

Oberflächenchemie an Silicium-Nanopartikeln

Pulver, selbstorganisierte Schichten, Kolloide

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Christian Klingbeil

aus Goslar

Göttingen, 2008

*„Wenn man das Unmögliche ausgeschlossen hat,
muss das, was übrig bleibt,
wie unwahrscheinlich es auch sein mag,
die Lösung sein.“*

Sir Arthur Conan Doyle

Referent: Prof. Dr. Uwe Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. Dietmar Stalke

Tag der mündlichen Prüfung:

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2007 bis Dezember 2008 unter der Leitung von Professor Dr. Uwe Klingebiel im Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zuallererst gilt mein Dank meinem Doktorvater **Prof. Dr. Uwe Klingebiel** für die inspirierende Themenstellung, für produktive Streitgespräche, für ein jederzeit offenes Ohr, für Anleitung und Freiraum, für sein in mich gesetztes Vertrauen und für die zahlreichen Tagungen, an denen ich teilnehmen durfte.

Meinem Arbeitskreis möchte ich für die kollegiale Atmosphäre danken, insbesondere denjenigen Angehörigen des weiblichen Geschlechts, die sich mit mir ein Labor teilten und jeden meiner emotionalen Zustände mit Gleichmut ertragen haben. Meinen Kollegen **Andreas Fischer** und **Martin Görth** danke ich für Teamwork und gute Freundschaft. **Dr. Christoph Matthes** danke ich besonders für seine experimentelle Hilfestellung bei den etwas gefährlicheren Experimenten.

In unserem Institut danke ich zunächst **Prof. Dr. Dietmar Stalke** für seine Betreuung als Koreferent, aus seinem Arbeitskreis **Daniel Stern** für die Kristallstruktur, die einen Mechanismus aufzuklären half. **Dr. Claudia Stückl** gilt mein Dank für ESR, **Dr. Michael John** für Hilfe in Fragen der englischen Sprache und kritischen Dialog.

Prof. Dr. Diederichsen und seinem Arbeitskreis im Institut für Organische und Biomolekulare Chemie gilt mein Dank für das Einräumen von Messzeit am Lumineszenzspektrometer, **André Nadler** darüber hinaus für seine Hilfestellung bei der Einarbeitung.

In den physikalischen Instituten der Universität Göttingen seien zunächst **Uta Bete** (I. Physik) und **Matthias Hahn** (Materialphysik) für REM-Ausbildung und TEM-Aufnahmen bedankt, der letztgenannte auch für die Verkürzung vieler „Dienstwege“. **Christian Vree** (I. Physik) danke ich für AFM.

Dr. Brigitta Angerstein vom Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie Göttingen gilt mein Dank für Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Dr. Riester (MBM Science Bridge) gilt mein Dank für die Betreuung laufender und zukünftiger Patentverfahren.

Dr. Stützel und **Dr. Ebbers** (Evonik Industries) danke ich für ihre Kooperation und die Bereitstellung meiner Edukte.

Ferner sei all jenen gedankt, deren freundliche Bereitschaft zur Kooperation leider nicht in einem ihrem Engagement angemessenen Umfang zu wissenschaftlich verwertbaren Erkenntnissen führte: **Dr. Thomas Zeuch** und **Lennard Wolf** (PC), **Guido Kaiser** (ehem. PC), **Martin Mänz** (PC), **Dr. Frauendorf** (OC), **Prof. Dr. Seibt** (IV. Physik), **Dr. Jörg Hoffmann** und **Britta Lösekrug** (Materialphysik), alle: Universität Göttingen, ferner **Moritz Hein** (TU Dresden) und **Robert Lechner** (Walter Schottky Institut, Garching).

Nicht zuletzt möchte ich der **Degussa-Stiftung** für ihre finanzielle Unterstützung, das Stipendiatentreffen und die Möglichkeiten zur Vernetzung mit Anderen danken.

Christian Albert danke ich für kritisches, schnelles und effektives Korrekturlesen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie für moralische Unterstützung - und meiner zukünftigen Frau, Anne-Lisa, für alles.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscopy (=Atomkraftmikroskopie)
DB	Dangling Bond (=nicht bindendes, besetztes Orbital)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis (=energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EL	Elektrolumineszenz
EQE	Externe Quanteneffizienz
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FTIR	Fourier Transform Infrarot
HEBM	high energy ball milling
HWR	Heißwandreaktor
IR	Infrarot
LED	light emitting device
MAS	Magic Angle Spinning (Festkörper-NMR)
MWR	Mikrowellenreaktor
NP	Nanopartikel
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (=Kernmagnetische Resonanz)
OEIC	optoelectronic integrated circuit
OLED	organic light emitting device
PL	Photolumineszenz
PS	Poröses Silicium
QD	Quantum Dot
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
RTO	Rapid Thermal Oxidation (= schnelle thermische Oxidation)
Si-NP	Siliciumnanopartikel
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolettes Licht
WD	Working Distance (= Arbeitsabstand, REM)
a.u.	arbitrary units (=willkürliche Einheiten)
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
ν	Valenzschwingung, Streckschwingung (IR)
ν_a	asymmetrische Valenzschwingung (IR)
ν_s	symmetrische Valenzschwingung (IR)
δ	Deformationsschwingung (IR)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
δ_a	asymmetrische Deformationsschwingung (IR)
δ_s	symmetrische Deformationsschwingung (IR)
λ_{exc}	Anregungswellenlänge (Lumineszenzspektroskopie)
λ_{em}	Emissionswellenlänge (Lumineszenzspektroskopie)
eV	Elektronenvolt

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Poröses Silicium.....	1
1.1.1. Oberflächenchemie.....	1
1.1.2. Lumineszenzeigenschaften.....	6
1.1.3. Anwendung.....	13
1.2. Silicium-Nanopartikel.....	15
1.2.1. Darstellungsmethoden.....	16
1.2.2. Oberflächenchemie.....	18
1.2.3. Lumineszenzeigenschaften	20
1.2.4. Anwendung.....	24
2. Ergebnisse und Diskussion.....	26
2.1. Problemstellung.....	26
2.2. Eigenschaften der Edukte.....	28
2.3. Zur Nomenklatur und graphischen Darstellung.....	31
2.4. Modifikationen der Oberfläche nanokristalliner Pulver	32
2.4.1. Spektroskopische Merkmale alkylierter Si-NPs.....	32
2.4.2. Modifikationseffizienz.....	37
2.4.3. Stabilitätsaspekte	48
2.4.4. Morphologische Konsequenzen der Alkylierung.....	49
2.4.5. Mechanistische Beiträge	56
2.4.6. Reaktionen mit 1,7-Octadien.....	59
2.5. Ultrakleine bis kleine cSi-NPs aus nanokristallinen Pulvern.....	62
2.5.1. Die Hülle der cSi-NPs und ihr Einfluss auf makroskopische Eigenschaften.....	63
2.5.2. Größen der cSi-NPs und ihrer Siliciumkerne	71
2.5.3. Lumineszenzeigenschaften.....	76
2.5.4. Entstehung.....	90
3. Zusammenfassung.....	94
4. Ausblick.....	97
5. Methoden.....	99
5.1. Analyse.....	99
5.2. Synthese.....	99
6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe.....	101
6.1. Pulver 1, HWR-(Si)-octyl.....	101
6.2. cSi-NP I, cHWR-(Si)-octyl.....	107

6.3. Pulver 2, HWR-(Si)-hexyl.....	109
6.4. cSi-NP II, cHWR-(Si)-hexyl.....	114
6.5. Pulver 3, HWR-(Si)-cyclohexyl.....	116
6.5.1. Nebenprodukt 1, trans-1,2-Dihydroxycyclohexan.....	116
6.6. cSi-NP III, cHWR-(Si)-cyclohexyl.....	117
6.7. Pulver 4, HWR-(Si)-butyl.....	118
6.8. cSi-NP IV, cHWR-(Si)-butyl.....	120
6.9. Pulver 5, HWR-(Si)-decyl.....	122
6.10. cSi-NP V, cHWR-(Si)-decyl.....	124
6.11. Pulver 6, HWR-(Si)-dodecyl.....	126
6.12. Pulver 7, HWR-(Si)-tetradecyl.....	128
6.13. Pulver 8, MWR-(Si)-octyl.....	131
6.14. cSi-NP VI, cMWR-(Si)-octyl.....	138
6.15. Pulver 9, MWR-(Si)-hexyl.....	140
6.16. cSi-NP VII, cMWR-(Si)-hexyl.....	145
6.17. Pulver 10, MWR-(Si)-cyclohexyl.....	147
6.18. cSi-NP VIII, cMWR-(Si)-cyclohexyl.....	147
6.19. Pulver 11, MWR-(Si)-butyl.....	149
6.20. cSi-NP IX, cMWR-(Si)-butyl.....	152
6.21. Pulver 12, HWR-(Si)-octyl-(Si).....	154
6.22. cSi-NP X, cHWR-(Si)-oct-7-en-1-yl.....	156
6.23. Pulver 13, MWR-(Si)-oct-7-en-1-yl.....	158
6.24. cSi-NP XI, cMWR-(Si)-oct-7-en-1-yl.....	160
6.25. Pulver 14, MWR-(Si)-7,8-dibromooctyl.....	161
6.26. cSi-NP XII, cHWR-(Si)-7,8-dibromooctyl.....	162
6.27. cSi-NP XIII, cHWR-(Si)-7,8-dihydroxyoctyl.....	163
6.28. cSi-NP XIV, cHWR-(Si)-7-hydroxy-6-oxoheptyl.....	166
6.29. cSi-NP XV, cHWR-(Si)-7-[(2-methoxy-2-oxoethyl)amino]-7-oxoheptyl.....	167
7. Literatur.....	171
8. Publikationen.....	174

1. Einleitung

1.1. Poröses Silicium

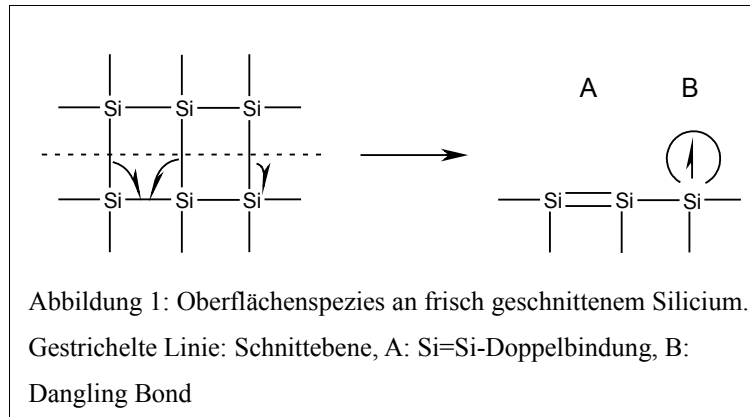
Hochreines Silicium ist aus dem alltäglichen Leben als Kernmaterial elektronischer Bauteile nicht wegzudenken. Die Notwendigkeit der sauberen, definierten elektrischen Kontaktierung gibt der Erforschung der Oberflächenchemie dieses Elements eine besondere Wichtigkeit. Die Zusammensetzung der ersten Atomlagen jeder Siliciumoberfläche erweist sich dabei zunächst als sehr ungünstig: bedingt durch die hohe Bindungsenergie der Si-O-Bindung ($\Delta H_{\text{Si-O}}=368$ kJ/mol [1]), kombiniert mit dem Auftreten äußerst reaktiver Spezies an frisch geschnittenen Siliciumoberflächen (z. B. Si=Si, Dangling Bonds [2]) kommt es sofort zur Ausbildung einer amorphen SiO_2 -Schicht, welche elektrisch isolierend wirkt und so die Halbleitereigenschaften des Materials drastisch absenkt. Daher ist die Oberflächenchemie des Siliciums seit Beginn des Zeitalters der Halbleiterelektronik Gegenstand intensiver Forschung. Bereits in den fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts stellte ULHIR das erste Poröse Silicium durch Anätzung eines Siliciumwafers mit Flußsäure her [3]. Vierzig Jahre später sollte er bemerken, dass „vielleicht eine frühe Entdeckung der Lichtemission von Porösem Silicium einige Aufmerksamkeit von der Entwicklung hochmobiler III-V Verbindungs-Halbleiter abgezogen“ hätte [4].

Seit Beginn der neunziger Jahre erlebt die Oberflächenchemie von Siliciumwafern eine Renaissance. Da die Forschung an Porösem Silicium theoretische und praktische Grundlagen für die relativ junge Oberflächenchemie von Nanopartikeln liefern, kann ohne eine Betrachtung der Eigenschaften von einkristallinen Siliciumsystemen keine kohärentes Bild der Forschung an Siliciumnanopartikeln entstehen.

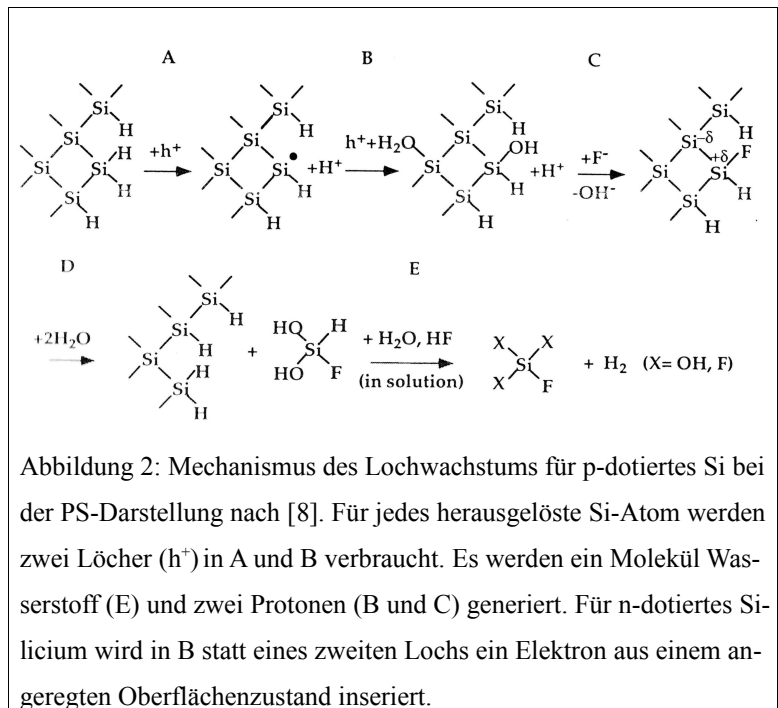
1.1.1. Oberflächenchemie

Schneidet man einen Siliciumwafer im Hochvakuum, so sind die ursprünglich erhaltenen Oberflächenspezies Si=Si-Doppelbindungen und „Dangling Bonds“ (DBs), Einzelelektronen in nicht bindenden Orbitalen [2] (vgl. Abbildung 1). Unabhängig von der Schnittebene tritt innerhalb kürzester Zeit die Rekonstruktion derjenigen Oberflächenkonfiguration auf, welche in der Kristallorientierung vorgegeben ist [5]. Triebkraft dieses Prozesses ist das Bestreben der Oberflächenatome, vierfache Koordination zu erreichen. Dabei verbleiben jedoch DBs, was die extreme Affinität frischer Siliciumoberflächen zu Sauerstoff oder jedem anderen Fremdmolekül erklärt. Für die Forschung an Reinstsilicium und allen Folgemodifikationen ergeben sich hieraus zwei entscheidende Konsequenzen. Zum einen sorgt die Rekonstruktion der Oberfläche, welche auch beim Anätzen stattfindet [1], für unterschiedliche Oberflächenkonfigurationen abhängig von der vorgegebenen Einkristallorientierung. Zum anderen verbleiben an Siliciumoberflächen trotz der Instabilität von Radikalen meist sterisch abgeschirmte Dangling

Bonds, welche durch ihren paramagnetischen Effekt die ^{29}Si -Kerne einer NMR-spektroskopischen Untersuchung entziehen.



Grundlage beinahe jeglicher Funktionalisierung von Siliciumwafern ist die Etablierung einer wasserstoffterminierten Oberfläche. Die Polarität der Si-H-Bindung ($\text{EN}_{\text{Si}} = 1,7$ und $\text{EN}_{\text{H}} = 2,2$; daraus ergibt sich für die Bindung $\delta^+\text{Si}-\text{H}\delta^-$) führt zu hydridischem Wasserstoff. Eine solche Hydridschicht erhält man entweder durch nasschemische Behandlung eines Wafers mit wässriger Flußsäure oder NH_4F -Lösung oder auf elektrochemischem Weg als native Schicht bei der Darstellung von Porösem Silicium (PS). Man erhält PS durch Ätzung von Siliciumwafern in wässriger Flußsäure mit Ethanol als Additiv zur Absenkung der Oberflächenspannung, wobei der Wafer anodisch polarisiert ist [6]. Die strukturellen Eigenschaften des erhaltenen PS (Durchmesser, Verzweigung und Tiefe der Poren) sind dabei von einer Reihe von Parametern abhängig [7], wie beispielsweise der Stromflussdichte, der Anodisierungszeit, der HF-Konzentration, der Zugabemenge von Ethanol, der Intensität und Einstrahlrichtung von Licht [8] und nicht zuletzt der Beschaffenheit des eingesetzten Wafers (Orientierung, Schichtdicke, Dotierung).



Mechanistisch wurde bislang lediglich das Lochwachstum betrachtet (Abbildung 2). Über das Schicksal der ursprünglich sauerstoffgebundenen Siliciumatome der obersten Schicht existieren keine publizierten Hypothesen.

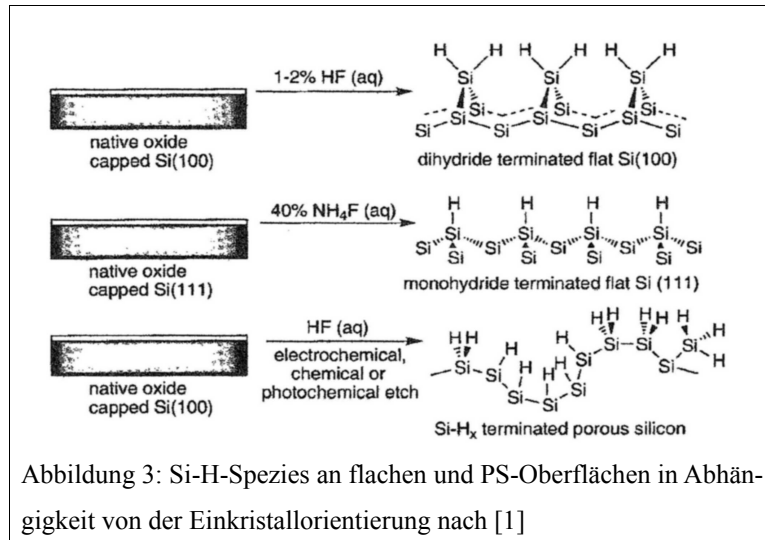
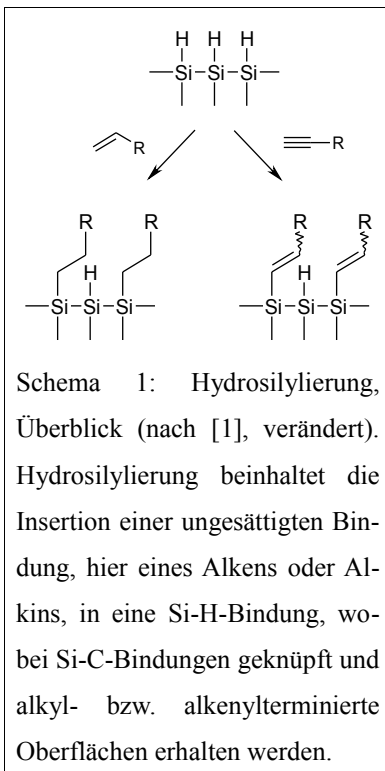


Abbildung 3: Si-H-Spezies an flachen und PS-Oberflächen in Abhängigkeit von der Einkristallorientierung nach [1]

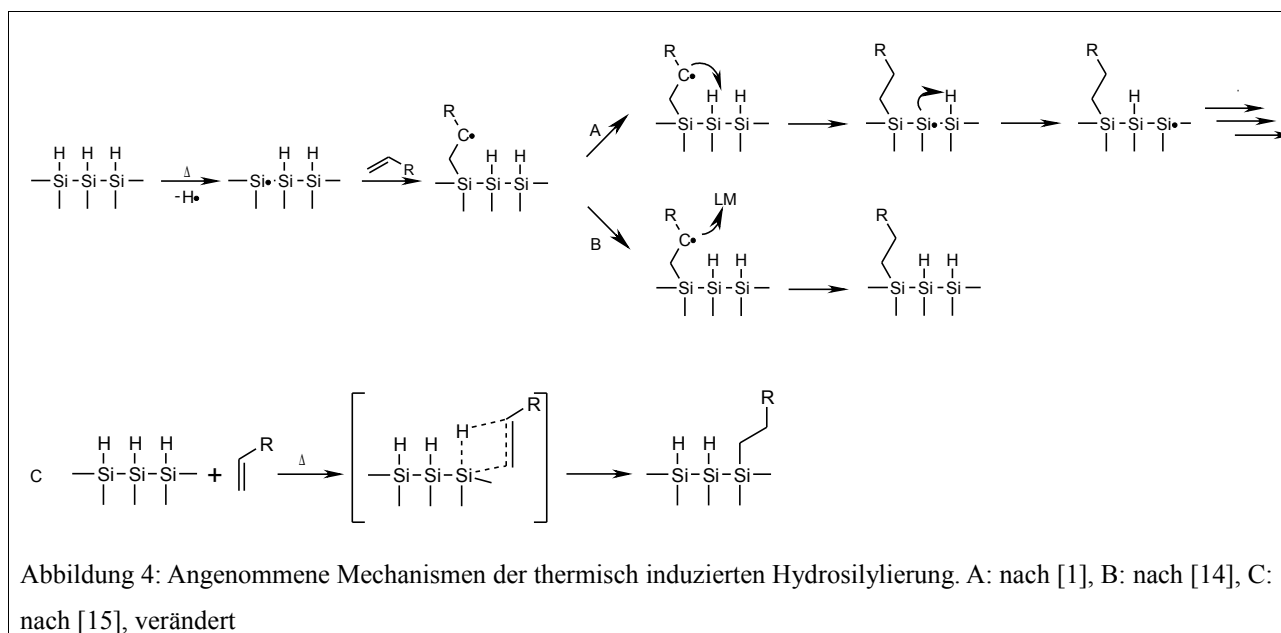
Die Abhängigkeit der Konfiguration der Oberflächenatome von der Orientierung des Einkristalls führt bei gleichen Ätzbedingungen zu unterschiedlichen Oberflächen (Abbildung 3). Als direkte Folge ergeben sich auch verschiedene Si/H-Verhältnisse und damit Reaktivitätsunterschiede [1]. Allen hydridischen Schichten ist gemein, dass sie gegen Luft nicht stabil sind und mit Wasser oder Sauerstoff spontan wieder zur SiO_2 -Terminierung reagieren [5].



Die amorph aufwachsende SiO_2 -Schicht verändert nicht nur die Porosität, sondern auch die elektrischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften. Um Oxidation zu verhindern, bedarf es einer Funktionalisierung der Si-H-Oberfläche. Die Etablierung von Si-C-Bindungen mittels Hydrosilylierung ist hierbei der am häufigsten beschrittene Weg. Alkylterminierte Oberflächen schirmen verbleibendes Si-H und die darunter liegende Si-bulk-Struktur wirksam gegen oxidativen Angriff ab; ein mittels Hydrosilylierung funktionalisierter Wafer zeigt keine Reaktion mit kochender Kalilauge [1].

Für die Si-C-Bindungsknüpfung wurde daher eine Vielzahl von Reaktionspfaden erforscht. Durch Zugabe eines Radikalstarters bilden sich Oberflächenradikale ($\text{Si}\cdot$), welche die Doppelbindung addieren. Das Radikal wird auf den β -Kohlenstoff übertragen. Durch Abstraktion eines benachbarten Si-gebundenen Wasserstoffs entsteht ein neues $\text{Si}\cdot$, wodurch Kettenfortpflanzung eintritt (vgl. A in Abbildung 8). Die Reaktion lässt sich auch mittels UV-Bestrahlung initiieren [9]; bereits nach 10 min erhält man gute Funktionalisierungsraten. Auch in diesem Fall wird ein radikalischer Mechanismus angenommen. Für das nanokristalline PS ist es im Gegensatz zu flachen Si-H-

Oberflächen darüber hinaus möglich, die Hydrosilylierung mit Weißlicht auszulösen [10]. Hier spielen die auch bei der Photolumineszenz dieser Oberfläche beteiligten Excitonen die entscheidende Rolle im Mechanismus (s. S. 11). Ferner zeigen bei der molekularen Hydrosilylierung etablierte Katalysatoren wie Pt(0)-Komplexe [11] Aktivität bei der Funktionalisierung von Si-Oberflächen, allerdings mit zwei Einschränkungen: zum einen scheint ihr Einsatz auch die Oxidation der Oberfläche zu katalysieren, die Aktivierung der Oberfläche ist relativ unspezifisch; zum anderen führt die Verwendung von Rh- oder Pd-Komplexen zu einer Deposition des Metalls auf der Oberfläche. Als geeignete Katalysatoren haben sich hingegen Lewisäuren gezeigt [12]. Nicht zuletzt lässt sich die Hydrosilylierung auch durch die simple Zufuhr thermischer Energie auslösen [13]. Letztgenannter Weg führt gleichzeitig zu den höchsten Hydrosilylierungsraten (CH/SiH aus FTIR, s.u.), wobei aus sterischen Gründen maximale Umsatzraten vom 50-55% erreicht werden [1].



Über den Mechanismus der thermisch induzierten Hydrosilylierung besteht Diskussion. Durch die Möglichkeit der Initiierung der Hydrosilylierung mittels Radikalstarter nehmen einige Autoren auch für die thermisch induzierte Hydrosilylierung einen radikalischen Mechanismus an. Erster Schritt ist hierbei die homolytische Aufspaltung der Si-H-Bindung. Es folgt die Addition der C=C-Bindung, wodurch der β -Kohlenstoff zum Träger des Radikals wird. In den Arbeiten BURIKAS ([1], Abbildung 4 A) wird postuliert, dass die Fortpflanzung der Radikalreaktion nun über die Abstraktion eines Si-gebundenen Wasserstoffs erfolgt, wodurch ein neues Oberflächenradikal entsteht. Dieses läuft über die Oberfläche des Wafers, bis es erneut auf eine C=C-Bindung in Nachbarschaft trifft. BATEMAN ([14], Abbildung 4 B) untersuchte Si-D funktionalisierte Wafer. Die Abwesenheit von C-D-Schwingungen im FTIR-Spektrum

nach erfolgreicher Hydrosilylierung wird durch die Absättigung des β -Kohlenstoffradikals aus dem Lösungsmittel (LM) erklärt. Bei der gleichzeitig getroffenen Annahme, dass es sich um eine Radikalreaktion handelt, muss so für jede Si-C-Bindung eine Si-H-Bindung durch thermische Energie homolytisch gespalten werden; eine Kettenfortpflanzung existiert nicht. DFT-Rechnungen jüngster Zeit ([15], Abbildung 4 C) widersprechen jedoch gänzlich der Annahme eines radikalischen Mechanismus für die thermisch induzierte Hydrosilylierung. Ein direkter, konzertierter Mechanismus über einen Vier-Zentren-Übergangszustand ist im Rahmen der Berechnungen das energetisch wahrscheinlichste Modell. Dies steht im Einklang mit der relativ niedrigen Energie, die dem System Si-H/Alken für erfolgreiche Hydrosilylierung zugefügt werden muss. Typischerweise werden Hydrosilylierungstemperaturen von 150 – 200 °C angegeben, zu niedrig für die angenommene homolytische Aufspaltung.

Neben einfach ungesättigten Alkenen oder Alkinen lassen sich über die Hydrosilylierung auch ω -funktionelle Alkene an die Siliciumoberflächen anbinden. Über UV-induzierte Hydrosilylierung von Ethylundecylenat $\text{CH}_2=(\text{CH}_2\text{H}_{18})\text{CO}_2\text{Et}$ lässt sich eine geschützte Carboxylgruppe an einer Siliciumoberfläche einführen, welche in Folgereaktionen zum Alkohol, zum Ester oder zur Carbonsäure und deren Derivaten wie beispielsweise Aminosäureestern umgesetzt werden kann [16]. Die Schutzgruppe ist nötig, da im Falle der ungeschützten Säure diese mit der Si-H-Gruppe zur Si-O-R-Terminierung reagieren würde [17]. Auch α,ω -ungesättigte Diene können die Grundlage für weiter funktionalisierbare Oberflächen bilden, da in weißlichtvermittelten Reaktionen eine endständige C=C-Bindung erhalten bleibt [10]. So lassen sich die Oberflächeneigenschaften von flachem Si und PS mittels chemischer Funktionalisierung nahezu beliebig einstellen: hydrophobe oder hydrophile, potentiell katalytische oder biomimetische Oberflächen sind möglich.

1.1.2. Lumineszenzeigenschaften

Einer der Hauptgründe für die intensive Beschäftigung mit PS stellt dessen Fähigkeit zur Lumineszenz dar. Diese ist eine direkte Folge der Porosität der Oberfläche: durch den Ätzprozess verbleiben kristalline Siliciumhügel auf der Oberfläche, so genannte Quantum Dots (QDs) [18]. Regionen kristallinen Siliciums, deren physikalische Dimensionen kleiner sind als die mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Festkörper-Silicium, sind in der Lage, durch UV-Lichtzufuhr angeregte Zustände durch Lichtemission zu relaxieren [10]. Folglich stellen nanokristalline Strukturen die Grundlage für die Photolumineszenz (PL) des PS dar.

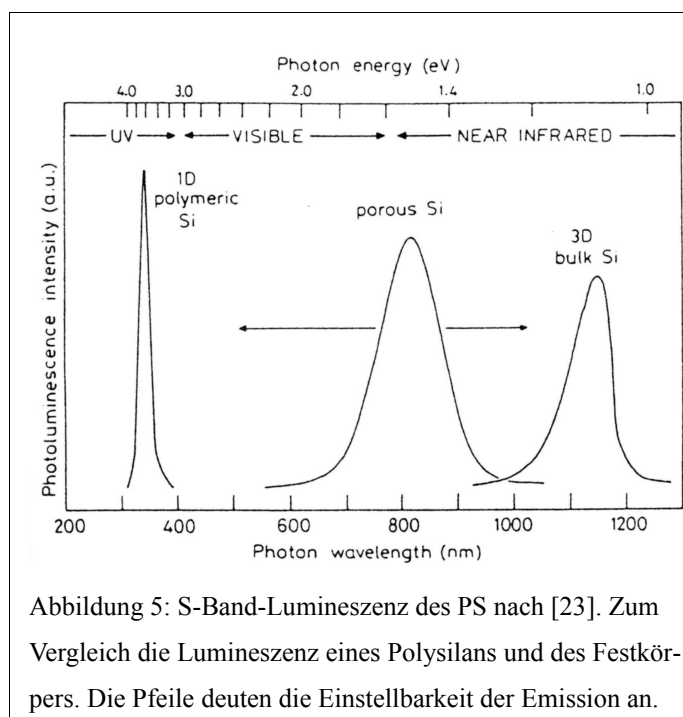
In der Literatur wird statt der Größe der QDs meist die Porosität als Variable ermittelt, da sie experimentell leichter zugänglich ist. Der Zusammenhang von Porosität und QD-Größe ist gerade bei hohen Porositäten durch die komplexen Oberflächenmorphologien des PS nicht trivial [18]. Eine Porosität von 86% korrespondiert beispielsweise mit QD-Größen zwischen 3,5 und 14 nm. Ferner wird die morphologische und damit elektronische Situation durch die Präsenz hochporöser Regionen auf wenig porösen Oberflächen zusätzlich verkompliziert [19].

Die Lumineszenz von PS deckt ein breites Spektrum ab. PS-basierte Strukturen zeigten effiziente PL im nahen IR, im gesamten sichtbaren Spektrum und im nahen UV. Dieser Bandbreite liegen verschiedene Mechanismen in unterscheidbaren Lumineszenzbändern zugrunde (Tabelle 1).

Spektralbereich	Name	Wellenlänge Emission	PL	Abklingzeit	Anregung/ Temperatur	Mechanismus	EQE (%)	EL
UV	UV-Band	~350 nm	Ja		≈4,5 eV/ RT	SiO ₂		Nein
Blau-grün	F-Band	~470 nm	Ja	1 ns	≈4,5 eV/ RT	Si-O-Defekte, Si-OH	≥0,1	Nein
Blau-rot	S-Band	400-800 nm	Ja	≈10 μs	3-5 eV/ RT	QC	1-5	Ja
Nahes IR	IR-Band	1100-1500 nm	Ja	0,6-1,6 μs	≈2,3 eV/ 4,2K	QC+ DBs	0,1 (RT)	Nein
IR	Bandlücke des Festkörper-Si	1150 nm	(Ja)			Rekombination h ⁺ + e ⁻	10 ⁻⁴	Nein

Tabelle 1: PS, Lumineszenzbänder. Nach [20], [21], [22], [23], verändert. Zum Vergleich die Charakteristik des Silicium-Festkörpers. Erläuterungen und Abkürzungen im Text

Namensgebend für die beiden Bänder im Sichtbaren sind die Abklingzeiten der PL, man unterscheidet das F-Band (für *fast*) vom S-Band (für *slow*). Letzteres erfuh durch die technischen Möglichkeiten, welche die Möglichkeit seiner Anregung durch Stromfluss zur Elektrolumineszenz (EL) eröffnet, und durch seine hohe externe Quanteneffizienz (EQE) bisher bei weitem die meiste Aufmerksamkeit.



S-Band-Lumineszenz tritt bei frisch geätztem PS ebenso auf wie mit HF *in situ* und nach begrenzter Oxidation des PS. Zunächst wird hier die Betrachtung auf Lumineszenzen des reinen Si-H- Systems beschränkt. Strukturelle Grundlage ist typischerweise hoch poröses Silicium. Charakteristisch ist die über einen sehr breiten Spektralbereich einstellbare Emissionswellenlänge [23]. Abhängig vom Ätzprozess kann die Lage des PL-Peaks von der Bandlücke des Festkörpers (im nahen IR bei 1150 nm) über das gesamte sichtbare Spektrum bis zu 400 nm im Violetten eingestellt werden (Abbildung 5). Dabei ist die PL-Effizienz von rotem bis gelben Lichtoutput am höchsten, während blaue Emissionen ineffizient sind. Angeregt werden die Emissionen durch UV- bis blaue Lichteinstrahlung bei Raumtemperatur.

Zur Erklärung des Phänomens der S-Band-Lumineszenz hat sich die Theorie des Quantum Confinements (QC) durchgesetzt [23]. Die steigende Porosität durch den Ätzprozess, mithin die Verkleinerung der kristallinen Siliciumstruktur, führt zu einer Verbreiterung der Bandlücke [24].

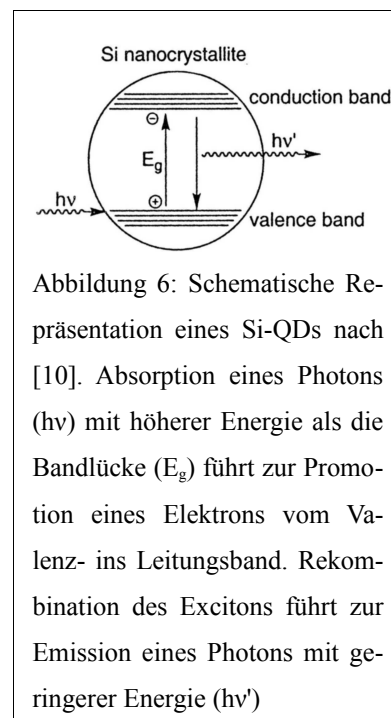
Ab einer gewissen Größe können angeregte e^- und Löcher h^+ (Excitonen) nicht mehr im Festkörper rekombinieren, sondern werden über die Bandlücke auf ein diskretes Energieniveau gehoben, von dem aus sie nur unter Lichtemission relaxieren können (Abbildung 6). Bandlücke und Lichtemissionswellenlänge stehen demzufolge in einer linearen Abhängigkeit. Die Breite des Emissionspeaks resultiert daher aus der inhomogenen Verteilung der Bandlücken in einer PS-Probe; diese wiederum liegt – nach QC – in der heterogenen Größenverteilung der Si-QDs begründet. Je kleiner die Si-QDs sind, desto mehr ist die Emissionswellenlänge ins Blaue verschoben (s. Abbildung 7a) und desto höher ist die

Intensität der Emission. Isolierte Nanokristallite aus PS-Strukturen weisen EQEs von $\geq 88\%$ auf [20]. Die demgegenüber geringe EQE eines PS-Wafers zeigt die statistische Verteilung von Hoch- und Niedrig-EQE-Regionen an.

F-Band-Lumineszenzen werden nur in „gealtertem“, chemisch oder thermisch oxidiertem PS beobachtet, nie bei sauerstofffreien Proben. Es existiert keine spektroskopische Signatur, welche die Lumineszenz zu Si-Nanostrukturen in Bezug setzt [23]. Das Konzept des QC gilt hier nicht; stattdessen gibt es Hinweise, dass verschmutztes oder defektes Oxid diese Emission verursacht. Die Tatsache, dass sie durch Behandlung mit Wasserdampf aktiviert werden kann, lässt vermuten, dass die PL durch adsorbierte Hydroxylgruppen verursacht wird [20]. Typische Emissionswellenlängen liegen bei 415, 437 und 460-500 nm [25].

Das IR-Band lässt sich im Gegensatz zum F-Band in seiner Emission abhängig von der Porosität einstellen. Analog zum S-Band erhält man mit Verkleinerung der Si-QDs eine Blauverschiebung [21]. Bei Raumtemperatur ist die EQE klein, steigt aber im Verhältnis zur S-Band-Lumineszenz bei tiefen Temperaturen (4,2 K). Dies zeigt, dass neben QC noch ein weiterer Faktor auf das IR-Band einwirkt. Typische QD-Größen liegen hier im Bereich von 100-150 nm. Bei Teilchen dieser Größe liegt ein signifikanter Anteil der Atome in der Oberfläche vor (bis zu 50%), daher muss diese auch beachtet werden. Das IR-Band wird als Folge der Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsband mit einem Loch gedeutet, welches in einer Oberflächenatom-DB lokalisiert ist. Dies wird gestützt durch die Beobachtung, dass die Intensität des IR-Bands mit zunehmender Wasserstoffabstraktion, somit auch mit steigender Anzahl an DBs an der Oberfläche, steigt.

Das UV-Band findet sich nur bei Proben, die unter hohen Temperaturen (900-1150 °C) mit Sauerstoff umgesetzt werden [22]. Die Lumineszenzspektren ähneln denen von SiO₂-Pulver. Die angenommenen Lumineszenzzentren liegen daher im SiO₂ und werden Defektstellen innerhalb dieser Schicht zugeschrieben. Die Photoexcitation findet weiterhin in den QDs statt, anschließend wandern Löcher und Elektronen durch die Si/SiO₂-Grenzfläche in das SiO₂, wo sie an den Defekten rekombinieren. Die Emissionswellenlänge dieses Prozesses bleibt unabhängig von der Anregungswellenlänge konstant, allerdings steigt die EQE mit sinkender Anregungswellenlänge. Dies wird (nach QC) als Anregung kleinerer QDs gedeutet.

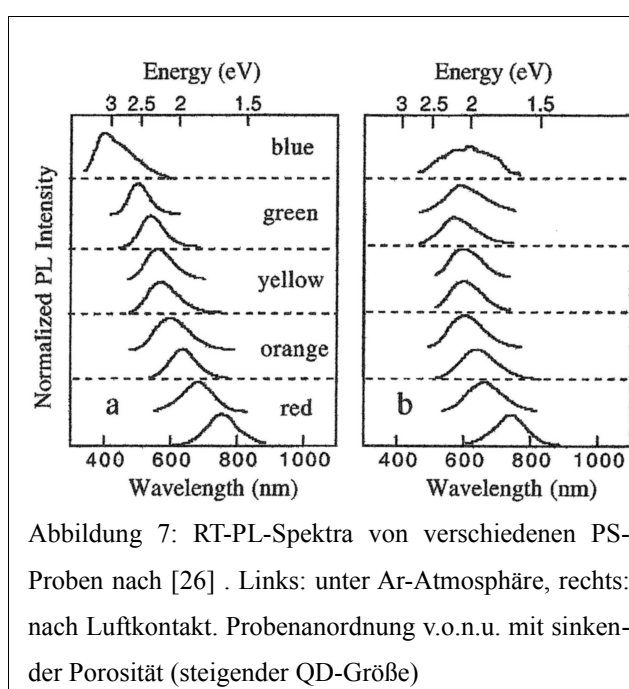


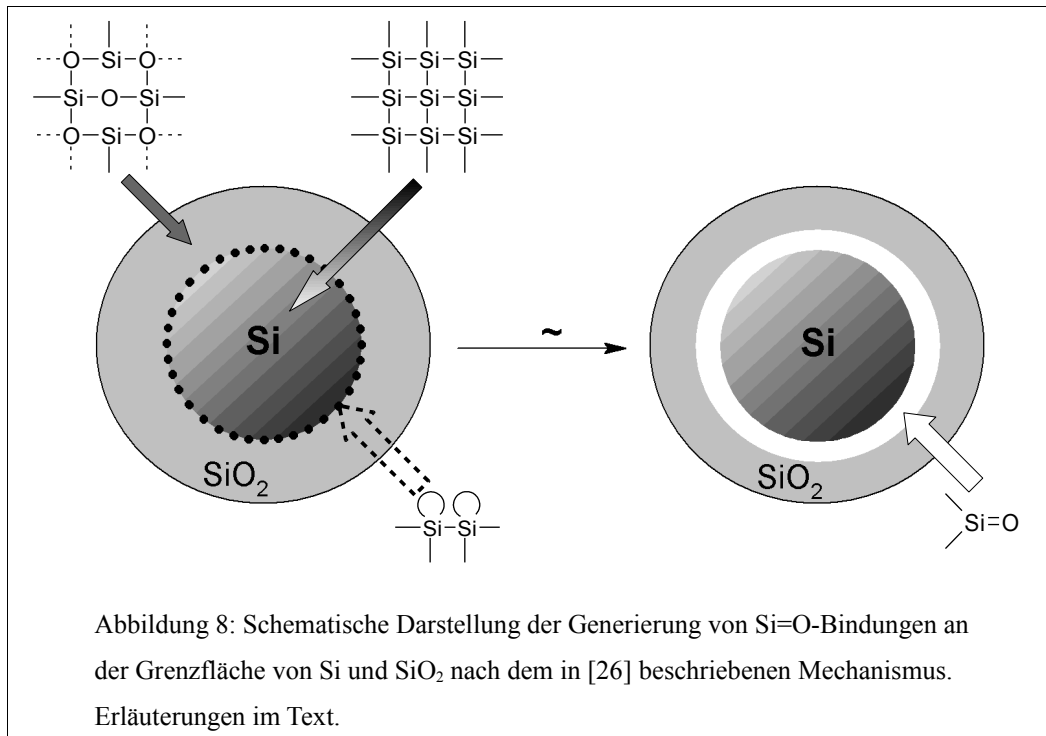
1. Einleitung

Band	Einfluss	Bedingungen	Spezies	Ort
UV	Konstitutiv	PS+O ₂ (900-1150°C)	SiO ₂ , Defekte	SiO ₂ -Schicht
F	Konstitutiv	PS+Luft/H ₂ O/O ₂ (RT)	Si-OH, SiO	Oberfläche/ SiO ₂ -Schicht
S	Verschiebend (rot) mit Untergrenze	PS+Luft (RT)	Si=O	Grenzfläche Si/SiO ₂
IR	nein			

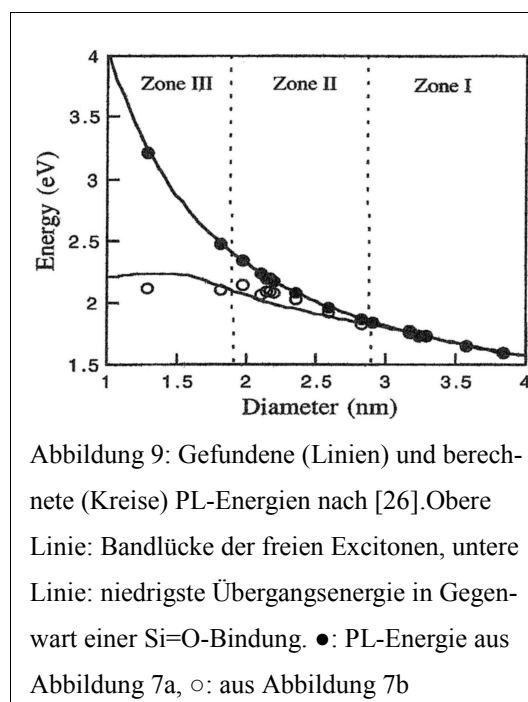
Tabelle 2: Einfluss des Sauerstoffs auf die PL-Bänder des PS, Zusammenfassung

Neben seiner konstitutiven Wirkung auf UV- und F-Band (Tabelle 2) nimmt oberflächengebundener Sauerstoff auch Einfluss auf S-Band-Lumineszenzen, wenngleich über einen völlig anderen Mechanismus [26]. Sobald PS in Kontakt mit Sauerstoff kommt, kann die Lumineszenz nicht mehr allein über QC erklärt werden, da die Emissionswellenlänge innerhalb von wenigen Minuten um bis zu 150 nm rotverschoben wird. Die Abklingzeit sinkt ebenfalls, bleibt aber im μ s- Bereich. Nach „reinem“ QC verbreitert sich die Bandlücke und verschiebt dadurch die PL in den sichtbaren Bereich, sofern die QDs kleiner als 5 nm sind [27]. Sinkt die Kristallitgröße jedoch unter 3 nm, steuert die PL einem Grenzwert von 600 nm zu, der auch bei noch kleineren Partikeln nicht unterschritten werden kann. Diese Begrenzung kann mit QC allein nicht erklärt werden, ebenso wenig die Rotverschiebung: eine Schrumpfung des QDs unter Sauerstoffeinwirkung sollte nach QC zu einer Blauverschiebung führen. Da das Ausmaß der Rotverschiebung darüber hinaus von der ursprünglichen Porosität des Materials abhängig ist (s. Abbildung 7), werden für die Interpretation der Lumineszenzphänomene von kleinsten QDs zwei Parameter herangezogen, Größe und chemische Bedeckung. Die Verbreiterung der Bandlücke durch QC stabilisiert sauerstoffabhängige, an der Si/SiO₂-Grenzfläche lokalisierte Zustände, in denen Träger für die Rekombination von e⁻ und h⁺ liegen.





Der Grenzflächenstress führt zur Schwächung von Si-Si- und Si-O-Si- Bindungen. Si=O-Doppelbindungen erscheinen als die wahrscheinlichste stabilisierende Grenzflächenspezies (vgl. Abbildung 8), da sie keine große Deformationsenergie erzwingen und jeweils zwei DBs binden würden. *Ab initio*-Berechnungen der elektronischen Zustände von Si-QDs mit einer einzelnen, oberflächengebundenen Si=O Bindung zeigen drei größenabhängige, mechanistische „Zonen“ auf (Abbildung 9). In Zone I rekombinieren freie Excitonen. Es gilt das „reine“ QC, je kleiner die QDs sind, desto größer ist die PL-Energie. In Zone II liegt das Loch frei vor, während das Elektron in der Si=O-Bindung gefangen ist. Zwar steigt die PL-Energie weiter mit sinkender QD-Größe, aber nicht so schnell wie nach QC vorhergesagt, da die Energie des gefangenen Elektrons größenunabhängig ist. In Zone III ist schließlich das komplette Exciton gefangen, so dass sich die Energie der PL nicht mehr ändert. Eine Si=O Bindung ist mithin in der Lage, sowohl einzelne Elektronen und Löcher, als auch ihre Kombination (Exciton) abzufangen. Die Relaxation eines gefangenen Elektrons oder Excitons erklärt die Größenunabhängigkeit der Energiegrenze der Emission (2,1 eV) in Gegenwart von Spuren von Sauerstoff. Die Übereinstimmung der Messwerte mit den *ab initio*- Berechnungen impliziert darüber hinaus die tatsächliche Existenz der geforderten Grenzflächenspezies Si=O .



Die der S-Band-PL zugrunde liegenden Prozesse ermöglichen einen für lumineszierendes PS einmaligen Ansatz zur Oberflächenmodifikation. Hydrosilylierung lässt sich hier – im Gegensatz zu Molekülen und flachen Si-H-terminierten Wafern – durch Weißlichtbestrahlung initiieren [10]. Dabei werden die Anteile des Excitons sukzessive in die chemische Reaktion eingebunden. Zunächst wandert ein Loch zur Oberfläche und positioniert dort durch elektrostatische Wechselwirkungen das π -System des Alkens oder Alkins in der Nähe des Si-H. Eine Si-C-Bindung entsteht, die positive Ladung ist nun am β -Kohlenstoff lokalisiert. Diese wird durch Übertragung des weißlichtinduziert freien Elektrons abgesättigt. Die so erhaltene Modifikationseffizienz beträgt 20%, ausreichend, um die Oberfläche gegen oxidativen Angriff zu schützen. Basierend auf dieser Technik wurden verschiedene organische Gruppen an die PS-Oberfläche angebunden, was die Analyse des Einflusses der Modifikation auf die PL erlaubt. Es zeigt sich, dass rein aliphatische Gruppen außer einer minimalen Rotverschiebung von 10 nm keinen signifikanten Einfluss auf die Lage oder Intensität der PL haben. Je mehr C=C-Doppelbindungen jedoch in der Terminierung vorhanden sind, desto stärker sinkt die PL-Intensität (Octenylgruppen senken die PL-Intensität bereits um 66%), bis die PL bei styrenterminiertem PS schließlich ganz verschwindet (Abbildung 10). Der Erhalt der PL-Intensität bei gleichzeitigem Schutz der Oberfläche gegen Oxidation erlaubt es, mit diesem Verfahren spezifische Regionen eines PS-Wafers lumineszent zu erhalten und somit Lumineszenzmuster darzustellen, wie Abbildung 11 demonstriert.

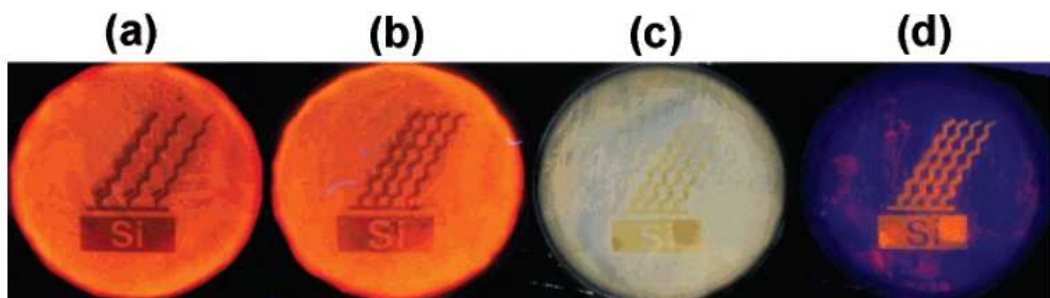
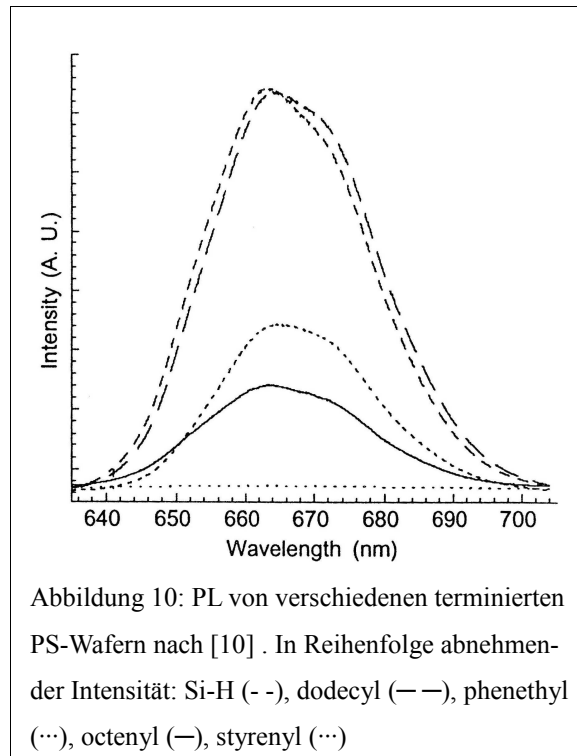


Abbildung 11: Photographien von PS unterschiedlicher Modifikation nach [1] (12 mm Scheiben). Alle Muster wurden mittels Weißlichtlaser geschrieben. (a) Dodecanyl-Oberfläche erscheint unter Bestrahlung mit einer UV-Handlampe als dunkles, rotverschobenes Muster. Die übrige Region ist unfunktionalisiert (Si-H-terminiert). (b) Dodecanyl-Oberfläche unter Bestrahlung mit einer UV-Handlampe. (c): Probe (b) nach Kochen in wässriger KOH (pH 12) für 15 sek. Unfunktionalisiertes PS (grau) ist abgebaut, während die alkylierte Oberfläche (golden) intakt ist. (d): Probe (c) unter Bestrahlung mit einer UV-Handlampe. Die PL der alkylierten Region ist intakt, während das meiste der unfunktionalisierten PL zerstört ist.

1.1.3. Anwendung

Bei der Vielzahl von definiert einstellbaren Oberflächeneigenschaften überrascht die Vielfalt von Anwendungsmöglichkeiten für PS nicht, zumal Silicium im Gegensatz zu vielen anderen Materialien nicht nur relativ günstig, sondern in seinem Vorkommen nahezu unerschöpflich ist. Sie können grob in vier Bereiche unterteilt werden. Erstens sind Anwendungen zu nennen, welche die elektrischen Eigenschaften von H-terminiertem oder oxidiertem PS ausnutzen, zweitens solche, die dessen optische Eigenschaften ausnutzen, drittens solche, die sich die Reaktivität des H-terminierten PS zunutze machen und viertens Anwendungen aus dem Photo- oder Elektrolumineszenzbereich.

Auf die Ausnutzung der spezifisch einstellbaren elektrischen und optischen Eigenschaften kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die Anätzung von Si-Wafern, meist kombiniert mit anschließender gezielter Oxidation, ein seit 1969 in der Chipindustrie etabliertes Verfahren zur Herstellung epitaktischer Strukturen darstellt [28]. Im Bereich der Optik ermöglichen die unterschiedlichen Absorptionseigenschaften abhängig von Porosität und Sauerstoffterminierung die Herstellung ausgefeilter und relativ kostengünstiger Interferenzfilter [29], darüber hinaus kommt die antireflektierende Wirkung des PS bei der Produktion von Solarzellen zum Einsatz [30].

