

**Untersuchung der plasmonischen
Eigenschaften von Nanopartikeln und der
plasmonischen Wechselwirkungen in
Mehrkomponentennanopartikeln**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

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

genehmigte Dissertation

von

Patrick Bessel, M. Sc.

2024

Referent: Apl. Prof. Dr. rer. nat. Dirk Dorfs
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Ralf Franz Sindelar
Korreferent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. Dr. h. c. Franz Renz
Tag der Promotion: 24. Januar 2024

„Alles ist möglich, vorausgesetzt, daß es genügend unvernünftig ist.“

–Niels Bohr, dänischer Physiker, *1885, †1962

Kurzfassung

Plasmonische Nanopartikel faszinieren seit Jahrhunderten durch ihre intensive Farbe. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Reaktion plasmonischer Nanopartikel auf externe Stimuli, mit dem Ziel die optischen Eigenschaften reversibel zu verändern.

Zunächst wurde hierfür die Synthese von Nanopartikeln aus Materialien mit Metall-Isolator-Übergang verfolgt. Ein solcher Übergang geht mit einer Änderung der Ladungsträgerdichte einher, sodass die Präsenz der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) mittels Temperaturänderung geschaltet werden kann. Hierfür sollten Synthesen für Nanopartikel aus Vanadium(IV)dioxid und Nickel(II)sulfidselenid entwickelt werden. Trotz Variationen von Präkursoren und Reaktionsbedingungen konnten keine Nanopartikel aus diesen Materialien synthetisiert werden.

Weiterhin ist die spektrale Position einer LSPR abhängig von der Permittivität des umgebenden Mediums. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um die LSPR durch Änderung der Umgebung der Nanopartikel zu schalten. Hierfür wurden erfolgreich konkave Nanopartikel aus dem plasmonischen Material Kupfer(I)sulfid über zwei verschiedene Routen synthetisiert. Durch Einlagerung von Nanopartikeln in die Kavitäten der konkaven Nanopartikeln ergibt sich eine Änderung der dielektrischen Umgebung der Nanopartikel, sodass eine Verschiebung der LSPR zu erwarten ist. Dies konnte experimentell jedoch nicht untersucht werden.

Ebenso wurden zwei Arten dualplasmonischer Nanopartikel (Gold/Indium(III)-zinn(IV)oxid und Gold/Kupfer(I,II)sulfid) synthetisiert. Durch die spektral getrennten LSPR war es mittels transientser Absorptionsspektroskopie möglich die Reaktion des Systems auf die resonante Anregung jeweils einer der beiden LSPR zu beobachten. Es zeigte sich eine transiente Antwort beider Materialien, unabhängig davon welche LSPR resonant angeregt wurde. Es konnte erstmals die Interaktion zweier LSPR in heterostrukturierten Nanopartikeln miteinander gezeigt werden. Die erhaltenen Daten legen nahe, dass diese Wechselwirkung auf LANDAU-Dämpfung beruht.

Schlagnorte: Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz, Dualplasmonische Nanopartikel, Nanopartikelsynthese

Abstract

Plasmonic nanoparticles fascinate since hundreds of years because of their intense colours. This work focuses on the response of plasmonic nanoparticles to external stimuli, with the purpose of reversibly changing the optical properties.

First, the synthesis of nanoparticles from materials with a metal-insulator-transition was pursued. This transition is accompanied by a change of the free charge carrier density, so that the presence of the localised surface plasmon resonance (LSPR) can be switched with a change in temperature. For this purpose synthesis of nanoparticles from vanadium(IV)dioxide and nickel(II)sulfideselenide should be developed. Despite variations in precursors and reaction conditions, no nanoparticles from these materials could be synthesised.

Furthermore, the spectral position is depending on the permittivity of the surrounding media. This dependency can be used to switch the LSPR by changes in the surrounding of the nanoparticles. For this reason concave nanoparticles from the plasmonic material copper(I)sulfide were successfully synthesised via two different routes. The embedding of nanoparticles into cavities of concave nanoparticles results in a change of the dielectric surrounding of the nanoparticles, therefore a shift of the LSPR is expected. This could not be investigated experimentally.

Moreover, two kinds of dualplasmonic nanoparticles (gold/indium(III)tin(IV)oxide and gold/copper(I,II)sulfide) were synthesised. The spectral separated LSPRs made it possible to observe the response of the system to the resonant excitation with transient absorption spectroscopy to excitation of one of the two LSPRs. Both materials showed a transient response regardless of which LSPR was resonantly excited. For the first time, the interaction of two LSPR with each other in heterostructured nanoparticles could be shown. The obtained data suggest, that this interaction is based on LANDAU-damping.

Keywords: localised surface plasmon resonance, dualplasmonic nanoparticles, nanoparticle synthesis

Inhaltsverzeichnis

Zitat	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
Danksagung	XI
1. Motivation und Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1. Nanomaterialien	6
2.2. Nukleation und Nanopartikelwachstum	10
2.2.1. Homogene Keimbildung	12
2.2.2. Heterogene Keimbildung	15
2.2.3. Partikelwachstum	16
2.3. Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz	19
2.3.1. Relaxation der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz . .	22
2.3.2. Wechselwirkungen lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanzen miteinander	25
2.4. Schalten von lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen	29
2.4.1. Schalten durch Phasenübergang	29
2.4.2. Schalten durch Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen kon- kaven und konvexen Nanopartikeln	33
2.4.3. Schalten durch Wechselwirkung mit einer weiteren lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz	35
3. Analytische Methoden	37
3.1. UV/Vis/NIR-Spektroskopie	38
3.2. IR-Spektroskopie	39

3.3.	Transiente Absorptionsspektroskopie	40
3.4.	Dynamische Lichtstreuung	42
3.5.	Atomabsorptionsspektrometrie	43
3.6.	Transmissionselektronenmikroskopie	44
3.7.	RÖNTGENpulverdiffraktometrie	46
4.	Experimentelle Methoden	47
4.1.	Synthese temperaturschaltbarer Nanopartikel und deren Präkursoren	49
4.1.1.	Vanadyl(IV)ethylenglykolat	49
4.1.2.	Nanopartikuläres Duttonit	49
4.1.3.	Vanadium(IV)dioxid-Nanopartikel	49
4.1.4.	Nickel(II)sulfidselenid-Nanopartikel	51
4.2.	Synthese reiner Nanopartikel und deren Mischungen	52
4.2.1.	Gold-Nanopartikel	52
4.2.2.	Covellin-Nanopartikel	54
4.2.3.	Mischung von Gold- und Covellin-Nanopartikeln	54
4.3.	Synthese heterostrukturierter Nanopartikel	55
4.3.1.	Gold/Covellin-Nanopartikel	55
4.3.2.	Gold/Cadmium(II)sulfid-Nanopartikel	55
4.3.3.	Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikel	56
4.4.	Selektives Ätzen von Gold	57
4.4.1.	Selektives Ätzen von Gold mit Iod	57
4.4.2.	Selektives Ätzen von Gold mit Kaliumcyanid	57
4.5.	Kationenaustauschreaktionen	58
4.5.1.	Kationenaustausch an Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln zu Kupfer(I)sulfid-Nanopartikeln	58
4.5.2.	Kationenaustausch an Kupfer(I,II)sulfid-Nanopartikeln zu Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln	58
4.6.	Synthese konkaver Nanopartikel	59
5.	Ergebnisse und Diskussion	61
5.1.	Synthese von Nanopartikeln mit temperaturschaltbarer LSPR	62
5.1.1.	Stand der Forschung	62
5.1.2.	Vanadium(IV)oxid-Nanopartikel	63
5.1.3.	Nickel(II)sulfidselenid-Nanopartikel	65
5.1.4.	Zusammenfassung	66

5.2. Synthese und Charakterisierung plasmonischer, konkaver Nanopartikel	68
5.2.1. Stand der Forschung	68
5.2.2. Konkave Kupfersulfid-Nanopartikel	69
5.2.3. Zusammenfassung	83
5.3. Untersuchung der Wechselwirkungen in dualplasmonischen Nanopartikeln	85
5.3.1. Stand der Forschung	85
5.3.2. Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikel	86
5.3.3. Gold/Covellin-Nanopartikel	94
5.3.4. Zusammenfassung	127
6. Zusammenfassung	129
7. Fazit und Ausblick	131
8. Literaturverzeichnis	133
A. Anhang	161
A.1. Reinigung der Glasgeräte	161
A.2. Verwendete Chemikalien	162
A.3. Ergänzende Messdaten	164
A.4. Lebenslauf	184
A.5. Publikationsliste	184

Danksagung

Das Erlangen eines Dokortitels ist ein enormes Vorhaben, welches alleine kaum zu bewältigen ist. Somit bin ich vielen Menschen zu Dank verpflichtet, die mir bei diesem Unterfangen zur Seite standen.

Mein erster Dank gilt Apl. Prof. Dr. Dirk Dorfs, welcher mich in seiner Arbeitsgruppe herzlich aufgenommen hat. In vielen Gesprächen wurden diverse Probleme diskutiert und gelöst. Auch in Phasen, in denen die erfolglosen Experimente überhandnahmen fand er neue Ideen und motivierende Worte die mich vor der Verzweiflung bewahrten.

Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Ralf Franz Sindelar und Prof. Dr. Dr. h. c. Franz Renz welche sich freundlicherweise bereit erklärt haben diese Arbeit als Korreferenten zu bewerten und Prof. Dr. Armin Feldhoff welcher so freundlich war den Prüfungsvorsitz zu übernehmen. Auch möchte ich Prof. Dr. Carolin König für ihre Bereitschaft danken den Prüfungsvorsitz zu übernehmen, auch wenn dies durch terminliche Probleme letztendlich nicht möglich war.

Auch möchte ich den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Nadja C. Bigall, Jun.-Prof. Dr. Jannika Lauth, Prof. Dr. Peter Behrens[†], Prof. Dr. Antonio Calà Lesina, Prof. Dr.-Ing. Ralf Franz Sindelar sowie Prof. Dr. Changzhu Wu und ihren Leiter*innen danken, welche mich unterstützten und mit welchen ich zusammen arbeiten durfte.

Allen Doktorand*innen der Arbeitsgruppen Dorfs, Bigall und Lauth möchte ich für die unübertreffbare Arbeitsatmosphäre danken. Zwischen fachlichem Austausch, tiefgründigen Diskussionen und viel Blödsinn habt ihr eine Atmosphäre geschaffen, in der ich Tag für Tag gerne gearbeitet habe. Dr. Rasmus Himstedt, Dr. Max Niemeyer, Daniel Kranz, Dr. Pascal Rusch, Björn Schremmer, Marina Rosebrock und Denis Pluta möchte ich für die einzigartige Stimmung in den Laboren des LNQE zwischen Hilfe bei Problemen und musikalischen Eskapaden danken. André Niebur danke ich für die großartige Zusammenarbeit und die TA-Messungen.

Marvin Treger danke ich für den annähernd regelmäßigen, interdisziplinärem fachlichen und nichtfachlichen Austausch in Mittagspausen.

Dem Promotionsprogramm der Hannover School for Nanotechnology (HSN) unter der Federführung von Dr. Fritz Schulze-Wischeler möchte ich großen Dank für die Möglichkeit zur Teilnahme an interessanten Seminaren und die finanzielle und fachliche Förderung aussprechen.

Ebenso gilt ein großer Dank dem Team des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering (LNQE), namentlich Dr. Fritz Schulze-Wischeler, Dipl.-Ing. Oliver Kerker, Christine Sabisch, Andrea Lissel und Raymond Zieseniß, für ihre fortwährende Unterstützung hinter den Kulissen und bei jeglichen technischen Problemen, sei es im Labor oder am TEM.

Yvonne Gabbey-Uebe, Kerstin Battermann, Kerstin Janze möchte ich für die Unterstützung bei organisatorischen und bürokratischen Problemen danken.

Auch möchte ich meinen Bacheloranden Jan Erik Axmann, Abbas Bozkurt und Armin Sayahi sowie meinem Forschungspraktikanten Dennis Möhring für ihre Laborarbeit und die damit teilweise verbundenen Herausforderungen danken.

Christina Bessel, Stella Kremer, Lorenz Loßin, Lars Matalla und Dirk Dorfs möchte ich für das gründliche Korrekturlesen dieser Schrift danken.

Mein letzter Dank lässt sich kaum in Worte fassen, denn er geht weit über diese Dissertation hinaus. Er gilt meiner Familie und meinen Freund*innen, welche zu jeder Zeit hinter mir standen, mich unterstützten und so dazu beitrugen, dass ich es überhaupt so weit schaffen konnte. So bin ich meiner Mutter Monika, meinen Geschwistern Janine und Florian und meinen Großeltern Astrid und Klaus unendlich dankbar. Auch wenn mein Großvater die Fertigstellung dieser Arbeit leider nicht mehr miterleben konnte, hoffe ich, dass sie ihn über alle Maße stolz gemacht hätte. Zuletzt bin ich auch meiner Frau Christina zu tiefstem Dank verpflichtet, da sie das ganze Studium über stets zu mir stand und mir so den nötigen Halt im Leben gab.

1. Motivation und Einleitung

„*There's plenty of room at the bottom.*“^a In diesem Vortrag zeigte RICHARD P. FEYNMAN im Jahr 1959 seine Ideen auf, wie der Fortschritt von Technologien durch Miniaturisierung vorangetrieben werden kann.^[1] Seitdem gilt er als einer der Vordenker dessen, was heute durch den Begriff „Nanotechnologie“ beschrieben wird. Dieser Begriff wurde jedoch erst 15 Jahre später von NORIO TANIGUCHI erstmals verwendet^[2] und erlangte erst durch das Buch „*Engines of Creation*“^b von ERIC DREXLER im Jahr 1986^[3] weitere Bekanntheit. Nanotechnologie wurde zu jener Zeit als Veränderung oder Aufbau von Materialien oder Bauteilen Atom für Atom bzw. Molekül für Molekül aufgefasst.^[2] Heute wird darunter ein interdisziplinäres Fachgebiet zusammengefasst, welches sich mit der Erzeugung von und Forschung an Strukturen mit einer Größenordnung von bis zu 100 nm in einer Dimension beschäftigt um größenabhängige Phänomene zu nutzen.^[4]

In diesen Forschungsbereich fällt auch die chemische Synthese von Nanopartikeln (NP), deren Eigenschaften sich häufig deutlich von denen makroskopischer Materialien unterscheiden. Dafür sind unter anderem der erhöhte Anteil von Oberflächenatomen, Phänomene wie die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl. *localised surface plasmon resonance*, LSPR) oder die Änderung der elektronischen Struktur verantwortlich.^[5] Aufgrund ihrer besonderen optischen Eigenschaften finden Nanopartikel in alltäglichen Produkten wie Sonnenschutzmitteln (Titan(IV)dioxid- (TiO_2) oder Zink(II)oxid-Nanopartikel (ZnO))^[6] oder QLED^c-Fernsehern (Cadmium(II)selenid/Cadmium(II)sulfid Kern-Schale-Nanopartikel (CdSe/CdS))^[7] Anwendung. Weitere potentielle Anwendungen für Nanopartikel aus verschiedensten Materialien finden sich in der Katalyse,^[8, 9, 10] Sensorik,^[11, 12, 13] Wirkstofffreisetzung,^[14, 15, 16] und diversen anderen Bereichen.^[17, 18, 19, 20, 21, 22]

Bei Nanopartikeln aus Materialien mit einer hohen Dichte freier Ladungsträger kann eine starke Absorptionsbande, üblicherweise im ultravioletten, sichtbaren

^a„Es gibt noch viel Raum nach unten.“

^b„Maschinen der Schöpfung“

^cengl. *quantum dot light-emitting diode*, Quantenpunkt-Leuchtdioden

oder nahinfraroten Spektralbereich beobachtet werden, welcher auf einer kollektiven Oszillation der freien Ladungsträger beruht.^[23] Dieses Phänomen ist als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz bekannt und wird in Abschnitt 2.3 erklärt. Plasmonische Nanopartikel finden in verschiedensten Fachbereichen (potentielle) Anwendungen.^[19, 20] In der Medizin finden sie in der photothermale Therapie^[24, 25, 26] und in Schnelltests^[27, 28, 29] Nutzen. In der Analytik werden plasmonische Nanopartikel in der oberflächenverstärkten RAMAN-Streuung (engl. *surface-enhanced RAMAN scattering*, SERS) verwendet.^[30, 31, 32] Zudem können sie in der Photovoltaik eingesetzt werden, um die Wirkungsgrade von Solarzellen zu erhöhen^[33, 34, 35] oder werden in optischen Wellenleitern verwendet.^[36, 37, 38] Außerdem zeigen plasmonische Nanopartikel Fluoreszenz verstärkende,^[39, 40, 41] sowie Antenneneffekte.^[42, 43, 44]

Die Forschung an plasmonischen Nanopartikeln hatte viele Jahre nur rein metallische Nanopartikel im Fokus. Es zeigte sich jedoch, dass auch andere Materialien mit metallischen Eigenschaften ebenfalls eine LSPR zeigen. Im Falle von verschiedenen Nickelsulfiden (α -NiS, Ni₂S₃, Ni₃S₄)^[45, 46, 47, 48] liegt diese LSPR ebenso wie bei einigen Metallnanopartikeln im Bereich des sichtbaren Lichts, im Falle von stark dotierten (entarteten) Halbleitern wie Kupferchalkogeniden (CuS, Cu_{1.1}S, Cu_{2-x}S, Cu_{2-x}Se und Legierungen aus diesen)^[49, 50, 51, 52, 53] oder Indium(III)zinn(IV)oxid (SnO₂:In₂O₃)^[54, 55] liegt diese im nahinfraroten Spektralbereich. Die spektrale Lage der LSPR kann durch äußere Parameter wie das Dispersionsmittel beeinflusst werden.^[23]

Ziel dieser Arbeit ist es ein System plasmonischer Nanopartikel zu entwickeln, in dem die LSPR durch einen äußeren Stimulus reversibel möglichst stark verändert werden kann. Dies wird im Folgenden als „Schalten“ der LSPR bezeichnet und sollte realisiert werden durch

- Nutzung eines Metall-Isolator-Übergangs,^[56]
- Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen konkaver Nanopartikel^[57] oder
- Interaktion zweier LSPR in dualplasmonischen Nanopartikeln.^[58, 59]

Das Vorhandensein der LSPR ist als mit dem Material verbundene Eigenschaft nur schwer zu beeinflussen. Eine Möglichkeit dies zu tun ist ein Material zu nutzen, welches einen Phasenübergang zu einer metallischen Phase reversibel durchlaufen kann. Somit liegt die LSPR nur im metallischen Zustand vor und kann durch den Phasenübergang geschaltet werden.^[48, 56] Dies wird in Unterabschnitt 2.4.1 und Abschnitt 5.1

weiter ausgeführt. Ein solches System, insbesondere in Form von heterostrukturierten Nanopartikeln könnte genutzt werden, um den Wärmetransport und -übertrag auf der Nanoskala zu untersuchen.

Eine Änderungen der spektralen Lage kann mit einer Änderung der dielektrischen Umgebung umgesetzt werden,^[23, 45] indem konkave plasmonische Nanopartikel synthetisiert werden, in welche durch Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen in Gegenwart eines Polymers andere Nanopartikel eingelagert werden.^[57, 60] Dieses sollte in einer Verschiebung der LSPR resultieren, wobei die Größe der Verschiebung abhängig vom Unterschied der Permittivität zwischen Dispersionsmedium und dem Material der konkaven, bzw. konvexen Nanopartikel ist.^[23] Da diese Einlagerung durch Verdünnung reversibel ist, lassen sich so ebenfalls die plasmonischen Eigenschaften schalten.^[57, 60] Dieser Ansatz wird in Unterabschnitt 2.4.2 und Abschnitt 5.2 weiter vorgestellt. Dieses System könnte die Grundlage für eine neue Methode der Größenbestimmung von Nanopartikeln sein.^[57, 60]

Letztlich wird noch eine unkonventionelle Art des Schaltens betrachtet. Eine LSPR in einem Nanopartikel kann ob ihrer Natur nur angeregt werden, wenn Licht der resonanten Wellenlänge einfällt. Bei heterostrukturierten Nanopartikeln, welche aus zwei (oder mehr) verschiedenen plasmonischen Materialien bestehen, deren LSPR spektral getrennt voneinander vorliegen, ist eine Wechselwirkung zwischen beiden Materialien denkbar. Somit könnte durch Bestrahlung dualplasmonischer Nanopartikel mit Licht einer Wellenlänge welches in einer Domäne des heterostrukturierten Nanopartikels eine LSPR anregt, durch Wechselwirkung mit der LSPR der anderen Domäne Energie an diese übertragen werden oder die LSPR in dieser angeregt werden. Dies wird in Unterabschnitt 2.3.2 und 2.4.3 sowie Abschnitt 5.3 weiter ausgeführt. Untersuchungen an diesem System können grundlegend dabei helfen die Natur der LSPR weiter aufzuklären.^[59]

2. Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die physikochemischen Grundlagen der verwendeten Materialien und beobachteten Phänomene erklärt. Zunächst wird auf die grundlegenden Unterschiede von nanoskopischen Objekten im Vergleich zum makroskopischen Maßstab eingegangen. Anschließend auf die Grundlagen der Synthese von Nanopartikeln eingegangen und die Vorgänge der Nukleation und des Partikelwachstums erklärt. In den darauffolgenden Abschnitten wird mit dem Phänomen der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz, die Grundlage der optischen Eigenschaften der meisten verwendeten Materialien, sowie die Möglichkeiten ihrer Schaltbarkeit, beschrieben.

Inhalt

2.1. Nanomaterialien	6
2.2. Nukleation und Nanopartikelwachstum	10
2.2.1. Homogene Keimbildung	12
2.2.2. Heterogene Keimbildung	15
2.2.3. Partikelwachstum	16
2.3. Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz	19
2.3.1. Relaxation der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz	22
2.3.2. Wechselwirkungen lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanzen miteinander	25
2.4. Schalten von lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen	29
2.4.1. Schalten durch Phasenübergang	29
2.4.2. Schalten durch Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln	33
2.4.3. Schalten durch Wechselwirkung mit einer weiteren lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz	35

2.1. Nanomaterialien

Nach ISO/TS 80004-2:2015 handelt es sich bei Nanoobjekten um Objekte bei denen mindestens eine ihrer äußeren Abmessungen in der Größenordnung von 1 nm bis 100 nm liegt. Die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel definieren sich über ihre äußere Abmessung, die in allen drei Raumrichtungen zwischen 1 nm und 100 nm beträgt.^[61] Im Vergleich zu makroskopischen Objekten zeigen sich oft deutlich veränderte physikalische Eigenschaften,^[5] welche, mit Ausnahme der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (siehe dazu Abschnitt 2.3), in diesem Abschnitt grundlegend erklärt werden sollen. Hier wird an einigen anschaulichen Beispielen im Folgenden aufgezeigt werden wie stark die Eigenschaften von Nanopartikeln sich von denen von Festkörpern unterscheiden können.

Ein Atom auf der Oberfläche eines Kristalls unterscheidet sich in seinen Eigenschaften von einem im Inneren, insbesondere durch die unterschiedliche Koordination. So ist ein Oberflächenatom beispielsweise nicht vollständig von anderen Atomen umgeben und damit unterkoordiniert. Während bei makroskopischen Objekten nur ein geringer Anteil der Atome an der Oberfläche sitzt, steigt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen für kleiner werdende Partikel immer weiter an.^[5, 62] Am Beispiel eines Nanowürfels lässt sich dies durch beispielhafte Rechnungen mit Zahlen belegen. Ein Würfel mit einer Kantenlänge von n Atomen, besteht aus n^3 Atomen. Von diesen sitzen 8 an den Ecken, $12(n - 2)$ an den Kanten (ohne dabei die Ecken doppelt zu zählen) und $6(n - 2)^2$ auf den Flächen (ohne dabei Ecken oder Kanten doppelt zu zählen). Der Anteil der Atome an der Oberfläche F in Abhängigkeit von der Kantenlänge n ist gegeben als

$$F = \frac{6(n - 2)^2 + 12(n - 2) + 8}{n^3} = \frac{6n^2 - 12n + 8}{n^3} \quad (2.1)$$

und in Abbildung 2.1 dargestellt.^[5] Ab einer Kantenlänge von 58 Atomen befinden sich weniger als 10 % und ab 598 Atomen weniger als 1 % der Atome an der Oberfläche. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich, dass das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei Kugeln stets kleiner ist als bei Würfeln. Bei gleichem Volumen ist die Oberfläche einer Kugel etwa um den Faktor 0.8 kleiner. Somit ist auch der Anteil der Atome an der Oberfläche eines quasisphärischen Nanopartikels stets geringer, als bei einem würfelförmigen Nanopartikel mit gleichem Volumen.

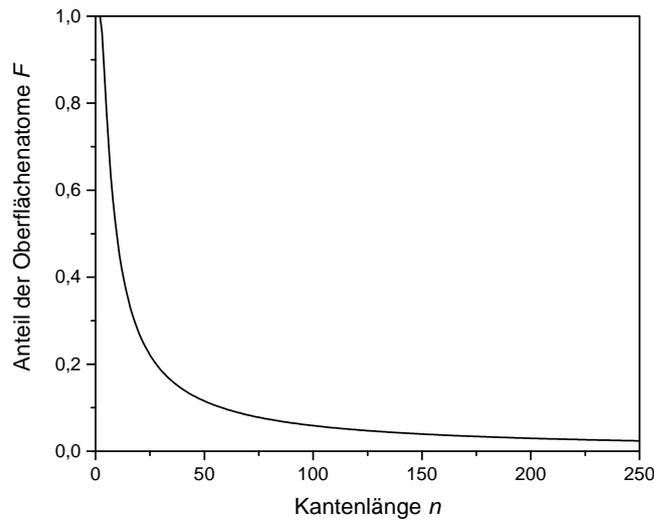


Abbildung 2.1.: Anteil der Oberflächenatome F eines Nanowürfels mit einer Kantenlänge von n Atomen, berechnet nach Gleichung 2.1.

Aus der erhöhten Anzahl von Oberflächenatomen resultieren viele Eigenschaften von Nanopartikeln, wie beispielsweise die erhöhte Reaktivität oder die häufig vorliegende katalytische Aktivität.^[8, 62]

Aus der geringen Größe von Nanopartikeln ergeben sich zudem stark gekrümmte Oberflächen. Aus diesen resultieren erniedrigte Schmelzpunkte von Nanopartikeln basierend auf einem erhöhten Dampfdruck $p(r)$, wie VON HELMHOLTZ 1886^[63] beschrieb. Dieser Zusammenhang ist als GIBBS-THOMSON-Gleichung^[64, 65, 66] bekannt:

$$\frac{T_{\text{NP}} - T_{\text{m}}^*}{T_{\text{m}}^*} = \frac{\Delta T_{\text{m}}}{T_{\text{m}}^*} = -\frac{2V_{\text{m}}(l)\gamma_{\text{sl}}}{\Delta H_{\text{m}}r} \quad (2.2)$$

Sie beschreibt, dass die Änderung der Schmelztemperatur ΔT_{m} zwischen einem makroskopischen Festkörper T_{m}^* und einem Nanopartikel T_{NP} abhängig vom molaren Volumen der flüssigen Phase $V_{\text{m}}(l)$, der Oberflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase γ_{sl} , der Schmelzenthalpie ΔH_{m} und dem Radius des Nanopartikel r ist. Aus dieser Gleichung geht ebenfalls hervor, dass mit abnehmenden Radius, die Schmelztemperatur eines Nanopartikels abnimmt.^[5, 64, 65, 66, 67]

Insbesondere bei Halbleiternanopartikeln zeigt sich, dass auch die elektronischen Eigenschaften der Partikel größenabhängig sind. Dieses als Größenquantisierungseffekt

bekanntes Phänomen lässt sich aus der Kristallorbitaltheorie^[68] und der Einschränkung der Wellenfunktionen der Elektronen („Teilchen im Kasten“) ableiten.^[5, 69, 70]

Nach der Kristallorbitaltheorie ergeben sich die Kristallorbitale aus einer Linearkombination aller am Kristall beteiligten Atomorbitale. Da in einem Kristall eine Vielzahl von Atomen aneinander gebunden sind, ergeben sich aus den diskreten Energieniveaus der Atome sogenannte Bänder, mit einer quasikontinuierlichen Verteilung der Energieniveaus. Diese Bänder können überlappen oder energetische Abstände zueinander haben. Äquivalent zu Atom- oder Molekülorbitalen werden die Bänder entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge, beginnend mit dem energieärmsten, mit Elektronen besetzt. Das energetisch höchste, vollständig besetzte Band wird als Valenzband, das energetisch niedrigste Band über dem Valenzband als Leitungsband bezeichnet. Aus der relativen Lage von Valenzband und Leitungsband zueinander ergeben sich die elektronischen Eigenschaften des Materials. Bei Metallen ist das Leitungsband nur teilweise besetzt oder es überlappt mit dem Valenzband, dadurch stehen für die Elektronen freie Energieniveaus zur Verfügung, welche zum Ladungstransport notwendig sind. Überlappt das Valenzband nicht mit dem Leitungsband und ist das Leitungsband vollständig unbesetzt, so hängen die elektronischen Eigenschaften von der Größe des Abstands der Bänder zueinander ab. Der energetische Abstand zwischen Leitungsband und Valenzband wird als Bandlücke oder verbotene Zone bezeichnet.^[68, 71]

Bei einer Bandlücke $> 4\text{ eV}$ ^[72] wird von Isolatoren gesprochen, da bei Raumtemperatur unter Normalbedingungen Elektronen kaum in das Leitungsband übergehen können. Zudem kommt es auch bei höheren Temperaturen selten zu Übergängen von Elektronen ins Leitungsband, da es vorher zu Ionisierung oder Zersetzung des Materials kommt. Ist die Bandlücke $< 4\text{ eV}$ ^[72] so ist es möglich, dass bei Raumtemperatur oder durch Lichtabsorption eine ausreichende Anzahl an Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband übergehen können, um eine Leitfähigkeit zu erreichen. In diesem Fall wird von Halbleitern gesprochen. Die Größe der Bandlücke ist für makroskopische Kristalle eine materialabhängige Konstante.^[72, 73, 74] Für nanoskopische Kristalle zeigt sich, beispielsweise durch die Fluoreszenz von Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln, dass die Größe der Bandlücke mit abnehmendem Partikelradius zunimmt.^[75, 76]

Die Bildung von Energiebändern resultiert aus der Vielzahl von Atomorbitalen, welche in einen Kristall überlappen. Für Nanokristalle ist die Bildung der Energiebänder nur eingeschränkt möglich, da durch die deutlich geringere Anzahl an beteiligten

Atomen (und damit auch Atomorbitalen) der energetische Abstand zwischen den Kristallorbitalen steigt. Somit steigt die Größe der Bandlücke mit abnehmender Partikelgröße und es bilden sich besonders an den Rändern der Bänder diskrete Energieniveaus.^[75, 76, 77]

Aufgrund der räumliche Begrenzung von Nanokristallen durch die Oberfläche, welche als Potentialwände betrachtet werden können, werden die Elektronen entsprechend des Modells des Teilchens im Kasten eingeschränkt. Die Energieniveaus E_n für das eindimensionale System sind abhängig von der Masse m des Teilchens, der Länge L des Kastens, dem PLANCKSchen Wirkungsquantum $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js und der Quantenzahl n , welche alle positiven, ganzzahligen Werte annehmen kann:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \quad (2.3)$$

Die Energieniveaus des Valenzbands und des Leitungsbands entfernen sich ebenso wie die Bänder mit abnehmenden Partikelradius zunehmend voneinander. Es steigt also die Bandlücke und die quasikontinuierlichen Energiebänder beginnen zu diskreten Energieniveaus zu werden.^[73, 77]

Die Zunahme der Bandlücke von Nanopartikeln im Vergleich zum makroskopischen Festkörper ΔE_B in Abhängigkeit vom Partikelradius r wird durch die BRUS-Formel^[78] beschrieben:

$$\Delta E_B = \frac{h^2}{8r^2} \cdot \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (2.4)$$

Dabei sind m_e und m_h die effektive Masse des Elektrons bzw. des Elektronenlochs, e die Elektronenladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), π die Kreiszahl (3.1415...), ϵ die relative Permittivität des Materials und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums ($8,854 \cdot 10^{-12}$ AsV⁻¹m⁻¹).

2.2. Nukleation und Nanopartikelwachstum

Die Herstellung von Nanopartikeln erfolgt für alle Materialien nach einem von zwei Prinzipien, *top down*^a oder *bottom up*.^b Bei den *top down*-Verfahren wird ein Material zunehmend zerkleinert, bis Nanopartikel vorliegen. Üblicherweise geschieht dies durch Mahlprozesse in Hochenergiekugelmøhlen oder mittels Laser^c-Ablation.^[79, 80] In Hochenergiekugelmøhlen wird das zu zerkleinernde Material zwischen Kugeln aus einem harten Material wie Stahl oder Wolframcarbid zermahlen. Hierbei besteht stets die Möglichkeit, dass das Produkt durch Abrieb von den Mahlkugeln verunreinigt wird.^[79, 81] Bei der Laser-Ablation werden sehr kurze (üblicherweise 10^{-9} s bis 10^{-12} s) Laser-Pulse genutzt, um gezielt Material von einer Oberfläche abzutragen. Durch die hohen Energiedichten der Laser-Strahlung erhitzt sich das bestrahlte Material sehr stark. Auch die Bildung eines Plasmas ist möglich. Daraus folgt das Sublimieren der Materie, welche im umgebenden Medium sehr schnell abkühlt, wodurch die Nanopartikel durch Resublimation gebildet werden.^[80] Bei beiden Verfahren kommt es zu einem hohen Energieeintrag in die Materialien, sodass insbesondere temperaturempfindliche Materialien nicht auf diese Weise erhalten werden können, da solche Materialien sich während der Prozesse verändern bzw. zersetzen. Materialien, welche sich bei hohen Temperaturen nicht verändern oder zersetzen, können mit diesen einfachen Verfahren in Form von Nanopartikeln erhalten werden. Auch Nanopartikel aus Legierungen oder in metastabilen Phasen sind zugänglich. Jedoch sind die Möglichkeiten der Formkontrolle eingeschränkt und bedürfen weiterer Syntheseschritte.^[79, 80, 81]

Im Gegensatz dazu werden die Nanopartikel bei *bottom up*-Verfahren aus molekularen oder ionischen Vorstufen, genannt Präkursoren, hergestellt. Aus diesen Präkursoren werden die Nanopartikel, meist nach einer chemischen Reaktion, erhalten.^[79] Durch die Reaktionsbedingungen (Atmosphäre, Temperatur, Dauer, Präkursor, ...) und den Einsatz von oberflächenkoordinierenden Molekülen (Liganden) ergeben sich eine Vielzahl von Möglichkeiten die Synthese der Nanopartikel zu führen. Somit müssen jedoch für jedes Material geeignete Reaktionsbedingungen gefunden werden.^[82, 83] Selbiges gilt für Änderungen der Partikelform oder -größe. In dieser Arbeit wurden

^avon oben nach unten

^bvon unten nach oben

^cengl. *light amplification by stimulated emission of radiation*, Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung

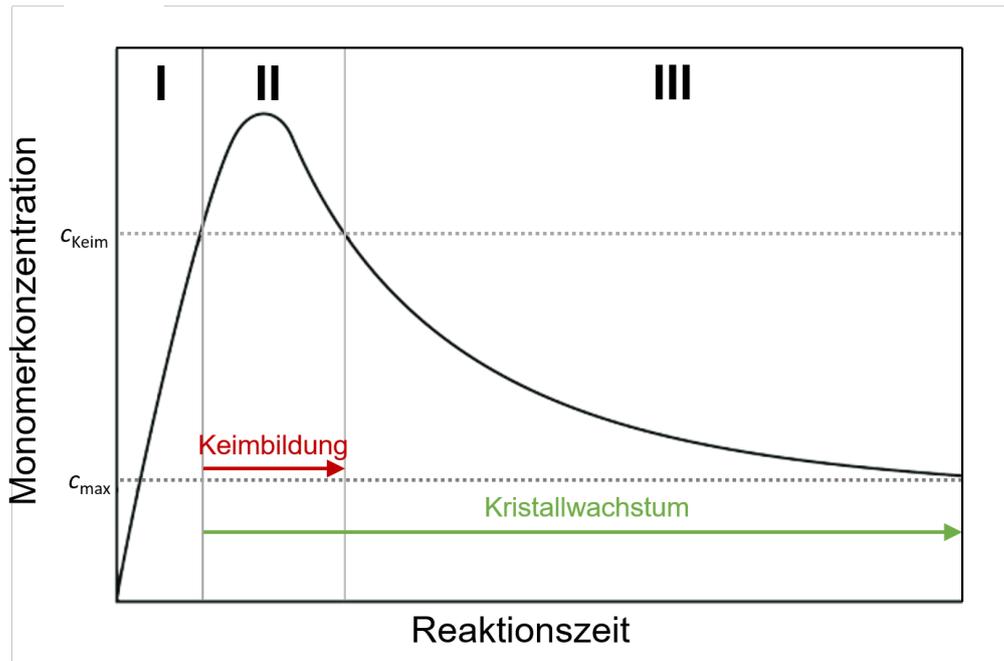


Abbildung 2.2.: LAMER-Diagramm, welches den Verlauf der Monomerkonzentration während einer Synthese von Nanopartikeln zeigt. Es wird in drei Phasen unterteilt: (I) Anstieg der Monomerkonzentration, (II) Kristallkeimbildung und (III) diffusionskontrolliertes Kristallwachstum.^[85]

Nanopartikel ausschließlich mittels *bottom up*-Verfahren synthetisiert, sodass auf die theoretischen Grundlagen im Folgenden ausführlich eingegangen wird.

Die Grundlage für das Wachstum von Nanopartikeln werden durch den Mechanismus der klassischen Keimbildung nach GIBBS^[84] und der Theorie von LAMER^[85] beschrieben. Die Theorie von LAMER unterteilt die Bildung von Nanopartikeln in Steigerung der Monomerkonzentration, Keimbildung und Wachstum, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Keimbildung wird in primär und sekundär unterteilt. Bei der primären Keimbildung bilden sich die Kristallkeime spontan aus der Lösung heraus (homogene Nukleation, siehe Unterabschnitt 2.2.1) oder auf vorliegenden Oberflächen eines anderen Materials, wobei es sich um Gefäßwandungen, Verunreinigungen wie Staub oder andere (Nano-)Partikel handeln kann (heterogene Nukleation, siehe Unterabschnitt 2.2.2). Von sekundärer Keimbildung wird gesprochen, wenn bereits Kristallite (sogenannte Impfkristalle) des Materials vorliegen, welches nukleiert. Die sekundäre Nukleation kann dadurch bereits bei geringerer Übersättigung stattfinden.^[86]

2.2.1. Homogene Keimbildung

Die Voraussetzung für das Wachstum von Nanopartikeln ist die Bildung von Kristallkeimen (Nukleation) aus der Lösung heraus. Synthesen welche auf homogener Keimbildung beruhen wurden in dieser Arbeit bspw. eingesetzt um Gold- oder Covellin-Nanopartikel zu synthetisieren. Aus der Reaktion des Präkursors ergeben sich dabei reaktive Monomere, welche spontan miteinander reagieren und Kristallkeime bilden können, sobald die kritische Keimbildungskonzentration c_{Keim} überschritten ist (siehe Abbildung 2.2). Erreichen diese Kristallkeime den kritischen Radius r_{krit} so sind sie thermodynamisch stabil. Erreichen sie den kritischen Radius hingegen nicht lösen sie sich wieder auf und die Monomere liegen wieder in der Lösung vor. Durch die Bildung der Kristallkeime sinkt die Monomerkonzentration, nach Unterschreitung der kritischen Keimbildungskonzentration c_{Keim} können keine weiteren Keime mehr gebildet werden. Da die Monomerkonzentration nach der Keimbildung noch über der Löslichkeitskonzentration c_{max} liegt, wachsen die vorliegenden Kristallkeime. Das Wachstum endet erst, wenn die Löslichkeitskonzentration erreicht ist.^[85, 86, 87, 88] Nach Beendigung des klassischen Kristallwachstums sind Änderungen der Partikelgröße weiterhin durch OSTWALD-Reifung^[89] oder Koaleszenz^[90] möglich.

Die Thermodynamik der Keimbildung wurde durch die Theorie des klassischen Kristallwachstums nach GIBBS beschrieben.^[84] Zur freien Enthalpie ΔG des Nanopartikels müssen zwei radiusabhängige Anteile betrachtet werden. Für die Atome im Inneren der Partikel muss die freie Enthalpie des Volumens ΔG_{Vol} betrachtet werden. Da der kristalline Festkörper ein thermodynamisch günstiger Zustand ist, nimmt ΔG_{Vol} mit steigendem Partikelradius r ab. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche des Partikels thermodynamisch weniger günstig, da dort die Atome nur unvollständig koordiniert vorliegen.^[62] Die freie Enthalpie der Oberfläche ΔG_{OF} steigt somit mit dem Partikelradius r . Unter Annahme des Kristallkeims als perfekte Kugel mit einer Oberflächenenergie γ_{Nuk} ergeben sich für ΔG_{Vol} und ΔG_{OF}

$$\Delta G_{\text{Vol}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{\text{V}} \quad (2.5)$$

$$\Delta G_{\text{OF}} = 4\pi r^2 \gamma_{\text{Nuk}}, \quad (2.6)$$

wobei π die Kreiszahl (3.1415...) und ΔG_{V} die Änderung der freien Enthalpie pro Volumenelement

$$\Delta G_{\text{V}} = -\frac{k_{\text{B}}T \ln(S)}{V_{\text{Mol}}} \quad (2.7)$$

ist. Diese hängt ab von der Temperatur T , der Übersättigung S , der BOLTZMANN-Konstante k_B ($1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) und dem molaren Volumen V_{Mol} . Die freie Enthalpie der homogenen Nukleation ΔG_{homo} setzt sich additiv aus den freien Enthalpien des Volumens und der Oberfläche zusammen

$$\Delta G_{\text{homo}} = \Delta G_{\text{Vol}} + \Delta G_{\text{OF}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{k_B T \ln(S)}{V_{\text{Mol}}} + 4\pi r^2 \gamma_{\text{Nuk}}. \quad (2.8)$$

Während die freie Enthalpie des Volumens in Abhängigkeit von r^3 sinkt, steigt die freie Enthalpie der Oberfläche mit r^2 an. In einer Auftragung (siehe Abbildung 2.3) der freien Enthalpien in Abhängigkeit vom Radius zeigt sich, dass ΔG_{homo} ein Maximum durchläuft. Der zu diesem Maximum gehörige kritische Radius r_{krit} stellt den Radius dar, ab dem ein gebildeter Kristallkeim stabil ist. Kleinere Kristallkeime lösen sich wieder auf. An einem Extrempunkt ist die Steigung der Funktion 0, somit kann durch Differenziation nach dem Radius r und Nullsetzen der erhaltenen Ableitung der Extrempunkt gefunden werden,

$$\frac{d\Delta G_{\text{homo}}}{dr} = 0. \quad (2.9)$$

Zudem muss die zweite Ableitung nach dem Radius r der Funktion < 0 sein, damit ein Maximum vorliegt. Es muss gelten:

$$\frac{d^2\Delta G_{\text{homo}}}{dr^2} < 0 \quad (2.10)$$

Der kritische Radius r_{krit} kann somit bestimmt werden als:

$$\frac{d\Delta G_{\text{homo}}}{dr} = -4\pi r^2 \frac{k_B T \ln(S)}{V_{\text{Mol}}} + 8\pi r \gamma_{\text{Nuk}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.11)$$

$$r_{\text{krit}} = \frac{2\gamma_{\text{Nuk}} V_{\text{Mol}}}{k_B T \ln(S)} \quad (2.12)$$

Weiterhin muss bei $r = r_{\text{krit}}$ gelten:

$$\frac{d^2\Delta G_{\text{homo}}}{dr^2} = -8\pi r \frac{k_B T \ln(S)}{V_{\text{Mol}}} + 8\pi \gamma_{\text{Nuk}} \stackrel{!}{<} 0 \quad (2.13)$$

Durch Einsetzen von r_{krit} (Gleichung 2.12) ergibt sich:

$$\frac{d^2\Delta G_{\text{homo}}}{dr^2} = -8\pi \frac{2\gamma_{\text{Nuk}} V_{\text{Mol}}}{k_B T \ln(S)} \cdot \frac{k_B T \ln(S)}{V_{\text{Mol}}} + 8\pi \gamma_{\text{Nuk}} = -\gamma_{\text{Nuk}} < 0 \quad (2.14)$$

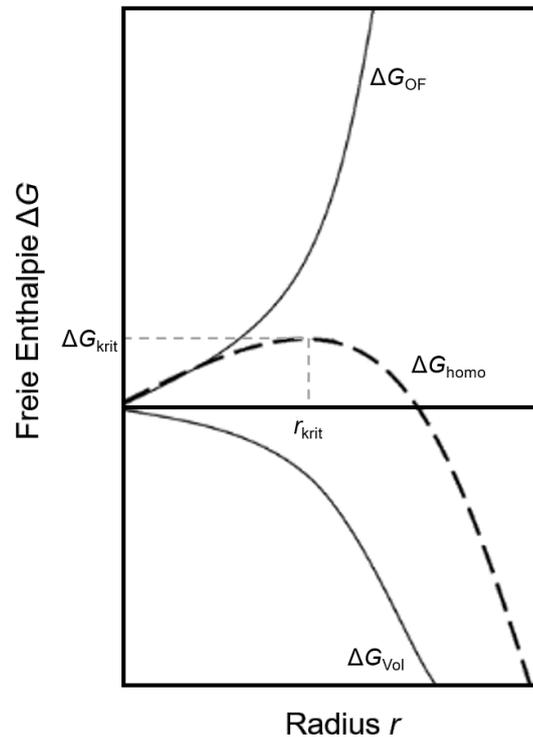


Abbildung 2.3.: Darstellung der freien Enthalpie für die Bildung eines Nukleus mit Radius r während der homogenen Nukleation ΔG_{homo} , sowie den Anteilen der freien Enthalpie für die Vergrößerung von Volumen ΔG_{Vol} und Oberfläche ΔG_{OF} ebenfalls in Abhängigkeit vom Radius r des Nukleus. Aus dem Maximum von ΔG_{homo} kann der kritische Radius r_{krit} bestimmt werden, ab welchem ein Nukleus stabil vorliegt. Die dafür aufzuwendende freie Enthalpie ist ΔG_{krit} .^[86, 87, 88, 91]

Die Oberflächenenergie γ_{Nuk} gibt an, wie viel Energie nötig ist um eine Oberfläche zu bilden. Da sie demnach per Definition stets positiv ist, handelt es sich bei dem bestimmten Extrempunkt um ein Maximum. Dieses Maximum in der freien Enthalpie gibt die minimal nötige freie Enthalpie an, welche aufgewendet werden muss, damit ein Kristallkeim stabil sein kann. Diese kritische freie Enthalpie ΔG_{krit} kann bestimmt werden, indem der kritische Radius (Gleichung 2.12) in der Formel zur Berechnung der freien Enthalpie eines homogen gebildeten Kristallkeims (Gleichung 2.8) eingesetzt wird. Es ergibt sich:

$$\Delta G_{\text{krit}} = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma_{\text{Nuk}}^3 V_{\text{Mol}}^2}{k_{\text{B}}^2 T^2 \ln(S)^2} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{krit}}^2. \quad (2.15)$$

2.2.2. Heterogene Keimbildung

Im Gegensatz zur homogenen Nukleation, bei welcher die Kristallkeime spontan aus der Lösung heraus entstehen, bilden sich bei der heterogenen Keimbildung die Kristallkeime auf bereits vorliegenden Oberflächen, wie Gefäßwandungen, Verunreinigungen (wie z. B. Staub) oder bereits vorliegenden (Nano-)Partikeln. Dies wurde in dieser Arbeit genutzt um Cadmium(II)sulfid oder Kupfer(I,II)sulfid auf Gold-Nanopartikel aufzuwachsen. Abhängig von der Affinität der nukleierenden Spezies zur Oberfläche ist die heterogene Keimbildung entweder vereinfacht (sobald eine Affinität vorliegt) oder gleichwertig zur homogenen Nukleation (wenn keine Affinität vorliegt). Die kritische freie Enthalpie der heterogenen Nukleation $\Delta G_{\text{krit, hetero}}$ ist somit um den Faktor ϕ geringer als die kritische freie Enthalpie der homogenen Nukleation $\Delta G_{\text{krit, homo}}$, wobei ϕ nur Werte zwischen 0 (vollkommene Affinität) und 1 (keinerlei Affinität) annehmen kann:

$$\Delta G_{\text{krit, hetero}} = \phi \Delta G_{\text{krit, homo}} \quad (2.16)$$

Der Faktor ϕ kann bestimmt werden über den Kontaktwinkel θ zwischen der vorliegenden Oberfläche und dem nukleierenden Material:

$$\phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.17)$$

Der Kontaktwinkel gibt den Winkel des aufwachsenden Materials auf der bestehenden Oberfläche an. Je größer der Kontaktwinkel ist, desto geringer sind die Wechselwirkungen zwischen den beiden Materialien. Die YOUNGsche Gleichung^[92] setzt den Kontaktwinkel mit den Oberflächenenergien der beteiligten Materialien bzw. Flüssigkeiten in Zusammenhang:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{sl}} - \gamma_{\text{cs}}}{\gamma_{\text{cl}}} \quad (2.18)$$

Dabei ist γ_{sl} die Oberflächenenergie zwischen der bestehenden Oberfläche und der umgebenden Flüssigkeit, γ_{cs} die Oberflächenenergie zwischen der bestehenden Oberfläche und dem nukleierenden Material und γ_{cl} die Oberflächenenergie zwischen dem nukleierenden Material und der umgebenden Flüssigkeit. Da der Kontaktwinkel θ nur Werte zwischen 0° und 180° annehmen kann, resultieren für $\cos \theta$ Werte zwischen 1 und -1 . Für ϕ sind somit nach Gleichung 2.17 Werte zwischen 0 und 1 möglich.

Hieraus ergeben sich 3 Fälle zwischen denen unterschieden werden muss. Besteht zwischen beiden Materialien keinerlei Affinität, ergibt sich ein Kontaktwinkel von 180° , woraus für ϕ ein Wert von 1 resultiert. Nach Gleichung 2.16 ist somit die heterogene Keimbildung gleichwertig zur homogenen Keimbildung. Liegt eine partielle Affinität vor, so liegt der Kontaktwinkel zwischen 0° und 180° . Somit ist die heterogene Keimbildung energetisch bevorzugt. Nach Gleichung 2.16 ist in diesem Fall $\Delta G_{\text{krit, homo}}$ stets größer als $\Delta G_{\text{krit, hetero}}$. Letztlich kann bei sehr starker Affinität der Materialien zueinander ein Kontaktwinkel von 0° vorliegen, sodass sich aus Gleichung 2.16 $\Delta G_{\text{krit, hetero}} = 0$ ergibt. In diesem Grenzfall ist die heterogene Nukleation energetisch so begünstigt, dass keine homogene Keimbildung zu erwarten ist.^[86, 87, 88, 91]

2.2.3. Partikelwachstum

Nachdem die ersten Kristallkeime gebildet wurden und solange die Monomerkonzentration der Lösung über der Löslichkeitskonzentration c_{max} liegt wachsen die Kristallkeime, da die Lösung noch übersättigt ist. Die hier beschriebenen Prozesse finden somit in jeder der in dieser Arbeit durchgeführten, erfolgreichen Synthese statt. Für das Partikelwachstum sind zwei Prozesse notwendig, die Diffusion der Monomere zur Partikeloberfläche und die Reaktion der Monomere auf der Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen der Monomerverbrauchsrate an der Oberfläche J und der Wachstumsgeschwindigkeit $\frac{dr}{dt}$ ist gegeben als

$$J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \cdot \frac{dr}{dt}. \quad (2.19)$$

Diese Gleichung spiegelt ebenfalls das schnellere Wachstum größerer Partikel gegenüber kleinerer Partikel wieder, was dem bereits angesprochenen GIBBS-THOMSON-Effekt entspricht.^[64, 65, 66, 87]

Aus dem ersten FICKSchen Gesetz^[93] können Ausdrücke für den Monomerstrom J zur Oberfläche gewonnen werden, welche aufgrund der Reaktion der Monomere auf der Oberfläche der Verbrauchsrate der Monomere entspricht.

$$J = 4\pi D r (c_{\text{Mono}} - c_{\text{OF}}) \quad (2.20)$$

$$J = 4\pi r^2 k (c_{\text{OF}} - c_{\text{max, r}}) \quad (2.21)$$

Hierbei ist k die Reaktionsgeschwindigkeit, D der Diffusionskoeffizient, c_{Mono} die Monomerkonzentration in der Lösung, c_{OF} die Monomerkonzentration an der Oberfläche und $c_{\text{max},r}$ die Löslichkeit eines Partikel mit Radius r . Diese Gleichungen repräsentieren die Abhängigkeit des Monomerstroms zum Partikel von der Diffusion (Gleichung 2.20) und der Reaktion an der Oberfläche (Gleichung 2.21). Durch Gleichsetzen der Gleichungen kann ein Ausdruck für c_{OF} erhalten werden. Wird dieser in Gleichung 2.20 eingesetzt und die erhaltene Gleichung mit Gleichung 2.19 gleichgesetzt, ergibt sich als Ausdruck für die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_m(c_{\text{Mono}} - c_{\text{max},r})}{r - \frac{D}{k}} \quad (2.22)$$

Letztlich kann die Radiusabhängigkeit von $c_{\text{max},r}$ über die bereits angesprochene GIBBS-THOMSON-Gleichung^[64, 65, 66, 87] (siehe Gleichung 2.2) nach

$$c_{\text{max},r} = c_{\text{Mono}} \cdot e^{\frac{2\gamma V_m}{rRT}} \quad (2.23)$$

bestimmt werden. Hierbei sind e die EULERSche-Zahl (2.7182...), γ die Oberflächenenergie, R die universelle Gaskonstante ($8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$) und T die Temperatur. Durch einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung 2.22 kann ein allgemeiner Ausdruck für die Wachstumsgeschwindigkeit von Partikeln gewonnen werden:

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - e^{\frac{1}{r^*}}}{r^* + K} \quad (2.24)$$

mit:

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma V_m} r \quad (2.25)$$

$$\tau = \frac{R^2 T^2 D c_{\text{Mono}}}{4\gamma^2 V_m} t \quad (2.26)$$

$$K = \frac{RT}{2\gamma V_m} \frac{D}{k} \quad (2.27)$$

Hierbei sind S die Übersättigung, r^* der dimensionslose, durchschnittliche Radius, τ die dimensionslose Zeit und K die DAMKÖHLER-Zahl, welche angibt ob die Reaktion diffusions- oder reaktionskontrolliert ist.^[86, 87, 88, 91]

Auch nach Erreichen der Löslichkeitskonzentration c_{\max} kommt es noch zu Veränderungen in der Größenverteilung der Nanopartikel. Dies geschieht durch die OSTWALD-Reifung oder durch Koaleszenz.^[89, 90, 94]

Bei der OSTWALD-Reifung lösen sich kleine Partikel aufgrund ihrer erhöhten Löslichkeit auf und größere Nanopartikel wachsen weiter. Dies kann geschehen, da die Monomerkonzentration nach Auflösung kleinerer Nanopartikel lokal und kurzzeitig die Löslichkeitskonzentration wieder überschreitet. Je höher die Löslichkeit des Materials im Dispersionsmittel ist, desto schneller läuft dieser Prozess ab. Die OSTWALD-Reifung läuft theoretisch solange ab, bis alle Nanopartikel die selber Größe haben, also eine monodisperse Dispersion vorliegt.^[86, 89, 94]

Bei Koaleszenz kommt es nach direktem Kontakt zweier Nanopartikel zu einem Verschmelzen der Partikel miteinander. Für dispergierte Nanopartikel mit sterischer Stabilisierung durch Liganden ist dies somit nicht zu erwarten. Werden die Nanopartikel jedoch auf einem Substrat abgeschieden kann es durch das Eintrocknen des Lösungsmittels zu Kontakt zwischen den Nanopartikeln und somit zu Koaleszenz kommen. Durch Erwärmung oder in einem Elektronenstrahl (z. B. in der Elektronenmikroskopie) wird der Prozess beschleunigt.^[90, 95]

2.3. Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz

Die Wechselwirkung von Licht mit metallischen Nanopartikeln ist ein seit Jahrhunderten bekanntes Phänomen, welches insbesondere zum Färben von Gläsern genutzt wurde, ohne dass der genaue Ursprung dieser Farben bekannt war. Das älteste Glas bei dem eine Färbung durch plasmonische Partikel nachgewiesen wurde, ist ein Glasstab aus Tell el-Amarna in Ägypten, welcher etwa auf das Jahr 1340 v. d. Z. datiert wird. Die rote Farbe wird hierbei durch Kupfer-Partikel mit einer Größe von 200 nm bis 500 nm hervorgerufen.^[96, 97] Die rote Färbung von Glas mittels Nanopartikeln aus einer Gold/Silber-Legierung (30:70) in einer Größe von 50 nm bis 100 nm konnte im Lycurgus-Kelch nachgewiesen werden, welcher auf das 4. Jahrhundert n. d. Z. datiert wird.^[97, 98] Diese Art der Glasfärbung war jedoch eine seltene Ausnahme in jener Zeit. Verbreitet hat sich die Färbung von Gläsern durch Gold-Nanopartikel erst im 17. Jahrhundert n. d. Z.^[97, 99] Die plasmonischen Eigenschaften von Nanopartikeln stellen das Hauptaugenmerk dieser Arbeit dar und wurden an verschiedenen Systemen untersucht, sodass die Grundlagen ebendieser Eigenschaften im Folgenden erklärt werden.

