden D<sub>2</sub>O und CDCl<sub>3</sub> verwendet. CDCl<sub>3</sub> war mit Tetramethylsilan (TMS) versetzt, welches als interner Standard (0,00 ppm) diente.

### 6.2.6. Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektrometrie erfolgte mit einem *FINNIGAN LCQ Duo* von Thermo Finnigan für den positiven und negativen Modus. Methanol wurde für alle Proben als Lösungsmittel verwendet.

### 6.2.7. Konfokalmikroskopie und Fluorometrie

Zur Bestimmung der Zytotoxizität wurde das Multiplate Fluorometer Fluroscan Ascent FL von Thermo Fisher Scientific verwendet. Um den Anteil toter Zellen zu bestimmen, wurden diese mit einer 1 µmol/L Sytox® Green-Lösung ( $\lambda_{\text{ex}} = 485 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 538 \text{ nm}$ ) angefärbt. Die Intensität der Fluoreszenz entspricht dem Anteil toter Zellen.

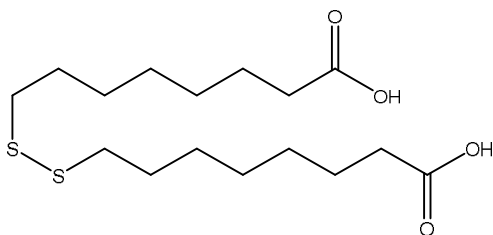
Für die konfokalmikroskopischen Untersuchungen wurde das konfokale Mikroskop Nikon TE2000 mit der Software EZ-C1 3.80 verwendet.

### **6.3. Verwendete Chemikalien**

Die benutzten Chemikalien wurden von Alfa Aesar, Acros Organics, Fluka, Merck, OligoTech, Sigma-Aldrich und Tokyo Chemical Industry bezogen. Der Reinheitsgrad betrug mindestens 97 %, sofern nicht anders vermerkt. Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch destilliert oder ggf. absolutiert. Alle Reaktionen unter inerten Bedingungen wurden unter Argonatmosphäre (99,99 %, Messer Griesheim) durchgeführt, die Glasgeräte wurden vorher ausgeheizt.

## 6.4. Synthesen der Liganden

### 6.4.1. Synthese 8,8'-Disulfandiylidooctansäure (MOA<sub>2</sub>)



200 mg (0,9 mmol, 1 Äq.) Bromooctansäure und 103 mg (1,35 mmol, 1,5 Äq.) Thioharnstoff werden in 5 mL Ethanol gelöst und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Ethanol wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 5 mL 7,5 M NaOH versetzt und 24 h auf 90 °C erhitzt. Mit 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die Lösung auf pH = 1 angesäuert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird ein farbloses Öl erhalten. Ausbeute: 81 % (In Anlehnung an die Vorschrift von Lu *et al.*<sup>[199]</sup>)

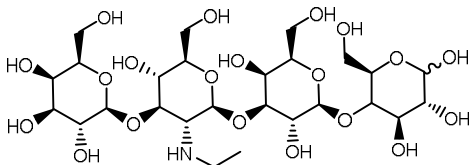
<sup>1</sup>H-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$  = 3,61 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-S-); 3,55 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>-COOH); 2,81 – 2,67 (m, 8H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 1,37 – 1,23 (m, 12H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-).

<sup>13</sup>C-NMR: (CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$  = 180,01 (-COOH); 39,07 (-CH<sub>2</sub>-COOH); 33,99 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>S-); 29,05 (-CH<sub>2</sub>-); 28,83 (-CH<sub>2</sub>-); 28,78 (-CH<sub>2</sub>-); 28,23 (-CH<sub>2</sub>-); 24,56 (-CH<sub>2</sub>-S-).

ESI-MS: [HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-S-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-COO]<sup>-</sup>  $m/z$  = 349,1 (berechnet: 349,2).

[NaOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-S-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-COO]<sup>-</sup>  $m/z$  = 371,2 (berechnet: 371,1).

### 6.4.2. Synthese der reduzierten Lacto-*N*-teraose (LNTEt)



50 mg (0,71 mmol, 1 Äq.) LNT und 8 mg (0,21 mg, 0,3 Äq) NaBH<sub>4</sub> werden in 5 mL Methanol gegeben und mit H<sub>2</sub>O versetzt, bis es sich löst. Die Lösung wird 24 h bei RT gerührt, anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei RT bis auf etwa 1 bis 2 mL eingengt, mit Ethanol versetzt und über Nacht im Kühlschrank bei einer Temperatur von 4 °C gehalten. Der Feststoff wird abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich um eine Mischung aus LNT und LNTEt, was aus den NMR-Daten ersichtlich ist. Auf weitere Aufarbeitung wurde verzichtet. (Verhältnis LNT:LNTEt 1,7:1)

<sup>1</sup>H-NMR: (D<sub>2</sub>O, ppm)  $\delta$  = 4,13 (s, -CH-); 4,03 (m, -CH-); 3,93 – 3,31 (m, -CH-, -CH<sub>2</sub>-OH); 1,09 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: (D<sub>2</sub>O, ppm)  $\delta$  = 82,9-81,9; 76,1; 75,1; 74,6; 73,4; 72,7; 71,3; 70,7; 70,1; 68,9; 63,6-62,9; 61,3-60,3; 57,5; 54,6; 16,8 (-CH<sub>3</sub>).

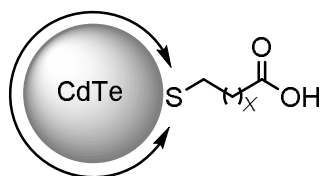
Da das Gemisch aus LNT und LNTEt nicht getrennt wurde, ist für die meisten Signale im <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR eine genaue Zuordnung nicht möglich.

ESI-MS: [LNTEt+K]<sup>+</sup>  $m/z$  = 732,27 (berechnet: 732,23).

## 6.5. Synthese von NP

### 6.5.1. Synthese von II-VI-QDs

#### 6.5.1.1. Synthese von CdTe-QDs



In einem Schlenkkolben werden zunächst 11,5 mg (0,09 mmol, 1 Äq.) Tellurpulver und 9 mg (0,24 mmol, 2,7 Äq.) NaBH<sub>4</sub> in 4 mL H<sub>2</sub>O eine Stunde auf 75 °C erhitzt. In einem weiteren Schlenkkolben werden 48 mg (0,18 mmol, 2 Äq.) Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 0,43 mmol (4,8 Äq.) Mercaptocarbonsäure in 8 mL H<sub>2</sub>O gelöst und mit NaOH versetzt, bis die Lösung klar wird. Diese Lösung wird nun eine Stunde bei RT gerührt. Die NaHTe-Lösung wird nach dem Abkühlen zu der Cadmiumlösung gegeben und erneut 30 min gerührt. In einem Mikrowellenreaktor wird das Gemisch 10 min auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 220 °C erhitzt. Die QDs werden mit Isopropanol gefällt, zentrifugiert und dreimal gewaschen. Anschließend werden sie in H<sub>2</sub>O redispergiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von Schulze *et al.*<sup>[162]</sup>)

**Tab. 19** Einwaagen der verwendeten Mercaptocarbon- bzw. sulfonsäuren.

Mercaptocarbonsäure	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [mg]	<i>ρ</i> [g/cm <sup>3</sup> ]	<i>V</i> [μL]
TGA	92,12	39,6	1,326	29,9
MPA	106,14	45,8	1,218	37,6
MPSA	178,21	76,6	-	-
MHA	148,22	63,7	1,072	59,4
MOA <sub>2</sub>	350,54	75,4	-	-
MUDA	218,36	93,9	-	-

#### CdTe-TGA

**IR** (KBr-Pressling): 3455 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(O-H)); 2963 cm<sup>-1</sup>, 2925 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1638 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(C=O)); 1619 cm<sup>-1</sup> (m, δ(H-O-H)); 1558 cm<sup>-1</sup> (s, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1384 cm<sup>-1</sup> (m, δ(O-H)).

#### CdTe-MPA

**IR** (KBr-Pressling): 3418 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(O-H)); 2961 cm<sup>-1</sup>, 2925 cm<sup>-1</sup>, 2854 cm<sup>-1</sup> (s, ν(C-H)); 1637 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O)); 1618 cm<sup>-1</sup> (m, δ(H-O-H)); 1541 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1419 cm<sup>-1</sup> (s, δ(C-H)); 1385 cm<sup>-1</sup> (m, δ(O-H)).

#### CdTe-MPSA

**IR** (KBr-Pressling): 3416 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(O-H)); 2967 cm<sup>-1</sup>, 2923 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1619 (m, δ(H-O-H)); 1413 cm<sup>-1</sup> (s, δ(C-H)); 1385 cm<sup>-1</sup> (m, δ(O-H)); 1197 cm<sup>-1</sup> (st, ν(R-SO<sub>2</sub>-O-)).

#### CdTe-MHA

**IR** (KBr-Pressling): 3422 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(O-H)); 2959 cm<sup>-1</sup>, 2925 cm<sup>-1</sup>, 2856 cm<sup>-1</sup> (s, ν(C-H)); 1638 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O)); 1619 cm<sup>-1</sup> (m, δ(H-O-H)); 1558 cm<sup>-1</sup> (s, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1418 cm<sup>-1</sup> (s, δ(C-H)); 1384 cm<sup>-1</sup> (m, δ(O-H)).

#### CdTe-MOA

**IR** (KBr-Pressling): 3432 cm<sup>-1</sup> (st, ν(O-H)); 2923 cm<sup>-1</sup>, 2852 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1631 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O)); 1619 cm<sup>-1</sup> (m, δ(H-O-H)); 1546 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1407 cm<sup>-1</sup> (m, δ(C-H)); 1385 cm<sup>-1</sup> (m, δ(O-H)).

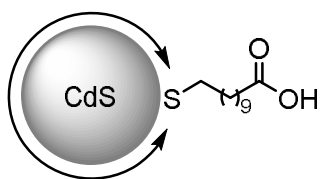
### CdTe-MUDA

**<sup>1</sup>H-NMR:** (D<sub>2</sub>O, ppm)  $\delta$  = 4,08 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 3,59 (m, 4H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 2,02 (m, 4H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 1,22 – 1,08 (m, 10H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-).

**IR** (KBr-Pressling): 3424 cm<sup>-1</sup> (st,  $\nu$ (O-H)); 3001 cm<sup>-1</sup>, 2921 cm<sup>-1</sup>, 2850 cm<sup>-1</sup> (st,  $\nu$ (C-H)); 1576 cm<sup>-1</sup> (sst,  $\nu$ (C=O-O<sup>-</sup>)); 1414 cm<sup>-1</sup> (st,  $\delta$ (C-H)); 1347 cm<sup>-1</sup> (m,  $\delta$ (O-H)).

**TEM:** siehe Kapitel 4.1.1; Anh. 15; **UV/Vis:** siehe Kapitel 4.1.1; Anh. 16, Anh. 17.

#### 6.5.1.2. Synthese von CdS-QDs



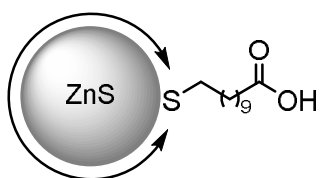
In einem Schlenkkolben werden zunächst 14 mg (0,18 mmol, 2 Äq.) Na<sub>2</sub>S in 4 mL H<sub>2</sub>O gelöst. In einem weiteren Schlenkkolben werden 95 mg (0,09 mmol, 1 Äq.) Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 95 mg (0,43 mmol, 4,8 Äq.) MUDA in 8 mL H<sub>2</sub>O gelöst und mit NaOH versetzt, bis die Lösung klar wird.

Diese Lösungen werden nun eine Stunde bei RT gerührt. Die Na<sub>2</sub>S-Lösung wird dann zu der Cadmiumlösung gegeben und erneut 30 min gerührt. Mit Hilfe einer Mikrowelle wird das Gemisch 10 min auf eine Temperatur zwischen 70 °C und 130 °C erhitzt. Die QDs werden mit Isopropanol gefällt, zentrifugiert und dreimal gewaschen. Die Partikel sind nach der Aufreinigung nicht mehr dispergierbar. (In Anlehnung an die Vorschrift von Schulze *et al.*<sup>[162]</sup>)

**Tab. 20** Zusammenfassung über die Syntheseparameter und die Emissionsfarbe der CdS-NP.

<i>T</i> [°C]	<i>p</i> [bar]	Emissionsfarbe
20	0	gelb
70	0	gelborange
85	0	gelborange
100	1	orange
110	1,5	orange
120	3,5	rot
130	5	rot

#### 6.5.1.3. Synthese von ZnS-QDs

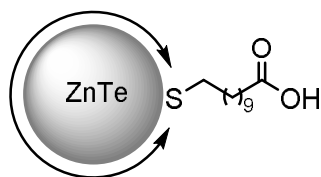


In einem Schlenkkolben werden zunächst 7,0 mg (0,09 mmol, 1 Äq.) Na<sub>2</sub>S in 4 mL H<sub>2</sub>O eine Stunde gerührt. In einem weiteren Schlenkkolben werden 40 mg (0,18 mmol, 2 Äq.) Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 95 mg (0,43 mmol, 4,8 Äq.) MUDA in 8 mL H<sub>2</sub>O gelöst und mit NaOH versetzt,

bis die Lösung klar wird. Diese Lösung wird nun eine Stunde bei RT gerührt. Die NaS-Lösung wird zu der Cadmiumlösung gegeben und erneut 30 min gerührt. Mit Hilfe einer Mikrowelle wird das Gemisch 10 min auf 120 °C erhitzt. Die QDs werden mit Isopropanol gefällt, zentrifugiert und dreimal gewaschen. Anschließend werden sie in H<sub>2</sub>O redispersiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von Schulze *et al.*<sup>[162]</sup>)

**TEM:**  $2,8 \pm 0,4$  nm; **UV/Vis:**  $\lambda_{ab} = \text{ca. } 280$  nm;  $\lambda_{em} = 440$  nm.

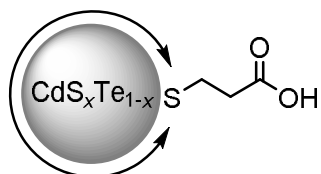
#### 6.5.1.4. Synthese von ZnTe-QDs



11,5 mg (0,09 mmol, 1 Äq.) Tellurpulver und 9 mg (0,24 mmol, 2,7 Äq.) NaBH<sub>4</sub> in 4 mL H<sub>2</sub>O werden in einem Schlenkkolben zunächst eine Stunde auf 75 °C erhitzt. In einem weiteren Schlenkkolben werden 40 mg (0,18 mmol, 2 Äq.) Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 95 mg (0,43 mmol, 4,8 Äq.)

MUDA in 8 mL H<sub>2</sub>O gelöst und mit NaOH versetzt, bis die Lösung klar wird. Diese Lösung wird nun eine Stunde bei RT gerührt. Die NaHTe-Lösung wird nach dem Abkühlen zu der Zinklösung gegeben und erneut 30 min gerührt. Mit Hilfe einer Mikrowelle wird das Gemisch 10 min auf 120 °C erhitzt. Es wird eine gelbe Lösung erhalten, die sich an Luft zersetzt. (In Anlehnung an die Vorschrift von Schulze *et al.*<sup>[162]</sup>)

#### 6.5.1.5. Synthese von CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-QDs



In einem Schlenkkolben werden zunächst Tellurpulver und NaBH<sub>4</sub> in 4 mL H<sub>2</sub>O eine Stunde auf 75 °C erhitzt. In einem weiteren Schlenkkolben werden 48 mg (0,18 mmol, 1 Äq) Cd(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 38 µL (0,43 mmol, 4,8 Äq.) MPA in 8 mL H<sub>2</sub>O gelöst und mit NaOH versetzt, bis die Lösung

klar wird. Diese Lösung wird nun eine Stunde bei RT gerührt. Die NaHTe-Lösung und das NaS<sub>2</sub> werden zu der Cadmiumlösung gegeben und erneut 30 min gerührt. Mit Hilfe einer Mikrowelle wird das Gemisch 10 min auf 120 °C erhitzt. Die QDs werden mit Isopropanol gefällt, zentrifugiert und dreimal gewaschen. Anschließend werden sie in H<sub>2</sub>O redispersiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von Schulze *et al.*<sup>[162]</sup>)

**Tab. 21** Einwaagen der Edukte Te, NaBH<sub>4</sub> und NaS<sub>2</sub>.

CdS <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub>	$m_{\text{Te}}$ [mg]	$n_{\text{Te}}$ [mmol]	Äq <sub>·Te</sub>	$m_{\text{NaBH}_4}$ [mg]	$n_{\text{NaBH}_4}$ [mmol]	Äq <sub>·NaBH}_4</sub>	$m_{\text{NaS}_2}$ [mg]	$n_{\text{NaS}_2}$ [mmol]	Äq <sub>·NaS}_2</sub>
CdS <sub>0,25</sub> Te <sub>0,75</sub>	8,6	0,069	0,38	11	0,28	1,56	1,8	0,023	0,13
CdS <sub>0,5</sub> Te <sub>0,5</sub>	5,5	0,043	0,24	9	0,23	1,28	3,5	0,045	0,25
CdS <sub>0,75</sub> Te <sub>0,25</sub>	2,9	0,023	0,13	8,2	0,18	1,00	5,3	0,068	0,38

#### CdS<sub>0,25</sub>Te<sub>0,75</sub>

**TEM:**  $3,0 \pm 0,7$  nm; **UV/Vis:**  $\lambda_{ab} = \text{ca. } 415$  nm;  $\lambda_{em} = 562$  nm.

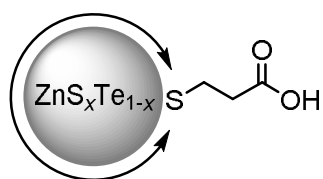
#### CdS<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>

**TEM:**  $3,0 \pm 0,4$  nm; **UV/Vis:**  $\lambda_{ab} = \text{ca. } 405$  nm;  $\lambda_{em} = 562$  nm.

#### CdS<sub>0,75</sub>Te<sub>0,25</sub>

**TEM:**  $2,7 \pm 0,3$  nm; **UV/Vis:**  $\lambda_{ab} = \text{ca. } 415$  nm;  $\lambda_{em} = 563$  nm.

### 6.5.1.6. Synthese von $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -QDs

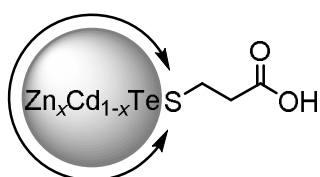


In einem Schlenkkolben werden zunächst Tellurpulver und  $\text{NaBH}_4$  in 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  eine Stunde auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt. In einem weiteren Schlenkkolben werden 33 mg (0,18 mmol, 1 Äq)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 38  $\mu\text{L}$  (0,43 mmol, 4,8 Äq.) MPA in 8 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{NaOH}$  versetzt, bis die Lösung klar wird. Diese Lösung wird nun eine Stunde bei RT gerührt. Die  $\text{NaHTe}$ -Lösung und das  $\text{NaS}_2$  werden zu der Zinklösung gegeben und erneut 30 min gerührt. Mit Hilfe einer Mikrowelle wird das Gemisch 10 min auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Die QDs werden mit Isopropanol gefällt, zentrifugiert und dreimal gewaschen. Anschließend werden sie in  $\text{H}_2\text{O}$  redispersiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von Schulze *et al.*<sup>[162]</sup>)

Tab. 22 Einwaagen der Edukte Te,  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{NaS}_2$ .

$\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$	$m_{\text{Te}}$ [mg]	$n_{\text{Te}}$ [mmol]	Äq·Te	$m_{\text{NaBH}_4}$ [mg]	$n_{\text{NaBH}_4}$ [mmol]	Äq· $\text{NaBH}_4$	$m_{\text{NaS}_2}$ [mg]	$n_{\text{NaS}_2}$ [mmol]	Äq· $\text{NaS}_2$
$\text{ZnS}_{0,25}\text{Te}_{0,75}$	9,0	0,071	0,39	7	0,18	1,00	1,8	0,023	0,13
$\text{ZnS}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$	6,0	0,047	0,26	6	0,15	0,83	3,5	0,045	0,25
$\text{ZnS}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$	2,9	0,023	0,13	6	0,15	0,83	5,3	0,068	0,38

### 6.5.1.7. Synthese von $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ -QDs



In einem Schlenkkolben werden zunächst 11,5 mg (0,09 mmol, 1 Äq.) Tellurpulver und 9 mg (0,24 mmol, 2,7 Äq.)  $\text{NaBH}_4$  in 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  eine Stunde auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt. In einem weiteren Schlenkkolben werden  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 38  $\mu\text{L}$  (0,43 mmol, 4,8 Äq.) MPA in 8 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{NaOH}$  versetzt, bis die Lösung klar wird. Diese Lösung wird nun eine Stunde bei RT gerührt. Die  $\text{NaHTe}$ -Lösung wird zu der Cadmium- und Zinklösung gegeben und erneut 30 min gerührt. Mit Hilfe einer Mikrowelle wird das Gemisch 10 min auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Die QDs werden mit Isopropanol gefällt, zentrifugiert und dreimal gewaschen. Anschließend werden sie in  $\text{H}_2\text{O}$  redispersiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von Schulze *et al.*<sup>[162]</sup>)

Tab. 23 Einwaagen der Edukte Te,  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{NaS}_2$ .

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$	$m_{\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	$n_{\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ [mmol]	Äq· $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$m_{\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ [mg]	$n_{\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ [mmol]	Äq· $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Te}$	36,8	0,138	1,53	8,0	0,044	0,49
$\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Te}$	24,1	0,090	1,00	16,8	0,092	1,02
$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Te}$	12,3	0,046	0,51	25,1	0,138	1,53

#### $\text{Zn}_{0,25}\text{Cd}_{0,75}\text{Te}$

TEM:  $3,1 \pm 0,4$  nm; UV/Vis:  $\lambda_{\text{ab}} = \text{ca. } 480$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 548$  nm.

#### $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Te}$

TEM:  $3,7 \pm 0,4$  nm; UV/Vis:  $\lambda_{\text{ab}} = \text{ca. } 480$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 548$  nm.



## 6.5.2. Synthese von Ln-dotierten NP

### 6.5.2.1. Synthese von YVO<sub>4</sub>:Ln-NP (9 mol-% Dotierung) aus den Oxiden



YVO<sub>4</sub>:Ln

113 mg (0,5 mmol, 1 Äq.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,05 mmol (0,1 Äq.) Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden in 10 mL HCl (1 mL konz HCl, 9 mL H<sub>2</sub>O) gelöst und 1 h gerührt. Es werden 10 mL H<sub>2</sub>O hinzugegeben und die Lösung mit NaOH auf einen pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 eingestellt.

Anschließend wird Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> hinzugegeben und erneut 1 h gerührt. Die Lösung wird in einen Autoklaven überführt und 24 h auf 180 °C erhitzt. Die erhaltenen Partikel werden dreimal mit Wasser und einmal mit Ethanol zentrifugiert, gewaschen und bei 80 °C getrocknet. (In Anlehnung an die Vorschrift von Xu *et al.*<sup>[169]</sup>)

**Tab. 24** Überblick über die Einwaagen der Ln-Edukte (9 mol-% Dotierung).

Ln-Edukt	M [g/mol]	m [mg]
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348,72	17
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351,92	18
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	373,00	19
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	382,52	19

#### TEM:

**Tab. 25** Größe von YVO<sub>4</sub>:Eu-NP für unterschiedliche pH-Werte sowie mit H<sub>3</sub>Cit als Oberflächenstabilisator (für pH = 4 bis 5) und von YVO<sub>4</sub>:Ln-NP anderen mit anderen Lanthanoiden als Eu.

pH-Wert (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	d <sub>TEM</sub> [nm]	Y+Eu:H <sub>3</sub> Cit	d <sub>TEM</sub> [nm]	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	d <sub>TEM</sub> [nm]
<2	293 ± 118	1:1	3,5 ± 1,0	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 ± 10
4,1	27 ± 6	3:2	5,1 ± 3,6	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32 ± 11
4,5	37 ± 7	2:1	3,3 ± 0,6	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26 ± 10
5	12 – 30 ± 3 – 7	2:1*	77 ± 27		
5,4	40 ± 9	3:1	9,9 ± 3,2		
6	70 ± 48	4:1	6,9 ± 1,3		
7	105 ± 42	5:1	4,0 ± 0,9		
9	68 ± 26	6:1	3,3 ± 0,8		
>10	466 ± 156				

\*Na<sub>3</sub>Cit statt H<sub>3</sub>Cit

### 6.5.2.2. Synthese von YVO<sub>4</sub>:Ln-NP (10 mol-% Dotierung) aus wasserlöslichen Edukten



YVO<sub>4</sub>:Ln

344 mg (0,9 mmol, 1 Äq.) Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und 0,1 mmol (0,1 Äq.) Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O werden in 10 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Es werden 184 mg (1,0 mmol, 1,1 Äq.) Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> und ggf. eine Carbonsäure (Tab. 26) 20 mL H<sub>2</sub>O zu die Lösung gegeben und 1 h gerührt. Mit

NaOH und HCl wird der pH-Wert auf pH = 7 eingestellt. Die Lösung wird in einen Autoklaven überführt und 24 h auf 180 °C erhitzt. Die erhaltenen Partikel werden dreimal mit Wasser und einmal mit Ethanol zentrifugiert, gewaschen und bei 80 °C getrocknet. (In Anlehnung an die Vorschrift von Xu *et al.*<sup>[169]</sup>)

## Experimentalteil

**Tab. 26** Überblick über die Einwaagen der Carbonsäuren.

Carbonsäure	$M$ [g/mol]	$m$ [mg] für 0,33 mmol	$m$ [mg] für 0,25 mmol	$m$ [mg] für 0,2 mmol
H <sub>3</sub> Cit·H <sub>2</sub> O	210,14	69	52	43
H <sub>2</sub> Mal	134,09	44	34	27
H <sub>2</sub> Tar	150,09	50	38	30
H <sub>2</sub> Ox·2H <sub>2</sub> O	126,07	42	33	25
H <sub>2</sub> Malo	104,06	34	26	21
H <sub>2</sub> Iso	166,13	55	42	33
H <sub>2</sub> Tere	166,13	55	42	33

**Tab. 27** Überblick über die Einwaagen der Ln-Edukte (10 mol-% Dotierung).

Ln-Edukt	$M$ [g/mol]	$m$ [mg]
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	434,27	43
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	435,01	44
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	438,35	44
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	444,47	44
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	428,06	43
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	435,36	44
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	435,02	44
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	438,58	44
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	441,02	44
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	443,35	44
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	385,87	19
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	449,13	45

### YVO<sub>4</sub>:Sm (pH = 7)

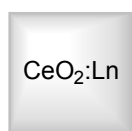
**IR:** (KBr-Pressling): 3423 cm<sup>-1</sup> (st,  $\nu$ (O-H)); 1629 cm<sup>-1</sup> (m,  $\delta$ (H-O-H)); 1384 cm<sup>-1</sup> (m,  $\delta$ (O-H)); 806 cm<sup>-1</sup> (sst,  $\nu$ (V-O)); 450 cm<sup>-1</sup> (m,  $\nu$ (Y-O)).

**Tab. 28** Überblick über die Einwaagen von Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und der Ln-Edukte für Dotierungsgrade anders an 10 mol-%.

Dotierungsgrad	$m_{Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$ [mg]	$n_{Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$ [mmol]	$\ddot{A}q_{Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$	$m_{Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O}$ [mg]	$n_{Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O}$ [mmol]	$\ddot{A}q_{Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O}$
1 mol-% Sm	379	0,99	1	4	0,01	0,01
5 mol-% Sm	364	0,95	1	22	0,05	0,05
20 mol-% Sm	306	0,80	1	89	0,20	0,25
30 mol-% Sm	268	0,70	1	133	0,30	0,43
1 mol-% Eu	379	0,99	1	4	0,01	0,01
5 mol-% Eu	364	0,95	1	21	0,05	0,05
20 mol-% Eu	306	0,80	1	86	0,20	0,25
30 mol-% Eu	268	0,70	1	128	0,30	0,43
1 mol-% Dy	379	0,99	1	4	0,01	0,01
5 mol-% Dy	364	0,95	1	22	0,05	0,05
20 mol-% Dy	306	0,80	1	88	0,20	0,25
30 mol-% Dy	268	0,70	1	132	0,30	0,43

**TEM:** siehe Kapitel 5.1.3 bis 5.1.5.

### 6.5.2.3. Synthese von CeO<sub>2</sub>:Ln NP (8 mol-% Dotierung)



Es werden 100 mg (0,23 mmol, 1 Äq.) Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O und die entsprechende Menge des Seltenerdprodukts (Tab. 29) in 8 mL gelöst bzw. dispergiert. Mit 28 mg (0,7 mmol, 3 Äq.) NaOH wird der pH-Wert in den basischen Bereich gebracht. Die Suspension wird 48 h gerührt oder 6 h in einem Autoklaven auf 180 °C erhitzt. Die erhaltenen Partikel werden dreimal mit Wasser und einmal mit Ethanol zentrifugiert, gewaschen und bei 80 °C getrocknet. (In Anlehnung an die Vorschrift von Hernández *et al.*<sup>[189]</sup>)

**Tab. 29** Einwaagen der Ln-Edukte für CeO<sub>2</sub>:Ln NP (8 mol-% Dotierung).

Ln-Edukt	M [g/mol]	m [mg]
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348,72	4
EuCl <sub>2</sub>	222,87	5
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351,92	4
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	373,00	4
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	443,35	9

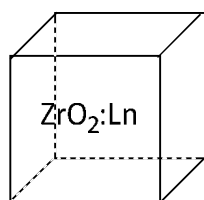
#### TEM:

**Tab. 30** Größe von CeO<sub>2</sub>:Ln-NP synthetisiert bei verschiedenen Temperaturen und dotiert mit verschiedenen Lanthanoiden.

Ln-Edukt	T [°C]	d <sub>TEM</sub> [nm]	EDX Ce:Ln [mol-%]
EuCl <sub>2</sub>	20	3,9 ± 0,7	96:4*
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	3,7 ± 0,7	89:11
EuCl <sub>2</sub>	180	5,9 ± 0,8	89:11
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	5,9 ± 2,4	98:2*
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	20	4,5 ± 1,1	96:4*
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	5,4 ± 0,7	78:22*
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	5,4 ± 0,8	98:2*

\*inhomogen

### 6.5.2.4. Synthese von ZrO<sub>2</sub>:Ln NP (10 % Dotierung)



Es werden für 1 mmol Produkt 290 mg (0,9 mmol, 1 Äq.) ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O und die entsprechende Menge des Lanthanoidprodukts (Tab. 31) in 10 mL gelöst bzw. dispergiert. Mit wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung (37 %-ig) wird der pH-Wert auf pH = 9 eingestellt. Die Suspension wird über Nacht gerührt und anschließend 24 h in einem Autoklaven auf 180 °C erhitzt. Die erhaltenen Partikel werden dreimal mit Wasser und einmal mit Ethanol zentrifugiert, gewaschen und bei 80 °C getrocknet. (In Anlehnung an die Vorschrift von Hernández *et al.*<sup>[189]</sup>)

## Experimentalteil

**Tab. 31** Einwaagen der Ln-Edukte für ZrO<sub>2</sub>:Ln NP (10 % Dotierung); links: wasserlösliche Edukte, rechts: wasserunlösliche Edukte.

Ln-Edukt	M [g/mol]	m [mg]	Ln-Edukt	M [g/mol]	m [mg]
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	434,27	43	CeO <sub>2</sub>	172,11	17
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	435,01	44	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	329,81	16
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	438,35	44	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	336,48	16
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	444,47	44	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348,72	17
EuCl <sub>2</sub>	222,87	23	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351,92	18
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	435,36	44	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362,50	18
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	435,02	44	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	747,70	19
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	438,58	44	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	373,00	19
Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	441,02	44	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	377,86	19
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	443,35	44	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	382,52	19
-	-	-	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	385,87	19
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	449,13	45	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	394,08	20

**Tab. 32** Überblick über die Einwaagen von ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O und der Ln-Edukte für Dotierungsgrade anders an 10 mol-%.

Dotierungsgrad	m <sub>ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</sub> [mg]	n <sub>ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</sub> [mmol]	Äq·ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	m <sub>Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/ Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> [mg]	n <sub>Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O/ Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> [mmol]	Äq·Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O/ Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,1 at.-% Sm	322	0,999	1	0,4	0,001	0,001
0,5 at.-% Sm	321	0,995	1	2,2	0,005	0,005
1 at.-% Sm	319	0,990	1	4,4	0,010	0,01
5 at.-% Sm	306	0,950	1	22	0,050	0,05
20 at.-% Sm	258	0,800	1	89	0,200	0,25
30 at.-% Sm	226	0,700	1	133	0,300	0,43
40 at.-% Sm	193	0,600	1	178	0,400	0,67
20 at.-% Eu	258	0,800	1	35	0,100	0,13
30 at.-% Eu	226	0,700	1	53	0,150	0,21
1 at.-% Tb	319	0,990	1	4,4	0,010	0,01
5 at.-% Tb	306	0,950	1	22	0,050	0,05
20 at.-% Tb	258	0,800	1	87	0,200	0,25
0,1 at.-% Dy	322	0,999	1	0,4	0,001	0,001
0,5 at.-% Dy	321	0,995	1	2,2	0,005	0,005
1 at.-% Dy	319	0,990	1	4,4	0,010	0,01
5 at.-% Dy	306	0,950	1	22	0,050	0,05
20 at.-% Dy	258	0,800	1	88	0,200	0,25

**Tab. 33** Überblick über die Einwaagen von ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O und der Eu- und Tb-Edukte für die codotierten NP.

m <sub>ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</sub> [mg]	n <sub>ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O</sub> [mmol]	Eu:Tb [at.-%]	m <sub>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> [mg]	n <sub>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> [mmol]	m <sub>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</sub> [mg]	n <sub>Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O</sub> [mmol]
258	0,80	15;5	26	0,075	22	0,050
274	0,85	10;5	18	0,050	22	0,050
258	0,80	10;10	18	0,050	44	0,100
274	0,85	5;10	9	0,025	44	0,100
258	0,80	5;15	9	0,025	65	0,150
258	0,80	2;18	4	0,010	78	0,180
258	0,80	1;19	2*	0,010*	83	0,190
258	0,80	0,5;19,5	1*	0,005*	85	0,195

\*als Edukt diente EuCl<sub>2</sub> anstatt Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

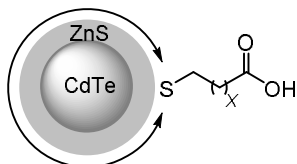
**ZrO<sub>2</sub>:Eu (10 %)**

**IR** (KBr-Pressling): 3408 cm<sup>-1</sup> (st, ν(O-H)); 1622 cm<sup>-1</sup> (m, δ(H-O-H)); 1384 cm<sup>-1</sup> (s, δ(O-H)); 443 cm<sup>-1</sup> (st, ν(Zr-O)).

**TEM:** siehe Kapitel 5.2.2 bis 5.2.2.3

**6.6. Passivierung von NP**

**6.6.1. Synthese von CdTe/ZnS-QDs**



Zu 3 mL (8 mg, 0,03 mmol, 1 Äq.) einer CdTe-QD-Lösung werden 0,04 mmol (1,3 Äq.) Mercaptocarbonsäure und 15 mg (0,38 mmol, 12,7 Äq.) NaOH gegeben. Sie wird 1 h unter Argon entgast. Anschließend werden 13 mg (0,06 mmol, 2 Äq.) Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O und 5 mg (0,06 mmol, 2 Äq.) Na<sub>2</sub>S hinzugegeben und 10 min gerührt. Die Lösung wird mit einer Mikrowelle 5 min auf 60 °C erhitzt. Die Partikel werden dreimal mit Isopropanol gewaschen und in Wasser redispersiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von He *et al.*<sup>[89]</sup>)

**CdTe/ZnS-TGA**

**IR** (KBr-Pressling): 3430 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(O-H)); 2917 cm<sup>-1</sup>, 2848 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C-H)); 1570 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1383 cm<sup>-1</sup> (st, δ(O-H)); 681 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

**CdTe/ZnS-MPA**

**IR** (KBr-Pressling): 3418 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(O-H)); 2962 cm<sup>-1</sup>, 2922 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup> (s, ν(C-H)); 1637 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O)); 1617 cm<sup>-1</sup> (m, δ(H-O-H)); 1558 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1384 cm<sup>-1</sup> (st, δ(O-H)); 669 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

**CdTe/ZnS-MHA**

**IR** (KBr-Pressling): 3423 cm<sup>-1</sup> (st, ν(O-H)); 2958 cm<sup>-1</sup>, 2923 cm<sup>-1</sup>, 2853 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1639 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O)); 647 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

**CdTe/ZnS-MOA**

**IR** (KBr-Pressling): 3424 cm<sup>-1</sup> (sst, ν(O-H)); 2922 cm<sup>-1</sup>, 2851 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C-H)); 1542 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1401 cm<sup>-1</sup> (st, δ(C-H)); 1385 cm<sup>-1</sup> (st, δ(O-H)); 673 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

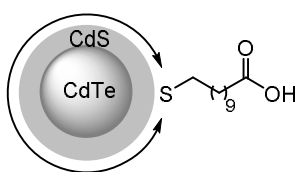
**CdTe/ZnS-MUDA**

**<sup>1</sup>H-NMR:** (D<sub>2</sub>O, ppm) δ = 4,08 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 3,59 (m, 4H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 2,02 (m, 4H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-); 1,22 – 1,08 (m, 10H, (d, 2H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-).