Die Reaktivität des PS wird äußerst verschieden genutzt. Hoch poröses PS liefert in Kontakt mit einem festen Oxidationsmittel die Grundlage für siliciumbasierte Sprengstoffe [31]. Neben der starken Bindungsenergie der sich bildenden Si-O-Bindungen werden hierfür die Energiedichte durch die hohe Oberfläche und die Freisetzung von Wasserstoff und Wasser genutzt. Man erreicht Sprengkräfte in zweifacher TNT-Größenordnung. Daneben ermöglicht die hohe Reaktivität des PS bei Raumtemperatur gegen eine Vielzahl von Stoffen (bspw. O₂, NO_x, Halogene, Alkohole, Ether, Metalle, Amine) durch gleichzeitige Abnahme der Lumineszenz die Herstellung hoch empfindlicher (ppm- bis ppb-Bereich), PL-basierter Sensoren [32]. Die hohe Bandbreite an geeigneten Stoffen stellt freilich das größte Problem dieser Anwendung dar, da keinerlei Spezifik der Sensorantwort vorherrscht. Schließlich liefert die Grundlagenforschung im biomedizinischen Bereich viel versprechende Ergebnisse [33]. PS ist – im Gegensatz zu glattem Si – bioaktiv. Es kann beispielsweise die Calcifizierung unterstützen, so dass Knochen und andere Gewebe auf dem PS aufwachsen können. Damit liefert PS ein mögliches Interface zwischen biologischen und mikroelektronischen Systemen. Darüber hinaus wird es als nicht-toxisches Substrat für die Immobilisierung einer ganzen Reihe von Biomolekülen verwendet.

Der bedeutsamste Anwendungsbereich von PS wird vermutlich in Zukunft im Bereich der Optoelektronik liegen. Wie bereits erwähnt, lässt sich das S-Band auch elektrisch stimulieren, PS zeigt Elektrolu-

mineszzenz (EL). Aus drei Gründen ist dies von zentralem Interesse: erstens ermöglicht die Herstellung siliciumbasierter EL-Schichten eine problemlose Integration in ebenfalls siliciumbasierte mikroelektronische Systeme, ohne dass Kompatibilitäts- und Stabilitätsprobleme, wie man sie von Hybridsystemen kennt, berücksichtigt werden müssen [34]. Zweitens sind konventionelle EL-Träger (Gruppe III-V Halbleiter) in ihrer Verfügbarkeit begrenzt und daher im Gegensatz zu PS kostenintensiv. Drittens hätte siliciumbasierte EL-Technologie nicht mit dem Nachteil der momentan intensiv erforschten organisch basierten Lichtemitter (OLEDs), nämlich der mangelnden Langzeitstabilität, zu kämpfen. Aus diesen Gründen wurde auf viele Arten versucht, eine PS-basierte LED zu konstruieren [35]. Obwohl auch eine Vielzahl von Patentschriften auf diesem Gebiet existiert, ist allen bisher hergestellten LEDs ein entscheidender Nachteil gemein: die für die technische Anwendung völlig unzureichende EQE der EL (emittierte Photonen pro Elektron). Diese unterscheidet sich um mehrere Größenordnungen von der EQE der PL (emittierte Photonen pro eingestrahlt Photon) und ist von der Zielmarke (5-10%) bisher noch weit entfernt. Anwendungsziele wie PS-Displays, Siliciumlaser [36] oder die Integration von Lichtbahnen in Schaltkreise anstelle von elektrischen Kontakten liegen damit noch in weiter Zukunft und lassen sich offensichtlich nicht allein durch PS-Technologie umsetzen. Will man allerdings für die Massenproduktion einer Heimcomputergeneration tatsächlich optoelektronisch integrierte Schaltkreise (OEICs) einsetzen, die theoretisch in der Lage wären, nahe der Lichtgeschwindigkeit zu rechnen, so führt auf lange Sicht aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen wohl kein Weg an siliciumbasierter LED-Technologie vorbei. Die mittlerweile steigenden Indium-Preise auf dem Weltmarkt, bedingt durch die Nachfrage an ITO-basierten Flachbildschirmen, unterstreichen die Notwendigkeit der weiteren Forschung auch an PS.

1.2. Silicium-Nanopartikel

Die Forschung an Silicium-Nanopartikeln (Si-NPs) stellt in vielerlei Hinsicht eine Fortsetzung der Forschung an PS dar. Für die Eigenschaften des PS sind QDs auf der Oberfläche verantwortlich, die in Form von Si-NPs isoliert untersucht werden können. Wird eine Auftrennung nach Größe erreicht, können hier bspw. Effekte des QC sehr spezifisch untersucht werden. Die an PS etablierten Oberflächenmodifikationen erlauben die Darstellung von freien Si-Clustern, umgeben von Terminierungen in der vollen Eigenschaftsbreite der bekannten Waferoberflächen. In kleinen Größenregimes sind Si-NPs kolloidal löslich, wodurch sich anwendungsrelevante PS-Eigenschaften in flüssige Medien übertragen lassen. Die im Vergleich zu PS noch höhere Oberfläche pro Masseneinheit ermöglicht Einblicke in Reaktionsmechanismen, die an PS mangels isolierbarer Ausbeute von Nebenprodukten nicht aufgeklärt werden konnten. All dies hat seit der Etablierung von Verfahren zur Herstellung von Si-NPs zu einem hohen Interesse in der Forschung geführt.

Problematisch bei der Synopsis der publizierten Literatur ist die Tatsache, dass der Begriff „Silicium-Nanopartikel“ keine einheitliche Stoffklasse bestimmt. Die Bandbreite reicht von kleinsten Clustern mit 30 Atomen bis zu festkörperähnlichen Strukturen in Größenordnungen knapp unterhalb 1 μm . Da auf dem Weg vom Festkörper bis zu diskreten polyatomaren Strukturen erwartet werden kann, dass sich physikalische und chemische Eigenschaften drastisch ändern, soll an dieser Stelle ein Vorschlag der Einteilung in Größenklassen unternommen werden (Tabelle 3). Dies ist für PS seit langem üblich (vgl. [7]), für Si-NPs allerdings bisher nicht offiziell festgelegt.

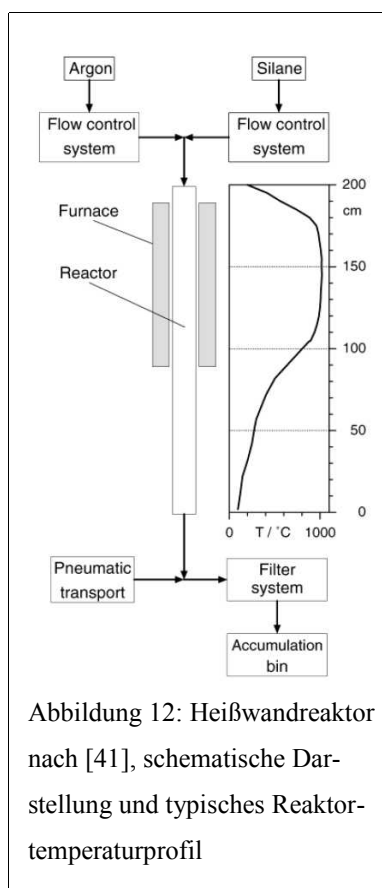
NP-Durchmesser	Bezeichnung	Lumineszenz	Kolloide	Bemerkung
≤ 1 nm	ultraklein [37]	Ja	Ja	Messgrenzen
1-5 nm	klein	Ja	z. T. Ja, z. T. modifiziert	QC/ meiste Forschung
5-10 nm	mittelgroß	Nein	modifiziert	Industrieller Maßstab
10-100 nm	groß	Nein	modifiziert	Industrieller Maßstab
100-900 nm	sehr groß	Nein	Nein	Meist polykristallin

Tabelle 3: Vorschlag für die Einteilung von Partikelklassen nach Größe. Nähere Erläuterungen zu physikalischen Parametern im Text.

In der Literatur zu Si-NPs existieren drei oftmals synonym verwendete Begriffe: „Nanopartikel“, „Quantum Dots“ und „Cluster“. Der erste bezieht sich auf die räumliche Ausdehnung, kleine bis mittelgroße Si-NPs gehorchen den Regeln des QC und stellen damit freie QDs dar, der Clusterbegriff sieht die atomare Ebene. In dieser Arbeit soll einheitlich der Begriff „Si-NPs“ verwendet werden. Wird hier von Clustern gesprochen, ist ausschließlich der kristalline Kern der Si-NPs gemeint.

1.2.1. Darstellungsmethoden

In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe von Methoden zur Darstellung von Si-NPs entwickelt. Ausgehend von PS können durch sukzessive anodische Hydrierung und Oxidation ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$) freie Partikel dargestellt werden [38]. Je nach gewählten Parametern werden ultrakleine bis kleine Si-NPs erhalten. CO_2 -Laser gestützte thermische Depositionsverfahren aus Silanen sind im Labormaßstab wohl etabliert und erlauben die Darstellung makroskopischer Mengen von kleinen bis mittleren Si-NPs [39]. Neben nasschemischen Verfahren [40], die sich auch eher für den Labormaßstab eignen, liegen drei Konzepte vor, welche die industrielle Produktion von Si-NPs im Großmaßstab ermöglichen: thermische Zersetzung von Silanen oder Chlorsilanen im Heißwandreaktor, mikrowelleninduzierte Plasmazersetzung von Silanen im Mikrowellenreaktor und – als top-down-Verfahren – Mechanosynthese aus Wafern.

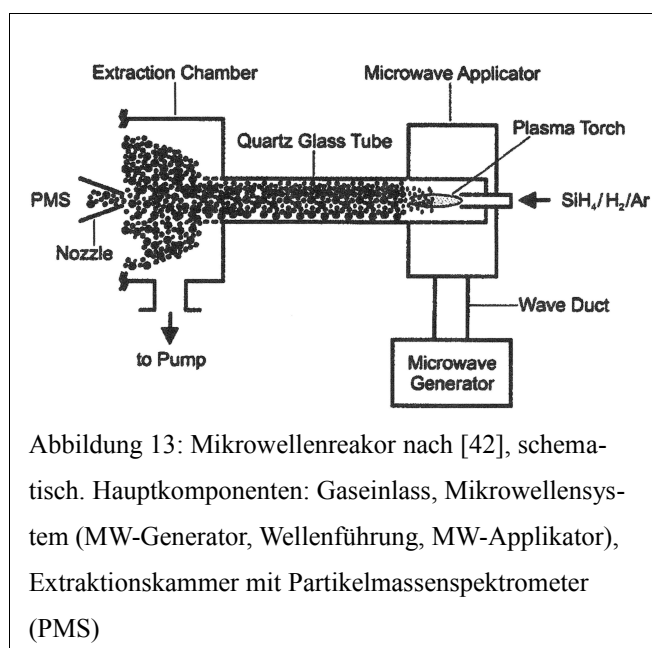


Die Pyrolyse von Silanen oder Chlorsilanen in einem Heißwandreaktor (HWR) ist kein neuartiges Verfahren, spielt es doch eine zentrale Rolle in der Darstellung von Reinstsilicium aus Quarz. Damit kann das Produkt des HWR als industrielle Vorstufe des Wafers gelten. In einem speziell auf die Synthese von Si-NPs angestimmtem Reaktor (Abbildung 12) werden bei 1000 °C durch Pyrolyse von 10 bis 40 Vol. % Silan in Argon zunächst große Primärpartikel mit mittleren Durchmessern von 25 nm erhalten [41]. Die Partikel sind kristallin und zeigen in der Röntgendiffraktometrie das $\{111\}$ -Si-Signal. Bedingt durch die Absenkung der Sintertemperatur bei nanokristalliner Dimension werden polykristalline Agglomerate gebildet. Das erhaltene Endprodukt ist ein braunes Pulver, welches sich aus sehr großen Sekundärpartikeln in der Größenordnung von 270 nm zusammensetzt. Die chemische Zusammensetzung der Partikel hängt von der Reinheit des verwendeten Silans ab; bei der Verwendung von Chlorsilanen ist es nicht ausgeschlossen, dass Chlorreste verbleiben. Auf der Oberfläche befinden sich neben Si-H-Funktionalitäten vor allem amorphe Si-O-Schichten,

die spontan bei Luftkontakt ausgebildet werden.

Im Mikrowellenreaktor (MWR) wird ein Gemisch aus Silan und Wasserstoff im Argonstrom in eine mikrowelleninduzierte Plasmafackel eingebracht (Abbildung 13). Durch den schnellen Abtransport der Primärpartikel wird eine Versinterung verhindert, so dass abhängig vom Partialdruck des Silans mittel-

große Si-NPs mit mittleren Durchmessern von 6-11 nm erhalten werden [42]. Die so erhaltenen Partikel sind einkristallin, die Gitterkonstante ist mit $a = 0,357$ nm etwas kleiner als im Festkörper. Bereits in Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff bilden sich ultradünne SiO_x -Schichten ($x \leq 2$). Bei Luftkontakt kommt es zur spontanen Verbrennung mit Luftsauerstoff, das hell braune Pulver ist pyrophor. Der entscheidende Vorteil dieser Darstellungsmethode liegt in der engen Partikelgrößenverteilung, die bei gegebenem Partialdruck eingestellt werden kann.

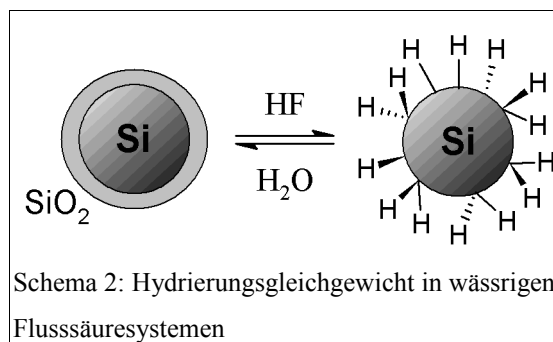


Neben diesen bottom-up-Verfahren zur Herstellung Si-H-terminierter Partikel ist in jüngster Zeit ein top-down Verfahren entwickelt worden, welches die mechanochemische Synthese alkylierter Partikel erlaubt. Beim High-energy-ball-milling-Verfahren (Hochenergetisches Kugelmahlen, HEBM) werden Stücke eines Wafers mit einem Alken oder Alkin in einer Kugelmühle zusammen gegeben [43]. Die Kollisionen der Edelmetallkugeln mit dem Silicium tragen eine signifikante Menge mechanischer Energie in das System und führen fortwährend zum Auftreten neuer Bruchstellen. An diesen liegen DBs und Si=Si-Doppelbindungen vor, hoch reaktive Spezies, die unter sofortigem Angriff von C=C-Doppelbindungen zu Si-Alkylgruppen reagieren. So erhaltene, kleine Si-NPs tragen keine nennenswerte Si-O-Schicht und sind zum großen Teil kleiner als 4 nm. Die Auftrennung der Partikel nach ihrer Größe erfolgt durch Chromatographie der kolloidalen Lösungen. Der Vorteil dieses mechanochemischen Ansatzes besteht in seiner Schlichtheit. Soll auf dem Weg zu alkylierten Si-NPs auf den Einsatz von HF verzichtet werden, so ist er die Methode der Wahl. Allerdings steckt in seinen Edukten, den Wafern, ein signifikanter Betrag von Energie und Kosten, welcher bei der Verwendung von HWR- oder MWR-Pulver nicht aufgebracht werden muss (Zonenschmelzen, Feinsägen u.ä.).

1.2.2. Oberflächenchemie

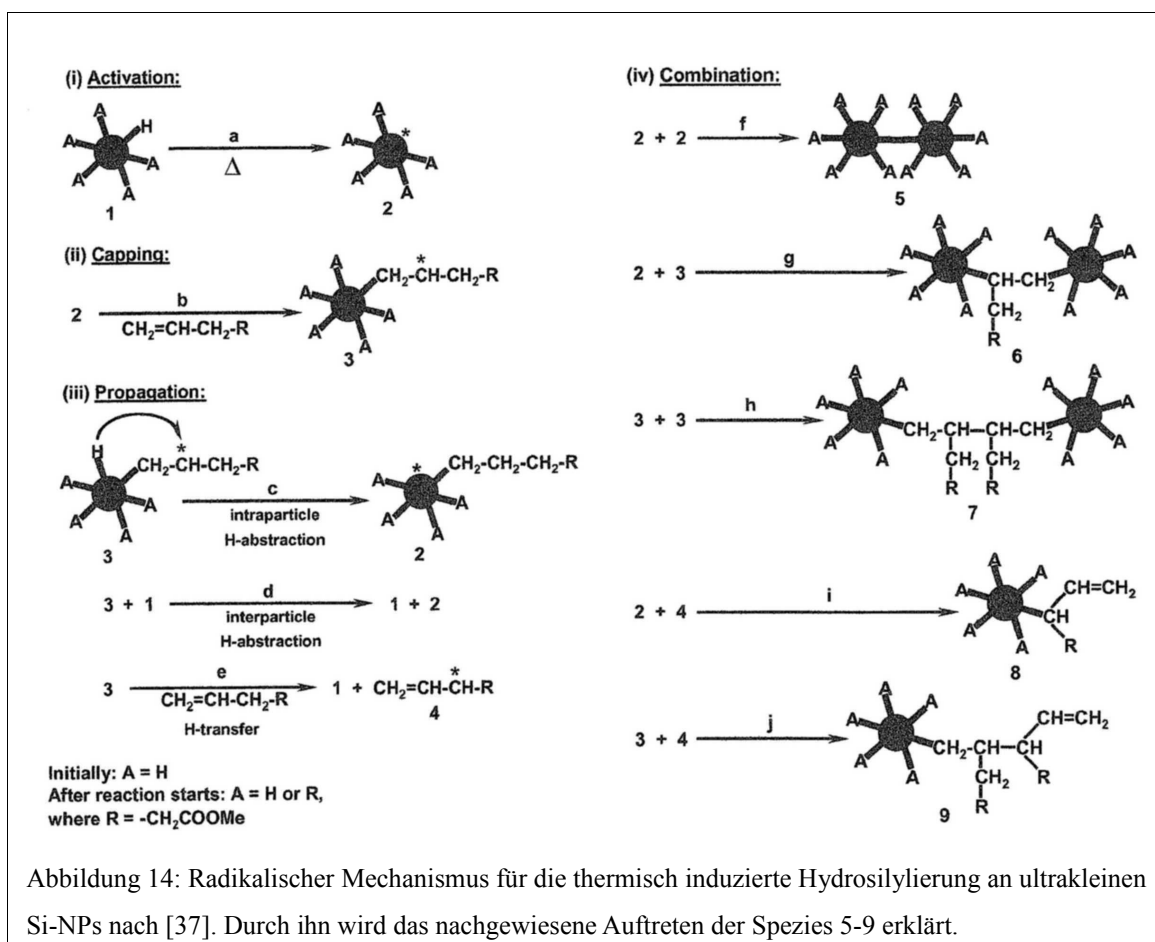
Die zentrale Problematik der Oberflächenchemie der Si-NPs besteht in ihrer extremen Affinität zu Sauerstoff. Im Gegensatz zu PS existiert bis heute kein einziges publiziertes Spektrum vollständig Si-O-freier Nanopartikel. Neben der Metastabilität der Si-H-Oberfläche gegen Oxidation durch Spuren von Luftsauerstoff oder Wasser [1] ist dies auch eine Konsequenz des Verhältnisses von Oberfläche zu Kern. Im Nanometerbereich, gerade bei ultrakleinen Si-NPs, liegen bis zu 80% der Atome in der Oberfläche. Dies lässt die Reaktivität des Gesamtclusters gerade gegenüber Oxidantien stark ansteigen. Da die Methode zur Darstellung von sauerstofffreiem PS, elektrochemische Ätzung, hier nicht anwendbar ist, muss immer zunächst eine Methode gefunden werden, eine stabile Hydridschicht zu etablieren und zu erhalten.

In den Arbeiten von NELLES zur nasschemischen Modifikation von mittelgroßen bis großen, partiell oxidierten Si-NPs [44] wurde gezeigt, dass sich die Partikel bis zu einem gewissen Grad thermisch mit Flusssäure hydrieren lassen. Um die Oberfläche gegen oxidativen Angriff zu stabilisieren, wurden verschiedene an PS etablierte Verfahren der Hydrosilylierung auf die Si-NPs angewendet und auf ihre Modifikationseffizienz bezüglich Alkylierung ($\text{Si-H} \rightarrow \text{Si-C}$) und Oxidation ($\text{Si-H} \rightarrow \text{Si-O}$) der Oberfläche untersucht. Pt-Katalysatoren zeigen – wie auch im Falle des PS (vgl. S. 4) – eine unspezifische Aktivierung der Si-H-Bindungen, Oxidation und Alkylierung sind in ähnlichem Maße begünstigt. Auch radikalische Prozessführung begünstigt die Oxidation, sei es durch Initiation mittels Radikalstarter oder UV-Licht. Hier zeigt sich, dass die Empfindlichkeit der Si-NPs gegenüber Sauerstoffangriff im Vergleich zu PS stark erhöht ist, da bei letzterem radikalische Hydrosilylierung nicht zwangsläufig zu Oxidation führt. Selbiges gilt für den Einsatz von Lewisäuren (vgl. S. 4). Thermisch induzierte Hydrosilylierung stellt einen guten Kompromiss dar, da bei relativ hohen Alkylierungsraten vergleichsweise wenig Oxidation erfolgt. Die für die Hydrosilylierung begünstigte Aktivierung der Si-H-Bindung stützt die These, dass zumindest in diesem Fall (mittelgroße bis große Si-NPs, Hydrierung durch Flusssäure) ein Vier-Zentren-Übergangszustandsmechanismus vorliegt (Abbildung 8, [15]). Zusammenfassend ist der große Nachteil dieses Ansatzes in der Methode der Hydrierung zu sehen. Schon PS-Oberflächen sind gegen Angriff von Wasser nicht stabil. Oxidfreies PS erhält man nur durch stabilisierende Effekte der elektrochemischen Darstellung [1], daher muss sich bei der thermischen Modifikation mit wässriger Flusssäure ein Gleichgewicht zwischen Si-H- und Si-O-Terminierung einstellen, welches auf diesem Weg nicht weiter beeinflussbar ist (Schema 2).



Über thermisch induzierte Hydrosilylierung ist die Anbindung ω -funktioneller Alkene möglich. Im Fall ultrakleiner Si-NPs (aus Wafern gewonnen, daher von vornherein teils Si-H-terminiert) lassen sich durch Anbindung von ω -Carbonsäure-Funktionalitäten physikalische Eigenschaften gezielt einstellen [37]. Cluster mit 1 nm Durchmesser (ca. 30 Si-Atome), umgeben von kurzen Alkylketten und nach außen abgeschlossen durch COOH-Gruppen, zeigen Löslichkeit in Wasser, während rein alkylterminierte Si-NPs in unpolarer Phase löslich sind. Für die Hydrosilylierung wird in diesem speziellen Fall erneut ein radikalischer Mechanismus angenommen (Abbildung 14). Dies steht im Widerspruch sowohl zu den aktuellen Erkenntnissen an PS als auch zu dem Mechanismus, der für die Alkylierung größerer Partikel postuliert ist. Allerdings könnte sich die Situation im Fall ultrakleiner von der größerer Si-NPs durchaus unterscheiden. Hierfür spricht, dass sowohl aus Lumineszenzspektren wie Größenausschlusschromatographie nach der Reaktion Spezies ersichtlich werden, die sich nur über radikalische Mechanismen bilden können, namentlich Partikel größerer Masse in diskreten Vielfachen der ursprünglichen oder auch Partikel mit einer erhaltenen C=C-Doppelbindung in ω -Position.

Die Stabilität und relativ leichte Zugänglichkeit der Si-C-Bindung an Si-NPs sowie der abschirmende Effekt der organischen Hülle erlauben es, nach UV-induzierter Hydrosilylierung über CH-aktivierende, hoch reaktive Gruppen wie Triplett-Carbene Funktionalitäten selektiv an die Alkylgruppen anzuknüpfen [45]. Auf diesem Weg ist es möglich, Oligonucleotide in die äußerste Sphäre eines Si-NPs einzubringen, ohne den Cluster direkt anzugreifen. Somit gelingt nicht nur der Brückenschlag zur organischen, sondern sogar zur biomolekularen Chemie.



1.2.3. Lumineszenzeigenschaften

Untersuchungen an aus PS isolierten Si-NPs zeigen die Existenz hocheffizient lumineszierender Partikel neben dunklen, die gar keine PL aufweisen [46]. Die durch die Darstellung des PS vorgegebene Größenverteilung liefert hierbei kleine bis große Si-NPs (5-20 nm). Der Anteil der zur PL fähigen Partikel liegt bei lediglich 2,8 %; isolierte Messungen der EQE dieser Partikelklasse liefert 88 %. Ihre Verteilung über den Wafer definiert eine Obergrenze der möglichen EQE von PS zu 2,5 %. Dies unterstreicht die Problematik der Untersuchung von Lumineszenzphänomenen an Wafern und begründet auf diesem Gebiet intensive Forschung an freien Si-NPs.

Durch die im Si-NP-Bereich nativ immer vorhandenen Sauerstoffschichten widmen sich die meisten Publikationen der Abhängigkeit der Lumineszenzcharakteristika von deren An- oder Abwesenheit. Analog zur Situation bei PS (vgl. Tabelle 2) unterscheidet sich der Einfluss der SiO_x-Schicht je nach Darstellungsmethode und daraus folgender Struktur dieser Schicht sowie nach Spektralbereich der untersuchten PL.

$$E_{PL}(d) = E_0 + \frac{3,37}{d^{1,39}}$$

Gleichung 1: Abhängigkeit der Energie der PL von der Clustergröße in Si-NPs nach [47]. E_0 : Bandlücke des Si (1,17 eV), d : Größe des Clusters in nm

Für kleine Si-NPs findet sich eine S-Band-analoge Lumineszenz [48] mit Abklingzeiten im μ s-Bereich [49]. Sie lässt sich durch Einstrahlung mit $\lambda_{exc} = 266$ nm anregen und zeigt Emissionen im roten bis nahinfraroten Bereich. Die Spektralposition der Lumineszenz hängt dabei gemäß Gleichung 1 von der Clustergröße ab und ist somit vollständig durch QC erklärbar. Treten durch Oxidation SiO_x -Schichten hinzu, ergeben sich zwei Effekte (vgl. Abbildung 15): die Emission wird blauverschoben und ihre EQE steigt durch Verbreiterung des Emissionspeaks an. Der erste Effekt ist konsistent mit QC, da die Einführung einer SiO_x -Schicht die Clustergröße senkt, der zweite Effekt resultiert aus einer durch die Oxidation statistisch aufgeweiteten Verteilung der Clustergrößen. Dies wird gestützt durch die Beobachtung, dass sich bei Entfernung der SiO_x -Schicht durch HF das Emissionsband in seiner Spektralposition nicht verändert, seine Breite allerdings abnimmt. Die PL-Ausbeuten variieren mit der Wellenlänge des Emissionspeaks mit einem Maximum von 30% bei 3,5 nm Clustergröße (2,5 nm: 10%, 8 nm: 1 %).

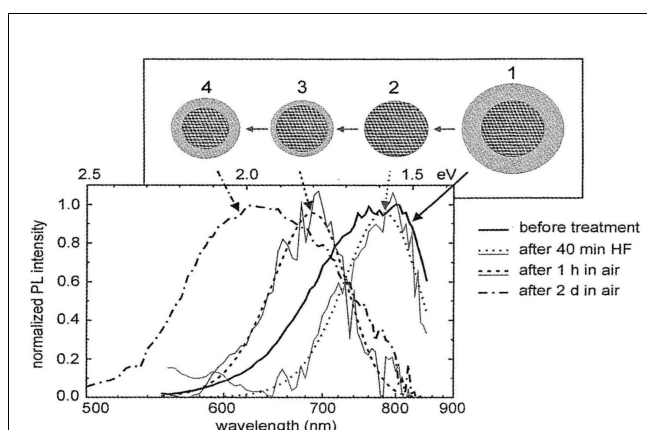


Abbildung 15: Einfluss von Reduzierung der Clustergröße durch Oxidation und Ätzen nach [48]. Die PL-Spektren zeigen Blauverschiebung mit Schrumpfung und Verbreiterung in Gegenwart von SiO_x .

Durch sukzessive Zyklen von Oxidation und HF-Behandlung kann die Clustergröße immer mehr abgesenkt werden, gleichzeitig wird die Emission immer weiter blauverschoben. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um aus zunächst nicht lumineszierenden, mittelgroßen Si-NPs kleine und damit PL-aktive darzustellen [50]. Bei ultrakleinen Partikeln wird ein Sättigungseffekt über die bereits besprochene Bildung von $\text{Si}=\text{O}$ -Zentren in Sauerstoffgegenwart beobachtet, so dass auf diesem Weg ein Energielimit der Emission von 2,1 eV (entsprechend 600 nm) nicht überschritten werden kann

[26].

Nichtsdestoweniger existiert parallel ein Lumineszenzband von kleinen Si-NPs in Energiebereichen oberhalb von 2,1 eV [51]. Es lässt sich auf die Si/ SiO_x -Grenzfläche zurückführen und liefert Emissionen im Spektralbereich von 350-550 nm. Werden Si-NPs, welche diese Lumineszenz zeigen, sukzessiven Oxidationszyklen unterzogen, so nimmt die Intensität dieses Bandes bei unveränderter Spektralposition ab. Dies weist dieses Band als nicht QC-definiert aus, da die Clustergröße keinen Einfluss auf die

Emissionsenergie nimmt. Die Abnahme der Intensität ist durch die Verringerung der Grenzfläche durch Schrumpfung des Clusters bei wachsender SiO_x -Schicht und der damit verbundenen Verringerung der Zahl der in der Grenzfläche lokalisierten Lumineszenzzentren erklärbar. Unglücklicherweise existieren für dieses Spektralband keine zeitaufgelösten Daten, so dass eine Analogie zum F-Band des PS nur vermutet werden kann.

Jedoch findet sich auch bei der Fokussierung der Betrachtung auf die S-Band-analoge „rote“ PL ein zweiter elektronischer Transfer [52]. Unter Laserbedingungen tritt zwischen LUMO und HOMO ein zunehmend besetzter Zustand auf, der energetisch unterhalb des LUMO liegt und aus diesem innerhalb

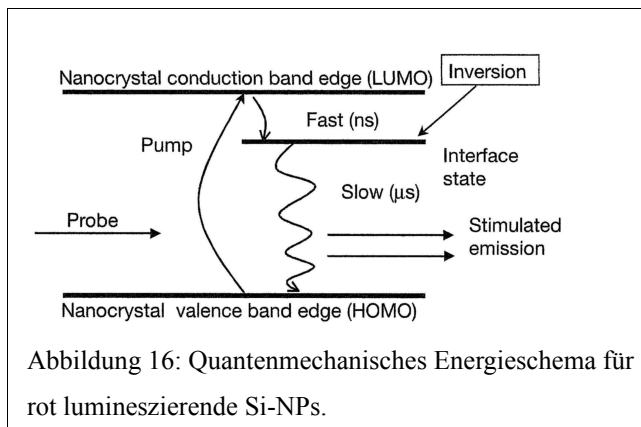


Abbildung 16: Quantenmechanisches Energieschema für rot lumineszierende Si-NPs.

von ns gefüllt wird (Abbildung 16). Die anschließende Relaxation in das HOMO erfolgt unter Lichtemission und ist deutlich langsamer (μs -Bereich). Dadurch kann unter Laserbedingungen eine Populationsinversion von HOMO und langlebigem „Interface State“ erfolgen. Dies führt zu hohen Ausbeuten der PL. Die Existenz eines Übergangs im ns-Bereich, der zudem mit einem hohen Anfangs-Ener-

gieniveau assoziiert ist, schließt die Interpretation der UV-blauen Lumineszenz als F-Band-Lumineszenz (direkter LUMO \rightarrow HOMO-Übergang) zumindest nicht aus.

Die Lumineszenzeigenschaften von Si/SiO₂-Nanokompositen hängen sehr stark von der Präparationsmethode und der daraus folgenden strukturellen Verteilung ab. Im Unterschied zu allen bisher dargestellten Ergebnissen von ursprünglich frei vorliegenden und anschließend mit einer „gewachsenen“

Oxidschicht versehenen Si-NPs zeigen in eine SiO₂-Matrix durch H₂-vermitteltes Sputtern eingebrachte Cluster [53] gänzlich andere Lumineszenzeigenschaften [54]. Ursprünglich auf diesem Wege dargestellte Partikel zeigen zunächst aufgrund der Präsenz von DBs keine sichtbare Lumineszenz. Werden diese Proben oxidiert, treten nebeneinander „blaue“ und „rote“ PL auf. Bei zunehmender Größe der SiO₂-Schicht, korrespondierend mit Schrumpfung der Si-Cluster von 10 auf 1 nm, bleibt in diesem Fall jedoch die

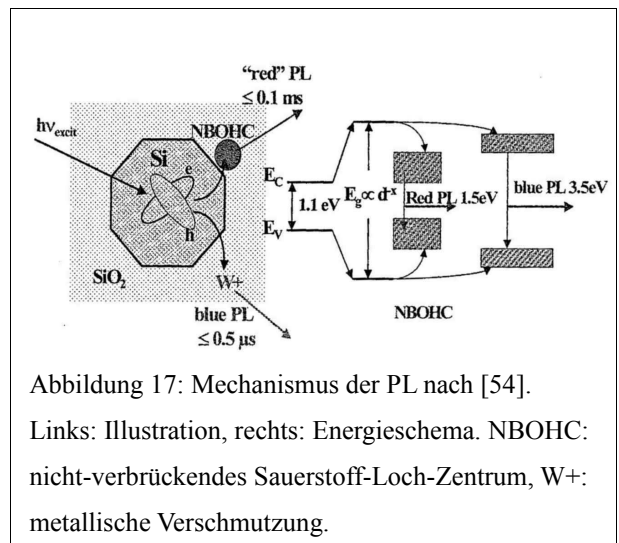


Abbildung 17: Mechanismus der PL nach [54].

Links: Illustration, rechts: Energieschema. NBOHC: nicht-verbrückendes Sauerstoff-Loch-Zentrum, W+: metallische Verschmutzung.

Emissionswellenlänge trotz der sich vergrößernden Bandlücke konstant. Diese nimmt lediglich Einfluss

auf die nötige Anregungswellenlänge, welche mit mit der Clustergröße nach QC abnimmt. Die größenunabhängige Spektralposition der Emission lässt auf Rekombinationszentren außerhalb des Clusters schließen. Die diskreten Lumineszenzbänder („blau“ und schnell, „rot“ und langsam) werden in diesem Fall ausschließlich in der SiO₂-Matrix lokalisierten Spezies zugeschrieben (vgl. Abbildung 17), namentlich Verunreinigungen durch Metallatome (W⁺) und Defekten (NBOHC). Die gezielte Anreicherung der Matrix mit einer der beiden Spezies ermöglicht die Verifikation verschiedener Zeitskalen beider Bänder. Dies alles zeigt, dass bei wachsendem SiO_x/Si-Verhältnis die Mechanismen der Lumineszenz weniger vom Si-Cluster und zunehmend von der wachsenden SiO_x-Schicht abhängen.

Abseits der Clustergröße und SiO_x-Schicht können, wie beim PS, auch angebundene Funktionalitäten die Lumineszenzeigenschaften von Si-NPs bestimmen, da sich ein Exciton über ungefähr 20 (Si-) Atome erstreckt [54]. Während Alkylketten kaum eine Veränderung der PL im Vergleich zu unfunktionalisierten Clustern verursachen [1,43], nehmen funktionale Reste einen signifikanten Einfluss [37]. Bei Sauerstoffderivaten zeigt sich, dass Carboxylgruppen einen wesentlich höheren Einfluss nehmen als Ester: die PL wird rotverschoben und im Spektrum zeigen sich zusätzliche Schultern, während Ester nur eine marginale Rotverschiebung induzieren. Bemerkenswert ist, dass in dieser Studie auch geringe Modifikationseffizienzen der Si-NPs ausreichen, um diesen Effekt zu demonstrieren. Dies unterstreicht den Einfluss, den =O- und O⁻-Gruppen bei hohen Modifikationseffizienzen haben sollten.

Der Einfluss der Kettenfunktionalität auf die PL des Si-NPs hängt vom Abstand der Funktionalität vom Si-Cluster ab. Es liegen nicht genug Daten vor, um eine quantitative Aussage zu treffen, der qualitative Effekt ist in [45] für ultrakleine Si-NPs gezeigt. Wird die selbe Funktionalität (in diesem Fall R=(CF₃)CH₂PhCONH-DNA) an der ω-Position zuvor alkylierter Partikel eingefügt, so sind die PL-Eigenschaften der erhaltenen Si-NPs deutlich abhängig von der Kettenlänge des hydrosilylierten Alkens. Im Fall von hexyl-R findet sich $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$; im Fall von octyl-R verschieben sich beide Wellenlängen um 50 nm zu $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$, wobei die Emission zusätzlich eine Schulter bei $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$ trägt. Ein Vergleich zu H-funktionalisierten Si-NPs wird hier nicht gezogen; die Eduktbeschreibung lässt jedoch die Vermutung zu, dass es sich um Material vergleichbar dem in [37] charakterisierten handelt ($\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em}} = 310 \text{ nm}$). Der verwendete Rest R ist sehr komplex, so dass die tatsächlich Einfluss nehmenden Zentren nicht identifiziert werden können, nichtsdestoweniger zeigen die Verschiebungen der Anregungswellenlänge und der Emissionswellenlänge, dass der Einfluss von Funktionalitäten im Bereich mittelgroßer CH₂-Ketten (6-8) nicht etwa in Cluster-nähe maximal ist, sondern mit wachsender Kettenlänge steigt. Es ist freilich zu erwarten, dass dies nicht unbegrenzt gilt.

1.2.4. Anwendung

Die industrielle Verfügbarkeit größerer Mengen von Si-NPs eröffnet ein breites Anwendungspotential. Viele Ideen befinden sich in Machbarkeitsstudien, und in einigen Jahren wird sich zeigen, ob Si-NPs in ihrer Innovationskraft den Erwartungen gerecht werden. Einige praktische Beispiele sind bereits realisiert. Sie lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Nutzung der spezifisch nanokristallinen Eigenschaften als Ausgangsmaterial für Festkörper-Si-Systeme und Nutzung der Lumineszenzeigenschaften.

Unter die erste Kategorie fällt eine unlängst veröffentlichte Studie, die zeigen konnte, dass sich aus mittelgroßen bis großen Si-NPs aus einem Mikrowellenreaktor thermisch mikrokristalline Schichten herstellen lassen [55]. Die Ausbildung makroskopischer Si-Aggregate erfolgt nicht durch Versinterung, sondern durch Schmelzen individueller Partikel. Die Temperatur für diesen Prozess sind dabei gegenüber dem Festkörper um 600 °C auf lediglich 700 °C abgesenkt. Damit steht ein kosten- und energieeffizienteres Verfahren zur Herstellung von dünnen Si-Schichten zur Verfügung. Für viele industrielle Zwecke wird kein hochreines Silicium benötigt, dieses Niedertemperaturverfahren könnte diesen Markt kostengünstig bedienen.

Die kolloidale Löslichkeit von ultrakleinen bis kleinen Si-NPs macht sie zum viel versprechenden Precursor im Feld der druckbaren Elektronik. Die Auftragung der Suspensionen auf flexible Substrate mit anschließender Co-Kristallisation durch Laser könnte in naher Zukunft die Grundlage für neue Chiparchitekturen liefern. Auch befinden sich kostengünstige Solarzellen auf der Basis dieses Ansatzes in der Entwicklung. Da die Leitfähigkeit der unter Verarbeitungsbedingungen an Luft ursprünglichen SiO₂-Hülle durch Tunneleffekte nicht zwingend Null sein muss, ist in diesem Anwendungsbereich die Kontrolle der Oberflächenchemie keine zwingende Vorbedingung für die bereits stattfindende Grundlagenforschung.

Die sehr hohen Quantenausbeuten der Lumineszenz von Si-NPs, kombiniert mit der sehr kleinen Größe von ultrakleinen bis kleinen Partikeln und ihrer kontrollierbaren Oberflächenchemie, machen sie zu geeigneten Fluoreszenzmarkern im biomedizinischen Bereich. Oligonucleotidfunktionalisierte Si-NPs zeigen selektive Markierung komplementärer DNA [45]. Untersuchungen an SiO₂-Partikeln wiesen diese als nur gering toxisch aus [56]. Sollte dies auch für Si-NPs zutreffen, hätte man mit ihnen eine neue Klasse von Fluoreszenzfarbstoffen für die *in vivo*-Markierung von Biomolekülen an der Hand.

Die extrem effiziente, Si-basierte Lumineszenz birgt das Potential, PS-basierte Technologie aus ihrer Sackgasse (s.S. 14) zu führen. In [57] ist eine solche Kombination von Si-NPs und PS zur Herstellung einer LED bereits beschrieben. Auch die Konzeptskizze eines Siliciumlasers [36] basiert auf der Inte-

gration der beiden Systeme. Das Hauptproblem der PS/Si-NP-Kombination besteht allerdings derzeit noch in der Etablierung eines stabilen und elektrisch leitfähigen Interfaces der beiden Regimes. Ihre volle theoretische Effizienz konnten Si-NPs in solchen Prototypen bislang nicht zeigen.

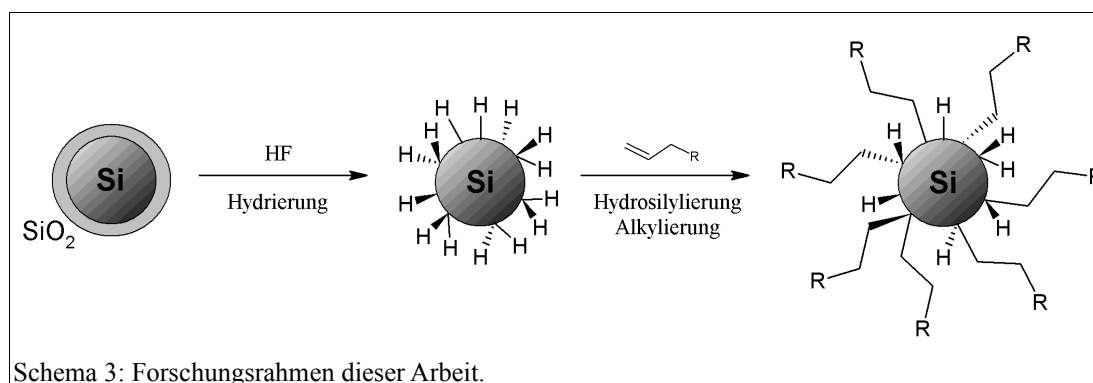
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Problemstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Oberflächenchemie industriell hergestellter Si-NPs. Sie entstammen einem Heißwand- und einem Mikrowellenreaktor (vgl. S. 16). Die beiden Pulver unterscheiden sich in der Primärpartikelgröße (groß bis sehr groß im HWR-Fall, mittelgroß im MWR-Fall) und somit in ihrer spezifischen Oberfläche. Dies hat Einfluss auf die Reaktivität, wie sich bereits an der spontanen Umsetzung mit Sauerstoff zeigt: HWR-Pulver oxidiert langsam und ohne sichtbaren Effekt, MWR-Pulver ist in größeren Mengen pyrophor. Beiden Pulvern ist eine hohe Affinität zu Sauerstoff gemein, weswegen sie neben SiH-Gruppen aus der Darstellung hauptsächlich mit amorphen SiO_x -Schichten bedeckt sind. Das Primärziel dieser Arbeit besteht in der Entfernung der SiO_x -Schichten und der Etablierung einer gegen Oxidation schützenden Funktionalisierung.

Zur Entfernung des Sauerstoffs kann nur die Bildung von stärkeren Si-F-Bindungen genutzt werden ($\Delta H_{\text{Si-O}}=368 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Si-F}}=582 \text{ kJ/mol}$ [1]). Der Einsatz von HF ermöglicht prinzipiell die Entfernung des Sauerstoffs und etabliert eine für weitere Funktionalisierung geeignete Hydridschicht. In wässrigen HF-Systemen stellt sich jedoch ein Gleichgewicht durch Rückreaktion der SiH-Schicht mit Wasser zu SiO_x ein (vgl. S. 19). Daher wird in dieser Arbeit wasserfreier Fluorwasserstoff zur Entfernung der Oxid- und Etablierung der Hydridschicht eingesetzt.

Da auch SiH-Gruppen nur unter Schutzgas stabil sind, müssen sie in einem zweiten Schritt partiell ersetzt werden, um sie gegen den Angriff von Wasser und Sauerstoff abzusichern. Die Etablierung von Si-C-Bindungen an der Oberfläche erscheint hierfür strategisch günstig, da sie über eine Vielzahl von Mechanismen leicht zugänglich, thermisch relativ stabil und chemisch fast inert ist. Durch Hydrosilylierung von Alkenen können bis zu 50% der Wasserstoffatome an der Oberfläche durch organische Reste substituiert werden. Verbleibendes Hydrid sollte durch sterische Effekte gegen Oxidation geschützt sein (vgl. S. 3).



Schema 3: Forschungsrahmen dieser Arbeit.

Da alle relevanten Oberflächenspezies (CH, SiH, SiO) IR-Aktivität zeigen, werden in dieser Arbeit FTIR-Spektren zur Bestimmung der Effizienz von Hydrierung und Alkylierung verwendet und mit der Variation von verschiedenen Reaktionsparametern in Bezug gesetzt. Ziel ist dabei, die geeignete Prozessführung für Hydrierung und Alkylierung zu ermitteln. Reaktivitätsunterschiede zwischen den Edukten sind zu erwarten und sollen demonstriert werden. Festkörper-NMR-Spektroskopie liefert genauere Einsichten in die Konstitution der dargestellten Oberflächen.

Die Funktionalisierung von nanokristallinen Systemen beeinflusst deren physikalische Eigenschaften durch das hohe Oberflächen/Kern-Verhältnis. Daher sind Einflüsse verschiedener Substituenten auf die Morphologie der erhaltenen Si-NPs zu erwarten und werden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

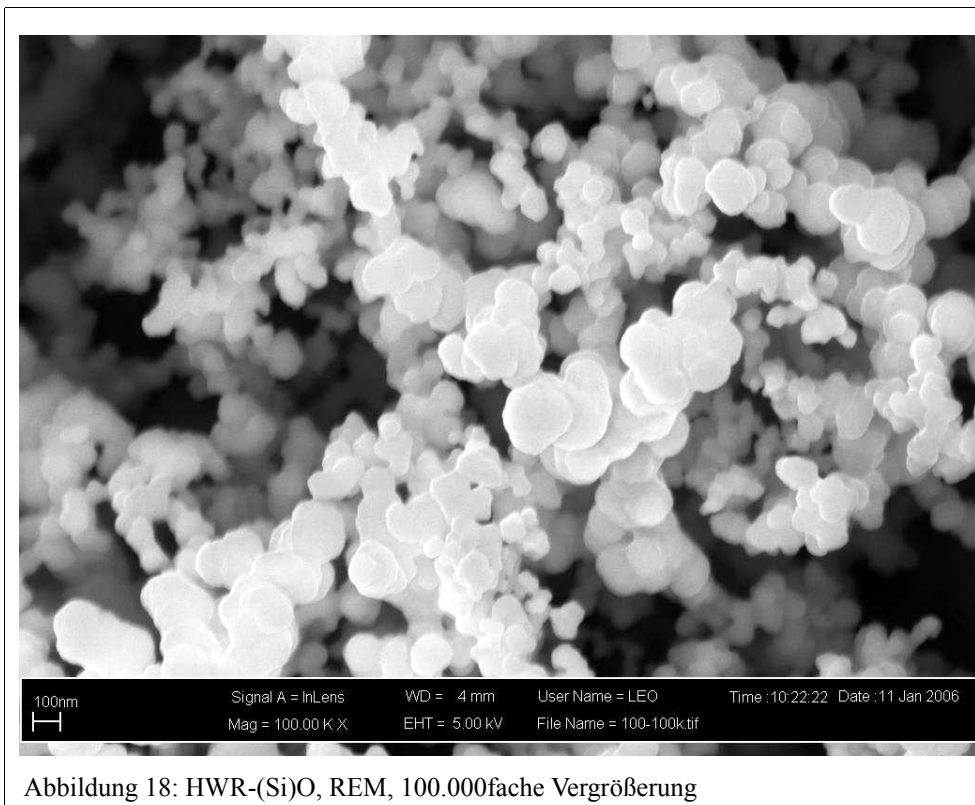
Über die Variation von Reaktionsparametern der Alkylierung sowie die Aufklärung von Nebenprodukten in kombinierten Hydrierungs-/Alkylierungsreaktionen kann der hohe Anteil an Oberflächenatomen darüber hinaus zu tieferen Einsichten in Mechanismen sowohl der Hydrierung als auch der Alkylierung führen. So soll diese Arbeit auch einen mechanistischen Beitrag zur Oberflächenchemie von Siliciumsystemen liefern.

Unter spezifischen Bedingungen lassen sich aus den mittelgroßen bis großen Si-NPs der Edukte ultrakleine bis kleine, quantitativ alkylierte, kolloidal lösliche und UV-lumineszente Partikel gewinnen [66]. Die Charakterisierung dieser *c*Si-NPs hinsichtlich ihrer Oberflächenchemie und Lumineszenzeigenschaften ist zweites Primärziel dieser Arbeit. Dabei liefert die Anbindung unterschiedlicher Funktionalisierungen und deren Einfluss auf die PL Einsichten in die zugrunde liegenden Mechanismen. Der Einfluss der angebundenen Reste auf physikalische Eigenschaften wie PL, Aggregatzustand und Löslichkeit ermöglicht die Darstellung maßgeschneiderter Si-Cluster.

2.2. Eigenschaften der Edukte

Die Ausgangsstoffe dieser Arbeit wurden industriell hergestellt. Es handelt sich um Siliciumnanopartikel aus einem Heißwandreaktor (HWR-Si-NPs) und einem Mikrowellenreaktor (MWR-Si-NPs). Beide Edukte sind braune Pulver, wobei die HWR-Si-NPs in einem dunkleren Braun erscheinen. Bei Bestrahlung mit einer UV-Handlampe zeigt keines der Pulver PL. Die Dichte der MWR-Si-NPs ist weitaus geringer als die der HWR-Si-NPs.

Im REM zeigen sich signifikante morphologische Unterschiede. Das HWR-Pulver (Abbildung 18) besteht aus großen bis sehr großen Partikeln (50-300 nm), polykristallinen Aggregaten der Primärpartikel [41]. Das MWR-Pulver besteht dagegen aus einem nanokristallinen Netzwerk mittelgroßer Partikel im Bereich von 5-10 nm (Abbildung 19). Diese Netzwerkstruktur bedingt die geringere Dichte des Materials.



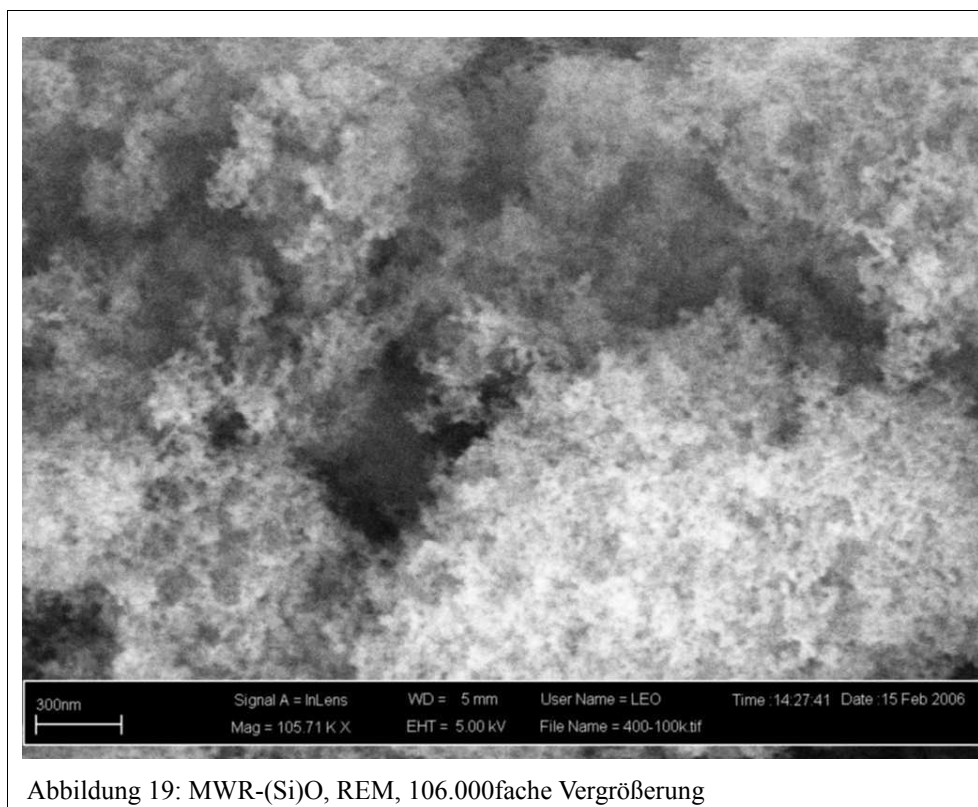


Abbildung 19: MWR-(Si)O, REM, 106.000fache Vergrößerung

Die Komposition der Oberfläche beider Pulver wird von der Präsenz von SiOSi-Spezies dominiert, wie FTIR-Spektren zeigen. Darüber hinaus liefern beide Pulver im ESR bei Raumtemperatur ein breites, unspezifisches Signal bei 3330 G, Anzeichen für die Präsenz von Dangling Bonds. Im Fall des HWR-Pulvers sind auf der Oberfläche neben SiO_x bereits im Edukt Spuren von CH- und SiH-Spezies auszumachen (Abbildung 20). Durch die heterogene Partikelgrößenverteilung und ein relativ niedriges Oberflächen/Kern-Verhältnis liefern alle oberflächensensitiven Messmethoden (FTIR, Festkörper-NMR) auch nach Funktionalisierung ein gegenüber dem MWR-Pulver ungünstigeres Signal/Rauschen-Verhältnis. Das MWR-Pulver offenbart im FTIR die Präsenz nativer SiH-Spezies aus der Darstellung (Abbildung 21). Sie liegen als SiH_x vor, ein Hinweis, dass die Oberfläche der Kristallite $\{100\}$ -orientiertem, flachem Si analog sind (vgl. Abbildung 3, S. 3). Auch in diesem Fall liegen daneben Spuren von CH vor.