Den Grundstein für die Aufklärung des Phänomens hinter der Farbigkeit, welches heute als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (engl. *localized surface plasmon resonance*, LSPR) bekannt ist, legte FARADAY im Jahr 1857.^[100, 101] Er führte das Phänomen als Erster auf kleine Partikel zurück und beschrieb ebenfalls als Erster die Beobachtung des TYNDALL-Effekts, also der Streuung von Licht an Partikeln mit Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts, welcher von TYNDALL im Jahr 1869 publiziert wurde.^[101, 102] Die Ursache des optischen Phänomens wurden von MIE 1908 aufgeklärt, welcher die MAXWELL-Gleichungen für sphärische Metallnanopartikel löste und so die Wechselwirkungen (Absorptions- und Streuprozesse) mit elektromagnetischer Strahlung beschreiben konnte.^[103]

Eine LSPR ist eine kollektive Oszillation der freien Ladungsträgerdichte in Form einer stehenden Welle in einem Nanopartikel, welche durch ein externes elektrisches Wechselfeld hervorgerufen wird. Die mit der Oszillation verbundene Auslenkung der Ladungsträger relativ zu den Atomkernen führt zu einer Polarisierung.^[23, 104] Daraus resultiert eine Dipolbildung welche in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Bei Partikeln mit einem Durchmesser d deutlich kleiner als die Wellenlänge des anregenden Lichts λ ($d \ll \lambda$), kann das elektrische Feld über das gesamte Partikel hinweg als räumlich konstant angenommen werden, wodurch sich auch die Unab-

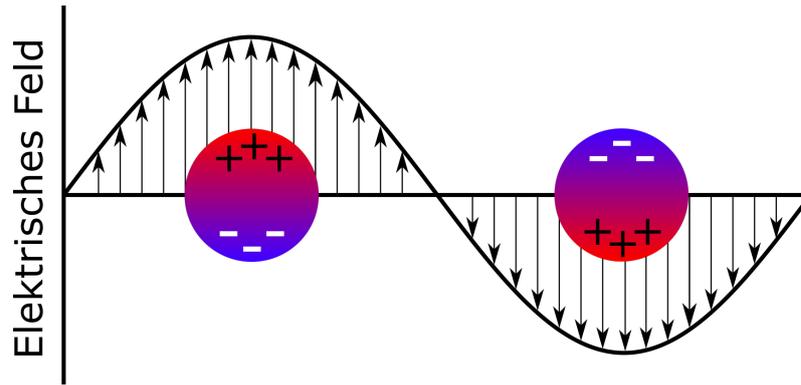


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Polarisation eines Nanopartikels, resultierend aus der Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld. Es kommt zur Dipolbildung.

hängigkeit der spektralen Lage der LSPR vom Partikeldurchmesser bei Partikeln in dieser Größenordnung erklärt. Dies wird als quasistatische Näherung bezeichnet.^[104]

Nach dem DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD-Modell können die optischen Eigenschaften eines Metalls angenähert werden, indem die Wechselwirkungen des externen Feldes mit einem Elektron im Leitungsband betrachtet werden. Unter Annahme der stärksten möglichen Kopplung zwischen Elektronen reagieren alle Elektronen kohärent. Somit kann innerhalb dieser Näherung die elektronische Reaktion des gesamten Nanopartikels aus der Wechselwirkung eines Elektron und anschließender Multiplikation mit der Anzahl der Leitungsbandelektronen bestimmt werden.^[104]

Die Permittivität $\varepsilon(\omega)$, welche ein Maß für die Polarisierbarkeit von Materialien darstellt, ergibt sich nach dem DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD-Modell^[105, 106, 107, 108] als

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3 + \omega\Gamma^2}, \quad (2.28)$$

wobei ω die Frequenz des anregenden Lichts, ω_p die Plasmafrequenz des Materials, Γ ein Dämpfungsfaktor und i die imaginäre Einheit ($i = \sqrt{-1}$) ist.^[104] Die gezeigte Aufteilung der Gleichung in den Realteil und den Imaginärteil erfolgt durch Ergänzung des Bruchs mit $(\omega^2 - i\Gamma\omega)$. Dadurch kann die dritte binomische Formel angewendet werden. Der Dämpfungsfaktor Γ wiederum ist abhängig von der freien Weglänge der Ladungsträger l und der FERMI-Geschwindigkeit v_F ,

$$\Gamma = \frac{v_F}{l}. \quad (2.29)$$

Die komplexwertige Permittivität kann wie gezeigt in einen Realteil ε_r welcher die Polarisation beschreibt und Imaginärteil ε_i der den Energieverlust repräsentiert, aufgeteilt werden. Mit $\omega \gg \Gamma$ können diese näherungsweise angenommen werden als:^[104]

$$\varepsilon_r \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_i \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma \quad (2.31)$$

Nach dem DRUDE-LORENTZ-SOMMERFELD-Modell^[105, 106, 107, 108] ist die Plasmafrequenz ω_p abhängig von der Ladungsträgerdichte n und der effektiven Masse der Ladungsträger m^* (siehe Gleichung 2.32).^[104] Es muss dabei die effektive Masse berücksichtigt werden, da die Ladungsträger in einem elektrischen Feld einem gerichteten Drift unterliegen und sich nicht wie im feldfreien Fall frei und ungeordnet bewegen. Von diesem Drift sind jedoch nur Elektronen nahe des FERMI-Niveaus betroffen, da Elektronen auf niedrigeren Energieniveaus gemäß des PAULI-Prinzips ihre Zustände nicht ändern können. Somit unterscheidet sich die effektive Masse m_{eff} von der Ruhemasse der Ladungsträger.^[73, 109] Die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_{\text{eff}}}}, \quad (2.32)$$

mit der Permittivität des Vakuums ε_0 ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$) und der Elementarladung e ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), gibt die Frequenz an, mit der die Ladungsträgerdichte in einem Metall durch die COULOMB-Kräfte schwingt.^[23, 104]

Im Falle einer Resonanz kommt es zur maximalen Auslenkung der Ladungsträger, wodurch sowohl das elektrische Feld in einem sphärischen Nanopartikel E_{int} als auch die Polarisierbarkeit α maximal werden. Das elektrische Feld innerhalb einer Kugel in Abhängigkeit vom äußeren elektrischen Feld E_0 , der Permittivität des Materials der Kugel ε und der des umgebenden Mediums ε_m ist gegeben durch

$$E_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0. \quad (2.33)$$

Die Polarisierbarkeit α einer ebensolchen Kugel mit Radius r ist gegeben nach

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (2.34)$$

Die Gleichungen 2.33 und 2.34 werden maximal, wenn sich der Nenner $\varepsilon + 2\varepsilon_m$ dem Wert 0 annähert. Dies ist gegeben wenn

$$\varepsilon \approx -2\varepsilon_m \quad (2.35)$$

gilt. Wird diese Bedingung mit dem Ausdruck für den Realteil der Permittivität (Gleichung 2.30) gleichgesetzt, wird eine Gleichung erhalten, die die Frequenz der Oszillation der Ladungsträgerdichte im Resonanzfall ω_{LSPR} angibt als

$$\omega_{\text{LSPR}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_m}}. \quad (2.36)$$

Somit unterscheidet sich die Frequenz der LSPR von der Plasmafrequenz des Festkörpers nur um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}}$. Durch Einsetzen von Gleichung 2.32, welche die Plasmafrequenz ω_p beschreibt, ergeben sich nach

$$\omega_{\text{LSPR}} = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_{\text{eff}}^2 (1 + 2\varepsilon_m)}} \quad (2.37)$$

alle Abhängigkeiten der spektralen Lage einer LSPR von einem sphärischen Nanopartikel im Bereich der quasistatischen Näherung.^[23, 104]

2.3.1. Relaxation der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz

Durch die Anregung der Elektronen in einem metallischen Nanopartikel sind vielfältige Wechselwirkungen mit Molekülen auf den Partikeloberflächen oder aufgewachsenen Domänen anderer Materialien möglich. Um diese Wechselwirkungen zu erklären, ist eine genauere Betrachtung des zeitlichen Ablaufs der LSPR nötig, da diese verschiedene Phasen umfasst. Die Relaxation kann entweder strahlend (d. h. unter Reemission von Photonen) oder nichtstrahlend ablaufen, wobei mit zunehmender Größe der Nanopartikel der Anteil der strahlenden Relaxation zunimmt.^[110, 111] Die Betrachtung des Verlaufs der LSPR geschieht im Rahmen des Zwei-Temperaturen-Modell (engl. *two-temperature model*, TTM), welches das Elektronengas und das Kristallgitter als zwei miteinander gekoppelte Untersysteme beschreibt. Dies ist möglich, da sich die Wärmekapazitäten von Elektronengas und Kristallgitter um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden.^[110, 112]

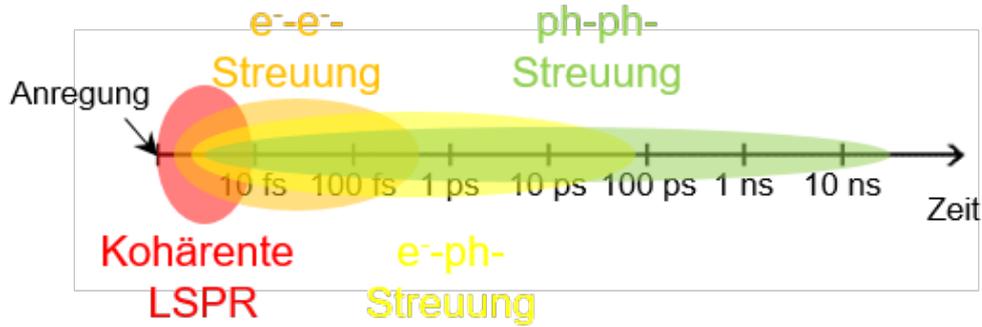


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der nach Anregung einer LSPR stattfindenden Prozesse im zeitlichen Verlauf auf einer logarithmischen Zeitskala.^[113]

Innerhalb weniger Femtosekunden (<10 fs) nach Einfallen des resonanten Lichts kommt es zu einer Anregung der Ladungsträger, wodurch je nach Wellenlänge des Lichts entweder nur Intradbandübergänge oder Inter- und Intradbandübergänge angeregt werden. Dabei verlässt das System die FERMI-DIRAC-Verteilung. Eine kohärente Schwingung der Elektronen findet nur in diesem Zeitraum statt.^[110, 113, 114, 115] Der zeitliche Ablauf der auf die Anregung folgenden Prozessen ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt.

Die erste Phase der Relaxation einer LSPR beginnt quasi zeitgleich mit der Anregung der LSPR. Es kommt es zu einer Dephasierung der schwingenden Ladungsträger, wobei die Energie des absorbierten Lichts im Elektronengas verbleibt. Es ist hervorzuheben, dass nur ein Teil der Elektronen die Energie der einfallenden Photonen aufnehmen und der Rest der Elektronen sich im nicht angeregten Zustand befindet. Somit liegt das System nicht im energetischen Gleichgewicht vor. Die Rückkehr in einen energetischen Gleichgewichtszustand geschieht durch Kollisionen zwischen den Elektronen (e^-e^- -Streuung). Durch die Streuung verteilt sich die von den angeregten Elektronen aufgenommene Energie auf das gesamte Elektronengas, die Energieverteilung der Elektronen im Leitungsband folgt somit wieder der FERMI-DIRAC-Statistik. Diese Phase findet innerhalb von etwa 100 fs nach der Anregung statt, wobei die Zeit abhängig von der Energie der Anregung ist. Je höher die Lichtintensität der Anregung war, desto größer ist der Anteil an angeregten Elektronen und umso schneller wird die Energie durch Stöße zwischen den Elektronen verteilt. Ein Übertrag der angeregten („heißen“) Ladungsträger in ein anderes Material oder Molekül ist nur während dieses Zeitraums möglich.^[110, 113, 114, 115]

Zeitgleich zur Elektron-Elektron-Streuung beginnt ebenfalls eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen (e^- -ph-Streuung). Die Gitterschwingung führt zur Änderung des periodischen Potentials des Kristallgitters, welches auf das quasi-freie Elektronengas wirkt. Daraus kann ein Energieübertrag von der Wellenfunktion des Elektronengases an das Gitter resultieren. Dieser Prozess findet etwa innerhalb einiger Pikosekunden (≈ 10 ps) nach der Anregung statt, die genaue Dauer ist von Material und Partikelgröße abhängig.^[113, 114, 115]

Letztlich wird die aufgenommene Energie über Wechselwirkungen zwischen den Phononen des Nanopartikels (ph-ph-Streuung) mit denen des umgebenden Mediums an ebendieses abgegeben. Dieser Prozess läuft, abhängig vom Medium in dem sich die plasmonischen Nanopartikel befinden, auf der Zeitskala von einigen Nanosekunden (≈ 10 ns) ab.^[113, 116]

Die Energie des Elektronengases ändert sich somit innerhalb dieser Phasen drastisch. Auf einen starken Anstieg durch die Anregung einiger Elektronen folgt eine Umverteilung der Energie auf das gesamte Elektronengas. Diese Energie nimmt anschließend schnell durch Übertragung an das Kristallgitter ab und wird dann in Form von Wärme an die Umgebung wieder abgegeben bis der Grundzustand erreicht ist.^[110, 113, 114, 115]

Aufgrund der Kurzlebigkeit dieser Prozesse müssen spektroskopische Verfahren mit hoher Zeitaufösung, wie bspw. die transiente Absorptionsspektroskopie, verwendet werden um diese zu verfolgen. In dieser wird die Absorption von Licht nach Anregung mittels eines Laser-Pulses gemessen und als Differenz zur Absorption von Licht ohne vorherige Anregung dargestellt.^[117] Die transiente Reaktion eines plasmonischen Materials auf resonante Anregung ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Durch Anregung der Ladungsträger erreichen diese höhere energetische Zustände und es bedarf einer anderen Resonanzfrequenz diese anzuregen. Im Grundzustand liegen somit weniger Ladungsträger vor, wodurch die Intensität der LSPR-Bande abnimmt. Durch die Veränderung der Ladungsträgerverteilung auf die energetischen Zustände kommt es zudem zu einer Änderung der Permittivität. Dies resultierte in einer Verbreiterung der LSPR-Bande.^[110, 118] Als Differenz zwischen der LSPR-Bande ohne und mit resonanter Anregung ergibt sich etwa an der spektralen Position des Maximums eine Verminderung der Absorption, genannt Ausbleichen (engl. *Bleaching*). Bathochrom und hypsochrom dazu verschoben kommt es zu einer Erhöhung der Absorption, diese wird als induzierte Absorption bezeichnet.

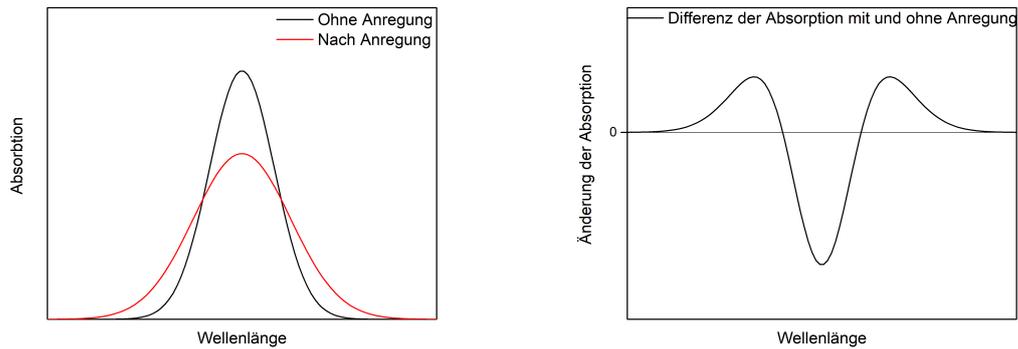


Abbildung 2.6.: **Links:** Schematische Darstellung einer LSPR Bande als GAUSS-Kurve vor (schwarz) und nach (rot) Anregung mittels eines Laser-Pulses. Es kommt zu einer Verminderung der Intensität und Verbreiterung der LSPR-Bande. **Rechts:** Differenz der links gezeigten LSPR-Banden vor und nach Anregung mit einem Laser-Puls. An der Position des Maximums kommt es zu einer Verminderung der Absorption, dies wird auch als Ausbleichen (engl. *Bleaching*) bezeichnet. Bathochrom und hypsochrom dazu kommt es zu einer erhöhten Absorption, genannt induzierte Absorption.

2.3.2. Wechselwirkungen lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanzen miteinander

Eine bidirektionale Wechselwirkung zwischen spektral getrennten LSPR wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet.^[59] Die Natur dieser Interaktion ist bisher jedoch ungeklärt. Anhand der Wechselwirkungen von plasmonischen Nanopartikeln mit anderen Materialien lassen sich verschiedene Hypothesen aufstellen, welche im Folgenden kurz diskutiert werden sollen:

- Dipolare Wechselwirkung
- LSPR-Schwebung
- Plasmonen induzierter Resonanzenergietransfer (PIRET)
- LANDAU-Dämpfung

Dipolare Wechselwirkung

Da eine LSPR einer klassischen Oszillation von Ladungsträgern entspricht, ergibt sich im angeregten Material ein schwingendes elektrisches Feld. Da eine Auslenkung der Ladungsträger zu einer Dipolbildung führt, ergibt sich somit auch eine Auswirkung auf das benachbarte Material. Damit jedoch eine LSPR angeregt werden kann muss die anregende Schwingung resonant zur anzuregenden sein, wofür die anregende Frequenz ein ganzzahliges Vielfaches der LSPR-Frequenz, oder in der Nähe davon, sein muss. Somit lässt sich bei passenden Frequenzen zwar die Anregung der niederenergetischen LSPR durch die höherenergetische LSPR erklären, der umgekehrte Fall hingegen nicht.^[119] Zudem ist die Betrachtung einer LSPR als klassische Schwingung nur eine Näherung, da quantenmechanische Effekte die Eigenschaften von Elektronen gegenüber der klassischen Betrachtung abändern.

LSPR-Schwebung

Ebenfalls auf dem Modell einer klassischen Schwingung beruht ein möglicher Energieübertrag durch Wechselwirkung mit einer LSPR-Schwebung des jeweils anderen Materials. Eine Schwebung kann sich bilden, wenn zwei sehr ähnliche Frequenzen miteinander wechselwirken. Die Schwebungsfrequenz $f_{\text{Schwebung}}$ wird aus dem Betrag der Differenz der beiden wechselwirkenden Frequenzen f_1 und f_2 erhalten, somit gilt

$$f_{\text{Schwebung}} = |f_1 - f_2|. \quad (2.38)$$

Während der LSPR in einem Nanopartikel sind verschiedene Frequenzen entsprechend der Breite der LSPR-Bande angeregt, aus welchen eine Schwebungsfrequenz bestimmt werden kann. Die Breite der in der Spektroskopie beobachtbaren LSPR-Bande ist nicht auf die Messung an einem Ensemble von leicht verschiedenen Partikeln zurückzuführen, sondern ist auch bei einzelnen Partikeln zu beobachten.^[120, 121]

Ist eine resonante Anregung der niederenergetischen LSPR durch die höherenergetische LSPR nicht möglich, da die Frequenz kein ganzzahliges Vielfaches der anderen ist, so könnte eine Schwebungsfrequenz der höherenergetischen LSPR resonant sein und eine Anregung möglich machen. Wie auch bei der dipolaren Wechselwirkung kann jedoch die niederenergetische LSPR die höherenergetische LSPR nicht über eine Schwebung anregen, da die Schwebungsfrequenz stets kleiner ist als die Frequenzen aus der sie resultiert.^[119, 122] Eine Anregung der einer Schwebung zugrundeliegenden Schwingungen durch eine zur Schwebung resonante Schwingung ist nicht möglich.

Somit könnte eine resonante Anregung der niederenergetischen LSPR durch eine Schwebung der höherenergetischen LSPR stattfinden, ein Energieübertrag in die andere Richtung kann durch Schwebungen jedoch nicht stattfinden.

Plasmonen induzierter Resonanzenergietransfer (PIRET)

Durch eine Dipol-Dipol-Kopplung mit einem halbleitenden Material ist es möglich, dass Elektron-Loch-Paare unter und in der Nähe der Bandkante des Halbleiters zu erzeugen. Dieses Phänomen wird Plasmonen induzierter Resonanzenergietransfer (PIRET) genannt und kann gewissermaßen als die Umkehrung des FÖRSTER-Resonanzenergietransfer (FRET) betrachtet werden. Während der kurzzeitigen kohärenten Ladungsträgerszillation nach Anregung einer LSPR ergibt sich ein großes Dipolmoment. Durch eine Dipol-Dipol-Kopplung kann ein Energietransfer in einen Halbleiter erfolgen, unabdingbar dafür ist jedoch ein spektraler Überlapp zwischen der Absorption des Metalls (LSPR) und der des Halbleiters. Für PIRET ist es möglich Energie an einen Halbleiter zu übertragen unabhängig davon ob der spektrale Überlapp bathochrom oder hypsochrom vom Maximum der LSPR-Bande liegt. Dies stellt eine Abgrenzung zu FRET dar, bei welchem Energie nur mit einem bathochrom verschobenen Akzeptor möglich ist. Mit Beginn der Dephasierung der LSPR nimmt das Dipolmoment des Nanopartikels schnell ab und damit auch die Fähigkeit zum Energieübertrag.^[123, 124] Da die Wechselwirkung bisher nur mit der LSPR entartet dotierter Halbleiter^[23] beobachtet wurde, scheint dies ebenfalls eine mögliche Ursache der Wechselwirkung darzustellen.

Landau-Dämpfung

Ein Energieübertrag zwischen zwei plasmonischen Materialien wäre ebenfalls durch einen Übertrag von angeregten (heißen) Ladungsträgern möglich, welche im Rahmen der Relaxation der resonant angeregten LSPR gebildet werden. Von den vier möglichen Mechanismen der Bildung heißer Ladungsträger führen die Interbandabsorption und die elektronenstreuungs-unterstützte Absorption nicht zu Ladungsträger mit ausreichender Energie für einen Übertrag auf ein anderes Material. Die phononen- und defektunterstützte Absorption sowie die LANDAU-Dämpfung hingegen erzeugen Ladungsträger mit ausreichend hoher Energie für einen Übertrag. Für Nanopartikel deren Durchmesser kleiner ist als die freie Weglänge der Ladungsträger (bei Gold etwa 30 nm) ist die LANDAU-Dämpfung der dominierende Mechanismus.^[114, 115] Die

LANDAU-Dämpfung beschreibt dabei den Prozess eines Stoßes der angeregten Elektronen mit der Oberfläche des Nanopartikels, welcher in angeregten Ladungsträgern in der Nähe Oberfläche des Nanopartikels resultieren. Durch den Stoß mit der Oberfläche ist ein Austausch des Impuls mit dem gesamten Kristallgitter des Partikels möglich, wodurch ein Übertrag des Elektrons in Zustände mit anderem Wellenvektor möglich ist.^[125] Die heißen Ladungsträger, welche aus diesem Prozess entstehen alle in der Nähe der Oberfläche, genauer in einer Schicht mit der Dicke ΔL , welche sich nach

$$\Delta L = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{v_F}{\nu} \quad (2.39)$$

ergibt.^[121] Hierbei ist π die Kreiszahl (3.1415...), Δk die Änderung des Wellenvektors, v_F die FERMI-Geschwindigkeit und ν die Frequenz des anregenden Lichts. Für Gold-Nanopartikel mit Maximum der LSPR-Bande bei 550 nm (545 THz) und einer FERMI-Geschwindigkeit von $1.4 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ umfasst diese Zone etwa 2.6 nm. Aufgrund ihrer Bewegungsrichtung werden die Hälfte dieser durch LANDAU-Dämpfung generierten Ladungsträger die Oberfläche erreichen, was durch die anderen Mechanismen ebenfalls nicht geschieht.^[121]

Bei plasmonischen Nanopartikeln können die durch LANDAU-Dämpfung erhaltenen heißen Ladungsträger auf Moleküle oder Domänen auf der Oberfläche transferiert werden.^[114, 115] Im Falle der heterostrukturierten Nanopartikel ist somit ein Übertrag der angeregten Ladungsträger auf das jeweils andere Material möglich, wodurch der beobachtete Energietransfer zwischen den Materialien erklärt werden könnte. LANDAU-Dämpfung gefolgt vom Übertrag heißer Ladungsträger auf das jeweils andere Material können somit eine mögliche Ursache für die beobachtete Wechselwirkung darstellen.

2.4. Schalten von lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen

Das Schalten einer LSPR wird in dieser Arbeit als eine reversible Änderungen der optischen Eigenschaften von plasmonischen Nanopartikeln als Reaktion auf einen externen Stimulus definiert. Darunter fallen Änderungen der Intensität, der spektralen Lage oder das Vorhandenseins einer LSPR. Faktoren welche die plasmonischen Eigenschaften von Nanopartikeln dauerhaft ändern, wie zum Beispiel das bloße Aufwachsen einer Domäne eines anderen Materials^[52, 55, 126, 127] oder ein Kationenaustausch^[50, 128] werden im Rahmen dieser Arbeit nicht als Schalten aufgefasst.

In der Literatur sind bisher nur wenige Systeme mit einer schaltbaren LSPR bekannt. In Kupfer(I)selenid-Nanopartikeln (Cu_{2-x}Se) kann die LSPR Bande durch die Zugabe von Oxidations- oder Reduktionsmitteln in ihrer spektralen Lage und Intensität auf einer Zeitskala von Minuten beeinflusst werden.^[50, 128] Bei α -Nickel(II)sulfid-Nanopartikel (NiS) kann der reversible Metall-Isolator-Übergang zum Schalten der LSPR bei etwa -13°C genutzt werden.^[48]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Prozesse hinsichtlich der Möglichkeit des Schaltens einer LSPR untersucht:

- Schalten durch Phasenübergang
- Schalten durch Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen
- Schalten durch Wechselwirkung mit einer weiteren LSPR

2.4.1. Schalten durch Phasenübergang

Das Bändermodell welches auf Arbeiten von BLOCH^[129] und BETHE^[130] aus dem Jahre 1928 basiert, wurde in den folgenden Jahren durch PEIERLS,^[131] BRILLOUIN^[132, 133] und WILSON^[134] weiterentwickelt.^[135, 136] Letzterer schuf die Grundlage der heute üblichen Unterscheidung von Materialien anhand ihrer Bandstrukturen in Leiter, Halbleiter und Isolatoren.^[134, 135, 136] Obwohl die Eigenschaften der meisten Materialien nach diesem Modell korrekt vorausgesagt werden können, gibt es auch eine Vielzahl an Materialien (insbesondere binärer Verbindungen) die theoretisch ein metallisches Verhalten aufweisen sollten, in der Praxis jedoch halbleitendes oder isolierendes Verhalten zeigen.^[71] Dies zeigten VERWEY und DE BOER bereits 1937 am Beispiel des Nickel(II)oxids (NiO), welches ein partiell gefülltes 3d-Band aufweist,

jedoch halbleitend ist.^[137] MOTT und PEIERLS stellten die Hypothese auf, dass dies auf die im Bändermodell vernachlässigten Wechselwirkungen zwischen Elektronen zurückzuführen ist, was durch ein von HUBBARD veröffentlichtes Modell verifiziert wurde.^[138, 139] Das HUBBARD-Modell ergänzt das *tight-binding*^d-Modell, welches von einer Wechselwirkung des betrachteten Elektrons mit einem gemittelten Potential des Kristalls ausgeht, um die COULOMB-Wechselwirkung mit anderen Elektronen, welche in diesem Kontext als *on-site*^e-Wechselwirkung bezeichnet wird. Durch die Wechselwirkung der Elektronen miteinander wird das partiell gefüllte Valenzband aufgespalten, wodurch eine Bandlücke entsteht.^[136, 139] Derartige Materialien werden MOTT-Isolatoren genannt. Einige Vertreter dieser Materialklasse verfügen über einen Phasenübergang nach welchem das Material über metallische Eigenschaften verfügt, dieser wird auch als Metall-Isolator-Übergang bezeichnet. Beispiele hierfür sind Vanadium(III)oxid (V_2O_3), Vanadium(IV)dioxid (VO_2), Titan(III)oxid (Ti_2O_3) oder α -Nickel(II)sulfid (NiS).^[56] Da dieser Phasenübergang in diesem Fall mit einer drastischen Änderung der freien Ladungsträgerdichte einhergeht, kann so im metallischen Zustand eine LSPR auftreten. Dies konnte bereits bei α -NiS-Nanopartikeln gezeigt werden, welche über einen Phasenübergang bei etwa -13°C verfügen.^[48] Die Kristallstruktur (NiAs-Struktur) ändert sich während des Metall-Isolator-Übergangs nur minimal.^[140]

Ein solcher Phasenübergang liegt ebenfalls bei Vanadium(IV)dioxid (VO_2) vor, dessen Phasenübergangstemperatur mit 68°C praktikabler für Anwendungen ist.^[141, 142] Durch Dotierung mit Wolfram kann die Temperatur des Phasenübergangs beeinflusst werden, sodass es bspw. möglich ist einen Phasenübergang und somit eine schaltbare LSPR bei oder in der Nähe der Raumtemperatur zu erhalten.^[143] In Vanadium(IV)dioxid kommt es bei 68°C zu einer Änderung der Kristallstruktur von einer monoklinen zu einer Rutil-Struktur. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Die Leitfähigkeit steigt um bis zu 5 Größenordnungen^[56] und das antiferromagnetische Material geht in ein paramagnetisches über, womit die Übergangstemperatur der NÉEL-Temperatur entspricht.^[144]

Anhand der Kristallstruktur der isolierenden Phase zeigt sich, dass zwischen benachbarten Vanadium-Atomen zwei verschiedene Abstände zu beobachten sind. Die näher beieinanderliegenden Vanadium-Atome (2.65 \AA)^[143] bilden eine V–V-Bindung, die Bindungselektronen sind somit lokalisiert und bewegen sich nicht frei durch das

^deng gebunden

^evor Ort

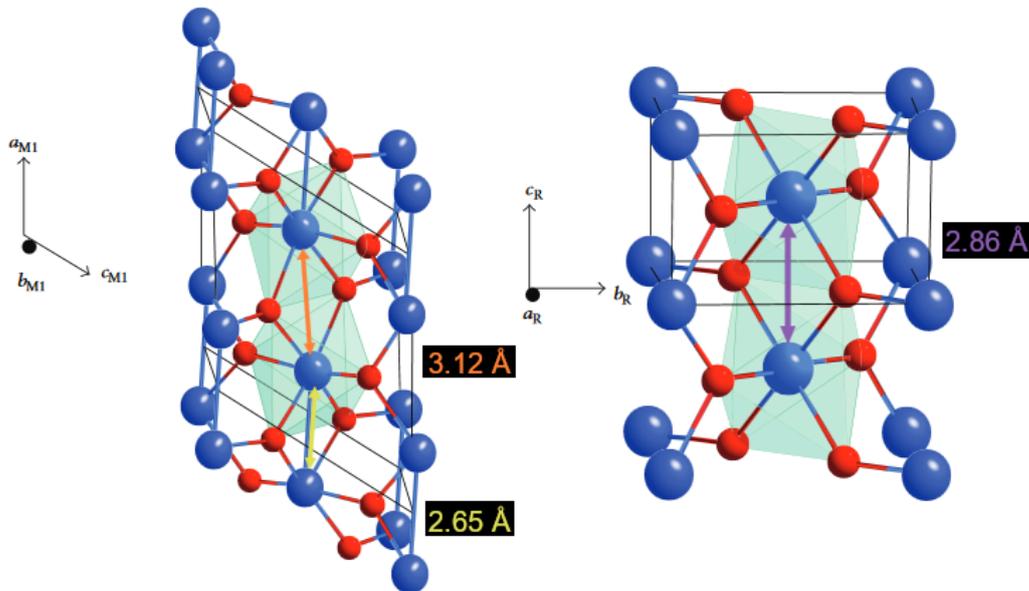


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von Vanadium(IV)oxid. **Links:** Struktur der monoklinen, isolierenden Phase. **Rechts:** Struktur der metallischen Phase in Rutil-Struktur. Rote Kugeln repräsentieren Sauerstoff-, blaue Kugeln Vanadium-Atome. Abgeändert nach WU *et al.*^[143] Mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry*.

Kristallgitter. In der metallischen Phase ist der Abstand zwischen benachbarten Vanadium-Atomen gleich (2.86 \AA),^[143] somit ist die V–V-Bindung gebrochen.^[145]

Ebenfalls erklärt werden kann der Metall-Isolator-Übergang anhand der in Abbildung 2.8 gezeigten Bandstrukturen beider Phasen. Durch die von HUBBARD erklärten Wechselwirkungen zwischen Elektronen kommt es zu einer Aufspaltung des 3d-Bandes, wodurch es zur Bildung eines vollständig gefüllten und eines leeren Teilbandes kommt. Aus der Lage der FERMI-Energie zwischen den Bändern ergibt sich isolierendes, bzw. halbleitendes Verhalten. In der metallischen Phase ist die Aufspaltung nicht vorhanden, sodass ein teilgefülltes 3d-Band vorliegt.

Nach aktuellem Stand der Forschung kann der Metall-Isolator-Übergang nur durch die beiden genannten Aspekte gemeinsam erklärt werden.^[146, 147, 148]

Für das Nickel(II)sulfidselenid-System ($\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$) findet der Metall-Isolator-Übergang in die andere Richtung statt. Durch Temperaturerhöhung kann ein Übergang von einer paramagnetischen, metallischen zu einer paramagnetischen, isolierenden Phase beobachtet werden.^[149, 150, 151] Hier zeigt sich ebenfalls eine Aufspaltung des

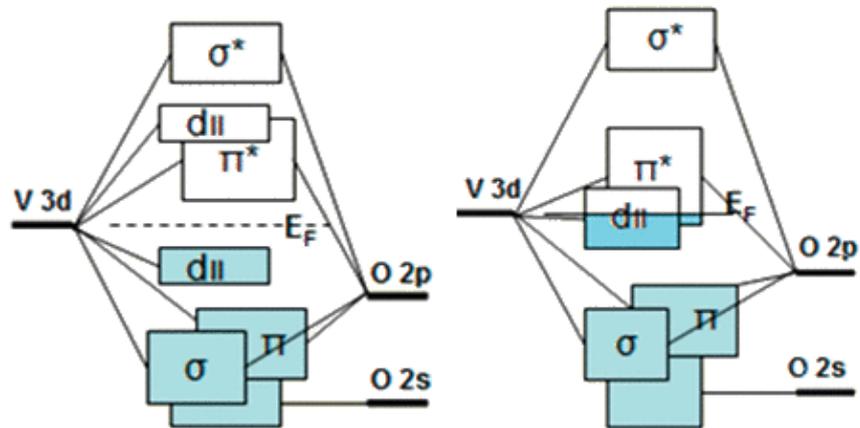


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Bandstrukturen von Vanadium(IV)oxid. **Links:** Bandstruktur der isolierenden Phase. **Rechts:** Bandstruktur der metallischen Phase. Abgeändert nach WHITTAKER *et al.*^[148] Mit freundlicher Genehmigung der *American Chemical Society*.

3d-Bandes, in diesem Fall durch Temperaturerhöhung.^[151, 152] Eine Änderung in der Pyrit-Struktur während des Phasenübergangs wird nicht beobachtet.^[149, 153]

2.4.2. Schalten durch Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung zwischen konkaven und konvexen Nanopartikeln

Um eine reversible Veränderung einer LSPR durch Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen zu ermöglichen und die damit einhergehende Änderung der dielektrischen Umgebung zu erreichen, ist es nötig Nanopartikel mit einer ausreichend großen Kavität zu erhalten. Der am häufigsten angewandte Syntheseweg nutzt hierbei den *cast-mold*^f-Ansatz.^[57, 154] Ähnlich einer Gussform werden Nanopartikel eingesetzt, um die Form der Kavität vorzugeben. Durch Aufwachsen eines weiteren Materials wird somit das vorgelegte Nanopartikel in das aufwachsende Material eingebettet. Dies darf jedoch nicht vollständig geschehen, da bei den so erhaltenen Kern-Schale-Partikeln der Kern nicht mehr für chemische Ätzprozesse zugänglich ist. Anschließend kann durch ein selektives Ätzen das eingebettete Nanopartikel aufgelöst werden, wodurch ein Negativabdruck dieses Nanopartikels zurückbleibt.^[57, 154] So erhaltene konkave Nanopartikel können durch eine Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung in Gegenwart eines Polymers, welche auf *Depletion Attraction*,^g einem entropischen Effekt, beruht, mit Nanopartikeln welche kleiner sind als die Kavität interagieren und diese in der Kavität einlagern.^[57, 60, 155] Durch eine Verdünnung der Lösung ist diese Interaktion reversibel, denn die auf *Depletion Attraction* beruhende Wechselwirkung kann nur bei einer ausreichend hohen Polymer-Konzentration in der Lösung aufrecht erhalten werden.^[57, 60]

Depletion Attraction wurde erstmals von ASAKURA und OOSAWA als entropischer Effekt beschrieben.^[156] Die Polymer-Moleküle nehmen in Lösung üblicherweise die Form eines Knäuels an, diese Knäuel können nur freies Volumen in der Lösung einnehmen. Um die Nanopartikel in der Lösung bildet sich eine Verarmungszone, da die Polymere sich nur bis auf einen Gyrationradius R_g der Oberfläche nähern können. Diese Verarmungszone verringert somit das freie Volumen der Lösung. Kommen sich Nanopartikel in Lösung nun so nahe, dass die Verarmungszonen überlappen, steigt das freie Volumen der Lösung. Dies ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Dies erhöht die Entropie des Gesamtsystems, wodurch eine thermodynamische Triebkraft für die Agglomeration der Partikel vorliegt. Im Falle von konkaven Nanopartikeln kann der Überlapp der Verarmungszonen und damit auch der Entropiegewinn maximiert werden, wenn ein Nanopartikel in die Kavität eingelagert wird.^[60, 157] Dies ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Der Mechanismus der Einlagerung zeigt

^fGussform

^gAnziehung durch Verarmung

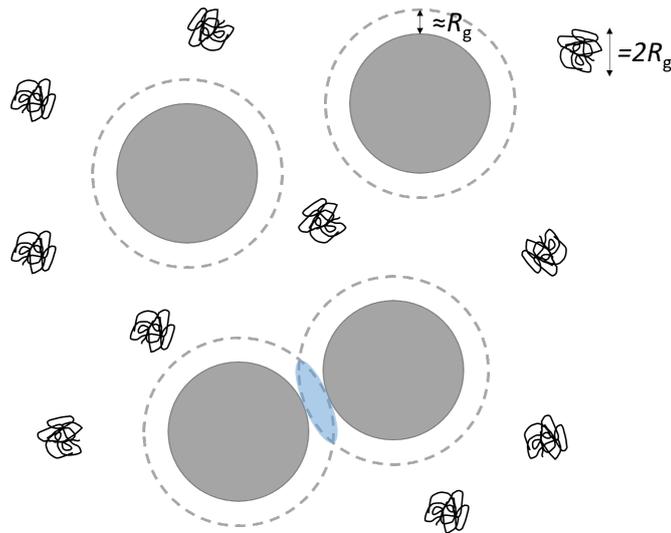


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung von *Depletion Attraction* zwischen Nanopartikeln in einer Polymerlösung. Die Verarmungszone ist durch eine gestrichelte Linie um die Partikel herum dargestellt. Durch den Überlapp der Verarmungszonen (blauer Bereich) wird das freie Volumen der Lösung erhöht.^[157]

zwei energetisch günstige Wege. Die bevorzugte Trajektorie ist das Auftreffen des einzulagernden Partikel auf der Kante der Kavität und von dort ein Hereinrutschen in die Kavität. Ein solcher Stoß ist jedoch statistisch unwahrscheinlich, sodass eine weitere Trajektorie in Betracht gezogen wird. Hierbei kommt es zu einem Stoß an beliebiger Stelle. Das einzulagernde Partikel wandert von dort aus zufällig über die Oberfläche des konkaven Partikels und gleitet bei Erreichen der Kante der Kavität in diese hinein.^[60, 158] Eine starke Verdünnung dieses Systems steigert das freie Volumen, sodass der relative Gewinn an freien Volumen ebenso wie der relative Entropiegewinn sinkt. Die Einlagerung ist somit reversibel.

Durch diese Wechselwirkung kann ebenfalls ein Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften von den konkaven und/oder den eingelagerten Nanopartikeln realisiert werden. Eine solche Interaktion ändert die dielektrische Umgebung beider beteiligter Partikel, wodurch sich eine Auswirkung auf die LSPR ergibt (siehe Gleichung 2.37), wenn eines der beiden Nanopartikel über eine solche verfügt.^[23] Da die einhergehende Änderung der optischen Eigenschaften der plasmonischen Nanopartikel in einem solchen System reversibel und wiederholbar ist, kann sie entsprechend der getätigten Definition als Schalten der LSPR interpretiert werden.

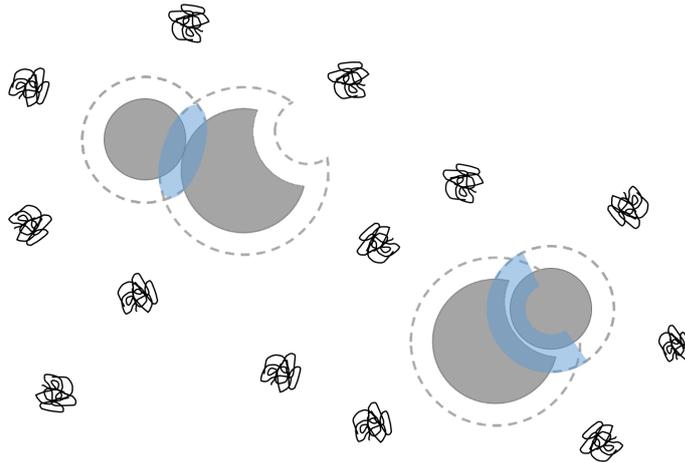


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung von *Depletion Attraction* zwischen einem konkaven und einem konvexen Nanopartikeln in einer Polymerlösung. Die Verarmungszone ist durch eine gestrichelte Linie um die Partikel herum dargestellt. Durch den Überlapp der Verarmungszonen (blauer Bereich) wird das freie Volumen der Lösung erhöht. Eine Einlagerung in die Kavität erhöht das freie Volumen um einen höheren Betrag als ein sonstiges Zusammentreffen.^[60]

2.4.3. Schalten durch Wechselwirkung mit einer weiteren lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz

Üblicherweise erfolgt die Anregung einer LSPR durch Absorption resonanter elektromagnetischer Strahlung. Dies führt wie bereits erläutert zu einer Oszillation der Ladungsträgerdichte und die darauf folgenden Relaxationsprozesse. Einstrahlen von Licht anderer Wellenlängen (insbesondere langwelligerem Licht) kann eine LSPR nicht direkt anregen. Durch Kombination zweier plasmonischer Materialien in Form von heterostrukturierten Nanopartikeln hingegen könnte es durch einen der in Unterabschnitt 2.3.2 beschriebenen Mechanismen zu einer Wechselwirkung zwischen den Materialien kommen. So könnte es möglich sein eine LSPR durch Wechselwirkung mit einem zweiten plasmonischen Material anzuregen („anzuschalten“), ohne dass eine direkte, resonante Anregung stattfindet. Diese Art von Schalten ändert somit nicht reversibel die spektrale Lage oder Intensität, sondern das Auftreten der LSPR.

3. Analytische Methoden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten analytischen Messmethoden. Alle Methoden werden kurz vorgestellt, die zugrundeliegenden Messprinzipien erklärt und Messaufbauten sowie Probenpräparation beschrieben.

Inhalt

3.1. UV/Vis/NIR-Spektroskopie	38
3.2. IR-Spektroskopie	39
3.3. Transiente Absorptionsspektroskopie	40
3.4. Dynamische Lichtstreuung	42
3.5. Atomabsorptionsspektrometrie	43
3.6. Transmissionselektronenmikroskopie	44
3.7. RÖNTGENpulverdiffraktometrie	46

3.1. UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR-Spektroskopie ist eine Messmethode zur Bestimmung der optischen Eigenschaften einer Probe. Durch Absorption von Licht aus dem UV/Vis/NIR-Bereich kommt es in der Probe zur Anregung von elektronischen Prozessen. Die Probe wird von monochromatisiertem Licht durchschienen und die Intensität des Lichts nach Probendurchtritt I mit der Intensität des Lichts vor Probendurchtritt I_0 verglichen. Dies geschieht, indem ein Strahlteiler in den Strahl eingebracht wird um so mit zwei Lichtstrahlen gleicher Intensität zu erhalten, von denen nur einer auf die Probe trifft. Die Absorbanz bei einer Wellenlänge λ E_λ , welche den Anteil des transmittierten Lichts angibt, ist gegeben durch den dekadischen Logarithmus des Quotienten aus Intensität des Lichts mit und ohne Probendurchtritt. Nach dem BOUGUER-LAMBERT-BEERSchen-Gesetz^[159, 160, 161] (Gleichung 3.1) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion E_λ und der Konzentration c des absorbierenden Stoffs, der durchstrahlten Strecke d und einem Extinktionskoeffizienten bei der verwendeten Wellenlänge ε_λ .^[162]

$$E_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda cd \quad (3.1)$$

Diese Beschreibung ist nur für gelöste, absorbierende Stoffe zutreffend. Für dispergierte Nanopartikel kann zusätzlich zur Absorption eine Streuung des Lichts auftreten, die Extinktion setzt sich dann additiv aus beidem zusammen. Messungen in einer ULBRICHT-Kugel ermöglichen gezielt die Absorption einer Probe zu bestimmen. Eine ULBRICHT-Kugel ist von innen mit Spectralon® ausgekleidet, welches Licht aller zu beobachtenden Wellenlängen nahezu vollständig diffus reflektiert ($> 99\%$ bei 400 nm bis 1500 nm, $> 95\%$ bei 250 nm bis 2500 nm),^[163] sodass das gestreute Licht nach mehreren Reflexionen auf den Detektor fällt.

Für die Bestimmung von UV/Vis/NIR-Spektren wurden Quarzglas-Küvetten mit einer Weglänge von 10 mm verwendet. Üblicherweise wurden 30 μl bis 120 μl der Nanopartikel-Dispersionen in 3 ml des Lösungsmittels verdünnt. Die Messungen der Absorbanz wurden in einem Cary 5000 Spectrophotometer der Firma AGILENT TECHNOLOGIES durchgeführt. Messungen der Absorption wurden mit einer ULBRICHT-Kugel DRA-2500 der Firma AGILENT TECHNOLOGIES durchgeführt, wobei die Küvette zentral in der Kugel platziert wurde. Temperaturabhängige Messungen wurden mit einem PELTIER-Küvettenhalter der Firma AGILENT TECHNOLOGIES durchgeführt.

3.2. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine analytische Methode zur Identifizierung von Substanzen anhand von charakteristischen Absorptionsbanden funktioneller Gruppen. Auch hier findet eine Absorption elektromagnetischer Strahlung statt, welche durch das BOUGUER-LAMBERT-BEERSche-Gesetz (Gleichung 3.1) beschrieben wird. Absorption von Licht aus dem IR-Bereich führt in der Probe zur Anregung von Schwingungen der Bindungen. Rückschlüsse auf das Vorhandensein funktioneller Gruppen können gezogen werden, da abhängig von der Art der Bindung eine andere Frequenz ν nötig ist um eine Schwingung anzuregen. Diese hängt nach

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.2)$$

mit:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.3)$$

ab von einer für jeden Bindungstyp charakteristische Kraftkonstante k . Hierbei sind π die Kreiszahl (3.1415...) und μ die reduzierte Masse mit welcher berücksichtigt wird, dass beide Bindungspartner (mit den Massen m_1 und m_2) sich während der Schwingung bewegen. Es können jedoch nur Schwingungen beobachtet werden, welche das elektrische Dipolmoment des Moleküls ändern.^[164]

Die Messung der Proben erfolgte in einer Kaliumbromid-Matrix (KBr). Hierfür wurde eine kleine Menge der Probe mit Kaliumbromid vermischt und gründlich gemörsert. Das erhaltene Pulver wurde zu einer dünnen Tablette gepresst. Als Referenz für eine Grundlinienkorrektur wurde eine Tablette aus reinem Kaliumbromid genutzt. Die Proben wurden mit dem Gerät Tensor 27 der Firma BRUKER des Instituts für Anorganische Chemie im Messbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} in Transmission vermessen.

3.3. Transiente Absorptionsspektroskopie

Transiente Absorptionsspektroskopie (auch Anregungs-Abfrage-Spektroskopie, engl. *Pump-Probe-Spectroscopy*) ist ein Verfahren zur Spektroskopie von angeregten Zuständen. Hierbei wird die Probe mit einem Laserpuls mit einer gewählten Wellenlänge bestrahlt. Anschließend wird ein breitbandiger Abfragepuls mit geringerer Intensität eingestrahlt, welcher nach Probendurchtritt detektiert wird. Durch Variation des zeitlichen Abstandes dazwischen Anregungs- und Abfragepuls mittels einer Verzögerungsstrecke kann bspw. die Relaxation des angeregten Zustands beobachtet werden. Durch Vergleich der Intensität des Abfragepulses mit I_{pumped} und ohne Anregung I_0 wird so die Änderung der Absorption ΔA im Vergleich zum Grundzustand nach Gleichung 3.4 bestimmt.^[117]

$$\Delta A = -\log \frac{I_{\text{pumped}}}{I_0} \quad (3.4)$$

Die erhaltenen Dispersionen der Gold/Kupfer(I,II)sulfid- (ohne weitere Wachstumsschritte) und Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikel wurden verdünnt in Quarzglas-Küvetten mit einer Weglänge von 2 mm vermessen und während der Messung konstant gerührt. Die Anregungs-Laserpulse (150 fs, 800 nm) wurden mit dem Ti:Saphir (Ti:Al₂O₃)-Verstärkersystem Spitfire ACE der Firma SPECTRA-PHYSICS erzeugt. Mittels eines Strahlteilers wurden Anregungs- und Abfrage-Puls mit einem Intensitätsverhältnis von 90:10 erhalten. Die Wellenlänge des Anregungspulses wurde durch nichtlineare Frequenzmischung mittels eines TOPAS der Firma LIGHT CONVERSION auf die nötige Wellenlänge eingestellt. Der Abfrage-Puls wurde mittels eines Calciumfluorid- (CaF₂) oder Saphir-Kristalls in ein breitbandiges Superkontinuum überführt. Der Abfrage-Puls wurde mittels einer automatischen Verzögerungsleitung um bis zu 8 ns nach Anregung verzögert. Die beiden Pulse durchliefen die Küvette mit maximalem Überlapp. Der Abfragepuls wurde mittels eines fasergekoppelten Detektorarray HELIOS Fire der Firma ULTRAFast SYSTEMS gemessen. Die Messungen wurden von ANDRÉ NIEBUR, M. Sc. durchgeführt.

Die erhaltenen Dispersionen der Gold/Kupfer(I,II)sulfid-Nanopartikel nach weiteren Wachstumsschritten wurden verdünnt in Quarzglas-Küvetten mit einer Weglänge von 2 mm vermessen und während der Messung konstant gerührt. Die Anregungs-Laserpulse (180 fs, 1028 nm) wurden mit einem Yb:KGW^a (Yb:KGd(WO₄)₂)-Laser erzeugt. Mittels eines Strahlteilers wurden Anregungs- und Abfragepuls erhalten.

^aKalium-Gadolinium-Wolframat

Die Wellenlänge des Anregungspulses wurde durch einen *Optical Parametric Amplifier* durch nichtlineare Frequenzmischung und Frequenzverdopplung in einem Orpheus der Firma LIGHT CONVERSION auf die nötige Wellenlänge eingestellt. Der Abfrage-Puls wurde mittels eines Calciumfluorid- (CaF_2) oder Saphir-Kristalls in ein breitbandiges Superkontinuum überführt. Der Abfrage-Puls wurde mittels einer automatischen Verzögerungsleitung um bis zu 12 ns nach Anregung verzögert. Die beiden Pulse durchliefen die Küvette mit maximalem Überlapp. Der Abfrage-Puls wurde mittels eines fasergekoppelten Detektorarray HELIOS Fire der Firma ULTRAFast SYSTEMS gemessen. Die Messungen wurden von ANDRÉ NIEBUR, M. Sc. am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen durchgeführt.

3.4. Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist ein analytisches Verfahren zur Bestimmung der hydrodynamischen Durchmesser von (Nano-)Partikeln in einer Lösung. Durch die RAYLEIGH-Streuung^[165, 166] und die BROWNSche-Bewegung von Partikeln in Lösung^[167] kommt es bei Einstrahlen von Laser-Licht in eine Suspension oder Dispersion zu einer Fluktuation in der Intensität des gestreuten Lichts. Die Fluktuation beruht auf destruktiven und konstruktiven Interferenzen des an verschiedenen Streuzentren gestreuten Lichts und ändert sich abhängig von der Geschwindigkeit der Partikel in der Lösung. Durch Betrachtung der Streuintensität auf der Zeitskala, lässt sich zunächst der Diffusionskoeffizient D und daraus wiederum über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung^[168, 169, 170] (siehe Gleichung 3.5) der hydrodynamische Radius r_{hydro} der Partikel bestimmen.^[171, 172]

$$r_{\text{hydro}} = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta D} \quad (3.5)$$

Neben dem Diffusionskoeffizienten D ist der hydrodynamische Radius r_{hydro} abhängig von der Temperatur T und der Viskosität η ; k_{B} ist die BOLTZMANN-Konstante ($1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) und π die Kreiszahl (3.1415...).

Die Messungen wurden in Quarzglas-Küvetten mit einer Weglänge von 10 mm durchgeführt. Die aus den Synthesen erhaltenen Dispersionen wurden verdünnt (üblicherweise 30 μl – 120 μl in 3 ml des Lösungsmittels) vermessen. Es wurde das Gerät Zetasizer ZSP der Firma MALVERN verwendet. Für jede Dispersion wurden 5 Messdurchgänge mit je 10 Messungen à 10 s durchgeführt.

3.5. Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist ein analytisches Verfahren zur Bestimmung der Konzentration bestimmter Elemente in Lösungen. Hierzu muss die zu analysierende Probe in gelöster Form vorliegen. Für die Messung wird die Lösung in ein Aerosol überführt und einer Acetylen-Luft-Flamme zugeführt. Dort verdampft zunächst die eingesetzte Flüssigkeit und die zurückbleibenden Probenbestandteile dissoziieren zu Atomen. Die Flamme wird vom Licht einer auf die Probe abgestimmten Hohlkathodenlampe durchstrahlt und die Intensität des Lichts nach Probendurchtritt gemessen. Entsprechend dem BOUGUER-LAMBERT-BEERSchen-Gesetz^[159, 160, 161] (Gleichung 3.1) nimmt die Lichtintensität mit zunehmender Konzentration ab. Anhand der Vermessung einer Kalibrationsreihe mit Proben bekannter Konzentration kann so die Probenkonzentration bestimmt werden.^[173]

Die Nanopartikeldispersionen wurden durch Erwärmen eingetrocknet und der zurückbleibende Feststoff in frisch angesetztem Königswasser (Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure im Verhältnis 3:1) gelöst. Die erhaltene Lösung wurden mit deionisiertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt und vermessen. Die Proben der Kalibrationsreihe wurden durch Verdünnen einer Stammlösung mit bekannter Konzentration und Zugabe einer zum Lösen der Probe notwendigen äquivalenten Menge Königswasser erstellt und ebenfalls auf 50 ml aufgefüllt. Die bei den Messungen eingesetzten Wellenlängen und verwendeten Konzentrationen der Kalibrationsreihen sind in Tabelle 3.1 gezeigt. Die Messungen wurden mit dem AA 140 Spektrometer der Firma VARIAN durchgeführt.

Tabelle 3.1.: Bei der Atomabsorptionsspektrometrie verwendete Wellenlänge und Konzentrationen der Kalibrationsreihen.

Analyt	Wellenlänge / nm	Konzentrationen der Kalibrationsreihe / $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$					
		c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
Au	267.6	0	5	10	15	20	25
Cu	327.4	0	2	4	6	8	10
Cd	326.1	0	0.6	1.2	1.8	2.4	3

3.6. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Methode zur vergrößerten Darstellung von Proben. Mikroskopie ist im Allgemeinen durch das ABBE-Limit^[174] und das RAYLEIGH-Kriterium^[175] begrenzt.^[176] Die Auflösung d , also der kleinste Abstand zweier Punkte in dem die Punkte voneinander unterscheidbar sind, ist somit nach

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (3.6)$$

abhängig von der Wellenlänge λ , dem Brechungsindex n des Mediums zwischen Objektiv und betrachteten Objekt und dem halben Öffnungswinkel α des Objektivs. Mit der numerischen Apertur $NA = n \sin \alpha$, welche üblicherweise Werte um 1 annimmt, zeigt sich, dass die Auflösung im Bereich der halben Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist.^[176]

Mit dem von DE BROGLIE postulierten Wellencharakter massebehafteter Teilchen eröffnete sich die Nutzung von Elektronen als Strahlung in der Mikroskopie. Als DE BROGLIE-Wellenlänge λ für Elektronen in der Elektronenmikroskopie ergibt sich^[177]

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (3.7)$$

Es kann mit dem PLANCKSchen Wirkungsquantum h ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js) und dem Impuls p als Produkt aus Masse m (für ein Elektron $9.109 \cdot 10^{-31}$ kg) und Geschwindigkeit v die Wellenlänge bestimmt werden. Unter Nutzung der Formeln für die kinetische Energie E_{kin} und die Energie eines Elektrons in einem elektrischen Feld E

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.8)$$

und

$$E = eU \quad (3.9)$$

kann Gleichung 3.7 umgeformt werden zu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}. \quad (3.10)$$

Mit einer verwendeten Beschleunigungsspannung U von 200 kV ergibt sich für ein Elektron mit der Ladung e ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C) eine Wellenlänge von 2.74 pm, unter Berücksichtigung relativistischer Effekte sogar 2.51 pm.^[176] Durch Linsenfehler ist

diese Auflösung jedoch nicht erreichbar und die tatsächliche Auflösung ist, abhängig vom verwendeten Mikroskop, etwa 2 Größenordnungen schlechter.^[176]

Die Messungen wurden mit einem TEM Tecnai G2 F20 TMP der Firma FEI, ausgerüstet mit einer Feldemissionskathode, unter einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Nanopartikel-Dispersionen wurden durch Ausfällen mit Methanol und Zentrifugation (5 min bei 14000 *rcf*) auf gereinigt. Der Überstand wurde verworfen und der Bodensatz in einer kleinen Menge Chloroform redispergiert. Ein Tropfen dieser Dispersion wurde auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Cu-Grid (300 mesh) der Firma QUANTIFOIL getropft und eingetrocknet. Zeigten sich in der Mikroskopie Verunreinigungen durch organische Moleküle wurde die Probe erneut präpariert und dabei der Waschschrift mehrfach wiederholt. Alternativ dazu wurden die fertig präparierten Grids nach einer Vorschrift von LI *et al.*^[178] durch kurzes eintauchen in eine frisch angesetzte Suspension von Aktivkohle in Ethanol gereinigt.

3.7. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die RÖNTGENpulverdiffraktometrie ist ein analytisches Verfahren zur Bestimmung der inneren Struktur kristalliner Materialien auf Grundlage der Beugung von RÖNTGENstrahlung. Schon kurz nach der Entdeckung der RÖNTGENstrahlen im Jahr 1895^[179] war bekannt, dass diese an Festkörpern gestreut werden.^[180] VON LAUE schloss aus Beobachtungen von Interferenzmustern im Zusammenhang mit der von BRAVAIS aufgestellten Hypothese, dass die Anordnung von Atomen in Kristallen bestimmten Gittern folgt,^[181, 182] dass RÖNTGENstrahlung an Kristallen gebeugt wird.^[183] BRAGG und BRAGG stellten auf Basis dieser Arbeiten die nach ihnen benannte BRAGG-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.11)$$

auf.^[184] Aus dieser Gleichung folgt, dass die zur Beugung notwendige konstruktive Interferenz zwischen an verschiedenen Atomen der Gitterebenen gebeugten RÖNTGENstrahlung nur auftritt, wenn der doppelte Abstand d zwischen parallelen Gitterebenen multipliziert mit dem Sinus des Winkels zwischen der RÖNTGENstrahlung und den Gitterebenen θ einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge der verwendeten Strahlung λ entspricht.

