

**Von Gold Plasmonen und Exzitonen –  
Synthese, Charakterisierung und Applikationen  
von Gold Nanopartikeln**



**Dissertation**

**zur**

**Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

**eingereicht am  
Institut für Chemie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Potsdam**

**vorgelegt von  
Jana Bomm, geb. Quilitz**

**Potsdam, Oktober 2012**



Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:  
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
3.0 Deutschland  
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Gutachter:  
Priv. Doz. Dr. habil. J. Stumpe, Universität Potsdam  
Prof. Dr. J. Kneipp, Humboldt-Universität zu Berlin  
Prof. Dr. K. Rademann, Humboldt-Universität zu Berlin

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6640/>  
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-66402](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-66402)  
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-66402>



**© Copyright 2012  
Jana Bomm. All Rights Reserved.**



## Abstract

In this thesis, the synthesis and optical characterization of spherical gold nanoparticles (NP) with diameters larger than  $\sim 2$  nm, gold quantum dots (QDs) with diameters smaller than  $\sim 2$  nm and gold nanorods (NRs) with different lengths are presented. In addition, a novel one-pot synthesis for the preparation of thermosensitive gold QDs is introduced. Gold NP solutions appear red colored due to their strong absorption in the visible range at  $\sim 520$  nm. This absorption band is a result of surface plasmon resonance, which is caused by the coherent oscillation of conduction band electrons induced by an electromagnetic field. In contrast to spherical gold NPs, gold NRs show two surface plasmon bands due to their anisotropic shape, a transverse plasmon band at  $\sim 520$  nm and a longitudinal plasmon band depending on the aspect ratio (length-to-width-ratio) of the gold NRs. If the size of the gold NPs decreases to values below  $\sim 2$  nm, quantum-size confinement occurs and the surface plasmon band disappears. Additionally, the overlap between conduction band and valence band disappears, discrete electronic levels arise and a band gap is created. As a consequence of quantum confinement, the gold QDs show photoluminescence (PL) upon UV-irradiation. The gold QDs synthesized via the one-pot synthesis exhibit a broadband luminescence between 500 nm and 800 nm. The luminescence properties (emission peak, quantum yield, lifetime) strongly depend on the synthetic parameters like reaction temperature, stoichiometry and the surface ligand.

Gold NRs and gold QDs were incorporated into different polymers (e.g. cellulose triacetate). Polymer nanocomposite films showing optical anisotropy are obtained by stretching polymer films containing gold NRs uniaxial in a tensile test machine. In addition to the optical characterization of gold NRs and QDs, their thermal behavior in solution as well as in different nanocomposites is studied. A shortening of the gold NRs or a transformation into spherical gold NP is observed, if the polymer nanocomposites containing gold NRs are heated above a temperature of  $200$  °C. The PL of the synthesized gold QDs strongly depends on the ambient temperature. An increase of PL quantum yield (QY) and PL lifetime occur, if the solutions are cooled. The best PL QY of 16.6 % was observed for octadecyl mercaptan capped gold QDs at room temperature, which could be improved to 28.6 % when cooling the solutions to  $-7$  °C. Furthermore, optically anisotropic security labels containing gold NRs and thermosensitive security devices containing gold QDs are developed. Due to their unique optical properties, gold NRs and QDs are interesting candidates for optoelectronic as well as data storage devices and medical applications like biomedical imaging or cancer therapy.

## Abstract

In dieser Arbeit wurden sphärische Gold Nanopartikel (NP) mit einem Durchmesser größer  $\sim 2$  nm, Gold Quantenpunkte (QDs) mit einem Durchmesser kleiner  $\sim 2$  nm sowie Gold Nanostäbchen (NRs) unterschiedlicher Länge hergestellt und optisch charakterisiert. Zudem wurden zwei neue Syntheseverfahren für die Herstellung thermosensitiver Gold QDs entwickelt. Sphärische Gold NP zeigen eine Plasmonenbande bei  $\sim 520$  nm, die auf die kollektive Oszillation von Elektronen zurückzuführen ist. Gold NRs weisen aufgrund ihrer anisotropen Form zwei Plasmonenbanden auf, eine transversale Plasmonenbande bei  $\sim 520$  nm und eine longitudinale Plasmonenbande, die vom Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis der Gold NRs abhängig ist. Gold QDs besitzen keine Plasmonenbande, da ihre Elektronen Quantenbeschränkungen unterliegen. Gold QDs zeigen jedoch aufgrund diskreter Energieniveaus und einer Bandlücke Photolumineszenz (PL). Die synthetisierten Gold QDs besitzen eine Breitbandlumineszenz im Bereich von  $\sim 500$ - $800$  nm, wobei die Lumineszenzeigenschaften (Emissionspeak, Quantenausbeute, Lebenszeiten) stark von den Herstellungsbedingungen und den Oberflächenliganden abhängen. Die PL in Gold QDs ist ein sehr komplexes Phänomen und rührt vermutlich von Singulett- und Triplett-Zuständen her. Gold NRs und Gold QDs konnten in verschiedene Polymere wie bspw. Cellulosetriacetat eingearbeitet werden. Polymernanokomposite mit Gold NRs wurden erstmals unter definierten Bedingungen mechanisch gezogen, um Filme mit optisch anisotropen (richtungsabhängigen) Eigenschaften zu erhalten. Zudem wurde das Temperaturverhalten von Gold NRs und Gold QDs untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine lokale Variation der Größe und Form von Gold NRs in Polymernanokompositen durch Temperaturerhöhung auf  $225$ - $250$  °C erzielt werden kann. Es zeigte sich, dass die PL der Gold QDs stark temperaturabhängig ist, wodurch die PL QY der Proben beim Abkühlen ( $-7$  °C) auf knapp  $30$  % verdoppelt und beim Erhitzen auf  $70$  °C nahezu vollständig gelöscht werden konnte. Es konnte demonstriert werden, dass die Länge der Alkylkette des Oberflächenliganden einen Einfluss auf die Temperaturstabilität der Gold QDs hat. Zudem wurden verschiedene neuartige und optisch anisotrope Sicherheitslabels mit Gold NRs sowie thermosensitive Sicherheitslabel mit Gold QDs entwickelt. Ebenso scheinen Gold NRs und QDs für die und die Optoelektronik (bspw. Datenspeicherung) und die Medizin (bspw. Krebsdiagnostik bzw. -therapie) von großem Interesse zu sein.



## Eigene Publikationen

### ▪ Fachartikel und Buchkapitel

O. Ciftja (Ed.) Quantum Dots: Applications, Synthesis and Characterization, In *Thermosensitive Luminescent Gold Quantum Dots: Synthesis, Optical Characterization and Applications* J. Bomm, S. Döring, S. Stufler, J. Stumpe, Nova Science Publishers, New York, **2012**, pp 37-54.

J. Bomm, C. Günter, J. Stumpe, Synthesis and Optical Characterization of Thermosensitive, Luminescent Gold Nanodots, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 81–85.

J. Bomm, A. Büchtemann, A. J. Chatten, R. Bose, D. J. Farrell, N. L. A.Chan, Y. Xiao, L. H.Slooff, T. Meyer, A. Meyer, W. G. J. H. M. van Sark, R. Koole, Fabrication and full characterization of state-of-the-art quantum dot luminescent solar concentrators, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95*, 2087–2094.

J. Bomm, A. Büchtemann, A. Fiore, L. Manna, J. H. Nelson, D. Hill, W. G. J. H. M. van Sark, Fabrication and spectroscopic studies on highly luminescent CdSe/CdS nanorod polymer composites, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2010**, *1*, 94-100.

L. Tsakalacos (Ed.) Nanotechnology for Photovoltaics, In *Luminescent Solar Concentrators*, A. J. Chatten, R. Bose, D. J. Farrell, Y. Xiao, N. L. A. Chan, L. Manna, A. Büchtemann, J. Quilitz, M. G. Debije, K. W. J. Barnham, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2010**, pp 330-331.

J. Schaal, N. Kotzur, B. Dekowski, J. Quilitz, M. Klimakow, P. Wessig, V. Hagen, A novel photorearrangement of (coumarin-4-yl)methyl phenyl ethers, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2009**, *208*, 171–179.

W. G. J. H. M. van Sark, K. W. J. Barnham, L. H. Slooff, A. J. Chatten, A. Büchtemann, A. Meyer, S. J. McCormack, R. Koole, D. J. Farrell, R. Bose, E. Bende, A. R. Burgers, T. Budel, J. Quilitz, M. Kennedy, T. Meyer, S. H. Wadman, G. van Klink, G. van Koten, A. Meijerink,

D. Vanmaekelbergh, Luminescent Solar Concentrators – A review of recent results, *Optics Express*, **2008**, *16*, 21773-21792.

▪ **Patentanmeldungen**

DE 10 2008 052 043 A1 Fluoreszenz-Kollektor und dessen Verwendung  
US 2012/060897 A1, EP 2347452 A2 Fluorescence Collector and the use thereof  
DE 10 2013 102389 Anisotrope optische Elemente in cellulosebasierten Zusammensetzungen

▪ **Konferenzbeiträge**

J. Bomm, J. Stumpe, Synthesis, Characterization and Applications of Thermosensitive Gold QDs, In the Proceedings of the 23rd Lecture Conference on Photochemistry, Potsdam, Germany, **2012**.

J. Bomm, J. Stumpe, Synthesis, From Gold Plasmons and Excitons, In the Proceedings of the 23rd Lecture Conference on Photochemistry, Potsdam, Germany, **2012**.

J. Quilitz, A. Büchtemann, R. Koole, L. H. Slooff, L. Manna, A. Fiore, T. Meyer Highly Luminescent Nanorod and Quantum Dot Solar Concentrators, Nanotech Europe 2009, Berlin, Germany, **2009**.

J. Quilitz, A. Büchtemann, R. Koole, L. Manna, A. Fiore, L. H. Slooff, Fabrication and Characterisation of Nanorod and Quantum Dot Solar Concentrators, In the Proceedings of the 24th EU PVSEC, Hamburg, Germany, 2009.

J. Quilitz, A. Büchtemann, R. Koole, L. Manna, A. Fiore, L. H. Slooff, Fabrication and Characterization of Polymer Based Nanorod and Quantum Dot Solar Concentrators, In Proceedings of Frontiers in Polymer Science - International Symposium Celebrating the 50th Anniversary of the Journal Polymer, Mainz, Germany, **2009**.

R. Bose, D. J. Farrell, A. J. Chatten, M. Pravettoni, A. Büchtemann, J. Quilitz, A. Fiore, L. Manna and K. W. J. Barnham, Luminescent Solar Concentrators: Nanorods and Raytrace

Modeling, In Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaics Specialist Conference, San Diego, USA, **2008**.

R. Bose, D.J. Farrell, A.J. Chatten, M. Pravettoni, A. Büchtemann, J. Quilitz, A. Fiore, L. Manna, J. Nelson, A.P. Alivisatos and K.W.J. Barnham, The effect of size and dopant concentration on the performance of Nanorod Luminescent Solar Concentrators, In Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain, **2008**.

A. Büchteman, J. Quilitz., A. J. Chatten, D. J. Farrell, R. Bose, K. W. J. Barnham, Spectroscopic Studies on Luminescent Concentrator Samples“ 17th European Symposium on Polymer Spectroscopy, Seggauberg/Graz, Austria, **2007**.



## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AgNO <sub>3</sub>	Silbernitrat
AV	Aspektverhältnis
bspw.	beispielsweise
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
CTA	Cellulosetriacetat
CTAAuNRsK	Cellulosetriacetat-Gold-Nanostäbchen-Komposit(e)
CTAAuQDsK	CTA-Gold-Quantenpunkt-Komposit(e)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DDM	Dodecylmercaptan
DDM-Au-QDs	Dodecylmercaptan-beschichtete Gold Quantenpunkte
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HAuCl <sub>4</sub>	Tetrachlorgoldsäure
HOMO	höchstbindendes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
LMCT	Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (ligand-to-metal-charge-transfer)
LMNCT	Ligand-zu-Metallnanopartikelkern-Ladungstransfer (ligand-to-metal-nanoparticlecore-charge-transfer)
LSPR	lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (localized surface plasmon resonance)
LUMO	niedrigstes antibindendes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
NaBH <sub>4</sub>	Natriumborhydrid
NP	Nanopartikel
NRs	Nanostäbchen (nanorods)
ODM	Octadecylmercaptan
ODM-Au-QDs	Octadecylmercaptan-beschichtete Gold Quantenpunkte
PAuNRsK	Polymer-Gold-Nanostäbchen-Komposit(e)
PAuQDsK	Polymer-Gold-Quantenpunkt-Komposit(e)
PL	Photolumineszenz
PL QY	Photolumineszenzquantenausbeute
PMMA	Polymethylmethacrylat

PMMAAuNRsK	Polymtehylmethacrylat-Gold-Nanostäbchen-Komposit(e)
PVA	Polyvinylalkohol
PVAAuNRsK	Polyvinylalkohol-Gold-Nanostäbchen-Komposit(e)
QDs	Quantenpunkte (quantum dots)
QY	Quantenausbeute
RT	Raumtemperatur
SEBS	Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol Blockcopolymer
SEBSAuNRsK	SEBS-Gold-Nanostäbchen-Komposit(e)
SERS	oberflächenverstärkte Raman-Streuung (surface enhance Raman scattering)
SRG	Oberflächenreliefgitter (surface relief grating)
Tab.	Tabelle
TDM	Tetradecylmercaptan
TDM-Au-QDs	Tertradecylmercaptan-beschichtete Gold Quantenpunkte
TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

# Inhaltsverzeichnis

Abstract

Eigene Publikationen

Abkürzungsverzeichnis

<b>1. Kapitel 1 - Einleitender und Theoretischer Teil</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung	3
1.2 Zielstellung und Struktur der Dissertation	5
1.3 Optische und Elektronische Eigenschaften von Molekülen	6
1.4 Optische und Elektronische Eigenschaften von Volumenhalbleitern und Volumenmetallen	8
1.5 Optische und elektronische Eigenschaften von halbleitenden Nanopartikeln	10
1.6 Optische und elektronische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln	13
1.7 Optische und elektronische Eigenschaften von Gold	16
1.7.1 Bulk Gold	16
1.7.2 Sphärische Gold Nanopartikel	17
1.7.3 Gold Nanostäbchen	17
1.7.4 Gold Quantenpunkte	17
1.8 Nanokomposite	19
<b>2. Kapitel 2 - Gold Nanostäbchen</b>	<b>21</b>
2.1 Einleitung und Problemstellung des Kapitels	23
2.2 Synthese von Gold Nanostäbchen	26
2.3 Charakterisierung von Gold Nanostäbchen	28
2.3.1 UV/VIS-Spektroskopie	28
2.3.2 Zentrifugation der Gold Nanostäbchen	29
2.3.3 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)	33
2.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)	34
2.3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	35
2.4 Oberflächenmodifizierung von Gold Nanostäbchen	36
2.5 Herstellung von Polymer-Gold-Nanostäbchen-Kompositen	38
2.6 Herstellung anisotroper Polymer-Gold-Nanostäbchen-Komposite	41
2.7 Temperaturverhalten von Gold Nanostäbchen und Polymer-Gold-Nanostäbchen-Kompositen	48
2.7.1 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DSC)	51
2.7.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)	52
2.8 Applikationen von Gold Nanostäbchen	53
2.8.1 Polarisatoren und Farbfilter mit Gold Nanostäbchen	53
2.8.2 Sicherheitslabel und Datenspeicher mit Gold Nanostäbchen	54
2.8.3 Biomedizinische und Sensorische Anwendungen von Gold Nanostäbchen	62
2.9 Zusammenfassung des Kapitels	63
<b>3. Kapitel 3 - Gold Quantenpunkte</b>	<b>65</b>
3.1 Einleitung und Problemstellung des Kapitels	67
3.2 Synthese von Gold Quantenpunkten	68
3.3 Herstellung von Polymer-Gold-Quantenpunkt-Kompositen	70
3.4 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)	71

3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	71
3.6 UV/VIS-Messungen	72
3.7 Photolumineszenz bei Raumtemperatur	75
3.7.1 Lumineszenzspektren	75
3.7.2 Lumineszenzlebenszeiten	81
3.7.3 Lumineszenzquantenausbeute	83
3.8 Temperaturabhängige Lumineszenz von Gold Quantenpunkten	86
3.8.1 Temperaturabhängige Lumineszenzspektren	86
3.8.2 Temperaturabhängige Lumineszenzquantenausbeute	86
3.8.3 Temperaturabhängige Lumineszenzlebenszeiten	90
3.9 Applikationen von Gold Quantenpunkten	92
3.9.1 Oberflächenreliefgitter mit integrierten thermosensitiven Gold Quantenpunkten	93
3.9.2 Papier mit integrierten thermosensitiven Gold Quantenpunkten	96
3.10 Zusammenfassung des Kapitels	99
<b>4 Allgemeine Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>5 Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>6 Literatur</b>	<b>107</b>
<b>Anhang</b>	<b>113</b>
Ergänzende Informationen zu den experimentellen Arbeiten	115
Chemikalien	127
Technisches Equipment	128
Selbstständigkeitserklärung	131
Danksagung	133



# **Kapitel 1**

## **Einleitender und Theoretischer Teil**



## 1.1 Einleitung

Die optischen und elektronischen Eigenschaften von Metallen und Halbleitern ändern sich drastisch beim Übergang vom Volumenmaterial (Bulkmaterial) hin zum Nanomaterial.<sup>[1]</sup> Metallische und halbleitende Nanopartikel (NP) besitzen dabei faszinierende, jedoch vollkommen unterschiedliche Eigenschaften als die entsprechenden Volumenmaterialien. Die Eigenschaften der NP hängen zudem stark von der Größe, Form und chemischen Beschaffenheit der NP ab.<sup>[2, 3]</sup> Als NP werden Partikel mit einem Durchmesser von 1-100 nm angesehen.<sup>[4, 5]</sup> Wobei Gold NP das wohl erste beschriebene Nanomaterial der Welt darstellen. Bereits im 4. Jahrhundert vor Christus soll es in Ägypten bekannt gewesen sein.<sup>[2, 6]</sup> Aufgrund ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften sind in den letzten Jahren insbesondere metallische und halbleitende NP in das Interesse der Forschung gerückt.

Metallische NP mit einem Durchmesser von ~ 2-100 nm zeigen einzigartige optische Eigenschaften wie die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz.<sup>[7]</sup> Gold NP sind hierbei besonders interessant, da sie stabiler als bspw. Silber NP oder Kupfer NP und kostengünstiger als bspw. Platin NP herzustellen sind.

Eine besondere Klasse von NP, über die erstmals in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts berichtet wurde, stellen Quantenpunkte (quantum dots, QDs) dar. QDs bestehen aus nur wenigen Atomen und ähneln in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften Molekülen.<sup>[8]</sup> So besitzen QDs ebenfalls diskrete Energieniveaus und zeigen Photolumineszenz.<sup>[7, 9-12]</sup> Diese molekularen Eigenschaften waren lange Zeit nur für halbleitenden QDs bekannt.<sup>[11]</sup> Erst vor einigen Jahren wurden diese Eigenschaften auch für metallische NP beobachtet. In halbleitenden Materialien weitet sich die bereits im Volumenmaterial vorhandene Bandlücke zum QD hin auf. Bei metallischen NP mit einem Durchmesser kleiner als ~ 2 nm kommt es hingegen erst zur Ausbildung einer Bandlücke.<sup>[7, 12-15]</sup> Dies führt zu einer drastischen Änderung der elektronischen und optischen Eigenschaften der metallischen NP und zu einer vergleichbaren elektronischen Situation wie in halbleitenden QDs.<sup>[9, 16]</sup> Daher werden metallische NP mit einem Durchmesser kleiner als ca. 2 nm auch als metallische QDs bezeichnet.

Über halbleitende QDs gibt es eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit den elektronischen und optischen Eigenschaften sowie den möglichen Anwendungen in den

Bereichen der Optoelektronik oder der medizinischen Diagnostik beschäftigen. Halbleitende QDs weisen zwar einzigartige optische Eigenschaften auf, bestehen jedoch in der Regel aus toxischen Elementen wie Cadmium, Arsen oder Blei. Metallische QDs wie Gold QDs hingegen bieten den Vorteil, dass sie nicht toxisch sind.<sup>[17]</sup> Metallische QDs sind jedoch noch ein sehr junges Forschungsfeld und es gibt es bislang nur wenige Beispiele für metallische QDs. Zudem liegt die Photolumineszenzquantenausbeute (PL QY) von Gold QDs mit knapp 4 % deutlich unter der von halbleitenden QDs mit ~ 85 %.<sup>[15, 18]</sup> Daher wäre es wünschenswert neue Synthesemethoden zu entwickeln, mit denen sich Gold QDs mit einer höheren PL QY herstellen ließen.

Aufgrund ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften sind metallische NP insbesondere Gold NP interessant für Anwendungen im Bereich der Optoelektronik. Einen wichtigen Schritt zwischen der Synthese von NP und ihrer Verwendung in optoelektronischen Bauteilen stellt jedoch die erfolgreiche Einbettung der NP in geeignete Matrices insbesondere in Polymere dar. Es gibt bislang nur wenige Forschergruppen weltweit, die sich mit der Einbettung von Gold QDs in Polymere beschäftigt haben. Dabei konnten Gold QDs bislang nur in-situ in der jeweiligen Polymermatrix erzeugt werden.<sup>[13, 14]</sup> Im Gegenzug dazu wurden Gold Nanostäbchen (nanorods, NRs) bereits in verschiedene Matrices wie Polymere, Sol-Gele oder Flüssigkristalle eingearbeitet.<sup>[19, 20-23]</sup> Aufgrund ihrer anisotropen Form, ihrer hohen Absorptionskoeffizienten und ihrer Photostabilität sind metallische NRs hervorragend für die Herstellung von Polarisationsfiltern geeignet. Polarisationsfilter sind ein unabdingbares optoelektronisches Bauelement in jedem Flüssigkristalldisplay (liquid crystal display, LCD). Ebenso finden Polarisationsfilter in der Fotografie, in Polarisationsmikroskopen sowie in Sonnenbrillen Anwendung. Um jedoch Polarisationsfilter mit metallischen NRs herzustellen, müssen die NRs in der Polarisationsfiltermatrix gleich orientiert werden, wodurch ein optisch anisotropes Material erhalten wird. Metallische NRs konnten bereits in Polymerfilme eingebettet und die eingebetteten NRs durch Erhitzen und manuelles Recken des Polymerfilms orientiert werden.<sup>[22-24]</sup> Bislang gibt es jedoch keine Untersuchungen unter definierten Bedingungen zur Herstellung anisotroper Polymernanokomposite mit metallischen NRs. Solche Untersuchungen sind jedoch von fundamentaler Bedeutung für die kommerzielle Produktion von Polarisationsfiltern mit metallischen NRs.

Gold-NRs-Komposite eignen sich zudem für die Herstellung von Datenspeichern, die gigantische Datenmengen (1 Terrabit/cm<sup>3</sup>) speichern können, wodurch sie in Zukunft

zunehmend an Bedeutung gewinnen werden. <sup>[21, 23, 25-26]</sup> Bei der Laserbestrahlung von Gold-NRs-Kompositen wandeln sich Gold NRs in sphärische Gold NP um, wodurch sich Informationen einschreiben lassen. In einigen Arbeiten wird davon ausgegangen, dass durch die lokale Laserbestrahlung der Schmelzpunkt von Gold (1064 °C) überschritten wird und sich deshalb sphärische Gold NP bilden. <sup>[21, 26-27]</sup> Andererseits konnte eine rein thermische Umwandlung von nackten Gold NRs zu sphärischen Gold NP auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Gold beobachten werden. <sup>[28-29]</sup> Es wurde bislang jedoch noch nicht untersucht, ob eine solche Umwandlung ohne Laserbestrahlung durch rein thermische Behandlung in einem Gold-NRs-Komposit möglich ist. Ebenso wurden bis dato noch keine thermischen Untersuchungen an Gold-QDs-Kompositen vorgenommen.

Einfache Synthesen, die Charakterisierung der optischen Eigenschaften sowie die Kenntnis der thermischen Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von Gold NP unterschiedlicher Form und Größe sind jedoch die Voraussetzung, um sie in Zukunft in kommerziell erhältliche optoelektronische Bauelemente integrieren zu können.

## **1.2 Zielstellung und Struktur der Dissertation**

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Gold NP unterschiedlicher Größe und Form zu synthetisieren, diese optisch zu charakterisieren und Applikationen für diese aufzuzeigen. Die Dissertation teilt sich in drei Kapitel.

Im ersten Kapitel soll ein grundlegender Überblick über die optischen und elektronischen Eigenschaften von Molekülen, Volumenhalbleitern- und metallen sowie halbleitenden und metallischen NP insbesondere von Gold NP gegeben werden.

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Gold NRs. Das Ziel ist es, Gold NRs unterschiedlicher Länge zu synthetisieren, optisch mittels UV/VIS-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu charakterisieren und die Oberfläche der Gold NRs im Hinblick auf die Einarbeitung in eine polymere Matrix zu modifizieren. Die Gold NRs sind in unterschiedliche Polymere einzubetten und die erhaltenen Polymernanokomposite sind optisch zu charakterisieren. Gold NRs sind im Polymer unter definierten Bedingungen orientiert anzuordnen, um optisch anisotrope Polymernano-

komposite herzustellen. Hierbei soll die Abhängigkeit der optischen Anisotropie vom Reckfaktor des gereckten Polymernanokomposite untersucht werden. Die optische Anisotropie ist mittels polarisierter UV/VIS-Spektroskopie und Mikroskopie zu belegen. Zudem ist zu überprüfen, ob eine Umwandlung von Gold NRs in sphärische Gold NP in einem Polymernanokomposit ohne Laserbestrahlung durch reine Temperatureinwirkung möglich ist.

Im dritten Kapitel sollen Gold QDs synthetisiert und optisch mittels UV/VIS- sowie Fluoreszenzspektroskopie und TEM charakterisiert werden. Die synthetisierten Gold QDs sind in eine polymere Matrix einzubetten. Außerdem ist das Temperaturverhalten von Gold QDs in Lösung sowie im Polymer im Hinblick auf die Lumineszenzeigenschaften (PL QY und Lebenszeit) zu analysieren. Es soll zudem untersucht werden, ob der Oberflächenligand einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von Gold QDs hat.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse aus den durchgeführten Arbeiten sowie der Literatur sollen mögliche Anwendungen von Gold NRs und Gold QDs aufgezeigt und neue Anwendungen vorgeschlagen werden.

### **1.3 Optische und Elektronische Eigenschaften von Molekülen** <sup>[30-31]</sup>

Für die Betrachtung der elektronischen Struktur von Molekülen kann die Molekülorbitaltheorie herangezogen werden. <sup>[32, 33]</sup> Bei dieser werden die Atomorbitale, der am Molekülaufbau beteiligten Atome, linear zu bindenden bzw. antibindenden Molekülorbitalen kombiniert (siehe Abb. 1). Dabei wird das höchste bindende Molekülorbital als HOMO (highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. <sup>[8]</sup>

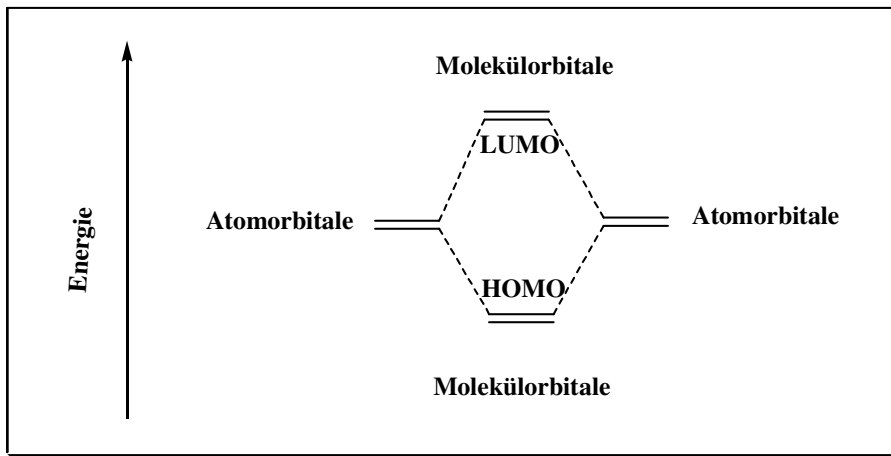


Abb. 1 Schematische Darstellung eines Molekülorbitalschemas

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen führt bei der Absorption von Photonen zur Anregung von Elektronen, im Allgemeinen Valenzelektronen. Die Anregung erfolgt dabei aus dem Schwingungsgrundzustand ( $S_0$ ) und führt zu einer Anhebung von Elektronen in den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) oder in einen höher angeregten Zustand ( $S_n$ , siehe Abb. 2). Der Übergang in den elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) kann dabei strahlend zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität (Fluoreszenz) oder verschiedener Spinmultiplizität (Phosphoreszenz) erfolgen (siehe Abb. 2). Fluoreszenz erfolgt dabei aus dem Singulett-Zustand ( $S_1$ ) heraus. Sie geht dabei grundsätzlich vom nullten vibronischen Niveau des ersten angeregten Singulett-Zustandes aus (Kasha-Regel), welches durch innere Konversion (internal conversion, IC) erreicht wird. Phosphoreszenz kann erst im Anschluss an einen Interkombinations- (intersystem crossing, ISC) Prozess aus dem Triplett-Zustand ( $T_1$ ) des Moleküls heraus erfolgen. Jedoch ist der ISC-Prozess, sprich der Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, also vom Singulett- zum Triplett-Zustand oder umgekehrt, nach den Spinauswahlregeln eigentlich verboten. Schweratome in einem Molekül bspw. in einem Metallkomplex begünstigen jedoch einen solchen ISC-Prozess. In Konkurrenz zu den strahlenden Übergängen (Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz) kann die Desaktivierung der aufgenommenen Energie auch strahlungslos durch Schwingungsrelaxation oder durch photochemische Umlagerung des Moleküls, durch Bindungsbruch sowie durch einen Energie- bzw. Ladungstransfer auf ein anderes Molekül erfolgen. Wobei die PL QY den Anteil aller strahlenden Übergänge (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) an den verschiedenen Desaktivierungsprozessen eines angeregten Zustandes beschreibt.





Valenzelektronen bilden dabei das so genannte Valenzband, wobei das nächst höher gelegene Band wird als Leitungsband bezeichnet wird. Die elektronische Struktur von Metallen und Halbleitern ist demnach durch Valenz- und Leitungsbänder gekennzeichnet.

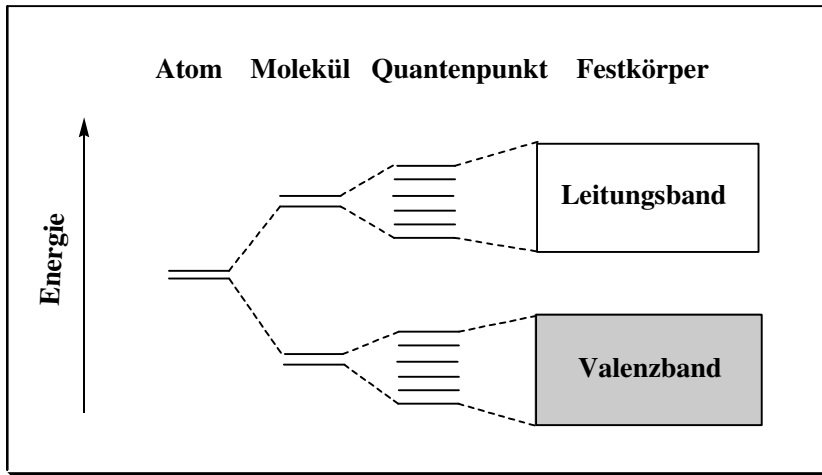


Abb. 3 Schematische Darstellung der elektronischen Struktur in Atomen, Molekülen, QDs und Festkörpern

In Metallen überlappen Valenz- und Leitungsband zu einem gewissen Anteil, wohingegen diese in Halbleitern durch eine Bandlücke getrennt sind (siehe Abb. 4).<sup>[1,9]</sup> Bei Halbleitern ist das Leitungsband unbesetzt und die Valenzelektronen können die Bandlücke durch Energiezufuhr (u. a. Wärme, Licht, elektrische Energie) überwinden, um in das Leitungsband zu gelangen. In Metallen können sich die Elektronen aufgrund der Überlappung des Valenz- und Leitungsbandes frei bewegen, weshalb Metalle einen charakteristischen metallischen Glanz und eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.<sup>[33]</sup>

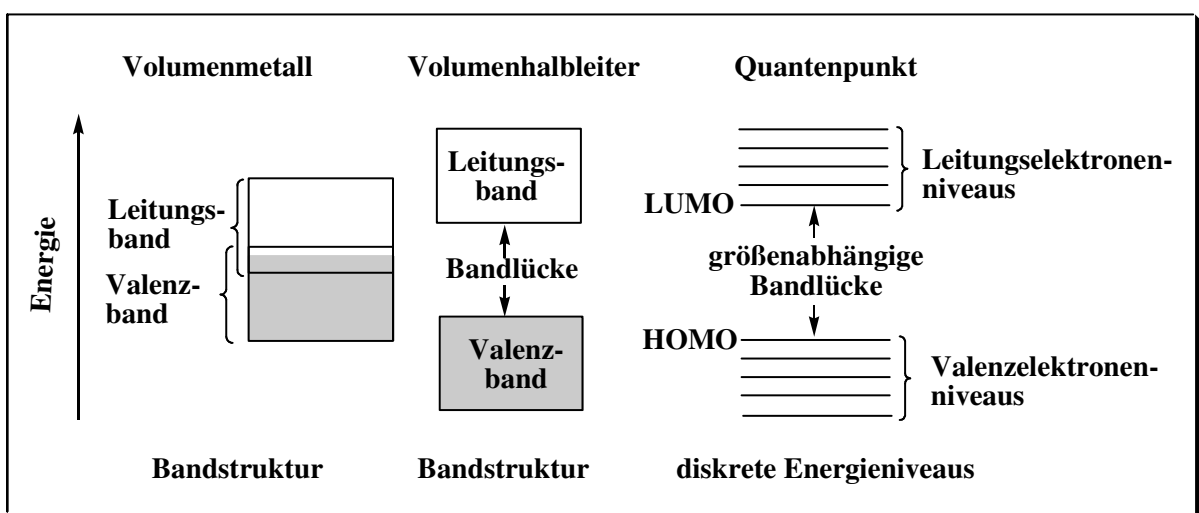


Abb. 4 Schematische Darstellung der elektronischen Situation in Volumenhalbleitern, Volumenmetallen und QDs

In Metallen können Leitungselektronen durch elektromagnetische Strahlung zur kollektiven Schwingung angeregt werden. Diese kollektiv oszillierenden Elektronen werden auch als Plasmonen bezeichnet. Neben den Bulkplasmonen gibt es so genannte Oberflächenplasmonen (siehe Abb. 5). Man unterscheidet hierbei zwischen Oberflächenplasmonen in dünnen Metallfilmen, die sich entlang der Oberfläche im Wellenleiterprinzip ausbreiten (surface propagating plasmons) und lokalisierten Oberflächenplasmonen (localized surface plasmons) wie sie in Metallnanopartikeln auftreten (siehe Abb. 5).<sup>[6]</sup> Die Anregung von Bulkplasmonen erfolgt bei  $\sim 10$  eV, das heißt sie können nicht mit sichtbarem Licht angeregt werden.<sup>[6]</sup>

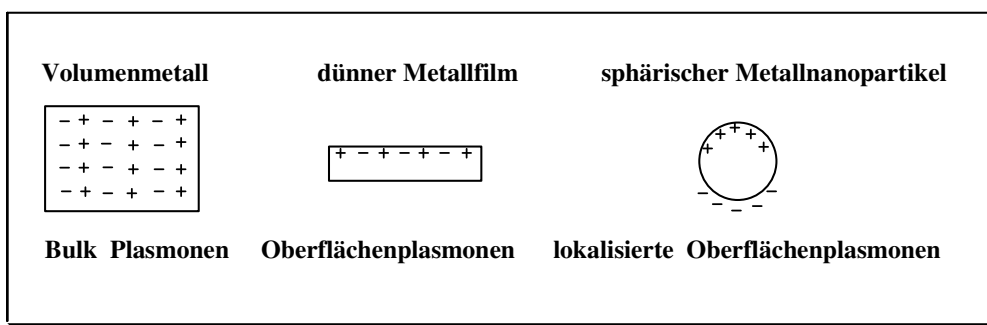


Abb. 5 schematische Darstellung der verschiedenen Arten von Plasmonen

## 1.5 Optische und elektronische Eigenschaften von halbleitenden Nanopartikeln

Der Begriff QDs wurde ursprünglich für halbleitende NP geprägt, deren Durchmesser kleiner als der Exziton-Bohr-Radius des Volumenhalbleiters ist und bei denen die Elektronen in alle drei Raumrichtungen beschränkt sind.<sup>[34-36]</sup> Als Exziton-Bohr-Radius wird der Abstand von Elektron und Loch in einem gebundenen Elektronen-Loch-Paar, dem so genannten Exziton, bezeichnet.<sup>[36-38]</sup> Der Exziton-Bohr-Radius  $a_{\text{Bohr}}$  ergibt sich wie folgt:

$$a_{\text{Bohr}} = \frac{\hbar^2 \cdot \epsilon}{\mu \cdot e^2} \quad \text{Gl. 3}$$

wobei  $\hbar$  das Planksche Wirkungsquantum geteilt durch  $2\pi$ ,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Materials,  $\mu$  die effektive reduzierte Masse des Exzitons und  $e$  die Elementarladung ist.<sup>[39]</sup> Der Exziton-Bohr-Radius ist demnach materialabhängig.

Halbleitende QDs bestehen in der Regel aus II-VI Materialien wie bspw. CdSe bzw. Zinksulfid (ZnS), III-V Materialien wie bspw. Galliumarsenid (GaAs) oder IV-VI Materialien wie bspw. Bleisulfid (PbS).

Bei halbleitenden Materialien weitet sich vom Volumenmaterial bis hin zum QD die Bandlücke auf (siehe Abb. 4).<sup>[10, 33]</sup> Zudem treten quantenmechanische Effekte, wie die räumliche Beschränkung (quantum confinement) von Elektronen in allen 3 Raumrichtungen auf.<sup>[9, 10, 40]</sup> Beim Übergang vom Volumenmaterial zum QD kommt es, zudem zu einer Diskretisierung der Energiezustände (siehe Abb. 4), weshalb QDs zunächst auch als „künstliche Atome“ bezeichnet wurden.<sup>[7, 10, 41-43]</sup> QDs ähneln jedoch eher Molekülen, welche ebenfalls diskrete Energiezustände besitzen, bei denen energieäquivalente Atomorbitale jedoch bindende bzw. antibindende Molekülorbitale bilden.<sup>[8]</sup> Deshalb wird das oberste Valenzelektronenniveau in QDs in Anlehnung an die Molekülorbitaltheorie auch als HOMO und das niedrigste Leitungselektronenniveau als LUMO bezeichnet.<sup>[8]</sup>

In QDs wird die Anregung eines Valenzelektrons vorrangig durch UV-Einstrahlung erzielt.<sup>[33]</sup> Das angeregte Elektron gelangt in ein Leitungselektronenniveau und hinterlässt ein Loch in den Valenzelektronenniveaus (siehe Abb. 6).<sup>[33, 36]</sup> Die Rekombination des Elektronen-Loch-Paares kann strahlungslos oder strahlend, durch Emission eines Photons, erfolgen.<sup>[33, 41]</sup> Die Emission eines Photons rührt von der Rekombination des angeregten Elektrons im LUMO mit dem Loch im HOMO her (siehe Abb. 6). Die Energie und demnach die Farbe des emittierten Photons entspricht der Energie der Bandlücke.<sup>[33]</sup> Die Größe der Bandlücke von QDs kann über die Partikelgröße gesteuert werden, wodurch sich auch die Emissionswellenlänge gezielt einstellen lässt.<sup>[44-45]</sup> Mit abnehmender QD Größe weitet sich die Bandlücke auf und es findet eine Blauverschiebung der Photolumineszenz (PL) statt.<sup>[46-48]</sup> Größere QDs hingegen besitzen mehr Energieniveaus, welche dichter beieinander liegen, ihre Bandlücke ist kleiner und ihre PL gegenüber kleineren QDs rotverschoben.<sup>[46-47]</sup> QDs absorbieren stark im UV-Bereich und emittieren sichtbares Licht. In der Regel besitzen QDs eine höhere Lumineszenzlebensdauer als organische Farbstoffe, was sie besonders interessant für optoelektronische Anwendungen macht.<sup>[49-50]</sup>

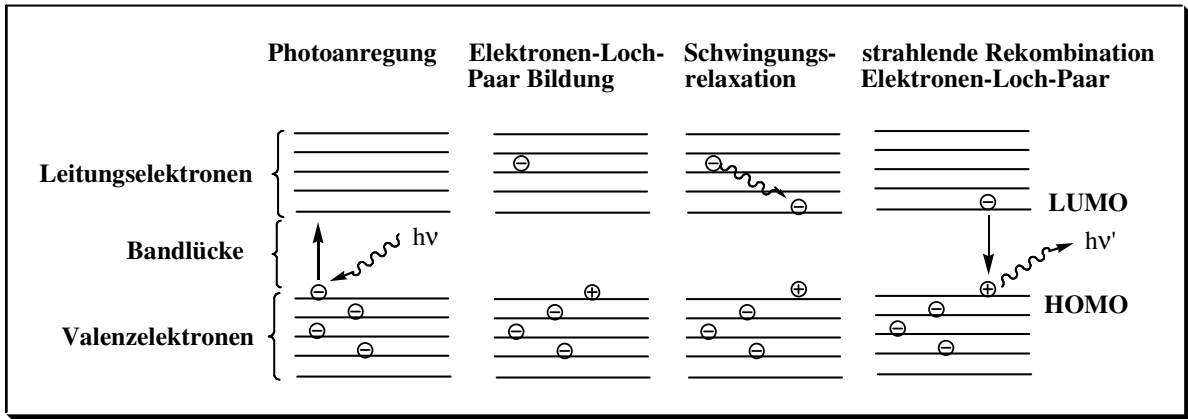


Abb. 6 Schematische Darstellung der Anregung und strahlenden Desaktivierung in QDs

Da das Elektron in den Valenzelektronenniveaus und das Loch in den Leitungselektronenniveaus in allen 3 Raumrichtungen beschränkt ist, können die Energieniveaus von QDs quantenmechanisch mit dem Teilchen-im-Kasten-Modell beschrieben werden (siehe Abb. 7).<sup>[51]</sup>

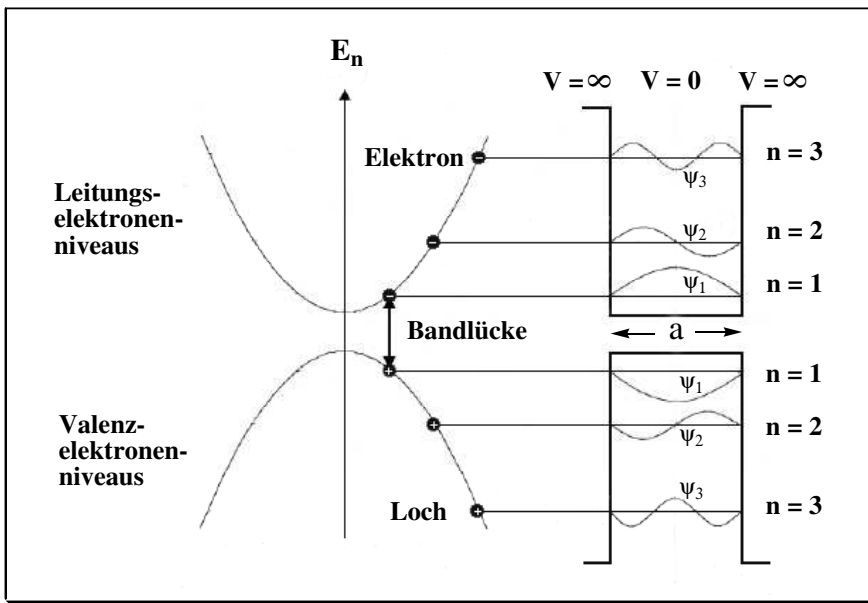


Abb. 7 Schematische Darstellung der diskreten Energieniveaus in einem QD mit den dazugehörigen Wellenfunktionen  $\psi_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) nach dem Teilchen-im-Kasten-Modell

Da es sich bei QDs um kugelförmige Partikel mit einem Kugelradius  $a$  handelt, kann für die Berechnung der Energien näherungsweise ein dreidimensionaler Kasten in Form eines Würfels mit der Kantenlänge  $a$  angenommen werden, wobei das Potential innerhalb des Kastens Null und außerhalb des Kastens unendlich groß ist (siehe Abb. 7).<sup>[52-53]</sup> Die

Wellenfunktionen  $\psi_n$ , als Lösungen der Schrödinger Gleichung, ergeben dabei folgende Eigenwerte  $E_n$  für die Energieniveaus:

$$E_n = \frac{h^2 \cdot n^2}{8 \cdot m \cdot a^2} \quad \text{Gl. 4}$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $n$  die Hauptquantenzahl und  $m$  die Masse des Elektrons bzw. Lochs ist. Somit ergeben sich für das Elektron bzw. Loch in einem QD diskrete Energieniveaus.