Beide Pulver gehen in Kontakt mit ethanolischer KOH unter Gasentwicklung innerhalb von wenigen Minuten vollständig in Lösung. Sie zeigen in Kontakt mit Luft, Sauerstoff und Stickstoff eine Gewichtszunahme. Die Reaktion mit Stickstoff hat ihre Grundlage wahrscheinlich in der Absättigung der DBs. Sie verhindert eine BET- Charakterisierung der Oberfläche.

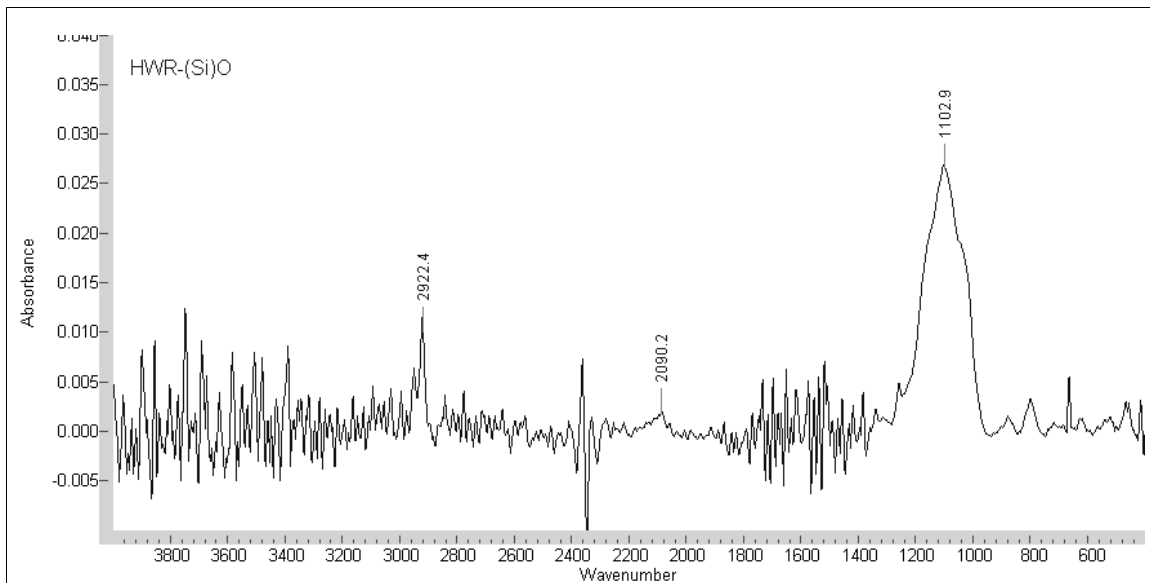


Abbildung 20: HWR-(Si)O, FTIR. Das hohe Grundrauschen im Bereich von 3000-4000 cm⁻¹ und 1400-1800 cm⁻¹ resultiert aus der Präsenz adsorbierten Wassers und einer heterogenen Partikelgrößenverteilung. An der Oberfläche zeigen sich CH (2922,4 cm⁻¹) und SiH (2090,2 cm⁻¹) in Spuren neben Si-O-Si (1102,9 cm⁻¹) als Hauptbestandteil.

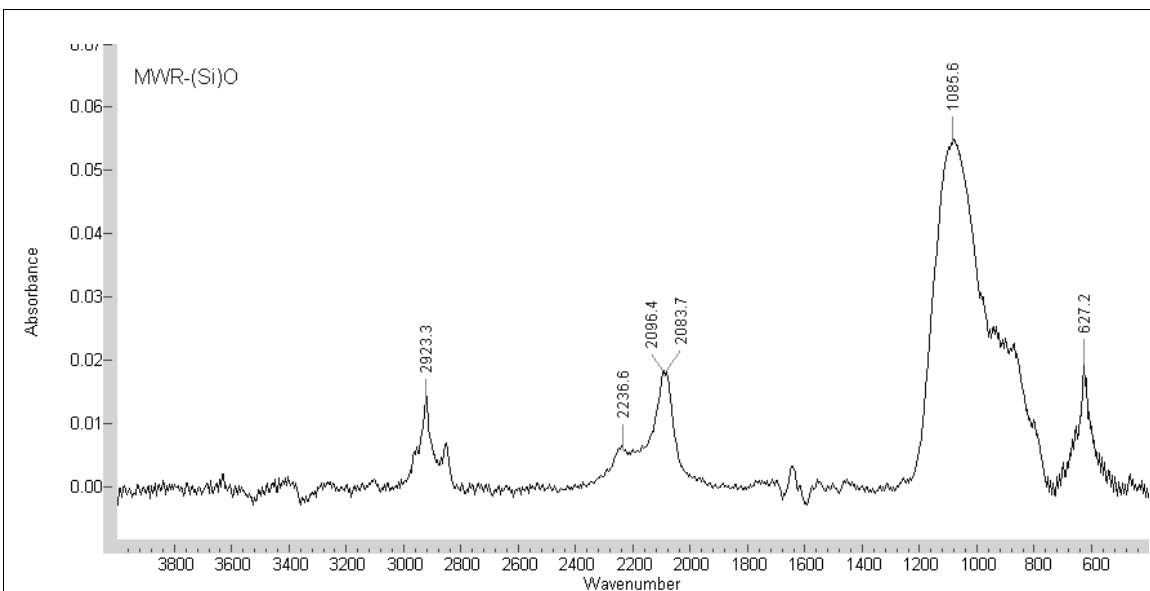


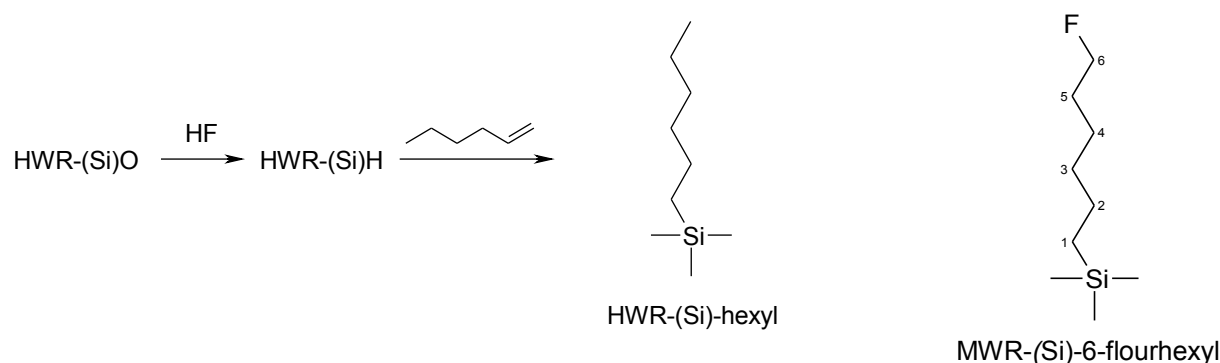
Abbildung 21: MWR-(Si)O, FTIR. Neben Si-O-Si (1085,6 cm⁻¹) ist die Präsenz von SiH₂ durch die Existenz von zwei Valenzschwingungen bei 2096,4 und 2083,7 cm⁻¹ und der δ SiH₂-Schwingung bei 627,2 cm⁻¹ ersichtlich. Die Schwingung bei 2236,6 cm⁻¹ charakterisiert eine hydridische Spezies in Nachbarschaft zu Sauerstoff, OSi-H.

2.3. Zur Nomenklatur und graphischen Darstellung

Für modifizierte Siliciumoberflächen existiert bislang keine verbindliche Nomenklatur, je nach Forschungsschwerpunkt verwenden Autoren die verschiedensten Benennungssysteme. Aus Gründen der Übersichtlichkeit gilt für diese Arbeit das folgende System:

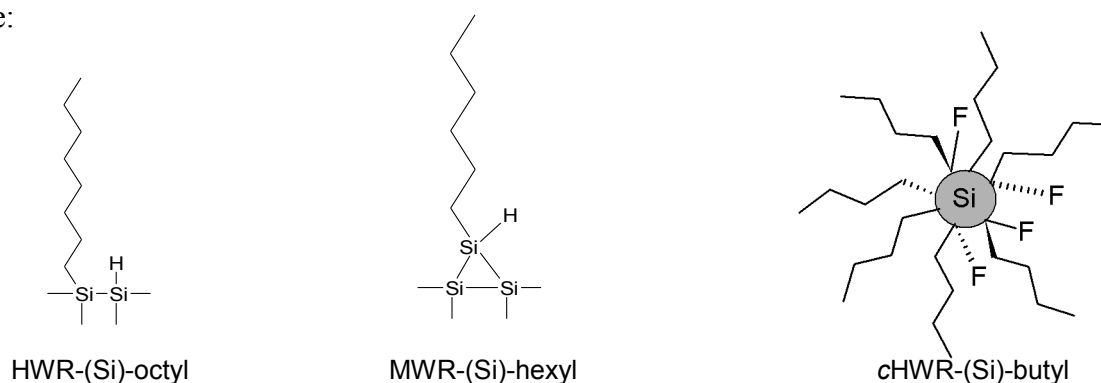
Siliciumkristallite werden mit dem Zeichen „(Si)“ abgekürzt. Die Quelle (Heißwand-/ Mikrowellenreaktor) wird abgekürzt vorangestellt. Im Falle kolloidaler Teilchen wird zusätzlich ein „c“ vorangestellt. Unbehandelte und voroxidierte Edukte werden durch die Endung „O“ kenntlich gemacht, hydrierte Zwischenprodukte durch „H“. Im Falle alkylierter Oberflächen wird die Siliciumoberfläche als längste Kette, die Funktionalisierung als Seitenkette aufgefasst. Der Siliciumoberfläche wird die höchste Priorität zugewiesen, so dass die Nummerierung der C-Atome der Seitenkette unabhängig von etwaigen Resten am Si-gebundenen C-Atom mit 1 beginnt.

Beispiele:



Wird im Folgenden von modifizierten Pulveroberflächen berichtet, werden diese gemäß ihrer wahrscheinlichen Konstitution ($\{111\}$ - oder $\{100\}$ -analog) ausschnittsweise dargestellt. *c*Si-NPs werden als Gesamtmodell gezeigt, um dem gänzlich anderen Verhältnis von Kern und Funktionalisierung Rechnung zu tragen. Die Darstellungen sind nicht maßstabsgetreu.

Beispiele:



2.4. Modifikationen der Oberfläche nanokristalliner Pulver

2.4.1. Spektroskopische Merkmale alkylierter Si-NPs

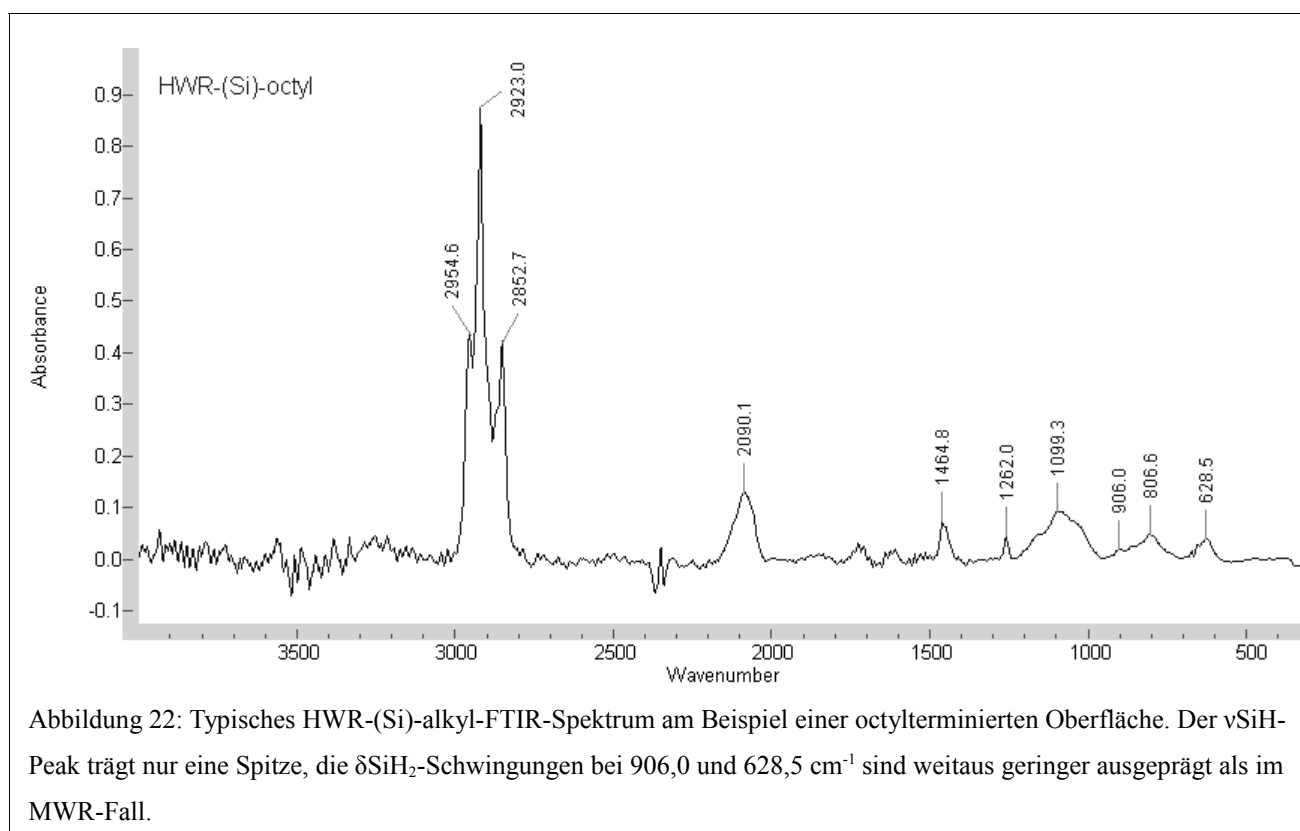
In der Forschung zu Oberflächenmodifikationen von Siliciumsystemen hat sich die FTIR-Spektroskopie als primäres Analyseverfahren durchgesetzt, da sie oberflächensensitiv ist und halbquantitative Aussagen über die relative Verteilung von Oberflächenspezies trifft. Im nanoskaligen Bereich müssen dabei einige Abweichungen vom Schwingungsverhalten analoger molekularer Spezies berücksichtigt werden; im Allgemeinen verhalten sich die IR-aktiven Bindungen aber denen in Molekülen recht ähnlich. Bei der Interpretation einiger weniger Schwingungen herrscht Uneinigkeit in der Literatur. Daher werden im folgenden Überblick über die für diese Arbeit relevanten Schwingungen Referenzen angegeben.

Wellenzahl ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$)	Spezies	Schwingung	Intensität ^{*)}	Referenz
3598	COOH	$\nu(\text{HOC}=\text{O})$	s	[58]
3370-3450 (breit)	O-H	$\nu(\text{O-H})$	s	[58]
3335	N-H	$\nu(\text{N-H})$	m	[16]
3075	C=C-H	$\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$	w	[13]
2955	C-H	$\nu_a(\text{CH}_3)$	s	[13]
2924	C-H	$\nu_a(\text{CH}_2)$	s	[13]
2878	C-H	$\nu_s(\text{CH}_3)$	s	[13]
2853	C-H	$\nu_s(\text{CH}_2)$	s	[13]
2250	OSi-H	Kombinationsschwingung	w	[14]
2090	Si-H, Si-H ₂ (Doppel)	$\nu(\text{SiH}), \nu(\text{SiH}_2)$	s	[1]
1715	C-O	$\nu(\text{C-O-C})$	m	[58]
1678	C-N	$\nu(\text{C-NH-C})$	m	[16]
1540-1630	C=O	$\nu(\text{C}=\text{O})$	s	[58]
1465	C-H	$\delta_a(\text{CH})$	m	[13]
1380	C-H	$\delta_s(\text{CH}_3)$	m	[13]
1385-1625	COOH	$\delta(\text{HOC}=\text{O})$	m	[16]
1260	Si-C	$\nu(\text{SiCH}_2)$	w	[59]
1199, 1126 (schmal)	FSi-C	Kombinationsschwingung	s	[60]
1080-1100 (breit)	Si-O	$\nu(\text{SiOSi})$	s	[12]
905	Si-H ₂	$\delta_a(\text{SiH}_2)$	w	[1]
790	C-Br	$\nu(\text{C-Br})$	m	[61]
626	Si-H ₂	$\delta_s(\text{SiH}_2)$	m	[1]

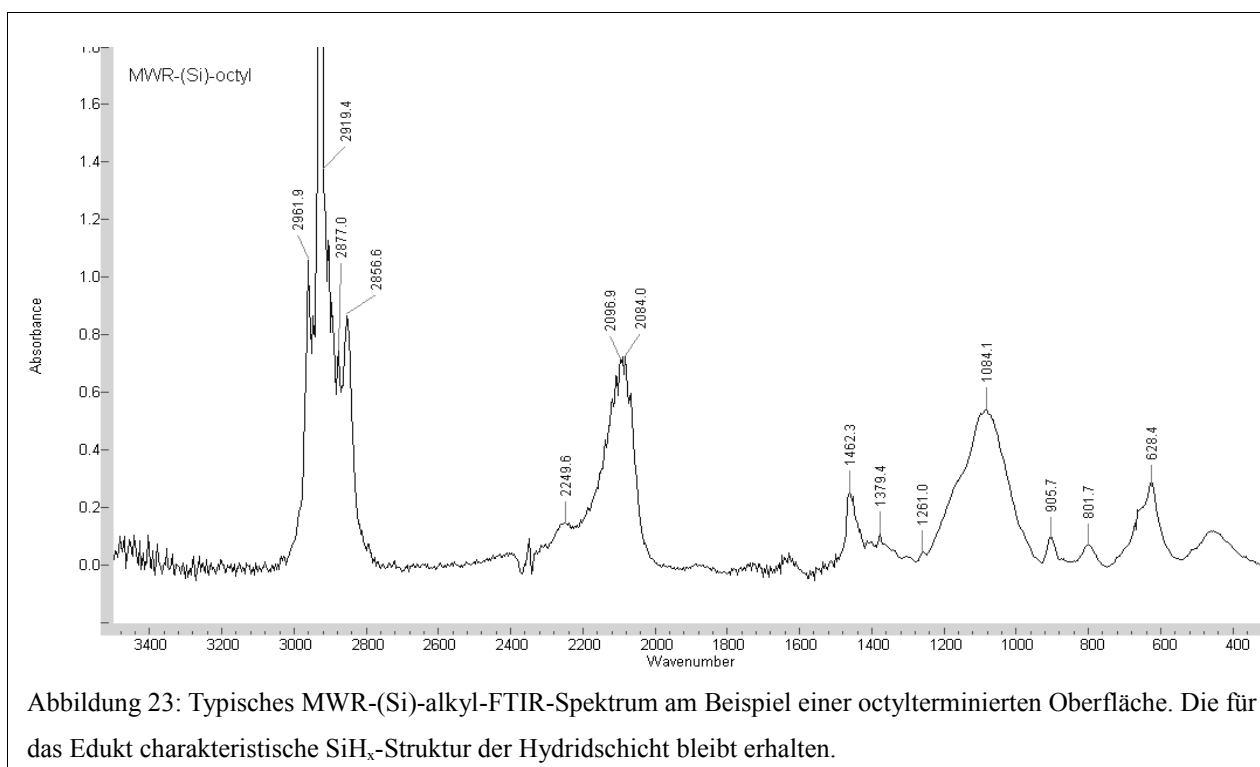
Tabelle 4: Auflistung der relevanten FTIR-Schwingungen. *)Relative Intensität der Schwingung bei gleicher Anzahl von schwingenden Bindungen. s = stark, m = mittel, w = schwach (wweak)

Ein typisches FTIR-Spektrum alkylierter HWR-Si-NPs zeigt Abbildung 22. Unterschiedliche Kettenlängen der hydrosilylierten Alkene nehmen lediglich Einfluss auf die Intensität der CH-Peaks, so dass

an dem hier abgebildeten Spektrum octylfunktionalisierter Si-NPs generelle FTIR-Merkmale besprochen werden können.



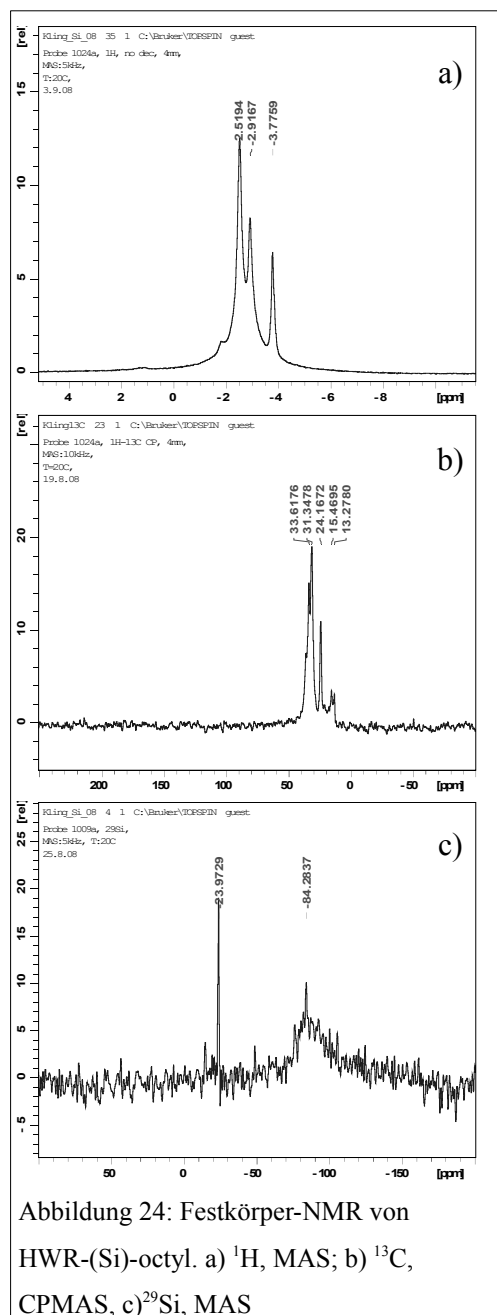
Da keine C=C-Doppelbindungssignale ersichtlich sind, können bereits im FTIR die Bildung einer kovalent angebondenen, organischen Hülle und die Abwesenheit physisorbierten Alkens vermutet werden. Ein weiteres Indiz hierfür ist das Auftreten der ν (SiCH₂)-Schwingung bei 1262 cm⁻¹. Valenzschwingungen der aliphatischen Hülle finden sich bei 2954, 2923 sowie 2852 cm⁻¹. Die symmetrische Valenzschwingung der endständigen CH₃-Gruppe fällt bei dieser Auflösung offenbar mit der asymmetrischen Valenzschwingung der CH₂-Gruppen zusammen, was zu einer hohen Intensität dieses Peaks beiträgt. Das ν (SiH)-Signal zeigt sich breit und mit einer einzelnen, diskreten Spitze. SiH_x-korrespondierende Deformationsschwingungen sind nur äußerst schwach ausgeprägt. HWR-(Si)H weist demgemäß eine {111}-analoge Oberflächenkonstitution auf. Sie ist weitgehend monohydridisch, ein Unterschied zum MWR-(Si)H, wo sich auch nach Alkylierung noch SiH_x-Signale finden (s.u.). Des Weiteren findet sich die Deformationsschwingung der organischen Hülle δ_a (CH) bei Wellenzahlen um 1465 cm⁻¹. Schließlich zeigt sich ν (SiOSi) als breite, schultertragende Schwingung mit einem Peak um 1100 cm⁻¹. Indikationen auf F-Si-Bindungen finden sich bei alkylierten Oberflächen nicht.



Viele der beschriebenen Peaks finden sich gleichermaßen auch in den FTIR-Spektren alkylierter MWR-Si-NPs (vgl. Abbildung 23). Durch ein höheres Signal/Rausch-Verhältnis liegen im CH-Valenzbereich die vier Valenzschwingungen trennscharf aufgelöst vor ($\nu_s(\text{CH}_3)$ bei 2877 cm^{-1}). Die asymmetrische Valenzschwingung der CH₂-Gruppen liefert überproportional hohe Intensitäten. Da ihre Breite auf wenige Wellenzahlen beschränkt ist, bleibt ihr Einfluss auf die Summe der Valenzschwingungsintegrale jedoch gering genug, um eine Vergleichbarkeit zwischen Proben zu gewährleisten. Die Konstitution der Hydridschicht bleibt nach Alkylierung erhalten. Neben der doppelten Valenzschwingung (2097 und 2084 cm^{-1}) und korrespondierenden Deformationsschwingungen (906 und 628 cm^{-1}), die für die {100}-Analogie des MWR-(Si)H sprechen, finden sich in den meisten Proben auch weiterhin OSi-H-Valenzen bei 2250 cm^{-1} . Aus der verschiedenartigen Konstitution der Hydridschichten von HWR- und MWR-(Si)H folgt auch ein Unterschied im Hydrid/Si-Verhältnis. Dies sollte nicht ohne Einfluss auf die Reaktivität der Pulver bleiben, wie zu zeigen sein wird.

Einen endgültigen Beweis für die kovalente Anbindung der organischen Hülle an die Si-NPs muss die FTIR-Spektroskopie schuldig bleiben, zumal die Interpretation der Schwingung im Bereich von 1260 cm^{-1} als Si-CH₂-Valenz nicht unumstritten ist. Daher müssen Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen hinzutreten, um diesen Beweis zu liefern.

Abbildung 24 zeigt die Festkörper-NMR-Spektren octyl-terminierter HWR-Si-NPs. BURIK berichtete, dass die im Festkörper erhaltenen Resonanzen denen vergleichbarer molekularer Spezies analog sind [12]. Der wesentliche Unterschied besteht in der Breite der Peaks und damit der Trennschärfe der Signale. Im ^1H -MAS, a), finden sich drei diskrete Peaks bei -2,5, -2,9 und -3,8 ppm. Sie können nach ihrer chemischen Verschiebung Si-gebundenen aliphatischen Ketten zugeordnet werden. Es finden sich weder Hinweise auf das im FTIR erkennbare Si-H noch auf die Präsenz von C=C-gebundenen Wasserstoffatomen. Letzteres schließt die Präsenz physisorbierten Alkens endgültig aus. Das ^{13}C CPMAS, b), ist den bisher publizierten sehr ähnlich. Es zeigen sich nur Kohlenstoffatome in der aliphatischen Region des Spektrums. Die Hauptsignale liegen bei 33,6; 23,3; 24,2; 15,5 und 13,3 ppm. Mögliche Si-C-Bindungen würden zwischen 0 und 15 ppm liegen. Die Bindung eines C-Atoms an Si reduziert dessen Mobilität und kann zu einer Verbreiterung des Signals führen (vgl. [12], [44]). Im hier vorliegenden Spektrum zeigt sich dies an einer breiten, unter den Hauptsignalen liegenden Peakbasis. Si-O-C-Bindungen um 55 ppm [44] finden sich nicht, eine Indikation, dass der oxidische Anteil der Proben isoliert von angebondenen Octylresten vorliegt. c) zeigt das erste ^{29}Si -MAS modifizierter Si-NPs, welches die Existenz einer kovalenten Si-C-Bindung durch einen scharfen Peak bei -23,9 ppm tatsächlich beweist. Daneben findet sich ein sehr breites, intensives Signal mit einer Spitze bei -84,3 ppm. Dies kann der SiOSi-Schicht zugeschrieben werden. Die Abwesenheit von ^{29}Si -MAS-Spektren in bisherigen Publikationen wird dort auf heterogene Oberflächentopographie und die Größenverteilung der Si-NPs zurückgeführt [44]. Da jedoch beide Eigenschaften auch den Pulvern dieser Arbeit gemein sind, erscheint eine andere Erklärung wahrscheinlicher: die Präsenz von Dangling Bonds vor und ihre Abwesenheit nach der Reaktion, wie im ESR ersichtlich, lassen darauf schließen, dass in bisherigen Studien Pulver erhalten wurden, die nicht DB-frei waren. DBs zerstören als freie Radikale den NMR-Effekt des Si. Durch die Existenz eines ^{29}Si -MAS-Spektrums ist somit gezeigt, dass zumindest ein signifikanter Anteil der modifizierten Si-NPs DB-frei ist.



2. Ergebnisse und Diskussion

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ist im Gegensatz zu FTIR sensitiv gegenüber unterschiedlichen Alkylresten. Tabelle 5 zeigt die gefundenen ^1H - und ^{13}C -Signale der in dieser Arbeit dargestellten alkylierten Si-NPs. Es werden nur klar akzentuierte Peaks aufgeführt, durch Überlagerung sind nicht alle Signale trennscharf unterscheidbar [12]. MWR-Si-NPs liefern im direkten Vergleich zu analogen HWR-Pulvern eine höhere Signalintensität. Im ^{13}C des MWR-(Si)-octyls erscheint daher das Signal des siliciumgebundenen C_1 -Atoms, im ^1H des MWR-(Si)-hexyls führt dies zu einem Summationseffekt nicht unterscheidbarer Signale um -3,1 ppm. Die chemischen Verschiebungen der Alkylketten ähneln sich stark und liegen sämtlich im aliphatischen Bereich. Bei langen Ketten steigt das Signal/Rausch-Verhältnis der HWR-Si-NPs an, so dass auch hier das Signal des siliciumgebundenen C_1 -Atoms gefunden wird. Höhere Signalintensität im Festkörper-NMR ist nicht allein von der Probenmenge (also hier: relativem Oberflächen/Kern-Verhältnis), sondern auch von der Ordnung des Systems abhängig. Bei annähernd gleichem Oberflächen/Kern-Verhältnis der HWR-Si-NPs lässt dies auf eine höhere Ordnung in Systemen mit längeren Alkylketten schließen (vgl. hierzu auch 2.4.4.).

Si-NP	^1H			^{13}C					Bemerkung	
HWR-(Si)-octyl	-2,5	-2,9	-3,8		13,3	15,5	24,2	31,3	33,6	
MWR-(Si)-octyl	-2,6	-2,9	-3,8	0,2	13,2		23,9	30,9	33,3	
HWR-(Si)-hexyl					13,5		24,3		34,2	
MWR-(Si)-hexyl		-3,1 ^{*)}	-3,8		13,3		24,4		34,1	^{*)} sehr breit
HWR-(Si)-butyl					12,4		26,9			Signalintensität gering
MWR-(Si)-butyl					12,7		27,4	31,7		
HWR-(Si)-decyl					12,5	13,5	24,3	31,8		
HWR-(Si)-dodecyl				1,3 ^{*)}		15,5	24,0	31,5		^{*)} sehr klein
HWR-(Si)-tetradecyl				2,4 ^{*)}		15,3 ^{§)}	24,0	31,5		^{*)} sehr klein. ^{§)} breit

Tabelle 5: Chemische Verschiebungen aliphatisch funktionalisierter Si-NPs

2.4.2. Modifikationseffizienz

Eine exakte Quantifizierung der Oberflächenspezies kann mit FTIR nicht geleistet werden, da die Kraftkonstanten der Schwingungen je nach chemischer Umgebung schwanken. Innerhalb der Schwingungsbreite bleibt allerdings die Intensität der SiOSi-Schwingung immer am höchsten, während $\nu(\text{CH})$ - und $\nu(\text{SiH})$ -Schwingungen vergleichbar stark sind. Um eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Proben zu gewährleisten, sind mathematische Operationen zumindest in erster Näherung ein gutes Mittel. Ausgehend von den Basislinien-zu-Peak-Integralen der Valenzschwingungen ergeben sich zwei Möglichkeiten der Auswertung:

1. Darstellung des relativen Anteils. Dies korrigiert die Spektren um die relative Gesamtabsorption und liefert relative Valenzschwingungsanteile, bezogen auf die Gesamtheit der größten Valenzschwingungen $\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{SiH})$ und $\nu(\text{SiOSi})$.

$$CH(\text{rel}) = \frac{\sum \int \nu(\text{CH})}{\sum \int \nu(\text{CH}) + \sum \int \nu(\text{SiH}) + \int \nu(\text{SiOSi})}$$

Gleichung 2: Relativer Anteil der Valenzschwingung am Beispiel von CH. Das Integral aller CH-Valenzschwingungen (i.d.R. von 3000-2800 cm^{-1}) wird durch die Summe der drei Valenzschwingungsintegrale von CH, SiH (i.d.R. von 2300-2000 cm^{-1}) und SiOSi (i.d.R. von 1200-1000 cm^{-1}) geteilt.

2. Ermittlung von Alkylierungs- und Oxidationsraten. Ausgehend von der Überlegung, dass nach Hydrierung vorhandene SiH-Gruppen entweder durch Hydrosilylierung zu angebundenen Alkylketten führen oder, wenn die Hydrosilylierung nicht erfolgt, mit Sauerstoff zu SiOSi-Schichten reagieren, werden in [44] die CH- und SiOSi-Valenzintegrale zum SiH-Valenzintegral in Bezug gesetzt. Die erhaltenen Relationen treffen nur indirekt Aussage über den Erfolg der Reaktionsschritte, da SiOSi aus mehreren Quellen stammen kann: Unvollständige Hydrierung, Nebenreaktion während der Hydrosilylierung oder Oxidation von nicht-abgeschirmten SiH-Gruppen nach unvollständiger Hydrosilylierung. Nichtsdestoweniger ermöglichen die so ermittelten „Raten“ Aussagen über den Erfolg der Gesamtmodifikation ($\text{Si-O} \rightarrow \text{Si-C}$) und somit den Vergleich verschiedener Ansätze.

$$A.R. = \frac{\sum \int \nu(\text{CH})}{\sum \int \nu(\text{SiH})} \quad \text{Gleichung 3: Alkylierungsrate AR nach [44].}$$

$$O.R. = \frac{\int \nu(\text{SiOSi})}{\sum \int \nu(\text{SiH})} \quad \text{Gleichung 4: Oxidationsrate OR nach [44].}$$

Aus den Alkylierungs- und Oxidationsraten kann auf die relativen Anteile zurückgerechnet werden. Der Übersichtlichkeit halber soll in der Beschreibung dieser Umrechnung gelten:

$$\sum \int v(CH) \equiv CH; \sum \int v(SiH) \equiv SiH; \int v(SiO) \equiv SiO$$

Für die Umrechnung gilt:

$$\frac{CH}{SiH} = A.R. \Leftrightarrow SiH * A.R. = CH; \frac{SiO}{SiH} = O.R. \Leftrightarrow SiH * O.R. = SiO$$

Da die Gesamtabsorption der Messung uninteressant ist, kann sie willkürlich auf 100 festgesetzt werden:

$$100 = CH + SiH + SiO = A.R. * SiH + SiH + O.R. * SiO = SiH (1 + A.R. + O.R.)$$

Gleichung 5: Fiktiver SiH-Wert aus Alkylierungs- und Oxidationsrate

Auflösen nach SiH liefert einen fiktiven Wert, der in Gleichung 2 eingesetzt werden kann. Analog sind auch die anderen Verhältnisse zugänglich:

$$CH = \frac{100}{1 + \frac{1}{A.R.} + \frac{O.R.}{A.R.}} \quad \text{Gleichung 6: Fiktiver CH-Wert aus Alkylierungs- und Oxidationsrate} \quad SiO = \frac{100}{1 + \frac{1}{O.R.} + \frac{A.R.}{O.R.}} \quad \text{Gleichung 7: Fiktiver SiO-Wert aus Alkylierungs- und Oxidationsrate}$$

2.4.2.1. Oxidative Vorbehandlung der Edukte

In dem Maße, wie die Hydrierung Grundlage der Funktionalisierung von Si-NPs darstellt, kommt der Existenz einer quantitativ bedeckenden SiO_x-Schicht Bedeutung zu. Erst der Einfluss eines angebundene Sauerstoff- oder Fluoratoms auf ein Siliciumatom und seine Umgebung ermöglicht es HF-Molekülen, die erwünschte SiH-Schicht zu etablieren (vgl. Abbildung 2, S. 2). Es ist davon auszugehen, dass die im FTIR hervortretende SiO_x-Schicht sich erst nach den Reaktorprozessen der Darstellung bildet. Gerade im Fall des HWR-Pulvers entstehen jedoch in Sinterprozessen polykristalline Aggregate; bezogen auf die Oberfläche der Primärpartikel stellt dies eine partielle Abschirmung von Oberflächenregionen durch die Sinterhülle dar. Kommt es bei anschließendem Luftkontakt aber nur zur partiellen Oxidation, so dass SiO_x-Inseln neben nicht- oder teiloxydierten Regionen existieren, so würden auch nur diese Inselregionen an Folgereaktionen (Hydrierung/Hydrosilylierung) teilnehmen. Nicht quantitativ voroxydierte Regionen der Si-NP-Oberfläche sollten demgemäß erst nach der Alkylierung des Gesamtpartikels mit Sauerstoff reagieren.

Diesen Überlegungen folgend wurde der Einfluss einer Oxidation der Partikel vor Hydrierung untersucht. Als Indikator für eine Begünstigung der Funktionalisierung dienen relative Anteile von SiOSi-

2. Ergebnisse und Diskussion

Schwingungen in alkylierten Si-NPs unter der Annahme, dass die im FTIR-Spektrum auftretenden SiO_x-Gruppen nach oben beschriebener Weise Folge einer unvollständigen Hydrierung/ Hydrosilylierung sind. Für Hydrierung und Hydrosilylierung wurden gleiche Bedingungen gewählt, als Alken wurde 1-Octen verwendet.

Oxidationsmittel	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
-	0,61	0,06	0,34	10,73	5,98
Luftstrom	0,69	0,09	0,24	6,14	2,23
H ₂ O _(g)	0,66	0,09	0,25	7,52	2,85
O ₂ über P ₄ O ₁₀	0,66	0,15	0,19	4,38	1,25
O ₂ /H ₂ O _(g)	0,67	0,16	0,17	4,29	1,10

Tabelle 6: Einfluss der Oxidation der Si-NPs auf die Modifikationseffizienz am Beispiel von HWR-(Si)-octyl. Gleiche Mengen Pulver wurden im Exsikkator für eine Woche dem Oxidationsmittel ausgesetzt bzw. für den gleichen Zeitraum von Luft durchströmt.

Wie aus den relativen Anteilen der Oberflächenspezies ersichtlich (vgl. Tabelle 6), profitiert HWR-(Si)O von einer Oxidation. Nicht voroxidiertes Pulver zeigt nach Hydrierung und Hydrosilylierung den höchsten relativen Anteil an SiOSi-Gruppen. Durchströmen mit Luft und Kontakt mit Wasserdampf führen zu einer messbaren Absenkung dieses Anteils; noch deutlicher ist der Effekt bei der Verwendung von Sauerstoff. Bei vergleichbarem CH-Gehalt ändert sich daneben vor allem der Gehalt an SiH, bei Verwendung von Sauerstoff ist er doppelt so hoch wie in den übrigen Fällen. Bei ähnlichem CH- und niedrigem SiO-Gehalt zeigt dies die Schutzfunktion der Alkylgruppen auf nachträgliche Oxidation. Die im Vergleich niedrigen „Alkylierraten“ täuschen, da sie im Kontext mit den niedrigen Oxidationsraten gesehen werden müssen: hohe Oxidationsraten bedingen durch die daraus ersichtliche Vernichtung von SiH auch eine Erhöhung der auf den SiH-Gehalt bezogene Alkylierraten. Der positive Einfluss von Sauerstoff ist durch die Etablierung einer durchgängigen SiO_x-Schicht erklärbar. Die so erhaltene Schicht begünstigt den HF-Angriff und die Hydrosilylierung. Damit ist die Hypothese der Konstitution der SiO_x-Schicht in „Inseln“ für HWR-(Si)O bekräftigt.

Oxidationsmittel	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
-	0,64	0,13	0,23	4,80	1,69
Luftstrom	0,38	0,16	0,46	2,42	2,95
H ₂ O _(g)	0,50	0,17	0,33	2,92	1,97
O ₂ über P ₄ O ₁₀	0,68	0,09	0,23	7,25	2,46
O ₂ /H ₂ O _(g)	0,52	0,28	0,20	1,83	0,72

Tabelle 7: Einfluss der Oxidation von MWR-Si-NPs auf die Modifikationseffizienz am Beispiel von MWR-(Si)-octyl. Es wurden die gleichen Bedingungen wie beim HWR-(Si)-octyl gewählt.

MWR-(Si)O zeigt keinen konsistenten Trend bezüglich des Einflusses der Oxidation. Im Gegensatz zum HWR-Material unterliegt der CH-Gehalt beträchtlichen Schwankungen und ist bei nicht voroxidiertem Material im Vergleich bereits sehr hoch (vgl. Tabelle 7). Der SiH-Gehalt der alkylierten Pulver profitiert nicht von Luftstrom- oder Wasserdampfbehandlung, sinkt im Fall von Sauerstoffbehandlung und steigt bei kombinierter Behandlung mit Wasserdampf und Sauerstoff. Der Gehalt an SiO ist bei nicht voroxidiertem Material vergleichsweise gering, am höchsten nach Durchströmen mit Luft. Einschränkung muss hier darauf hingewiesen werden, dass MWR-(Si)O in Kontakt mit Stickstoff eine Gewichtszunahme zeigt. Da die Valenzschwingung von Silicium-Stickstoffspezies im FTIR mit vergleichbarer Kraftkonstante und bei sehr ähnlicher Wellenzahl wie SiOSi erscheint, ist der hohe „SiO-Gehalt“ sehr wahrscheinlich durch die Präsenz von SiN-Spezies vorgetäuscht.

Das unterschiedliche Verhalten der (Si)O-Pulver spiegelt die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und in der Morphologie der Edukte wider. Im Gegensatz zu HWR-(Si)O, das kaum SiH-Gruppen trägt und als polykristallines Aggregat vorliegt, ist MWR-(Si)O bereits aus der Darstellung mit hydridischen Spezies versehen und liegt in einem lockeren Netzwerkverbund vor. Abschirmende Effekte auf die Oberfläche eines Si-NP durch die Verdeckung an Sinterhälsen sind hier nicht zu erwarten. Die praktischen Konsequenzen, die sich aus diesem Vergleich ergeben, sind eine gezielte Oxidation des HWR-(Si)O-Pulvers mit Sauerstoff vor der Hydrierung und eine Vermeidung jeglichen Kontakts mit Oxidationsmitteln im MWR-(Si)O-Fall.

2.4.2.2. Prozessführung

Im Gegensatz zur Situation des PS, wo Hydrierung und Hydrosilylierung zwei ohne weiteres voneinander trennbare Prozesse sind, ist bei der Funktionalisierung von Si-NPs die Prozessführung von Interesse, da es sich hier um zwei nasschemische Reaktionen handelt, von denen zumindest eine – die Hydrierung – eine Gleichgewichtsreaktion darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher geklärt werden, inwiefern die Kombination von Hydrierung und Hydrosilylierung in Eintopfreaktionen oder ihre Trennung in zwei Schritte, mithin die An- oder Abwesenheit von HF während der Hydrosilylierung, Einfluss auf die Modifikationseffizienz nehmen.

Für die Hydrierung zeigt sich eine temperaturabhängige Effizienzsteigerung, die ihr Maximum bei 100 °C erreicht. Daher ist diese als Hydrierungstemperatur gewählt und bei allen Proben gleich.

In Tabelle 8 sind Darstellungsbedingungen für HWR-(Si)-octyl gezeigt, korrespondierende relative Anteile von Oberflächenspezies zeigt Abbildung 25. Probe I muss aus dieser Betrachtung ausgeklammert werden, da hier eine spezifisch abweichende Prozessführung vorliegt (vgl. hierzu 2.5.4.). Die

Daten zeigen einen relativ stabilen Trend über die Proben der Eintopfreaktion, Probe E stellt einen statistischen Ausreißer dar. Bei einstufiger Prozessführung werden unabhängig von Stoffmengenverhältnissen in den gewählten Grenzen mittlere Anteile¹ von CH(rel) = 0,68 (± 0,03), SiH(rel) = 0,13 (± 0,03) und SiO(rel) = 0,19 (± 0,04) erhalten. Zweitopfreaktionen liefern mit CH(rel) = 0,57 (± 0,10), SiH(rel) = 0,12 (± 0,07) und SiO(rel) = 0,31 (± 0,09) im Mittel ungünstigere Modifikationseffizienzen, jedoch bei größerer Standardabweichung. So ist Probe K ein Beispiel für eine Zweitopfreaktion, deren Modifikationseffizienz mit CH(rel) = 0,70, SiH(rel) = 0,10 und SiO(rel) = 0,20 im Bereich der Eintopfreaktionen liegt. Dies zeigt, dass im Fall der HWR-Si-NPs der wesentliche Nachteil an zweistufiger Prozessführung in einem möglichen Luftkontakt des HWR-(Si)H liegt. Wechselseitige Beeinflussungen von Hydrierung und Hydrosilylierung scheinen – nach den ermittelten Modifikationseffizienzen – zunächst nicht vorzuliegen. Die Hydrosilylierung unter Rückflussbedingungen verläuft mit vergleichbarem Erfolg wie unter erhöhtem Druck, die Proben L und M zeigen jedoch bei zweistufiger Prozessführung zumindest eine geringe Temperaturabhängigkeit. Signifikante Verdünnungseffekte sind nicht auszumachen.

Probe	Reaktionsführung	n(HF)/n(Si)	n(Octen)/n(Si)	T (in °C)	Bemerkung
A	Eintopf	8,04	17,20	180	
B	Eintopf	0,69	14,97	180	
C	Eintopf	8,64	12,62	180	
D	Eintopf	14,04	16,66	180	
E	Eintopf	2,67	20,55	180	
F	Eintopf	3,37	32,09	180	
G	Eintopf	0,63	8,64	180	
H	Eintopf	1,26	10,01	180	
I	(Eintopf)	3,81	18,92	180	Quarzfalle
J	Zweitopf	7,32	16,51	120	
K	Zweitopf	11,89	10,19	120	
L	Zweitopf	11,89	1,50	120	Verdünnt (6%)
M	Zweitopf	11,89	37,67	180	

Tabelle 8: HWR-(Si)-octyl, Prozessführung. $n(\text{Si})$: Näherung unter der Annahme, dass HWR-(Si)O nur aus Siliciumatomen besteht. T : Reaktionstemperatur nach Zugabe von Octen. *Probe I*: Reaktion ohne Metallkontakt, abweichende Prozessführung. Si, HF und 1-Octen wurden in einer Quarzfalle unter Stickstoffkühlung zusammengegeben, das auftauende Gemisch (an Luft) in den Autoklaven verbracht, der mit einer Teflonscheibe versiegelt wurde. *Probe L*: 6 m-% 1-Octen in n-Octan. Der hohe Überschuss an 1-Octen in Reaktionen bei unverdünnter Verwendung wurde eingesetzt, um eine quantitative Bedeckung der Pulveroberfläche zu erreichen.

¹ Relative Anteile und Standardabweichungen ohne Probe E

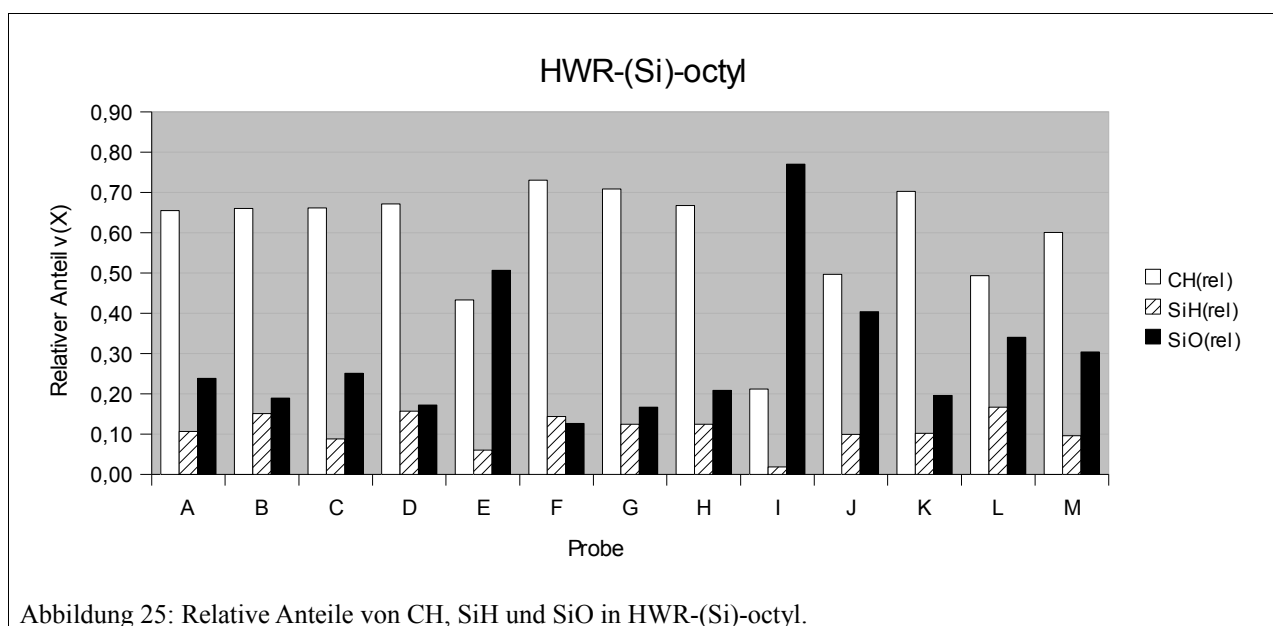


Abbildung 25: Relative Anteile von CH, SiH und SiO in HWR-(Si)-octyl.

Um die für HWR-(Si)-octyl beschriebenen Trends auf eine allgemeinere Reaktivitätsbetrachtung auszuweiten, sind Analysen von Reaktionen mit weiteren Alkenen nötig. HWR-(Si)-hexyl (s. Tabelle 9 und Abbildung 26) wird unter Eintopfbedingungen mit ähnlicher Modifikationseffizienz wie unter Zweitopfbedingungen erhalten, sofern für beide Alkylierungsschritte 180 °C gewählt werden (Probe A/ Probe B). Unter Rückflussbedingungen (Probe C) wird signifikant weniger SiH zu SiC umgesetzt, das SiO_x in der Probe bildet sich anschließend. Dass überhaupt Reaktion eintritt, liefert jedoch einen experimentellen Hinweis, dass es sich bei der thermisch induzierten Hydrosilylierung nicht um eine radikalische Reaktion handelt, da bei ca. 65 °C nicht die nötige Energie für die homolytische Spaltung der Si-H-Bindung im System vorliegt (vgl. Abbildung 4, S. 4). Auch nimmt die Zugabe eines Radikalstarters (Probe D/ Probe E) keinen signifikanten Einfluss auf die Modifikationseffizienz, eine weitere Stütze für einen nichtradikalischen Mechanismus.

Probe	Reaktionsführung	T (in °C)	Bedingungen	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)
A	Eintopf	180		0,56	0,14	0,30
B	Zweitopf	180		0,60	0,05	0,35
C	Zweitopf	65	Refl.	0,43	0,08	0,49
D	Zweitopf	65	Refl., ROOR	0,32	0,13	0,55
E	Zweitopf	65	Refl, ROOR, verdünnt	0,49	0,09	0,42

Tabelle 9: HWR-(Si)-hexyl, Prozessführung

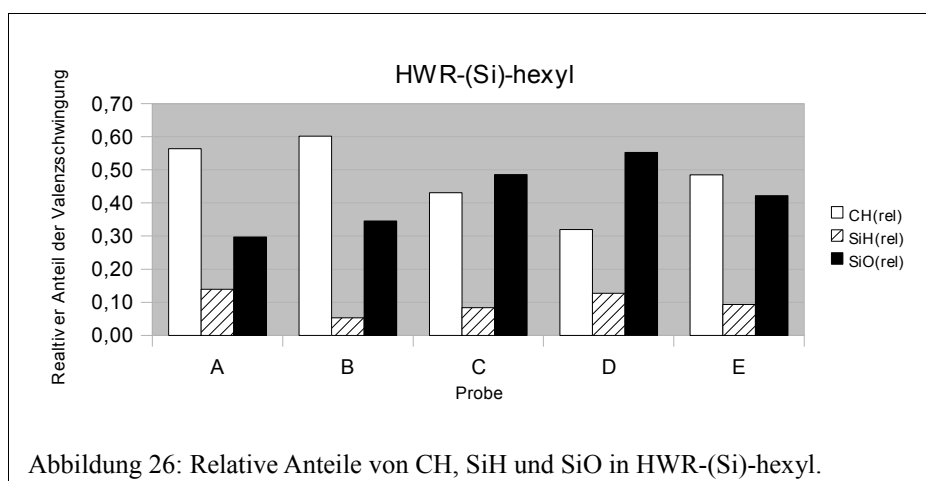


Abbildung 26: Relative Anteile von CH, SiH und SiO in HWR-(Si)-hexyl.

Bei der Darstellung von HWR-(Si)-decyl wurden in zwei stark kontrastierten Reaktionen sehr ähnliche Oberflächen erhalten. Eine Eintopfreaktion mit reinem 1-Decen liefert mit $\text{CH}(\text{rel}) = 0,72$; $\text{SiH}(\text{rel}) = 0,10$ und $\text{SiO}(\text{rel}) = 0,19$ nur eine unwesentlich höhere Modifikationseffizienz als eine Zweitopfreaktion mit verdünntem 1-Decen ($\text{CH}(\text{rel}) = 0,65$; $\text{SiH}(\text{rel}) = 0,19$; $\text{SiO}(\text{rel}) = 0,17$).

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der Alkylierung von HWR-Si-NPs die Prozessführung keinen signifikanten Einfluss auf die Modifikationseffizienz hat, sofern eine Temperatur oberhalb von 120 °C für die Hydrosilylierung gewählt wird. HWR-(Si)H kann demnach auf Vorrat hergestellt und problemlos unter Argon gelagert werden. Verdünnungseffekte sind nicht festzustellen, dies erlaubt die Arbeit mit verdünnten Lösungen, was gerade bei der Anbindung kostspieliger Alkene zu bevorzugen ist. Die gezeigte Reaktivität und Handhabbarkeit des HWR-(Si)H weisen somit eine große Ähnlichkeit zum PS auf (vgl. [13]).