Im Gegensatz zu makroskopischen Kristallen, bei denen sich in der RÖNTGENpulverdiffraktometrie schmale Reflexe ergeben, ist bei nanoskaligen Kristallen eine Verbreiterung der Reflexe zu beobachten. Mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung^[185]

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (3.12)$$

kann aus dieser Verbreiterung die Kristallitgröße L bestimmt werden. Hierfür werden die Halbwertsbreite des Reflexes $\Delta(2\theta)$ sowie ein Formfaktor K benötigt.

Die Messungen wurden mit dem Diffraktometer D8 Advance der Firma BRUKER in BRAGG-BRENTANO-Geometrie^[186] mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda=0.154$ nm) durchgeführt. Die Literaturdaten stammen vom *International Centre for Diffraction Data*^b (ICDD).^[187] Die Proben wurden durch Zugabe von Methanol und Zentrifugation (5 min bei 14000 rcf) aufgereinigt. Der Überstand wurde verworfen und der Bodensatz in Chloroform aufgenommen. Die erhaltene Dispersion wurde tropfenweise auf einem Silizium-Einkristall eingetrocknet.

^bInternationales Zentrum für Beugungsdaten

4. Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel stellt die durchgeführten Synthesen und Experimente vor. Wasser bezeichnet hier stets deionisiertes Wasser (18.25 M Ω ·cm). Arbeiten unter Argon-Atmosphäre und Vakuum wurden mittels SCHLENK-Technik^[188] durchgeführt, Arbeiten unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Handschuhkasten unter Sauerstoff- und Wasser-Ausschluss (üblicherweise jeweils <1 ppm). Eine Übersicht der verwendeten Chemikalien ist im Anhang in Tabelle A.1 dargestellt.

Inhalt

4.1. Synthese temperaturschaltbarer Nanopartikel und deren Präkursoren	49
4.1.1. Vanadyl(IV)ethylenglykolat	49
4.1.2. Nanopartikeläres Duttonit	49
4.1.3. Vanadium(IV)dioxid-Nanopartikel	49
4.1.4. Nickel(II)sulfidselenid-Nanopartikel	51
4.2. Synthese reiner Nanopartikel und deren Mischungen	52
4.2.1. Gold-Nanopartikel	52
4.2.2. Covellin-Nanopartikel	54
4.2.3. Mischung von Gold- und Covellin-Nanopartikeln	54
4.3. Synthese heterostrukturierter Nanopartikel	55
4.3.1. Gold/Covellin-Nanopartikel	55
4.3.2. Gold/Cadmium(II)sulfid-Nanopartikel	55
4.3.3. Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikel	56
4.4. Selektives Ätzen von Gold	57
4.4.1. Selektives Ätzen von Gold mit Iod	57
4.4.2. Selektives Ätzen von Gold mit Kaliumcyanid	57

4.5. Kationenaustauschreaktionen	58
4.5.1. Kationenaustausch an Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln zu Kupfer(I)sulfid-Nanopartikeln	58
4.5.2. Kationenaustausch an Kupfer(I,II)sulfid-Nanopartikeln zu Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln	58
4.6. Synthese konkaver Nanopartikel	59

4.1. Synthese temperaturschaltbarer Nanopartikel und deren Präkursoren

4.1.1. Vanadyl(IV)ethylenglykolat

Die Synthese von Vanadyl(IV)ethylenglykolat erfolgte nach einer Vorschrift von MJEJRI *et al.*^[189] 1.170 g Ammoniummetavanadat(V) (NH_4VO_3) und 100 ml Ethylenglykol wurden in einen Dreihalskolben gegeben und bei 110 °C gerührt, bis eine orange Lösung vorlag (etwa 20 min). Anschließend wurde die erhaltene Lösung unter Rühren und Rückfluss für 1 h auf 160 °C geheizt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung bei 10621 rcf für 10 min zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der erhaltene violette Bodensatz in Ethanol suspendiert und erneut zentrifugiert. Anschließend wurde der Bodensatz über Nacht bei 80 °C getrocknet.

4.1.2. Nanopartikuläres Duttonit

Die Synthese von nanopartikulärem Duttonit (Vanadyl(IV)dihydroxid, $\text{VO}(\text{OH})_2$) erfolgte nach einer Vorschrift von BESNARDIERE *et al.*^[190] 732 mg Natriummetavanadat(V) (NaVO_3) wurden in 40 ml Wasser gelöst und 2.9 ml Hydrazin Monohydrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zugegeben. Es ergab sich eine dunkelbraune Lösung, welche für 5 min gerührt wurde. Anschließend wurde der pH-Wert der Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf 4 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde für etwa 4.5 d bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde das erhaltene schwarze Pulver mit Wasser gewaschen bis der pH-Wert der Waschlösung etwa 6 betrug. Das erhaltene Pulver wurde an der Luft getrocknet. Die Reaktion wurde ebenfalls in einem verschlossenen Gefäß ohne Rühren während der Synthese wiederholt.

4.1.3. Vanadium(IV)dioxid-Nanopartikel

Die Synthesen von Vanadiumd(IV)ioxid-Nanopartikeln (VO_2) wurden angelehnt an Vorschriften von ZHANG *et al.*^[191] sowie an in der Arbeitsgruppe etablierten Vorschriften von anderen Materialien durchgeführt. Hierbei wurden entweder Vanadyl(IV)ethylenglykolat oder Vanadyl(IV)acetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) als Präkursoren verwendet.

4.1.3.1. Synthesen nach Zhang *et al.*^[191]

In einer typischen Synthese nach ZHANG *et al.*^[191] wurden 53 mg Vanadyl(IV)acetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$), 1.56 g 1,2-Hexadecandiol, 1.968 ml Oleylamin, 1.88 ml Ölsäure und 20 ml Dibenzylether in einen Dreihalskolben gegeben. Die Lösung wurde unter Ar-Atmosphäre und Rühren auf 200 °C erhitzt und diese Temperatur für 30 min gehalten. Anschließend wurde die Temperatur für 30 min auf 298 °C erhöht, sodass sich ein Rückfluss ergab. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung zur Aufreinigung der Partikel mit Ethanol (≈ 20 ml) versetzt und zentrifugiert (10 min, 10621 rcf). Der Bodensatz wurde in 3 ml Toluol redispersiert. Die Reaktion wurde ebenfalls unter feuchter Ar-Atmosphäre (leiten des Ar-Stroms durch eine mit Wasser gefüllten Gaswaschflasche) und mit 85 mg des selbst synthetisierten Vanadyl(IV)ethylenglykolat jedoch ohne Ar-Atmosphäre und Erhitzen auf 298 °C durchgeführt.

4.1.3.2. Synthesen mit Vanadyl(IV)ethylenglykolat als Präkursor

In den Synthesen wurden 100 mg des selbst synthetisierten Vanadyl(IV)ethylenglykolat in 10 ml 1-Octadecen gegeben. Zudem wurden 5 ml Oleylamin oder 3 g Tri-*n*-octylphosphinoxid zugegeben. Die Reaktionen wurden mit oder ohne Ar-Atmosphäre unter Rühren auf Temperaturen zwischen 200 °C und 330 °C erhitzt und diese Temperatur üblicherweise für 1 h (teilweise 3 h) gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Reaktionslösungen mit Ethanol (≈ 20 ml) versetzt und für 10 min bei 10621 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz in 3 ml Toluol aufgenommen.

4.1.3.3. Synthesen mit Vanadyl(IV)acetylacetonat als Präkursor

In den Synthesen wurden 53 mg Vanadyl(IV)acetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) und 3 g Tri-*n*-octylphosphinoxid in 10 ml 1-Octadecen gegeben. Die Reaktion sollte unter einer feuchten Ar-Atmosphäre durchgeführt werden. Hierfür wurden entweder kleine Mengen Wasser (20 μl oder 100 μl) der Reaktionslösung zugegeben oder der Ar-Strom durch eine mit Wasser befüllte Gaswaschflasche geleitet. Die Reaktion wurde unter Ar-Atmosphäre und Rühren für 1 h auf 330 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Reaktionslösungen mit Ethanol (≈ 20 ml) versetzt und für 10 min bei 10621 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz in 3 ml Toluol aufgenommen.

4.1.4. Nickel(II)sulfidselenid-Nanopartikel

Die Synthesen von Nickel(II)sulfidselenid-Nanopartikeln ($\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$) wurde angelehnt an eine Vorschrift von KARTHIKEYAN *et al.*^[192] durchgeführt. Hierbei wurde der eingesetzte Schwefel anteilig durch Selen ersetzt. 145 mg Nickel(II)nitrat Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) wurden in in einem Dreihalskolben zu 5 ml Oleylamin gegeben und für 1 h unter Ar-Atmosphäre bei 100 °C gerührt. In einem zweiten Dreihalskolben wurden elementarer Schwefel und elementares Selen ebenfalls in 5 ml Oleylamin unter Ar-Atmosphäre und Rühren auf 100 °C erhitzt. Die Mengen an Schwefel und Selen wurden dabei so gewählt, dass die summierte Stoffmenge von Schwefel und Selen dem doppelten der Stoffmenge des Nickels entsprach, ($n(\text{S}) + n(\text{Se}) = 2 \cdot n(\text{Ni})$). Die eingesetzten Verhältnisse von $n(\text{Se}):n(\text{S})$ betragen 1:1 und 1:20. Anschließend wurden beide Lösungen mittels einer Glasspritze zusammengegeben und für 1 h bei 210 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden jeweils 5 ml Toluol, Aceton und Methanol zugegeben und die erhaltene Lösung für 20 min bei 3773 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz in 3 ml Toluol redispergiert.

4.2. Synthese reiner Nanopartikel und deren Mischungen

4.2.1. Gold-Nanopartikel

4.2.1.1. Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm nach Sun *et al.*^[52]

Die Synthese zur Herstellung von Gold-Nanopartikel mit einem ungefähren Durchmesser von 10 nm erfolgte nach einer Vorschrift von SUN *et al.*^[52] Es wurden 20 ml Oleylamin in einem Dreihalskolben vorgelegt und 20 min bei 160 °C unter Ar-Atmosphäre gerührt. Anschließend wurden mit einer Spritze 0.4 ml einer Lösung von Tetrachlorogold(III)säure Trihydrat in Wasser mit einer Konzentration von 1 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h bei 160 °C unter Rühren wurde die Reaktionslösung natürlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufreinigung der Nanopartikel wurden ≈ 20 ml Methanol zugegeben und die Nanopartikel durch Zentrifugation (15 min bei 10621 rcf) abgetrennt. Der farblose Überstand wurde verworfen und der Bodensatz in 20 ml Toluol oder 1,2-Dichlorbenzol redispersiert.

4.2.1.2. Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm nach Gordon und Schaak^[126]

Eine weitere Synthese von Gold-Nanopartikeln mit einem ungefähren Durchmesser von 10 nm wurde nach einer Vorschrift von GORDON und SCHAAK^[126] durchgeführt. 200 mg Tetrachlorogold(III)säure Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) wurden in einen Dreihalskolben zu 20 ml 1-Octadecen und 20 ml Oleylamin gegeben und mittels eines Ultraschallbades vollständig gelöst. Die Lösung wurde für 20 min bei Raumtemperatur unter Ar-Atmosphäre gerührt und anschließend für 1 h unter Ar-Atmosphäre bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Nanopartikel zweimal durch Zugabe von Ethanol (≈ 20 ml) und Zentrifugation (10 min bei 10621 rcf) aufgereinigt. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz in 10 ml Hexan redispersiert.

4.2.1.3. Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 4 nm nach Peng *et al.*^[193]

Eine weitere Synthese von Gold-Nanopartikeln mit einem ungefähren Durchmesser von 4 nm wurde nach einer Vorschrift von PENG *et al.*^[193] durchgeführt. 200 mg Tetrachlorogold(III)säure Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wurden in einen Dreihalskolben zu 10 ml 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und 10 ml Oleylamin gegeben und mittels Ultraschallbad vollständig gelöst. Die Lösung wurde für 20 min in einem Eisbad bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 87 mg von *tert*-Butylaminboran in 1 ml 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin und 1 ml Oleylamin zügig zugegeben und die Reaktionslösung für 2 h bei 0 °C gerührt. Die erhaltene Dispersion wurde wiederholt mit Aceton verdünnt und für 10 min bei 10621 rcf zentrifugiert bis der Überstand farblos war. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz in 5 ml Hexan redispergiert. Entsprechend einer Vorschrift von HINRICHS^[60] wurde ein zusätzlicher Aufreinigungsschritt durch Extraktion durchgeführt. Zur erhaltenen Dispersion wurden 50 µl Oleylamin gegeben und anschließend zunächst dreimal mit 5 ml einer Natriumcarbonat-Lösung (Na_2CO_3) mit einer Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ in deionisiertem Wasser und danach dreimal mit deionisiertem Wasser extrahiert. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurden 10 ml Ethanol zur Gold-Nanopartikel-Dispersion gegeben und diese für 10 min bei 10621 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz in 5 ml Toluol redispergiert.

4.2.1.4. Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm mittels keimvermittelten Wachstum nach Zhu *et al.*^[194]

Eine weitere Synthese von Gold-Nanopartikeln mit einem ungefähren Durchmesser von 10 nm mittels keimvermittelten Wachstum wurde nach einer Vorschrift von ZHU *et al.*^[194] durchgeführt. 400 mg Tetrachlorogold(III)säure Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wurden in einen Dreihalskolben zu 16 ml 1-Octadecen und 16 ml Oleylamin gegeben. Zudem wurde die nach PENG *et al.*^[193] hergestellte und nach HINRICHS^[60] aufgereinigte Gold-Nanopartikel-Dispersion (siehe Absatz 4.2.1.3) zugegeben, sodass etwa 30 mg Gold (in diesem Fall 3.45 ml) eingesetzt wurden. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren in etwa 10 min auf 80 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung zweimal durch Zugabe von etwa 20 ml Methanol und Zentrifugation für 10 min bei 10621 rcf

aufgereinigt. Der Überstand wurde verworfen und der Bodensatz in einer Lösung von Oleylamin (1 Vol%) in Toluol redispergiert.

Der Durchmesser der erhaltenen Gold-Nanopartikel kann durch die vorgelegte Menge der Gold-Nanopartikel und des Tetrachlorogold(III)säure Trihydrats verändert werden. Zudem kann die Synthese (auch mehrfach) mit den erhaltenen Gold-Nanopartikeln wiederholt werden um den Durchmesser der Gold-Nanopartikel weiter zu erhöhen.

4.2.2. Covellin-Nanopartikel

Die Synthese von Covellin-Nanopartikeln erfolgte abgewandelt von einer Vorschrift heterostrukturierter Gold/Covellin-Nanopartikel von SUN *et al.*^[52] jedoch ohne den Einsatz von Gold-Nanopartikeln als Kristallisationskeimen. 104 mg Kupfer(II)acetylacetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) wurden in einem Dreihalskolben in 4 ml Oleylamin und 10 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Ar-Atmosphäre und rühren auf 80 °C geheizt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurden 4 ml einer Lösung von Schwefel in 1,2-Dichlorbenzol mit einer Konzentration von $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ zügig zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurden ≈ 20 ml Ethanol zugegeben und die Lösung zentrifugiert (10 min bei 3773 rcf). Der gelbe Überstand wurde verworfen und der Bodensatz in 20 ml Toluol redispergiert. Die Probe wurde unter N_2 -Atmosphäre gelagert.

4.2.3. Mischung von Gold- und Covellin-Nanopartikeln

Die Mischung der Dispersionen von Gold- und Covellin-Nanopartikeln mit optischen Eigenschaften ähnlich derer der synthetisierten, heterostrukturierten Gold/Covellin-Nanopartikel wurde hergestellt, indem 0.465 ml der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold-Nanopartikel-Dispersion und 0.4 ml der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Covellin-Nanopartikel-Dispersion gründlich miteinander vermischt wurden. Die Probe wurde unter N_2 -Atmosphäre gelagert.

4.3. Synthese heterostrukturierter Nanopartikel

4.3.1. Gold/Covellin-Nanopartikel

Die Synthese zur Herstellung von heterostrukturierten Gold/Covellin-Nanopartikel erfolgte nach einer Vorschrift von SUN *et al.*^[52] Hierfür wurden 26.2 mg Kupfer(II)acetylacetonat, 1 ml Oleylamin und 5 ml einer zuvor nach SUN *et al.*^[52] synthetisierte Dispersion von Gold-Nanopartikel in 1,2-Dichlorbenzol (siehe Absatz 4.2.1.1, Volumen der Gold-Nanopartikel-Dispersion angepasst, sodass 0.1 mmol Gold eingesetzt wurden und anschließend auf 5 ml mit 1,2-Dichlorbenzol aufgefüllt) in einen Dreihalskolben vorgelegt. Unter Ar-Atmosphäre und Rühren wurde die Reaktionslösung auf 80 °C geheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 1 ml einer Lösung von Schwefel in 1,2-Dichlorbenzol mit einer Konzentration von 0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ zügig zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 100 °C erhöht und die Reaktion für 30 min nach Erreichen der Temperatur weitergeführt und danach natürlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in ein Zentrifugengefäß mit ≈ 20 ml Ethanol überführt und zur Aufreinigung zentrifugiert (10 min bei 3773 rcf). Der gelbe Überstand wurde verworfen und der Bodensatz in 5 ml Toluol redispersiert. Die Proben wurden unter N₂-Atmosphäre gelagert.

Um die Größe der Covellin-Domäne zu erhöhen wurde die Synthese mit 5 ml der erhaltenen Au/CuS-Nanopartikel-Dispersion anstatt einer reinen Gold-Nanopartikel-Dispersion durchgeführt. Durch mehrfache Wiederholung (hier einmal, dreimal und fünfmal) kann die Größe der Covellin-Domäne iterativ erhöht werden.

4.3.2. Gold/Cadmium(II)sulfid-Nanopartikel

Die Synthese von heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln erfolgte nach einer Vorschrift von HINRICHS *et al.*,^[127] welche sich von einer Synthese heterostrukturierter Cadmium(II)selenid/Cadmium(II)sulfid-Nanostäbchen nach CARBONE *et al.*^[195] ableitet. 6.14 mg Cadmium(II)chlorid (CdCl₂), 17.2 mg Cadmium(II)oxid, 20 mg *n*-Hexylphosphonsäure, 60.5 mg *n*-Tetradecylphosphonsäure und 1.5 g Tri-*n*-octylphosphinoxid wurden in einem Dreihalskolben für 30 min bei 120 °C im Vakuum entgast und anschließend unter Ar-Atmosphäre auf 350 °C geheizt. Zeitgleich wurden 0.5 ml der durch keimvermitteltes Wachstum nach ZHU *et al.*^[194] synthetisierten Gold-Nanopartikel (siehe Absatz 4.2.1.4) im Vakuum eingetrocknet und in 50 μl Toluol und 0.5 ml 1-Octadecen aufgenommen. Zu dieser Dispersion wurden 0.36 ml

vorher angesetztes TOP-S (0.7 g Schwefel in 10 ml Tri-*n*-octylphosphin) gegeben und die Mischung aus Gold-Nanopartikeln und dem Chalkogenidpräkursor in eine Glasspritze aufgezogen. Die so vorbereitete Lösung wurde nach Erreichen der Reaktionstemperatur zur Reaktionslösung gegeben. Nach 4 min Rühren bei 350 °C wurde die Reaktionslösung mit einer Glasspritze aus dem Dreihalskolben entnommen und zu 15 ml Ethanol gegeben. Nach Zentrifugation für 10 min bei 3000 rcf wurde der Überstand verworfen und der Bodensatz in 4 ml Toluol redispergiert.

4.3.3. Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikel

Die Synthese von heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikeln erfolgte nach einer unveröffentlichten Vorschrift von MOHAMED *et al.*,^[55] welche sich von einer Synthese heterostrukturierter Gold/Indium(III)oxid-Nanopartikel nach GORDON und SCHAAK^[126] ableitet. 28.5 mg Indium(III)acetat ($\text{In}(\text{OAc})_3$) und 1.65 μl Zinn(II)-2-ethylhexanoat wurden in einem Dreihalskolben zu 2 ml 1-Octadecen und 0.75 ml Ölsäure gegeben. In einem zweiten Dreihalskolben wurden 1 ml der nach GORDON und SCHAAK *et al.*^[126] synthetisierten Gold-Nanopartikel-Dispersion (siehe Absatz 4.2.1.2) mit 6 ml ODE und 0.75 ml Oleylamin vermischt. Beide erhaltenen Lösungen wurden unter Rühren für 30 min bei 120 °C im Vakuum entgast. Anschließend wurden beide Lösungen unter Ar-Atmosphäre weiter gerührt und 0.25 ml der In/Sn-Präkursorlösung zur Gold-Nanopartikel-Dispersion gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Gold-Nanopartikel-Dispersion auf 300 °C geheizt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurde die Zugabe von 2 ml der In/Sn-Präkursorlösung mittels einer Spritzenpumpe mit einer Rate von 50 $\frac{\mu\text{l}}{\text{min}}$ gestartet. Anschließend wurde die Reaktion für weitere 2 h bei 300 °C unter Ar-Atmosphäre gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt indem Druckluft von Außen über die Oberfläche des Kolben geblasen wurde. Die Reaktionslösung wurde zweimal durch Zugabe von Ethanol (≈ 10 ml) und Zentrifugation (5 min bei 10621 rcf) aufgereinigt. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz wurde in 5 ml einer Lösung von Oleylamin (10 Vol%) in Toluol redispergiert.

4.4. Selektives Ätzen von Gold

4.4.1. Selektives Ätzen von Gold mit Iod

Das selektive Ätzen von Gold mit Iod (I_2) wurde nach einer Vorschrift von HINRICHS *et al.*^[57] durchgeführt. In einem Zentrifugengefäß aus Polypropylen wurden 2 ml einer Dispersion heterostrukturierter Gold/Cadmium(II)sulfid-Nanopartikel (siehe Unterabschnitt 4.3.2) mit 1 ml Oleylamin und 1 ml Ölsäure vermischt. Nach Zugabe von 5 ml einer frisch angesetzten Lösung von Iod in Toluol mit einer Konzentration von $0.5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ wurde die Reaktionslösung für 40 min geschüttelt. Nach Zugabe von 8 ml Aceton und Zentrifugation für 10 min bei 3773 rcf wurde der Überstand verworfen und der Bodensatz in etwa 2 ml Toluol redispergiert. Mit der so erhaltenen Dispersion wurde der Ätzschritt in einem neuen Zentrifugengefäß wiederholt. Der Bodensatz wurde für 30 min unter Aceton ruhen gelassen, nach Verwerfen des Acetons und anschließendem Trocknen des Bodensatzes wurde dieser in 2 ml Toluol redispergiert.

4.4.2. Selektives Ätzen von Gold mit Kaliumcyanid

Das selektive Ätzen von Gold mit Kaliumcyanid (KCN) wurde nach einer Vorschrift von HINRICHS *et al.*^[57] durchgeführt. In einem Zentrifugengefäß aus Polypropylen wurden 1 ml einer Dispersion heterostrukturierter Gold/Cadmium(II)sulfid-Nanopartikel (siehe Unterabschnitt 4.3.2) mit 1 ml Oleylamin und 1 ml Ölsäure vermischt. 5.3 ml einer Lösung von [18]Krone-6 in Toluol mit einer Konzentration von $100 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ wurden als Phasentransferkatalysator zugegeben. Nach Zugabe von 2 ml einer Lösung von Kaliumcyanid in Wasser mit einer Konzentration von $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ wurde die Reaktionslösung für 10 min geschüttelt. Zur Aufreinigung wurde die Reaktionslösung zweimal mit 5 ml Toluol und 10 ml Aceton versetzt und für 10 min bei 3000 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, der Bodensatz in 1 ml Toluol aufgenommen.

4.5. Kationenaustauschreaktionen

4.5.1. Kationenaustausch an Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln zu Kupfer(I)sulfid-Nanopartikeln

Die Kationenaustausch-Reaktionen von Cadmium(II)sulfid zu Kupfer(I)sulfid wurden angelehnt an eine Vorschrift von SADTLER *et al.*^[196] durchgeführt. 1 ml der durch Ätzen nach HINRICHS *et al.*^[57] erhaltenen Dispersion konkaver Cadmium(II)sulfid-Nanopartikel (siehe Unterabschnitt 4.4.1 und 4.4.2) oder 1 ml der nach HINRICHS *et al.*^[127] synthetisierten, heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel (siehe Unterabschnitt 4.3.2) wurde unter N₂-Atmosphäre mit 2 ml Toluol verdünnt. 10 mg Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-hexafluorophosphat ([MeCN]₄CuPF₆) wurden in 2 ml Methanol gelöst und zur Nanopartikel-Dispersion gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 5 min bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre gerührt und anschließend für 10 min bei 5000 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Bodensatz in 1 ml Toluol redispersiert.

4.5.2. Kationenaustausch an Kupfer(I,II)sulfid-Nanopartikeln zu Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln

Die Kationenaustausch-Reaktionen von Kupfer(I,II)sulfid zu Cadmium(II)sulfid wurden angelehnt an eine Vorschrift von JAIN *et al.*^[197] durchgeführt. 4 ml einer nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Dispersion heterostrukturierter Au/CuS-Nanopartikel (siehe Unterabschnitt 4.3.1) wurden mit 4 ml Methanol, 2.4 g Cadmium(II)nitrat Tetrahydrat (Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O) und 400 µl Tri-*n*-butylphosphin wurden für 96 h unter N₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung für 10 min bei 5000 rcf zentrifugiert, der Überstand verworfen und der Bodensatz in 4 ml Toluol redispersiert. Anschließend wurde nach einer Vorschrift von JAIN *et al.*^[198] eine Wärmebehandlung der Nanopartikel durchgeführt, um Kristalldefekte auszuheilen. Hierfür wurde die aus dem Kationenaustausch erhaltene Dispersion für 8 h bei 85 °C gerührt.

4.6. Synthese konkaver Nanopartikel

Die Herstellung konkaver Nanopartikel erfolgte grundsätzlich in mehrstufigen Synthesen. Die konkave Form wurde dabei stets durch selektives Ätzen der Gold-Domäne in heterostrukturierten Nanopartikeln erreicht. Hierfür wurden entweder heterostrukturierte Au/CuS- oder Au/CdS-Nanopartikel eingesetzt. Die Synthese der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel durch Aufwachsen von Covellin auf Gold-Nanopartikel nach SUN *et al.*^[52] ist in Absatz 4.2.1.1 und Unterabschnitt 4.3.1 beschrieben. Die heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel wurden erhalten durch Aufwachsen von Cadmium(II)sulfid nach HINRICHS *et al.*,^[127, 195] diese ist in Unterabschnitt 4.3.2 beschrieben. Die dafür eingesetzten Gold-Nanopartikel wurden durch Synthesen nach PENG *et al.*^[193] und ZHU *et al.*^[194] synthetisiert, wie sie in Absatz 4.2.1.3 und 4.2.1.4 beschrieben sind. Das Ätzen von Gold mit Kaliumcyanid bzw. Iod nach HINRICHS *et al.*^[57, 60] ist in Unterabschnitt 4.4.2 bzw. 4.4.1 beschrieben. An den, durch selektives Ätzen von Gold an heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln, erhaltenen konkaven CdS-Nanopartikeln wurde eine Kationenaustauschreaktion nach SADTLER *et al.*^[196] durchgeführt um konkave Kupfer(I,II)sulfid-Nanopartikel zu erhalten. Diese Kationenaustauschreaktion ist in Unterabschnitt 4.5.1 beschrieben. Zusätzlich wurde eine Syntheseroute gewählt, bei der zunächst heterostrukturierte Au/CuS-Nanopartikeln mittels einer Kationenaustauschreaktion nach JAIN *et al.*,^[197, 198] wie in Unterabschnitt 4.5.2 beschrieben, in heterostrukturierte Au/CdS-Nanopartikeln überführt wurden. Mit den so erhaltenen Partikeln wurde ebenfalls ein Ätzschritt HINRICHS *et al.*^[57, 60] und anschließend ein Kationenaustausch nach SADTLER *et al.*^[196] durchgeführt um konkave Kupfer(I,II)sulfid-Nanopartikel zu erhalten.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im folgendem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente vorgestellt und diskutiert. Dabei wird zu jedem Thema zunächst ein kurzer Einblick in den Stand der Forschung gegeben. Die Charakterisierung der synthetisierten Nanopartikel anhand der durchgeführten analytischen Verfahren wird erklärt und insbesondere mit Fokus auf die plasmonischen Eigenschaften und deren Schaltbarkeit sowie Wechselwirkungen ausgewertet.

Inhalt

5.1. Synthese von Nanopartikeln mit temperaturschaltbarer LSPR	62
5.1.1. Stand der Forschung	62
5.1.2. Vanadium(IV)oxid-Nanopartikel	63
5.1.3. Nickel(II)sulfidselenid-Nanopartikel	65
5.1.4. Zusammenfassung	66
5.2. Synthese und Charakterisierung plasmonischer, konkaver Nanopartikel	68
5.2.1. Stand der Forschung	68
5.2.2. Konkave Kupfersulfid-Nanopartikel	69
5.2.3. Zusammenfassung	83
5.3. Untersuchung der Wechselwirkungen in dualplasmonischen Nanopartikeln	85
5.3.1. Stand der Forschung	85
5.3.2. Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikel	86
5.3.3. Gold/Covellin-Nanopartikel	94
5.3.4. Zusammenfassung	127

5.1. Synthese von Nanopartikeln mit temperaturschaltbarer LSPR

5.1.1. Stand der Forschung

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben ist für das Auftreten einer LSPR eine ausreichend hohe Ladungsträgerdichte, wie sie bei Metallen und metallischen Materialien üblich ist, erforderlich.^[5] Materialien welche über einen Metall-Isolator-Übergang verfügen (siehe Unterabschnitt 2.4.1) bieten eine Grundlage für Nanopartikel mit temperaturschaltbarer LSPR, da diese in der metallischen, nicht jedoch in der isolierenden Phase vorliegen kann. Hierfür sind Materialien wie bspw. Vanadium(III)oxid (V_2O_3), Vanadium(IV)oxid (VO_2), Titan(III)oxid (Ti_2O_3) oder α -Nickel(II)sulfid (NiS) bekannt.^[56] Von letzterem konnten bereits kolloidal stabile Nanopartikel synthetisiert werden und eine temperaturschaltbare LSPR beobachtet werden.^[48] Aufgrund der verschiedenen Übergangstemperaturen ist der experimentell nötige Aufwand ebenso verschieden. Für technische Anwendungen, bspw. in Beschichtungen für energiesparende Fenster, ist ein Übergang in der Nähe der Raumtemperatur wünschenswert.^[141, 142]

Hinsichtlich einer temperaturschaltbaren LSPR scheint Vanadium(IV)oxid (VO_2) ein vielversprechendes Material, da es über einen Phasenübergang von einer isolierenden zu einer metallischen Phase bei 68 °C verfügt,^[144] welcher durch Wolfram-Dotierung gesenkt werden kann.^[143, 199] Somit ist dieser Phasenübergang experimentell leicht zugänglich. In der Literatur zeigt sich, dass dieser Phasenübergang im Nanoskopischen ebenfalls beobachtet werden kann.^[199, 200, 201] Nach ersten Vorarbeiten im Rahmen meiner Masterarbeit zeigte sich, dass ein temperaturschaltbarer Phasenübergang mit reversibler Änderung der optischen Eigenschaften kolloidaler Vanadium(IV)oxid-Nanopartikel im Bereich der zu erwartenden LSPR-Bande beobachtet werden kann.^[202]

Synthesen von nanokristallinem Vanadium(IV)dioxid sind bereits seit dem Jahr 1997 bekannt.^[203] Vorher fand die Forschung an dünnen Filmen statt.^[204, 205, 206] Die Synthesen der Nanopartikel bzw. Nanopulvern verlaufen mit verschiedenen Verfahren (Ionenimplantation,^[207] Mahlen,^[208] Reduktion von Vanadium(V)oxid (V_2O_5),^[209] Hydrothermalsynthesen^[210] und weiteren^[211, 212, 213, 214]) und Präkursoren (Vanadium(V)oxid (V_2O_5),^[209, 210] Kaliumorthovanadat(V) (K_3VO_4),^[203] sowie Vanadyl(IV)ethylenglykolat (VEG)^[189, 201, 211, 215, 216] und anderen^[199]). Weitere mögliche Präkursoren, aus welchen durch thermische Zersetzung Vanadium(IV)dioxid

erhalten wird, sind Vanadyl(IV)dihydroxid (Duttonit, $\text{VO}(\text{OH})_2$)^[190, 217, 218] oder Vanadyl(IV)acetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$).^[219]

Nickel(II)sulfidselenid ($\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$) zeigt ab $x \approx 0.5$ einen Übergang von einer metallischen zu einer isolierenden Phase. Die Übergangstemperatur ist dabei vom Verhältnis von Sulfid zu Selenid abhängig. Bei $x \approx 0.8$ liegt die Übergangstemperatur im Bereich der Raumtemperatur. Zu beachten ist hierbei, dass die metallische Phase bei tiefen und die isolierende Phase bei hohen Temperaturen vorliegt.^[149, 150] In der Literatur ist lediglich eine Vorschrift einer Hydrothermalsynthese für $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Nanopartikel zu finden.^[220] Synthesen für Nickel(II)sulfid (NiS_2)^[192] und Nickel(II)-selenid (NiSe_2)^[221, 222] sind hingegen bekannt.

5.1.2. Vanadium(IV)oxid-Nanopartikel

Die in Vorarbeiten^[202] erhaltenen Nanopartikel zeigten grundlegend, dass der Phasenübergang der VO_2 -Nanopartikel genutzt werden konnte um die optischen Eigenschaften im nahinfraroten Spektralbereich reversibel zu ändern. Dies geht einher mit dem Auftreten der LSPR, welche anhand der Ladungsträgerdichte der metallischen Phase von etwa $30 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[223] nach Gleichung 2.37 auf eine Wellenlänge von etwa 2200 nm angenähert werden kann. In der isolierenden Phase verfügt VO_2 nur über eine Ladungsträgerdichte von etwa $0.09 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,^[223] sodass eine LSPR im UV/Vis/NIR-Bereich nicht zu erwarten ist. Allerdings wiesen die mittels einer *Solution Combustion*^a-Reaktion erhaltenen Nanopartikel eine breite Größenverteilung und keine einheitliche Form auf. Zudem waren die Dispersionen der Partikel nur auf einer Zeitskala von wenigen Stunden kolloidal stabil.^[202] In den Vorarbeiten wurden primär kommerziell erhältliche Präkursoren verwenden und diese entsprechend der Synthesevorschriften verschiedener anderer Metalloxidnanopartikel verwendet. Da der Mechanismus der erfolgreichen *Solution Combustion*-Synthese nach CAO *et al.*^[211] jedoch über die *in situ*-Bildung von Vanadyl(IV)ethylenglykolat verlief, wurde dieses nach einer Vorschrift von MJEJRI *et al.*^[189] (siehe Unterabschnitt 4.1.1) synthetisiert, um es als Präkursor in weiteren Synthesen zu verwenden. Der Erfolg der Synthese wurde mittels IR-Spektroskopie und RÖNTGENpulverdiffraktometrie bestätigt, die Daten sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Ein Vergleich mit einem Literaturspektrum^[216] bzw. Referenzdaten des ICDD (PDF^b Nummer 00-049-2497)^[187] zeigte gute Übereinstimmung, da lediglich leichte Verunreinigungen beobachtet werden können.

^aLösungsverbrennung

^bengl. *Powder Diffraction File*, Pulverdiffraktometrie-Datei

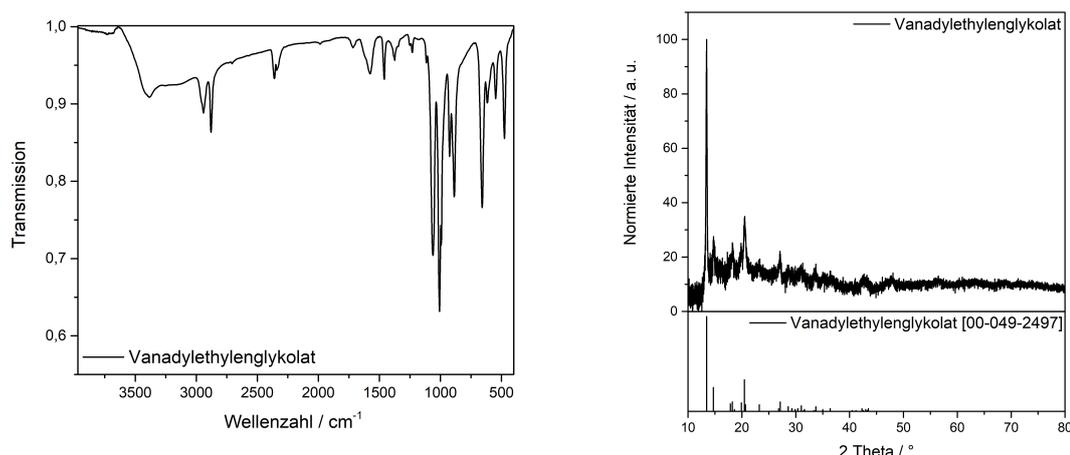


Abbildung 5.1.: **Links:** IR-Spektrum des nach MJEJRI *et al.*^[189] synthetisierten Vanadyl(IV)ethylenglykolats. **Rechts:** RÖNTGENpulverdiffraktogramm des nach MJEJRI *et al.*^[189] synthetisierten Vanadyl(IV)ethylenglykolats. Ein Vergleich mit einer Referenz des ICDD (PDF Nummer 00-049-2497^[187]) zeigt sehr gute Übereinstimmung. Die Synthese des Vanadyl(IV)ethylenglykolats ist in Unterabschnitt 4.1.1 beschrieben.

Vanadyl(IV)ethylenglykolat wurde in verschiedenen *heat up*^c-Synthesen angelehnt an Vorschriften von ZHANG *et al.*^[191] oder CHOI *et al.*,^[201] sowie Synthesen in verschiedenen Lösungsmittel unter Verwendung verschiedener Liganden eingesetzt. Zudem wurden Reaktionsdauer und -temperatur, sowie die Atmosphäre während der Reaktion verändert. Die verwendeten Synthesen und Reaktionsbedingungen sind in Absatz 4.1.3.1 und 4.1.3.2 beschrieben. Da keine der Vorschriften zur Bildung von Vanadium(IV)dioxid führte wird hier darauf verzichtet die Ergebnisse aller Synthesen darzustellen und zu diskutieren.

Ein weiterer potentieller Präkursor für VO₂-Nanopartikel war nanoskaliges Vanadyl(IV)dihydroxid (Duttonit, VO(OH)₂), welches nach einer Vorschrift von BERNARDIERE *et al.*^[190] (siehe Unterabschnitt 4.1.2) synthetisiert wurde. Die Nutzung dieser Duttonit-Kristalle als Vorstufe für Vanadium(IV)dioxid-Nanopartikel scheint sinnvoll, da im Duttonit Vanadium bereits in der Oxidationsstufe +IV vorliegt und unter Freisetzung von Wasser VO₂ als Produkt der thermischen Zersetzung bei etwa 238 °C Vanadium(IV)dioxid auftritt.^[217, 218] Da die Synthese dieser Vorstufe jedoch, wahrscheinlich aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber pH-Wert-Änderungen

^caufheizen

während der Synthese,^[190] nicht gelungen ist, wird auch hier ebenfalls darauf verzichtet die Ergebnisse im Detail darzustellen und zu diskutieren.

Letztlich wurden, basierend auf Ergebnissen von NENASHEV *et al.*, Synthesen mit Vanadyl(IV)acetylacetonat als Präkursor in einer angefeuchteten Ar-Atmosphäre durchgeführt.^[219] Die Synthese ist in Absatz 4.1.3.3 beschrieben. Dies führte jedoch ebenfalls nicht zur Bildung von Vanadium(IV)dioxid, weshalb die Ergebnisse hier nicht dargestellt und diskutiert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Vanadium(IV)dioxid ein vielversprechendes Material ist, wenn es um temperaturschaltbare Plasmonik geht. Der experimentell leicht zugängliche Phasenübergang bei 68 °C, sowie die Möglichkeit durch Dotierung mit Wolfram diesen weiter in Richtung der Raumtemperatur zu verschieben,^[143] machen das Material attraktiv für potentielle Anwendungen.^[141, 142] Kolloidal stabile VO₂-Nanopartikel bzw. Vanadium(IV)dioxid an sich konnten in keiner der Synthesen erhalten werden. Die vielen Oxidationsstufen in denen Vanadium vorliegen kann und die damit verbundene Empfindlichkeit gegenüber Reduktions- und Oxidationsmitteln, sowie die Tendenz in Gegenwart von Sauerstoff in Oxidationsstufe +V vorzuliegen, erschweren das Finden der korrekten Reaktionsbedingungen.^[72] Vanadyl(IV)ethylenglykolat zeigt sich in anderen Synthesen von Vanadium(IV)dioxid als guter Präkursor, für die Synthese von kolloidalen Nanopartikeln konnten jedoch keine geeigneten Bedingungen gefunden werden. Nanopartikuläres Vanadyl(IV)dihydroxid scheint ebenfalls eine geeignete Vorstufe zu sein, die Synthese anhand von Literaturvorschriften gelang hingegen, wahrscheinlich wegen Abweichungen zum benötigten pH-Wert, nicht.^[190]

5.1.3. Nickel(II)sulfidselenid-Nanopartikel

Entsprechend des in Abbildung 5.2 dargestellten Phasendiagramms des Nickel(II)sulfidselenids NiS_{2-x}Se_x-Systems ergeben sich mögliche Übergänge zwischen verschiedenen isolierenden und metallischen Zuständen. Für $x \approx 0.8$ liegt die Temperatur des Phasenübergangs von Metall zu Isolator in etwa bei Raumtemperatur, wodurch dieser experimentell einfach zugänglich ist. Nanopartikel aus diesem Material sollten erhalten werden, indem bei einer Synthese von Nickel(II)disulfid (NiS₂) nach KARTHIKEYAN *et al.*^[192] der Schwefel-Präkursor anteilig durch einen äquivalenten Selen-Präkursor ersetzt wurde. Aufgrund der höheren Reaktivität von Selen gegenüber Schwefel^[224] zeigte sich jedoch, dass ein anteiliger Austausch der Präkursoren nicht zielführend war. Aus den durchgeführten Synthesen wurden nicht die gewünschten

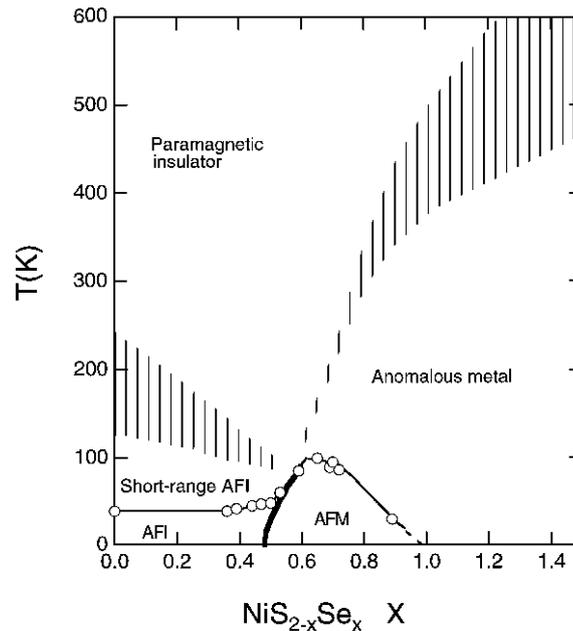


Abbildung 5.2.: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$. Die Kreise geben die NÉEL-Temperatur an, die Linien sind zur Führung des Auges eingefügt. Die fett hervorgehobene Linie gibt einen Metall-Isolator-Übergang erster Ordnung an. Die durch vertikale Linien markierten Regionen repräsentieren Bereiche in denen die Transporteigenschaften oder die Suszeptibilität maximal werden. AFI bzw. AFM sind Abkürzungen für antiferromagnetischer Isolator bzw. Metall. Mit freundlicher Genehmigung der *Physical Society of Japan*.^[150]

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Nanopartikel erhalten. Zudem wurden keine kolloidal stabilen Dispersionen erhalten, sodass eine Auswertung der optischen Eigenschaften nicht möglich war. Weiterhin zeigte sich in XRPD-Messungen, dass die erhaltenen (Nano-)Partikel amorph vorlagen und somit keine Aussage über das Material oder die Kristallphase möglich ist. Somit wird auf eine weitere Darstellung von Messdaten und Diskussion der Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet.

5.1.4. Zusammenfassung

Die Synthese von Nanopartikeln mit einer temperaturschaltbaren LSPR, welche auf einem Phasenübergang von einer isolierenden zu einer metallischen Phase basiert, ist nicht gelungen. Nickel(II)sulfidselenid $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ konnte in keiner der durchgeführten Synthesen erhalten werden. Dies findet seine Ursache vermutlich in der im Vergleich zu Schwefel höheren Reaktivität des Selens.^[224] Hier scheint es nötig passende Reak-

tionsbedingungen zu finden, da das bloße anteilige Ersetzen des Schwefel-Präkursors einer Synthese von Nickel(II)disulfid-Nanopartikeln nach KARTHIKEYAN *et al.*^[192] durch einen äquivalenten Selen-Präkursor nicht zum gewünschten Ergebnis führte. Für Vanadium(IV)dioxid konnte ebenfalls keine kolloidal stabile Nanopartikel-Dispersion, welche gegenüber den in Vorarbeiten^[202] hergestellten Nanopartikel eine qualitative Verbesserung darstellen, erhalten werden. Zudem konnte in keiner der Synthesen Vanadium(IV)dioxid an sich erhalten werden. Vanadyl(IV)ethylenglykolat zeigte sich somit zumindest in den durchgeführten Synthesen nicht als brauchbarer Präkursor. Vanadyl(IV)dihydroxid ($\text{VO}(\text{OH})_2$) welches durch seine Zersetzung bei etwa $238\text{ }^\circ\text{C}$ ^[217, 218] zu Vanadium(IV)dioxid eine vielversprechende Vorstufe darstellt, konnte nicht synthetisiert werden. Wahrscheinlich konnte bei dieser Synthese der pH-Wert nicht in ausreichender Genauigkeit eingestellt werden. Hier könnten verschiedene Säuren oder Pufferlösungen verwendet, sowie der pH-Wert im Reaktionsverlauf kontrolliert werden.

5.2. Synthese und Charakterisierung plasmonischer, konkaver Nanopartikel

5.2.1. Stand der Forschung

Seit 2008 finden sich in der Literatur sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen zu Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung konkaver (Nano-)Partikel.^[60] So konnten die in Unterabschnitt 2.4.2 beschriebenen zugrundeliegenden Mechanismen der Einlagerung durch verschiedene Simulationen aufgeklärt werden. Hierbei kommt es aufgrund der Verarmungszone welche sich in Gegenwart von Polymeren um Nanopartikel herum bildet zu einer Erhöhung des freien Volumens, in welchem sich die Polymer-Knäuel ausbreiten, wenn die Verarmungszonen von Nanopartikeln überlappen. Durch Einlagerung von Nanopartikeln in die Kavität eines konkaven Nanopartikels wird der Überlapp der Verarmungszonen maximiert, dies ist somit die bevorzugte Anordnung. Zudem konnte die Existenz von energiearmen Trajektorien welche zur Einlagerung führen gezeigt^[158] und die große Bedeutung der Entropie für die Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen aufgeklärt werden.^[225, 226] Weiterhin wurde der Einfluss von Dispersionsmittel, Polymerkonzentration und -kettenlänge untersucht.^[227, 228, 229] Zudem wurde die Kinetik der Wechselwirkung untersucht und gezeigt, dass Kavitäten mit leicht größerem Durchmesser als die einzulagernden Partikel energetisch bevorzugt sind.^[155]

Experimentelle Arbeiten konnten ab dem Jahr 2010 die Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen an verschiedensten Systemen, meist mit Mikro- oder Submikropartikeln, nachweisen.^[230, 231, 232, 233] Bei Nanopartikeln konnte ebenfalls eine Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung gezeigt werden, jedoch kam es dabei zu irreversibler Veränderung der eingelagerten Nanopartikel durch Koaleszenz oder elektrochemischer Auflösung.^[154, 234] Eine reversible Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung konnte erstmals von HINRICHS *et al.* gezeigt werden. Es wurde die Einlagerung verschiedener Nanopartikel in konkave Manganoxid-Nanopartikel (Mn_xO_y) unter Nutzung von Poly(ethylenglykol)methacrylat (PEGMA) als Polymer und die Reversibilität durch Verdünnen gezeigt.^[57, 60] Zudem konnten konkave Nanopartikel aus Eisenoxid (Fe_xO_y) und Cadmium(II)sulfid (CdS) synthetisiert werden, letztere auch mit kubischen Kavitäten.^[60] Die Synthese von Nanopartikeln mit Kavität aus Materialien mit LSPR ist bisher nicht dokumentiert.

5.2.2. Konkave Kupfersulfid-Nanopartikel

Selektives Ätzen an heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel

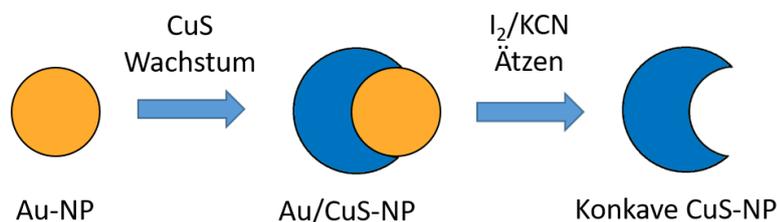


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Syntheseroute konkaver CuS-Nanopartikel durch Aufwachsen von Covellin auf Gold-Nanopartikel und anschließendem Ätzen mit Iod oder Kaliumcyanid. Die Synthese der Gold-Nanopartikel und der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel wurde nach Vorschriften von SUN *et al.* durchgeführt, diese sind in Absatz 4.2.1.1 und Unterabschnitt 4.3.1 beschrieben. Die Ätzschritte mit Iod bzw. Kaliumcyanid wurden nach Vorschriften von HINRICHS *et al.*^[57, 60] durchgeführt und sind in Unterabschnitt 4.4.1 bzw. 4.4.2 beschrieben.

Für die Synthese von konkaven Covellin-Nanopartikel wurden heterostrukturierte Au/CuS-Nanopartikel als Grundlage verwendet. Diese wurden nach einer Vorschrift von SUN *et al.*^[52] (siehe Absatz 4.2.1.1 und Unterabschnitt 4.3.1) synthetisiert. Die aus dieser Synthese gewonnenen Nanopartikel erfüllen die Voraussetzungen für eine weitere Verwendung hinsichtlich der Synthese konkaver Covellin-Nanopartikel, da das umwachsene Gold-Nanopartikel etwa zur Hälfte in Covellin eingebettet ist.

Die konkaven Covellin-Nanopartikel sollten durch selektives Ätzen des Golds mit Iod (I₂) oder Kaliumcyanid (KCN), wie von HINRICHS *et al.* veröffentlicht,^[57, 60] erhalten werden. Die Synthesen sind in Unterabschnitt 4.4.1 und 4.4.2 beschrieben. Diese Syntheseroute ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt. TEM-Aufnahmen der Partikel vor dem Ätzschritt und UV/Vis/NIR-Spektren der Dispersion vor und nach dem Ätzen mit KCN bzw. I₂ sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Partikel als JANUS^d-Partikel vorliegen, da das Gold-Nanopartikel nicht komplett vom Covellin umwachsen ist. Die überwiegende Mehrheit (83.4 %) der Nanopartikel sind die gewünschten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel. Die Gold-Nanopartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 9.4 nm ± 2.6 nm und die gesamten

^dBenannt nach dem gleichnamigen römischen Gott, welcher über zwei Gesichter verfügt.^[235]

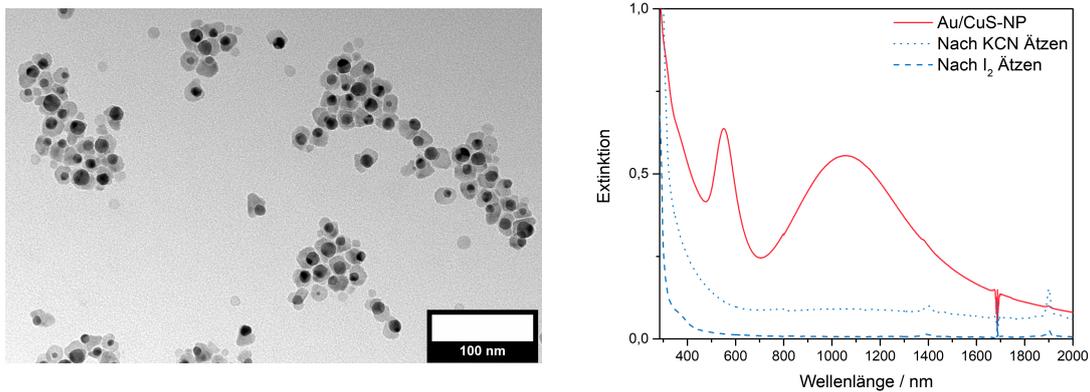


Abbildung 5.4.: **Links:** TEM-Aufnahme der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel vor Ätzen mit Kaliumcyanid oder Iod. **Rechts:** UV/Vis/NIR-Spektren der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel vor (rot) sowie nach Ätzen mit Kaliumcyanid (blau, gepunktet) und Iod (blau, gestrichelt).

Nanopartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $19.6 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$ (ausgemessen wurden 250 Nanopartikel mit der Software ImageJ^[236]). Im UV/Vis/NIR-Spektrum zeigen sich zwei spektral separierte LSPR, wobei die der Gold-Domäne im sichtbaren Spektralbereich mit einem Maximum bei 551 nm und die der CuS-Domäne im nahinfraroten Spektralbereich mit Maximum bei 1051 nm zu sehen ist.

In den UV/Vis/NIR-Spektren der Proben nach Ätzen mit Iod oder Kaliumcyanid zeigen sich jedoch keine spektralen Merkmale, welche auf das Vorhandensein von Nanopartikeln schließen lassen. Beide LSPR sind in den Spektren nach Ätzen nicht mehr vorhanden. In den Spektren zeigt sich lediglich ein unspezifischer Untergrund. Es ist also zu vermuten, dass durch diese Ätzprozesse das komplette heterostrukturierte Nanopartikel aufgelöst wird. Im Gegensatz zu dem von HINRICHS *et al.* eingesetzten Manganoxid (MnO_x) ist es beim Au/CuS-System nicht direkt möglich das Gold selektiv zu Ätzen. Das Ätzen des Golds durch Cyanid erfolgt unter Bildung eines Dicyanidoaurat(I)-Komplexes ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$) nach^[72]



und das Ätzen durch Iod unter Bildung von Gold(I)iodid nach^[72]



Ein Auflösen von Covellin in cyanidhaltiger Lösung ist in der Literatur bekannt.^[237] Zudem ist ein Auflösen anderer Kupfersulfid-Mineralien wie beispielsweise Chalkopyrit mit iodhaltigen Lösungen möglich, sodass auch für Covellin zu vermuten ist, dass das Auflösen nach einem ähnlichem Mechanismus stattfindet.^[238] Es wurden somit beide Materialien der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel aufgelöst.

Selektives Ätzen an heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln und anschließender Kationenaustausch

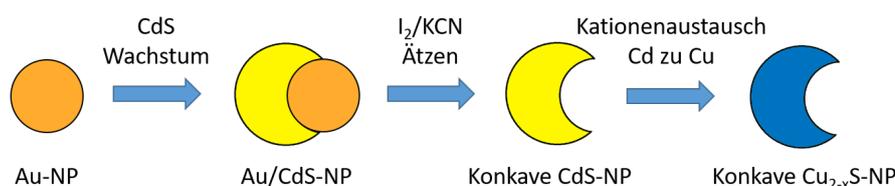


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung der Syntheseroute konkaver Cu_{2-x}S -Nanopartikel durch Aufwachsen von Cadmium(II)sulfid auf Gold-Nanopartikel, anschließendem Ätzen mit Kaliumcyanid oder Iod und einem Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer. Die Synthese der Gold-Nanopartikel erfolgte nach Vorschriften von PENG *et al.*^[193] und ZHU *et al.*^[194] und ist in Absatz 4.2.1.3 und 4.2.1.4 beschrieben. Das Aufwachsen von Cadmium(II)sulfid auf diese Gold-Nanopartikel erfolgte nach einer Vorschrift von HINRICHS *et al.*^[127, 195] und ist in Unterabschnitt 4.3.2 beschrieben. Die Ätzschritte mit Iod bzw. Kaliumcyanid wurden nach Vorschriften von HINRICHS *et al.*^[57, 60] durchgeführt und sind in Unterabschnitt 4.4.1 bzw. 4.4.2 beschrieben. Die Kationenaustauschreaktion nach einer Vorschrift von SADTLER *et al.*^[196] ist in Unterabschnitt 4.5.1 beschrieben.

Da ein direkter Zugang zu konkaven Covellin-Nanopartikeln über selektives Ätzen an heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln nicht möglich ist, wurde ein Syntheseweg über eine Zwischenstufen in Form von heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln gewählt, welcher in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt ist. Hierbei sollten jedoch nicht konkave Covellin-Nanopartikel, sondern konkave Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten werden. Somit verfolgte die Syntheseroute ein Aufwachsen von Cadmium(II)sulfid (CdS) auf Gold-Nanopartikel von HINRICHS *et al.*^[127, 195] und anschließend einen selektiven Ätzschritt mit Kaliumcyanid oder Iod. Die Gold-Nanopartikel wurden durch eine keimvermittelte Wachstumsreaktion nach ZHU *et al.*^[194], wie sie in Absatz 4.2.1.4 beschrieben ist, synthetisiert, die dabei vorgelegten

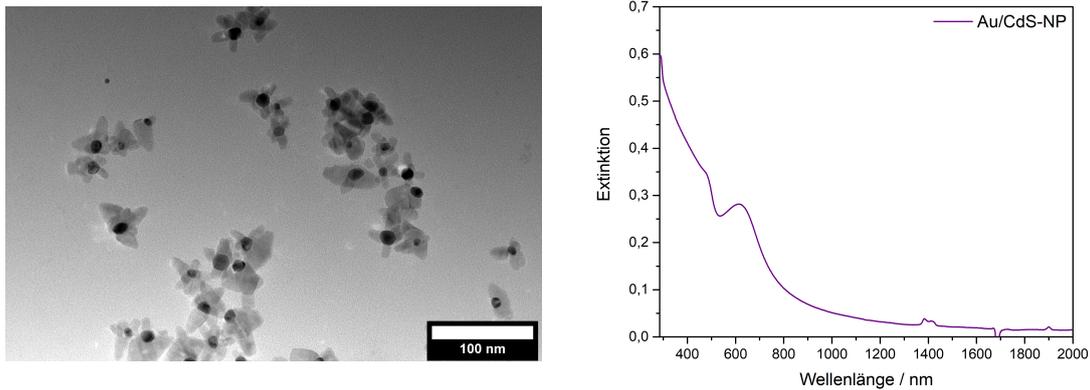


Abbildung 5.6.: **Links:** TEM-Aufnahmen der heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel vor Ätzen mit Kaliumcyanid oder Iod. **Rechts:** UV/Vis/NIR-Spektren der heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel.