## 1.6 Optische und elektronische Eigenschaften von metallischen Nanopartikeln

Die Leitungselektronen in metallischen NP mit einem Durchmesser von  $\sim 2\text{-}100$  nm können durch elektromagnetische Strahlung zur kollektiven Oszillation angeregt werden. <sup>[1, 54]</sup> Metallische NP können somit als harmonische Oszillatoren angesehen werden, bei denen die Leitungselektronen mit der Frequenz der anregenden elektromagnetischen Strahlung schwingen. Diese kollektive Oszillation der Leitungselektronen wird als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (localized surface plasmon resonance, LSPR) bezeichnet. <sup>[55]</sup> Bei elektromagnetischer Strahlung schwingen das elektrische Feld (E-Feld) und das magnetische Feld (B-Feld) senkrecht zueinander sowie senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle. <sup>[30]</sup> Die elektromagnetische Strahlung bewirkt, dass sich negative Ladungen auf einer Seite und positive Ladungen auf der gegenüberliegenden Seite der Metallnanopartikeloberfläche konzentrieren, wodurch ein elektrischer Dipol erzeugt wird (siehe Abb. 8). <sup>[55]</sup> Dieser Dipol wiederum erzeugt ein elektrisches Feld, welches entgegengesetzt zum E-Feld des anregenden Lichtes ausgerichtet ist (siehe Abb. 8). Die Oszillation der Leitungselektronen tritt jedoch nur ein, wenn die Frequenz des Lichtes gleich der Plasmonenresonanzfrequenz  $\omega_{\text{Plasmon}}$  des Metallnanopartikels ist (siehe Gl. 5). <sup>[56]</sup> Die Plasmonenresonanzfrequenz ist definiert als:

$$\omega_{\text{Plasmon}} = \frac{\omega_{\text{Bulk}}}{\sqrt{1 + 2 \cdot \epsilon_m}} \quad \text{Gl. 5}$$

wobei  $\omega_{\text{Bulk}}$  die Bulkplasmafrequenz darstellt, welche gegeben ist durch:

$$\omega_{\text{Bulk}} = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_{\text{eff}}}} \quad \text{Gl. 6}$$

und  $n$  die Elektronendichte bzw.  $m_{\text{eff}}$  die effektive Masse der Leitungselektronen,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_m$  die Dielektrizitätskonstante (Permittivität) des Mediums und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante ist. <sup>[56-57]</sup>

Die LSPR ist für die intensive Färbung der Metallnanopartikel verantwortlich. Die Plasmonenresonanzfrequenz und somit die Lage der LSPR-Bande im elektromagnetischen Spektrum hängen stark von der Größe, der Form und der Dielektrizitätskonstante des Metalles sowie seiner Umgebung ab. <sup>[1, 13, 58-59]</sup> Ändert sich die Umgebung, also bspw. die Oberflächenbeschichtung des Metallnanopartikels oder das den Metallnanopartikel umgebende Lösungsmittel, so verschiebt sich auch die LSPR-Bande. <sup>[59]</sup>

Während sphärische Metallnanopartikel aufgrund ihrer isotropen Form nur eine LSPR-Bande im UV/VIS-Bereich besitzen, zeigen metallische NRs unter unpolarisierter elektromagnetischer Bestrahlung aufgrund ihrer anisotropen Form eine transversale sowie eine longitudinale LSPR-Bande (siehe Abb. 8 und 9). <sup>[54, 60-62]</sup> Die transversale und die longitudinale LSPR können jedoch selektiv durch linear polarisiertes Licht angeregt werden. <sup>[5]</sup> Bei linear polarisiertem Licht steht das E-Feld der elektromagnetischen Strahlung in einer bevorzugten Schwingungsebene zur Ausbreitungsrichtung der Welle. <sup>[30, 63]</sup> Wenn nun das einfallende Licht parallel zur langen Nanostäbchenachse polarisiert ist, kommt es zur selektiven Anregung der longitudinalen LSPR (siehe Abb. 8). Wenn das Licht hingegen senkrecht zur langen bzw. parallel zur kurzen Nanostäbchenachse polarisiert ist, wird selektiv die transversale LSPR angeregt (siehe Abb. 8). <sup>[1, 61]</sup> Die Lage der longitudinalen LSPR-Bande hängt vom Aspektverhältnis (AV) der NRs ab. Als AV wird das Verhältnis von Länge zu Durchmesser eines NRs bezeichnet. Die Lage der longitudinalen LSPR-Bande lässt sich präparativ gezielt einstellen, wodurch die Farbe der metallischen NRs gesteuert werden kann. <sup>[5, 6, 54, 64]</sup> Die LSPR-Bande von metallischen NRs reagiert zudem sehr sensitiv auf Änderungen der dielektrischen Eigenschaften ihrer Umgebung. <sup>[5, 65-66]</sup> Die longitudinale LSPR-Bande bzw. die Farbe von metallischen NRs kann somit durch Änderung des Lösungsmittels oder des Oberflächenliganden beeinflusst werden. <sup>[5]</sup>

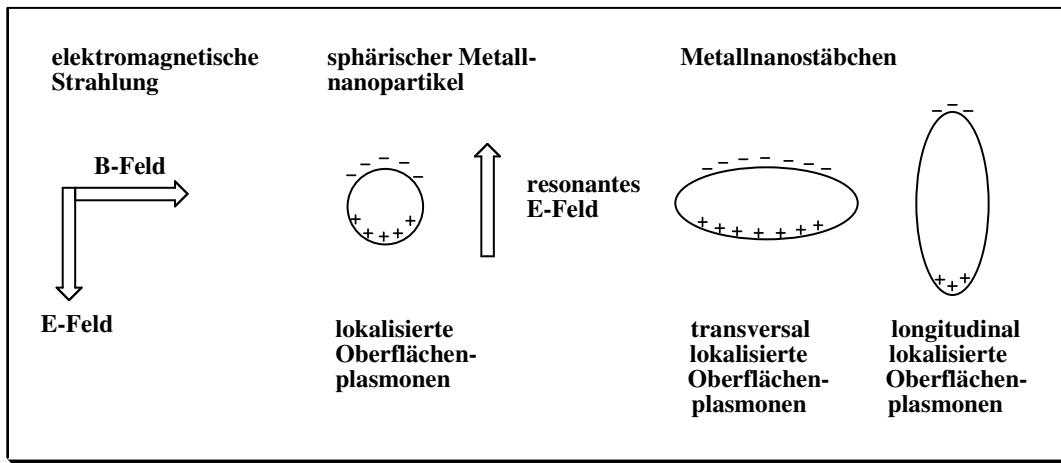


Abb. 8 Schematische Darstellung der Oberflächenplasmonen in sphärischen Metallnanopartikeln und metallischen NRs

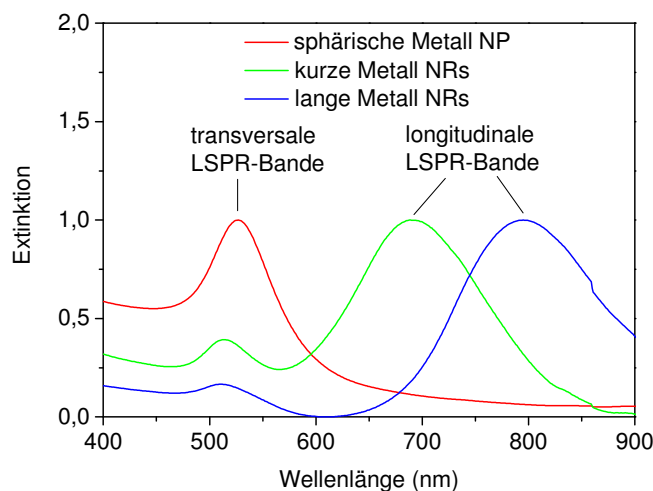


Abb. 9 LSPR-Banden von sphärischen und stäbchenförmigen Metallnanopartikeln

Bei metallischen NP mit einem Durchmesser kleiner als  $\sim 2$  nm, <sup>[7, 12-15]</sup> verschwindet die Überlappung von Leitungs- und Valenzband und es kommt zur Ausbildung einer Bandlücke. Daher werden metallische NP mit einem Durchmesser kleiner als ca. 2 nm als metallische QDs oder Quantencluster, Nanopunkte bzw. Nanocluster bezeichnet. <sup>[11, 16, 52]</sup> Sie ähneln in ihren elektronischen und optischen Eigenschaften jedoch nicht mehr Metallen sondern halbleitenden QDs (siehe Abschnitt 1.5), da sie wie halbleitende QDs eine größenabhängige Bandlücke besitzen. <sup>[7, 12-15]</sup> Metallische QDs sind jedoch deutlich kleiner als halbleitende QDs und bestehen nur aus ein paar Dutzend Atomen, wohingegen halbleitende QDs aus einigen hundert bis tausend Atomen aufgebaut sind. <sup>[9, 16, 44, 67]</sup>

## 1.7 Optische und elektronische Eigenschaften von Gold

Bulk Gold sowie Gold NP zeigen einzigartige optische und elektronische Eigenschaften, die nachfolgend im Detail erläutert werden sollen (siehe auch Abb. 10).

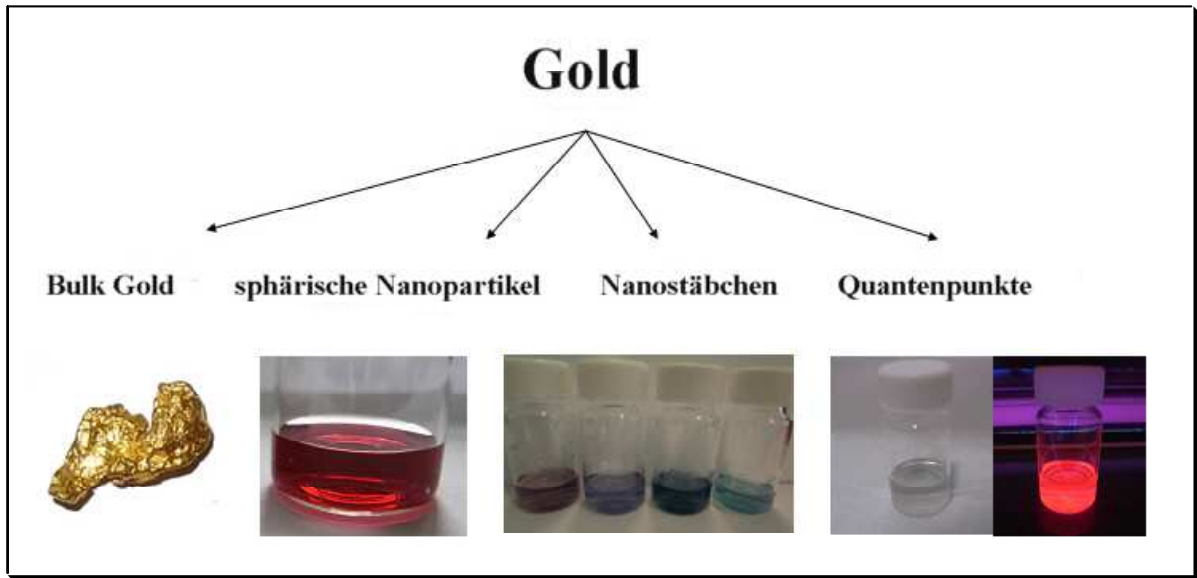


Abb. 10 Übersicht über die optischen Eigenschaften von Gold unterschiedlicher Größe und Form

### 1.7.1 Bulk Gold

Wie bei Metallen üblich überlappen auch im Bulk Gold Leitungs- und Valenzband. Der metallische Glanz lässt sich durch frei bewegliche Elektronen erklären. Eine Besonderheit stellt jedoch die goldgelbe Farbe dar, welche sich mittels relativistischer Effekte erklären lässt. Bei schweren Elementen weisen atomkernnahe Elektronen eine höhere Geschwindigkeit und dadurch einen relativistischen Massenzuwachs auf. Dieser Massenzuwachs führt zu einer Kontraktion der s-Orbitale und in abgeschwächter Form auch der p-Orbitale, wodurch die Kernladung besser abgeschirmt wird. Im Gegenzug zur relativistischen s- und p-Orbitalkontraktion kommt es bei den d- und f-Orbitalen zu einer relativistischen Orbitalexpansion.<sup>[69]</sup> Im Bulk-Gold führt das dazu, dass die 6s-Niveaus kontrahiert sprich energetisch abgesenkt sind und die 5d-Niveaus expandiert, sprich energetisch angehoben werden.<sup>[9, 69]</sup> Dadurch sinkt der energetische Abstand der Orbitale und es findet im Gegensatz zu bspw. Silber eine Absorption im sichtbaren Bereich ( $5d \rightarrow 6sp \sim 2,6 \text{ eV}$ , 480 nm) statt.<sup>[69]</sup>



Das reflektierte Licht und der metallische Glanz verleihen dem Bulk-Gold daher seine goldene Farbe (siehe Abb. 10).

### **1.7.2 Sphärische Gold Nanopartikel**

Im Gegensatz zu Bulk-Gold, welches einen goldfarbenen Glanz aufweist, erscheinen Lösungen von Gold NP (kolloidale Gold Lösungen) rubinrot (siehe Abb. 10). Die Farbe von sphärischen Gold NP zwischen  $\sim 2$  und  $20$  nm rührt dabei von der Absorptions- bzw. LSPR-Bande um  $520$  nm her.<sup>[62, 70-71]</sup> Für Gold NP größer als  $20$  nm wird eine langwellige Verschiebung der LSPR-Bande beobachtet, so dass ihre Lösungen eine violette bis blaue Färbung annehmen können.<sup>[6, 7, 11, 13-15]</sup>

### **1.7.3 Gold Nanostäbchen**

Als Gold NRs werden Partikel angesehen die ein AV von  $1$  bis  $20$  besitzen, Partikel mit größerem AV werden als Gold Nanodrähte (Nanowires) bezeichnet.<sup>[54]</sup> Bedingt durch ihre anisotrope Form besitzen Gold NRs zwei LSPR-Banden.<sup>[21]</sup> Die transversale LSPR-Bande von Gold NRs ist relativ schwach ausgeprägt und liegt bei ungefähr  $520$  nm. Sie rührt von der transversalen Mode der oszillierenden Elektronen entlang der kurzen Achse des Gold NRs her.<sup>[72-73]</sup> Die longitudinale LSPR-Bande, die durch die Oszillation der freien Elektronen entlang der langen Achse der Gold NRs hervorgerufen wird, ist hingegen relativ stark ausgeprägt und liegt je nach AV der Gold NRs im sichtbaren oder nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums.<sup>[73-74]</sup> Bei Zunahme des AV verschiebt sich die longitudinale LSPR-Bande bathochrom.<sup>[74]</sup> Somit kann die Farbe der Gold NRs über ihr AV von rot über blau bis hin zu grau (Absorption im Nah-Infrarot) eingestellt werden (siehe Abb. 10 und Anhang A1).

### **1.7.4 Gold Quantenpunkte**

Als Gold QDs werden Gold NP mit einem Durchmesser kleiner als  $\sim 2$  nm bezeichnet.<sup>[14-15]</sup> Ähnlich wie halbleitende QDs zeigen auch Gold QDs eine Diskretisierung der Energieniveaus

(siehe Abb. 4), eine räumliche Beschränkung der Elektronen sowie eine größenabhängige Bandlücke und PL. [9, 14-15, 68, 75-76] Irreführenderweise wird der Begriff Gold QDs jedoch häufig auch für Gold NP verwendet, die keine Quantisierungseffekte zeigen. Analog zu halbleitenden QDs nimmt der Abstand zwischen dem HOMO und LUMO mit abnehmender Gold QD Größe zu. [75, 77] Als LUMO wird in der Literatur nahezu einstimmig ein 6sp Hybridorbital angesehen, wobei die Meinungen über die elektronische Natur des HOMOs von Gold QDs auseinander gehen. Einerseits wird als HOMO ein 6sp Hybridorbital angesehen, wonach die Absorption resultierend aus dem HOMO-LUMO Übergang einen intraband Übergang darstellen würde (siehe Abb. 11 Theorie 2). [7, 77-81] Andererseits wird das HOMO von Gold QDs als dp-Hybridorbital oder d-Orbital angenommen, wodurch sich als HOMO-LUMO Übergang ein interband Übergang ergeben würde (siehe Abb. 11 Theorie 3). [77] Gold QDs unterliegen aufgrund ihrer geringen Größe Quantenbeschränkungen, wodurch eine kollektive Oszillation der Elektronen unterbunden ist. Lösungen von Gold QDs weisen daher keine LSPR-Bande auf und erscheinen farblos (siehe Abb. 10). [13, 15] Die PL in Gold QDs wird prinzipiell der Rekombination von Elektronen-Loch Paaren zugeschrieben, welche durch Photoanregung entstanden sind. Dabei wird einerseits von der Rekombination der angeregten 6sp Leitungselektronen mit Löchern im 5d Valenzband ausgegangen, was einem interband Übergang entsprechen würde (siehe Abb. 11 Theorie 1 und 3) [1, 82-85] In einigen Publikationen wird der LUMO-HOMO Übergang jedoch als intraband Übergang zwischen 6sp Energieniveaus beschrieben (siehe Abb. 11 Theorie 2). Zur Erklärung der Lumineszenz in Gold QDs wird häufig auch das molekulare Modell (Jablonski-Diagramm, siehe Abb. 2) verwendet. [86]

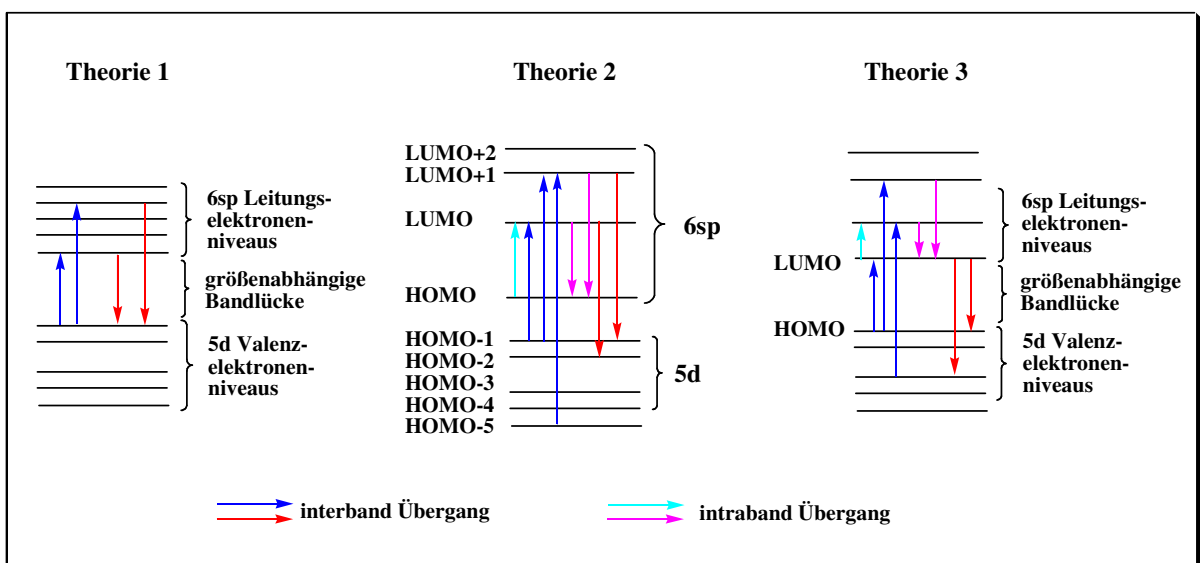


Abb. 11 Schematische Darstellung verschiedener Theorien zur Absorption und Lumineszenz in Gold QDs

## 1.8 Nanokomposite

Einen entscheidenden Schritt zwischen der Synthese von Gold NRs und QDs und ihrer Verwendung in optoelektronischen Bauteilen stellt ihre erfolgreiche Einbettung in geeignete Matrices zur Herstellung von Nanokompositen dar. Dabei gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten Nanokomposite herzustellen. Die eine Möglichkeit besteht darin, die NP direkt in der jeweiligen Matrix zu erzeugen (in-situ Herstellung). Die andere Möglichkeit stellt die Einbettung bereits synthetisierter NP in eine entsprechende Matrix (ex-situ Herstellung) dar. <sup>[5, 23]</sup> Die in-situ Herstellung von Metallnanokompositen erfolgt in der Regel durch thermische oder photochemische Reduktion von Metallionen, die zuvor in die Matrix eingebettet wurden. Nachteilig bei der in-situ Methode ist jedoch, dass eine Kontrolle der Größe und Form der sich bildenden Metallnanopartikel sehr schwierig ist. <sup>[5, 23]</sup> Bei der ex-situ Herstellung kann die Form und Größe der Metallnanopartikel besser gesteuert werden. Je nach Synthese ist es bei der ex-situ Methode jedoch notwendig, die Metalloberfläche im Nachhinein entsprechend zu funktionalisieren, um die Metallnanopartikel in die jeweilige Matrix einbetten zu können. Das ist einerseits ein Nachteil der ex-situ Methode, da zusätzliche Arbeitsschritte benötigt werden. Andererseits kann dies für bestimmte Anwendungen von Vorteil sein. So lassen sich mittels der ex-situ Methode beispielsweise multifunktionale NP wie magnetisch beschichtete Metallnanopartikel herstellen, die anschließend in eine entsprechende Matrix eingebettet werden können.



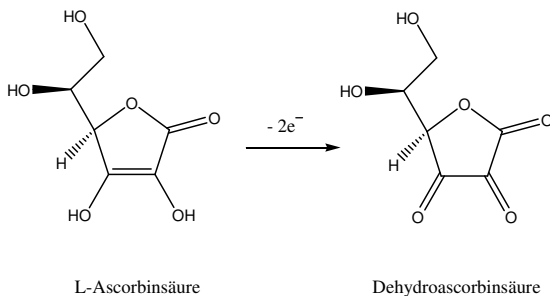
## **Kapitel 2**

### **Gold Nanostabchen**

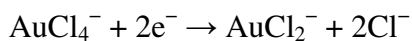


## 2.1 Einleitung und Problemstellung des Kapitels

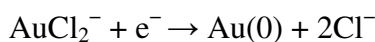
In der Literatur werden verschiedene Varianten beschrieben, um Gold NRs herzustellen. Als Beispiele dafür sind elektrochemische Methoden mit oder ohne mesoporösem Templat sowie photochemische Methoden zu nennen. <sup>[60, 87-94]</sup> Die wohl am häufigsten beschriebene Variante zur Herstellung von Gold NRs ist jedoch die zweistufige Keim-Wachstums-Methode. <sup>[95-101]</sup> Bei der Keim-Wachstums-Methode wird in der ersten Stufe aus einer Gold-Komponente (Tetrachlorgoldsäure,  $\text{HAuCl}_4$ ), einem Oberflächenliganden (bspw. Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB) und einem starken Reduktionsmittel (bspw. Natriumborhydrid,  $\text{NaBH}_4$ ) eine Gold-Keimlösung hergestellt, in der sich sphärische Gold NP mit einem Durchmesser von 3-4 nm ausbilden. <sup>[54, 102]</sup> In der zweiten Stufe wird eine Gold-Wachstums-Lösung, bestehend aus einer Gold-Komponente, einer katalytischen Komponente (Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ ) und einem milden Reduktionsmittel (bspw. Ascorbinsäurelösung) mit der Keimlösung vermischt, wodurch ein Wachstum von Gold NRs induziert wird. Der Mechanismus, der zum Wachstum von Gold NRs führt, ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird beschrieben, dass ein Ascorbinsäuremolekül 2 Elektronen abgibt (siehe Reaktion 1), um Gold(III)-Ionen ( $\text{AuCl}_4^-$ ) zu Gold(I)-Ionen ( $\text{AuCl}_2^-$ ) zu reduzieren (siehe Reaktion 2). <sup>[60, 103]</sup> Um Gold(I)-Ionen zu elementarem Gold zu reduzieren, wird jedoch noch ein weiteres Elektron benötigt (siehe Reaktion 3). <sup>[60, 103]</sup> Das heißt, theoretisch würde ein Verhältnis von Ascorbinsäure zu  $\text{HAuCl}_4$  von 1,5:1 benötigt. Es hat sich jedoch praktisch gezeigt, dass ein Verhältnis von 1:1 ausreicht, um Gold NRs herzustellen. <sup>[103]</sup> Daher wird vermutet, dass Gold(I)-Ionen möglicherweise an der elektronenreichen Oberfläche der Goldkeime durch einen Elektronentransfer reduziert werden, was so zu einem Partikelwachstum führt. <sup>[60]</sup>



Reaktion 1



Reaktion 2



Reaktion 3

CTAB bildet in Wasser stäbchenförmige Mizellen mit einem AV von ungefähr 4 aus.<sup>[104]</sup> CTAB wirkt bei der Synthese gleichzeitig als stäbchenforminduzierendes Templat und als stabilisierender Oberflächenligand, der die NRs vor Agglomeration schützt.<sup>[60, 105]</sup> Die Trimethylammonium-Kopfgruppe des CTAB-Moleküls bindet dabei an die Gold Oberfläche, wobei nachgewiesen werden konnte, dass sich eine CTAB Doppelschicht ausbildet und die NRs nach außen eine positive Ladung aufweisen.<sup>[60, 105-107]</sup> Dabei bindet CTAB vorzugsweise an die Seiten der NRs und dirigiert die Gold-Ionen in einem Reißverschlußmechanismus an deren Enden, was zu einem Längenwachstum der NRs führt.<sup>[60, 72, 107]</sup> Mit einer hohen CTAB-Konzentration werden somit lange Gold NRs erhalten.<sup>[104]</sup> Sobald die CTAB-Konzentration jedoch abgesenkt wird, verringert sich die Ausbeute der NRs, es werden überwiegend kurze, dicke Gold NRs gebildet und als Beiprodukt entstehen gehäuft sphärische Gold NP.<sup>[104]</sup> So wird für die Synthese von Gold NRs eine CTAB-Konzentration von mindestens 100  $\mu\text{M}$  benötigt, obwohl die kritische Mizellenkonzentration mit 10  $\mu\text{M}$  deutlich niedriger liegt.<sup>[106-107]</sup> Die Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  erhöht nicht nur drastisch die Ausbeute an Gold NRs von knapp 20 % (ohne  $\text{AgNO}_3$ ) auf über 90 %, sondern hat auch einen Einfluss auf das AV und die Kristallstruktur.<sup>[60, 106]</sup> In Gegenwart von  $\text{AgNO}_3$  werden Gold NRs mit einem AV von maximal 5 erhalten. Bei Abwesenheit von  $\text{AgNO}_3$  können hingegen Gold NRs mit einem AV von bis zu 25 hergestellt werden.<sup>[72, 104, 106]</sup> Die Rolle von  $\text{AgNO}_3$  wurde jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird jedoch vermutet, dass sich Silberbromid (Bromid aus CTAB) bildet, welches an die Goldoberfläche adsorbiert und die Ausbildung einkristalliner Gold NRs induziert.<sup>[60, 104]</sup> Ebenso haben die Reaktionstemperatur und Reaktionszeit einen Einfluss auf das AV der sich bildenden Gold NRs. Eine hohe Reaktionstemperatur führt zur Bildung von Gold NRs mit einem geringen AV sowie zu einer geringeren Ausbeute an Gold NRs.<sup>[60, 74, 103, 108]</sup> Bei kurzen Reaktionszeiten kommt es zunächst zu einem Längenwachstum der Gold NRs, wodurch Gold NRs mit einem hohen AV erhalten werden.<sup>[60]</sup> Mit zunehmender Reaktionszeit tritt jedoch ein Breitenwachstum ein, was zu einer Abnahme des AV führt.<sup>[60]</sup> Zudem kann das AV der zu synthetisierenden Gold NRs durch das Verhältnis von Keimlösung zu Wachstumslösung beeinflusst werden. So führt die Zugabe einer geringen Konzentration an Keimlösung zu Gold NRs mit einem großen AV.<sup>[60, 104, 108]</sup> Bei der Synthese von Gold NRs gibt es demnach eine Vielzahl von Parametern, welche die Größe, das AV und somit die optischen Eigenschaften der hergestellten Gold NRs beeinflussen. In der Literatur ist die Keim-Wachstums-Methode zwar die am häufigsten beschriebene Synthesemethode für die Herstellung von Gold NRs, jedoch gibt es kaum Publikationen die alle Syntheseparameter im Detail erläutern. Die Kenntnis der exakten Syntheseparameter ist



bei der Synthese von Gold NRs jedoch essenziell, da bereits die geringe Variation einiger Parameter zu drastischen Änderungen in den optischen Eigenschaften führt. Im diesem Kapitel werden daher verschiedene Gold NRs Synthesen mit all ihren Syntheseparametern im Detail dargestellt.

Da bei der Synthese neben Gold NRs auch Verunreinigungen wie sphärische oder kubische Gold NP entstehen, ist es notwendig die Lösungen im Anschluss an die Synthese zu zentrifugieren.<sup>[102, 104]</sup> Bislang erfolgte die Zentrifugation der Gold NRs anhand beliebig gewählter Zentrifugationsparameter. Um jedoch eine optimale Trennung der Gold NRs von den Syntheseverunreinigungen mittels einer wissenschaftlich fundiert Methode vornehmen zu können, soll in diesem Kapitel für die Purifikation der Gold NRs die analytische Zentrifugation vorgestellt werden.

Für die Herstellung anisotroper Polymer-Gold-Nanostäbchen-Komposite (PAuNRsK) wurden Gold NRs in Polyvinylalkohol (PVA) eingebettet und die eingebetteten Gold NRs konnten durch Erhitzen und manuelles Recken in Reckrichtung des Polymers orientiert werden.<sup>[22- 23]</sup> Bislang gibt es jedoch keine Untersuchungen unter definierten Bedingungen zur Herstellung anisotroper PAuNRsK. In diesem Kapitel soll daher der Einfluss der Reckparameter auf die optischen Eigenschaften (Dichroismus bzw. Ordnungsgrad) der PAuNRsK untersucht werden. Es soll zudem getestet werden, ob sich neben PVA noch andere bspw. hydrophobe Polymermatrices zur Herstellung von PAuNRsK eignen.

In PVA-Gold-Nanostäbchen-Kompositen (PVAAuNRsK) ließen sich Gold NRs durch Laserbestrahlung in sphärische Gold NP umgewandelt werden.<sup>[23, 26]</sup> In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob sich eine derartige lokale Umwandlung der NRs in PVAAuNRsK auch ohne Laserbestrahlung durch eine rein thermische Behandlung erzielen lässt.

Zudem sollen potentielle Anwendungsmöglichkeiten für Gold NRs und deren Nanokomposite aufgezeigt und diskutiert werden.

## 2.2 Synthese von Gold Nanostäbchen

Die in dieser Arbeit verwendeten Gold NRs wurden mittels der Keim-Wachstums-Methode synthetisiert. Um Gold NRs mit einer longitudinalen LSPR-Bande im VIS-Bereich zu erhalten, sollten die NRs ein AV kleiner als 3 besitzen. <sup>[6, 60]</sup> Dementsprechend müssen Gold NRs mit einer Absorption im Nahinfraroten (NIR) Bereich ein AV größer 3 aufweisen.

Es wurden verschiedene Synthesen durchgeführt, um Gold NRs verschiedener Länge und einer Absorption im VIS bzw. NIR Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erhalten (siehe Anhang A1). Eine detaillierte Auflistung der durchgeführten Synthesen mit den jeweiligen Konzentrations- und Mengenangaben ist in Tabelle 1 dargestellt.

Für die Gold NR Synthese wird zunächst eine Gold-Keimlösung hergestellt, indem eine wässrige Mischung aus CTAB und  $\text{HAuCl}_4$  unter intensivem Rühren mit einer eisgekühlten wässrigen  $\text{NaBH}_4$ -Lösung versetzt wird. Die Keimlösung wird 2 h bei 30 °C stehen gelassen, wodurch es zur Ausbildung sphärischer Gold NP kommt (siehe Anhang A2a-b). Im nächsten Schritt wird eine Gold-Wachstumslösung hergestellt dadurch, dass eine Mischung aus CTAB und  $\text{AgNO}_3$  mit einer  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung versetzt wird. Durch Zugabe einer wässrigen Ascorbinsäurelösung kommt es zu einer Entfärbung der rosafarbenen Lösung. Die farblose Wachstumslösung wird mit der rotbraunen Keimlösung gemischt. Abhängig von dem Verhältnis der einzelnen Komponenten erfolgt eine Farbänderung der Mischung innerhalb weniger Sekunden bis hin zu mehreren Minuten, was auf eine Ausbildung von Gold NRs hindeutet. Die Mischung wird für 24 h ruhig in einem Wasserbad bei 30°C stehen gelassen, wodurch es zu einem Wachstum der Gold NRs kommt. Es ist hierbei wichtig zu betonen, dass die Lösungen auf 30 °C erwärmt werden müssen, da der Oberflächenligand CTAB bei Raumtemperatur (RT) ausfallen und es nicht zur Ausbildung von Gold NRs kommen würde.

Tab. 1 Konzentrations- und Mengenangaben der verschiedenen Synthesen von Gold NRs

Proben-Nr.	Keimlösung										Wachstumslösung										Gold Nanostäbchen											
	CTAB					NaBH <sub>4</sub>					HAuCl <sub>4</sub>		Au <sup>3+</sup> -in-Keimlösung		CTAB		AgNO <sub>3</sub>					HAuCl <sub>4</sub>			Ascorbinsäure			Keimlösung	Keimlösung	Seed-Growth	Farbe	Aspektverhältnis
	c M	V ml	c mM	V µl	n µmol	eq zu Au <sup>3+</sup>	c mM	V ml	n µmol	% bezogen auf Au <sup>3+</sup>	c mM	V ml	n µmol	c mM	V µl	n µmol	c mM	V µl	n µmol	eq zu Au <sup>3+</sup>	c mM	V ml	n µmol	c mM	V µl	n µmol	eq zu Au <sup>3+</sup>	V µl	n µmol	Seed-Growth	in verdünnter wässriger Lösung	gemessen <i>Schätzung</i>
1									4	50	0,2	4																			rot	-
2									10	125	0,5	10																			violett	-
3	0,2	5	10	600	6	2,4	0,5	5	2,5	235,8	0,2	5	4	150	0,6	12	500	5	1	10	5	5	10	500	5	1	12	2,8	1:1785	blau	-	
4									16	200	0,8	16																			blau	-
5									24	300	1,2	24																			blau	-
6									8	600	2,4	8																			blau-violett	< 2,1
7	0,1	5	10	600	6	2,4	0,5	5	2,5	235,8	0,1	30	4	750	3,0	10	300	30	1	100	30	30	100	300	30	1	60	14	1:2143	blau-grün	< 2,1	
8									12	900	3,6	12																			grün-blau	2,1
9									8	600	2,4	8																			rot-violett	3,2 + 1,1
10	0,1	5	10	600	6	2,4	0,5	5	2,5	235,8	0,1	30	4	750	3,0	10	600	60	2	100	30	30	100	600	60	2	636	150	1:200	rot-violett	~ 3,2 + 1,1	
11									12	900	3,6	12																			rot-violett	~ 3,2 + 1,1
12	0,1	3	10	600	6	2,4	1,0	2,5	2,5	235,8	0,1	30	4	900	3,6	12	480	48	1,6	100	30	30	100	480	48	1,6	144	64	1:468	rot-violett	~ 3,2	
13	0,1	3	10	600	6	2,4	1,0	2,5	2,5	235,8	0,1	30	4	900	3,6	12	360	36	1,2	100	30	30	100	360	36	1,2	72	32	1:937	blau-grün	2,0	
14																	360	36	1,2												blau-grün	2,0
15																	390	39	1,3												blau-violett	1,8 < AV < 2,0
16	0,1	5	10	600	6	2,4	0,5	5	2,5	235,8	0,1	30	4	900	3,6	12	420	42	1,4	100	30	30	100	420	42	1,4	72	17	1:1765	violett	1,8 < AV < 2,0	
17																	450	45	1,5												blau	1,8 < AV < 2,0
18																	480	48	1,6												blau	1,8

## 2.3 Charakterisierung von Gold Nanostäbchen

### 2.3.1 UV/VIS-Spektroskopie

Es wurden UV/VIS-Spektren der einzelnen Versuchsreihen aufgenommen (siehe Abb. 11-12 und Anhang A3a-b), bei denen sich jeweils zwei Absorptionsbanden erkennen lassen. Die Existenz der transversalen sowie longitudinalen LSPR-Bande bestätigt, dass bei den Synthesen jeweils Gold NRs entstanden sind. Es ist bereits aus der Literatur bekannt, dass ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem AV und dem Verhältnis von transversaler zu longitudinaler LSPR-Bande besteht. Aus dem Verhältnis der Extinktion von transversaler zu longitudinaler LSPR-Bande kann eine qualitative Aussage über das Verhältnis von Gold NRs zu Verunreinigung durch sphärische Gold NP getroffen werden. Weist die transversale Bande eine deutlich höhere Absorption auf als die longitudinale Bande, spricht dies für eine starke Verunreinigung der Probe durch die als Nebenprodukt gebildeten sphärischen Gold NP. In Abb. 11a ist ein UV/VIS-Spektrum einer Versuchsreihe dargestellt, bei der offensichtlich kaum sphärische Gold NP als Nebenprodukt gebildet wurden.

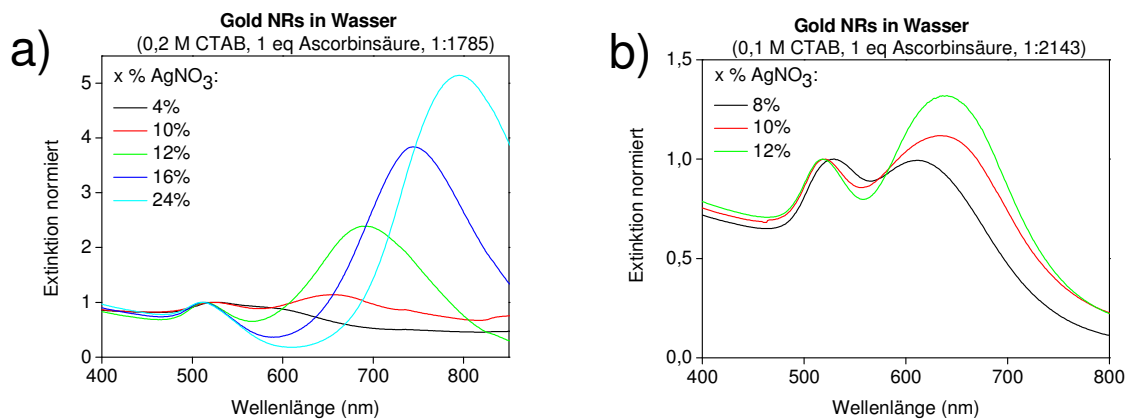


Abb. 11 UV/VIS-Spektren von Gold NRs in wässriger Lösung der Proben a) 1-5 und b) 6-8

Das Verhältnis von transversaler zu longitudinaler LSPR-Bande nimmt bei einer Konzentration von einem Äquivalent Ascorbinsäure (bezogen auf die Goldionen in der Wachstumslösung) mit steigender AgNO<sub>3</sub>-Konzentration zu (siehe Abb. 11a, 11b). Offenbar erhöht sich das AV und somit die Nanostäbchenlänge mit steigender Silberionenkonzentration (siehe Abb. 11a). Jedoch scheint die Menge an Silberionen keinen signifikanten Einfluss auf das AV mehr zu haben, sobald zwei Äquivalente des milden Reduktionsmittels

(Ascorbinsäure) zugegeben werden und ausreichend Goldionen vorhanden sind (siehe Abb. 12a).

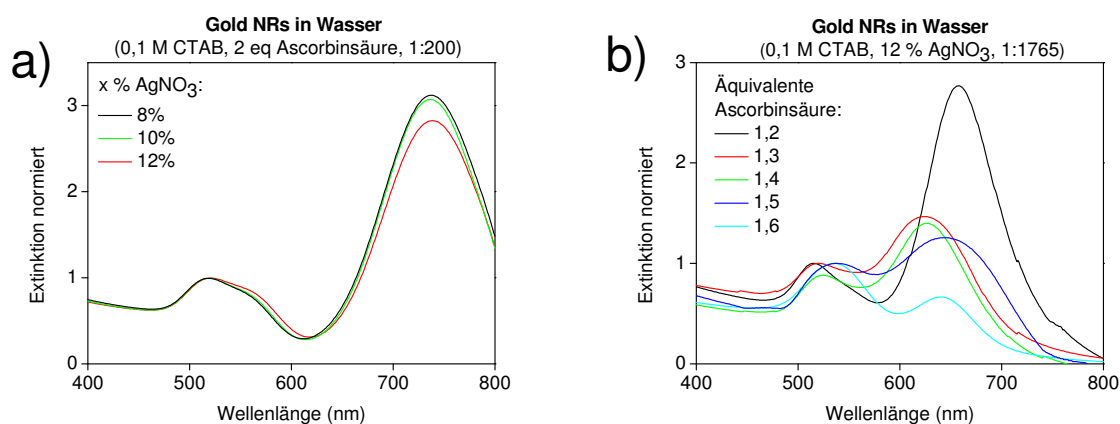


Abb. 12 UV/VIS-Spektren von Gold NRs in wässriger Lösung der Proben a) 9-11 und b) 14-18

Bei dieser Synthese scheinen neben Gold NRs jedoch auch sphäroide Gold NP entstanden zu sein, was anhand der zwei longitudinalen LSPR-Banden bei 565 nm und 738 nm ersichtlich wird (siehe Abb. 12a). Bei gleichbleibender Silberionenkonzentration und einer geringen Keimkonzentration nimmt das AV mit steigender Ascorbinsäurekonzentration ab (siehe Abb. 12b).

Die in Abb. 11-12 abgebildeten UV/VIS Spektren zu den in Tabelle 1 beschriebenen Synthesen entsprechen den Ansätzen ohne Aufreinigung (Zentrifugation).

### 2.3.2 Zentrifugation der Gold Nanostäbchen

Lösungen von Gold NRs sind relativ stabil. Je nach Größe der Gold NRs sedimentieren sie erst nach einigen Wochen bis Monaten. Gold NP unterschiedlicher Größe lassen sich mittels Zentrifuge aufgrund unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeiten im Schwerfeld trennen. Je nach Synthese war es nötig die Gold NRs mittels Zentrifugation von sphärischen Gold NP zu trennen. Dafür wurden die Proben zunächst mittels analytischer Zentrifugation untersucht, um die Zentrifugationsparameter für die präparative Zentrifugation zu bestimmen. Nachfolgend soll dies exemplarisch anhand der Probe 18 näher erläutert werden.

Zunächst wurden mittels analytischer Zentrifugation die Sedimentationsfronten der Probe bei der Absorption der longitudinalen und transversalen LSPR-Bande aufgenommen, aus denen

bei bekannter Zentrifugationszeit sowie Drehzahl des Zentrifugenrotors anhand von Gleichung 7 der Sedimentationskoeffizient S berechnet werden konnte. [109]

$$S = \frac{\ln \frac{R_{\max}}{R_{\min}}}{\omega^2 t} \quad \text{Gl. 7}$$

t = Zentrifugationszeit (s)

S = Sedimentationskoeffizient (1 Svedberg =  $10^{-13}$  s)

N = Drehzahl = Umdrehung pro Minute (U/min)

R<sub>max</sub> = Radius zwischen Rotorachse und Boden des Zentrifugationsröhrchens (9,19 cm)

R<sub>min</sub> = Radius zwischen Rotorachse und Hals des Zentrifugationsröhrchens (3,95 cm)

Die Sedimentationskoeffizientenverteilung der Beispielprobe 18 wurde bei den Wellenlängen 530 nm und 640 nm ermittelt. Die Absorption bei 640 nm entspricht der longitudinalen LSPR-Bande der NRs und die Absorption bei 530 nm der transversalen LSPR-Bande der Gold NRs sowie der Absorption durch sphärische Gold NP. Anhand der Sedimentationskoeffizientenverteilung in Abb. 13a lässt sich erkennen, dass zwei unterschiedliche Nanopartikelfraktionen in der Probe enthalten sind.

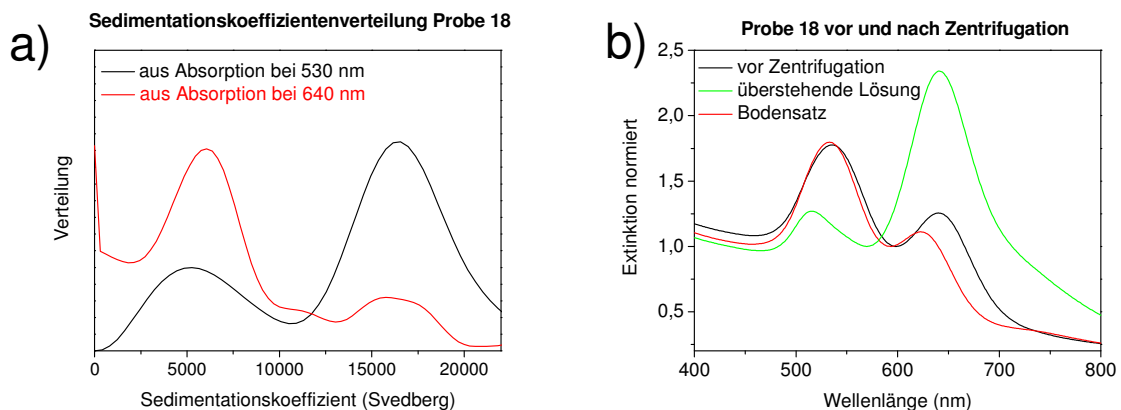


Abb. 13 a) Sedimentationskoeffizientenverteilung der Probe 18 und b) dazugehörige UV/VIS-Spektren vor und nach dem Aufreinigen mittels Zentrifugation

Aus der Sedimentationskoeffizientenverteilung in Abb. 13a wird zudem ersichtlich, dass die Fraktion mit dem niedrigeren Sedimentationskoeffizienten überwiegend Gold NRs enthält, da die Fraktion eine stärkere Absorption bei 640 nm als bei 530 nm aufweist. Die Sedimen-

tationskoeffizientenverteilung bei 530 nm bestätigt, dass die Fraktion mit dem höheren Sedimentationskoeffizienten überwiegend aus sphärischen Gold NP besteht. Anhand der Sedimentationskoeffizientenverteilung ist ersichtlich, dass eine Abtrennung der schwereren Partikel bei einem Sedimentationskoeffizienten von 11000 S vorgenommen werden kann. Nach Gleichung 8 ergibt sich mit  $\omega = 2\pi N$  und  $1 \text{ Svedberg} = 10^{-13} \text{ s}$  sowie der Umrechnung von Sekunden auf Minuten folgende Gleichung für die Zentrifugationszeit (in Minuten):

$$t = \frac{60 \text{ min} \cdot \ln \frac{R_{\max}}{R_{\min}}}{S \cdot 10^{-13} \cdot 4\pi \cdot \left( \frac{U}{\text{min}} \right)^2} \quad \text{Gl. 8}$$

Aus Gleichung 8 lässt sich für eine präparative Abtrennung bei Kenntnis des Sedimentationskoeffizienten und einer gewählten Drehzahl die Zentrifugationszeit bestimmen.<sup>[109]</sup> So ergibt sich für den verwendeten Rotor mit  $R_{\max} = 9,19 \text{ cm}$  und  $R_{\min} = 3,95 \text{ cm}$ , einem Sedimentationskoeffizienten von 11000 S und einer Drehzahl von bspw. 5000 U/min eine Zentrifugationszeit von  $\sim 47 \text{ min}$ , um die beiden Nanopartikelfraktionen voneinander zu trennen. Nach der Zentrifugation hat sich ein violett gefärbter Bodensatz gebildet, wobei die überstehende Lösung eine blau-grüne Färbung aufweist. Von der überstehenden Lösung sowie dem Bodensatz wurde jeweils ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen und mit dem Absorptionsspektrum der Ausgangslösung verglichen (siehe Abb. 13b). Ebenso wurden TEM-Aufnahmen von der Ausgangslösung und den beiden Zentrifugationsfraktionen gemacht. Anhand der UV/VIS-Spektren in Abb. 13b und der TEM-Bilder in Abb. 14a und 14b lässt sich erkennen, dass eine Abtrennung sphärischer Gold NP als auch kürzerer und dickerer Gold NRs mit einem geringeren AV von Gold NRs mit einem größeren AV erfolgreich vorgenommen werden konnte.

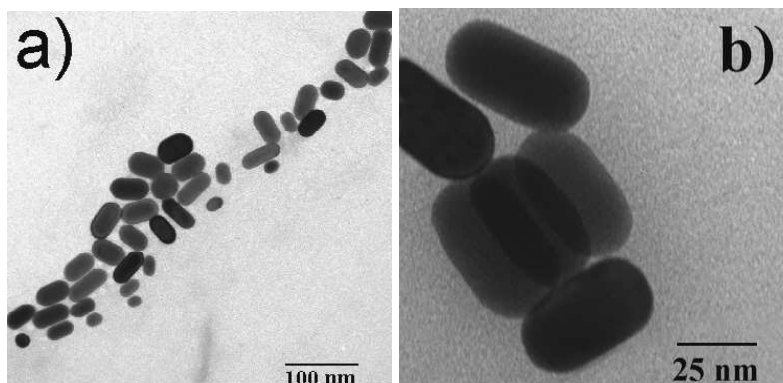


Abb. 14 TEM-Aufnahmen der Probe 18 a) vor und b) nach Zentrifugation

Mit Hilfe der Stokes'schen Formel aus Gleichung 9 lässt sich zudem die Partikelgröße aus der Sedimentationskoeffizientenverteilung in Abb. 13a bestimmen. <sup>[109]</sup>

$$D = \sqrt{\frac{18\eta S}{\rho_{\text{Partikel}} - \rho_{\text{Lösungsmittel}}}} \quad \text{Gl. 9}$$

D = Partikeldurchmesser

$\eta$  = Viskosität Lösungsmittel (Wasser bei 20 °C = 0,01 g/cm·s)

$\rho$  = Dichte (Gold: 19,3 g/cm<sup>3</sup>, Wasser: 1 g/cm<sup>3</sup>)

S = Sedimentationskoeffizient (1 Svedberg = 10<sup>-13</sup> s)

Die Partikelgrößenverteilung in Abb. 15 zeigt eine breite Verteilung mit zwei Peaks bei 22,8 nm und 40,6 nm für die Absorption bei 530 nm bzw. bei 24,4 nm und ~ 40 nm für die Absorption bei 640 nm.

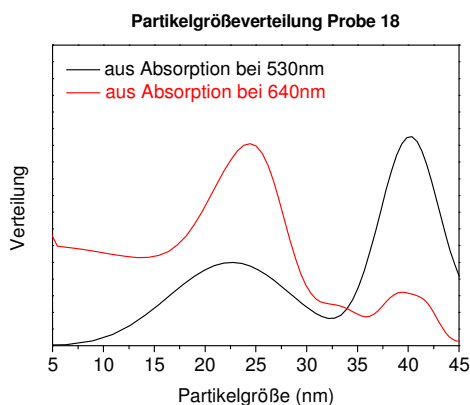


Abb. 15 Partikelgrößenverteilung der Probe 18 vor der Zentrifugation

Obwohl sich die Stokes'sche Formel eigentlich nur auf sphärische Partikel bezieht, stimmt der mittels TEM bestimmte Durchmesser der gereinigten Gold NRs von 23,0 nm ± 2 nm und die Stäbchenlänge von 42 nm ± 2 nm sehr gut mit der Partikelgröße, die über den Sedimentationskoeffizienten bestimmt wurde, überein. Die hier gezeigten Gold NRs haben laut TEM ein AV von 1,8. Aus dem Absorptionsspektrum der Probe 18 lässt sich das Verhältnis von transversaler zu longitudinaler Bande mit 1:1,8 bestimmen. Das aus dem Spektrum ermittelte AV stimmt dabei sehr gut mit dem tatsächlichen AV überein.