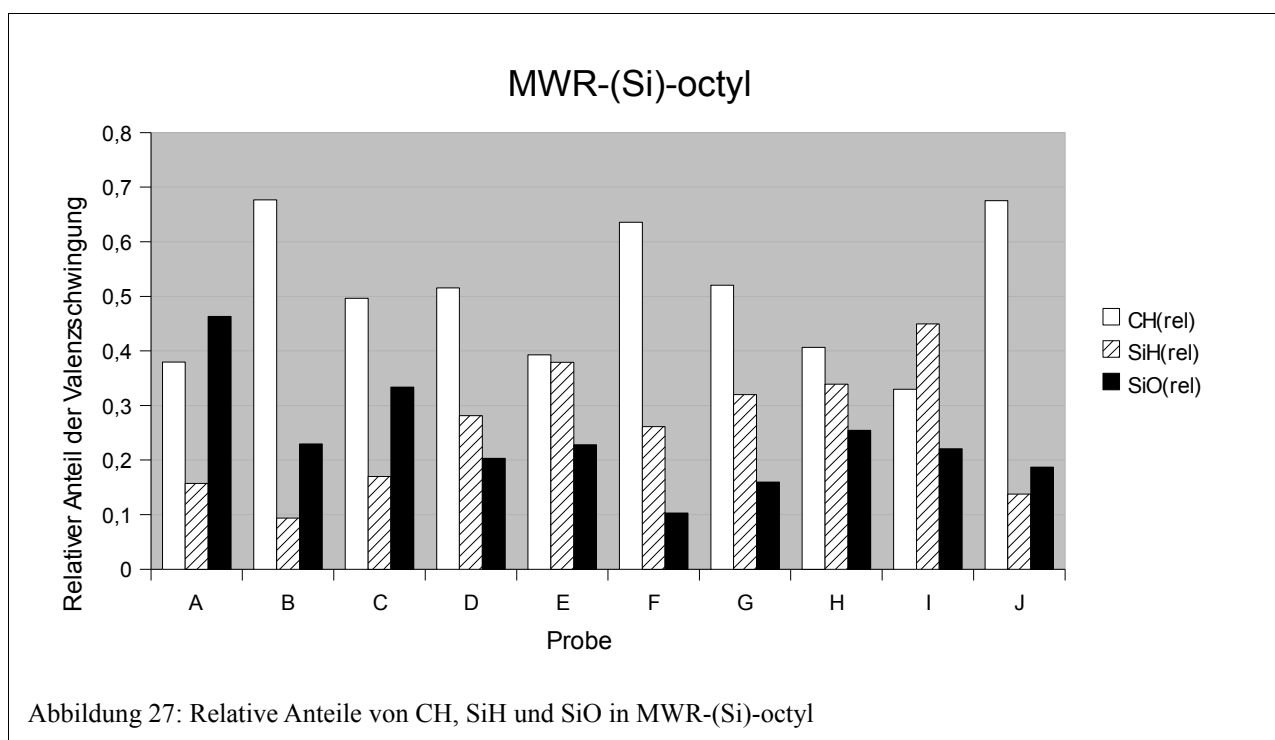
Im Kontrast zu diesen Ergebnissen zeichnet sich für dasselbe Set an Prozessbedingungen im Fall von MWR-(Si)-octyl auf den ersten Blick kein vergleichbarer Trend ab, wie Tabelle 10 und Abbildung 27 zeigen. Bei Probe A handelt es sich um die auf S. 40 besprochene, durch Luftkontakt oxidierte und wahrscheinlich mit einer SiN_x -Schicht belegte Probe. Sie soll daher aus der Betrachtung ausgeklammert werden. Wie bei HWR-Si-NPs nimmt die Stoffmenge eingesetzten HF's keinen Einfluss auf die Modifikationseffizienz im Rahmen der gewählten Grenzen. Im Gegenteil stellen die Proben F (Eintopf) und I (Zweitopf) die erfolgreichsten Modifikationen bei niedrigstem HF-Überschuss dar. Die Eintopfreaktionen B bis F liefern mittlere Anteile von $\text{CH}(\text{rel}) = 0,54 (\pm 0,11)$, $\text{SiH}(\text{rel}) = 0,22 (\pm 0,10)$ und $\text{SiO}(\text{rel}) = 0,26 (\pm 0,12)$. Die Zweitopfreaktionen G bis J unterscheiden sich in ihrer mittleren Modifikationseffizienz ($\text{CH}(\text{rel}) = 0,48 (\pm 0,15)$, $\text{SiH}(\text{rel}) = 0,31 (\pm 0,13)$ und $\text{SiO}(\text{rel}) = 0,21 (\pm 0,04)$) nicht so deutlich von den Eintopfreaktionen wie im HWR-Fall. Die Standardabweichungen liegen sämtlich

2. Ergebnisse und Diskussion

um eine Größenordnung höher als bei HWR-Si-NPs, sie führen dazu, dass die Prozessführung sich hier nicht als Indikator für den Reaktionserfolg eignet. Den erfolgreichsten Modifikationen ist eine Prozesstemperatur von 180 °C gemein. Niedrigere Temperaturen führen, wie die Proben E, H und I zeigen, unabhängig von der Prozessführung zu niedrigen CH/SiH-Verhältnissen. Damit ist die Alkylierung des MWR-(Si)H in sehr viel stärkerem Maße temperaturabhängig als im HWR-Fall. Probe I zeigt darüber hinaus einen Verdünnungseffekt.

Probe	Reaktionsführung	n(HF)/n(Si)	n(Octen)/n(Si)	T (in °C)	Bemerkung
A	Eintopf	13,74	44,15	180	
B	Eintopf	13,40	37,26	180	
C	Eintopf	3,84	18,12	180	
D	Eintopf	3,34	20,35	180	
E	Eintopf	3,86	21,12	95	
F	Eintopf	1,40	20,87	180	
G	Zweitopf	20,70	19,36	120	
H	Zweitopf	4,21	14,77	120	
I	Zweitopf	4,21	1,50	120	Verdünnt (6%)
J	Zweitopf	4,21	31,34	180	

Tabelle 10: MWR-(Si)-octyl, Prozessführung. Wie im HWR-Fall sind die hohen Stoffmengenverhältnisse der quantitativen Bedeckung des Pulvers mit 1-Octen geschuldet.

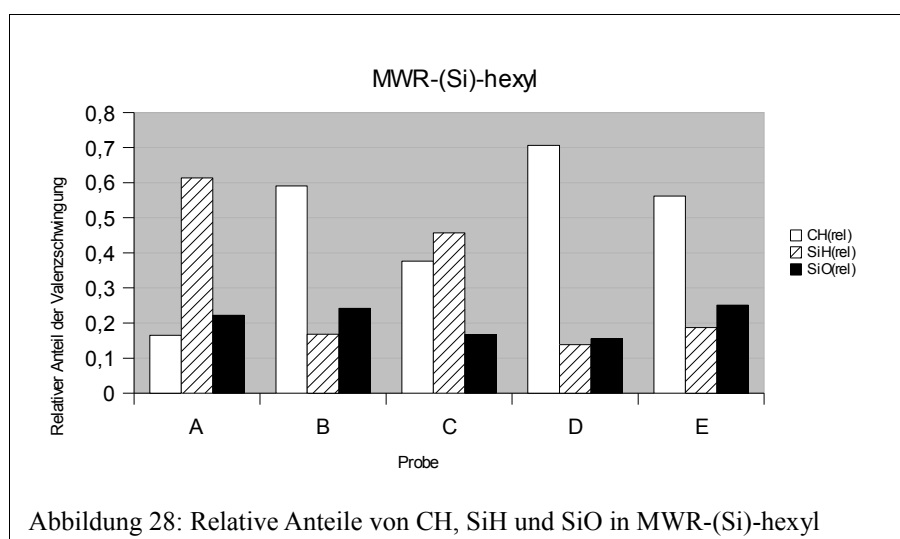


2. Ergebnisse und Diskussion

Zweitopfreaktionen zur Darstellung von MWR-(Si)-hexyl zeigen weitere Reaktivitätsunterschiede auf. Nach Hydrosilylierung unter Rückfluss (Probe A) verbleiben signifikante Mengen an SiH-Spezies, die offensichtlich gegen Oxidation durch Luft hinreichend geschützt sind. Der Einsatz eines Radikalstarters (Probe B) vermag es, die Funktionalisierung unter Rückflussbedingungen wesentlich zu verbessern. Die rein thermisch induzierte Alkylierung bei 180 °C nimmt darüber hinaus viel Zeit in Anspruch, nach 20 Stunden (Probe C) ist das Verhältnis von CH(rel) zu SiH(rel) erst etwa halb so groß wie nach 45 Stunden (Probe D). Der Prozess scheint dann aber beendet, nach acht Tagen findet sich kein Anstieg mehr (Probe E).

Probe	Reaktionsführung	T (in °C)	Bedingungen	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)
A	Zweitopf	65	Refl.	0,16	0,61	0,22
B	Zweitopf	65	Refl., ROOR	0,59	0,17	0,24
C	Zweitopf	180	20 h	0,38	0,46	0,17
D	Zweitopf	180	45 h	0,71	0,14	0,16
E	Zweitopf	180	192 h	0,56	0,19	0,25

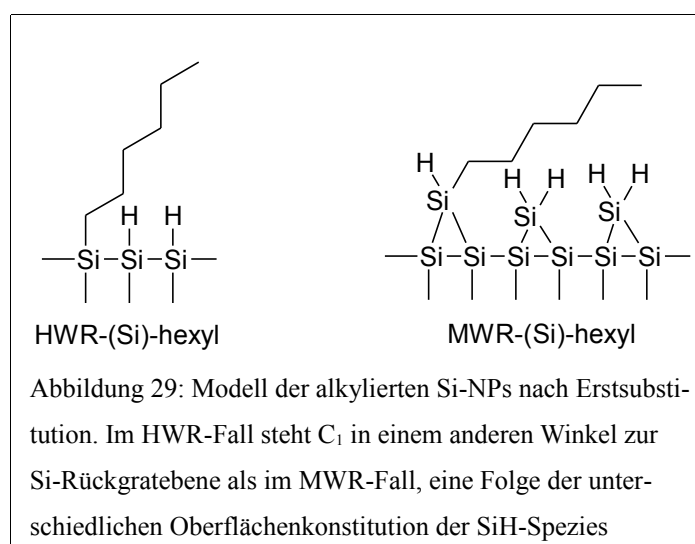
Tabelle 11: MWR-(Si)-hexyl, Prozessführung



Die deutlichen Unterschiede im chemischen Verhalten beider Pulver liegen in zwei Parametern begründet. Die hohen Standardabweichungen der Modifikationseffizienzen der MWR-Si-NPs lassen eine gegenüber dem HWR-(Si)H deutlich stärkere Affinität gegenüber zufällig kontaktierten Spuren von Sauerstoff erkennen. In diesem Kontext ist MWR-(Si)H, bedingt durch seine hohe relative Oberfläche, das deutlich reaktivere Material. Dies schlägt sich auch im aufgetretenen Verdünnungseffekt nieder;

durch die höhere spezifische Oberfläche liegen mehr SiH-Gruppen vor, zu ihrer Akylierung werden auch deutlich mehr Alkenmoleküle benötigt.

Im Kontext der Alkylierung mit unverdünntem Alken liegen die Modifikationseffizienzen bezüglich CH(rel) und SiH(rel) bei gleicher Kettenlänge deutlich unter den für HWR-Si-NPs ermittelten Daten. Auch existiert nur beim MWR-(Si)H eine deutliche Abhängigkeit der Modifikationseffizienz von Temperatur und Alkylierungszeit. Dieser gegenläufige Trend zur Heraufsetzung der Reaktivität durch Erhöhung der spezifischen Oberfläche ist nur mit Blick auf die Konstitution der SiH-Spezies an beiden Pulvern erklärbar. HWR-(Si)H ist monohydridisch und daher vermutlich flach, MWR-(Si)H hingegen {100}-analog. Auch bei erfolgreicher Modifikation sind weiterhin dihydridische SiH-Spezies nachweisbar. Die scheinbar abgesenkte Reaktivität im Kontext der Alkylierung (maximaler Substitutionsgrad, Temperaturabhängigkeit, Zeitaufwand) deutet auf eine sterische Abschirmung der SiH₂-Gruppen durch die ersten Alkylketten hin. Sie erschwert Folgealkylierungen in der Nachbarschaft, wie in Abbildung 29 schematisch gezeigt ist. Dass dieser schützende Einfluss hier höher ist als beim HWR-(Si)H, liegt vermutlich im veränderten Winkel der Alkylketten zur Ebene und zu Nachbar-SiH₂ begründet. Diese Erklärung ist konsistent mit der Existenz von gegen Luft stabilen, intensiven SiH-Signalen bei geringen CH-Anteil (MWR-(Si)-hexyl, Probe A). Eine zweite Alkylierung am selben Si-Atom scheint vor diesem Hintergrund sehr unwahrscheinlich. Verbleiben als Konsequenz an alkylierten Siliciumatomen noch Hydridgruppen, ist auch der im Vergleich geringere maximale CH-Anteil der MWR-Si-NPs als Folge der andersartigen Oberflächenkonstitution ersichtlich.



Für die Alkylierung von MWR-Si-NPs lassen sich aus diesen Ergebnissen die folgenden Schlüsse ziehen: Der Einsatz von unverdünntem Alken in hohem Überschuss ist für erfolgreiche Modifikationen nötig, Eintopfbedingungen sind aufgrund der besseren Vermeidbarkeit von Luftkontakt zu bevorzugen

und es werden hohe Temperaturen (180 °C) benötigt, um die Mobilität des Alkens zu steigern und so den Kontakt zu abgeschirmtem SiH₂ zu ermöglichen. Die Reaktivität des MWR-(Si)H ist bedingt durch die große spezifische Oberfläche sehr hoch, sinkt aber nach der Anbindung der ersten Alkylketten stark ab.

2.4.2.3. HF_(g) als Hydrierungsmittel

Gleichung 5, 6 und 7 (S. 38) erlauben es, die im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Daten mit in [44] publizierten Modifikationseffizienzen zu vergleichen. Der wesentliche Unterschied in der Darstellung des HWR-(Si)-octyls besteht in der Verwendung wasserfreien Fluorwasserstoffs statt Flusssäure. Somit ist zu prüfen, ob der Verzicht auf das wässrige System Modifikationseffizienzen beeinflussen kann.

Tabelle 12 illustriert den Einfluss von Fluorwasserstoff. Zum einen werden die erfolgreichsten Modifikationen verglichen, zum anderen den weniger erfolgreichen die Mittelwerte der Eintopf- und Zweitopfreihe gegenübergestellt. Die relativen CH-Anteile dieser Arbeit liegen deutlich über den aus [44] errechneten, im Mittel sind sie mehr als doppelt so hoch. Die relativen SiO-Anteile sind bei vergleichbaren Proben deutlich gesenkt, die SiH-Anteile ebenfalls. Dass dies nicht allein eine Konsequenz erfolgreicherer Hydrosilylierung durch erhöhte Temperatur sein kann, zeigt ein Vergleich von Probe K mit der in Tabelle 12 in letzter Zeile aufgeführten Probe. Obwohl die Alkylierungstemperatur von Probe K noch unter der höchsten in [44] angewendeten liegt, zeigt sich ein deutlich höherer CH-Anteil bei geringeren SiH- und SiO-Anteilen.

Nelles 2007 [44]: HF _(aq)							Diese Arbeit: HF _(g)				
Reaktionsführung	T in °C/ t in h	A.R.	O.R.	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	Probe	T in °C/ t in h	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)
Eintopf	80/4	0,99	0,59	0,38	0,39	0,23	F	180/44	0,73	0,14	0,13
Eintopf	80/114	0,93	0,57	0,37	0,40	0,23	*)		0,68	0,13	0,19
Zweitopf	80/4	0,55	0,74	0,24	0,44	0,32	K	120/19	0,70	0,10	0,20
Zweitopf	140/4	0,53	0,82	0,23	0,43	0,35	*)		0,57	0,12	0,31

Tabelle 12: Vergleich des Einflusses des Hydrierungsmittels auf relative Anteile der Oberflächenspezies von HWR-(Si)-octyl. Linker Abschnitt: publizierte Daten, rechter Abschnitt: gefundene Daten. *) Mittelwert der Reihe

Die Betrachtung der relativen Anteile ist immer vom absoluten SiO_x-Gehalt abhängig. Ist dieser nach der Hydrierung hoch, so können auch weniger SiH-Gruppen substituiert oder beibehalten werden. Demzufolge sind die höheren CH-Anteile als Beweis anzusehen, dass Fluorwasserstoff im Vergleich zu Flusssäure das geeignetere Hydrierungsmittel für Si-NPs darstellt. Mehr CH₂-Gruppen an der Oberfläche drücken wiederum auf die relativen SiH-Anteile, weswegen die beobachtete Absenkung nicht zwingend Folge einer erfolgreicherer Alkylierung sein muss. Aber auch diese Möglichkeit ist nicht

auszuschließen, da auch bei Überschreitung der in dieser Arbeit festgestellten Mindesttemperatur von 120 °C viel SiH in den in [44] dargestellten Si-NPs verbleibt. Fluorwasserstoff ist durch Spezies der Eigendissoziation ($\text{HF} + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$) viel aggressiver als Flusssäure. Er könnte im Ätzprozess Einflüsse auf die Oberflächentopographie der Si-NPs nehmen und so SiH-Gruppen freilegen, die beim Einsatz von Flusssäure aufgrund von Effekten der Oberflächenspannung unter SiO-Partikelanteilen verborgen blieben.

2.4.3. Stabilitätsaspekte

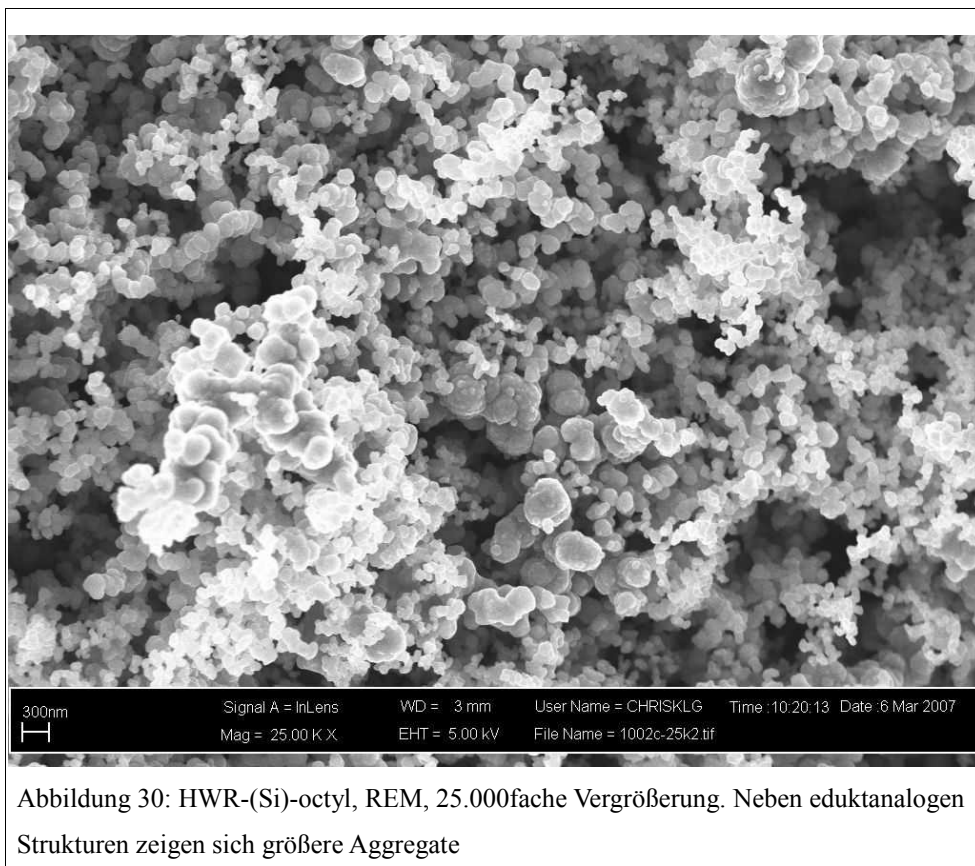
Die Alkylierung der Si-NPs bewirkt eine Heraufsetzung der chemischen Stabilität. In Kontakt mit ethanologischer KOH unterscheiden sich alkylierte Si-NPs deutlich von (Si)O- und (Si)H-NPs. Zunächst tritt keine Reaktion ein. Erst nach etwa einer Minute kommt es zu allmählicher Gasentwicklung, während sich die Partikel zu weißen Agglomeraten zusammenfinden. Diese schwimmen an der Oberfläche der Lösung und sind dort noch nach bis zu zwei Tagen auszumachen, bevor sie vollständig in Lösung gehen. Diese simple Beobachtung zeigt, dass angebundene Alkylketten in der Lage sind, SiH-Gruppen und das Si-Si-Rückgrat der Partikel auch gegen aggressiv oxidierende Bedingungen abzuschirmen. Die Heraufsetzung der Reaktionszeit vom Minuten- in den Tagesbereich illustriert die chemische Stabilität der synthetisierten Oberflächen.

Die Analyse der thermischen Stabilität mittels TGA zeigt das Prozessiermaximum für die Verarbeitung alkylierter Si-NPs an. Ungünstigerweise liefert HWR-Material im Rahmen der Messgenauigkeiten kein interpretierbares Spektrum. Der relative Massenverlust ist zu gering, bedingt durch das kleine Verhältnis von Oberflächenalkylketten zum Kern. Dieses ist im Fall des MWR-Materials stark heraufgesetzt. Im Thermogramm des MWR-(Si)-hexyls sind drei Bereiche auszumachen: ein stetiger, relativ geringer Massenverlust von 100 bis etwa 325 °C, ein starker Massenverlust von 325 bis 500 °C und eine Gewichtszunahme bis auf den Ausgangswert und darüber hinaus (+0,27%) von 500 °C bis 1000 °C. Der Massenverlust im ersten Bereich wird durch das Ausgasen von Lösungsmitteln aus den selbstorganisierten Schichten (s.u.) verursacht. Bei 325 °C ist die typische thermische Stabilität von Si-C-Bindungen erreicht und sie beginnen zu reißen. Der höchste Massenverlust beträgt 6,09% und ist ein Maß für das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Partikelkern. Der tatsächliche Massenanteil der Alkylketten könnte sogar noch darüber liegen, da der zugrunde liegende Prozess des anschließenden Bereichs der Massenzunahme bereits hier einsetzen könnte. Nach vollständiger Abtragung der Alkylketten verbleiben sehr wahrscheinlich DBs an der Partikeloberfläche, welche mit dem verwendeten Schutzgas Stickstoff zu SiN_x -Schichten reagieren. Offensichtlich bleibt diese Reaktion nicht auf die Oberfläche beschränkt, da der Massenverlust sogar überkompensiert wird. Die TGA demonstriert somit nicht nur

die hohe Reaktivität durch die große Oberfläche der MWR-Si-NPs, sondern auch die prinzipielle Möglichkeit eines Niedertemperaturverfahrens zur Darstellung von Siliciumnitridschichten ausgehend von den Elementen.

2.4.4. Morphologische Konsequenzen der Alkylierung

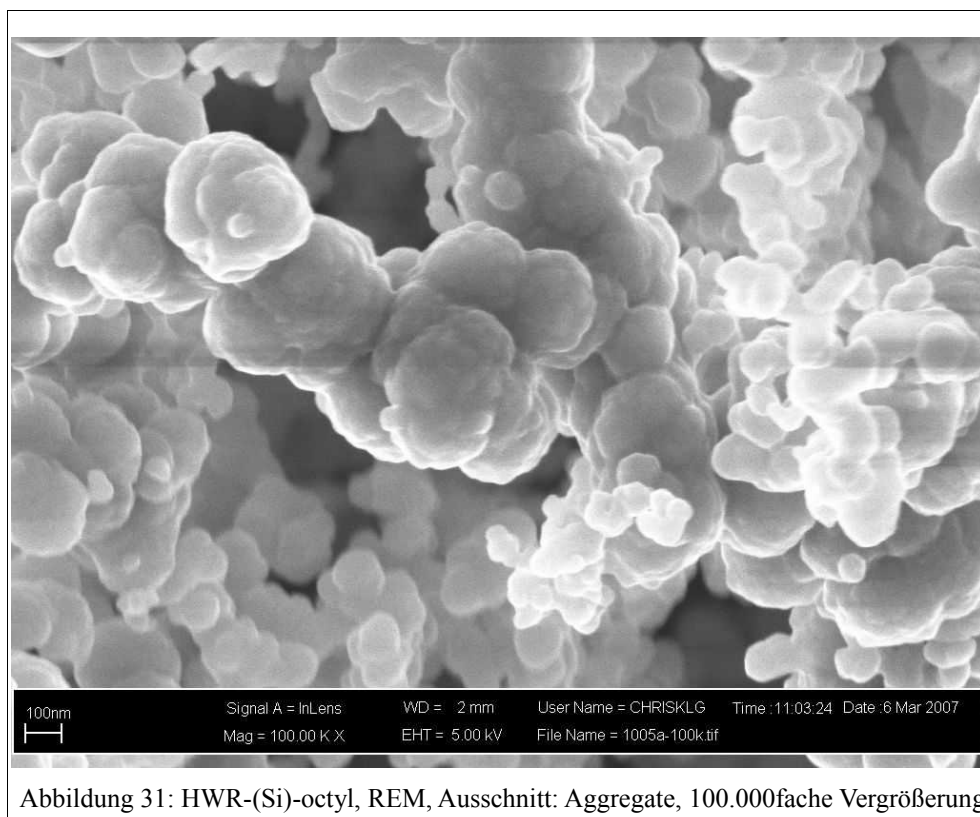
Eine signifikante Modifikation der Oberfläche kann bei Nanopartikeln starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften nehmen, da die morphologische Interaktion im Gesamtgefüge auch eine Oberflächeneigenschaft darstellt. Die relative Oberfläche ist bei Partikeln im Nanometerbereich besonders groß, folglich sollte es abhängig von den eingeführten Oberflächenfunktionalitäten möglich sein, über veränderte Partikel-Partikel-Wechselwirkungen die Gestalt des Gesamtgefüges zu beeinflussen.



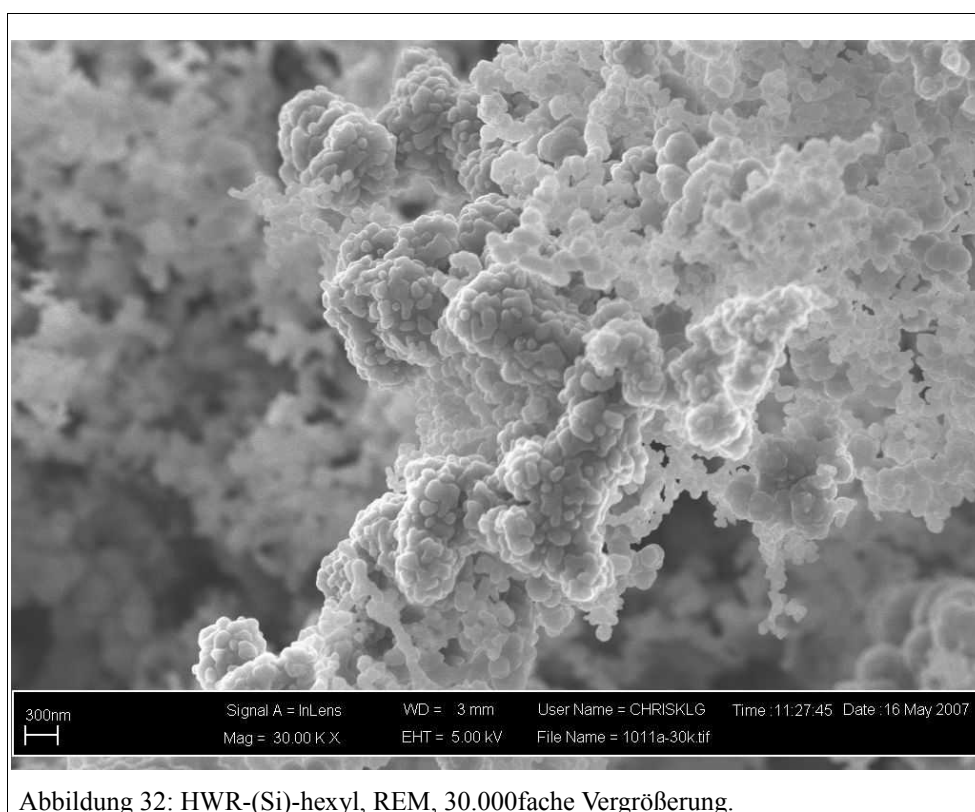
Im Falle alkylierter HWR-Si-NPs lassen sich mit bloßem Auge kaum Einflüsse der Funktionalisierung auf die Gestalt des Gefüges beobachten, wie im Edukt liegen dunkelbraune, staubartige Pulver vor. Der Blick auf die mikroskopische Ebene mittels REM offenbart dagegen zwar lediglich partiell vorhandene, dann jedoch drastische Änderungen der Oberflächenmorphologie.

In Abbildung 30 ist eine typische Gefügeoberfläche gezeigt. Der Rauminhalt der Si-NPs ist demjenigen des Edukts vergleichbar, es finden sich viele Zwischenräume und die Oberfläche ist als Ganzes sehr

rau. Die meisten Partikel sind wie im Edukt zu scheinbar lockeren Verbänden gefügt und haben mittlere Durchmesser im großen bis sehr großen Bereich (50-300 nm). Daneben existieren jedoch Makroaggregate von Si-NPs in Größenordnungen von 400 nm bis in den μm -Bereich, welche sich im Edukt nicht zeigen. Eine genauere Betrachtung eines solchen Makroaggregats ermöglicht Abbildung 31. Die dort gezeigte Oberflächenfeinstruktur offenbart, dass die Aggregate tatsächlich partikulären Ursprung sind und nicht etwa theoretisch ebenfalls denkbare CH-Polymere.

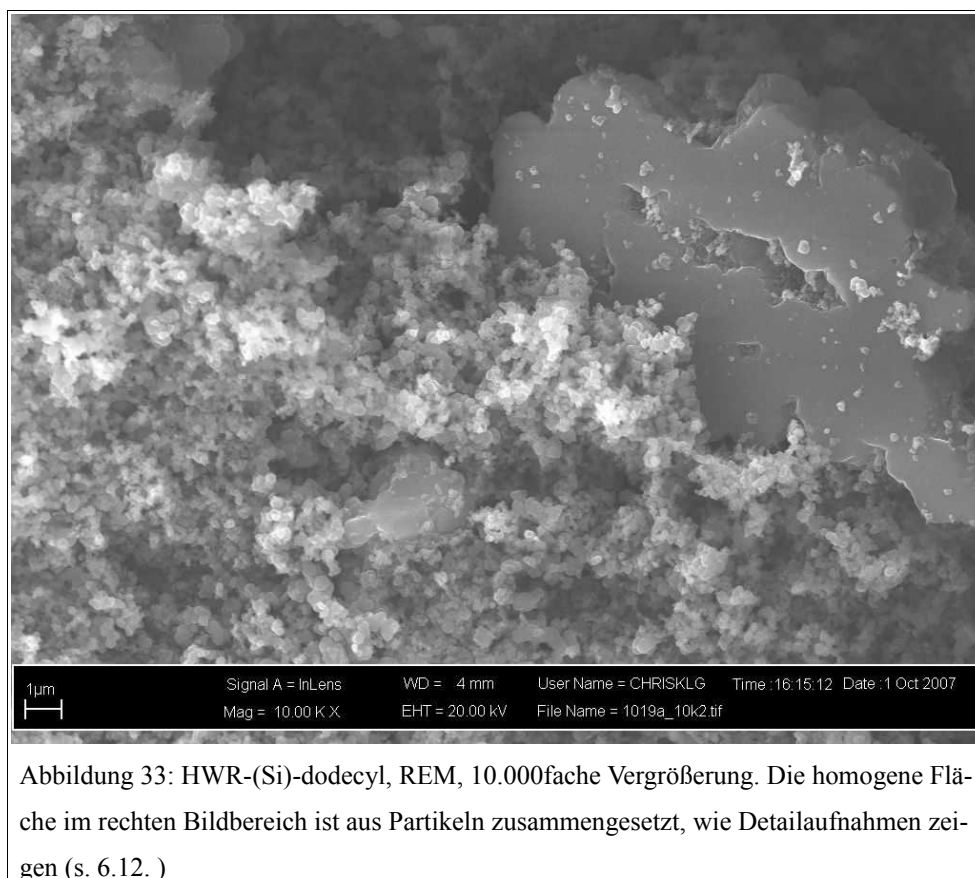


Beide morphologische Spezies finden sich in allen untersuchten Proben. Das relative Auftreten der Makroaggregate scheint von der Modifikationseffizienz abzuhängen. Die Homogenität ihrer Feinstruktur ist dabei eine Funktion der Länge der Alkylketten, wie aus Abbildung 32 und Abbildung 33 ersichtlich ist. Bei kürzerer Kettenlänge im HWR-(Si)-hexyl zeigt sich der partikuläre Charakter der Oberfläche viel deutlicher als bei HWR-(Si)-octyl. Mit der Kettenlänge steigen die mittleren Größen und die Homogenität der Makroaggregate an, bis beim HWR-(Si)-dodecyl glatte Flächen mit Ausdehnungen von mehreren μm gefunden werden. Makroskopisch spiegelt sich dies in einer sichtbar dunkleren Färbung des Pulvers wider.



Die Abhängigkeiten der Homogenität und der Größe der Makroaggregate von der Kettenlänge (untersucht wurden butyl- bis tetradecylterminierte Proben) zeigen, dass diese morphologische Spezies eine Konsequenz der Alkylierung darstellt. Sie ist demnach als Gefüge erfolgreich alkylierter HWR-Si-NPs interpretierbar. Die Anbindung aliphatischer Ketten erhöht die interpartikulären Wechselwirkungen auf Gefügebene und veranlasst einen Teil der Partikel, sich dichter zu packen. Der Fortbestand eduktanaloger Morphologie lässt mehrere Interpretationen zu. Zunächst könnte er in einer heterogenen Verteilung der Modifikationseffizienz über die Si-NPs begründet liegen. Demnach würden die Oberflächenpezies unterschiedlich effizient umgesetzten Si-NPs entsprechen und damit die eduktanalogen Strukturen ebensolchen Oberflächensamensetzungen. Dies kann nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, allerdings sollte dann der SiO_x -Anteil mit Blick auf die relative Häufigkeit dieser morphologischen Spezies sehr viel prägnanter im FTIR erscheinen. Es erscheint plausibler, einen statistisch auftretenden Prozess der Gefügebrauflösung und -findung anzunehmen. Die Oxidation und Hydrierung fände demnach an der gesamten Oberfläche mit vergleichbarer Effizienz statt, auch an den Sinterhälsen, welche die locker gepackte, polykristalline Struktur des Edukts verursachen (vgl. S. 28 und [41]). Statistisch verteilt blieben polykristalline Verbände erhalten oder würden gelöst. Nach anschließender Alkylierung aller Si-NPs könnten sich frei vorliegende Partikel zu den Makroaggregaten finden, im ursprünglichen Sinterverbund vorliegende jedoch nicht. Diese Hypothese steht eher im Einklang mit

den Variationen von Modifikationseffizienzen und relativer Häufigkeit morphologischer Spezies zwischen den Proben.



Alkylierte MWR-Si-NPs zeigen sehr viel drastischere Veränderungen der Gefügemorphologie, auch das makroskopische Erscheinungsbild ändert sich. Das Edukt zeigt sich als hell braunes Pulver, ebenso MWR-(Si)H. Suspensionen in n-Hexan nach erfolgter Hydrosilylierung sind dunkelbraun bis schwarz. Wird das Lösungsmittel jedoch im Vakuum entfernt, fügen sich die Partikel spontan zu metallisch glänzenden, selbstorganisierten Schichten zusammen. Im fortwährenden Trocknungsprozess krümmen sich diese und reißen ein, so dass alkylierte MWR-Si-NPs in Form metallisch glänzender, gekrümmter Späne wie in Abbildung 34 erhalten werden. Die Oberflächenmorphologie dieser Schichten auf mikroskopischer Ebene ist deutlich homogener als im HWR-Fall, wie ein Vergleich von REM-Aufnahmen gleichen Maßstabs (Abbildung 35 und Abbildung 33) zeigt. Die Raumausfüllung des Partikelgefüges ist sehr viel höher, Zwischenräume finden sich erst bei deutlich höheren Vergrößerungen (Abbildung 36). Die selbstorganisierten Schichten erreichen Dicken im Bereich mehrerer 100 μm und sind dabei aus kleinsten auflösbaren Einheiten von 15-30 nm Durchmesser aufgebaut. Atomic Force Microscopy (AFM)-Studien bestätigen diese Abschätzung und ergeben unabhängig von der Alkylkettenlänge mittlere Rauigkeiten im Bereich von 20 nm (Abbildung 37).



Abbildung 34: MWR-(Si)-octyl, REM, 75fache Vergrößerung.

Aus Sicht der Modifikationseffizienzen überrascht das abweichende Verhalten der MWR-Si-NPs, da diese durchweg niedrigere relative Anteile an CH, dafür höhere relative Anteile an SiO an der Oberfläche tragen als HWR-Si-NPs. Die drastische Morphologieänderung vom nanokristallinen Netzwerk zur selbstorganisierten, glatten Schicht ist demnach eine Konsequenz des hohen Anteils der modifizierten Oberfläche am Gesamtpartikel. Alkylketten und Siliciumkern stehen in einem ganz anderen Größenverhältnis als im HWR-Fall, weshalb die dort demonstrierten gefügekonstitutiven Effekte der Funktionalisierung hier noch sehr viel deutlicher zum Tragen kommen. Darüber hinaus liegen die MWR-(Si)H-Partikel während der Hydrosilylierung offensichtlich frei vor, das Edukt-Netzwerk wird aufgebrochen. Im Vergleich mit den Größenverhältnissen im Edukt scheinen die kleinsten Partikel im Produkt deutlich größer; der mittlere Durchmesser steigt von 5-10 auf 20 nm an. Ob es sich bei diesen Si-NPs um erhaltene Netzwerkfragmente oder Produkte radikalischer Rekombinationen intermediär freier Si-NPs gemäß (iv) in Abbildung 14 (S. 20) handelt, kann ohne eine atomar aufgelöste Oberflächentopographie nicht entschieden werden.

Der Vergleich der Effekte der Alkylierung auf die Morphologien beider Pulver verdeutlicht, wie sensitiv Struktur-Eigenschaftsbeziehungen im Feld modifizierter Nanokristallite von der Größe der Primärpartikel abhängig sind. Bei mittelgroßen, doch nicht bei großen Primärpartikeln finden sich Phänomene der Selbstorganisation, deren Konsequenzen bis auf die makroskopische Gefügebene reichen.

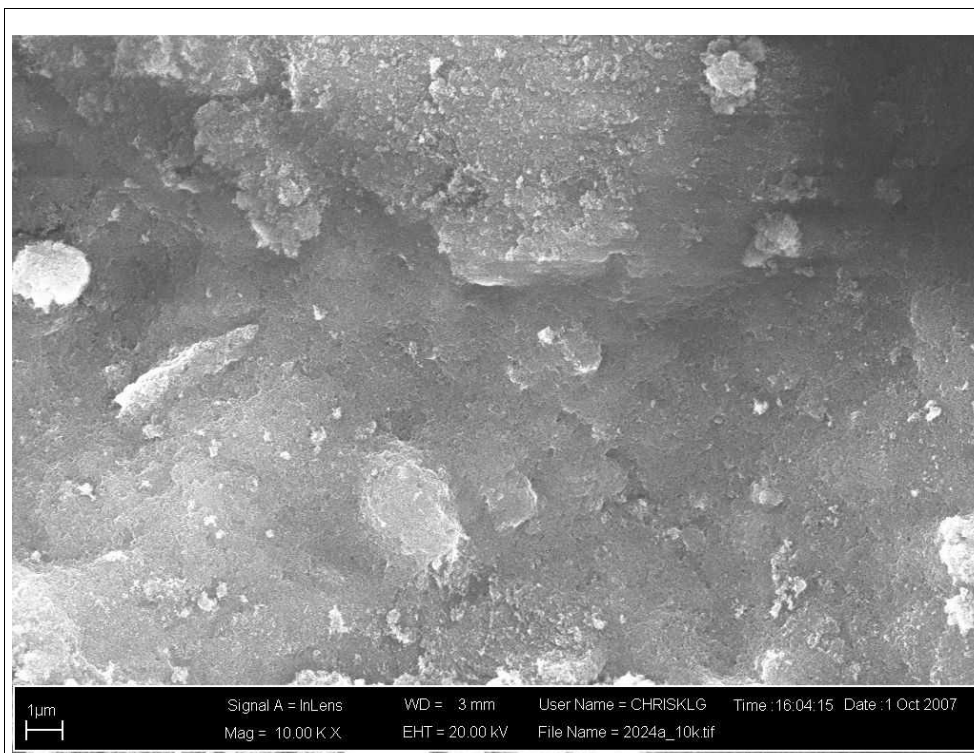


Abbildung 35: HWR-(Si)-octyl, REM, 10.000fache Vergrößerung.

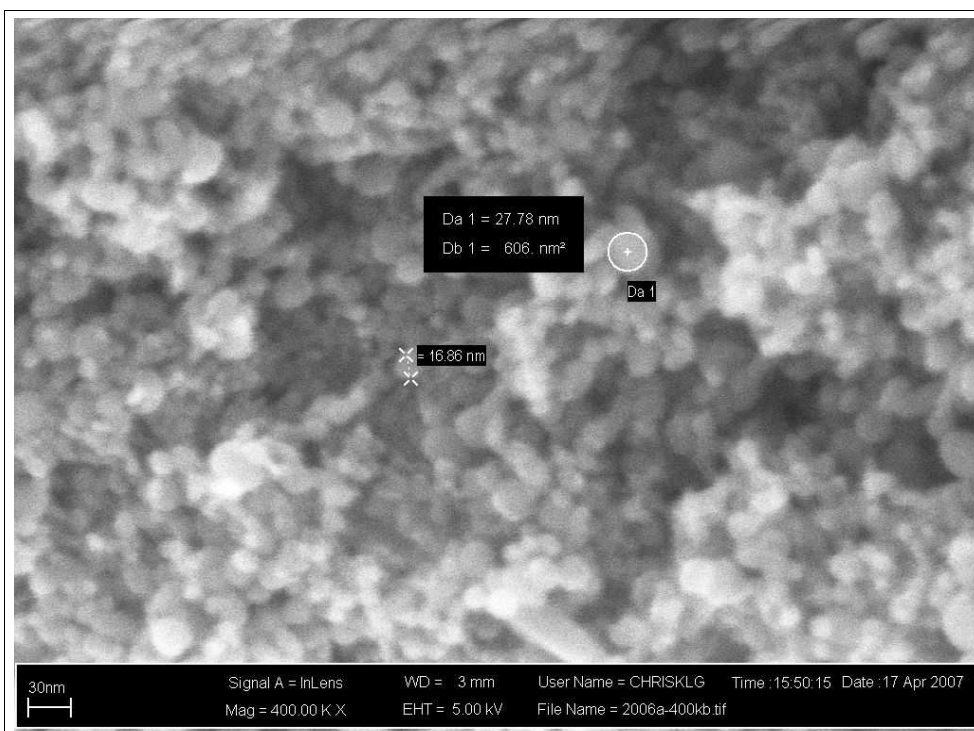
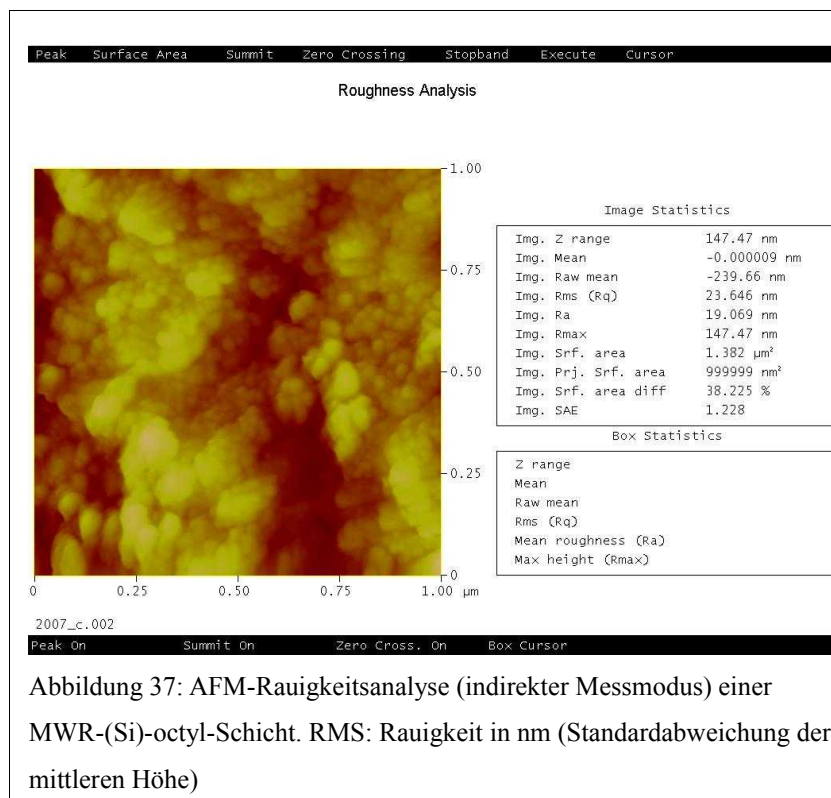


Abbildung 36: MWR-(Si)-octyl, 400.000fache Vergrößerung.

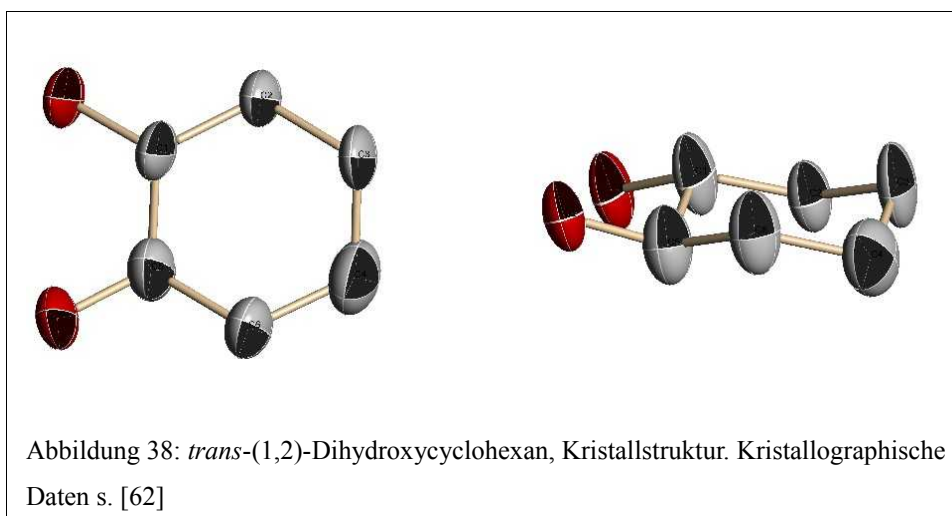


2.4.5. Mechanistische Beiträge

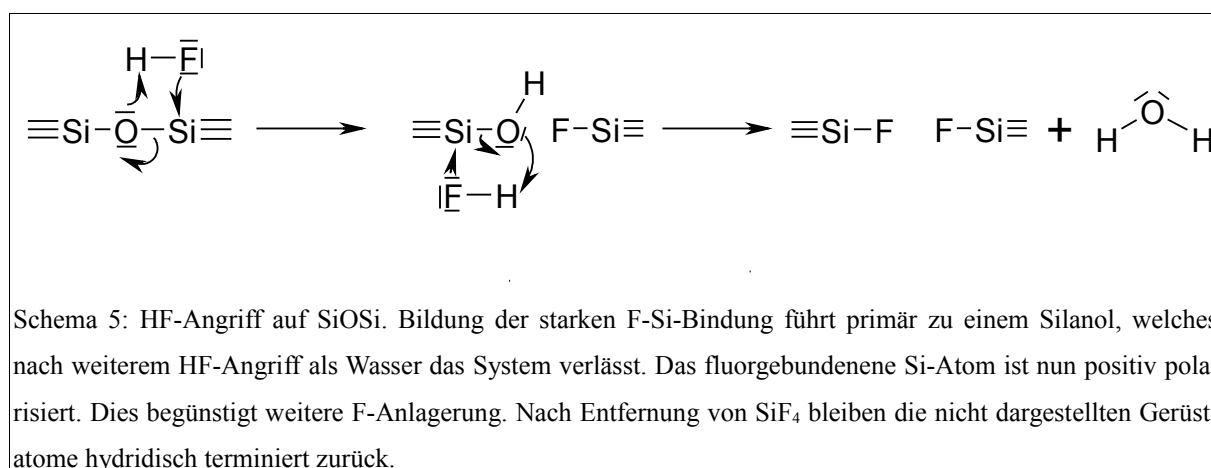
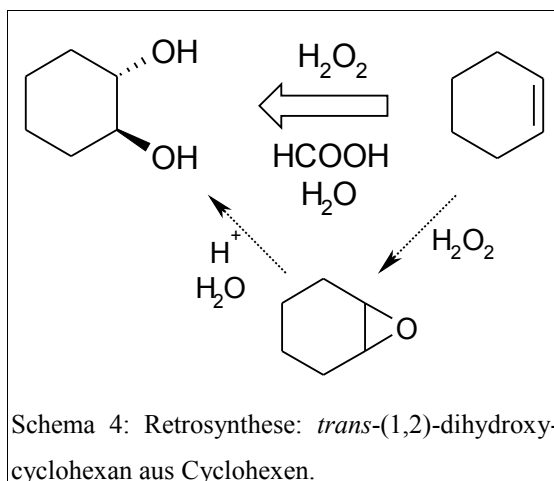
Der offensichtlich positive Einfluss des Einsatzes von Fluorwasserstoff in der Hydrierung von Si-NPs beweist, dass die Hydrierung in wässrigen Systemen tatsächlich eine Gleichgewichtsreaktion gemäß Schema 2 (S. 19) darstellt. Der Umstand, dass dieses Gleichgewicht auch bei Verzicht auf Wasser nicht vollständig auf der Seite der hydridischen Oberfläche liegt, wirft die Frage nach dem sauerstoffhaltigen Spaltprodukt der Hydrierungsreaktion auf.

Vor diesem Hintergrund ist ein im Rahmen dieser Arbeit isoliertes Nebenprodukt von Interesse. Bei der Aufarbeitung des Überstands einer Eintopfreaktion zur Darstellung von HWR-(Si)-cyclohexyl wurde im Milligrammmaßstab *trans*-1,2-Dihydroxycyclohexan kristallin erhalten. Da sich dieses Molekül ebenfalls aus der MWR-Parallelreaktion gewinnen ließ, muss seiner Bildung ein Prozess zugrunde liegen, der allgemeine Gültigkeit besitzt.

Eine direkte Übertragung des Sauerstoffs aus einer SiOSi-Bindung kann ohne die Beteiligung weiterer Reaktanden ausgeschlossen werden, da die Si-O-Bindung thermodynamisch stabiler ist als die C-O-Bindung.

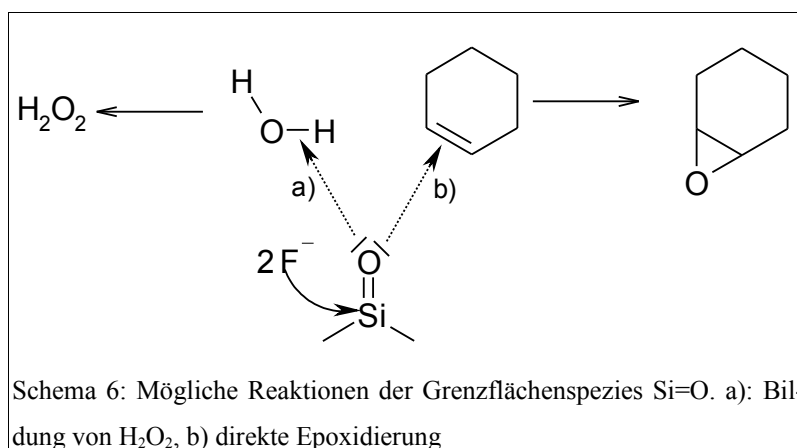


Für die Bildung eines zyklischen *trans*-Diols aus einem zyklischen Alken wird normalerweise ein Epoxid benötigt, welches säurekatalysiert durch Wasser geöffnet wird [63]. Wie in Schema 4 gezeigt, wird zur Epoxidbildung Wasserstoffperoxid (oder eine organische Peroxosäure) eingesetzt; die eingesetzte Ameisensäure ist ähnlich stark wie Flusssäure ($pK_{S(HCOOH)}=3,77$; $pK_{S(HF)}=3,17$ [64]).