Gold-Nanopartikel wurden nach einer Vorschrift von PENG *et al.*^[193] (siehe Absatz 4.2.1.3) hergestellt. Die Synthese des Aufwachsens von Cadmium(II)sulfid auf Gold-Nanopartikel ist in Unterabschnitt 4.3.2, die Ätzschritte mit Iod bzw. Kaliumcyanid in Unterabschnitt 4.4.1 bzw. 4.4.2 beschrieben. Aus den so erhaltenen konkaven Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln sollte dann durch eine Kationenaustauschreaktion Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten werden, wobei die äußere Form der Nanopartikel sich üblicherweise nicht ändert. Die Kationenaustauschreaktion nach einer Vorschrift von SADTLER *et al.*^[196] ist in Unterabschnitt 4.5.1 beschrieben. TEM-Aufnahmen und UV/Vis/NIR-Spektren der heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

Die TEM-Bilder zeigen einerseits, dass teilweise mehrere Cadmium(II)sulfid-Domänen pro Gold-Nanopartikel ausgewachsen und andererseits, dass die Partikel als JANUS-Nanopartikel vorliegen, da das Cadmium(II)sulfid nicht in Form einer geschlossenen Schale auf das Gold aufgewachsen ist. Die CdS-Domänen zeigen keine vorherrschende Form. Entsprechend des von HINRICHS *et al.* gezeigten Einfluss der Konzentration der Chlorid-Ionen während Synthese auf die Form, würde ein Anteil des Cadmium(II)chlorid an den Cadmium-Präkursoren von 20 % gewählt. Die Form der erhaltenen Au/CdS-Nanopartikel ähnelt den von HINRICHS *et al.* erhaltenen grundsätzlich. Die Präsenz länglicher CdS-Domänen ist nach HINRICHS *et al.* jedoch bei geringeren Konzentrationen von Chlorid-Ionen während der Synthe-

se zu erwarten.^[60, 127] Die Gold-Domänen haben eine durchschnittliche Größe von $11.8 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$ und die gesamten Au/CdS-Nanopartikel einen durchschnittlichen Durchmesser von $41.2 \text{ nm} \pm 6.8 \text{ nm}$. Die dazugehörigen Größenverteilungen sind im Anhang in Abbildung A.1 und A.2 dargestellt. Der Anteil der heterostrukturierten Partikel beträgt 96 %. Bei 4 % der Partikel handelt es sich um reine CdS-Nanopartikel, reine Gold-Nanopartikel wurden nicht beobachtet. Dies lässt sich durch die in Unterabschnitt 2.2.2 beschriebene energetische Bevorzugung der heterogenen Nukleation erklären. Die Durchschnittsgrößen, Größenverteilungen und die Anteile der Partikelarten wurden jeweils durch Ausmessen von 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ^[236] bestimmt. In den UV/Vis/NIR-Spektren der Partikel zeigen sich die spektralen Eigenschaften beider Materialien. So ist sowohl eine auf die Gold-Domänen zurückführbare LSPR-Bande mit Maximum bei 615 nm, als auch eine auf die CdS-Domäne zurückführbare Bandkante sichtbar. Die Bandkante ist hypsochrom zur LSPR-Bande verschoben. Im Vergleich zu reinen Gold-Nanopartikeln ähnlicher Größe^[126] ist die LSPR-Bande um etwa 80 nm bathochrom verschoben. Dies kann durch die im Vergleich zum Lösungsmittel Toluol, welches vor dem CdS-Wachstum die Umgebung darstellte, hohe Permittivität des Cadmium(II)sulfids zu erklären ist (siehe Gleichung 2.37). Toluol verfügt über eine Permittivität von 2.38^[239], Cadmium(II)sulfid von 5.29^[240] (berechnet nach Gleichung 5.3).

Mit diesen Partikeln wurden im Folgenden Ätzschritte mit Iod oder Kaliumcyanid sowie ein Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer durchgeführt, um wie gewünscht konkave, plasmonische Nanopartikel zu erhalten. TEM-Bilder der Partikel nach dem Ätzen mit Kaliumcyanid sind in Abbildung 5.7 links und nach dem Kationenaustausch rechts gezeigt. Die dazugehörigen UV/Vis/NIR-Spektren sind für die heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel Abbildung 5.8 in violett, die der konkaven CdS-Nanopartikel nach Ätzen mit Kaliumcyanid in gelb und die der konkaven Cu_{2-x}S -Nanopartikel nach Kationenaustausch in blau dargestellt.

Die TEM-Bilder der konkaven CdS-Nanopartikel zeigen, dass der überwiegende Teil der Gold-Nanopartikel aus den vorgelegten heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln aufgelöst wurde, nur vereinzelt sind auf den Bildern Gold-Nanopartikel zu erkennen. Ein Großteil der Nanopartikel weist Kavitäten auf, ansonsten ist die Form der konkaven CdS-Nanopartikel sehr ähnlich zu den CdS-Domänen der heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln. Im Falle der Au/CdS-Nanopartikel mit mehreren CdS-Domänen zeigt sich, dass diese teilweise miteinander verbunden waren und gemeinsam die Kavität bilden, teilweise liegen diese Domänen jedoch auch einzeln

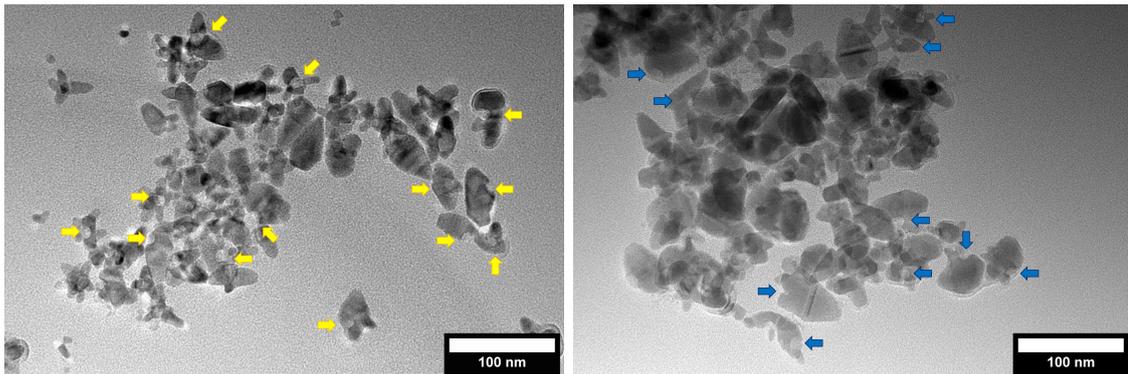


Abbildung 5.7.: **Links:** TEM-Bild konkaver CdS-Nanopartikel erhalten durch selektives Ätzen der Gold-Domänen in heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel. **Rechts:** TEM-Bild konkaver Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten durch Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer an konkaven CdS-Nanopartikel. Einige der konkaven Nanopartikel sind mit einem Pfeil auf die Kavität gekennzeichnet.

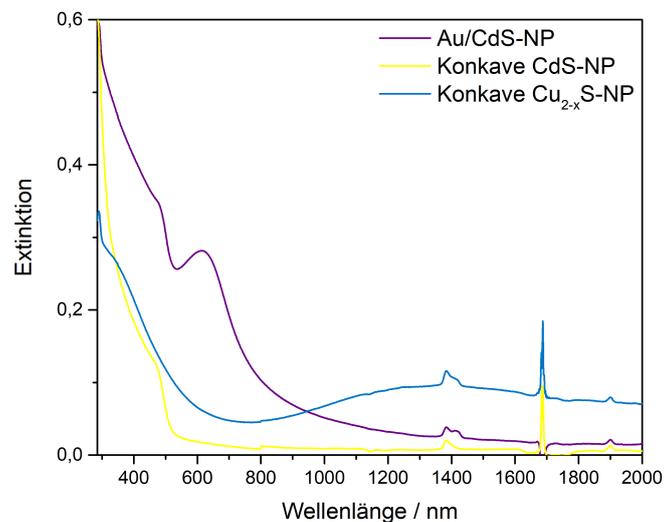


Abbildung 5.8.: UV/Vis/NIR-Spektren der heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel (violett), der durch Ätzen mit Kaliumcyanid erhaltenen konkaven CdS-Nanopartikel (gelb) und der durch Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer erhaltenen konkaven Cu_{2-x}S -Nanopartikel (blau).

als deutlich kleinere CdS-Nanopartikel vor. Die konkaven CdS-Nanopartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $41.4 \text{ nm} \pm 8.6 \text{ nm}$. Somit hat sich durch den Ätzprozess mit Kaliumcyanid die Partikelgröße nicht signifikant geändert. Lediglich die Breite der Größenverteilung hat zugenommen. Die Größenverteilung ist im Anhang in Abbildung A.3 dargestellt. Die Kavitäten der konkaven CdS-Nanopartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $10.1 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$, welcher etwa 1 nm kleiner ist als die Gold-Domänen in den heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln. Die dazugehörige Größenverteilung ist in Abbildung A.4 im Anhang gezeigt. Die Verkleinerung der Kavitäten gegenüber der eingesetzten Gold-Nanopartikel wurde von HINRICHS *et al.* ebenfalls beobachtet und darauf zurückgeführt, dass ein Teil der Gold-Nanopartikel nicht bis zur Hälfte in das Cadmium(II)sulfid eingebettet, sondern etwas weniger.^[57, 60] Zudem liegt die nach dem Ätzen vorliegende Oberfläche zunächst ohne Stabilisierung durch Liganden vor, somit können sich die Oberflächenatome neu anordnen und die Form der Kavität leicht ändern. Die Größenverteilungen und durchschnittlichen Durchmesser wurden durch Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln bzw. Kavitäten an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ^[236] bestimmt. Die optischen Eigenschaften der Nanopartikel haben sich ebenfalls durch das Ätzen mit Kaliumcyanid verändert. Die LSPR-Bande der Gold-Domänen ist nicht mehr sichtbar. Dies stimmt mit den Beobachtungen der TEM-Bilder, dass die Gold-Nanopartikel aus den heterostrukturierten Nanopartikeln herausgeätzt wurden und ein konkaves CdS-Nanopartikel zurückbleibt überein. Im UV/Vis/NIR-Spektrum ist somit nur die Bandkante der CdS-Nanopartikel in typischer Form einer Absorption von Licht ab etwa 530 nm sichtbar.

An diesen konkaven CdS-Nanopartikeln wurde ein Kationenaustausch nach einer Vorschrift von SADTLER *et al.*^[196] durchgeführt. TEM-Bilder zeigen ähnlich wie die Nanopartikel der Vorstufen keine definierte vorherrschende Form. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt an der breitesten Stelle von $44.0 \text{ nm} \pm 10.0 \text{ nm}$. Die dazugehörige Größenverteilung ist in Abbildung A.5 im Anhang dargestellt. Die Kavitäten der Nanopartikel haben eine durchschnittliche Größe von $8.7 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$. Die Größenverteilung ist im Anhang in Abbildung A.6 gezeigt. Der Anteil konkaver Nanopartikel scheint zudem geringer zu sein, als vor dem Kationenaustausch und viele der Kavitäten sind deutlich flacher. Auch wenn die Partikelform bei den meisten Kationenaustauschreaktionen erhalten bleibt, kommt es insbesondere bei dünnen Strukturen zu Veränderungen der Form, meist in Richtung quasisphärischer Nanopartikel. Da während einer Kationenaustauschreaktion sowohl Kationen als

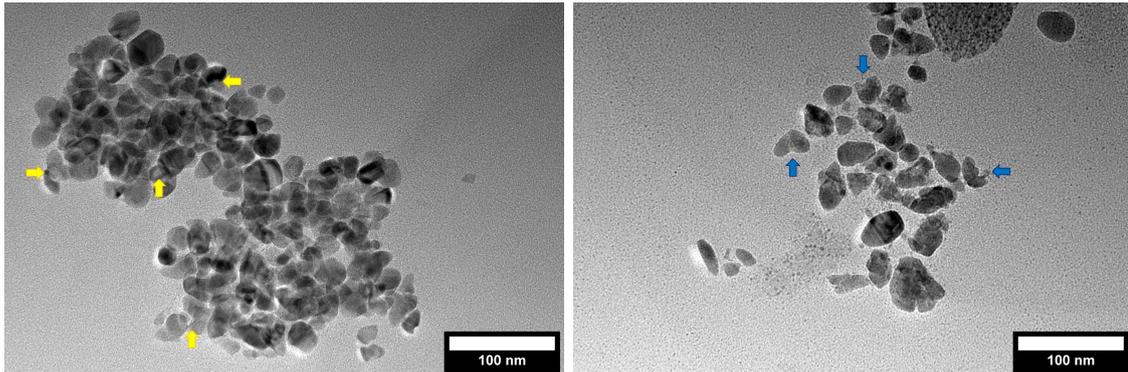


Abbildung 5.9.: **Links:** TEM-Bild konkaver CdS-Nanopartikel erhalten durch selektives Ätzen der Gold-Domänen mit Iod in heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel. **Rechts:** TEM-Bild konkaver Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten durch Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer an konkaven CdS-Nanopartikel. Einige der konkaven Nanopartikel sind mit einem Pfeil auf die Kavität gekennzeichnet.

auch Anionen nicht im Gleichgewichtszustand vorliegen ist eine Formveränderung hin zur thermodynamisch bevorzugten Form (Kugel) möglich.^[241] Da besonders an den Rändern der Kavitäten die Dicke des Materials gering ist, kommt es hier zu einer Formänderung, welche in einer Abflachung oder dem kompletten Verschwinden der Kavitäten resultiert.

Die optischen Eigenschaften der konkaven Cu_{2-x}S -Nanopartikel ähneln grundsätzlich denen in direkter Synthese erhaltener CuS-Nanopartikeln. In den UV/Vis/NIR-Spektren zeigt sich dies durch eine LSPR-Bande im nahinfraroten Spektralbereich mit Maximum bei etwa 1400 nm. Die genaue Lage der LSPR bei Kupfersulfiden hängt jedoch stark von der genauen Stöchiometrie der Partikel ab, welche auch Auswirkungen auf die Oxidationsstufe des Schwefels hat. Diese bestimmt die Konzentration der Elektronenlöcher in der Struktur und da diese im Kupfersulfid als Ladungsträger fungieren wird nach Gleichung 2.37 die LSPR-Frequenz verändert. Die Oxidationsstufe des Kupfers bleibt hingegen nahezu unverändert.^[242, 243]

Mit den in Abbildung 5.6 gezeigten Partikeln wurde neben einem selektiven Ätzen des Golds mit Kaliumcyanid ebenfalls ein selektives Ätzen mit Iod durchgeführt. Dies geschah ebenfalls nach einer Vorschrift von HINRICHS *et al.*

Eine TEM-Aufnahmen der durch selektives Ätzen mit Iod erhaltenen CdS-Nanopartikel ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Gold-Domänen der vorgelegten heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel scheinbar vollständig aufgelöst

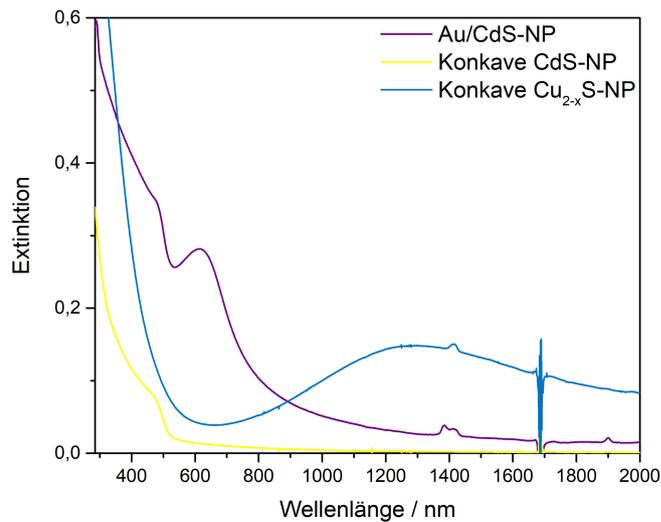


Abbildung 5.10.: UV/Vis/NIR-Spektren der heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel (violett), der durch Ätzen mit Iod erhaltenen konkaven CdS-Nanopartikel (gelb) und der durch Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer erhaltenen konkaven Cu_{2-x}S-Nanopartikel (blau).

wurden. Jedoch weist die überwiegende Mehrheit der Nanopartikel keine Kavitäten auf. Die Form der Partikel ist vergleichbar mit den CdS-Domänen vor den Ätzschritten, jedoch ohne die Kavität der ehemaligen Gold-Domäne. Der durchschnittliche Durchmesser der erhaltenen CdS-Nanopartikel beträgt $25.6 \text{ nm} \pm 5.1 \text{ nm}$. Die dazugehörige Größenverteilung ist im Anhang in Abbildung A.7 gezeigt. Die Partikel sind somit im Mittel etwa 15 nm kleiner als die vorgelegten Au/CdS-Nanopartikel oder die durch Ätzen mit Kaliumcyanid erhaltenen Nanopartikel. Somit ist zu vermuten, dass Cadmium(II)sulfid von Iod zumindest teilweise aufgelöst wird, wodurch auch die Kavitäten der meisten Nanopartikel verschwinden, auch wenn HINRICHS^[60] dies in ähnlichen Experimenten nicht beobachtete. Aufgrund der geringen Anzahl konkaver Nanopartikel ist es nicht sinnvoll einen durchschnittlichen Durchmesser dieser zu bestimmen. Die wenigen beobachteten Kavitäten haben eine Größe im Bereich zwischen 10 nm und 15 nm. Zudem erscheinen die Kavitäten sehr flach. Die optischen Eigenschaften verhalten sich äquivalent zu denen nach Ätzen mit Kaliumcyanid. Die LSPR-Bande der Au-Domäne ist nach dem Ätzen nicht mehr zu beobachten. Es bleibt eine Absorption ab etwa 530 nm, welche typisch für die Bandkante von CdS-Nanopartikeln ist.

Auch an diesen CdS-Nanopartikeln wurde ein Kationenaustausch nach einer Vorschrift von SADTLER *et al.*^[196] durchgeführt. Eine TEM-Aufnahme dieser Partikel ist in Abbildung 5.9 rechts gezeigt. Wie schon bei den vorgelegten CdS-Nanopartikeln ist der Anteil der konkaven Nanopartikel äußerst gering und die Kavitäten scheinen überwiegend sehr flach zu sein. Die Form der Nanopartikel entspricht in etwa der der durch Ätzen mit Iod erhaltenen konkaven CdS-Nanopartikel. Der durchschnittliche Durchmesser der Partikel beträgt $29.3 \text{ nm} \pm 7.0 \text{ nm}$. Die dazugehörige Größenverteilung ist im Anhang in Abbildung A.8 dargestellt. Wie schon bei der vorgelegten konkaven CdS-Nanopartikeln kann aufgrund der geringen Anzahl von Nanopartikeln mit Kavitäten keine Größenverteilung und durchschnittliche Größe der Kavitäten bestimmt werden. Die Größe der beobachteten Kavitäten liegt im Bereich von 10 nm bis 17 nm. In den UV/Vis/NIR-Spektren zeigt sich nach dem Kationenaustausch keine Bandkante des Cadmium(II)sulfids. Stattdessen ist eine breite LSPR-Bande mit einem Maximum bei 1290 nm sichtbar, welche typisch für Kupfersulfide ist. Die spektrale Position wird hierbei durch die exakte chemische Zusammensetzung des Kupfersulfids beeinflusst.^[242]

Die synthetisierten heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel stellen somit eine vielversprechende Grundlage für die Synthese von konkaven Cu_{2-x}S -Nanopartikeln, via selektiven Ätzens mit Kaliumcyanid oder Iod und eines Kationenaustausches von Cadmium zu Kupfer, dar. Hierbei zeigte sich, dass ein Ätzen mit Iod die Gold-Domänen komplett entfernt, jedoch auch die äußere Form der CdS-Nanopartikel ändert, sodass der Anteil konkaver Partikel sehr gering war. Ein Ätzen mit Kaliumcyanid hingegen ändert die CdS-Domänen nicht signifikant. Jedoch bleiben nach dem Ätzen vereinzelt Au-Domänen zurück. Da die Form der konkaven Nanopartikel ausschlaggebend ist, zeigte sich ein Ätzen mit Kaliumcyanid als erfolgreicher. Die Größe der Kavitäten entspricht in etwa dem mittleren Durchmesser der zur Synthese genutzten Gold-Nanopartikel. Durch die Ausgangsform der heterostrukturierten Nanopartikel und die Syntheseschritte inklusive eines Kationenaustausches waren die final erhaltenen Kavitäten jedoch sehr flach. Zudem waren die Dispersion der Nanopartikel, insbesondere durch den Ätzschritt, stark verdünnt. Ein Aufskalieren dieser Syntheseroute ist nicht ohne Anpassung der Synthese der Au/CdS-Nanopartikel möglich, da diese ein sehr schnelles quenchen der Reaktionslösung erfordert, welches in größeren Maßstäben schwer umzusetzen ist. Dies führte dazu, dass Experimente zur Einlagerung anderer Nanopartikel in die Kavitäten durch *Depletion Attraction* nicht möglich waren.

Kationenaustausch zu heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln anschließendes selektives Ätzen und erneuter Kationenaustausch

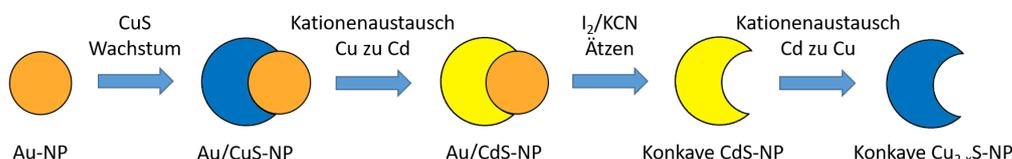


Abbildung 5.11.: Schematische Darstellung der Syntheseroute konkaver Cu_{2-x}S -Nanopartikel durch Aufwachsen von Covellin auf Gold-Nanopartikel, Kationenaustausch von Kupfer zu Cadmium, anschließendem Ätzen mit Kaliumcyanid oder Iod und einem weiteren Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer. Die Synthesen der Gold-Nanopartikel, sowie der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel erfolgten nach Vorschriften von SUN *et al.*^[52], wie sie in Absatz 4.2.1.1 und Unterabschnitt 4.3.1 beschrieben sind. Der Kationenaustausch zu heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln erfolgte nach einer Vorschrift von JAIN *et al.*^[197, 198], diese ist in Unterabschnitt 4.5.2 beschrieben. Die Ätzschritte mit Iod bzw. Kaliumcyanid wurden nach Vorschriften von HINRICHS *et al.*^[57, 60] durchgeführt und sind in Unterabschnitt 4.4.1 bzw. 4.4.2 beschrieben. Die Kationenaustauschreaktion von Cadmium(II)sulfid zu Kupfer(I)sulfid nach einer Vorschrift von SADTLER *et al.*^[196] ist in Unterabschnitt 4.5.1 beschrieben.

Ein weiterer Syntheseweg sollte die Vorteile der Form heterostrukturierter Au/CuS-Nanopartikel mit der tieferen Einbettung der Gold-Nanopartikel in das Kupfer(I,II)-sulfid und die Beständigkeit des Cadmium(II)sulfids gegen ein Ätzen insbesondere mit Kaliumcyanid verbinden. Die nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten, heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel (siehe Absatz 4.2.1.1 und Unterabschnitt 4.3.1) wurden zunächst durch eine Kationenaustauschreaktion nach JAIN *et al.*^[197, 198] wie sie in Unterabschnitt 4.5.2 beschrieben ist zu heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel umgewandelt. In diesem System war es nun möglich durch selektives Ätzen das Gold zu entfernen, sodass konkave CdS-Nanopartikel erhalten wurden. Die Ätzschritte mit Iod bzw. Kaliumcyanid wurden nach Vorschriften von HINRICHS *et al.*^[57, 60] durchgeführt und sind in Unterabschnitt 4.4.1 bzw. 4.4.2 beschrieben. Durch eine zweite Kationenaustauschreaktion nach SADTLER *et al.*^[196] konnten die Partikel dann wie gewünscht zu konkaven Cu_{2-x}S -Nanopartikeln umgewandelt werden, diese

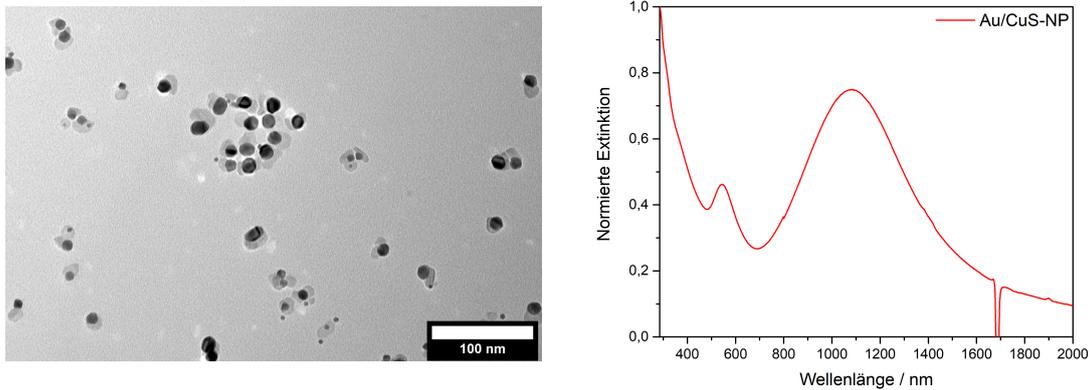


Abbildung 5.12.: **Links:** TEM-Bild heterostrukturierter Au/CuS-Nanopartikel synthetisiert nach einer Vorschrift von SUN *et al.*^[52] **Rechts:** UV/Vis/NIR-Spektrum der links gezeigten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel.

Synthese ist in Unterabschnitt 4.5.1 beschrieben. Der Syntheseweg ist schematisch in Abbildung 5.11 dargestellt.

Die heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel wurde nach einer Vorschrift von SUN *et al.* synthetisiert. Die Gold-Kerne dieser Nanopartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $11.8 \text{ nm} \pm 3.1 \text{ nm}$. Der Durchmesser der gesamten Nanopartikel an der breitesten Stelle beträgt $19.8 \text{ nm} \pm 3.9 \text{ nm}$. Die dazugehörigen Größenverteilungen sind im Anhang in Abbildung A.9 dargestellt. Anhand der in Abbildung 5.12 gezeigten TEM-Aufnahme zeigt sich, dass neben wenigen unbewachsenen Gold-Nanopartikeln und CuS-Nanopartikeln ohne Gold-Kern der überwiegende Teil der beobachteten Partikel als heterostrukturierte Au/CuS-Nanopartikel vorliegt. Die Gold-Domäne wird dabei vom Kupfer(I,II)sulfid nicht komplett umschlossen und ist in vielen Fällen etwa zur Hälfte in das Kupfer(I,II)sulfid eingebettet. Es sind jedoch auch einige Partikel zu sehen, bei denen die Gold-Domäne zu einem geringeren Teil umschlossen ist. In dem in Abbildung 5.12 dargestellten UV/Vis/NIR-Spektrum zeigen sich die LSPR-Banden der beiden Materialien. Die LSPR-Bande der Gold-Domäne kann mit einem Maximum bei 542 nm und die des CuS mit einem Maximum bei 1083 nm beobachtet werden kann.

Diese Partikel wurden eingesetzt, um sie mittels eines Kationenaustausches nach JAIN *et al.*^[197] in heterostrukturierte Au/CdS-Nanopartikel umzuwandeln. Anschließend wurden mittels Ätzens mit Kaliumcyanid die Gold-Domänen aus den erhaltenen

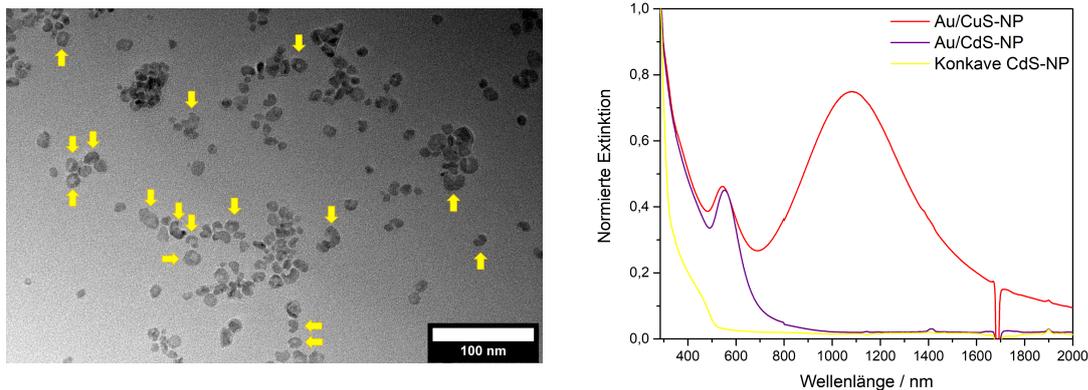


Abbildung 5.13.: **Links:** TEM-Bild konkaver CdS-Nanopartikel erhalten durch Kationenaustausch von Kupfer zu Cadmium an heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel und anschließendes selektives Ätzen der Gold-Domänen mit Kaliumcyanid. Einige der konkaven Nanopartikel sind mit einem Pfeil auf die Kavität gekennzeichnet. **Rechts:** UV/Vis/NIR-Spektren der durch Kationenaustausch von Kupfer zu Cadmium an heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln erhaltenen heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikeln (violett), sowie der nach selektiven Ätzen erhaltenen konkaven CdS-Nanopartikel (gelb) im Vergleich zu den vorgelegten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln (rot).

Partikeln entfernt. So konnten konkave CdS-Nanopartikel erhalten werden, welche in Abbildung 5.13 dargestellt sind. Zudem sind dort UV/Vis/NIR-Spektren der heterostrukturierten Au/CdS- und der konkaven CdS-Nanopartikel gezeigt.

Die erhaltenen konkaven CdS-Nanopartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $15.1 \text{ nm} \pm 2.9 \text{ nm}$ und deren Kavitäten einen von $5.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$. Die dazugehörigen Größenverteilungen sind im Anhang in Abbildung A.10 und A.11 dargestellt. Auf den TEM-Aufnahmen zeigt sich, dass das Ätzen mit Kaliumcyanid annähernd vollständig die Gold-Nanopartikel auflöst. Heterostrukturierte Au/CdS-Nanopartikel sind nur vereinzelt vorhanden. Die erhaltenen Kavitäten sind im Durchschnitt etwa halb so groß wie die eingesetzten Gold-Nanopartikel, während die Größe der konkaven CdS-Nanopartikel nur um etwa 5 nm geringer ist als die der eingesetzten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel. Auch hier sind die nicht vollständig eingebetteten Gold-Nanopartikel und die unstabilisierte Oberfläche der Kavität nach dem Ätzen ursächlich für die Größenänderung der Kavität. Die Ergeb-

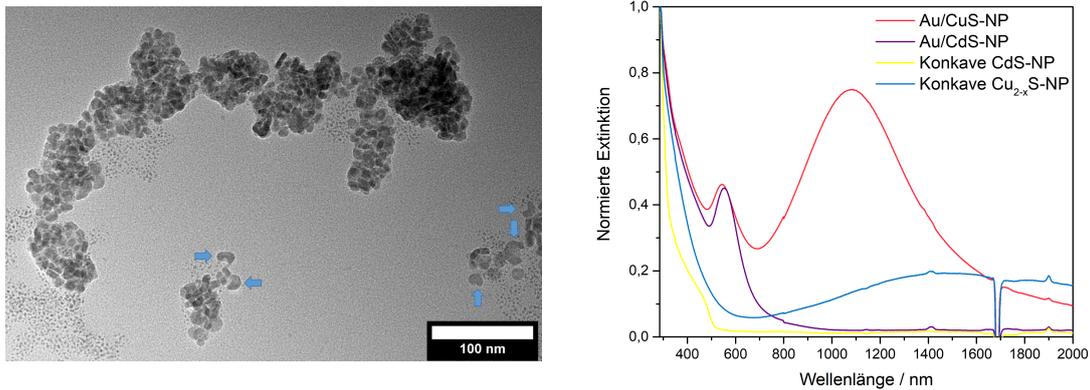


Abbildung 5.14.: **Links:** TEM-Bild konkaver Cu_{2-x}S-Nanopartikeln erhalten durch Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer an konkaven CdS-Nanopartikel. Einige der konkaven Nanopartikel sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. **Rechts:** UV/Vis/NIR-Spektren der durch Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer an konkaven CdS-Nanopartikeln erhaltenen konkaven Cu_{2-x}S-Nanopartikeln (blau), sowie der Produkte der vorangegangenen Syntheseschritte (rot, violett und gelb).

nisse sind ähnlich zu den von HINRICHS erzielten.^[60] In den UV/Vis/NIR-Spektren der Dispersionen zeigt sich nach dem Kationenaustausch von Kupfer zu Cadmium eine deutliche Änderung im NIR-Bereich. Die breite LSPR-Bande des Covellins ist nicht mehr zu sehen, wodurch der Kationenaustausch als erfolgreich angesehen werden kann. Die LSPR-Bande des Golds ist entgegen dem zu erwartenden Trend um 11 nm bathochrom zu 553 nm verschoben. Mit dem Kationenaustausch ändert sich die Permittivität ϵ_λ der Umgebung von Covellin mit 6.4^[244] zu Cadmium(II)sulfid mit 5.29^[240], jeweils berechnet aus dem Brechungsindex n_λ nach einer vereinfachten SELLMEIER-Gleichung

$$\epsilon_\lambda = n_\lambda^2. \quad (5.3)$$

Somit wäre nach Gleichung 2.37 eine Verschiebung zu höheren Frequenzen also kleineren Wellenlängen zu erwarten.

An den beschriebenen konkaven CdS-Nanopartikeln wurde ein weiterer Kationenaustausch von Cadmium zurück zu Kupfer durchgeführt. TEM-Bilder der erhaltenen Nanopartikel sind in Abbildung 5.14 links dargestellt, das dazugehörige UV/Vis/NIR-Spektrum rechts.

Die erhaltenen konkaven Cu_{2-x}S -Nanopartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $13.1 \text{ nm} \pm 3.1 \text{ nm}$. Die dazugehörigen Größenverteilungen sind im Anhang in Abbildung A.12 dargestellt. Da die Partikel auf den TEM-Bildern sehr nah beieinander und übereinander liegen kann keine ausreichende Anzahl von Kavitäten ausgemessen werden, um einen durchschnittlichen Durchmesser oder eine aussagekräftige Größenverteilung zu erstellen. Die beobachteten Kavitäten haben eine Größe im Bereich von 5 nm bis 10 nm, womit sie im gleichen Größenbereich wie die Kavitäten der konkaven CdS-Nanopartikel vor dem Kationenaustausch liegen. In den UV/Vis/NIR-Spektren ist die Bandkante der CdS-Nanopartikel nicht mehr sichtbar. Stattdessen tritt die LSPR Bande der Cu_{2-x}S -Nanopartikel mit Maximum bei etwa 1400 nm auf. Es kann somit geschlossen werden, dass der Kationenaustausch erfolgreich stattgefunden hat. Die LSPR-Bande passt zu Cu_{2-x}S -Nanopartikeln, die genaue spektrale Position bei Cu_{2-x}S -Nanopartikeln ist wie bereits erwähnt abhängig von der genauen Zusammensetzung des Kupfer(I)sulfids.^[242]

Auch auf diesem Syntheseweg konnten konkave Kupfer(I)sulfid-Nanopartikel erhalten werden. Jedoch zeigte sich hier ein ähnliches Problem, wie beim Syntheseweg über heterostrukturierte Au/CdS-Nanopartikel, einen selektiven Ätzschritt und anschließenden Kationenaustausch. Die Ausbeute konkaver Nanopartikel ist, wahrscheinlich durch die Kationenaustauschreaktion an konkaven Nanopartikeln, gering. Zudem wurden die Dispersionen stark verdünnt erhalten. Im Gegensatz zum Syntheseweg ausgehend von Au/CdS-Nanopartikeln scheint eine Aufskalierung und eine darauffolgende Aufkonzentration der erhaltenen Dispersion hier grundsätzlich möglich. Auch hier waren Experimente zur Untersuchung der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen mit anderen Nanopartikeln nicht möglich.

5.2.3. Zusammenfassung

Die Synthese konkav geformter plasmonischer Nanopartikel aus dem Material Kupfer(I)sulfid (Cu_{2-x}S) ist über zwei Syntheserouten mittels Kationenaustauschreaktionen und selektivem Ätzen gelungen. Diese gingen aus von heterostrukturierten Au/CdS- bzw. Au/CuS-Nanopartikeln.

Ein selektives Ätzen der Gold-Domäne heterostrukturierter Au/CuS-Nanopartikel war nicht möglich, da sich das CuS ebenfalls auflöste.

An den Au/CdS-Nanopartikeln konnte durch selektives Ätzen mit Kaliumcyanid oder Iod die Gold-Domäne entfernt werden, sodass konkave CdS-Nanopartikel erhalten wurden. Durch einen Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer konnten

anschließend plasmonische, konkave Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten werden. Die Ausbeute konkaver Nanopartikel dieser Syntheseroute ist jedoch gering und die erhaltene Dispersion liegt verdünnt vor. Somit konnten an diesen Partikeln keine Experimente zur Untersuchung der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung durchgeführt werden.

Aus Au/CuS-Nanopartikeln konnten durch Kationenaustausch von Kupfer zu Cadmium zu Au/CdS-Nanopartikel erhalten werden. Nach einer thermischen Behandlung zur Ausheilung von Kristalldefekten des Cadmium(II)sulfids wurde erfolgreich mittels Cyanid-Ätzens die Gold-Domäne entfernt. Die erhaltenen konkaven CdS-Nanopartikel wurden über einen Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer in Kupfer(I)sulfid überführt, sodass konkave Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten wurden. Hier zeigten sich ebenfalls eine geringe Ausbeute der konkaven Nanopartikel und eine verdünnte Dispersion, sodass auch mit diesen Partikeln keine Untersuchungen der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen möglich waren.

Es konnte somit erfolgreich die Synthese konkaver Nanopartikel aus einem Material mit LSPR durchgeführt werden. Weitere Optimierungen der genutzten Synthesen scheinen aber nötig, um die Ausbeute konkaver Nanopartikel zu steigern. Diese nimmt durch die Kationenaustauschreaktion ab, da die dünnen Strukturen an den Rändern der Kavitäten während der Reaktion ihre Form ändern bzw. verlieren. Hohe Konzentrationen konkaver Nanopartikel sind für experimentelle Untersuchungen von Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen jedoch unabdingbar, da ansonsten die durch *Depletion Attraction* hervorgerufene Agglomeration die Beobachtung der Einlagerung in Kavitäten erschwert. Zudem sind Untersuchungen der Änderung der plasmonischen Eigenschaften durch Einlagerung konvexer Nanopartikel durch *Depletion Attraction* weiterhin ausstehend.

5.3. Untersuchung der Wechselwirkungen in dualplasmonischen Nanopartikeln

5.3.1. Stand der Forschung

Das Verständnis der plasmonischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel beruht auf den Arbeiten von Mie im Jahr 1908.^[103] Das Interesse an solchen Partikeln wuchs schnell und die Prozesse, welche der Anregung einer LSPR folgen, konnten aufgeklärt werden.^[110, 118]

Durch eine Vielzahl verschiedener Systeme, darunter heterostrukturierte Nanopartikel, konnten die Wechselwirkungen von LSPR mit verschiedenen Materialklassen beobachtet werden. So wird bspw. die Fluoreszenz halbleitender Nanopartikel bei direktem Kontakt zu plasmonischen Nanopartikeln ausgelöscht.^[245] Befindet sich ein halbleitendes Nanopartikel jedoch in geringem Abstand zu einem plasmonischen Nanopartikel wird die Fluoreszenz möglicherweise sogar verstärkt.^[246, 247] Gleichartige plasmonische Nanopartikel wechselwirken ebenfalls abhängig von ihrem Abstand zueinander, wodurch die LSPR-Bande der Partikel bathochrom verschoben und verbreitert wird.^[248] Dies führt dazu, dass agglomerierte oder gelierte plasmonische Nanopartikel keine oder keine intensive LSPR aufweisen.^[45, 249] Die Kombination zweier plasmonischer Materialien in heterostrukturierten Nanopartikeln führt generell zu Nanopartikeln die in UV/Vis/NIR-Spektren zwei LSPR-Banden zeigen. Je nach spektralem Abstand der LSPR-Banden können diese jedoch überlappen, sodass die einzelnen LSPR-Banden in einer gemeinsamen LSPR-Bande (evtl. mit einer Schulter) auftreten.^[46, 52, 55, 250, 251, 252] In Legierungen plasmonischer Materialien hingegen, tritt nur eine LSPR-Bande auf, deren spektrale Position abhängig von den Anteilen der Materialien zwischen den LSPR-Banden der Reinmaterialien einstellbar ist.^[252, 253]

In der Literatur sind einige Synthesen heterostrukturierter, dualplasmonischer Nanopartikel mit spektral getrennten LSPR-Banden (ohne oder mit nur wenig Überlapp) bekannt. Beispiele hierfür sind Gold/Kupfer(I,II)sulfid-,^[52] Gold/Kupfer(I)selenid-^[50, 58] und Gold/Indium(III)oxid-Nanopartikel.^[126] Wechselwirkungen zwischen den LSPR in dualplasmonischen Nanopartikeln wurden jedoch nur von SHAN *et al.* untersucht. In der Arbeit von SHAN *et al.* wurden die LSPR jedoch nicht resonant angeregt, sondern eine Anregungswellenlänge gewählt, welche hypsochrom zu den LSPR-Banden von Gold bzw. Kupfer(I)selenid lagen (380 nm bzw 800 nm). In transi-

enten Absorptionsspektren zeigte sich für beide Anregungswellenlängen eine transiente Antwort beider Materialien in den heterostrukturierten Au/Cu_{2-x}Se-Nanopartikeln. Jedoch zeigten reine Cu_{2-x}Se-Nanopartikel bei beiden dieser Anregungswellenlängen ebenfalls eine transiente Antwort.^[58] In der Literatur ist eine Untersuchung der Reaktion dualplasmonischer Nanopartikel auf eine resonante Anregung der LSPR bisher nicht bekannt.

5.3.2. Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikel

Für die Synthese dualplasmonischer Gold/Indium(III)zinn(IV)oxid-Nanopartikeln (SnO₂:In₂O₃, engl. *indium tin oxide*, ITO) wurde eine von MOHAMED *et al.* entwickelte, unveröffentlichte Vorschrift^[55] genutzt, welcher eine Synthese heterostrukturierter Au/In₂O₃-Nanopartikel von GORDON und SCHAAK^[126] zu Grunde liegt. Der Syntheseweg basiert nicht auf einer heterogenen Nukleation von Indium(III)oxid-Domänen auf vorgelegten Gold-Nanopartikeln oder andersherum. Stattdessen verläuft er über die Bildung von Nanopartikeln einer Gold-Indium-Legierung, aus welcher sich im Laufe der Reaktion die Indium(III)oxid-Domäne bildet. Dabei bildet sich ebenfalls die Gold-Domäne zurück.^[126] Durch anteiliges Ersetzen des Indium-Präkursors durch einen Zinn-Präkursor können durch leichte Anpassungen der Synthese heterostrukturierte Au/ITO-Nanopartikel erhalten werden. Die Synthese der verwendeten Gold-Nanopartikel ist in Absatz 4.2.1.2, das Aufwachsen von ITO in Unterabschnitt 4.3.3 beschrieben. Die erhaltenen Nanopartikel zeichnen sich durch zwei spektral separierte LSPR-Banden aus; die des Golds befindet sich im sichtbaren, die der ITO-Domäne im nahinfraroten Spektralbereich. Bemerkenswert ist hierbei, dass durch die Zinn-Konzentration in den Nanopartikeln die Lage der LSPR-Bande beeinflusst werden kann. Wird der Zinn-Anteil ausgehend von Indium(III)oxid, dessen LSPR-Bande bei 4500 nm im nahinfraroten Spektralbereich^[126] liegt, erhöht, verschiebt sich die LSPR-Bande bis zu einem Anteil zwischen 10 % und 15 % hypsochrom bis zu etwa 1600 nm. Eine weitere Erhöhung des Zinn-Anteils verschiebt die LSPR-Bande wieder bathochrom.^[54] Durch Einbringung von Zinn(IV)-Ionen in Indium(III)oxid erhöht sich zunächst die freie Ladungsträgerdichte, da pro Zinn(IV)-Kation ein Elektron mehr abgegeben wird als von einem Indium(III)-Kation. Wird der Zinn-Anteil weiter gesteigert, liegt ein geringer Anteil des Zinns als Zinn(II)-Kationen vor, welche als Elektronenakzeptoren fungieren und so die freie Ladungsträgerdichte senken.^[54, 254]

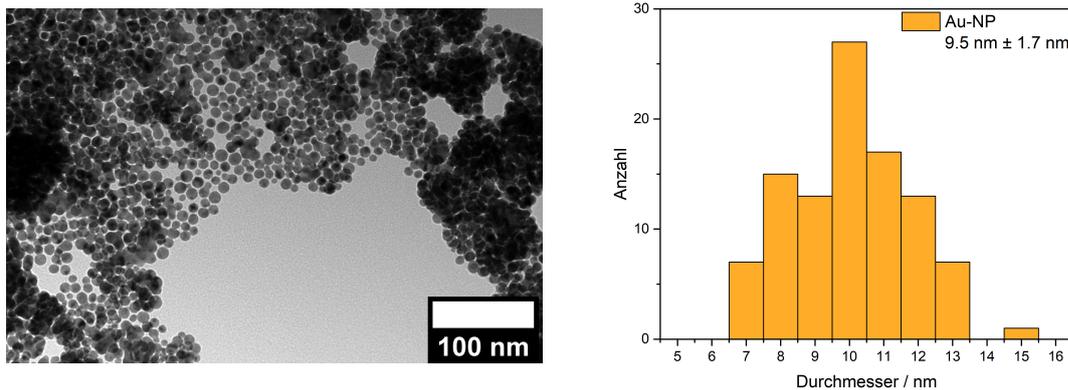


Abbildung 5.15.: **Links:** TEM-Bild der Gold-Nanopartikel hergestellt nach einer Vorschrift von GORDON und SCHAAK.^[126] Einige Nanopartikel sind miteinander verschmolzen, zudem sind kleinere Agglomerate sichtbar. Es sind stets runde Abbilder der Nanopartikel sichtbar, wodurch von quasisphärischen Nanopartikeln ausgegangen werden kann. **Rechts:** Größenverteilung der Gold-Nanopartikel, erhalten durch Vermessen von 100 Nanopartikeln auf TEM-Bildern. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt $9.5 \text{ nm} \pm 1.7 \text{ nm}$.

TEM-Bilder der für die Synthese der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel vorgelegten Gold-Nanopartikel sind in Abbildung 5.15 links und die Größenverteilung ebendieser Partikel rechts dargestellt.

Auf den TEM-Bildern ist zu sehen, dass einige Nanopartikel miteinander verschmolzen vorliegen. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt $9.5 \text{ nm} \pm 1.7 \text{ nm}$. Zudem sind kleinere Agglomerate sichtbar, dies ist auf das Waschen während der Probenpräparation zurückzuführen. Hierbei werden die stabilisierenden Liganden (in diesem Fall Oleylamin) von der Oberfläche entfernt. Durch das Eintrocknen der Dispersion auf dem Probenträger gelangen die Nanopartikel in direkten Kontakt und koaleszieren miteinander, ähnlich einer Gelierung.^[255] Da sich weder in den UV/Vis/NIR-Spektren dieser Probe noch in einer DLS-Messung einer nach selber Vorschrift hergestellter Nanopartikel-Dispersion (siehe Abbildung A.13 im Anhang) Hinweise auf eine Agglomeration oder Koaleszenz der Partikel im Kolloid sichtbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass dies tatsächlich während der Probenpräparation für die TEM-Messungen geschehen ist.

Ein UV/Vis/NIR-Spektrum der Gold-Nanopartikel ist in Abbildung 5.16 gezeigt. In diesem zeigt sich die für Gold-Nanopartikel in dieser Größe typische LSPR-Bande

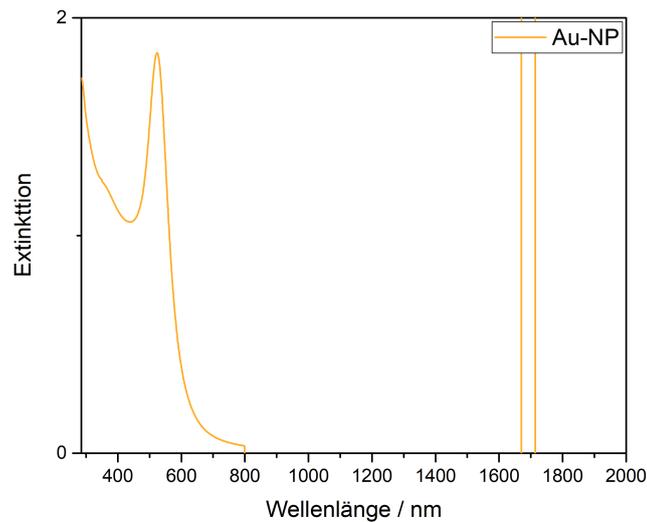


Abbildung 5.16.: UV/Vis/NIR-Spektrum der nach GORDON und SCHAAK^[126] synthetisierten Gold-Nanopartikel Dispersion in Toluol. Das Maximum der LSPR-Bande liegt bei 524 nm. Der Sprung der Messdaten bei 800 nm ist auf einen Gitter- und Detektorwechsel, die starke Absorption um 1685 nm ist auf einen Fehler der Grundlinienkorrektur der ersten Obertonschwingung der aromatischen C–H-Schwingung des Toluols zurückzuführen.^[256, 257]

bei 524 nm.^[126] Die sprunghafte Änderung der Extinktion bei 800 nm ist auf einen Wechsel der optischen Gitter und des Detektors während der Messung zu erklären. Diese sollte zwar durch die Grundlinienkorrektur ausgeglichen werden, jedoch können schon kleinste Änderungen im Strahlengang (bspw. eine minimale Veränderung der Position der Küvette) diesen Fehler verursachen. Die um 1685 nm auftretende Änderung der Extinktion ist auf einen Fehler der Grundlinienkorrektur der ersten Obertonschwingung der aromatischen C–H-Schwingung des Toluols zurückzuführen.^[256] Diese Schwingung des Toluols ist so intensiv, dass sie große Extinktionen im Bereich von 7 bis 10 erreichen kann. Diese kann sich durch kleiner Änderungen im Strahlengang oder die Ungenauigkeit des Spektrometers in diesem Extinktionsbereich ändern, woraus eine sprunghafte Änderung der Extinktion nach Grundlinienkorrektur resultiert.^[257] Würde die auf den TEM Bildern beobachtete Agglomeration auch in Lösung stattfinden, wäre die LSPR-Bande stark verbreitert und das Spektrum würde einen erhöhten Untergrund aufweisen.^[45] Da dies nicht zu beobachten ist, kann von einer kolloidal stabilen Nanopartikel-Dispersion ausgegangen werden.

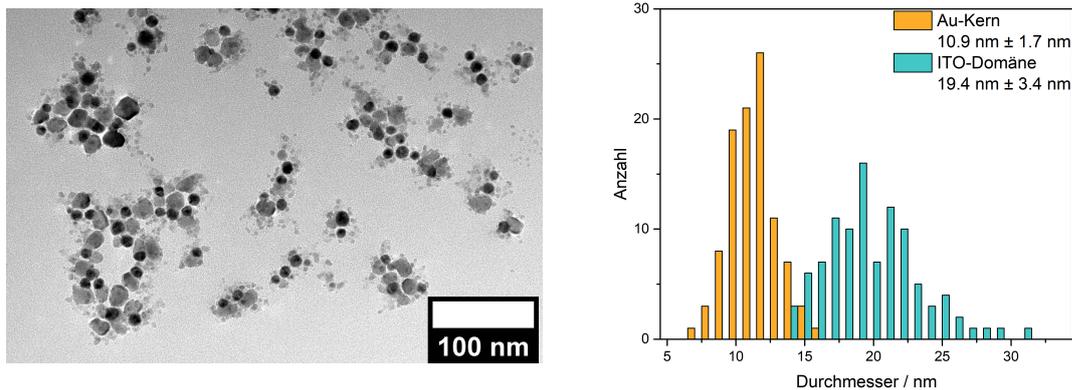


Abbildung 5.17.: **Links:** TEM-Bild der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel hergestellt nach einer unveröffentlichten Vorschrift von MOHAMED *et al.*^[55] welche auf einer Vorschrift von GORDON und SCHAAK basiert.^[126] Neben den heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikeln sind auch reine Gold- und ITO-Nanopartikel zu sehen. **Rechts:** Größenverteilung der Au-Kerne, sowie der ITO-Domänen erhalten durch Vermessen von 100 Nanopartikeln auf TEM-Bildern. Der durchschnittliche Durchmesser (bestimmt durch Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln auf TEM-Bildern mit der Software ImageJ^[236]) beträgt 10.9 ± 1.7 nm für die Au-Kerne und 19.4 ± 3.4 nm für die ITO-Domänen.

Diese Partikel wurden in einer Synthese nach der unveröffentlichten Vorschrift von MOHAMED *et al.*^[55] vorgelegt, um Indium(III)zinn(IV)oxid-Domänen mit einem Zinn-Anteil von 5 mol% aufzuwachsen. TEM-Aufnahmen der daraus erhaltenen heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel, sowie der daraus erhaltenen Größenverteilung von Gold-Kernen und der ITO-Domäne sind in Abbildung 5.17 links bzw. rechts dargestellt.

Auf den TEM-Bildern der Partikel sind sowohl heterostrukturierte Au/ITO-Nanopartikel als auch reine Au- und ITO-Nanopartikel sichtbar. Der Anteil der heterostrukturierten Partikel beträgt 62%. 21% der Partikel sind reine Gold-Nanopartikel und 17% sind reine ITO-Nanopartikel. Bei dieser Auszählung wurde jedoch die Vielzahl sehr kleiner ITO-Partikel nicht berücksichtigt, da diese schwer gegeneinander abzugrenzen sind. In den heterostrukturierten Nanopartikeln beträgt der durchschnittliche Durchmesser der Au-Kerne 10.9 ± 1.7 nm und der der ITO-Domänen 19.4 ± 3.4 nm; bestimmt durch Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln auf TEM-Bildern mit

der Software ImageJ.^[236] Die Größe der Gold-Nanopartikel ist im Vergleich zu vor der Aufwachssynthese um knapp 1 nm angestiegen. Da der Mechanismus über eine Legierungsbildung zwischen Gold und Indium stattfindet ist zu vermuten, dass in den Gold-Domänen der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel etwas Indium zurückbleibt, wodurch die Domäne leicht vergrößert wird. GORDON und SCHAAK beobachten ebenfalls eine leichte Vergrößerung der Gold-Domäne im Verlaufe der Reaktion.^[126] Die ITO-Domänen scheinen keine dominante Form aufzuweisen, so können annähernd sphärische aber auch elongierte oder unregelmäßig geformte Domänen beobachtet werden.

In Abbildung 5.18 ist ein UV/Vis/NIR-Spektrum der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel im Vergleich zu einem Spektrum der vorgelegten Au-Nanopartikel gezeigt.

Die LSPR der Gold-Domäne verschiebt sich hypsochrom von 524 nm vor dem Wachstumsschritt zu 449 nm nach dem Wachstumsschritt. Eine Änderung der Permittivität der Umgebung kann dies nicht erklären. Die Permittivität ϵ_λ , welche nach einer vereinfachten SELLMIEIER-Gleichung^[258] (siehe Gleichung 5.3) aus dem Brechungsindex n_λ für ITO^e der nach KÖNIG *et al.* 1.89 bei 524 nm beträgt,^[259] als 3.57 gegeben ist, ist größer als die von Toluol mit 2.38.^[239] Somit sollte ein Aufwachsen von ITO eine bathochrome Verschiebung zur Folge haben. Als Ursache für die Verschiebung ist die Legierungsbildung mit Indium verantwortlich. Diese scheint im Verlaufe der Reaktion bestehen zu bleiben, sodass diese auch in den heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikeln noch besteht.^[126] Das Maximum der LSPR-Bande des ITO kann nicht beobachtet werden, da sich dies außerhalb des gemessenen Spektralbereichs befindet, somit ist der Zinn-Anteil der ITO-Domänen geringer als 5 mol%.^[54] Der Sprung in den Spektren bei 800 nm ist auf einen Wechsel des optischen Gitters und des Detektors im Spektrometer und einen damit verbundenen Fehler während der Grundlinienkorrektur zurückzuführen. Die intensive Absorption um 1685 nm resultiert aus einer fehlerhaften Grundlinienkorrektur der ersten Obertonschwingung der aromatischen C–H-Schwingung des Toluols.^[54, 256] Beide Fehler können auf minimale Änderungen im Strahlengang, wie z. B. eine leicht veränderte Position der Küvette, zurückgeführt werden.^[257]

Aus den UV/Vis/NIR-Spektren kann nicht auf die Natur einer möglichen Wechselwirkung der beiden LSPR geschlossen werden, da die durch die Kurzlebigkeit der

^eDie zitierte Quelle hat handelsübliches ITO-beschichtetes Glas für die Messungen verwendet, welches üblicherweise über einen Zinn-Anteil von 10 wt% (≈ 10 mol%) verfügt.^[259, 260, 261]

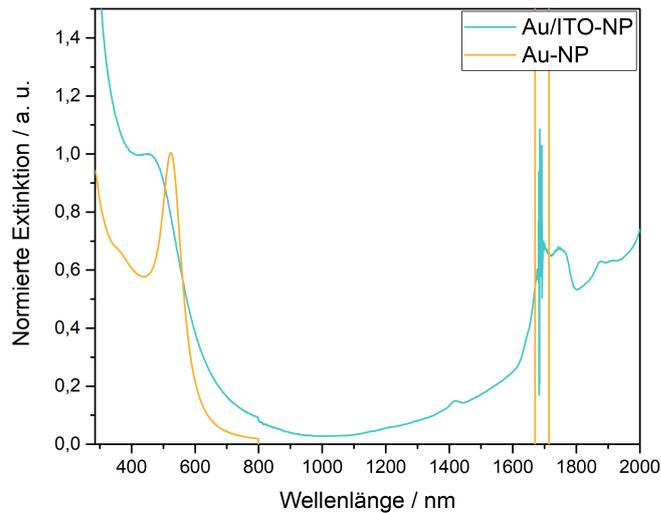


Abbildung 5.18.: UV/Vis/NIR-Spektrum der nach heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel Dispersion in Toluol (blau) hergestellt nach einer unveröffentlichten Vorschrift von MOHAMED *et al.*^[55] welche auf einer Vorschrift von GORDON und SCHAAK basiert.^[126] Zum Vergleich ist ein UV/Vis/NIR-Spektrum der nach GORDON und SCHAAK^[126] synthetisierten, vorgelegten Au-Nanopartikel (gelb) gezeigt. Das Maximum der LSPR-Bande der vorgelegten Au-Nanopartikel liegt bei 524 nm, das der Au-Domäne der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel liegt bei etwa 449 nm. Der Sprung der Messdaten bei 800 nm ist auf einen Gitter- und Detektorwechsel, die starke Absorption um 1685 nm ist auf einen Fehler der Grundlinienkorrektur der ersten Obertonschwingung der aromatischen C–H-Schwingung des Toluols zurückzuführen.^[256, 257]

LSPR benötigte Zeitaufösung mit dieser Messmethode nicht erreicht werden kann. Dies kann bspw. mittels transiente Absorptionsspektroskopie bewerkstelligt werden. Für die Messung der transienten Absorption ist die LSPR des ITO ausreichend ausgeprägt, um diese anzuregen und die transiente Antwort des Systems zu beobachten. Es wurden dafür Messungen mit Anregung bei 500 nm und 1600 nm und die transiente Absorption im sichtbaren Spektralbereich gemessen, die vollständigen Spektren sind im Anhang in Abbildung A.14 und A.15 gezeigt. Die transienten Absorptionsspektren nach Anregung bei 500 nm nach 700 fs, 2 ps und 30 ps sind in Abbildung 5.19 dargestellt.