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Gold NRs mittels analytischer Zentrifugation von Verunreinigungen abgetrennt werden können und zudem eine Aussage über die Größe und das AV der Gold NRs getroffen werden kann.

### 2.3.3 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)

Einige optisch interessante Gold NRs Proben wurden nach ihrer Aufreinigung mittels TEM hinsichtlich ihrer Größe charakterisiert. Es wurden Gold NRs mit einem AV von 1,8 ( $42 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm} \times 23 \pm 2 \text{ nm}$ , Probe 18, siehe Abb. 14b), einem AV von 2,0 ( $42 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm} \times 21 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ , Probe 14, siehe Abb. 16a), einem AV von 2,1 ( $68 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm} \times 32 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ , Probe 8, siehe Abb. 16b) und einem AV von 3,2 ( $38 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm} \times 12 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ , Probe 9, siehe Abb. 16c) synthetisiert. Die TEM-Aufnahme in Abb. 16c zeigt die Probe 9, bei der neben den Gold NRs mit einem AV von 3,2 offenbar auch sphäroide Gold NP mit einem AV von 1,1 entstanden sind (siehe auch UV/VIS-Spektrum in Abb. 2a). Die AV zeigen eine Größenvariation von ca.  $\pm 10 \%$ , welche den in der Literatur berichteten Werten entsprechen. [102-103, 110-111] In der Literatur konnte zudem mittels hochauflösender TEM-Messungen bewiesen werden, dass Gold NRs, die mittels Keim-Wachstums-Methode unter Zugabe von Silbernitrat hergestellt wurden, einkristallin sind. [60, 72, 104, 113] Das hier verwendete Elektronenmikroskop lässt eine solche Aussage aufgrund der zu geringen Auflösung jedoch nicht zu.

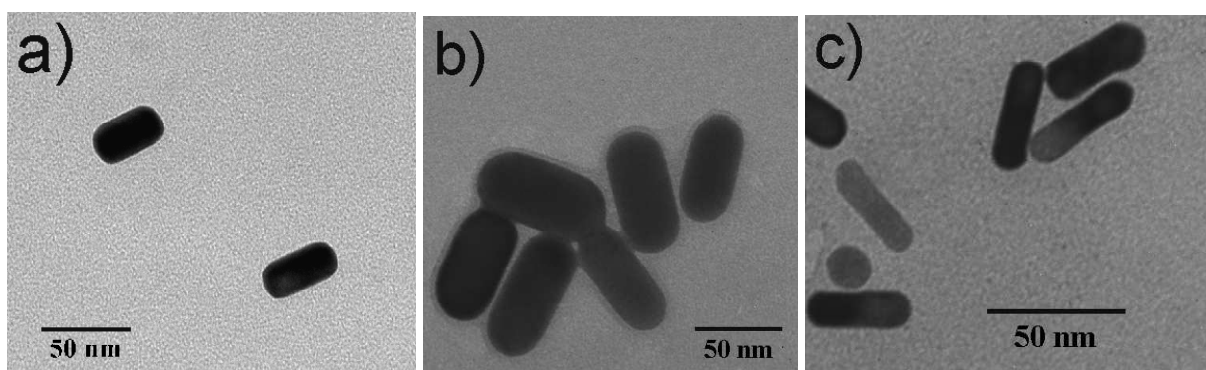


Abb. 16 TEM-Aufnahmen von Gold NRs mit einem AV von a) 2,0 bzw. b) 2,1 und c) 3,2

### 2.3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um die Gitterstruktur der Gold NRs jedoch näher zu untersuchen, wurden XRD-Messungen vorgenommen. Dafür wurde eine wässrige Lösung von Gold NRs mit einem AV von 2,1 auf einen Siliziumträger aufgetragen und das Lösungsmittel verdampft.

Anhand der Bragg'schen Gleichung (Gl. 10) wurde der Netzebenenabstand  $d$  berechnet:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{bzw.} \quad d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Gl. 10}$$

wobei  $n$  ein ganzzahliges Vielfaches (Häufigkeit der Überlagerung, Grad des Maximums),  $\lambda$  die Röntgenwellenlänge ( $\text{Cu}_{K\alpha} = 1.541874 \text{ \AA}$ ) des Röntgendiffraktometers und  $\theta$  der Beobachtungswinkel sind. Die Berechnung der Gitterkonstante  $a$  in einem kubischen Gitter erfolgte mittels der nachfolgenden Gleichung (Gl. 11):

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Gl. 11}$$

wobei  $hkl$  die Millerschen Indizes sind.

Die gemessenen Beugungswinkel sowie die berechneten Netzebenenabstände, Millersche Indizes und Gitterkonstanten sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2 Beugungswinkel, Netzebenenabstand, Millersche Indizes und Gitterkonstante von CTAB-beschichteten Gold NRs (AV 2,1)

Peak ( $2\theta$ )	Winkel $\theta$	Netzebenenabstand $d$	$hkl$	Gitterkonstante $a$
38,176°	19,088°	2,357	111	4,082
44,437°	22,2185°	2,039	200	4,994
64,650°	32,325°	1,442	220	4,326
77,645°	38,8225°	1,23	311	4,079
81,765°	40,8825°	1,178	222	4,081

Die Gold NRs weisen Reflexe von Gold sowie dem Oberflächenliganden CTAB auf (siehe Abb. 17). Die Peaks der Gold NRs bei  $38,176^\circ$ ;  $44,437^\circ$ ;  $64,650^\circ$ ;  $77,645^\circ$  und  $81,765^\circ$  können folgenden Reflexen zugeordnet werden (111), (200), (220), (311), (222).<sup>[114-115]</sup> Die Reflexe bestätigen, dass Gold NRs ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter besitzen.<sup>[114-117]</sup> Die experimentell ermittelte Gitterkonstante von  $4,082\text{\AA}$  stimmt gut mit den Standardwerten ( $4,078\text{\AA}$ ) und den in der Literatur berechneten Werten ( $4,083\text{\AA}$ ) für Gold NP überein.<sup>[117-118]</sup> Der im Verhältnis zu den restlichen Peaks stark ausgeprägte Peak bei  $38,176^\circ$  und insbesondere das Intensitätsverhältnis von (111) zu (200) weist auf die anisotrope Form der Gold NRs hin.<sup>[119-120]</sup>

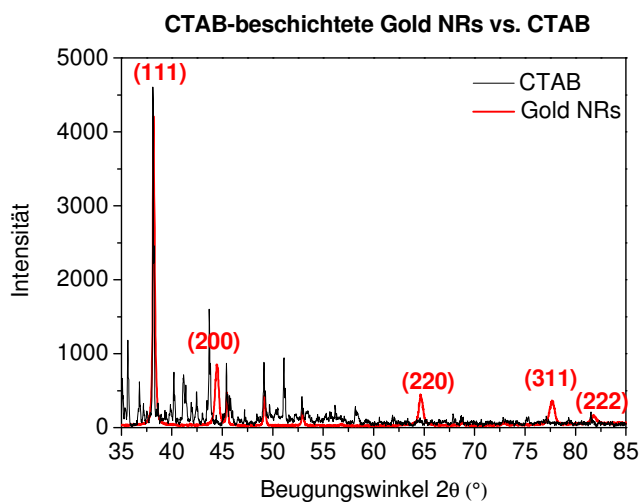


Abb. 17 XRD-Spektrum von CTAB-beschichteten Gold NRs

### 2.3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die chemische Zusammensetzung von Gold NRs mit einem AV von 2,1 wurde mittels EDX-Messungen untersucht. Das EDX-Spektrum in Abb. 18 zeigt die charakteristischen Linien von Gold<sup>[116, 121]</sup> und Kohlenstoff, welcher vom organischen Oberflächenliganden CTAB herrührt. Die EDX-Analyse bestätigt, dass die Gold NRs aus Gold bestehen und kein Silber enthalten ist, obwohl Silbernitrat bei der Synthese verwendet wurde. Unter den sauren Reaktionsbedingungen der Synthese werden Silberionen demnach nicht zu elementarem Silber reduziert.<sup>[60]</sup>

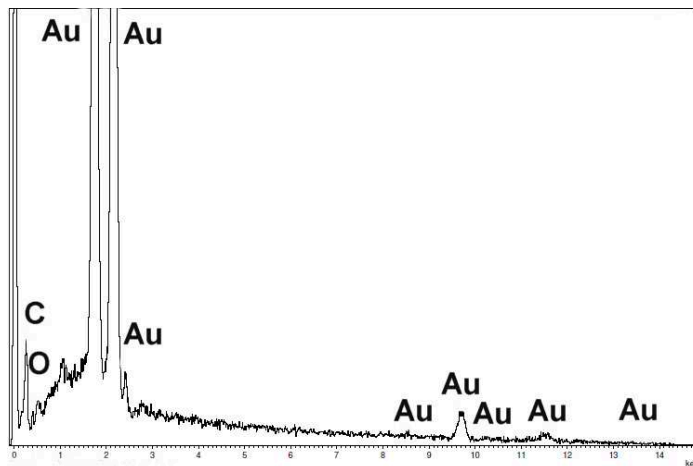


Abb. 18 EDX-Spektrum von CTAB-beschichteten Gold NRs

## 2.4 Oberflächenmodifizierung von Gold Nanostäbchen

Um Gold NRs in hydrophobe Polymere einzubetten zu können, ist es nötig die Oberfläche der hydrophilen (mit CTAB) beschichteten Gold NRs zu modifizieren.

Da Versuche, Alkylthiole an die mit CTAB beschichteten Gold NRs zu koppeln, nicht erfolgreich waren, was auch in anderen Arbeiten berichtet wurde,<sup>[122]</sup> erfolgte eine Hydrophobisierung der Gold NRs nach der von Mitamura et al. beschriebenen Synthese.<sup>[123-124]</sup> Hierfür werden die Gold NRs zunächst mittels Zentrifugation gereinigt, d.h. der überschüssige Ligand (CTAB) sowie Verunreinigungen durch sphärische Gold NP werden entfernt. Anschließend wird eine 10 mM ethanolische Lösung von (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPTMS) zu der hochkonzentrierten (3 mg/ml) wässrigen Gold-NRs-Lösung unter kräftigem Rühren gegeben. Dabei kommt es zu einer Ausbildung einer Gold-Schwefel-Bindung zwischen der Oberfläche der Gold NRs und der Thiolgruppe des MPTMS-Liganden (siehe Abb. 19). Zu der Lösung wird eine 10 mM Lösung von Octadecyltrimethoxysilan (ODS) in Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) sowie eine 1 M Natriumhydroxid (NaOH) Lösung gegeben, wodurch es zur Hydrolyse sowie zur Kondensation von MPTMS und ODS kommt und sich um die Gold NRs eine hydrophobe Polysiloxanhülle ausbildet (siehe Abb. 19).

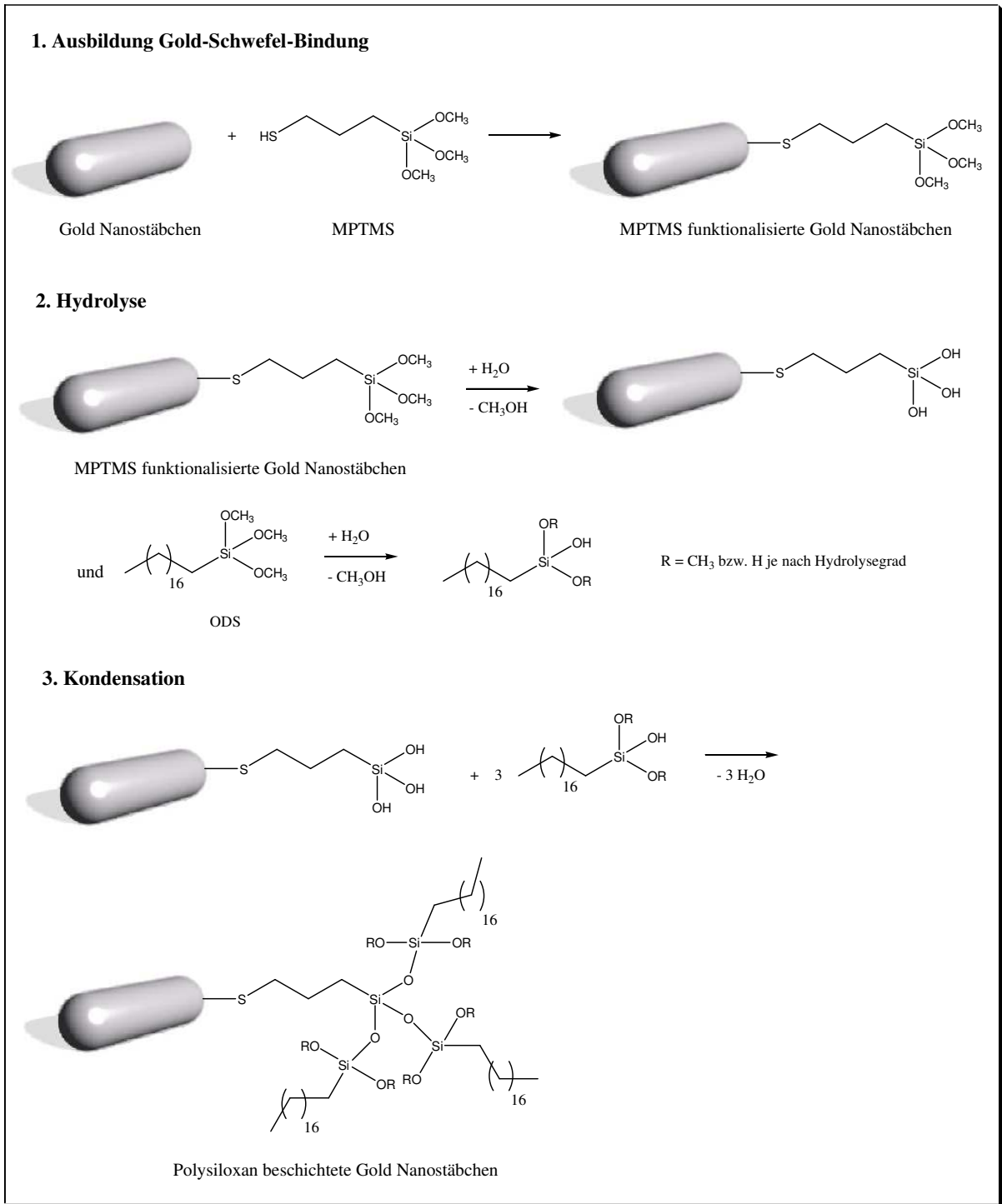


Abb. 19 schematische Darstellung der Hydrophobisierung von Gold NRs

Bereits nach einigen Minuten lässt sich eine leicht violette Färbung der organischen Phase erkennen. Nach einigen Stunden findet man eine vollständige Entfärbung der wässrigen Phase (siehe Abb. 20a) und Einfärbung der organischen Phase vor. Es hat demnach ein vollständiger Phasentransfer der hydrophobisierten Gold NRs von der wässrigen in die organische Phase stattgefunden.

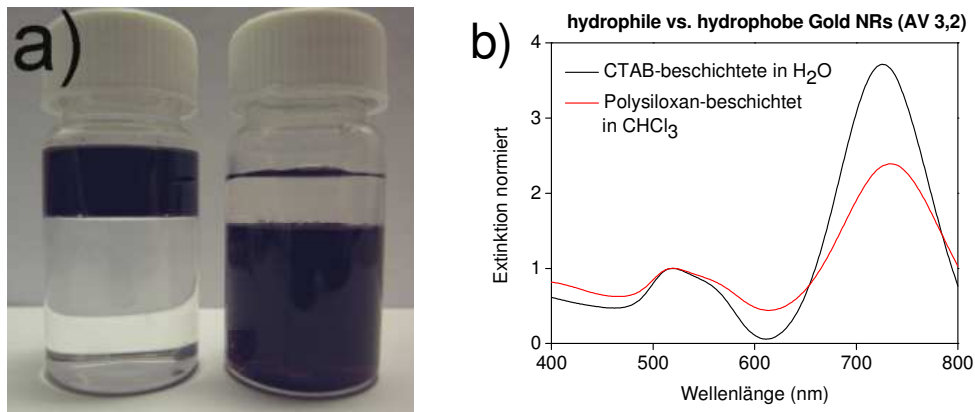


Abb. 20 a) Foto eines Zweiphasensystems ( $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ ) mit CTAB-beschichteten Gold NRs in wässriger Phase (links) und Polysiloxan-beschichteten Gold NRs in der Chloroform-Phase nach der Oberflächenmodifizierung (rechts) sowie b) die entsprechenden UV/VIS-Spektren der wässrigen bzw. Chloroform-Phase mit Gold NRs

Das UV/VIS-Spektrum der hydrophobisierten Gold NRs in Abb. 20b zeigt eine bathochrome Verschiebung von 6 nm sowie eine Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande. Es ist bekannt, dass die LSPR-Bande sensitiv auf Änderungen der dielektrischen Eigenschaften ihrer Umgebung reagiert. <sup>[60, 65-66]</sup> Die longitudinale LSPR-Bande und damit die Farbe von Gold NRs kann durch Änderung des Brechungsindex der Umgebung bspw. durch Änderung des Lösungsmittels oder der Beschichtung beeinflusst werden. <sup>[60]</sup> Die Abnahme sowie die Rotverschiebung der longitudinalen LSPR-Bande lassen zudem auf eine leichte Agglomeration der Gold NRs schließen. <sup>[102, 123, 125]</sup>

## 2.5 Herstellung von Polymer-Gold-Nanostäbchen-Kompositen

Je nach Oberflächenbeschichtung lassen sich Gold NRs in unterschiedliche Matrices einbetten. In verschiedenen Arbeiten wurden hydrophil (mit CTAB) beschichtete Gold NRs in PVA eingebettet. <sup>[22-23, 126-127]</sup> Ebenso wurde über die Einbettung von Polysiloxan-beschichteten Gold NRs in eine Silika-Matrix mittels eines Sol-Gel-Prozesses berichtet. <sup>[126, 128]</sup> Zudem konnten PMMA-Filme mit Polyethylenglycol-modifizierten Gold NRs aus Polymerlösung hergestellt werden. <sup>[129-130]</sup>

Nachfolgend soll neben der Einbettung hydrophil beschichteter Gold NRs in PVA als hydrophiles Polymer auch die Einbettung hydrophob beschichteter Gold NRs in verschiedene hydrophobe Polymere beschrieben werden. Für die Herstellung der Polymer-Nanokomposite wurden Gold NRs mit einem AV von 2,1 bzw. 3,2 verwendet.

Für die Herstellung von hydrophilen Polymerschichten mit Gold NRs werden hydrophile, CTAB-beschichtete Gold NRs mittels Ultraschall in einer wässrigen PVA-Lösung (5 Gew.-% PVA/H<sub>2</sub>O) dispergiert und die Lösung in einer Petrischale auf einem Nivelliertisch bei RT trocknen gelassen. Es wurden Polymer-Nanokomposite mit 1 Gew.-% Gold NRs hergestellt. Die UV/VIS-Spektren der hydrophilen Gold NRs mit einem AV von 2,1 in PVA zeigen gegenüber den Gold NRs in Wasser eine Rotverschiebung der longitudinalen LSPR-Bande von 25 nm (siehe Abb. 21a). Für Gold NRs mit einem AV von 3,2 wird eine bathochrome Verschiebung der longitudinalen LSPR-Bande von 44 nm beobachtet (siehe Abb. 21b). Die Rotverschiebung in PVA rührt von der größeren Dielektrizitätskonstante von PVA im Vergleich zu Wasser her.<sup>[26]</sup> Es ist außerdem bekannt, dass die longitudinale LSPR-Bande eine wesentlich größere Sensitivität in Bezug auf Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften ihrer Umgebung als die transversale LSPR-Bande aufweist.<sup>[60, 65-66]</sup> Zudem ist in den UV/VIS-Spektren in Abb. 21a und 21b eine Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande zu erkennen. Die Rotverschiebung sowie die Abnahme der longitudinalen LSPR-Bande lassen auf eine leichte Agglomeration der Gold NRs schließen, die mit bloßem Auge jedoch nicht wahrnehmbar ist. Ein ähnliches Phänomen wurde für Gold NRs im Zusammenhang mit dem Austausch des Lösungsmittels oder des Oberflächenliganden beschrieben.<sup>[102, 123, 125]</sup>

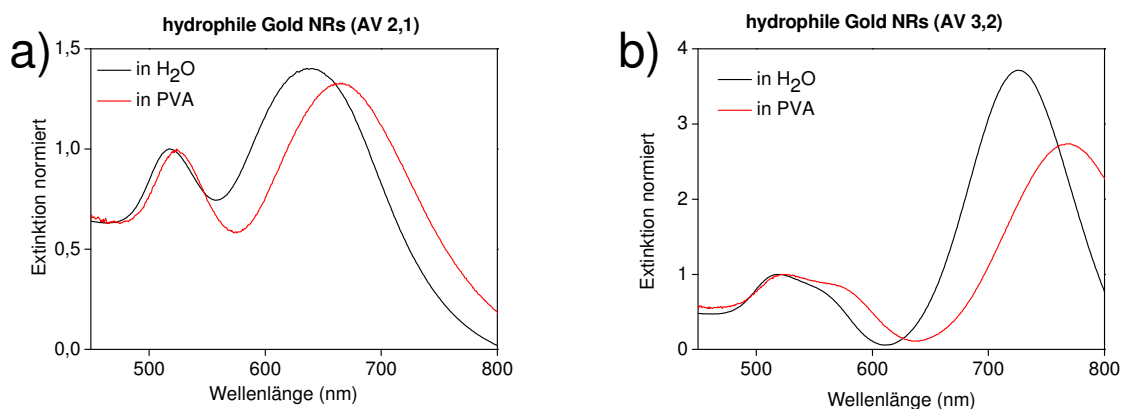


Abb. 21 Gold NRs mit a) einem AV von 2,1 und b) einem AV von 3,2 in Wasser und PVA

Zudem wurden hydrophobe Polymerschichten mit Gold NRs durch Einarbeitung hydrophober, Polysiloxan-beschichteter Gold NRs in Polymerlösungen von bspw. Polymethylmethacrylat (PMMA), Cellulosetriacetat (CTA) oder Styrol-Ethylen-Butadien-Styrol Blockcopolymeren (SEBS) hergestellt. Dafür dispergiert man die Polysiloxan-beschichteten Gold NRs in der Polymerlösung bspw. 10 Gew.-% PMMA/CHCl<sub>3</sub>, 3,25 Gew.-% CTA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. 40 Gew.-% SEBS/Toluol-Lösung mittels Ultraschall und trägt die

Lösungen auf ein Glassubstrat ( $\sim 2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) auf und lässt diese auf einem Nivelliertisch bei RT trocknen.

PMMA-Gold-Nanostäbchen-Komposite (PMMAAuNRsK) konnten zudem in einer neuartigen Synthesevariante durch Zugabe einer 10 Gew.-%igen PMMA/Acetessigsäure-ethylester-Lösung zu einer wässrigen Lösung von CTAB-beschichteten Gold NRs gewonnen werden, nachdem Ethanol zugesetzt wurde. Im Gegensatz zu bisher berichteten Herstellungsmethoden von PMMAAuNRsK,<sup>[129-130]</sup> war hierbei keine vorherige Hydrophobisierung der CTAB-beschichteten Gold NRs nötig. Durch die Zugabe von Ethanol fand ein sofortiger Übergang der Gold NRs in das Polymer statt. Das Gold NRs enthaltende PMMA ließ sich nach Filtration und Trocknung in Chloroform lösen und zu einem Polymerfilm, wie oben beschrieben, verarbeiten. Es ist bekannt, dass sich CTAB-Moleküle besonders gut in Ethanol lösen.<sup>[102]</sup> Vermutlich kommt es in Ethanol zu einer Zerstörung der CTAB-Doppelschicht, was zu einem Anstieg der Hydrophobizität der Gold NRs führt. Dies scheint zu einer Affinität der Gold NRs zum hydrophoberen PMMA zu führen. Durch die Zerstörung der Doppelschicht wird jedoch auch die Oberflächenladung der Gold NRs herabgesetzt, wodurch eine Anziehung der Gold NRs untereinander hervorgerufen wird und es zu einer Agglomeration kommt.

Die UV/VIS-Spektren in Abb. 22a der hydrophobisierten Gold NRs in den verschiedenen Polymeren (CTA, PMMA, SEBS) zeigen eine starke Abnahme, Verbreiterung und Rotverschiebung der longitudinalen LSPR-Bande im Vergleich zu Gold NRs in wässriger Lösung. In allen drei Fällen ist es demnach zu einer Agglomeration der Gold NRs gekommen. Es wird beschrieben, dass eine End-an-End Anordnung der Gold NRs in Lösungen zur Kopplung der longitudinal oszillierenden Oberflächenplasmonen und somit zur Rotverschiebung der longitudinalen LSPR-Bande führt<sup>[73, 125]</sup> Die starke Rotverschiebung der longitudinalen LSPR-Banden in Abb. 22a rührt demnach von der Kopplung der Oberflächenplasmonen von benachbarten Gold NRs und der Änderung der Dielektrizitätskonstante der Umgebung her.



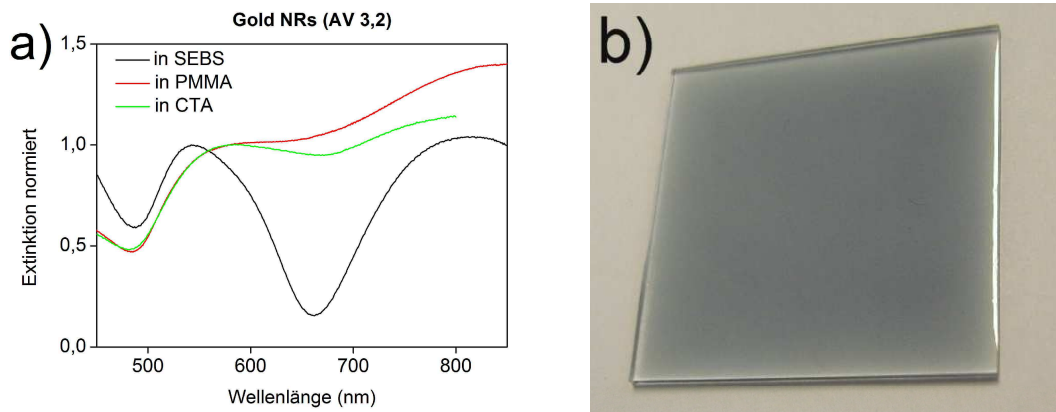


Abb. 22 a) Vergleich UV/VIS Spektren Gold NRs AV 3,2 in SEBS, PMMA, CTA und b) Foto eines CTAAuNRsK-Films auf einem Glassubstrat

In SEBS lassen sich die transversale Bande sowie die longitudinale Bande der sphäroiden Gold NP und der Gold NRs noch deutlich erkennen. Ebenso sind sie nicht so stark rotverschoben wie in PMMA oder CTA, was darauf hindeutet, dass die Agglomeration in SEBS offensichtlich nicht so stark wie in PMMA bzw. CTA ausgeprägt ist. Alle drei PAuNRsK erscheinen an Tageslicht rauchblau, transparent und zeigen augenscheinlich keine Agglomerate (siehe Abb. 22b). Dies bedeutet offensichtlich, dass bereits relativ kleine Nanostäbchenagglomerate zu einer drastischen Veränderung der LSPR und somit der optischen Eigenschaften von Gold NRs führen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass Gold NRs in hydrophile und hydrophobe Polymere einbetten werden konnte, wobei sich PVA bei den gewählten Versuchsbedingungen als das am besten geeignete Polymer für die Herstellung von PAuNRsK herausstellte.

## 2.6 Herstellung anisotroper Polymer-Gold-Nanostäbchen-Komposite

Da die transversale und longitudinale LSPR-Bande prinzipiell unabhängig voneinander sind, können sie selektiv durch polarisiertes Licht angeregt werden.<sup>[60]</sup> Wenn das einfallende Licht parallel ( $0^\circ$ ) zur langen Nanostäbchenachse polarisiert ist, kommt es zur selektiven Anregung der longitudinalen LSPR-Bande. Die transversale LSPR-Bande hingegen wird nur angeregt, wenn das Licht senkrecht ( $90^\circ$ ) zur langen bzw. parallel zur kurzen Nanostäbchenachse polarisiert ist. In Polymerfilmen bzw. -fasern mit gleich orientierten Gold NRs kann man unter polarisiertem Licht daher einen Dichroismus beobachten.<sup>[22-23]</sup> Unter natürlichem Licht, sprich unter nicht polarisiertem Licht, werden hingegen beide LSPR-Bande angeregt und der

Nanokompositfilm bzw. die Nanokompositfaser erscheint in einer Farbe, die aus der gemischten Absorption von longitudinaler und transversaler LSPR-Bande resultiert.

Nachfolgend soll daher die Herstellung und die optisch anisotroper PAuNRsK, d.h. Nanokomposite mit gleich orientierten Gold NRs deren optische Eigenschaften richtungsabhängig sind, näher erläutert werden.

Da die Gold NRs im Polymer nach der Präparation zunächst unorientiert vorliegen Abschnitt, zeigen die in Abschnitt 2.5 hergestellte Nanokomposite keinen Dichroismus (siehe Abb. 23a und 23b). Die Gold NRs lassen sich jedoch durch Recken des Nanokomposites ausrichten. <sup>[22-23]</sup> Im Gegensatz zu bisher berichteten Versuchen die Nanokomposite zu erhitzen und sie manuell zu recken, <sup>[22-24]</sup> wurden die PVAAuNRsK-Filme in dieser Arbeit bei RT mit einer Zugmaschine unter definierten Bedingungen gereckt (detaillierte Beschreibung siehe Anhang) und optisch charakterisiert. Die Proben wurde uniaxial um 50 %, 100 %, 150 %, 200 % bis hin zum Bruch der Probe (340 %) gereckt (siehe Anhang A4).

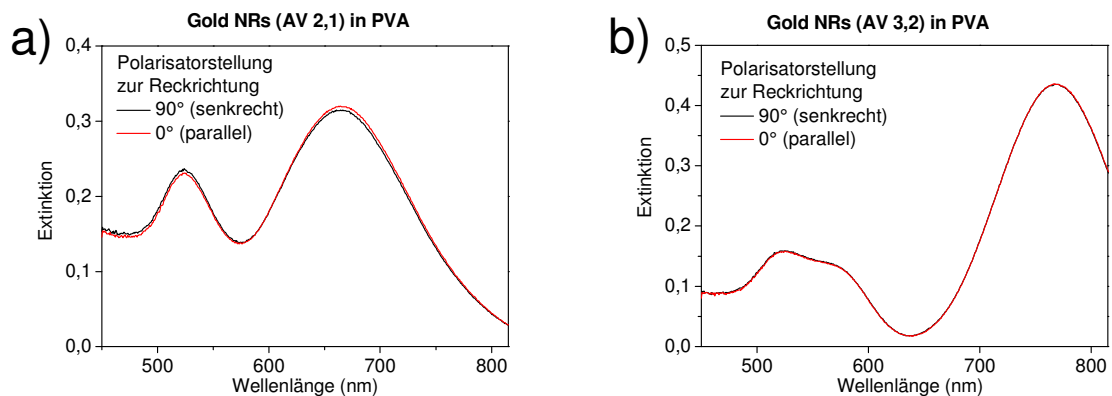


Abb. 23 winkelabhängige Polarisationspektren eines nicht gereckten PVA-Films enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs mit einem AV von a) 2,1 und b) 3,2

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme in Abb. 24 zeigen einen kontinuierlichen Übergang von elastischer zu plastischer Verformung der PVAAuNRsK-Filme. Bei den Proben in Abb. 24a ist zudem die obere Streckgrenze bei einer aufgewendeten Kraft von ~ 30 MPa zu erkennen. Im Polymer findet demnach eine Ausrichtung der Polymerketten in Reckrichtung statt, was offenbar zur Ausrichtung der eingebetteten Gold NRs führt. Ab einem Reckfaktor von > 150 % tritt zusätzlich eine Orientierungskristallisation des Polymers ein, welche durch ein blaues Leuchten und eine leichte Eintrübung der Probe während des Reckvorgangs visuell zu beobachten war.

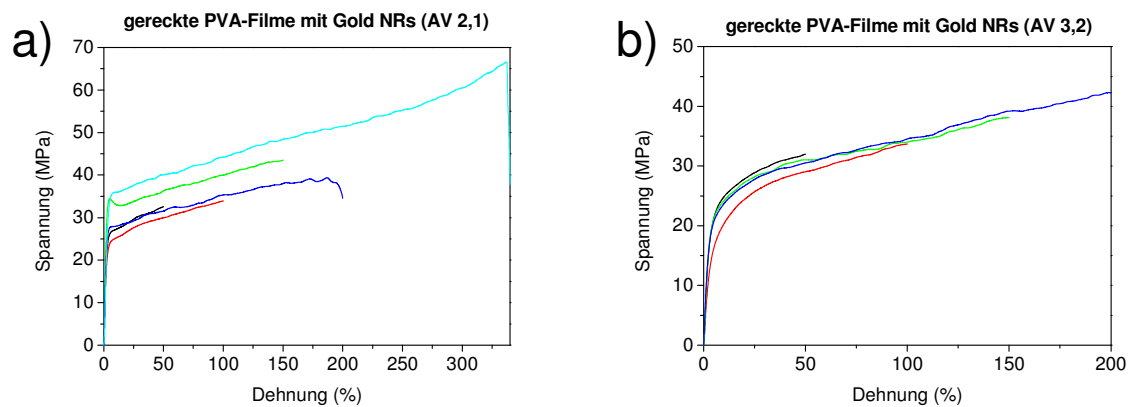


Abb. 24 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der uniaxial gereckten PVA-Filme enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs mit einem AV von a) 2,1 und b) 3,2

Das Elastomer SEBS mit und ohne Gold NRs wurde um 350 % uniaxial gereckt, wobei bei dem SEBS-Gold-Nanostäbchen-Komposit (SEBSAuNRsK) eine fast doppelt so große Kraft nötig war (siehe Abb. 25). Die Einbettung der Gold NRs hat neben der optischen Veränderung des Elastomers offenbar auch eine Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Elastomers.

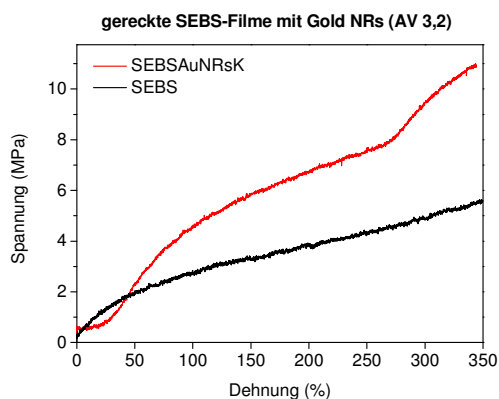


Abb. 25 Spannungs-Dehnungs-Diagramme eines uniaxial gereckten SEBSAuNRsK und eines reinen SEBS-Films

Die PVAAuNRsK mit einem AV von 2,1 erscheinen unter nicht polarisiertem Licht blau. Unter polarisiertem Licht weisen die gereckten PVAAuNRsK-Filme eine optische Anisotropie auf. So zeigen die gereckten PVAAuNRsK-Filme mit 1 Gew.-% Gold NRs (AV 2,1) einen Dichroismus im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums von rosé nach blau (siehe Abb. 26). PVAAuNRsK-Filme mit 1 Gew.-% Gold NRs (AV 3,2) deren longitudinale LSPR-Bande im Infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt, zeigen unter polarisiertem Licht einen Farbumschlag von rosé nach grau (nicht gezeigt).

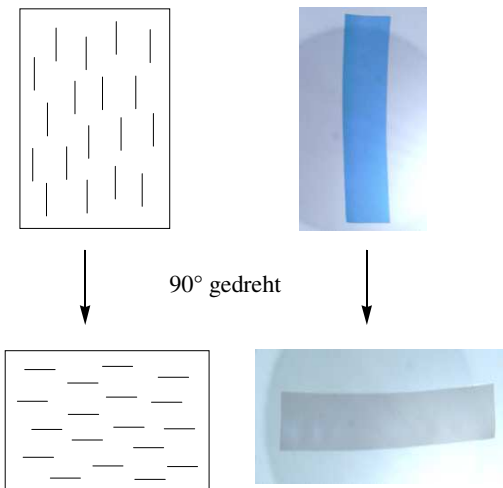


Abb. 26 Schematische Darstellung und Fotos und eines um 340 % gereckten PVA-Films enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs (AV 2,1) unter polarisiertem Licht

Die polarisierten UV/VIS-Spektren in Abb. 27a (Gold NRs AV 2,1) und in Abb. 27b (Gold NRs AV 2,1) bestätigen, dass ein Dichroismus vorliegt. Wenn der Polarisator parallel zur Reckachse ( $0^\circ$ ) des PVAAuNRsK orientiert ist, weist die longitudinale LSPR-Bande eine maximale und die transversale eine minimale Absorption auf. Steht der Polarisator senkrecht ( $90^\circ$ ) zur Reckachse des Nanokomposites, so zeigt hingegen die longitudinale LSPR-Bande eine minimale und die transversale LSPR-Bande eine maximale Absorption (siehe Abb. 27).

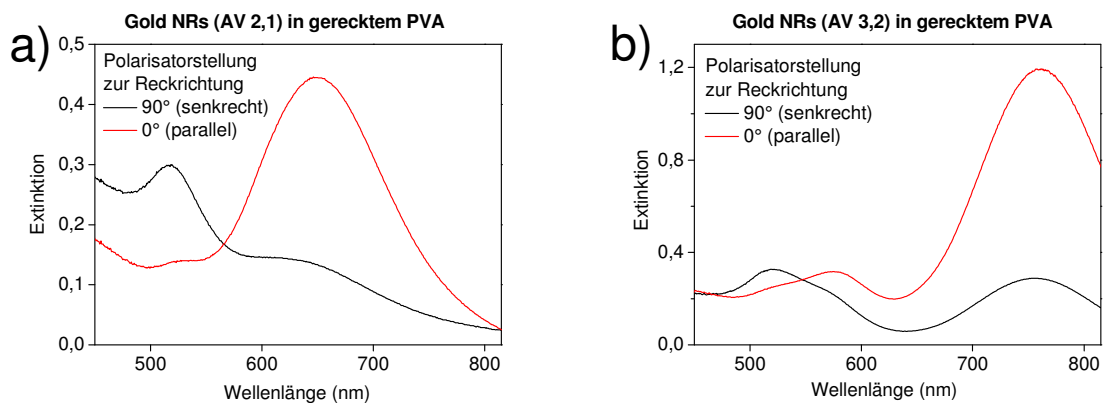


Abb. 27 winkelabhängige Polarisationspektren eines a) um 340 % gereckten PVA-Films enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs (AV 2,1) und b) eines um 200 % gereckten PVA-Films enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs (AV 3,2)

Der SEBSAuNRsK-Film weist ebenfalls eine Veränderung der longitudinalen LSPR-Bande bei unterschiedlicher Polarisatorstellung auf, die aufgrund der Agglomeration der Gold NRs im Polymer jedoch nicht so stark ausfällt (siehe Abb. 28). Es ist jedoch aufgrund der Blauverschiebung der longitudinalen LSPR-Bande anzunehmen, dass ein Aufbrechen der

End-zu-End Agglomerate in Reckrichtung stattgefunden haben muss. Jedoch lässt die Rotverschiebung der transversalen LSPR-Bande vermuten, dass sich die Seit-zu-Seit Agglomeration durch das Einschnüren während des Reckvorgangs verstärkt hat.

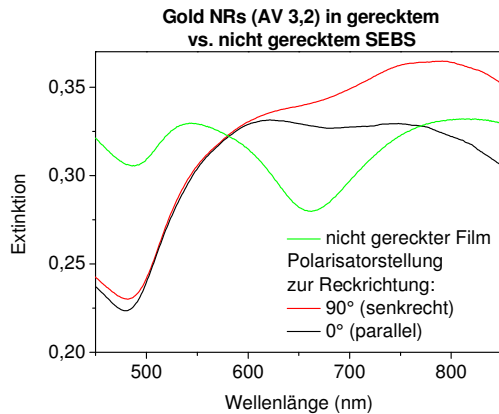


Abb. 28 winkelabhängige Polarisationspektren eines um 350 % gereckten SEBS-Films mit Gold NRs (AV 3,2) im Vergleich zum nicht gereckten Film

Als Ausgangsbedingungen für die Messung der polarisierten UV/VIS-Spektren wurde vorausgesetzt, dass das Übergangsmoment der langen Achse der Gold NRs entspricht. Anhand der Polardiagramme in Abb. 29b bzw. 30c (siehe auch Anhang A5-A9) ist bei der Absorption der longitudinalen LSPR-Bande der Gold NRs von 650 nm (AV 2,1) bzw. 675 nm (AV 3,2) zu erkennen, dass das Übergangsmoment parallel zur Reckrichtung ist. In Abb. 27b und 30b sieht man zudem, dass in der Probe zudem kürzere Gold NRs enthalten sein müssen, die eine longitudinale LSPR-Bande bei 575 nm besitzen und ebenfalls in Reckrichtung ausgerichtet sind. Bei einer Absorption von 520 nm, was der Absorption der transversalen LSPR-Bande entspricht, steht das Übergangsmoment demnach senkrecht zur Reckrichtung (siehe Abb. 29a und 30a). Unter der Voraussetzung, dass das Dipolmoment entlang der langen Nanostäbchenachse liegt, ist davon auszugehen, dass sich die Gold NRs während des Reckvorganges wie vermutet entlang der Reckrichtung des PVAAuNRsK-Films ausgerichtet haben. Dies wird dadurch bekräftigt, dass die longitudinale LSPR-Bande bei der 0°-Stellung des Polarisators eine maximale und bei der 90°-Stellung des Polarisators eine minimale Absorption aufweist (siehe Abb. 27a bzw. 27b).

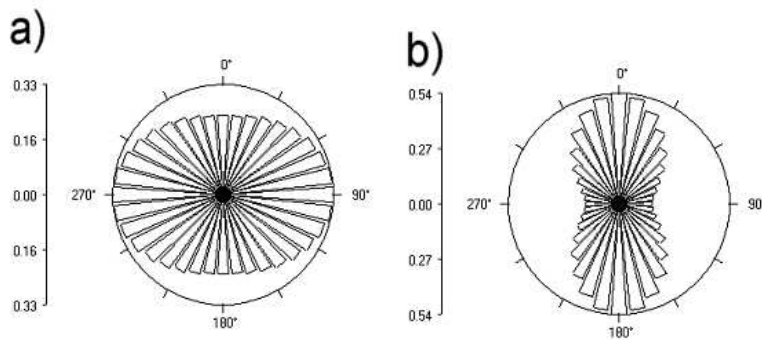


Abb. 29 Polardiagramm eines um 340 % gereckten PVA Films enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs (AV 2,1) bei a) 520 nm und b) 650 nm

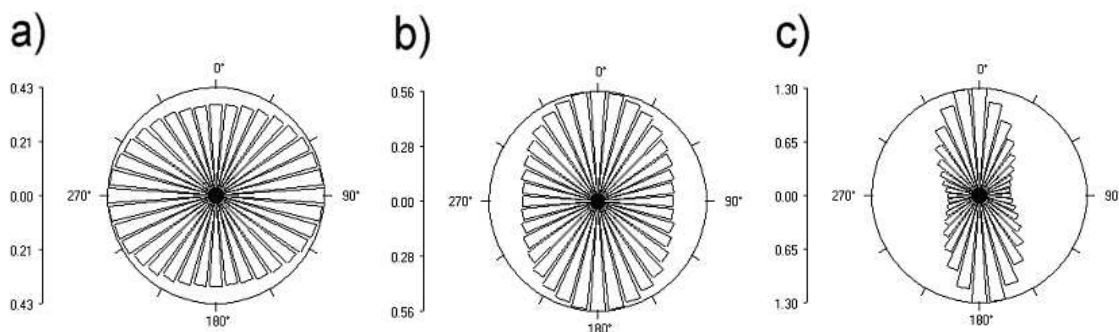


Abb. 30 Polardiagramm eines um 200 % gereckten PVA Films enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs (AV 3,2) bei a) 520 nm, b) 575 nm und c) 675 nm

Es konnte gezeigt werden, dass sich die PVAAuNRsK-Filme bei RT mit einer Zugmaschine uniaxial recken lassen und dadurch eine optische Anisotropie in PVAAuNRsK-Filme erzielt werden kann. Der entsprechende Lineardichroismus lässt sich über folgende Beziehung (Gl. 12) berechnen: <sup>[131]</sup>

$$D = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + A_{\perp}} \quad \text{Gl. 12}$$

Der Ordnungsgrad  $S_{3D}$  der Gold NRs kann aus den polarisierten Absorptionsspektren und der Absorption ( $A$ ) für die Polarisatororientierungen parallel und senkrecht durch folgende Beziehung berechnet werden (siehe Gl. 13): <sup>[132]</sup>

$$S_{3D} = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad \text{Gl. 13}$$

In Abb. 31a bzw. Abb. 31b ist zu sehen, dass der Dichroismus bzw. Ordnungsgrad mit steigendem Reckfaktor zunimmt. Die um 340 % gereckte Probe mit Gold NRs (AV 2,1) weist bei 650 nm einen Dichroismus von 0,538 sowie einen Ordnungsgrad von 0,437 auf (siehe Anhang A6). Für den um 200 % gereckten PVA-Film enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs mit einem AV von 3,2 wurde der Dichroismus bei 675 nm zu 0,544 und der Ordnungsgrad zu 0,443 bestimmt (siehe Abb. 31a und Anhang A9). Der Ordnungsgrad der Gold NRs in den gereckten PVA-Nanokompositen entspricht dabei nahezu dem Ordnungsgrad von 0,46 der für Gold NRs eingebettet und orientiert in einem Flüssigkristall berichtet wurde.<sup>[132]</sup>

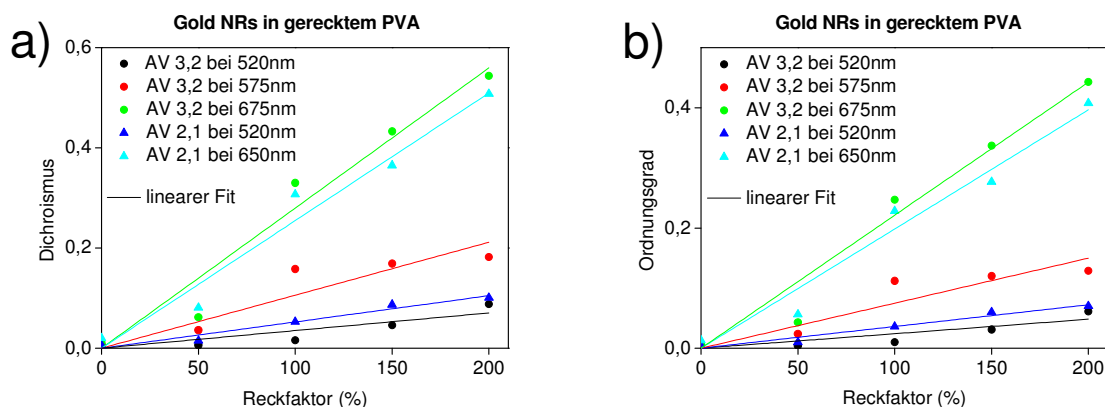


Abb. 31 a) Dichroismus und b) Ordnungsgrad vs. Reckfaktor von PVA-Filmen enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs (AV 2,1 und 3,2)

Anhand der Polarisationspektren in Abb. 32a und Abb. 32b ist eine hypsochrome Verschiebung sowie eine Abnahme der transversalen sowie longitudinalen LSPR-Bande der Gold NRs zu erkennen (siehe auch Anhang A10a-b). Wie bereits erwähnt, konnte ab einem Reckfaktor von > 150 % eine leichte Trübung der Proben beobachtet werden, welche auf Orientierungskristallisation zurückzuführen ist. Aufgrund des Übergangs vom amorphen zum teilkristallinen Zustand des PVAs kommt es im Polymer an den Grenzflächen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen zur Streuung, was die verminderte Absorption der um 200 % bzw. 340 % gereckten Proben erklärt (siehe Abb. 32a). Amorphe und kristalline Bereiche besitzen zudem unterschiedliche Brechungsindizes und demnach unterschiedliche Dielektrizitätskonstanten.<sup>[133-134]</sup> Da die LSPR-Banden sehr sensitiv auf die dielektrischen Eigenschaften ihrer Umgebung reagieren, rührt die Blauverschiebung beider LSPR-Banden vermutlich von der Änderung der Polymerstruktur her.