**IR** (KBr-Pressling): 3422 cm<sup>-1</sup> (st, ν(O-H)); 2962 cm<sup>-1</sup>, 2926 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1639 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C=O)); 1441 cm<sup>-1</sup> (st, δ(C-H)); 630 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

**TEM:** siehe Kapitel 4.2.1

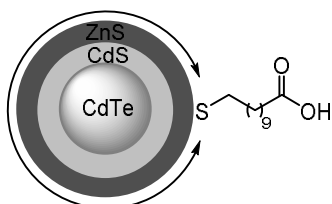
### 6.6.2. Synthese von CdTe/CdS-QDs



Zu 5 mL (14 mg; 0,06 mmol; 1 Äq.) einer CdTe-MUDA-QD-Lösung werden 13 mg (0,06 mmol; 1 Äq.) MUDA und 18 mg (0,43 mmol, 1,08 Äq) NaOH gegeben. Sie wird 1 h unter Argon entgast. Anschließend werden 17 mg (0,08 mmol; 1,3 Äq)  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 12 mg (0,15 mmol; 2,5 Äq.)  $\text{Na}_2\text{S}$  hinzugegeben und 10 min gerührt. Die Lösung wird mit einer Mikrowelle 5 min auf 60 °C erhitzt. Die Partikel werden dreimal mit Aceton gewaschen und in Wasser redispergiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von He *et al.*<sup>[89]</sup>)

**TEM:**  $3,2 \pm 1,1$  nm; **UV/Vis:**  $\lambda_{\text{ab}} = \text{k. A.}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = \text{ca. } 590$  nm.

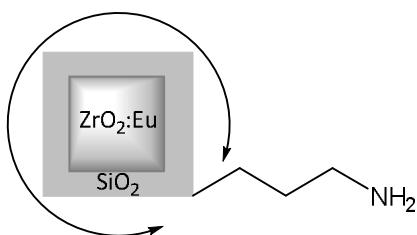
### 6.6.3. Synthese von CdTe/CdS/ZnS-QDs



Zu 3 mL (7 mg; 0,03 mmol; 1 Äq.) einer CdTe/CdS-MUDA-QD-Lösung werden 7 mg (0,03 mmol; 1 Äq.) MUDA und 23 mg (0,58 mmol; 19 Äq.) NaOH gegeben. Sie wird 1 h unter Argon entgast. Anschließend werden 8 mg (0,06 mmol; 2 Äq.)  $\text{ZnCl}_2$  und 8 mg (0,06 mmol; 2 Äq)  $\text{Na}_2\text{S}$  hinzugegeben und 10 min gerührt. Die Lösung wird mit einer Mikrowelle 5 min auf 60 °C erhitzt. Die Partikel werden dreimal mit Isopropanol gewaschen und in Wasser redispergiert. (In Anlehnung an die Vorschrift von He *et al.*<sup>[89]</sup>)

**TEM:**  $3,3 \pm 0,6$  nm; **UV/Vis:**  $\lambda_{\text{ab}} = \text{k. A.}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = \text{ca. } 680$  nm.

### 6.6.4. Synthese von $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2$ -QDs



12 mg (0,08 mmol, 1 Äq.)  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$  werden in 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 30 mL Ethanol im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend werden APTS und 2 mL einer wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung (37 %-ig) hinzugegeben und 15 min gerührt. Danach wird TEOS hinzugegeben und 3 d gerührt. Die erhaltenen Partikel werden dreimal mit Wasser und einmal mit Ethanol zentrifugiert, gewaschen und bei 80 °C getrocknet. (In Anlehnung an die Vorschrift von Cheng *et al.*<sup>[198]</sup>)

**Tab. 34** Verhältnisse von APTS:TEOS bei den verschiedenen Ansätzen.

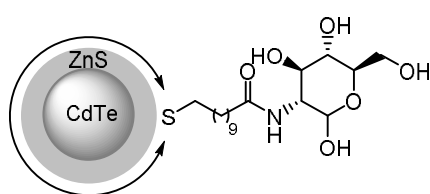
APTS			TEOS		
V [ $\mu$ L]	n [mmol]	Äq.	V [ $\mu$ L]	n [mmol]	Äq.
2	0,009	0,11	6	0,027	0,34
4	0,017	0,21	6	0,027	0,34
6	0,026	0,33	6	0,027	0,34
3	0,013	0,16	4	0,018	0,23
4	0,017	0,21	4	0,018	0,23
6	0,026	0,33	4	0,018	0,23

**IR** (KBr-Pressling): 3416  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{O-H})$ ); 2961  $\text{cm}^{-1}$ , 2925  $\text{cm}^{-1}$ , 2854  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1637  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\delta(\text{N-H})$ ), 1617  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\delta(\text{H-O-H})$ ); 1384  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\delta(\text{O-H})$ ); 1003  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{Si-O-Si}, \text{Si-O-C}, \text{Si-C})$ ); 455  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{Zr-O})$ ).

**TEM**: Schalendicke:  $1,3 \pm 0,6$  nm (3:4);  $0,7 \pm 0,2$  nm (4:4);  $1,4 \pm 0,5$  nm (6:4); mehrere nm (2-6:6).

## 6.7. Funktionalisierung von NP

### 6.7.1. CdTe/ZnS-MUDA-Gluca



5 mL (7,2 mg; 0,03 mmol; 1 Äq.) einer CdTe-QD-Lösung werden mit 15 mg (0,08 mmol; 2,7 Äq.) EDC und 9 mg (0,08 mmol; 2,7 Äq.) NHS und wenig NaOH in 1 mL Wasser versetzt und 5 min gerührt. Es werden 22 mg (0,10 mmol; 3,3 Äq.) Gluca in 1 mL hinzugegeben und 12 h gerührt. Die

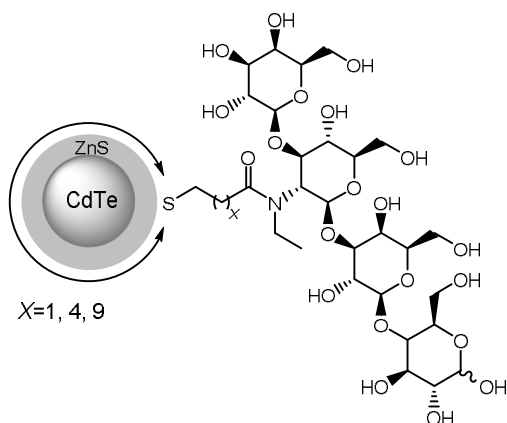
Lösung wird mittels Dialyse (MWCO 3,5; dreimal gegen 500 mL  $\text{H}_2\text{O}$  für jeweils 2 h) aufgereinigt.

**$^1\text{H-NMR}$** : ( $\text{D}_2\text{O}$ , ppm)  $\delta = 3,79\text{-}3,63$  (m,  $-\text{CH}-$ );  $3,03\text{-}2,90$  (m,  $-\text{CH}-$ );  $2,57\text{-}2,47$  (m,  $-\text{CH}_2-$ );  $2,31\text{-}2,22$  (m,  $-\text{CH}_2-$ );  $2,21\text{-}2,14$  (m,  $-\text{CH}_2-$ );  $1,65\text{-}1,55$  (m,  $-\text{CH}_2-$ );  $0,96\text{-}0,89$  (m,  $-\text{CH}_2-$ ).

**IR** (KBr-Pressling): 3416  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{O-H})$ ); 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2922  $\text{cm}^{-1}$ , 2870  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1639  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{C=O-NH-})$ ); 1564  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{C=O})$ ); 1408  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\delta(\text{O-H})$ ); 1085  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{C-O-C})$ ); 664  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{Zn-S})$ ).

**TEM**:  $2,7 \pm 0,4$  nm; **UV/Vis**:  $\lambda_{\text{ab}} = \text{ca. } 470$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 539,5$  nm.

### 6.7.2. Kupplung CdTe-QDs mit LNTet



3 mL der CdTe-QD-Lösung werden mit 20 mg (0,1 mmol; 3,3 Äq.) EDC und 12 mg (0,1 mmol; 3,3 Äq.) NHS in 1 mL Wasser versetzt. Es wird so viel NaOH hinzugegeben, dass der pH-Wert leicht basisch ist. Die Lösung wird 5 min gerührt. Es werden 18 mg (0,03 mmol; 1 Äq.) LNTet in 1 mL H<sub>2</sub>O hinzugegeben und 2d gerührt. Die Lösung wird mittels Dialyse (MWCO 3,5; dreimal gegen 500 mL H<sub>2</sub>O für jeweils 2 h) aufgereinigt.

#### CdTe/ZnS-MPA-LNTet

**IR** (KBr-Pressling): 3417 cm<sup>-1</sup> (st, ν(O-H)); 2969 cm<sup>-1</sup>, 2932 cm<sup>-1</sup>, 2870 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1639 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O-NH-)); 1568 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O-O<sup>-</sup>)); 1405 cm<sup>-1</sup> (s, δ(O-H)); 1080 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-O-C)); 664 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

**TEM:** 3,3 ± 0,5 nm; **UV/Vis:** λ<sub>ab</sub> = ca. 570 nm; λ<sub>em</sub> = 660 nm.

#### CdTe/ZnS-MHA-LNTet

**IR** (KBr-Pressling): 3416 cm<sup>-1</sup> (st, ν(O-H)); 2970 cm<sup>-1</sup>, 2934 cm<sup>-1</sup>, 2872 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1639 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O-NH-)); 1570 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O)); 1407 cm<sup>-1</sup> (s, δ(O-H)); 1080 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-O-C)); 660 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

**TEM:** 2,6 ± 0,4 nm; **UV/Vis:** λ<sub>ab</sub> = ca. 565 nm; λ<sub>em</sub> = 628,5 nm.

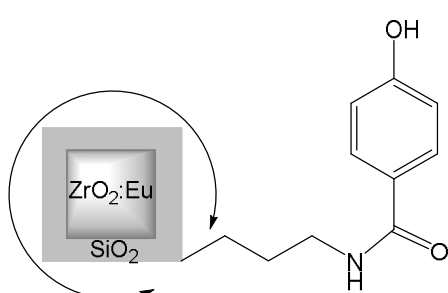
#### CdTe/ZnS-MUDA-LNTet

**<sup>1</sup>H-NMR:** (D<sub>2</sub>O, ppm) δ = 4,66-4,63 (m, -CH-); 4,42-4,32 (m, -CH-); 4,13 (m, -CH-); 4,07-4,00 (m, -CH<sub>2</sub>-); 3,92-3,34 (m, -CH-); 3,27 (m, -CH-); 3,09-2,95 (m, -CH-); 2,61-2,50 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-S-); 2,42-2,02 (m, -CH<sub>2</sub>-); 1,94 (m, -CH<sub>2</sub>-); 1,70-1,60 (m, -CH<sub>2</sub>-); 1,52-1,08 (m, -CH<sub>2</sub>-); 0,99 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**IR** (KBr-Pressling): 3416 cm<sup>-1</sup> (st, ν(O-H)); 2972 cm<sup>-1</sup>, 2924 cm<sup>-1</sup>, 2878 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-H)); 1646 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O-NH-)); 1565 cm<sup>-1</sup> (st, ν(C=O)); 1408 cm<sup>-1</sup> (s, δ(O-H)); 1080 cm<sup>-1</sup> (m, ν(C-O-C)); 658 cm<sup>-1</sup> (m, ν(Zn-S)).

**TEM:** 2,7 ± 0,5 nm; **UV/Vis:** λ<sub>ab</sub> = ca. 470 nm; λ<sub>em</sub> = 534 nm.

### 6.7.3. Kupplung ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub>-NP mit 4-OHBA



6 mg (0,04 mmol; 1,0 Äq.) ZrO<sub>2</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub>-NP werden in 4 mL H<sub>2</sub>O dispergiert. 30 mg (0,16 mmol; 4,0 Äq.) EDC, 17 mg (0,15 mmol; 3,8 Äq.) NHS und 8 mg (0,06 mmol; 1,5 Äq.) 4-OHBA werden in 4 mL H<sub>2</sub>O gelöst. Es wird so viel NaOH hinzugegeben, dass der pH-Wert leicht basisch ist. Die Lösung wird 5 min gerührt. Anschließend wird sie zu der NP-Suspension

gegeben und 12 h gerührt. Die Lösung wird mittels Dialyse (MWCO 3,5; dreimal gegen 600 mL H<sub>2</sub>O für jeweils 2 h) aufgereinigt.



**IR** (KBr-Pressling): 3423  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{O-H})$ ); 2959  $\text{cm}^{-1}$ , 2925  $\text{cm}^{-1}$ , 2854  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1640  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{C=O-NH-})$ ); 1571  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C=C})$ ); 1384  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\delta(\text{O-H})$ ); 1157  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-OH})$ ); 1003  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{Si-O-Si, Si-O-C, Si-C})$ ); 856  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\delta_{\text{oop}}(\text{=CH})$ ); 465  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{Zr-O})$ ).

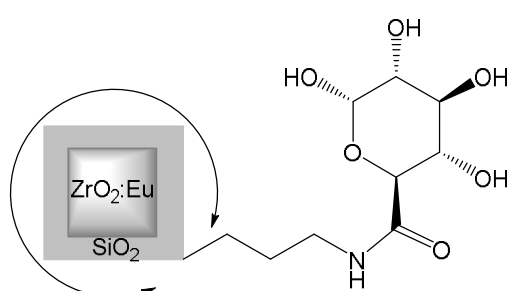
**TEM:** 5,5  $\pm$  0,9 nm.

**4:6**

**IR** (KBr-Pressling): 3424  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{O-H})$ ); 2960  $\text{cm}^{-1}$ , 2923  $\text{cm}^{-1}$ , 2854  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1630  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{C=O-NH-})$ ); 1384  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\delta(\text{O-H})$ ); 1153  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-OH})$ ); 1045  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{Si-O-Si, Si-O-C, Si-C})$ ); 840  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\delta_{\text{oop}}(\text{=CH})$ ); 464  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{Zr-O})$ ).

**TEM:** 6,2  $\pm$  1,0 nm.

#### 6.7.4. Kupplung $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2\text{-NP}$ mit GluNa



6 mg (0,04 mmol; 1,0  $\text{\AA}$ q.)  $\text{ZrO}_2\text{:Eu/SiO}_2\text{-NP}$  werden in 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  dispergiert. 30 mg (0,16 mmol; 4,0  $\text{\AA}$ q.) EDC, 17 mg (0,15 mmol; 3,8  $\text{\AA}$ q.) NHS und 14 mg (0,06 mmol; 1,5  $\text{\AA}$ q.)  $\text{GluNa}\cdot\text{H}_2\text{O}$  werden in 4 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 5 min gerührt. Anschließend werden sie zu der NP-Suspension gegeben und 12 h gerührt. Die Lösung wird mittels Dialyse

(MWCO 3,5; dreimal gegen 600 mL  $\text{H}_2\text{O}$  für jeweils 2 h) aufgereinigt.

**4:4**

**IR** (KBr-Pressling): 3418  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{O-H})$ ); 2973  $\text{cm}^{-1}$ , 2932  $\text{cm}^{-1}$ , 2852  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1638  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{C=O-NH-})$ ); 1618  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\delta(\text{H-O-H})$ ); 1409  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\delta(\text{O-H})$ ); 1153  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-OH})$ ); 1090  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-O-C})$ ); 1005  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{Si-O-Si, Si-O-C, Si-C})$ ); 483  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{Zr-O})$ ).

**TEM:** 5,5  $\pm$  0,8 nm.

**6:4**

**IR** (KBr-Pressling): 3418  $\text{cm}^{-1}$  (sst,  $\nu(\text{O-H})$ ); 2966  $\text{cm}^{-1}$ , 2929  $\text{cm}^{-1}$ , 2857  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1644  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\nu(\text{C=O-NH-})$ ); 1567  $\text{cm}^{-1}$  (st,  $\delta(\text{H-O-H})$ ); 1384  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\delta(\text{O-H})$ ); 1162  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-OH})$ ); 1090  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\nu(\text{C-O-C})$ ); 1003  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{Si-O-Si, Si-O-C, Si-C})$ ); 441  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\nu(\text{Zr-O})$ ).

**TEM:** 6,0  $\pm$  0,9 nm.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

*Zusammenfassung:* Im Rahmen dieser Arbeit wurden lumineszierende NP hergestellt, die aufgrund ihrer optischen Eigenschaften in biologischen Systemen Anwendung finden könnten. Der Schwerpunkt lag dabei auf II-VI-QDs, insbesondere CdTe als Materialsystem mit Mercaptocarbonsäuren (TGA, MPA, MHA, MOA, MUDA) als immobilisierte Liganden. Außerdem wurden Lanthanoid-dotierte NP mit verschiedenen Materialien als Wirtsgitter ( $\text{YVO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ) hergestellt. In beiden Fällen wurde der Einfluss unterschiedlicher Synthesebedingungen auf die intrinsischen Eigenschaften der Partikel untersucht. Sowohl die Lanthanoid-dotierten NP als auch die CdTe-QDs wurden funktionalisiert. Für diese QDs erfolgten bereits erste Untersuchungen, um sie als Fluoreszenzmarkierung zu verwenden.

In Falle der QDs wurde zunächst der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht, wobei sich zeigte, dass eine höhere Temperatur zu einer Rotverschiebung der absorbierten und emittierten Wellenlänge führte. Auch die Verhältnisse von Cd:Te während der Synthese haben einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, so absorbieren und emittieren CdTe-QDs, die mit einem höheren Te-Anteil während der Synthese hergestellt wurden, kürzerwelliges Licht als QDs bei denen der Te-Anteil während der Synthese geringer war.

Durch die Alkylkettenlänge der Liganden beeinflussen die optischen Eigenschaften ebenfalls, wenn auch indirekt. Für NP mit kürzeren Alkylkette war zu beobachten, dass die QDs größer werden als für längere. Somit sind Absorption und Emission für diese Liganden weiter rotverschoben. Ein besonderer Fall stellte der Ligand MPA dar, da dieser sich während der Reaktion offenbar zersetzte und so NP der Zusammensetzung  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  entstanden, wobei  $x$  zugunsten des Schwefels verschoben war. Die Zusammensetzung wirkte sich ebenfalls auf die optischen Eigenschaften aus. Die Absorptions- und Emissionsmaxima für CdTe-MPA werden zu längeren Wellenlängen hin verschoben als für Liganden mit gleicher Alkylkettenlänge, wie MPSA. Durch gezieltes Ausnutzen der Reaktionsbedingungen kann so ein großer Teil des sichtbaren Spektrums durch die Emission der CdTe-QDs abgedeckt werden.

Die CdTe-QDs wurden mit einer ZnS-Schale passiviert. Diese sollte in erster Linie dazu dienen den möglichen Austritt von  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen zu reduzieren und so die Zytotoxizität zu verringern. Außerdem konnte auch hier ein Einfluss der Schale auf die optischen Eigenschaften beobachtet werden. Während bei der langen Alkylkette MUDA eine Blauverschiebung, v. a. bei der Emission, trotz Größenzunahme der QDs beobachtet werden konnte, zeigte sich bei den kürzeren Ketten MOA und TGA weitgehend eine Rotverschiebung der emittierten Wellenlänge. Als Grund dafür kommt die Bildung einer Mischphase ( $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}_y\text{S}_{1-y}$ ) an der QD-Oberfläche infrage. Diese hat bei kleineren NP einen stärkeren Einfluss als bei größeren, aufgrund des prozentual höheren Anteils an Oberflächenatomen. CSS-QDs, in Form von CdTe/CdS/ZnS, konnten zwar erhalten werden, neigten jedoch gerade durch die CdS-Schale zur Polydispersität, weshalb auf eine weitere Untersuchung dieser verzichtet wurde.

Neben CdTe- wurden auch andere binäre und tertiäre II-VI-QDs hergestellt. Dies geschah einerseits um Cadmium möglicherweise zu ersetzen oder zumindest zu reduzieren und andererseits um einen noch

breiteren Bereich des elektromagnetischen Spektrums durch die Emission abzudecken. Doch die anderen II-VI-QDs konnten die CdTe-Partikel nicht hinsichtlich der Partikeleigenschaften übertreffen. CdS-QDs zeigten nur eine geringe Lumineszenz und erwiesen sich bei der Aufarbeitung als schwierig. ZnTe-QDs waren nicht stabil, was auch für  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Partikel sowie für  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  für hohe Zn-Anteile galt. Bei  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$  und  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$  (für niedrigere Zn-Anteile) trat noch ein anderes Problem auf, so zeigten die entstandenen QDs trotz variierender Eduktverhältnisse immer die gleiche Zusammensetzung nach der Synthese. Die einzigen NP, die keine ungewollten Eigenschaften aufwiesen, waren die ZnS-QDs, die allerdings aufgrund ihrer kurzwelligen Anregung und Emission nur bedingt für eine Anwendung in biologischen Systemen geeignet sind.

Es war darüber hinaus möglich CdTe/ZnS-MUDA-QDs mit dem Oligosaccharid LNTet zu funktionalisieren. Diese funktionalisierten Partikel wurden auf ihre Toxizität getestet, wobei diese für Partikelkonzentration von  $> 10 \mu\text{mol/L}$  keine zytotoxischen Effekte aufwiesen. Im Vergleich zu den unfunktionalisierten QDs gab es hinsichtlich der Toxizität keine Unterschiede. Des Weiteren wurde die Zellaufnahme der QDs mit und ohne LNTet untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Partikel wahrscheinlich über Endocytose in die SH-SY5Y-Zellen gelangen und sich um den Zellkern anlagern, aber nicht in ihn eindringen. Die Aufnahme der QDs ist bereits ein erstes vielversprechendes Ergebnis, an das weitere Untersuchungen angeschlossen werden sollten.

Die Ln-dotierte Materialien dienen als Alternative zu den QDs, da sie ebenfalls fluoreszieren, aber aus toxikologischer Sicht weniger bedenklich sind. Es wurde drei unterschiedliche Wirtsmaterialien verwendet,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ . Wobei sich  $\text{CeO}_2$  als relativ ungeeignet erwies, da die Lumineszenz nur sehr schwach, wenn überhaupt vorhanden, war.  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{YVO}_4$  stellten sich als wesentlich geeigneter heraus, auch wenn NP beider Wirtsmaterialien Vor- und Nachteile aufwiesen.

Im Falle von  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  wurde zunächst untersucht, welche Edukte sich für die Synthese eignen. Dabei zeigte sich, dass durch das Auflösen der Oxide in HCl keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten und die Partikelgröße trotz gleicher Synthesebedingungen stark schwankte. Auch der Einsatz von Zitronensäure als Oberflächenstabilisator verbesserte dies nur bedingt. Des Weiteren war die Synthese stark vom pH-Wert abhängig. Bessere Ergebnisse hinsichtlich der Reproduzierbarkeit konnten mit den Nitraten als Edukte erzielt werden. Obwohl die NP immer noch eine relativ große Standardabweichung besaßen, schwankte die Größe nicht mehr unter gleichen Synthesebedingungen. Die breite Größenverteilung konnte außerdem mit verschiedenen Carbonsäurederivaten verringert werden. Zusätzlich war es so auch möglich die Form der NP zu beeinflussen. Von zwölf verwendeten Lanthanoiden für die Dotierung, konnten bei sieben (Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) eine Fluoreszenz beobachtet werden. Um eine möglichst starke Lumineszenz zu erzielen, wurden unterschiedliche Dotierungsgrade gewählt. Generell konnte dabei festgestellt werden, dass geringe Dotierungsgrade eine stärkere Lumineszenz, wahrscheinlich durch geringere Spannungen im Gitter, zur Folge haben.  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ -NP sind vielversprechend in Hinblick auf die Anwendung als Fluoreszenzmarkierung. Sie

weisen eine intensive Lumineszenz auf und das für relativ viele Lanthanoide. Außerdem lässt sich die Polydispersität durch die Verwendung von Liganden deutlich verringern ohne die Lumineszenz dabei signifikant abzuschwächen.

ZrO<sub>2</sub>-NP könnten ohne Liganden reproduzierbar und mit einer relativ engen Größenverteilung synthetisiert werden. Für die Dotierung wurden sowohl die Oxide der Lanthanoide, als auch wasserlösliche Vorläufer verwendet. Die wasserlöslichen Edukte bauten sich dabei vollständig ein, die Oxide konnten z. T. ebenfalls vollständig oder zumindest zum Großteil eingebaut werden. Nur bei den Oxiden von Ce, Pr und Tb konnte gar kein Einbau beobachtet werden. Von den zwölf verwendeten Lanthanoiden wiesen vier (Sm, Eu, Tb, Dy) im Falle der wasserlöslichen Edukte und zwei (Eu, Dy) im Falle der Oxide Fluoreszenz auf. Auch hier wurden, mit Ausnahme von Europium, höhere Lumineszenzen für geringere Dotierungsgrade erzielt. Es wurde festgestellt, dass die Reaktionszeit mindestens 12 h betragen sollte um eine hohe Kristallinität und eine homogene Verteilung des Dotanten zu gewährleisten. Neben der Dotierung mit einem Lanthanoid wurde ebenfalls eine Codotierung mit Europium und Terbium durchgeführt, um die Farbe der Emission zu verschieben. Allerdings wurde festgestellt, dass der Einfluss unterschiedlicher Eu:Tb-Verhältnisse auf die Farbe des emittierten Lichts recht gering ist. Nur für sehr kleine Europium-Anteile konnte eine leichte Verschwendung vom Roten ins Orange beobachtet werden. Durch die hohe Reproduzierbarkeit der Synthese und die Unabhängigkeit von Liganden, die die Lumineszenz abschwächen könnten, könnten ZrO<sub>2</sub>:Ln-NP ebenfalls eine Alternative als Fluoreszenzmarker darstellen. Außerdem zeigen zumindest Europium- und Terbium-dotierte NP bereits eine starke Lumineszenz.

Die ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP wurden erfolgreich mit einer SiO<sub>2</sub>-Schale aus APTS und TEOS versehen, welche zu unterschiedlichen Anteilen verwendet wurden. Zwei der sechs getesteten Verhältnisse (APTS:TEOS: 4 µL:4 µL; 6 µL:4µL) erwiesen sich als geeignet um eine dünne Schale auf den NP zu bilden. Da diese Schalen durch das APTS über freie Aminogruppen verfügen, war es möglich, diese erfolgreich zu funktionalisieren. Dafür wurden die Carbonsäurederivate GluA und 4-OHBA verwendet. Auch wenn bei der Dispergierbarkeit der NP in Wasser noch Probleme bestehen, ist dies ein erster wichtiger Schritt, um zu zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, sie letztendlich als Fluoreszenzmarker einzusetzen.

*Ausblick:* Im Falle der QDs sollten zunächst einmal die Zelluntersuchungen weiter verfolgt werden, wobei geklärt werden sollte, wie viele Zellen die QDs aufnehmen und ob sie einen Effekt auf die SH-SY5Y-Zellen haben. Durch einen Vergleich mit den unfunktionalisierten Partikeln kann dann geklärt werden, ob LNTet für einen möglichen Effekt verantwortlich ist oder ob die Zellen unspezifisch auf die QDs reagieren. Sollte LNTet dafür verantwortlich sein, ist dies ein Indiz dafür, dass es wirklich eine Rolle bei der Gehirnentwicklung spielen könnte.

Auch ein Anknüpfen an die Variation der Syntheseparameter wäre möglich. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht alle Alkylkettenlängen von zwei (TGA) bis elf (MUDA) für die Mercaptocarbonsäuren eingesetzt. Liganden wie Mercaptobutan-, -pentan- oder -decansäure könnten

ebenfalls noch untersucht werden. Auch der Einfluss von anderen Liganden, z. B. von Mercaptosulfonsäuren (außer MPSA), -alkoholen oder -aminen, unter den in der Arbeit verwendeten Bedingungen der Mikrowellensynthese, wäre ein interessantes Projekt. Des Weiteren könnten in weiterführenden Arbeiten an die Synthese andere II-VI-QDs angeknüpft werden. Durch eine Änderung der Syntheseparameter sollte es möglich sein, QDs mit den gewünschten Zusammensetzungen und Eigenschaften zu erhalten. Dazu kommt, dass eine Vielzahl weiterer Halbleitermaterialien existieren (III-V- und IV-VI-QDs), bei denen es sich anbietet, diese ebenfalls mittels Mikrowellensynthese zu synthetisieren.

Bei den  $ZrO_2$ - und  $YVO_4$ -NP sollte die Dispergierbarkeit in Wasser durch geeignete Modifikationen deutlich erhöht werden, da dies das größte Problem ist, dass einer möglichen Anwendung als Fluoreszenzmarkierung noch entgegensteht. Dafür könnte eine andere Oberflächenstabilisierung u. a. mit Hilfe von Liganden (Carbon-, Sulfon-, Phosphonsäuren) erfolgen. Die Liganden könnten ebenfalls dazu dienen die Größe und Form der NP genau zu kontrollieren. Auch die Synthese zunächst in einem organischen Medium durchzuführen und die NP anschließend in ein wässriges Medium durch geeignete Schritte zu überführen, wie die Anbindung hydrophiler Epitope, wäre eine mögliche Herangehensweise. Auf diese Weise könnte die Agglomeratbildung, wie sie beim Aufbringen der  $SiO_2$ -Schale stattfindet, reduziert oder komplett verhindert werden. Außerdem sollte in Hinsicht auf eine biologische Anwendung auch die Frage an der Toxizität der  $ZrO_2$ - und  $YVO_4$ -NP geklärt werden. Zwar sind diese Materialien weniger bedenklich als CdTe, allerdings ist die Toxizität von NP nicht nur von Material an sich abhängig.

## 8. Summary and Outlook

*Summary:* In the context of this work luminescent NPs for potential biological applications were synthesized. The focus was on II-VI QDs, especially CdTe as material with immobilized mercaptocarboxylic acids (TGA, MPA, MHA, MOA, MUDA) as ligands. Additionally, lanthanide-doped NPs with different host lattices (YVO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) were synthesized. In both cases, the influence of different synthesis parameters on the intrinsic properties of the particles was investigated. Both the lanthanide doped NP and the CdTe QDs were functionalized. First investigations were performed using these QDs as fluorescent markers.

In case of the QDs, the influence of the reaction temperature on the particle properties was investigated. It was found, that higher reaction temperatures result in a redshift of the absorbed and emitted wavelength. The ratios of Cd:Te during the synthesis had an effect on the optical properties as well. CdTe QDs with higher Te content during the synthesis absorbed and emitted light with shorter wavelength as QDs with lower Te content.

The length of the alkyl chain also influences the optical properties in an indirect way. For shorter alkyl chain lengths larger particles were found than for longer chain lengths which results in an absorption and emission redshift. MPA showed a different behavior than the other ligands, since the ligand decomposed during the reaction forming NPs with the composition CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> with  $x$  shifted to higher sulfur percentage. The composition has an influence on the optical properties. The absorption and emission maxima for CdTe MPA were shifted to longer wavelengths in comparison the ligand MPSA, with a similar alkyl chain length. A big part of the visible range can be covered through the emission of CdTe-QDs through adjusting the reaction conditions.

The CdTe-QDs were passivated with a ZnS shell. This shell was used to reduce the possible of a leakage of Cd<sup>2+</sup> ions and to reduce the cytotoxicity. Furthermore, an effect on the optical properties could be observed as well. For the ligand with the long alkyl chain length, MUDA, a blue shift especially in the emission was observed, even though the particles increased in size. For shorter chain length like MOA and TGA mostly a red shift in the emission was observed. The reason is probably the formation of the mixed crystals of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Te<sub>y</sub>S<sub>1-y</sub> on the particle surface. This mixed phase has a significant influence on smaller QDs since the percentage of the surface atoms is higher in comparison with larger NPs. CSS QDs of CdTe/CdS/ZnS were prepared as well, however these QDs showed polydispersity due to the CdS shell. Therefore, further investigation were not performed.

Besides CdTe, other II-VI QDs were synthesized. The goal was to substitute cadmium in the QDs or at least to reduce its amount, as well as to cover an even larger range of the electromagnetic spectrum with the emission. However, the properties of the CdTe QDs were superior compared with the other II-VI QDs. CdS QDs showed only low luminescence and were problematic during the cleaning procedure. ZnTe as well as ZnS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> and Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te, for high Zn percentage, were not stable. CdS<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> and Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te (for low Zn percentage) showed another problem, they had always the same composition

despite varying educt concentrations during the synthesis. Only ZnS QDs did not have any undesired properties. However, due to the short wavelength of the absorption and emission they are only partially suitable for applications in biological systems.

It was possible to functionalize the CdTe/ZnS MUDA QDs with the oligosaccharide LNTet. The functionalized particles were tested on their toxicity. For particle concentrations of  $> 10 \mu\text{mol/L}$  no cytotoxic effects could be observed. In comparison with the unfunctionalized QDs there were no differences regarding the cytotoxicity. In addition, the cell uptake mechanism of the QDs was investigated. The particles enter the SH-SY5Y cells probably via endocytosis. They arrange around the nucleus, but they do not enter it. The uptake is a promising result, nevertheless further investigations on this topic should follow.

The Ln-doped materials were synthesized as an alternative to the QDs due to their fluorescence. Three different host materials were used,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ .  $\text{CeO}_2$  was not suitable since the luminescence was weak or completely absent.  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{YVO}_4$ -NP were suitable, but still had their advantages and disadvantages.

For  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ , it was initially investigated which educts could be used for the synthesis. Dissolving the oxides in HCl did not provide reproducible results. Despite similar reaction conditions the particle size showed large variations. Citric acid as surfactant improved this problem only conditionally. Besides, the synthesis strongly depends on the pH value. Nitrates as educts provided better results with respect to reproducibility. The particle size did not vary under similar reaction conditions, but the NP still had a relatively large standard deviation. To minimize the size distribution different carboxylic acid were used. The shape of the NP could be influenced with the ligands as well. Particles doped with seven (Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) out of twelve tested lanthanides showed fluorescence. To achieve a strong luminescence, different doping concentration were used. Generally, the luminescence increased for lower doping concentrations, probably due to less stress in the lattice.  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  NP are promising candidates for the application as fluorescent markers. They show an intensive luminescence for many lanthanides. Furthermore, the polydispersity can be reduced using ligands without decreasing the intensity of the luminescence significantly.  $\text{ZrO}_2$  NPs without surfactants were synthesized reproducibly with a relatively narrow size distribution. The doping was performed with lanthanide oxides and water-soluble precursors. The water-soluble educts incorporated completely in the lattice, some oxide could also completely or at least partially be incorporated in the lattice. Only for the oxides of Ce, Pr and Tb incorporation was not possible. For the water-soluble lanthanide precursors four (Sm, Eu, Tb, Dy) out of twelve showed fluorescence, regarding the oxides for two (Eu, Dy) out of twelve a luminescent behavior could be observed. With exception of europium, stronger luminescence could also be achieved for lower doping concentrations. Reaction times of at least 12 h were necessary the guarantee high crystallinity and a homogeneous distribution of the dopant. Besides the doping with one lanthanide, the co-doping with europium and terbium was used to change the color of the emission. However, different Eu:Tb ratios had only a minor influence on the emitted color. Only for very low Eu concentrations, the



emitted color shifted slightly from red to orange. The synthesis is highly reproducible and does not depend on ligands, which could decrease the luminescence. Therefore  $\text{ZrO}_2\text{:Ln}$  NP could be an alternative for fluorescent marking as well. Also at least the europium and terbium doped NP show a strong fluorescence.

The  $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$  NPs were successfully passivated with a  $\text{SiO}_2$  shell synthesized from APTS and TEOS which were used in different ratios. Two out of six ratios (APTS:TEOS 4  $\mu\text{L}$ :4  $\mu\text{L}$ ; 6  $\mu\text{L}$ :4 $\mu\text{L}$ ) were suitable to form a thin shell around the NPs. Since the shell contains free amino groups due to the APTS the particles could be further functionalized. Therefore, the carboxylic acids GluA and 4-OHBA were used. The dispersability in water is still a problem however this is a first step to show that it is possible to use these NP as fluorescent markers.

*Outlook:* In the case of the QDs the cell tests should be continued to clarify how many cells take up QDs and if they have an effect on the SH-SY5Y cells. A comparison between the functionalized and unfunctionalized particles could show if LNTet causes a possible effect or if the cells react unspecific to the QDs. A response of the cells on LNTet could indicate that it may also plays a role during the brain development.