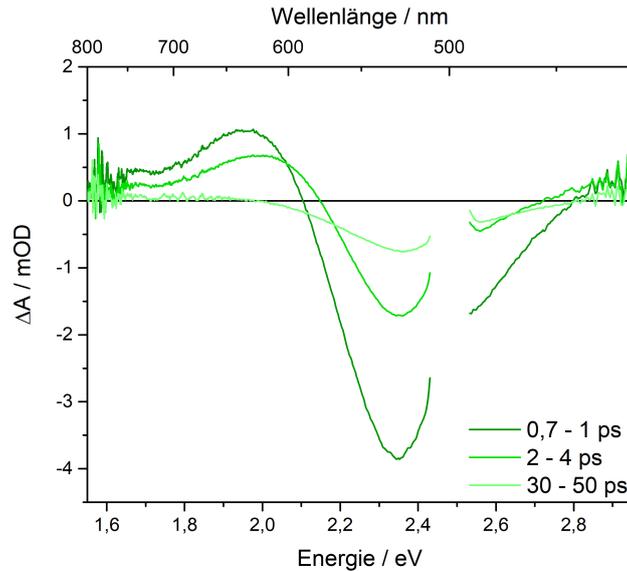


Abbildung 5.19.: Transientes Absorptionsspektrum der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel im sichtbaren Spektralbereich bei resonanter Anregung der Gold-Domäne mit einer Wellenlänge von 500 nm. Es ist ein spektrales Ausbleichen, sowie die bathochrom verschobene induzierte Absorption erkennbar. Von der hypsochrom verschobenen induzierten Absorption ist nur der Ansatz sichtbar.

In den transienten Absorptionsspektren kann die transiente Reaktion der Gold-LSPR auf eine resonante Anregung, also die Relaxationsprozesse, in ihrer typischen Form beobachtet werden.^[118] Das Minimum des Ausbleichens liegt bei etwa 527 nm. Hypso- und bathochrom dazu verschoben liegt die induzierte Absorption, wobei von der hypsochrom verschobenen induzierten Absorption nur ein Ansatz erkennbar ist. Im zeitlichen Verlauf, innerhalb einiger hundert Pikosekunden, nimmt sowohl die Intensität des Ausbleichens, als auch die der induzierten Absorption ab. Das System relaxiert in den Grundzustand. Hierbei ist zu beachten, dass diese Messung auch die transiente Absorption der reinen Gold-Nanopartikel abbildet, da diese einen Anteil von etwa einem Fünftel an der Probe haben. Dies trägt zu einer ausgeprägteren transienten Absorption des Systems bei.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den in Abbildung 5.20 dargestellten transienten Absorptionsspektren nach Anregung der ITO-LSPR bei 1600 nm. Auch in diesen kann das Ausbleichen der Gold-LSPR und die dazu verschobene induzierte Absorption beobachtet werden. Das Minimum des Ausbleichens im sichtbaren Bereich kann durch ein auf das Dispersionsmittel zurückzuführendes Messartefakt nur grob auf et-

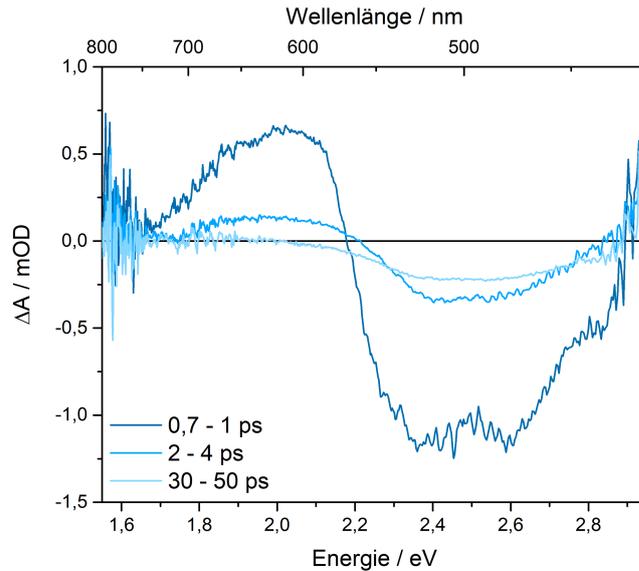


Abbildung 5.20.: Transientes Absorptionsspektrum der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel im sichtbaren Spektralbereich bei resonanter Anregung der ITO-Domäne mit einer Wellenlänge von 1600 nm. Es ist ein spektrales Ausbleichen, sowie die bathochrom verschobene induzierte Absorption erkennbar. Von der hypsochrom verschobenen induzierten Absorption ist nur der Ansatz sichtbar.

wa 500 nm abgeschätzt werden. Auch wenn durch die Messungen nur die Relaxation der durch die LSPR angeregten Ladungsträger beobachtet werden können, liegt die Vermutung nahe, dass zumindest ein Energieübertrag zwischen beiden Materialien stattfindet. Da dieser bereits 700 fs nach Anregung des Systems zu beobachten ist, muss die Wechselwirkung elektronischer Natur sein, da phononische Prozesse auf dieser Zeitskala nicht stattfinden.^[113, 114, 115] Aufgrund der Ähnlichkeit der gemessenen transienten Antworten des Systems im sichtbaren Bereich, scheint aber auch eine Wechselwirkung der beiden LSPR möglich. Die Änderung der Intensität der transienten Absorption ist jedoch im Vergleich zur resonanten Anregung mit 500 nm jedoch geringer. Dies liegt einerseits daran, dass die reinen Gold-Nanopartikel kein Licht absorbieren und so auch keine transiente Absorption zeigen und andererseits daran, dass nun die reinen ITO-Nanopartikel einen Teil des anregenden Lichts absorbieren.

Entsprechend der in Unterabschnitt 2.3.2 aufgestellten Hypothesen bzgl. der zugrundeliegenden Mechanismen kann durch die erhaltenen Ergebnisse eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Zwar könnte die ITO-LSPR mit einer ungefähren Frequenz von 145 THz durch die Gold-LSPR mit Frequenz von 667 THz

angeregt werden. Es ist jedoch nicht möglich, dass eine LSPR durch eine niedereenergetischere LSPR angeregt wird.^[73] Auch eine Wechselwirkung durch Plasmonen induzierten Resonanzenergietransfer kann ausgeschlossen werden, da der hierfür nötige spektrale Überlapp zwischen Metall und Halbleiter hier nicht vorliegt.^[123, 124] Ein Energieübertrag durch Wechselwirkung über eine Schwebungsfrequenz^[73, 122] kann ebenfalls den Energieübertrag erklären. Mit einer ungefähren Breite der Gold-LSPR von 434 nm - 600 nm (690 THz - 499 THz) sind Schwebungsfrequenzen von bis zu 191 THz (1569 nm) möglich. Somit sind ebenfalls langwelligere Schwebungsfrequenzen möglich, wodurch eine Schwebung der Gold-LSPR die ITO-LSPR resonant anregen kann. Umgekehrt ist es jedoch nicht möglich dass eine ITO-LSPR die Schwebung innerhalb der Gold-Domäne anregt, wodurch eine Schwebung die beobachtete Wechselwirkung nur in einer Richtung erklären würde. Ein Übertrag durch LAND-AU-Dämpfung^[114, 115, 121] generierter heißer Ladungsträger ist ebenfalls möglich.

Die Untersuchungen an dualplasmonischen, heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikeln konnten grundlegend zeigen, dass unabhängig davon welche LSPR resonant angeregt wurde, eine transiente Antwort im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden konnte. Da die Form der transiente Absorption in beiden Fällen ähnlich ist und der transienten Antwort reiner Gold-Nanopartikel ähnelt (siehe Abbildung 5.24) kann die Anregung einer LSPR in der Gold-Domäne vermutet werden.

5.3.3. Gold/Covellin-Nanopartikel

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften hinsichtlich einer Wechselwirkung der LSPR beider Materialien von heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln untersucht und vorgestellt. Dafür werden zunächst die Ergebnisse von reinen Au- und CuS-Nanopartikeln sowie einer Mischung der beiden Dispersionen beschrieben und erklärt, bevor diese mit den Ergebnissen der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln verglichen werden. Anschließend werden die Ergebnisse von heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Größen der Covellin-Domäne aufgezeigt.

Gold-Nanopartikel

In der Synthese von heterostrukturierten Nanopartikeln werden Gold-Nanopartikel häufig als Keime beim keimvermittelten Wachstum eingesetzt, da sie synthetisch einfach zugänglich und meist sehr stabile Kolloide bilden. Somit bietet sich eine

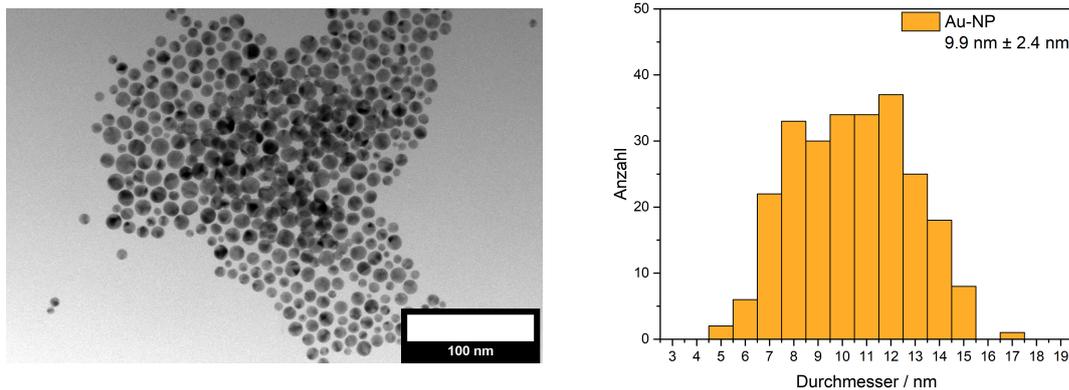


Abbildung 5.21.: **Links:** TEM-Bild der Gold-Nanopartikel hergestellt nach einer Vorschrift von SUN *et al.*,^[52] wie sie in Absatz 4.2.1.1 beschrieben ist. Die Nanopartikel liegen deutlich voneinander getrennt vor und es sind keine Agglomerate sichtbar. Es sind stets runde Abbilder der Nanopartikel sichtbar, wodurch von quasisphärischen Nanopartikeln ausgegangen werden kann. **Rechts:** Größenverteilung der Gold-Nanopartikel, erhalten durch Vermessen von 250 Nanopartikeln auf TEM-Bildern. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt $9.9 \text{ nm} \pm 2.4 \text{ nm}$.

breite Palette an Systemen, an denen Wechselwirkungen zwischen der LSPR der Gold-Nanopartikel und anderen Materialien untersucht werden können.

Die Synthese der Oleylamin-stabilisierten Gold-Nanopartikel erfolge wie in Absatz 4.2.1.1 beschrieben nach einer Vorschrift von SUN *et al.*^[52] Die Partikel wurden als eine tiefrote Dispersion erhalten. Durch Auswertung von TEM-Aufnahmen konnte die Größe und Form der Nanopartikel bestimmt werden. Für die Gold-Nanopartikel (siehe Abbildung 5.21 links) wurde durch Auszählen von 250 Nanopartikeln mit der Software ImageJ^[236] eine durchschnittliche Größe von $9.9 \text{ nm} \pm 2.4 \text{ nm}$ bestimmt. Die bestimmte Größenverteilung ist in Abbildung 5.21 rechts dargestellt. Die Form der auf den TEM-Aufnahmen sichtbaren Partikel stellt sich stets rund dar. Da keine andere Formen beobachtet werden, wie es für anisotrope Nanopartikel zu erwarten wäre, kann von einer quasisphärischen Form der Gold-Nanopartikel ausgegangen werden.

Die Kristallinität der Partikel konnte durch XRPD-Messungen bestätigt werden (siehe Abbildung 5.22). Hierbei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Referenzwerten des ICDD (PDF Nummer 01-071-3755^[187]). Die Partikel weisen eine

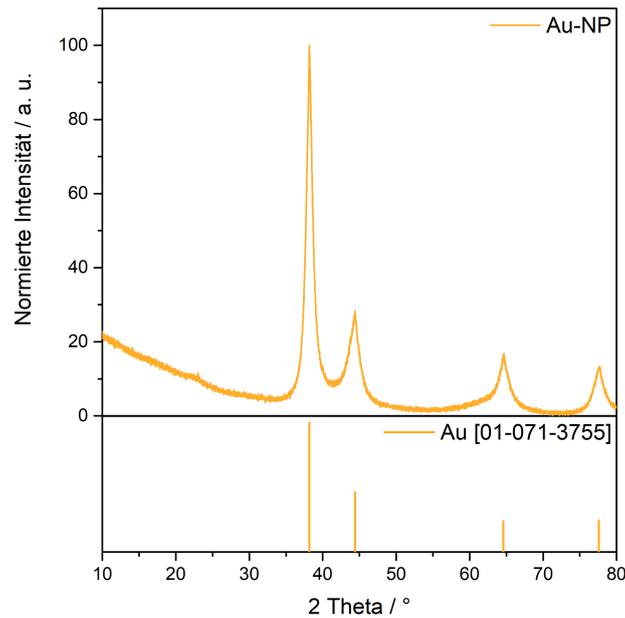


Abbildung 5.22.: RÖNTGENpulverdiffraktogramm der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold-Nanopartikel. Ein Vergleich mit einer Referenz des ICDD (PDF Nummer 01-071-3755^[187]) zeigt sehr gute Übereinstimmung. Gold liegt in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur vor, die Reflexe sind durch die geringen Kristallitgröße verbreitert.

kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (kubisch dichteste Kugelpackung) auf. In dieser Kristallstruktur sitzen Gold-Atome sowohl auf den Ecken, als auch auf den Flächenmitten eines Würfels. Diese Kristallstruktur tritt auch bei makroskopischem Gold auf.^[262] Aufgrund der geringen Größe der Nanopartikel sind die Reflexe im Diffraktogramm verbreitert, da die Anzahl der Gitterebenen im Gegensatz zu makroskopischen Kristallen sehr begrenzt ist. Aus dieser Verbreiterung kann mit Hilfe der SCHERRER-Gleichung (siehe Gleichung 3.12) auf die Kristallitgröße geschlossen werden.^[185] Es ergibt sich nach Auswertung des intensivsten Reflex bei 38.2° eine Kristallitgröße von 9.18 nm. Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus der TEM erhaltenen Wert.

Die optischen Eigenschaften der Gold-Nanopartikel im sichtbaren Spektralbereich werden durch die in Abschnitt 2.3 erklärte LSPR und Interbandübergänge bestimmt. Die in Abbildung 5.23 sichtbare Bande mit Maximum bei 526 nm kann der LSPR zugeordnet werden und die Lage der LSPR ist in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten^[126] Ergebnissen und trägt durch die Absorption von grünem

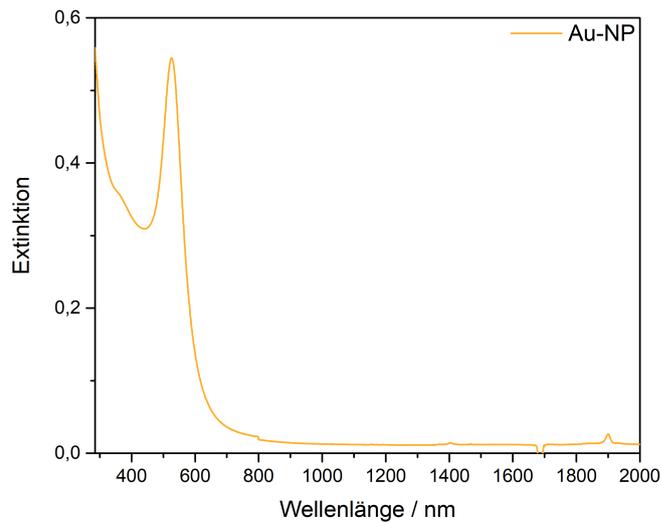


Abbildung 5.23.: UV/Vis/NIR-Spektrum einer nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold-Nanopartikel Dispersion in Toluol. Das Maximum der LSPR-Bande liegt bei 526 nm.

Licht zur bekannten tiefroten Farbe der erhaltenen Dispersion bei. Hypsochrom schließen sich an die LSPR-Bande Interbandübergänge an, bspw. der Übergang vom 5d-Band zum 6sp-Band, welche ab 2.4 eV (516 nm) auftreten.^[263, 264, 265] Die verringerte Absorbanz bei 1685 nm erscheint durch die Grundlinienkorrektur und resultiert aus dem ersten Oberton der aromatischen C–H-Schwingung von Toluol.^[256, 257] Diese ist so intensiv, dass das Spektrometer die Extinktion nur ungenau bestimmen kann, somit führen dann bereits kleinste Änderungen im Strahlengang zwischen Messung der Grundlinie und Messung der Probe zu großen Extinktionsänderungen nach der Grundlinienkorrektur.

Anhand der transienten Absorptionsspektren (siehe Abbildung A.16 im Anhang) mit resonanter Anregung der LSPR bei 551 nm, können weitere Informationen über die plasmonischen Eigenschaften der Gold-Nanopartikel gewonnen werden. In diesen Spektren nach 800 fs, 2 ps und 10 ps, in Abbildung 5.24 dargestellt, zeigt sich unmittelbar nach der resonanten Anregung eine negative Änderung der Absorption, ein sogenanntes Ausbleichen (engl. *Bleaching*) an der spektralen Position der LSPR, sowie bathochrom und hypsochrom dazu verschoben eine induzierte Absorption. Diese Beobachtungen resultieren aus einer kurzzeitigen Verbreiterung und Verminderung der Absorption der LSPR-Bande nach resonanter Anregung, die genauen

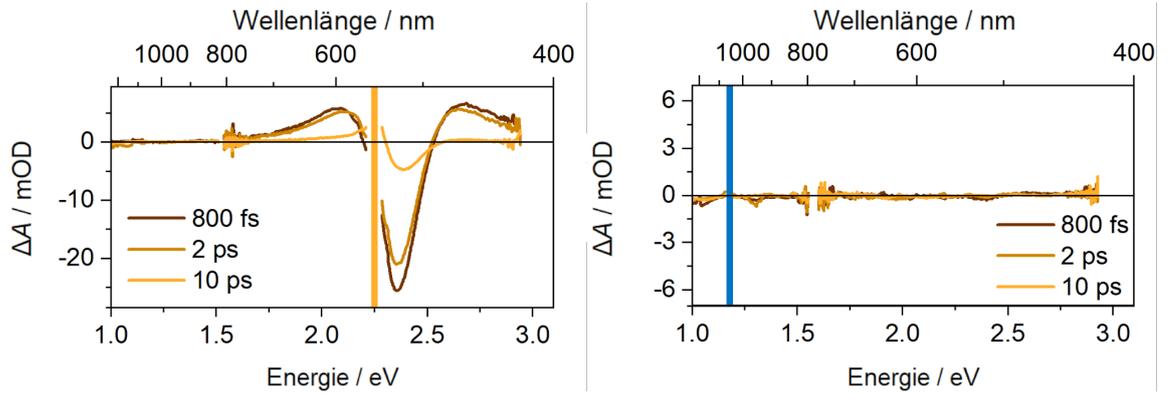


Abbildung 5.24.: Transiente Absorptionsspektren der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold-Nanopartikel 800 fs, 2 ps und 10 ps nach Anregung. **Links:** Anregungswellenlänge 551 nm (resonant). **Rechts:** Anregungswellenlänge 1051 nm (nicht resonant).

Prozesse sind in Abschnitt 2.3 erklärt. Für die nicht resonante Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 1051 nm zeigt sich in den transienten Absorptionsspektren (siehe Abbildung A.17 im Anhang) keinerlei Änderung der optischen Dichte. Wie erwartet ist eine Anregung der LSPR der Gold-Nanopartikel nur möglich, wenn das anregende Licht im spektralen Bereich der LSPR ist, da nur dieses Licht von den Gold-Nanopartikeln absorbiert wird (siehe Abbildung 5.23).

Aus den aufgenommenen transienten Absorptionsspektren wurden für jeden aufgenommenen Zeitschritt die Spektren als Differenz von 2 GAUSS-Kurven gefittet. Dabei wurde eine der GAUSS-Kurven, welche den Grundzustand (A_0) repräsentiert, für alle Zeitschritte konstant gehalten und nur die GAUSS-Kurve des angeregten Zustands (A^*) für jeden Zeitschritt angepasst. Dies ist in Abbildung 5.25 beispielhaft für den Zeitschritt 800 fs nach der Anregung dargestellt.

Aus den Fits konnten so für die LSPR charakteristische Parameter wie Halbwertsbreite, die Amplitude und die spektrale Position bestimmt werden. Aus der spektralen Position konnte zudem der Quotient der freien Ladungsträgerdichte und der effektiven Ladungsträgermasse $\frac{n}{m_{\text{eff}}}$ nach

$$\frac{n}{m_{\text{eff}}} = \frac{(\omega_{\text{LSPR}}^2 + \gamma^2)(\varepsilon_{\infty} + 2\varepsilon_{\text{m}})\varepsilon_0}{e^2} \quad (5.4)$$

berechnet werden. Die zeitlichen Verläufe, dargestellt in Abbildung 5.26 dieser Parameter konnten durch einen biexponentiellen Fit beschrieben werden. Somit konnten zwei Relaxationszeiten bestimmt werden, von denen eine um eine Größenordnung

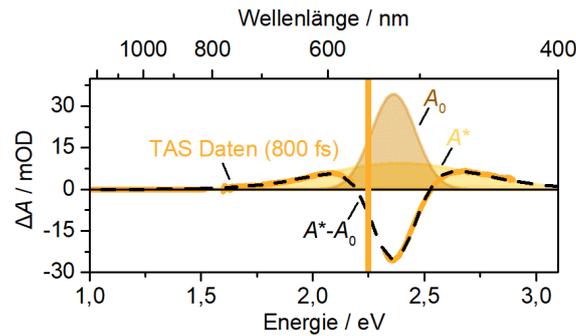


Abbildung 5.25.: Transiente Absorptionsspektren der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold-Nanopartikel 800 fs nach resonanter Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 551 nm. Die transiente Antwort des Systems wurde als Differenz von 2 GAUSS-Kurven angepasst, wobei A_0 den Grundzustand und A^* den angeregten Zustand repräsentiert.

schneller ist als die andere. Hierbei zeigt sich, dass die Relaxation nach der Anregung im beobachteten Zeitraum über zwei verschiedene Prozesse abläuft. Prozesse, welche schneller als 150 fs bis 350 fs (*Instrument Response Function*,^f IRF) sind, konnten durch Limitationen des Messaufbaus (Dauer des Anregungspulses: 100 fs, chromatische Dispersion des anregenden Lichtpulses durch das Toluol) nicht beobachtet werden. Dementsprechend können keine genaueren Informationen über die Anregung der Elektronen und die Elektron-Elektron-Streuung gewonnen werden, da diese Prozesse schneller als die IRF sind.^[113]

Die Ergebnisse der biexponentiellen Fits ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Die schnellere der beiden Relaxationen τ_{e-ph} kann der Elektron-Phonon-Streuung zugeordnet werden. Die Relaxationszeit für diesen Prozess und für alle Werte, außer denen welche aus der Amplitude^g bestimmt wurden, liegt in der Größenordnung von etwa 1.5 ps–2 ps. Der langsameren Relaxationszeit τ_{ph-ph} kann die Phonon-Phonon-Kopplung zugeordnet werden, für welche eine Relaxationszeit in der Größenordnung von etwa 20 ps–30 ps bestimmt wurde. Diese Relaxationszeiten sind literaturbekannten Daten sehr ähnlich.^[118] Nach Ablauf dieses Prozesses, befindet sich das System wieder im Grundzustand. Die optischen Eigenschaften der Gold-Nanopartikel verändern sich somit kurzzeitig nach resonanter Anregung durch die veränderte Verteilung der Ladungsträger, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben.

^fAntwortfunktion des Messgeräts

^gDie schnelle Komponente der Relaxation folgt keinem exponentiellen Fit.

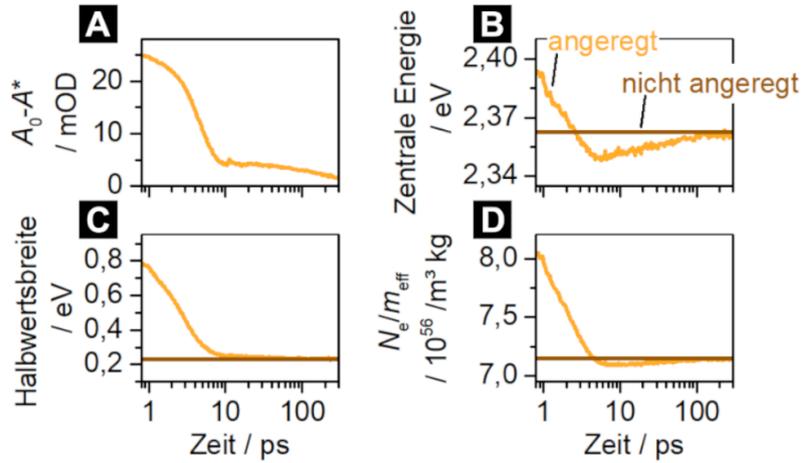


Abbildung 5.26.: Aus den Fits der transienten Absorptionsspektren der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold-Nanopartikeln nach resonanter Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 551 nm abgeleitete Parameter im zeitlichen Verlauf der Messung: (A) Differenz der maximalen Amplitude von Grundzustand A_0 und angeregtem Zustand A^* , (B) spektrale Position des Maximums, (C) Halbwertsbreite und (D) aus der spektralen Position abgeleiteter Quotient aus der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse der Ladungsträger $\frac{n}{m_{\text{eff}}}$.

Tabelle 5.1.: Aus biexponentiellen Fits der zeitlichen Verläufe von Amplitude, spektraler Position, Halbwertsbreite und dem Quotienten aus Ladungsträgerdichte und effektiver Masse $\frac{n}{m_{\text{eff}}}$ bestimmte Relaxationszeiten der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold-Nanopartikel. Die schnellere Relaxationszeit $\tau_{\text{e-ph}}$ ist der Elektron-Phonon-Streuung, die langsamere Relaxationszeit $\tau_{\text{ph-ph}}$ ist der Phonon-Phonon-Streuung zugeordnet.

	$\tau_{\text{e-ph}}$	$\tau_{\text{ph-ph}}$
Amplitude	-	215 ± 25
Spektrale Position	1.43 ± 0.03	30 ± 2
Halbwertsbreite	2.26 ± 0.02	32 ± 3
$\frac{n}{m_{\text{eff}}}$	1.60 ± 0.02	20 ± 2

Covellin-Nanopartikel

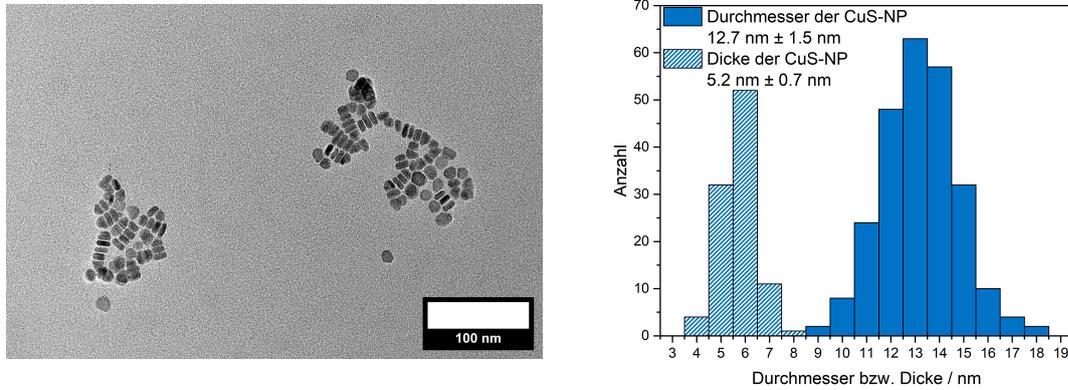


Abbildung 5.27.: **Links:** TEM-Bild der CuS-Nanopartikel hergestellt nach eine abgewandelte Vorschrift von SUN *et al.*,^[52] wie in Unterabschnitt 4.2.2 beschrieben. Die Nanopartikel liegen deutlich voneinander getrennt vor und es sind keine Agglomerate sichtbar. Es sind sowohl runde als auch längliche Abbilder der Nanopartikel sichtbar, wodurch von einer sehr flachen, zylindrischen Form der Nanopartikel ausgegangen werden kann. **Rechts:** Größenverteilung des Durchmessers und der Dicke der CuS-Nanopartikel, erhalten durch Vermessen von 250 Nanopartikel für den Durchmesser und 100 Nanopartikeln für die Dicke auf TEM-Bildern. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt $12.7 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$, die durchschnittliche Dicke $5.2 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$.

Ebenfalls wurden Oleylamin-stabilisierte Kupfer(I,II)sulfid Nanopartikel wie in Unterabschnitt 4.2.2 beschrieben angelehnt an eine Vorschrift von SUN *et al.*^[52] synthetisiert. Die Partikel wurden als tiefgrüne Dispersion erhalten. Anhand von TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.27, links) konnten Größe und Form der Partikel ermittelt werden. Anhand der runden und länglichen Abbilder der Nanopartikel kann auf eine sehr flache, zylindrische Form geschlossen werden, wie sie auch in der Literatur bekannt ist.^[50, 242] Nach Ausmessen von 250 Nanopartikeln mit der Software ImageJ^[236] konnte ein durchschnittlicher Durchmesser der Nanopartikel von $12.7 \text{ nm} \pm 1.5 \text{ nm}$ ermittelt werden. Die durchschnittliche Dicke der Nanopartikel wurde durch Ausmessen von 100 Nanopartikeln mit der Software ImageJ^[236] bestimmt und beträgt $5.2 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$. Die Größenverteilung von Durchmesser und Dicke sind in Abbildung 5.27, rechts dargestellt.

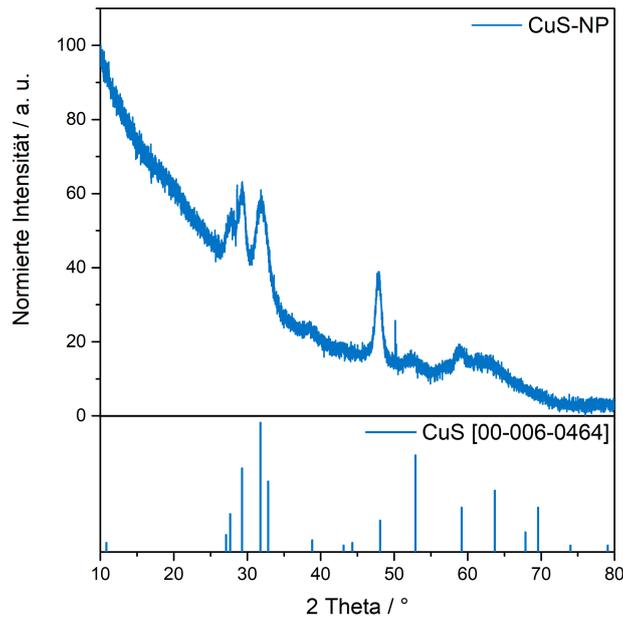


Abbildung 5.28.: RÖNTGENpulverdiffraktogramm der angelehnt an SUN *et al.*^[52] synthetisierten Covellin-Nanopartikel. Ein Vergleich mit einer Referenz des ICDD (PDF Nummer 00-006-0464^[187]) zeigt sehr gute Übereinstimmung. Covellin liegt in einer hexagonalen Kristallstruktur vor, die Reflexe sind durch die geringen Kristallitgröße verbreitert.

Weiterhin konnte die Kristallinität der Partikel durch eine XRPD-Messung (Abbildung 5.27) gezeigt werden. Die hexagonale Kristallstruktur von Covellin ist deutlich komplexer, als es die Summenformel CuS vermuten lässt. Eine Elementarzelle besteht aus 6 Formeleinheiten CuS. 4 der 6 Schwefelatome liegen in Form von Disulfid-Anionen (S_2^{2-}), die anderen beiden in Form von Sulfid-Anionen (S^{2-}) vor. Dementsprechend liegen vier der Kupfer-Kationen als Cu^+ und die anderen beiden als Cu^{2+} vor. Die Cu^+ -Ionen sind tetraedrisch von 4 Schwefel-Ionen, von denen 3 zu einem Disulfid-Anion gehören, die Cu^{2+} -Ionen sind trigonal-planar von Sulfid-Anionen umgeben.^[266, 267]

Wie auch schon bei den Gold Nanopartikeln werden die optischen Eigenschaften der Covellin Nanopartikel Dispersion von der LSPR dominiert. Entsprechend der geringeren freien Ladungsträgerdichte liegt die LSPR im nahinfraroten Bereich und zeigt eine deutlich breitere Bande im Spektrum (siehe Abbildung 5.29) mit dem Maximum bei 1067 nm. Das Spektrum zeigt gute Übereinstimmung mit Literaturdaten.

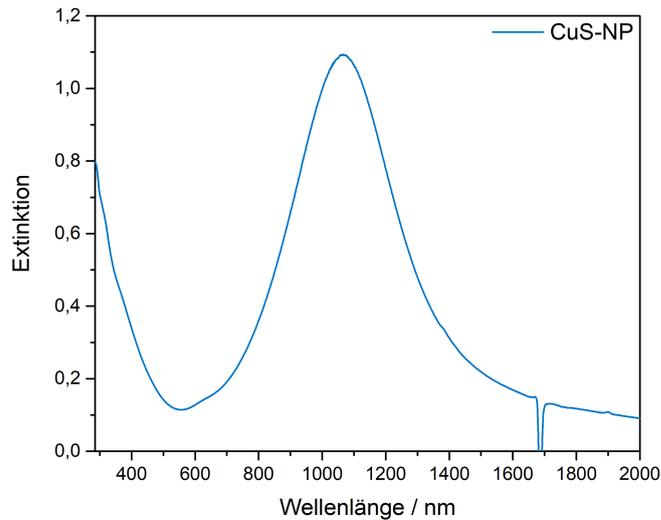


Abbildung 5.29.: UV/Vis/NIR-Spektrum einer angelehnt an SUN *et al.*^[52] synthetisierten Covellin-Nanopartikel Dispersion in Toluol. Das Maximum der LSPR-Bande liegt bei 1067 nm.

Die verringerte Absorbanz bei 1685 nm erscheint durch eine Grundlinienkorrektur und resultiert aus dem ersten Oberton der aromatischen C–H Schwingung.^[256, 257]

An den Covellin-Nanopartikeln wurden ebenfalls transiente Absorptionsspektren mit resonanter und nicht resonanter Anregung aufgenommen (siehe Abbildung A.18 und A.19 im Anhang). Es zeigt sich ein zu den Gold-Nanopartikeln äquivalentes Bild; ein spektrales Ausbleichen wird nur bei resonanter Anregung beobachtet. Bei nicht resonanter Anregung zeigt sich über den kompletten beobachteten Bereich keine transiente Änderung. Die induzierte Absorption kann hier nur hypsochrom zum Ausbleichen beobachtet werden, da die bathochrome induzierte Absorption außerhalb des beobachteten Spektralbereich liegt. Die transienten Absorptionsspektren mit resonanter Anregung sind in Abbildung 5.30 links und mit nicht resonanter Anregung rechts dargestellt.

Aus den beschriebenen Fits der transienten Absorptionsspektren mit 2 GAUSS-Kurven (in Abbildung 5.31 beispielhaft für den Zeitschritt 800 fs nach der resonanten Anregung gezeigt) wurden für die LSPR charakteristische Werte bestimmt und deren zeitlicher Verlauf beobachtet. Die Verläufe sind in Abbildung 5.32 dargestellt.

Aus den Auftragungen der zeitlichen Verläufe konnten durch biexponentielle Fits die Zeitkonstanten der Elektron-Phonon-Streuung τ_{e-ph} und der Phonon-Phonon-

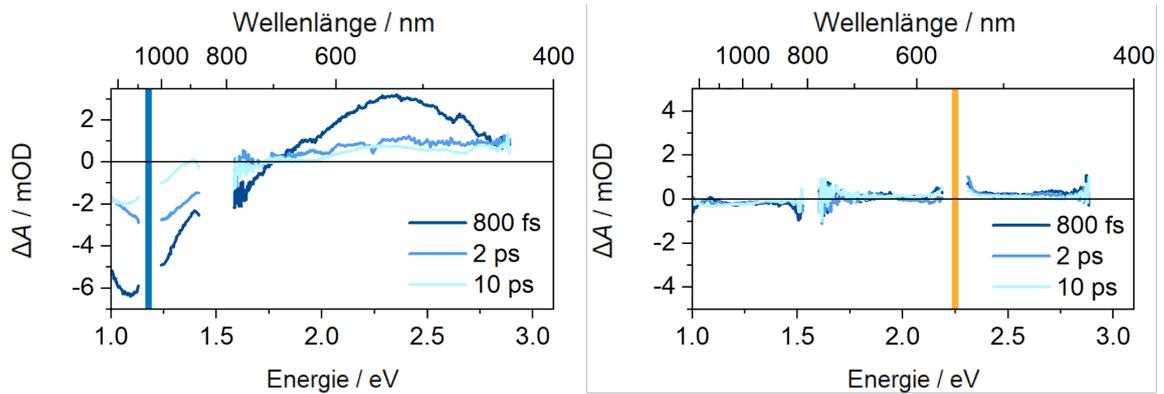


Abbildung 5.30.: Transiente Absorptionsspektren von, angelehnt an SUN *et al.*^[52] synthetisierten, Covellin-Nanopartikel 800 fs, 2 ps und 10 ps nach Anregung. **Links:** Anregungswellenlänge 1051 nm (resonant) **Rechts:** Anregungswellenlänge 551 nm (nicht resonant).

Streuung $\tau_{\text{ph-ph}}$ bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 5.2 dargestellt. $\tau_{\text{e-ph}}$ liegt im Bereich von etwa 0.3 ps - 5 ps, $\tau_{\text{ph-ph}}$ beträgt etwa 26 ps - 60 ps. Die Elektron-Phonon-Streuung findet somit schneller, die Phonon-Phonon-Streuung langsamer als bei Gold-Nanopartikeln statt.

Es konnten somit kristalline, kolloidal stabile Gold- und Covellin-Nanopartikel synthetisiert und die grundlegenden Eigenschaften dieser analysiert werden. Die Nanopartikel zeigen eine LSPR im sichtbaren bzw. nahinfraroten Bereich. In den transienten Absorptionsspektren zeigt sich bei resonanter Anregung ein Ausbleichen der LSPR. Für die Gold-Nanopartikel kann bathochrom sowie hypsochrom, für CuS-Nanopartikel kann bathochrom zum Ausbleichen verschoben eine induzierte Absorption beobachtet werden. Bei nicht resonanter Anregung zeigt sich keinerlei transiente Antwort des Systems. Die beobachteten Eigenschaften sind in guter Übereinstimmung mit in der Literatur bekannten Ergebnissen.^[268, 269]

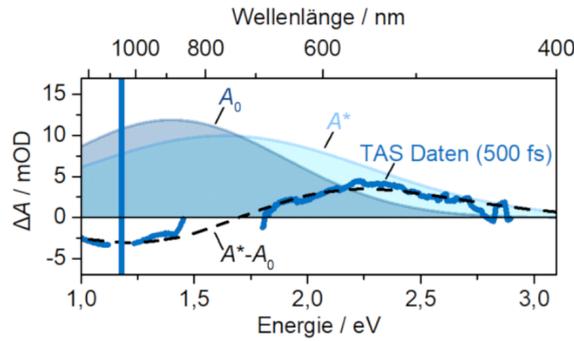


Abbildung 5.31.: Transiente Absorptionsspektren von, angelehnt an SUN *et al.*^[52] synthetisierten, Covellin-Nanopartikel 800 fs nach resonanter Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 1051 nm. Die transiente Antwort des Systems wurde als Differenz von 2 GAUSS-Kurven angepasst, wobei A_0 den Grundzustand und A^* den angeregten Zustand repräsentiert.

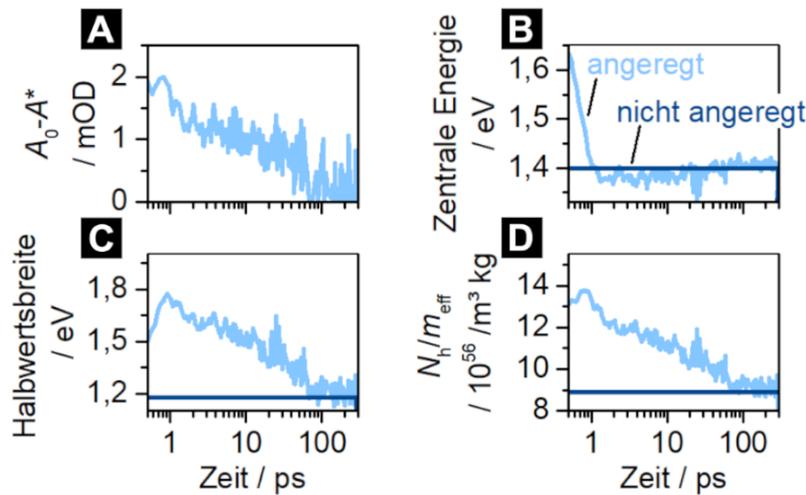


Abbildung 5.32.: Aus den Fits der transienten Absorptionsspektren von angelehnt an SUN *et al.*^[52] synthetisierten, Covellin-Nanopartikeln nach resonanter Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 551 nm abgeleitete Parameter im zeitlichen Verlauf der Messung: (A) Differenz der maximalen Amplitude von Grundzustand A_0 und angeregtem Zustand A^* , (B) spektrale Position des Maximums, (C) Halbwertsbreite und (D) aus der spektralen Position abgeleiteter Quotient aus der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse der Ladungsträger $\frac{n}{m_{\text{eff}}}$.

Tabelle 5.2.: Aus biexponentiellen Fits der zeitlichen Verläufe von Amplitude, spektraler Position, Halbwertsbreite und dem Quotienten aus Ladungsträgerdichte und effektiver Masse $\frac{n}{m_{\text{eff}}}$ bestimmte Relaxationszeiten von angelehnt an SUN *et al.*^[52] synthetisierten Covellin-Nanopartikeln. Die schnellere Relaxationszeit $\tau_{\text{e-ph}}$ ist der Elektron-Phonon-Streuung, die langsamere Relaxationszeit $\tau_{\text{ph-ph}}$ ist der Phonon-Phonon-Streuung zugeordnet.

	$\tau_{\text{e-ph}}$	$\tau_{\text{ph-ph}}$
Amplitude	0.8 ± 0.2	63 ± 1
Spektrale Position	0.27 ± 0.02	26 ± 7
Halbwertsbreite	4.7 ± 2.3	53 ± 8
$\frac{n}{m_{\text{eff}}}$	1.4 ± 0.3	49 ± 6

Mischung aus Gold- und Covellin-Nanopartikeln

Damit Aussagen über eine eventuelle Interaktion in heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln möglich werden, wurden zudem eine Mischung der beiden vorgestellten Dispersionen, wie in Unterabschnitt 4.2.3 beschrieben, erstellt und mit den selben analytischen Methoden charakterisiert. Die Mischung wurde so angesetzt, dass sie in den optischen Eigenschaften der später vorgestellten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln in UV/Vis/NIR-Spektren möglichst übereinstimmt. Eine Bestimmung der Konzentrationen mittels AAS ergab ein Cu:Au-Stoffmengenverhältnis von 1. Mit dieser Mischung können die Eigenschaften beider Materialien in einer Dispersion untersucht werden, jedoch ohne dass ein direkter Kontakt zwischen beiden vorliegt.

Auf den TEM-Aufnahmen dieser Mischung (Abbildung 5.33 links) erscheinen die Gold-Nanopartikel dunkler, da diese durch die höhere Elektronendichte des Golds einen höheren Kontrast für den Elektronenstrahl des TEMs bieten.^[176] Es zeigt sich auf den Bildern, dass keinerlei heterostrukturierte Nanopartikel vorliegen. Beide Nanopartikelsorten liegen kolloidal stabil nebeneinander vor. Eine Agglomeration kann nicht beobachtet werden. Die Form der Nanopartikel entspricht denen der getrennten Dispersionen. Die Gold-Nanopartikel liegen quasisphärisch, die Covellin-Nanopartikel als runde Nanoplättchen (münzenförmig) vor. Eine Auszählung von 350 Partikeln zeigte, dass das Verhältnis von Au-Nanopartikeln zu CuS-Nanopartikeln exakt 1 ist, es wurden von beiden Partikelsorten gleich viele Vertreter gezählt. Ein Ausmessen von 250 CuS-Nanopartikel und 250 Au-Nanopartikel in der Mischung ergab einen mittleren Durchmesser von 9.4 ± 2.2 nm für die Au-Nanopartikel und 11.2 ± 1.4 nm für die CuS-Nanopartikel. Die Größenverteilung ist in (Abbildung 5.33 rechts) dargestellt. Diese Werte stimmen wie zu erwarten sehr gut mit denen der genutzten Partikeldispersionen überein.

Auch im XRPD zeigt sich keinerlei Änderung gegenüber den verwendeten Dispersionen. Das XRPD zeigt die Reflexe der Gold-Nanopartikel mit hoher Intensität und die des Covellins mit geringerer Intensität. Weitere Phasen, zum Beispiel durch eine Legierungsbildung hervorgerufen, können nicht beobachtet werden. Das XRPD ist in Abbildung 5.34 dargestellt.

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften zeigt sich in den in gezeigten Abbildung 5.35 Spektren, dass sich die Mischung wie die Summe ihrer Bestandteile verhält. Lediglich die LSPR der Covellin Nanopartikel zeigt sich um 17 nm hypsochrom verschoben. Dies findet seinen Ursprung wahrscheinlich in einer leicht veränderten Stöchiometrie des Kupfersulfids.^[242]

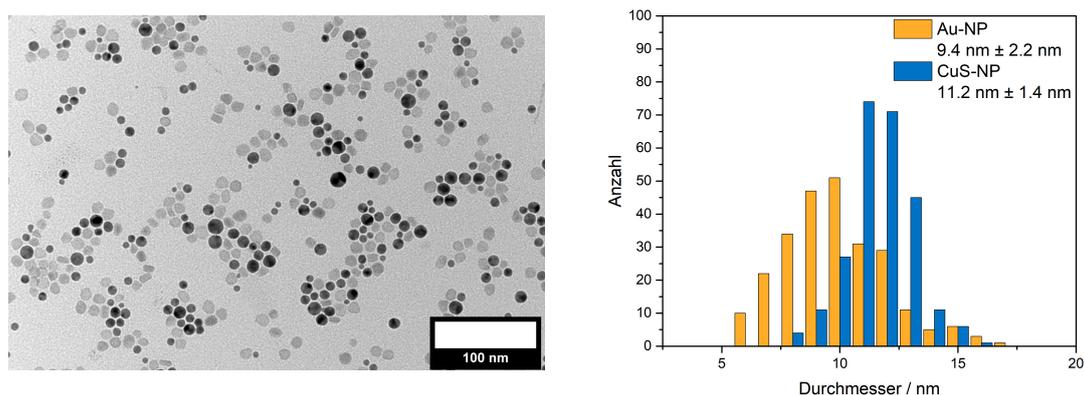


Abbildung 5.33.: **Links:** TEM-Bild der Mischung aus nach SUN *et al.*^[52] Gold- und Covellin-Nanopartikeln. Die Nanopartikel liegen deutlich voneinander getrennt vor und es sind keine Agglomerate sichtbar. **Rechts:** Größenverteilung der Au- und CuS-Nanopartikel, erhalten durch Vermessen von 250 Nanopartikeln auf TEM-Bildern. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt $9.4 \text{ nm} \pm 2.2 \text{ nm}$ bei den Gold-Nanopartikeln und $11.2 \text{ nm} \pm 1.4 \text{ nm}$ bei den Covellin-Nanopartikeln.

Besonderes Augenmerk liegt hier ebenfalls auf den transienten Absorptionsspektren nach 800 fs, 2 ps und 10 ps, welche in Abbildung 5.36 dargestellt sind (die gesamten transienten Absorptionsspektren sind im Anhang in Abbildung A.20 und A.21 gezeigt). Beide Partikelsorten wurden bereits resonant und nicht resonant angeregt und die transienten Antworten beobachtet. Dabei zeigte sich, dass eine Anregung der LSPR nur bei resonanter Anregung beobachtet werden kann. Bei der Partikelmischung zeigt sich erwartungsgemäß bei Anregung mit 551 nm und 1051 nm eine transiente Antwort. Es wird jeweils die transiente Antwort der resonant angeregten LSPR der Au-Nanopartikel bzw. der CuS-Nanopartikel beobachtet, an der spektralen Position der jeweils anderen LSPR sind keine transienten Änderungen zu beobachten. Es kann somit die Schlussfolgerung gezogen werden, dass zwischen den LSPR der Nanopartikel in der Mischung keine Wechselwirkung stattfindet. Ohne Kontakt zwischen beiden Materialien kann also keinerlei Änderung gegenüber den Dispersionen der beiden reinen Partikelsorten beobachtet werden.

Insgesamt zeigt sich, dass sich die Mischung aus Gold-Nanopartikeln und Covellin-Nanopartikeln in den durchgeführten Messungen stets verhält wie die Summe ihrer Teile. Es kann weder auf eine chemische Reaktion zwischen den Nanopartikeln (z. B.

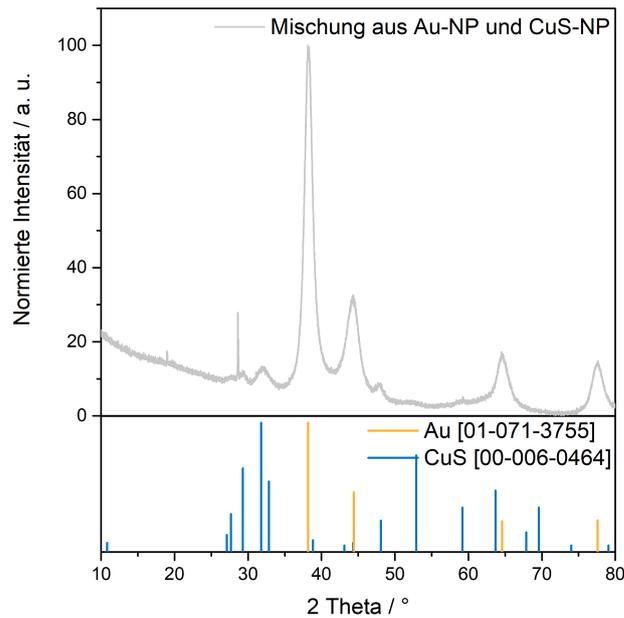


Abbildung 5.34.: RÖNTGENpulverdiffraktogramm der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Au- und CuS-Nanopartikel. Ein Vergleich mit einer Referenz des ICDD (PDF Nummern Au: 01-071-3755 und CuS: 00-006-0464^[187]) zeigt sehr gute Übereinstimmung. Die Intensität der Gold-Nanopartikel ist deutlich höher als die der Covellin-Nanopartikel.

einer Legierungsbildung) noch auf sonstige Wechselwirkungen zwischen den Partikeln oder den LSPR der Partikeln geschlossen werden. Für eine chemische Reaktion sind auch bei Nanopartikeln, trotz der erniedrigten Schmelzpunkte, Temperaturen deutlich über Raumtemperatur nötig. Zudem sind die Nanopartikel sterisch durch Oleylamin, also langkettige Moleküle stabilisiert, die den Kontakt zwischen den Nanopartikeln verhindern. Jene sterische Stabilisierung verhindert auch eine Wechselwirkung zweier LSPR, da diese nur auf sehr kurzen Reichweiten geschehen kann.

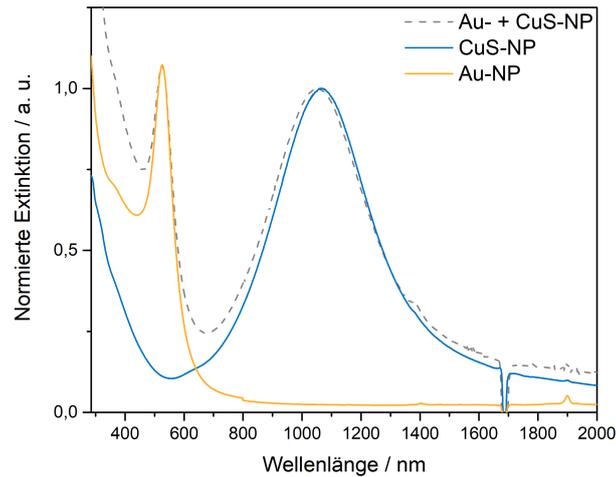


Abbildung 5.35.: UV/Vis/NIR-Spektren der Mischung von Dispersionen von nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold- und Covellin-Nanopartikel (grau gestrichelt), sowie die Spektren der beiden reinen Au-Nanopartikel (gelb) und Covellin-Nanopartikel (blau) Dispersionen. Die Maxima der LSPR-Banden der Mischung liegen bei 525 nm und bei 1050 nm. Die LSPR-Banden der reinen Dispersionen liegen bei 526 nm und 1067 nm.

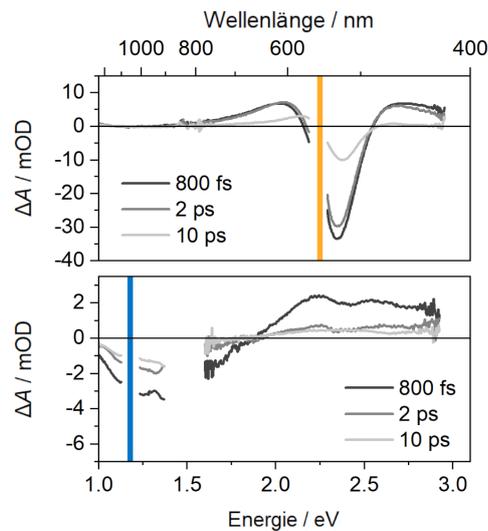


Abbildung 5.36.: Transiente Absorptionsspektren der Mischung von Dispersionen von nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold- und Covellin-Nanopartikel. **Oben:** Anregungswellenlänge 551 nm. **Unten:** Anregungswellenlänge 1051 nm. Bei resonanter Anregung der Au-Nanopartikel (551 nm) kann nur eine transiente Antwort der Au-LSPR, bei resonanter Anregung der CuS-Nanopartikel (1051 nm) nur eine transiente Antwort der CuS-LSPR beobachtet werden.

Heterostrukturierte Au/CuS-Nanopartikel

Entsprechend der in den vorherigen Unterabschnitten aufgezeigten Ergebnissen schließt sich nun die Charakterisierung der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten, heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel an. Die Synthese dieser Nanopartikel ist in Unterabschnitt 4.3.1 beschrieben. Im Vergleich zur Mischung der Nanopartikel verfügen die heterostrukturierten Nanopartikel über direkten Kontakt der beiden Materialien zueinander. Dies ermöglicht Interaktionen zwischen beiden Materialien oder deren LSPR. Hierbei könnten auf die resonante Anregung einer der beiden LSPR bspw. ein Energie- oder Ladungsträgertransfer zwischen den Materialien resultieren und die optischen Eigenschaften des jeweils anderen Material, wenn auch nur transient, beeinflussen.

Wie bei den vorher beschriebenen Partikelsorten werden hier zunächst Partikelform und Größe beschrieben. In TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.37) zeigt sich, dass die Partikel heterostrukturiert als sogenannte JANUS-Partikel vorliegen. In der, in Unterabschnitt 4.3.1 beschriebenen, Synthese der Partikel nach SUN *et al.*^[52] wurden zunächst Gold-Nanopartikel synthetisiert und auf diese nach einer Aufreinigung in einem zweiten Syntheseschritt Covellin aufgewachsen. Die Synthese der Gold-Nanopartikel, ebenfalls nach SUN *et al.*,^[52] ist in Absatz 4.2.1.1 beschrieben. Die Covellin-Domäne ist hierbei nicht als geschlossene Schale auf die Gold-Nanopartikel aufgewachsen, sondern umschließt die Gold-Nanopartikel nur etwa zur Hälfte. Ein Auszählen von 350 Nanopartikeln mit der Software ImageJ^[236] zeigte, dass heterostrukturierte Nanopartikel mit 83.4% die dominierende Spezies darstellen. Es wurden zudem einige reine Covellin-Nanopartikel (16.3%) beobachtet, reine Gold-Nanopartikel liegen nur sehr selten (0.3%) vor. Dies ist auf die thermodynamische Bevorzugung der heterogenen Nukleation gegenüber der homogenen Nukleation zurückzuführen, wie in Abschnitt 2.2 ausführlich erklärt. Das mittels AAS bestimmte Cu:Au-Stoffmengenverhältnis beträgt 1.6.