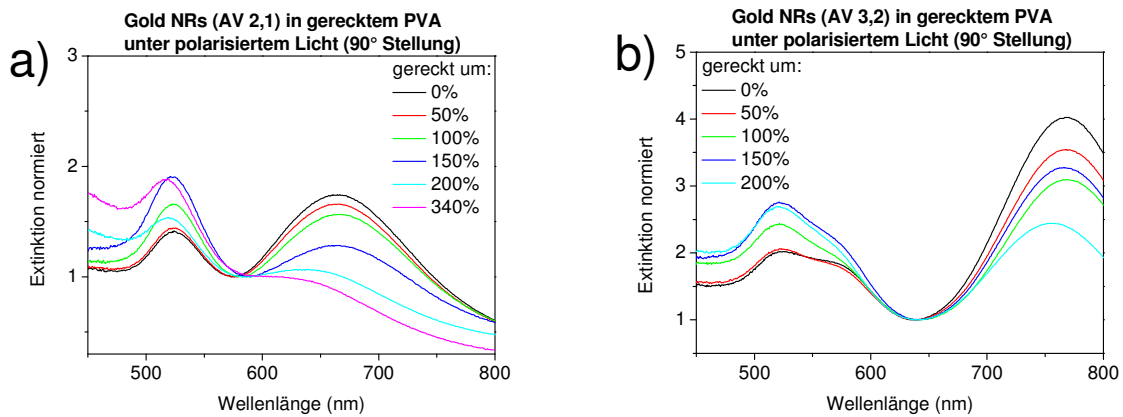


Abb. 32 winkelabhängige Polarisationspektren (Polarisator  $90^\circ$  zu Reckrichtung) von PVA-Folien enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs mit einem AV von a) 2,1 und b) 3,2 mit unterschiedlichen Reckfaktoren

## 2.7 Temperaturverhalten von Gold Nanostäbchen und Polymer-Gold-Nanostäbchen-Kompositen

Die Untersuchung an (gereckten) PAAuNRsK-Filmen zeigte, dass diese auf einer  $200^\circ\text{C}$  vorgeheizten Heizplatte ihre Farbe ändern. Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden PVA AuNRsK, enthaltend 1 Gew.-% CTAB beschichtete Gold NRs (AV 2,1 bzw. 3,2), langsam von RT bis auf  $210^\circ\text{C}$  bzw. schnell auf einer  $200^\circ\text{C}$  vorgeheizten Heizplatte erhitzt. Bei langsamem Erhitzen eines PVA AuNRsK-Films (Gold NRs AV 2,1) auf einer Heizplatte von RT bis  $210^\circ\text{C}$  konnte erst ab  $\sim 200^\circ\text{C}$  ein Farbumschlag des Films von blau nach rot beobachtet werden. Legt man einen PVA AuNRsK-Film (Gold NRs AV 2,1) jedoch auf eine auf  $200^\circ\text{C}$  vorgeheizte Heizplatte, so findet ein Farbumschlag von blau nach rot binnen Sekunden statt. PVA AuNRsK-Filme welche Gold NRs mit einem AV von 3,2 enthalten, zeigen bei  $\sim 200^\circ\text{C}$  einen Farbumschlag von grau-violett über blau nach rot.

Anhand der UV/VIS-Spektren in Abb. 33a für PVA AuNRsK (Gold NRs AV 2,1) lässt sich erkennen, dass die für Gold NRs spezifische longitudinale LSPR-Bande verschwindet und sich die transversale Bande stärker ausprägt. Die Umwandlung von Gold NRs mit einem AV von 3,2 dauert länger als bei Gold NRs mit einem AV von 2,1. Anhand der UV/VIS-Spektren in Abb. 33b ist ersichtlich, dass die Gold NRs (AV 3,2) zunächst in kürzere Gold NRs umgewandelt werden, um anschließend in sphärischen Partikel überzugehen. Obwohl die Gold NRs mit einer AV von 3,2 hier ein deutlich kleineres Volumen ( $\sim 5500\text{ nm}^3$ ) als die Gold



NRs mit dem AV von 2,1 ( $\sim 69600 \text{ nm}^3$ ) besitzen, scheint offenbar nur das AV für die Dauer der Umwandlung zu sphärischen Partikeln entscheidend zu sein.

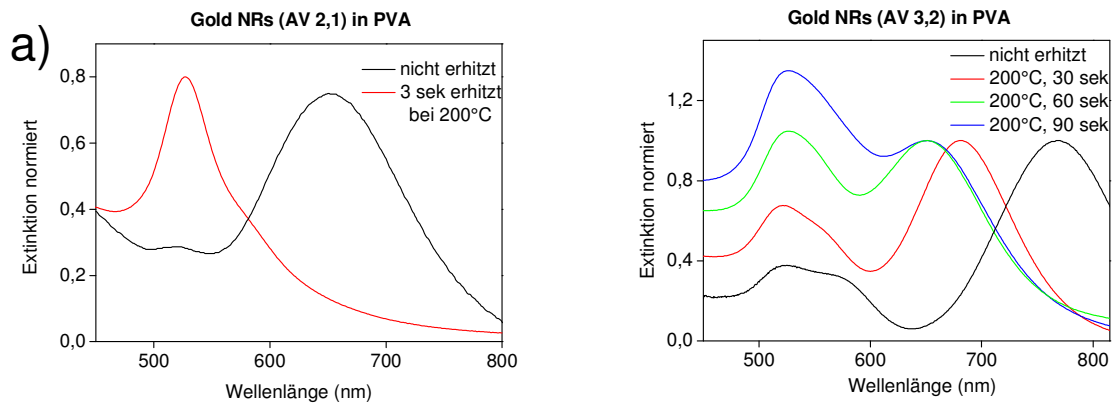


Abb. 33 UV/VIS-Spektren erhitzter PAAuNRsK-Filme mit Gold NRs a) AV 2,1 und b) AV 3,2

Es ist bekannt, dass der Schmelzpunkt von NP kleiner ist als der des entsprechenden Bulkmaterials. <sup>[27, 135]</sup> Buffat and Borel haben gezeigt, dass der Schmelzpunkt von Bulk-Gold (1064 °C) mit abnehmender Partikelgröße stetig abnimmt. <sup>[135]</sup> Für sphärische Gold NP mit einem Durchmesser von 30 nm liegt der Schmelzpunkt nur knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Bulk-Gold, für 10 nm große Gold NP bei ca. 950 °C. <sup>[135]</sup> Dabei geht der Schmelzvorgang von der Oberfläche der Gold NP aus. <sup>[136]</sup> Dies würde jedoch bedeuten, dass Gold NRs mit einem großen AV und einem kleinen Volumen, aufgrund ihrer großen Oberfläche im Verhältnis zum Volumen schneller in eine sphärische Form übergehen müssten. Dies entspricht jedoch nicht den experimentellen Beobachtungen. Petrova et al. haben die thermische Umwandlung an Gold NRs ( $\sim 73 \text{ nm} \times 22 \text{ nm}$ , AV 3,3), welche aus wässriger Lösung auf einem Glasobjektträger abgeschieden wurden, zu sphärischen Gold NP untersucht. <sup>[28]</sup> Sie konnten eine thermische Umwandlung der Gold NRs bei 250 °C binnen 1 h beobachten. Unterhalb 250 °C konnte nach knapp einem Tag keine Umwandlung in sphärische Partikel erreicht werden. Da die Umwandlungstemperatur von 250 °C deutlich unter dem Schmelzpunkt von Gold liegt, führten sie die Umwandlung auf ein Oberflächenschmelzen der Gold NRs zurück. Khalavka et al. haben gezeigt, dass Gold NRs ( $\sim 50 \text{ nm} \times 17 \text{ nm}$ , AV 2,9) mit oder ohne CTAB beschichtet auf einem TEM-Gitter erst ab einer Temperatur von  $\sim 380 \text{ °C}$  nach mehreren Stunden und bei einer Temperatur von 500 °C erst nach über 1 h ihre Form verändern. <sup>[29]</sup> Sie führten die Formänderung der nicht beschichteten Gold NRs auf die Diffusion von Oberflächenatomen der abgerundeten Enden ( $\{111\}$ -Ebenen) der Gold NRs hin zu den geraden Bereichen ( $\{110\}$  Ebenen) der Gold NRs zurück. Der Diffusionsprozess hält dabei solange an, bis eine sphärische Partikelform erreicht

ist, welche überwiegend die stabilen {111} Ebenen an der Partikeloberfläche aufweist. Dies würde erklären, warum Gold NRs mit einem größeren AV länger brauchen, um in eine sphärische Form überzugehen. Andererseits wird jedoch berichtet, dass die Kristallebene {111} an den Enden der Gold NRs die dicht gepackteste und damit die stabilste Ebene ist.<sup>[60, 107]</sup> Dies würde wiederum dagegen sprechen, dass die Formänderung von der Oberflächendiffusion der Atome an den Nanostäbchenenden ausgeht. Es wird allerdings vermutet, dass Kristalldefekte der Auslöser für die Umwandlung von Gold NRs in sphärische Gold NP sind.<sup>[29]</sup> Diese Defekte führen zur Umwandlung der {110}-Ebenen in die stabileren {111}-Ebenen. Durch die Umbildung der {110}-Ebenen in {111}-Ebenen kommt es zu einer Minimierung der Oberflächenenergie und zur Ausbildung der thermodynamisch stabileren Kugelform.<sup>[136]</sup> Zudem ließe sich dadurch erklären, dass Gold NRs mit einem größeren AV und mehr {110} Ebenen länger für die Umwandlung in die sphärische Form benötigen als Gold NRs mit einem geringen AV und weniger {110} Ebenen. Es konnte von Link et al. außerdem mittels hochauflösenden TEM-Untersuchungen gezeigt werden, dass sich selbst in Gold NRs ohne anfängliche Defekte während des Erwärmungsvorganges Kristalldefekte bildeten, die letztendlich bei stetiger Energiezufuhr zu einer Umwandlung der Gold NRs führten.<sup>[136]</sup>

Mittels der UV/VIS-Untersuchungen in Abb. 33 konnte nachgewiesen werden, dass die Gold NRs bei Unterbrechung der Temperaturzufuhr auf einer Zwischenstufe, sprich einem geringeren AV, stehen bleiben und sich nicht automatisch weiter zu sphärischen Gold NP umwandeln. Anhand der Beobachtungen, dass sich längere Gold NRs mit kleinerem Volumen langsamer als kürzere Gold NRs mit größerem Volumen in sphärische Gold NP umwandeln, lässt sich die Theorie bekräftigen, dass die durch Temperaturerhöhung induzierten Kristalldefekte die Diffusion von Oberflächenatomen der abgerundeten Enden ({111}-Ebenen) des Gold NRs hin zu den geraden Bereichen ({110} Ebenen) der Gold NRs begünstigen. Demnach stellen Gold NRs einen metastabilen Zustand dar, der bei ausreichender Energieeinwirkung (Temperatur, Laser) in den thermodynamisch stabileren Zustand der Kugelform überführt werden kann. Somit konnte die Theorie einiger Forscher,<sup>[26-27 126]</sup> dass bei der Laserbestrahlung von Gold NRs der Schmelzpunkt von Gold (1064 °C) überschritten wird, anhand der gewonnenen Ergebnisse eindeutig widerlegt werden.

## 2.7.1 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Der Schmelzpunkt von PVA liegt laut DSC-Messungen (siehe Anhang A11a) bei 228 °C und stimmt damit mit den Literaturwerten überein. <sup>[137-138]</sup> Ein solcher Farbumschlag bei 200 °C konnte jedoch auch bei CTA-Gold-Nanostäbchen-Kompositen (CTAAuNRsK) beobachtet werden, wobei der Schmelzpunkt von CTA laut DSC-Messungen bei 290 °C (siehe Anhang A11b) liegt. Der Schmelzvorgang beginnt bei PVA und CTA jedoch bereits bei ~ 200 °C, was vermuten lassen könnte, dass die Umwandlung der Gold NRs durch die Matrix beeinflusst sein könnte. Um dies zu überprüfen, wurden DSC-Messungen an reinen CTAB-beschichteten Gold NRs vorgenommen.

Da die Umwandlung von Gold NRs zu sphärischen Gold NP ein irreversibler Prozess ist, weisen die Kühlkurven der Gold NRs keine Peaks auf und sind deshalb nicht dargestellt. Die Heizkurven der Gold NRs in Abb. 34a zeigen für die Gold NRs mit einem AV von 1,8 bzw. 2,0 und 2,1 ein ähnliches jedoch sehr komplexes Peakmuster (siehe auch Anhang Tab. A1).

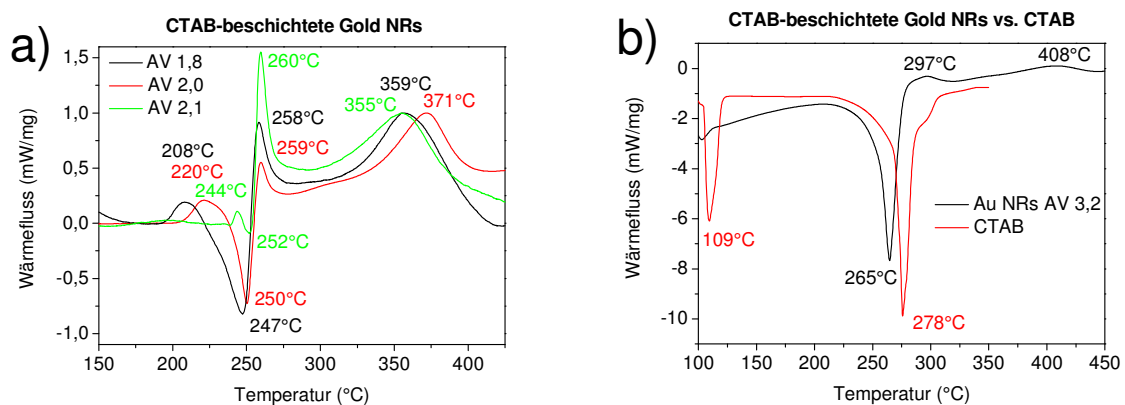


Abb. 34 DSC-Messungen an Gold NRs mit einem AV von a) 1,8-2,1 und b) 3,2 im Vergleich zum reinen CTAB-Oberflächenliganden

So weisen alle Heizkurven zunächst einen exothermen Peak (Peak 1 ~ 8 J/g) in der Region von 208-244°C, einen endothermen Peak (Peak 2) bei 247-252 °C, einen zweiten exothermen Peak (Peak 3, ~ 43 J/g) bei 258-259 °C sowie einen dritten exothermen Peak (~ 44 J/g) in der Region von 355-371 °C auf. Peak 2 scheint eine Art „Schmelzvorgang“ darzustellen, vermutlich handelt es sich hierbei um das Aufbrechen des Kristallgitters der Gold NRs gefolgt von der Umbildung der {110}-Ebene in die stabilere {111}-Ebene und um die Umwandlung der Gold NRs in ihre thermodynamisch stabilere Kugelform (Peak 3). Peak 1 könnte dabei möglicherweise die Ausbildung von {111}-Defekte darstellen, die eine

Umwandlung von Gold NRs in sphärische Gold NP induzieren. Nicht ganz klar scheint die Ursache des exothermen Peaks in der Region von 355-371 °C. Möglicherweise handelt es sich hierbei um eine weitere Änderung der Kristallstruktur oder um die Bildung von größeren Gold NP durch Agglomeration. Für Gold NRs mit einem AV von 3,2 scheint das komplexe Peakmuster zu höheren Temperaturen verschoben zu sein, wobei der Peak 1 nicht vorhanden ist (siehe Abb. 34b). Die DSC-Messungen zeigen eindeutig, dass die Umwandlung der Gold NRs zu sphärischen Partikeln unabhängig von der Polymermatrix ist. Bei ~ 200 °C scheint die nötige Aktivierungsenergie vorhanden zu sein, um die metastabile Form des Stäbchens in die thermodynamisch stabile Form der Kugel zu überführen. Der Schmelzpunkt von CTAB liegt bei 278 °C, der Schmelzvorgang beginnt jedoch schon bei ~ 200 °C. Es ist bekannt dass die CTAB-Doppelschicht durch Temperaturerhöhung destabilisiert werden kann. <sup>[106]</sup> Es wird beschrieben, dass ab ~ 200 °C der Oberflächenligand langsam zu degradieren beginnt. <sup>[139-140]</sup> Vermutlich führt die Desorption des Oberflächenliganden neben den Kristalldefekten zur Destabilisierung der Gold NRs und scheint den Übergang in die thermodynamisch stabilere Kugelform zu begünstigen.

### **2.7.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Mittels Röntgendiffraktometrie lässt sich zudem untersuchen, ob sich der Gittertyp nach der Umwandlung von Gold NRs in sphärische Gold NP geändert hat. Dafür wurden Gold NRs mit einem AV von 2,1 auf 275 °C erhitzt. Bei der Temperierung auf dem Siliziumträger ist der Farbumschlag von blau nach rot deutlich erkennbar. Die Reflexe haben sich zu leicht höheren Werten verschoben und der (111) hat stark an Intensität verloren (siehe auch Anhang Tab. A2). Das XRD-Spektrum in Abb. 35 zeigt jedoch, dass es sich nach der Umwandlung noch immer um ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Gitter handelt. Das Verhältnis der Intensität des (111) zum (200) Reflex deutet auf eine deutliche Abnahme der Anisotropie hin. Anhand der XRD-Spektren in Abb. 55 ist zudem ersichtlich, dass der CTAB-Ligand bei 275 °C bereits vollständig verschwunden ist, da das XRD-Spektrum nach einer Temperaturbehandlung mit 275 °C keine Reflexe des Liganden mehr aufweist.

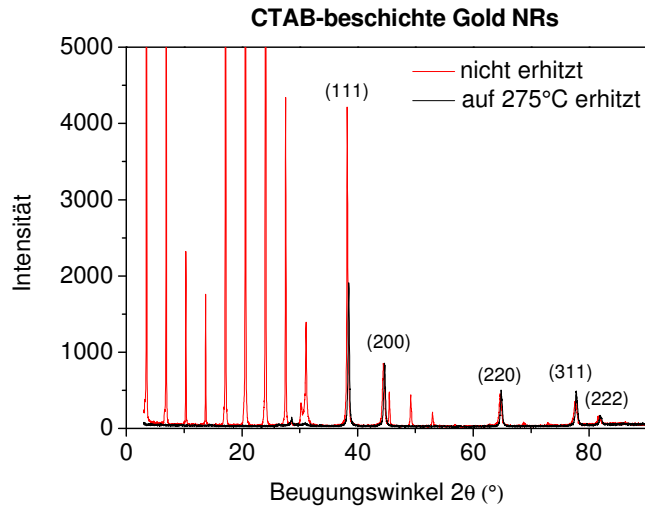


Abb. 35 XRD-Spektren von Gold NRs vor und nach einer Temperaturbehandlung von 275 °C

## 2.8 Applikationen von Gold Nanostäbchen

### 2.8.1 Polarisatoren und Farbfilter mit Gold Nanostäbchen

Anisotrope PAuNRsK scheinen aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten und Photostabilität von Gold NRs im Vergleich zu organischen Farbstoffen besonders interessant für die Anwendung in Polarisatoren.<sup>[23]</sup> In Abschnitt 2.6 konnte gezeigt werden, dass gereckte anisotrope PAuNRsK-Filme einen Dichroismus von 0,54 sowie einen Ordnungsgrad von 0,44 aufweisen, welcher dem Ordnungsgrad von in Flüssigkristallen eingebettet und orientierten Gold NRs entspricht. Demnach sind anisotrope PAuNRsK interessant für den Einsatz als Farbfilter beispielsweise in der Displaytechnik. Gegenüber herkömmlichen Farbfiltern haben anisotrope PAuNRsK den Vorteil, dass ihre Absorption gezielt über die Lage der longitudinale Bande sprich über das AV der Gold NRs eingestellt werden kann. So lassen sich mittels eines PAuNRsK mehrere Farben bspw. die RGB-Farben darstellen (siehe Abb. 36). PVA scheint zudem ein geeignetes Polarisatormaterial für den Einsatz in LCDs darzustellen.<sup>[141]</sup>

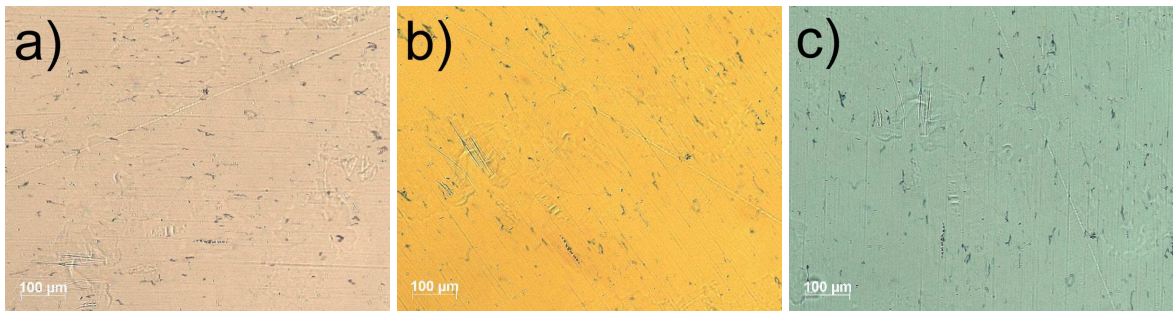


Abb. 36 Polarisationsmikroskopaufnahmen eines um 340 % gereckten PVA Films enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs (AV 2,1) bei unterschiedlichen Stellungen des Polarisators: a) 90° (senkrecht) zur Reckrichtung, b) 45° zur Reckrichtung und c) 0° (parallel) zur Reckrichtung

### 2.8.2 Sicherheitslabel und Datenspeicher mit Gold Nanostäbchen

Aufgrund der temperaturbedingten Umwandlung von Gold NRs in kürzere Gold NRs bzw. sphärische Gold NP (siehe auch Abschnitt 2.7) scheinen Gold NRs und ihre Komposite vielversprechend für die Datenspeicherung sowie die Herstellung von optischen Sicherheitslabeln zu sein.

Das Einschreiben von Daten in PAAuNRsK konnte in verschiedenen Publikationen bereits mittels Laserschreiben gezeigt werden. <sup>[23-25, 126]</sup> So kann man den transformierten Gold NRs bspw. die Information „0“ und den sphärischen Partikeln die Information „1“ zuweisen. <sup>[124]</sup> Allerdings wird durch die gezielte Transformation von Gold NRs in verschiedene kürzere Gold NRs auch die Zuordnung von Werten zwischen „0 und 1“ ermöglicht, was ein enormes Potential zur Erhöhung der Informationsdichte bedeutet. Zijlstra et al. konnten zeigen, dass sich in einen mehrschichtigen PVAAuNRsK-Film (Gold NRs AV 3) 1 Terrabit ( $10^{12}$  Bits) pro  $\text{cm}^3$  an Informationen mittels gepulstem fs-Laser einschreiben lassen.

In Kapitel 2.6 konnte gezeigt werden, dass eine Umwandlung von Gold NRs (AV 2,1 und 3,2) zu kürzeren Gold NRs bzw. sphärischen Gold NP durch reine Temperatureinwirkung bereits bei einer Temperatur von 200 °C binnen weniger Sekunden stattfindet. Dies ermöglicht es spektrale Informationen in PVAAuNRsK, deren Schmelzpunkt höher liegt als 200 °C, wie bspw. PVA oder CTA einzuschreiben. Nachfolgend wird daher das Einschreiben von Informationen durch reine Temperatureinwirkung mittels eines erhitzten Metallstempels an anisotropen PVAAuNRsK-Filmen demonstriert.

In anisotrope PVAAuNRsK-Filme (siehe Abschnitt 2.6) wurde mittels Heißprägen der Buchstaben „c“ eingeschrieben. Dafür wurde der Metallstempel auf einer Heizplatte erhitzt, mit einer Zange auf den Polymerfilm überführt und ca. eine Minute auf den PVAAuNRsK-Film gepresst. Aufgrund des starken Temperaturunterschiedes zwischen dem Metallstempel und dem Prägeuntergrund (Labortisch) sowie der Überführungszeit von der Heizplatte auf den PVAAuNRsK-Film musste der Metallstempel auf eine wesentlich höhere Temperatur als 200 °C erhitzt werden. Bei PVAAuNRsK-Filmen mit einer Dicke im Bereich von 50-80 µm war bspw. eine Temperatur von ca. 270 °C nötig, um die Zerstörung der Anisotropie an der heißgeprägten Stelle vollständig zu gewährleisten. Die heißgeprägte Region (der Buchstabe „c“) erscheint rot-violett. Durch die Wärmeeinwirkung ist an der heißgeprägten Stelle zudem ein c-förmiger Eindruck (eine Prägung) im PVAAuNRsK-Film entstanden. In Abb. 37 ist ein solcher PVAAuNRsK-Film mit heißgeprägtem Buchstaben „c“ unter polarisiertem bzw. unpolarisiertem Licht dargestellt.

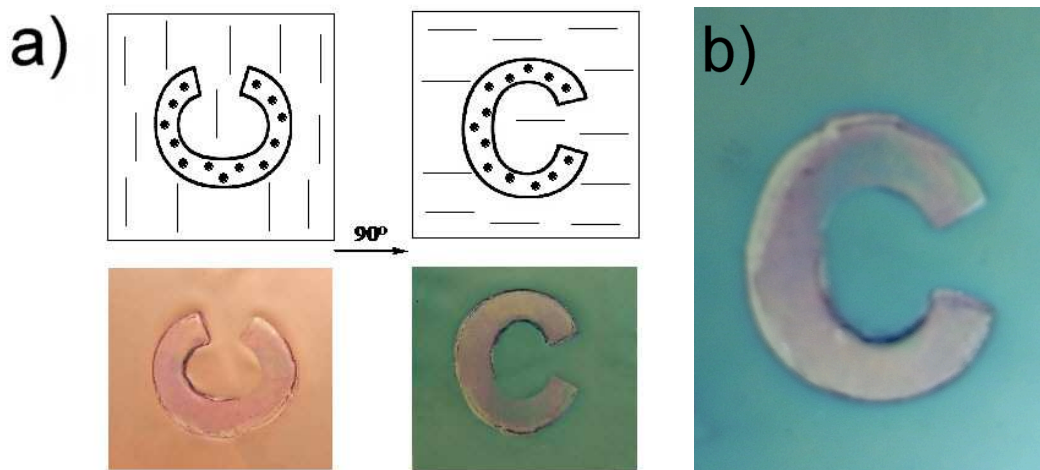
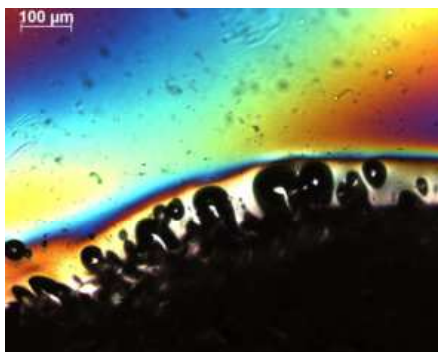


Abb. 37 PVA-Film (Ausschnitt 850µm x 880µm) mit Gold NRs (AV 2,1) und heißgeprägtem Buchstaben „c“ a) unter polarisiertem Licht und unter polarisiertem Licht um 90° gedreht und b) an Tageslicht

Da an Tageslicht, welches nicht polarisiert ist, beide LSPR-Bande der Gold NRs angeregt werden, erscheint der PVAAuNRsK-Film in jeder Drehrichtung blau, wobei die heißgeprägte Region (der Buchstabe „c“) eine rot-violette Färbung aufweist (siehe Abb. 37a und 37b). Betrachtet man denselben PVAAuNRsK-Film jedoch unter polarisiertem Licht, weist er einen Dichroismus auf, d.h. der Film erscheint blau-grün, wenn man ihn um 90° dreht erscheint er hingegen rot (siehe Abb. 37a). Der Dichroismus rührt daher, dass die transversale und longitudinale LSPR-Bande der Gold NRs durch polarisiertes Licht unabhängig voneinander angeregt werden. Wenn das einfallende Licht parallel zur langen Nanostäbchenachse polarisiert ist, kommt es zur selektiven Anregung der longitudinalen LSPR-Bande und der

PVAAuNRsK-Film erscheint blau-grün. Wenn das einfallende Licht jedoch senkrecht zur langen bzw. parallel zur kurzen Nanostäbchenachse polarisiert ist, wird selektiv die transversale LSPR-Bande angeregt und der PVAAuNRsK-Film erscheint rot. Die heißgeprägte Region (Buchstabe „c“) behält unter polarisiertem Licht in jeder Drehrichtung ihre rot-violette Färbung (siehe Abb. 37a). Unter einem Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren (Analysator und Polarisator senkrecht zueinander) erscheint die heißgeprägte Region in jeder Drehrichtung schwarz (siehe Abb. 38), was auf eine isotrope Form der Gold NP schließen lässt. Die Polarisationsmikroskopmessungen bestätigen ebenso wie die UV/VIS-, DSC- und XRD-Spektren in Abschnitt 2.7, dass beim Erhitzen der PVAAuNRsK-Filme über 200°C eine Umwandlung von Gold NRs (AV 2,1) zu sphärischen Gold NP an der heißgeprägten Region stattgefunden hat.



← gereckte Folie nicht erhitzt (anisotrop)

← erhitzte Region (isotrop)

Abb. 38 Polarisationsmikroskopaufnahme eines PVAAuNRsK-Films unter gekreuzten Polarisatoren an der Grenze vom heißgeprägten isotropen zum nicht heißgeprägtem anisotropen Bereich

Ebenso wurden Versuche zum Heißprägen an CTAAuNRsK-Filmen (aus Abschnitt 2.6) durchgeführt (siehe Abb. 39a-c). Analog zu den PVAAuNRsK-Filmen erscheint die heißgeprägte Stelle unter gekreuzten Polarisatoren in einem Polarisationsmikroskop in jeder Drehrichtung schwarz (siehe Abb. 39a und 39b). Obwohl die CTAAuNRsK-Filmen nicht gereckt wurden, ist unter polarisiertem Licht ein Dichroismus der nicht heißgeprägten Regionen von rauchblau nach rot zu erkennen (vergleiche Abb. 39a und 39b). Aus meinen früheren Arbeiten ist bekannt, dass sich bei der Herstellung von CTA-NRs-Kompositen aus Polymerlösung die NRs (bspw. CdSe/CdS NRs) beim verstreichen der CTA-NRs-Lösung in Streichrichtung entlang der CTA-Ketten ausrichten lassen, wobei die CdSe/CdS NRs stäbchenförmigen Agglomerate ausbilden (siehe Abb. 40a).<sup>[142]</sup> In Kapitel 2.5 wurde bereits beschrieben, dass es offenbar zu einer Agglomeration der Gold NRs in CTA kommt. Angesichts früherer Arbeiten ist daher zu vermuten, dass sich die Gold-NRs-



Agglomerate hier ebenfalls in Streichrichtung ausgerichtet haben, wodurch der Dichroismus zu erklären wäre.

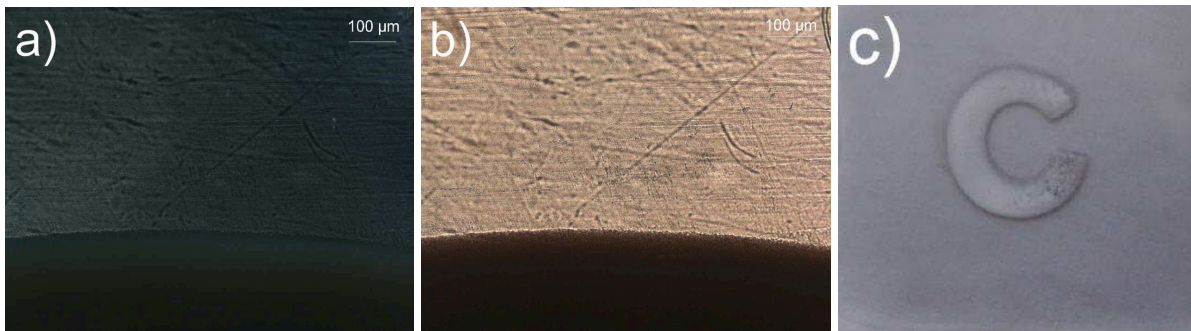


Abb. 39 CTAAuNRsK-Filme (Gold NRs AV 2,1) mit heißgeprägtem Buchstaben „c“ a) unter polarisiertem Licht und unter polarisiertem Licht um 90° gedreht und b) an Tageslicht

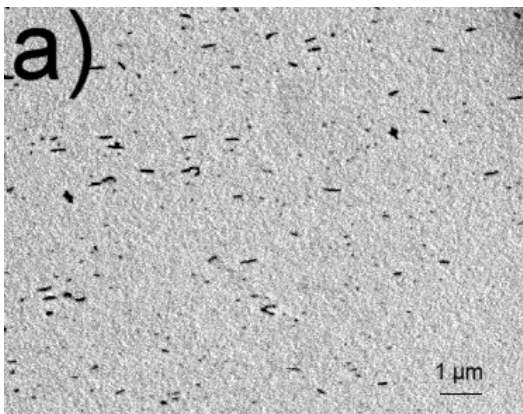


Abb. 40 a) TEM-Aufnahmen von CTA-NR-Kompositfilmen mit CdSe/CdS NRs (AV 6) die eine Ausrichtung von NR-Agglomeraten in Streichrichtung (von links nach rechts) der CTA-NRs-Lösung zeigen

Somit lassen sich Informationen in anisotrope PAuNRsK-Filme bzw. Fasern außer mit einem Laser auch mittels Heißprägung einschreiben. Die Verwendung von Lasern ist teurer und aufwendiger als das Heißprägen von Folien. Allerdings lassen sich mittels Laser Informationen präziser und mit einer hohen Informationsdichte einschreiben. Daher empfiehlt sich für die Speicherung von Daten mit einer hohen Informationsdichte bspw. auf einer DVD das Laserschreiben. Für Informationsträger mit einer geringen Informationsdichte wie bspw. einem Sicherheitselement scheint das Heißprägen eine günstige Alternative zum Laserschreiben darzustellen, da auch hier Informationswerte zwischen „0 und 1“ dargestellt werden können.

Da in den letzten Jahren weltweit ein starker Anstieg an Fälschungen von Produkten, insbesondere von Pharmazeutika und technischen Geräten, Dokumenten sowie Banknoten verzeichnet wurde, welche ein signifikantes Risiko für die Gesundheit und die Sicherheit

darstellen können, ist es notwendig, neuartige Sicherheitselemente zu entwickeln. Bei der Entwicklung neuartiger Sicherheitslabel wird zunehmend auf Multifunktionalität und die Verwendung von Nanotechnologie gesetzt. <sup>[143]</sup> Nachfolgend soll die Herstellung eines multifunktionalen Sicherheitslabels auf Grundlage der oben gezeigten anisotropen PAuNRsK-Filme erläutert werden.

Für die Herstellung multifunktionaler Sicherheitslabel müssen mehrere Merkmale (optische, magnetische, haptische usw.) kombiniert werden. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung eines Materials mit mehreren Eigenschaften oder durch Kombination verschiedener Materialien erfolgen. So können plasmonische Materialien wie bspw. Gold NRs mit Licht emittierenden Materialien wie bspw. Fluoreszenzfarbstoffen kombiniert werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Fluoreszenzfarbstoff möglichst so gewählt wird, dass das emittierte Licht nicht durch die Gold NRs absorbiert wird. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die Fluoreszenz des Farbstoffes in einem Abstand von bis zu 10 nm um einen metallischen NP aufgrund des Förster-Resonanzenergietransfers (FRET) gelöscht wird. <sup>[106, 144-147]</sup> Bei einem FRET wird die Anregungsenergie des Donors (bspw. des Fluoreszenzfarbstoffes) strahlungslos auf den Akzeptor (bspw. Gold NRs) übertragen. Der FRET geht auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurück und ist stark abhängig vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor. Deshalb wurde in dieser Arbeit der Ansatz gewählt, den Fluoreszenzfarbstoff und die Gold NRs in jeweils getrennte Polymerschichten einzubetten und diese Schichten zu einem mehrschichtigen multifunktionalen Sicherheitslabel zu kombinieren. Somit kann gewährleistet werden, dass die Gold NRs und der Fluoreszenzfarbstoff einen Abstand von mehr als 10 nm zueinander besitzen und somit ein FRET ausgeschlossen ist. Als Fluoreszenzfarbstoff wurde ein blau emittierender Perylenfarbstoff (Lumogen F Violett) gewählt, welcher einen Emissionspeak bei 463 nm aufweist und nur eine geringe spektrale Überlappung mit der transversalen LSPR-Bande der Gold NRs zeigt (siehe Abb. 41). In Abb. 42 ist ein solches mehrschichtiges multifunktionales Sicherheitslabel an Tageslicht (Abb. 42a) und unter UV-Bestrahlung (Abb. 42b) dargestellt.

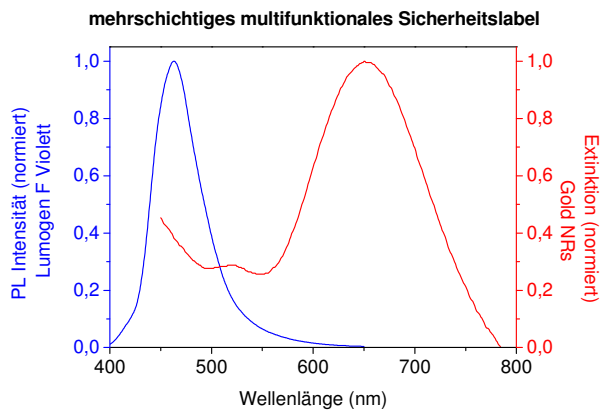


Abb. 41 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines mehrschichtigen multifunktionalen Sicherheitslabels, bestehend aus einem optisch anisotropen PVAAuNRsK-Film und einem den Fluoreszenzfarbstoff Lumogen F Violett enthaltenden acrylat-basierten SRG

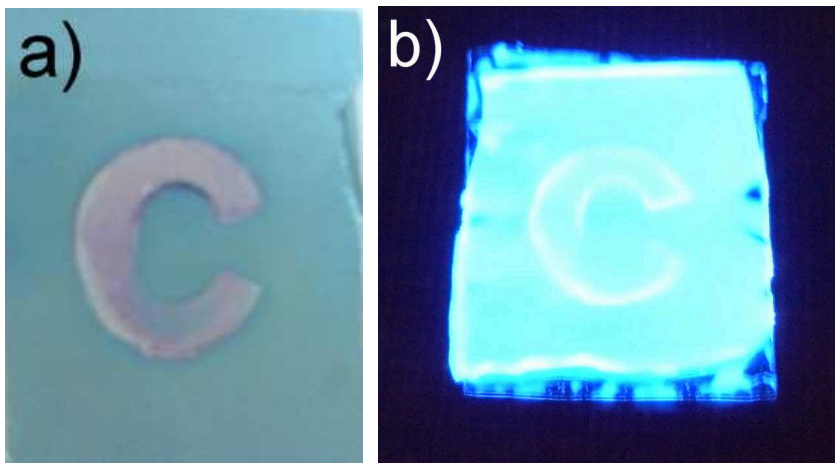


Abb. 42 Fotos eines mehrschichtigen multifunktionalen Sicherheitslabels bestehend aus einem optisch anisotropen PVAAuNRsK-Film, der eine Information in Form eines optisch isotropen Buchstabens „c“ trägt, und mit einem den Fluoreszenzfarbstoff Lumogen F Violett enthaltenden acrylat-basierten SRG kombiniert wurde, an a) Tageslicht und b) unter UV-Bestrahlung

Um noch ein zusätzliches optisches Feature in das Sicherheitslabel einzubauen, wurde die blau fluoreszierende Polymerschicht mit einem Oberflächenreliefgitter (surface relief gratings, SRG) versehen. Das SRG wurde dabei mittels Soft-Lithographie (Replica Molding) von einem Mastergitter abgeformt.<sup>[148-151]</sup> Dafür wird zunächst ein flexibler Poly-(dimethylsiloxan) (PDMS)-Stempel von einem Mastergitter (sinusoidales SRG, 2400 Linien/mm) abgeformt, indem eine Monomermischung aus Dimethylmethylhydrogensiloxane (DMS) und einem thermischen Initiator (Mischungsverhältnis 10:1, Sylgard 184) auf das Mastergitter aufgetragen (Fig. 43a) und bei 70 °C für 1h thermisch vernetzt wird (Fig. 43b). Nachdem das Polymer auf RT abgekühlt ist, wird der PDMS-Stempel vom Mastergitter entfernt (Fig. 43c). Mit Hilfe des PDMS-Stempels lassen sich nun mehrfach Kopien des

Mastergitters abformen (Fig. 43d-f). Dafür wird der Fluoreszenzfarbstoff (0,7 Gew.-% Lumogen F Violett) mit einer acrylhaltigen Monomermischung (NOA 61), die einen Photoinitiator enthält, vermischt und auf einen der oben beschriebenen heißgeprägten anisotropen PAuNRsK-Filme (bspw. PVA mit 1 Gew.-% Gold NRs AV 2,1) aufgebracht (Abb. 43d). Der PDMS-Stempel wird in die acrylische Monomermischung gepresst und die Monomermischung wird unter UV-Bestrahlung (364 nm, 9 W) für 15 min polymerisiert (Fig. 1d). Im Anschluss wird der PDMS-Stempel von dem multischichtigen PVA-Polyacrylat-Film entfernt (Fig. 1f)

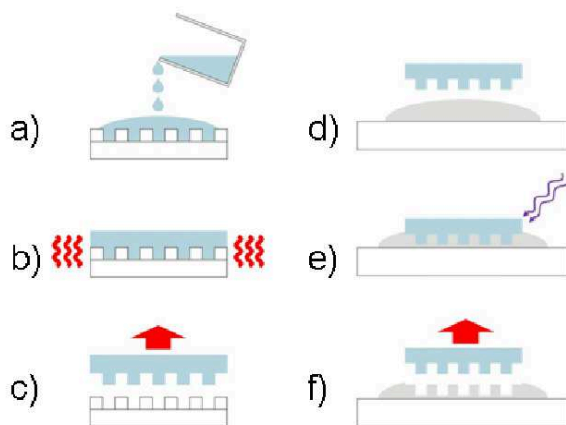


Abb. 43 Schema des Abformungsprozesses eines SRGs: Herstellung eines flexiblen Stempels durch a) Gießen einer Monomer/Initiator-Mischung auf das Mastergitter b) thermische Polymerisation c) Entfernen des flexiblen Stempels vom Mastergitter und Herstellung von Kopien des Stempels durch d) Einpressen des Stempels in eine Monomer/Photoinitiator-Mischung e) UV-Polymerisation f) Entfernen des Stempels von der Kopie, Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Sebastian Döring

Mittels eines Rasterkraftmikroskops (atomic force microscope, AFM) wurde ein Oberflächenprofil des kopierten SRGs aufgenommen (Fig. 44a). Anhand des Höhenprofils in Abb. 44b lässt sich erkennen, dass das SRG eine Periode von 404 nm und eine durchschnittliche Taltiefe von ~ 20 nm besitzt. Die Periode des abgeformten Gitters ist aufgrund des Polymerschrumpfes während der Polymerisation etwas geringer als die Periode des Mastergitters mit 417 nm. Dies entspricht einer Reproduzierbarkeit des Mastergitters von ~ 97 %.

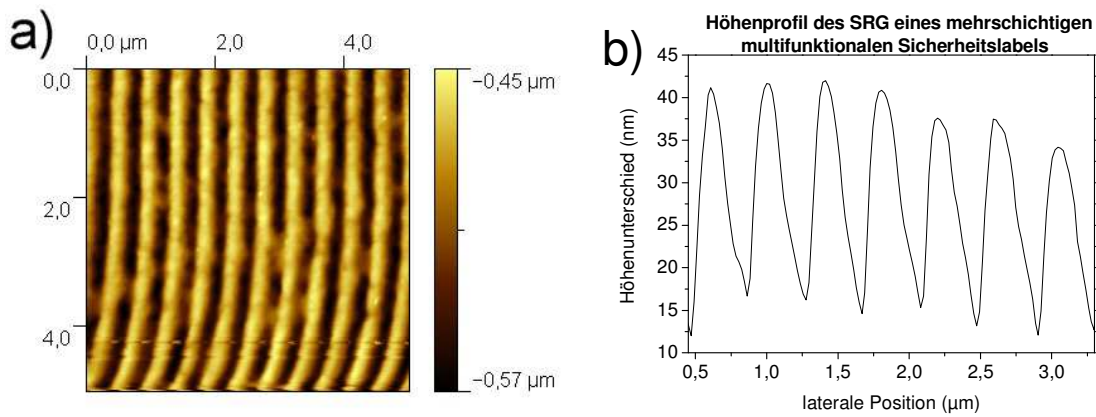


Abb. 44 a) AFM-Bild des SRGs (4 μm x 4 μm) eines mehrschichtigen multifunktionalen optischen Sicherheitslabels und b) ein zugehöriges Höhenprofil

In Abb. 45a und 45b ist ein Foto des multifunktionalen mehrschichtigen Sicherheitslabels dargestellt, welches die holografischen Eigenschaften des SRGs bei verschiedenem Lichteinfall zeigt.

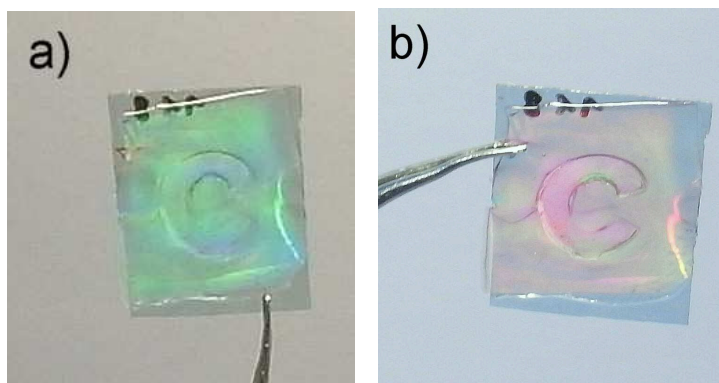


Abb. 45 Fotos eines mehrschichtigen multifunktionalen optischen Sicherheitslabels, das SRGs erscheint bei verschiedenem Lichteinfall bspw. a) grün oder b) rosa

Somit konnte ein mehrschichtiges multifunktionales optisches Sicherheitslabel entwickelt werden, dass unter polarisiertem Licht einen Dichroismus aufweist (siehe Abb. 37a-b), unter UV-Bestrahlung blau fluoresziert (siehe Abb. 42) und bei Einfall von Weißlicht in einem bestimmten Winkel holografische Eigenschaften zeigt (siehe Abb. 45a-b). Zudem ist in dem mehrschichtigen multifunktionalen optischen Sicherheitslabel eine Information in Form des Buchstabens „c“ gespeichert hat (siehe Abb. 37a-b)

### 2.8.3 Biomedizinische und Sensorische Anwendungen von Gold Nanostäbchen

Durch die selektive Anregung der longitudinalen LSPR-Bande, lassen sich Gold NRs mit einer LSPR-Bande im NIR-Bereich erhitzen, weshalb sie auch für die Krebstherapie (Thermotherapie) vorgeschlagen werden.<sup>[6, 152-154]</sup> Hierbei werden Liganden an die Oberfläche der Gold NRs gebunden, die selektiv an Tumore koppeln. Die an den Tumor angekoppelten Gold NRs können durch lokale Bestrahlung des Tumorgewebes mit Infrarot-Strahlung insbesondere NIR-Strahlung erhitzt werden und führen somit zur Zerstörung des Tumors (Photodynamische Therapie).<sup>[148, 155]</sup> Zudem scheinen Gold NRs interessant für die Biomedizinische Bildgebung zu sein.<sup>[155-157]</sup> Von besonderem Interesse sind sie dabei für die Krebsdiagnose was bereits erfolgreich für Brustkrebs- und Prostatakrebszellen demonstriert werden konnte.<sup>[6, 154, 158-159]</sup>

Gold NRs können aufgrund der Sensitivität ihrer longitudinale LSPR-Bande auf Änderungen der Dielektrizitätskonstante bzw. des Brechungsindex ihrer Umgebung und der dadurch bedingten Änderung der Farbe zudem als chemische oder biologische Sensoren eingesetzt werden.<sup>[60, 66, 115]</sup>

Moleküle die auf der Oberfläche von metallischen NP absorbiert sind, unterliegen einer oberflächenverstärkten Raman Streuung (Surface enhanced raman scattering, SERS).<sup>[106]</sup> Das heißt die Raman-Schwingungen eines Moleküls, die in der Regel relativ schwach sind, werden in der Nähe von metallischen NP um ein Vielfaches verstärkt.<sup>[54, 106]</sup> Diese Verstärkung rührt von der Kopplung der LSPR-Bande mit den Energieniveaus des Moleküls her, und ist für Gold NRs aufgrund geometrischer Effekte stärker ausgeprägt als für sphärische Gold NP. So können Moleküle die auf der Oberfläche von Gold NRs absorbiert sind mittels SERS-Spektroskopie charakterisiert werden. Von besonderem Interesse scheint diese analytische Methode für die Detektion von Biomolekülen zu sein.<sup>[54, 116]</sup>

Gold NRs bergen somit aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften sowie ihres Temperaturverhaltens ein enormes Potential zukünftig Anwendung in den Bereichen der Optoelektronik, Sensorik, Medizin, Datenspeicherung und Sicherheitstechnik zu finden.