It is also possible to continue the variation of the synthesis parameter. In this work not all alkyl chain lengths from two (TGA) to eleven (MUDA) were used. Ligands like mercaptobutyric, mercaptopentanoic or mercaptodecanoic acid could be used as well. Furthermore, it would be interesting to investigate the influence of other ligands for example mercaptosulfonic acid (except MPSA), mercaptoalcohols and mercaptoamines under the same reaction condition in a microwave assisted synthesis. The synthesis of other II-VI QDs than CdTe could also be continued. Through the variation of the synthesis parameter, it should be possible to obtain QDs with the desired composition and properties. In addition, a wide variety of semiconductor materials (III-V or IV-VI QDs) exists. These could also be synthesized with a microwave.

For the Ln-doped  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{YVO}_4$  NPs it is necessary to improve the dispersibility in water in order to use them as fluorescent markers. Other surfactants like carboxylic, sulfonic and phosphonic acid could be suitable. These ligands could also be used to adjust the shape and size of the particles. The particles could be synthesized in an organic medium and then transferred into water for example through the functionalization with hydrophilic epitopes. Thus the formation of aggregates could be prevented in contrast to the passivation with the  $\text{SiO}_2$  shell. The toxicity of the  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{YVO}_4$  NP should be investigated as well since the toxicity of nanomaterials does not only depend on the compounds.



## 9. Quellen

- [1] R. P. Feynman, *Caltech Engineering and Science* **1960**, 23, 22.
- [2] J. Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* **2008**, 3, 127.
- [3] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 1362.
- [4] Europäische Kommission, "Nanomaterial Definition", zu finden unter [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm), 09.01.2018.
- [5] a) "Hämoglobin", zu finden unter [https://www.ebi.ac.uk/pdbe/entry/pdb/5jnz/portfolio/?view=entry\\_index#ad-image-7](https://www.ebi.ac.uk/pdbe/entry/pdb/5jnz/portfolio/?view=entry_index#ad-image-7), 01.03.2018; b) "menschliches Haar", zu finden unter <http://www.istockphoto.com/de/fotos/menschliches-haar-mikroskop?excludenudity=true&sort=mostpopular&mediatype=photography&phrase=menschliches%20haar%20mikroskop>, 17.10.2017; c) "Blutzellen", zu finden unter <https://pesforte.wordpress.com/2009/12/03/sangue-e-vida/>, 17.10.2017.
- [6] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith, M. Ishikawa, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 391, 2469.
- [7] N. R. Shiju, V. V. Guliants, *Appl. Catal. A* **2009**, 356, 1.
- [8] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, Y. Li, *Nature Photon.* **2007**, 1, 717.
- [9] N. N. Ledentsov, *Semicond. Sci. Technol.* **2011**, 26, 14001.
- [10] C. Wang, X. Gao, X. Su, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 397, 1397.
- [11] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1171.
- [12] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, 170, 2.
- [13] a) T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 5143; b) S. Kipp, V. Šepelák, K. D. Becker, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 384.
- [14] B. Ding, Z. Deng, H. Yan, S. Cabrini, R. N. Zuckermann, J. Bokor, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3248.
- [15] a) J.-L. Shi, C. Tang, H.-J. Peng, L. Zhu, X.-B. Cheng, J.-Q. Huang, W. Zhu, Q. Zhang, *Small* **2015**, 11, 5243; b) Y. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S. Hung, A. Javey, J. Cao, D. Wang, E. Yenilmez, Q. Wang, J. F. Gibbons, Y. Nishi, H. Dai, *Nano Lett.* **2004**, 4, 317.
- [16] P. A. Pandey, G. R. Bell, J. P. Rourke, A. M. Sanchez, M. D. Elkin, B. J. Hickey, N. R. Wilson, *Small* **2011**, 7, 3202.
- [17] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 793.
- [18] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11510.
- [19] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, 34, 495.
- [20] P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1195.
- [21] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 60.
- [22] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025.
- [23] S. Odenbach, *Phys. Unserer Zeit* **2001**, 32, 122.
- [24] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933.
- [25] D. Vasudevan, R. R. Gaddam, A. Trinchi, I. Cole, *J. Alloys Compd.* **2015**, 636, 395.
- [26] C. Burda, S. Link, M. Mohamed, M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12286.
- [27] L.-M. Lacroix, F. Delpech, C. Nayral, S. Lachaize, B. Chaudret, *Interface focus* **2013**, 3, 20120103.
- [28] N. Myung, Y. Bae, A. J. Bard, *Nano Lett.* **2003**, 3, 747.

- 
- [29] Y. Wang, Z. Tang, M. A. Correa-Duarte, I. Pastoriza-Santos, M. Giersig, N. A. Kotov, L. M. Liz-Marzán, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15461.
- [30] C. B. Murray, Norris, D. J., Bawendi M. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [31] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14628.
- [32] R. E. Bailey, S. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7100.
- [33] S. Gupta, O. Zhovtiuk, A. Vaneski, Y.-C. Lin, W.-C. Chou, S. V. Kershaw, A. L. Rogach, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 346.
- [34] a) M. Azad Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2382; b) W. Zhang, X. Zhou, X. Zhong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3579.
- [35] L.-s. Li, J. Hu, W. Yang, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 349.
- [36] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 435.
- [37] G. Ma, S.-H. Tang, W. Sun, Z. Shen, W. Huang, J. Shi, *Phys. Lett. A* **2002**, *299*, 581.
- [38] N. Kumbhojkar, V. V. Nikesh, A. Kshirsagar, S. Mahamuni, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 6260.
- [39] "CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/ZnS-QDs", zu finden unter [www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html](http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html), 10.12.2017.
- [40] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5026.
- [41] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Nature* **1996**, *383*, 802.
- [42] I. Y. Eremchev, I. S. Osad'ko, A. V. Naumov, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22004.
- [43] C. Liu, Y. Hou, M. Gao, *Adv. Mater. Weinheim* **2014**, *26*, 6922.
- [44] C. Bouzigues, T. Gacoin, A. Alexandrou, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8488.
- [45] H. Meyssamy, K. Riwozki, A. Kornowski, S. Nased, M. Haase, *Adv. Mater.* **1999**, *11*.
- [46] F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642.
- [47] J. A. Nelson, E. L. Brant, M. J. Wagner, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 688.
- [48] J. W. Stouwdam, M. Raudsepp, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2005**, *21*, 7003.
- [49] J. Shen, L.-D. Sun, J.-D. Zhu, L.-H. Wei, H.-F. Sun, C.-H. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3708.
- [50] D. K. Chatterjee, M. K. Gnanasammandhan, Y. Zhang, *Small* **2010**, *6*, 2781.
- [51] M. González-Béjar, J. Pérez-Prieto, *Methods Appl. Fluoresc.* **2015**, *3*, 42002.
- [52] H. Dong, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Nanoscale* **2013**, *5*, 5703.
- [53] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *JETP Lett.* **1981**, *34*, 345.
- [54] A. Henglein, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 301.
- [55] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5566.
- [56] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *Sov. Phys. Semicond.* **1982**, *16*, 775.
- [57] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 183.
- [58] L. Qu, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049.
- [59] a) M. Artemyev, B. Möller, U. Woggon, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 509; b) X. Chen, A. Nazzal, D. Goorskey, M. Xiao, Z. A. Peng, X. Peng, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 465.
- [60] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177.
- [61] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6285.
- [62] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, G. Wang, *Science* **1993**, *259*, 1426.
- [63] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Gienig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7665.
- [64] H. Zhang, Z. Zhou, B. Yang, M. Gao, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8.
- [65] N. Gaponik, S. G. Hickey, D. Dorfs, A. L. Rogach, A. Eychmüller, *Small* **2010**, *6*, 1364.

- [66] M. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8360.
- [67] a) A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, and Louis E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1327; b) B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463; c) M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
- [68] EU. RoHs Directive 2011/65/EU., *Off. J. Eur. Union* **2012**, *C 363*, 2011.
- [69] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 197.
- [70] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4045.
- [71] D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12659.
- [72] M. A. Hines, G. D. Scholes, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844.
- [73] J. Aldana, N. Lavelle, Y. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2496.
- [74] H. T. Uyeda, I. L. Medintz, J. K. Jaiswal, S. M. Simon, H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3870.
- [75] F. Aldeek, L. Balan, J. Lambert, R. Schneider, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 475401.
- [76] Q. Wang, Y. Xu, X. Zhao, Y. Chang, Y. Liu, L. Jiang, J. Sharma, D.-K. Seo, H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6380.
- [77] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 969.
- [78] T. Nann, *Chem. Commun. (Camb.)* **2005**, 1735.
- [79] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Rädler, G. Natile, W. J. Parak, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703.
- [80] W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S. C. Williams, R. Boudreau, M. Le A Gros, C. A. Larabell, A. P. Alivisatos, *Nanotechnology* **2003**, *14*, R15-R27.
- [81] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmüller, H. Weller, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 803.
- [82] W. Shi, S. Song, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5714.
- [83] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408.
- [84] A. de La Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.
- [85] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213.
- [86] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.* **2004**, *6*, 128.
- [87] J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4651.
- [88] a) W. Tu, H. Liu, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 564; b) X. Zhu, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1766.
- [89] Y. He, H.-T. Lu, L.-M. Sai, Y.-Y. Su, M. Hu, C.-H. Fan, W. Huang, L.-H. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3416.
- [90] C. Oliver Kappe, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1127.
- [91] a) N. Liu, P. Yang, *Luminescence* **2013**, *28*, 542; b) L. de La Cueva, M. Meyns, N. G. Bastús, J. Rodríguez-Fernández, R. Otero, J. M. Gallego, C. Alonso, C. Klinke, B. H. Juárez, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2704; c) H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. Sun, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 187; d) M. V. Llopis, J. C. C. Rodríguez, F. J. F. Martín, A. M. Coto, M. T. Fernández-Argüelles, J. M. Costa-Fernández, A. Sanz-Medel, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 385703.
- [92] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154.
- [93] J. J. Park, S. H. D. P. Lacerda, S. K. Stanley, B. M. Vogel, S. Kim, J. F. Douglas, D. Raghavan, A. Karim, *Langmuir* **2009**, *25*, 443.
- [94] Y. He, H.-T. Lu, L.-M. Sai, W.-Y. Lai, Q.-L. Fan, L.-H. Wang, W. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13370.
- [95] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 173.

- [96] Z. Pan, H. Zhang, K. Cheng, Y. Hou, J. Hua, X. Zhong, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3982.
- [97] L. P. Balet, S. A. Ivanov, A. Piryatinski, M. Achermann, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1485.
- [98] N. Gaponik, S. G. Hickey, D. Dorfs, A. L. Rogach, A. Eychmüller, *Small* **2010**, *6*, 1364.
- [99] S. Kim, B. Fisher, H.-J. Eisler, M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466.
- [100] S. Kaniyankandy, S. Rawalekar, H. N. Ghosh, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2755.
- [101] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934.
- [102] X. Chen, Y. Lou, A. C. Samia, C. Burda, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 799.
- [103] J. Bleuse, S. Carayon, P. Reiss, *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2004**, *21*, 331.
- [104] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18826.
- [105] C.-T. Cheng, C.-Y. Chen, C.-W. Lai, W.-H. Liu, S.-C. Pu, P.-T. Chou, Y.-H. Chou, H.-T. Chiu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3409.
- [106] C.-Y. Chen, C.-T. Cheng, C.-W. Lai, Y.-H. Hu, P.-T. Chou, Y.-H. Chou, H.-T. Chiu, *Small* **2005**, *1*, 1215.
- [107] R. B. Little, M. A. El-Sayed, G. W. Bryant, S. Burke, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1813.
- [108] D. Battaglia, B. Blackman, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10889.
- [109] M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, D. Baetzner, A. Romeo, A. N. Tiwari, *Interface Sci.* **2004**, *12*, 259.
- [110] a) A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090; b) X. Wang, M. Gao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1360.
- [111] K. Riwotzki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10129.
- [112] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, F. Li, *Biomaterials* **2010**, *31*, 3287.
- [113] H.-P. Zhou, C.-H. Xu, W. Sun, C.-H. Yan, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3892.
- [114] N. Bogdan, F. Vetrone, G. A. Ozin, J. A. Capobianco, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 835.
- [115] J.-C. Boyer, M.-P. Manseau, J. I. Murray, F. C. J. M. van Veggel, *Langmuir* **2010**, *26*, 1157.
- [116] L. Xiong, T. Yang, Y. Yang, C. Xu, F. Li, *Biomaterials* **2010**, *31*, 7078.
- [117] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13721.
- [118] Y.-F. Wang, L.-D. Sun, J.-W. Xiao, W. Feng, J.-C. Zhou, J. Shen, C.-H. Yan, *Chemistry* **2012**, *18*, 5558.
- [119] S. Kubitschko, J. Spinke, T. Brückner, S. Pohl, N. Oranth, *Anal. Biochem.* **1997**, *253*, 112.
- [120] B. H. Northrop, S. H. Frayne, U. Choudhary, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3415.
- [121] C. Schieber, A. Bestetti, J. P. Lim, A. D. Ryan, T.-L. Nguyen, R. Eldridge, A. R. White, P. A. Gleeson, P. S. Donnelly, S. J. Williams, P. Mulvaney, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 10523.
- [122] U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nat. Methods* **2008**, *5*, 763.
- [123] S. Suresh, *Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *3*, 62.
- [124] M. F. Frasco, N. Chaniotakis, *Sensors (Basel, Switzerland)* **2009**, *9*, 7266.
- [125] J. Wu, J. Lin, S. Yin, T. Sato, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3343.
- [126] T. Kida, G. Guan, A. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *371*, 563.
- [127] Z. Pan, H. Zhang, K. Cheng, Y. Hou, J. Hua, X. Zhong, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3982.
- [128] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 41.
- [129] F. Li, Z.-P. Zhang, J. Peng, Z.-Q. Cui, D.-W. Pang, K. Li, H.-P. Wei, Y.-F. Zhou, J.-K. Wen, X.-E. Zhang, *Small* **2009**, *5*, 718.
- [130] C. Chen, J. Peng, H.-S. Xia, G.-F. Yang, Q.-S. Wu, L.-D. Chen, L.-B. Zeng, Z.-L. Zhang, D.-W. Pang, Y. Li, *Biomaterials* **2009**, *30*, 2912.

- [131] A. Papagiannaros, T. Levchenko, W. Hartner, D. Mongayt, V. Torchilin, *Nanomedicine* **2009**, *5*, 216.
- [132] S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. de Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 93.
- [133] F. Ducongé, T. Pons, C. Pestourie, L. Hérin, B. Thézé, K. Gombert, B. Mahler, F. Hinnen, B. Kühnast, F. Dollé, B. Dubertret, B. Tavitian, *Bioconjug. Chem.* **2008**, *19*, 1921.
- [134] D. Shao, J. Li, X. Xiao, M. Zhang, Y. Pan, S. Li, Z. Wang, X. Zhang, H. Zheng, X. Zhang, L. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11082.
- [135] K. D. Wegner, N. Hildebrandt, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4792.
- [136] H. Du, C. Chen, R. Krishnan, T. D. Krauss, J. M. Harbold, F. W. Wise, M. G. Thomas, J. Silcox, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1321.
- [137] M. Dahan, T. Laurence, F. Pinaud, D. S. Chemla, A. P. Alivisatos, M. Sauer, S. Weiss, *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 825.
- [138] S. F. Lim, R. Riehn, W. S. Ryu, N. Khanarian, C.-K. Tung, D. Tank, R. H. Austin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 169.
- [139] E. Beaufort, V. Buisson, M.-P. Sauviat, D. Giaume, K. Lahlil, A. Mercuri, D. Casanova, A. Huignard, J.-L. Martin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2079.
- [140] L. Wang, P. Li, L. Wang, *Luminescence* **2009**, *24*, 39.
- [141] D. Casanova, C. Bouzigues, T.-L. Nguyễn, R. O. Ramodiharilafy, L. Bouzahir-Sima, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P.-L. Tharaux, A. Alexandrou, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 581.
- [142] P. R. Selvin, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2002**, *31*, 275.
- [143] D. Casanova, D. Giaume, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19264.
- [144] J.-L. Bridot, A.-C. Faure, S. Laurent, C. Rivière, C. Billotey, B. Hiba, M. Janier, V. Josserand, J.-L. Coll, L. V. Elst, R. Muller, S. Roux, P. Perriat, O. Tillement, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5076.
- [145] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, S. N. Bhatia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 11.
- [146] J. Lovrić, H. S. Bazzi, Y. Cuie, G. R. A. Fortin, F. M. Winnik, D. Maysinger, *J. Mol. Med.* **2005**, *83*, 377.
- [147] H. S. Choi, W. Liu, P. Misra, E. Tanaka, J. P. Zimmer, B. Itty Ipe, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nat. Biotechnol.* **2007**, *25*, 1165.
- [148] J. Lovrić, S. J. Cho, F. M. Winnik, D. Maysinger, *Chem. Biol.* **2005**, *12*, 1227.
- [149] A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, K. Yamamoto, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2163.
- [150] K.-T. Yong, I. Roy, H. Ding, E. J. Bergey, P. N. Prasad, *Small* **2009**, *5*, 1997.
- [151] B. Ballou, B. C. Lagerholm, L. A. Ernst, M. P. Bruchez, A. S. Waggoner, *Bioconjug. Chem.* **2004**, *15*, 79.
- [152] Y. Nakamura, Y. Tsumura, Y. Tonogai, T. Shibata, Y. Ito, *Fundam. Appl. Toxicol.* **1997**, *37*, 106.
- [153] A. Spencer, S. Wilson, E. Harpur, *Hum. Exp. Toxicol.* **1998**, *17*, 633.
- [154] P. C. Artur Palasz, *Acta Biochim. Pol.* **2000**, *47*, 1107.
- [155] Y. Yang, Y. Sun, Y. Liu, J. Peng, Y. Wu, Y. Zhang, W. Feng, F. Li, *Biomaterials* **2013**, *34*, 508.
- [156] D. Kryza, J. Taleb, M. Janier, L. Marmuse, I. Miladi, P. Bonazza, C. Louis, P. Perriat, S. Roux, O. Tillement, C. Billotey, *Bioconjug. Chem.* **2011**, *22*, 1145.
- [157] C. Liu, Z. Gao, J. Zeng, Y. Hou, F. Fang, Y. Li, R. Qiao, L. Shen, H. Lei, W. Yang, M. Gao, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7227.

- [158] K. B. Lee, Z. M. Laganathan, Z. M. Merchant, R. J. Linhardt, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1990**, *1*, 53.
- [159] C. Kunz, S. Rudloff, W. Baier, N. Klein, S. Strobel, *Annu. Rev. Nutr.* **2000**, *20*, 699.
- [160] EU. RoHs Directive 2011/65/EU., *Off. J. Eur. Union* **2012**, *C 363*, 2011.
- [161] U.S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey* **2017**, 134.
- [162] A. S. Schulze, I. Tavernaro, F. Machka, O. Dakischew, K. S. Lips, M. S. Wickleder, *J. Nanopart. Res.* **2017**, *19*, 70.
- [163] C. Rotaru, S. Nastase, N. Tomozeiu, *Phys. Status Solidi A* **1999**, *171*, 365.
- [164] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4024.
- [165] J. Wang, M. Isshiki, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer-Verlag, **2007**.
- [166] a) J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, **1989**; b) A. Naser, M. Shamsuddin, *Thermochim. Acta* **1992**, *205*, 157.
- [167] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [168] ATCC, "SH-SY5Y-Zellen", zu finden unter [https://www.lgcstandards-atcc.org/Global/FAQs/9/B/Subculture%20ATCC%20CRL-2266-469.aspx?geo\\_country=de](https://www.lgcstandards-atcc.org/Global/FAQs/9/B/Subculture%20ATCC%20CRL-2266-469.aspx?geo_country=de), 17.04.2018.
- [169] Z. Xu, X. Kang, C. Li, Z. Hou, C. Zhang, D. Yang, G. Li, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6706.
- [170] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1918**, 98.
- [171] K. D. Ralston, S. Chrisanti, T. L. Young, R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, C350-C359.
- [172] E. Pavitra, G. S. R. Raju, Y. H. Ko, J. S. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11296.
- [173] M. Thaik, U. Hömmerich, R. N. Schwartz, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2641.
- [174] A. Pandey, V. K. Rai, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11005.
- [175] E. de La Rosa, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, R. A. Rodríguez, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1320.
- [176] A. Huignard, V. Buissette, A.-C. Franville, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6754.
- [177] A. Huignard, A. Aron, P. Aschehoug, B. Viana, J. Théry, A. Laurent, J. Perrière, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 549.
- [178] A. Boccolini, R. Faoro, E. Favilla, S. Veronesi, M. Tonelli, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 64904.
- [179] R. Balda, N. Hakmeh, M. Barredo-Zuriarrain, O. Merdrignac-Conanec, S. García-Revilla, M. A. Arriandiaga, J. Fernández, *Materials (Basel)* **2016**, *9*.
- [180] A. Baéz-Rodríguez, O. Alvarez-Fragoso, M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 7197.
- [181] S. Asiri Naidu, S. Boudin, U. V. Varadaraju, B. Raveau, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1088.
- [182] E. W. Barrera, M. C. Pujol, J. J. Carvajal, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, A. Speghini, M. Bettinelli, C. Cascales, M. Aguiló, F. Díaz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1679.
- [183] V. Ter-Mikirtychev (Hrsg.) *Springer Series in Optical Sciences*, Springer International Publishing, Cham, **2014**.
- [184] K. Lunstroot, P. Nockemann, K. van Hecke, L. van Meervelt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3018.
- [185] H.-R. Shih, Y.-S. Chang, *Materials (Basel)* **2017**, *10*.
- [186] A. Kumar, S. Babu, A. S. Karakoti, A. Schulte, S. Seal, *Langmuir* **2009**, *25*, 10998.
- [187] G. Seeta Rama Raju, E. Pavitra, J. S. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18124.



- [188] M. L. Waters, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 736.
- [189] W. Y. Hernández, O. H. Laguna, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 3014.
- [190] M. R. N. Soares, C. Nico, M. Peres, N. Ferreira, A. J. S. Fernandes, T. Monteiro, F. M. Costa, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 13516.
- [191] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* **2007**, *62*, 219.
- [192] Z. Zhou, Q. Wang, S. Huo, Y. Yang, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 738.
- [193] G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh, *J. Opt. Soc. Am.* **1963**, *53*, 1129.
- [194] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1.
- [195] D.-J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 1415.
- [196] M. A. Karakassides, D. Gournis, D. Petridis, *Clay Miner.* **1999**, *34*, 429.
- [197] J. W. Klaus, A. W. Ott, J. M. Johnson, S. M. George, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1092.
- [198] D. Cheng, Q.-H. Xu, *Chem. Commun. (Camb.)* **2007**, 248.
- [199] Y. Lu, M. Tanasova, B. Borhan, G. E. Reid, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9279.



## 10. Publikationsliste

### Fachzeitschriftenartikel

Anne S. Schulze, Isabella Tavernaro, Friederike Machka, Olga Dakischew, Katrin S. Lips, Mathias S. Wickleder, „Tuning Optical Properties of Water-soluble CdTe Quantum Dots for Biological Applications”, *J. Nanopart. Res.*, **2017**, 19:70.

Abolfazl Hosseini, Afsaneh Pilevar, Eimear Hogan, Boris Mogwitz, Anne S. Schulze, Peter R. Schreiner, “Calcium carbide catalytically activated with tetran-butyl ammonium fluoride for Sonogashira cross coupling reactions” *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 6800-6807.

Oliver Falkenbach, Jan Tinz, Anne S. Schulze, Eckhard Müller, Sabine Schlecht, “Noble Metal-Doping of Nanostructured Tin(II)Sulfide”, *Phys. Status Solidi A*, **2016**, 213, 699-705.

Hany El-Shinawi, Anne S. Schulze, Manuel Neumeier, Thomas Leichtweiß, Jürgen Janek, “FeO<sub>x</sub>-Coated SnO<sub>2</sub> as an Anode Material for Lithium Ion Batteries”, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 8818-8823.

Christian Uhlig, Ekrem Güneş, Anne S. Schulze, Matthias T. Elm, Peter J. Klar, Sabine Schlecht, “Nanoscale FeS<sub>2</sub> (Pyrite) as a Sustainable Thermoelectric Material”, *J. Electron. Mater.*, **2014**, 43, 2362-2370.

### Poster

“Synthesis and Characterization of Rare Earth-doped ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles”  
6th EuCheMS Chemistry Congress, 2016, Sevilla, Spanien

“Synthesis and Characterization of Rare Earth-doped ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles”  
Challenges and Prospects for Solid State Chemistry (CPSSC), 2016, Sevilla, Spanien

“Structural and Optical Properties of CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Nanoparticles”  
Materialforschungstag Mittelhessen, 2015, Marburg, Deutschland

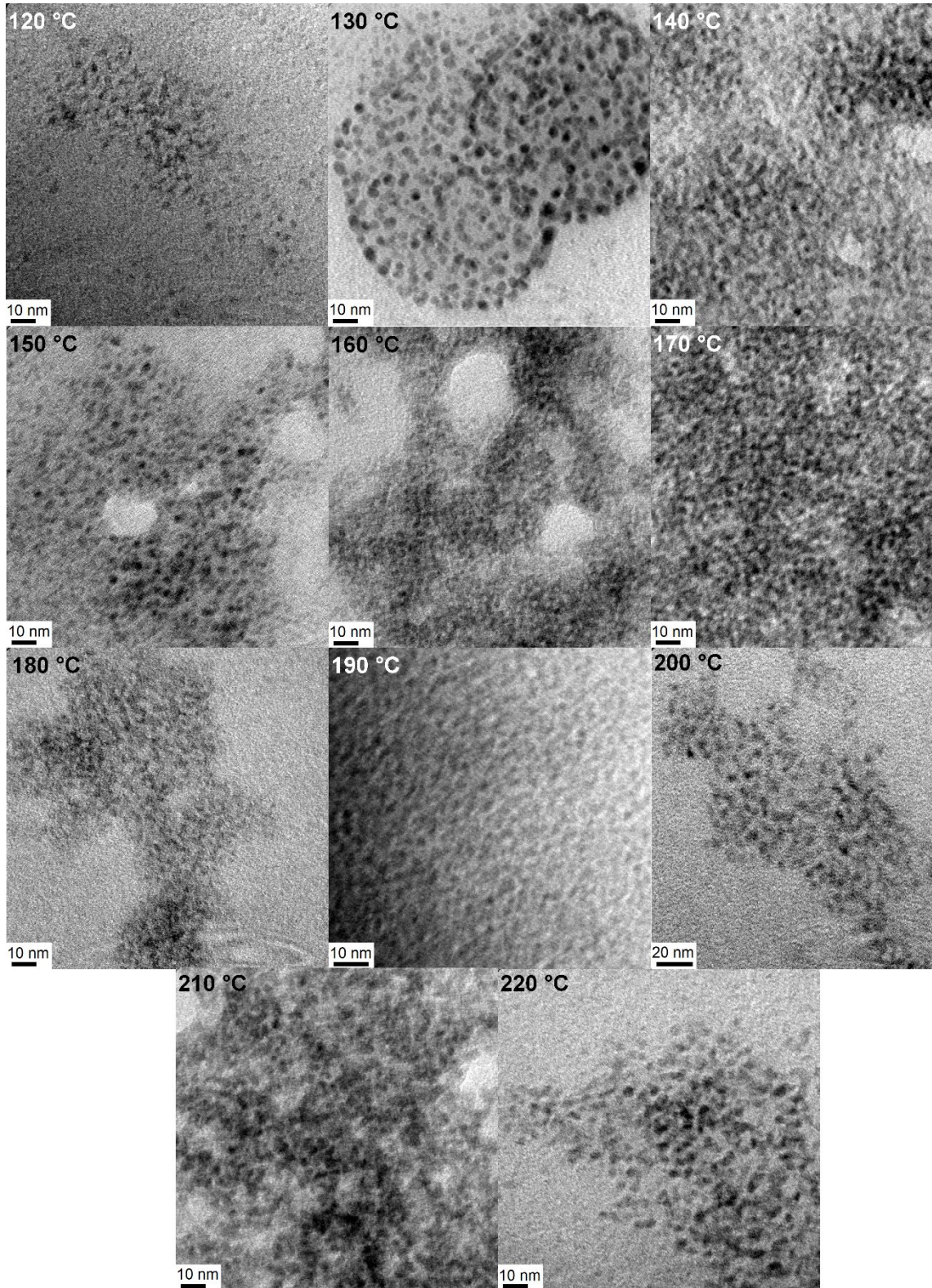
“Cadmium Telluride Nanoparticles with Bioactive Ligands for the Potential Inhibition of Selectin Binding”  
3. Internationales SFB 765-Symposium, 2014, Berlin, Deutschland

“Cadmium Telluride Nanoparticles with Bioactive Ligands for the Potential Inhibition of Selectin Binding”  
INASCON, 2014, Middelfart, Dänemark



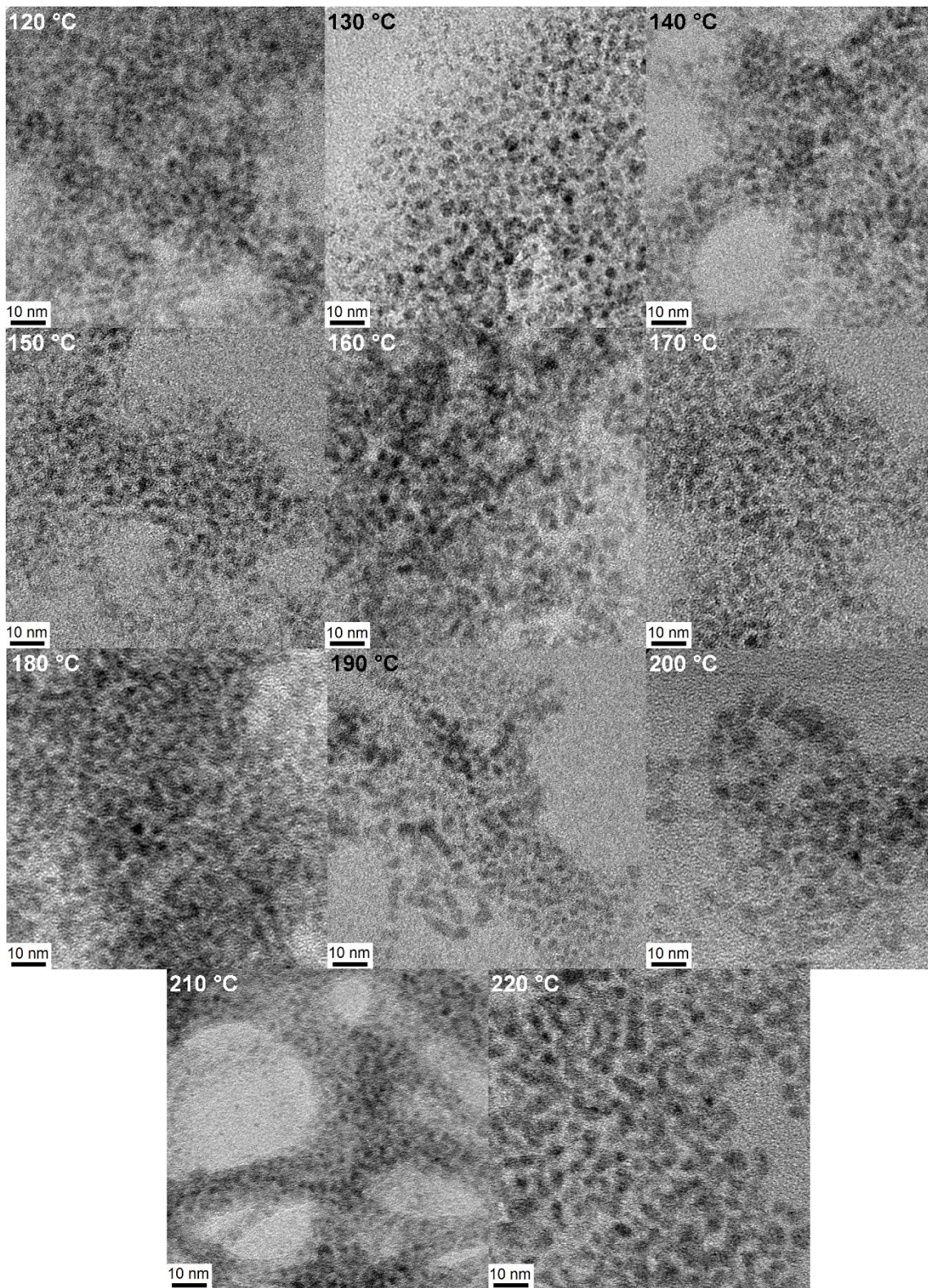
## 11. Anhang – Abbildungen und Tabellen

### Anhang zu Kapitel 4.1.1

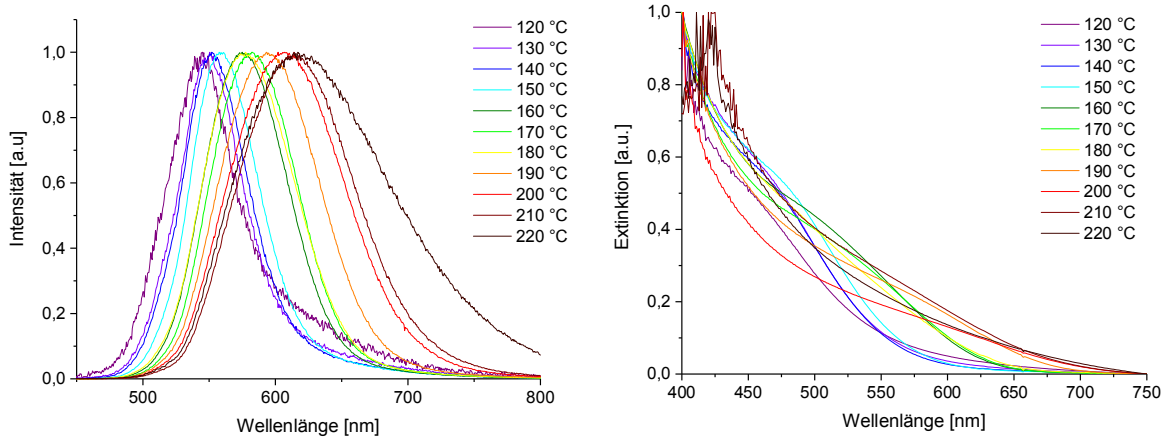


**Anh. 1** TEM-Aufnahmen von CdTe-MUDA-QDs (1:2) für unterschiedliche Synthesetemperaturen.

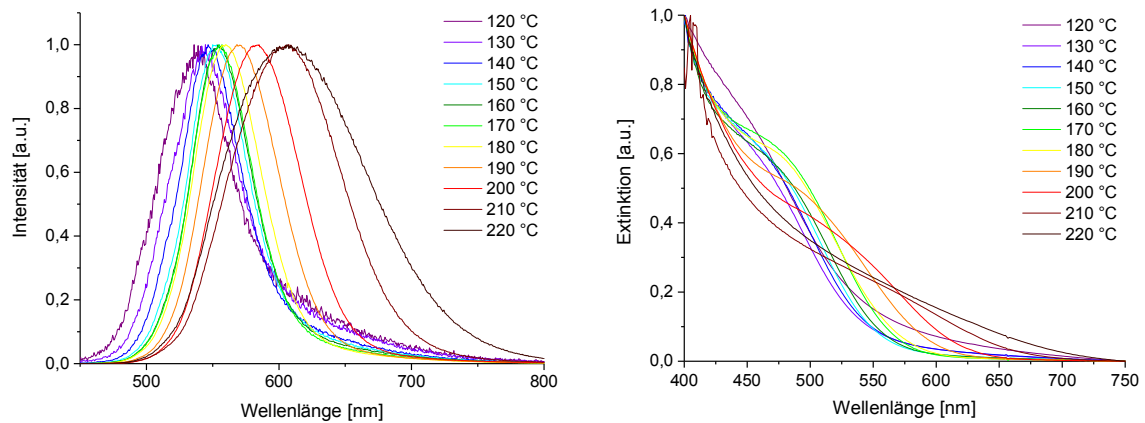




**Anh. 2** TEM-Aufnahmen von CdTe-MUDA-QDs (2:1) für unterschiedliche Synthesetemperaturen.

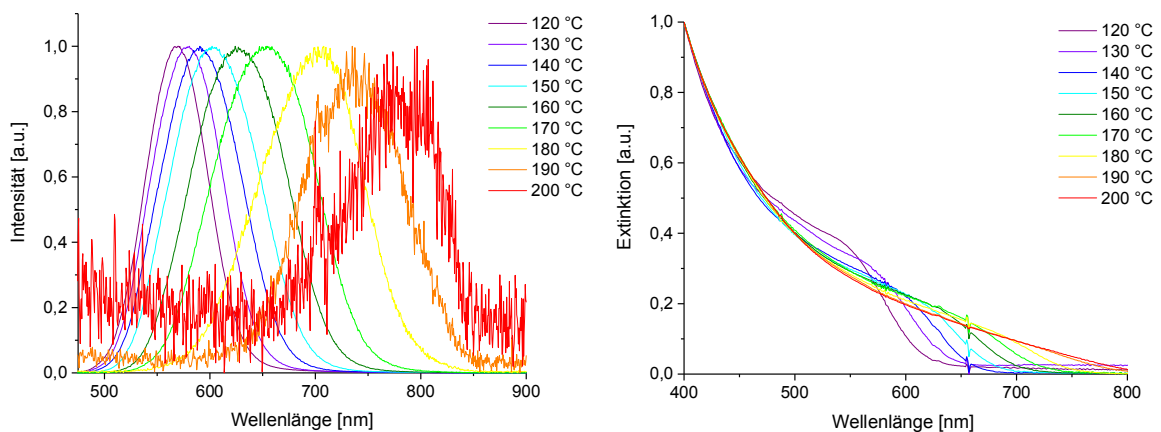


Anh. 3 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe-MUDA-QDs (Cd:Te 2:1).