Mittels XRPD-Messungen zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Partikelmischung. Die durch die geringe Partikelgröße verbreiterten Reflexe sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Referenzdaten. Somit liegen in den heterostrukturierten Nanopartikeln ebenfalls beide Domänen kristallin vor und das Kupfersulfid liegt in Form von Covellin vor.

Deutliche Änderung gegenüber der Partikelmischung zeigen sich in den optischen Eigenschaften. Die Dispersion der heterostrukturierten Nanopartikel zeigt ebenso wie die Mischungen die LSPR beider Materialien, die der Gold-Domäne im Bereich

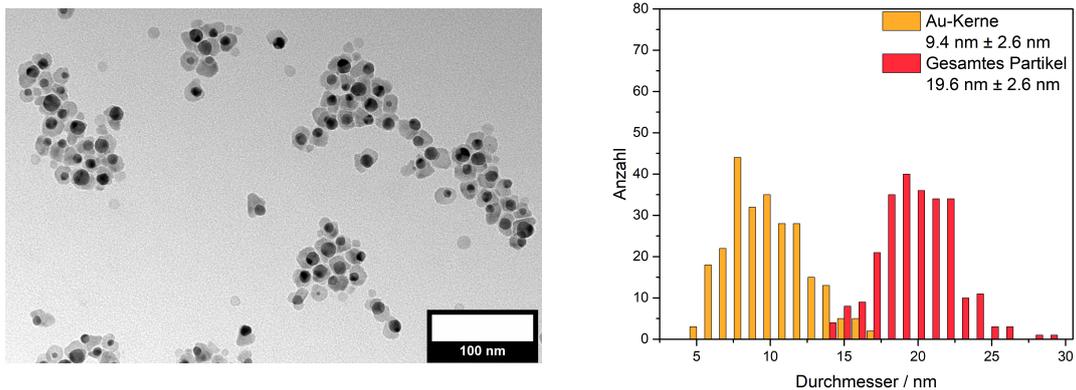


Abbildung 5.37.: **Links:** TEM-Bild der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten, heterostrukturierten Gold/Covellin-Nanopartikeln. Die Nanopartikel liegen deutlich voneinander getrennt vor und es sind keine Agglomerate sichtbar. Die überwiegende Mehrheit der Nanopartikel liegt heterostrukturiert vor, vereinzelt liegen pure Covellin-Nanopartikel und sehr selten pure Gold-Nanopartikel vor. **Rechts:** Größenverteilung der Au-Domänen und der gesamten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel, erhalten durch Vermessen von jeweils 250 Nanopartikeln auf TEM-Bildern, die Partikel wurden dabei an der breitesten Stelle vermessen. Der durchschnittliche Durchmesser beträgt $9.4 \text{ nm} \pm 2.6 \text{ nm}$ bei den Gold-Nanopartikeln und $19.6 \pm 2.6 \text{ nm}$ bei den gesamten heterostrukturierten Nanopartikeln.

des sichtbaren Lichts und die der Covellin-Domäne im nahinfraroten Bereich. Die Maxima der LSPR-Banden hingegen zeigen sich verschoben gegenüber denen der puren Partikel oder der Mischung. Die LSPR der Gold-Domäne hat ihr Maximum bei 551 nm, 26 nm bathochrom zur LSPR der puren Partikel verschoben. Dies kann durch die Änderung der dielektrischen Umgebung durch Aufwachsen des Covellins erklärt werden. Verglichen mit Toluol, welches bei den puren Gold-Nanopartikel die Umgebung darstellt ist, durch den Wachstumsschritt ein Teil der Umgebung durch Covellin ausgetauscht. Aus Literaturdaten kann die Permittivität von Covellin für eine Wellenlänge ϵ_λ über eine Vereinfachung der SELLMIEIER-Gleichung (Gleichung 5.3) aus dem Brechungsindex der entsprechenden Wellenlänge n_λ bestimmt werden. Es ergibt sich für einen Brechungsindex von etwa 2.54 eine Permittivität von 6.4, welche signifikant größer ist als die Permittivität von Toluol mit 2.38.^[239] Nach Gleichung 2.37 resultiert aus einer höheren Permittivität der Umgebung eine kleinere LSPR-Frequenz und somit eine größere Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Für

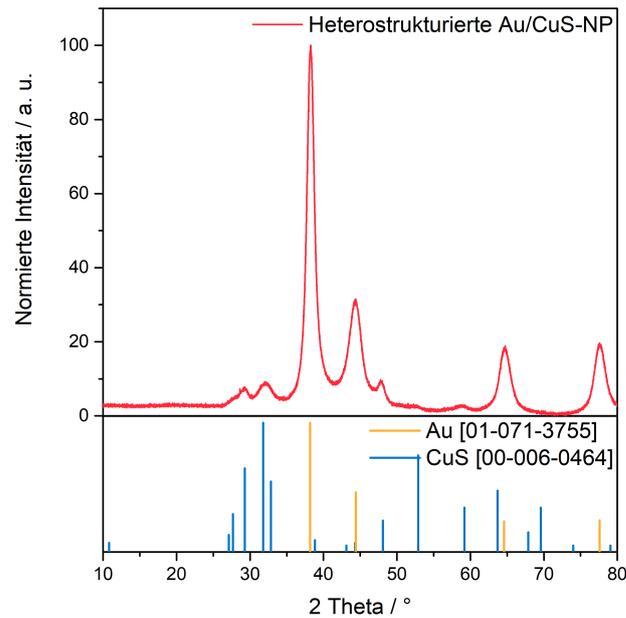


Abbildung 5.38.: RÖNTGENpulverdiffraktogramm der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel. Ein Vergleich mit einer Referenz des ICDD (PDF Nummern Au: 01-071-3755 und CuS: 00-006-0464^[187]) zeigt sehr gute Übereinstimmung. Die Intensität der Gold-Nanopartikel ist deutlich höher als die des Covellins.

die LSPR des Covellins zeigt dich dieser Trend umgekehrt. Durch die Gold-Domäne in unmittelbarer Umgebung des Covellins verschiebt sich die Covellin-LSPR hypsochrom, da sich aus einem Brechungsindex des Golds bei Wellenlängen im Bereich der LSPR des Covellins von etwa 0.272 sich nach Gleichung 5.3 eine Permittivität von 0.073 ergibt, welche deutlich kleiner ist als die von Toluol. Dies resultiert in einer hypsochromen Verschiebung um 16 nm verglichen mit den reinen CuS-Nanopartikeln. Eine mögliche Wechselwirkung zwischen beiden Materialien könnte zusätzlich zur Verschiebung der LSPR-Banden beitragen. Hierbei ist zu beachten, dass ein Übertrag von Ladungsträgern für eine bathochrome Verschiebung beider LSPR-Banden sorgen würde. Die Ladungsträger im Gold sind Elektronen, die im Covellin hingegen Löcher, sodass diese miteinander rekombinieren würden und die Ladungsträgerdichten in beiden Materialien sinken würde.

In den bisher gezeigten Daten scheinen die heterostrukturierten Nanopartikel der Mischung der Nanopartikel sehr ähnlich zu sein. Die leichte Verschiebung der LSPR-Banden könnte wie bereits beschrieben auf die durch die Heterostruktur hervorgeru-

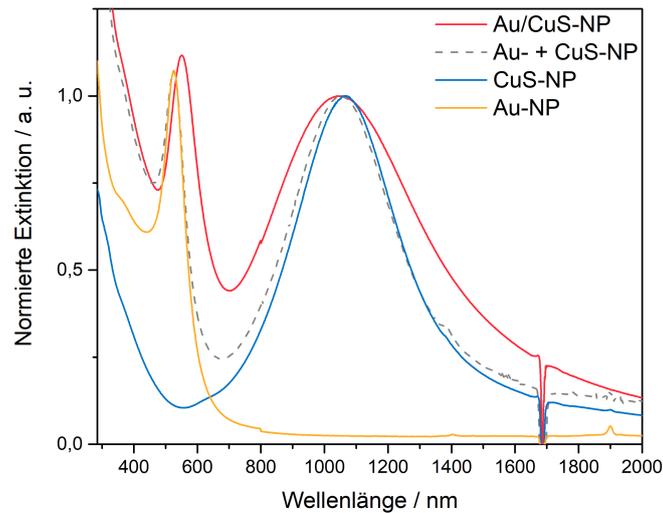


Abbildung 5.39.: UV/Vis/NIR-Spektren der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten Gold/Covellin-Nanopartikel (rot), sowie die Spektren der beiden puren Au-Nanopartikel (gelb) und Covellin-Nanopartikel (blau) Dispersionen und einer Mischung aus Gold- und Covellin-Nanopartikel (grau gestrichelt). Die Maxima der LSPR-Banden der heterostrukturierten Nanopartikel liegen bei 551 nm und bei 1051 nm. Die LSPR-Banden der puren Dispersionen liegen bei 526 nm und 1067 nm.

fene Änderung der dielektrischen Umgebung zurückzuführen sein. Eine Wechselwirkung zwischen beiden Materialien könnte ebenfalls zur Verschiebung beitragen. Als weiterer Hinweis auf eine mögliche Interaktion zwischen den beiden plasmonischen Materialien bleibt das mittels AAS gemessene Verhältnis von Cu:Au im Zusammenspiel mit den relativen Intensitäten der beiden LSPR Banden. Die LSPR-Banden von Au und CuS sind in beiden Systemen in etwa bei gleicher Absorption in den UV/Vis/NIR-Spektren, jedoch ist das Cu:Au-Verhältnis der heterostrukturierten Nanopartikel um 60 % höher (1.6 statt 1). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass entweder die Absorption des Covellins geringer ist als in der Mischung oder die des Golds ist größer als in der Mischung. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass beide Effekte gleichzeitig vorliegen. Trotz dieser Hinweise auf eine leichte Änderung der optischen Eigenschaften kann nicht ohne weitere Untersuchungen auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden LSPR geschlossen werden.

Aufgrund der Kurzlebigkeit der LSPR können Wechselwirkungen jedoch nicht ohne Spektroskopie mit hoher zeitlicher Auflösung nachgewiesen werden. In den

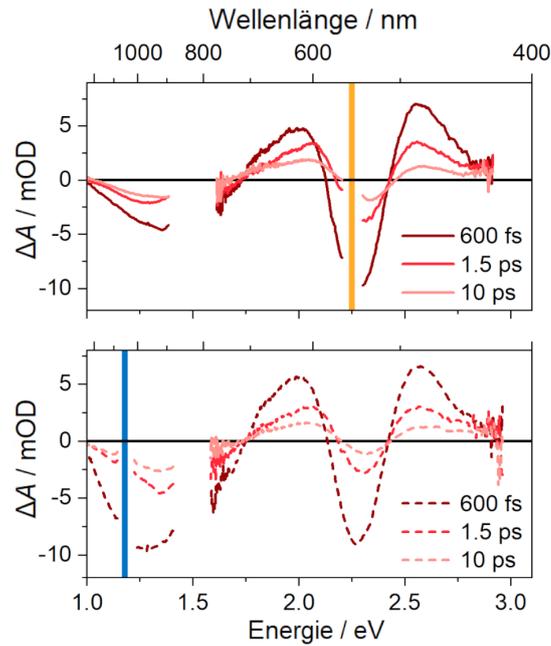


Abbildung 5.40.: Transiente Absorptionsspektren der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel. **Oben:** Resonante Anregung der Au-LSPR (551 nm). **Unten:** Resonante Anregung der CuS-LSPR (1051 nm). In beiden Fällen kann eine transiente Antwort an der spektralen Positionen beider LSPR beobachtet werden.

transienten Absorptionsspektren zeigt sich tatsächlich eine in der Literatur nicht bekannte Wechselwirkung in den dualplasmonischen Nanopartikeln. Diese transienten Absorptionsspektren nach 600 fs, 1.5 ps und 10 ps sind in Abbildung 5.40, die gesamten transienten Absorptionsspektren im Anhang in Abbildung A.22 und A.23 dargestellt.

Erstaunlicherweise zeigt sich in den transienten Absorptionsspektren unabhängig davon welche LSPR resonant angeregt wird über den gesamten Spektralbereich hin eine sehr ähnliche Antwort, welche für jede der beiden LSPR auch im Falle der nicht resonanten Anregung in etwa der Antwort bei resonanter Anregung entspricht. Die schon in den transienten Absorptionsspektren der reinen Nanopartikeln und der Mischung beobachteten Phänomene des Ausbleichens und der induzierten Absorption sind für die Au-LSPR ebenfalls erkennbar. Für die CuS-LSPR ist lediglich das Ausbleichen erkennbar, denn die induzierte Absorption liegt an der selben spektralen Position wie die transiente Antwort des Golds, sodass diese nicht ohne weiteres ersichtlich ist. Ob tatsächlich eine LSPR in dem nicht durch das Licht re-

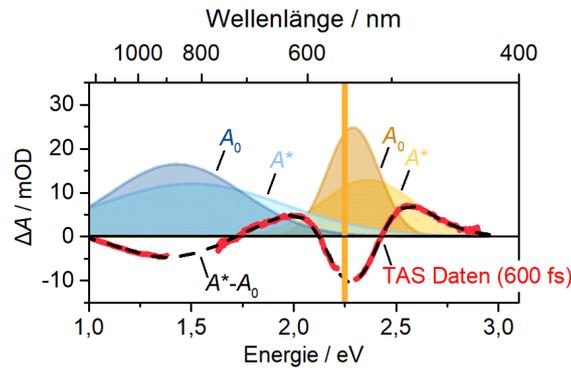


Abbildung 5.41.: Transiente Absorptionsspektren der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten, heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel 600 fs nach resonanter Anregung der Au-LSPR mit Licht einer Wellenlänge von 551 nm. Die transiente Antwort beider Materialien wurde jeweils als Differenz von 2 GAUSS-Kurven angepasst, wobei A_0 den Grundzustand und A^* den angeregten Zustand repräsentiert.

sonant angeregtem Material angeregt wurde kann anhand dieser Messungen nicht geklärt werden, da hierfür die LSPR direkt beobachtet werden müsste, welche jedoch innerhalb weniger Femtosekunden beginnt zu dephasieren. Es können jedoch die angeregten Ladungsträger und die von ihnen verursachten Änderungen der optischen Eigenschaften beobachtet werden. Hier wurde äquivalent zur Auswertung der transienten Absorptionsspektren der reinen Nanopartikel für beide LSPR ein Fit mit 2 GAUSS-Funktionen durchgeführt, sodass die transiente Antwort sich aus der Differenz der beiden GAUSS-Funktionen ergibt. Eine der GAUSS-Kurven repräsentiert dabei den Grundzustand und wird für alle Fits konstant gehalten, die Zweite repräsentiert den angeregten Zustand. Ein Beispiel für einen solchen Fit ist in Abbildung 5.41 gezeigt.

Auch aus diesen Fits konnten die Eigenschaften der LSPR, also die spektrale Lage, Halbwertsbreite, Amplitude und das Verhältnis von Ladungsträgerdichte und effektiver Masse der Ladungsträger $\frac{n}{m_{\text{eff}}}$ abgeleitet werden. Der zeitliche Verlauf dieser Werte ist in Abbildung 5.43 dargestellt. Es zeigen sich in allen beobachteten Parametern ähnliche Verläufe unabhängig davon, welche der LSPR resonant angeregt wurde. Aus den Ergebnissen der transienten Absorptionsspektroskopie zeigt sich eindeutig eine Wechselwirkung zwischen beiden Materialien. Da die transiente Antwort über den gesamten beobachteten Spektralbereich für beide Anregungswellenlängen sehr ähnlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich das System in einem ähnlichen elektronischen Zustand befindet. Dieser Zustand ähnelt zudem dem Zustand

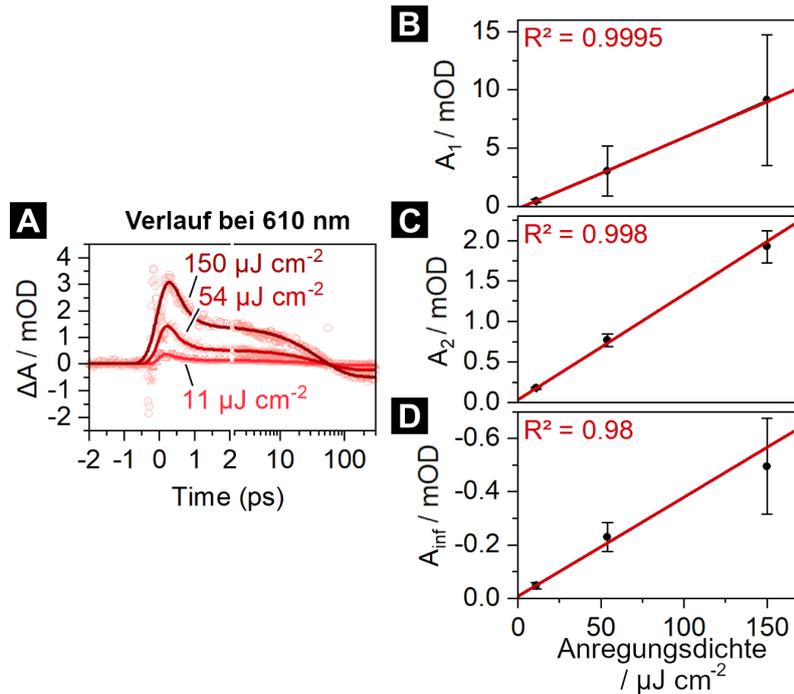


Abbildung 5.42.: (A) Zeitlicher Verlauf der Intensität der transienten Antwort der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten, heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel bei 610 nm nach Anregung des CuS-LSPR mit Licht einer Wellenlänge von 1051 nm bei verschiedenen Anregungsintensitäten. (B, C und D) Abhängigkeit der Intensität der transienten Antwort bei 610 nm von der Anregungsintensität. Es zeigt sich bei allen drei betrachteten Zeiten ein linearer Zusammenhang, sodass ein Zwei-Photonen-Prozess ausgeschlossen werden kann.

welcher zu erwarten wäre wenn beide LSPR resonant angeregt werden. Der Mechanismus hinter diesem Phänomen, konnte durch die durchgeführten Messungen nicht bestimmt werden. Lediglich ein Zwei-Photonen-Prozess konnte durch Messungen mit unterschiedlichen Lichtintensitäten ausgeschlossen werden. Wie in Abbildung 5.42 dargestellt, zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen Lichtintensität und transienter Antwort des Systems. Bei einem Zwei-Photonen-Prozess wäre eine quadratische Abhängigkeit zu erwarten.^[123]

Die beobachtete Wechselwirkung zweier LSPR miteinander kann anhand der in Unterabschnitt 2.3.2 aufgestellten Hypothesen Hinweise auf die zugrunde liegenden Mechanismen geben. Wie schon in der Theorie und anhand der Gold/Indium(III)zinn(IV)-oxid-Nanopartikel diskutiert kann eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht Ursprung der Wechselwirkung sein, da eine transiente Antwort der Gold-Domäne nach Anregung der Covellin-Domäne beobachtet werden konnte. Ein Übertrag der Energie

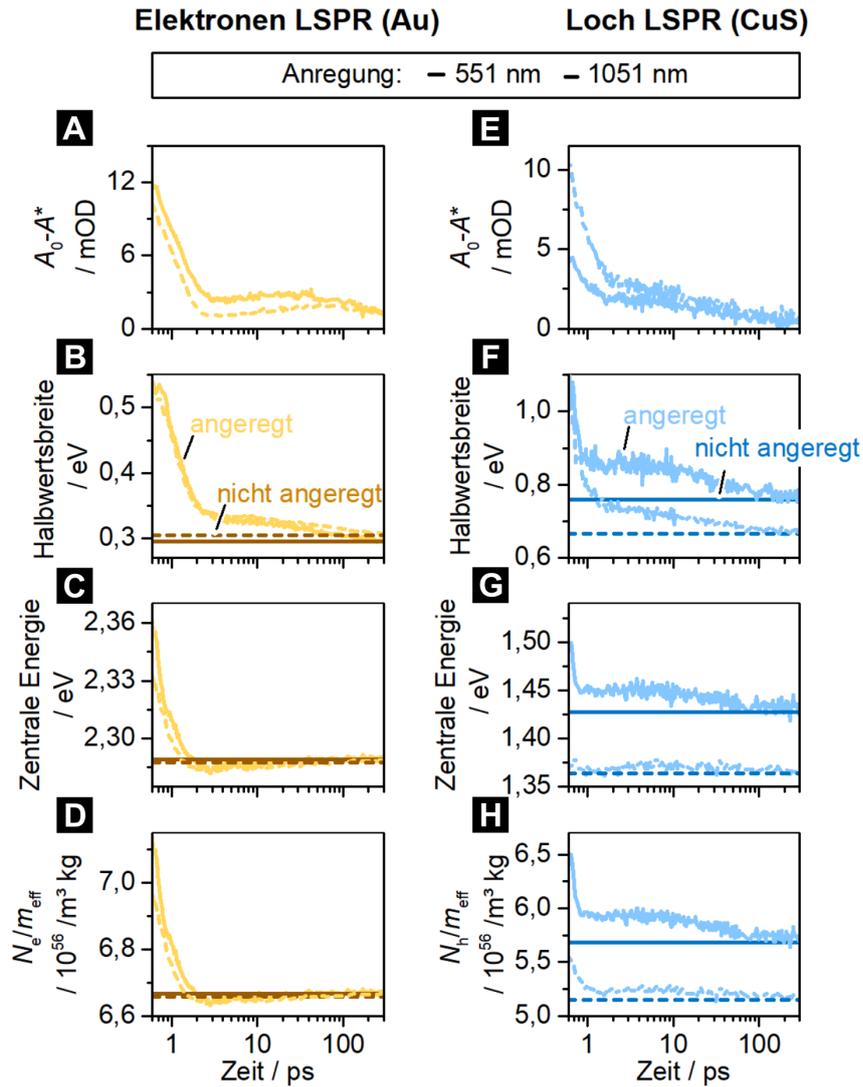


Abbildung 5.43.: Aus den Fits der transienten Absorptionsspektren von nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten, heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln nach resonanter Anregung eines der Plasmonen mit Licht einer Wellenlänge von 551 nm (Au-LSPR resonant angeregt, durchgezogene Linien) bzw. 1051 nm (CuS-LSPR resonant angeregt, gestrichelte Linien) abgeleitete Parameter im zeitlichen Verlauf der Messung. Die linke Spalte zeigt die erhaltenen Daten der Au-LSPR, die rechte die der CuS-LSPR. (**A** und **E**) Differenz der maximalen Amplitude von Grundzustand A_0 und angeregtem Zustand A^* , (**B** und **F**) Halbwertsbreite, (**C** und **G**) spektrale Position des Maximums und (**D** und **H**) aus der spektralen Position abgeleiteter Quotient aus der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse der Ladungsträger $\frac{n}{m_{\text{eff}}}$.

durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist nicht von niedriger zu hoher Energie möglich.^[119] In den heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln liegt die Frequenz der Au-LSPR bei 544 THz, die der CuS-LSPR bei 285 THz. Somit wäre eine resonante Anregung des CuS-LSPR durch die Au-LSPR möglich, jedoch lässt sich durch eine klassische Resonanz beider LSPR der umgekehrte Fall nicht erklären. Zudem ist die Betrachtung einer LSPR als klassische Schwingung nur eine Näherung, da quantenmechanische Effekte die Eigenschaften von Elektronen gegenüber der klassischen Betrachtung abändern.

Eine Schwebung welche sich aus verschiedenen den verschiedenen Frequenzen einer LSPR ergibt, kann wie auch beim Au/ITO-System schon die Wechselwirkung erklären. Betrachtet man die LSPR-Bande der Gold-Domänen, so ergibt sich eine ungefähre Breite von 485 nm - 670 nm, oder in Frequenzen ausgedrückt 618 THz - 447 THz. Daraus ergibt sich eine maximale Schwebungsfrequenz von 171 THz, was einer Wellenlänge von 1753 nm entspricht. Die möglichen Schwebungsfrequenzen überlappen somit mit dem bathochromen Ende der CuS-LSPR, sodass es möglich ist, dass ein Schwebungsfrequenz der Gold-LSPR eine LSPR in der CuS-Domäne anregt. Eine Anregung der LSPR in der Gold-Domäne über Schwebung ist nicht möglich.^[73, 122]

Unter der Voraussetzung, dass der Energietransfer im Au/ITO-System dem selben Mechanismus folgt, wie es hier der Fall ist, kann ein Plasmonen induzierter Resonanzenergietransfer ausgeschlossen werden. Unabhängig vom Au/ITO-System scheint ein Plasmonen induzierter Resonanzenergietransfer im Au/CuS-System hingegen grundsätzlich möglich, da die Absorptionsspektren und LSPR-Banden beider Materialien miteinander überlappen. Die LSPR-Banden von Gold und Covellin zeigen einen Überlapp im Bereich von etwa 700 nm Materialien. Zudem überlappt die LSPR-Bande des Golds mit der aus Inter- und IntraBandübergängen hervorgehenden Bande des Covellins bis etwa 500 nm. ^[123, 124]

Auch ein Übertrag der aus LANDAU-Dämpfung generierten Ladungsträger scheint möglich zu sein. Da diese in direkter Umgebung der Grenzfläche beider Materialien entstehen und die Hälfte der Ladungsträger sich in Richtung der Grenzfläche bewegen scheint ein Übergang der heißen Ladungsträger in das jeweils andere Material recht wahrscheinlich. Dieser Übertrag von energiereichen Ladungsträgern könnte dann die elektronischen Eigenschaften des jeweils anderen Materials beeinflussen und so die beobachteten transienten Änderungen der optischen Eigenschaften erklären.^[114, 115, 121]

Variation der Größe der Covellin-Domäne heterostrukturierter Au/CuS-Nanopartikel

Da nun eine auf der LSPR der Materialien basierende Wechselwirkung nachgewiesen werden konnte, schließt sich die Frage an, welche Faktoren die Stärke der Wechselwirkung beeinflussen. Es wurde hier der Fokus auf die Größe der Covellin-Domäne gelegt, da eine Änderung dieser sich als einfacher experimentell zugänglich zeigte als eine Änderung der Größe der Gold-Domäne. In einer größeren Domäne liegen mehr Ladungsträger vor, die für eine Wechselwirkung mit der Au-LSPR zur Verfügung stehen. Die Grenzfläche zur Au-Domäne hingegen ist etwa unverändert, sodass ein Energietransfer durch LANDAU-Dämpfung keine Größenabhängigkeit zeigen dürfte. Das Wachstum wurde durch eine keimvermittelte Wachstumsreaktion (engl. *seed mediated growth*, SMG) realisiert. Dabei wurde sequentiell die in Unterabschnitt 4.3.1 beschriebene Wachstumsreaktion des Covellins auf Gold-Nanopartikel wiederholt, wobei jedoch bereits heterostrukturierte Au/CuS-Nanopartikel statt reiner Au-Nanopartikel verwendet wurden. Mit jedem Wachstumsschritt konnte so die Größe der Covellin-Domäne erhöht werden. Der Durchmesser der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel betrug bei den als Keimpartikeln eingesetzten Nanopartikeln etwa 15 nm und konnte nach bis zu 5 weiteren Wachstumsschritten auf bis zu 31 nm erhöht werden. TEM-Aufnahmen der verschiedenen heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel mit verschiedenen großen CuS-Domänen sind in Abbildung 5.45A-D dargestellt. Die durch DLS und Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln auf TEM-Bildern mit der Software ImageJ^[236] bestimmten Größenverteilungen der Nanopartikel und Gold-Domänen sind in Abbildung 5.44 gegenübergestellt und die daraus gewonnenen mittleren Durchmesser in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Gestalt der Nanopartikel ähnlich bleibt. Die Gold-Domäne ist weiterhin bei den meisten Partikeln nicht komplett von Covellin umschlossen, der Anteil der Kern-Schale-Partikel nimmt aber mit zunehmender Anzahl an Wachstumsschritten zu. Auf den TEM-Aufnahmen ist zudem sichtbar, dass mit jedem Wachstum eine weitere Domäne auf die bereits vorhandene aufwächst. Dies beeinflusst auch die Form der Covellin-Domäne, diese wird durch das Aufwachsen unregelmäßiger geformt. Die Größe und Form der Gold-Domäne hingegen bleibt unabhängig von der Anzahl der Aufwachsschritte quasi unverändert. Die kleineren hydrodynamischen Durchmesser im Vergleich zu den durch die TEM bestimmten Durchmesser könnte in der unregelmäßigen Form der Partikel begründet sein.

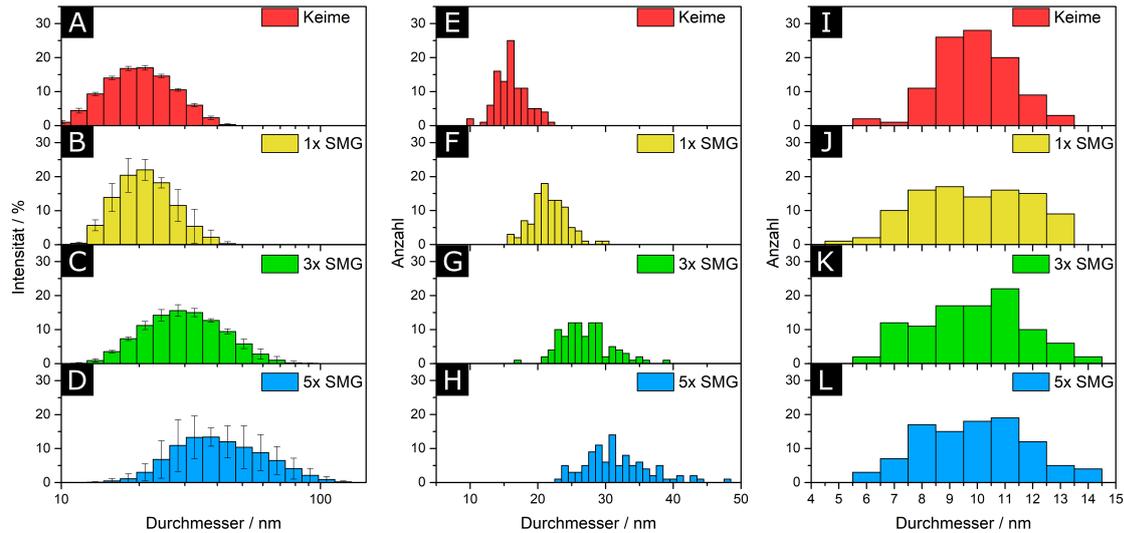


Abbildung 5.44.: Größenverteilungen erhalten aus DLS-Messungen (**A-D**) bzw. dem Ausmessen von jeweils 100 heterostrukturierten Au/CuS Nanopartikel (**E-H**) und Gold-Domänen (**I-L**) an der jeweils breitesten Stelle auf TEM Aufnahmen. Die nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel (**A**, **E**, **I**) sind in rot dargestellt, die heterostrukturierten Nanopartikel nach einem (**B**, **F**, **J**), drei (**C**, **G**, **K**) und fünf weiteren keimvermittelten Wachstumsschritten, wie in Unterabschnitt 4.3.1 beschrieben, (**D**, **H**, **L**) in gelb, grün bzw. blau dargestellt. Die Gesamtgröße der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel steigt proportional zur Anzahl der keimvermittelten Wachstumsschritte, die Größe der Gold-Domäne hingegen bleibt konstant. Die aus den Messungen erhaltenen durchschnittlichen (hydrodynamischen) Durchmesser sind in Tabelle 5.3 tabelliert.

Deutliche Änderungen hingegen zeigen sich bei den optischen Eigenschaften der heterostrukturierten Nanopartikel, deren UV/Vis/NIR-Spektren in Abbildung 5.45E dargestellt sind. Die LSPR der Gold-Domäne nimmt in Intensität ab und zeigt eine bathochrome Verschiebung, die mit zunehmender Größe der Covellin-Domäne ansteigt. So liegt das Maximum der LSPR-Bande bei den Keimen bei 544 nm und steigt auf 553 nm nach einem, 568 nm nach drei und 579 nm nach fünf Wachstumsschritten an. Dies hat seinen Ursprung wie bereits diskutiert in einer Änderung der Permittivität der Umgebung des Gold-Nanopartikels, da die Umgebung zunehmend von Covellin bestimmt wird. Da die Gold-Nanopartikel in Größe und Form keine beobachtbaren Änderungen durch die Wachstumsschritte zeigen, kann die Verbreiterung und Verschiebung der LSPR nur auf eine Wechselwirkung mit dem Covellin

Tabelle 5.3.: Hydrodynamische Durchmesser (bestimmt mit DLS) und Durchmesser heterostrukturierter Au/CuS-Nanopartikel nach unterschiedlicher Anzahl von, in Unterabschnitt 4.3.1 beschriebenen, keimvermittelten Wachstumsschritten und der Gold-Domänen dieser Partikel, erhalten durch Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

Partikelorte	Hydrodynamischer Durchmesser / nm	Durchmesser des Partikels / nm	Durchmesser der Gold-Domäne / nm
Keime	13.74 ± 0.36	15.62 ± 2.32	9.37 ± 1.46
1x SMG	16.23 ± 0.25	21.15 ± 2.64	9.36 ± 1.93
3x SMG	18.37 ± 0.94	26.45 ± 3.70	9.42 ± 1.93
5x SMG	24.70 ± 6.78	31.13 ± 4.85	9.41 ± 1.89

zurückzuführen sein. Die LSPR-Bande des Covellins zeigt ebenfalls eine bathochrome Verschiebung und eine deutliche Erhöhung der maximalen Intensität. Durch die zunehmende Größe der CuS-Domäne nimmt der Einfluss des Golds immer weiter ab, sodass sich die Bande zunächst zum Wert der reinen CuS-Nanopartikel verschiebt. Bei weiterer Vergrößerung der Domänen verschiebt sich die LSPR-Bande weiter bathochrom. Durch die iterative Syntheseführung könnte eine minimale Änderung der Stöchiometrie des Covellins (Dotierung mit Cu^+ -Ionen) auftreten, was die bathochrome Verschiebung erklären würde.^[50] Auch die beobachtete Wechselwirkung mit der Gold-Domäne könnte zur Verschiebung beitragen. Im Rahmen der quasistatischen Näherung kann eine Abhängigkeit der Lage der LSPR-Bande von der Domänengröße vernachlässigt werden. Die LSPR-Bande der Covellin-Domänen in denen als Keime eingesetzten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln hat ihr Maximum bei etwa 987 nm. Durch die Aufwachsschritte verschiebt sich diese bathochrom zu 1050 nm nach einem über 1109 nm nach drei und schließlich zu etwa 1122 nm nach fünf weiteren Wachstumsschritten.

Wie schon bei den heterostrukturierten Nanopartikeln selber kann eine Untersuchung der LSPR und ihrer Wechselwirkung nicht eindeutig in der UV/Vis/NIR-Spektroskopie beobachtet oder ausgewertet werden. Nur durch die transiente Absorptionsspektroskopie kann eine ausreichend hohe temporale Auflösung erreicht werden um das Abklingen der LSPR zu beobachten und somit Rückschlüsse auf Prozesse in den Nanopartikeln zu erlauben. Damit kann hierdurch die Fragestellung untersucht werden, ob die Größe der wechselwirkenden Domäne (und damit die Anzahl der

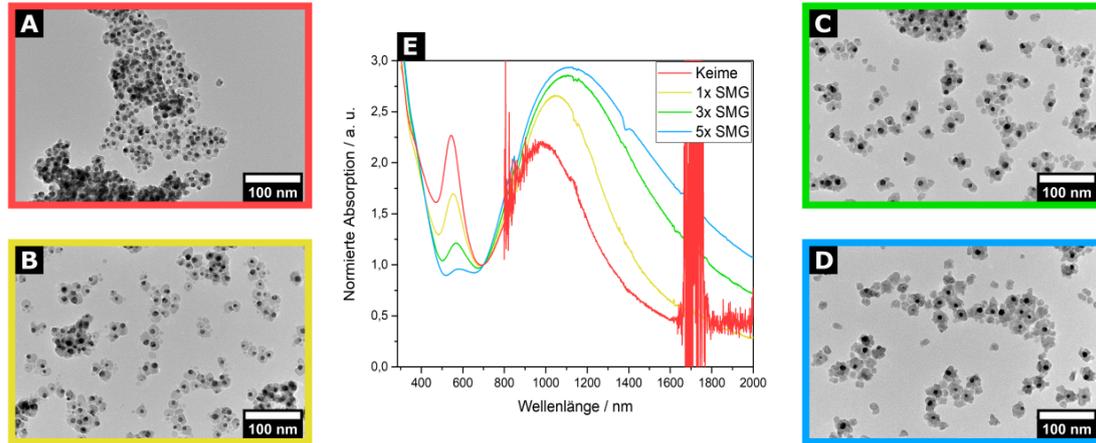


Abbildung 5.45.: **A-D** TEM Aufnahmen der nach SUN *et al.*^[52] synthetisierten heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel (**A**) sowie nach einem (**B**), drei (**C**) und fünf weiteren keimvermittelten Wachstumsschritten (**D**), wie in Unterabschnitt 4.3.1 beschrieben. (**E**) UV/Vis/NIR-Spektren der in (**A-D**) gezeigten Nanopartikel. Mit zunehmender Größe der CuS-Domäne (siehe dazu Abbildung 5.44**E-H**) zeigt sich eine Zunahme der Intensität und Verbreiterung der CuS-LSPR, sowie eine bathochrome Verschiebung und Abnahme der Intensität der Au-LSPR. Das starke Rauschen des Spektrums der Keime ist auf einen Defekt des NIR-Detektors des Spektrometers zurückzuführen.

Ladungsträger) einen Einfluss auf die Wechselwirkung mit der LSPR des anderen Materials hat. Hierfür wurden die vorgestellten Nanopartikel Dispersionen in der transienten Absorptionsspektroskopie mit Licht einer Wellenlänge von 1050 nm angeregt und die transiente Antwort über den UV/Vis/NIR-Bereich beobachtet. In allen untersuchten Proben zeigte sich eine Wechselwirkung der beiden LSPR miteinander, wie sie bereits beschrieben und erklärt wurde. Die transienten Absorptionsspektren nach 700 fs, 2 ps und 30 ps der drei durch keimvermitteltes Wachstum erhaltenen Dispersionen sind in Abbildung 5.46, die gesamten transienten Absorptionsspektren im Anhang in Abbildung A.24, A.25 und A.26 dargestellt.

Es zeigt sich hierbei, sowohl an der spektralen Position der LSPR des Golds als auch bei der des Covellins ein Ausbleichen. Ebenso ist die induzierte Absorption hypsochrom und bathochrom zum jeweiligen Ausbleichen beider LSPR sichtbar, wobei die hypsochrom verschobene induzierte Absorption des Covellins mit der gesamten transienten Antwort der Gold-Domäne überlappt. Die Intensitätsänderung des Ausbleichens des Covellins steigt erwartungsgemäß mit der Größe der Domäne in den

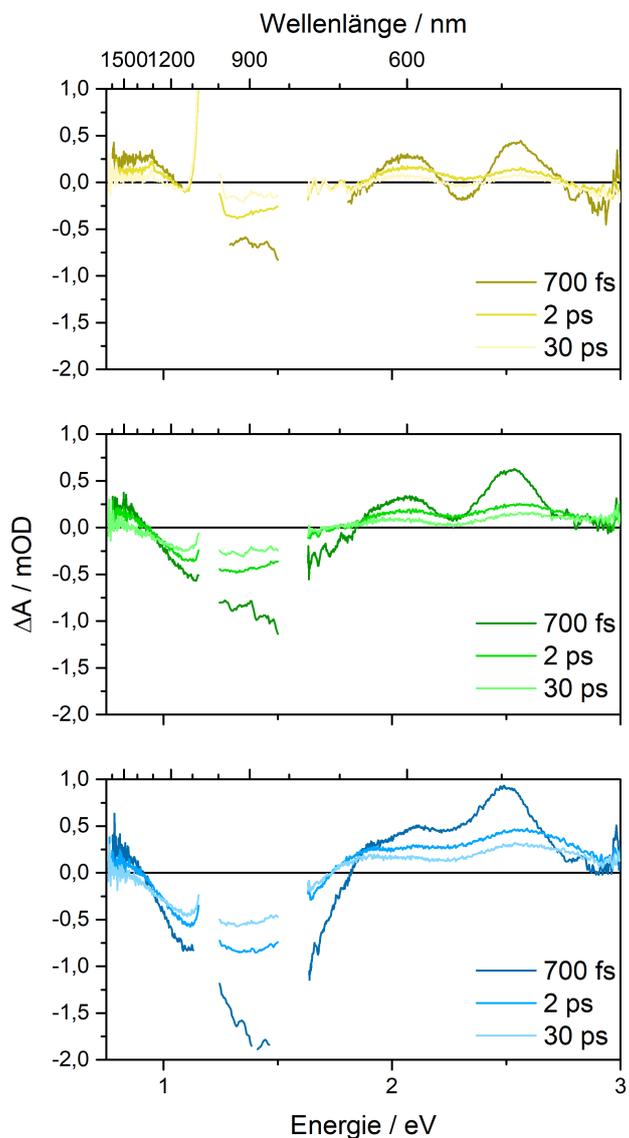


Abbildung 5.46.: Transiente Absorptionsspektren der nach einem (**oben**), drei (**Mitte**) und fünf (**unten**), wie in Unterabschnitt 4.3.1 beschriebenen, keimvermittelten Wachstumsschritten erhaltenen Dispersionen, jeweils 700 fs, 2 ps und 30 ps nach resonanter Anregung der Covellin-Domäne mit Licht einer Wellenlänge von 1050 nm.

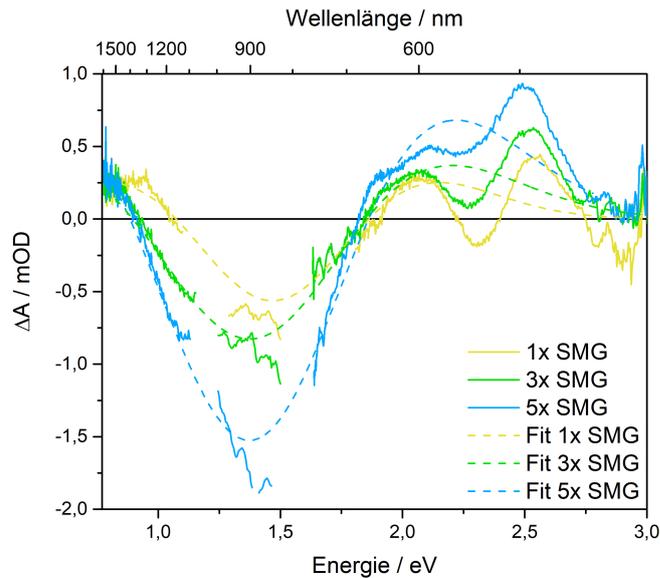


Abbildung 5.47.: Transiente Absorptionsspektren der nach einem (gelb), drei (grün) und fünf (blau), wie in Unterabschnitt 4.3.1 beschriebenen, keimvermittelten Wachstumsschritten erhaltenen Dispersionen, 700 fs nach resonanter Anregung der Covellin-Domäne mit Licht einer Wellenlänge von 1050 nm. In gestrichelten Linien gleicher Farbe ist die jeweils angepasste zweite Ableitung einer GAUSS-Funktion dargestellt.

Nanopartikeln. Durch die Überlagerung der induzierten Absorption des Covellins mit der transienten Antwort des Golds ist eine Beurteilung der Intensitätsänderungen der Gold-LSPR nicht ohne weiteres möglich. Hierfür ist es notwendig an die transiente Antwort des Covellins eine Funktion anzupassen, welche diese gut repräsentiert. Hierfür wurde die zweite Ableitung einer GAUSS-Funktion^h ausgewählt, da diese die in der transienten Absorption beobachtete Antwort basierend auf einer transienten Verbreiterung der LSPR-Bande beschreibt.^[270] Somit lässt sich der Untergrund der transienten Antwort des Covellins an der spektralen Position der Gold-LSPR abschätzen. Die transienten Absorptionsspektren nach 700 fs sowie die angepassten Funktionen sind in Abbildung 5.47 dargestellt.

Die angepassten Funktionen beschreiben das Ausbleichen und den Ansatz der bathochrom verschobenen induzierten Absorption gut, sodass angenommen werden

^hDie für diese Auswertung verwendete zweite Ableitung einer GAUSSschen Glockenkurve $f(x)$ hat die Form $f(x) = \frac{(x-x_0)^2 - \sigma^2}{\sigma^4} \cdot \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$, hierbei ist x_0 das Minimum und Zentrum der Kurve, A die Fläche der Kurve und σ ist ein Maß für die Breite der Kurve.

Tabelle 5.4.: Betrag der Differenz zwischen der transienten Absorption und der angepassten Funktion am Minimum des spektralen Ausbleichens der Au-LSPR in den heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln nach einem, drei und fünf, wie in Unterabschnitt 4.3.1 beschriebenen, keimvermittelten Aufwachsschritten.

Partikelsorte	Energie / eV	Differenz zwischen Fit und Messdaten / mOD
1x SMG	2.30	0.40
3x SMG	2.27	0.29
5x SMG	2.22	0.25

kann, dass auch die hypsochrom verschobene induzierte Absorption realistisch abgeschätzt werden kann. Anhand der Differenz zwischen transienter Antwort und der an den Untergrund angepassten Funktion kann die Intensitätsänderung im Bereich der Gold-LSPR abgeschätzt werden. Dies wurde an der spektralen Position des Minimums des Ausbleichens durchgeführt und die Werte in Tabelle 5.4 dargestellt. In diesem Vergleich zeigt sich mit zunehmender Größe der CuS-Domäne eine kleinere Differenz zwischen angepasster Funktion und Messdaten. Da die LSPR-Band der Au-Domäne mit zunehmender Größe der CuS-Domäne an Intensität abnimmt und sich verbreitert (siehe Abbildung 5.45) erklärt sich hierdurch die Abnahme der Differenz zwischen angepasster Funktion und dem Messwert am Minimum des Ausbleichens.

Um den Einfluss der beiden Materialien auf die transiente Antwort des Systems genauer untersuchen zu können wurde die transiente Absorption pro Masse von Kupfer bzw. Gold betrachtet. Die so erhaltenen transienten Absorptionsspektren sind in Abbildung 5.48 dargestellt.

Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass die Größe der CuS-Domäne über die in Absatz 5.3.3 diskutierten und in der Literatur bekannten^[52] Größe hinaus die transiente Antwort des Golds auf resonante Anregung der CuS-LSPR nicht weiter verstärkt. Es zeigt sich eher gegenteiliges Verhalten, da die transiente Antwort der Gold-Domäne leicht abnimmt. Dies könnte in einer Art Sättigungseffekt seinen Ursprung finden.

Entsprechend der in Unterabschnitt 2.3.2 diskutierten Mechanismen sprechen die erlangten Ergebnisse weiterhin gegen eine Wechselwirkung via Dipol-Dipol-Wechselwirkung, da diese nur den Energieübertrag vom Gold zum Covellin, nicht aber umgekehrt erklären können. Auch ein Plasmonen induzierter Resonanzenergie-transfer scheint nicht stattzufinden, da trotz steigendem spektralen Überlapp durch Verbreiterung der LSPR-Banden kein zunehmender Energietransfer stattfindet. Ein

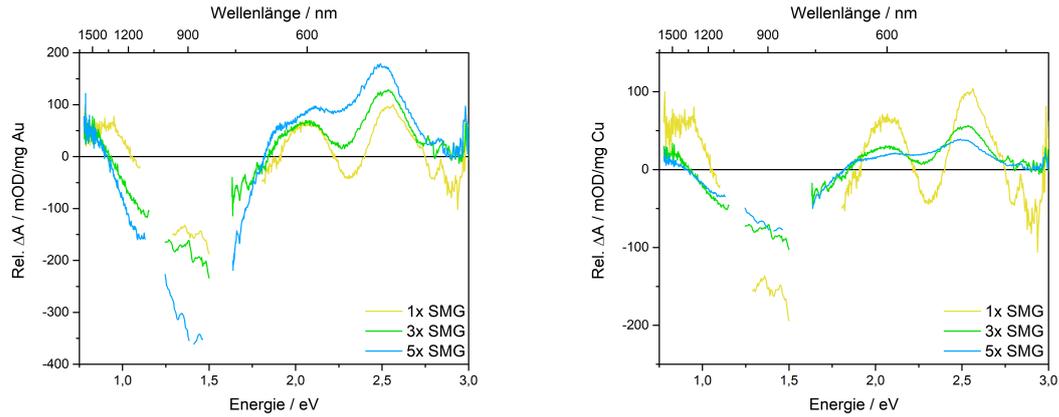


Abbildung 5.48.: Transiente Absorptionsspektren der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel erhalten nach einem (gelb), drei (grün) und fünf (blau), wie in Unterabschnitt 4.3.1 beschriebenen, keimvermittelten Wachstumsschritten bezogen auf die in der Spektroskopie eingesetzte Menge Gold (**links**) und Kupfer (**rechts**), bestimmt mittels AAS.

Energieübertrag durch eine Wechselwirkung mit Schwebungsfrequenzen sollte von der hier auftretenden Verbreiterung der LSPR-Banden profitieren, da so mehr verschiedene Schwebungsfrequenzen möglich werden. Da dies ebenfalls nicht der Fall ist scheint der Mechanismus auf dem Übertrag heißer Ladungsträger welche durch LANDAU-Dämpfung generiert wurden zu beruhen. Durch die Entstehung der heißen Ladungsträger in der Nähe der Grenzfläche der Domänen ist der entscheidende Faktor der Intensität der Wechselwirkung nicht die Größe der Domänen sondern ihre gemeinsame Grenzfläche. Da sich diese trotz zunehmender Domänengröße aufgrund der Geometrie der Partikel als JANUS-Partikel nicht signifikant ändert, könnte hierin der Grund für die ähnliche transiente Antwort der Gold-Domäne liegen. Ob in dem jeweils nicht resonant angeregtem Material eine LSPR angeregt wird oder nur durch den Übertrag von Ladungsträgern ein elektronischer Zustand hervorgerufen wird, welcher dem auf eine resonante Anregung einer LSPR folgendem gleicht, kann anhand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden.

5.3.4. Zusammenfassung

An zwei verschiedenen Systemen heterostrukturierter, dualplasmonischer Nanopartikeln (Au/ITO und Au/CuS) konnte erstmals eine Wechselwirkung zweier LSPR

miteinander beobachtet werden. Dies führt dazu, dass unabhängig davon welche LSPR resonant angeregt wird an den spektralen Positionen beider LSPR ab etwa 700 fs nach Anregung eine transiente Antwort beobachtet werden kann, welche der Änderung nach einer resonanten Anregung ähnelt. Da diese Wechselwirkungen nur an heterostrukturierten Nanopartikeln und nicht in einer Mischung aus Nanopartikeln der gleichen Materialien beobachtet werden konnte, ist ein Kontakt der beiden Materialien zwingend erforderlich. Entsprechend der in Unterabschnitt 2.3.2 diskutierten möglichen vier Mechanismen der Wechselwirkung, weisen die erzielten Ergebnisse darauf hin, dass ein Übertrag von heißen Ladungsträgern welche durch LANDAU-Dämpfung generiert wurden ursächlich ist. Da in beiden untersuchten Systemen ein Energietransfer von einer niederenergetischen LSPR zu einer höherenergetischen LSPR zu beobachten ist, kann eine direkte resonante Anregung durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder über Schwebungsfrequenzen ausgeschlossen werden. Ein Plasmonen induzierter Resonanzenergietransfer (PIRET) ist ebenfalls (unter der Annahme das der Energietransfer im Au/ITO- und Au/CuS-System dem gleichen Mechanismus folgt) auszuschließen, da der hierfür nötige spektrale Überlapp im Au/ITO-System nicht vorliegt und trotzdem ein Energietransfer beobachtet wird. Zudem verursacht eine Vergrößerung des spektralen Überlapps, durch Vergrößerung der CuS-Domäne, keine Verstärkung der Wechselwirkung. Somit lässt sich der Mechanismus wahrscheinlich auf den Übertrag heißer, durch LANDAU-Dämpfung generierter, Ladungsträger zurückführen. Da diese oberflächennah erzeugt werden ist der limitierende Faktor der Wechselwirkung die gemeinsame Grenzfläche. Bei den erhaltenen JANUS-Partikeln blieb diese auch bei Vergrößerung der CuS-Domäne annähernd unverändert, wodurch die Wechselwirkung ebenfalls ähnlich stark ist. Untersuchungen an dualplasmonischen Nanopartikeln mit unterschiedlich großen Grenzflächen zwischen den Materialien könnten zur Untersuchung dieser Hypothese genutzt werden.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten verschiedene Aspekte der Reaktion plasmonischer Nanopartikel auf externe Stimuli untersucht werden. Eine temperaturschaltbare LSPR durch einen Metall-Isolator-Übergang konnte nicht gezeigt werden. Hinsichtlich konkaver, plasmonischer Nanopartikel konnten zwei Syntheserouten entwickelt werden, jedoch ergaben diese Dispersionen mit geringer Konzentration und geringem Anteil konkaver Nanopartikel. Letztlich konnte an zwei Systemen erstmals die bidirektionale Wechselwirkung zweier LSPR in dualplasmonischen Nanopartikeln gezeigt werden.

Die Entwicklung eines Systems kolloidal stabiler Nanopartikel aus einem Material mit Metall-Isolator-Übergang ist nicht gelungen. Für Vanadium(IV)dioxid (VO_2) wurde die Synthese über das kommerziell erhältliche Vanadyl(IV)acetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$), sowie über das selbst synthetisierte Vanadyl(IV)ethylenglykolat (VEG) versucht. Hier konnten keine VO_2 -Nanopartikel erhalten werden. Vanadyl(IV)dihydroxid ($\text{VO}(\text{OH})_2$), welches ebenfalls einen vielversprechenden Präkursor darstellt, konnte nicht synthetisiert werden. Die Vielzahl der möglichen Oxidationsstufen erfordern eine äußerst präzise Wahl der Reaktionsbedingungen, welche hier nicht gelungen ist.^[72] Nickel(II)sulfidselenid ($\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$) mit $x \approx 0.8$ verfügt bei Raumtemperatur über einen Phasenübergang von Metall zu Isolator. Der einfache anteilige Austausch des Schwefel-Präkursors durch einen äquivalenten Selen-Präkursor zeigte sich nicht erfolgreich. Die höhere Reaktivität von Selen im Vergleich zu Schwefel^[224] erfordert auch hier eine weiterreichende Anpassung der Reaktionsbedingungen.

Die Synthese konkaver Nanopartikel aus dem plasmonischen Material Kupfer(I)sulfid (Cu_{2-x}S) ist grundlegend über 2 verschiedene Syntheserouten gelungen. Ausgehend von heterostrukturierten Gold/Cadmium(II)sulfid-Nanopartikeln konnten durch selektives Ätzen des Golds mit Kaliumcyanid (KCN) oder Iod (I_2) und anschließendem Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer konkave Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten werden. Ein weiterer Syntheseweg ging von heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln aus, an welchen zunächst ein Kationenaustausch von Kupfer zu Cadmium durchgeführt wurde. An den erhaltenen heterostrukturierten Gold/Cadmium(II)-

sulfid-Nanopartikeln konnte wie über die erste Syntheseroute durch selektives Ätzen mit KCN und einen Kationenaustausch von Cadmium zu Kupfer konkave Cu_{2-x}S -Nanopartikel erhalten werden. Ein selektives Ätzen des Golds in heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln mit Kaliumcyanid oder Iod war nicht möglich, da beide Ätzmittel ebenfalls das Kupfer(I,II)sulfid auflösten. Beide erfolgreichen Synthesewege führten jedoch zu verdünnten Dispersionen mit einem geringen Anteil konkaver Nanopartikel. An diesen Dispersionen konnten daher keine weiteren Experimente zur Nutzung der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen hinsichtlich Einlagerung anderer Nanopartikel und der damit theoretisch verbundenen Änderung der spektralen Lage der LSPR-Bande durchgeführt werden.

Letztlich konnte an zwei verschiedenen Sorten heterostrukturierter, dualplasmonischer Nanopartikel (Au/CuS- sowie Au/ITO-Nanopartikel) erstmals eine bidirektionale Wechselwirkung beider LSPR miteinander gezeigt werden. Dies zeigt sich in der transienten Absorptionsspektroskopie in einer transienten Antwort beider LSPR, unabhängig davon welche LSPR resonant angeregt wird. Da eine Mischung aus Nanopartikeln dieses Verhalten nicht zeigt ist hierfür Kontakt zwischen beiden Materialien nötig. Zudem zeigte sich bei einer Vergrößerung der CuS-Domäne in den Partikeln die Intensität der transienten Antwort der Gold-LSPR nahezu unverändert. Diese Ergebnisse legen nahe, dass der Mechanismus dieser Wechselwirkung auf durch LANDAU-Dämpfung generierten heißen Ladungsträgern beruht.

Im Rahmen dieser Arbeit ist erstmals die Synthese konkaver plasmonischer Nanopartikel gelungen. Im Hinblick auf eine potentielle Anwendung zur einfachen Detektion von Nanopartikeln und ihrer Größe wurde somit ein weiterer, wichtiger Grundstein gelegt. Weiterhin konnte ebenfalls erstmals eine bidirektionale Wechselwirkung zweier LSPR miteinander nachgewiesen werden. Diese Beobachtung könnte zum besseren Verständnis der verschiedenen möglichen Wechselwirkungen von einer LSPR mit anderen Materialien beitragen.

7. Fazit und Ausblick

Nanopartikel mit temperaturschaltbarer LSPR aus Vanadium(IV)dioxid (VO_2) und Nickel(II)sulfidselenid ($\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$) konnten nicht synthetisiert werden. Für beide Materialien konnten keine passenden Synthesebedingungen gefunden werden. Durch Erstellung eines Synthesefelds könnte dies jedoch gelingen. Diese Nanopartikel könnten genutzt werden um den Wärmetransport nanoskaliger Materialien aufzuklären, wenn diese bspw. mit plasmonisch heizbaren Materialien kombiniert werden. Durch räumliche Trennung der plasmonische Domäne und der Domäne mit Metall-Isolator-Übergang mittels einer weiteren Domäne, kann durch Variation der Länge bzw. Dicke der trennenden Domäne der Wärmetransport detailliert untersucht werden. Grundlage für ein solches System könnten auf Gold-Nanopartikel aufgewachsene Zink(II)oxid-Nanostäbchen sein.^[271]

Die Synthese konkaver, plasmonischer Nanopartikel ist gelungen. Jedoch konnten aufgrund der geringen Ausbeute an konkaven Partikeln Untersuchungen zur Nutzung der Schlüssel-Schloss-Wechselwirkungen zur Einlagerung von Nanopartikel in die Kavitäten nicht durchgeführt werden. Gelingt es hier die Formveränderung über den Syntheseweg zu verringern und somit die Ausbeute konkaver Partikel zu erhöhen könnten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Dies könnte durch Variation der Reaktionsbedingungen des Ätzschrittes und der Kationenaustauschreaktionen bspw. durch eine Veränderung der Konzentration des Ätzmittels oder der Reaktionsdauer erreicht werden. Eine theoretisch auftretende Änderung der optischen Eigenschaften (im Idealfall ein Farbumschlag) durch Einlagerung von Partikeln könnte zur Charakterisierung der Größe von Nanopartikeln genutzt werden.^[60] Mit Hinblick auf eine Anwendung muss zudem die Aufskalierbarkeit aller Syntheseschritte untersucht werden, um größere Mengen der konkaven Partikel zu erhalten.