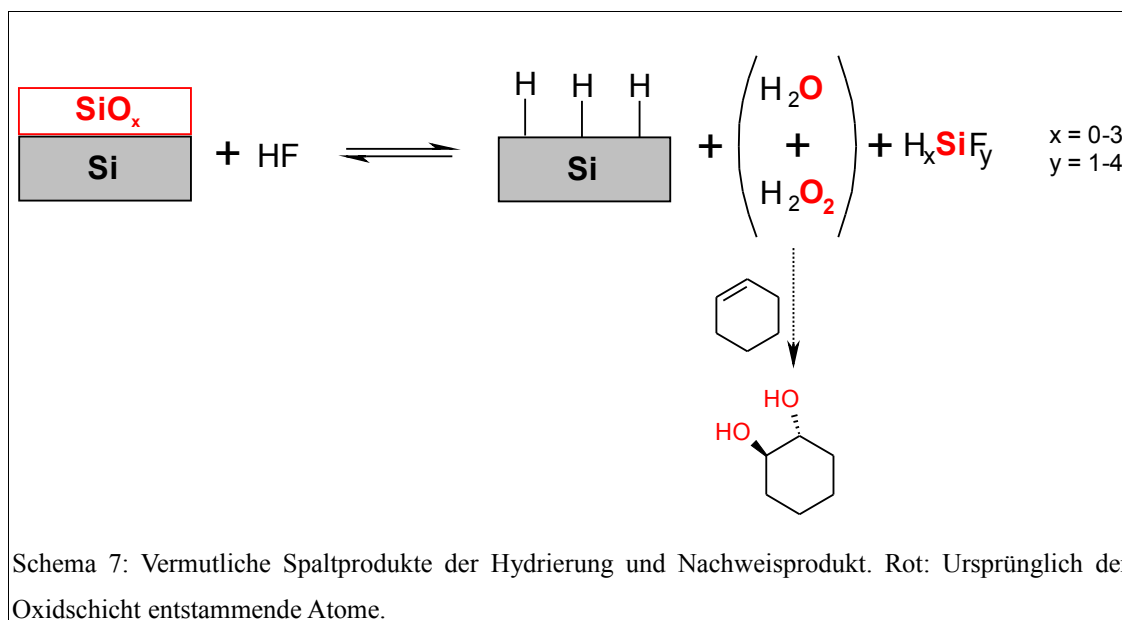


Wässrige Flusssäure liegt im System offensichtlich trotz Verwendung wasserfreien Fluorwasserstoffs vor, da die Spaltung der SiO_x-Schicht gemäß Schema 5 zur Bildung von Wasser führt. Dies ist konsistent mit der Verschiebung des Hydrierungsgleichgewichts nach Schema 2 (S. 19), welches auch hier nicht vollständig auf der Seite der Hydridschicht liegt, wenngleich es deutlich auf die Produktseite verschoben ist. Spuren von Wasser sind also anwesend, ebenfalls eine in ihrer Stärke der Ameisensäure vergleichbare Säure. Die oxidische Spezies, welche zur benötigten Epoxidbildung führt, kann nicht aus SiO₂ stammen. Selbst bei Überschuss von F⁻ würde höchstens OH⁻ gebildet. Die einzig plausible SiO-Spezies für die Bildung eines Peroxids oder Epoxids findet sich in der Grenzfläche zwischen Si und SiO₂. Nur ein F⁻-Angriff an eine für diesen Bereich postulierte Si=O-Bindung (vgl. Abbildung 8, S. 10) würde atomaren Sauerstoff freisetzen. Ob dieser direkt das Epoxid bildet oder zunächst H₂O₂, kann ohne theoretische Berechnungen nicht entschieden werden; ist jedoch primär kein Alken zugegen, bedeutet dies für die Hydrierung, dass als oxidische Spaltprodukte Wasser und Wasserstoffperoxid entstehen. Die Bildung von Wasserstoffperoxid ist darüber hinaus konsistent mit der Entstehung der cSi-

NPs (s. 2.5).



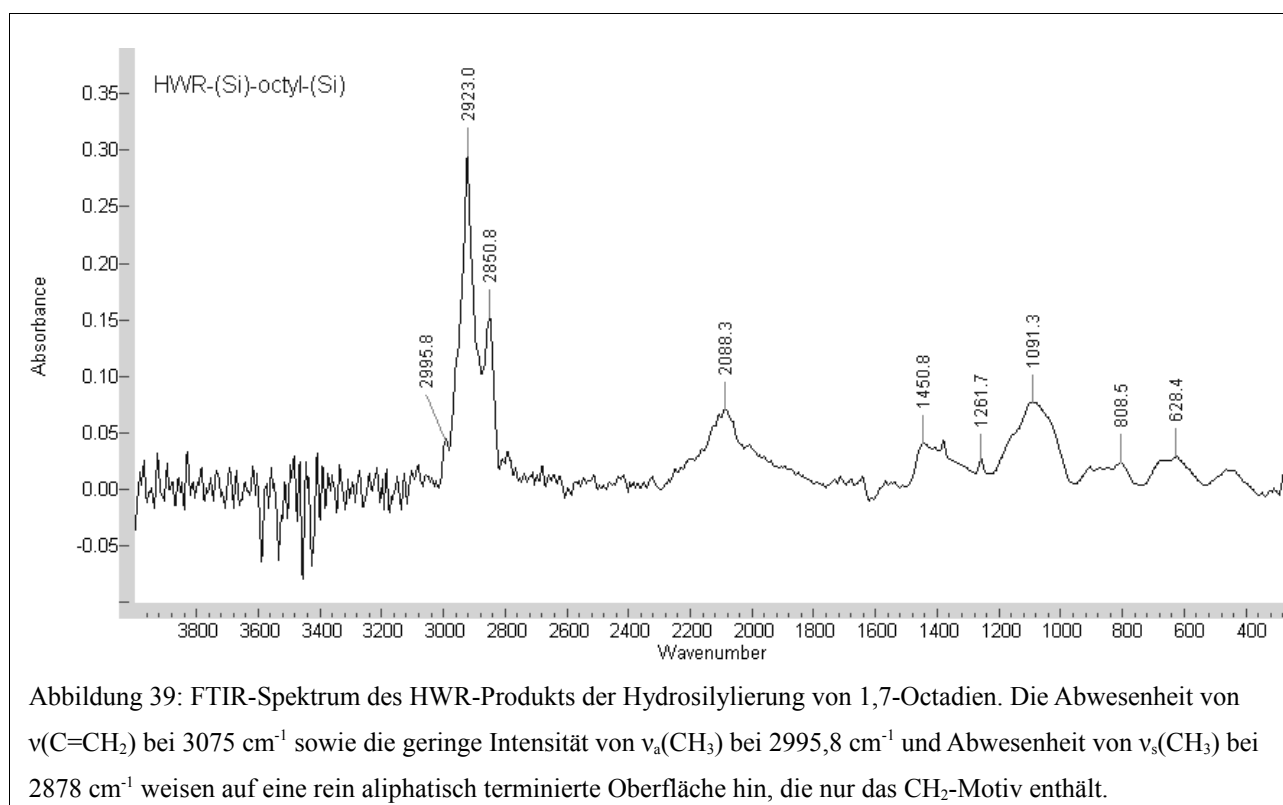
Wie auch immer der tatsächliche Mechanismus verläuft, erklärt das Auftreten des Diols darüber hinaus zwei empirische Befunde. Offensichtlich kommt dem Alken neben der Rolle als Alkylierungsreagenz auch eine Funktion als OH-Speicher zu. Somit erklären sich zum einen die in beiden Fällen günstigeren Modifikationseffizienzen bei Eintopfreaktionsführung. Zum anderen könnte die relativ hohe Menge an kristallinem Nebenprodukt ein weiterer Faktor sein, der im MWR-Fall den hohen Überschuss an Alken zur erfolgreichen Modifikation erzwingt.



2.4.6. Reaktionen mit 1,7-Octadien

Um ω -Funktionalisierungen der Si-NPs zu ermöglichen, scheinen Umsetzungen mit 1,7-Octadien zunächst als ideale Grundlage. In Reaktionen mit dem Ziel der Darstellung ω -en-funktionalisierter Si-NPs zeigen HWR- und MWR-Pulver dabei jedoch ein derart unterschiedliches Verhalten, dass diese Ergebnisse hier gesondert besprochen werden.

Werden HWR-Si-NPs analog der Darstellung aliphatischer Oberflächenfunktionalisierungen mit 1,7-Octadien zur Reaktion gebracht, so finden sich unabhängig von der Reaktionsführung oder den eingesetzten Stoffmengenverhältnissen im Pulver nach der Reaktion niemals Hinweise auf den Erhalt einer Doppelbindung. Im FTIR-Spektrum tritt im Bereich der C=C-Bindung keine Schwingung aus dem Grundrauschen hervor; darüber hinaus sind CH₃-zugehörige Schwingungen sehr viel schwächer ausgeprägt als bei aliphatisch terminierten Si-NPs und fehlen bisweilen völlig (Abbildung 39). Umsetzung dieses Pulvers mit elementarem Brom in CCl₄ nimmt keinen Einfluss auf das FTIR-Spektrum.



Festkörper-NMR-Spektren liefern nähere Hinweise auf die Gestalt der Oberfläche. Sämtliche ¹H-Signale fallen bei $-0,0002\text{ ppm}$ zusammen (vgl. Abbildung 40), im ¹³C finden sich lediglich drei Peaks, die ihrer Verschiebung nach von aliphatischen, Si-gebundenen CH₂-Gruppen stammen ($28,74$; $24,03$; $4,45\text{ ppm}$). Im ungesättigten CH-Bereich ist hier ebenfalls kein Signal auffindbar. All dies zeigt, dass im Fall des HWR-Pulvers keine ω -C=C-Doppelbindung für Folgereaktionen zur Verfügung steht. Es muss also

2. Ergebnisse und Diskussion

in situ eine zweite Addition an die ursprünglich erhaltene Doppelbindung stattfinden.

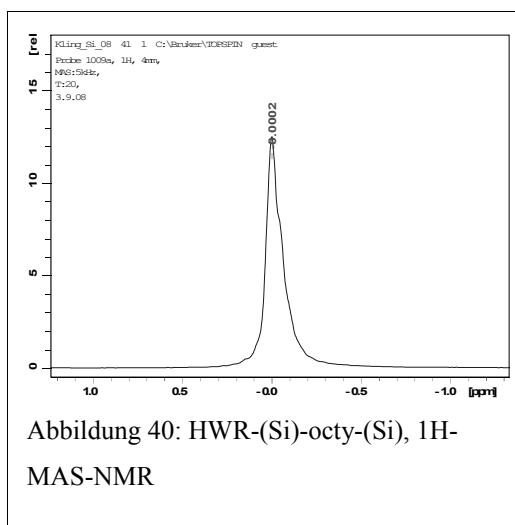


Abbildung 40: HWR-(Si)-octy-(Si), ¹H-MAS-NMR

Da alle CH-Signale im FTIR auf CH₂-Gruppen deuten, deren chemische Verschiebung im ¹H-NMR sich sehr ähnlich zeigen, liegt in der organischen Hülle nur das CH₂-Motiv vor. Die zweite Addition erfolgt also wie die erste über Hydrosilylierung. Das REM-Bild weist starke Ähnlichkeiten zur Morphologie aliphatisch alkylierter Partikel auf, ohne dass die Häufigkeit der Makroaggregate oder ihre Größe auffallend angestiegen wären; makroskopisch stellt sich das Produkt als sehr feiner Staub dar. Eine interpartikuläre Verbrückung durch CH₂-Gruppen kann daher ausgeschlossen werden, die

Zweitaddition geschieht offensichtlich durch SiH-Gruppen auf der Oberfläche des selben Partikels. Demnach ist die modellhafte Oberflächenkonstitution in Abbildung 42 die wahrscheinlichste für das HWR-Produkt der Reaktion mit 1,7-Octadien.

MWR-Si-NPs zeigen nach Eintopf- oder Zweitopfumsetzungen unabhängig von der Konzentration des 1,7-Octadiens im FTIR-Spektrum eine Schwingung bei 3084 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 41). Das ¹³C-CP-MAS-Spektrum bestätigt die Präsenz einer C=C-Doppelbindung durch zusätzliche Signale bei 139,5 und 113,5 ppm.

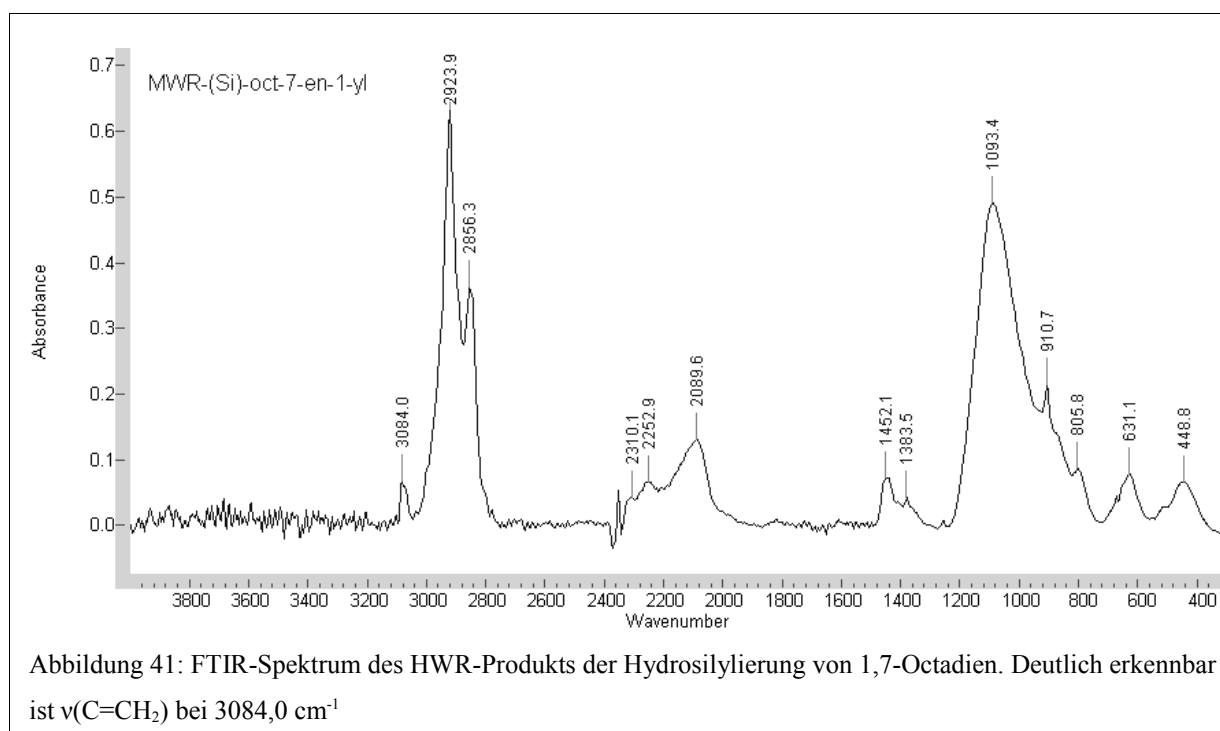
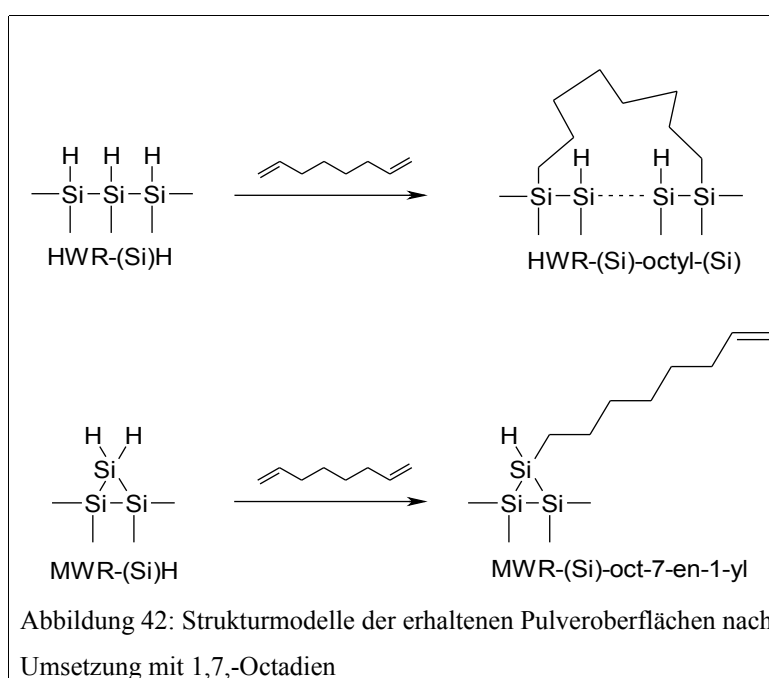


Abbildung 41: FTIR-Spektrum des HWR-Produkts der Hydrosilylierung von 1,7-Octadien. Deutlich erkennbar ist ν(C=CH₂) bei 3084,0 cm⁻¹

Wird so erhaltenes MWR-(Si)-oct-7-en-1-yl in CCl_4 mit Br_2 umgesetzt, findet sich im FTIR-Spektrum nach der Reaktion eine zusätzliche scharfe, intensive Schwingung bei 789 cm^{-1} , gleichzeitig ist keine C=C-Doppelbindung mehr auszumachen. Das neue Signal stellt demnach die $\nu(\text{C-Br})$ -Schwingung dar. Gleichzeitig kommt es zum völligen Verschwinden von SiH-Signalen und die Oberfläche erfährt unter diesen Bedingungen signifikante Oxidation. Das erhaltene Produkt ist teerartig und verklumpt. Dies zeigt, dass Folgereaktionen an ω -en-funktionellen MWR-Si-NPs prinzipiell möglich, die erhaltenen SiH-Gruppen allerdings gegen nasschemische Oxidation noch empfindlich sind.



Die Unterschiede im Reaktionsverhalten gegenüber 1,7-Octadien sind in Abbildung 42 zusammengefasst. Zunächst überraschen die Befunde, da die im HWR-Fall beobachtete intrapartikuläre Zweitaddition eine höhere Reaktivität der SiH-Gruppen nahe legt. Ein gegenläufiger Trend ist jedoch für die Alkylierung festgestellt worden. Demnach ist der „Brückenschlag“ auf der Oberfläche der HWR-Si-NPs zum einen eine Folge der größeren – und vermutlich dadurch raueren – Oberfläche der einzelnen Partikel. MWR-Si-NPs sind signifikant kleiner, was die Wahrscheinlichkeit für einen vergleichbaren Prozess herabsetzt. Zum anderen dürfte die höhere Reaktivität der MWR-(Si)H-Gruppen auch mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit einhergehen, so dass die Erstaddition so schnell abläuft, dass anschließend nicht mehr genug SiH für eine Zweitaddition zur Verfügung steht.

2.5. Ultraleine bis kleine c Si-NPs aus nanokristallinen Pulvern

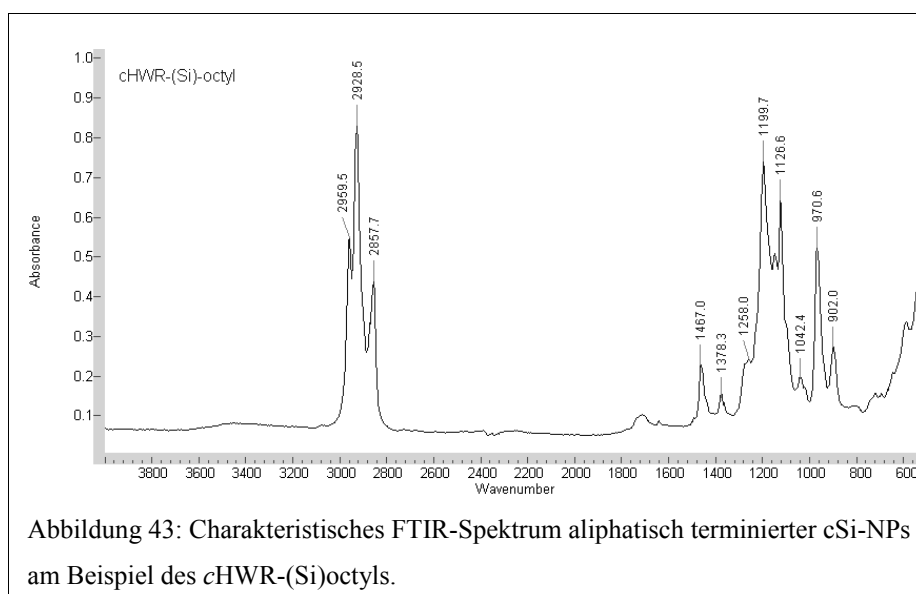
Nach Eintopfreaktionen zur Darstellung alkylierter Si-NPs erscheint der Überstand der Reaktion, welcher nur überschüssiges Alken und in manchen Fällen Lösungsmittel enthalten sollte, überraschenderweise nicht farblos, sondern gelb. Wird er Bestrahlung mit einer UV-Handlampe unterzogen, zeigen sich intensive Lumineszenzphänomene: HWR-Reaktionsüberstände leuchten meist hellblau, MWR-Überstände himbeerrot. In einigen Fällen ist die Farbverteilung genau umgekehrt, jedoch ist im Fall aliphatischer Terminierung des Pulvers immer eine dieser beiden Lumineszenzfarben zu beobachten. Werden Alken und Lösungsmittel entfernt, erhält man ein gelbliches bis orange gefärbtes, hochviskoses Öl, welches in jedem beliebigen Verhältnis mit n-Hexan mischbar ist. Die Lösungen dieses Öls in n-Hexan sind mindestens über den Zeitraum eines Jahres ohne Ausfällungen stabil, ebenso bleibt ihre Lumineszenz über diesen Zeitraum erhalten. Je Ansatz werden von diesem Öl Mengen im Grammmaßstab gewonnen, ohne dass sich die erhaltene Menge von der Variation der Reaktionsparameter (Stoffmengenverhältnisse, Temperatur, Zeit) messbar beeinflussen ließe.

Analysen dieser Lösungen zeigen, dass sich diese Phänomene auf die Anwesenheit kolloidaler Siliciumnanopartikel (c Si-NPs) in Lösung zurückführen lassen: die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) offenbart Siliciumcluster in der flüssigen Phase (s. 2.5.2.), die Lumineszenzspektroskopie liefert Si-clusteranaloge Charakteristika (s. 2.5.3.). Die c Si-NPs unterscheiden sich von den „pulvrigen“ Si-NPs dabei nicht nur in ihrer Größe, sondern auch in ihrer Oberflächenchemie (s. 2.5.1.) sowohl in der Konstitution der Oberfläche als auch in Reaktionen. Im Gegensatz zu den Oberflächen der Pulver bestehen keine Unterschiede zwischen HWR- und MWR- c Si-NPs, weder in der Oberflächenchemie, noch in der gezeigten Größenverteilung, noch in den Lumineszenzeigenschaften. Dies wirft die Frage nach dem zugrunde liegenden Mechanismus auf, der zur ihrer Entstehung führt (s. 2.5.4.). In jedem Fall ist hier ein Verfahren etabliert worden, welches zur Darstellung ultraleiner bis kleiner und damit lumineszenter Siliciumnanopartikel nicht länger vom Wafer ausgehen muss, stattdessen bedient es sich einer industriellen Vorstufe und liefert im Vergleich zu wafergestützten Verfahren ein Vielfaches an Ausbeute [66].

2.5.1. Die Hülle der *c*Si-NPs und ihr Einfluss auf makroskopische Eigenschaften

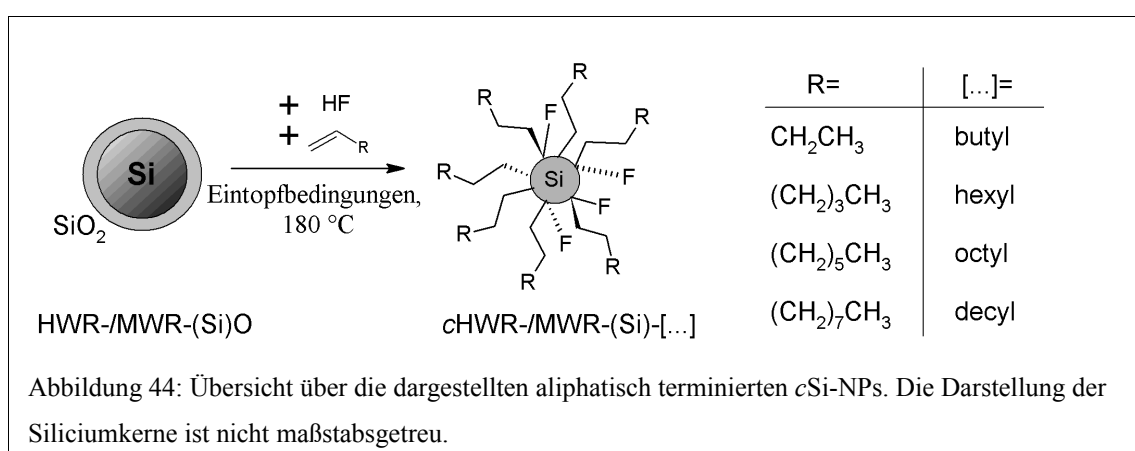
Die Zusammensetzung der Hülle der *c*Si-NPs weicht in zwei wesentlichen Punkten von der Oberfläche pulvriger, alkylierter Si-NPs ab, wie im FTIR-Spektrum des isolierten Öls (Abbildung 43) ersichtlich ist. Zunächst finden sich keinerlei Anzeichen für die Existenz von SiH, *c*Si-NPs sind demnach quantitativ alkyliert. Der Abschirmungseffekt der Alkylgruppen auf den hydridischen Wasserstoff scheint hier keinen Einfluss mehr zu haben. Ferner treten im Bereich von 1125 bis 1200 cm^{-1} zwei scharfe Peaks im Spektrum hinzu, die im Fall octylterminierter *c*Si-NPs immer mit großer Intensität, bei abweichend aliphatischer Terminierung im Intensitätsbereich des verhältnismäßig kleinen SiOSi-Peaks erscheinen. Für funktionalisierte Siliciumoberflächen sind diese Schwingungen bislang nicht beschrieben. Bei Molekülen entsprechen sie der Kombinationsschwingung eines an Silicium gebundenen Fluoratoms und eines CH_x -Kohlenstoffs am gleichen Atom [60]². Die Kombinationsschwingung überdeckt in den meisten Fällen eventuell vorhandenes SiOSi, somit erlaubt das FTIR-Spektrum keinerlei Aussage über den Sauerstoffgehalt mehr.

Es ist bemerkenswert, dass die FTIR-Spektren der *c*Si-NPs aus parallelen Reaktionen von HWR- und MWR-Pulver, entsprechend gleicher Terminierung, nahezu deckungsgleich sind. Lediglich leichte Intensitätsunterschiede der einzelnen Schwingungen sind auszumachen, die aber nicht wesentlich über der Standardabweichung der Messmethode liegen. So liegen unabhängig von der ursprünglichen Oberflächenkonstitution der SiH- bzw. SiH_2 -Gruppen einheitlich F-Si- CH_2 -Gruppen und niemals SiH-Gruppen an der *c*Si-NP-Oberfläche vor.



2 Die Präsenz von Fluor-Signalen im EDX (Abbildung 56, S. 75) stützt diese Interpretation.

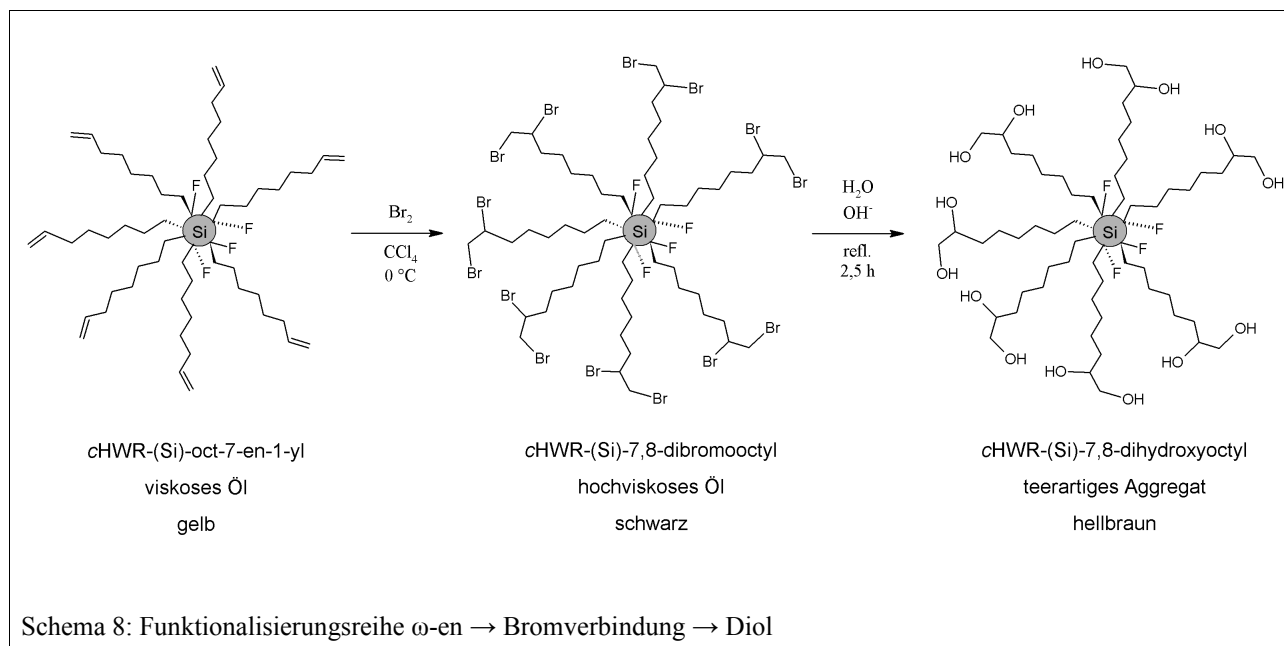
Neben octylterminierten wurden weitere aliphatisch terminierte *c*Si-NPs synthetisiert, wie in Abbildung 44 zusammengefasst. Viele der in 2.4.2.2. besprochenen Reaktionen dienen in erster Linie der Darstellung der kolloidalen Partikel. Pro Gramm eingesetztem (Si)O werden im Schnitt 0,5-2,5 g *c*Si-NPs³ erhalten, ohne dass die Kettenlänge des angebondenen Alkens einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute nimmt. Die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse von $n_{\text{HF}}/n_{\text{Si}}$ und $n_{\text{Alken}}/n_{\text{Si}}$ lassen ebenso wenig einen klaren Trend erkennen. So lieferten bei der Darstellung von HWR-(Si)-octyl und *c*HWR-(Si)-octyl (vgl. S. 41) Reaktion D ($n_{\text{HF}}/n_{\text{Si}} \approx 14$; $n_{1\text{-Octen}}/n_{\text{Si}} = 17$) und Reaktion G ($n_{\text{HF}}/n_{\text{Si}} \approx 0,6$; $n_{1\text{-Octen}}/n_{\text{Si}} = 9$) jeweils 1,2 und 1,5 g Öl. Das zurückbleibende Pulver verliert dabei nicht messbar an Masse, der Massenanteil der Hülle muss dementsprechend hoch sein.



Die Abwesenheit von SiH und die quantitative Alkylierung der Oberfläche schirmen den Si-Cluster gegen oxidativen Angriff ab. Aliphatisch terminierte *c*Si-NPs gehen selbst nach mehreren Tagen unter Rückfluss in ethanolischer KOH nicht in Lösung, sondern verbleiben als ölige Phase am Rand des Glasgefäßes. Damit korrespondiert der Unterschied der Oberflächenzusammensetzung mit einem Heraufsetzen der chemischen Stabilität.

Umsetzungen von HWR- und MWR-(Si)O mit HF und 1,7-Octadien liefern *c*Si-NPs, bei denen eine C=C-Doppelbindung erhalten bleibt. Dies ist gerade im HWR-Fall bemerkenswert, da an der Pulveroberfläche kein Erhalt der Doppelbindung möglich ist (vgl. 2.4.6.). Die Größenverhältnisse liefern einen Hinweis darauf, dass die Zweitaddition am Pulver tatsächlich durch die große Partikeloberfläche und ihre Rauigkeit zustande kommt. Mit *c*(Si)-oct-7-en-1-yl liegen Partikel vor, die über ihre endständige C=C-Doppelbindung die Einführung weiterer Funktionalitäten ermöglichen. Im vorliegenden Größenbereich der Siliciumkerne (klein bis ultraklein) sind zwischen 50 und 80% der Siliciumatome Oberflächenatome. Ein gezieltes Design der Hülle sollte es demnach ermöglichen, die physikalischen Eigenschaften der *c*Si-NPs wie Löslichkeit und Aggregatzustand zu beeinflussen.

³ Masse des Öls nach Abtrennung von n-Hexan und Alken im Vakuum bei 150 °C



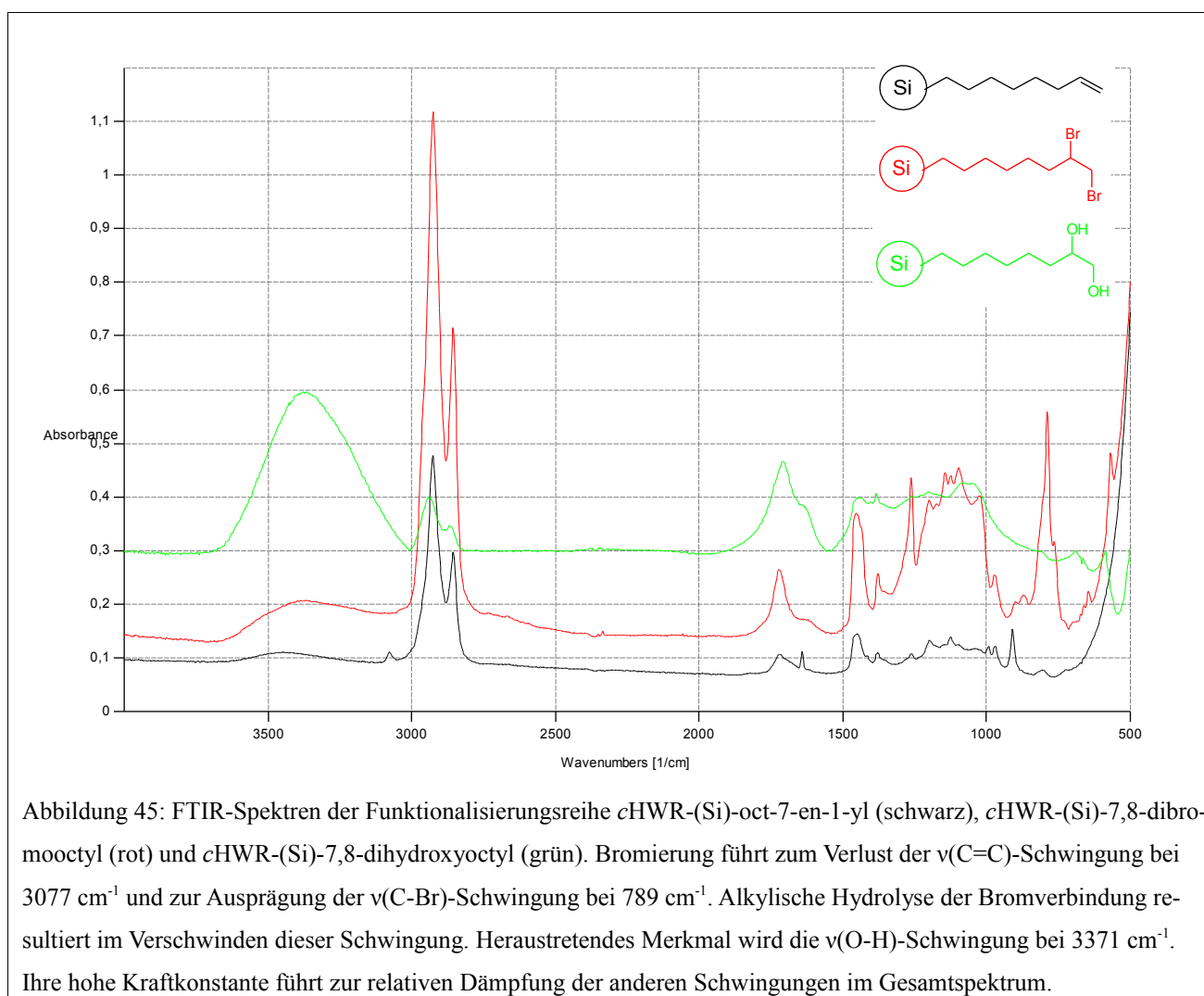
Zur Darstellung der unter Anwendungsgesichtspunkten interessanten Löslichkeit in Wasser wurden in einer Funktionalisierungsreihe gemäß Schema 8 über eine bromierte Zwischenstufe Hydroxylgruppen in endständigen Positionen eingeführt. Beide Schritte verlaufen quantitativ und ohne den Siliciumkern anzugreifen, wie die FTIR-Spektren in Abbildung 45 zeigen.

Die Reaktionen nehmen signifikanten Einfluss auf das Verhalten gegenüber Lösungsmitteln und auf die Farbe der isolierten Substanzen. Die ω -en-Verbindung ist analog aliphatisch terminierter *c*Si-NPs in jedem beliebigen Verhältnis mit n-Hexan mischbar und bildet mit CCl_4 ein Zwei-Phasen-System. Bromierung führt zur Homogenisierung. Die isolierte Bromverbindung ist schwarz und ihre Viskosität ist stark erhöht, wie sich qualitativ in der Heraufsetzung ihrer Fließgeschwindigkeit zeigt. In Wasser fällt die Bromverbindung aus, makroskopisch ist keine Lumineszenz des Überstandes zu beobachten. Erst thermische Umsetzung mit Lauge erzeugt eine schwach blau lumineszierende wässrige Phase. Von quantitativer Löslichkeit der Hydroxyverbindung kann keine Rede sein, sie verbleibt zum größten Teil als hellbrauner, klebriger Feststoff ungelöst. Bei diesem Feststoff handelt es sich sehr wahrscheinlich um das Kondensationsprodukt der Diol-Gruppierungen. Zufügung von weiterem Wasser und Lauge oder Säure nehmen keinen signifikanten Einfluss auf die Löslichkeit.

Das abweichende physikalische Verhalten der Bromverbindung im Vergleich zu rein CH_x -terminierten *c*Si-NPs führt im Umkehrschluss zu der Folgerung, dass die makroskopische Erscheinungsform isolierter *c*Si-NPs als Öl eine Folge der schwachen Wechselwirkungen der Alkyl-/Alkenylketten untereinander ist. Die Masse dieser Partikel liegt sicherlich im makromolekularen Bereich, dennoch verhindert die Hülle das Ausbilden eines geordneten Festkörpers. Die Bromreste sind polarisierbar und ermöglichen

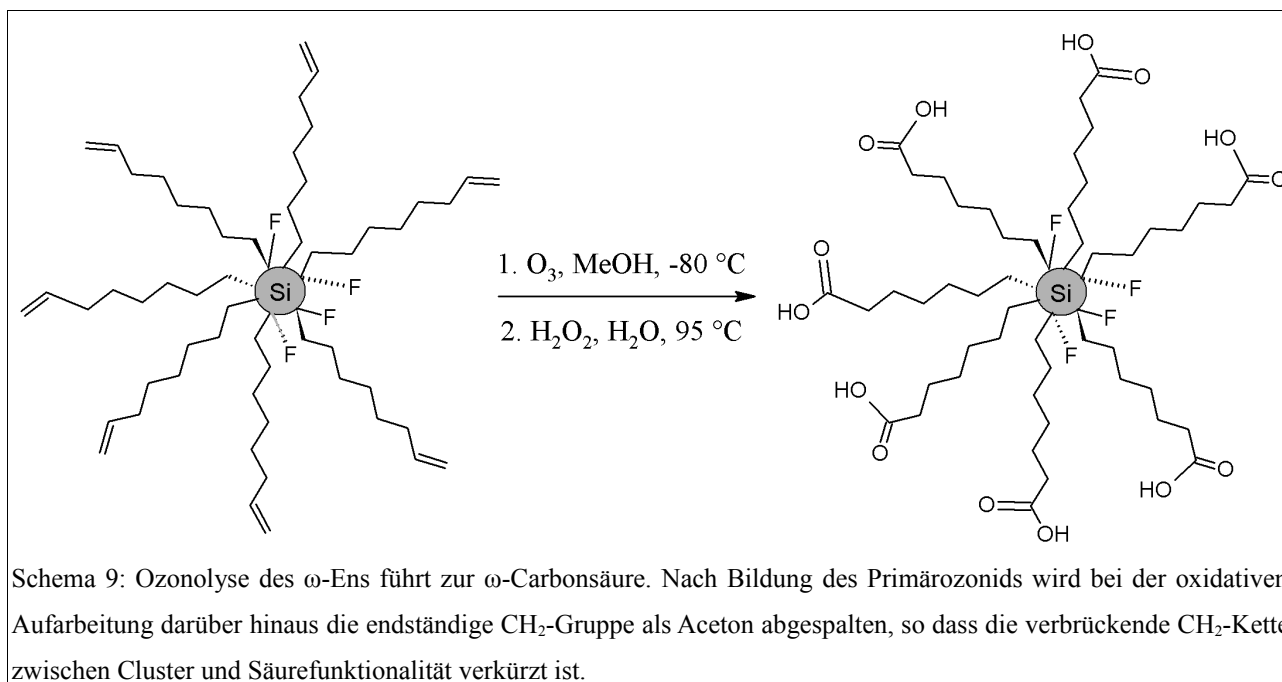
2. Ergebnisse und Diskussion

daher eine höhere interpartikuläre Wechselwirkung, wodurch das Gemenge an Festkörpercharakter zunimmt.



Für das Ziel der Wasserlöslichkeit von *c*Si-NPs scheint die organische Kette bis zur angeknüpften polaren Funktionalität mit acht CH_2 -Gruppen im Fall des *c*(Si)-oct-7-en-1-yl ungünstig lang. Nach 1,7-Octadien ist 1,3-Butadien das nächst kürzere, kommerziell verfügbare Dien. Es stellte sich allerdings heraus, dass in Kontakt mit HF unter den Darstellungsbedingungen für *c*Si-NPs ein Polymer gebildet wird, ohne dass die Partikeloberfläche alkenyliert wird. *c*(Si)-but-3-en-1-yl ist nach dieser Darstellungsmethode nicht zugänglich.

2. Ergebnisse und Diskussion



Die Ozonolyse des $c(\text{Si})$ -oct-7-en-1-yl gemäß Schema 9 birgt ausgehend vom verfügbaren ω -En prinzipiell zwei Vorteile. Neben der Einführung einer polaren funktionellen Gruppe wird die verbrückende Kette um eine CH_2 -Gruppe verkürzt und somit Masse und unpolare Charakter des Gesamtpartikels verringert. Sie lässt sich nach Standardprotokoll durchführen, ohne dass im FTIR-Spektrum der erhaltenen ω -Carbonsäure-Partikel Anzeichen signifikanter Oxidation des Si-Clusters ersichtlich wären.

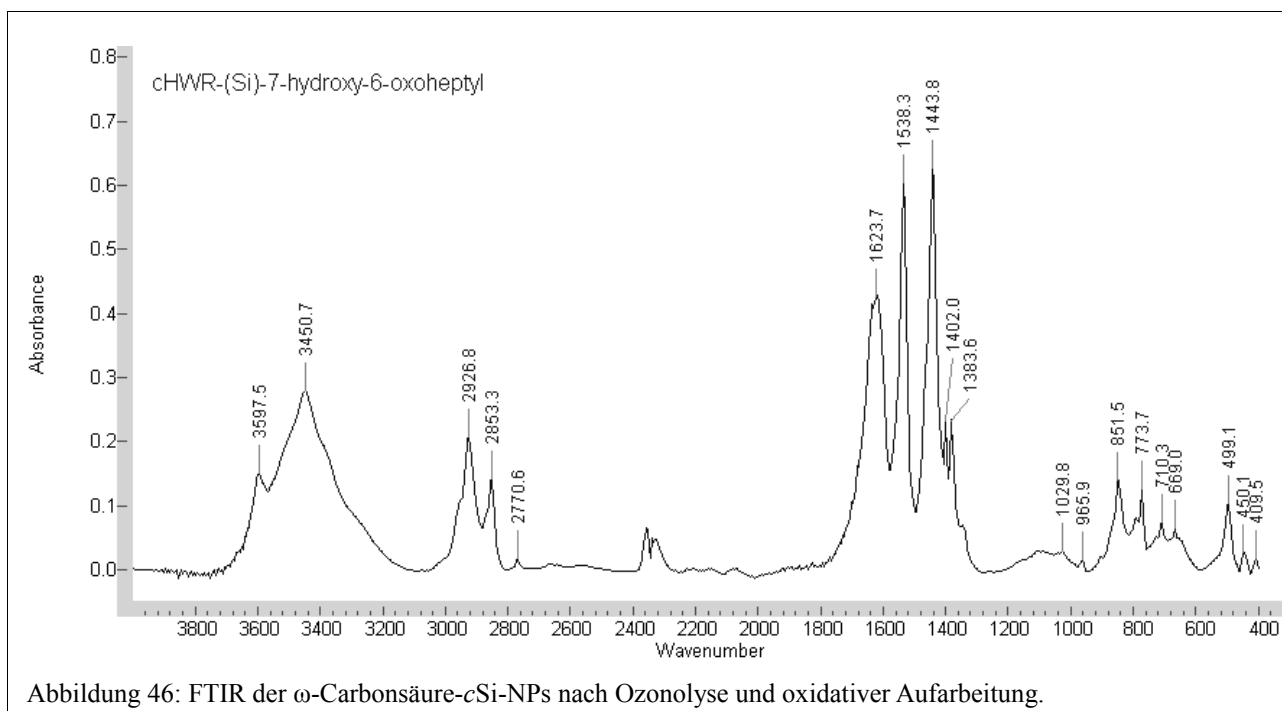


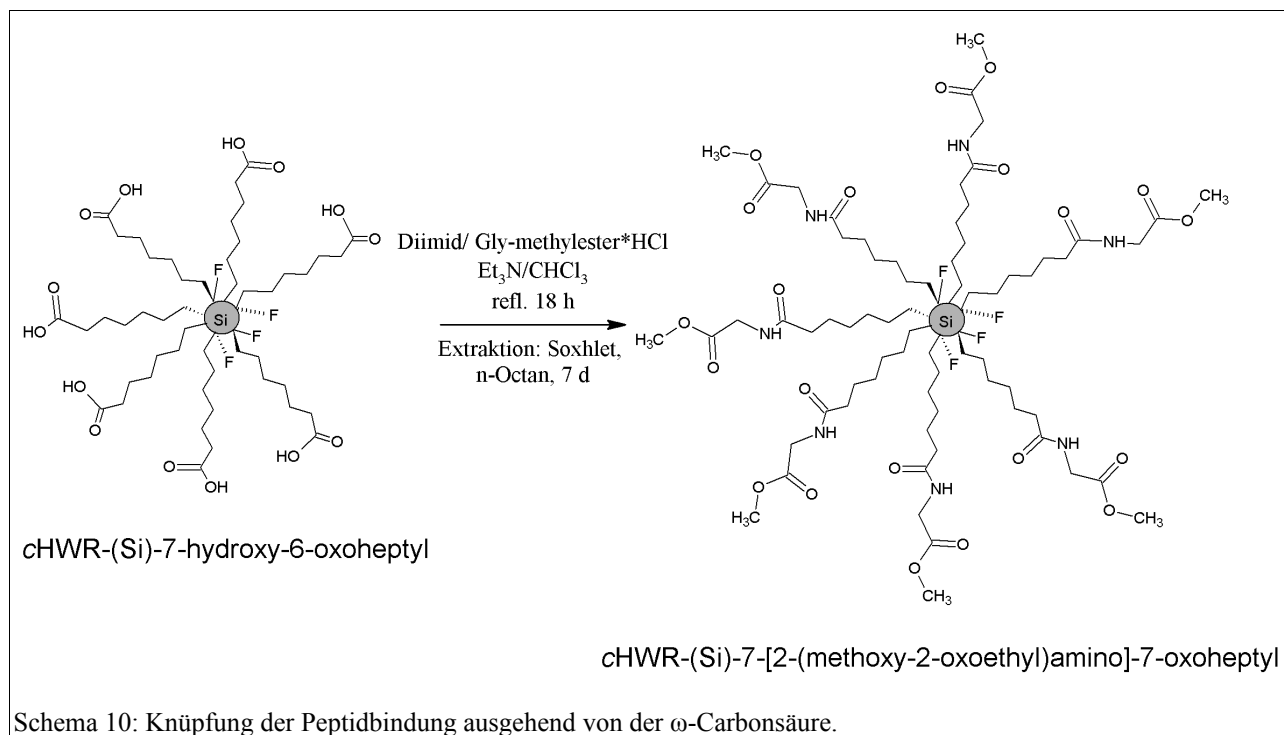
Abbildung 46: FTIR der ω -Carbonsäure- $c\text{Si}$ -NPs nach Ozonolyse und oxidativer Aufarbeitung.

In Abbildung 46 ist das FTIR-Spektrum der carbonsäureterminierten *c*Si-NPs gezeigt. Aufgrund ihrer hohen Kraftkonstanten dominieren Schwingungen der OH-Spezies. Signale einer C=C-Doppelbindung fehlen, die Reaktion verläuft demnach quantitativ. Neben $\nu(\text{O-H})$ bei 3451 cm^{-1} weist die Schwingung bei 3598 cm^{-1} auf die Darstellung des gewünschten Produkts hin, sie entspricht $\nu(\text{OHC=O})$ und kennzeichnet somit den Charakter der freien Säure. Korrespondierende δ -Schwingungen finden sich im Bereich von $1384 - 1624\text{ cm}^{-1}$. Die SiOSi-Valenzschwingung ist, gemessen an den stark oxidierenden Reaktionsbedingungen, denen diese Partikel unterzogen wurden, nur minimal ausgeprägt.

Direkt nach der oxidativen Aufarbeitung des Primärozonids liegen die carbonsäureterminierten *c*Si-NPs als milchig-trübe, weiße Suspension in Wasser vor. Werden ebenfalls entstandenes Aceton und Wasser abdestilliert, finden sie sich auf Gemengeebene zu einem sehr harten, weißen Feststoff zusammen. Dieser ist unlöslich in Wasser, Aceton und n-Hexan und zeigt keine Lumineszenzeigenschaften mehr. Es ist anzunehmen, dass die Carbonsäurefunktionalitäten bei Entfernung des Lösungsmittels Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, welche dieses Makroaggregat zusammenhalten. Die Unlöslichkeit des Feststoffs demonstriert die Stärke dieser interpartikulären Wechselwirkungen. Somit ist es bereits auf dieser Stufe gelungen, die physikalischen Eigenschaften der *c*Si-NPs durch ω -Funktionalisierung drastisch zu ändern, wenngleich nicht in die beabsichtigte Richtung.

Die kolloidalen Eigenschaften der *c*Si-NPs sind in gewissen Grenzen einer Massenzunahme der Ketten gegenüber unempfindlich, wie sich bei aliphatisch alkylierten Partikeln zeigt: *c*HWR-(Si)-decyl zeigt das selbe Verhalten gegenüber n-Hexan wie *c*HWR-(Si)-hexyl, obgleich die Masse der Alkylketten um ca. 66% höher ist. Von entscheidender Bedeutung für die Löslichkeit sind hingegen die Interaktionsmöglichkeiten mit dem gewählten Lösungsmittel und die Möglichkeiten zu interpartikulären Wechselwirkung. Eine Steigerung der Löslichkeit sollte auch bei Massenzunahme möglich sein, sofern die eingeführte Funktionalität neue Koordinationsstellen für das Lösungsmittel trägt und ihre Anknüpfung die interpartikulären Interaktionen verringert.

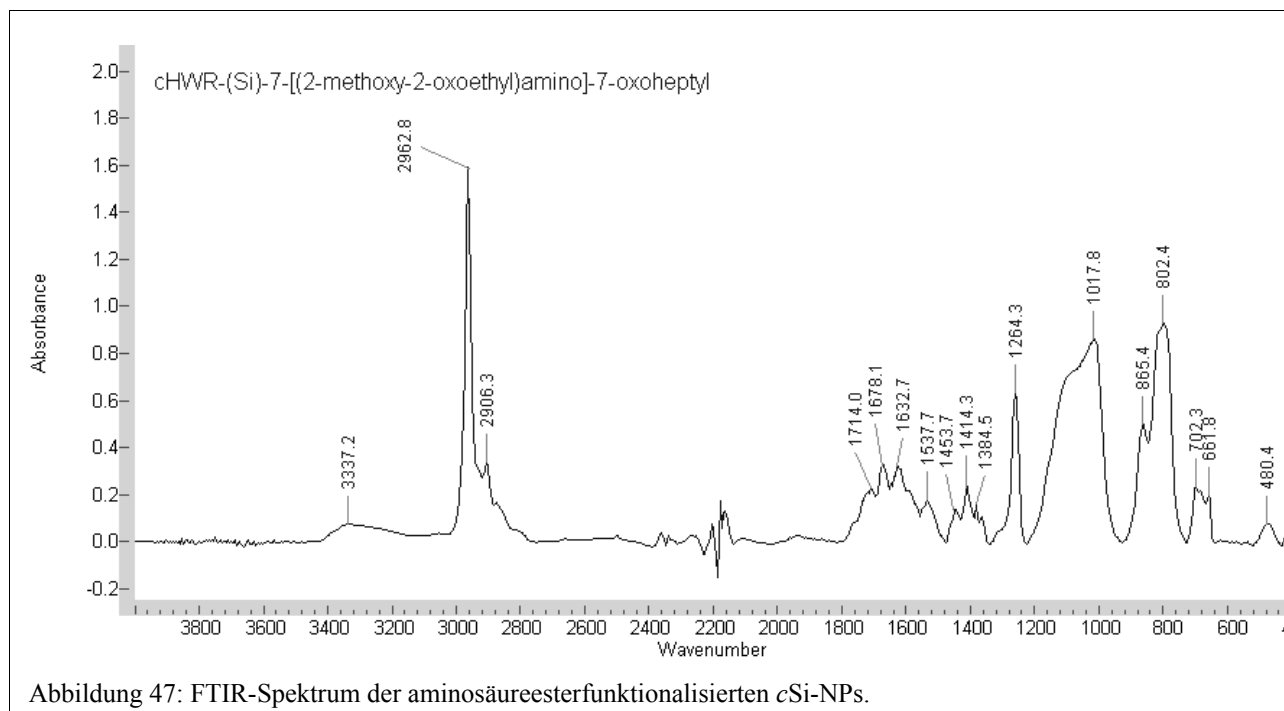
Dieser Überlegung folgend, wurde die ω -Carbonsäure-Funktionalität nach Standardprotokoll zu einem Amniosaureester umgesetzt (s.Schema 10). Die Peptidbindung bildet, wenn überhaupt, schwächere Wasserstoffbrückenbindungen als eine Carbonsäure, gleichzeitig treten in die äußerste Sphäre des Gesamtpartikels mit der Esterbindung zwei nichtprotische Sauerstoffatome ein, die polar sind, ohne ihrerseits interpartikuläre Wechselwirkungen zu erhöhen.



Die Reaktion ist am Wafer etabliert [16], allerdings stellen sich bei der Umsetzung der *c*Si-NPs neue praktische Herausforderungen: da die Stöchiometrie des Edukts (Menge an COOH-Gruppen pro Gramm *c*HWR-(Si)-oct-7-en-1-yl) nicht zugänglich ist, muss wie am Wafer im Überschuss gearbeitet werden. Während der Reaktionsüberstand vom Wafer einfach abgewaschen werden kann, liegt das Produkt im Fall der *c*Si-NPs nach destillativer Abtrennung des Lösungsmittels und Sublimation von N,N-Diisopropylcarbodiimid eingeschlossen in einer kristallinen Matrix überschüssigen Glycinmethylesterhydrochlorids vor. Um eine Abtrennung der funktionalisierten Partikel zu erreichen, ist die verbrückende CH₂-Kette nutzbar. Sie ermöglicht eine schwache Wechselwirkung mit unpolaren organischen Lösungsmitteln, in welchen das Nebenprodukt unlöslich ist. Die Auftrennung durch Soxhlet-Extraktion gelingt. n-Octan bietet sich als Lösungsmittel an, da es eine höhere Extraktionstemperatur ermöglicht als bspw. n-Hexan; nichtsdestoweniger nimmt die Extraktion viel Zeit in Anspruch. Erst nach einer Woche erhält man ein orangegelbes, intensiv blau lumineszierendes Extrakt und einen nunmehr weißen kristallinen Rückstand.