## 2.9 Zusammenfassung des Kapitels

In diesem Kapitel wurde die Herstellung, die optische Charakterisierung, die Ausrichtung innerhalb einer Polymermatrix sowie das Temperaturverhalten von Gold NRs im Polymer untersucht und Anwendungsmöglichkeiten für Gold NRs aufgezeigt bzw. diskutiert.

Anhand detailliert dokumentierter Synthesen konnten Gold NRs mit verschiedenen AV hergestellt und mittels UV/VIS-Spektroskopie, TEM, XRD und EDX charakterisiert werden. Es wurde demonstriert, dass Gold NRs mittels analytischer und präparativer Zentrifugation von sphärischen Verunreinigungen abgetrennt werden können und dass sich mit Hilfe der analytischen Zentrifugation Rückschlüsse auf die Länge und Breite bzw. das AV der Gold NRs ziehen lassen.

Die Gold NRs konnten hydrophob beschichtet und in verschiedene hydrophobe Polymere eingearbeitet werden. Die hydrophoben PAuNRsK zeigten stark verbreiterte und langwellig verschobene LSPR-Banden, was auf eine Agglomeration der Gold NRs zurückgeführt wurde. Bessere Ergebnisse wurden für hydrophil beschichtete Gold NRs bei der Einbettung in das hydrophile Polymer PVA erzielt.

Durch definiertes uniaxiales Recken von PAuNRsK ließen sich optische anisotrope Nanokomposite herstellen, die unter polarisiertem Licht einen Dichroismus aufweisen. Anhand systematischer Untersuchungen an gereckten PVAAuNRsK-Filmen konnte nachgewiesen werden, dass der Dichroismus und der Ordnungsgrad mit steigendem Reckfaktor zunimmt.

Erstmals zeigten Untersuchungen zum Temperaturverhalten an PAuNRsK-Filmen, dass eine Umwandlung von Gold NRs (AV 2,1 und 3,2) in kürzere Gold NRs bzw. sphärische Gold NP bei einer Temperatur von 200 °C binnen weniger Sekunden möglich ist. Die Umwandlung der metastabilen Stäbchenform in die thermodynamisch stabilere Kugelform bei ~ 200 °C wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie und Polarisationsmikroskopie bestätigt. Mit Hilfe von DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung der metastabilen Gold NRs in die thermodynamisch stabilen sphärischen Gold NP unabhängig von der Polymermatrix ist. Durch XRD-Messungen wurde bestätigt, dass während des Umwandlungsprozesses von Gold NRs hin zu sphärischen Gold NP keine Änderung des Gittertyps stattgefunden hat. Somit

konnte bewiesen werden, dass eine lokale Variation der optischen Eigenschaften in PAuNRsK auch ohne Laserbestrahlung durch eine rein thermische Behandlung bei  $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  möglich ist. Dadurch wird eine kostengünstige Alternative zum Einschreiben von Informationen mittels Laser ermöglicht, die insbesondere für die Herstellung von Datenspeichern mit geringer Informationsdichte (bspw. Sicherheitselemente) von Interesse sein könnte.

Es wurden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten für Gold NRs und deren Nanokomposite aufgezeigt und diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem neuartige optisch anisotrope sowie multifunktionale Sicherheitslabel auf Grundlage von Gold NRs entwickelt.



## **Kapitel 3**

### **Gold Quantenpunkte**



### 3.1 Einleitung und Problemstellung des Kapitels

Lumineszierende Gold QDs stellen ein sehr junges Forschungsfeld und eine nichttoxische Alternative zu halbleitenden QDs wie CdSe, GaAs bzw. PbS QDs dar. <sup>[1, 17]</sup> Gold QDs sind daher interessante Kandidaten für Anwendungen im Bereich der Medizin, Optoelektronik, Nanophotonik bzw. Sicherheitstechnik. Um Gold QDs jedoch zukünftig in diesen Bereichen einsetzen zu können, bedarf es zunächst einfacher Synthesen, einem fundamentalen Verständnis der optischen sowie elektronischen Eigenschaften sowie der Möglichkeiten diese gezielt zu steuern.

Gold QDs werden in der Regel durch Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  mit Hilfe eines starken Reduktionsmittels (bspw.  $\text{NaBH}_4$ ) in Gegenwart eines komplexen Thiolliganden (bspw. Glutathion) oder eines Dendrimers (bspw. Polyamidoamin, PAMAM) synthetisiert. <sup>[13, 67, 160-162]</sup> Lin et al. beschrieben zudem, dass sich Gold QDs durch das Ätzen größerer sphärischer Gold NP erzeugen lassen. <sup>[15]</sup> Liu et al. gewannen Gold QDs hingegen durch Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  in N,N-dimethylformamid (DMF) bei hohen Temperaturen (4 h bei 140 °C). <sup>[75]</sup> Bislang liegen die PL QY für Gold QDs, die mittels der oben genannten Synthesen hergestellt werden, bei knapp 4 % und somit deutlich unter denen von halbleitenden QDs mit ca. 85 %. <sup>[15, 18]</sup>

In diesem Kapitel soll daher eine einfache und schnelle Eintopfsynthese zur Herstellung von Gold QDs vorgestellt werden, die ohne komplexe bzw. teure Liganden, ohne starkes Reduktionsmittel sowie ohne hohe Temperaturen auskommt. Zudem wird untersucht, inwieweit sich die Wahl des Oberflächenliganden auf die optischen Eigenschaften insbesondere die PL QY der Gold QDs auswirkt.

Bislang konnten Gold QDs lediglich mit Hilfe von in-situ Methoden in Polymere eingebettet werden. <sup>[13-14]</sup> In diesem Kapitel wird deshalb eine ex-situ Methode zur Herstellung von Polymer-Gold-Quantenpunkt-Kompositen (PAuQDsK) vorgestellt, die es durch eine gezielte Wahl des Oberflächenliganden ermöglicht, Nanokomposite mit hohen PL QY zu synthetisieren.

Neben den optischen Eigenschaften der synthetisierten Gold QDs sowie der PAuQDsK wird in diesem Kapitel auch der Einfluss der Temperatur auf die optischen Eigenschaften der Gold

QDs und deren Nanokompositen untersucht. Zudem sollen potentielle Anwendungsmöglichkeiten für Gold QDs und deren Nanokomposite aufgezeigt und diskutiert werden.

### 3.2 Synthese von Gold Quantenpunkten

Es wurde eine simple Eintopfsynthese für die Herstellung lumineszierender Gold QDs entwickelt. Bei dieser Eintopfsynthese werden Gold QDs durch Mischen einer wässrigen  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung mit einer ethanolischen Alkylthiol-Lösung ( $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:1,6) unter kräftigem Rühren bei RT synthetisiert. Hierbei wurde der Einfluss der Alkylkettenlänge des Thiol-Liganden 1-Dodecyl-mercaptane (DDM), 1-Tetradecylmercaptan (TDM) bzw. 1-Octadecylmercaptane (ODM) auf die optischen Eigenschaften der gebildeten Gold QDs (DDM-Au-QDs, TDM-Au-QDs, ODM-Au-QDs) untersucht werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von ODM wird die ethanolische Lösung mit Dichlormethan im Verhältnis 3:1 gemischt. Bei allen Synthesen bildet sich sofort ein Präzipitāt, welches durch Vakuumfiltration von der Lösung separiert und jeweils dreimal mit Wasser und Ethanol gewaschen wird. Die Gold QDs werden getrocknet und anschließend in Chloroform für spektroskopische Untersuchungen dispergiert. Um den Einfluss der Konzentration des Oberflächenliganden 1-Tetradecylmercaptan (TDM) auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, werden die Komponenten  $\text{HAuCl}_4$  und TDM im Verhältnis 1:0,6 sowie 1:1 und 1:1,6 gemischt. Hierbei sollte betont werden, dass ein stöchiometrischer Überschuss des Alkylthiol-Liganden im Verhältnis zu den Goldionen in Lösung benötigt wird, um Gold QDs ohne weitere Prozessschritte herzustellen. Wenn die Mischung jedoch einen Überschuss an Goldionen ( $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6) enthält, muss das zunächst erhaltene Gold(I)-mercaptid zusätzlich erhitzt werden bspw. 60 s auf 225 °C bzw. 250 °C, um intensiv rot lumineszierende QDs herzustellen.

Wie in den DSC-Messungen in Abb. 46 zu sehen ist, weist die DSC-Kurve zwei endotherme Peaks bei 150-160 °C sowie bei 330-340 °C und einen exothermen Peak bei ~ 170 °C für das Gold(I)-dodecylmercaptid (Au-DDM) und bei ~ 190 °C für das Gold(I)-tetradecyl-mercaptid (Au-TDM) auf. Carotenuto et al. berichten, dass sich Gold QDs mit einem Durchmesser von 1,7 nm in Polystyrol in-situ durch thermische Zersetzung von Au-DDM, welches in Polystyrol eingebettet war, bei 160-200 °C herstellen ließen.<sup>[14, 163]</sup> Der endotherme Peak bei 150-160 °C stellt demnach die Zersetzung des Gold(I)-mercaptides dar, wohingegen der

exotherme Peak bei 170-190 °C offenbar der Bildung (Kristallisation) von Gold QDs zugeordnet werden kann. Buffat und Borel haben gezeigt, dass der Schmelzpunkt von Bulk Gold (1064 °C) mit abnehmender Partikelgröße stark abnimmt und Gold NP mit einem Durchmesser von ~ 2 nm eine Schmelztemperatur von ~ 600 K (327 °C) aufweisen. [135] Dementsprechend lässt sich der endotherme Peak bei 330-340 °C dem Schmelzpunkt der Gold QDs zuordnen.

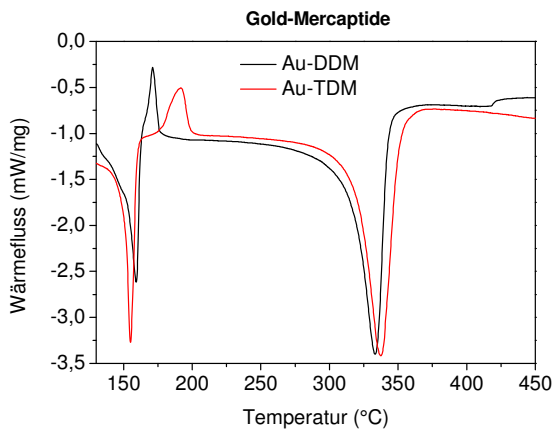


Abb. 46 DSC-Kurven von Gold(I)-mercaptiden

Somit konnten Gold QDs über zwei neue Synthesevarianten hergestellt werden. Bei der ersten Variante wurden Goldionen ( $\text{HAuCl}_4$ ) im stöchiometrischen Überschuss zu einem Alkylthiol zugesetzt und das Zwischenprodukt (Gold(I)-mercaptid) nachfolgend erhitzt. Im Gegensatz zu der von Carotenuto et al. dargestellten in-situ Synthese von Gold QDs in einem Polymer, wurden Gold QDs hier mittels einer ex-situ Methode durch Zersetzung der Gold(I)-mercaptide in Lösung hergestellt. Bei der zweiten und wesentlich simpleren Synthesevariante konnten Gold QDs in einer neuartigen Eintopfsynthese bei RT durch Zugabe eines Alkylthiols im stöchiometrischen Überschuss zu einer Lösung von  $\text{HAuCl}_4$  synthetisiert werden. Diese Synthese kommt vollkommen ohne den Zusatz eines starken Reduktionsmittels wie  $\text{NaBH}_4$ , was üblicherweise zur Herstellung von Gold QDs verwendet wird, aus. In dieser Synthese stellt das Alkylthiol offenbar gleichzeitig den Oberflächenliganden als auch das Reduktionsmittel dar.

### 3.3 Herstellung von Polymer-Gold-Quantenpunkt-Kompositen

Um Gold QDs für nanophotonische bzw. optoelektronische Anwendungen nutzen zu können, ist es notwendig, sie in eine Matrix einzubetten. Dabei besteht die Herausforderung darin, Gold QDs agglomerationsfrei in eine Polymermatrix einzubetten. Von halbleitenden QDs ist nämlich bekannt, dass die Einbettung der QDs in ein Polymer meistens zu einer Phasenseparation zwischen Polymer und QDs sowie zu einer Aggregation der QDs führt. <sup>[36, 164]</sup> Es wurden verschiedene Methoden für die Herstellung von Nanokompositen mit halbleitenden QDs beschrieben, um dieses Problem zu umgehen. <sup>[142, 164-166]</sup> Jedoch wurden in den meisten Fällen Radikale für einen Polymerisationsprozess eingesetzt, was während der Polymerisation zu einer starken Abnahme der PL der halbleitenden QDs führte. <sup>[164-166]</sup> Daher ist eine radikalfreie Einarbeitung der Gold QDs in eine Polymerlösung und anschließende Schichtherstellung durch Trocknung der Polymerlösung vorzuziehen. Carotenuto et al. konnten DDM-beschichtete Gold Quantenpunkte (DDM-Au-QDs) mit einem Durchmesser von 1,2 nm bis 1,7 nm in-situ in verschiedenen Polymeren (Polystyrol, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetat), durch thermische Zersetzung von Au-DDM herstellen. <sup>[14, 167]</sup> Diese in-situ Methode soll hier neben DDM-Au-QDs auch für TDM-Au-QDs und ODM-Au-QDs untersucht werden. Als Polymermatrix wurde Cellulosetriacetat (CTA) gewählt, da es eine hohe Transparenz sowie thermische Stabilität aufweist und sich in meinen früheren Arbeiten als geeignete Matrix für halbleitende QDs und NRs herausgestellt hat. <sup>[142, 168]</sup>

Für die in-situ Herstellung von Gold QDs in CTA wird Au-TDM (5 Gew.-%) in Dichlormethan mittels Ultraschall dispergiert und zu einer 3,5 Gew.-%igen CTA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung gegeben. Die Lösung wird auf ein Glassubstrat (~ 2x2 cm<sup>2</sup>) aufgetragen, verstrichen und auf einem Nivelliertisch bei RT getrocknet. Die Schichten werden anschließend auf einer Heizplatte mit 225 °C bzw. 250 °C für 1 Minute erhitzt, wodurch sich Gold QDs in-situ in der CTA Matrix bilden. Parallel dazu wurden in einer weiteren Synthese 5 Gew.-% der ex-situ hergestellten Gold QDs (HAuCl<sub>4</sub>:Alkylthiol = 1:1,6) analog der oben beschriebenen Synthese in CTA eingebracht, jedoch ohne diese zu erhitzen.

### 3.4 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)

An TDM-Au-QDs wurden TEM-Messungen vorgenommen. Die TEM-Aufnahmen in Abb. 47 bestätigen, dass die synthetisierten Gold NP kleiner als ~ 2 nm sind und eine annähernd sphärische Form besitzen (siehe Abb. 47). Somit handelt es sich bei den hergestellten Partikeln nachweislich um Gold QDs. In der Literatur wird berichtet, dass Gold QDs mit einem Durchmesser von 1-1,1 nm; 1,5 nm; 1,7 nm bzw. 2,2 nm aus 25-38, 101, 140-146 bzw. 309 Goldatomen bestehen. <sup>[52, 85, 169-171]</sup> Die größten klar abgrenzbaren Gold QDs in Abb. 47 scheinen einen Durchmesser von ca. 1,6 nm zu besitzen, was bedeuten würde, dass die hier synthetisierten Gold QDs aus ca. 120 Goldatomen bestehen. Aufgrund der zu geringen Auflösung des TEMs, lässt sich jedoch keine verlässliche Aussage über die exakte Größe der Gold QDs treffen.

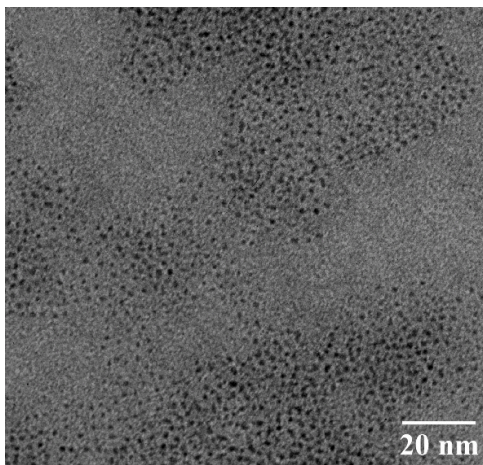


Abb. 47 TEM-Aufnahmen von TDM-Au-QDs aus Lösung

### 3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Das EDX-Spektrum in Abb. 48a zeigt, dass die synthetisierten Gold QDs Schwefel, Gold und Kohlenstoff enthalten. Daher wäre zu vermuten, dass die Gold QDs aus einem Goldkern bestehen, der mit Alkylthiolen als Oberflächenliganden bedeckt ist. Zhou et al. haben angenommen, dass der Au(0)-Kern mit Au(I)-SR-Au(I)-SR Oligomeren beschichtet ist. <sup>[129, 172-173]</sup> Über Kristallstrukturanalysen an Au<sub>25</sub>-Clustern konnte nachgewiesen werden, dass der Kern aus Au(0) besteht, der von einer Lage Au<sub>2</sub>(SR)<sub>3</sub> und Au(SR)<sub>2</sub> Einheiten umgeben ist. <sup>[129, 172-173]</sup> Daher ist anzunehmen, dass die hier synthetisierten Gold QDs ebenso einen Au(0)-

Kern besitzen, welcher von einer Schicht  $\text{Au(I)-SR-Au(I)-S(R)}$  mit  $\text{Au}_2(\text{SR})_3$  und  $\text{Au}(\text{SR})_2$  Einheiten ( $\text{R} = \text{Dodecyl, Tertadecyl, Octadecyl}$ ) umgeben ist (siehe Abb. 48b).

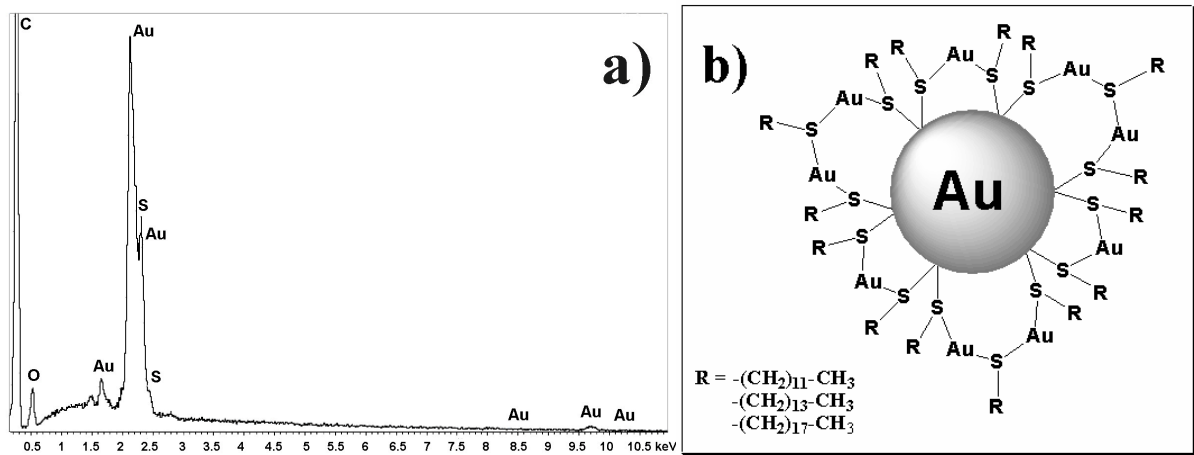


Abb. 48 a) EDX-Spektrum von TDM-Au-QDs und b) schematische Darstellung eines Gold QDs mit Thiolligandbeschichtung

### 3.6 UV/VIS-Messungen

Die Gold QDs aus der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Synthese werden als Pulver erhalten. ODM-Au-QDs sind an Tageslicht ein weißes Pulver (siehe Abb. 49a). Aufgrund der Absorption bei  $\sim 390 \text{ nm}$  ist das Pulver im Falle von TDM-Au-QDs und DDM-Au-QDs leicht gelb gefärbt (siehe Abb. 50a).



Abb. 49 Foto von TDM-Au-QDs

Im Fall von TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4:\text{TDM} = 1:0,6$ ) verschwindet die Bande bei  $\sim 390 \text{ nm}$  nach dem Erhitzen auf  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Abb. 50b). Lösungen mit  $\text{HAuCl}_4$ -Ionen zeigen ebenfalls eine Gelbfärbung, was vermuten lässt, dass noch Gold(III)-Ionen im Produkt



enthalten sind. Im letzteren Fall verwundert dies auch nicht, da zu der Reaktion ein stöchiometrischer Überschuss an Goldionen gegeben wurde. Durch eine Temperaturerhöhung auf 225 °C bzw. 250 °C lassen sich die überschüssigen Goldionen offenbar zu elementarem Gold reduzieren. Die Absorptionsspektren der Gold QDs in Abb. 50a, die durch Zusetzen eines Alkylthiolliganden im Überschuss ( $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6) hergestellt wurden, zeigen ebenfalls eine Absorptionsbande um 390 nm, was darauf schließen lässt, dass auch hier noch Goldionen vorhanden sind. Anhand der in Abb. 50a deutlich schwächer ausgeprägten Absorptionsbande um 390 nm für ODM-Au-QDs ist zu vermuten, dass in Gegenwart von ODM mehr Goldionen zu elementarem Gold reduziert wurden und die synthetisierten ODM-Au-QDs größer sind als die TDM-Au-QDs bzw. DDM-Au-QDs. Der Alkylthiolligand mit der längsten Alkylkette (ODM) scheint offenbar ein stärkeres Reduktionsmittel zu sein als ein Ligand mit kürzerer Alkylkette (TDM und DDM). Dass die Elektronendonatorfähigkeit von Alkylverbindungen mit steigender Kettenlänge zunimmt wird auch in der Literatur berichtet.<sup>[174]</sup>

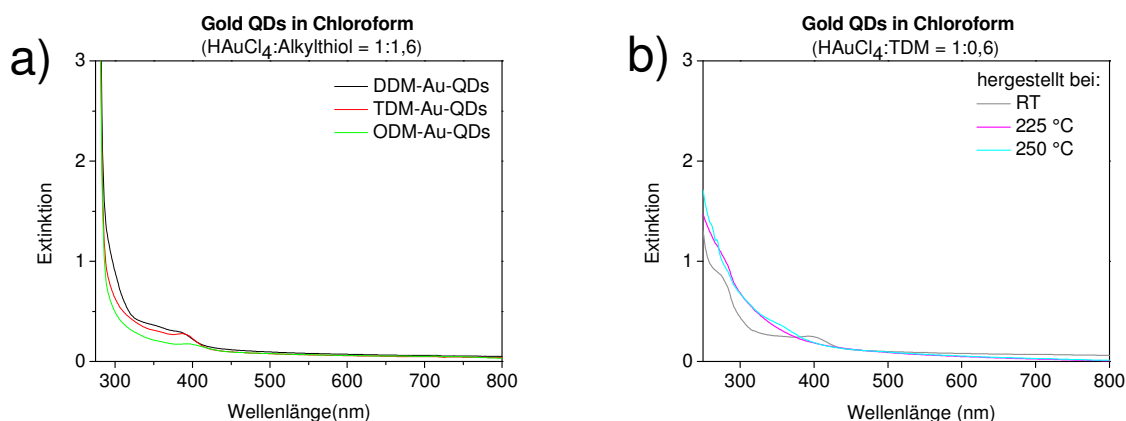


Abb. 50 UV/VIS-Spektren von Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  a)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b)  $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C

Die Absorptionsspektren bestätigen in allen Fällen ein Fehlen der LSPR-Bande bei ~ 520 nm (~ 2,4 eV), was typischerweise für Gold QDs beschrieben wird. [lit] Da die LSPR von der kohärenten Oszillation der Elektronen herrührt, lässt die fehlende LSPR-Bande darauf schließen, dass die Energiezustände der synthetisierten Gold NP einer Quantenbeschränkung unterliegen und es sich demnach um Gold QDs handeln muss. In der Literatur wurde zudem berechnet und experimentell gezeigt, dass sehr kleine Gold QDs bspw.  $\text{Au}_{25}$ -Cluster ein strukturiertes Absorptionsspektrum zeigen.<sup>[78, 80-81, 172, 175.]</sup> Für  $\text{Au}_{25}$  Cluster wird der HOMO-LUMO Übergang bei 1,5-1,8 eV (~ 825-690 nm) beschrieben. Je nachdem ob das HOMO als 6sp oder 5d Orbital definiert ist, ergibt sich daraus ein intraband bzw. interband Übergang

(siehe auch Kapitel 1.7.4).<sup>[7, 85 172]</sup> Weitere Peaks werden in der Region zwischen 2,5-3 eV (~ 500-415 nm) berichtet, welche interband (5d→6sp, LUMO-HOMO-n, n = 1-5) Übergängen zugeordnet werden.<sup>[152, 80-81, 175]</sup> Für die hier gezeigten Gold QDs konnte eine solche Bandenstruktur nicht gefunden werden. Neben der Absorptionsbande bei ca. 390 nm ist lediglich unterhalb 300 nm eine zunehmende Absorption zu erkennen. In Verbindung mit den TEM Aufnahmen lässt sich daher sagen, dass es sich bei den hier synthetisierten Gold QDs um Partikel mit einem Durchmesser größer 1,1 nm und somit um Gold QDs bestehend aus mehr 25 Gold Atomen handeln muss. Diese Vermutung wird dadurch bekräftigt, dass für Gold QDs mit einem Durchmesser von 1,7-2,2 nm ebenfalls kein strukturiertes Absorptionsspektrum berichtet wird.<sup>[913]</sup>

Die CTA-Gold-Quantenpunkt-Komposite (CTAAuQDsK) weisen eine leichte Trübung (siehe Abb. 51a) auf und zeigen eine deutlich stärkere Grundabsorption als die Gold QDs in Lösung (siehe Abb. 51b und 52a-b).

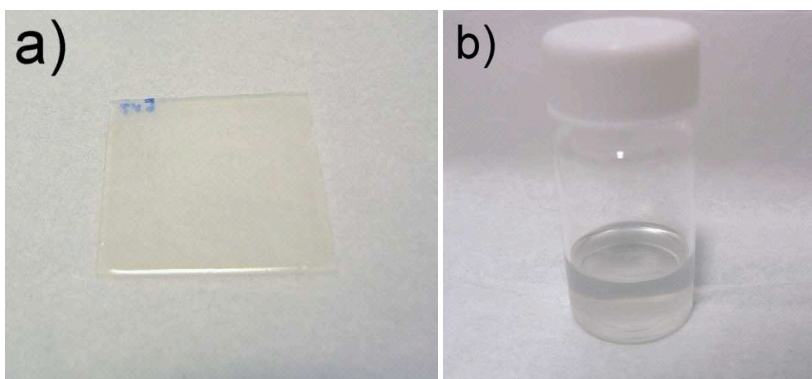


Abb. 51 Fotos von TDM-Au-QDs a) in einem CTAAuQDsK und b) in Lösung an Tageslicht

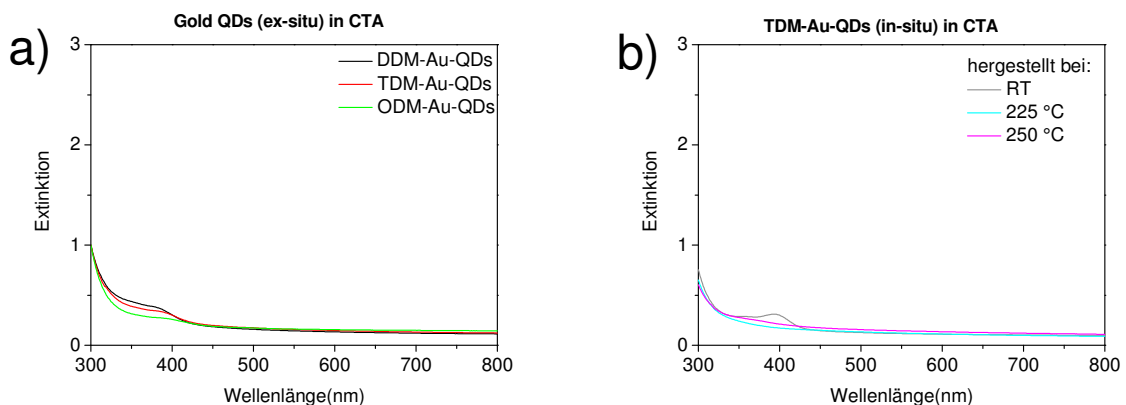


Abb. 52 UV/VIS-Spektren von CTAAuQDsK (5 Gew.-% Gold QDs in CTA) a)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b)  $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C

Die UV/VIS-Spektren in Abb. 50a und 50b der Gold QDs in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) bzw. der Gold QDs im Polymer (CTA) in Abb. 52a-b zeigen von 800-400 nm eine kontinuierlich zunehmende Grundabsorption, die neben der Anregung von intraband Übergängen wahrscheinlich auf Lichtstreuung zurückzuführen ist.

### 3.7 Photolumineszenz bei Raumtemperatur

#### 3.7.1 Lumineszenzspektren

Sowohl die synthetisierten pulverförmigen Gold QD als auch ihre Lösungen und Polymernanokomposite zeigen unter UV-Bestrahlung eine intensive Rotfärbung (siehe Abb. 53a-b und Abb. 54a-b).

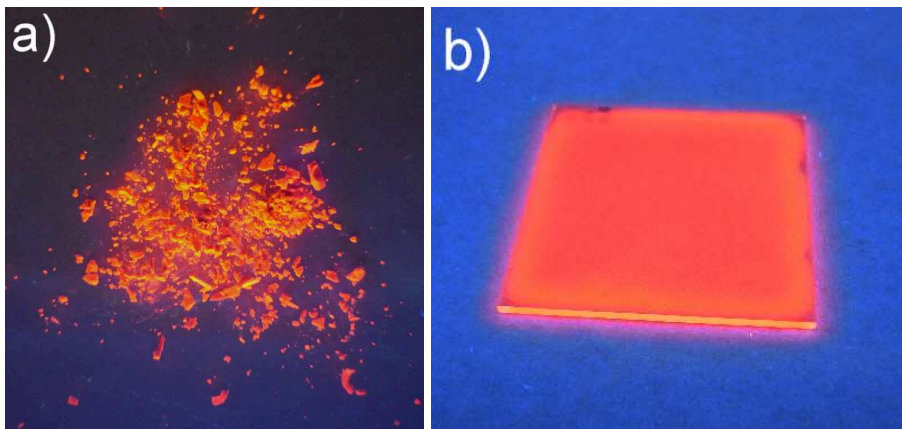


Abb. 53 a) Fotos von TDM-Au-QDs a) als Pulver und b) in einem CTAAuQDsK unter UV-Bestrahlung

Wenn bei der Herstellung ein Überschuss des Oberflächenliganden (Alkylthiol) zugesetzt wurde, zeigen die Synthesen binnen weniger Minuten eine intensive rote PL (Abb. 54a), wohingegen die Synthesen, bei denen ein Überschuss an Goldionen zugesetzt wurde, nur sehr schwach lumineszieren (siehe Abb. 54b links). Wenn man die Proben mit dem Überschuss an Goldionen jedoch 1 Minute bei einer Temperatur von 225 °C bzw. 250 °C tempert, werden ebenfalls intensiv rot lumineszierende Gold QDs erhalten (siehe Abb. 54b mittig bzw. rechts).

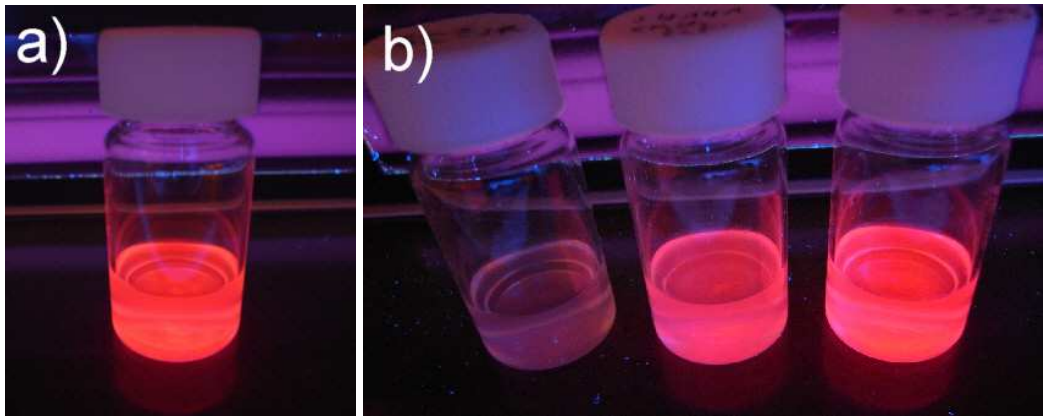


Abb. 54 Fotos von TDM-Au-QDs in  $\text{CHCl}_3$  unter UV-Bestrahlung a)  $\text{HAuCl}_4:\text{TDM} = 1:1,6$  und a)  $\text{HAuCl}_4:\text{TDM} = 1:0,6$  hergestellt bei RT (links),  $225^\circ\text{C}$  (mittig) bzw.  $250^\circ\text{C}$  (rechts)

Abb. 55a zeigt, dass die PL der Gold QDs stark von der Kettenlänge des Alkylthiolliganden abhängt (CTAAuQDsK siehe Anhang A12a). Die PL Intensität nimmt mit steigender Kettenlänge des Oberflächenliganden zu. In Abb. 55b lässt sich erkennen, dass die Probe ( $\text{HAuCl}_4:\text{TDM} = 1:0,6$ ), die bei  $250^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, bei einer Anregungswellenlänge ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) von  $320\text{ nm}$  eine achtmal höhere PL Intensität als die bei RT hergestellte Proben aufweist (CTAAuQDsK siehe Anhang A12b).

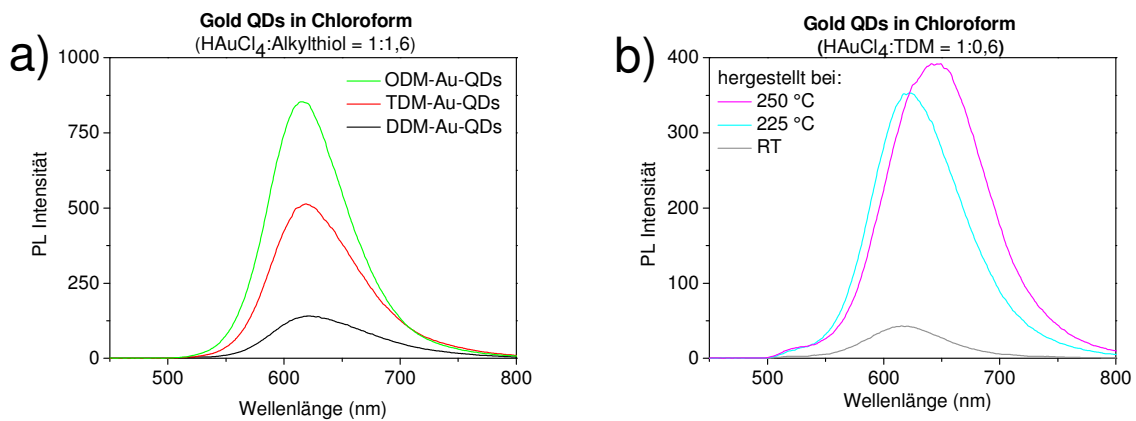


Abb. 55 Lumineszenzspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 320\text{ nm}$ ) von Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  a)  $\text{HAuCl}_4:\text{Alkylthiol} = 1:1,6$  mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b)  $\text{HAuCl}_4:\text{TDM} = 1:0,6$  hergestellt bei RT bzw. bei  $225^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$

Als Vergleich ist in Abb. 56 das Fluoreszenzspektrum der reinen Oberflächenliganden DDM, TDM und ODM in Chloroform bei einer Anregungswellenlänge von  $320\text{ nm}$  dargestellt. Alkylthiole weisen zwar eine schwache Fluoreszenz unterhalb  $550\text{ nm}$  auf, zeigen jedoch oberhalb  $550\text{ nm}$  keine Emission (siehe Abb. 56). Auch zeigen  $\text{HAuCl}_4$  Lösungen keine Emission in der Region von  $500\text{--}800\text{ nm}$  (nicht dargestellt).

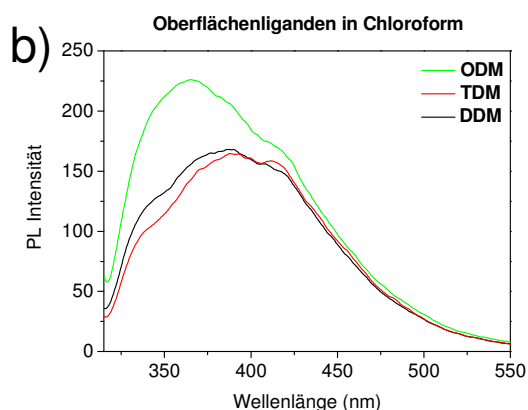


Abb. 56 Lumineszenzspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) der reinen Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) in  $\text{CHCl}_3$

Die Spektren in Abb. 55a und 55b zeigen eine Breitbandlumineszenz zwischen  $\sim 500\text{-}800 \text{ nm}$ . Eine Breitbandemission von Gold QDs im roten Spektralbereich wurde ebenfalls von anderen Gruppen berichtet. <sup>[14-15 167, 176]</sup> Der Emissionspeak für ODM-Au-QDs liegt bei einer Anregung von 320 nm bei 615 nm wobei dieser für TDM-Au-QDs (619 nm) und DDM-Au-QDs (621 nm) leicht rotverschoben ist (siehe Abb. 55a) Ebenso zeigen die bei 225 °C bzw. 250 °C hergestellten Proben ( $\text{HAuCl}_4\text{:TDM} = 1\text{:}0,6$ ) gegenüber der bei RT hergestellten Probe eine Rotverschiebung. So weist die bei 225 °C hergestellte Probe ein Emissionsmaximum bei 623 nm, die bei 250 °C synthetisierte Probe das Maximum bei 645 nm und die bei RT hergestellte Probe einen Emissionspeak bei 619 nm auf (siehe Abb. 55b). Es ist bekannt, dass Goldionen durch Temperaturzufuhr zu Goldatomen reduziert werden können. <sup>[14]</sup> Die reduzierten Goldionen können sich an die bereits vorhandenen Goldkeime anlagern und führen somit zu einem Partikelwachstum. Da größere Gold QDs im Verhältnis zu kleineren Gold QDs eine kleinere Bandlücke besitzen, ist ihre Emission rotverschoben. <sup>[14, 77]</sup> Dies stimmt mit den Beobachtungen in Abb. 55b überein, wonach die erhitzten Proben eine Rotverschiebung von bis zu 26 nm aufweisen. Aufgrund der Absorptions- und Lumineszenzspektren in Abb. 52a und Abb. 54a lässt sich schließen, dass ODM-Au-QDs einen größeren Durchmesser als TDM-Au-QDs und diese wiederum einen größeren Durchmesser als DDM-Au-QDs haben. Vergleicht man die Emissionsbande der bei 250 °C synthetisierten TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4\text{:TDM} = 1\text{:}0,6$ ) in Abb. 55b mit der Emissionsbande der durch Zusetzen eines überschüssigen Alkylthiolliganden ( $\text{HAuCl}_4\text{:TDM} = 1\text{:}1,6$ ) hergestellten TDM-Au-QDs in Abb. 55a, ist davon auszugehen, dass letztere einen geringeren Durchmesser besitzen.

Bei den Proben, die durch einen stöchiometrischen Überschuss an Alkylthiol ( $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6) gewonnen wurden, führt eine Anregung oberhalb  $\sim 390$  nm ( $\sim 3,2$  eV) nicht zu einer Emission von Licht (siehe Anhang A13a-b). Hingegen lassen sich die bei  $225$  °C bzw.  $250$  °C hergestellten Proben ( $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6) bis zu einer Anregungswellenlänge von  $\sim 410$  nm ( $\sim 3,0$  eV) zur Lichtemission anregen (siehe Anhang A14a-b). Die Anregungsspektren in Abb. 57a und Abb. 57b bestätigen dies. Das würde ebenfalls dafür sprechen, dass bei den bei  $250$  °C hergestellten Proben größere Gold QDs entstanden sind, welche eine kleinere Bandlücke besitzen.

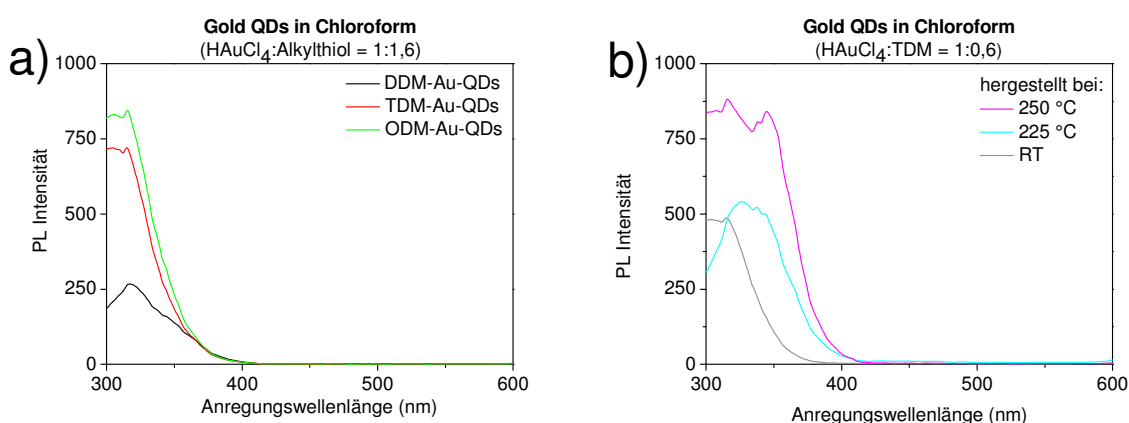


Abb. 57 Anregungsspektren von Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  a)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b)  $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei  $225$  °C,  $250$  °C

Es ist bekannt, dass in der Region von  $\sim 2,5$  eV bis  $3$  eV ( $\sim 410$ - $500$  nm)  $5d \rightarrow 6sp$  Übergänge stattfinden. <sup>[171]</sup> Der  $5d \rightarrow 6sp$  Übergang in Bulk Gold wird für  $\sim 2,6$  eV ( $480$  nm) beschrieben. Da in Gold QDs eine Aufweitung der Energieniveaus stattfindet, weisen diese einen energetisch größeren  $5d$ - $6sp$  Abstand und im Gegensatz zu Bulk Gold eine Bandlücke auf. Die Breitbandlumineszenz der hergestellten Gold QDs beginnt bei  $\sim 500$  nm ( $\sim 2,5$  eV, siehe Abb. 55a-b). Da die langwelligste Anregung, auch Absorptions-Onset genannt, als HOMO-LUMO Übergang angesehen wird, <sup>[163, 177]</sup> ist bei den hier synthetisierten Proben davon auszugehen dass der HOMO-LUMO Übergang ein  $5d \rightarrow 6sp$  und demnach ein interband Übergang ist (siehe Kapitel 1 Abb. 11 Theorie 3). Da  $5d \rightarrow 6sp$  Übergänge für eine Region von  $2,5$ - $3$  eV ( $\sim 500$ - $410$  nm) und  $6sp \rightarrow 6sp$  Übergänge für eine Region von  $1,5$ - $1,8$  eV ( $\sim 825$ - $690$  nm) beschrieben werden, scheint die PL in den hergestellten Gold QDs offenbar von  $5d \rightarrow 6sp$  (interband) und von  $6sp \rightarrow 6sp$  (intra-band) Übergängen herzurühren. Berechnungen in der Literatur haben gezeigt, dass strahlende Übergänge zwischen den  $6s$  Zuständen in Gold zwar generell verboten sind, die Wahrscheinlichkeit für strahlende Übergänge aber mit

abnehmender Partikelgröße zunimmt.<sup>[81]</sup> Die hier synthetisierten Gold QDs sind relativ groß, wodurch die Wahrscheinlichkeit für  $6sp \rightarrow 6sp$  Übergänge hoch ist.

Mit Abnahme der Anregungswellenlänge und demnach der Anregungsenergie ist für Gold QDs, die mittels eines stöchiometrischen Überschusses an Goldionen bei 225 °C bzw. 250 °C hergestellt wurden, eine Rotverschiebung der Emission von knapp 30 nm zu beobachten (siehe Abb. 58b und Anhang A216). Gold QDs, die mittels eines stöchiometrischen Überschusses an Alkylthiolligand bei RT hergestellt wurden, zeigen lediglich eine Rotverschiebung der rechten Flanke der Emissionsbande (siehe Abb. 58a sowie Anhang A15a-b). Offenbar weisen die mit einem stöchiometrischen Überschuss an Goldionen bzw. Alkylthiolliganden hergestellten Gold QDs eine unterschiedliche elektronische Struktur auf. Es ist bekannt, dass große QDs mehr und dichter beieinander liegende Energieniveaus als kleinere QDs besitzen. Es ist zu vermuten, dass die Energieniveaus in den hergestellten Gold QDs aufgrund ihrer Größe relativ dicht beieinander liegen und die strahlende Desaktivierung der angeregten Elektronen zwischen unterschiedlichen Energieniveaus stattfindet, wodurch die Verbreiterung bzw. Verschiebung der Emissionsbanden zu erklären wäre.

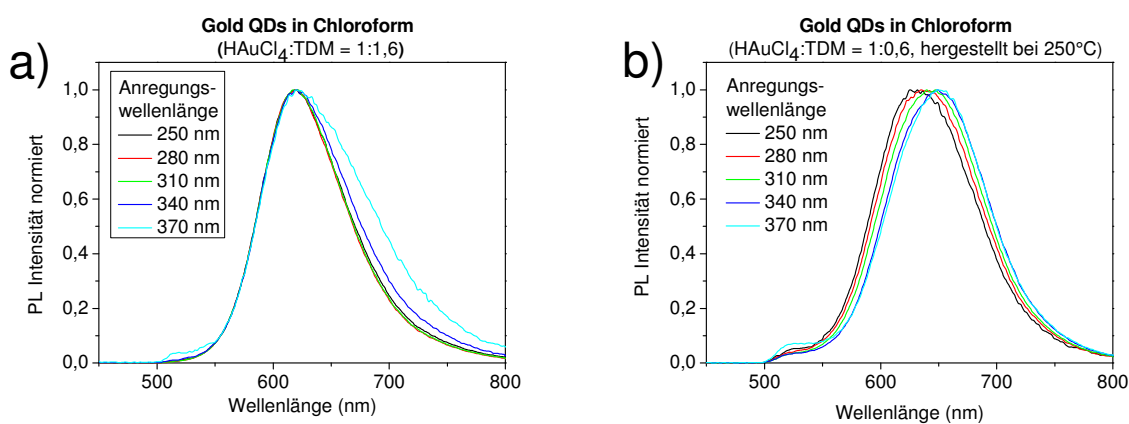


Abb. 58 Lumineszenzspektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge von TDM-Au-QDs in  $\text{CHCl}_3$  a)  $\text{H[AuCl}_4\text{:TDM} = 1:1,6$  und b)  $\text{H[AuCl}_4\text{:TDM} = 1:0,6$  hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C

Im Gegensatz zu Molekülen, die in der Regel eine breite Überlappung zwischen Absorption und Emission aufweisen, konnte für Gold QDs keine Überlappung einer charakteristischen Absorptionsbande mit der Breitbandemissionsbande gefunden werden. Die Absorptionsspektren in Abb. 50a und 50b zeigen zwar von 800-400 nm eine kontinuierliche zunehmende Grundabsorption, die möglicherweise auf die Anregung von intraband Übergängen zurückzuführen sein könnte, jedoch führen diese offenbar nicht zu einer Emission. Eine Anregung zur Lichtemission war, wie oben bereits beschrieben, erst ab einer Wellenlänge

unterhalb von 390 nm bzw. 415 nm möglich. Carotenuto et al. beobachteten eine große Verschiebung zwischen dem Anregungspeak (285 nm) und dem Emissionspeak (633 nm) von 348 nm. <sup>[14]</sup> Die hier synthetisierten Gold QDs zeigen eine ähnlich große Verschiebung. Betrachtet man die Verschiebung für ODM-Au-QDs zwischen der langwelligsten Anregungswellenlänge (~ 390 nm) und dem Emissionspeak (~ 620 nm) ist eine Verschiebung von ~ 230 nm zu beobachten. Betrachtet man den Unterschied zwischen der langwelligsten Anregungswellenlänge und der kurzwelligsten Emissionswellenlänge liegt immerhin noch eine Verschiebung von 110 nm vor. Dies bedeutet, dass die angeregten Elektronen vor einem strahlenden Übergang relativ viel Energie bspw. durch Schwingungsrelaxation verlieren.