Anh. 4 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe-MUDA-QDs (Cd:Te 1:2).

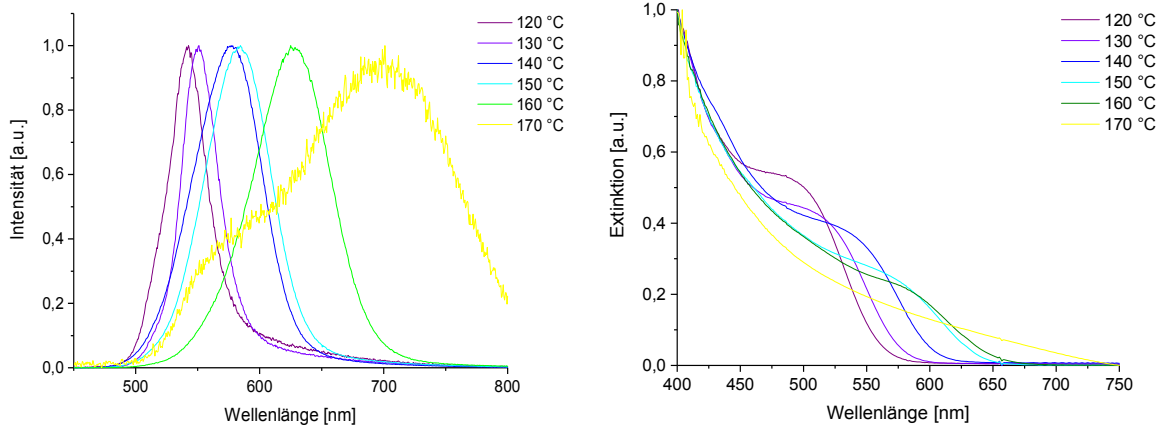
### Anhang zu Kapitel 4.1.3



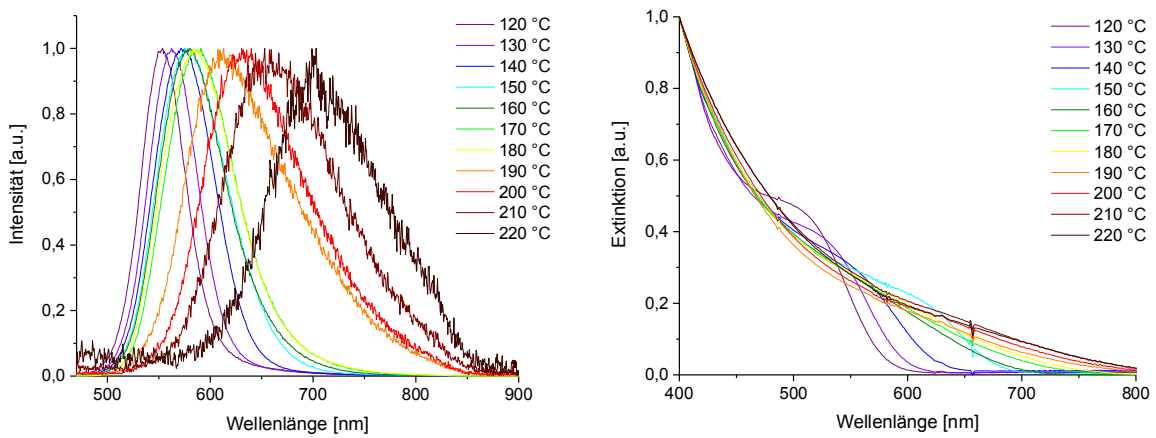
Anh. 5 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe-TGA-QDs.



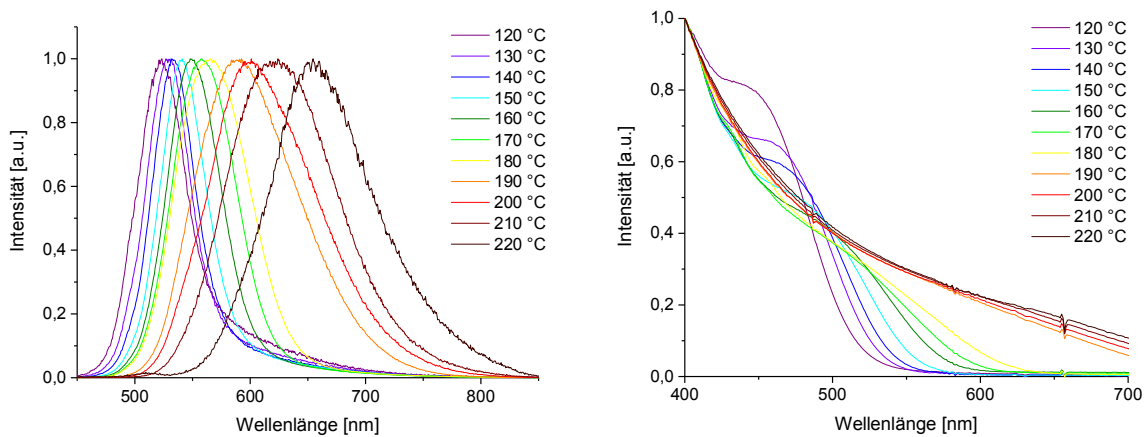
## Anhang – Abbildungen und Tabellen



**Anh. 6** Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe-MPA-QDs.

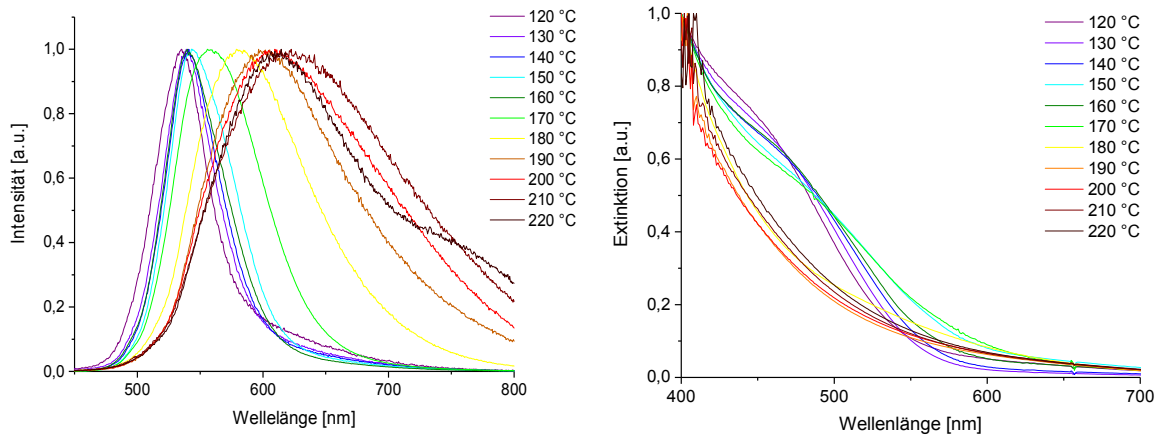


**Anh. 7** Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe-MPSA-QDs.

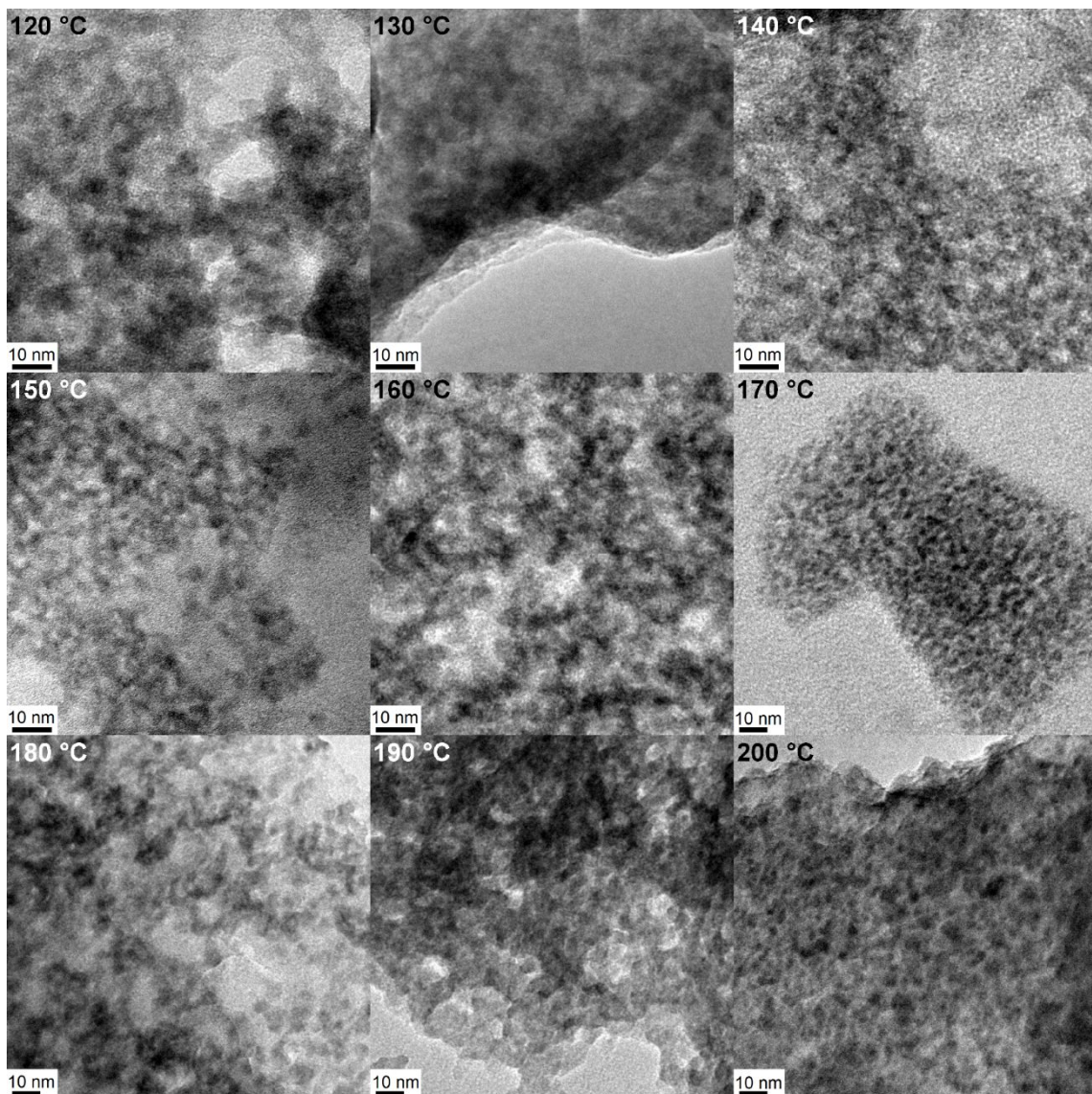


**Anh. 8** Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe-MHA-QDs.

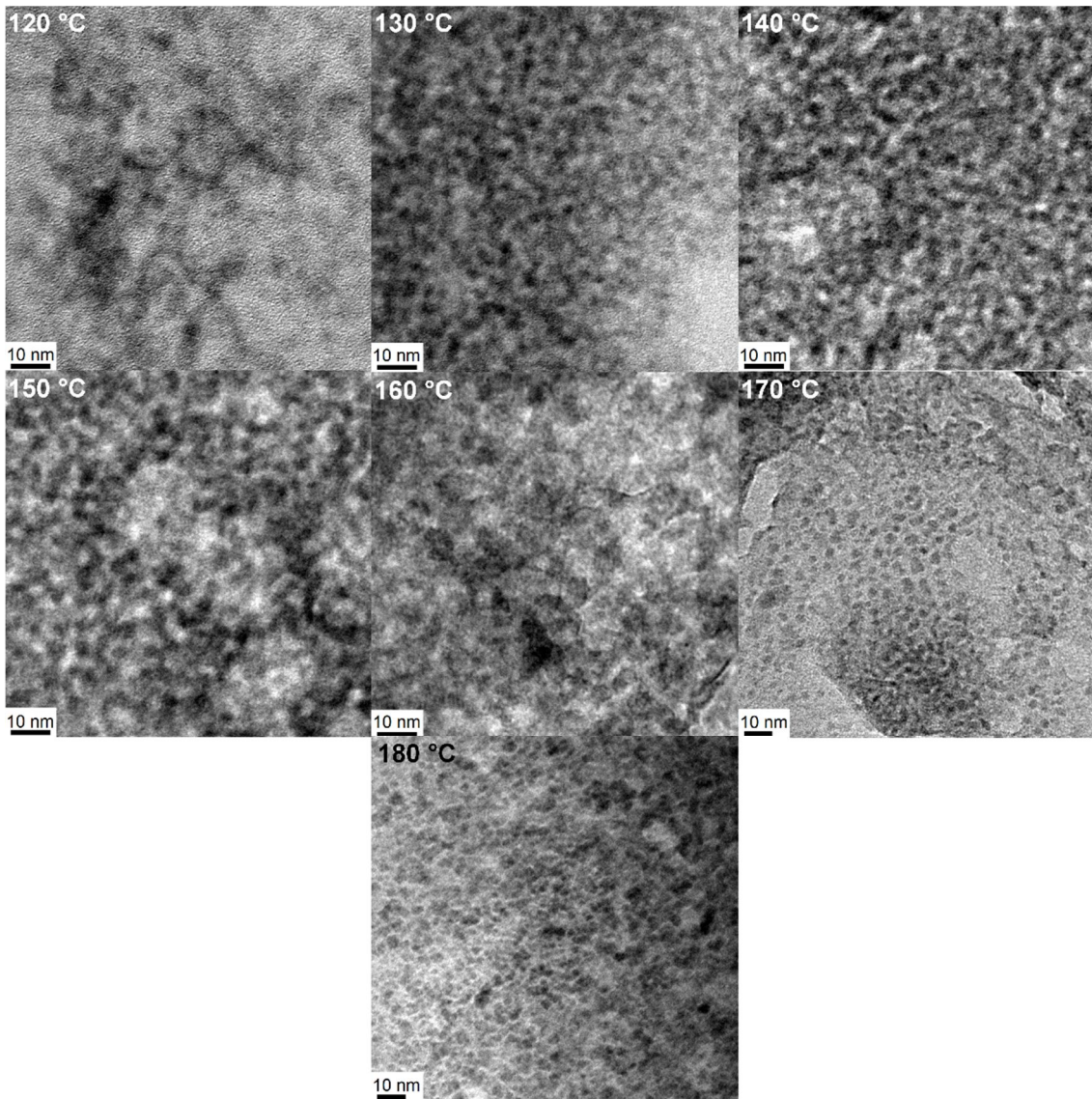




Anh. 9 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe-MOA-QDs.

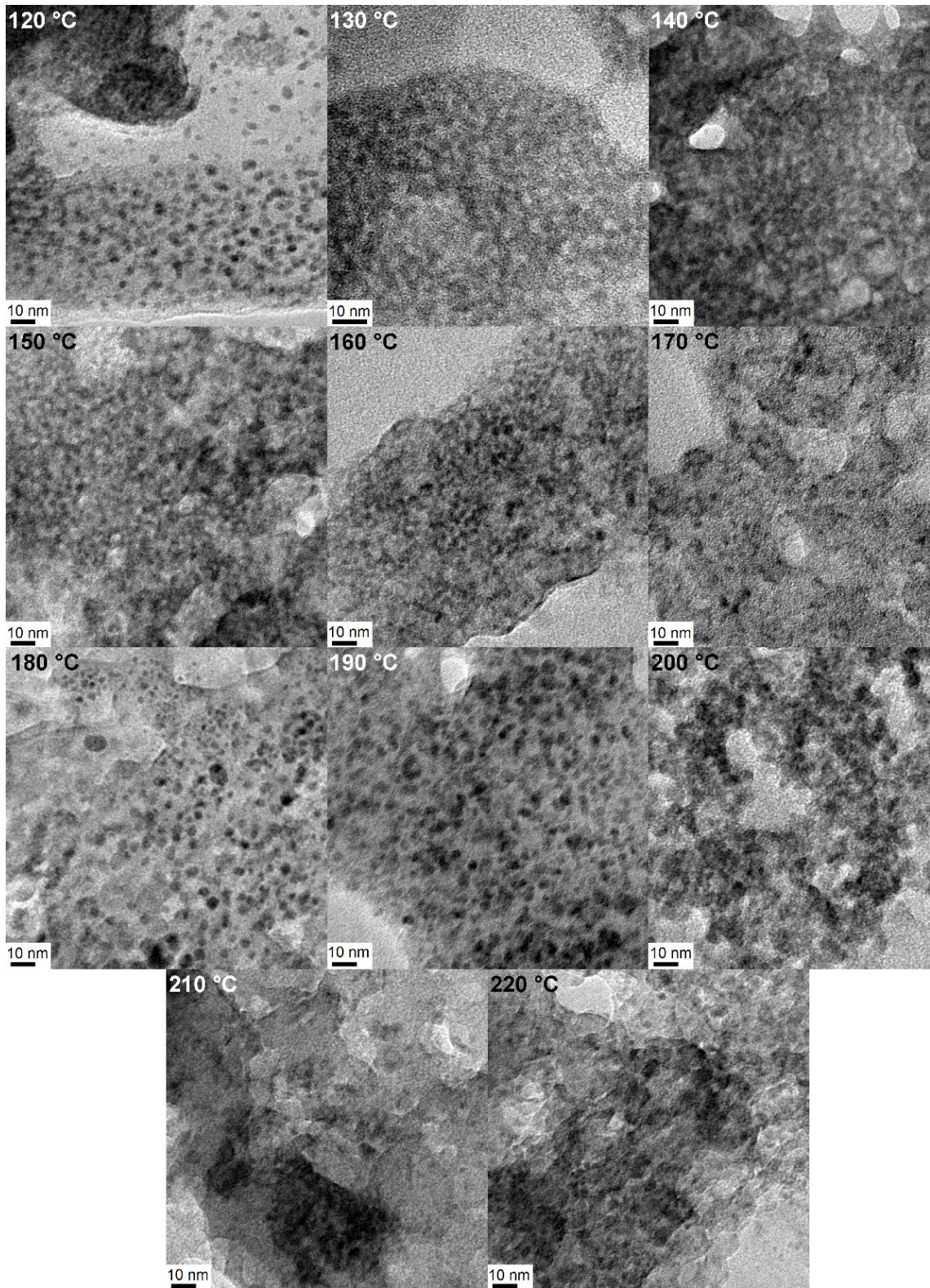


Anh. 10 TEM-Aufnahmen von CdTe-TGA-QDs für unterschiedliche Synthesetemperaturen.



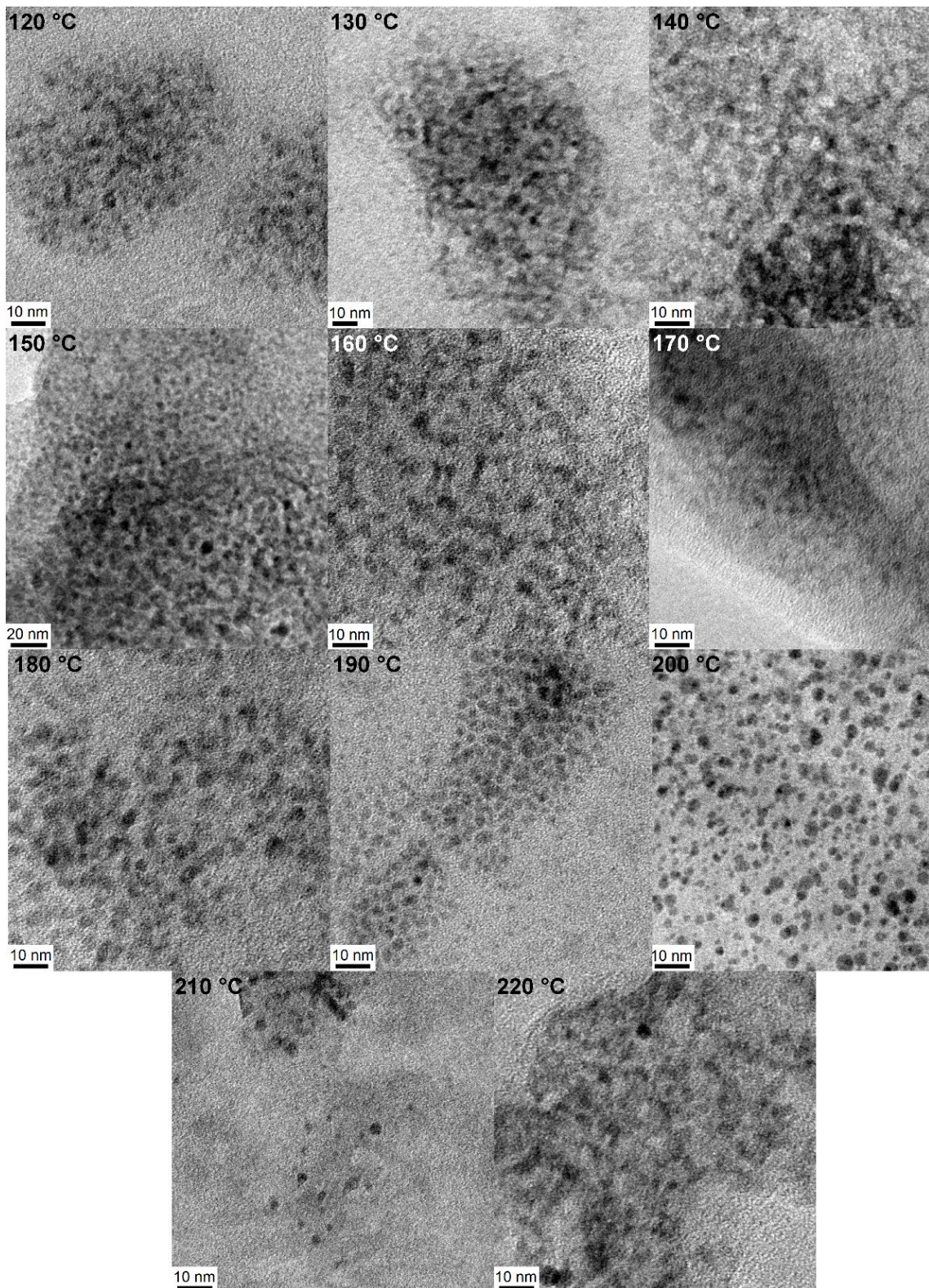
**Anh. 11** TEM-Aufnahmen von CdTe-MPA-QDs für unterschiedliche Synthesetemperaturen.





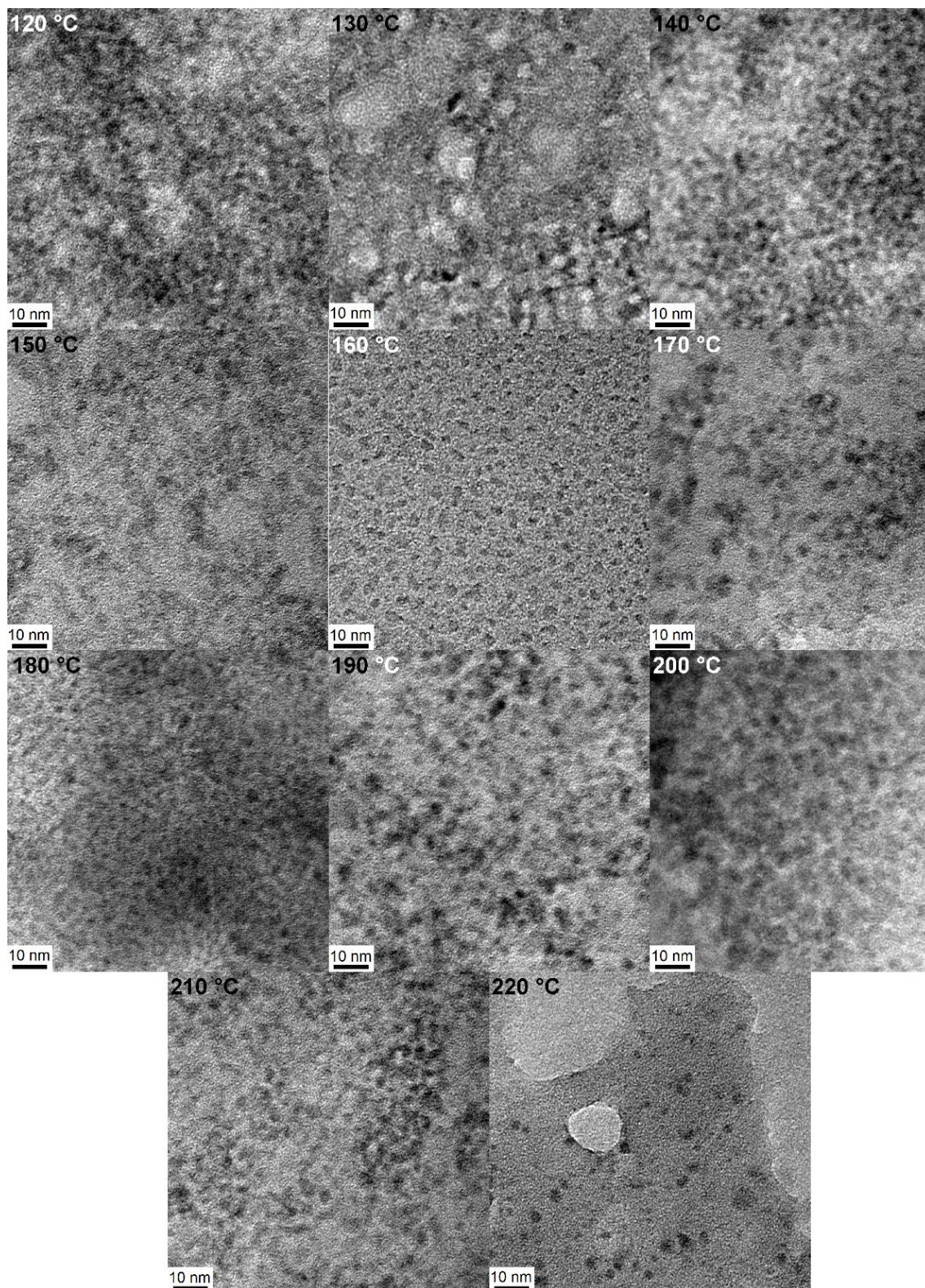
**Anh. 12** TEM-Aufnahmen von CdTe-MPSA-QDs für unterschiedliche Synthesetemperaturen.





**Anh. 13** TEM-Aufnahmen von CdTe-MHA-QDs für unterschiedliche Synthesetemperaturen.





Anh. 14 TEM-Aufnahmen von CdTe-MOA-QDs für unterschiedliche Synthesetemperaturen.

## Anhang – Abbildungen und Tabellen

**Anh. 15** Zusammenfassung der Partikelgrößen  $d$  in nm aller synthetisierten CdTe-QDs (Cd:Te 2:1).

$T$ [°C]	TGA	MPA	MPSA	MHA	MOA	MUDA
120	$3,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,3$
130	$3,3 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,4$
140	$3,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,3$
150	$3,4 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,3$
160	$3,4 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,4$
170	$3,4 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,4$
180	$3,5 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,4$
190	$3,3 \pm 0,5$	-	$3,7 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,5$
200	$3,4 \pm 0,5$	-	$3,6 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,6$	$2,4 \pm 0,4$
210	-	-	$3,6 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,3$
220	-	-	$3,6 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,6$

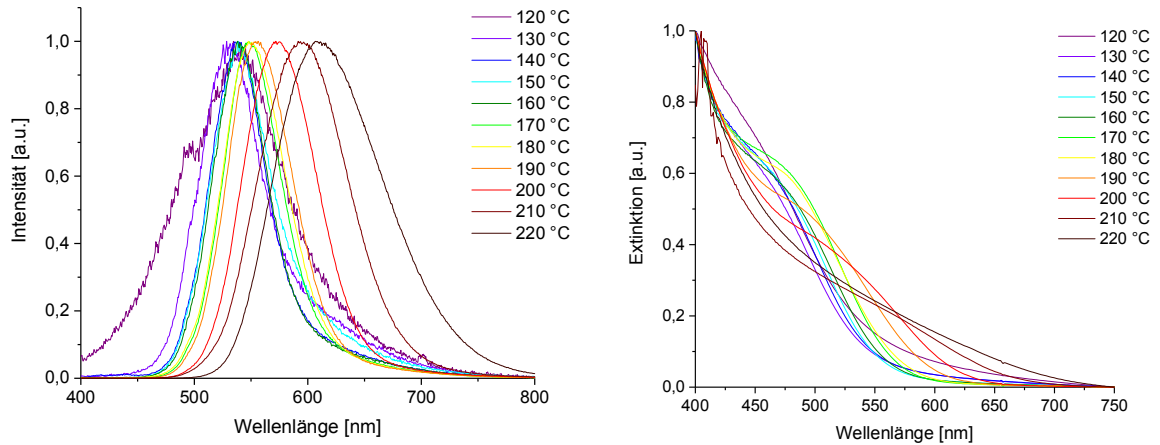
**Anh. 16** Zusammenfassung Emissionsmaxima  $\lambda_{em}$  in nm aller synthetisierten CdTe-QDs (Cd:Te 2:1).

$T$ [°C]	TGA	MPA	MPSA	MHA	MOA	MUDA
120	570	542,5	553,5	523,5	535	545
130	580,5	551	562,5	527	539	550,5
140	590,5	577	572	531,5	541	552
150	602	584,5	575,5	541	543,5	557,5
160	624	625	579,5	548	540	575
170	654	701	591	558	556	582,5
180	708	-	584	565,5	579	577,5
190	735	-	613	592,5	596,5	593,5
200	796,5	-	630,5	601	609,5	607
210	-	-	653	624	622,5	614
220	-	-	703	654,4	614,5	617

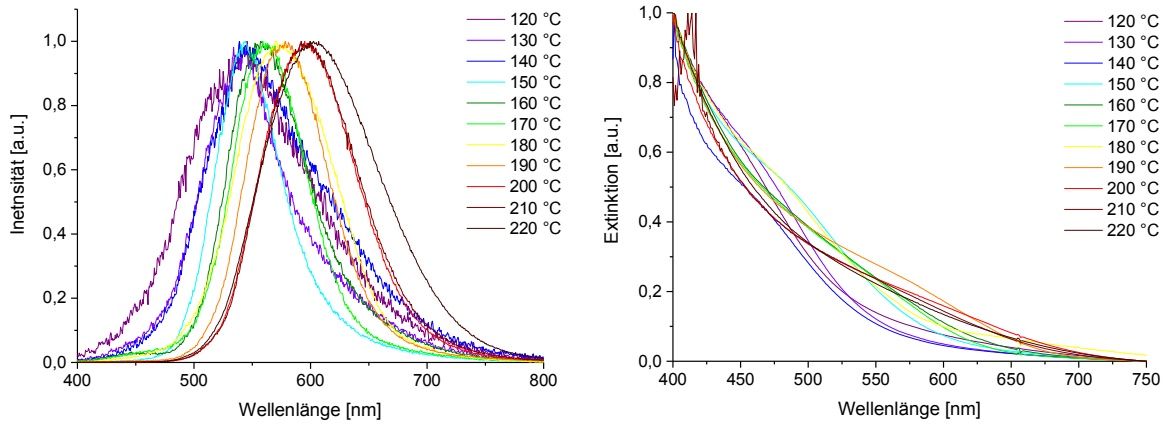
**Anh. 17** Zusammenfassung Absorptionsmaxima  $\lambda_{ab}$  in nm aller synthetisierten CdTe-QDs (Cd:Te 2:1) (k. A. = der Wert kann nicht bestimmt werden).

$T$ [°C]	TGA	MPA	MPSA	MHA	MOA	MUDA
120	520	490	490	435	440	435
130	535	505	505	450	450	440
140	565	515	535	455	450	440
150	595	550	540	470	460	450
160	605	580	555	480	465	475
170	625	k. A.	570	495	475	480
180	650	-	580	510	495	480
190	680	-	595	k. A.	k. A.	520
200	695	-	605	k. A.	k. A.	535
210	-	-	615	k. A.	k. A.	535
220	-	-	635	k. A.	k. A.	k. A.

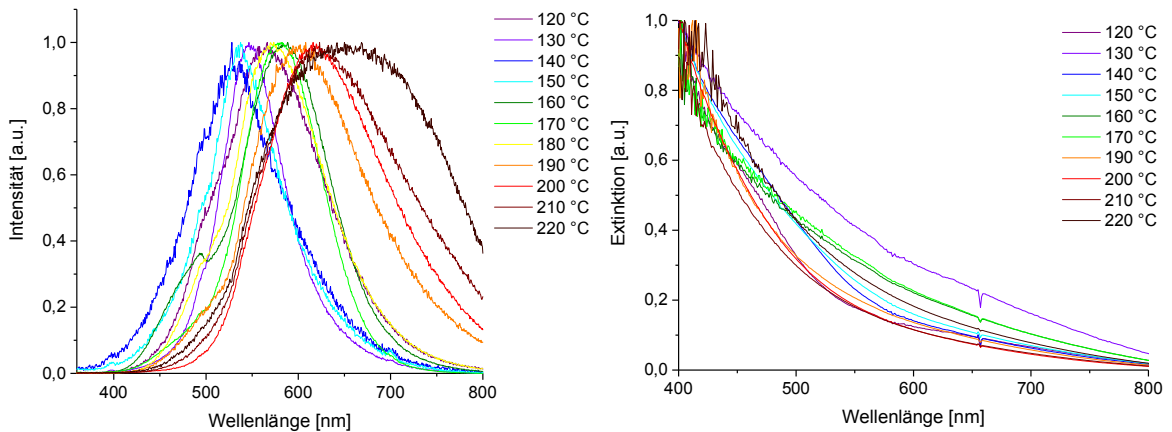
Anhang zu Kapitel 4.2.1



Anh. 18 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe/ZnS-MUDA-QDs (Cd:Te 1:2).

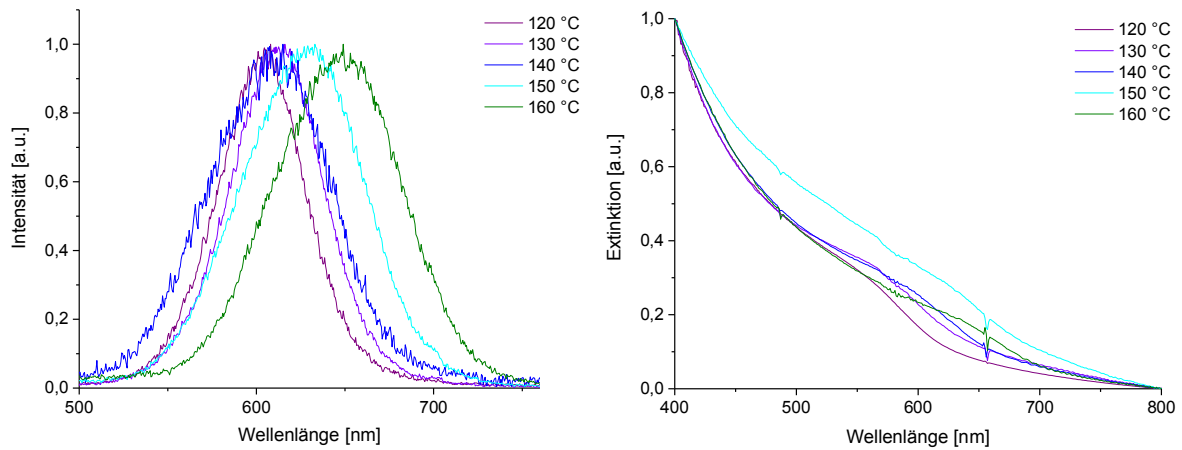


Anh. 19 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe/ZnS-MUDA-QDs (Cd:Te 2:1).