Nach destillativer Abtrennung des n-Octans wird aus dem Extrakt ein orange-rotes und hochviskoses Öl erhalten. Sein FTIR-Spektrum (Abbildung 47) zeigt die erfolgreiche Knüpfung der Peptidbindung an. Es findet sich ein breiter Peak im $\nu(\text{N-H})$ -Bereich bei 3337 cm^{-1} , O-H-Valenzen sind nicht auszumachen. Die C-O-C- und die C-NH-C- Valenzschwingungen liefern Peaks bei 1714 und 1678 cm^{-1} . Carbonylmerkmale werden bei 1632 und 1538 cm^{-1} ($\delta(\text{C=O})$) ersichtlich. Das übrige Spektrum trägt nur Merkmale, wie sie für bisher beschriebene *c*Si-NPs typisch sind. Auffällig ist hier allein die relativ

hohe Intensität der $\nu(\text{Si-O-Si})$ -Schwingung. Ein Beitrag von FSi-CH_2 -Valenzen hierzu ist nicht auszuschließen, angedeutet in der Schulter des Peaks bei höheren Wellenzahlen. Auch ist die Gestalt der CH -Valenzen gegenüber den übrigen $c\text{Si-NPs}$ verändert, was die Existenz schwacher Wechselwirkungen der Ketten untereinander nahe legt.



Wird die Octanphase der aminosäureesterfunktionalisierten $c\text{Si-NPs}$ mit Wasser versetzt, so luminesziert die wässrige Phase bei Bestrahlung mit einer UV-Handlampe ebenso intensiv blau wie die unpolare Phase. Vom isolierten Öl ausgehend muss zur Darstellung des selben Effekts Wärmeenergie zugeführt werden (2 h refl.). Die Massenkonzentration der $c\text{Si-NPs}$ in dieser Lösung beträgt lediglich $0,025 \pm 0,001$ g pro Gramm Wasser (gravimetrisch). Die Helligkeit der Lumineszenz dieser hochverdünnten Lösung (Abbildung 48) liefert vor diesem Hintergrund einen Hinweis auf ihre hohe Quantenausbeute. Im direkten Vergleich ist die Intensität der gezeigten Lumineszenz sehr viel höher als bei wässrigen Lösungen ω -hydroxy-funktionalisierter $c\text{Si-NPs}$. Dies kann als eine Steigerung der Wasserlöslichkeit interpretiert werden.



Abbildung 48: Farb- und Intensitätseindruck der Lumineszenz aminosäureesterfunktionalisierter $c\text{Si-NPs}$ in Wasser.

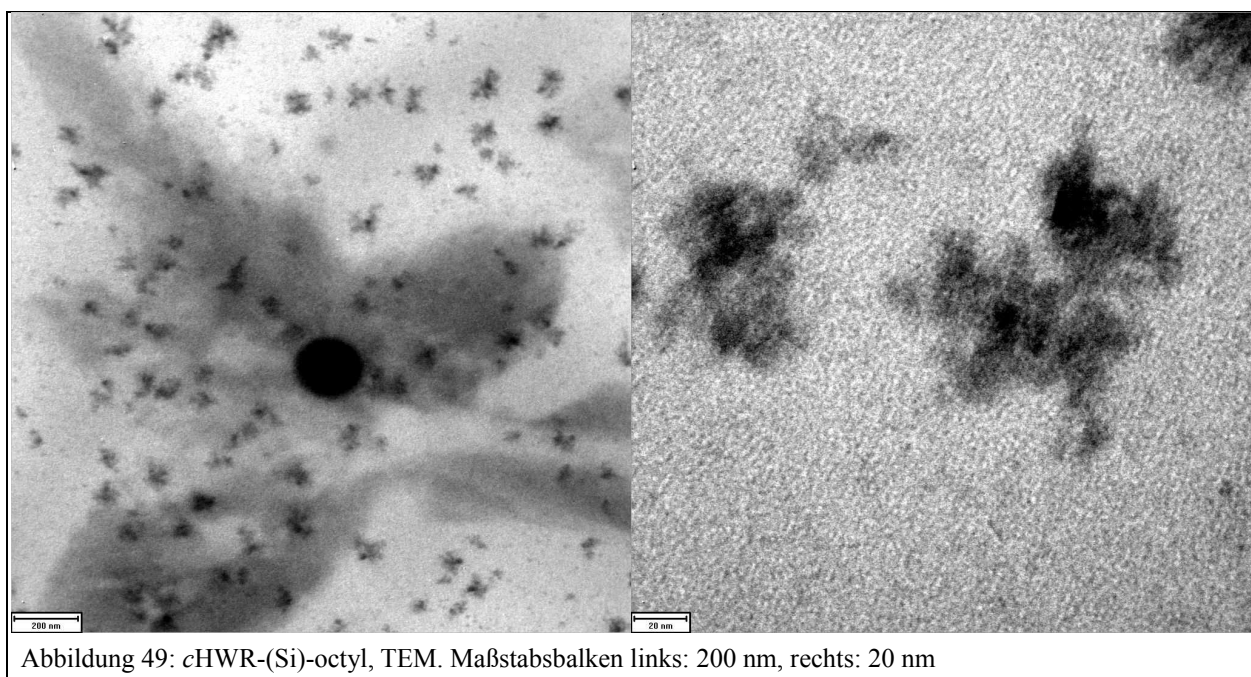
Mit aminosäureesterfunktionalisierten $c\text{Si-NPs}$ liegen amphiphile Partikel vor. Die verbrückenden CH_2 -Gruppen ($\text{C}_1\text{-C}_7$) bieten Interaktionsmöglichkeiten für unpolare Lösungsmittel, zwei Carbonylfunktionalitäten, eine Aminofunktionalität und ein Sauerstoffatom in der Kette ermöglichen die Interaktion mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser. Starke interparti-

Die verbrückenden CH_2 -Gruppen ($\text{C}_1\text{-C}_7$) bieten Interaktionsmöglichkeiten für unpolare Lösungsmittel, zwei Carbonylfunktionalitäten, eine Aminofunktionalität und ein Sauerstoffatom in der Kette ermöglichen die Interaktion mit polaren Lösungsmitteln wie Wasser. Starke interparti-

kuläre Wechselwirkungen, die den Angriff von Lösungsmitteln verhindern könnten, sind durch das Design der Hülle ausgeschlossen. Dadurch ist es gelungen, die Lumineszenzeigenschaften der *c*Si-NPs in makroskopisch sichtbarer Menge in die wässrige Phase zu überführen. Die Anknüpfung weiterer Peptide ist möglich, so dass die Lumineszenz der Siliciumcluster an Oligopeptide geknüpft werden kann. Somit bergen diese *c*Si-NPs das Potential, Lumineszenzmarker für Peptidsequenzen bereit zu stellen.

2.5.2. Größen der *c*Si-NPs und ihrer Siliciumkerne

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht Einsichten in den Aufbau der *c*Si-NPs. Der Kontrast dieses bildgebenden Verfahrens ist von der Elektronen-Absorption eines Materials abhängig. Siliciumkerne liefern daher einen höheren Kontrast als CH₂-Gruppen und erscheinen im TEM-Bild schwarz, die organische Hülle hingegen dunkelgrau.



In Abbildung 49 sind typische Ersteindrücke eingetrockneter, lumineszierender Reaktionsüberstände im TEM gezeigt. Die Anwesenheit von Partikeln ist deutlich sichtbar. Dies beweist die Existenz kolloidaler Partikel in der organischen Phase.

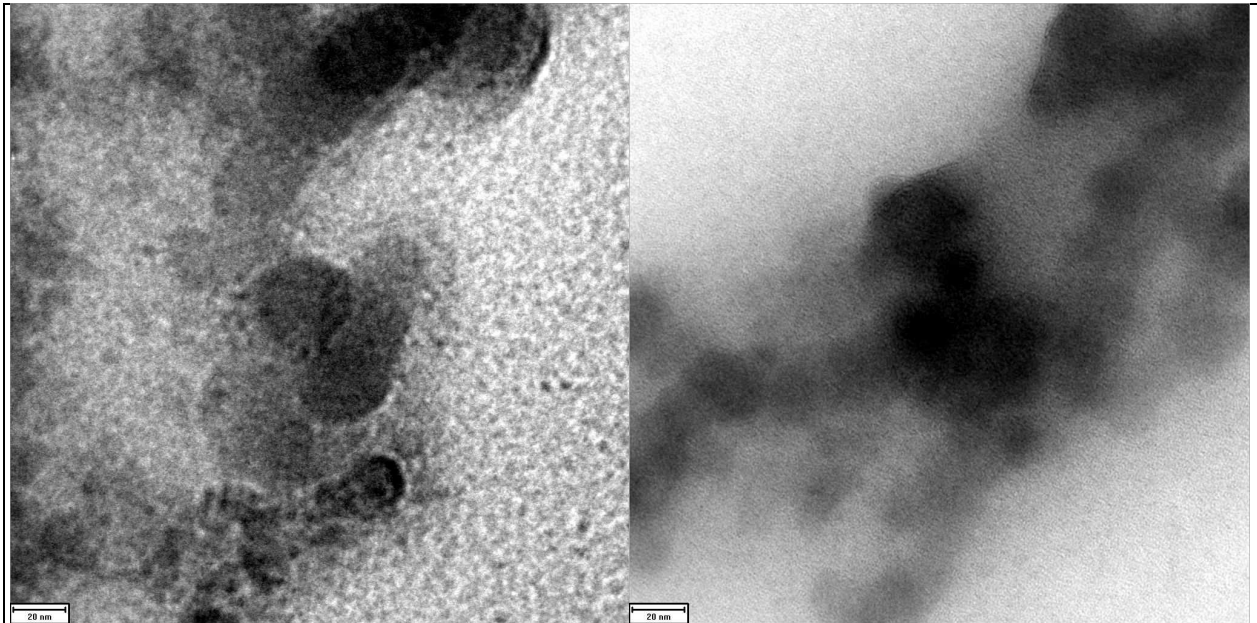


Abbildung 50: cMWR-(Si)-octyl, TEM. Maßstabsbalken je 20 nm

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die dunklen Bereiche Zusammenballungen mehrerer Partikel entsprechen. In Abbildung 50 rechts ist erkennbar, dass harte Partikelkerne in Größendimensionen von 10 - 30 nm umgeben von einer weichen Hülle vorliegen. Die Alkylgruppen und eventuelle Lösungsmitelein schlüsse als Folge des Trocknungsprozesses halten die Partikel zusammen. Der gehäufte Charakter des Partikelgefüges erschwert es in den meisten Fällen, Partikel klar voneinander abzugrenzen.

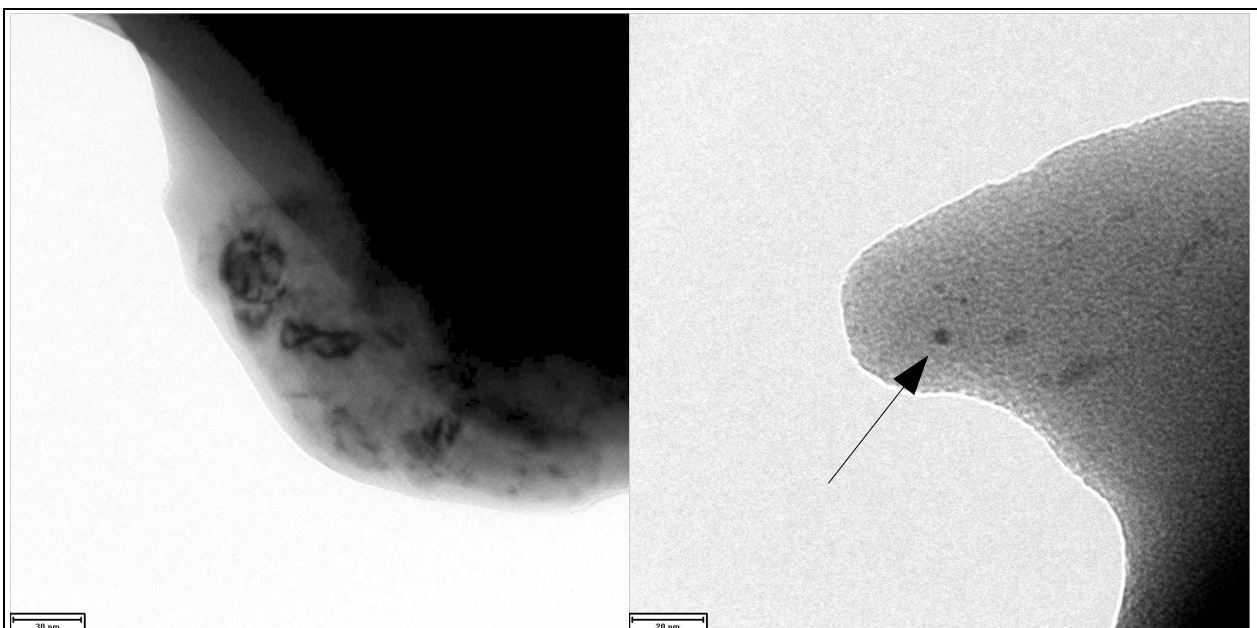


Abbildung 51: TEM, links: cMWR-(Si)-hexyl, Balken: 30 nm. Rechts: cHWR-(Si)-hexyl, Balken: 20 nm.

Im Fall hexylterminierter *c*Si-NPs gelang die Aufnahme von Bildern, die diskret unterscheidbare Partikelkerne zeigen (Abbildung 51). Im unteren Teil des linken Bilds sind kleine bis ultrakleine Kerne erkennbar. Nahe der Bildmitte findet sich eine kreisförmige, große Struktur von 25 nm Durchmesser, die ihrerseits aus kleineren Einheiten zusammengesetzt ist. Dies lässt die Vermutung zu, dass auch die großen „Kerne“ in Abbildung 50 Aggregate kleinerer Primärkerne sein könnten. Im rechten Teil von Abbildung 51 ist eine Struktur gezeigt, die im Schnitt der Aufnahme arm an Kernen ist. Die Fokussierung auf diese Schnittebene gestattet es, isolierte Kerne in der Größenordnung von 3 – 5 nm auszumachen (Pfeil). Konstitutiv für beide gezeigte Aggregate sind offensichtlich abermals die organische Hülle der Partikel und darin eingeschlossene Lösungsmittelreste.

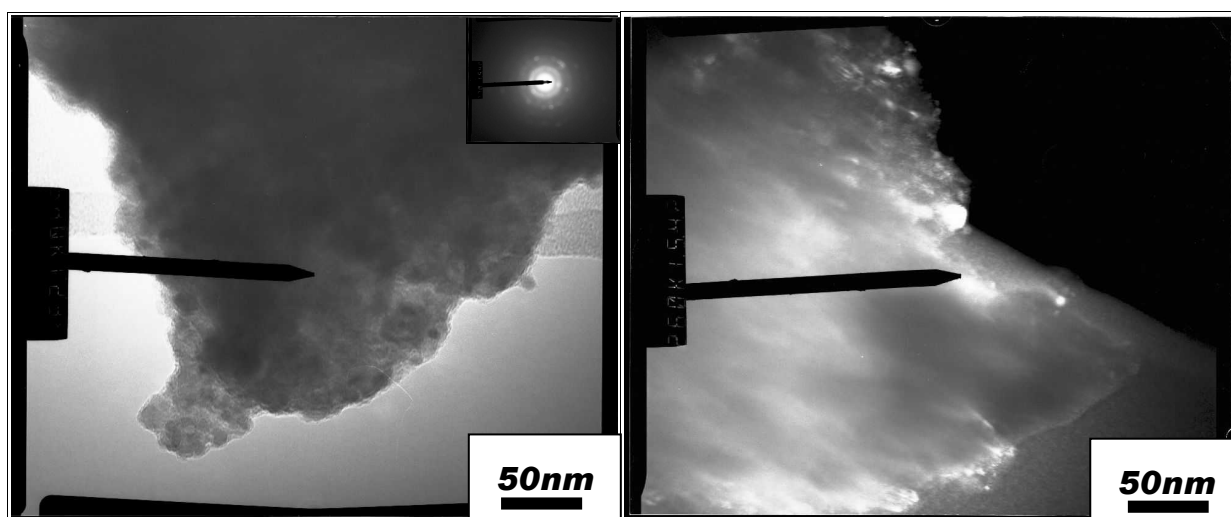
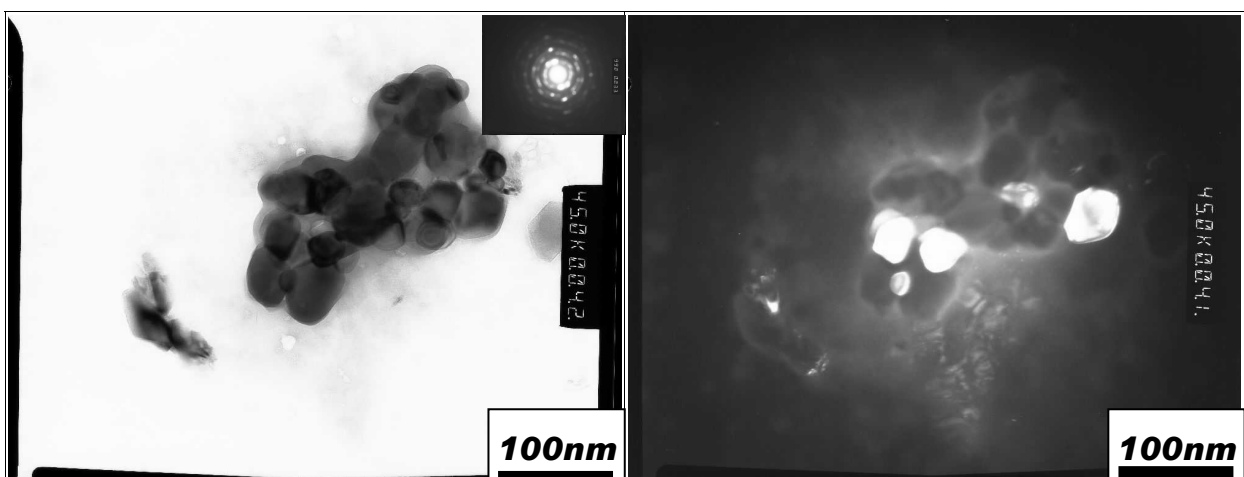
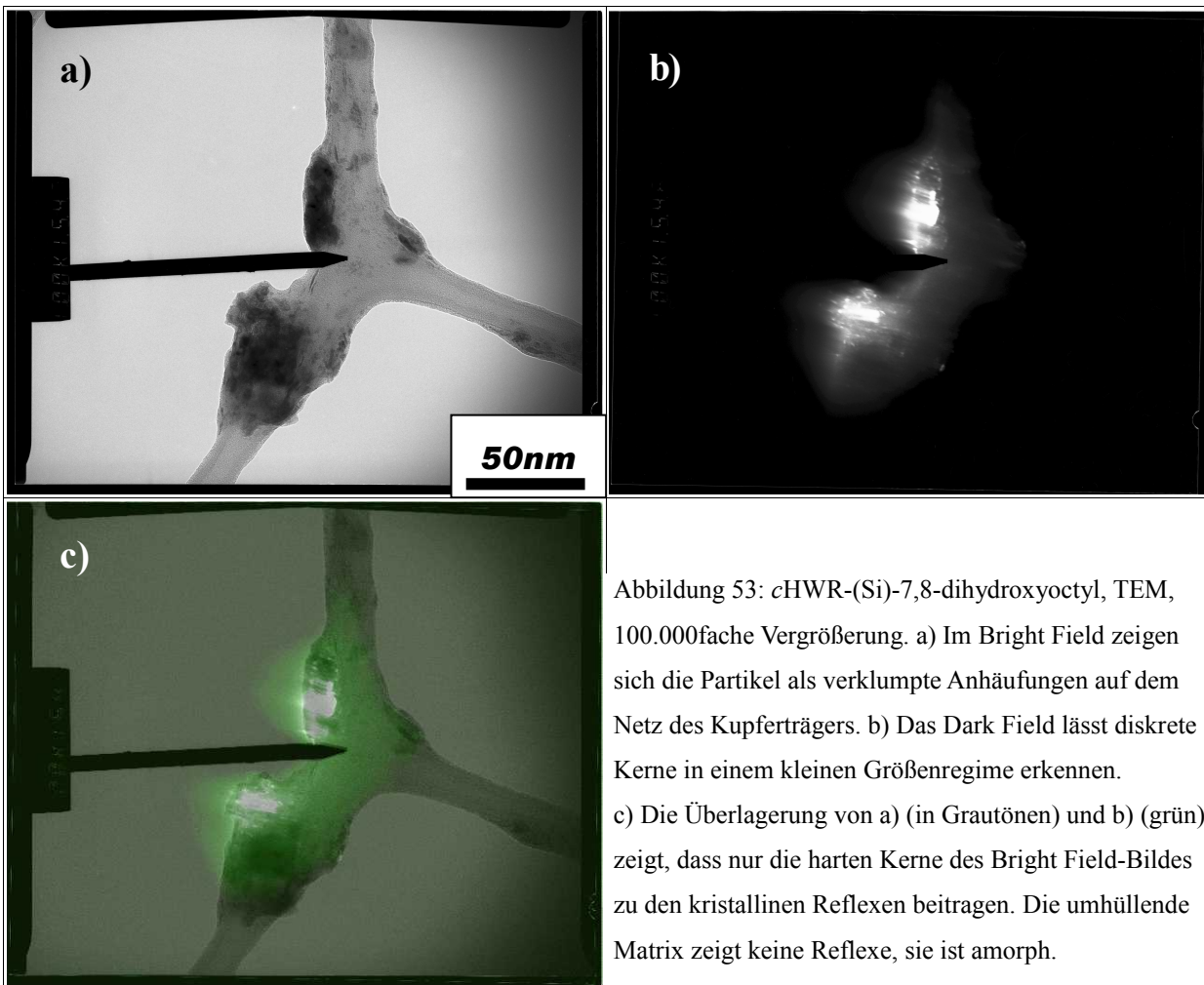


Abbildung 52: *c*HWR-(Si)-7,8-dihydroxyoctyl, TEM, 300.000fache Vergrößerung. Links: Bright Field, oben links: Diffraction, rechts: Dark Field.

Mit steigender interpartikulärer Wechselwirkung durch Einführen polarer Gruppen steigt auch die Tendenz zur Verklumpung der *c*Si-NPs, wie Abbildung 52 für die Diol-Funktionalität unterstreicht. Dies erschwert wiederum die Abgrenzung einzelner Kerne. Da die *c*Si-NPs jedoch kristalline Reflexe liefern, zu welche nur die Kerne beitragen (vgl. Abbildung 53 c)), lassen sich im Dark Field Kristallite im kleinen Größenbereich ausmachen. Einen Hinweis auf die chemische Natur dieser Kristallite liefert die Analyse abgestrahlter Röntgenquanten (EDX). Im EDX-Spektrum (Abbildung 56) ist eindeutig die Siliciumlinie zu erkennen. Es ist plausibel, dies Signal den Kristalliten zuzuordnen. Eine Atom-Quantifizierung aus den Intensitäten der Signale ist für die hier vorliegenden leichten Elemente nicht möglich.

Aus den TEM-Ergebnissen kann geschlossen werden, dass Siliciumcluster in Dimensionen von $\geq 3 - 20$ nm eingebettet in eine organische Hülle vorliegen. Dies ist konsistent mit den Si-verwandten Spezies in den FTIR-Spektren. Die statistische Größenverteilung der Cluster ist durch das Agglomerati-

onsverhalten nicht quantifizierbar.



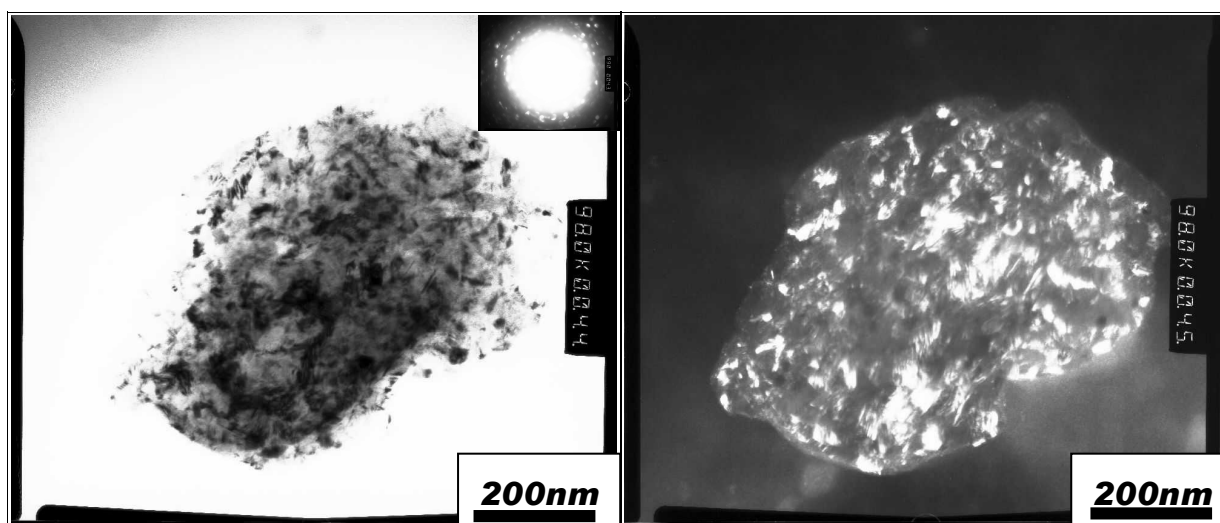


Abbildung 55: cHWR-(Si)-7-[(2-methoxy-2-oxoethyl)amino]-7-oxoheptyl, TEM (wässrige Phase nach Trocknung), 98.000fache Vergrößerung. Links: Bright Field, oben links: Diffraction, rechts: Dark Field.

Die TEM-Aufnahmen aus der wässrigen Lösung der aminosäuresterfunktionalisierten cSi-NPs (Abbildung 54, Abbildung 55) beweisen den tatsächlichen Übergang der amphiphilen Partikel in die wässrige Phase. Die Tendenz zur Agglomeration führt hier zu diskreten, bis zu 300 nm großen Anhäufungen von Partikeln. Unter den Primärkristalliten werden eindeutig auch solche großen Durchmessers gefunden (bis 50 nm).

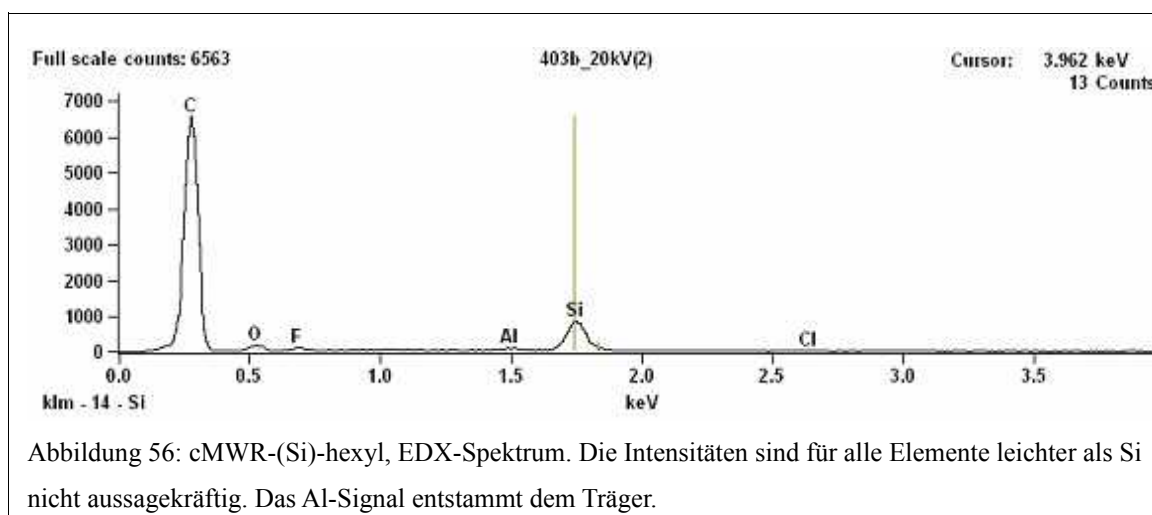


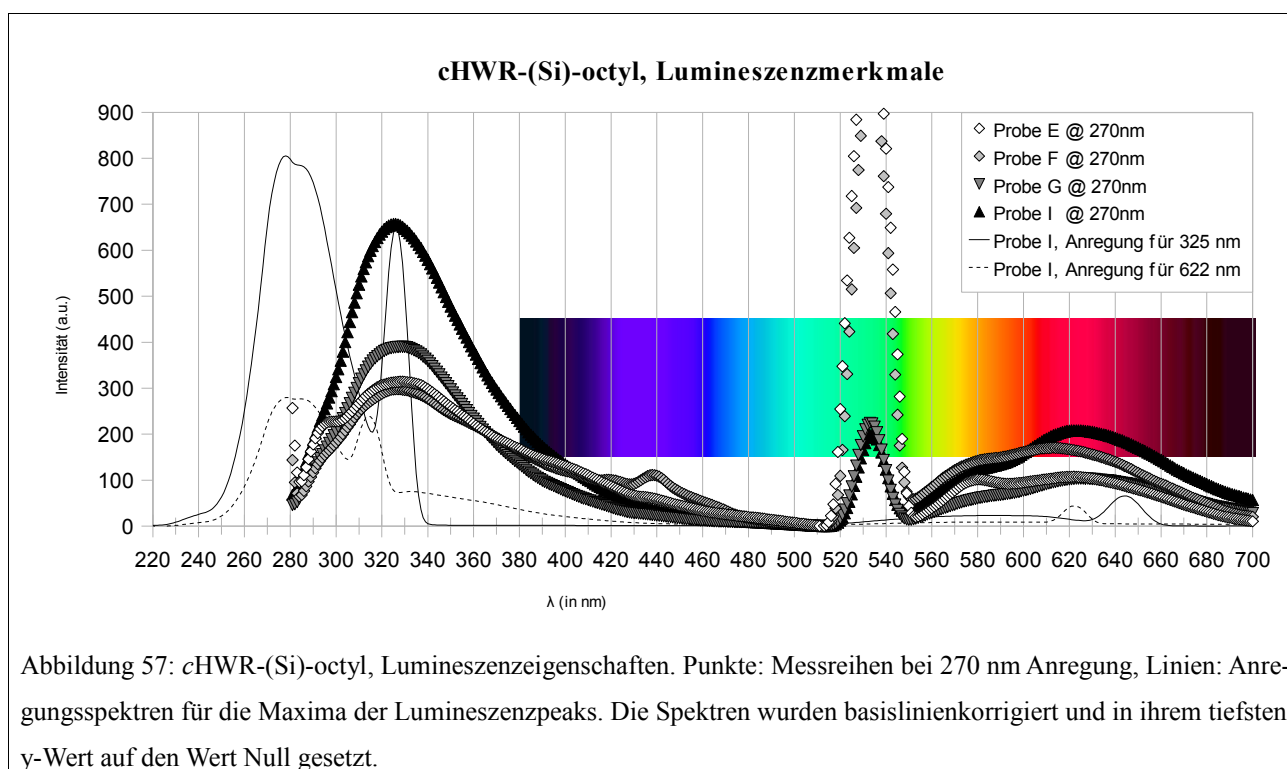
Abbildung 56: cMWR-(Si)-hexyl, EDX-Spektrum. Die Intensitäten sind für alle Elemente leichter als Si nicht aussagekräftig. Das Al-Signal entstammt dem Träger.

Vor dem Hintergrund der Lumineszenzeigenschaften (s. 2.5.3.) sollten auch Cluster im ultrakleinen Bereich von ≤ 1 nm vorliegen. Wie an dem ungünstigen Signal-/Rausch-Verhältnis bei hohen Vergrößerungen ersichtlich ist, sind Bildpunkte dieser Größenordnung für die hier verwendete „konventionelle“ TEM nicht mehr auflösbar. Versuche mit hochauflösender TEM, die auch einen Einblick in die Gitterebenen der Cluster gestatten würde, schlugen fehl. Der Vorteil der cSi-NPs in Bezug auf ihre Löslich-

keit, die mangelnden interpartikulären Wechselwirkungen, erweist sich im Kontext dieser Methode als Nachteil. Als Öl vorliegend, sind die Partikel zu mobil und beginnen bei Zufuhr von Energie, hier durch den Elektronenstrahl, sich gegeneinander zu verschieben. Diese Partikelwanderung ist im Hochauflösungs-TEM beobachtbar, sie verhindert eine Fokussierung und damit bildliche Charakterisierung.

2.5.3. Lumineszenzeigenschaften

Gemessen an der im TEM gezeigten Heterogenität der Partikelgrößenverteilung zeigen alkylierte *c*Si-NPs ein erstaunlich einheitliches Lumineszenzverhalten. In Abbildung 57 ist eine Synopsis von *c*HWR-(Si)-octyl-PL-Spektren gezeigt, in der sich alle typischen Lumineszenzmerkmale finden. Das Anregungsmaximum variiert zwischen Proben in einem Bereich von 265 bis 280 nm; um vergleichbare Emissionsspektren zu erhalten, wurden alle Proben mit 270 nm angeregt.

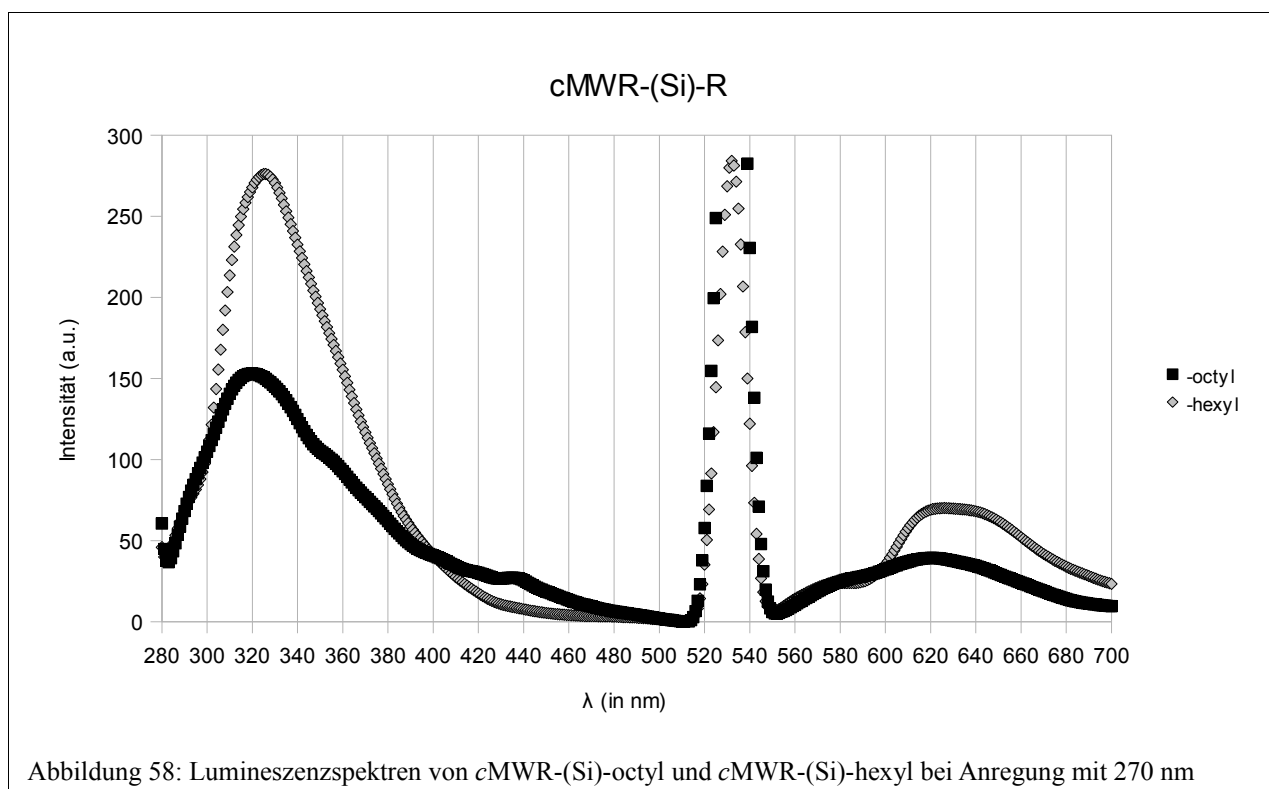


In jedem Emissionsspektrum finden sich drei klar abgegrenzte Merkmale. Mit der höchsten relativen Intensität tritt ein breiter Peak im UV-Bereich auf. Er reicht von der Detektionsgrenze ($\lambda_{\text{exc}} + 10$ nm, 280 nm) bis ca. 440 nm. Für *c*HWR-(Si)-R (R=octyl, hexyl, decyl) liegt sein Maximum im Mittel bei 328 ± 2 nm. Seine Intensität und inhomogene Breite führen zu einer Lumineszenz bis in den sichtbaren Bereich, konsistent mit dem Auftreten makroskopisch blauen Leuchtens. Bei 540 nm liegt in den Spektren ein mehr oder weniger intensiver Peak vor, der kein Lumineszenz-, sondern ein Beugungsmerkmal ist. Wird die Anregungswellenlänge variiert, verändert dieser Peak im Unterschied zu allen anderen seine Lage und hält immer konstant den Wert $\lambda_{\text{em}} = 2\lambda_{\text{exc}}$. Bei nicht lumineszierenden Kolloiden ist ein sol-

ches Verhalten üblich. Das eingestrahlte Licht wird an der Oberfläche der Teilchen gebeugt, ohne weitere Wechselwirkungen anzuregen. Dieser Peak ist somit eine Folge der Anwesenheit nicht lumineszierender *c*Si-NPs in den Proben. Im roten Bereich von 550 bis 700 nm tritt schließlich ein zweiter Lumineszenzpeak auf. Sein Maximum liegt für HWR-(Si)-R bei 623 ± 7 nm. Er trägt eine zwischen Proben unterschiedlich intensiv ausgeprägte Schulter bei ca. 580 nm.

Die Anregungswellenlängen beider Lumineszenzpeaks (im Folgenden: „UV-blau-Peak“ und „Rotpeak“) liegen im UV-Bereich. Sie variieren von Probe zu Probe in einem Bereich von 15 nm, die Variabilität zwischen Proben gleicher Terminierung ist größer als zwischen den Mittelwerten verschiedener Terminierungen. Für eine gegebene Probe fallen die Anregungsmaxima beider Peaks zusammen, wie in Abbildung 57 exemplarisch für Probe I gezeigt. Der scharfe „Peak“ bei größerer Wellenlänge in den Anregungsspektren ist ein Artefakt der Messmethode. Er liegt bei Werten von λ_{em} oder $\frac{1}{2}\lambda_{em}$. Die tatsächliche Anregung ist durch den breiteren Peak mit einem Maximum bei 280 nm (für Probe I) repräsentiert. Einstellung von λ_{exc} auf den tatsächlichen Maximalwert einer Probe nimmt im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf Lage und Maximum des UV-blau-Peaks. Der Rotpeak bleibt lagekonstant, allerdings treten in einigen Proben weitere Schultern hinzu oder es verändern sich die Intensitätsverhältnisse vorhandener Schultern.

*c*Si-NPs, welche aus MWR-Pulvern gewonnen wurden, verhalten sich in ihren Lumineszenzeigenschaften sehr ähnlich, wie Abbildung 58 unterstreicht. Es finden sich die selben Merkmale; beide Lumineszenzpeaks und die korrespondierenden Anregungsmaxima haben die selbe Lage wie im Fall der *c*HWR-Si-NPs. Die einzige signifikante Abweichung findet sich in der relativen Intensität des Rotpeaks, welche in den meisten Proben höher ist und somit den makroskopischen Trend zum roten Leuchten erklärt. Der UV-blau-Peak bleibt allerdings nach wie vor das dominierende Merkmal; alle *c*Si-NPs „leuchten“ also ultraviolett, blau und rot. Der sichtbare Eindruck ist daher eine eher zufällige Folge der Intensitätsverteilung der tatsächlichen Lumineszenzprozesse.



Die zugrunde liegenden Lumineszenzmechanismen sind offensichtlich komplex. Zunächst sollen die Peaks im Einzelnen analysiert werden. Das Auftreten des Rotpeaks ist konsistent mit der Identifikation von kleinen Clustern im TEM (vgl. hierzu Abbildung 51 rechts). In einem Größenregime unterhalb von 5 nm ist die PL von Si-NPs vollständig durch Quantum Confinement (QC) erklärbar [48]. Die Emissionswellenlänge ist dabei nach Gleichung 1 (S. 21) eine Funktion der Clustergröße und liegt typischerweise im selben Wellenlängenbereich wie der Rotpeak der *c*Si-NPs. Angebundene Alkylketten nehmen keinen signifikanten Einfluss auf die Lage des Lumineszenzpeaks, wie für PS bewiesen wurde [1]. Demnach kann aus der Energie der Emission nach Gleichung 1 auf die Größe der Si-Cluster zurückgerechnet werden. Unter Abzug der Rotverschiebung durch die Alkylketten um 10 nm liegt das Maximum der Rotemission bei 600 nm (2,066 eV), die Schulter bei 570 nm (2,175 eV). Gleichung 1 liefert unter der Annahme reinen QCs entsprechende Clustergrößen von 2,8 nm und 2,58 nm. Der heterogene Charakter des Peaks in Bezug auf das Auftreten von Schultern und die Abhängigkeit ihrer Intensität von λ_{exc} lassen nach QC den Schluss zu, dass eine Clustergrößenverteilung über einen Bereich von 2,5 bis 3,5 nm vorliegt (abgeschätzt aus den Grenzen des Peaks). Die Lage der Anregungswellenlänge λ_{exc} stützt diese Interpretation, sie ist im Bereich der S-Band-analogen QC-Lumineszenz kleiner Si-NPs (vgl. S. 21)

Der UV-blau-Peak entspricht in sämtlichen Merkmalen (λ_{exc} , λ_{em} , Breite der Emission) der spektroskopischen Signatur ultrakleiner Si-NPs [37] im Clustergrößenbereich von ≤ 1 nm. Für molekulare Silane

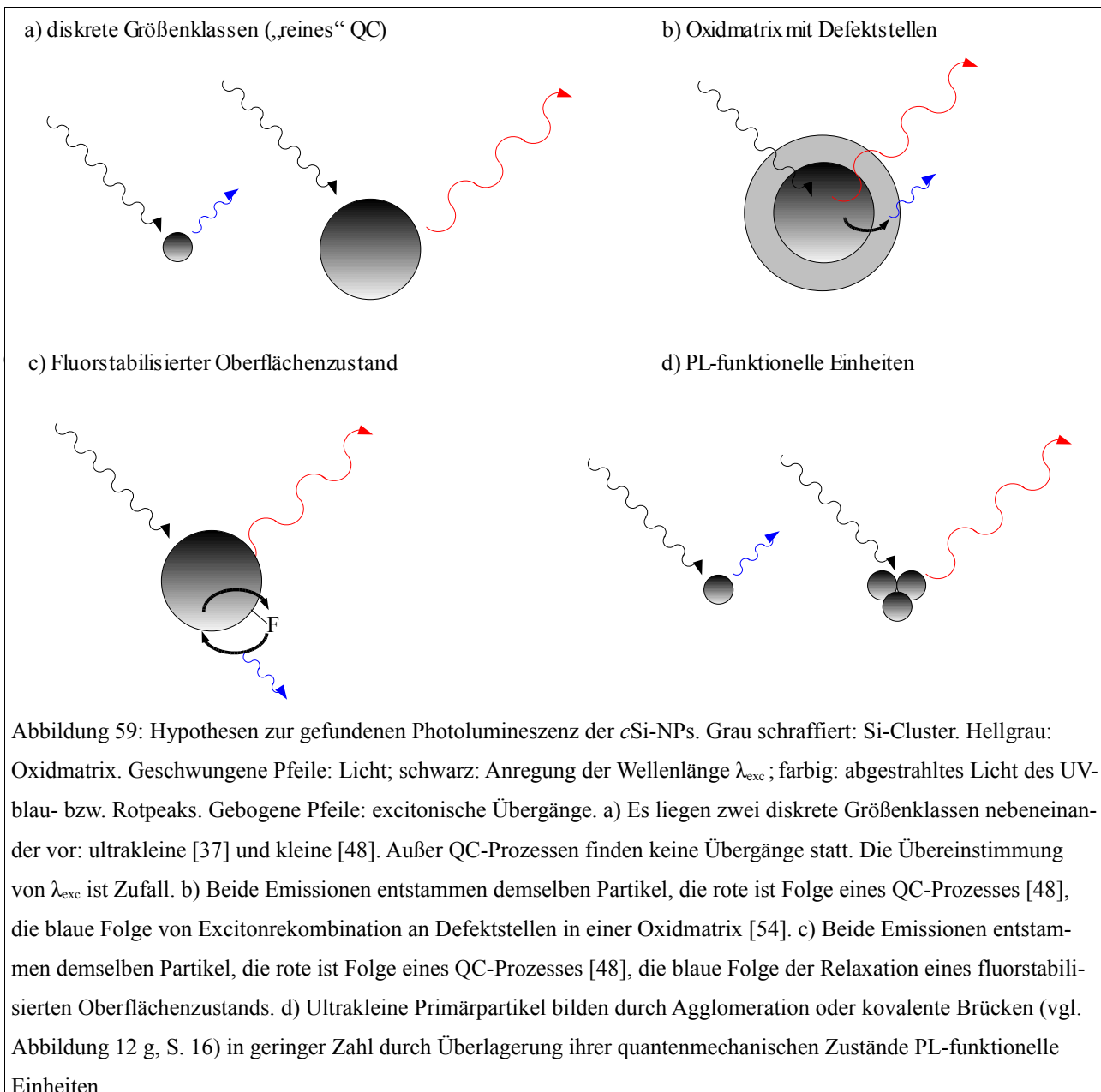
ist die Emission bei der gegebenen schmalen Anregung des Signals zu breit. Isoliert betrachtet, deutet der intensivste Peak aller Spektren demnach auf eine Größenklasse von *c*Si-NPs hin, die mit konventioneller TEM nicht nachweisbar ist.

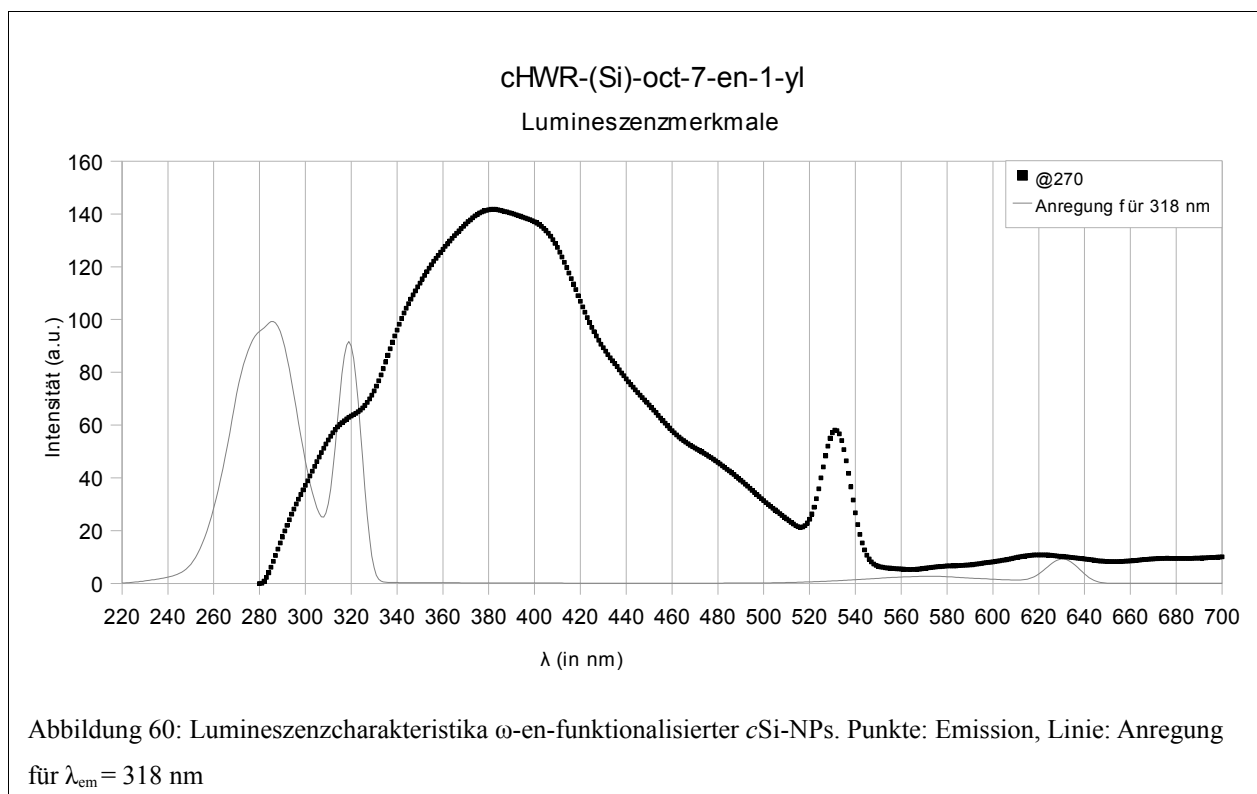
Es ist nicht auszuschließen, dass tatsächlich mehrere Größenklassen von *c*Si-NPs in jeder Probe existieren, von denen ultrakleine und kleine die Lumineszenz verursachen, mittelgroße und große hingegen den $2\lambda_{\text{exc}}$ -Beugungspeak liefern (vgl. a) in Abbildung 59). Allerdings lassen gleiche Form und Lage der Anregung beider Lumineszenzen vermuten, dass die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse eng miteinander verknüpft sind. In der Forschungsliteratur zu lumineszierendem Nanosilicium finden sich kaum Studien, die das Spektrum vom UV-Bereich bis 700 nm abbilden, in der Vielzahl der Fälle wird lediglich die Hauptemission aufgenommen und interpretiert. Vereinzelt Studien an PS ([52], [54]) zeigen das gleichzeitige Auftreten von F- und S-Band-Lumineszenz bei gleicher λ_{exc} . Eine Zuschreibung des UV-blau-Peaks als F-Band-Lumineszenz ist jedoch ohne zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie kaum möglich, zumal die hier beschriebenen F-Band-Lumineszenzen in einem Bereich von 2,4 eV (520 nm) und damit bei ganz anderer Wellenlänge erscheinen. Im Falle von PS sind Lumineszenzen in dem hier beobachteten Bereich nur über Defekte einer durch RTO ausgeprägten Sauerstoffschicht zugänglich (vgl. Tabelle 2, S. 9). Würden die Si-Cluster der *c*Si-NPs jedoch in einer SiO_x-Matrix vorliegen (vgl. b) in Abbildung 59), sollte sich diese weit deutlicher im FTIR zeigen. Ferner wäre auch die Beschränkung der kolloidalen Löslichkeit auf zur Terminierung kompatible Lösungsmittel nicht erklärlich.

Bis zum heutigen Tag existieren keinerlei Studien über den möglichen Einfluss von Fluoratomen auf der Oberfläche von Siliciumclustern auf deren Lumineszenzverhalten. Die Theorien des modifizierten QCs verdeutlichen, welchen Einfluss bereits einzelne Sauerstoffatome nehmen können [25]. Somit kann als Hypothese nicht ausgeschlossen werden, dass die UV-blaue Lumineszenz eine Folge der im FTIR angezeigten Fluoratome ist (vgl. c) in Abbildung 59). Nach dieser Hypothese könnten zwei Prozesse am selben Partikel stattfinden: nach Trennung des Excitons, welche nach QC in ihrer Energie größenabhängig ist, könnten sie nach reinem QC unter Lichtabstrahlung „direkt“ im Cluster rekombinieren und so zum Rotpeak führen. Alternativ könnten sie in einem oberflächenlokalisierten Zustand gefangen sein, welcher durch Fluoratome bereitgestellt oder stabilisiert ist. Relaxation aus diesem in den Grundzustand lieferte eine UV-blaue Emission.

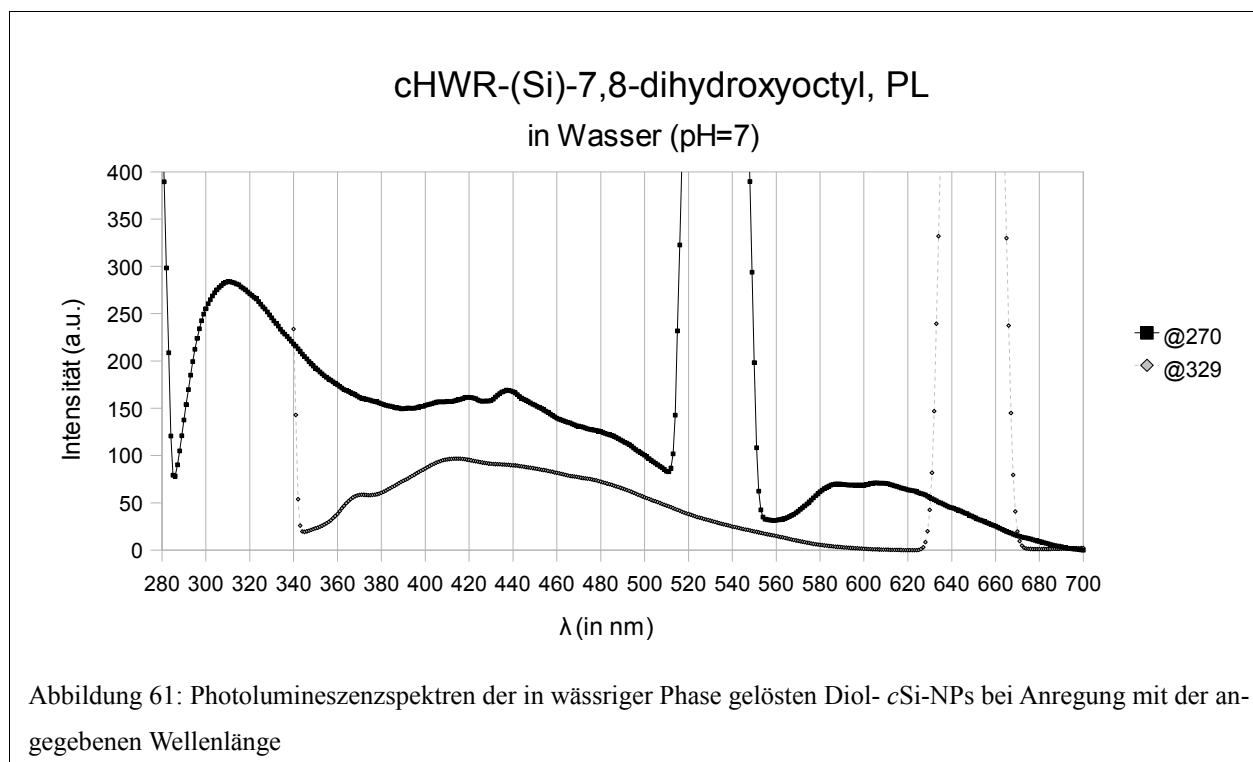
Das starke Agglomerationsverhalten, welches *c*Si-NPs beim Eintrocknen zeigen, könnte auch in Lösung zur einer lokalen Nähe führen, darüber hinaus wurde für ultrakleine *c*Si-NPs von radikalischer Kombination berichtet [37], so dass auch kovalente „Agglomerationen“ denkbar sind. Nach dieser

Überlegung wäre die Hauptfraktion lumineszierender Partikel ultraklein und würde den UV-blau-Peak liefern; räumliche Nähe mehrerer Partikel würde eine PL-funktionelle Einheit bilden, die in ihren Eigenschaften kleine Partikel imitiert (vgl. d) in Abbildung 59). Ohne einen vollständig aufgeklärten Entstehungsmechanismus der *c*Si-NPs muss auch diese Hypothese berücksichtigt bleiben. In Abbildung 59 sind die verschiedenen Hypothesen zum Mechanismus der PL alkylierter *c*Si-NPs zusammenfassend dargestellt.