Es ist zudem möglich, dass neben dem Goldkern die Au(I)-SR-Au(I)-SR Beschichtung eine Rolle bei der PL der Gold QDs spielt. Es ist bekannt, dass in Gold(I)-Komplexen ein LMCT (ligand-to-metal-charge-transfer) stattfindet und es in Gold QDs mit Au-SR-Au-SR Beschichtung aufgrund der aurophilen Wechselwirkungen zu einem LMNCT (ligand-to-metal-nanoparticlecore-charge-transfer), sprich zu einem Ladungstransfer von der Au(I)-SR-Beschichtung auf den Goldkern der Gold QDs kommt. <sup>[176 178-180 ]</sup> Die PL wird dabei durch einen Ladungstransfer des Liganden über die Au-S Bindungen auf den Goldkern verstärkt. Dies würde auch die nicht vorhandene Emissionsbande der reinen Alkylthiolliganden (DDM, TDM, ODM) im Bereich von ~ 300-550 nm in den Lumineszenz-spektren der hier synthetisierten Gold QDs erklären. Es wurde berichtet, dass elektronenreiche Liganden wie Thiole oder Amine die PL umso mehr verstärken, je stärker ihre Elektronendonatorfähigkeit ist. <sup>[176, 178]</sup> Da ODM-Au-QDs stärker lumineszieren als TDM-Au-QDs und DDM-Au-QDs, muss ODM demnach ein stärkerer Elektronendonator als TDM und DDM sein. Es wird beschrieben, dass durch die Wahl des Oberflächenliganden die Lage des Emissionspeaks von Gold QD zwischen 410 nm und 700 nm variiert werden kann. <sup>[176]</sup> Dies könnte neben der Partikelgröße die Verschiebung des Emissionspeaks von DDM zu ODM erklären.

Einerseits wird beschrieben, dass es sich bei der PL im roten bzw. NIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums von Gold QDs um Phosphoreszenz handelt, die wahrscheinlich aus einem metallzentrierten Triplett-Zustand mit LMNCT-Charakter heraus erfolgt. <sup>[86, 178, 180]</sup> Andererseits wird hingegen berichtet, dass die Phosphoreszenz im NIR-Bereich von der Au(I)-SR-Au(I)-SR Beschichtung herrührt <sup>[173, 181]</sup> Die sichtbare, nicht rote Emission wird als Fluoreszenz angesehen, die von interband und intraband Übergängen des Metallkerns herrührt. <sup>[7, 81, 85, 176, 178]</sup>



Um eine Aussage über die Art der PL treffen zu können, sollen nachfolgend die Lebenszeiten der angeregten Zustände im Detail untersucht werden.

### 3.7.2 Lumineszenzlebenszeiten

Um die Abklingzeiten der angeregten Zustände von Gold QDs zu untersuchen, wurden PL Abklingkurven von Gold QDs in Lösung sowie im Polymer aufgenommen. Dafür wurde die PL bei einer Wellenlänge von 665 nm (+/- 5 nm) in einer Zeitspanne von 0-20  $\mu$ s detektiert, wobei das jeweilige Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ ) bzw. Polymer (CTA) als Referenz diente. Die PL Abklingkurven der hergestellten Gold QDs sind multi-exponentiell und können besonders gut durch eine tri-exponentielle Kurve angepasst werden, aus der sich eine schnelle ( $\tau_1$ ), mittlere ( $\tau_2$ ) sowie eine langsame ( $\tau_3$ ) Komponente der Lebensdauer der angeregten Zustände ergibt.

Die PL Abklingkurven bei RT sowie die sich daraus ergebende Abklingzeiten der angeregten Zustände von Gold QDs in Abhängigkeit vom Liganden sind in Abb. 59a und Tab. 2 dargestellt. Wie in Abb. 59a und Tab. 2 zu sehen ist, nimmt die PL Lebensdauer von DDM-Au-QDs über TDM-Au-QDs hin zu ODM-Au-QDs zu. Dabei sind die PL Lebensdauern von Gold QDs in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) und im Polymer (CTA) ähnlich. Die langsame Komponente im Bereich von  $\sim 1,5$ - $2,5 \mu$ s hat den größten und die schnelle Komponente im Bereich von  $\sim 100$ - $200$  ns den geringsten Beitrag an der Gesamtlebensdauer. Für TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6) die bei 225 °C bzw. 250 °C hergestellt wurden, sind höhere Lebensdauern als bei der bei RT hergestellten Probe zu finden (siehe Abb. 59a und Tab. 2). Der große Zeitunterschied der einzelnen Komponenten deutet darauf hin, dass die PL in Gold QDs von unterschiedlichen Zuständen (Singulett- bzw. Triplett-Zuständen) ausgeht.

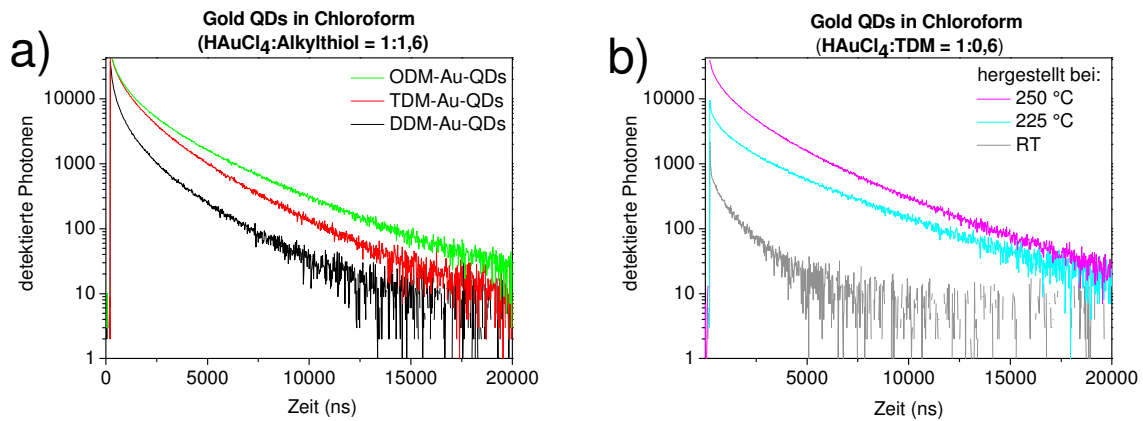


Abb. 59 Lumineszenzabklinkkurven von Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  a)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C

Tab. 2 Übersicht der schnellen ( $\tau_1$ ), mittleren ( $\tau_2$ ) sowie langsamen ( $\tau_3$ ) Lebensdauerkomponente der angeregten Zustände in Gold QDs ( $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6) mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM)

Lebensdauer $\tau$ (Anteil an Gesamtlebensdauer)		$\tau_1$ [ns]	$\tau_2$ [ns]	$\tau_3$ [ns]
DDM-Au-QDs	in Chloroform	91 (15 %)	415 (41 %)	1619 (44 %)
	in CTA	87 (12%)	446 (42%)	1552 (46%)
TDM-Au-QDs	in Chloroform	102 (10 %)	477 (37 %)	1702 (53 %)
	in CTA	128 (7%)	557 (31%)	1965 (62%)
ODM-Au-QDs	in Chloroform	205 (11 %)	752 (32 %)	2551 (57 %)
	in CTA	144 (5%)	653 (26%)	2471 (69%)

Tab. 3 Übersicht der schnellen ( $\tau_1$ ), mittleren ( $\tau_2$ ) sowie langsamen ( $\tau_3$ ) Lebensdauerkomponente der angeregten Zustände in Gold QDs ( $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:0,6) hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C in CTA

Lebensdauer $\tau$ (Anteil an Gesamtlebensdauer)	$\tau_1$ r. t. [ns]	$\tau_2$ r. t. [ns]	$\tau_3$ r. t. [ns]
Herstellung bei RT in CTA	142 (6%)	606 (29%)	2031 (65%)
Herstellung bei 225°C in CTA	125 (3%)	757 (19%)	3140 (78%)
Herstellung bei 250°C in CTA	215 (4%)	891 (26%)	2942 (70%)

Für Gold QDs werden in der Literatur ebenfalls Lebenszeiten mit einer schnellen Komponente im Nanosekunden und einer langsamen Komponente im Mikrosekundenbereich beobachtet. Sakanaga et al. berichteten Lebenszeiten von 700 ns bzw. 1,9  $\mu\text{s}$ , Zhou et al. von 350 ns (21 %) bzw. 1,7  $\mu\text{s}$  (79 %) und Link et al. fanden bei 650 nm ebenfalls eine schnelle

(106 ns) sowie eine langsame Komponente (1,33  $\mu$ s).<sup>[81, 86, 182]</sup> Wen et al. beschreiben für die Emission bei 600 nm eine schnelle Komponente von 3,2 ns und eine langsame Komponente von 1,5  $\mu$ s sowie eine schnelle Komponente von 2,5 ns für Emission bei 500 nm.<sup>[181]</sup>

Abschließend lässt sich sagen, dass die PL von Gold QDs ein offenbar sehr komplexes Phänomen ist und vermutlich von Singulett- und Triplett-Zuständen ausgeht. Die PL besteht höchstwahrscheinlich aus einer Mischung von metallzentrierten interband ( $5d \rightarrow 6sp$ ) und intraband ( $6sp \rightarrow 6sp$ ) Übergängen, die durch einen LMNCT verstärkt werden.

### 3.7.3 Lumineszenzquantenausbeute

Es ist zunächst anzumerken, dass es sich bei den in dieser Arbeit gemessenen PL QY um absolute Werte handelt, die das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen der Gold QDs in der jeweiligen Matrix wiedergeben. Neben der Bestimmung der PL QY in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ), ermöglichte das verwendete Messsystem daher auch die Bestimmung der PL QY im Polymer (CTAAuQDsK).

Wie in Abb. 60a und 60b zu sehen ist, ist die PL QY der hier gezeigten Gold QDs von den Herstellungsbedingungen (Konzentrationsverhältnis Goldionen zu Alkylthiolen, Herstellungstemperatur) und dem verwendeten Oberflächenliganden abhängig. Bei RT nimmt die PL QY in Lösung für Gold QDs mit steigender Kettenlänge zu (siehe Abb. 60a). So wurde bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm in Lösung (0,5 mg/ml) für DDM-Au-QDs eine PL QY von 3,7 %, für TDM-Au-QDs von 8,5 % und für ODM-Au-QDs von 9,7 % gemessen (siehe Abb. 60a). In Abb. 60a und 60b ist zu sehen, dass die PL QY mit steigender Energie der Anregungswellenlänge zunimmt.

Die PL QY der Proben, die durch Herstellung mit einem stöchiometrischen Überschuss an Goldionen ( $\text{HAuCl}_4:\text{TDM} = 1:0,6$ ) und anschließendem Erhitzen hergestellt wurden, waren deutlich größer als die der bei RT hergestellten Probe. So zeigt die bei 225 °C synthetisierte Probe bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm eine PL QY von 8,1 % und die bei 250 °C hergestellte Probe eine PL QY von 12,0 %, wohingegen die nicht erhitzte Probe lediglich eine PL QY von 3,3 % aufweist (siehe Abb. 60b).

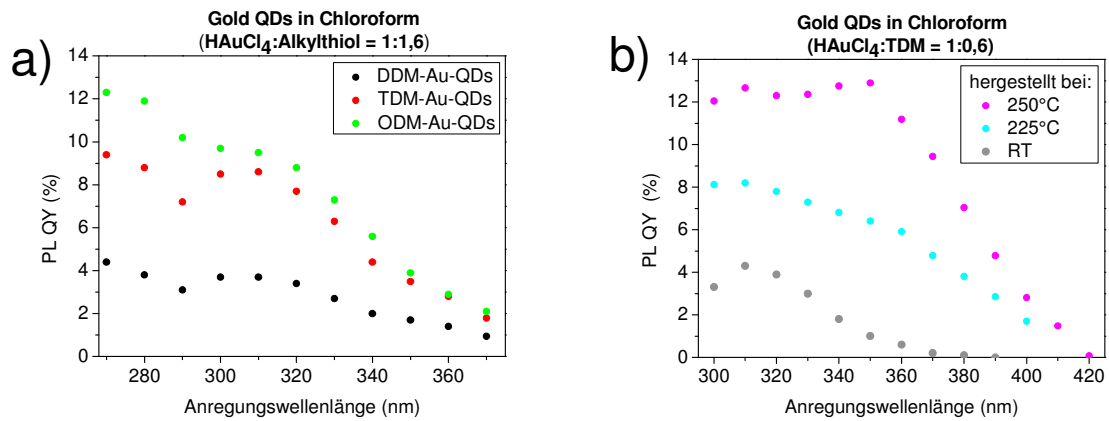


Abb. 60 PL QY vs. Anregungswellenlänge von Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  (0,5 mg/ml) a)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C

In Abb. 61 ist zu erkennen, dass die Proben die in einem Verhältnis von  $\text{HAuCl}_4$  zu TDM von 1:1 und 1:0,6 hergestellt wurden, eine deutlich geringere PL QY aufweisen, als die Proben bei denen der Alkylthiol-Ligand im Überschuss (1:1,6) zugegeben wurde.

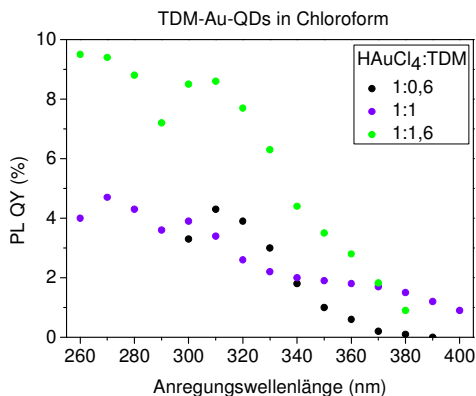


Abb. 61 PL QY vs. Anregungswellenlänge von Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  (0,5 mg/ml),  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol 1:0,6 sowie 1:1 und 1:1,6

Die PL QY der ex-situ hergestellten und CTA eingebetteten Gold QDs wurde bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm für ODM-Au-QDs zu 6,3 %, für TDM-Au-QDs zu 4,0 % und für DDM-Au-QDs zu 1,8 % bestimmt (siehe Abb. 62a). Ein direkter Vergleich zu den in  $\text{CHCl}_3$  gemessenen PL QY ist aufgrund des Konzentrationsunterschiedes von 0,3 Gew.-% Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  zu 5 Gew.-% Gold QDs in CTA nicht möglich. Jedoch weisen die ODM-Au-QDs ebenso wie in  $\text{CHCl}_3$  eine höhere PL QY auf als Gold QDs mit kürzerkettigen Thiolliganden (DDM, TDM).

Für die in-situ im Polymer hergestellten TDM-Au-QDs wurden trotz des Konzentrationsunterschiedes ähnliche maximale PL QY gemessen, allerdings zeigen die PL QY eine andere Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (vergleiche Abb. 60b und 62b. Die Abnahme der PL QY der CTAAuQDsK unterhalb 350 nm im Vergleich zur Lösung rührt jedoch daher, dass die Polymermatrix (CTA) unterhalb 350 nm die Anregungsstrahlung stärker absorbiert als das Lösungsmittel ( $\text{CHCl}_3$ ). Dadurch, dass die gemessene PL QY das Verhältnis der emittierten zu absorbierten Photonen darstellt, fällt die PL QY in CTA unterhalb 350 nm geringer aus.

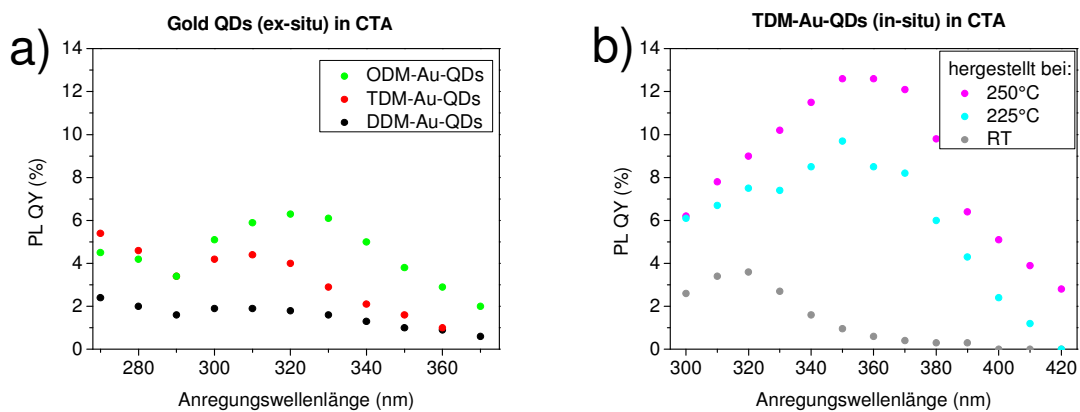


Abb. 62 PL QY vs. Anregungswellenlänge von Gold QDs in CTA (5 Gew.-%)) a) hergestellt ex-situ und b) in situ

Die PL QY für Bulk Gold wurde 1969 erstmals von Mooradian mit ungefähr  $10^{-10}$  beziffert. [82] Dabei wurde eine ähnlich breite PL Bande in der Region von  $\sim 450\text{-}750$  nm beobachtet, wie in Abschnitt 3.7.1 beschrieben. Die PL QY von sehr kleinen Gold NP ( $< 5$  nm) wurde erstmalig von Wilcoxon et al. zu  $10^{-5}$ -  $10^{-4}$  bestimmt. [76] Lin et al. haben eine PL QY für Gold QDs (1,6 nm) mit einer Breitbandemission von 550-800 nm von 3,5 % in Methanol und 1,8 % in Wasser berichtet. [15]

Nach derzeitigem Kenntnisstand wurden in der Literatur bislang keine Gold QDs beschrieben, die TDM und ODM als Oberflächenliganden tragen. DDM-Gold-QDs wurden zwar von Carotenuto et al. in-situ in verschiedenen Polymeren synthetisiert, jedoch liegen zu diesen Synthesen keine PL QY Messungen vor. [14, 167, 183] Im Vergleich zu den bisher publizierten PL QY für rot lumineszierende Gold QDs konnten mit der neu entwickelten Synthesemethode viermal so hohe PL QY erzielt werden. Demnach scheinen sich langkettige Alkylthiole als Liganden für die Herstellung von stark lumineszierenden Gold QDs besonders gut zu eignen.

### 3.8 Temperaturabhängige Lumineszenz von Gold Quantenpunkten

Die PL aller hergestellten Gold QDs zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, die nachfolgend auch als thermosensitive PL bezeichnet wird.

#### 3.8.1 Temperaturabhängige Lumineszenzspektren

Bei einer Temperaturerhöhung von  $-7\text{ °C}$  auf  $70\text{ °C}$  ist bei den Gold QDs in Lösung sowie im Polymer eine Verbreiterung der Emissionsbande und eine Zunahme der Emission im Bereich unterhalb von  $575\text{ nm}$  zu beobachten (siehe Abb. 63a-b sowie Anhang A17a-b und A18a-b). Es ist bekannt, dass die Bandlücke von metallischen sowie halbleitenden QDs mit steigender Temperatur kleiner wird. <sup>[48, 172, 184]</sup> Da die kurzwellige Emission wie in 3.7.1 beschrieben wahrscheinlich von  $6sp \rightarrow 5d$  Übergängen herrührt und sich in Gold QDs der Abstand zwischen den  $5d$  und  $6sp$  Niveaus bei steigender Temperatur verringert, finden offenbar verstärkt interband Übergänge statt, was die Zunahme der Emission unterhalb von  $575\text{ nm}$  erklären würde. Zudem nehmen mit steigender Temperatur die atomaren Schwingungen und die thermische Expansion der Elektronenniveaus zu, wodurch die Elektronenniveaus diffuser werden. <sup>[48, 172, 184-185]</sup> Dies könnte die Verbreiterung der Emissionsbande erklären.

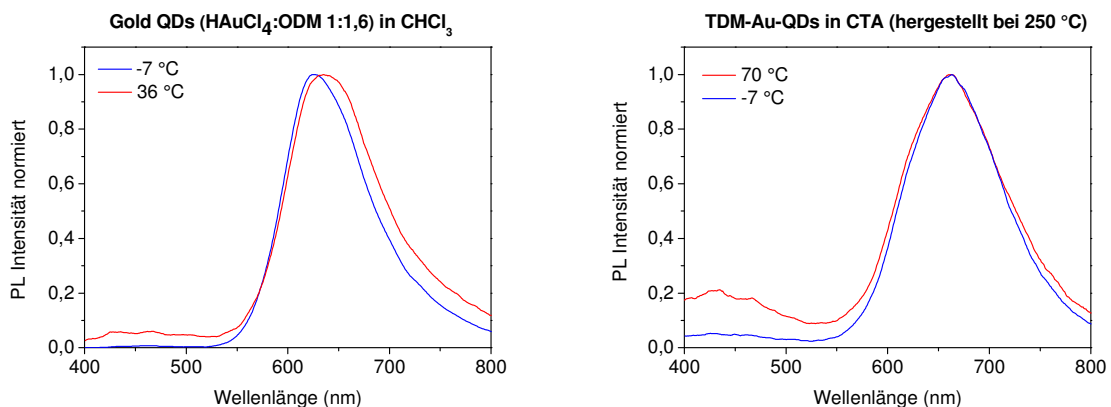


Abb. 63 Lumineszenzspektren bei  $-7\text{ °C}$  und  $36\text{ °C}$  von a) ODM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4\text{:ODM} = 1\text{:}1,6$ ) in  $\text{CHCl}_3$  und b) in-situ in CTA hergestellte TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4\text{:TDM} = 1\text{:}0,6$  bei  $250\text{ °C}$ )

#### 3.8.2 Temperaturabhängige Lumineszenzquantenausbeute

Die PL QY nimmt bei allen hergestellten Proben mit steigender Temperatur ab und mit abnehmender Temperatur zu. So zeigten bspw. ODM-Au-QDs in Lösung ( $0,1\text{ mg/ml}$ ) bei

36 °C eine PL QY von 11,2 %, bei RT (21 °C) eine PL QY von 16,6 %, und bei -7 °C eine PL QY von 28,6 %. Dabei wurde die PL QY nach dem Erhitzen der Probe auf 36 °C bzw. nach dem Abkühlen der Probe auf -7 °C in Abhängigkeit von der Relaxationszeit (alle 10 s) hin zur RT gemessen (siehe Abb. 64). Nachdem sich die Proben wieder auf RT erwärmt bzw. abgekühlt haben, zeigen sie eine annähernd gleiche PL QY wie vor dem Abkühlen bzw. Erhitzen (siehe Abb. 64). Die Abnahme der PL QY mit steigender Temperatur geht dabei auf die Zunahme nicht strahlender Rekombination des Elektronen-Loch-Paares zurück.<sup>[181]</sup> Mit steigender Temperatur nehmen die Gitterschwingungen zu, wodurch es verstärkt zu Elektron-Phonon-Wechselwirkungen kommt.<sup>[181, 185-186]</sup> Die strahlungslose Desaktivierung der angeregten Elektronen erfolgt demnach durch Dissipation der Energie über Gitterschwingungen. Zudem werden für Gold QDs strahlungslose Rekombination an Oberflächendefekten beschrieben.<sup>[181, 185]</sup> Im Verhältnis dazu werden strahlende Übergänge der angeregten Elektronen bei niedrigen Temperaturen begünstigt, wodurch es zu einer Zunahme der PL QY kommt.

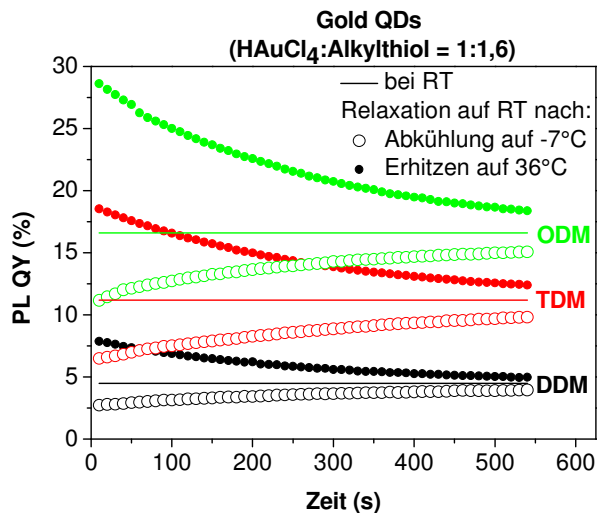


Abb. 64 PL QY ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) vs. Relaxationszeit nach dem Abkühlen auf -7 °C bzw. Erhitzen auf 36 °C von Gold QDs in CHCl<sub>3</sub> (0,1 mg/ml) a) HAuCl<sub>4</sub>:Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM)

Dieser Vorgang des Abkühlens auf -7 °C, Erhitzens auf 36 °C und Relaxierens auf RT konnte mehrfach wiederholt werden, was bedeutet, dass es sich hier offenbar um einen reversiblen Prozess handelt. Die Ab- bzw. Zunahme der PL QY bei Temperaturveränderungen scheint demnach nur aus der Expansion bzw. Kontraktion der Energieniveaus sowie der Zu- bzw. Abnahme der Gitterschwingungen in Gold QDs zu resultieren.

Aufgrund des niedrigen Siedepunktes des Lösungsmittels ( $\text{CHCl}_3$ ) konnten in Lösung keine höheren Temperaturen als  $36\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht werden. Eine Untersuchung des Temperaturverhaltens bei höheren Temperaturen ( $50\text{ }^\circ\text{C}$  und  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurde jedoch an Gold QDs eingebettet in CTA vorgenommen. Ähnlich wie bei den Proben in Lösung führte eine Erhöhung der Temperatur auf  $36\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $70\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Abnahme der PL QY und eine Verringerung der Temperatur auf  $-7\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Zunahme der PL QY (siehe Abb. 65). Dabei zeigte sich, dass die PL QY der 10 min auf  $36\text{ }^\circ\text{C}$  und  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten Proben nachdem Relaxieren auf RT wieder ihren Ursprungswert annahmen (siehe Abb. 65a-b und 66a). Die PL QY von CTA-Schichten mit TDM-Au-QDs wiesen nach dem Relaxieren auf RT eine deutlich geringere PL QY als die ursprünglich bei RT gemessenen PL QY auf (siehe Abb. 65b). Lediglich die PL QY der CTA-Schichten mit ODM-Au-QDs relaxierten nahezu auf ihren ursprünglichen bei RT gemessenen Wert zurück (siehe Abb. 66a). Demnach scheinen die Oberflächenliganden einen starken Einfluss auf das Temperaturverhalten der Gold QDs zu haben. Die Beständigkeit gegen Hitze nimmt offenbar mit steigender Alkylkettenlänge der Alkylthiolliganden zu (siehe Abb. 66b).

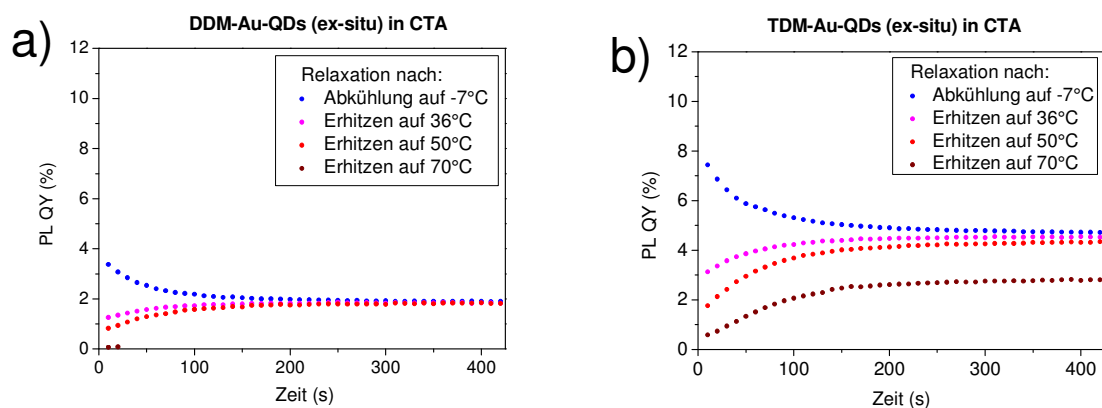


Abb. 65 PL QY ( $\lambda_{\text{ex}} = 320\text{ nm}$ ) vs. Relaxationszeit nach dem Abkühlen auf  $-7\text{ }^\circ\text{C}$  bzw. Erhitzen auf  $36\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  von a) DDM-Au-QDs in CTA (ex-situ Herstellung) und b) TDM-Au-QDs in CTA (ex-situ Herstellung)



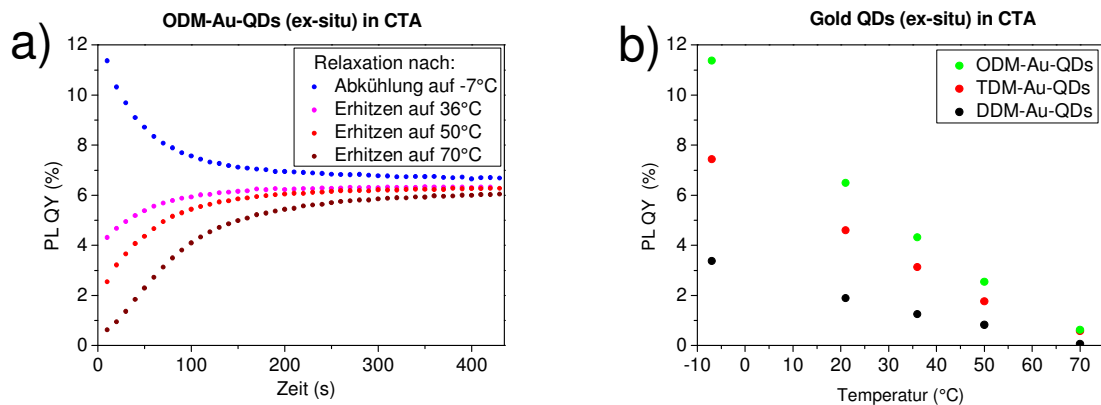


Abb. 66 PL QY ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) vs. Relaxationszeit nach dem Abkühlen auf  $-7 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw. Erhitzen auf  $36 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  von ODM-Au-QDs in CTA (ex-situ Herstellung) und b) PL QY ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) von DDM-Au-QDs, TDM-Au-QDs, ODM-Au-QDs in CTA bei unterschiedlichen Temperaturen

Ebenso hat die Art der Herstellung (ex-situ oder in-situ) einen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften der Gold QDs. So weisen Proben mit TDM-Au-QDs die in-situ in CTA hergestellt wurden eine doppelt so hohe PL QY auf als Proben mit ex-situ hergestellten TDM-Au-QDs (siehe Abb. 65b, Abb. 67 und Anhang A19).

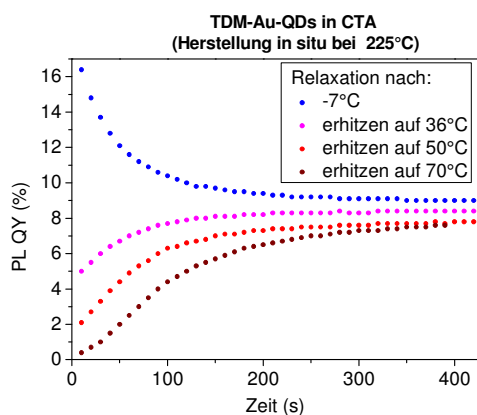


Abb. 67 PL QY ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ ) vs. Relaxationszeit nach dem Abkühlen auf  $-7 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw. Erhitzen auf  $36 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  von TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4\text{:TDM } 1\text{:}0,6$ ) in-situ in CTA bei  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt

Die 10 min auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten CTAAuQDsK zeigten nach dem Abkühlen auf RT je nach Oberflächenligand jedoch unterschiedliche Resultate. Die farblosen CTA-Schichten mit DDM-Au-QDs verfärbten sich blauviolett und zeigten keine PL mehr (siehe Abb. 65a und Abb. 67a). Die UV/VIS-Messungen in Abb. 67b bestätigen die Entstehung einer LSPR-Bande, was bekräftigt, dass Gold NP mit einem Durchmesser größer  $2 \text{ nm}$  entstanden sind.

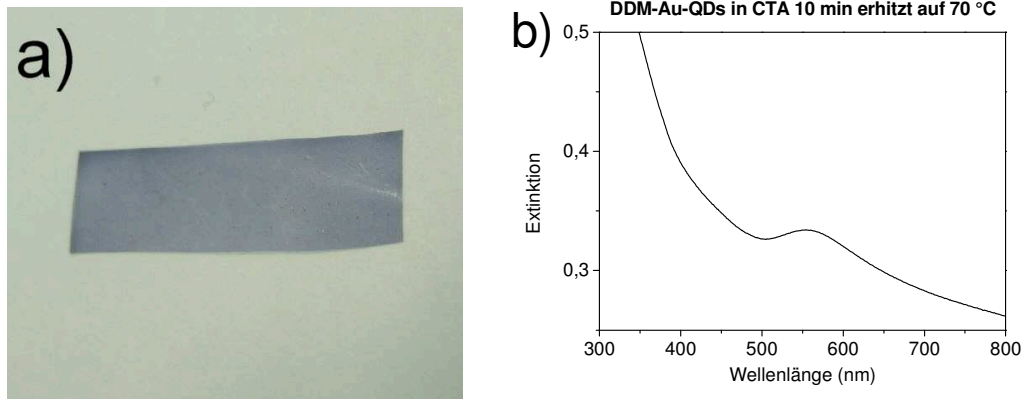


Abb. 68 a) Foto eines 10 min auf 70 °C erhitzten CTAAuQDsK-Films und b) zugehöriges Absorptionsspektrum

ODM-Au-QDs zeigten im Polymer wie auch in Lösung bei RT und nach Temperaturbehandlung die höchsten PL QY der untersuchten Gold QDs (siehe Abb. 66b). Die PL QY bei RT konnte durch Kühlen (-7 °C) auf 174 % gesteigert und durch Erhitzen (70 °C) um 90 % auf nahezu Null abgesenkt werden. Selbst mit bloßem Auge konnte das intensivere rote Leuchten nach dem Abkühlen oder die Löschung der roten Emission nach dem Erhitzen wahrgenommen werden. Für ODM-Au-QDs konnte in einem relativ schmalen Temperaturbereich von knapp 80 °C (-7 °C bis 70 °C) eine Steigerung der PL QY von 0,63 % auf 11,37 % erzielt werden. Eine derart starke Temperaturabhängigkeit der PL von Gold QDs wurde bislang nicht berichtet.

### 3.8.3 Temperaturabhängige Lumineszenzlebenszeiten

Um die thermosensitive PL der Gold QDs noch zu verdeutlichen sind in Abb. 69 die PL Abklingkurven exemplarisch für ODM-Au-QDs in  $\text{CHCl}_3$  bei RT, nach dem Abkühlen auf -7 °C und dem Erhitzen auf 36 °C dargestellt (DDM-Au-QDs, TDM-Au-QDs siehe Anhang A21a-b).

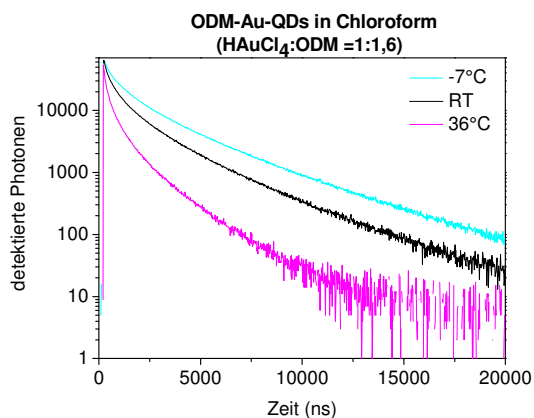


Abb. 69 PL Abklingkurven von ODM-Au-QDs bei RT, beim Abkühlen auf  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  und beim Erhitzen auf  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$

In Abb. 70a und 70b sind die sich aus den Abklingkurven ergebenden Abklingzeiten der Gold QDs mit unterschiedlichem Liganden in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ) und im Polymer (CTAAuQDsK) bei  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RT bzw.  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$  dargestellt (siehe auch Anhang Tab. A3 und Abb. A22a-c). Dabei ist zu erkennen, dass ODM-Au-QDs bei jeder Temperatur die längsten und DDM-Au-QDs die kürzesten PL Abklingzeiten aufweisen. In Abb. 70a und 70b ist außerdem zu sehen, dass die Abklingzeiten für alle synthetisierten Gold QDs mit Temperaturenniedrigung ( $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zu und mit Temperaturerhöhung abnehmen ( $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Es ist bekannt, dass die Gitterschwingungen mit steigender Temperatur zunehmen, wodurch eine schnellere Relaxation der Elektronen begünstigt wird.<sup>[184]</sup> Zudem nimmt die Brownsche Molekularbewegung mit steigender Temperatur zu, wodurch es zu einer erhöhten Kollisionswahrscheinlichkeit mit Umgebungsmolekülen kommt, welche die PL löschen können. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Überganges bei niedrigen Temperaturen höher, was auch den Anstieg der PL QY erklärt.

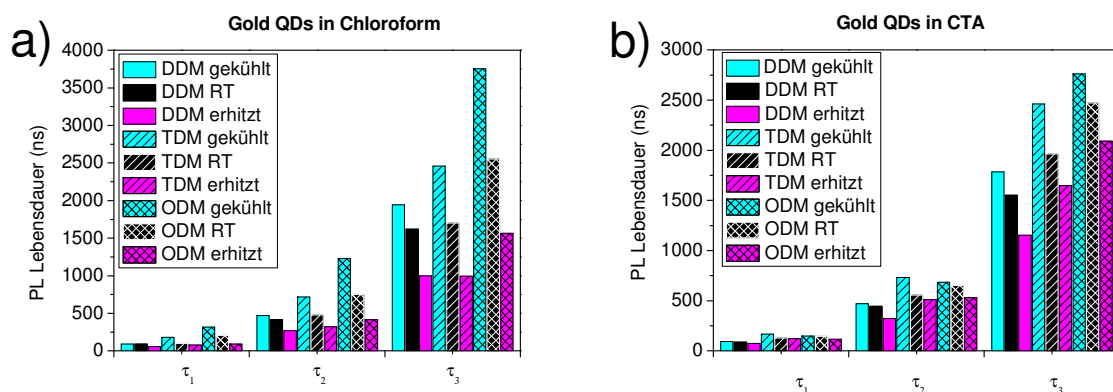


Abb. 70 Übersicht der schnellen ( $\tau_1$ ), mittleren ( $\tau_2$ ) sowie langsamen ( $\tau_3$ ) Lebensdauerkomponente der angeregten Zustände in Gold QDs mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) bei RT, nach dem Abkühlen auf  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw. Erhitzen auf  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$  in a)  $\text{CHCl}_3$  in b) in CTA

In verschiedenen Publikationen wurde berichtet, dass die PL in Gold QDs u.a. von Triplett-Zuständen ausgeht. <sup>[86, 180]</sup> Im Triplett-Zustand liegen die Elektronen ungepaart und parallel vor, wodurch ein paramagnetischer Zustand erreicht wird. Tatsächlich konnte von Zhu et al. nachgewiesen werden, dass Gold QDs ein paramagnetisches Verhalten zeigen. <sup>[187]</sup> Da die Lebensdauer eines Triplett-Zustandes zudem länger ist als die eines Singulett-Zustandes, ist die langsame Komponente sehr wahrscheinlich auf Phosphoreszenz zurückzuführen. Dies wird zudem durch die Beobachtung unterstützt, dass der Anteil der langsamen Komponente an der Gesamtlebensdauer mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die Phosphoreszenz ist bekanntermaßen stark temperaturabhängig, d.h. die Phosphoreszenzlebensdauern nehmen mit sinkender Temperatur zu und mit steigender Temperatur ab. <sup>[30]</sup> Bei den synthetisierten Gold QDs sind jedoch alle drei Abklingzeiten stark temperaturabhängig. Ob die langsameren Komponenten ebenso auf Phosphoreszenz oder aber auf eine temperaturabhängige Fluoreszenz zurückzuführen sind, lässt sich anhand der Abklingzeiten nicht eindeutig sagen. Die Fluoreszenz ist prinzipiell auch temperaturabhängig, die Temperaturabhängigkeit ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie bei der Phosphoreszenz. <sup>[30]</sup> Zudem nimmt der Anteil der langsameren Komponenten an der Gesamtlebensdauer für die beiden langsamen Komponenten mit abnehmender Temperatur ab. Für die schnelle Komponente nimmt der Anteil hingegen zu, was eine unterschiedliche Ursache der PL bekräftigt.

### **3.9 Applikationen von Gold Quantenpunkten**

Bislang wurden Gold QDs nur für biomedizinische Anwendungen und die diagnostische Bildgebung vorgeschlagen. [17, 157] Sie bergen jedoch auch ein enormes Potential im Bereich der Nanophotonik und Optoelektronik. Die in dieser Arbeit hergestellten thermosensitiven Gold QDs sind für den Einsatz in LEDs, Displays oder Solarzellen allerdings ungeeignet, da die PL QY mit steigender Temperatur stark abnimmt. Jedoch sind sie aufgrund ihrer thermosensitiven Lumineszenzeigenschaften potenziell interessant für die Entwicklung neuartiger Temperatursensoren oder Sicherheitslabel.

Nachfolgend wird daher die Herstellung verschiedener neuartiger multifunktionaler Sicherheitslabel beschrieben, die mittels UV-Strahlung detektiert werden können und die zudem thermosensitive Lumineszenzeigenschaften besitzen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Einbettung von Gold QDs in diffraktive optische Elemente (hier SRG) bzw. in Papier.

Da sich in 3.8.1 gezeigt hat, dass ODM-Au-QDs die größte Temperaturstabilität sowie die höchste PL QY aufweisen und ein reversibles thermosensitives Lumineszenzverhalten besitzen, wurden sie für die Herstellung der QDs-basierten Sicherheitslabel verwendet.

### 3.9.1 Oberflächenreliefgitter mit integrierten thermosensitiven Gold Quantenpunkten

SRGs, die durch Einpressen in eine Metallfolie hergestellt wurden und bspw. ein Logo oder einen Schriftzug zeigen, kommen als holografische Sicherheitslabel standardmäßig auf Geldscheinen oder Kreditkarten zum Einsatz und gehören zu den bekanntesten Sicherheitselementen weltweit. <sup>[188]</sup> Der Trend bei Sicherheitslabeln geht jedoch hin zu polymerbasierten diffraktiven optischen Gittern, die bereits in einigen Staaten bspw. Australien in Polymerbanknoten zum Einsatz kommen. <sup>[189]</sup>

Daher wird in dieser Arbeit die Herstellung eines transparenten polymerbasierten Hologramms mit integrierten Gold QDs präsentiert. Solch ein holografisches PAuQDsK kann bspw. in Form eines SRG mittels Soft-Lithografie durch Abformen eines Mastergitter über einen PDMS-Stempel (analog Abschnitt 2.8.2 bzw. Abb. 43) hergestellt werden (detaillierte Beschreibung). Das erhaltene transparente und aufgrund seiner geringen Schichtdicke (~ 70 µm) flexible Hologramm zeigt unter UV-Bestrahlung eine rote PL der Gold QDs (siehe Abb. 71a und 71b). Die hohe Transparenz des SRG mit integrierten thermosensitiven lumineszierenden Gold QDs wird in Abb. 71a demonstriert, welche einen Schriftzug „Gold“ unterhalb des SRG zeigt.

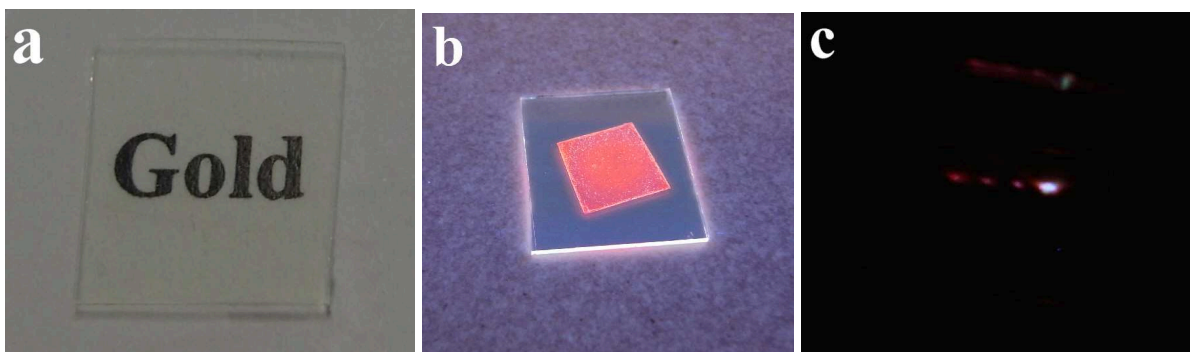


Abb. 71 Fotos eines Sicherheitslabels mit thermosensitiven lumineszierenden Gold QDs a) bei Tageslicht auf einem Schriftzug „Gold“ b) unter UV-Bestrahlung und c) bei Einkopplung eines UV-Laserstrahls

Abbildung 72a und 72b zeigen ein AFM-Bild eines repräsentativen Bereiches des SRG sowie ein Höhenprofil zweier Positionen. Das sinusoidale Gitter hat eine Periode von 407 nm und eine durchschnittliche Taltiefe von ~ 70 nm. Die Reproduzierbarkeit des Mastergitters liegt bei ~ 98 %. Das Oberflächengitter zeigt unter einer Weißlichtquelle (100 W Wolfram-Lampe) bei verschiedenem Lichteinfallswinkeln entweder eine Spektralfarbe oder einen Regenbogeneffekt (siehe Abb. 73a-c). Unter UV-Laser-Bestrahlung erfolgt eine Einkopplung der UV-Strahlung über das Gitter in die Polymerschicht und führt zu einer Anregung der Gold QDs (siehe Abb. 71c). Dabei findet die Ausbreitung des emittierten Lichtes in der Polymerschicht nicht unkontrolliert in alle Richtungen statt, sondern führt aufgrund des SRG zu einer gerichteten Ausbreitung senkrecht zu den Gitterlinien (siehe Abb. 71c). An den Grenzen zwischen Polymerschicht und Luft kommt es zur Totalreflexion und Streuung des Lumineszenzlichtes, was in Form von rot leuchtenden Punkten zu erkennen ist (siehe Abb. 71c). Somit konnte eine funktionale Kopplung der Eigenschaften des SRG mit den eingebetteten Gold QDs erreicht werden. Augenscheinlich war zudem zu erkennen, dass die Gold QDs unter mehrminütiger Laserbestrahlung (Energie 30  $\mu\text{J}/\text{Puls}$ , Pulslänge < 500 ps, Pulswiederholrate 100 Hz) im Vergleich zu organischen Farbstoffen eine relativ hohe Photostabilität besaßen.