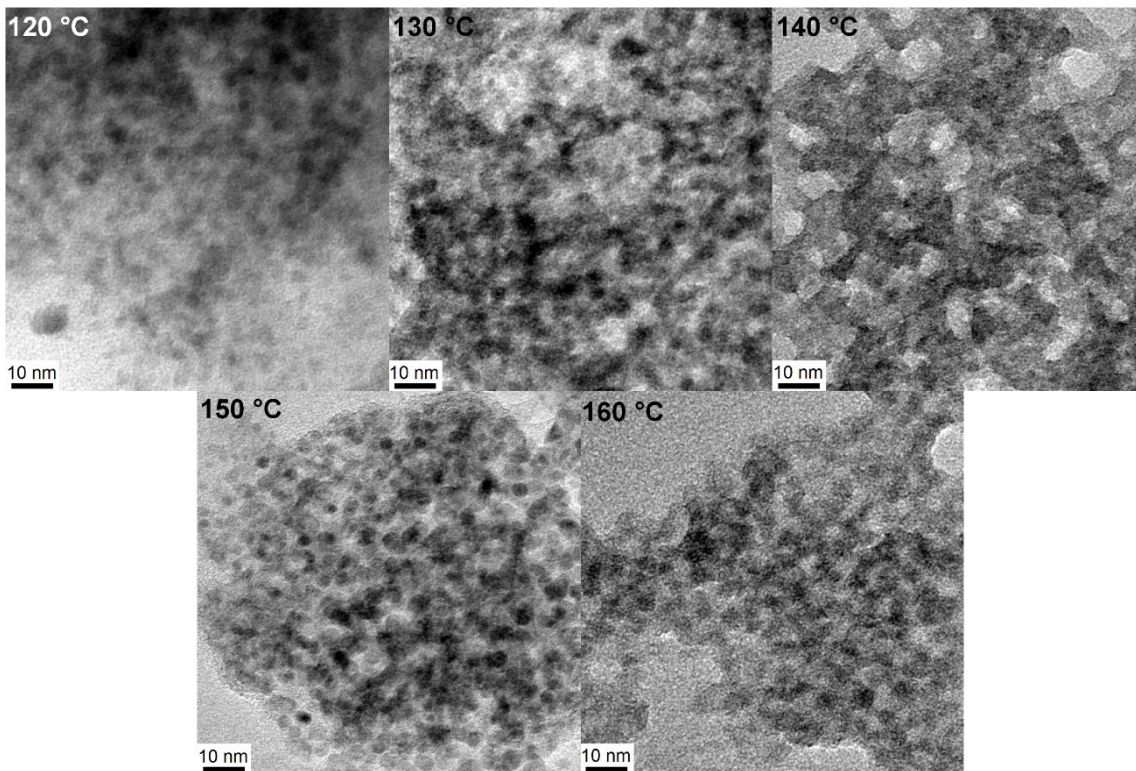


Anh. 20 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe/ZnS-MOA-QDs.



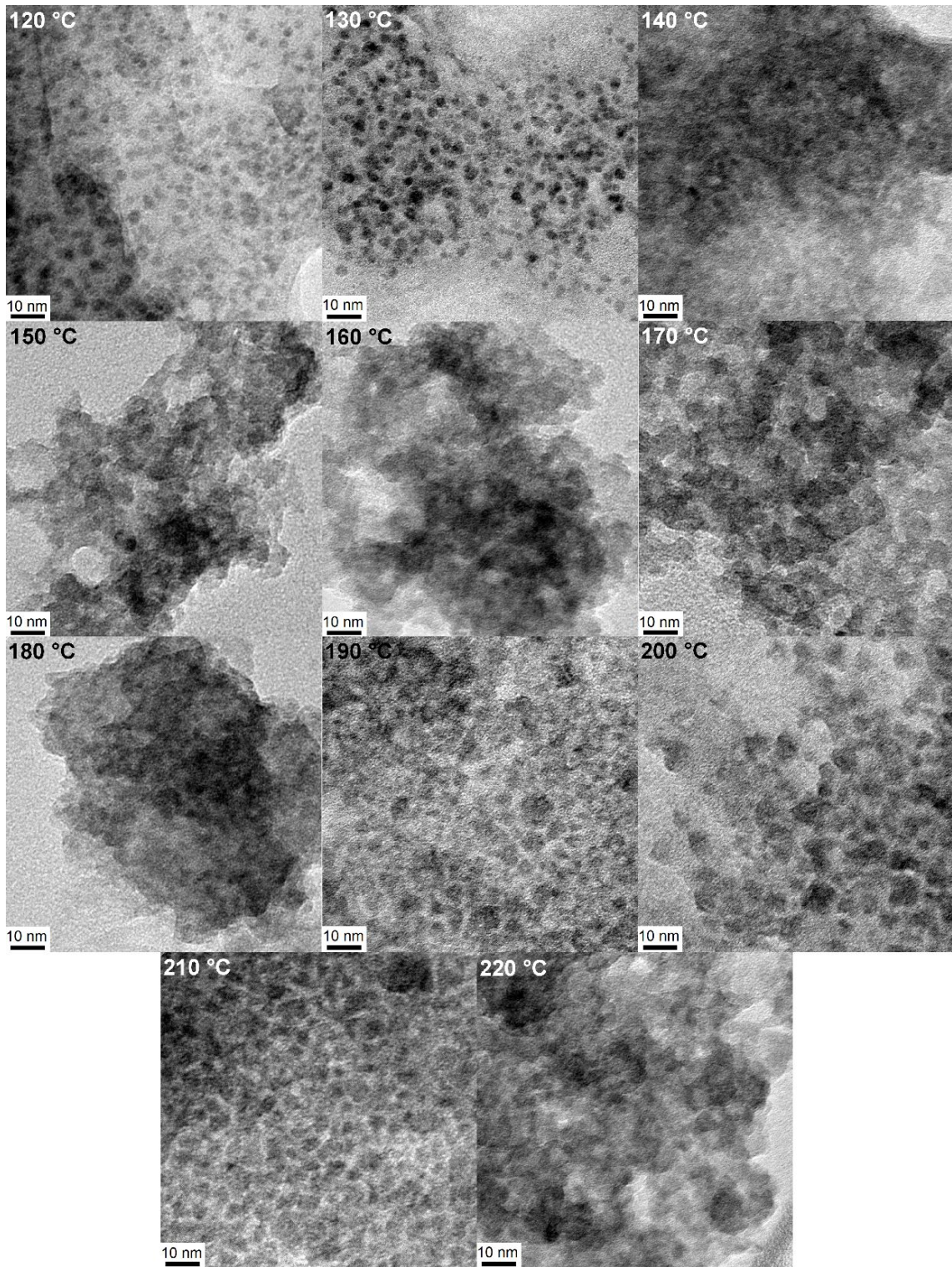


Anh. 21 Normierte Emissions- (links) und Absorptionsspektren (rechts) der CdTe/ZnS-TGA-QDs.



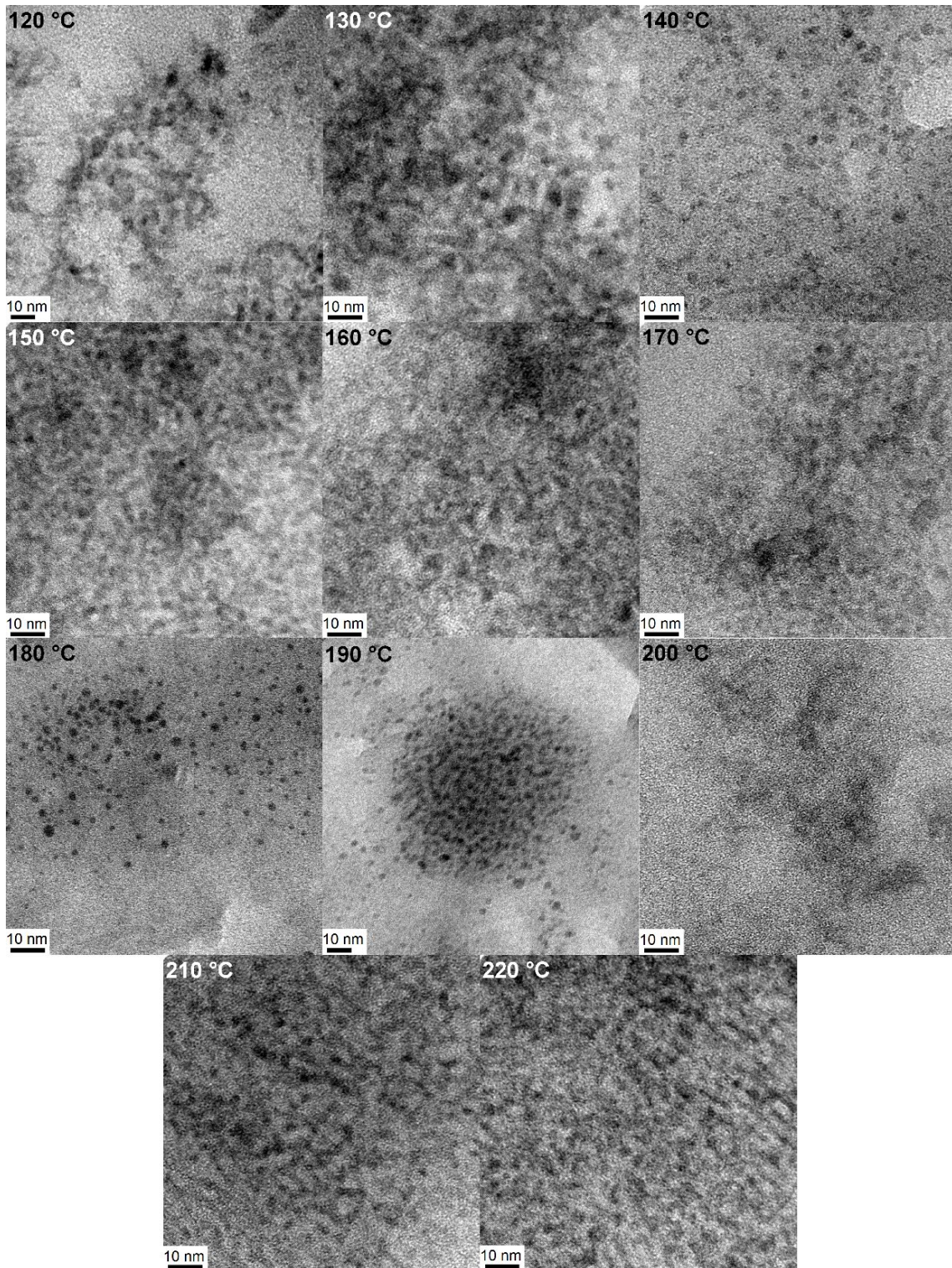
Anh. 22 TEM-Aufnahmen von CdTe/ZnS-TGA-QDs für unterschiedliche Synthesetemperaturen bei der CdTe-Synthese.





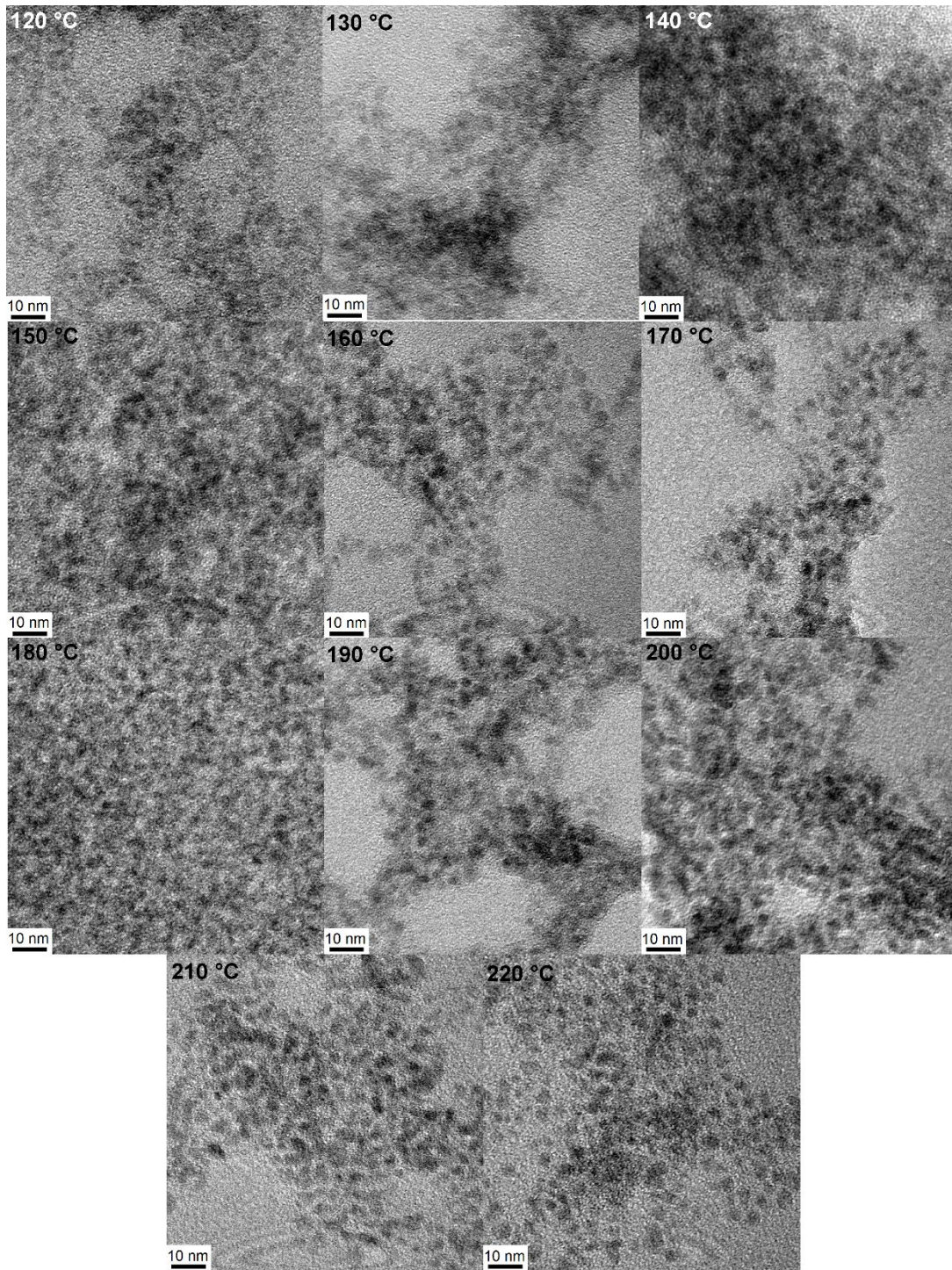
Anh. 23 TEM-Aufnahmen von CdTe/ZnS-MOA-QDs für unterschiedliche Synthesetemperaturen bei der CdTe-Synthese.





**Anh. 24** TEM-Aufnahmen von CdTe/ZnS-MUDA-QDs (Cd:Te 1:2) für unterschiedliche Synthesetemperaturen bei der CdTe-Synthese.

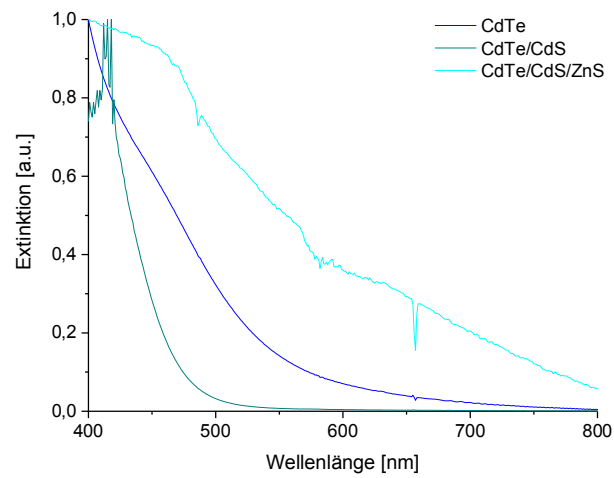




**Anh. 25** TEM-Aufnahmen von CdTe/ZnS-MUDA-QDs (Cd:Te 2:1) für unterschiedliche Synthesetemperaturen bei der CdTe-Synthese.

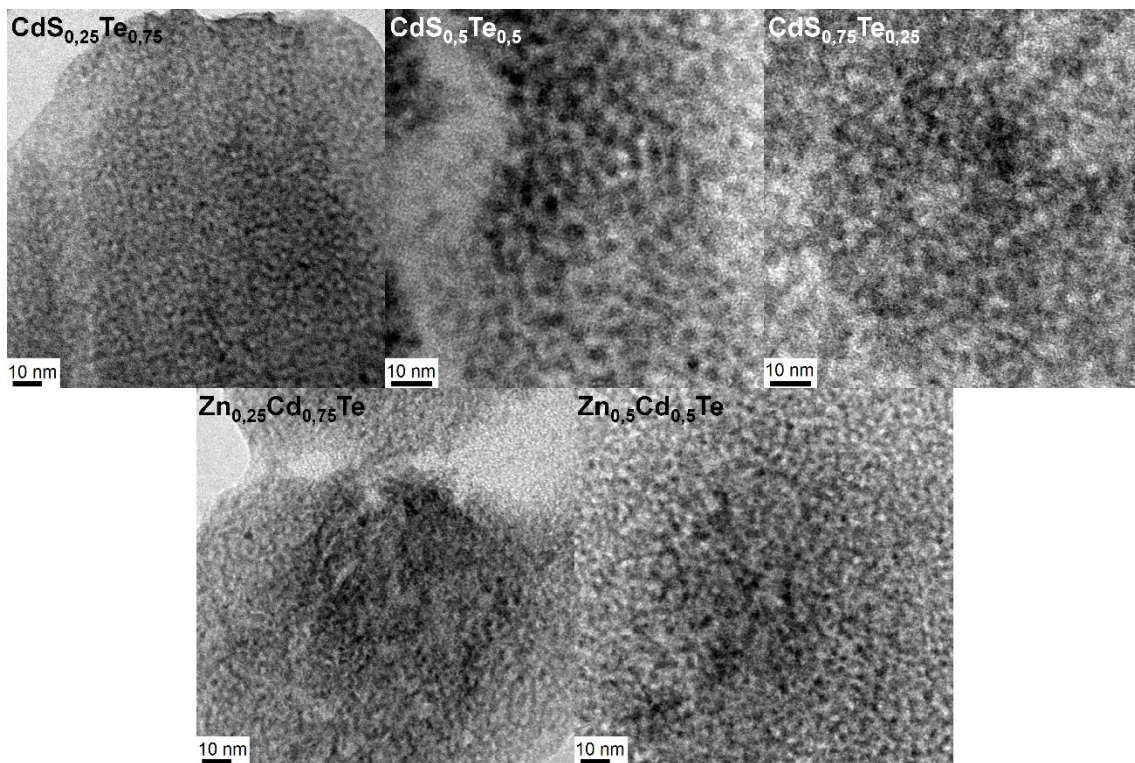


Anhang zu Kapitel 4.2.2



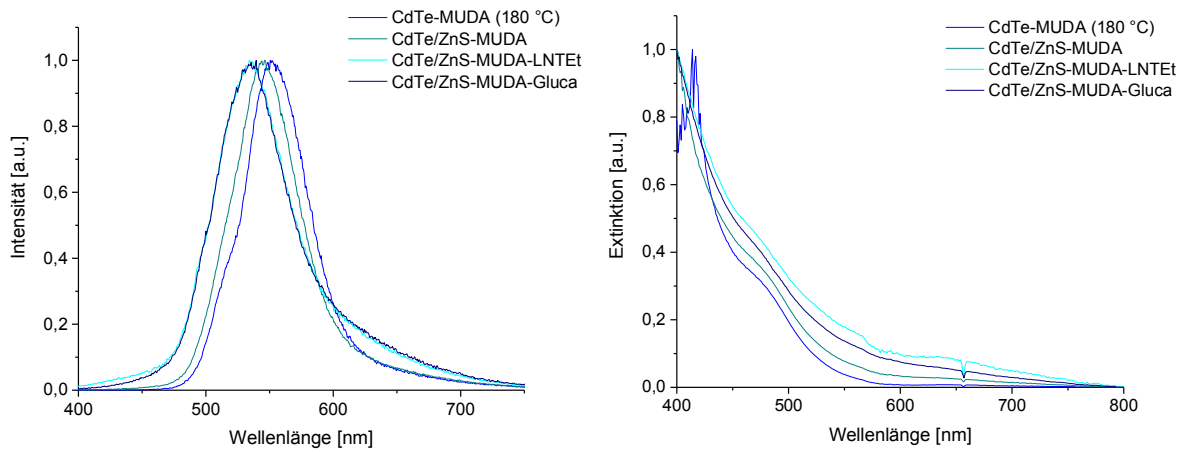
Anh. 26 Normierte Absorptionsspektren von CdTe-, CdTe/CdS- und CdTe/CdS/ZnS-MUDA-QDs.

Anhang zu Kapitel 4.4.2

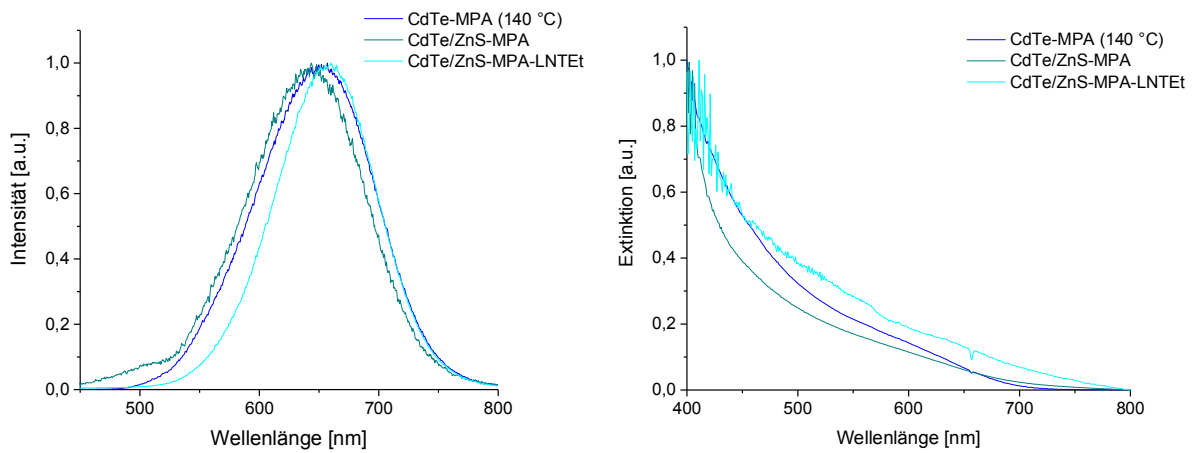


Anh. 27 TEM-Aufnahmen von den ternären II-VI-Mischkristallen von  $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ - und  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ -MPA.

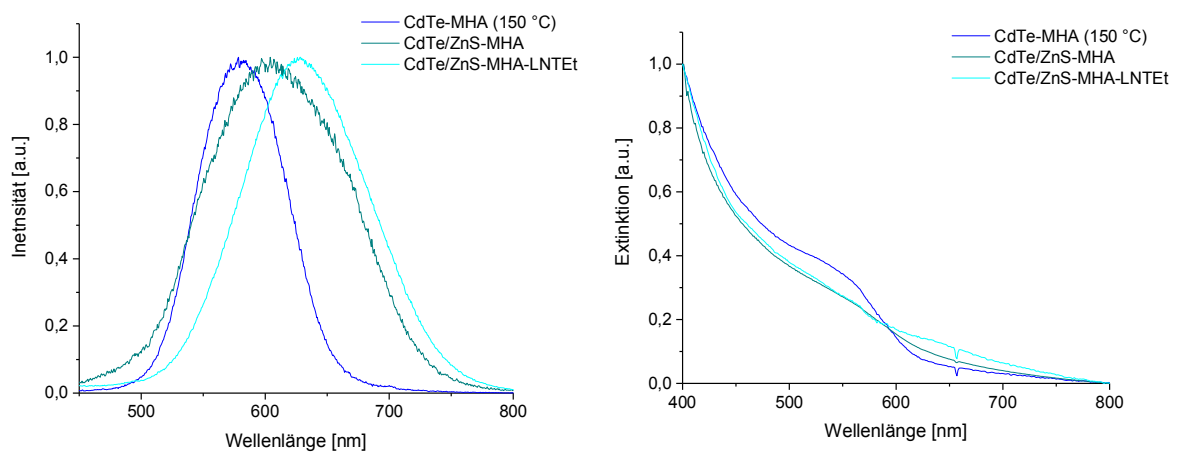
Anhang zu Kapitel 4.5.2



Anh. 28 Absorptions- und Emissionsspektren der CdTe-QDs mit MUDA als Ligand.



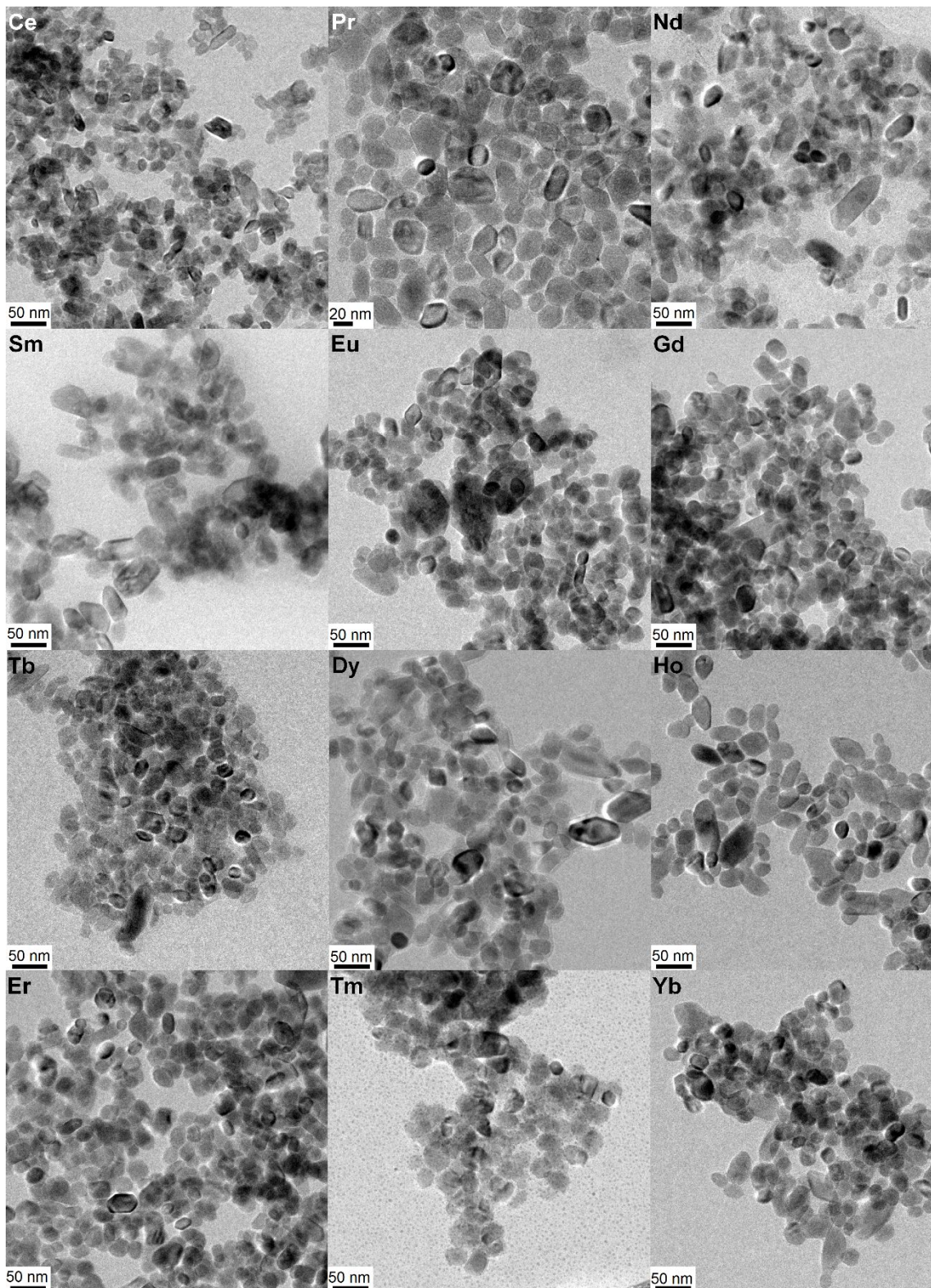
Anh. 29 Absorptions- und Emissionsspektren der CdTe-QDs mit MPA als Ligand.



Anh. 30 Absorptions- und Emissionsspektren der CdTe-QDs mit MHA als Ligand.

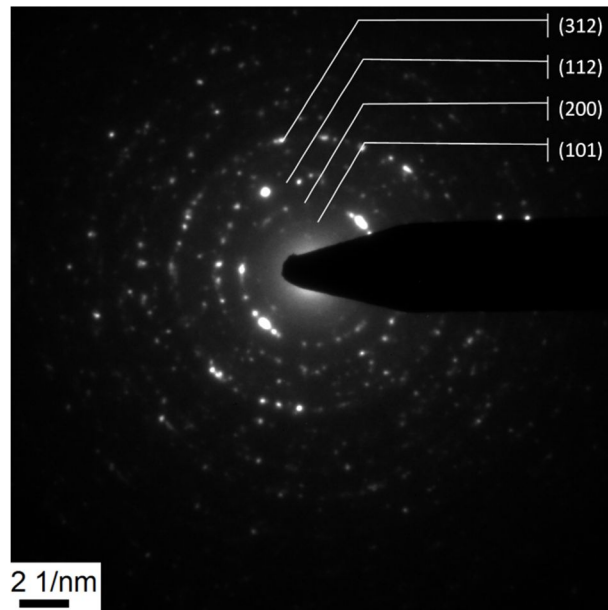


Anhang zu Kapitel 5.1.2

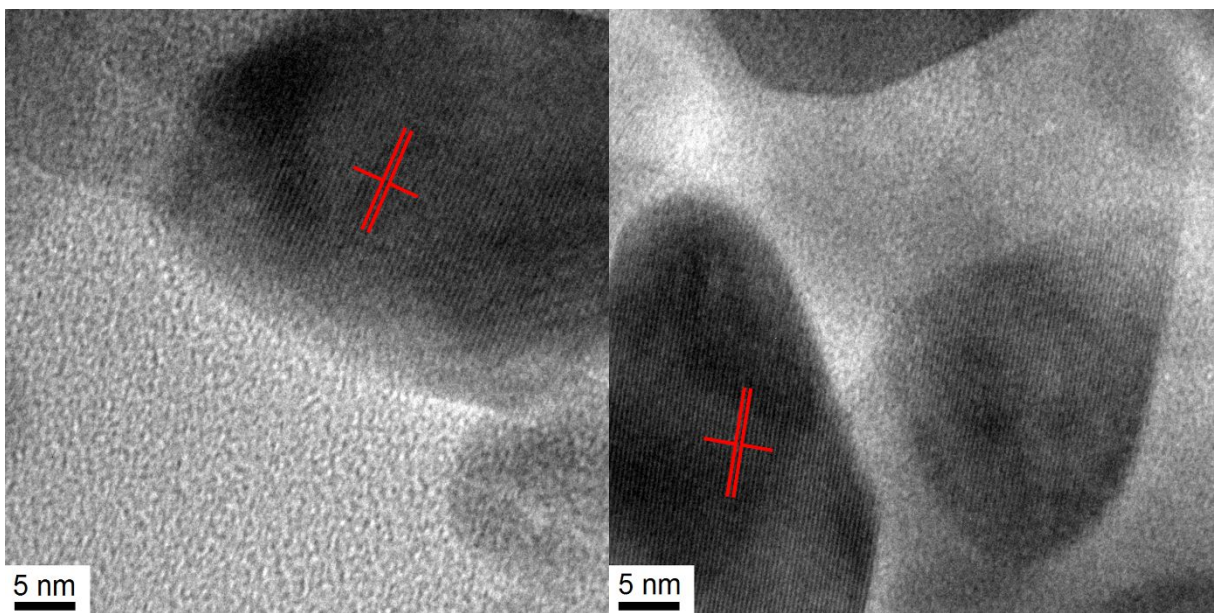


Anh. 31 TEM-Aufnahmen von YVO<sub>4</sub>:Ln-NP ausgehend von den Nitraten.



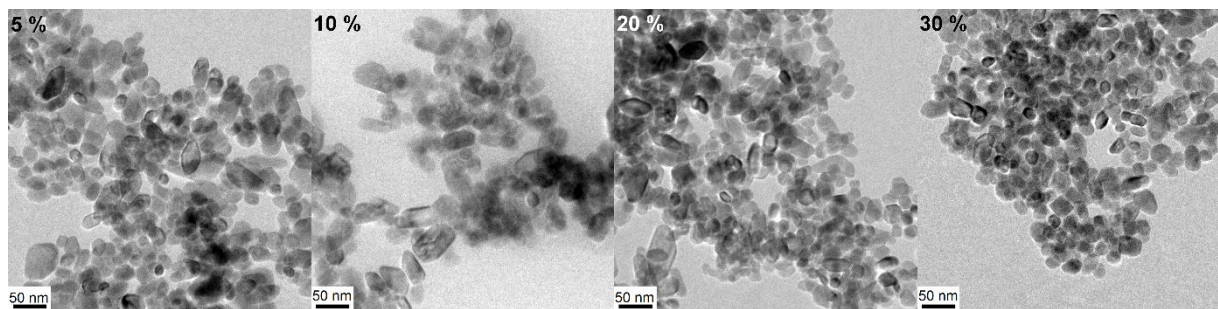


Anh. 32 Elektronenbeugung von YVO<sub>4</sub>:Tm.

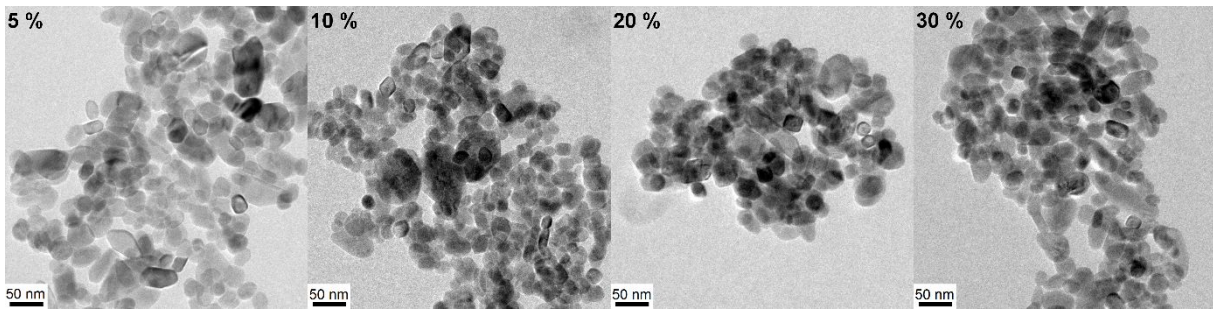


Anh. 33 Netzebenen von links: YVO<sub>4</sub>:Er ((101); 4,7 Å) und rechts: YVO<sub>4</sub>:Er ((200); 3,7 Å).