Der Einfluss weiterer Funktionalitäten auf die PL-Eigenschaften ermöglicht eine empirische Überprüfung der Hypothesen a)- d) in Abbildung 59. Einführung einer Doppelbindung in die Hülle der cSi-NPs nimmt einen signifikanten Einfluss. Der Rotpeak ist kaum noch zu detektieren. Dies steht im Einklang mit dem abschwächenden Einfluss von Doppelbindungen auf die S-Band-Lumineszenz von PS (vgl. hierzu Abbildung 10, S. 12). Die C=C-Doppelbindung liefert eine nicht emittierende Rekombinationsstelle für Excitionen. Der UV-blau-Peak ist um 50 nm rotverschoben und breiter als die korrespondierenden Peaks alkylierter cSi-NPs. Das Anregungsmaximum fällt für beide Peaks bei 285 nm zusammen und liegt damit 5 nm rotverschoben zu typischen λ_{exc} alkylierter cSi-NPs. Die Anregungswellenlänge ist eine direkte Konsequenz der Bandlücke der Cluster, sie wird durch Anknüpfen einer ω -en-Funktionalität nicht verändert. Dieser experimentelle Befund liefert ein Indiz bezüglich der Hypothesen zur UV-blauen Lumineszenz in Abbildung 59. Hypothese a) („reines“ QC) scheint unwahrscheinlich, da bei konstanter Bandlücke die PL-Änderung nicht auf eine andere Clustergröße zurückgeführt werden kann. Sollte die UV-blaue PL nach Hypothese b) auf Defekten in einer Oxidmatrix beruhen, sollte sie durch andersartige Terminierung der cSi-NPs in ihrer Wellenlänge nicht beeinflussbar sein, somit kann diese Hypothese ausgeschlossen werden. Da nach der Anregungscharakteristik offensichtlich kein Größeneffekt vorliegt, scheint auch Hypothese d) unwahrscheinlich. Bereits bei Einführung der en-Funktionalität zeigt sich die Hypothese der F-stabilisierte Oberflächenzustände nach c) am wahrscheinlichsten.



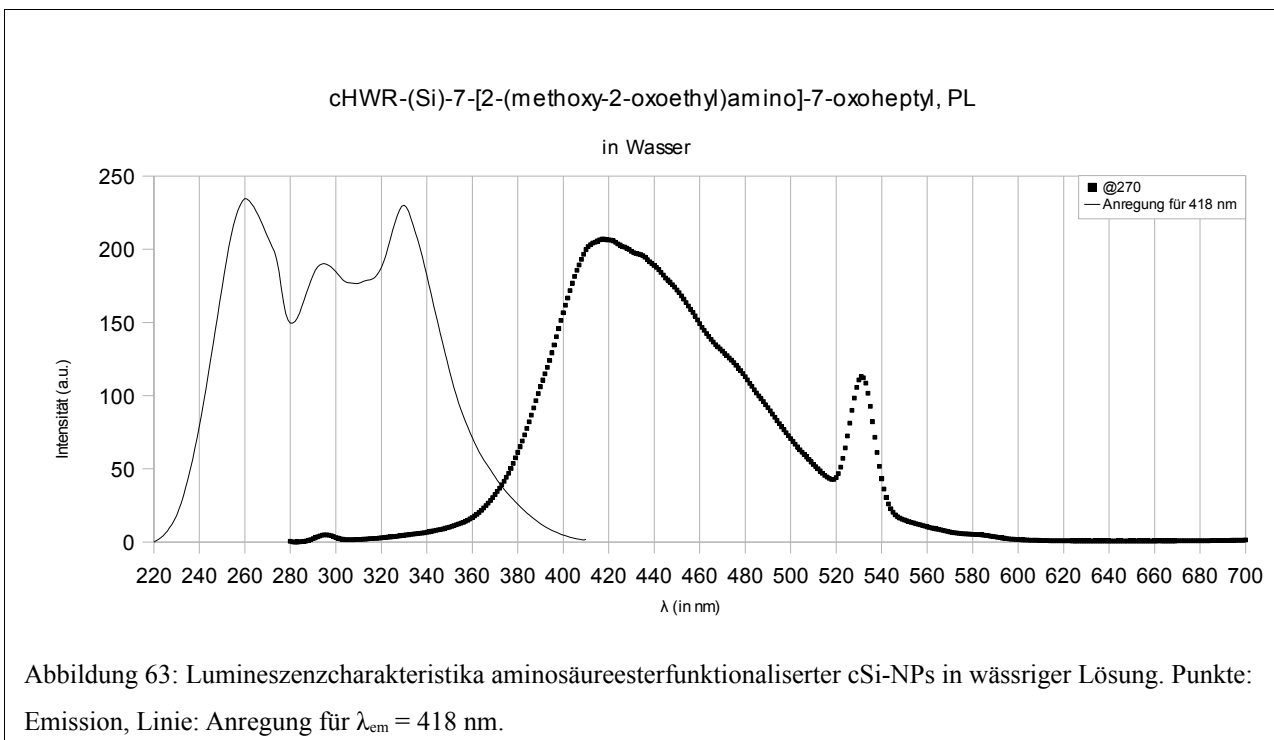
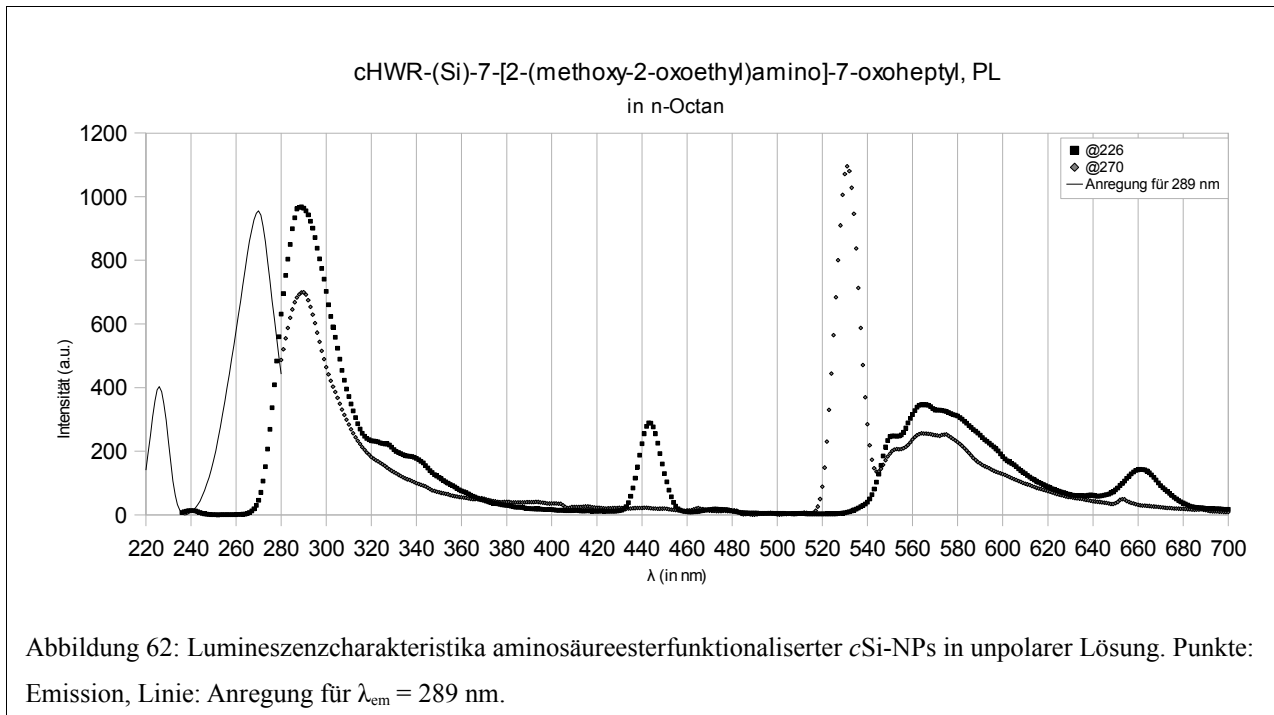
Ogleich die Einführung von Hydroxylgruppen nicht ausreicht, um *c*Si-NPs quantitativ in Wasser löslich zu machen, lässt sie doch einige Partikel in die wässrige Phase übertreten. Diese zeigen einen zusätzlichen PL-Peak im blauen Bereich (438 nm). Daneben liegt erneut der Rotpeak vor mit im Vergleich zum UV-blau-Peak angestiegener relativen Intensität. Dieser ist bezogen auf alkylierte *c*Si-NPs um 20 nm blauverschoben. Die Anregung für den blauen Peak liegt bei 329 nm, der dort stattfindende Übergang trägt nicht zum Rotpeak bei, wie in Abbildung 61 erkennbar ist. Die Anregungswellenlängen für UV-blau- und Rotpeak liegen mit 275 nm erneut im Bereich alkylierter *c*Si-NPs.

Die Einführung von OH-Gruppen induziert einen neuen energetischen Übergang am Cluster, der auf QC-Prozesse (den Rotpeak) keinen Einfluss nimmt; verglichen mit der ω -en-Funktionalität werden sie hier erst wieder ermöglicht. Die Bandlücke bleibt unbeeinflusst. Auf den UV-blau-Peak lässt sich ein dem ω -en-Einfluss entgegengesetzter Effekt konstatieren. Die Einführung der polaren OH-Gruppen mit freien Elektronenpaaren am Sauerstoff führen zu Emissionen höherer Energie.

Die PL der amphiphilen, aminosäureesterfunktionalisierten *c*Si-NPs ist in drastischer Weise vom gewählten Lösungsmittel abhängig. In *n*-Octan liegt der UV-blau Peak noch weiter in den UV-Bereich verschoben als im Fall diolischer Terminierung (s. Abbildung 62). Mit dem Rest treten zwei Carbonylfunktionalitäten, eine Aminofunktionalität und ein Sauerstoffatom in die Hülle des Clusters, somit auch zusätzliche freie Elektronenpaare. Diese führen zu nochmals höheren Emissionsenergien. Der Rotpeak

2. Ergebnisse und Diskussion

ist im Vergleich zu alkylierten *c*Si-NPs um 60 nm auf 565 nm blauverschoben.⁴ Im Anregungsspektrum treten zwei Übergänge auf: zu einer alkyliert-*c*Si-NP-analogen λ_{exc} bei 270 nm tritt eine λ_{exc} im harten UV hinzu (235 nm). Anregung mit beiden Wellenlängen liefern vergleichbare Spektren.



4 Der in Abbildung 62 auftauchende „Peak“ bei 660 nm ist ein Beugungsartefakt ($3\lambda_{\text{exc}}$)

2. Ergebnisse und Diskussion

In wässriger Lösung sind sowohl Emissions- als auch Anregungsspektrum sehr stark verändert. Es liegt ein einzelner, sehr breiter Lumineszenzpeak vor ($\lambda_{em} = 418$ nm). Seine Gestalt und die relative Nähe zur Anregungswellenlänge lassen es zu, ihn als rotverschobenen UV-blau-Peak zu interpretieren. Die Verschiebung beträgt gegenüber alkylierten *c*Si-NPs 95 nm. Zu diesem Peak trägt eine große Bandbreite von Anregungswellenlängen bei, die sich aus mindestens drei überlagerten Peaks zusammensetzt, $\lambda_{exc1} = 260$ nm, $\lambda_{exc2} = 295$ nm und $\lambda_{exc3} = 330$ nm. Einstrahlung mit diesen Wellenlängen liefert immer das dargestellte Emissionsspektrum. Ein Übergang im harten UV existiert nicht.

Die Änderung der PL beim Wechsel des Lösungsmittels ist drastisch. Die Hauptemission der selben *c*Si-NPs ist in Wasser 130 nm „roter“ (um ca. 1,3 eV energieärmer) als in organischer Phase. Die völlig andere Gestalt des Anregungsspektrums lässt darauf schließen, dass dies eine Folge der Interaktion funktioneller Gruppen mit den Wassermolekülen ist. Offensichtlich werden durch die Ausbildung von Wasserkontakten an funktionellen Gruppen drei diskrete Energieniveaus der *c*Si-NP-Bandlücke stabilisiert. In *n*-Octan hingegen tritt lediglich ein Energieniveau zu dem QC-konformen hinzu. Ein Exciton besitzt eine räumliche Ausdehnung über 20 (Si)-Atome [54]; alle Heteroatome liegen damit in seinem Einflussbereich. Da gezeigt wurde, dass Etherfunktionalitäten keinen nennenswerten Einfluss auf die PL von *c*Si-NPs nehmen [37], kommen als Verursacher dieser Effekte nur die beiden C=O-Gruppen und die NH-Funktionalität in Frage.

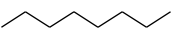
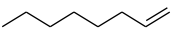
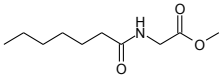
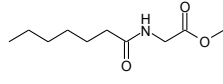
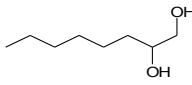
Hülle	LM	λ_{em} UV-blau-Peak (nm)	λ_{em} Rotpeak (nm)	λ_{exc} (nm)
	unpolar organisch	330	580, 620	270-280
	unpolar organisch	380	620 (klein)	285
	unpolar organisch	290	565	235, 270
	H ₂ O	418	-	260, 295, 330
	H ₂ O	310 410	580, 610	275 330

Tabelle 13: Einfluss der Terminierung auf die PL-Charakteristika, Zusammenfassung. Kommata trennen gleichzeitig auftretende Merkmale.

Verallgemeinernd lassen sich die beobachteten Effekte (vgl. Tabelle 13) wie folgt zusammenfassen:

1. Für *c*Si-NPs in unpolaren Lösungsmitteln existiert unabhängig von der Terminierung eine Anregungswellenlänge bei etwa 275 nm. Licht dieser Wellenlänge trennt Elektronen und Löcher, ein Exciton wird gebildet. Die clustergrößenabhängige Bandlücke definiert die Aufspaltungsenergie. Sie ist unabhängig von der Terminierung. Rekombination des Excitons dieses Energieniveaus führt zum Rotpeak, der sich in Lage und Gestalt nicht beeinflussen lässt. Daneben liegt ein weiterer Rekombinationspfad vor, der Lichtemissionen höherer Energie liefert und dem daher eine höhere Energiedifferenz von Loch und Elektron zugrunde liegt. Elektronenarme Gruppen (C=C) senken die Energie dieses Pfades ab, Heteroatome mit freien Elektronenpaaren (=O, -NH-) erhöhen sie, wie sich in Rot- und Blauverschiebungen des UV-blau-Peaks äußert.
2. Werden amphiphile Partikel in die wässrige Phase überführt, ändert sich der Lumineszenzmechanismus. Es existieren mehrere Anregungsmaxima, ihre Zahl korrespondiert mit der Anzahl von =O und -NH-Funktionalitäten. Die hydratisierten Heteroatome definieren demnach die möglichen Energiebeträge des Lichts, bei denen es zur Excitonaufspaltung kommt. Die Rekombination erfolgt (im Messbereich) nicht mehr über einen QC-konformen Mechanismus, sondern über den „zweiten“ Rekombinationspfad. Die Emissionsenergie dieses Pfades ist nach Ausbildung der Hydrathülle stark abgesenkt. Obwohl eine Rotverschiebung des Rotpeaks bis in den IR-Bereich durch Einfluss auf die Bandlücke nicht ausgeschlossen werden kann, scheint es plausibel, eine energetische Begünstigung des „zweiten Pfades“ durch die Präsenz einer Vielzahl von Heteroatomen in der Kette anzunehmen. Ein Indiz findet sich im Verhalten der ebenfalls in wässriger Phase vorliegenden -OH-terminierten Partikel. Hier treten QC-konformer Rotpeak und blauverschobener UV-Peak nebeneinander auf.
3. Wenn Heteroatome mit freien Elektronenpaaren im Abstand von sieben bis acht CH₂-Gruppen in der Lage sind, die PL zu beeinflussen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass direkt am Cluster gebundenes Fluor einen hohen Einfluss nimmt. Die Präsenz des UV-blau-Peaks ist mit QC bei alkylierten *c*Si-NPs ohne einen konstitutiven Effekt des Fluors nicht erklärbar (s.o.).

Basierend auf diesen Befunden ergibt sich ein konsistentes Bild der ablaufenden Übergänge, die zur PL führen. Im Fall aliphatisch alkylierte *c*Si-NPs (Abbildung 64) ist der erste stattfindende Prozess die Trennung des Excitons. Das Loch (h⁺) verbleibt im Cluster, das Elektron (e⁻) wird auf ein höheres Energieniveau angehoben. Gleichzeitig findet eine räumliche Trennung statt, das e⁻ befindet sich außerhalb des Clusters. Von diesem Niveau aus kann es nach QC unter roter Lichtemission zurückfallen. Viel näher am Loch, unterhalb der freien Weglänge eines e⁻, befinden sich die freien Elektronenpaare ange-

bundener Fluoratome. Auch aus ihnen kann ein Elektron in das Loch übergehen, bedingt durch die hohe lokale Elektronendichte. Ein Übergang eines F- e^- zum Si-lokalisiertem Loch ist ein energetisch ungünstiger Prozess, führt zur Elektronenarmut am Fluor und damit zu einem thermodynamisch instabilen Zustand. Die hochenergetische Elektronenlücke kann durch Rückfall des ursprünglich angehobenen e^- geschlossen werden ($\text{Si-h}^+ \leftarrow \text{-F} \leftarrow e^-$). Dies ist ein energieliefernder und somit sehr wahrscheinlich der radiative Prozess, der die hochenergetische UV-blau-Emission verursacht. Die höhere Energie dieses Lichts im Vergleich zum Rotpeak ist Ausdruck des viel instabileren intermediären Fluor- h^+ .

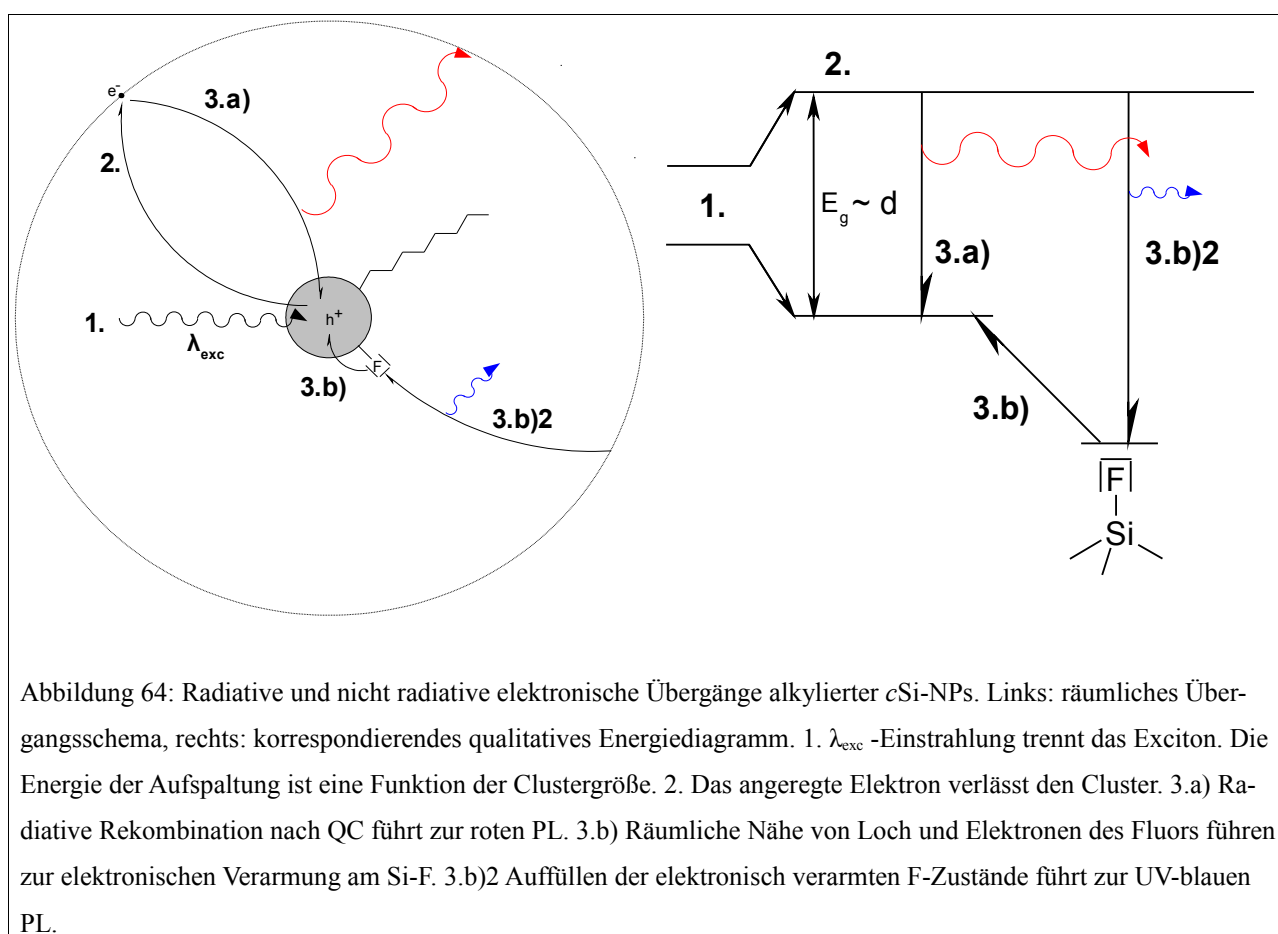
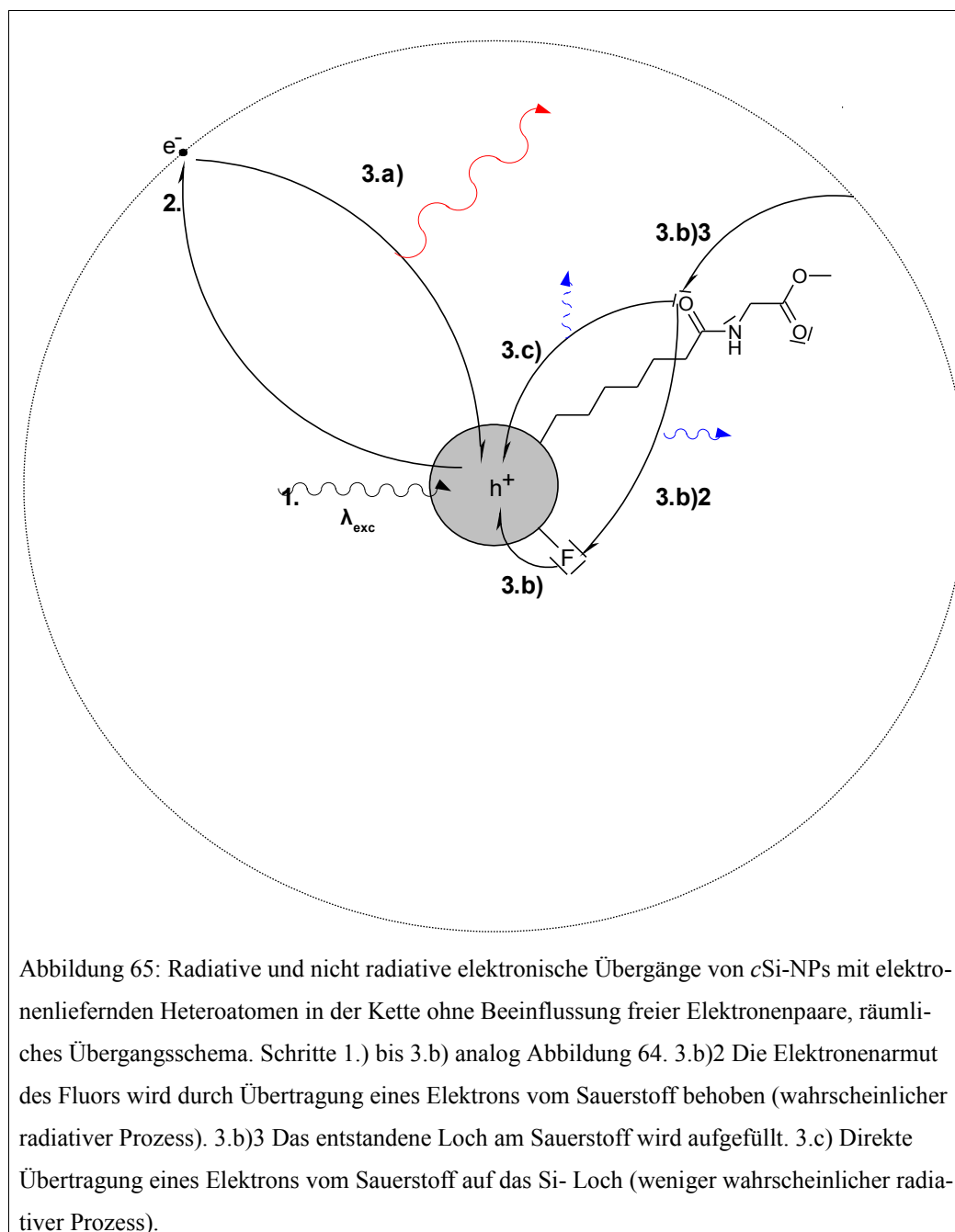


Abbildung 64: Radiative und nicht radiative elektronische Übergänge alkylierter cSi-NPs. Links: räumliches Übergangsschema, rechts: korrespondierendes qualitatives Energiediagramm. 1. λ_{exc} -Einstrahlung trennt das Exciton. Die Energie der Aufspaltung ist eine Funktion der Clustergröße. 2. Das angeregte Elektron verlässt den Cluster. 3.a) Radiative Rekombination nach QC führt zur roten PL. 3.b) Räumliche Nähe von Loch und Elektronen des Fluors führen zur elektronischen Verarmung am Si-F. 3.b)2 Auffüllen der elektronisch verarmten F-Zustände führt zur UV-blauen PL.

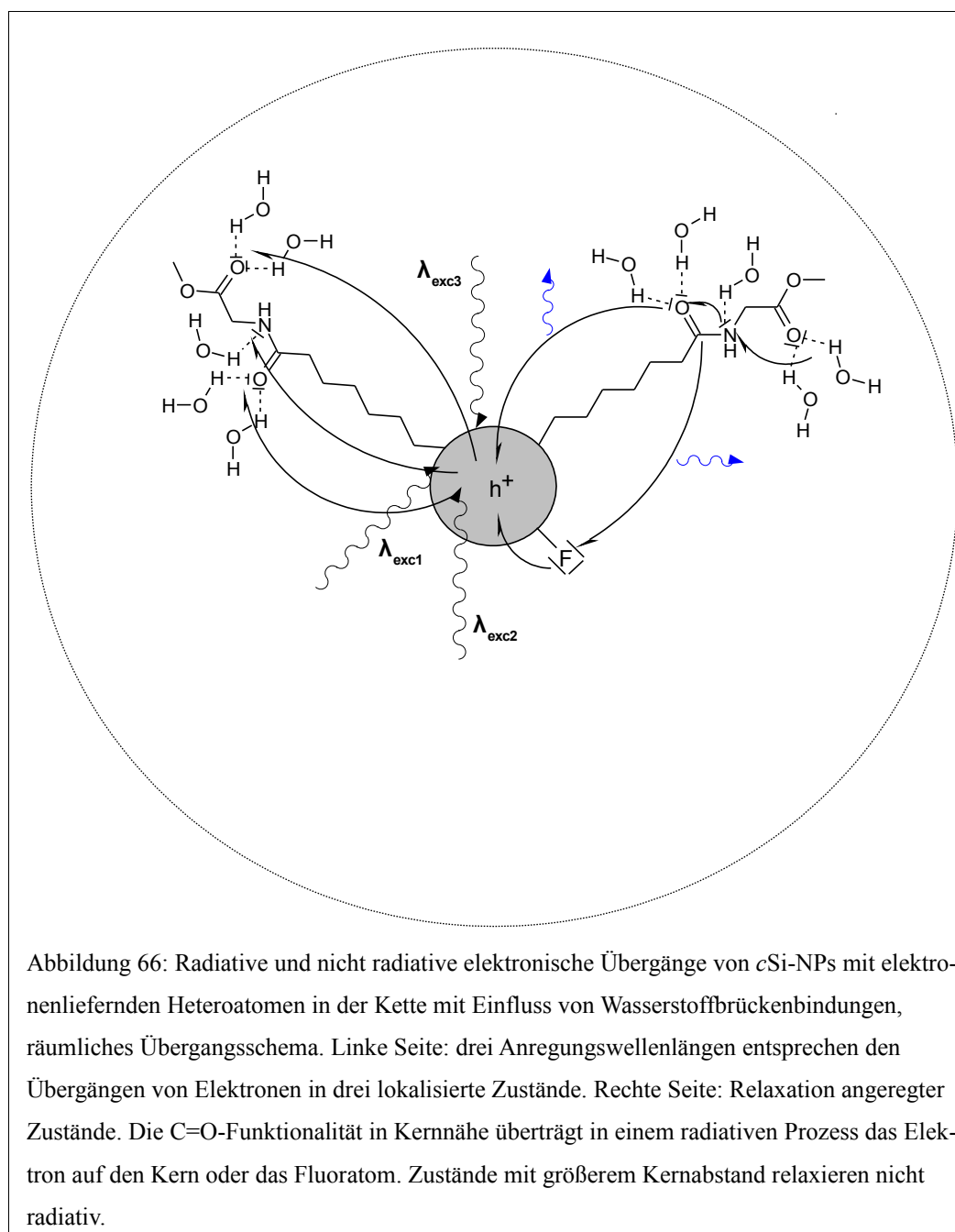
Die Funktionalitäten aminosäureesterfunktionalisierter cSi-NPs bringen freie Elektronenpaare mit, die in unpolarer Phase nicht vom Lösungsmittel koordiniert sind. Sie sind nicht so fest an die Rumpfatome gebunden wie im Fall des Fluors. Die QC-konforme Trennung und radiative Rekombination der Excitonen bleiben erhalten. Für die UV-Licht liefernde Rekombination existieren zwei mögliche Pfade (vgl. Abbildung 65): Übergang eines Elektrons am Sauerstoff auf das Loch im Siliciumcluster und Auffüllung der Lücke durch das freie e^- ($\text{Si-h}^+ \leftarrow =\text{O} \leftarrow e^-$) oder der selbe Prozess, gekoppelt an den Fluorübergang ($\text{Si-h}^+ \leftarrow \text{-F} \leftarrow =\text{O} \leftarrow e^-$). Die Energie der radiativen Rekombination ist höher als im Fall des rein fluorvermittelten Pfades. Der Übergang $=\text{O}^+ \leftarrow e^-$ dürfte weniger Energie liefern als $-\text{F}^+ \leftarrow e^-$, da

die Ionisierungsenergie des Fluors viel höher ist: für Sauerstoff beträgt sie 13,6 eV, für Fluor 17,5 eV [65]. Auf dieser qualitativen Modellstufe scheint es daher gegeben, als radiativen Übergang $-F^+ \leftarrow =O$ anzunehmen.



In Wasser liegen die polaren Funktionalitäten der Kette solvatisiert vor. Wasserstoffbrückenbindungen koordinieren die freien Elektronenpaare der Heteroatome und senken somit deren Elektronendichte ab. Dementsprechend existieren drei Anregungsmaxima für die Trennung von h^+ und e^- , herausgelöste Elektronen sind in den Lösungsmittelkomplexen der Heteroatome lokalisiert. Ein QC-konformer radiativer Rekombinationspfad kann nicht existieren, da das hierfür nötige Energieniveau des Elektrons

nicht erreicht wird. Es existiert nur ein einzelner radiativer Übergang, er ist von deutlich niedrigerer Energie als derjenige des $\text{Si-h}^+ \leftarrow -\text{F} \leftarrow \text{e}^-$ -Übergangs.



Aufgrund der räumlichen Nähe zum Si-lokalisierten h^+ ist es plausibel, den angeregten Zustand dieses Übergangs der $\text{C}_7=\text{O}$ -Funktionalität zuzuschreiben; die ebenfalls anregbaren, an N-H- und $\text{C}_{10}=\text{O}$ lokalisierten Zustände übertragen demnach ihre Elektronen nicht radiativ. Die energetische Absenkung der Emission ist ohne Kenntnis des radiativen Übergangs nicht eindeutig erklärbar. Zum einen ist es denkbar, dass auch die Fluoratome am Cluster von Wasser koordiniert werden. Der zum Verhalten in n-

Octan analoge Fluorpfad ($\text{Si-h}^+ \leftarrow \text{-F}(\text{HOH}) \leftarrow \text{=O}(\text{HOH})$) könnte für den dort vermuteten radiativen Übergang $\text{-F}^+ \leftarrow \text{=O}$ in seiner Energie durch die Koordination herabgesetzt sein. Zum anderen kann auch eine Rekombination auf dem Anregungspfad nicht ausgeschlossen werden ($\text{Si-h}^+ \leftarrow \text{C}_7\text{=O}^-$).

Der Einfluss der ω -en-Gruppe führt auf dieser Modellstufe zu einer Absenkung der Energie des angeregten Zustands. Elektronen, die nach QC den Cluster verlassen haben, finden sich in den elektronenarmen C=C-Bindungen lokalisiert und fallen von dort aus zurück, der direkte $\text{Si-h}^+ \leftarrow \text{e}^-$ - Übergang ist verboten.

Auch das PL-Verhalten des Diols kann auf Basis dieses Modells interpretiert werden. Der Einfluss von koordinierenden H_2O - Molekülen auf die Elektronendichte am Sauerstoff ist hier geringer, da -O-H-Gruppen weniger Koordinationsstellen für Wasser besitzen als =O-Gruppen. Aus diesem Grund, und da hier weniger Funktionalitäten pro Kette vorliegen als bei aminosäureesterfunktionalisierten *c*Si-NPs, ist der Einfluss des Lösungsmittelkomplexes geringer ausgeprägt. Seine blauverschiebende Wirkung ist nicht so stark und der direkte $\text{Si-h}^+ \leftarrow \text{e}^-$ - Übergang bleibt weiterhin parallel möglich.

Dass hier ein hochenergetischer radiativer Rekombinationspfad vorliegt, der sehr wahrscheinlich fluorvermittelt ist, lässt vor dem Hintergrund der Übereinstimmung mit der spektroskopischen Signatur ultrakleiner *c*Si-NPs [37] den Schluss zu, dass auch in dieser Studie der gleiche Pfad zur PL führte. Tatsächlich finden sich in den dort gezeigten FTIR-Spektren Indikationen auf die Präsenz von FSi-CH₂-Schwingungen um 1100 cm⁻¹. Somit wäre die dort beschriebene PL keine Folge des ultrakleinen Partikeldurchmessers, sondern der Anknüpfung von Fluoratomen während der Darstellung (kombinierte Behandlung eines Si-Wafers mit H₂O₂/HF, Ultraschall). Andererseits ist nicht von der Hand zu weisen, dass die theoretisch berechneten PL-Energien von quantitativ sauerstofffreien Si-NPs dieses Größenregimes nach [26] auch Emissionen nach „reinem“ QC im gefundenen Bereich zulassen würden, da die Größenabhängigkeit der Bandlücke für ultrakleine Cluster eine exponentielle Beziehung darstellt (vgl. hierzu Abbildung 9, S.11). Zur Validierung des hier vorgeschlagenen Modells sind daher quantenmechanische *ab initio*-Modellierungen der vorgeschlagenen Energieniveaus des Gesamtpartikels unerlässlich.

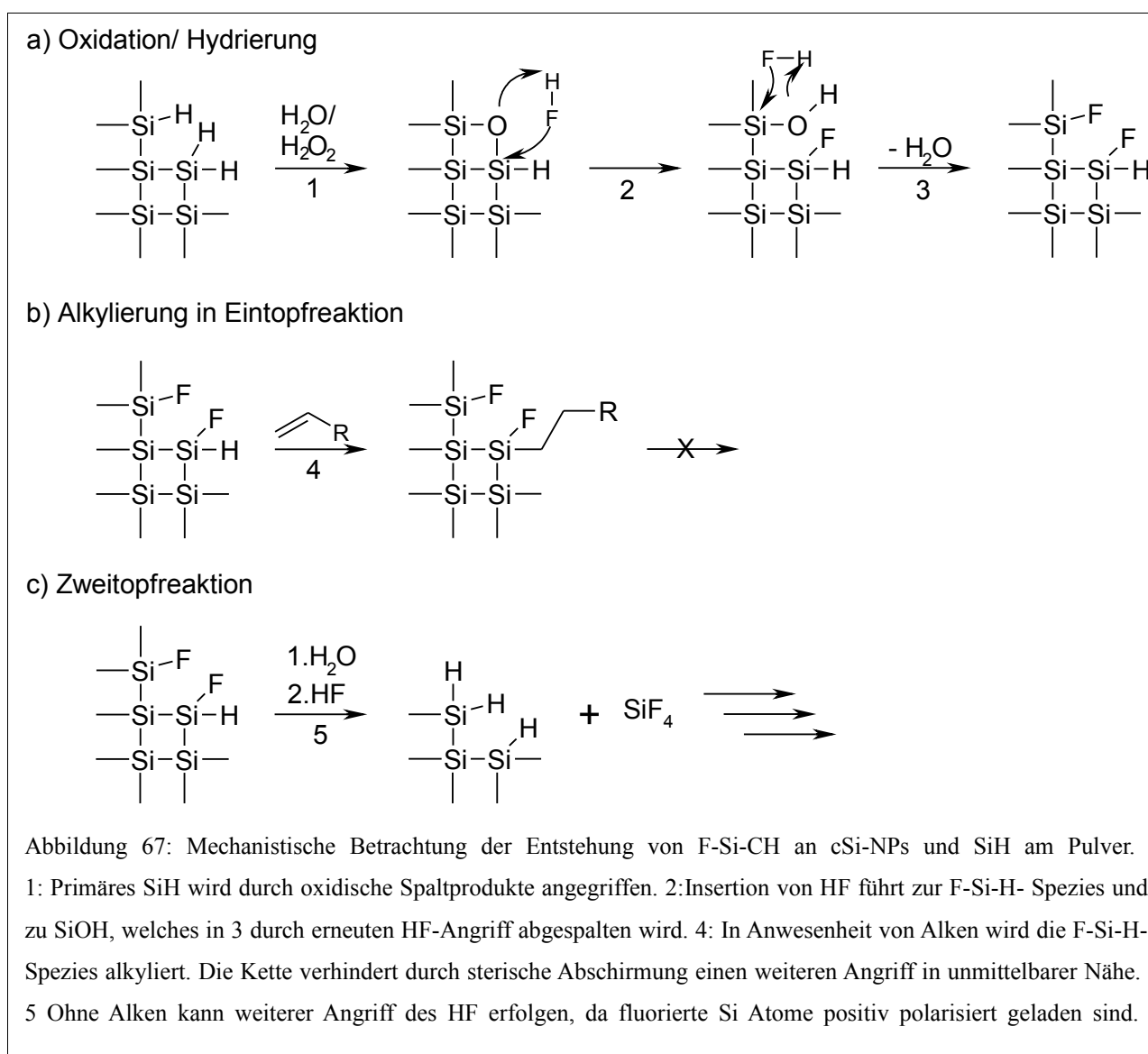
2.5.4. Entstehung

Um auszuschließen, dass die Bildung von *c*Si-NPs während Eintopfreaktionen in irgend einer Weise durch Interaktionen mit dem Wandmetall des Autoklaven katalysiert ist, wurden HWR-(Si)O, HF und 1-Octen in einer Quarzkühlfalle unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zusammen gegeben. Das auftauende Gemisch wurde anschließend in einen von allen Seiten mit Teflon ummantelten Reaktionsraum verbracht und umgesetzt (Probe I des HWR-(Si)-octyl in Tabelle 8, S. 41). Diese abweichende Reaktionsführung nahm durch Sauerstoffkontakt negativen Einfluss auf die Modifikationeffizienz, entstandene *c*Si-NPs unterschieden sich jedoch nicht von den übrigen *c*HWR-(Si)-octyl. Somit gibt es keinen Metallkontakt-abhängigen Prozess der Bildung.

Die Entstehung der *c*Si-NPs ist also eine Folge des Zusammenspiels der (Si)O-Partikel, des HF und des Alkens. Vor einer mechanistischen Überlegung muss das Folgende festgehalten werden:

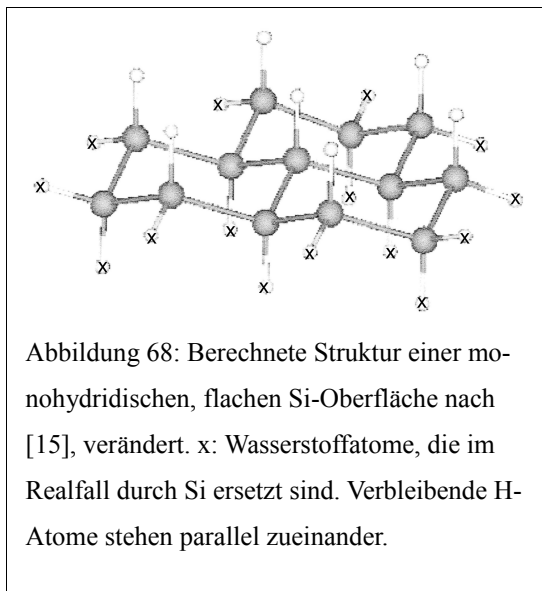
1. Während HWR- und MWR-(Si)O sich signifikant in ihrer Größe unterscheiden (HWR: 50 – 300 nm, MWR: 5 - 10 nm, vgl. 2.2.), sind korrespondierende *c*Si-NPs nach TEM und nach größenabhängigen PL-Merkmalen in ihrer räumlichen Ausdehnung unabhängig vom Startmaterial gleich (vgl. 2.5.2. und 2.5.3.). Als kleinster gesicherter Größenbereich können 2-3 nm angenommen werden, auch auf die Präsenz ultrakleiner Si-NPs ≤ 1 nm existieren PL-Hinweise.
2. Die Zusammensetzung der Oberfläche von HWR- und MWR-*c*Si-NPs ist nach FTIR gleich (vgl. 2.5.1.), obwohl die oxidischen und hydridischen Pulverspezies starke Unterschiede zeigen (vgl. 2.4.2.). Hydridische Oberflächenspezies existieren nicht mehr; stattdessen finden sich FSi-CH-Signale. Beide Merkmale sind nur bei *c*Si-NPs anzutreffen.
3. Die Entstehung ist auf Eintopfreaktionen begrenzt. Wird nach der Hydrierung Vakuum angelegt und anschließend alkyliert, entstehen keine *c*Si-NPs, zumindest nicht im Rahmen der Detektionsgrenzen.
4. Der konventionelle Weg der Darstellung kleiner bis ultrakleiner *c*Si-NPs, der von einer größeren Siliciumstruktur ausgeht, besteht aus der ultraschallunterstützten Umsetzung eines Wafers mit H₂O₂ und Flusssäure [38]. Es besteht die Indikation, dass auch in hier beschriebenen Eintopfreaktionen H₂O₂ vorliegt, ein *in situ*-Spaltprodukt einer SiO-Spezies (vgl. 2.4.5.). Auch Wasser liegt vor, wenngleich in geringer Menge.

Die Größenabnahme vom (Si)O zu den cSi-NPs ist an sich in Gegenwart von H₂O₂, H₂O und HF nicht überraschend, die Schrumpfung ist offensichtlich Folge einer Abfolge von Oxidations- und Hydrierungszyklen an einzelnen Partikeln. Erstaunlich ist, dass die Produkte dieser Prozesse unabhängig von der Primärpartikelgröße in diskreten Größenbereichen vorliegen und die Prozesse demnach auf diskreten Stufen zum Erliegen kommen. Stabilitätsmaxima für einige wenige diskrete Größenklassen von H-terminierten Partikeln sind auch für den Darstellungsprozess aus dem Wafer bekannt [38]. In Umsetzung mit H₂O₂ und Flusssäure werden hydridische Partikel mit diskreten Größen von ~1,0; 1,67; 2,15; 2,9; und 3,7 nm erhalten. Gewisse Anzahlen von Atomen liefern Inseln der Stabilität; ein Cluster in der Größe von 1,0 nm enthält 29, der nächstgrößere (1,67 nm) 123 Si-Atome. Für clusterliefernde Prozesse (wie z.B. Ionensputtern) ist das Auftreten diskreter, „magischer“ Atomzahlen in den Produkten nicht unüblich und eine Folge von dichtester Packung und möglichst großer direkter Nachbar-Nachbar-



Wechselwirkung. Die dadurch erhöhte thermodynamische Stabilität führt wohl auch im vorliegenden Fall zu einem Anhalten des Abbauprozesses des Silicium-Rückgrats durch Oxidation und HF-Angriff.

Für den Abbaumechanismus des Silicium-Rückgrats durch HF am Wafer ist eine Zwischenstufe postuliert, in welcher am selben Siliciumatom Fluor und hydri-



schischer Wasserstoff vorliegen (Abbildung 2c, S. 2). Hydrosilylierung durch diese Spezies führt zum Auftreten von F-Si-CH₂-Gruppen in den *c*Si-NPs (Abbildung 67). Die Beschränkung dieser Spezies auf *c*Si-NP-Oberflächen liefert Implikationen für den ablaufenden Prozess. Sobald die Alkylierung des Siliciumatoms erfolgt ist, sind die Atome in direkter Nachbarschaft, sowohl H als auch Si, gegen oxidativen Angriff durch Wasser oder H₂O₂ sterisch abgeschirmt. Ein weiterer Si-Si-Bindungsbruch kann also nur in einem gewissen Abstand, außerhalb des sterischen Einflussbereichs der angebondenen Kette, erfolgen. Ohne die Anbindung des Alkens hingegen ist der weitere Angriff des HF's an das fluoridierte Siliciumatom sogar begünstigt, nach Abspaltung von SiF₄ bleibt SiH zurück. Dies ist der Grund, weshalb Zweitopfreaktionen keine *c*Si-NPs liefern können.

Neben dem Auftreten der F-Si-CH₂-Spezies unterscheiden sich *c*Si-NPs von ihren pulvrigen Analoga durch ihre quantitative Alkylierung. Der sterische Effekt, der an Pulveroberflächen die Alkylierung limitiert, ist außer Kraft gesetzt. Dies ist eine Folge der Veränderung der Winkel, in dem Oberflächenspezies wie SiH und primär angebundener Alkylketten bei abnehmender Kerngröße stehen. Im Fall der Pulveroberflächen ist der sphärische Charakter auf atomarer Ebene schwach ausgeprägt, die Si-Atome stehen nahezu waferanalog flach zueinander (Abbildung 68).

Nur so können sich die Unterschiede in den rekonstruierten SiH-Oberflächenspezies (abhängig von der Kristallorientierung) zeigen. Kleine und ultrakleine Cluster hingegen liegen in sphärischer Form vor. Die Kugeloberfläche ist gegenüber dem Pulver stark verkleinert und wird daher von weniger Atomen konstituiert. Für die Winkel zwischen den Funktionalitäten bedeutet dies

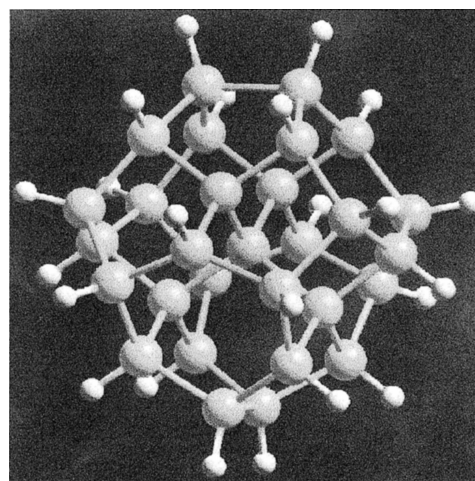


Abbildung 69: Berechnete Struktur des Si₂₉H₂₄-Clusters nach [38]. Im Partikelkern bilden 5 Si-Atome ein Tetraeder, die übrigen 24 Si-Atome liegen in der Oberfläche. Die Wasserstoffatome stehen in einem größeren Winkel zueinander als in Abbildung 68.

eine Aufweitung (Abbildung 69). Primär angebundene Alkylketten stehen somit zu Nachbar-SiH in einem größeren Winkel als beim Pulver und haben daher eine geringere sterisch abschirmende Wirkung.

3. Zusammenfassung

Oxidisch terminierte Siliciumnanopartikel aus Heißwand- und Mikrowellenreaktor lassen sich mit Fluorwasserstoff unter Entfernung der SiO_x -Schicht hydrieren. Die Effizienz dieser Reaktion ist höher als bei Verwendung wässriger Flusssäure. Entstandene SiH-Gruppen an der Oberfläche liegen im Fall des HWR-(Si)H monohydridisch und daher analog einer rekonstruierten hydridischen {111}-Waferoberfläche vor. MWR-(Si)H entspricht durch das Vorkommen von SiH_x ($x \geq 2$)-Gruppen eher einer rekonstruierten {100}-Waferoberfläche. Der hydridische Wasserstoff ist empfindlich gegen Oxidation, MWR-(Si)H zeigt dabei die höhere Empfindlichkeit und somit eine höhere Reaktivität.

Durch Hydrosilylierung lassen sich Teile der Wasserstoffatome gegen Alkylketten austauschen. Festkörper-NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) beweisen eine kovalente Anbindung, ihre Existenz zeigt darüber hinaus die Abwesenheit von Siliciumoberflächenradikalen (Dangling Bonds) an. Aus sterischen Gründen läuft die Alkylierung der Partikeloberflächen nicht quantitativ. An der Oberfläche verbleibendes Hydrid ist gegen Oxidation durch Luft vollständig, gegen aggressive nasschemische Oxidation teilweise geschützt. Die ausgebildete Alkylierung der Si-NPs ist thermodynamisch bis 325 °C stabil.

Die Reaktivität der beiden Si-H-Oberflächen ist von zwei Faktoren geprägt (thermodynamische Stabilität der Si-H-Bindung und relative Oberfläche), wie die Variation verschiedener Parameter der thermisch induzierten Hydrosilylierung zeigt. Die SiH_x -Gruppen des MWR-(Si)H sind thermodynamisch instabiler, so dass bei der Trennung von Hydrierung und Hydrosilylierung das Risiko einer Reaktion mit Sauerstoff größer ist als beim HWR-(Si)H. Daher profitiert die Alkylierung der MWR-Si-NPs von einstufiger Prozessführung. Der kleinere Partikeldurchmesser und die damit größere Oberfläche erzwingt für die Alkylierung im MWR-Fall größere Mengen an benötigtem Alken, weshalb im Gegensatz zum HWR-Fall nicht mit verdünnten Lösungen gearbeitet werden kann. Nach der Alkylierung verbleiben im Mittel mehr hydridische Gruppen an der Siliciumoberfläche der MWR-Si-NPs als im HWR-Fall.

Die unterschiedliche Reaktivität führt in Reaktionen mit 1,7-Octadien zu unterschiedlichen organischen Funktionalitäten. Im MWR-Fall bleibt eine ω -C=C-Doppelbindung erhalten. Die Rauigkeit und Größe der Oberfläche von HWR-Si-NPs führt dagegen zu einer intrapartikulären Hydrosilylierung der ω -C=C-Doppelbindung durch SiH-Gruppen in Nachbarschaft zur primären Si-C-Bindung. Dies führt unter Aufgabe der Doppelbindung zu C_8H_{16} -Brücken auf der Oberfläche der HWR-Si-NPs.

Die Alkylierung der Siliciumoberflächen hat Konsequenzen auf die Morphologie der Partikelgefüge. Die 50 – 300 nm großen HWR-Primärpartikel finden sich nach Hydrierung und Alkylierung teilweise zu Makroaggregaten mit Größenausdehnungen im μm -Bereich zusammen. Die Mehrzahl der Partikel

verbleibt in eduktanaologer Struktur, eine Folge des Erhalts des primären Sinterskeletts. Die Homogenität und Größe der Makroaggregate steigen mit der Kettenlänge des verwendeten Alkens an. Im Fall alkylierter MWR-Si-NPs sind die morphologischen Konsequenzen weitaus drastischer. Durch das heraufgesetzte Größenverhältnis von organischer Hülle zu Siliciumkern finden sich die alkylierten Si-NPs zu Strukturen höherer Dichte zusammen, welche auf der makroskopischen Ebene zu metallisch glänzenden, selbstorganisierten Schichten in Dicken im 100- μm -Bereich führen.

Molekulare Nebenprodukte, isoliert aus Eintopfreaktionen parallel ablaufender Hydrierung und Hydrosilylierung, liefern Hinweise auf ablaufende Reaktionsmechanismen. Gebildetes *trans*-1,2-dihydroxycyclohexan weist auf H_2O_2 als oxidisches Spaltprodukt der Hydrierung hin, eine Folge der Abspaltung von grenzflächenlokalisierten Sauerstoffatomen. Als weitere Nebenprodukte der Gesamtreaktion liegen Wasser und Fluorsilane vor.