Die in zwei verschiedenen Systemen erstmals beobachtete bidirektionale Wechselwirkung zweier LSPR in dualplasmonischen Nanopartikeln bildet eine interessante Grundlage für weitere Forschung. Indem die Anregung der LSPR mit schnellerer transientser Absorptionsspektroskopie beobachtet wird, könnte der Mechanismus die-

ser Wechselwirkung weiter aufgeklärt werden, da es so möglich wäre den Beginn der Relaxation direkt zu beobachten. Hierbei müsste auf transiente Absorptionsspektroskopie mit Zeitauflösungen von bis zu wenigen Femtosekunden zurückgegriffen werden.^[272] Zudem sollte sich durch systematische Verkleinerung oder Vergrößerung der gemeinsamen Grenzfläche zwischen den Materialien eine Abhängigkeit der transienten Antwort von der Größe der Grenzfläche zeigen. Eine Untersuchung dieses Effekts in heterostrukturierten Nanopartikeln anderer Geometrien sollte ebenfalls Einfluss auf die Wechselwirkung haben, da so die Kontaktfläche beider Materialien verändert wird.

In allen drei untersuchten Bereichen wurden somit die Grundlagen für weitere Untersuchungen geschaffen. Insbesondere bei den konkaven plasmonischen Nanopartikeln und der Wechselwirkung in dualplasmonischen Nanopartikeln ergeben sich aus den erzielten Ergebnissen vielfältige weitere Forschungsrichtungen und potentielle Anwendungen.

8. Literaturverzeichnis

- [1] R. P. FEYNMAN. „There’s Plenty of Room at the Bottom“. In: *Engineering and Science* 23 (5), **1960**, S. 22–36.
- [2] N. TANIGUCHI, C. ARAKAWA und T. KOBAYASHI. „On the basic concept of ‘nanotechnology’“. In: *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*. Bd. 2. **1974**, S. 18–23.
- [3] K. E. DREXLER. *Engines of creation: The coming area of nanotechnology*. New York: Anchor Books, **1990**.
- [4] *Nanotechnologien – Fachwörterverzeichnis – Teil 1: Kernbegriffe (ISO/TS 80004-1:2015); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-1:2015*. **Dez. 2015**.
- [5] E. RODUNER. „Size matters: why nanomaterials are different“. In: *Chemical Society reviews* 35 (7), **2006**, S. 583–592.
- [6] T. G. SMIJS und S. PAVEL. „Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness“. In: *Nanotechnology, science and applications* 4, **2011**, S. 95–112.
- [7] G. TAN, R. ZHU, Y.-S. TSAI, K.-C. LEE, Z. LUO, Y.-Z. LEE und S.-T. WU. „High ambient contrast ratio OLED and QLED without a circular polarizer“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (31), **2016**, S. 315101.
- [8] B. HVOLBÆK, T. V. JANSSENS, B. S. CLAUSEN, H. FALSIG, C. H. CHRISTENSEN und J. K. NØRSKOV. „Catalytic activity of Au nanoparticles“. In: *Nano Today* 2 (4), **2007**, S. 14–18.
- [9] Y. LIU, A. CHATTERJEE, P. RUSCH, C. WU, P. NAN, M. PENG, F. BETTELS, T. LI, C. MA, C. ZHANG, B. GE, N. C. BIGALL, H. PFNÜR, F. DING und L. ZHANG. „Monodisperse Molybdenum Nanoparticles as Highly Efficient Electrocatalysts for Li-S Batteries“. In: *ACS nano* 15 (9), **2021**, S. 15047–15056.

- [10] J. SCHLENKRICH, F. LÜBKEMANN-WARWAS, R. T. GRAF, C. WESE-MANN, L. SCHOSKE, M. ROSEBROCK, K. D. J. HINDRICKS, P. BEHRENS, D. W. BAHNEMANN, D. DORFS und N. C. BIGALL. „Investigation of the Photocatalytic Hydrogen Production of Semiconductor Nanocrystal-Based Hydrogels“. In: *Small* 19 (21), **2023**, e2208108.
- [11] B. PÉREZ-LÓPEZ und A. MERKOÇI. „Nanoparticles for the development of improved (bio)sensing systems“. In: *Analytical and bioanalytical chemistry* 399 (4), **2011**, S. 1577–1590.
- [12] L. WANG, W. MA, L. XU, W. CHEN, Y. ZHU, C. XU und N. A. KOTOV. „Nanoparticle-based environmental sensors“. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 70 (3-6), **2010**, S. 265–274.
- [13] O. MAROM, F. NAKHOUL, U. TISCH, A. SHIBAN, Z. ABASSI und H. HAICK. „Gold nanoparticle sensors for detecting chronic kidney disease and disease progression“. In: *Nanomedicine* 7 (5), **2012**, S. 639–650.
- [14] M. JAHNS, D. P. WARWAS, M. R. KREY, K. NOLTE, S. KÖNIG, M. FRÖBA und P. BEHRENS. „Nanoporous hybrid core-shell nanoparticles for sequential release“. In: *Journal of materials chemistry B* 8 (4), **2020**, S. 776–786.
- [15] E. BLANCO, H. SHEN und M. FERRARI. „Principles of nanoparticle design for overcoming biological barriers to drug delivery“. In: *Nature biotechnology* 33 (9), **2015**, S. 941–951.
- [16] S. GELPERINA, K. KISICH, M. D. ISEMAN und L. HEIFETS. „The potential advantages of nanoparticle drug delivery systems in chemotherapy of tuberculosis“. In: *American journal of respiratory and critical care medicine* 172 (12), **2005**, S. 1487–1490.
- [17] M. DE, P. S. GHOSH und V. M. ROTELLO. „Applications of Nanoparticles in Biology“. In: *Advanced Materials* 20 (22), **2008**, S. 4225–4241.
- [18] W. J. STARK, P. R. STOESSEL, W. WOHLLEBEN und A. HAFNER. „Industrial applications of nanoparticles“. In: *Chemical Society reviews* 44 (16), **2015**, S. 5793–5805.
- [19] D. J. de ABERASTURI, A. B. SERRANO-MONTES und L. M. LIZ-MARZÁN. „Modern Applications of Plasmonic Nanoparticles: From Energy to Health“. In: *Advanced Optical Materials* 3 (5), **2015**, S. 602–617.

- [20] J. LIU, H. HE, D. XIAO, S. YIN, W. JI, S. JIANG, D. LUO, B. WANG und Y. LIU. „Recent Advances of Plasmonic Nanoparticles and their Applications“. In: *Materials* 11 (10), **2018**.
- [21] J. DAVIM, S. SONI, A. SALHOTRA und M. SUAR, Hrsg. *Handbook of Research on Diverse Applications of Nanotechnology in Biomedicine, Chemistry, and Engineering*. Advances in Chemical and Materials Engineering. IGI Global, **2015**.
- [22] M. REINHARDT, S. GIRI und A. BADER. „Preclinical Challenges and Clinical Target of Nanomaterials in Regenerative Medicine“. In: *Handbook of Research on Diverse Applications of Nanotechnology in Biomedicine, Chemistry, and Engineering*. Hrsg. von J. DAVIM, S. SONI, A. SALHOTRA und M. SUAR. Bd. 8. Advances in Chemical and Materials Engineering. IGI Global, **2015**, S. 350–371.
- [23] A. L. ROUTZAHN, S. L. WHITE, L.-K. FONG und P. K. JAIN. „Plasmonics with Doped Quantum Dots“. In: *Israel Journal of Chemistry* 52 (11-12), **2012**, S. 983–991.
- [24] M. KIM, J.-H. LEE und J.-M. NAM. „Plasmonic Photothermal Nanoparticles for Biomedical Applications“. In: *Advanced science* 6 (17), **2019**, S. 1900471.
- [25] X. HUANG, P. K. JAIN, I. H. EL-SAYED und M. A. EL-SAYED. „Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles“. In: *Lasers in medical science* 23 (3), **2008**, S. 217–228.
- [26] A. PRADHAN, A. KUMARI, R. SRIVASTAVA und D. PANDA. „Quercetin Encapsulated Biodegradable Plasmonic Nanoparticles for Photothermal Therapy of Hepatocellular Carcinoma Cells“. In: *ACS applied bio materials* 2 (12), **2019**, S. 5727–5738.
- [27] R. ROJANATHANES, A. SEREEMASPUN, N. PIMPHA, V. BUASORN, P. EKAWONG und V. WIWANITKIT. „Gold nanoparticle as an alternative tool for a urine pregnancy test“. In: *Taiwanese journal of obstetrics & gynecology* 47 (3), **2008**, S. 296–299.
- [28] J. WANG, A. J. DRELICH, C. M. HOPKINS, S. MECOZZI, L. LI, G. KWON und S. HONG. „Gold nanoparticles in virus detection: Recent advances and potential considerations for SARS-CoV-2 testing development“. In: *Wiley*

- interdisciplinary reviews. Nanomedicine and nanobiotechnology* 14 (1), **2022**, e1754.
- [29] P. MANTA, N. WAHI, A. BHARADWAJ, G. KOUR und D. N. KAPOOR. „A Statistical Quality Control (SQC) Methodology for Gold Nanoparticles Based Immune-chromatographic Rapid Test Kits Validation“. In: *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 11 (6), **2021**.
- [30] A. B. SERRANO-MONTES, D. JIMENEZ DE ABERASTURI, J. LANGER, J. J. GINER-CASARES, L. SCARABELLI, A. HERRERO und L. M. LIZ-MARZÁN. „A General Method for Solvent Exchange of Plasmonic Nanoparticles and Self-Assembly into SERS-Active Monolayers“. In: *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 31 (33), **2015**, S. 9205–9213.
- [31] J. THEISS, P. PAVASKAR, P. M. ECHTERNACH, R. E. MULLER und S. B. CRONIN. „Plasmonic nanoparticle arrays with nanometer separation for high-performance SERS substrates“. In: *Nano letters* 10 (8), **2010**, S. 2749–2754.
- [32] L. WU, H. PU, L. HUANG und D.-W. SUN. „Plasmonic nanoparticles on metal-organic framework: A versatile SERS platform for adsorptive detection of new coccine and orange II dyes in food“. In: *Food chemistry* 328, **2020**, S. 127105.
- [33] K. NAKAYAMA, K. TANABE und H. A. ATWATER. „Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells“. In: *Applied Physics Letters* 93 (12), **2008**, S. 2327.
- [34] Y. A. AKIMOV und W. S. KOH. „Design of Plasmonic Nanoparticles for Efficient Subwavelength Light Trapping in Thin-Film Solar Cells“. In: *Plasmonics* 6 (1), **2011**, S. 155–161.
- [35] S. CARRETERO-PALACIOS, A. JIMÉNEZ-SOLANO und H. MÍGUEZ. „Plasmonic Nanoparticles as Light-Harvesting Enhancers in Perovskite Solar Cells: A User’s Guide“. In: *ACS energy letters* 1 (1), **2016**, S. 323–331.
- [36] A. F. KOENDERINK. „Plasmon nanoparticle array waveguides for single photon and single plasmon sources“. In: *Nano letters* 9 (12), **2009**, S. 4228–4233.

- [37] N. V. ILAWE, M. B. OVIEDO und B. M. WONG. „Effect of quantum tunneling on the efficiency of excitation energy transfer in plasmonic nanoparticle chain waveguides“. In: *Journal of Materials Chemistry C* 6 (22), **2018**, S. 5857–5864.
- [38] Y. HADAD und B. Z. STEINBERG. „Magnetized spiral chains of plasmonic ellipsoids for one-way optical waveguides“. In: *Physical Review Letters* 105 (23), **2010**, S. 233904.
- [39] F. TAM, G. P. GOODRICH, B. R. JOHNSON und N. J. HALAS. „Plasmonic enhancement of molecular fluorescence“. In: *Nano letters* 7 (2), **2007**, S. 496–501.
- [40] O. STRANIK, R. NOONEY, C. MCDONAGH und B. D. MACCRAITH. „Optimization of Nanoparticle Size for Plasmonic Enhancement of Fluorescence“. In: *Plasmonics* 2 (1), **2007**, S. 15–22.
- [41] D. V. GUZATOV, S. V. VASCHENKO, V. V. STANKEVICH, A. Y. LUNEVICH, Y. F. GLUKHOV und S. V. GAPONENKO. „Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence near Silver Nanoparticles: Theory, Modeling, and Experiment“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (19), **2012**, S. 10723–10733.
- [42] S. GAO, K. UENO und H. MISAWA. „Plasmonic antenna effects on photochemical reactions“. In: *Accounts of chemical research* 44 (4), **2011**, S. 251–260.
- [43] A. GELLÉ, G. D. PRICE, F. VOISARD, N. BRODUSCH, R. GAUVIN, Z. AMARA und A. MOORES. „Enhancing Singlet Oxygen Photocatalysis with Plasmonic Nanoparticles“. In: *ACS applied materials & interfaces* 13 (30), **2021**, S. 35606–35616.
- [44] H. XIN, B. NAMGUNG und L. P. LEE. „Nanoplasmonic optical antennas for life sciences and medicine“. In: *Nature Reviews Materials* 3 (8), **2018**, S. 228–243.
- [45] R. HIMSTEDT, P. RUSCH, D. HINRICHS, T. KODANEK, J. LAUTH, S. KINGE, L. D. A. SIEBBELES und D. DORFS. „Localized Surface Plasmon Resonances of Various Nickel Sulfide Nanostructures and Au–Ni₃S₂ Core–Shell Nanoparticles“. In: *Chemistry of Materials* 29 (17), **2017**, S. 7371–7377.

- [46] R. HIMSTEDT, D. HINRICHS und D. DORFS. „Extinction Coefficient of Plasmonic Nickel Sulfide Nanocrystals and Gold-Nickel Sulfide Core-Shell Nanoparticles“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 233 (1), **2018**, S. 3–14.
- [47] R. HIMSTEDT, D. HINRICHS, J. SANN, A. WELLER, G. STEINHAUSER und D. DORFS. „Halide ion influence on the formation of nickel nanoparticles and their conversion into hollow nickel phosphide and sulphide nanocrystals“. In: *Nanoscale* 11 (32), **2019**, S. 15104–15111.
- [48] R. HIMSTEDT, D. BAABE, C. WESEMANN, P. BESSEL, D. HINRICHS, A. SCHLOSSER, N. C. BIGALL und D. DORFS. „Temperature-Sensitive Localized Surface Plasmon Resonance of α -NiS Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (48), **2021**, S. 26635–26644.
- [49] D. DORFS, T. HÄRTLING, K. MISZTA, N. C. BIGALL, M. R. KIM, A. GENOVESE, A. FALQUI, M. POVIA und L. MANNA. „Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in Cu_{2-x}Se nanocrystals“. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (29), **2011**, S. 11175–11180.
- [50] A. WOLF, T. KODANEK und D. DORFS. „Tuning the LSPR in copper chalcogenide nanoparticles by cation intercalation, cation exchange and metal growth“. In: *Nanoscale* 7 (46), **2015**, S. 19519–19527.
- [51] R. M. CÓRDOVA-CASTRO, M. CASAVOLA, M. VAN SCHILFGAARDE, A. V. KRASAVIN, M. A. GREEN, D. RICHARDS und A. V. ZAYATS. „Anisotropic Plasmonic CuS Nanocrystals as a Natural Electronic Material with Hyperbolic Optical Dispersion“. In: *ACS nano* 13 (6), **2019**, S. 6550–6560.
- [52] C. SUN, M. LIU, Y. ZOU, J. WEI und J. JIANG. „Synthesis of plasmonic Au–CuS hybrid nanocrystals for photothermal transduction and chemical transformations“. In: *RSC Advances* 6 (31), **2016**, S. 26374–26379.
- [53] E. DILENA, D. DORFS, C. GEORGE, K. MISZTA, M. POVIA, A. GENOVESE, A. CASU, M. PRATO und L. MANNA. „Colloidal $\text{Cu}_{2-x}(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})$ alloy nanocrystals with controllable crystal phase: synthesis, plasmonic properties, cation exchange and electrochemical lithiation“. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (26), **2012**, S. 13023.

- [54] M. KANEHARA, H. KOIKE, T. YOSHINAGA und T. TERANISHI. „Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (49), **2009**, S. 17736–17737.
- [55] T. MOHAMED, D. HINRICHS und D. DORFS. „Au-ITO heterodimers Prepared by Colloid Chemistry“. Unveröffentlichtes Manuskript. **2017**.
- [56] N. MOTT. *Metal-Insulator Transitions*. 2nd ed. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC, **1990**.
- [57] D. HINRICHS, R. HIMSTEDT und D. DORFS. „The size-selective interaction of key and lock nanocrystals driven by depletion attraction at the nanoscale“. In: *Nanoscale* 10 (21), **2018**, S. 9899–9907.
- [58] B. SHAN, Y. ZHAO, Y. LI, H. WANG, R. CHEN und M. LI. „High-Quality Dual-Plasmonic Au@Cu_{2-x}Se Nanocrescents with Precise Cu_{2-x}Se Domain Size Control and Tunable Optical Properties in the Second Near-Infrared Biowindow“. In: *Chemistry of Materials* 31 (23), **2019**, S. 9875–9886.
- [59] P. BESSEL, A. NIEBUR, D. KRANZ, J. LAUTH und D. DORFS. „Probing Bidirectional Plasmon-Plasmon Coupling-Induced Hot Charge Carriers in Dual Plasmonic Au/CuS Nanocrystals“. In: *Small* 19 (12), **2023**, e2206379.
- [60] D. HINRICHS. „Schlüssel-Schloss-Wechselwirkung konkav und konvex geformter Nanopartikel mit maßgeschneiderter Partikelmorphologie“. Dissertation. Leibniz Universität Hannover, **2019**.
- [61] *Nanotechnologien – Fachwörterverzeichnis – Teil 2: Nanoobjekte (ISO/TS 80004-2:2015); Deutsche Fassung CEN ISO/TS 80004-2:2017*. **Jun. 2015**.
- [62] R. VAN HARDEVELD und F. HARTOG. „The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals“. In: *Surface Science* 15 (2), **1969**, S. 189–230.
- [63] R. VON HELMHOLTZ. „Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen“. In: *Annalen der Physik* 263 (4), **1886**, S. 508–543.
- [64] J. J. THOMSON. *Applications of dynamics to physics and chemistry*. London, England: Macmillan and Co., **1888**.
- [65] F. MEISSNER. „Mitteilungen aus dem Institut für phys. Chemie der Universität Göttingen. Nr. 8. Über den Einfluß der Zerteilung auf die Schmelztemperatur“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 110 (1), **1920**, S. 169–186.

- [66] E. RIE. „Über den Einfluss der Oberflächenspannung auf Schmelzen und Gefrieren“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 104U (1), **1923**, S. 354–362.
- [67] K. M. UNRUH, T. E. HUBER und C. A. HUBER. „Melting and freezing behavior of indium metal in porous glasses“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 48 (12), **1993**, S. 9021–9027.
- [68] P. E. LIPPENS und M. LANNOO. „Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 39 (15), **1989**, S. 10935–10942.
- [69] A. L. ÉFROS und A. L. ÉFROS. „Interband absorption of light in a semiconductor sphere“. In: *Soviet physics: Semiconductors* 16 (7), **1982**, S. 772–775.
- [70] L. E. BRUS. „A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites“. In: *The Journal of chemical physics* 79 (11), **1983**, S. 5566–5571.
- [71] W. TREMEL, R. SESHADRI und E. FINCKH. „Metall oder Nichtmetall? Das ist hier die Frage!: Festkörperphysik für Chemiker“. In: *Chemie in unserer Zeit* 35 (1), **2001**, S. 42–58.
- [72] A. F. HOLLEMANN, E. WIBERG und N. WIBERG. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. Berlin: de Gruyter, **2007**.
- [73] W. DEMTRÖDER. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. 5. Aufl. 2016. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, **2016**.
- [74] M. BINNEWIES, M. FINZE, M. JÄCKEL, P. SCHMIDT, H. WILLNER und G. RAYNER-CANHAM. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 3. Aufl. 2016. Berlin, Heidelberg: Springer, **2016**.
- [75] A. I. EKIMOV, A. L. EFROS und A. A. ONUSHCHENKO. „Quantum size effect in semiconductor microcrystals“. In: *Solid State Communications* 56 (11), **1985**, S. 921–924.
- [76] A. VEAMATAHAU, B. JIANG, T. SEIFERT, S. MAKUTA, K. LATHAM, M. KANEHARA, T. TERANISHI und Y. TACHIBANA. „Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states“. In: *Physical chemistry chemical physics: PCCP* 17 (4), **2015**, S. 2850–2858.

- [77] A. P. ALIVISATOS. „Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots“. In: *Science* 271 (5251), **1996**, S. 933–937.
- [78] L. E. BRUS. „Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state“. In: *The Journal of chemical physics* 80 (9), **1984**, S. 4403–4409.
- [79] C. RAAB, S. MYRTILL, U. FIEDELER, M. NENTWICH und A. GAZSÓ. „Production of nanoparticles and nanomaterials“. In: *NanoTrust-Dossiers* 6, **2011**, S. 1–4.
- [80] M. KIM, S. OSONE, T. KIM, H. HIGASHI und T. SETO. „Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review“. In: *Chemical Physics Letters* 34 (0), **2017**, S. 80–90.
- [81] D. L. ZHANG. „Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling“. In: *Progress in Materials Science* 49 (3-4), **2004**, S. 537–560.
- [82] Y. CHEN, X. GU, C.-G. NIE, Z.-Y. JIANG, Z.-X. XIE und C.-J. LIN. „Shape controlled growth of gold nanoparticles by a solution synthesis“. In: *Chemical communications* (33), **2005**, S. 4181–4183.
- [83] S. MUKHERJI, S. BHARTI, G. SHUKLA und S. MUKHERJI. „Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles“. In: *Physical Sciences Reviews* 4 (1), **2019**.
- [84] J. W. GIBBS. „On the Equilibrium of Heterogeneous Substances“. In: *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* 3, **1875**, S. 108–248.
- [85] V. K. LAMER und R. H. DINEGAR. „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols“. In: *Journal of the American Chemical Society* 72 (11), **1950**, S. 4847–4854.
- [86] J. W. MULLIN. *Crystallization*. 4th ed. Oxford: Elsevier Science & Technology, **2001**.
- [87] S. G. KWON und T. HYEON. „Formation mechanisms of uniform nanocrystals via hot-injection and heat-up methods“. In: *Small* 7 (19), **2011**, S. 2685–2702.
- [88] N. T. K. THANH, N. MACLEAN und S. MAHIDDINE. „Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution“. In: *Chemical reviews* 114 (15), **2014**, S. 7610–7630.

- [89] W. OSTWALD. „Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 22U (1), **1897**, S. 289–330.
- [90] M. JOSÉ-YACAMAN, C. GUTIERREZ-WING, M. MIKI, D.-Q. YANG, K. N. PIYAKIS und E. SACHER. „Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (19), **2005**, S. 9703–9711.
- [91] R. VISWANATHA und D. D. SARMA. „Growth of Nanocrystals in Solution“. In: *Nanomaterials Chemistry*. Hrsg. von C. N. R. RAO, A. MLLER und A. K. CHEETHAM. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**, S. 139–170.
- [92] T. YOUNG. „III. An essay on the cohesion of fluids“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, **1805**, S. 65–87.
- [93] A. FICK. „Ueber Diffusion“. In: *Annalen der Physik* 170 (1), **1855**, S. 59–86.
- [94] W. OSTWALD. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*. Bd. 2. Leipzig: Wilhelm Engelmann, **1896**.
- [95] M. GROUCHKO, I. POPOV, V. UVAROV, S. MAGDASSI und A. KAMYSHNY. „Coalescence of silver nanoparticles at room temperature: unusual crystal structure transformation and dendrite formation induced by self-assembly“. In: *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (4), **2009**, S. 2501–2503.
- [96] D. J. SHORTLAND, I. C. FREESTONE und K. M. MOULDING. „Ancient copper red glasses: investigation and analysis by microbeam techniques“. In: *From Mine to Microscope: Advances in the Study of Ancient Technology*. Hrsg. von A. J. SHORTLAND, I. C. FREESTONE und T. REHREN. Oxford Books, **2009**, S. 115–127.
- [97] C. LOUIS. „Gold Nanoparticles in the Past: Before the Nanotechnology Era“. In: *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. Hrsg. von C. LOUIS und O. PLUCHERY. Imperial College Press: London, **2012**, S. 1–27.
- [98] D. J. BARBER und I. C. FREESTONE. „An Investigation of the Origin of the Colour of the Lycurgus Cup by Analytical Transmission Electron Microscopy“. In: *Archaeometry* 32 (1), **1990**, S. 33–45.
- [99] I. FREESTONE, N. MEEKS, M. SAX und C. HIGGITT. „The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology“. In: *Gold Bulletin* 40 (4), **2007**, S. 270–277.

- [100] M. FARADAY. „X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147, **1857**, S. 145–181.
- [101] P. P. EDWARDS und J. M. THOMAS. „Gold in a metallic divided state—from Faraday to present-day nanoscience“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 46 (29), **2007**, S. 5480–5486.
- [102] J. TYNDALL. „IV. On the blue colour of the sky, the polarization of skylight, and on the polarization of light by cloudy matter generally“. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 17, **1869**, S. 223–233.
- [103] G. MIE. „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“. In: *Annalen der Physik* 330 (3), **1908**, S. 377–445.
- [104] U. KREIBIG und M. VOLLMER. *Optical Properties of Metal Clusters*. Bd. v.25. Springer Series in Materials Science Ser. Berlin, Heidelberg: Springer, **1995**.
- [105] P. DRUDE. „Zur Elektronentheorie der Metalle“. In: *Annalen der Physik* 306 (3), **1900**, S. 566–613.
- [106] P. DRUDE. „Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte“. In: *Annalen der Physik* 308 (11), **1900**, S. 369–402.
- [107] H. A. LORENTZ. „The motion of electrons in metallic bodies I“. In: *KNAW, proceedings*. Bd. 7. **1905**, S. 438–453.
- [108] A. SOMMERFELD und H. BETHE. „Elektronentheorie der Metalle“. In: *Handbuch der Physik: Teil 2: Aufbau der zusammenhängenden Materie*. Hrsg. von H. GEIGER und K. SCHEEL. Berlin: Julius Springer, **1933**, S. 333–622.
- [109] C. KITTEL. *Introduction to solid state physics*. 8. ed. Hoboken, NJ: Wiley, **2005**.
- [110] S. LINK und M. A. EL-SAYED. „Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals“. In: *International Reviews in Physical Chemistry* 19 (3), **2000**, S. 409–453.
- [111] H. HE, C. XIE und J. REN. „Nonbleaching fluorescence of gold nanoparticles and its applications in cancer cell imaging“. In: *Analytical Chemistry* 80 (15), **2008**, S. 5951–5957.

- [112] S. I. ANISIMOV, B. L. KAPELIOVICH und T. L. PERELMAN. „Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses“. In: *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* 66 (2), **1974**, S. 375–377.
- [113] B. PALPANT. „Photothermal Properties of Gold Nanoparticles“. In: *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. Hrsg. von C. LOUIS und O. PLUCHERY. Imperial College Press: London, **2012**, S. 75–102.
- [114] A. M. STEINER, F. LISSEL, A. FERY, J. LAUTH und M. SCHEELE. „Perspektiven gekoppelter organisch–anorganischer Nanostrukturen für Ladungs– und Energietransferanwendungen“. In: *Angewandte Chemie* 133 (3), **2021**, S. 1168–1194.
- [115] A. M. STEINER, F. LISSEL, A. FERY, J. LAUTH und M. SCHEELE. „Prospects of Coupled Organic-Inorganic Nanostructures for Charge and Energy Transfer Applications“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 60 (3), **2021**, S. 1152–1175.
- [116] M. NIEMEYER, P. BESSEL, P. RUSCH, R. HIMSTEDT, D. KRANZ, H. BORG, N. C. BIGALL und D. DORFS. „Nanosecond Pulsed Laser–Heated Nanocrystals Inside a Metal–Organic Framework Matrix“. In: *ChemNanoMat* 8 (6), **2022**, S. 2.
- [117] M. MAIURI, M. GARAVELLI und G. CERULLO. „Ultrafast Spectroscopy: State of the Art and Open Challenges“. In: *Journal of the American Chemical Society* 142 (1), **2020**, S. 3–15.
- [118] T. S. AHMADI, S. L. LOGUNOV und M. A. EL-SAYED. „Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (20), **1996**, S. 8053–8056.
- [119] W. DEMTRÖDER. *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. 7. Aufl. 2015. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, **2015**.
- [120] J. OLSON, S. DOMINGUEZ-MEDINA, A. HOGGARD, L.-Y. WANG, W.-S. CHANG und S. LINK. „Optical characterization of single plasmonic nanoparticles“. In: *Chemical Society reviews* 44 (1), **2015**, S. 40–57.
- [121] J. KHURGIN, A. Y. BYKOV und A. V. ZAYATS. *Hot-electron dynamics in plasmonic nanostructures*. arXiv, **2023**.

- [122] X. ZHANG, J. HE, Y. WANG und F. LIU. „Terahertz beat oscillation of plasmonic electrons interacting with femtosecond light pulses“. In: *Scientific reports* 6, **2016**, S. 18902.
- [123] J. LI, S. K. CUSHING, F. MENG, T. R. SENTY, A. D. BRISTOW und N. WU. „Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion“. In: *Nature Photonics* 9 (9), **2015**, S. 601–607.
- [124] S. K. CUSHING und N. WU. „Progress and Perspectives of Plasmon-Enhanced Solar Energy Conversion“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (4), **2016**, S. 666–675.
- [125] J. B. KHURGIN. „Hot carriers generated by plasmons: where are they generated and where do they go from there?“ In: *Faraday discussions* 214, **2019**, S. 35–58.
- [126] T. R. GORDON und R. E. SCHAAK. „Synthesis of Hybrid Au-In₂O₃ Nanoparticles Exhibiting Dual Plasmonic Resonance“. In: *Chemistry of Materials* 26 (20), **2014**, S. 5900–5904.
- [127] D. HINRICHS, M. GALCHENKO, T. KODANEK, S. NASKAR, N. C. BIGALL und D. DORFS. „Chloride Ion Mediated Synthesis of Metal/Semiconductor Hybrid Nanocrystals“. In: *Small* 12 (19), **2016**, S. 2588–2594.
- [128] A. WOLF, T. HÄRTLING, D. HINRICHS und D. DORFS. „Synthesis of Plasmonic Cu_{2-x}Se@ZnS Core@Shell Nanoparticles“. In: *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry* 17 (5), **2016**, S. 717–723.
- [129] F. BLOCH. „Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern“. In: *Zeitschrift für Physik* 52 (7-8), **1929**, S. 555–600.
- [130] H. BETHE. „Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen“. In: *Annalen der Physik* 392 (17), **1928**, S. 55–129.
- [131] R. PEIERLS. „Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte“. In: *Zeitschrift für Physik* 53 (3-4), **1929**, S. 255–266.
- [132] L. BRILLOUIN. *Les Statistiques Quantiques Et Leurs Applications*. Paris: Les Presses Universitaires de France, **1930**.
- [133] L. BRILLOUIN. *Die Quantenstatistik und Ihre Anwendung auf die Elektronentheorie der Metalle*. Berlin, Heidelberg: Springer, **1931**.

- [134] A. H. WILSON. „The theory of electronic semi-conductors“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 133 (822), **1931**, S. 458–491.
- [135] L. HODDESON, G. BAYM und M. ECKERT. „The development of the quantum-mechanical electron theory of metals: 1928—1933“. In: *Reviews of Modern Physics* 59 (1), **1987**, S. 287–327.
- [136] M. IMADA, A. FUJIMORI und Y. TOKURA. „Metal-insulator transitions“. In: *Reviews of Modern Physics* 70 (4), **1998**, S. 1039–1263.
- [137] J. H. DE BOER und E. J. W. VERWEY. „Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands“. In: *Annalen der Physik* 49 (4S), **1937**, S. 59–71.
- [138] N. F. MOTT und R. PEIERLS. „Discussion of the paper by de Boer and Verwey“. In: *Proceedings of the Physical Society* 49 (4S), **1937**, S. 72–73.
- [139] J. HUBBARD. „Electron correlations in narrow energy bands“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 276 (1365), **1963**, S. 238–257.
- [140] R. M. WHITE und N. F. MOTT. „The metal–non-metal transition in nickel sulphide (NiS)“. In: *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 24 (190), **1971**, S. 845–856.
- [141] N. SHEN, S. CHEN, R. HUANG, J. HUANG, J. LI, R. SHI, S. NIU, A. AMINI und C. CHENG. „Vanadium dioxide for thermochromic smart windows in ambient conditions“. In: *Materials Today Energy* 21, **2021**, S. 100827.
- [142] Z. LIANG, L. ZHAO, W. MENG, C. ZHONG, S. WEI, B. DONG, Z. XU, L. WAN und S. WANG. „Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 694 (2), **2017**, S. 124–131.
- [143] Y. WU, L. FAN, W. HUANG, S. CHEN, S. CHEN, F. CHEN, C. ZOU und Z. WU. „Depressed transition temperature of $W_xV_{1-x}O_2$: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy“. In: *Physical chemistry chemical physics: PCCP* 16 (33), **2014**, S. 17705–17714.
- [144] F. J. MORIN. „Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature“. In: *Physical Review Letters* 3 (1), **1959**, S. 34–36.

- [145] J. B. GOODENOUGH. „Direct Cation- -Cation Interactions in Several Oxides“. In: *Physical Review* 117 (6), **1960**, S. 1442–1451.
- [146] R. M. WENTZCOVITCH, W. W. SCHULZ und P. B. ALLEN. „VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory“. In: *Physical Review Letters* 72 (21), **1994**, S. 3389–3392.
- [147] V. EYERT. „The metal–insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach“. In: *Annalen der Physik* 514 (9), **2002**, S. 650–704.
- [148] L. WHITTAKER, C. J. PATRIDGE und S. BANERJEE. „Microscopic and Nanoscale Perspective of the Metal–Insulator Phase Transitions of VO₂: Some New Twists to an Old Tale“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (7), **2011**, S. 745–758.
- [149] H. S. JARRETT, R. J. BOUCHARD, J. L. GILLSON, G. A. JONES, S. M. MARCUS und J. F. WEIHER. „The metal-semiconductor phase diagram for NiS_{2-x}Se_x“. In: *Materials Research Bulletin* 8 (8), **1973**, S. 877–882.
- [150] M. MATSUURA, H. HIRAKA, K. YAMADA und Y. ENDOH. „Magnetic Phase Diagram and Metal-Insulator Transition of NiS_{2-x}Se_x“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 69 (5), **2000**, S. 1503–1508.
- [151] J. HONIG. „Metal–insulator phase transitions and related critical phenomena in NiS_{2-x}Se_x“. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5 (4), **2001**, S. 269–279.
- [152] J. M. HONIG und J. SPAŁEK. „Electronic Properties of NiS_{2-x}Se_x Single Crystals: From Magnetic Mott–Hubbard Insulators to Normal Metals“. In: *Chemistry of Materials* 10 (10), **1998**, S. 2910–2929.
- [153] T. MIYADAI, Y. TAZUKE, S. KINOUCI, T. NISHIOKA, S. SUDO, Y. MIYAKO, K. WATANABE und K. INOUE. „Metal-Insulator Transition In Pyrite Type NiS_{2-x}Se_x System“. In: *Le Journal de Physique Colloques* 49 (C8), **1988**, S. C8-187-C8-188.
- [154] C. GEORGE, D. DORFS, G. BERTONI, A. FALQUI, A. GENOVESE, T. PELLEGRINO, A. ROIG, A. QUARTA, R. COMPARELLI, M. L. CURRI, R. CINGOLANI und L. MANNA. „A cast-mold approach to iron oxide and Pt/iron oxide nanocontainers and nanoparticles with a reactive concave surface“. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (7), **2011**, S. 2205–2217.

- [155] D. J. BELTRAN-VILLEGAS, L. COLÓN-MELÉNDEZ, M. J. SOLOMON und R. G. LARSON. „Kinetic modeling and design of colloidal lock and key assembly“. In: *Journal of colloid and interface science* 463, **2016**, S. 242–257.
- [156] S. ASAKURA und F. OOSAWA. „On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules“. In: *The Journal of chemical physics* 22 (7), **1954**, S. 1255–1256.
- [157] H. N. W. LEKKERKERKER. *Colloids and the Depletion Interaction*. Bd. 833. Lecture Notes in Physics. Dordrecht: Springer Netherlands, **2011**.
- [158] G. ODRIOZOLA, F. JIMÉNEZ-ANGELES und M. LOZADA-CASSOU. „Entropy driven key-lock assembly“. In: *The Journal of chemical physics* 129 (11), **2008**, S. 111101.
- [159] P. BOUGUER. *Essai d'optique, sur la gradation de la lumière*. Paris: Claude Jombert, **1729**.
- [160] J. H. LAMBERT. *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Augsburg: Eberhardt Klett, **1760**.
- [161] A. BEER. „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten“. In: *Annalen der Physik* 162 (5), **1852**, S. 78–88.
- [162] H.-H. PERKAMPUS. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Lab Manuals Ser. Berlin, Heidelberg: Springer, **1992**.
- [163] G. T. GEORGIEV und J. J. BUTLER. „Long-term calibration monitoring of Spectralon diffusers BRDF in the air-ultraviolet“. In: *Applied optics* 46 (32), **2007**, S. 7892–7899.
- [164] H. GÜNZLER und H.-U. GREMLICH. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Aufl. Hoboken, NJ und Weinheim: Wiley und Wiley-VCH, **2003**.
- [165] J. W. STRUTT. „LVIII. On the scattering of light by small particles“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 41 (275), **1871**, S. 447–454.
- [166] J. W. STRUTT. „XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 47 (287), **1899**, S. 375–384.

- [167] R. BROWN. „XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies“. In: *The Philosophical Magazine* 4 (21), **1828**, S. 161–173.
- [168] G. G. STOKES. „On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums“. In: *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* 9, **1851**, S. 8.
- [169] A. EINSTEIN. „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“. In: *Annalen der Physik* 322 (8), **1905**, S. 549–560.
- [170] M. VON SMOLUCHOWSKI. „Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen“. In: *Annalen der Physik* 326 (14), **1906**, S. 756–780.
- [171] J. WAGNER. „Teilchengrößen-Bestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 58 (7), **1986**, S. 578–583.
- [172] B. J. BERNE und R. PECORA. *Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology, and physics*. Dover ed. Mineola, NY: Dover Publications, **2000**.
- [173] B. WELZ und M. SPERLING. *Atomabsorptionsspektrometrie*. Weinheim: John Wiley & Sons, **2012**.
- [174] E. ABBE. „Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung“. In: *Archiv für Mikroskopische Anatomie* 9 (1), **1873**, S. 413–468.
- [175] J. W. STRUTT. „XXXI. Investigations in optics, with special reference to the spectroscope“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 8 (49), **1879**, S. 261–274.
- [176] D. B. WILLIAMS und C. B. CARTER. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. 2. Aufl. SpringerLink Bücher. Boston, MA: Springer US, **2009**.
- [177] L. DE BROGLIE. „Recherches sur la théorie des Quanta“. In: *Annalen der Physik* 10 (3), **1925**, S. 22–128.

- [178] C. LI, A. P. TARDAJOS, D. WANG, D. CHOUKROUN, K. VAN DAELE, T. BREUGELMANS und S. BALS. „A simple method to clean ligand contamination on TEM grids“. In: *Ultramicroscopy* 221, **2021**, S. 113195.
- [179] W. C. RÖNTGEN. „Ueber eine neue Art von Strahlen. (Vorläufige Mittheilung.)“ In: *Aus den Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft*, **1895**.
- [180] C. G. BARKLA. „XXXIX. The spectra of the fluorescent Röntgen radiations“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 22 (129), **1911**, S. 396–412.
- [181] A. BRAVAIS. „Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l’espace“. In: *Journal de l’École Polytechnique* 19, **1850**, S. 1.
- [182] A. BRAVAIS. *Abhandlung über die Systeme von regelmässig auf einer Ebene oder im Raum vertheilten Punkten*. Leipzig: Engelmann, **1897**.
- [183] W. FRIEDRICH, P. KNIPPING und M. VON LAUE. „Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen“. In: *Annalen der Physik* 346 (10), **1913**, S. 971–988.
- [184] W. H. BRAGG und W. L. BRAGG. „The reflection of X-rays by crystals“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88 (605), **1913**, S. 428–438.
- [185] P. SCHERRER. „Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen“. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*. Berlin: Weidmannsche Buchhandlung, **1918**, S. 98–100.
- [186] J. BRENTANO. „Focussing method of crystal powder analysis by X-rays“. In: *Proceedings of the Physical Society of London* 37 (1), **1924**, S. 184–193.
- [187] S. GATES-RECTOR und T. BLANTON. „The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database“. In: *Powder Diffraction* 34 (4), **2019**, S. 352–360.
- [188] S. HÜNIG, P. KREITMEIER, G. MÄRKL und J. SAUER. *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*. Berlin: Lehmanns Media, **2006**.

- [189] I. MJEJRI, A. ROUGIER und M. GAUDON. „Low-Cost and Facile Synthesis of the Vanadium Oxides V_2O_3 , VO_2 , and V_2O_5 and Their Magnetic, Thermochromic and Electrochromic Properties“. In: *Inorganic chemistry* 56 (3), **2017**, S. 1734–1741.
- [190] J. BESNARDIERE, X. PETRISSANS, F. RIBOT, V. BRIOIS, C. SURCIN, M. MORCRETTE, V. BUISSETTE, T. LE MERCIER, S. CASSAIGNON und D. PORTEHAULT. „Nanoparticles of Low-Valence Vanadium Oxyhydroxides: Reaction Mechanisms and Polymorphism Control by Low-Temperature Aqueous Chemistry“. In: *Inorganic chemistry* 55 (21), **2016**, S. 11502–11512.
- [191] L. ZHANG, R. HE und H.-C. GU. „Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles“. In: *Applied Surface Science* 253 (5), **2006**, S. 2611–2617.
- [192] R. KARTHIKEYAN, D. THANGARAJU, N. PRAKASH und Y. HAYAKAWA. „Single-step synthesis and catalytic activity of structure-controlled nickel sulfide nanoparticles“. In: *CrystEngComm* 17 (29), **2015**, S. 5431–5439.
- [193] S. PENG, Y. LEE, C. WANG, H. YIN, S. DAI und S. SUN. „A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation“. In: *Nano Research* 1 (3), **2008**, S. 229–234.
- [194] W. ZHU, R. MICHALSKY, Ö. METIN, H. LV, S. GUO, C. J. WRIGHT, X. SUN, A. A. PETERSON und S. SUN. „Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO_2 to CO“. In: *Journal of the American Chemical Society* 135 (45), **2013**, S. 16833–16836.
- [195] L. CARBONE, C. NOBILE, M. de GIORGI, F. DELLA SALA, G. MORELLO, P. POMPA, M. HYTCH, E. SNOECK, A. FIORE, I. R. FRANCHINI, M. NADASAN, A. F. SILVESTRE, L. CHIODO, S. KUDERA, R. CINGOLANI, R. KRAHNE und L. MANNA. „Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach“. In: *Nano letters* 7 (10), **2007**, S. 2942–2950.
- [196] B. SADTLER, D. O. DEMCHENKO, H. ZHENG, S. M. HUGHES, M. G. MERKLE, U. DAHMEN, L.-W. WANG und A. P. ALIVISATOS. „Selective facet reactivity during cation exchange in cadmium sulfide nanorods“. In: *Journal of the American Chemical Society* 131 (14), **2009**, S. 5285–5293.

- [197] P. K. JAIN, L. AMIRAV, S. ALONI und A. P. ALIVISATOS. „Nanoheterostructure cation exchange: anionic framework conservation“. In: *Journal of the American Chemical Society* 132 (29), **2010**, S. 9997–9999.
- [198] P. K. JAIN, B. J. BEBERWYCK, L.-K. FONG, M. J. POLKING und A. P. ALIVISATOS. „Highly luminescent nanocrystals from removal of impurity atoms residual from ion-exchange synthesis“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 51 (10), **2012**, S. 2387–2390.
- [199] J. ZHU, Y. ZHOU, B. WANG, J. ZHENG, S. JI, H. YAO, H. LUO und P. JIN. „Vanadium Dioxide Nanoparticle-based Thermochromic Smart Coating: High Luminous Transmittance, Excellent Solar Regulation Efficiency, and Near Room Temperature Phase Transition“. In: *ACS applied materials & interfaces* 7 (50), **2015**, S. 27796–27803.
- [200] W. W. LI, J. J. ZHU, J. R. LIANG, Z. G. HU, J. LIU, H. D. CHEN und J. H. CHU. „External Electric Field Manipulations on Structural Phase Transition of Vanadium Dioxide Nanoparticles and Its Application in Field Effect Transistor“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (47), **2011**, S. 23558–23563.
- [201] Y. CHOI, D. M. SIM, Y. H. HUR, H. J. HAN und Y. S. JUNG. „Synthesis of colloidal VO₂ nanoparticles for thermochromic applications“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 176, **2018**, S. 266–272.
- [202] P. BESSEL. „Untersuchung von Materialien mit Metall-Isolator-Übergang in kolloidalen Nanopartikeln“. Masterarbeit. Leibniz Universität Hannover, **2018**.
- [203] C. TSANG. „Synthesis of Nanocrystalline VO₂ and Its Electrochemical Behavior in Lithium Batteries“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144 (2), **1997**, S. 520.
- [204] E. N. FULS, D. H. HENSLER und A. R. ROSS. „Reactively sputtered vanadium dioxide thin films“. In: *Applied Physics Letters* 10 (7), **1967**, S. 199–201.
- [205] G. A. ROZGONYI und D. H. HENSLER. „Structural and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Thin Films“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 5 (6), **1968**, S. 194–199.

- [206] E. E. CHAIN. „Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films“. In: *Applied optics* 30 (19), **1991**, S. 2782–2787.
- [207] R. LOPEZ, L. A. BOATNER, T. E. HAYNES, L. C. FELDMAN und R. F. HAGLUND. „Synthesis and characterization of size-controlled vanadium dioxide nanocrystals in a fused silica matrix“. In: *Journal of Applied Physics* 92 (7), **2002**, S. 4031–4036.
- [208] J. C. VALMALETTE und J. R. GAVARRI. „Vanadium dioxide/polymer composites: thermochromic behaviour and modelling of optical transmittance“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 33 (2), **1994**, S. 135–144.
- [209] Z. LU, C. LI und Y. YIN. „Synthesis and thermochromic properties of vanadium dioxide colloidal particles“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21 (38), **2011**, S. 14776.
- [210] G. S. ZAKHAROVA, I. HELLMANN, V. L. VOLKOV, C. TÄSCHNER, A. BACHMATIUK, A. LEONHARDT, R. KLINGELER und B. BÜCHNER. „Vanadium dioxide nanobelts: Hydrothermal synthesis and magnetic properties“. In: *Materials Research Bulletin* 45 (9), **2010**, S. 1118–1121.
- [211] Z. CAO, X. XIAO, X. LU, Y. ZHAN, H. CHENG und G. XU. „A simple and low-cost combustion method to prepare monoclinic VO₂ with superior thermochromic properties“. In: *Scientific reports* 6, **2016**, S. 39154.
- [212] O. M. OSMOLOWSKAYA, I. V. MURIN, V. SMIRNOV und M. OSMOLOVSKY. „Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanopowders: A brief review“. In: *Reviews on advanced materials science* 36, **2014**, S. 70–74.
- [213] J. NAG und R. F. HAGLUND JR. „Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (26), **2008**, S. 264016.
- [214] V. DEVTHADE und S. LEE. „Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanostructures“. In: *Journal of Applied Physics* 128 (23), **2020**, S. 231101.
- [215] J. ZOU, Y. PENG und H. LIN. „A low-temperature synthesis of monoclinic VO₂ in an atmosphere of air“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1 (13), **2013**, S. 4250.

- [216] H. ZHANG, X. XIAO, X. LU, G. CHAI, Y. SUN, Y. ZHAN und G. XU. „A cost-effective method to fabricate VO₂ (M) nanoparticles and films with excellent thermochromic properties“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 636, **2015**, S. 106–112.
- [217] O. GLEMSEER und E. SCHWARZMANN. „Über niedere Vanadinhydroxyde. I“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 278 (5-6), **1955**, S. 249–254.
- [218] Y. MA, X. WANG, S. STOPIC, M. WANG, D. KREMER, H. WOTRUBA und B. FRIEDRICH. „Preparation of Vanadium Oxides from a Vanadium (IV) Strip Liquor Extracted from Vanadium-Bearing Shale Using an Eco-Friendly Method“. In: *Metals* 8 (12), **2018**, S. 994.
- [219] R. N. NENASHEV, N. E. MORDVINOVA, V. P. ZLOMANOV und V. L. KUZNETSOV. „Thermal decomposition of vanadyl acetylacetonate“. In: *Inorganic Materials* 51 (9), **2015**, S. 891–896.
- [220] C. WANG, K. TANG, Q. YANG, C. AN und Y. QIAN. „Solvothermal Synthesis of NiS_{2-x}Se_x Nanocrystallines“. In: *Chemistry Letters* 30 (7), **2001**, S. 674–675.
- [221] N. MOLOTO, M. J. MOLOTO, N. J. COVILLE und S. SINHA RAY. „Optical and structural characterization of nickel selenide nanoparticles synthesized by simple methods“. In: *Journal of Crystal Growth* 311 (15), **2009**, S. 3924–3932.
- [222] B. YUAN, W. LUAN und S.-t. TU. „One-step solvothermal synthesis of nickel selenide series: Composition and morphology control“. In: *CrystEngComm* 14 (6), **2012**, S. 2145.
- [223] A. S. BARKER, H. W. VERLEUR und H. J. GUGGENHEIM. „Infrared Optical Properties of Vanadium Dioxide Above and Below the Transition Temperature“. In: *Physical Review Letters* 17 (26), **1966**, S. 1286–1289.
- [224] M. S. NAUGHTON, V. KUMAR, Y. BONITA, K. DESHPANDE und P. J. A. KENIS. „High temperature continuous flow synthesis of CdSe/CdS/ZnS, CdS/ZnS, and CdSeS/ZnS nanocrystals“. In: *Nanoscale* 7 (38), **2015**, S. 15895–15903.
- [225] Z. JIN und J. WU. „Hybrid MC-DFT method for studying multidimensional entropic forces“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (6), **2011**, S. 1450–1460.

- [226] G. ODRIOZOLA und M. LOZADA-CASSOU. „Statistical mechanics approach to lock-key supramolecular chemistry interactions“. In: *Physical Review Letters* 110 (10), **2013**, S. 105701.
- [227] H.-Y. CHANG, C.-W. HUANG, Y.-F. CHEN, S.-Y. CHEN, Y.-J. SHENG und H.-K. TSAO. „Assembly of Lock-and-Key Colloids Mediated by Polymeric Depletant“. In: *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 31 (48), **2015**, S. 13085–13093.
- [228] G. ODRIOZOLA und M. LOZADA-CASSOU. „Entropy Driven Self-Assembly in Charged Lock-Key Particles“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 120 (26), **2016**, S. 5966–5974.
- [229] H. WU, Y. LI, D. KADIROV, S. ZHAO, X. LU und H. LIU. „Efficient Molecular Approach to Quantifying Solvent-Mediated Interactions“. In: *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 33 (42), **2017**, S. 11817–11824.
- [230] S. SACANNA, W. T. M. IRVINE, P. M. CHAIKIN und D. J. PINE. „Lock and key colloids“. In: *Nature* 464 (7288), **2010**, S. 575–578.
- [231] S. SACANNA, W. T. M. IRVINE, L. ROSSI und D. J. PINE. „Lock and key colloids through polymerization-induced buckling of monodisperse silicon oil droplets“. In: *Soft matter* 7 (5), **2011**, S. 1631–1634.
- [232] H. KIM, H. TERAZONO, H. TAKEI und K. YASUDA. „Depletion effect on concave microstructure upon size-specific target particle collection“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 54 (6S1), **2015**, 06FL02.
- [233] A. M. MIHUT, B. STENQVIST, M. LUND, P. SCHURTENBERGER und J. J. CRASSOUS. „Assembling oppositely charged lock and key responsive colloids: A mesoscale analog of adaptive chemistry“. In: *Science advances* 3 (9), **2017**, e1700321.
- [234] S. KRAUS-OPHIR, J. WITT, G. WITTSTOCK und D. MANDLER. „Nanoparticle-imprinted polymers for size-selective recognition of nanoparticles“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 53 (1), **2014**, S. 294–298.
- [235] A. WALTHER und A. H. E. MÜLLER. „Janus particles“. In: *Soft matter* 4 (4), **2008**, S. 663–668.
- [236] C. A. SCHNEIDER, W. S. RASBAND und K. W. ELICEIRI. „NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis“. In: *Nature methods* 9 (7), **2012**, S. 671–675.

- [237] J. KYLE, K. AYE, P. BREUER und R. L. MEAKIN. „The dissolution of covellite and chalcocite in cyanide solutions“. In: *World Gold 2011: Proceedings of the 50th Conference of Metallurgists, October 2-5, 2011, Montréal, Québec, Canada*. Hrsg. von G. DESCHÊNES, R. DIMITRAKOPOULOS und J. BOUCHARD. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, **2011**, S. 533–544.
- [238] Y. FUKANO und A. MIURA. „Chalcopyrite leaching with iodine (JX Iodine Process) for various ore types“. In: *Hydrometallurgy* **206**, **2021**, S. 105752.
- [239] G. RITZOULIS, N. PAPADOPOULOS und D. JANNAKOUDAKIS. „Densities, viscosities, and dielectric constants of acetonitrile + toluene at 15, 25, and 35 °C“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* **31** (2), **1986**, S. 146–148.
- [240] S. NINOMIYA und S. ADACHI. „Optical properties of wurtzite CdS“. In: *Journal of Applied Physics* **78** (2), **1995**, S. 1183–1190.
- [241] B. J. BEBERWYCK, Y. SURENDRANATH und A. P. ALIVISATOS. „Cation Exchange: A Versatile Tool for Nanomaterials Synthesis“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (39), **2013**, S. 19759–19770.
- [242] Y. XIE, A. RIEDINGER, M. PRATO, A. CASU, A. GENOVESE, P. GUARDIA, S. SOTTINI, C. SANGREGORIO, K. MISZTA, S. GHOSH, T. PELLEGRINO und L. MANNA. „Copper sulfide nanocrystals with tunable composition by reduction of covellite nanocrystals with Cu⁺ ions“. In: *Journal of the American Chemical Society* **135** (46), **2013**, S. 17630–17637.
- [243] A. COMIN und L. MANNA. „New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals“. In: *Chemical Society reviews* **43** (11), **2014**, S. 3957–3975.
- [244] L. XIAO, J. WU, J. RAN, Y. LIU, W. QIU, F. LU, F. SHAO, D. TANG und P. PENG. „Near-infrared radiation absorption properties of covellite (CuS) using first-principles calculations“. In: *AIP Advances* **6** (8), **2016**, S. 1874.
- [245] M. LI, X.-F. YU, S. LIANG, X.-N. PENG, Z.-J. YANG, Y.-L. WANG und Q.-Q. WANG. „Synthesis of Au-CdS Core-Shell Hetero-Nanorods with Efficient Exciton-Plasmon Interactions“. In: *Advanced Functional Materials* **21** (10), **2011**, S. 1788–1794.

- [246] S. LIN, M. M.-K. WONG, P.-K. PAT, C.-Y. WONG, S.-K. CHIU und E. Y.-B. PUN. „Cadmium Sulfide Silver Nanoplate Hybrid Structure: Synthesis and Fluorescence Enhancement“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (44), **2011**, S. 21604–21609.
- [247] T. RIBEIRO, T. J. V. PRAZERES, M. MOFFITT und J. P. S. FARINHA. „Enhanced Photoluminescence from Micellar Assemblies of Cadmium Sulfide Quantum Dots and Gold Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (6), **2013**, S. 3122–3133.
- [248] P. K. JAIN, W. HUANG und M. A. EL-SAYED. „On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation“. In: *Nano letters* 7 (7), **2007**, S. 2080–2088.
- [249] D. WEN, W. LIU, D. HAUBOLD, C. ZHU, M. OSCHATZ, M. HOLZSCHUH, A. WOLF, F. SIMON, S. KASKEL und A. EYCHMÜLLER. „Gold Aerogels: Three-Dimensional Assembly of Nanoparticles and Their Use as Electrocatalytic Interfaces“. In: *ACS nano* 10 (2), **2016**, S. 2559–2567.
- [250] L. LU, G. BURKEY, I. HALACIUGA und D. V. GOIA. „Core-shell gold/silver nanoparticles: synthesis and optical properties“. In: *Journal of colloid and interface science* 392, **2013**, S. 90–95.
- [251] R. BORAH und S. W. VERBRUGGEN. „Silver–Gold Bimetallic Alloy versus Core–Shell Nanoparticles: Implications for Plasmonic Enhancement and Photothermal Applications“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (22), **2020**, S. 12081–12094.
- [252] D. KRANZ, P. BESSEL, M. ROSEBROCK, M. NIEMEYER und D. DORFS. „Composition–Controlled Laser–Induced Alloying of Colloidal Au–Cu Hetero Nanoparticles“. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 40 (8), **2023**, S. 1489.
- [253] S. LINK, Z. L. WANG und M. A. EL-SAYED. „Alloy Formation of Gold–Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition“. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (18), **1999**, S. 3529–3533.
- [254] S.-S. KIM, S.-Y. CHOI, C.-G. PARK und H.-W. JIN. „Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts“. In: *Thin Solid Films* 347 (1-2), **1999**, S. 155–160.