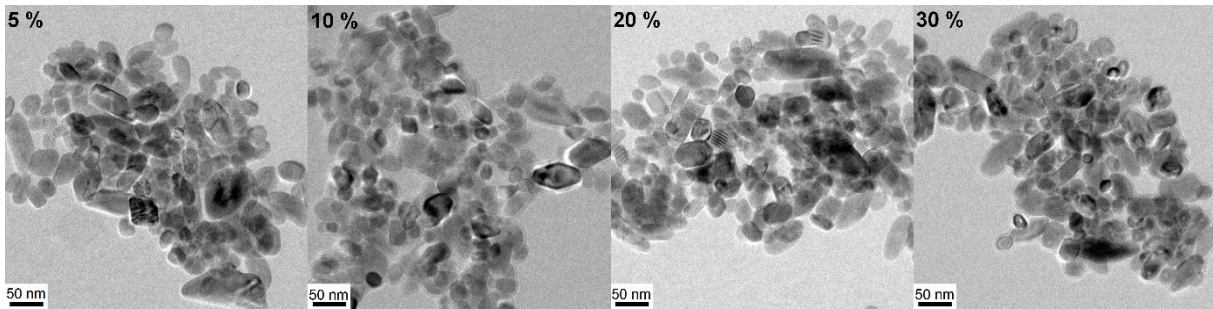
### Anhang zu Kapitel 5.1.4



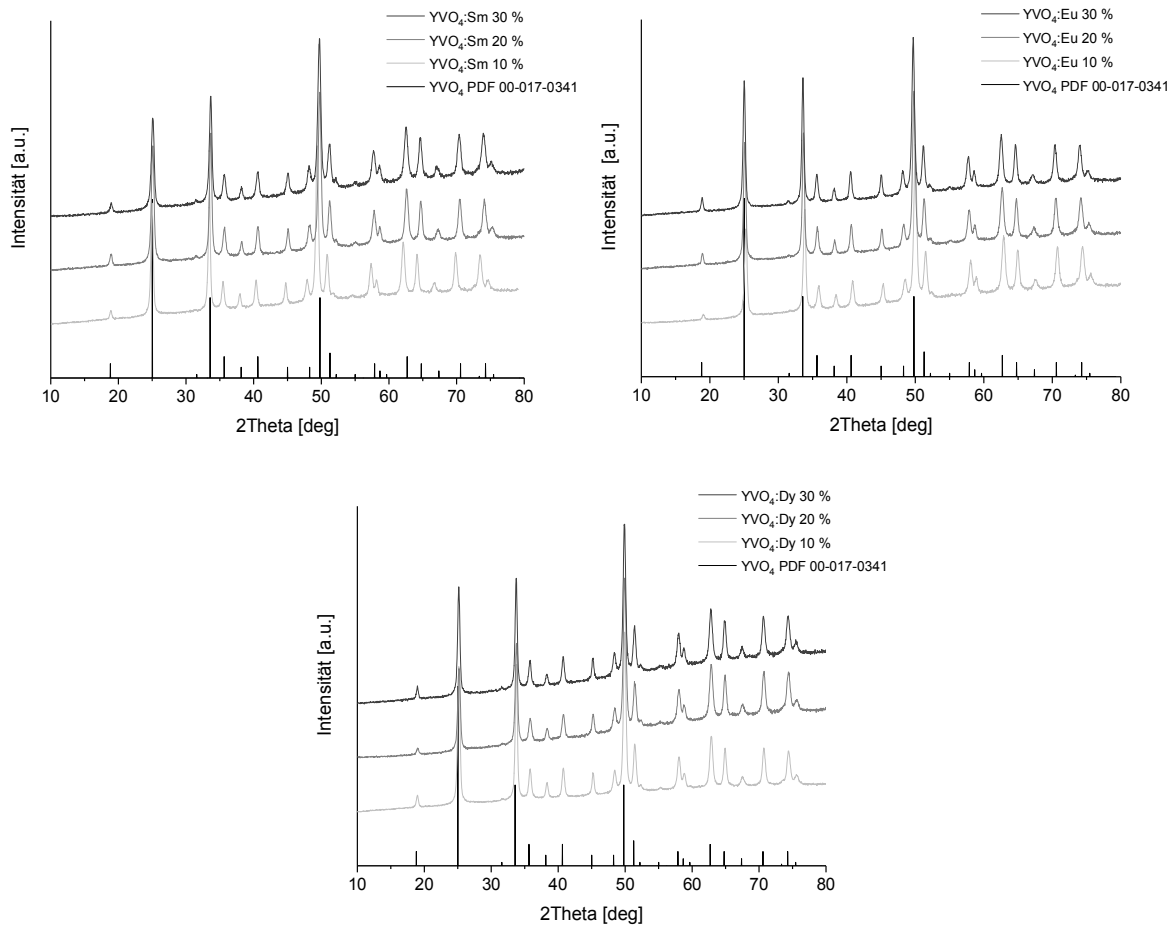
Anh. 34 TEM-Aufnahmen von YVO<sub>4</sub>:Sm-NP mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.



Anh. 35 TEM-Aufnahmen von  $\text{YVO}_4\text{:Eu-NP}$  mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.

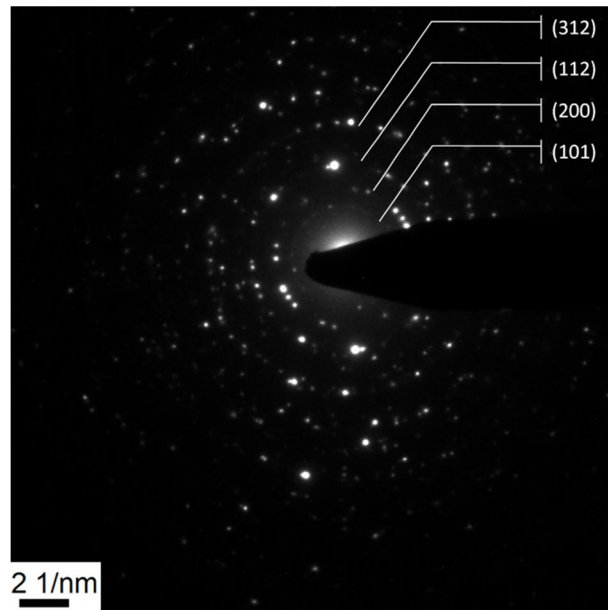


Anh. 36 TEM-Aufnahmen von  $\text{YVO}_4\text{:Dy-NP}$  mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.



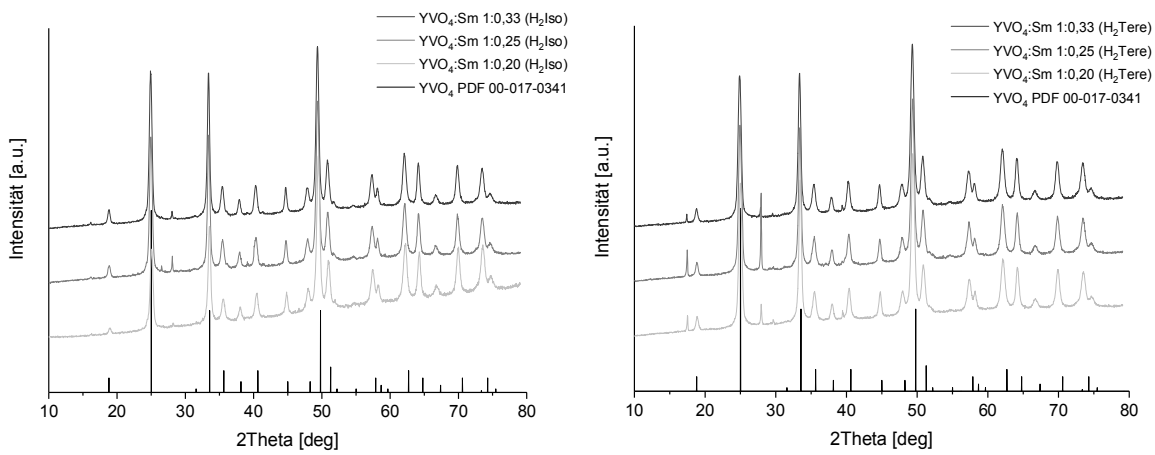
Anh. 37 Normierte Röntgenpulverdiffraktogramme von den  $\text{YVO}_4\text{:Sm-NP}$  (oben links),  $\text{YVO}_4\text{:Eu-NP}$  (oben rechts) und  $\text{YVO}_4\text{:Dy-NP}$  (unten) mit jeweils unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen.





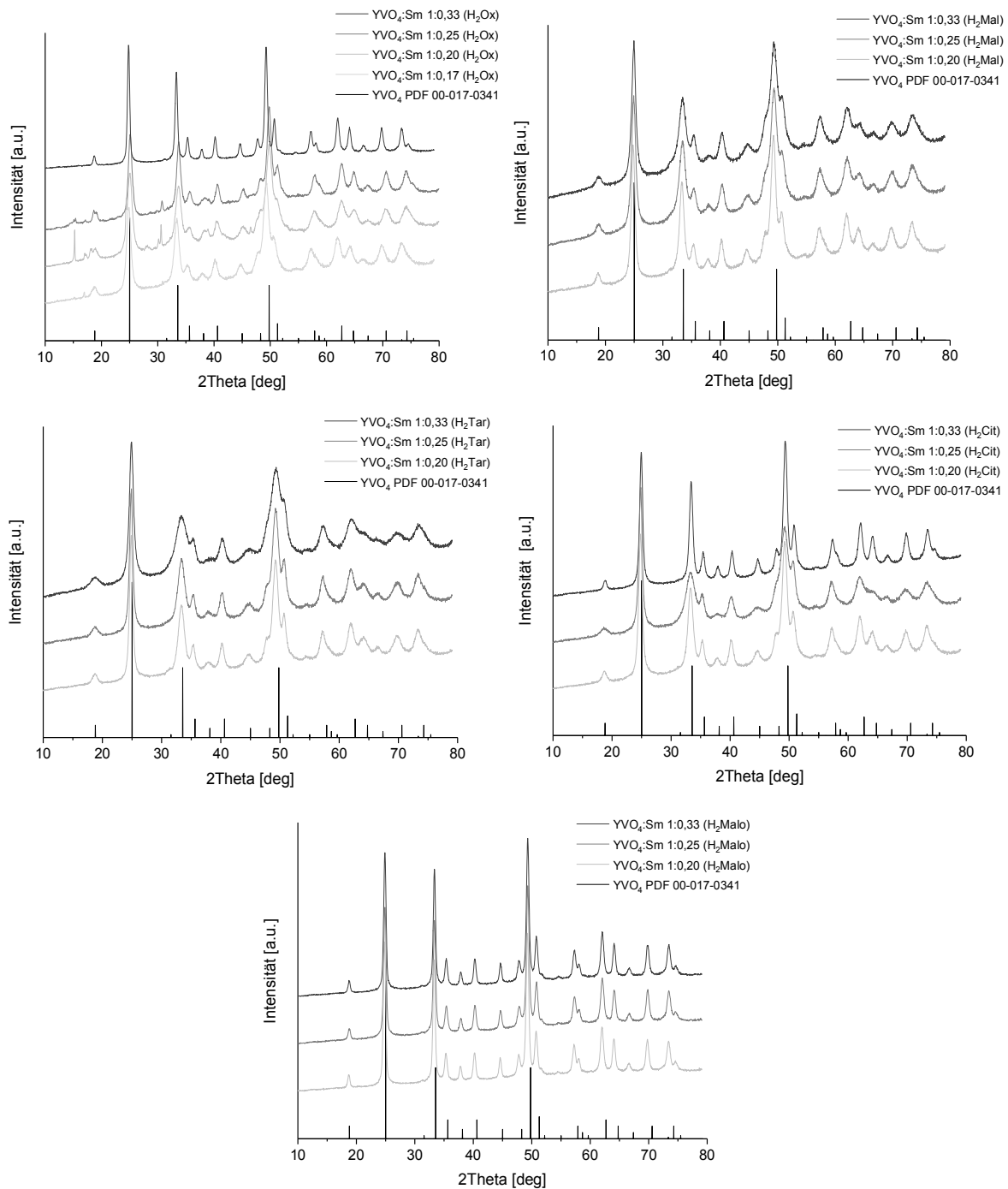
Anh. 38 Elektronenbeugung von  $\text{YVO}_4:\text{Sm}$  (30 %).

### Anhang zu Kapitel 5.1.5

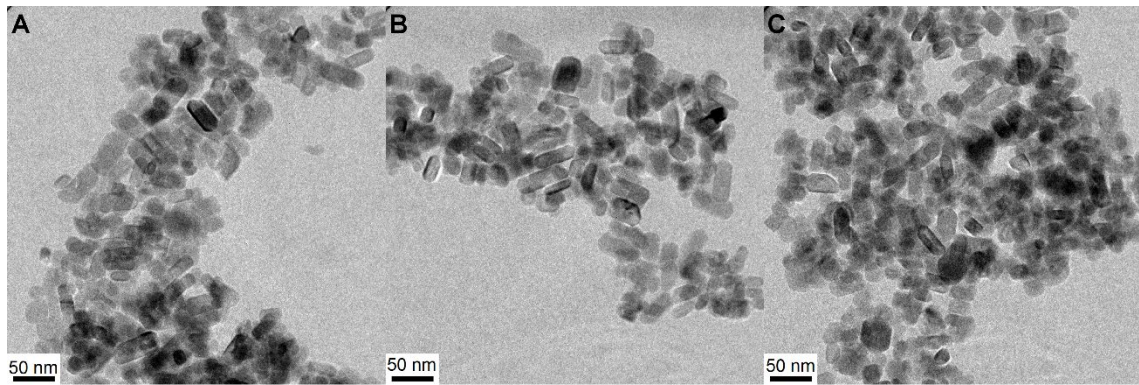


Anh. 39 Röntgenpulverdiffraktogramme der  $\text{YVO}_4:\text{Sm}$ -NP aus den Synthesen mit den aromatischen Carbonsäurederivaten (Isophthal- und Terephthalsäure) für unterschiedliche Säurekonzentrationen.

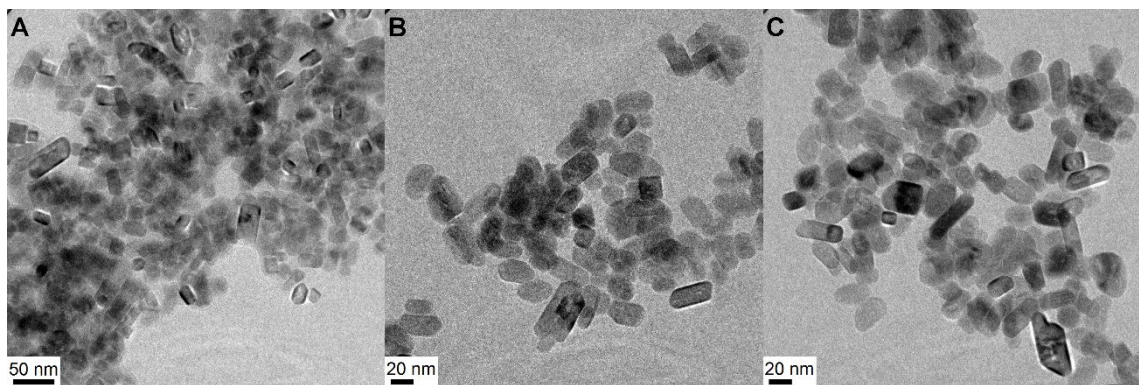
## Anhang – Abbildungen und Tabellen



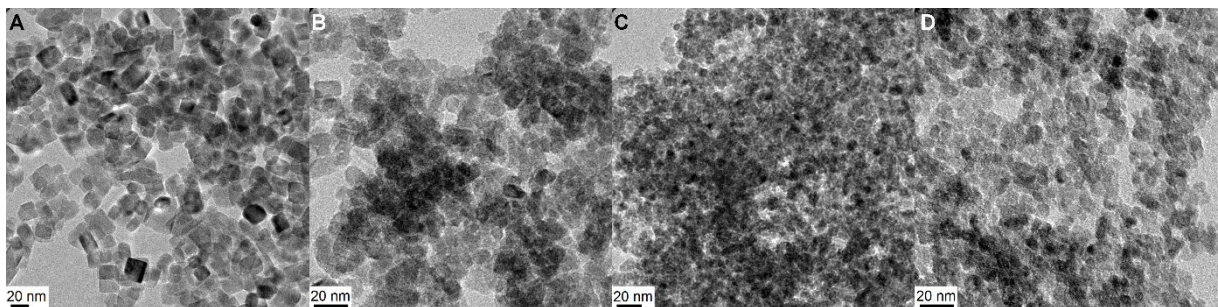
**Anh. 40** Röntgenpulverdiffraktogramme der YVO<sub>4</sub>:Sm-NP aus den Synthesen mit den aliphatischen Carbonsäurederivaten (Oxal-, Äpfel-, Wein-, Zitronen- und Malonsäure) für unterschiedliche Säurekonzentrationen.



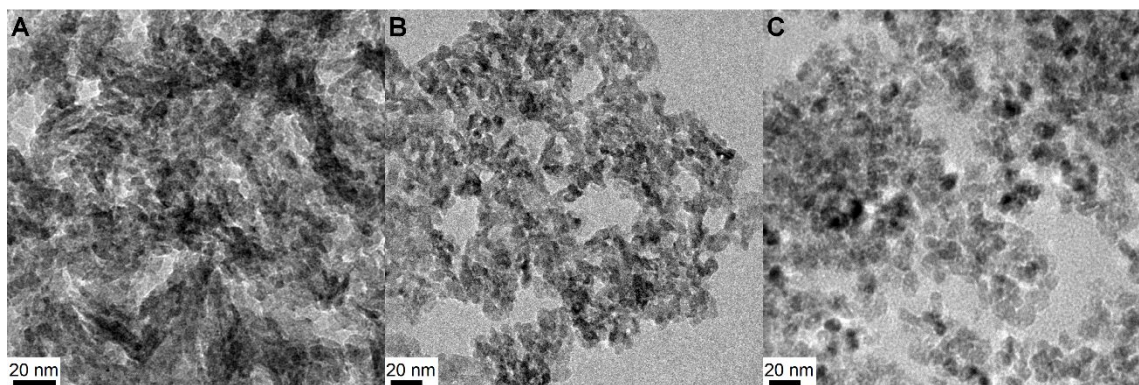
Anh. 41 TEM-Aufnahmen von  $YVO_4:Sm$ -NP mit  $H_2Iso$  als Ligand (Y+Sm:Carbonsäure A) 1:0,33; B) 1:0,25; C) 1:0,20).



Anh. 42 TEM-Aufnahmen von  $YVO_4:Sm$ -NP mit  $H_2Tere$  als Ligand (Y+Sm:Carbonsäure A) 1:0,33; B) 1:0,25; C) 1:0,20).

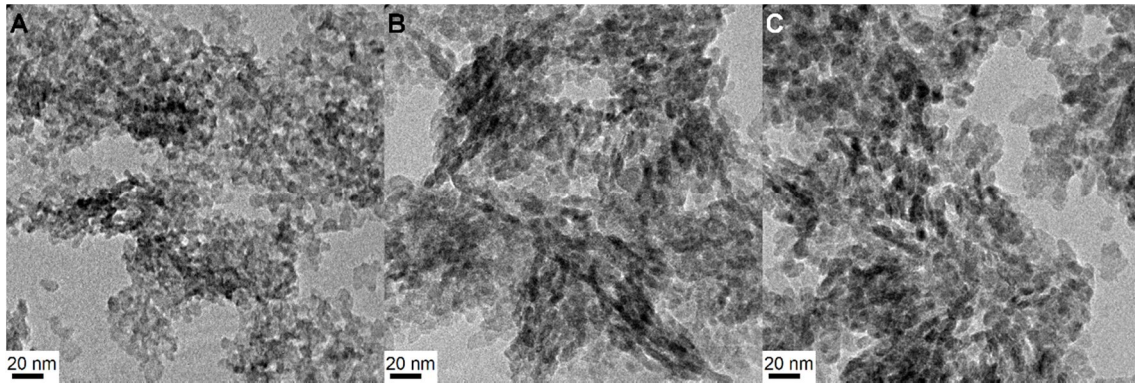


Anh. 43 TEM-Aufnahmen von  $YVO_4:Sm$ -NP mit  $H_2Ox$  als Ligand (Y+Sm:Carbonsäure A) 1:0,33; B) 1:0,25; C) 1:0,20; D) 1:0,17).

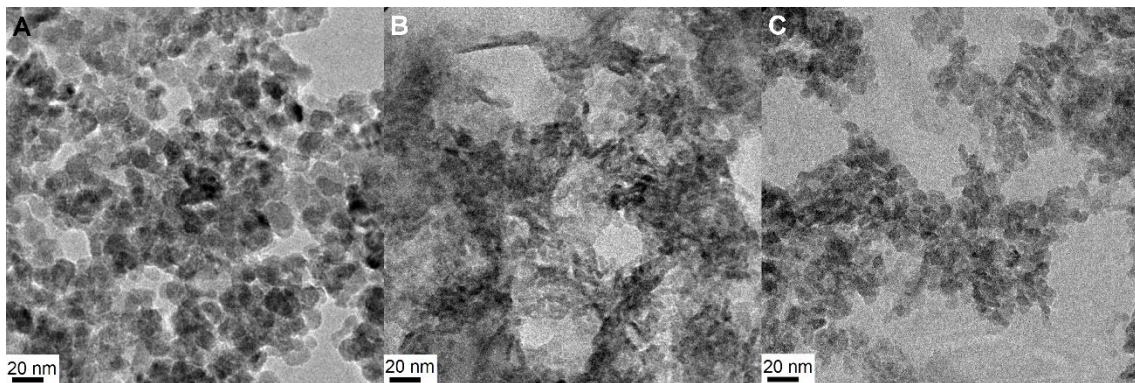


Anh. 44 TEM-Aufnahmen von  $YVO_4:Sm$ -NP mit  $H_2Mal$  als Ligand (Y+Sm:Carbonsäure A) 1:0,33; B) 1:0,25; C) 1:0,20).

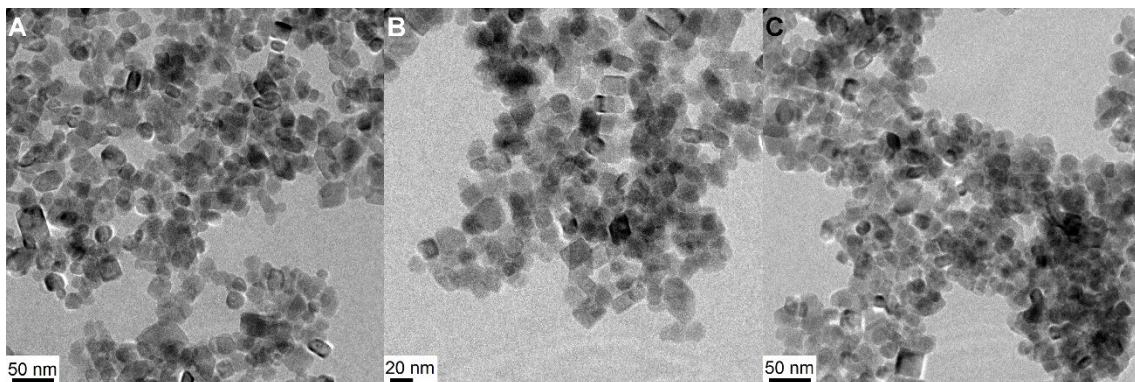




**Anh. 45** TEM-Aufnahmen von YVO<sub>4</sub>:Sm-NP mit H<sub>2</sub>Tar als Ligand (Y+Sm:Carbonsäure A) 1:0,33; B) 1:0,25; C) 1:0,20).

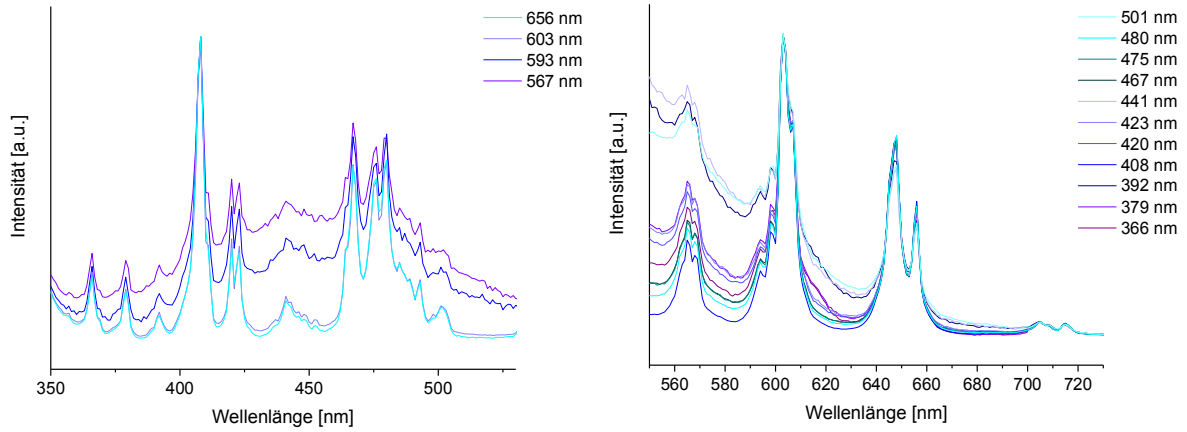


**Anh. 46** TEM-Aufnahmen von YVO<sub>4</sub>:Sm-NP mit H<sub>3</sub>Cit als Ligand (Y+Sm:Carbonsäure A) 1:0,33; B) 1:0,25; C) 1:0,20).

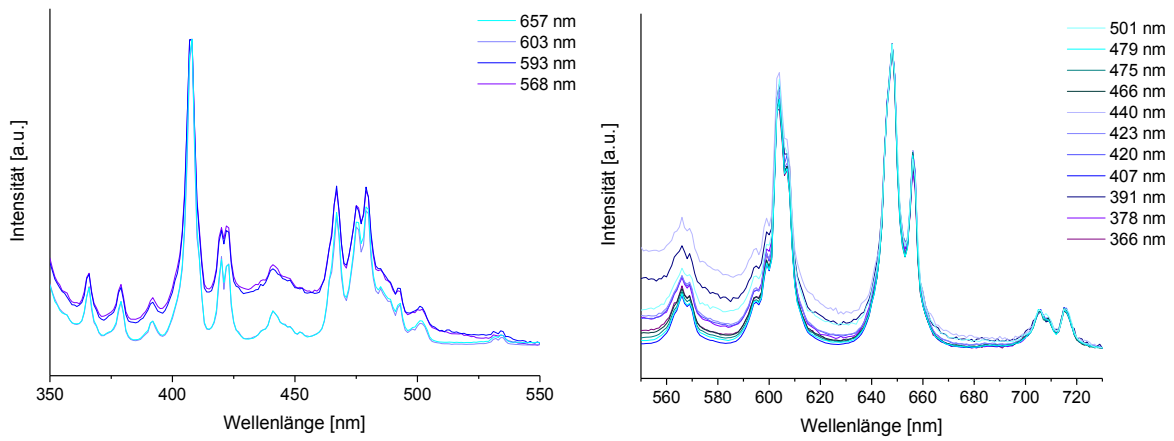


**Anh. 47** TEM-Aufnahmen von YVO<sub>4</sub>:Sm-NP mit H<sub>2</sub>Malo als Ligand (Y+Sm:Carbonsäure A) 1:0,33; B) 1:0,25; C) 1:0,20).

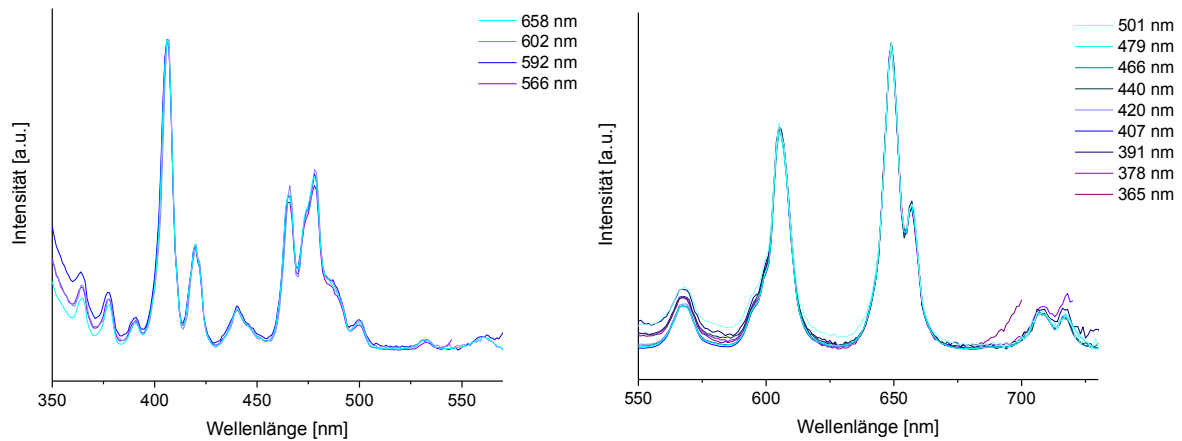
## Anhang – Abbildungen und Tabellen



**Anh. 48** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der YVO<sub>4</sub>:Sm-NP mit H<sub>2</sub>Iso (1:0,33).

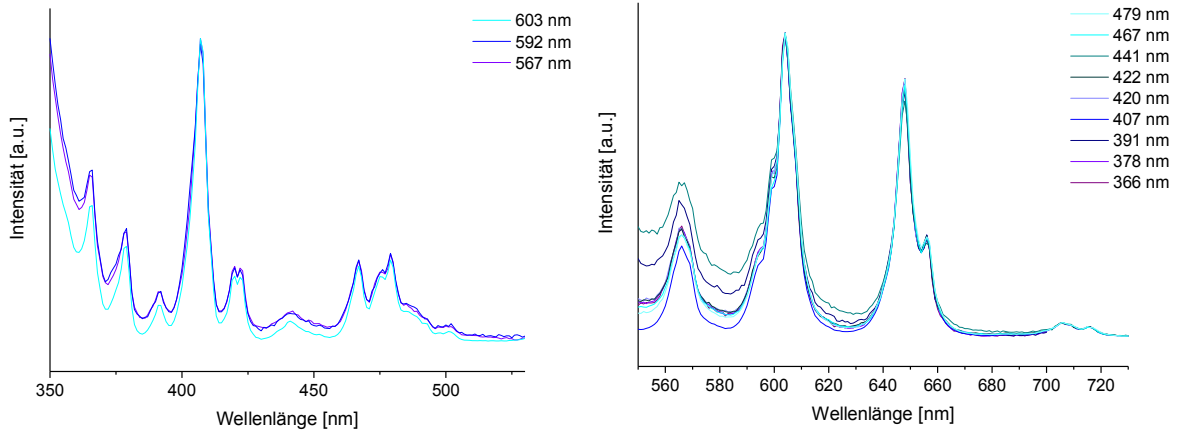


**Anh. 49** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der YVO<sub>4</sub>:Sm-NP mit H<sub>2</sub>Tere (1:0,25).

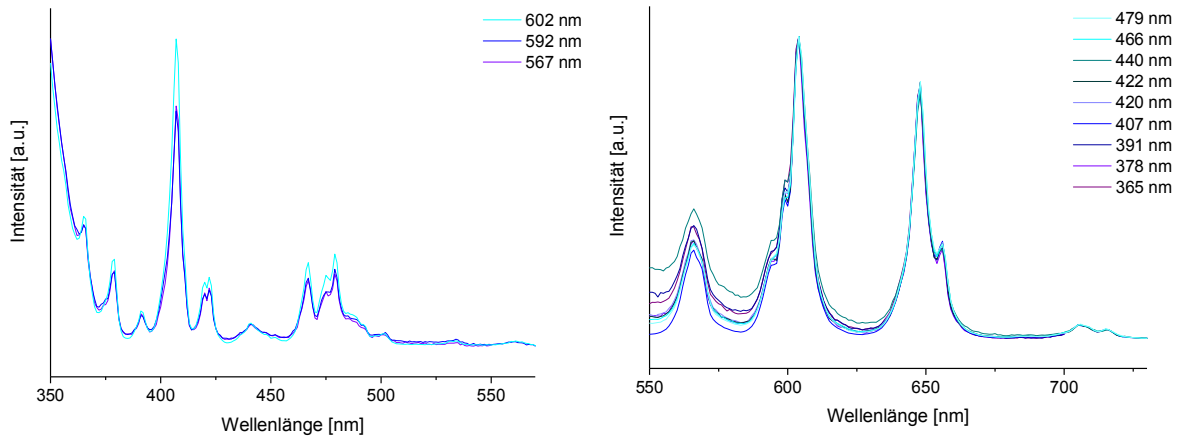


**Anh. 50** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der YVO<sub>4</sub>:Sm-NP mit H<sub>2</sub>Ox (1:0,33).

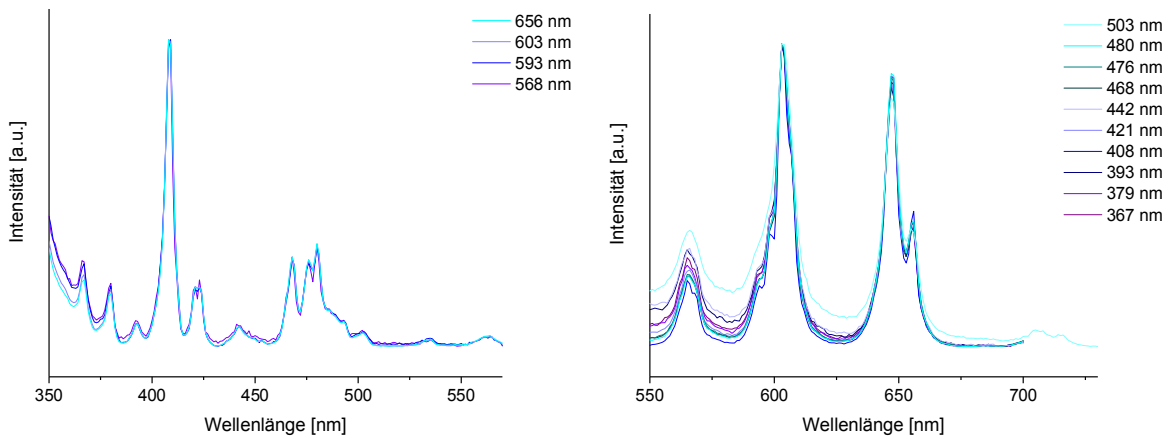
## Anhang – Abbildungen und Tabellen



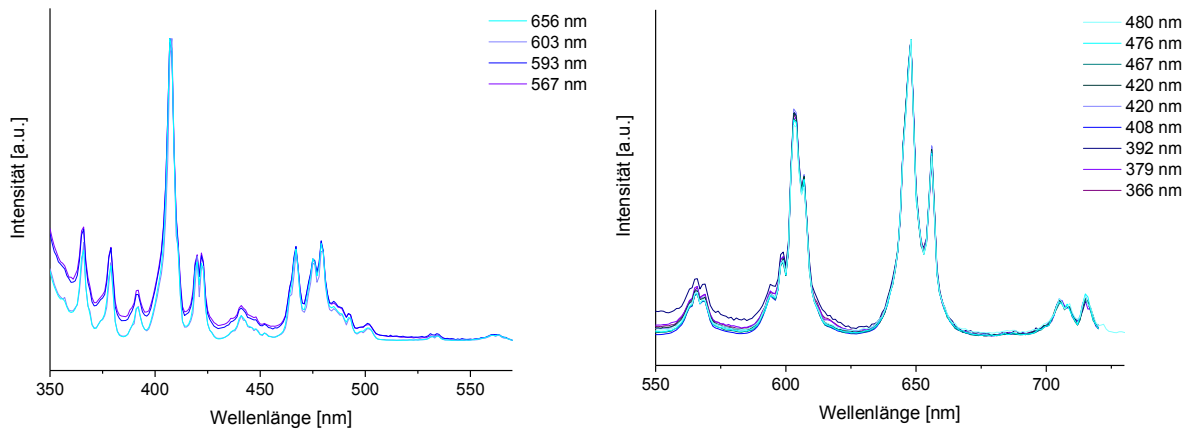
**Anh. 51** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4\text{:Sm-NP}$  mit  $\text{H}_2\text{Mal}$  (1:0,25).



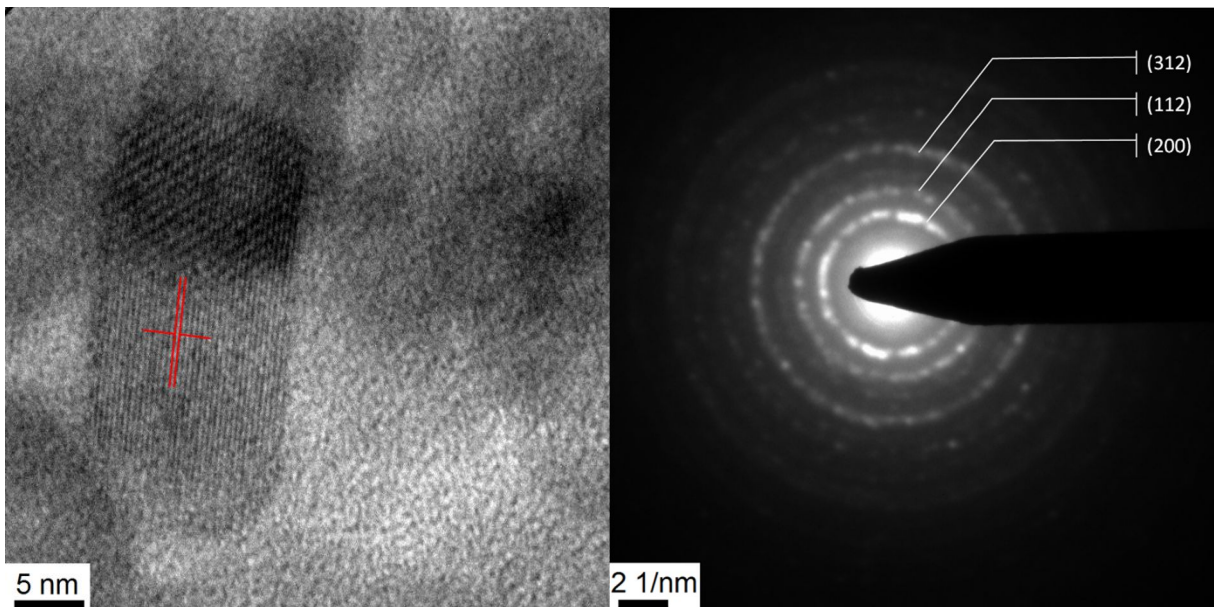
**Anh. 52** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4\text{:Sm-NP}$  mit  $\text{H}_2\text{Tar}$  (1:0,20).