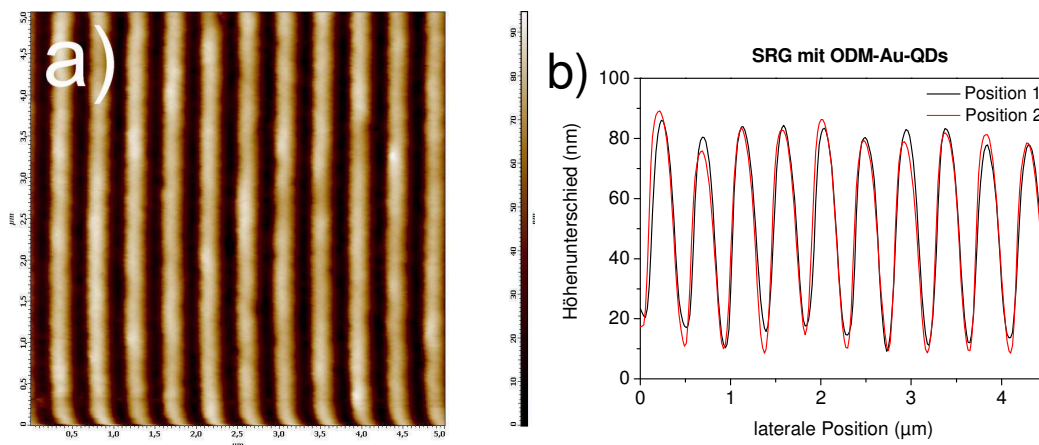


Abb. 72 a) AFM-Bild (4  $\mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ) des SRG eines Sicherheitslabels mit thermosensitiven lumineszierenden Gold QDs und b) ein zugehöriges Höhenprofil

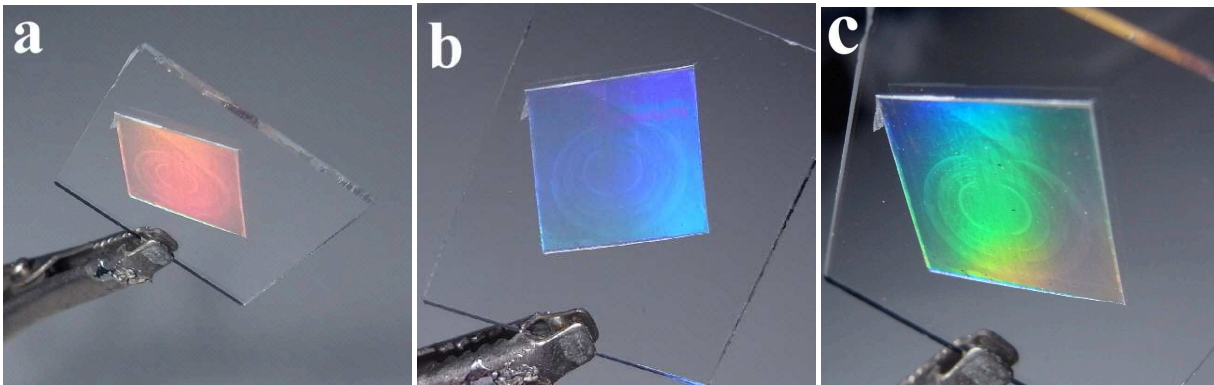


Abb. 73 Fotos eines Sicherheitslabels mit thermosensitiven lumineszierenden Gold QDs unter einer Weißlicht-Wolfram-Lampe, die die holographischen Eigenschaften des SRG bei verschiedenem Lichteinfall zeigen a) einfarbig rot, b) einfarbig blau und c) Regenbogeneffekt

Ähnlich wie Gold QDs in Lösung zeigt auch das Gold QDs enthaltende SRG thermosensitive PL. Das Erwärmen der Probe von RT auf 36 °C führt bereits zu einer Abnahme der PL QY um ~ 40 % (siehe Abb. 74). Durch das thermosensitive Verhalten des Labels wird es ermöglicht bspw. durch die Wärme eines Fingerabdruckes die rote PL zu löschen und eine dunklere Stelle zu hinterlassen, wobei die rote PL nach kurzer Zeit wieder sichtbar wird, da es sich wie in Kapitel 3.8.2 beschrieben um einen reversiblen Prozess handelt.

Es wurde somit ein neuartiges transparentes SRG mit integrierten Gold QDs entwickelt werden, welches thermosensitive PL zeigt und als verdecktes Sicherheitslabel eingesetzt werden kann. SRG als diffraktive optische Elemente (DOEs) können jedoch auch in anderen Bereichen der Optoelektronik eingesetzt werden.

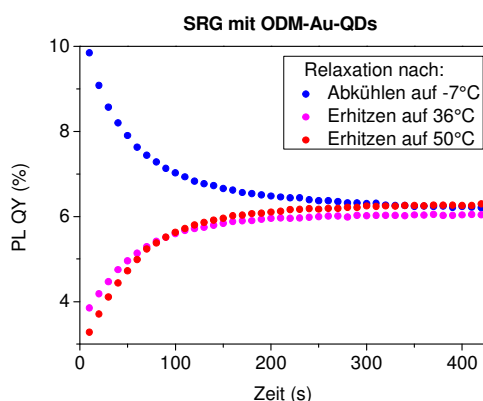


Abb. 74 Relaxation der PL QY eines Sicherheitslabels mit thermosensitiven lumineszierenden Gold QDs nach Abkühlung auf -7 °C sowie Erhitzen auf 35 °C bzw. 50 °C

### 3.9.2 Papier mit integrierten thermosensitiven Gold Quantenpunkten

Ein Ansatz für die Fälschungssicherheit von papierbasierten Dokumenten, Banknoten oder Produktverpackungen stellt die Einbettung von lumineszierenden Markern in die Papierfasern (Cellulosefasern) dar. <sup>[190]</sup> Als lumineszierende Marker werden dafür häufig Fluoreszenzfarbstoffe verwendet, die jedoch eine geringe Photostabilität besitzen und im Laufe der Zeit ausbleichen. <sup>[191]</sup> Die derzeitigen Euro-Banknoten enthalten bspw. lumineszierende Fasern mit Lanthanoidkomplexen, welche jedoch lediglich mechanisch in das Papier eingekoppelt sind. <sup>[192]</sup>

Nachfolgend soll daher die Herstellung lumineszierender Nanokomposite präsentiert werden, welche sich auch chemisch in Papier (Cellulose) integrieren lassen und zudem ein reversibles thermosensitives Lumineszenzverhalten zeigen. Dafür erfolgt im ersten Schritt zunächst die Einarbeitung der thermosensitiven Gold QDs in CTA (siehe Abschnitt 3.3) und im zweiten Schritt werden die hydrophoben CTAAuQDsK-Filme bzw. -fasern durch alkalische Esterhydrolyse (siehe Abb. 75) oberflächenmodifiziert und im Anschluss mit Cellulosefasern und einer wässrigen PVA-Lösung vermischt. Im letzten Schritt werden die Fasern filtriert und zu Papier verpresst.

Im Detail wurden dafür CTAAuQDsK mit 1-5 Gew.-% Gold QDs in kleine Stücke (1 mm x 2 mm) geschnitten und in einer 0,1 M NaOH-Lösung 15 h behandelt. Die oberflächenmodifizierten CTAAuQDsK wurden 3-mal mit Wasser gewaschen und mit einer wässrigen Lösung enthaltend je 1 Gew.-% Cellulosefasern (Cordenka RT 700) und PVA als Bindemittel vermengt. Die Lösung wurde filtriert und der erhaltende Cellulosefilm in einer Presse 5 min mit 5 bar bei 100 °C zu Papier verpresst. Der Anteil an CTAAuQDsK in Cellulose bezogen auf die Trockenmasse betrug 1,5 Gew.-%. Die CTAAuQDsK besaßen eine Schichtdicke von ~ 50-60 µm. Es konnte Papier mit integrierten CTAAuQDsK und einer Schichtdicke von 150-250 µm hergestellt werden. Zum Vergleich handelsübliches Papier hat eine Schichtdicke von ~ 100 µm.



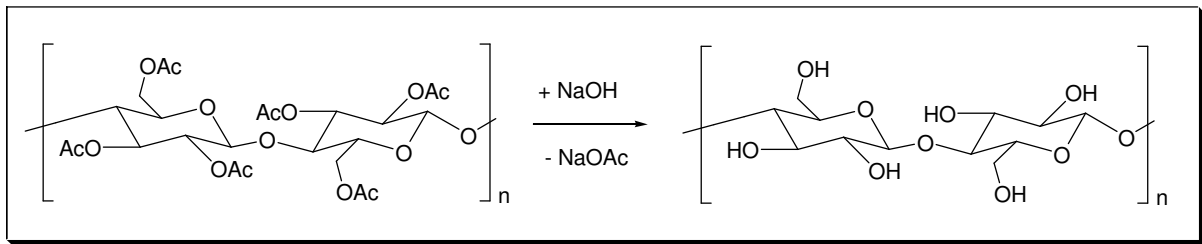


Abb. 75 Schema der alkalischen Esterhydrolyse von CTA in Cellulose

Die alkalische Esterhydrolyse von CTA resultiert in einer Umwandlung des hydrophoben Polymers zu hydrophiler Cellulose (siehe Abb. 75).<sup>[193-194]</sup> Das oberflächenmodifizierte Polymer wurde mittels verschiedener IR-Spektroskopie-Techniken, der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) und der IR-Transmissionsmessung untersucht. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Messstrahls bei der ATR-Messung kann selektiv die Oberfläche des Polymers untersucht werden, wohingegen mittels Transmissions-IR der gesamte Polymerfilm charakterisiert wird. Im ATR-Spektrum eines nicht modifizierten CTA-Filmes sind die Carbonyl-Streckschwingungen ( $\nu_{C=O}$ ) bei  $1737\text{ cm}^{-1}$  und die Valenzschwingungen der Estergruppe ( $\nu_{C-O-C}$ ) bei  $1213\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen (siehe Abb. 76a). Die oberflächenmodifizierte CTA-Probe weist diese beiden Banden nicht auf, zeigt jedoch eine breite OH-Bande in der Region zwischen  $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , was darauf schließen lässt, dass die Estergruppen an der CTA-Oberfläche mittels basischer Hydrolyse abgespalten wurden. Die Oberfläche des CTA-Films wurde demnach in Cellulose umgewandelt, wodurch die Oberfläche einen hydrophilen Charakter bekommt. Mittels IR-Transmissionsmessungen kann zudem das Innere der Probe untersucht werden, wobei es aufgrund der Dicke der Probe in einigen Bereichen zur Totalabsorption kommt (siehe Abb. 76b). Der Vergleich zwischen ATR- und IR-Transmissionsmessung in Abb. 76a und 76b zeigt jedoch deutlich, dass die oberflächenmodifizierte CTA-Probe im Inneren deutlich mehr Estergruppen aufweist als die Oberfläche der Probe. Das beweist, dass eine Umwandlung von CTA zu Cellulose lediglich an der Oberfläche des Films stattgefunden hat und die oberflächenmodifizierte CTA-Probe dadurch im Inneren einen hydrophoben und an der Oberfläche einen hydrophilen Charakter besitzt. Dadurch lässt sich die Probe über Wasserstoffbrückenbindungen in Cellulose (Papier) einbetten. Auf diese Weise wird es ermöglicht hydrophob beschichtete Gold QDs chemisch in Papier zu integrieren. Dies hat gegenüber der Einbettung hydrophiler Fluoreszenzfarbstoffe in Papier den Vorteil, dass die hydrophob eingebetteten Fluoreszenzfarbstoffe nicht ausgewaschen werden können.

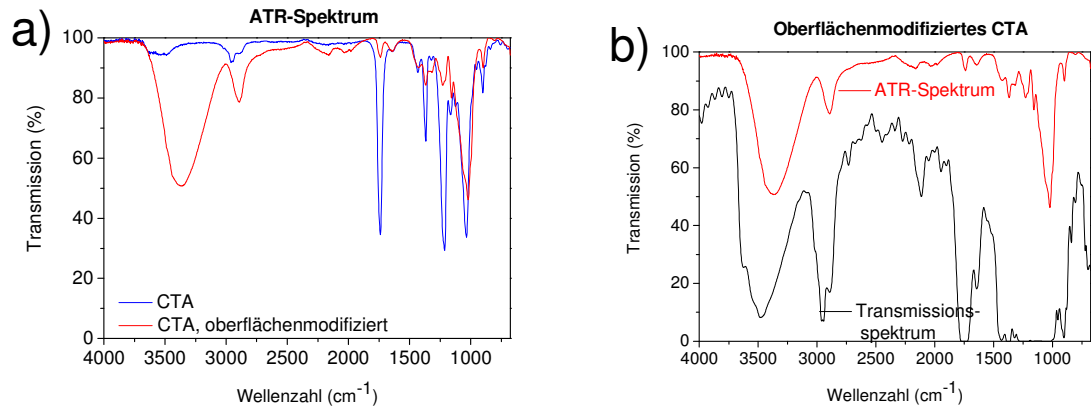


Abb. 76 IR-Spektren a) eines CTA-Films sowie eines oberflächenmodifizierten CTA-Films gemessen mittels ATR-Methode und b) eines oberflächenmodifizierten CTA-Films gemessen in Transmission

Durch den oben dargestellten Prozess lassen sich thermosensitive lumineszierende PAuQDsK in Papier integrieren. Bestehende lumineszierende Sicherheitsfasern würden somit um ein zusätzliches Sicherheitsfeature, die thermosensitive PL, ergänzt werden.

Wie sich in Abb. 77a erkennen lässt, handelt es sich zudem um ein verdecktes Sicherheitslabel, was mit bloßem Auge nicht zu sehen ist. Unter UV-Bestrahlung sind die eingebetteten CTAAuQDsK jedoch aufgrund ihrer roten PL zu erkennen (siehe Abb. 77b).

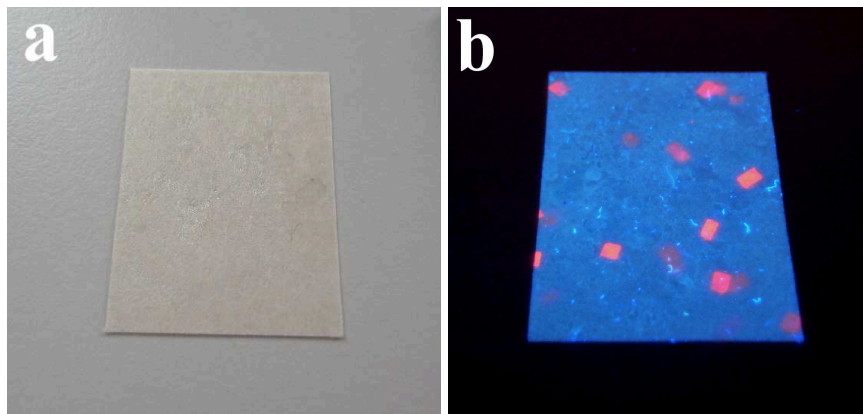


Abb. 77 Fotos von Papier mit integrierten CTAAuQDsK a) an Tageslicht und b) unter UV-Bestrahlung (365nm)

Wie bereits in Abschnitt 3.8.2 demonstriert wurde, weisen die CTAAuQDsK zudem eine thermosensitive PL auf. Wenn man das CTAAuQDsK-basierte Papier bspw. in der Hand hält, kommt es aufgrund der Körperwärme ( $\sim 36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zu einer Abnahme der PL in den CTAAuQDsK, wodurch die rote PL mit bloßem Auge nicht mehr bzw. nur noch sehr schwer zu erkennen ist. Wie ebenfalls in Abschnitt 3.8.2 berichtet wurde, ist die temperaturbedingte

Abnahme der PL jedoch reversibel, weshalb die Fasern nach kurzer Zeit unter UV-Bestrahlung wieder rot aufleuchten.

Thermosensitive lumineszierende CTAAuQDsK-Fasern könnten als Sicherheitslabel in bspw. Banknoten, papierbasierte Dokumente oder Verpackungen von Interesse sein.

Wie in Kapitel 3.7.3 gezeigt werden konnte, lässt sich bei in-situ hergestellten CTAAuQDsK die PL QY durch Erhitzen auf 225-250 °C um ein Vielfaches steigern. Daher wäre prinzipiell denkbar eine lokale Erwärmung des CTAAuQDsK durch Heißprägen oder Laserbestrahlung zu erzielen, um fluoreszierende Informationen einschreiben zu können. Dadurch ließen sich bspw. lumineszierende Logos oder Barcodes in CTAAuQDsK speichern, die wiederum in Papier integriert werden könnten. Das Einschreiben von lumineszierenden Informationen ist auch für die Datenspeicherung von großem Interesse. [siehe FMDs fluorescent multilayer discs] Es wäre beispielsweise denkbar Gold QDs statt in ein SRG in ein Volumengitter zu integrieren, die ebenfalls interessant für die Herstellung von Datenspeichern sowie Sicherheitselementen sind.

### **3.10 Zusammenfassung des Kapitels**

In diesem Kapitel wurden zwei neue Syntheseverfahren zur Herstellung von Gold QDs entwickelt. Bei der ersten Syntheseverfahren handelt es sich um eine simple Eintopfsynthese, bei der Gold QDs durch Zugabe von Alkylthiolen (DDM, TDM und ODM) im stöchiometrischen Überschuss zu Goldionen ( $\text{HAuCl}_4$ ) hergestellt werden können. Bei der zweiten Variante werden hingegen Goldionen im Überschuss zu Alkylthiolen (DDM, TDM und ODM) zugesetzt. Da bei dieser Syntheseverfahren jedoch zunächst Gold(I)-mercaptide entstehen, ist eine zusätzliche Temperaturerhöhung auf über 200 °C notwendig, um Gold QDs zu erhalten.

Mittels UV/VIS-Spektroskopie wurde bekräftigt, dass es sich bei den synthetisierten Gold Partikeln um Gold QDs handelt, da eine LSPR-Bande, wie sie für Gold NP mit einem Durchmesser von größer als ~ 2 nm beobachtet wird, nicht vorhanden ist. Das Fehlen der LSPR-Bande deutet auf eine räumliche Beschränkung der Elektronen hin. Anhand von TEM-

Aufnahmen konnte die Vermutung, dass es sich bei den synthetisierten Partikeln um Gold QDs handelt, bestätigt werden.

Die synthetisierten Gold QDs leuchten unter UV-Bestrahlung rot und zeigen dabei eine Breitbandlumineszenz im Bereich von ~ 500-800 nm. Die Beobachtung von PL weist auf die Existenz diskreter Energieniveaus und einer Bandlücke in den synthetisierten Gold QDs hin. Es konnte gezeigt werden, dass die Lumineszenzeigenschaften (PL QY, Lebenszeiten) der synthetisierten Gold QDs stark von den Herstellungsbedingungen (Verhältnis Konzentration Goldionen zu Alkylthiolen, Herstellungstemperatur) und dem verwendeten Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) abhängen. Die PL QY und Lebenszeiten sind für Gold QDs mit einem langkettigen Alkylthiol (ODM) als Oberflächenliganden am höchsten und für das kurzkettigste Alkylthiol (DDM) am niedrigsten. Die Proben, die durch einen Überschuss an Goldionen bei RT hergestellt wurden, weisen im Gegensatz zu den Proben, die durch einen Überschuss an Alkylthiol bei RT synthetisiert wurden, nur eine schwache PL auf. Die PL der Proben, die mittels eines stöchiometrischen Überschusses an Goldionen synthetisiert wurden, zeigten nach einer Temperaturbehandlung von über 200 °C eine deutlich höhere PL als die bei RT hergestellten Proben, welche überwiegend Gold(I)-mercaptide enthielten. Untersuchungen der PL Lebenszeiten zeigten, dass die Abklingkurven der hergestellten Gold QDs multi-exponentiell sind. Für Gold QDs mit unterschiedlichem Oberflächenliganden und in unterschiedlicher Matrix (Chloroform bzw. CTA) ergab sich jeweils eine schnelle Komponente der Lebensdauer der angeregten Zustände im Bereich von ~ 100-200 ns, eine mittlere Komponente von ~ 400-900 ns und eine langsame Komponente im Bereich von ~ 1,5-3,1  $\mu$ s, wobei die langsame Komponente den größten Anteil an der Lebensdauer hatte. Anhand der durchgeführten Lumineszenzuntersuchungen ließ sich in Übereinstimmung mit der Literatur schlussfolgern, dass die PL von Gold QDs ein sehr komplexes Phänomen ist. Die PL der Gold QDs rührt mit großer Wahrscheinlichkeit von Singulett- und Triplett-Zuständen her und besteht aus einer Mischung von metallzentrierten interband ( $5d \rightarrow 6sp$ ) und intraband ( $6sp \rightarrow 6sp$ ) Übergängen, die vermutlich durch einen LMNCT verstärkt werden. Die PL QY bei RT der hergestellten Gold QDs ist mit 16,6 % für ODM-Au-QDs im Vergleich zu den bisher in der Literatur berichteten Werten mehr als viermal so hoch. Es konnte demnach gezeigt werden, dass die PL von Gold QDs durch Verwendung von Alkylthiolen (DDM, TDM, ODM) als Oberflächenliganden im Vergleich zu bisher verwendeten Liganden (Glutathion, PAMAM) deutlich gesteigert werden kann.

Die synthetisierten Gold QDs weisen zudem eine stark von der Temperatur abhängige PL auf. So konnte die PL QY von Gold QDs nahezu verdoppelt werden, wenn Lösungen von Gold QDs von RT auf  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt wurden. Andererseits konnte die PL stark verringert bzw. nahezu vollständig gelöscht werden, wenn die Gold QDs auf  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw.  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurden. Dabei zeigte sich, dass die Temperaturstabilität von Gold QDs von den verwendeten Oberflächenliganden abhängt. Die thermosensitive PL war bis zu einer Temperatur von  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  für alle Oberflächenliganden reversibel, was bedeutet, dass nach dem Relaxieren der abgekühlten bzw. erhitzten Gold QDs auf RT wieder die ursprünglichen Lumineszenzeigenschaften (PL QY, Lebenszeiten) erreicht wurden. Bei einer Temperatur von  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigten lediglich die ODM-Au-QDs ein reversibles Lumineszenzverhalten. Gold QDs mit langkettigen Alkylthiolen (ODM) als Oberflächenliganden sind demnach hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften stabiler gegenüber einer Temperaturerhöhung als kurzkettenige Alkylthiole (DDM).

Polymernanokomposite mit Gold QDs konnten einerseits durch das Einbringen ex-situ erzeugter Gold QDs in ein Polymer (CTA) und andererseits in-situ durch die thermische Zersetzung von im Polymer (CTA) eingebetteten Gold(I)-mercaptiden hergestellt werden. Die CTAAuQDsK ließen sich zudem chemisch in Cellulosefasern (Papier) einbetten. Gold QDs konnten ebenso in polymerbasierte diffraktive optische Elemente (SRG) eingearbeitet werden.

Aufgrund ihrer thermosensitiven PL Eigenschaften eignen sich die synthetisierten Gold QDs besonders gut für den Einsatz in optischen Sicherheitselementen oder Temperatursensoren. Daher wurden in diesem Kapitel zwei multifunktionale und verdeckte Sicherheitslabel mit thermosensitiven lumineszierenden Gold QDs entwickelt.



## 4 Allgemeine Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Gold NP unterschiedlicher Größe und Form synthetisiert, optisch charakterisiert und Applikationen für diese aufgezeigt.

Es wurden sphärische Gold NP mit einem Durchmesser größer als  $\sim 2$  nm, Gold QDs mit einem Durchmesser kleiner als  $\sim 2$  nm sowie Gold NRs mit unterschiedlichem AV hergestellt und mittels UV/VIS-Spektroskopie, TEM, EDX und XRD charakterisiert. Sphärische Gold NP zeigen eine LSPR-Bande bei  $\sim 520$  nm, die auf die kollektive Oszillation von Elektronen zurückzuführen ist. Gold QDs besitzen diese LSPR-Bande nicht, da die Elektronen in Gold QDs Quantenbeschränkungen unterliegen. Gold NRs weisen aufgrund ihrer anisotropen Form zwei LSPR-Banden auf, eine transversale LSPR-Bande bei  $\sim 520$  nm und eine longitudinale LSPR-Bande, die von der Länge und dem Aspektverhältnis der Gold NRs abhängig ist. Da Gold QDs aufgrund ihrer geringen Größe diskrete Energieniveaus und eine Bandlücke ähnlich wie halbleitende QDs besitzen, zeigen sie bei UV-Bestrahlung PL. Die PL der Gold QDs wurde spektroskopisch im Hinblick auf die Lage der Emission, der PL QY und der Lumineszenzlebensdauer untersucht. Die synthetisierten Gold QDs besitzen eine Breitbandlumineszenz von  $\sim 500$ - $800$  nm, wobei die Lumineszeneigenschaften (Lage des Emissionspeaks, PL QY, Lebenszeiten) stark von den Herstellungsbedingungen (Konzentration, Temperatur) und den Oberflächenliganden abhängen. Es hat sich gezeigt, dass die PL in Gold QDs ein sehr komplexes Phänomen ist und wahrscheinlich als eine Mischung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz angesehen werden kann. Mittels neu entwickelter Synthesemethoden konnten Gold QDs mit einer PL QY bei RT von bis zu 16,6 % hergestellt werden. Die PL QY der in dieser Arbeit synthetisierten Gold QDs liegt somit im Vergleich zur Literatur mehr als viermal so hoch.

Gold NRs als auch Gold QDs konnten in verschiedene Polymere wie bspw. CTA eingearbeitet werden, dafür musste die Oberfläche von Gold NRs entsprechend modifiziert werden. Polymernanokomposite mit Gold NRs wurden zudem mechanisch gezogen, um Filme mit optisch anisotropen (richtungsabhängigen) Eigenschaften zu erhalten. Die optische Anisotropie konnte mittels polarisierter UV/VIS-Spektroskopie und Mikroskopie bestätigt und charakterisiert werden.

Zusätzlich wurde das Temperaturverhalten von Gold NRs und Gold QDs untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine lokale Variation der Größe und Form von Gold NRs in PAuQDsK durch Temperaturerhöhung auf über 200 °C erzielt werden kann. Dadurch können spektrale Informationen in Gold nanostäbchenbasierte Polymere eingeschrieben werden, deren Schmelzpunkt höher als 200 °C liegt (bspw. PVA oder CTA). Auf diese Weise lassen sich bspw. Datenspeicher oder Sicherheitselemente mit abwechselnd anisotropen und isotropen Bereichen erzeugen. In dieser Arbeit wurde das Heißprägen von anisotropen PAuNRsK-Filmen demonstriert. Auf Grundlage der heißprägen anisotropen PVAAuNRsK-Folien konnte ein mehrschichtiges multifunktionale Sicherheitslabel entwickelt werden, das neben den optisch anisotropen Eigenschaften auch Informationen in Form von isotropen Bereichen enthält und zudem lumineszierende- und holografische Eigenschaften besitzt.

Es stellte sich heraus, dass die PL der Gold QDs stark von der Temperatur abhängig ist, wodurch die PL QY der Proben beim Abkühlen auf -7 °C auf knapp 30 % nahezu verdoppelt und beim Erhitzen auf 70 °C fast vollständig gelöscht werden konnte. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Länge der Alkylkette des Oberflächenliganden einen Einfluss auf die Temperaturstabilität der Gold QDs hat. Auf Grundlage der stark temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften der synthetisierten Gold QDs wurden erstmalig thermosensitive Sicherheitselemente entwickelt. Zum einen konnten die thermosensitiven Gold QDs in Papier eingekoppelt werden und zum anderen wurde ein multifunktionales, verdecktes Sicherheitslabel entwickelt was neben, der thermosensitiven PL auch holografische Eigenschaften besitzt.

Abschließend lässt sich sagen, dass Gold NRs und QDs aufgrund ihrer einzigartigen optischen Eigenschaften eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten bieten.



## 5 Ausblick

Gold NRs und Gold QDs bergen aufgrund ihrer Eigenschaften ein enormes Potenzial im Bereich der Medizin (bspw. Krebsdiagnostik und -therapie) sowie der Optoelektronik (bspw. Datenspeicherung) auch kommerziell Anklang zu finden. Im Gegensatz zu halbleitenden QDs wie CdSe, PbS, GaAs, die bisher für den Einsatz in der Optoelektronik, Photovoltaik oder Medizin vorgeschlagen wurden, sind Gold QDs nicht toxisch. Lumineszierende Gold QDs sind ein noch sehr junges Forschungsfeld, jedoch bereits jetzt sind sie vielversprechende Kandidaten für die medizinische Krebsdiagnostik und -therapie. Um jedoch in optoelektronischen Bauelementen wie LEDs, Displays oder Datenspeichern zum Einsatz zu kommen, muss die PL QY zukünftig noch gesteigert werden. Im Vergleich zu halbleitenden QDs und organischen Fluoreszenzfarbstoffen, die eine PL QY von bis zu 85 % bzw. 100 % besitzen, ist die PL QY von Gold QDs derzeit noch vergleichsweise gering. <sup>[18, 195]</sup> Allerdings lag die PL QY von halbleitenden QDs in den ersten Jahren nach ihrer Herstellung mit knapp 10 % ebenfalls sehr niedrig. <sup>[44]</sup> Binnen 20 Jahren konnten die PL QY von halbleitenden QDs aufgrund optimierter Synthesen jedoch auf ~ 85 % gesteigert werden. <sup>[18]</sup> Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, konnte die PL QY mittels neu entwickelter Synthesen bereits um das Vierfache gesteigert werden. Daher ist für Gold QDs durch weitere Optimierung der Synthese noch eine Steigerung der PL QY zu erwarten.

Prinzipiell ist es denkbar auch andere metallische NRs bzw. QDs für optoelektronische und medizinische Anwendungen zu entwickeln. Silber NRs konnten zwar synthetisiert werden, erwiesen sich allerdings als nicht stabil, was auch in anderen Publikationen berichtet wurde. <sup>[27, 29]</sup> Silber QDs ließen sich mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode nicht synthetisieren. Zu anderen metallischen NRs bzw. QDs bspw. aus Palladium oder Platin gibt es bislang jedoch nur sehr wenige Publikationen.



## 6 Literatur

- [1] S. Link, M. A. El-Sayed, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 331–366.
- [2] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2933–46.
- [3] Dissertation Mozghan Bahadory, Drexel University Philadelphia, 2008.
- [4] V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao, *Materials Science and Engineering R*, **2009**, *65*, 1–38.
- [5] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, *249*, 1870–1901.
- [6] N. G. Khlebtsov, L. A. Dykman, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **2010**, *111*, 1–35.
- [7] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883–5885.
- [8] J. H. Fendler, "Nanoparticles and Nanostructured Films", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**.
- [9] B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, Elsevier, Amsterdam **2008**
- [10] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. M. Javier, H. E. Gaub, S. Stolzle, N. Fertig, W. J. Parak, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 331–338.
- [11] V. Lindberg, B. Hellsing, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2005**, *17*, S1075–S1094.
- [12] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081–3098.
- [13] S.-Y. Lin, N.-T. Chen, S.-P. Sum, L.-W. Lo, C.-S. Yang, *Chem. Commun.* **2008**, 4762–4764.
- [14] G. Carotenuto, A. Longo, C. L. Hison, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5744–5750.
- [15] C.-A. J. Lin, T.-Y. Yang, C.-H. Lee, S. H. Huang, R. A. Sperling, M. Zanella, J. K. Li, J.-L. Shen, H.-H. Wang, H.-I. Yeh, W. J. Parak, W. H. Chang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 395–401.
- [16] S. Choi, R. M. Dickson, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1867–1891
- [17] M.A. Habeeb Muhammed, T. Pradeep in A. P. Demchenko (ed.), *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology In Molecular Constructions, Polymers and Nanoparticles*, Springer Ser Fluoresc, **2010**, *9*, 333–354.
- [18] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Lett.*, 2002, *2*, 781–784
- [19] P. R. Evans, G. A. Wurtz, W. R. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, A. V. Zayats, R. J. Pollard, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 043101.
- [20] K. C. Chu, C. Y. Chao, Y. F. Chen, Y. C. Wu and C. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 103107.
- [21] J. W. M. Chon, C. Bullen, P. Zijlstra, M. Gu *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 875–880.
- [22] C. J. Murphy, C. J. Orendorff, *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 2173–2177.
- [23] J. Pérez-Juste, B. Rodriguez-Gonzales, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1065–1071.
- [24] O. Wilson, G. J. Wilson, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1000.
- [25] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, C. Bullen, M. Gu, *IEEE* 2006, 12–14.
- [26] P. Zijlstra, J. W. M. Chon, Min Gu, *Nature*, **2009**, *459*, 410–413.
- [27] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 2362–2368.
- [28] H. Petrova, J. Perez Juste, I. Pastoriza-Santos, G. V. Hartland, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 814–821.
- [29] Y. Khalavka, C. Ohm, L. Sun, F. Banhart, C. Sönnichsen, Enhanced, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 12886–12889.
- [30] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, VEB Dt. Verl. der Wiss., Berlin, **1983**.
- [31] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [32] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, New York, **1999**.
- [33] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, **2007**.
- [34] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 9463–9475.
- [35] Dissertation Josef Müller, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.

- [36] V. M. Rotello, *Nanoparticles - building blocks for nanotechnology*, Springer-Verlag, New York, **2004**.
- [37] Dissertation Andjana Panicker, Universität Hamburg, **2011**.
- [38] Dissertation Dmitri V. Talapin, Universität Hamburg, 2002.
- [39] Dissertation Franziska Niederdraenk, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2009.
- [40] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *60*, 535-537.
- [41] D. Bertram, H. Weller, *Physik Journal 1*, **2002**, *2*, 47-52.
- [42] M. A. Kastner, *Phys. Today*, **1993**, *46*, 24.
- [43] R. C. Ashoori, *Nature*, **1996**, *379*, 413.
- [44] C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
- [45] L. Brust, *J. Phys. Chem. Solids*, **1998**, *59*, 459-465.
- [46] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. J. Bawendi, *Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706-8715.
- [47] H. Skaff, T. Emrick, *Semiconductor Nanoparticles: Synthesis, properties, and integration into polymers for the generation of novel composite materials*; Springer: New York, **2004**.
- [48] A. Joshi, K. Y. Narsingi, M. O. Manasreh, E. A. Davis, and B. D. Weaver, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 131907.
- [49] M. P. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, **1998**, *281*, 2013-2016.
- [50] W. C. W. Chan, S. M. Nie, *Science* **1998**, *281*, 2016-2018.
- [51] J. Zheng, Nicovich, R. M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 409.
- [52] R. Jin, *Nanoscale*, **2010**, *2*, 343-362.
- [53] G. Schmid (Ed.) Nanoparticles: From Theory to Application, In *Quantum Dots* W. J. Parak, L. Manna, F. C. Simmel, D. Gerion, P. Alivisatos, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.
- [54] C. J. Murphy, N. R. Jana, L. A. Gearheart, S. O. Obare, K. K. Caswell, S. Mann, C. J. Johnson, S. A. Davis, E. Dujardin, K. J. Edler, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, *1*, 285-307.
- [55] M. A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2011**, *44*, 283001.
- [56] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, V. Kreibig, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 18178-18188.
- [57] Dissertation Carsten Sönnichsen, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2001**.
- [58] E. Hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1685-1706.
- [59] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209-217.
- [60] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, *249*, 1870-1901.
- [61] R. Gans, *Ann. Phys.* **1912**, *37*, 881-900.
- [62] Mie G., *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377-445.
- [63] G. von Büнау, T. Wolff, *Photochemie*, VCH-Verlag, Weinheim, **1987**.
- [64] C.J. Murphy, T.K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 13857-13870.
- [65] Q. Dai, J. Coutts, J. Zou and Q. Huo, *Chem. Commun.*, **2008**, 2858-2860.
- [66] J. Yang, J.-C. Wu, Y.-C. Wu, J.-K. Wang, C.-C. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *416*, 215-219.
- [67] S.-Y. Lin, N.-T. Chen, S.-P. Sun, J. C. Chang, Y.-C. Wang, C.-S. Yang, L.-W. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8309-8315.
- [68] A. F. Hollemann, N. Wiberg *Anorganische Chemie*, 101. Auflage, **1995**.
- [69] P. Schwerdtfeger, *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 578-584.
- [70] J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans.* **1904**, *203*, 385.
- [71] J. C. Maxwell-Garnett *Phil. Trans.* **1906**, *205*, 237.
- [72] C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, C.J. Orendorff, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7544-7554.
- [73] X. Hu, W. Cheng, T. Wang, E. Wang S. Dong *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 2164-2169.
- [74] S. K. Kang, Y. Kim, M. S. Hahn, I. Choi, J. Lee, J. Yi, *Curr. App. Phys.* **2006**, *6*, 114-120.
- [75] X. Liu, C. Li, J. Xu, J. Lv, M. Zhu, Y. Guo, S. Cui, H. Liu, S. Wang, Y. Li, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 10778-10783.

- [76] J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman, D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9137-9143.
- [77] Idrobo, J. C.; Walkosz, W.; Yip, S. F.; Ögüt, S.; Wang, J.; Jellinek, J. *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, 205422-1-12.
- [78] M. Abubaker H. Muhammed, S. Ramesh, S. S. Sinha, S. K. Pal, T. Pradeep, *Nano Res*, **2008**, 1, 333-340.
- [79] C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 99-104.
- [80] C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19797-19800.
- [81] I. Sakanaga, M. Inada, T. Saitoh, H. Kawasaki, Y. Iwasaki, T. Yamada, I. Umezu, A. Sugimura, *Appl. Phys. Expr.*, **2011**, 4, 095001
- [82] A. Mooradian, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, 22, 185-187.
- [83] P. ApeII, R. Monreal, S. Lundqvist, *Phys. Scr.* **1988**, 38, 174-179.
- [84] G. T. Boyd, Z. H. Yu, Y. R. Shen, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 7923-7936.
- [85] T. P. Bigioni, R. L. Whetten, O. J. Dag, *Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 6983-6986.
- [86] S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff, R. L. Whetten *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 3410-3415.
- [87] C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert, C. R. Martin, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7497.
- [88] C. R. Martin, *Science*, **1994**, 266, 1961.
- [89] Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 6661.
- [90] S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, C. R. C. Wang, *Langmuir* **1999**, 15, 701.
- [91] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- [92] H. J. Lee, T. Yasukawa, M. Suzuki, S. H. Lee, T. Yao, Y. Taki, A. Tanaka, M. Kameyama, H. Shiku, T. Matsue, *Sens. Actuat. B*, **2009**, 136, 320-325.
- [93] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14316-14317.
- [94] K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, *Langmuir*, **1995**, 11, 3285.
- [95] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 4065-4067.
- [96] N. R. Jana, *Small*, **2005**, 1, 875-882.
- [97] B. D. Busbe, S. O. Obare, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 414-416.
- [98] A. Gole, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3633-3640.
- [99] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389.
- [100] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1957-62.
- [101] C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80.
- [102] X. C. Jiang, M. P. Pileni, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, 295, 228-232.
- [103] L. Gou, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3668-3672.
- [104] T. K. Sau, C. J. Murphy, *Langmuir* **2004**, 20, 6414-6420.
- [105] A. Gole, C. J. Murphy, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 1325-1330.
- [106] C. J. Murphy, T. K. Sau, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13857-13870.
- [107] J. G. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir*, **2003**, 19, 9065-9070.
- [108] J. Boleininger, A. Kurz, V. Reuss, C. Sönnichsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 3824-3827.
- [109] Seminararbeit Christopher Krüger, Universität Karlsruhe.
- [110] X. C. Jiang, A. Brioude, M. P. Pileni. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 277, 201-206.
- [111] Y. Takenaka, H. Kitahata, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 467, 327-330.
- [113] T. S. Sreeprasad, A. K. Samal, T. Pradeep, *Bull. Mater. Sci.*, **2008**, 31, 219-224.
- [114] X. Bai, Y. Gao, H.-G. Liu, L. Zheng *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 17730-17736.
- [115] L. Yingyinga, W. Xiaoxiaa, D. Xianga, H. Zhipenga, Z. Haiqian *Rare Metals*, **2010**, 29, 238.
- [116] J. Hu, Z. Wang, J. Li, *Sensors*, **2007**, 7, 3299-3311.
- [117] N. N. Long, L. V. Vu, C. D. Kiem, S. C. Doanh, C. T. Nguyet, P. T. Hang, N. D. Thien, L. M. Quynh, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, 187, 012026.

- [118] C.-J. Huang, Y.-H. Wang, P.-H. Chiu, M.-C. Shih, T.-H. Meen, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1896–1900.
- [119] Z. Guo, Y. Zhang, L. Huang, M. Wang, J. Wang, J. Sun, L. Xu, N. Gu *J. Coll. Interf. Scie.* **2007**, *309*, 518–523.
- [120] C. Y. Tsaia, D. S. Leea, Y. H. Tsaia, B. Chanb, T. Y. Luhc, P. J. Chend, P. H. Chena, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 2023–2026.
- [121] W. H. De Jong, M.C. Burger, M.A. Verheijen, R. E. Geertsma *Materials*, **2010**, *58*, 4681–4694.
- [122] Rings of Nanorods\*\* Bishnu P. Khanal and Eugene R. Zubarev *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *46*, 2195–2198
- [123] K. Mitamura, T. Imae, N. Saito, O. Takai, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 8891–8898.
- [124] K. Mitamura, T. Imae, *Plasmonics*, **2009**, *4*, 23–30.
- [125] K. G. Thomas, S. Barazzouk, B. I. Ipe, S. T. S. Joseph, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 13066–13068.
- [126] J. W. M. Chon, C. Bullen, P. Zijlstra, M. Gu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 875–880.
- [127] B. M. I. van der Zande, L. Pages, R. A. M. Hikmet, A. Van Blaaderen, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 5761.
- [128] V.I. Boev, J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, C. J. R. Silva, M. de Jesus M. Gomes, L. M. Liz-Marzan, *Langmuir*, **2004**, *20*, 10268–10272.
- [129] R. D. Deshmukh, Y. Liu, R. J. Composto, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3662–3668.
- [130] M. J. A. Hore, R.J. Composto, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 6941–6949.
- [131] <http://www.uni-konstanz.de/FuF/Bio/folding/CD%20Spektroskopie-1.pdf>
- [132] Q. Liu, Y. Cui, D. Gardner, X. Li, S. He, I. I. Smalyukh, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1347–1353.
- [133] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Werkstoffkunde Kunststoffe*, HanserVerlag, München, **2002**.
- [134] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe Eigenschaften und Anwendungen*, 7. Auflage Springer Berlin Heidelberg New York, **2008**.
- [135] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, **1976**, *13*, 2287–2298.
- [136] S. Link, Z. L. Wang, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 7867–7870.
- [137] R. K. Tubbs, *J. Polym. Science*, **1965**, *3*, 4181–4189.
- [138] C. L. Raju, J. Rao, B. C. D. Reddy, K. V. Braham, *Bull. Mater. Sci.* **2007**, *30*, 215–218.
- [139] N. R. Jana, L.A. Gearheart, S. O. Obare, C.J. Johnson, K. J. Edler, S. Mann, C. J. Murphy, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2909–2912.
- [140] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed *Langmuir* **2001**, *17*, 6368–6374.
- [141] K. Miyasaka, *Adv. Polym. Sci.* 1993, *108*, 91.
- [142] J. Bomm, A. Büchtemann, A. Fiore, L. Manna, J. H. Nelson, D. Hill, W. G. J. H. M. van Sark, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2010**, *1*, 94–100.
- [143] Nanotechnologies for Anti Counterfeiting Applications, *Observatory Nano Briefing*, **2010**.
- [144] C. Gell, D. Brockwell, A. Smith, *Handbook of Single Molecule Fluorescence Spectroscopy*, Oxford University Press, **2006**.
- [145] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/ Plenum Publisher, New York, **1999**.
- [146] T. Förster, In: O. Sinanoslu (Ed.), *Modern Quantum Chemistry*, Part III, Academic Press, New York, 1965, S. 93.
- [147] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2002**.
- [148] P.-S. Chen, J.-W. Chen, H.-H. Chang, C.-H. Hsu, C.-C. Shen, Y.-H. Chang, H.-L. Liu, C.-H. Kuan, C.-Y. CHao, *Jap. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 8606–8610.
- [149] C. Ge, M. Lu, X. Jian, Y. Tan, B. T. Cunningham, *Opt. Express* **2010**, *18*, 12980.
- [150] Y. Xia, G. M. Whitesides *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153–84.
- [151] P. Innocenzi, T. Kidchob, P. Falcaro, M. Takahashi, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 607–614.
- [152] G. von Maltzahn, A. Centrone, J.-H. Park, R. Ramanathan, M. J. Sailor, T. A. Hatton, S. N. Bhatia. *Adv. Mater.* **2009**, DOI: 10.1002/adma.200803464
- [153] Y.-F. Huang, K. Sefah, S. Bamrungsap, H.-T. Chang, W. Tan *Langmuir* **2008**, *24*, 11860–11865.
- [154] X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2115–2120.

- [155] W.-S. Kuo, C.-N. Chang, Y.-T. Chang, M.-H. Yang, Y.-H. Chien, S.-J. Chen, C.-S. Yeh, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2771–2775.
- [156] P.-C. Li, C.-R. Chris Wang, D.-B. Shieh, C.-W. Wei, C.-K. Liao, C. Poe, S. Jhan, A.-A. Ding, Y.-N. Wu, *Opt. Express* **2008**, *16*, 18605.
- [157] M. Eghtedari, A. Oraevsky, J. A. Copland, N. A. Kotov, A. Conjusteau, M. Motamedi, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1914–1918.
- [158] N. Chanda, R. Shukla, K. V. Katti, R. Kannan, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 1789–1805.
- [159] M. Eghtedari, A. V. Liopo, J. A. Copland, A. A. Oraevsky, M. Motamedi *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 287–291.
- [160] R. C. Triulzi, M. Micic, S. Giordani, M. Serry, W.-A. Chiou, R. M. Leblanc, *Chem. Commun.* **2006**, 5068–5070.
- [161] J. Zheng, C. Zhang, R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 077402-1-4.
- [162] X. Tu, W. Chen, X. Guo, *Nanotechnology*, **2011**, *22*, 095701.
- [163] L. F. Nicolais, G. Carotenuto, *Recent Patents on Materials Science*, **2008**, *1*, 1-11.
- [164] C. Woelfle, R. O. Claus, *Nanotechnology*, **2007**, *18*, 025402.
- [165] G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi, D. C. Nocera, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3555.
- [166] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1102.
- [167] G. Carotenuto, A. Longoa, P. Repetto, P. Perlo, L. Ambrosio, *Sens. Actuators B*, **2007**, *125*, 202–206.
- [168] Diplomarbeit Jana Quilitz, Humboldt-Universität zu Berlin, 2008.
- [169] S. Wu, H. Zeng, Z. A. Schelly, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18715–18718.
- [170] G. Ramakrishna, O. Varnavski, J. Kim, D. Lee, T. Goodson *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5032–5033.
- [171] G. Ramakrishna, O. Varnavskia, J. Kimb, D. Leeb, T. Goodson, *Proc. of SPIE*, **2008**, *7049*, 70490.
- [172] M. S. Devadas, S. Bairu, H. Qian, E. Sinn, R. Jin, G. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2752–2758.
- [173] M. S. Devadas, J. Kim, E. Sinn, D. Lee, T. Goodson, G. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 22417–22423.
- [174] Z. Dai, H. Ju, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3769–3773.
- [175] C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 99–104.
- [176] Z. Wu, R. Jin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2568–2573.
- [177] J. T. van Wijngaarden, O. Toikkanen, P. Liljeroth, B. M. Quinn, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16025–16028.
- [178] S.-H. Cha, J.-U. Kim, K.-H. Kim, J.-C. Lee, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6297–6303.
- [179] W. E. van Zyla, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, J. P. Fackler Jr., *J. Mol. Struct.* **2000**, *516*, 99–106.
- [180] J. P. Fackler Jr., Z. Assefa, J. M. Forward, R. J. Staples, *Metal-Based Drugs* **1994**, *1*, 459–466.
- [181] X. Wen, P. Yu, Y.-R. Toh, J. Tang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *114*, 7727–7732.
- [182] C. Zhou, C. Sun, M. Yu, Y. Qin, J. Wang, M. Kim, J. Zheng *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 7727.
- [183] G. Carotenuto, L. Nicolais, P. Perlo, *Pol. Eng. Sci.* **2006**, 1016–1021.
- [184] P. Heimann, H. Neddermeyer, *Solid State Commun.* **1978**, *26*, 279–282.
- [185] P. Yu, X. Wen, Y.-R. Toh, J. Tang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6567–6571.
- [186] E. S. Shibu, T. Pradeep, *Int. J. Nanosci.* **2007**, *1*, 1–4.
- [187] M. Zhu, C. M. Aikens, M. P. Hendrich, R. Gupta, H. Qian, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2490–2492.
- [188] Nanotech Magazine 8, 2012, *Special Focus Nanosecurity Unbreakable codes*, Future Markets, Inc.
- [189] D. H. Solomon *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2010, *49*, 3726–3736.
- [190] European Central Bank *Quick Guide to the security features of euro banknotes*, 2007 [www.euro.ecb.int](http://www.euro.ecb.int)
- [191] E. Hendrick, M. Frey, E. Herz, U. Wiesner, *J. Eng. Fibers and Fabrics* **2010**, *5*.
- [192] B. Wardle, *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons Ltd, **2009**.
- [193] T. Abitbol, D. G. Gray, *Cellulose*, **2009**, *16*, 319–326.
- [194] T. Abitbol, D. Gray, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4270–4276.
- [195] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 781–784.