- [255] N. C. BIGALL, A.-K. HERRMANN, M. VOGEL, M. ROSE, P. SIMON, W. CARRILLO-CABRERA, D. DORFS, S. KASKEL, N. GAPONIK und A. EYCHMÜLLER. „Hydrogels and aerogels from noble metal nanoparticles“. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 48 (51), **2009**, S. 9731–9734.
- [256] L. G. WEYER. „Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances“. In: *Applied Spectroscopy Reviews* 21 (1-2), **1985**, S. 1–43.
- [257] *Gespräch mit* M. TRAUTMANN, *Techniker der Firma Agilent Technologies*. **16.10.2023**.
- [258] W. DEMTRÖDER. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 6. Aufl. 2013. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer, **2013**.
- [259] T. A. F. KÖNIG, P. A. LEDIN, J. KERSZULIS, M. A. MAHMOUD, M. A. EL-SAYED, J. R. REYNOLDS und V. V. TSUKRUK. „Electrically tunable plasmonic behavior of nanocube-polymer nanomaterials induced by a redox-active electrochromic polymer“. In: *ACS nano* 8 (6), **2014**, S. 6182–6192.
- [260] A. STADLER. „Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview“. In: *Materials* 5 (4), **2012**, S. 661–683.
- [261] E. B. AYDIN und M. K. SEZGINTÜRK. „Indium tin oxide (ITO): A promising material in biosensing technology“. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 97 (2), **2017**, S. 309–315.
- [262] U. MÜLLER. *Anorganische Strukturchemie*. 6., aktualisierte Auflage. Studienbücher Chemie. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, **2008**.
- [263] W. J. SCOULER. „Temperature-Modulated Reflectance of Gold from 2 to 10 eV“. In: *Physical Review Letters* 18 (12), **1967**, S. 445–448.
- [264] R. W. SCHOENLEIN, W. Z. LIN, J. G. FUJIMOTO und G. L. EESLEY. „Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals“. In: *Physical Review Letters* 58 (16), **1987**, S. 1680–1683.
- [265] X. ZHANG, C. HUANG, M. WANG, P. HUANG, X. HE und Z. WEI. „Transient localized surface plasmon induced by femtosecond interband excitation in gold nanoparticles“. In: *Scientific reports* 8 (1), **2018**, S. 10499.
- [266] I. OFTEDAL. „Die Kristallstruktur des Covellins (CuS)“. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 83 (1-6), **1932**, S. 9–25.

- [267] H. T. EVANS JR. und J. A. KONNERT. „Crystal structure refinement of covellite“. In: *American Mineralogist* 61 (9-10), **1976**, S. 996–1000.
- [268] I. KRIEGEL, C. JIANG, J. RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, R. D. SCHALLER, D. V. TALAPIN, E. DA COMO und J. FELDMANN. „Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals“. In: *Journal of the American Chemical Society* 134 (3), **2012**, S. 1583–1590.
- [269] S. LINK und M. A. EL-SAYED. „Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals“. In: *Annual review of physical chemistry* 54, **2003**, S. 331–366.
- [270] P. SCHIETTECATTE, Z. HENS und P. GEIREGAT. „A roadmap to decipher ultrafast photophysics in two-dimensional nanomaterials“. In: *The Journal of chemical physics* 158 (1), **2023**, S. 014202.
- [271] M. N. TAHIR, F. NATALIO, M. A. CAMBAZ, M. PANTHÖFER, R. BRANSCHEID, U. KOLB und W. TREMEL. „Controlled synthesis of linear and branched Au@ZnO hybrid nanocrystals and their photocatalytic properties“. In: *Nanoscale* 5 (20), **2013**, S. 9944–9949.
- [272] A. NEFF und K. SIEFERMANN. „Die Zukunft der ultraschnellen Spektroskopie“. In: *Nachrichten aus der Chemie* 64 (3), **2016**, S. 316–319.

A. Anhang

A.1. Reinigung der Glasgeräte

Alle verwendeten Glasgeräte wurden nach Benutzung zunächst mit Toluol bzw. Wasser und Aceton gespült. Eventuell vorliegende Anhaftungen wurden soweit möglich mechanisch entfernt. Anschließend wurden alle Glasgeräte mit Königswasser (einer Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure im Verhältnis 3:1) befüllt und das Königswasser für etwa 15 min im Gefäß belassen. Die Glasgeräte wurde darauf folgend mit Wasser gespült und über Nacht in einer gesättigten Lösung von Kaliumhydroxid in Isopropanol eingelegt; es wurde darauf geachtet, dass sich keine Luftblasen in den Gefäßen befindet. Nach anschließendem Spülen mit Wasser wurden die Glasgeräte für etwa 30 min in Salzsäure mit einer Konzentration von etwa $0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eingelegt, auch hier wurde auf eine blasenfreie Befüllung der Glasgeräte geachtet. Nach gründlichem Spülen der Glasgeräte mit deionisiertem Wasser wurden die Glasgeräte über Nacht in einem Trockenschrank bei 85°C getrocknet.

Die Küvetten aus Quarzglas wurden nach den Messungen mit Toluol, Aceton und anschließend mit Wasser gespült. Die Küvetten wurden gefüllt mit einer Lösung von Hellmanex® III Lösung in Wasser (etwa 2 Vol%) gelagert. Vor Benutzung wurde die Küvetten mit Wasser und Isopropanol gespült und mit Druckluft getrocknet.

A.2. Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung oder Vorbehandlung eingesetzt.

Tabelle A.1.: Übersicht über die verwendeten Chemikalien unter Angabe von CAS^a-Nummer, Bezugsquelle und Reinheit.

Chemikalie	CAS-Nummer	Bezugsquelle	Reinheit
Aceton	67-64-1	Sigma Aldrich	99.5 %
Acetylen	74-86-2	Linde	≥99.6 %
Aktivkohle	7440-44-0	Merck	–
Ammoniummetavanadat(V)	7803-55-6	Sigma Aldrich	99 %
Argon	7440-37-1	Linde	5.0
<i>tert</i> -Butylaminboran	7337-45-3	Alfa Aesar	97 %
Cadmium(II)chlorid	10108-64-2	Alfa Aesar	99.996 %
Cadmium(II)nitrat Tetrahydrat	10022-68-1	ABCR	98 %
Cadmium(II)oxid	1306-19-0	Alfa Aesar	99.998 %
Cadmium Standard für AAS	–	Sigma Aldrich	–
Chloroform	67-66-3	Sigma Aldrich	99 %
Dibenzylether	103-50-4	Fluka	>98 %
1,2-Dichlorbenzol	95-50-1	Sigma Aldrich	99 %
Ethanol (absolut)	64-17-5	Sigma Aldrich	99.8 %
Ethylenglykol	107-21-1	Sigma Aldrich	99 %
Gold Standard für AAS	–	Sigma Aldrich	–
1,2-Hexadecandiol	6920-24-7	Sigma Aldrich	90 %
Hexan	110-54-3	Sigma Aldrich	p. a.
<i>n</i> -Hexylphosphonsäure	4721-24-8	PCI Synthesis	–
Hydrazin Monohydrat	7803-57-8	Sigma Aldrich	98 %
Indium(III)acetat	25114-58-3	Alfa Aesar	99.99 %
Iod	7553-56-2	Roth	99.8 %
Isopropanol	67-63-0	Roth	99.8 %
Kaliumbromid	7758-02-3	Sigma Aldrich	≥99 %
Kaliumcyanid	151-50-8	Sigma Aldrich	98 %
Kaliumhydroxid	1310-58-3	Sigma Aldrich	85 %

Fortsetzung auf nächster Seite

^a*Chemical Abstracts Service*

Fortsetzung von Tabelle A.1

Chemikalie	CAS-Nummer	Bezugsquelle	Reinheit
[18]Krone-6	17455-13-9	ABCR	99 %
Kupfer(II)acetylacetonat	13395-16-9	ABCR	98 %
Kupfer Standard für AAS	–	Fluka	–
Methanol	67-56-1	Sigma Aldrich	99.8 %
Natriumcarbonat	497-19-8	Alfa Aesar	98 %
Natriummetavanadat(V)	13718-26-8	Sigma Aldrich	≥98 %
Nickel(II)nitrat Hexahydrat	7791-20-0	ABCR	99.9 %
1-Octadecen	112-88-9	Sigma Aldrich	90 %
Oleyamin	112-90-3	Sigma Aldrich	70 %
Ölsäure	112-80-1	ABCR	90 %
Salpetersäure	7697-37-2	Merck	65 %
Salzsäure	7647-01-0	Sigma Aldrich	>37 %
Schwefel	7704-34-9	Sigma Aldrich	99.98 %
Selen	7782-49-2	Alfa Aesar	99.999 %
Stickstoff	7727-37-9	Linde	5.0
Tetrachlorogold(III)- säure Trihydrat	16961-25-4	Alfa Aesar	99.99 %
<i>n</i> -Tetradecylphosphonsäure	14866-34-3	Sigma Aldrich	>99 %
1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin	119-64-2	Acros	>98 %
Tetrakis-(acetonitril)- kupfer(I)-hexafluorophosphat	64443-05-6	Sigma Aldrich	97 %
Toluol	108-88-3	Merck	p. a.
Tri- <i>n</i> -butylphosphin	998-40-3	Sigma Aldrich	97 %
Tri- <i>n</i> -octylphosphin	4731-53-7	ABCR	97 %
Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid	78-50-2	ABCR	99 %
Vanadyl(IV)acetylacetonat	3153-26-2	ABCR	99.3 %
Wasser (deionisiert)	7732-18-5	LNQE	18.25 MΩ·cm
Zinn(II)-2-ethylhexanoat	301-10-0	Sigma Aldrich	95 %

A.3. Ergänzende Messdaten

In diesem Abschnitt sind die in Kapitel 5 referenzierten ergänzenden Messdaten dargestellt.

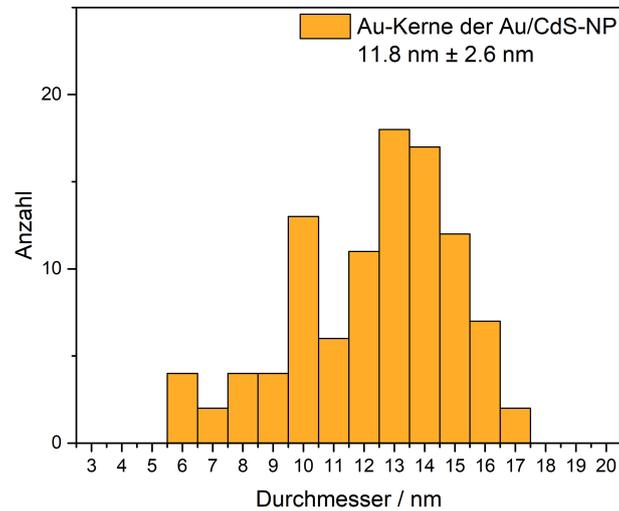


Abbildung A.1.: Größenverteilung der Au-Domänen heterostrukturierter Au/CdS-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

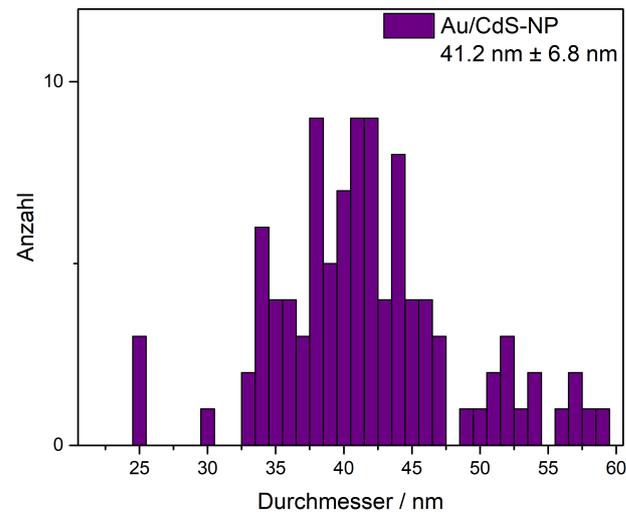


Abbildung A.2.: Größenverteilung der heterostrukturierten Au/CdS-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

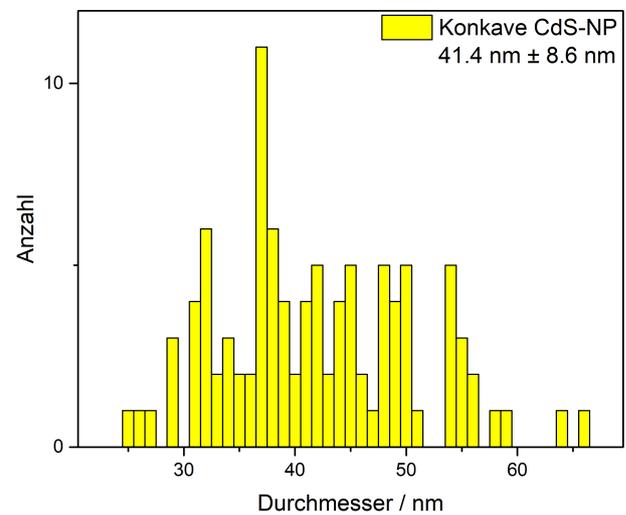


Abbildung A.3.: Größenverteilung der konkaven CdS-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

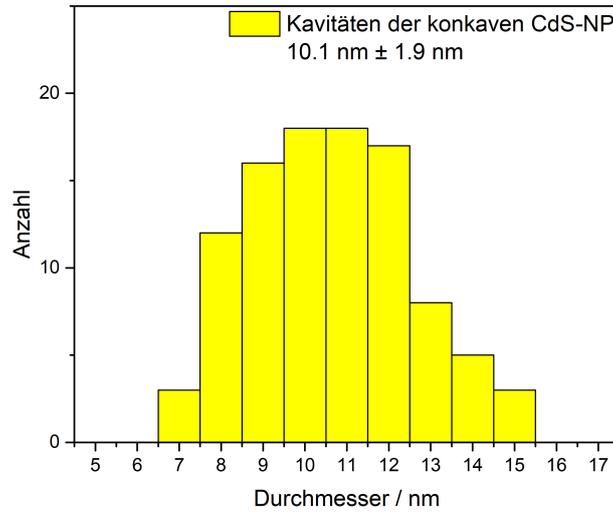


Abbildung A.4.: Größenverteilung der Kavitäten konkaver CdS-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 100 Kavitäten an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

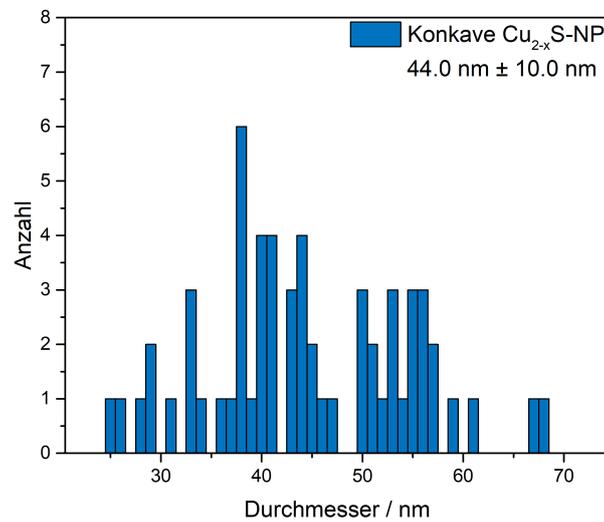


Abbildung A.5.: Größenverteilung der konkaven Cu_{2-x}S-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 60 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

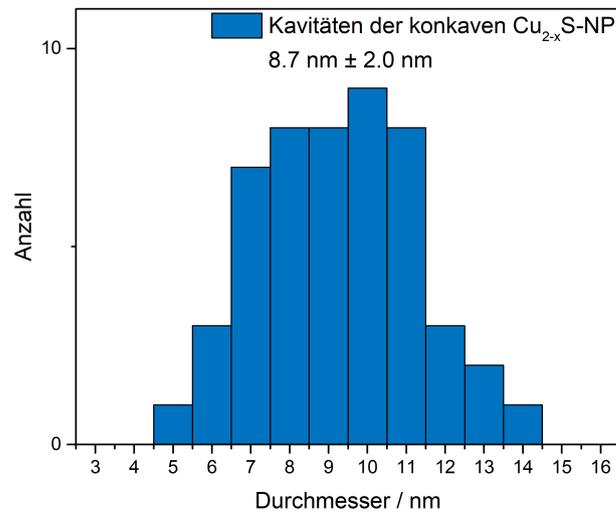


Abbildung A.6.: Größenverteilung der Kavitäten konkaver Cu_{2-x}S -Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 50 Kavitäten an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

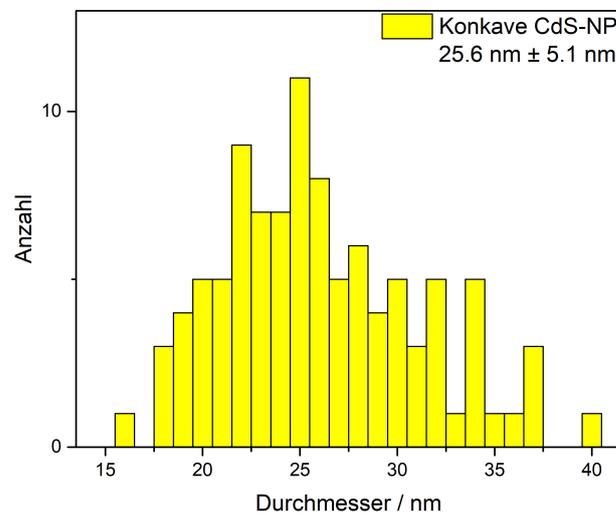


Abbildung A.7.: Größenverteilung der konkaven CdS-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

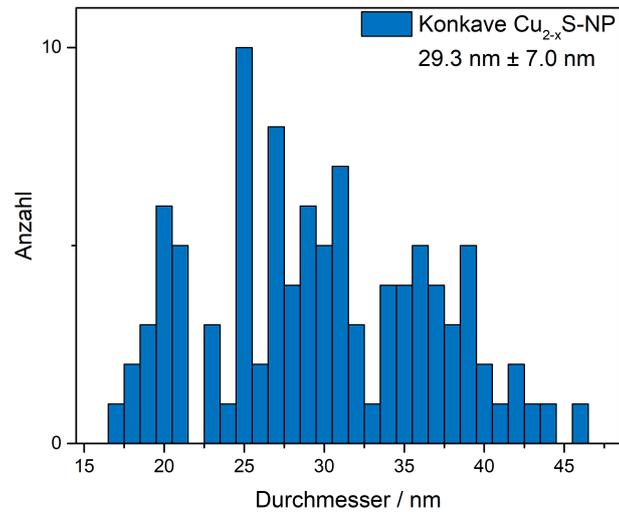


Abbildung A.8.: Größenverteilung der konkaven Cu_{2-x}S -Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

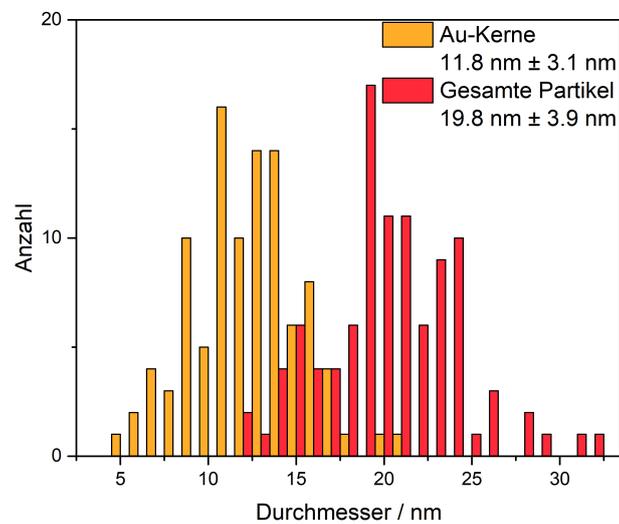


Abbildung A.9.: Größenverteilung der Gold-Kerne der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel, sowie der gesamten Nanopartikel, bestimmt durch Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

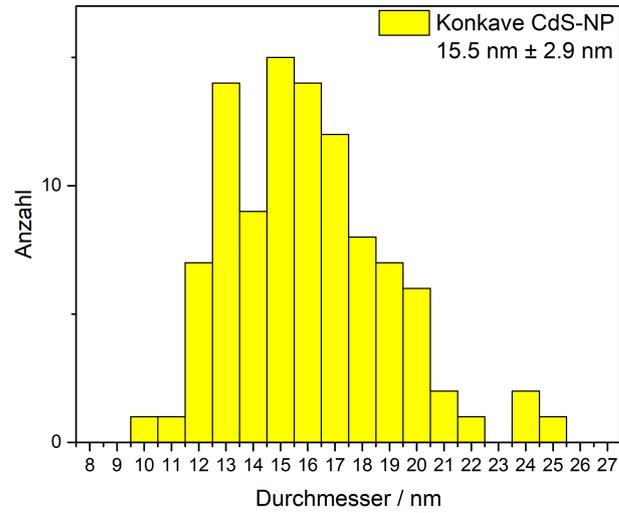


Abbildung A.10.: Größenverteilung der konkaven CdS-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

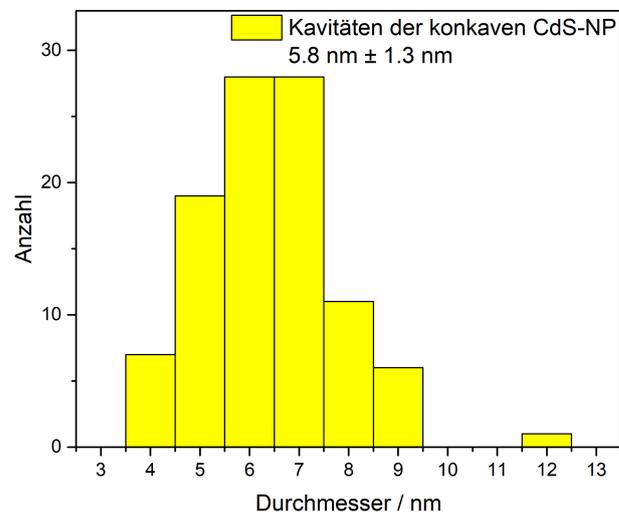


Abbildung A.11.: Größenverteilung der Kavitäten konkaver CdS-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von jeweils 100 Kavitäten an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

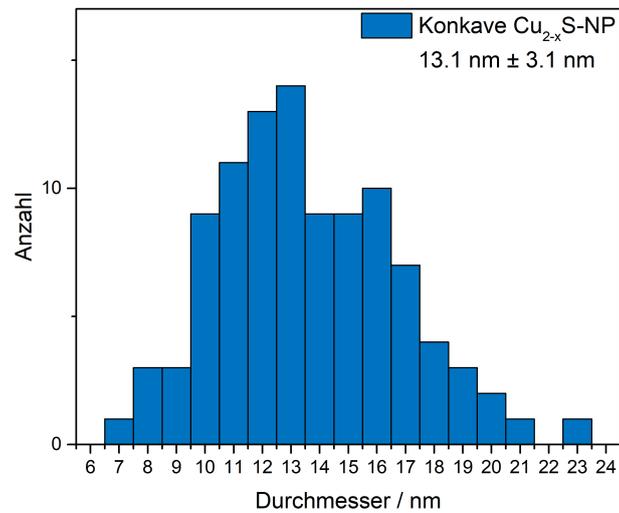


Abbildung A.12.: Größenverteilung der konkaven Cu_{2-x}S-Nanopartikel bestimmt durch Ausmessen von jeweils 100 Nanopartikeln an der breitesten Stelle mit der Software ImageJ.^[236]

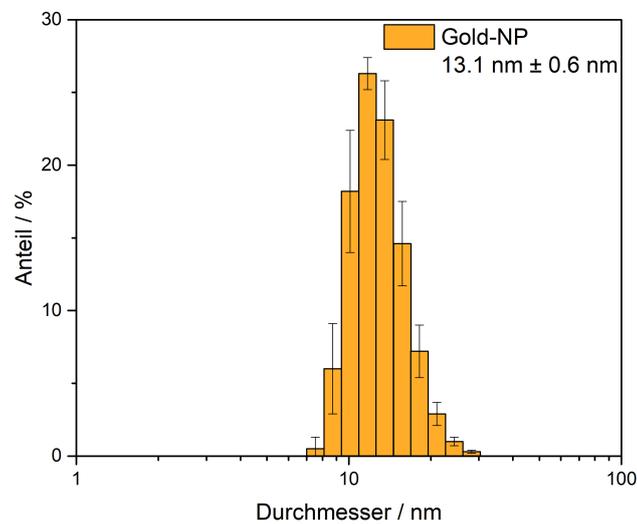


Abbildung A.13.: Größenverteilung erhalten aus DLS-Messungen von nach GORDON und SCHAAK^[126] synthetisierten Gold-Nanopartikeln. Der durchschnittliche hydrodynamische Radius beträgt 13.1 nm ± 0.6 nm.

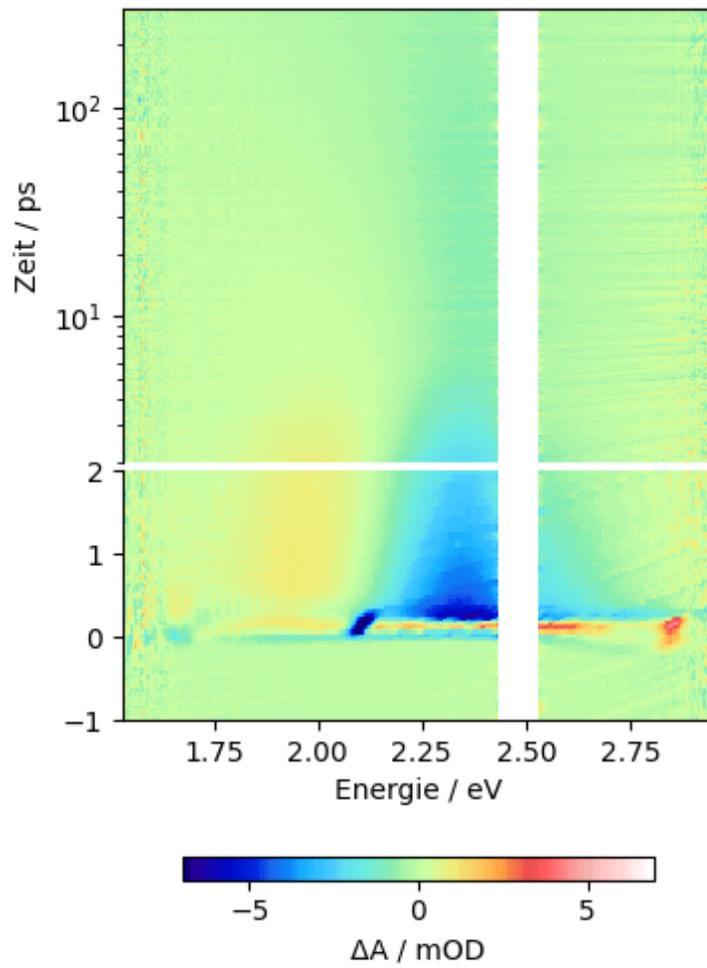


Abbildung A.14.: Transientes Absorptionsspektrum der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel, angeregt bei 500 nm (2.47 eV).

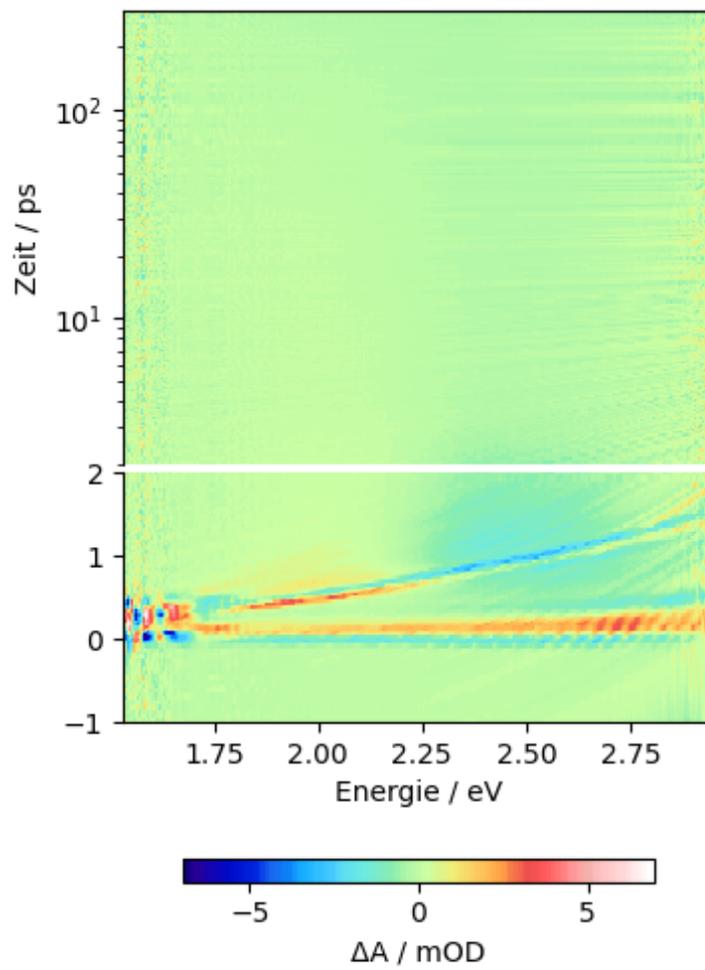


Abbildung A.15.: Transientes Absorptionsspektrum der heterostrukturierten Au/ITO-Nanopartikel, angeregt bei 1600 nm (0.77 eV).

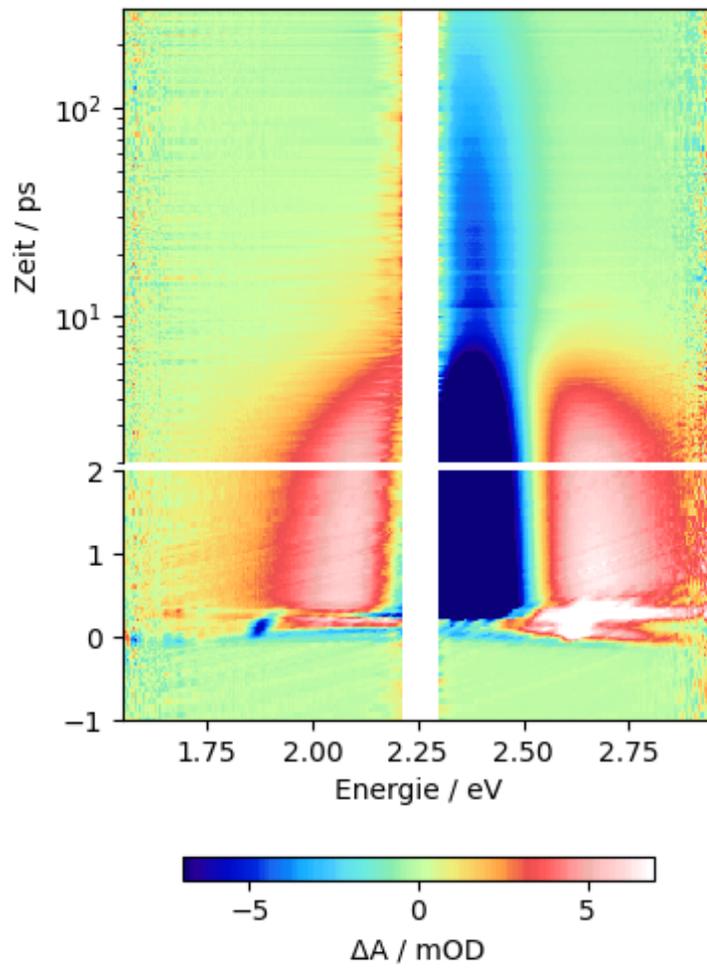


Abbildung A.16.: Transientes Absorptionsspektrum von Gold-Nanopartikeln, angeregt bei 551 nm (2.25 eV) mit $183 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

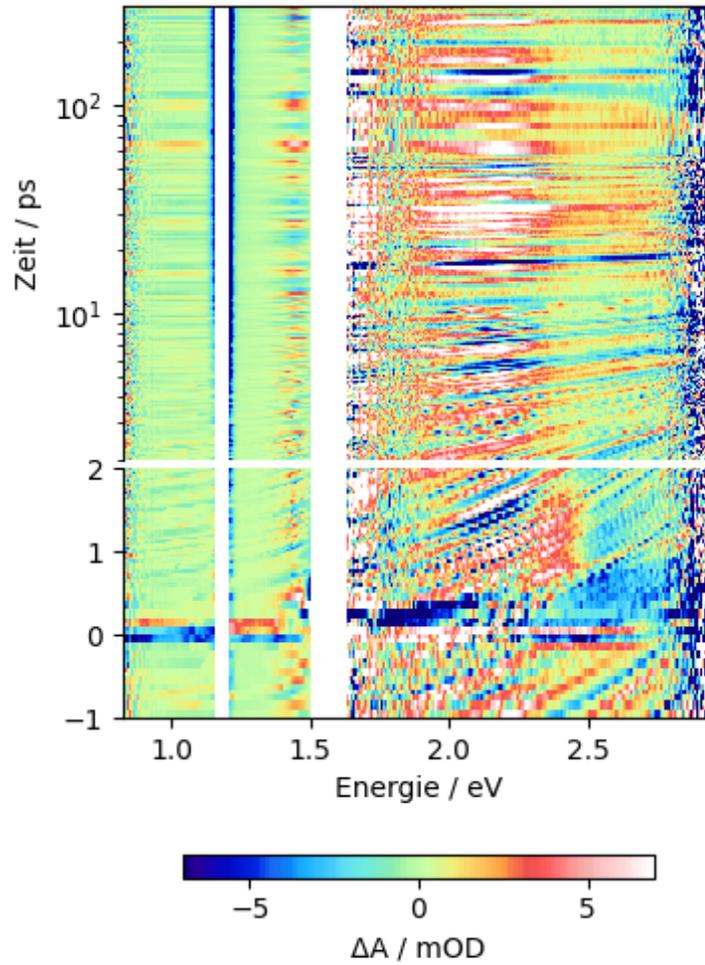


Abbildung A.17.: Transientes Absorptionsspektrum von Gold-Nanopartikeln, sichtbarer Bereich (420 nm - 800 nm) gemessen nach Anregung bei 1051 nm (1.18 eV) mit $193 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$, NIR-Bereich (800 nm - 1500 nm) gemessen nach Anregung bei 1051 nm (1.18 eV) mit $917 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

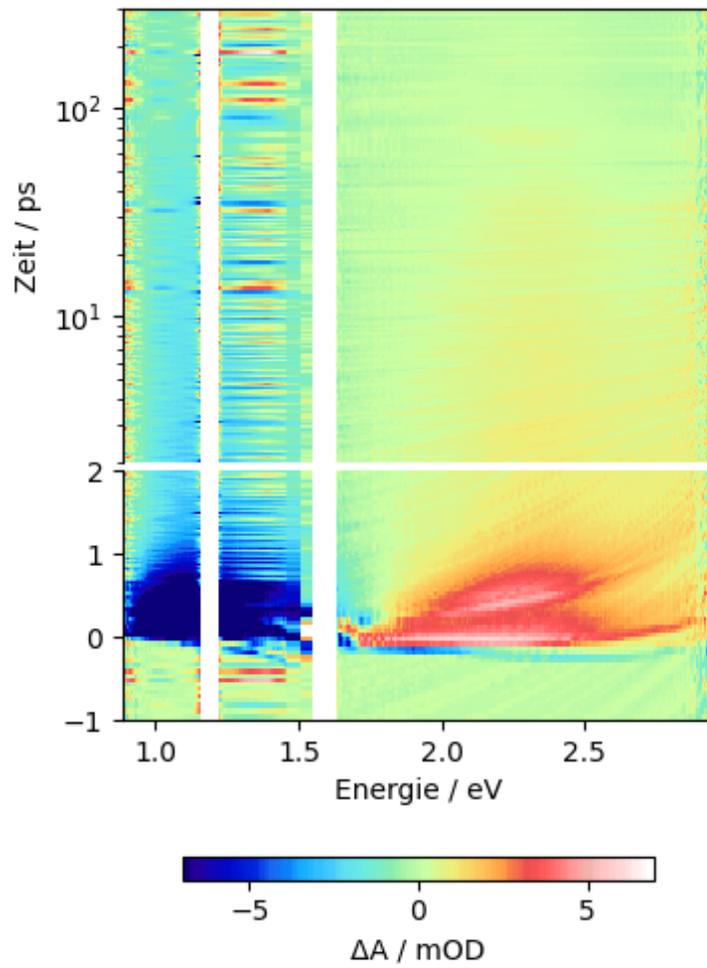


Abbildung A.18.: Transientes Absorptionsspektrum von Covellin-Nanopartikeln, angeregt bei 1051 nm (1.18 eV) mit $183 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

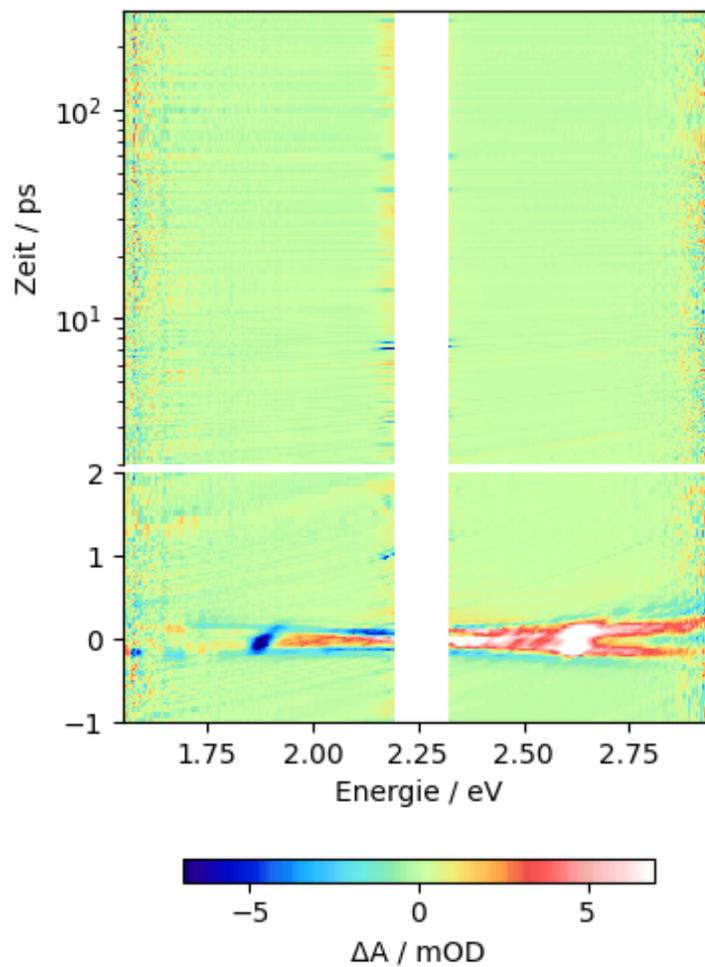


Abbildung A.19.: Transientes Absorptionsspektrum von Covellin-Nanopartikeln, angeregt bei 551 nm (2.25 eV) mit $917 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

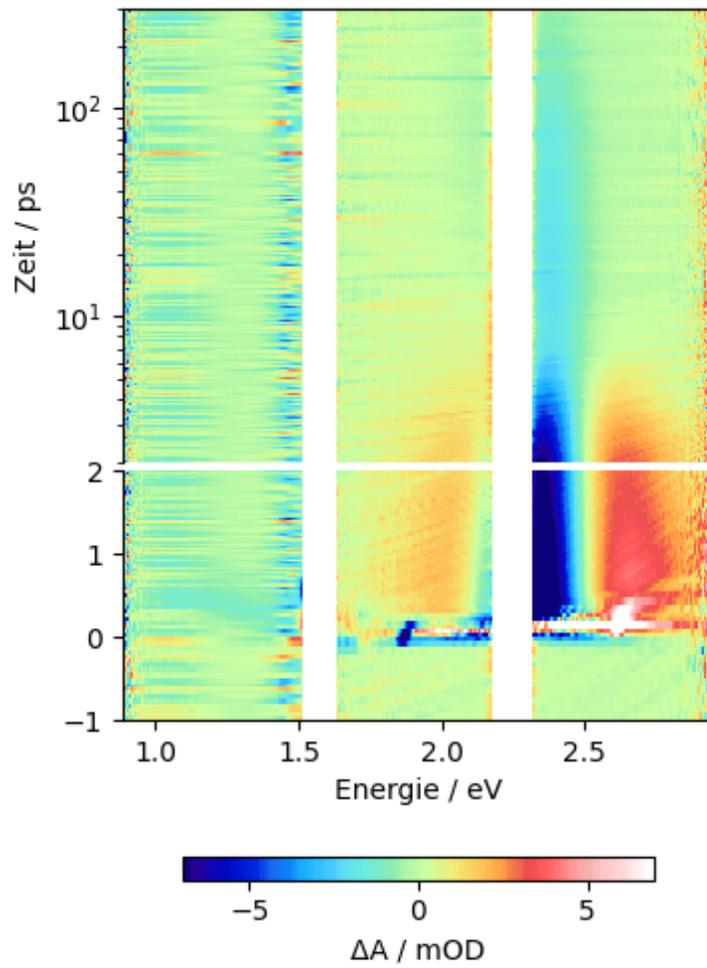


Abbildung A.20.: Transientes Absorptionsspektrum einer Mischung von Gold- und Covellin-Nanopartikeln, angeregt bei 551 nm (2.25 eV) mit $183 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

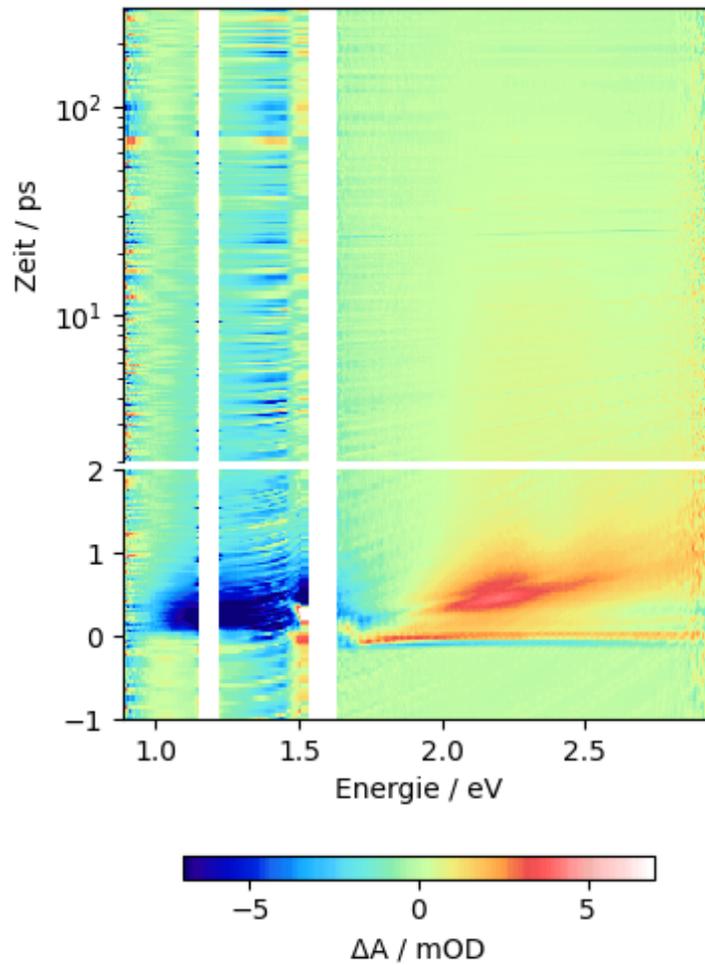


Abbildung A.21.: Transientes Absorptionsspektrum einer Mischung von Gold- und Covellin-Nanopartikeln, angeregt bei 1051 nm (1.18 eV) mit $168 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

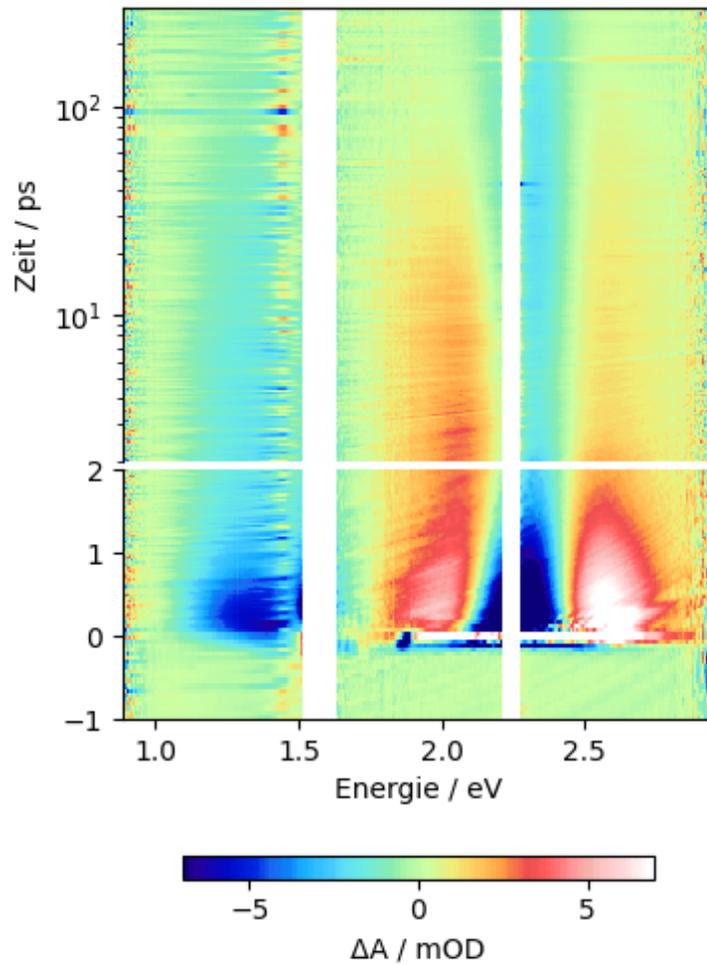


Abbildung A.22.: Transientes Absorptionsspektrum von heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln, angeregt bei 551 nm (2.25 eV) mit $183 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

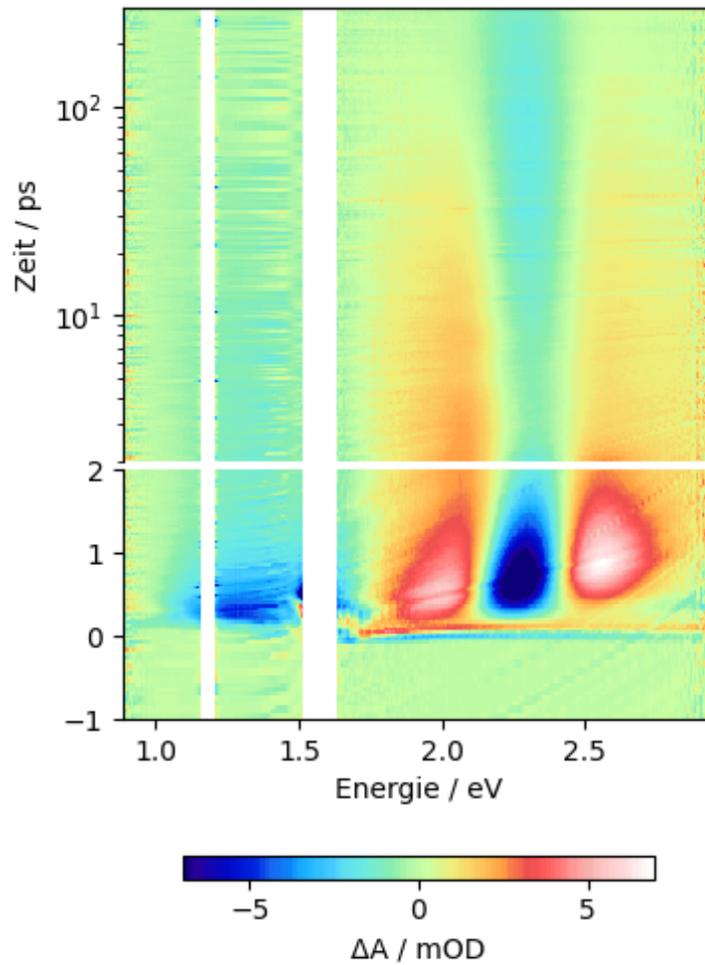


Abbildung A.23.: Transientes Absorptionsspektrum von heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikeln, angeregt bei 1051 nm (1.18 eV) mit $168 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

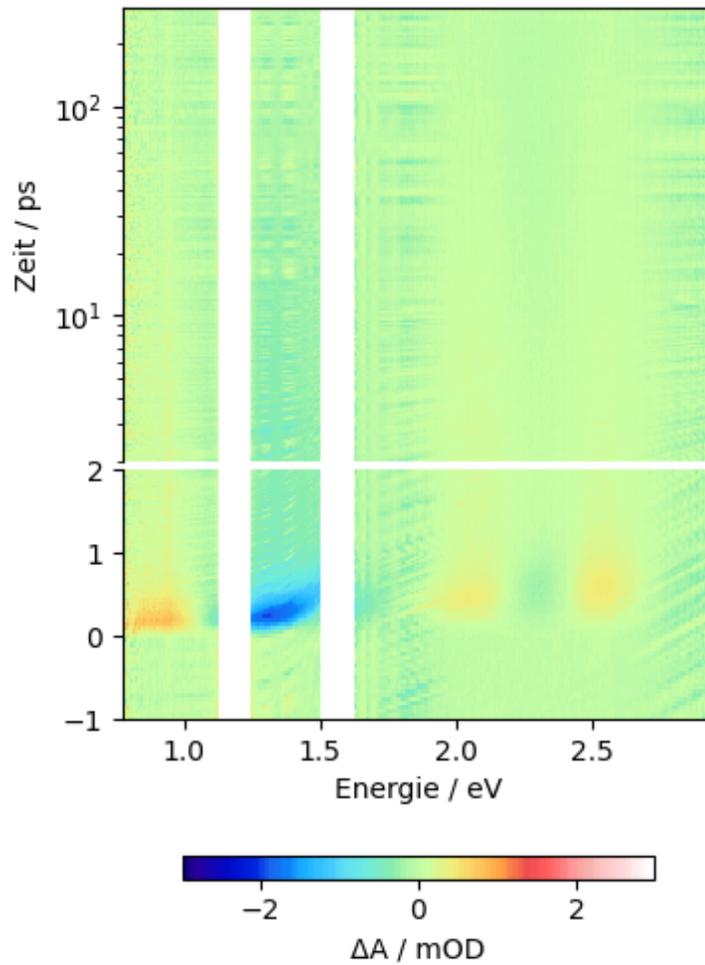


Abbildung A.24.: Transientes Absorptionsspektrum der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel nach einem keimvermittelten Aufwachs-schritt, angeregt bei 1050 nm (1.18 eV) mit $100 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

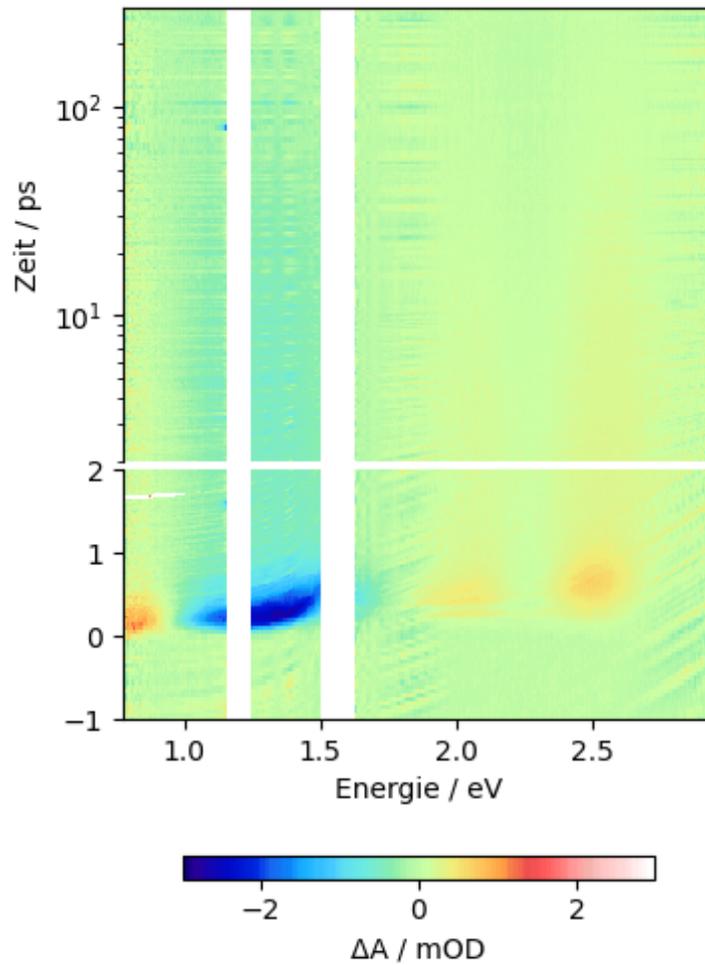


Abbildung A.25.: Transientes Absorptionsspektrum der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel nach drei keimvermittelten Aufwachsschritten, angeregt bei 1050 nm (1.18 eV) mit $100 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

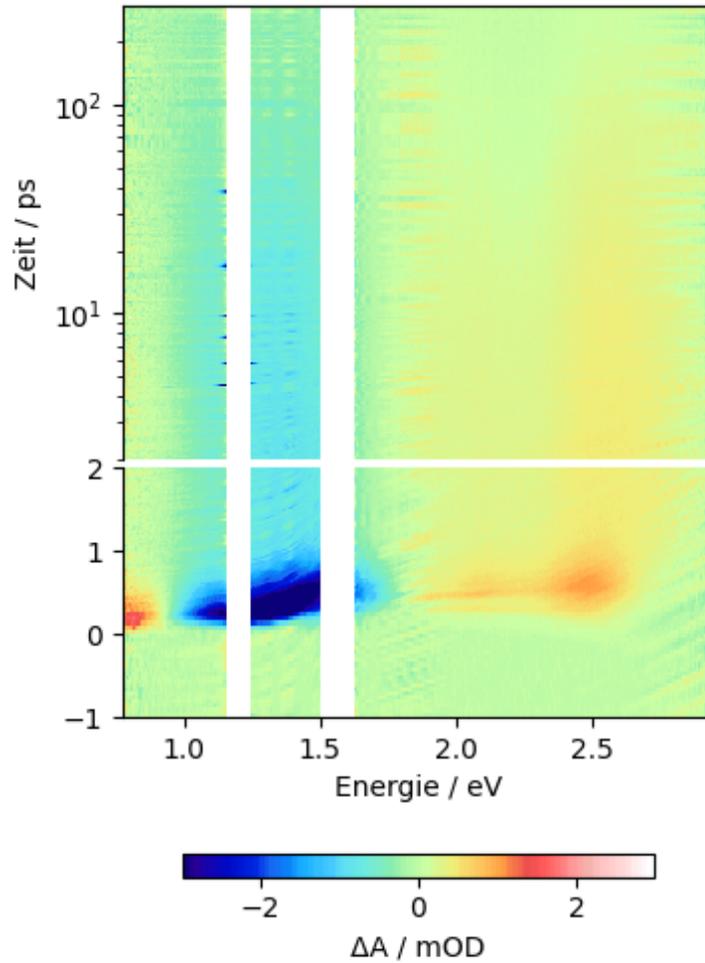


Abbildung A.26.: Transientes Absorptionsspektrum der heterostrukturierten Au/CuS-Nanopartikel nach fünf keimvermittelten Aufwachsschritten, angeregt bei 1050 nm (1.18 eV) mit $100 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$.

A.4. Lebenslauf

Zur Person

Name: Patrick Bessel
Geburtsdatum: 25. April 1994
Geburtsort: Celle

Akademischer Werdegang

2019 – 2024 Promotion an der Leibniz Universität Hannover
2016 – 2018 Masterstudium Material- und Nanochemie an der Leibniz Universität Hannover
2013 – 2016 Bachelorstudium Chemie an der Leibniz Universität Hannover
2012 Abitur am Hermann-Billing-Gymnasium Celle

A.5. Publikationsliste

Erstautorenschaften (inkl. geteilter Erstautorenschaften)

- (1) P. BESSEL, A. NIEBUR, D. KRANZ, J. LAUTH, D. DORFS. „Probing Bidirectional Plasmon-Plasmon Coupling-Induced Hot Charge Carriers in Dualplasmonic Au/CuS Nanocrystals“. In: *Small* 19 (12), **2023**, S. 2206379.

Koautorenschaften

- (2) M. ROSEBROCK, D. ZÁMBÓ, P. RUSCH, D. PLUTA, F. STEINBACH, P. BESSEL, A. SCHLOSSER, A. FELDHOFF, K. D. J. HINDRICKS, P. BEHRENS, D. DORFS, N. C. BIGALL. „Spatial Extent of Fluorescence Quenching in Mixed Semiconductor–Metal Nanoparticle Gel Networks“. In: *Advanced Functional Materials* 31 (41), **2021**, S. 2101628.
- (3) R. HIMSTEDT, D. BAABE, C. WESEMANN, P. BESSEL, D. HINRICHS, A. SCHLOSSER, N. C. BIGALL, D. DORFS. „Temperature-Sensitive Localized Surface Plasmon Resonance of α -NiS Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (48), **2021**, S. 26635 – 26644.

-
- (4) M. NIEMEYER, P. BESSEL, P. RUSCH, R. HIMSTEDT, D. KRANZ, H. BORG, N. C. BIGALL, D. DORFS. „Nanosecond Pulsed Laser-Heated Nanocrystals Inside a Metal-Organic Framework Matrix“. In: *ChemNanoMat* 8 (6), **2022**, S. 2.
- (5) D. KRANZ, P. BESSEL, M. NIEMEYER, H. BORG, M. ROSEBROCK, R. HIMSTEDT, N. C. BIGALL, D. DORFS. „Size-Dependent Threshold of the Laser-Induced Phase Transition of Colloidally Dispersed Copper Oxide Nanoparticles“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 126 (36), **2022**, S. 15263–15273.
- (6) N. ZHANG, P. BESSEL, C. WU. „Copper-containing Artificial Polyenzymes as Clickase for Bioorthogonal Chemistry“. In: *Bioconjugate Chemistry* 33 (10), **2022**, S. 1892–1899.
- (7) D. KRANZ, P. BESSEL, M. ROSEBROCK, M. NIEMEYER, D. DORFS. „Composition-Controlled Laser-Induced Alloying of Colloidal Au-Cu Hetero Nanoparticles“. In: *Particles & Particle Systems Characterization* 40 (8), **2023**, S. 1489.
- (8) M. ROSEBROCK, J. SCHLENKRICH, H. CHRISTMANN, R. GRAF, P. BESSEL, D. DORFS, D. ZÁMBÓ, N. C. BIGALL. „Interpenetrating Self-Supporting Networks from Anisotropic Semiconductor Nanoparticles and Noble Metal Nanowires“. In: *Small Structures* 4 (12), **2023**, S. 2300225.