**Anh. 53** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4\text{:Sm-NP}$  mit  $\text{H}_3\text{Cit}$  (1:0,33).



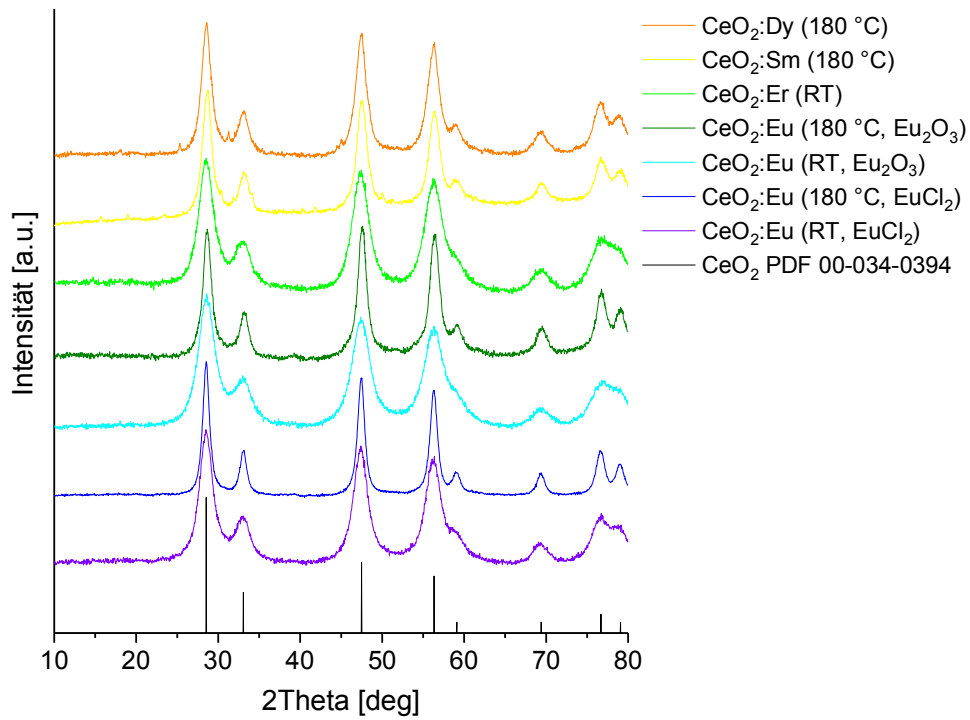
Anh. 54 Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{YVO}_4\text{:Sm-NP}$  mit  $\text{H}_2\text{Malo}$  (1:0,33).



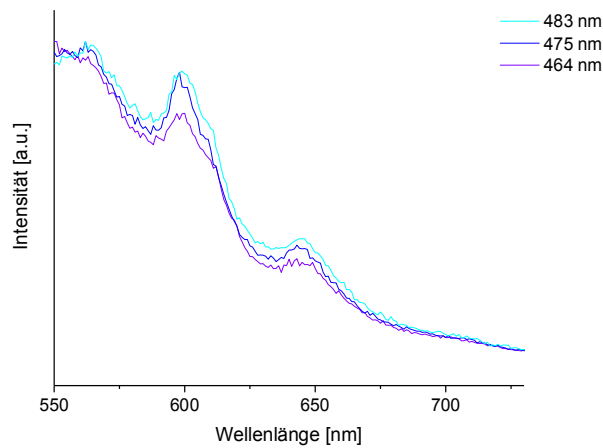
Anh. 55 Links: Netzebenen von  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$  mit  $\text{H}_2\text{Tere}$  (1:0,33), ((200); 3,8 Å) und rechts: Elektronenbeugung von  $\text{YVO}_4\text{:Sm}$  mit  $\text{H}_2\text{Ox}$  (1:0,20).



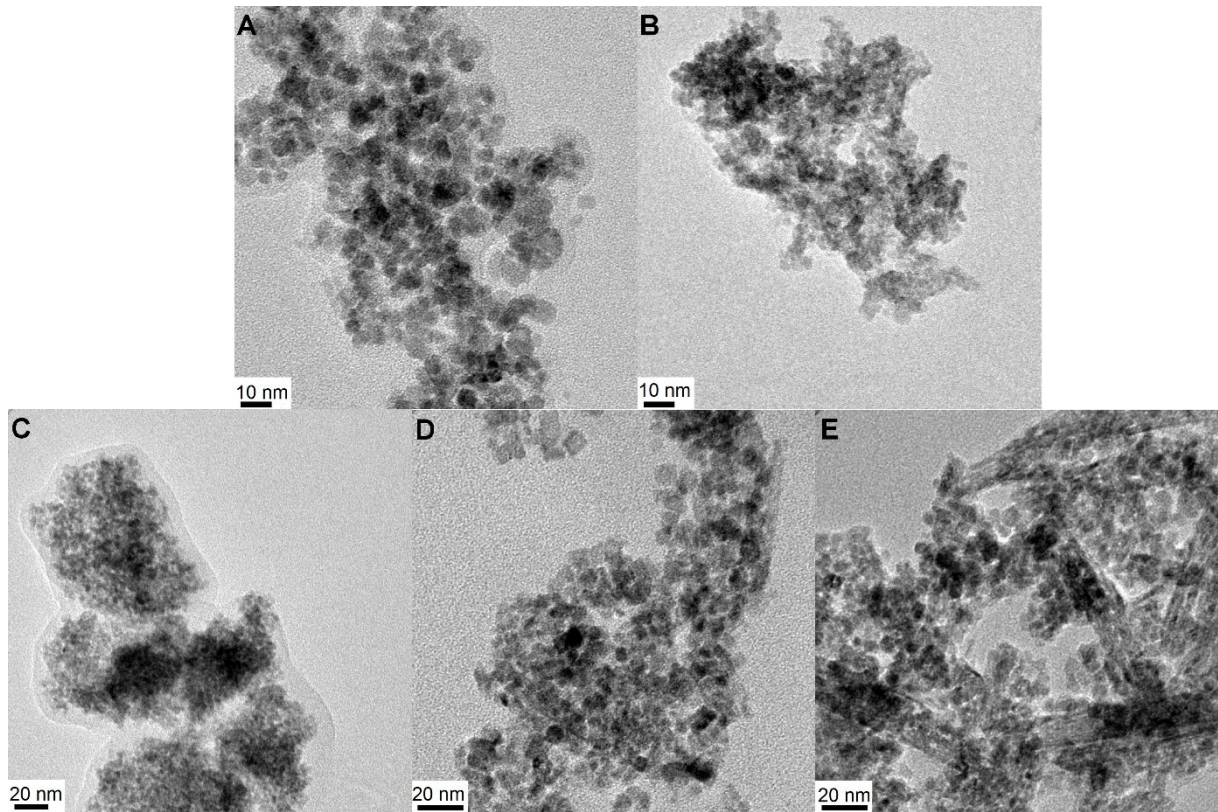
Anhang zu Kapitel 5.2.1



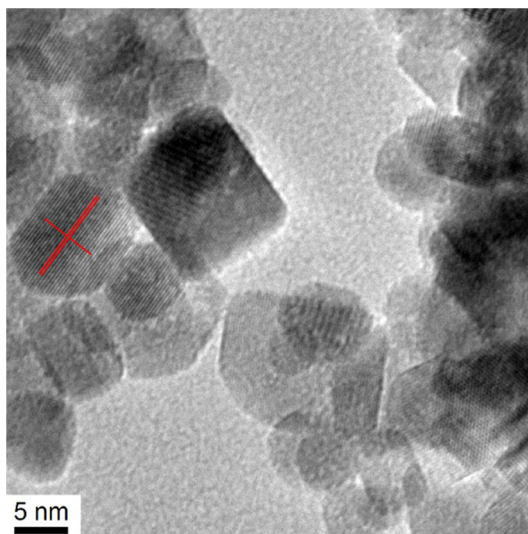
Anh. 56 Röntgenpulverdiffraktogramme der CeO<sub>2</sub>:Ln-NP.



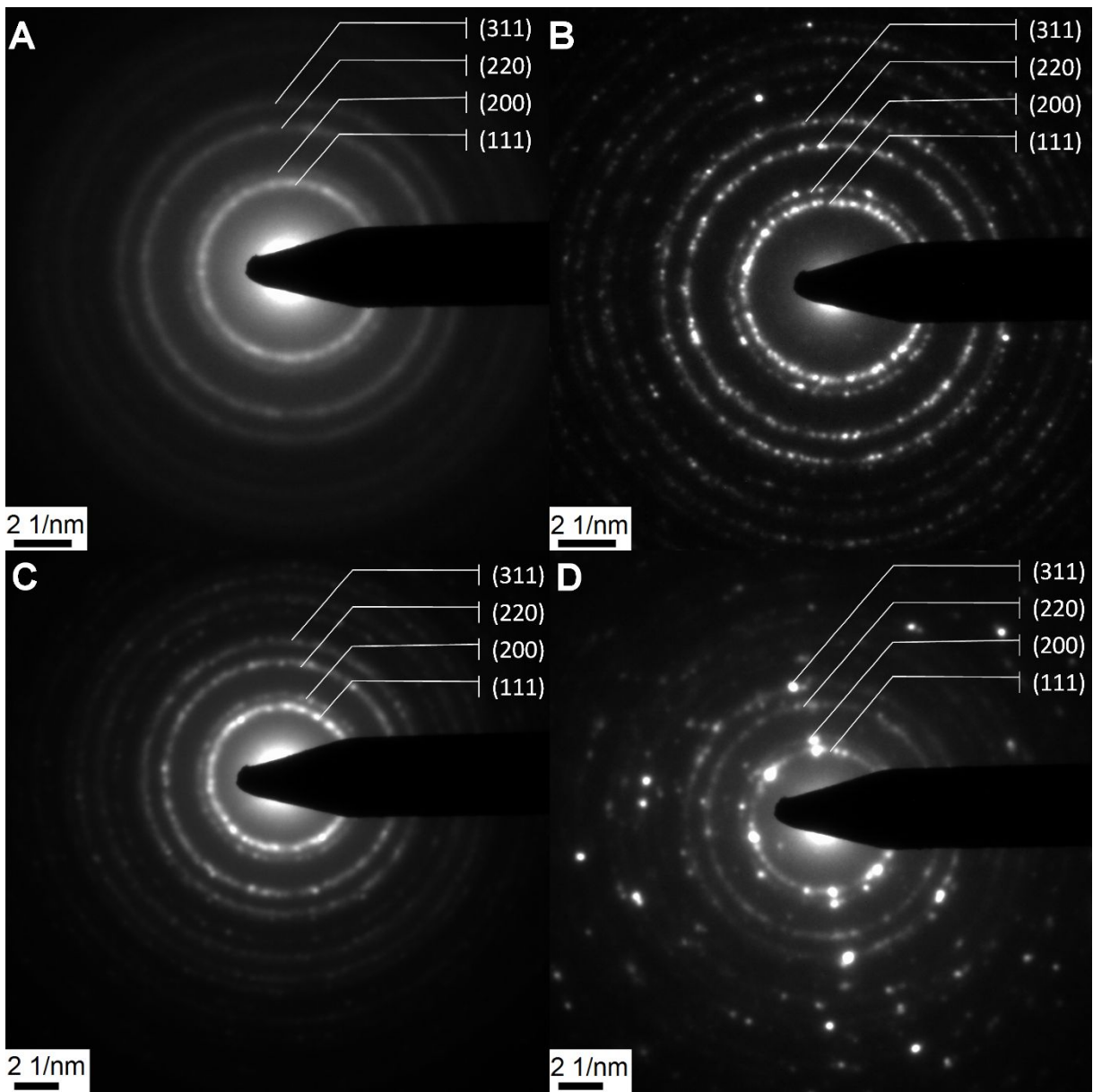
Anh. 57 Normierte Emissionsspektren der CeO<sub>2</sub>:Dy-NP.



**Anh. 58** TEM-Aufnahmen der  $\text{CeO}_2\text{:Ln-NP}$ ; A) Ln = Eu aus  $\text{EuCl}_2$ , 180 °C; B) Ln = Eu aus  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , RT; C) Ln = Er; D) Ln = Sm; E) Ln = Dy.



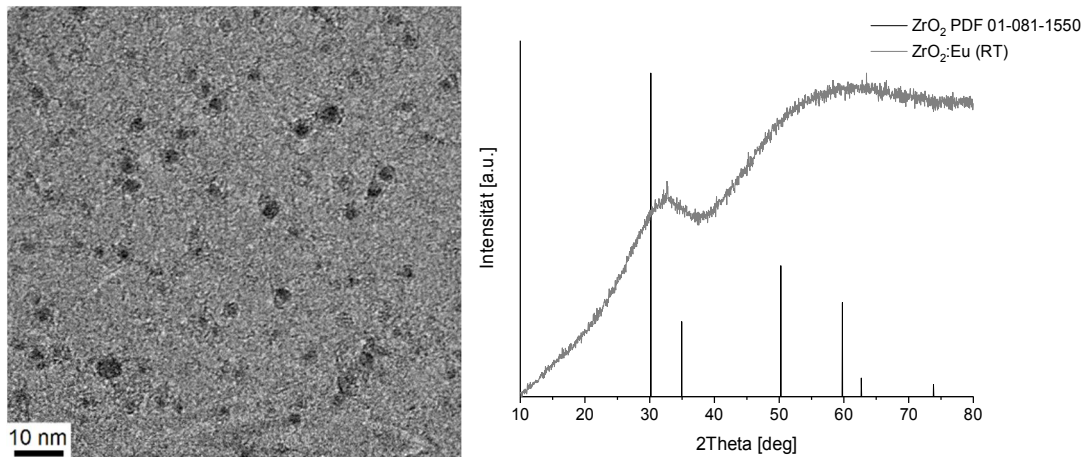
**Anh. 59** Netzebenen von  $\text{CeO}_2\text{:Eu}$  au  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 180 °C ((111); 3,1 Å).



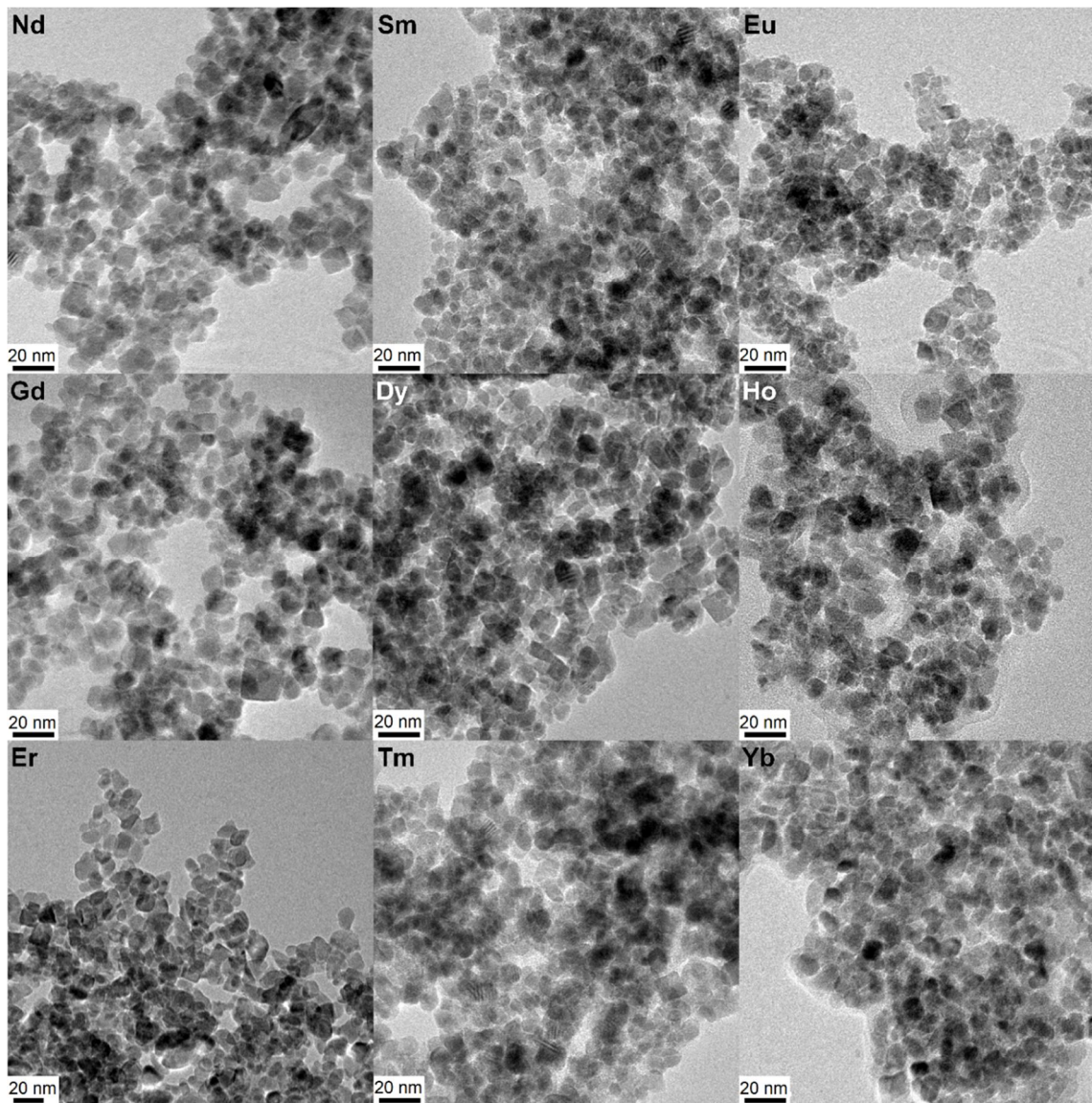
**Anh. 60** Elektronenbeugung der  $\text{CeO}_2:\text{Ln}$ -NP; A)  $\text{Ln} = \text{Eu}$  aus  $\text{EuCl}_2$ , RT; B)  $\text{Ln} = \text{Eu}$  aus  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $180^\circ\text{C}$ ; C)  $\text{Ln} = \text{Sm}$ ; D)  $\text{Ln} = \text{Dy}$ .



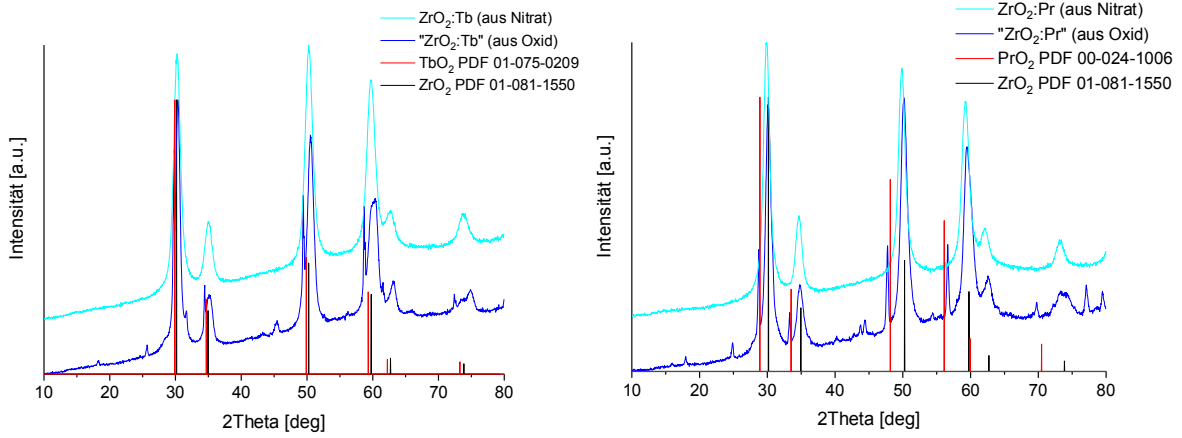
Anhang zu Kapitel 5.2.2



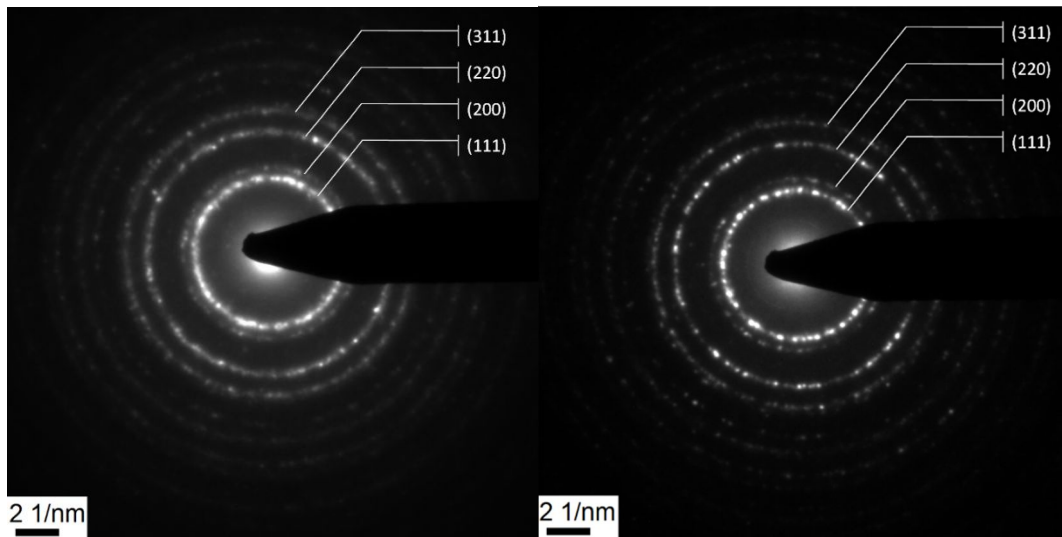
Anh. 61 TEM-Aufnahme und Röntgenpulverdiffraktogramm (normiert) von  $ZrO_2:Eu$ -NP, die bei RT synthetisiert wurden.



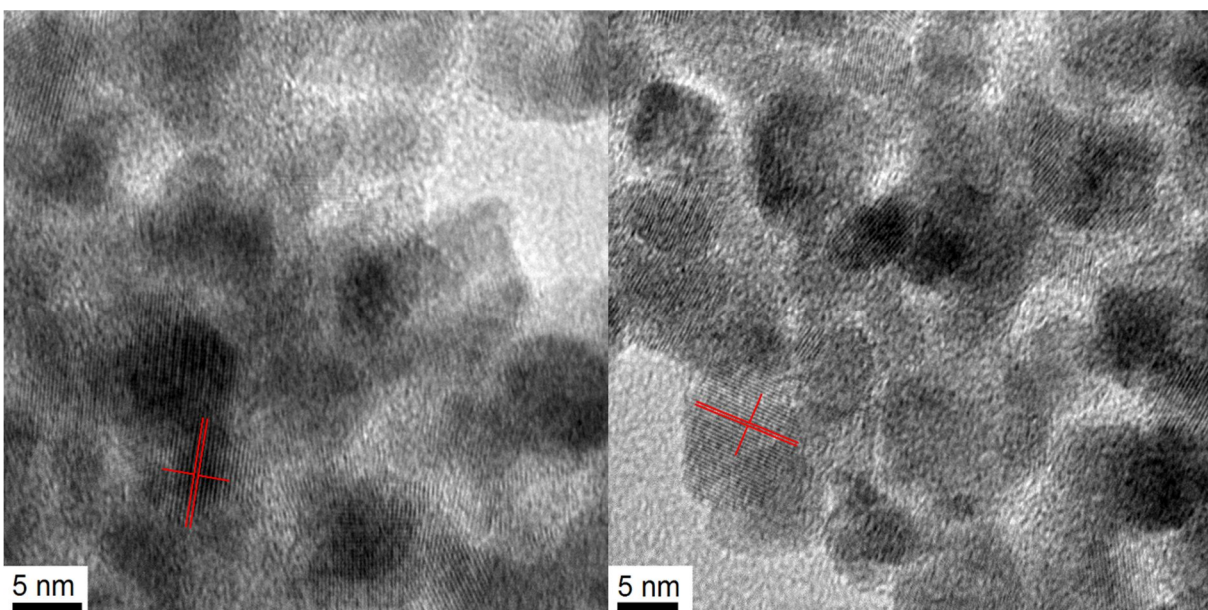
Anh. 62 TEM-Aufnahmen von  $ZrO_2:Ln$ -NP ausgehend von den Oxiden.



Anh. 63 Röntgenpulverdiffraktogramme der  $ZrO_2$ -NP mit Tb (links) und Pr (rechts) aus den Oxiden und den Nitraten.

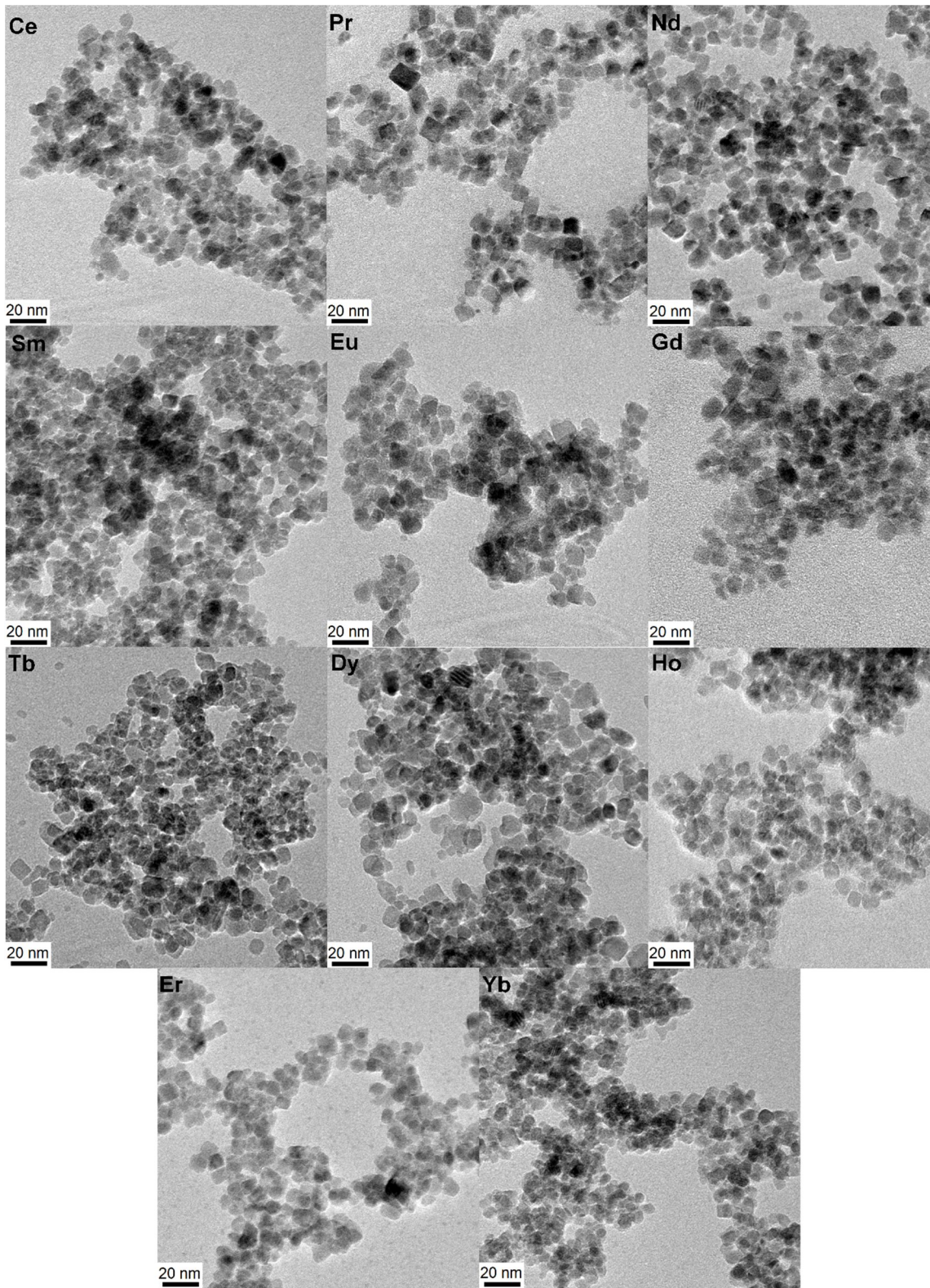


Anh. 64 Elektronenbeugung der  $ZrO_2$ :Dy, links: aus dem Oxid und rechts: aus dem Nitrat.



Anh. 65 Netzebenen von  $ZrO_2$ :Eu, links: aus dem Oxid ((111); 3,0 Å) und rechts: aus  $EuCl_2$  ((111); 3,1 Å).

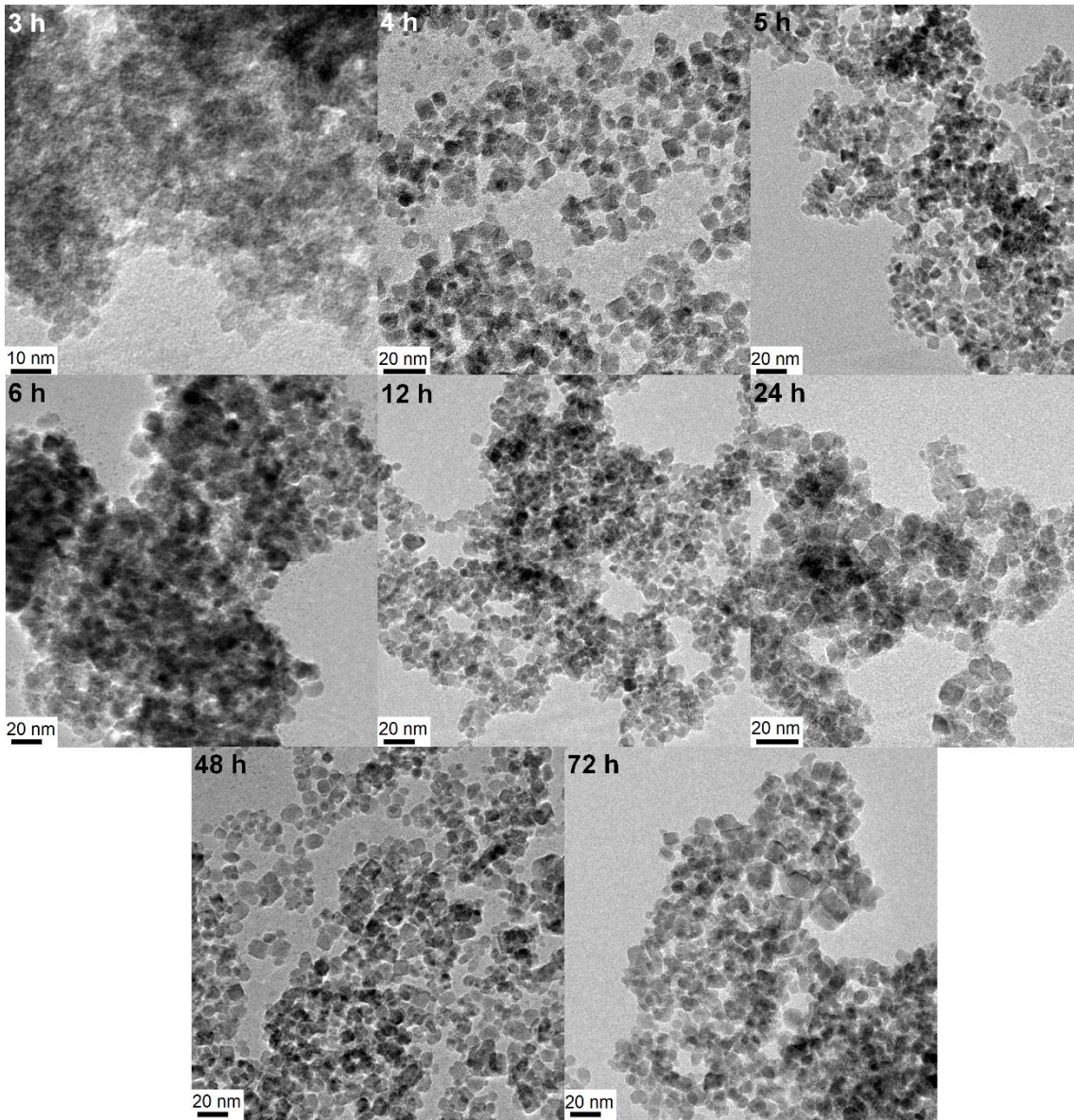




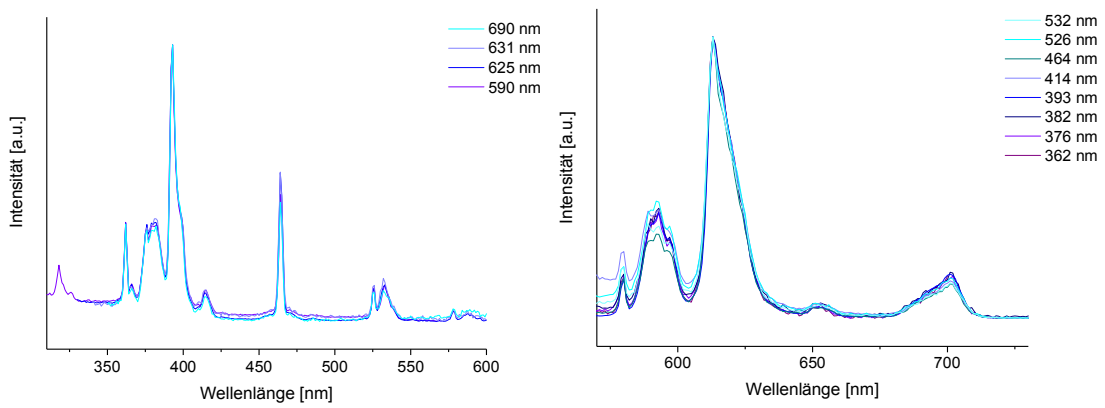
Anh. 66 TEM-Aufnahmen von ZrO<sub>2</sub>:Ln-NP ausgehend von den Nitraten.



Anhang zu Kapitel 5.2.2.1



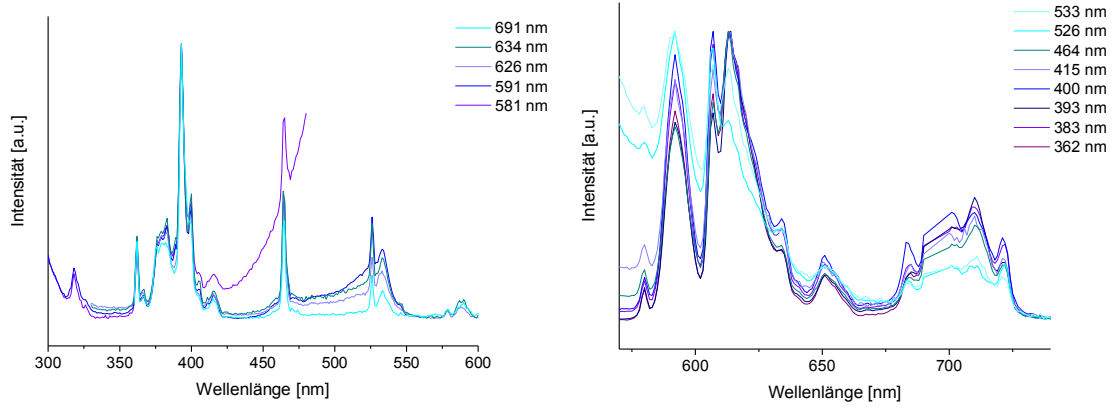
Anh. 67 TEM-Aufnahmen von ZrO<sub>2</sub>:Eu für unterschiedliche Synthesenzeiten.



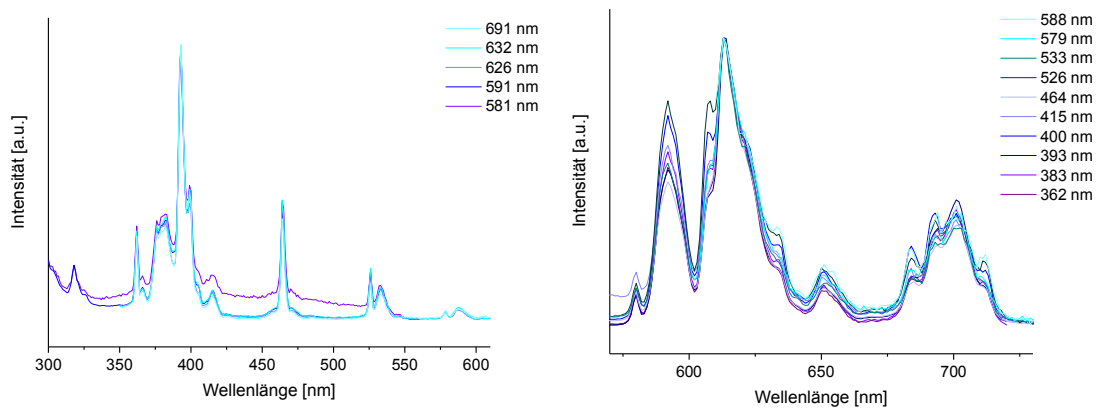
Anh. 68 Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP (Synthesezeit: 3 h).