# **Anhang**



## Ergänzende Informationen zu den experimentellen Arbeiten

### Zu Abschnitt 1.7.3 und 2.2



Abb. A1) Foto von Gold NRs unterschiedlicher Länge in wässriger Lösung

### Zu Abschnitt 2.2

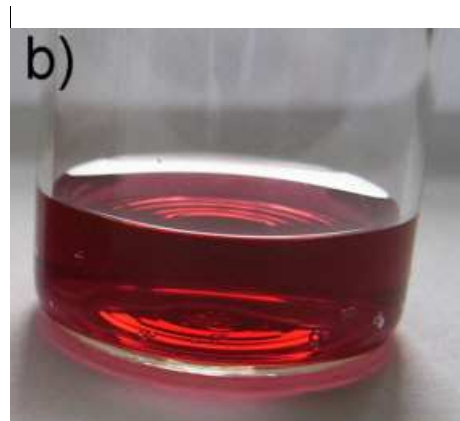
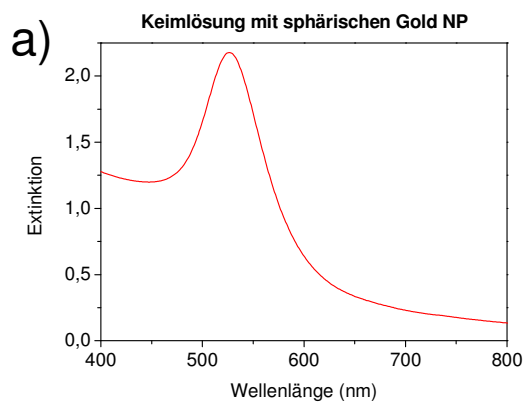


Abb. A2 a) UV/VIS-Spektrum und b) Foto der Keimlösung mit sphärischen NP

### Zu Abschnitt 2.3.1

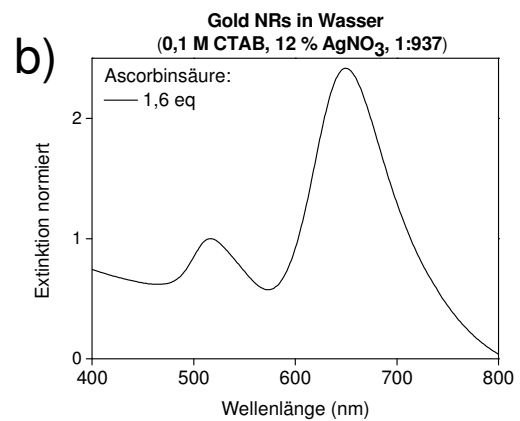
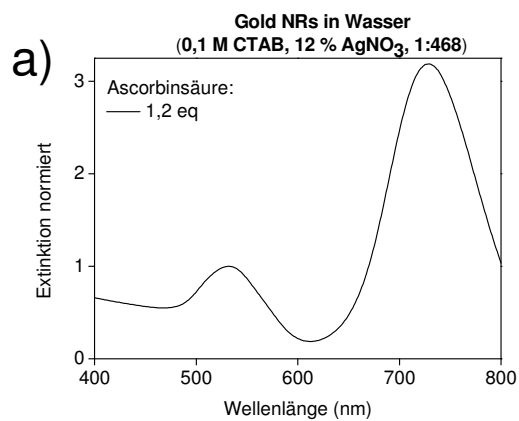


Abb. A3 a) UV/VIS-Spektren der Probe 12 und b) der Probe 13

## Zu Abschnitt 2.6

### Versuchsbeschreibung Uniaxiales Recken

An 1 cm breiten Probenstreifen wurden Zugversuche nach DIN 53834 vorgenommen. Die Zugversuche wurden an einer Zwick Universalprüfmaschine 1445 mit einer Kraftmessdose von 1 kN und pneumatischen Klemmen, bei denen ein Einspanndruck der Probe von 6 bar gewährleistet wurde, durchgeführt. Bei einer Einspannlänge von 2 cm wurden bei einer Prüfgeschwindigkeit 10 mm/min uniaxiale Reckversuche um 50%, 100%, 150%, 200% bis hin zum Bruch der Probe (340%) vorgenommen.



Abb. A4 Fotos von um 50%, 100%, 150%, 200%, 340% gereckte PVA Filmen mit Gold NRs (AV 2,1) (von links nach rechts)

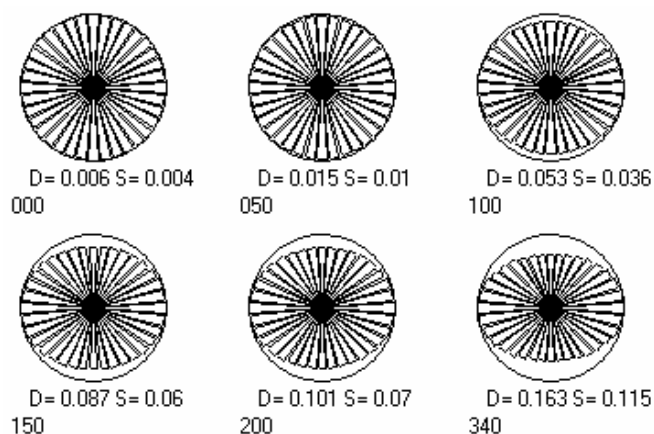


Abb. A5 Polardiagramme für Gold NRs (AV 2,1) in PVA, nicht gereckt und gereckt um 50%, 100%, 150%, 200%, 340% gemessen bei 520 nm (transversale LSPR-Bande)

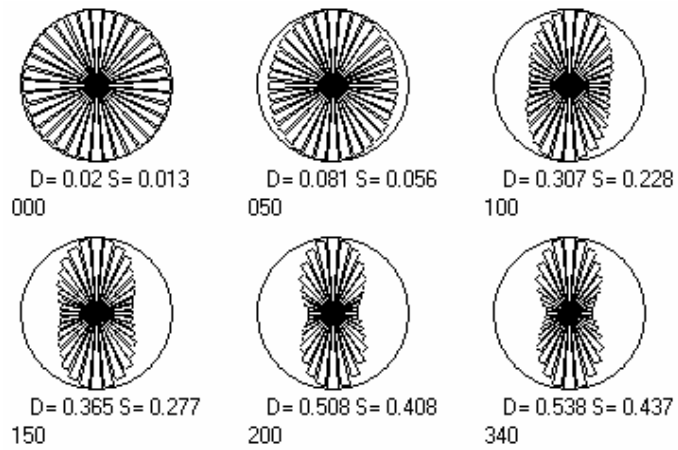


Abb. A6 Polardiagramme für Gold NRs (AV 2,1) in PVA, nicht gereckt und gereckt um 50%, 100%, 150%, 200%, 340% gemessen bei 650 nm (longitudinale LSPR-Bande)

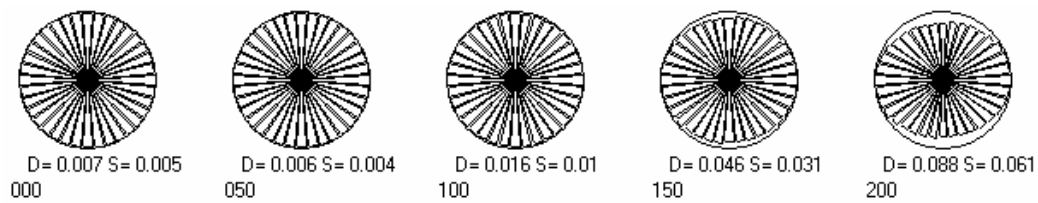


Abb. A7 Polardiagramme Gold NRs (AV 3,2) in PVA, nicht gereckt und gereckt um 50%, 100%, 150%, 200% gemessen bei 520 nm (transversale LSPR-Bande)

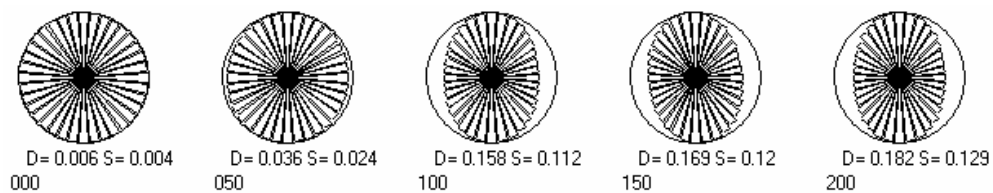


Abb. A8 Polardiagramme Gold NRs (AV 3,2) in PVA, nicht gereckt und gereckt um 50%, 100%, 150%, 200% gemessen bei 575 nm (longitudinale LSPR-Bande der kurzen NRs)

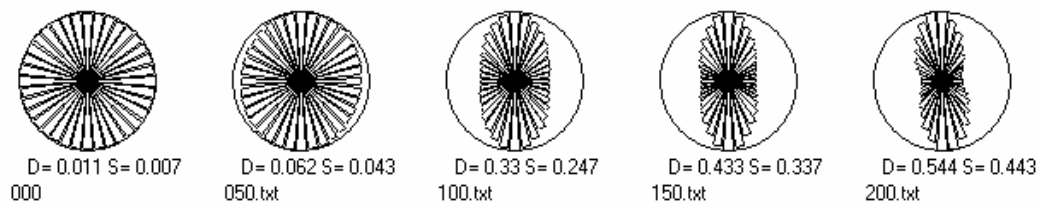


Abb. A9 Polardiagramme Gold NRs (AV 3,2) in PVA, nicht gereckt und gereckt um 50%, 100%, 150%, 200% gemessen bei 675 nm (longitudinale LSPR-Bande der langen NRs)

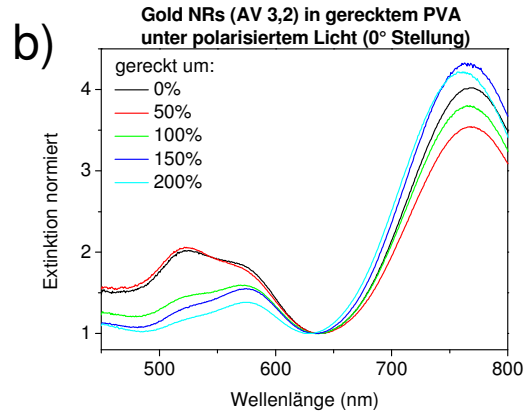
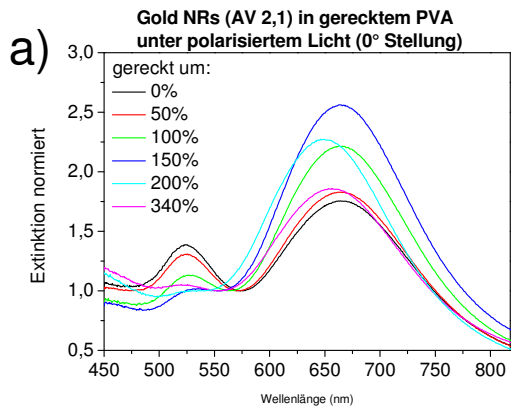


Abb. A10 winkelabhängige Polarisationspektren (Polarisator 0° zu Reckrichtung) von PVA-Folien enthaltend 1 Gew.-% Gold NRs mit einem AV von a) 2,1 und b) 3,2 mit unterschiedlichen Reckfaktoren

### Zu Abschnitt 2.7.1

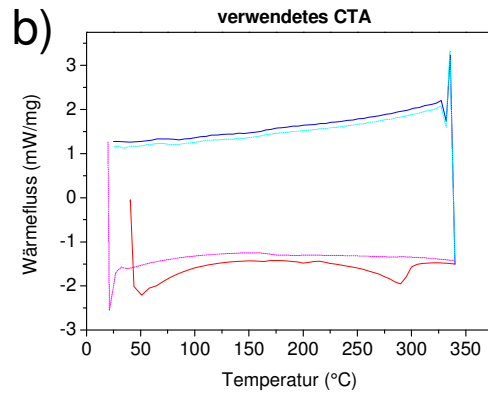
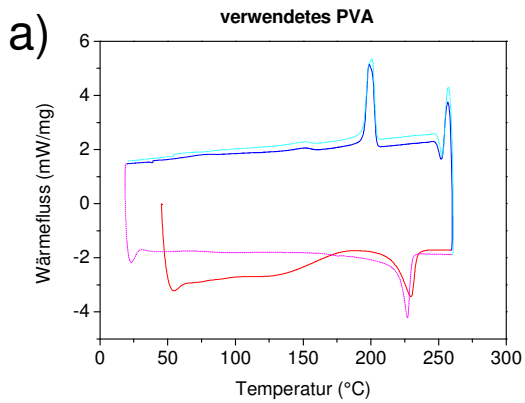


Abb. A11 DSC-Messungen an a) reinem PVA und b) an reinem CTA

Tab. A1 Auswertung der DSC Messungen (Wärmefluss, Enthalpie je Peak) für Gold NRs mit einem AV von 1,8 und 2,0 sowie 2,1

Gold Nanostäbchen Aspektverhältnis		1,8	2	2,1
Peak1	Temperatur Onset (°C)	196,9	209,0	240,0
	Temperatur Peak (°C)	207,8	219,5	243,5
	Temperatur End (°C)	235,1	241,4	248,0
	Enthalpie (J/g)	-12,4	-8,9	-1,9
	Wärmefluss (mW/mg)	0,25	0,27	0,16
Peak2	Temperatur Onset (°C)	235,1	241,4	248
	Temperatur Peak (°C)	247,4	250,4	252,1
	Temperatur End (°C)	251,8	255,6	271,7
	Enthalpie (J/g)	48,7	76,6	3,8
	Wärmefluss (mW/mg)	1,02	2,47	0,27
Peak3	Temperatur Onset (°C)	251,8	255,6	255,2
	Temperatur Peak (°C)	258,1	259,4	259,6
	Temperatur End (°C)	266,1	265,8	266,2
	Enthalpie (J/g)	-47,7	-29,3	-56,2
	Wärmefluss (mW/mg)	1,40	1,25	2,26
Peak4	Temperatur Onset (°C)	329,5	340,5	317,9
	Temperatur Peak (°C)	359	371,4	355,4
	Temperatur End (°C)	397,6	394,9	383,6
	Enthalpie (J/g)	-152,6	-182,0	-126,2
	Wärmefluss (mW/mg)	1,02	1,62	0,94

## Zu Abschnitt 2.7.2

Tab. A2 Beugungswinkel  $2\theta$  und Halbwertsbreiten der XRD-Spektren von auf 250 °C bzw. 360 °C erhitzten Gold NRs

Gold NRs nicht erhitzt		Gold NRs auf 250°C erhitzt		Gold NRs auf 360°C erhitzt	
Peak	Halbwertsbreite	Peak	Halbwertsbreite	Peak	Halbwertsbreite
38,176°	0,420°	38,218°	0,258°	38,198°	0,195°
44,437°	0,215°	44,419°	0,322°	44,393°	0,243°
64,650°	0,451°	64,645°	0,348°	64,597°	0,207°
77,645°	0,539°	77,654°	0,416°	k.A.	k.A.
81,765°	0,485°	81,839°	0,447°	k.A.	k.A.

## Zu Abschnitt 3.7.1

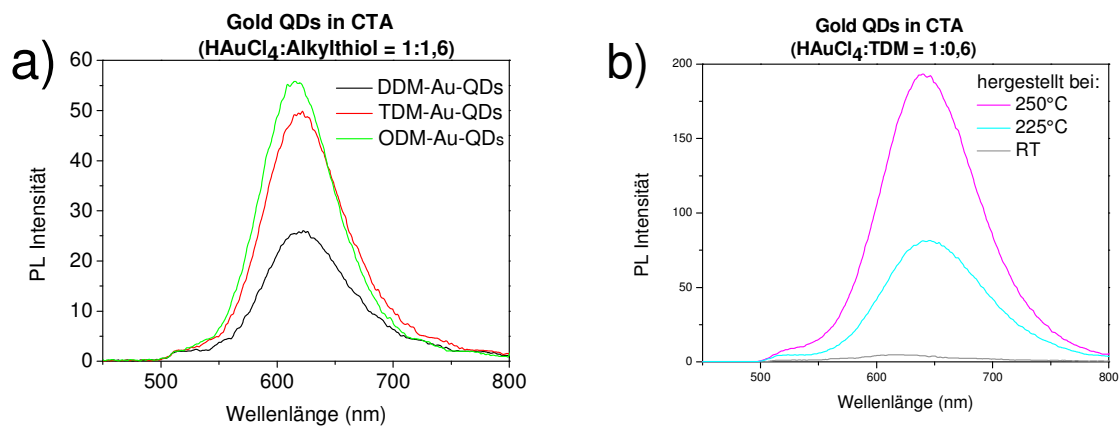


Abb. A12 Lumineszenzspektren ( $\lambda_{ex} = 320$  nm) von Gold QDs in CTA a) HAuCl<sub>4</sub>:Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b) HAuCl<sub>4</sub>:TDM = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C

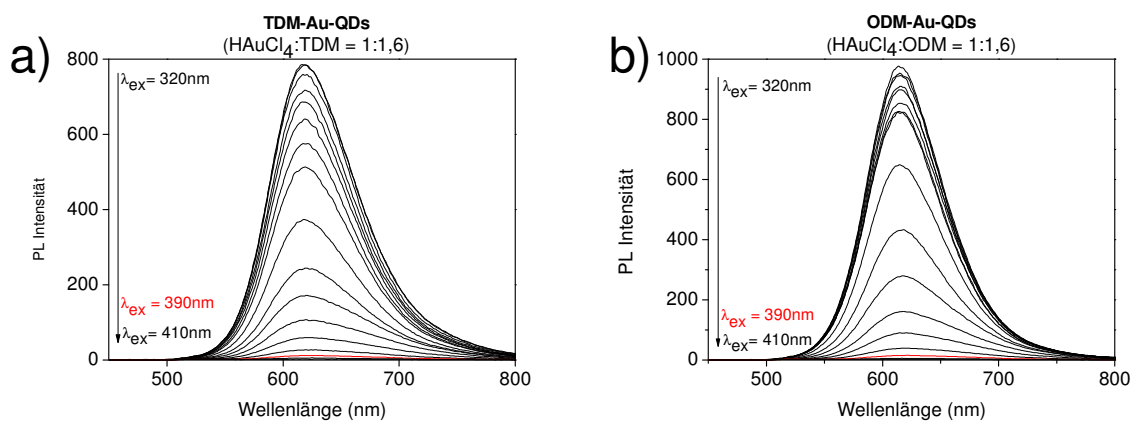


Abb. A13 Lumineszenzspektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge von a) TDM-Au-QDs in CHCl<sub>3</sub> und b) ODM-Au-QDs (HAuCl<sub>4</sub>:Alkylthiol = 1:1,6)



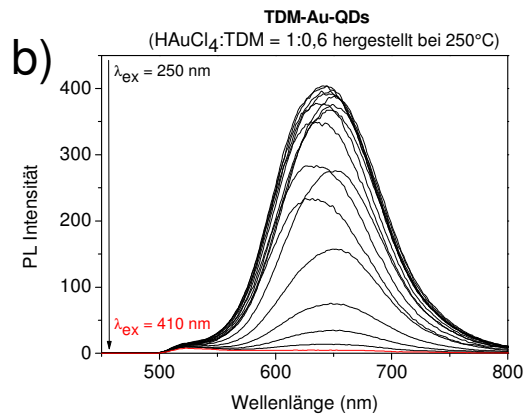
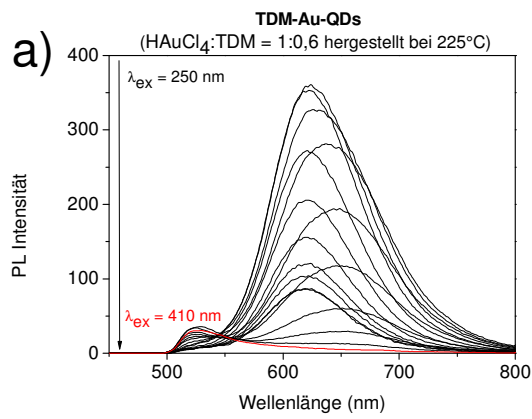


Abb. A14 Lumineszenzspektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge von TDM-Au-QDs in  $\text{CHCl}_3$  ( $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6) hergestellt bei a) 225 °C und b) bei 250 °C

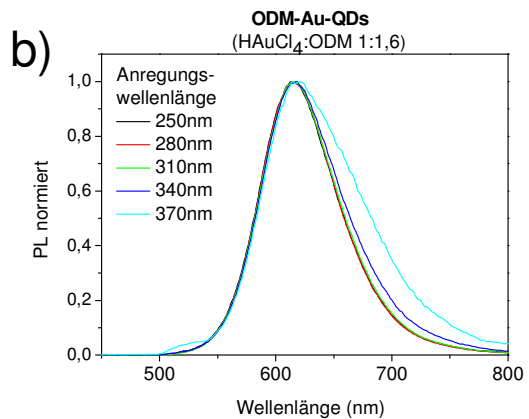
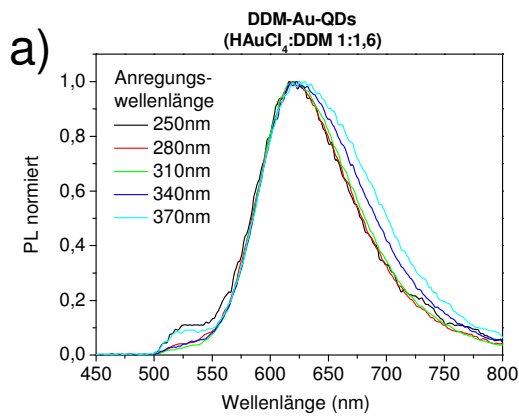


Abb. A15 Lumineszenzspektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge von a) DDM-Au-QDs und b) ODM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6)

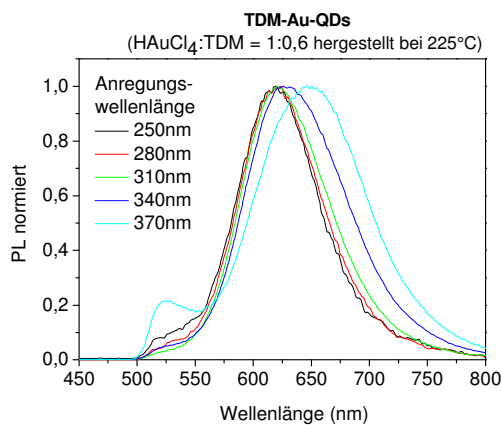


Abb. A16 Lumineszenzspektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge von TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4$ :TDM = 1:0,6, hergestellt bei 225 °C)

## Zu Abschnitt 3.8.1

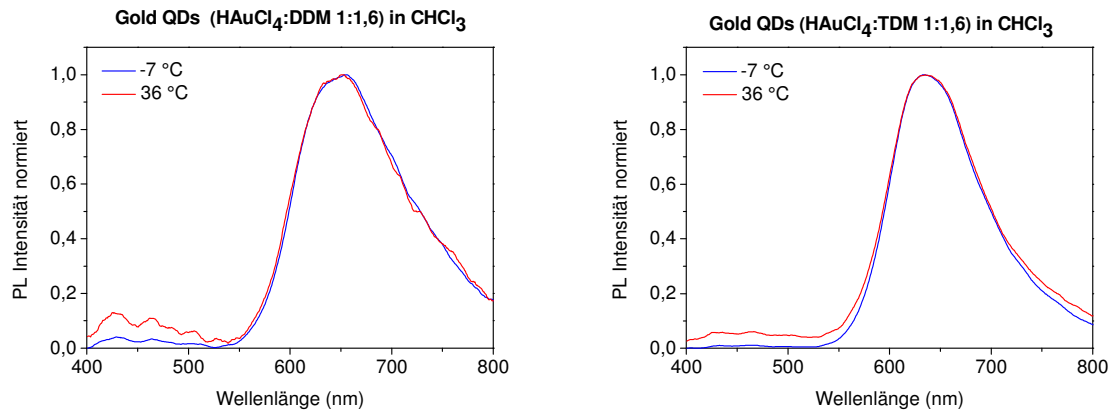


Abb. A17 Lumineszenzspektren bei  $-7\text{ °C}$  und  $36\text{ °C}$  von a) DDM-Au-QDs und b) TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4\text{:Alkylthiol} = 1\text{:}1,6$ )

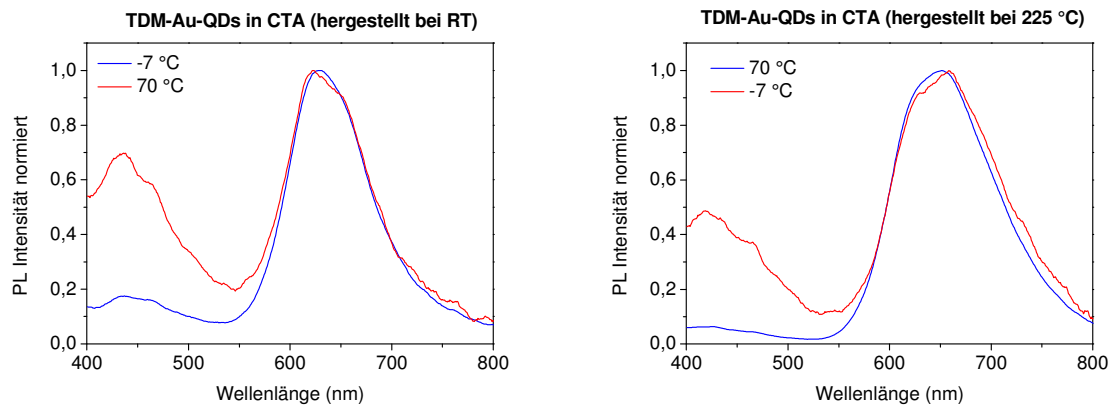


Abb. A18 Lumineszenzspektren bei  $-7\text{ °C}$  und  $36\text{ °C}$  von in-situ in CTA hergestellten TDM-Au-QDs ( $\text{HAuCl}_4\text{:TDM} = 1\text{:}0,6$ ) hergestellt bei a) RT und b) bei  $250\text{ °C}$

## Zu Abschnitt 3.8.2

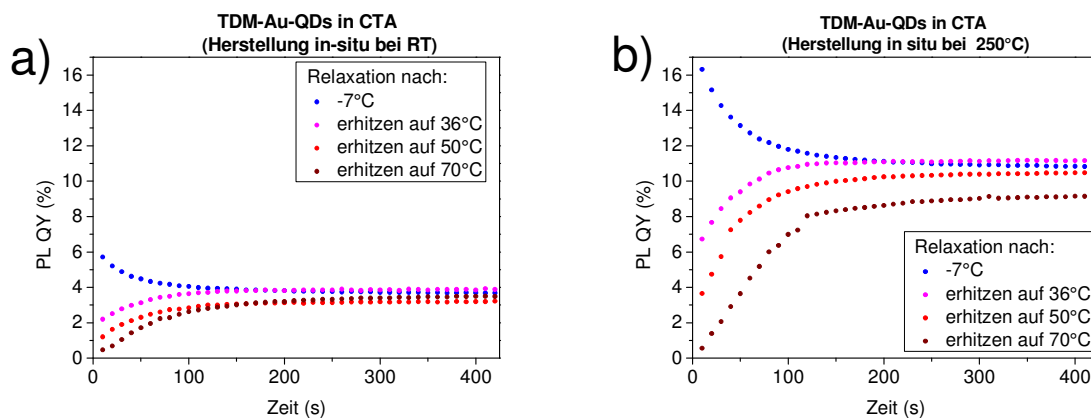


Abb. A19 PL QY ( $\lambda_{\text{ex}} = 320\text{ nm}$ ) vs. Relaxationszeit nach dem Abkühlen auf  $-7\text{ °C}$  bzw. Erhitzen auf  $36\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$ ,  $70\text{ °C}$  von TDM-Au-QDs in CTA a) in-situ hergestellt und b) ex-situ hergestellt

## Zu Abschnitt 3.7.2

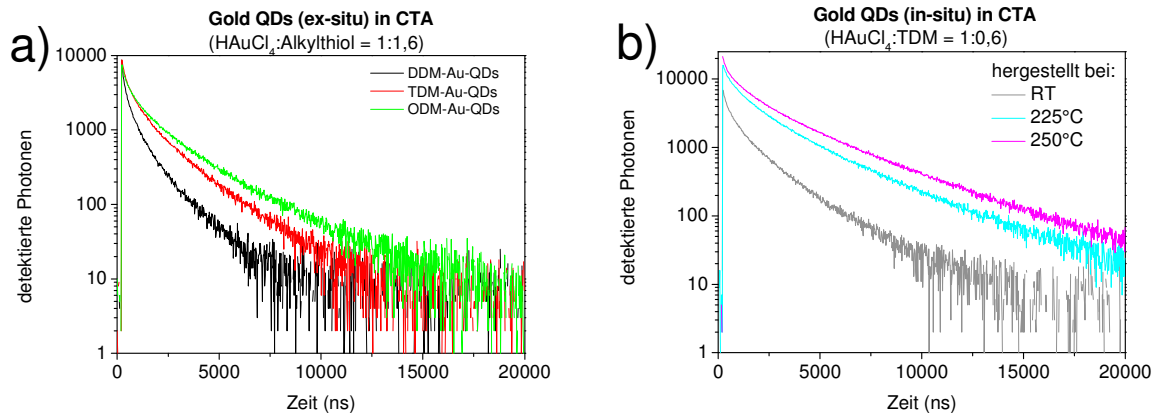


Abb. A20 Lumineszenzabklingkurven von Gold QDs in  $\text{CHCl}_3$  a)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:1,6 mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) und b)  $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C

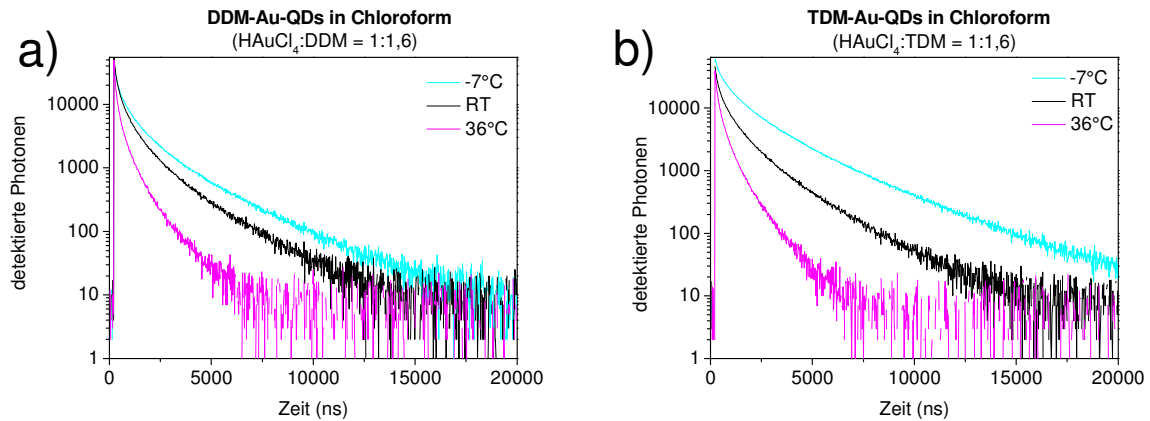


Abb. A21 PL Abklingkurven von a) DDM-Au-QDs, b) TDM-Au-QDs und c) ODM-Au-QDs in  $\text{CHCl}_3$  bei RT, beim Abkühlen auf -7 °C und beim Erhitzen auf 36 °C

### Zu Abschnitt und 3.8.3

Tab. A3 Übersicht der schnellen ( $\tau_1$ ), mittleren ( $\tau_2$ ), mittleren ( $\tau_3$ ) sowie langsamen ( $\tau_3$ ) Lebensdauerkomponente der angeregten Zustände in Gold QDs mit unterschiedlichem Oberflächenliganden (DDM, TDM, ODM) bei RT, nach dem Abkühlen auf  $-7^\circ\text{C}$  bzw. Erhitzen auf  $36^\circ\text{C}$  in  $\text{CHCl}_3$  und CTA

PL lifetime $\tau$ (percentage $\tau$ to total lifetime)		$\tau_1$ cool [ns]	$\tau_1$ r. t. [ns]	$\tau_1$ heat [ns]	$\tau_2$ cool [ns]	$\tau_2$ r. t. [ns]	$\tau_2$ heat [ns]	$\tau_3$ cool [ns]	$\tau_3$ r. t. [ns]	$\tau_3$ heat
DDM-Au QDs	in Chloroform	90 (9%)	91 (15%)	57 (23%)	472 (35%)	415 (41%)	270 (48%)	1943 (56%)	1619 (44%)	999 (29%)
	in CTA	92 (7%)	87 (12%)	73 (14%)	469 (35%)	446 (42%)	324 (44%)	1786 (58%)	1552 (46%)	1153 (42%)
TDM-Au QDs	in Chloroform	180 (7%)	102 (10%)	78 (20%)	718 (28%)	477 (37%)	323 (50%)	2457 (65%)	1702 (53%)	993 (30%)
	in CTA	166 (6%)	128 (7%)	121 (11%)	732 (29%)	557 (31%)	512 (37%)	2460 (65%)	1965 (62%)	1648 (52%)
ODM-Au QDs	in Chloroform	317 (9%)	205 (11%)	92 (14%)	1226 (36%)	752 (32%)	415 (42%)	3755 (55%)	2551 (57%)	1565 (44%)
	in CTA	148 (4%)	144 (5%)	116 (7%)	684 (22%)	653 (26%)	529 (29%)	2762 (74%)	2471 (69%)	2092 (64%)

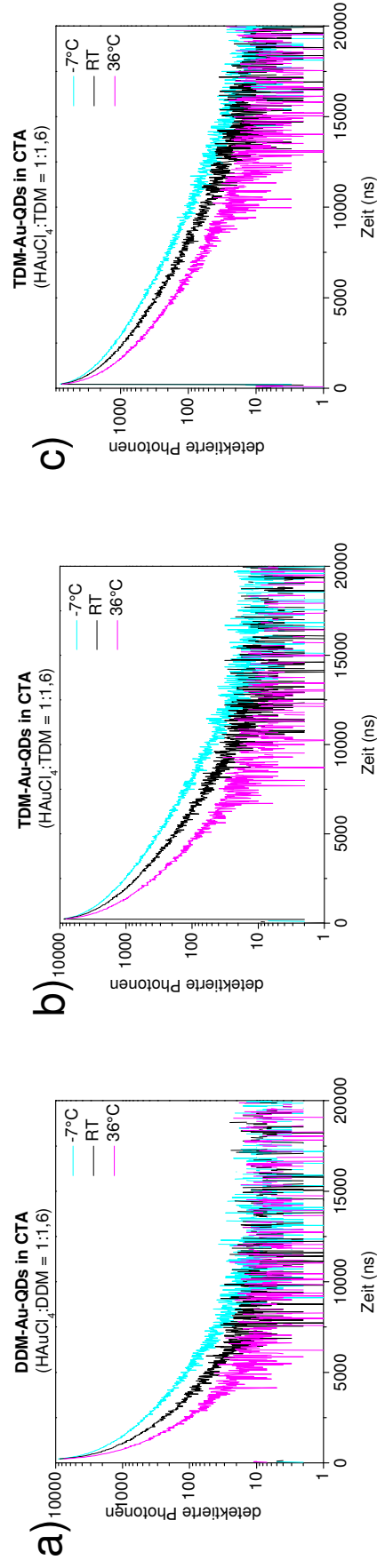


Abb. A22 PL Abklingkurven von a) DDM-Au-QDs, b) TDM-Au-QDs und c) ODM-Au-QDs in CTA bei RT, beim Abkühlen auf  $-7^\circ\text{C}$  und beim Erhitzen auf  $36^\circ\text{C}$

Tab. A4 Übersicht der schnellen ( $\tau_1$ ), mittleren ( $\tau_2$ ) sowie langsamen ( $\tau_3$ ) Lebensdauerkomponente der angeregten Zustände in Gold QDs ( $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:0,6 hergestellt bei RT bzw. bei 225 °C, 250 °C) in CTA bei RT, nach dem Abkühlen auf -7 °C bzw. Erhitzen auf 36 °C

Lebensdauer $\tau$ (Anteil an Gesamtlebensdauer)	$\tau_1$ cool [ns]	$\tau_1$ r. t. [ns]	$\tau_1$ heat [ns]	$\tau_2$ cool [ns]	$\tau_2$ r. t. [ns]	$\tau_2$ heat [ns]	$\tau_3$ cool [ns]	$\tau_3$ r. t. [ns]	$\tau_3$ heat
Herstellung bei RT in CTA	200	142	124	842	606	515	2915	2031	1575
Herstellung bei 225°C in CTA	152	125	108	775	757	647	3615	3140	2584
Herstellung bei 250°C in CTA	201	215	153	922	891	690	3518	2942	2236

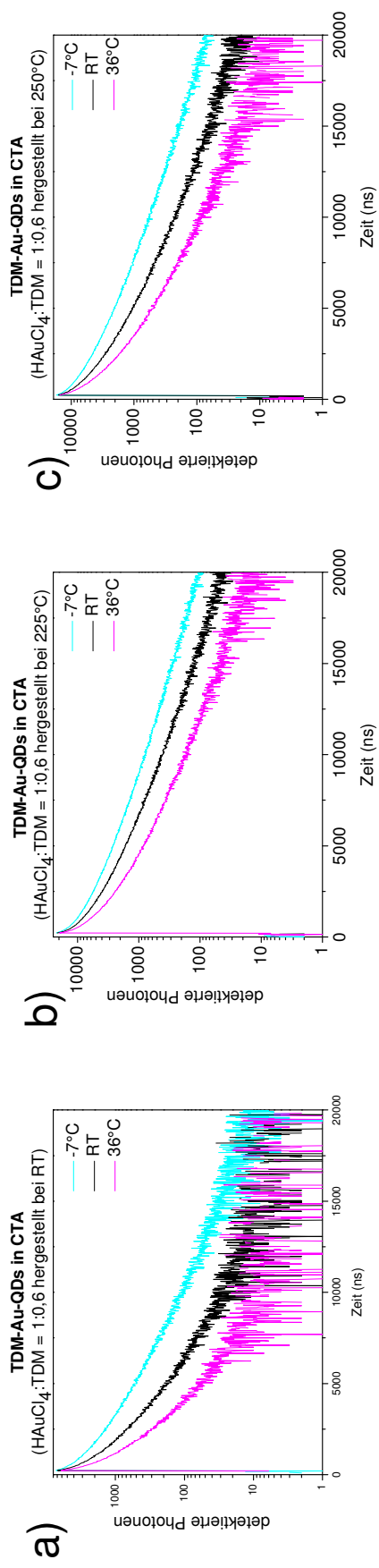


Abb. A23 Lumineszenzabklingkurven von Gold QDs in CTA ( $\text{HAuCl}_4$ :Alkylthiol = 1:0,6) hergestellt bei a) RT, b) 225 °C bzw. c) 250 °C

## Zu Abschnitt 3.9.2

### Herstellung eines polymerbasierten SRG mit Gold QDs

Um mittels Soft-Lithographie ein Oberflächengitter von einem Mastergitter zu kopieren, wurde zunächst ein flexibler Poly(dimethyl-siloxan) (PDMS)-Stempel von einem Mastergitter (sinusoidales Oberflächenliniengitter, 2400 Linien/mm, Thorlabs, Ltd. UK) abgeformt, indem eine Monomermischung (Sylgard 184, Dow Corning Corporation) aus Dimethylmethylhydrogensiloxane (DMS) und einem thermische Initiator (Mischungsverhältnis 10:1) auf das Mastergitter aufgetragen (Fig. a) und bei 70°C für 1h thermisch vernetzt wurde. Nachdem das Polymer auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der PDMS-Stempel vom Mastergitter entfernt. Von dem PDMS-Stempel konnten Kopien des Mastergitters erhalten werden, Dafür wurden die Gold QDs mit einer acrylischen Monomermischung (NOA 61, APM Technica), die einen Photoinitiator enthält, vermengt (1-5 Gew.-%) auf ein Glassubstrat aufgebracht. Der PDMS-Stempel wurde in die acrylische Monomermischung gepresst (und die Monomermischung wurde unter UV-Bestrahlung (364 nm, 9 W) für 15 min UV-polymerisiert. Im Anschluss wurde der PDMS-Stempel von dem Glassubstrat entfernt und es wurde ein flexibles SRG erhalten.

## Zu Abschnitt 5

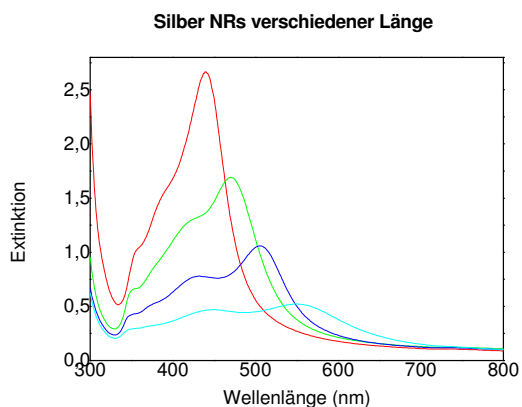


Abb. A24 a) UV/VIS-Spektren von Silber NRs mit unterschiedlichem AV und b) Foto der entsprechenden wässrigen Lösungen

## Chemikalien

Als Oberflächenliganden fungierten CTAB ( $\geq 99\%$ ) und ODM von Sigma-Aldrich, sowie TDM (94%) von Alfa Aesar und DDM ( $\geq 98\%$ ) von Merck. Die Hydrophobisierung der Gold NRs wurde mit MPTMS (95%) und ODS (90%) von Sigma-Aldrich durchgeführt.

Für die Herstellung der Gold NP (QDs, NRs) wurden hochreine Verbindungen von  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (99,9+%),  $\text{AgNO}_3$  (99,9999%),  $\text{NaBH}_4$  99,99%, L-Ascorbinsäure ( $\geq 99\%$ ) von Sigma-Aldrich und eine 1,0 M NaOH Lösung von Fluka Analytical verwendet.

Als Lösungsmittel wurden  $\text{CHCl}_3$  (99,8%), Ethanol (99%) und Reinstwasser (Widerstand bei 25°C von 18,2 M $\Omega$ cm) verwendet.

Zur Herstellung von Polymernanokompositen wurden PMMA (MW 120.000), PVA (MW 72.000, Hydrolysegrad  $> 98\%$ ) und CTA (43-49 Gew.-% Acetylanteil) von Sigma-Aldrich und SEBS eingesetzt.

Die Cellulosefasern (4 mm) wurden von der Firma Cordenka GmbH und der Fluoreszenzfarbstoff Lumogen F Violett von BASF bezogen.

Für die Soft-Litografie wurde Sylgard 184, ein Monomergemisch, welches vorwiegend DMS sowie einen UV-Initiator (10:1 Gew.-%) enthält von Dow Corning und NOA 61 als UV-abbindendes 1-Komponenten-Acrylharz von APM Technica verwendet.

## Technisches Equipment

TEM-Messungen wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop EFTEM Omega 912 der Firma Zeiss und EDX-Messungen an einem Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM-6510 und AFM-Messungen an einem AFM-SMENA von NT-MDT im Semikontakt-Modus vorgenommen.

Die Messung der IR-Spektren (ATR- und Transmissionsmessungen) erfolgten an einem Thermo Electron FTIR Spektrometer Nexus 470 und die DSC-Messungen an einem DSC204 Phoenix System der Firma Netzsch.

Absorptionsspektren wurden mit einem UV/VIS-Spektrometer Lambda 950 bzw. die polarisierte Absorptionsspektren mit einem UV/VIS-Spektrometer Lambda 19 und die Lumineszenzspektren mit einem Fluoreszenzspektrometer LS 50 B der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Polarisationsmikroskopaufnahmen wurden an einem Axioplan 2 Mikroskop der Firma Zeiss erhalten.

Die Bestimmung der absoluten PL QY erfolgte mit einem Gerät C9920-02 der Firma Hamamatsu, welches als Probenkammer eine Ulbricht Kugel verwendet und mit einem Multi-Kanal CCD Spektrometer gekoppelt ist.

Die Lumineszenzabklingkurven wurden mit dem Gerät NanoScan FLT (IOM, Innovative Optische Messtechnik GmbH) gemessen, wobei ein Stickstofflaser für die Anregung der Proben verwendet wurde, welcher mit einem dichroitischen Filter zur Wellenlängenselektion (377 nm) gekoppelt war. Die Anregungsenergie des Lasers betrug 29  $\mu$ J. Die Abklingkurven wurden bei einer Wellenlänge von 665 nm  $\pm$  5 nm in einer Zeitspanne von 0-20  $\mu$ s detektiert.

Die Auswertung aller Lebenszeiten erfolgte mit der Software Origin, wobei die Kurven exponentiell mittels folgender Gleichung tri-exponentiell (statisitisch gewichtet) angepasst

$$\text{wurden: } y = y_0 + A_1 \frac{e^{-(x-x_0)}}{\tau_1} + A_2 \frac{e^{-(x-x_0)}}{\tau_2} + A_3 \frac{e^{-(x-x_0)}}{\tau_3} .$$

Die XRD-Messungen wurden mit einem Electron Probe Microanalyser JEOL JXA-8200 WD/ED von 3°-90° in 0,02° Schritten bei einer Temperatur von 27 °C und unter der Verwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung (1.541874 Å) durchgeführt.



Zur Laserbestrahlung der SRG mit Gold QDs wurde ein frequenzverdreifachter gepulster Nd:YAG Laser (355 nm) mit einer Pulslänge von  $< 500$  ps und einer Puls wiederholrate von 100 Hz bei einer Energie von  $\sim 30$   $\mu$ J/Puls verwendet.

Die analytische sowie die präparative Zentrifugation wurden mit einer Ultrazentrifuge Optima XL-I der Firma Beckmann Coulter und dem Rotor 70Ti vorgenommen. Mittels Auswertungssoftware wurden die Menisken der Lösung editiert und die Sedimentationskoeffizientenverteilung berechnet.

Für die präparativen Arbeiten wurden zudem ein Ultraschallbad electronic Sonorex Digitec HF Leistung 120/480 W der Firma Bandelin, ein Collin Press Control System, eine Zwick Universalprüfmaschine 1445, eine UV-Lampe (366/ 254 nm, 9W) der Firma Philips sowie ein IKA Magnetrührer RCT basic safety control verwendet.



## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und mich keiner anderen Quellen als aufgeführt bedient habe. Bereits publizierte Teilergebnisse sind im Quellenverzeichnis aufgeführt.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder in einer ähnlichen Form an keiner Hochschule eingereicht oder zu anderen Zwecken benutzt.

Berlin, Oktober 2012



## **Danksagung**

Mein Dank gilt allen Kollegen, Mitarbeitern und Freunden, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Im Besonderen danke ich:

Herrn Stumpe für die Betreuung meiner Arbeit, die interessante Aufgabenstellung, die anregenden Diskussionen sowie die Möglichkeit die Arbeit frei zu entwickeln,

Der Abteilung Polymerphotochemie des Fraunhofer IAP insbesondere Michael Rutloh, Dr. Regina Rosenhauer, Dr. Oksana Sakhno, Dr. Thomas Fischer, Esmaeil Behnam Heydari, Dr. Jürgen Wagner für die tolle Zusammenarbeit, die Unterstützung und den Spass im Labor,

Der Abteilung Nanopolyphotonik des Fraunhofer IAP insbesondere Prof. Dr. Hans-Gerd Löhmansröben, Dr. Sebastian Döring, Dr. Stefan Stufler und Frank Morgener für die Unterstützung und Bereitstellung von Messplätzen, die interessanten Diskussionen sowie die stets lustige Gesellschaft,

Dr. Roman Flehr und Diana Hill für die Unterstützung bei den Quantenausbeutebestimmungen,

Meinen Bürokollegen (Taybet Bilkay, Dorian Grothe, Jens Erdmann, Björn Kussmaul, Mehdi Hassan Nejad) für die angenehme Atmosphäre und die anregenden Gespräche,

Meinen Kollegen Dr. Michael Päch, Jonas Kölsch, Tonino Greco für die spannenden Diskussionen,

Frau Kristina Blümel und Herrn Dr. Eckhard Görnitz für die Hilfestellung bei der analytischen Zentrifugation,

Herrn Dr. Andreas Büchtemann für die Bereitstellung des IR-Gerätes,

Herrn Dr. Rainer Rihm und Frau Monika Heigel für die Betreuung der Zugversuche,

Frau Dr. Christina Günter für die Unterstützung bei den EDX- und XRD-Messungen,

Frau Dr. Brigitte Tiersch, Herrn Prof. Dr. Joachim Koetz, Herrn Dr. Jürgen Hartmann und Heike Runge für die TEM-Messungen

und last but not least möchte ich mich von ganzem Herzen bei Benjamin, meiner Mama, Anett, Jördis und Nadine bedanken, die während der gesamten Zeit immer für mich da waren und mir Kraft gegeben haben.