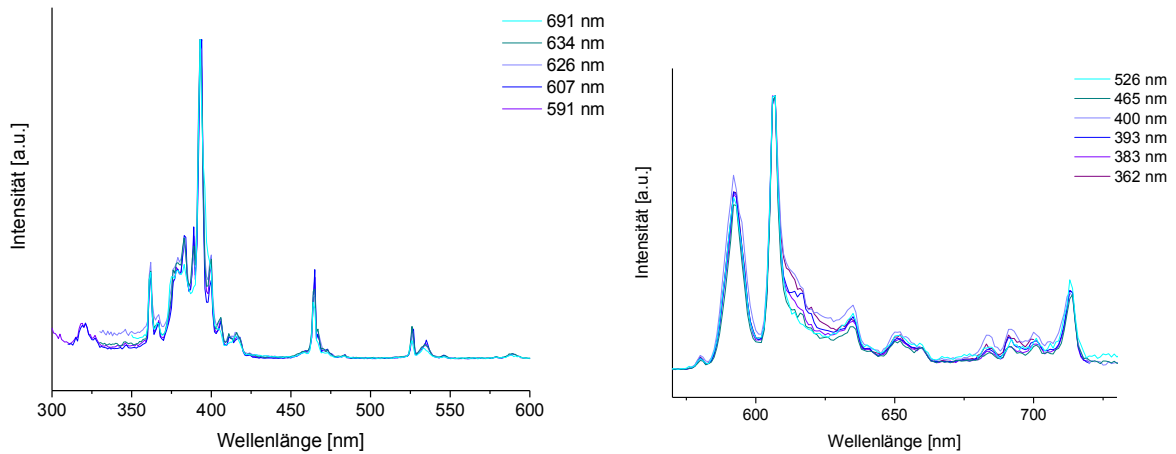
## Anhang – Abbildungen und Tabellen



**Anh. 69** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$  (Syntheszeit: 4 h).

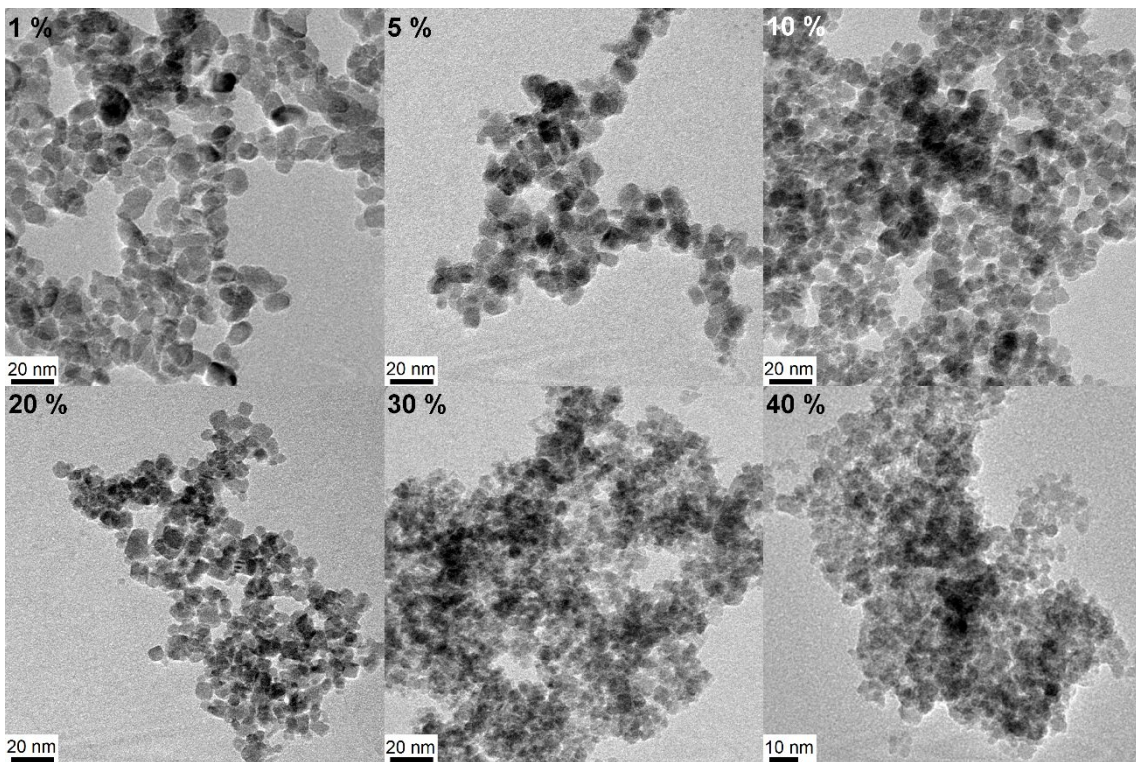


**Anh. 70** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$  (Syntheszeit: 5 h).

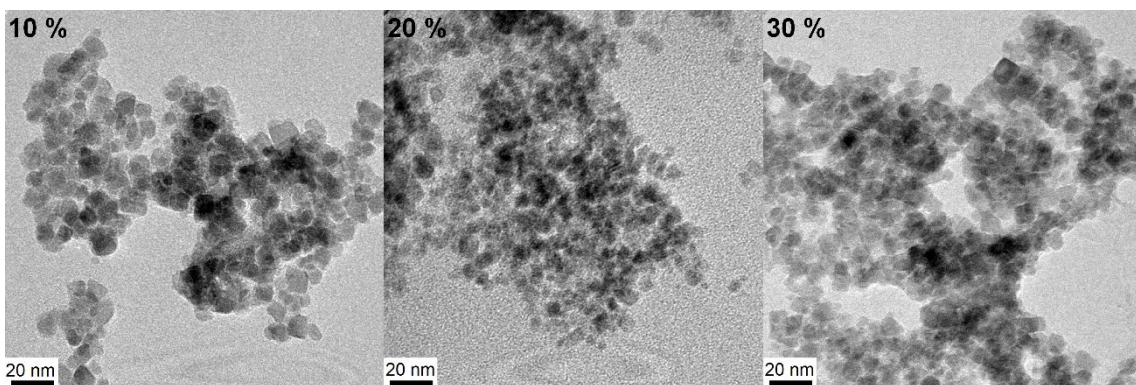


**Anh. 71** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu-NP}$  (Syntheszeit: 72 h).

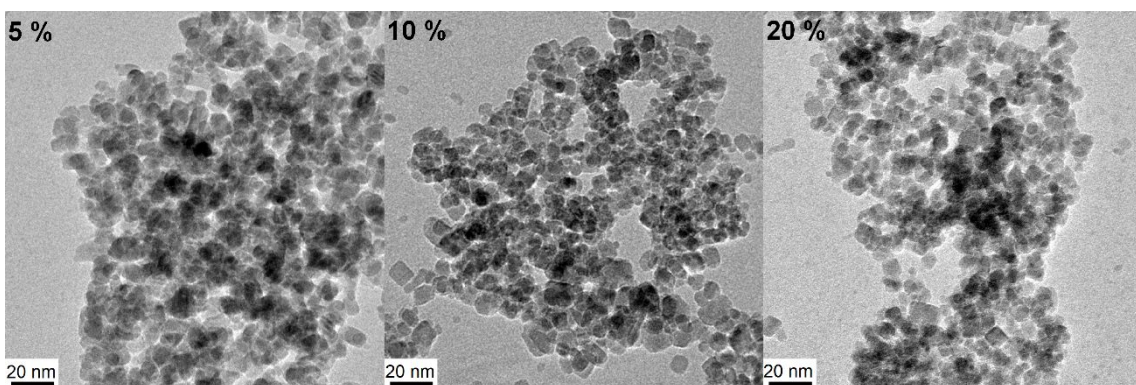
Anhang zu Kapitel 5.2.2.2



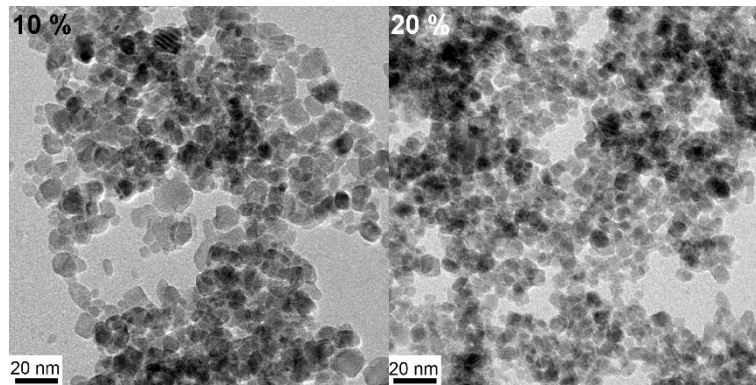
Anh. 72 TEM-Aufnahmen von ZrO<sub>2</sub>:Sm-NP mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.



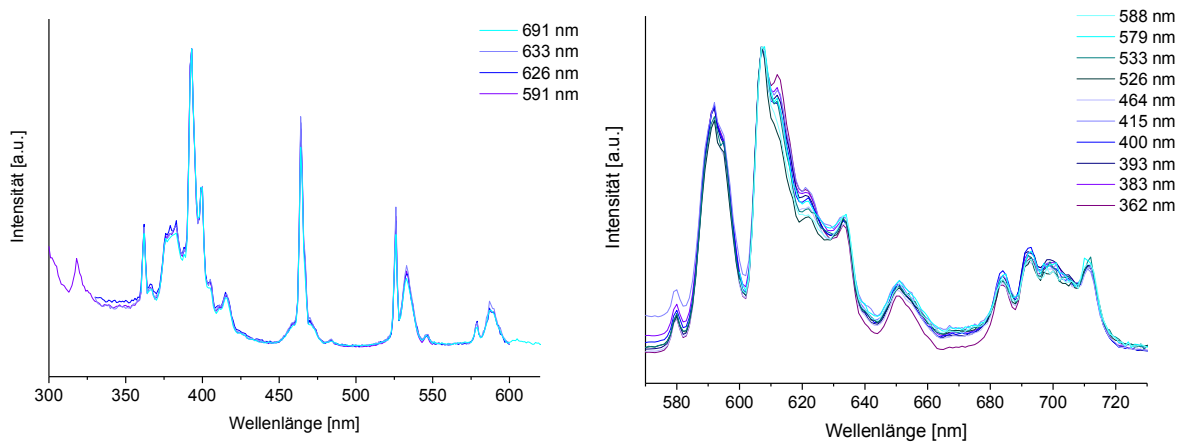
Anh. 73 TEM-Aufnahmen von ZrO<sub>2</sub>:Eu-NP mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.



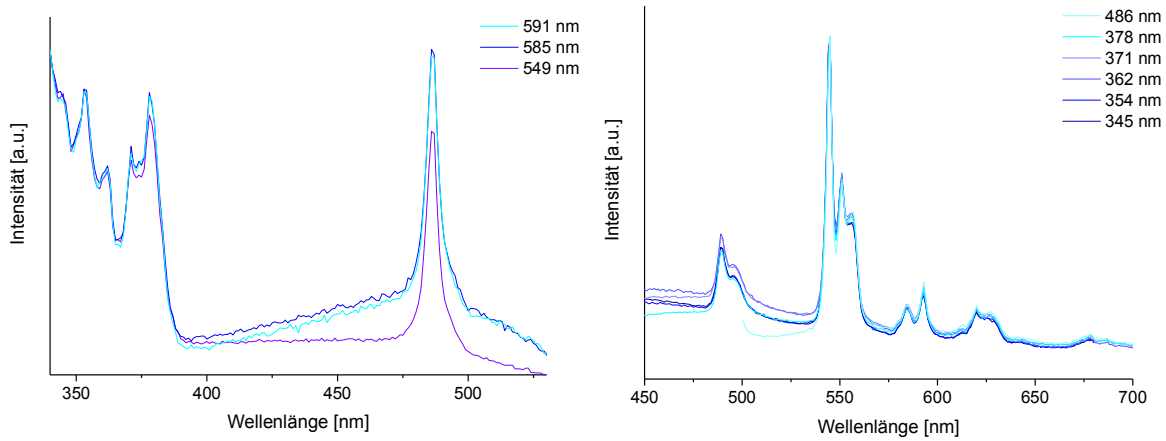
Anh. 74 TEM-Aufnahmen von ZrO<sub>2</sub>:Tb-NP mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.



Anh. 75 TEM-Aufnahmen von  $ZrO_2:Dy$ -NP mit unterschiedlichen Dotierungsgraden.

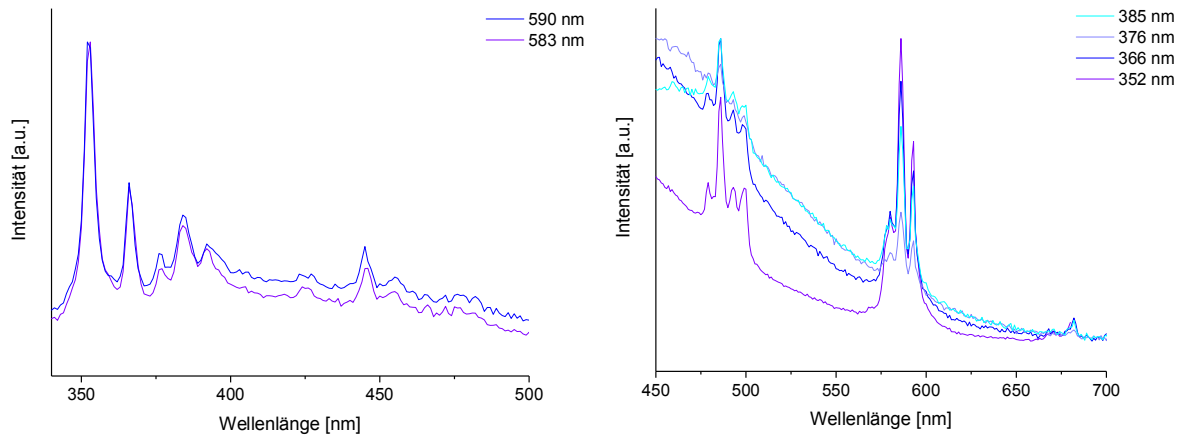


Anh. 76 Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $ZrO_2:Eu$  (20 mol-%).

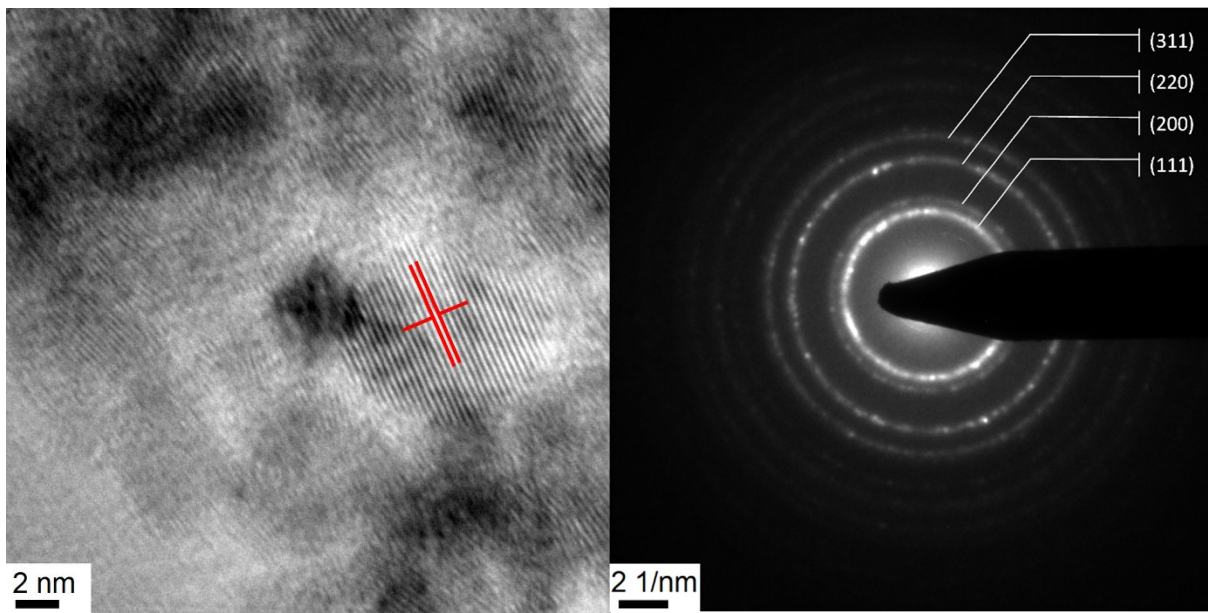


Anh. 77 Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $ZrO_2:Tb$  (5 mol-%).



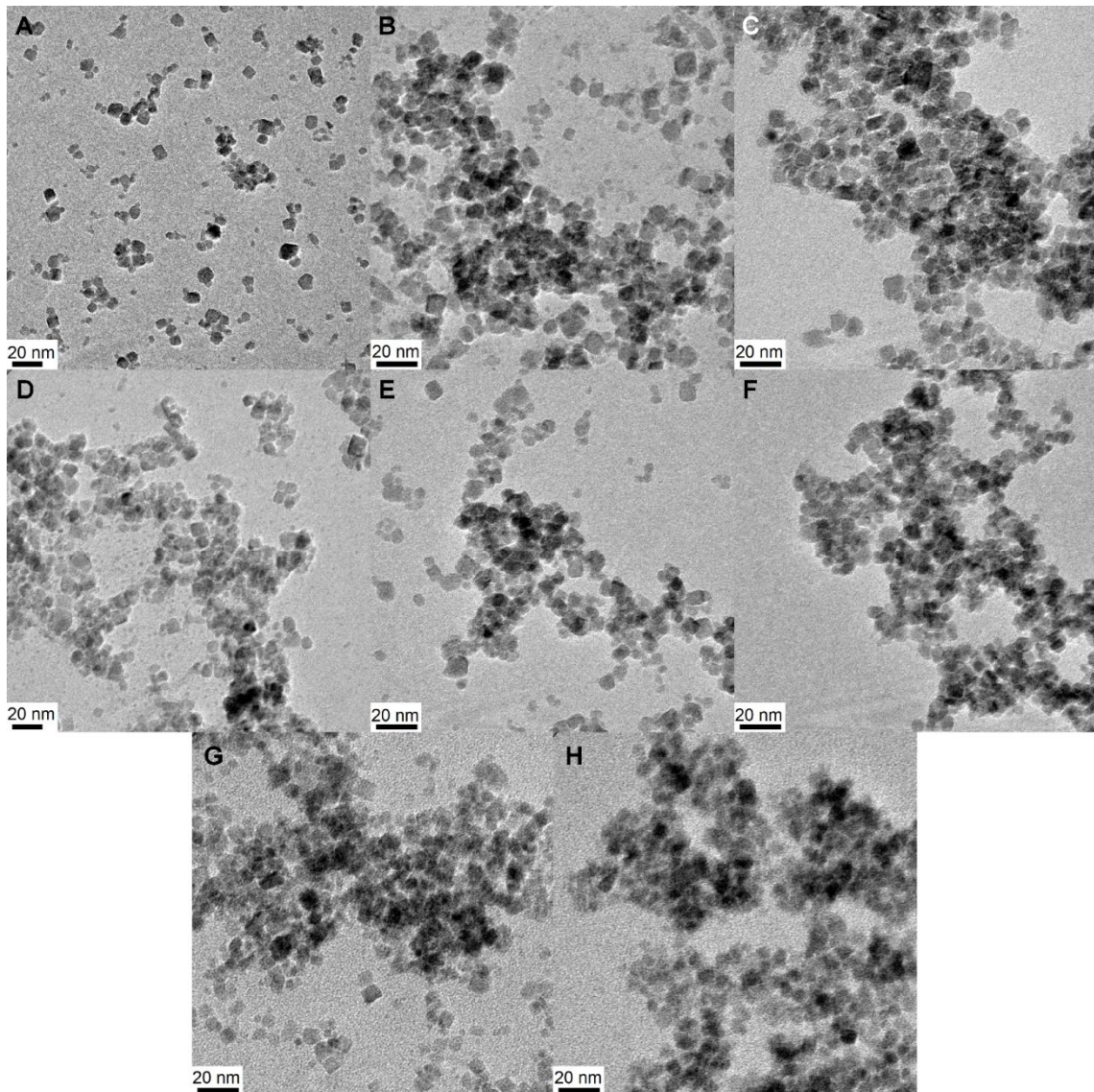


**Anh. 78** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Dy}$  (1 mol-%).

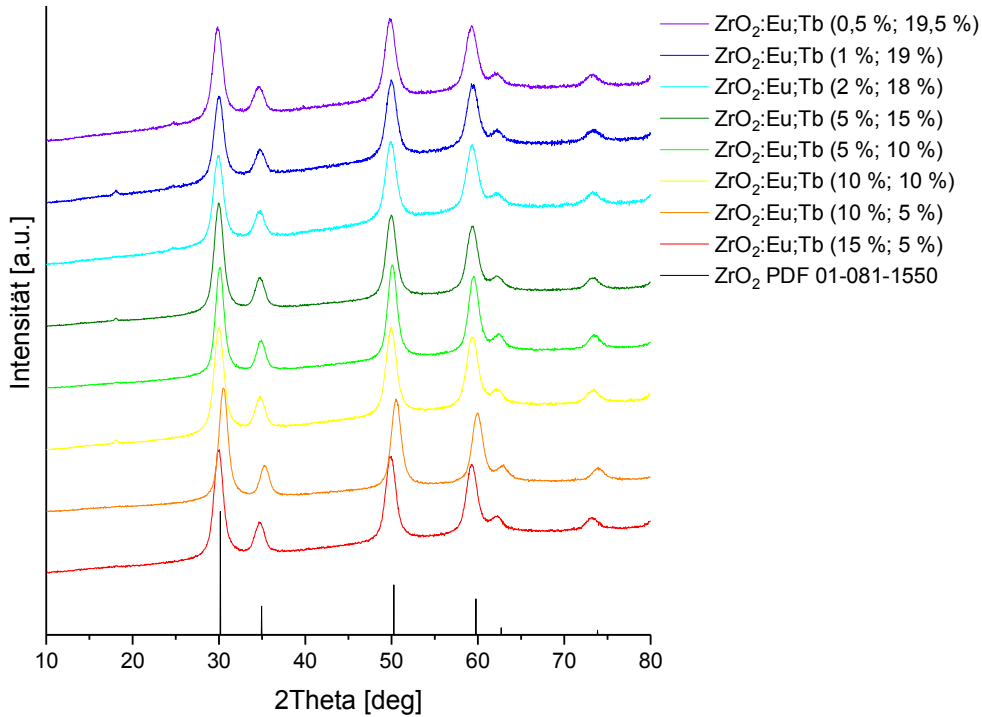


**Anh. 79** Links: Netzebenen von  $\text{ZrO}_2\text{:Sm}$  (40 mol-%) ((111); 2,9 Å) und rechts: Elektronenbeugung von  $\text{ZrO}_2\text{:Sm}$  (30 mol-%).

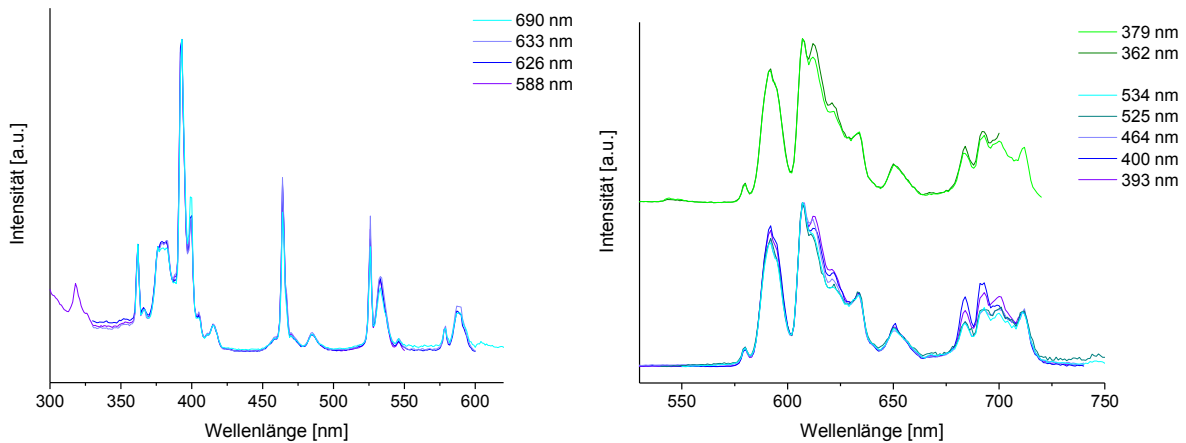
Anhang zu Kapitel 5.2.2.3



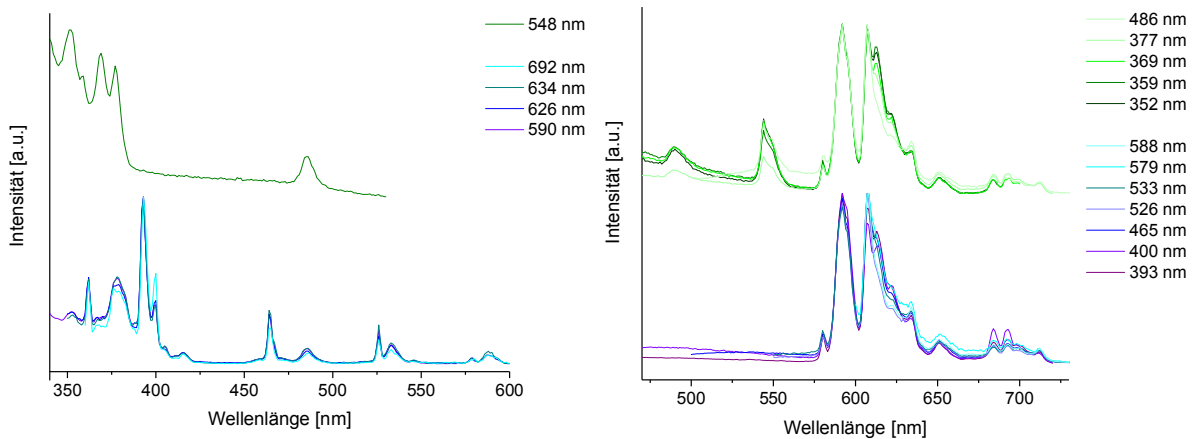
Anh. 80 TEM-Aufnahmen der  $ZrO_2:Eu,Tb$ -NP; Eu;Tb A) 15 %;5%, B) 10 %;5 %, C) 10 %;10 %, D) 5 %;10 %, E) 5 %;15 %, F) 2 %;18 %, G) 1 %;19 %, H) 0,5 %;19,5 %.



Anh. 81 Röntgenpulverdiffraktogramme der ZrO<sub>2</sub>:Eu,Tb-NP.

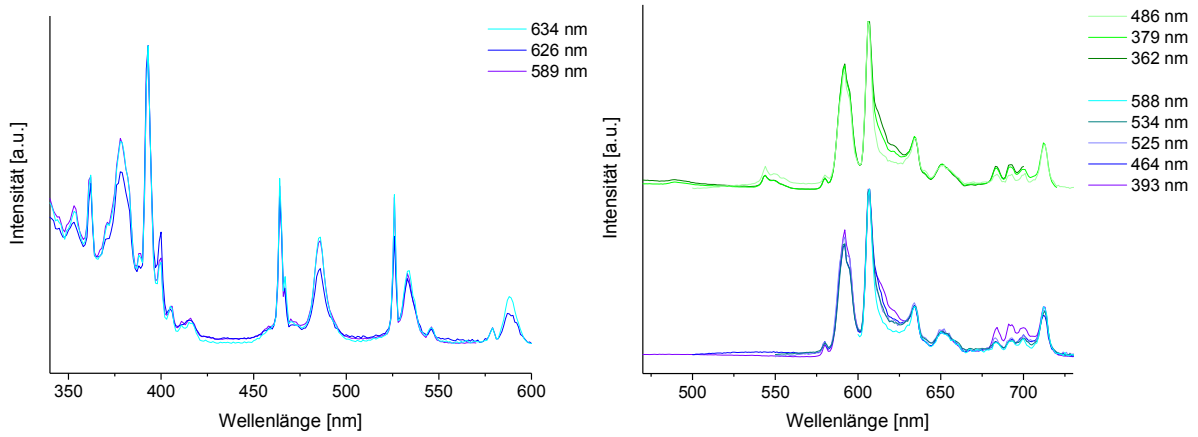


Anh. 82 Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der ZrO<sub>2</sub>:Eu,Tb-NP (15 %; 5 %).

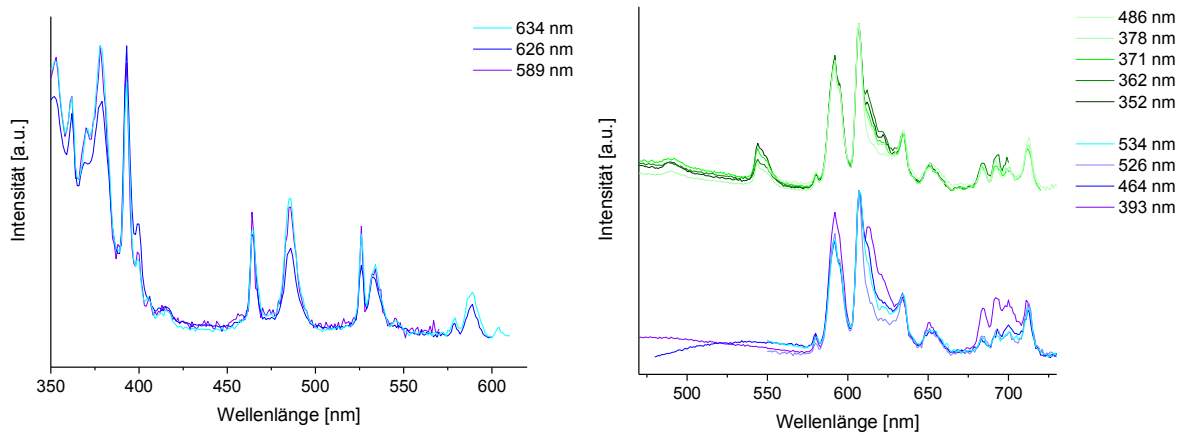


Anh. 83 Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der ZrO<sub>2</sub>:Eu,Tb-NP (10 %; 5 %).

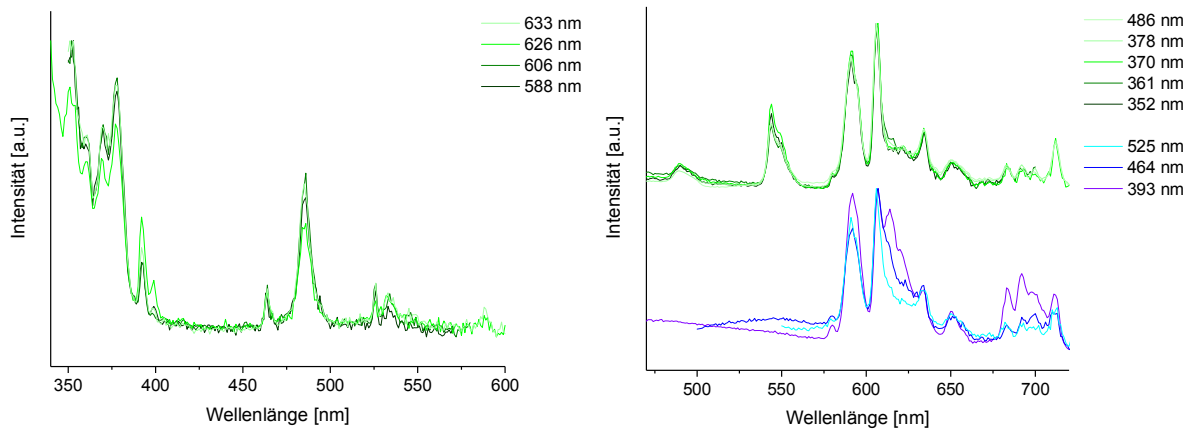




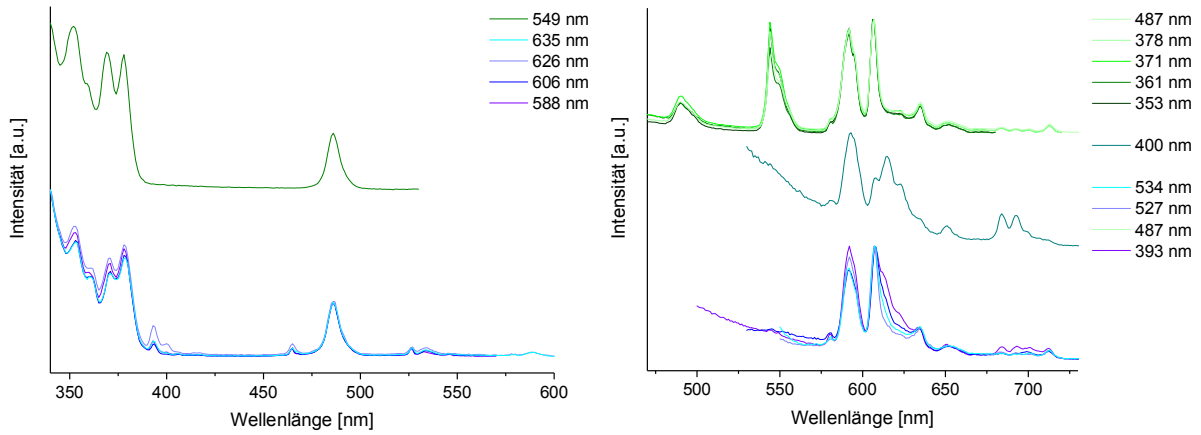
**Anh. 84** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu,Tb-NP}$  (5 %; 10 %).



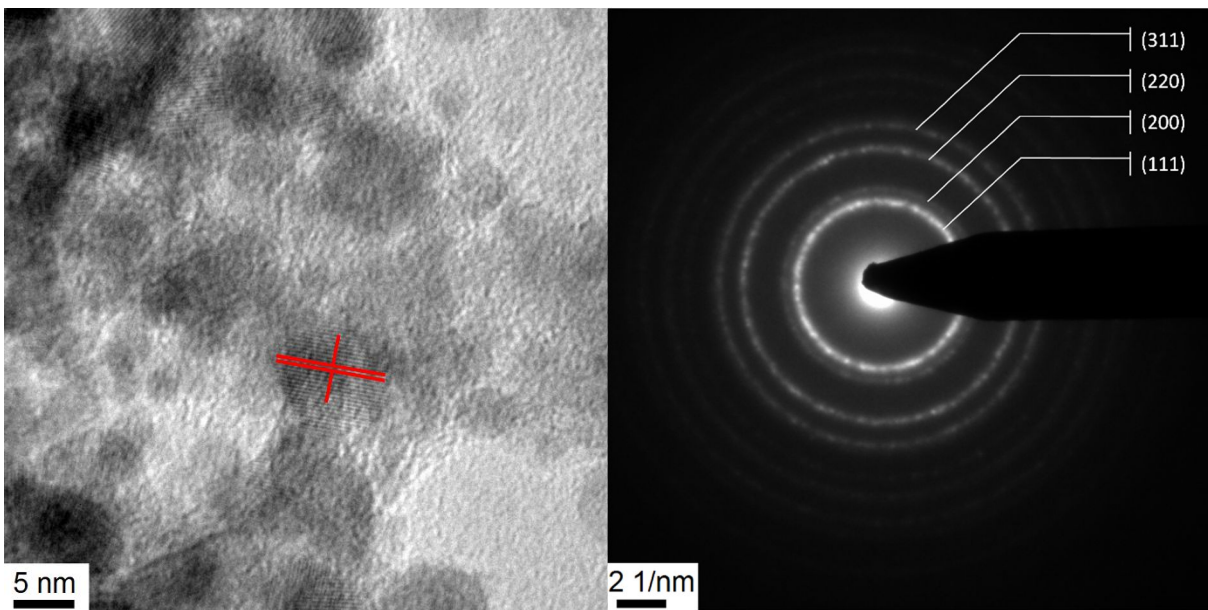
**Anh. 85** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu,Tb-NP}$  (5 %; 15 %).



**Anh. 86** Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $\text{ZrO}_2\text{:Eu,Tb-NP}$  (1 %; 19 %).



Anh. 87 Normierte Anregungs- (links) und Emissionsspektren (rechts) der  $ZrO_2:Eu,Tb$ -NP (0,5 %; 19,5 %).



Anh. 88 Links: Netzebenen von  $ZrO_2:Eu,Tb$  (5 %; 15 %) ((111); 3,0 Å) und rechts: Elektronenbeugung von  $ZrO_2:Eu,Tb$  (15 %, 5 %).