Während Eintopfreaktionen kommt es zur Bildung einer weiteren Klasse von Partikeln (*c*Si-NPs). Ursache ist eine Schrumpfung individueller Partikel durch sukzessive Zyklen von Oxidation durch gebildetes H_2O_2 und Abbau der SiO_x -Schicht durch HF-Angriff. Die Reaktion hält auf diskreten Stufen an, ein Abbau bis zur molekularen Ebene wird durch Abfangen der geschrumpften Cluster mittels Hydrosilylierung verhindert. Aliphatisch terminierte *c*Si-NPs sind kolloidal in unpolaren Lösungsmitteln löslich, die Größen der Siliciumcluster liegen eduktunabhängig in diskreten Bereichen vor (ultraklein: ≤ 1 nm, klein: 2,6 und 2,8 nm). Im Unterschied zu alkylierten Pulveroberflächen liegen keine hydridischen Spezies vor, eine Folge der veränderten Winkel zwischen Wasserstoffatomen durch die Schrumpfung der sphärischen Oberfläche und der damit veränderten sterischen Situation. Des Weiteren unterscheidet sich die Oberflächenszusammensetzung der *c*Si-NPs von alkylierten Pulveroberflächen im Auftreten von F-Si-CH-Spezies, Folge eines C=C-Angriffs einer sonst nur intermediär vorliegenden Hydrierungsspezies. Die Abschirmung des Si-Kerns durch die organische Hülle ist gegenüber alkylierten Pulvern stark erhöht, *c*Si-NPs sind auch gegen aggressiv nasschemische Oxidation völlig unempfindlich. Diese Unempfindlichkeit kann genutzt werden, um unter aggressiven Bedingungen wie beispielsweise der Ozonolyse selektiv die Kette zu funktionalisieren, ohne den Siliciumcluster anzugreifen.

Ausgehend von ω -en-funktionalen *c*Si-NPs ist durch die Einführung verschiedener polarer funktioneller Gruppen in die äußere Sphäre des Gesamtpartikels eine Maßschneidung physikalischer Eigenschaften möglich. Alkylierte und alkenylierte *c*Si-NPs liegen als Öl vor. Polar-protische Gruppen mit der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erzwingen die Ausbildung von Festkörpern. Die Einführung aprotisch-polarer Heteroatome in die äußere Clustersphäre ermöglicht die

Löslichkeit in Wasser.

*c*Si-NPs sind photolumineszent. Nebeneinander existieren zwei gekoppelte elektronische Übergangspfade, korrespondierend mit dem Auftreten UV-blauer und roter Emission. Die PL der Siliciumcluster selbst ist durch Quantum Confinement vollständig beschreibbar und liefert Emissionen im roten Bereich. Sie ist nur von der Größe der Teilchen abhängig und lässt auf die Anwesenheit diskreter Clustergrößen schließen. Die Lage der Emissionen in diesem Bereich ist unabhängig von der Zusammensetzung der Hülle. Durch die selbe Energie angeregt und deutlich intensiver tritt im UV-blauen Bereich eine Emission auf, welche sich in ihrer Lage durch die Einführung elektronenliefernder oder -ziehender Funktionalitäten der Hülle beeinflussen lässt. Diese nicht-QC-konforme PL ist eine Folge der Anwesenheit von Fluor an der Oberfläche des Clusters, welche die Ausprägung neuer möglicher energetischer Zustände des Gesamtpartikels induziert. Die radiativen excitonischen Rekombinationspfade dieses Bereichs sind bei amphiphilen Partikeln lösungsmittelabhängig.

4. **Ausblick**

Die hier dargestellten Ergebnisse liefern zahlreiche Anknüpfungsmöglichkeiten für weitere Forschung. So impliziert das Verhalten, das alkylierte Si-NPs unter TGA-Bedingungen zeigen, die Möglichkeit eines Niedertemperaturverfahrens zur Darstellung von Siliciumnitrid aus den Elementen. Entfernung der Oxidschicht, gefolgt von der Einführung der nur bis 325 °C stabilen Alkylketten, liefert bei Aktivierungsenergieabsenkung durch die hohe Oberfläche der Si-NPs offensichtlich eine verbesserte Basis für die Reaktion mit elementarem Stickstoff. Die Komposition des entstehenden Pulvers wäre in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern zu prüfen (Verwendung von (Si)H oder (Si)-alkyl, Nitrierungsparameter wie Druck, Temperatur, Stoffmengenverhältnisse).

Auch die bereits dargestellten Stoffe bergen ein weiter aufzuklärendes Potential. Die selbstorganisierten Makroschichten alkylierter MWR-Si-NPs deuten durch ihren metallischen Glanz eine veränderte elektronische Situation des Gefüges im Vergleich zum Pulver an. Leitfähigkeitsmessungen an diesen Schichten wären interessant, sowohl unter dem Gesichtspunkt der Anwendung als auch zur Einsicht in die physikalischen Parameter der Alkylschichten.

Die in einem konzertierten Reaktionsschritt aus dem vergleichsweise günstigen Pulvermaterial zugänglichen *c*Si-NPs bergen ein weit größeres Potential als synthetischer Baustein mit Lumineszenzeigenschaften, als im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Die hier vorgestellten chemischen Veränderungen der Hülle sind exemplarisch zu verstehen. Durch sehr stabile Si-F- und Si-C-Bindungen sind die Siliciumatome des Clusters abgeschirmt und daher chemisch nahezu inert. Dies ermöglicht auch aggressive Bedingungen zur Modifikation der Hülle. Ausgehend von butylterminierten *c*Si-NPs sind über CH-aktivierende Katalysatoren oder Reagenzien eine Vielzahl von Funktionalitäten bei kurzer CH-Brücke möglich. In Verbindung mit der ω -en-Funktionalität und ihrer Derivate ist ein Großteil präparativer organischer Synthesechemie an Siliciumclustern zugänglich. Die starke Abhängigkeit der physikalischen Parameter auf Makro- (z.B. Löslichkeit) und quantenmechanischer Ebene (z.B. PL) von der Zusammensetzung der Hülle ermöglicht die Herstellung maßgeschneiderter Partikel.

Zur Entwicklung einer konsistenten Theorie der *c*Si-NP-Lumineszenz müssten die empirischen Befunde zum Einfluss der Hüllenfunktionalitäten auf radiative excitonische Übergänge in einen Dialog mit quantenmechanischen *ab initio*-Berechnungen treten. Ohne diese bleiben alle angenommenen Zustände und deren Grundlagen rein spekulativ.

Die gelungene Anknüpfung einer geschützten peptidischen Funktionalität ist unter Anwendungssichtspunkten besonders hervorzuheben, bildet sie doch ein mögliches Edukt für die Oligopeptidsynthese. Synthetische Peptide definierter Sequenz sind nun in Verbindung mit einem lumineszenten Clus-

ter prinzipiell verfügbar. Dies könnte zu *in vivo*-Lumineszenzfarbstoffen für definierte Proteinsequenzen und somit zu einem Hilfsmittel bei der Verortung dieser Sequenzen in der Zelle führen, sofern die Toxizität der *c*Si-NPs analog SiO₂-NPs gering genug ist. Die chemische Abschirmung des Clusters spricht dafür, dass auch eine hohe Passivität gegenüber biologischen Systemen vorliegt, so dass diese biochemische Anwendung möglich scheint.

Die Photolumineszenz der *c*Si-NPs lässt sich durch Einbringen von zusätzlichen Elektronen in die Außenhülle in ihrem stärksten Band beeinflussen. Dies könnte ein Hinweis sein, dass *c*Si-NPs bei geeignetem Stromdurchfluss auch zur Elektrolumineszenz befähigt sein könnten. Somit käme ihnen im Bereich der Anwendung ein enormes Potential zu; ω -en-*c*Si-NPs eingebracht in einen p/n-Si-Kontakt wären eine erste strukturelle Verwirklichung des vorgeschlagenen Schemas eines Siliciumlasers. Daneben würden schließlich rein siliciumbasierte OEICs möglich. Dies unterstreicht, wie sehr die Aufklärung der Frage, ob *c*Si-NPs EL-Potential bergen, deren wirtschaftliche Verwertung definiert.

5. Methoden

5.1. Analyse

FTIR-Spektren wurden auf einem BioRad FTS-7 Spektrometer und auf einem Digilab Excalibur-Spektrometer im Wellenzahlenbereich von 4000 - 300 cm^{-1} aufgenommen. Pulver wurden als KBr-Presslinge vermessen, Öle (*c*Si-NPs) zwischen NaCl-Platten. Alle Spektren wurden basislinienkorrigiert und artefaktbereinigt.

REM und **EDX** erfolgten auf einem LEO SUPRA 35 des Instituts für Materialphysik (Auflösung: 1,3 nm @15 kV, WD=5 mm, Beschleunigungsspannung: 5-20 kV, Detektion: Hocheffizienz-Inlens-Detektor). Die Präparation der Proben erfolgte durch Aufbringen auf Kohlenstoffleitpads auf einem Aluminiumträger.

TEM erfolgte im Institut für Materialphysik auf einem Philips EM 420 ST (LaB₆-Kathode, Beschleunigungsspannung 120 kV, Auflösung: 3,4 Å). Kolloidale Proben wurden auf ein Kupfernetz mit Kohlenstoffgrid aufgebracht und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Festkörper-NMR-Spektren wurden am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie Göttingen aufgenommen. ¹H, ²⁹Si: Bruker 5 kHz, MAS, 20 °C; ¹³C: Bruker 10 kHz, CP-MAS, 20 °C

Auf **sichtbare UV-Lumineszenz** wurde durch Bestrahlung mit einer „Original Hanau Floutest“-Handlampe geprüft.

Die Aufnahme der **Lumineszenz- und Anregungsspektren** erfolgte auf einem Jasco Lumineszenz-Spektrometer des AK Prof. Dr. Diederichsen, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Kolloide in n-Hexan im Wellenlängenbereich von 220 – 700 nm vermessen.

5.2. Synthese

Undotierte HWR- und MWR-Si-NPs wurden durch Evonik Industries zur Verfügung gestellt und in einer Glovebox unter Argon aufbewahrt.

Alle Reaktionen mit Fluorwasserstoff wurden in einem mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven durchgeführt. Dieser besteht aus zwei verschraubten Elementen (1) und 2) in Abbildung 70). Der Aufsatz trägt zwei Ventile (1a)) und eine Berstdruckscheibe als Sollbruchstelle (1b)). Der Reaktionsraum ist mit einem Hohlzylinder aus Teflon (2a), Wandstärke 3 mm) isoliert. Das System gestattet die Arbeit

unter hohem Druck und verhindert Metallkontakte der Si-NPs.

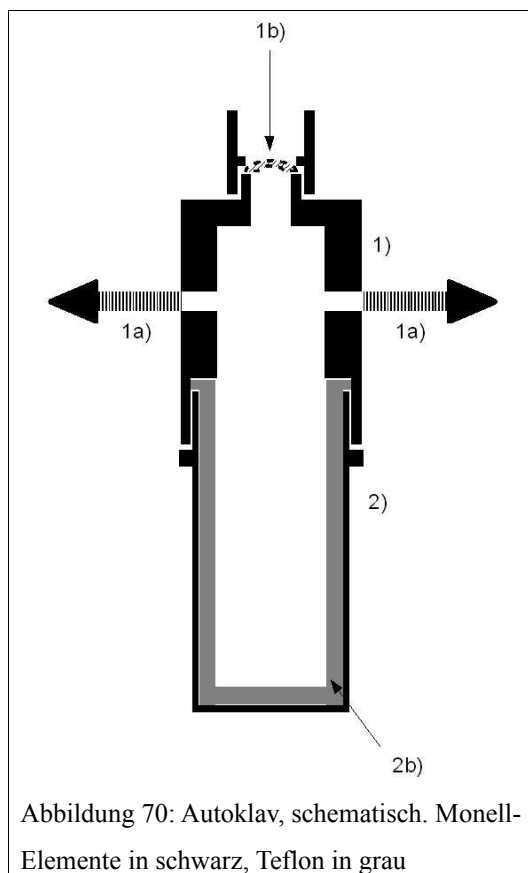


Abbildung 70: Autoklav, schematisch. Monell-
Elemente in schwarz, Teflon in grau

6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

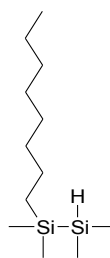
Der folgende Teil folgt der Reihenfolge der Besprechung im Hauptteil. Pulverproben und *c*Si-NPs werden zusammenhängend beschrieben, da sie den selben Reaktionen entstammen. Die gewählte Datenreihenfolge im Überblick:

1. Pulver, arabisch nummeriert: Oberflächenmodell, Darstellung, Aufarbeitung, Charakteristisches FTIR-Spektrum, charakteristische FTIR-Schwingungen, Reaktionseffizienz aus FTIR, Festkörper-NMR^{*)}, REM-Aufnahmen
2. *c*Si-NPs, römisch nummeriert: Clustermodell, Aufarbeitung, Charakteristisches FTIR-Spektrum, charakteristische FTIR-Schwingungen, TEM-Aufnahmen^{*)}, Größenabschätzung^{*)}, Lumineszenzspektrum, Lumineszenzübergänge

Bei großer Probenzahl wird ein Standardprotokoll angegeben, Abweichungen davon sind in Fußnoten vermerkt. Alle Lumineszenzspektren wurden, sofern nicht anders vermerkt, in n-Hexan aufgenommen. Sämtliche *c*Si-NPs sind, sofern nicht anders vermerkt, in jedem beliebigen Verhältnis mit n-Hexan mischbar.

^{*)}sofern vorhanden

6.1. Pulver 1, HWR-(Si)-octyl



Vorbehandlung

Etwa 10g HWR-(Si)O-Pulver werden in einem Exsikkator für eine Woche in einer Sauerstoffatmosphäre gelagert.

Eintopfreaktion

Das voroxidierte HWR-(Si)O wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird im Vakuum Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 1-Octen versetzt und bei 180 °C gerührt.

Zweitopfreaktion

Das voroxidierte HWR-(Si)O wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird im Vakuum Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das HWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden kleinere Mengen in einen Glaskolben überführt, mit 1-Octen versetzt und unter Rückfluss gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation enthält cSi-NP I.

Probe	HWR-(Si)O [g]	HF [g]	Zeit [h]	Reaktionsführung	HWR-(Si)H [g]	Octen [g]	Zeit [h]
A ⁵	1,1	6,3	22,5	Eintopf		75,6	18
B ⁶	1,0	0,5	19	Eintopf		60,4	22
C ⁷	1,2	7,2	16,5	Eintopf		59	16,5
D ⁸	0,9	9,0	21,5	Eintopf		59,9	21
E	1,0	1,9	17,5	Eintopf		82,1	120
F	0,5	1,2	17,5	Eintopf		64,1	44
G	2,1	0,9	17,5	Eintopf		69,0	44
H	1,9	1,8	16,5	Eintopf		80,2	67
I	0,7	1,9	25	Eintopf ⁹		52,9	25
J	5,1	4,8	20,5	Zweitopf	0,92	60,7	23
K	5,8	6,1	19,5	Zweitopf	0,72	29,3	18,5
L				Zweitopf	0,44	1,75/35 ¹⁰	21,5
M				Zweitopf	0,40	60,2	18

5 Vorbehandlung: Oxidation im Luftstrom

6 Vorbehandlung: Oxidation in Sauerstoffatmosphäre über P₄O₁₀

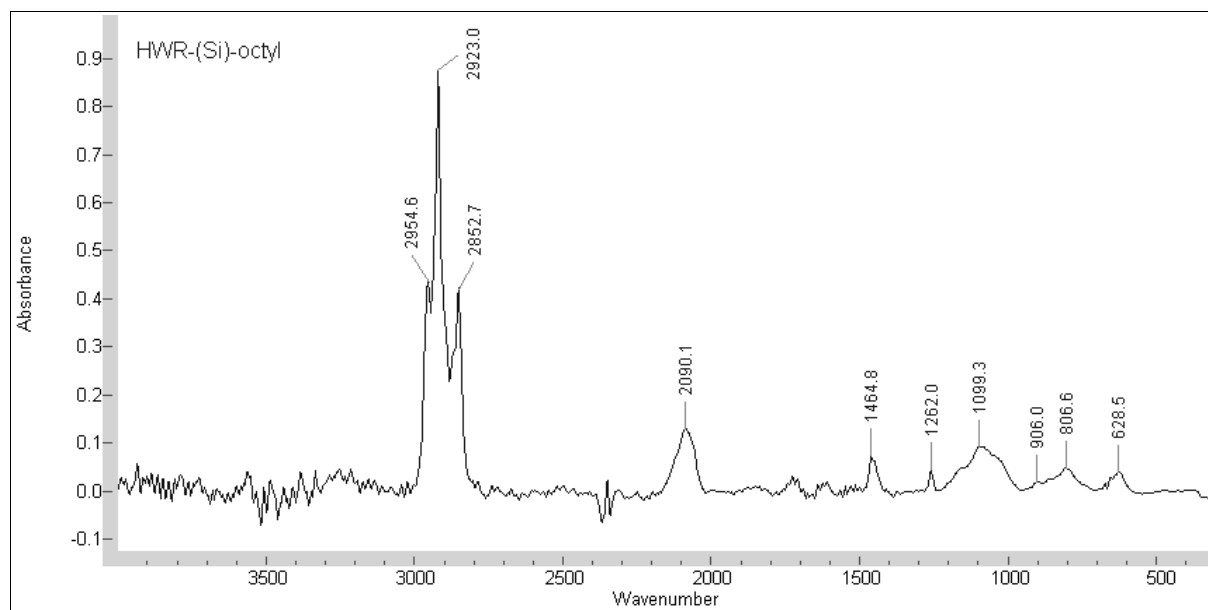
7 Vorbehandlung: Oxidation in wasserdampfgesättigter Atmosphäre

8 Vorbehandlung: Oxidation in wasserdampfgesättigter Sauerstoffatmosphäre

9 Eintopfreaktion ohne Metallkontakt. Voroxidiertes HWR-(Si)O und HF werden in einer Quarzfalle zusammengegeben, das Gemisch in einem vollständig teflummantelten Druckbehälter zur Reaktion gebracht.

10 35g 5%ige Lösung von 1-Octen in n-Octan

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe G)



Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2954,6; 2923,0; 2852,7 cm^{-1}), ν Si-H (2090,1 cm^{-1}), δ C-H (1464,8 cm^{-1}), ν Si-C (1262,0 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1099,3 cm^{-1}), δ Si-H_x (906,0; 628,5 cm^{-1})

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	11,647	1,897	4,234	0,66	0,11	0,24	6,14	2,23
B	13,310	3,036	3,809	0,66	0,15	0,19	4,38	1,25
C	17,818	2,368	6,747	0,66	0,09	0,25	7,52	2,85
D	12,698	2,958	3,245	0,67	0,16	0,17	4,29	1,10
E	89,985	12,424	105,227	0,43	0,06	0,51	7,24	8,47
F	39,028	7,665	6,736	0,73	0,14	0,13	5,09	0,88
G	55,940	9,812	13,170	0,71	0,12	0,17	5,70	1,34
H	49,598	9,207	15,455	0,67	0,12	0,21	5,39	1,68
I	34,598	2,990	125,748	0,21	0,02	0,77	11,57	42,06
J	12,723	2,548	10,338	0,50	0,10	0,40	4,99	4,06
K	13,424	1,938	3,733	0,70	0,10	0,20	6,93	1,93
L	10,313	3,480	7,108	0,49	0,17	0,34	2,96	2,04
M	17,376	2,772	8,786	0,60	0,10	0,30	6,27	3,17

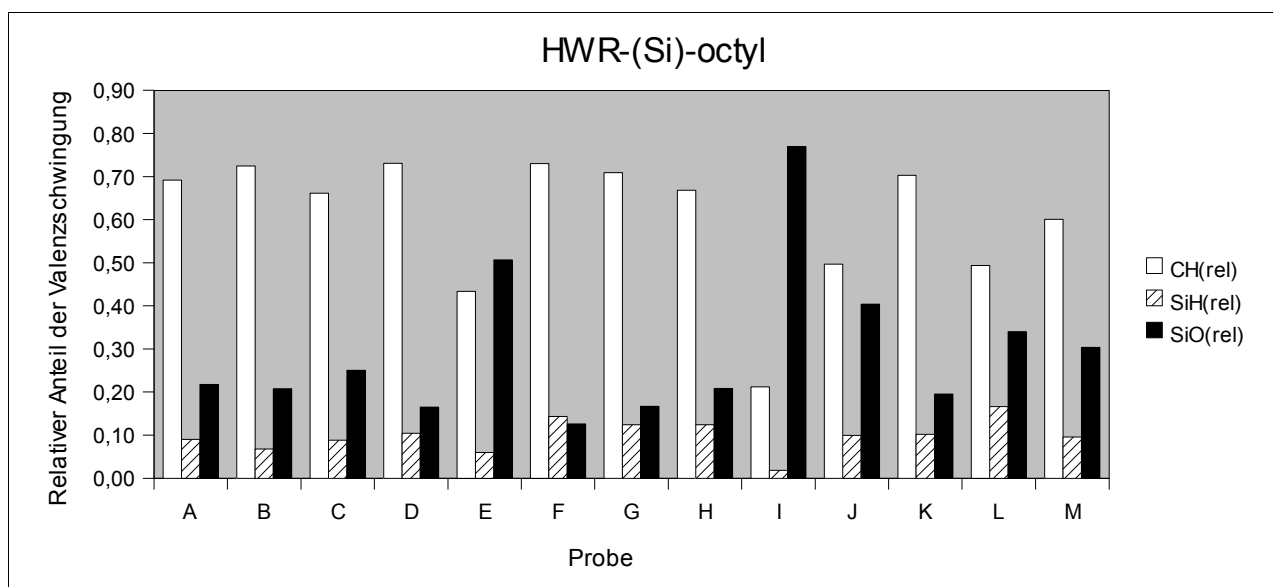
I(C-H): Integral der drei CH-Valenzschwingungen im Bereich von 2800-3000 cm^{-1}

I(Si-H): Integral der SiH-Valenzschwingung

CH(rel)=I(C-H)/I(C-H)+I(Si-H)+I(Si-O), SiH(rel) und SiO(rel) dementsprechend: prozentualer Anteil der Valenzschwingung an der Summe aller Valenzschwingungen

AR: Alkylierungsrate, I(C-H)/I(Si-H)

OR: Oxidationsrate, I(Si-O)/I(Si-H)



Festkörper-NMR (Probe G)

^1H : -2,5194; -2,9167; -3,7759 ppm

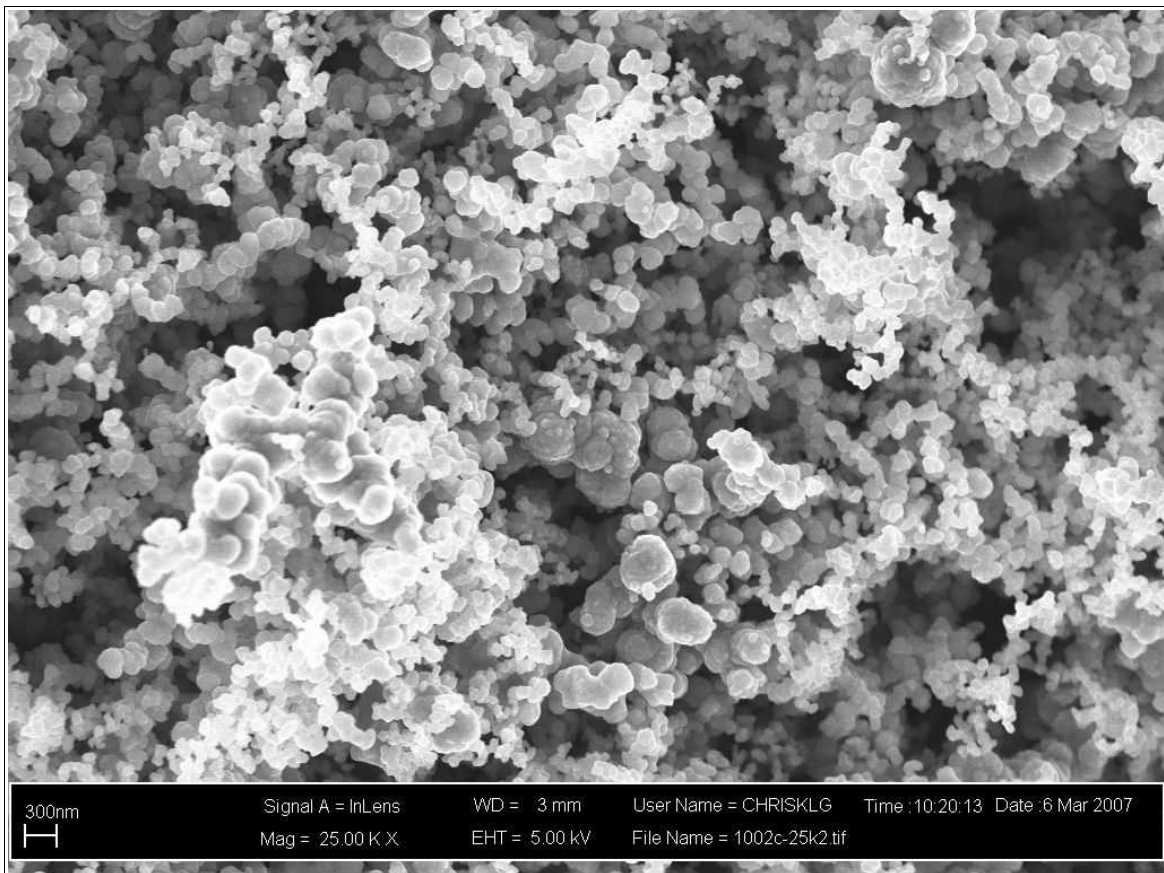
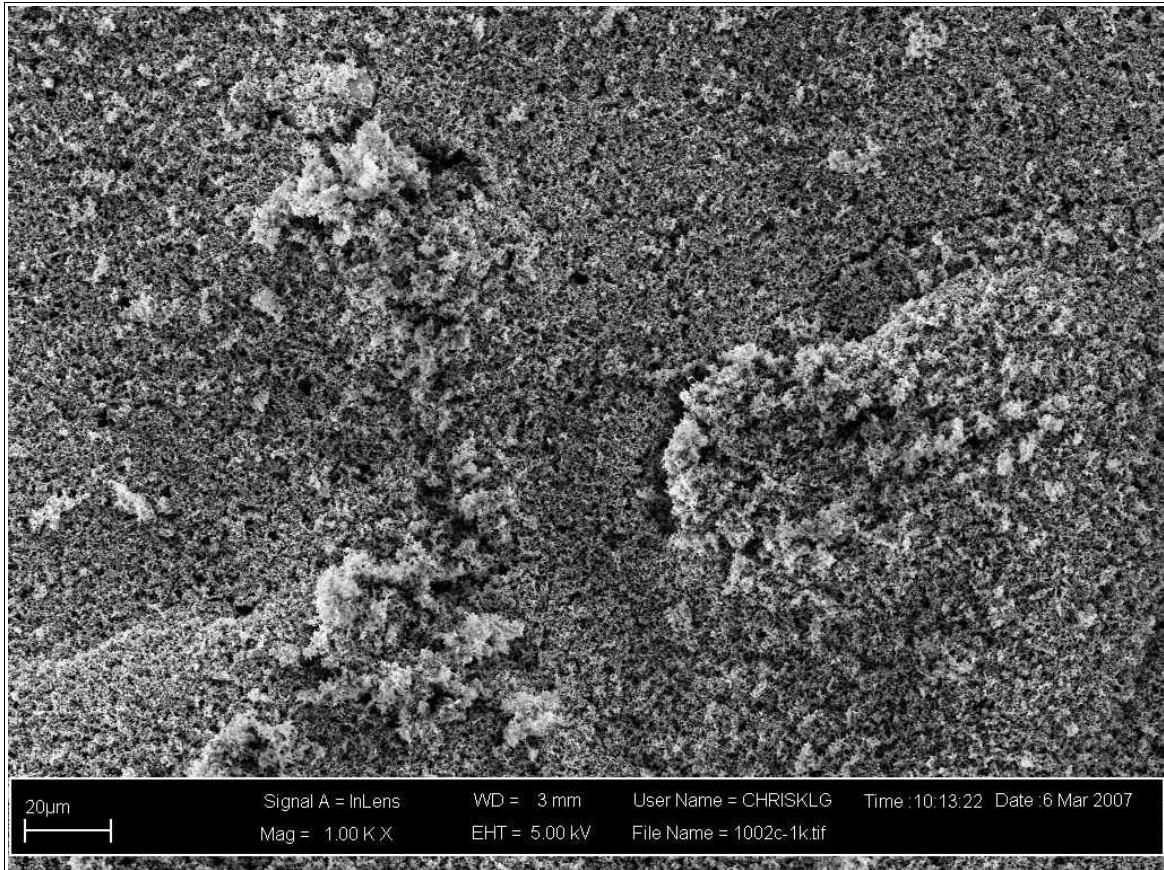
^{13}C : 13,2780; 15,4695; 24,1672; 31,3478; 33,6176 ppm

^{29}Si : -84,4349 ppm

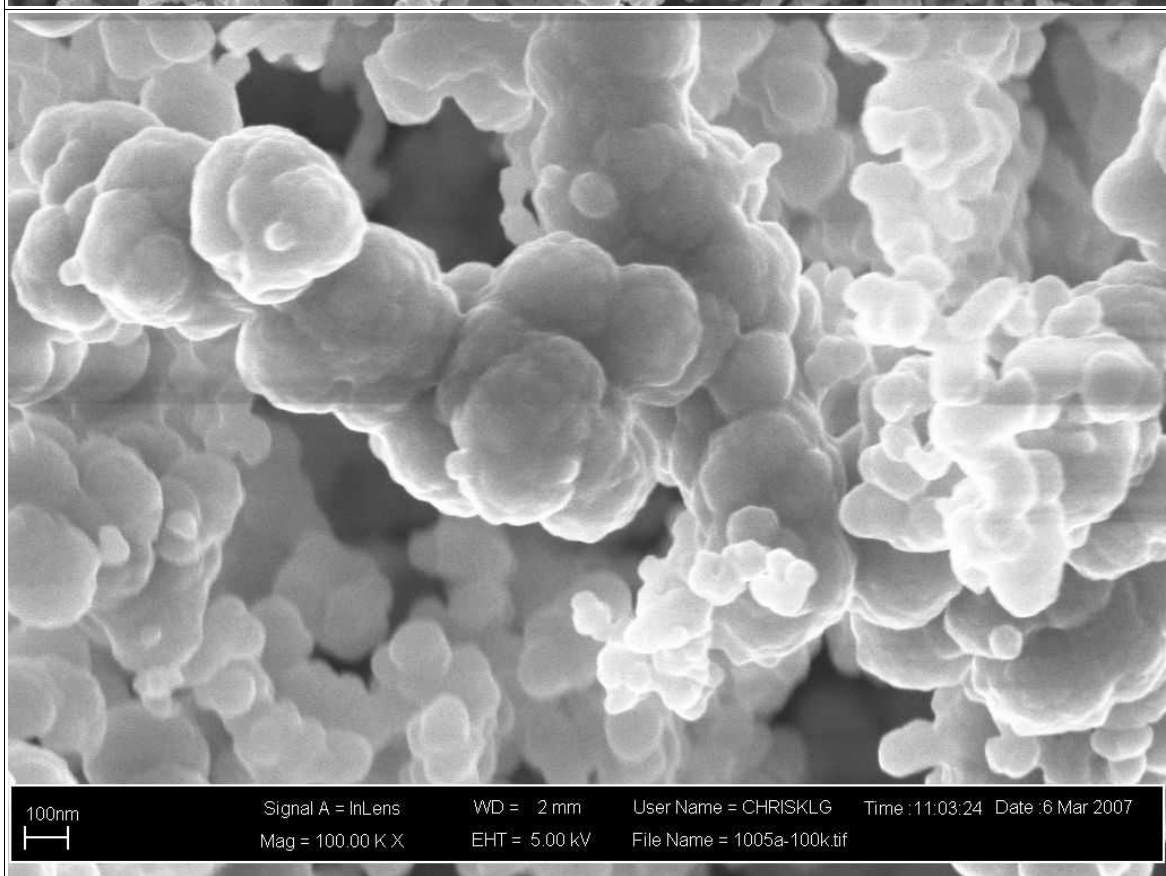
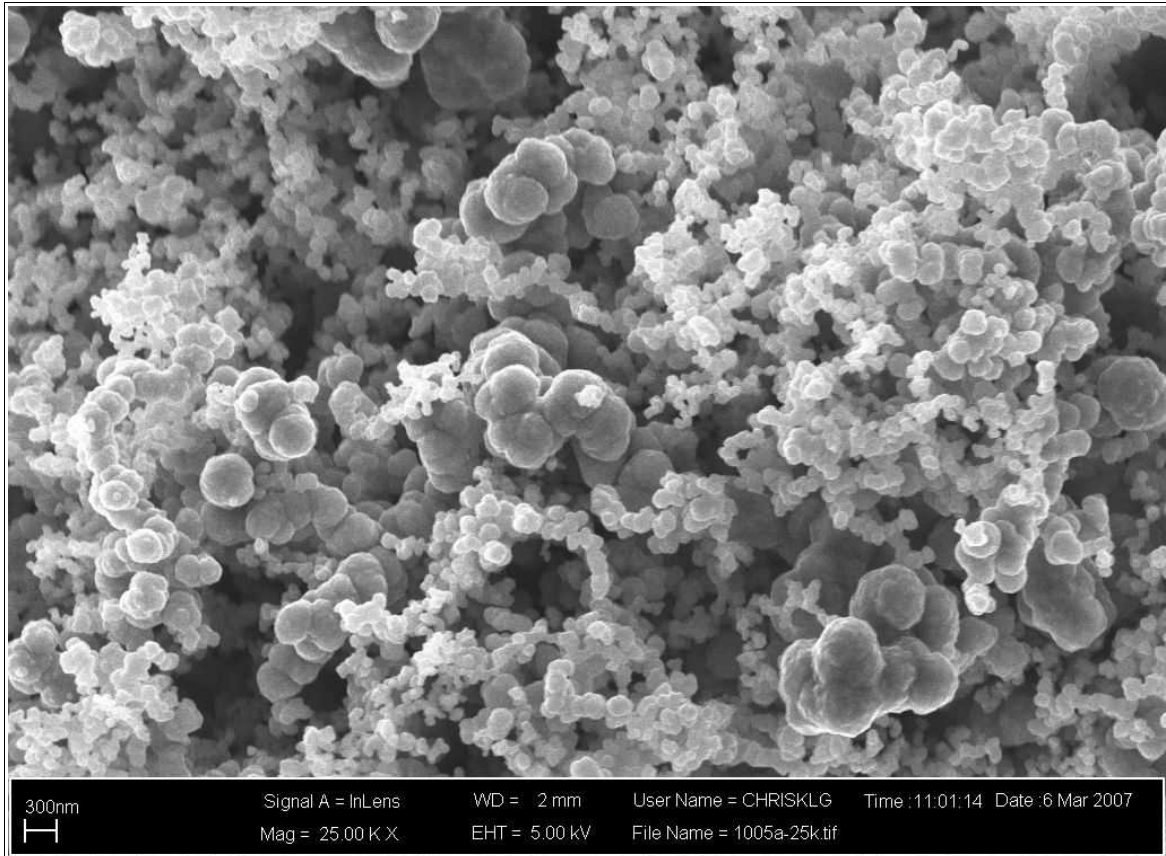
Oberflächenmorphologie

Bild	Probe	Vergrößerung
1	A	1k
2	A	25k
3	A	100k
4	D	25k
5	D	100k

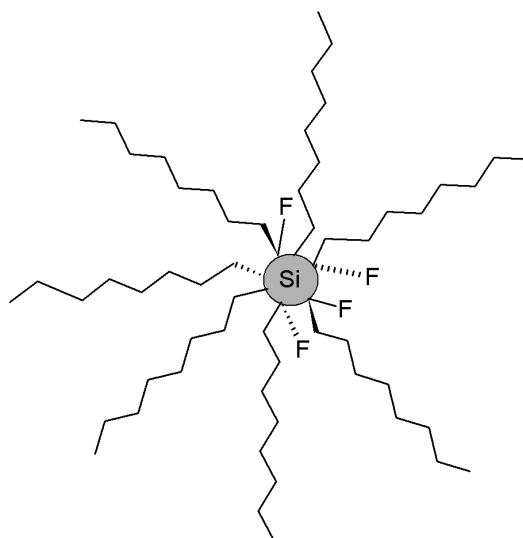
6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe



6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe



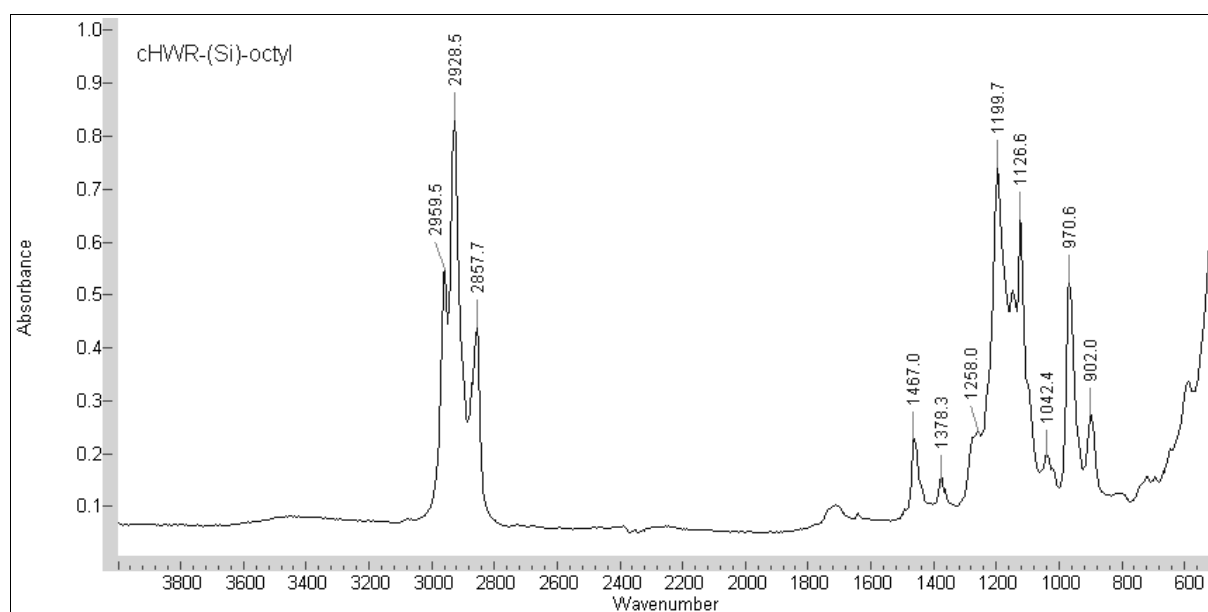
6.2. cSi-NP I, cHWR-(Si)-octyl



Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 μ m) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **1** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan, 1-Octen und etwaige Nebenprodukte werden destillativ abgetrennt. Es werden ölarzig viskose, gelbe, unter UV-Bestrahlung meist blau, selten rot lumineszierende Flüssigkeiten erhalten.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (aus Probe C)

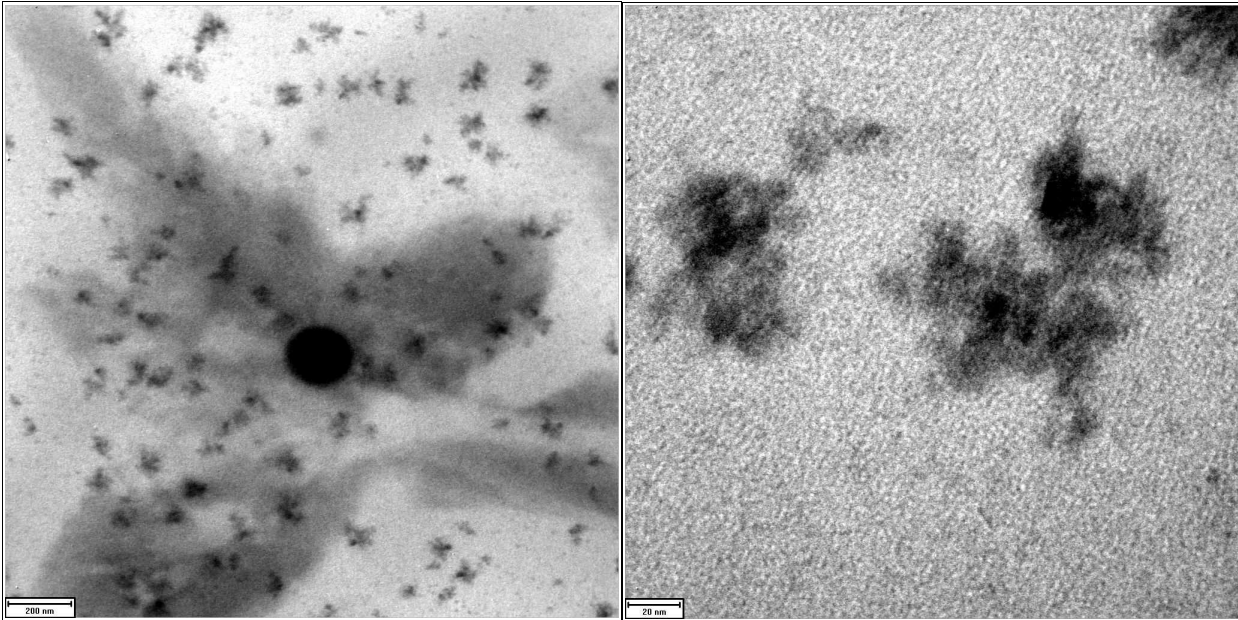


Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2959,5; 2928,5; 2857,7 cm⁻¹), δ C-H (1467,0; 1378,3 cm⁻¹), ν Si-C (1258,0 cm⁻¹), ν FSi-C (1199,7;

1126,6 cm^{-1}), $\nu\text{Si-O-Si}$ (1042,4 cm^{-1})

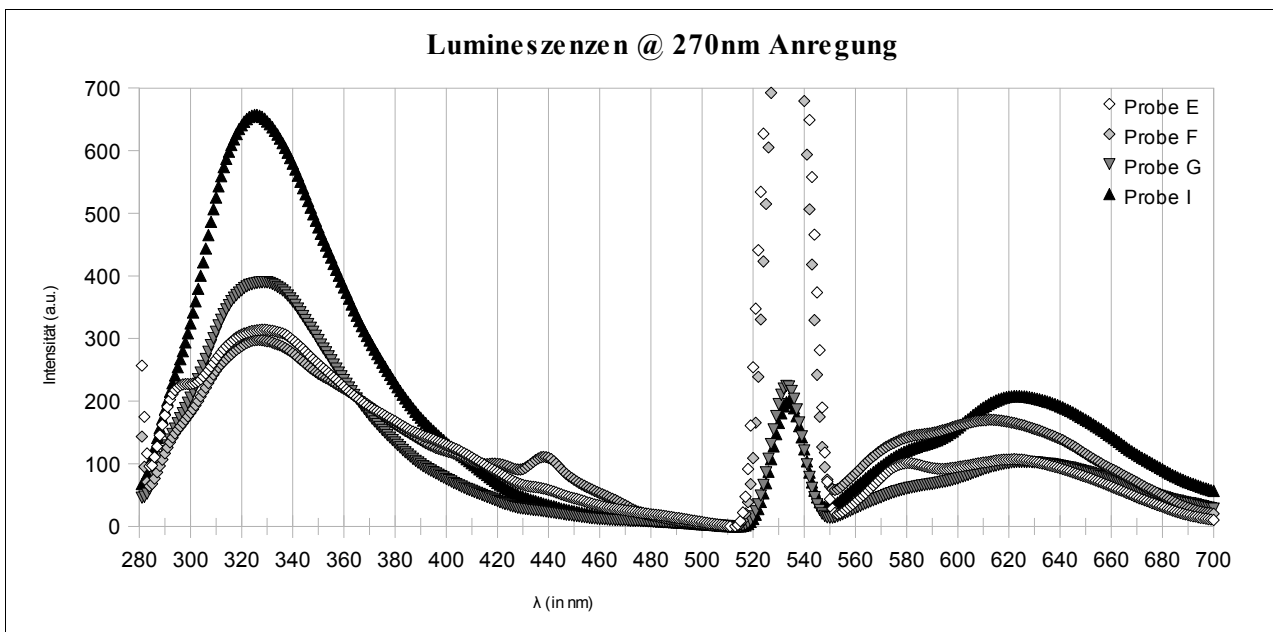
TEM



Größenabschätzung

Si-Kerne nach TEM: ≥ 5 nm

Lumineszenzeigenschaften



6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

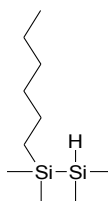
Probe E			
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>275</u>
	327	275	328
Emissionen (Maxima):	578	275	589
	621	275	616

Probe F					
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>277</u>	<u>242</u>	<u>334</u>
	325	277	329	350	
Emissionen (Maxima):	436	237; 334	428	436	421
				452	470
	579	277			567
	621	277	613	614	610

Probe G			
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>288</u>
	327	288	325
Emissionen (Maxima):	625	288	627
			651

Probe I				
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>278</u>	<u>332</u>
	324	278	325	367
Emissionen (Maxima):	580	278	586	580
	622	278; 332	619	600

6.3. Pulver 2, HWR-(Si)-hexyl



Vorbehandlung

Etwa 10 g HWR-(Si)O-Pulver werden in einem Exsikkator für eine Woche in einer Sauerstoffatmosphäre gelagert.

Eintopfreaktion (Probe A)

1,0 g des voroxidierten HWR-(Si)O wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven

6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 2,3 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 17,5 h bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 75,6 g 1-Hexen versetzt und für 120 h bei 180 °C gerührt.

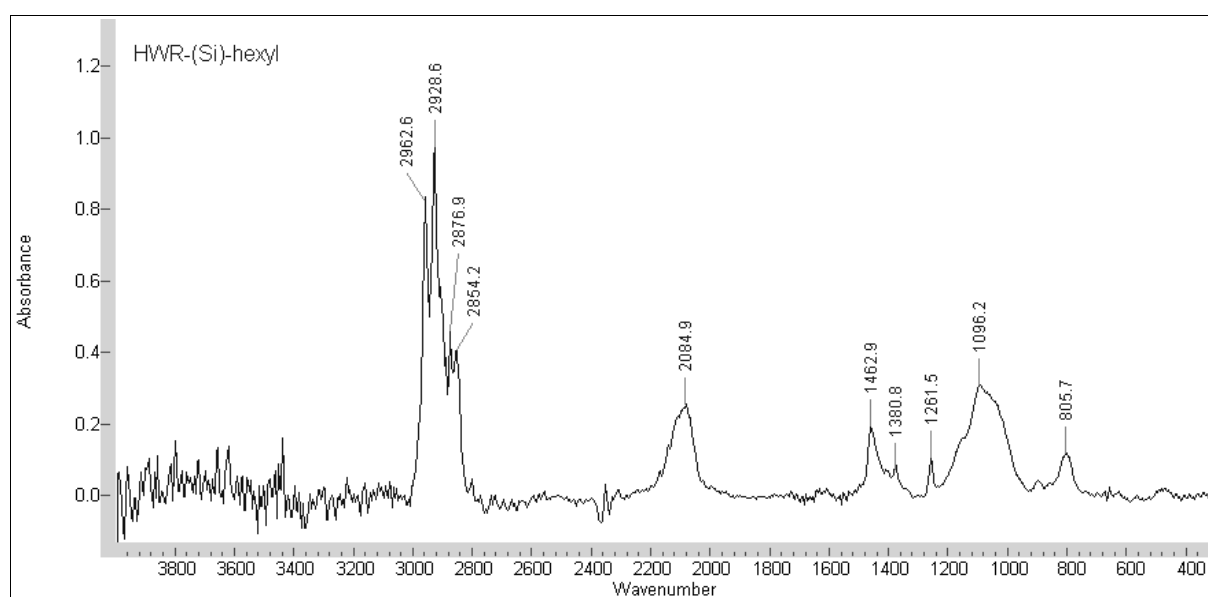
Zweitopfreaktion (Proben B/C/D/E)

4,8 g des voroxidierten HWR-(Si)O werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 11,5 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das HWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 0,5g in einen Glaskolben überführt, mit 24,8 g (C) 1-Hexen oder alternativ (D) mit 25,5 g Hexen und 0,1 g Dibenzoylperoxid oder alternativ (E) mit 22,4 g 1-Hexen und 0,1 g Dibenzoylperoxid in 25 ml n-Hexan versetzt und unter Rückfluss gerührt. Alternativ (B) werden 0,5 g HWR-(Si)H in einen Autoklaven überführt, mit 25,5 g 1-Hexen versetzt und für 21 h bei 180 °C gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation enthält cSi-NP II.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe A)



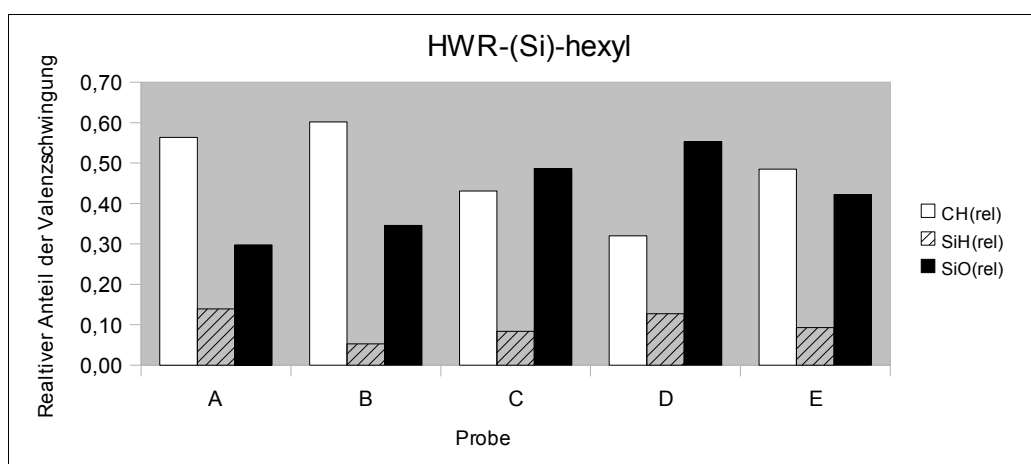
6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

Charakteristische Schwingungen

$\nu_{\text{C-H}}$ (2962,6; 2928,6; 2876,9; 2854,2 cm^{-1}), $\nu_{\text{Si-H}}$ (2084,9 cm^{-1}), $\delta_{\text{C-H}}$ (1462,9; 1380,8 cm^{-1}), $\nu_{\text{Si-C}}$ (1261,5 cm^{-1}), $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ (1096,2 cm^{-1})

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	83,842	20,676	44,217	0,56	0,14	0,30	4,06	2,14
B	14,604	1,282	8,395	0,60	0,05	0,35	11,39	6,55
C	10,597	2,052	11,960	0,43	0,08	0,49	5,16	5,83
D	7,769	3,088	13,430	0,32	0,13	0,55	2,52	4,35
E	48,241	9,223	41,954	0,49	0,09	0,42	5,23	4,55



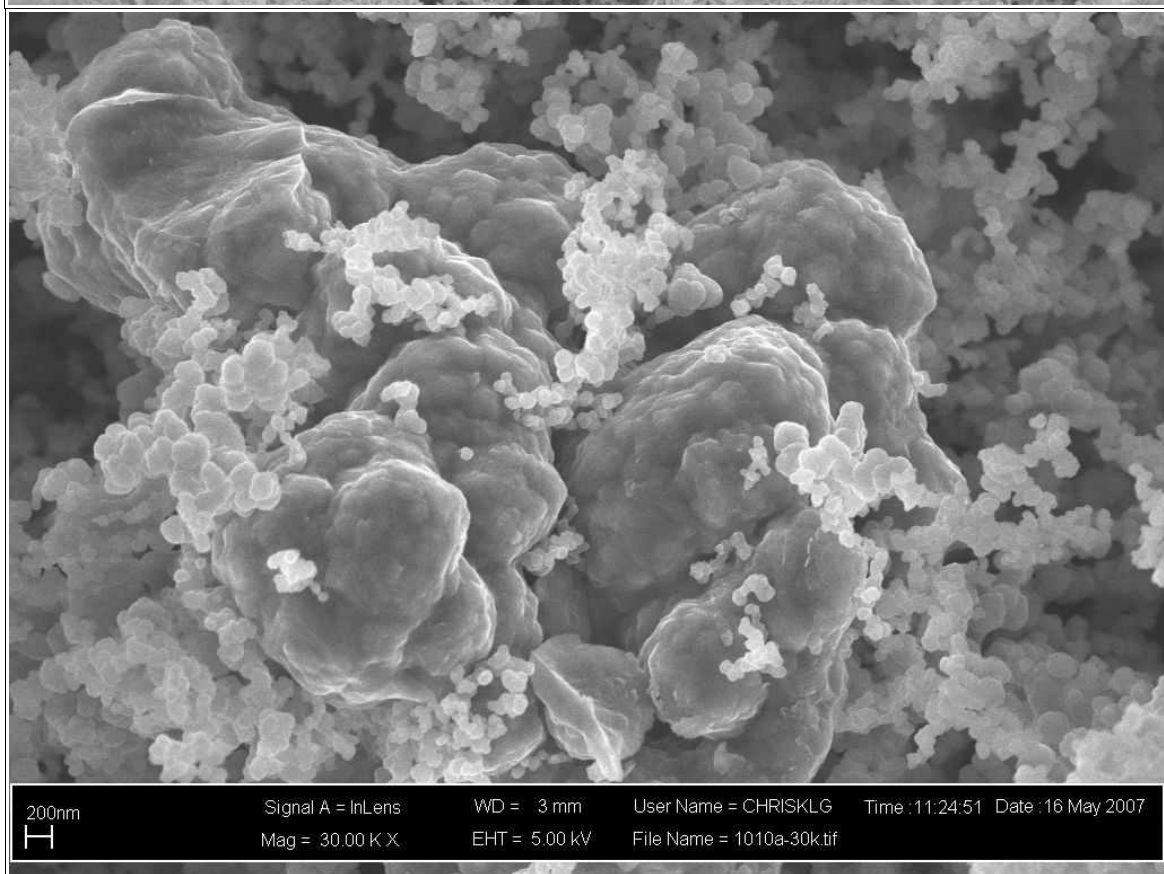
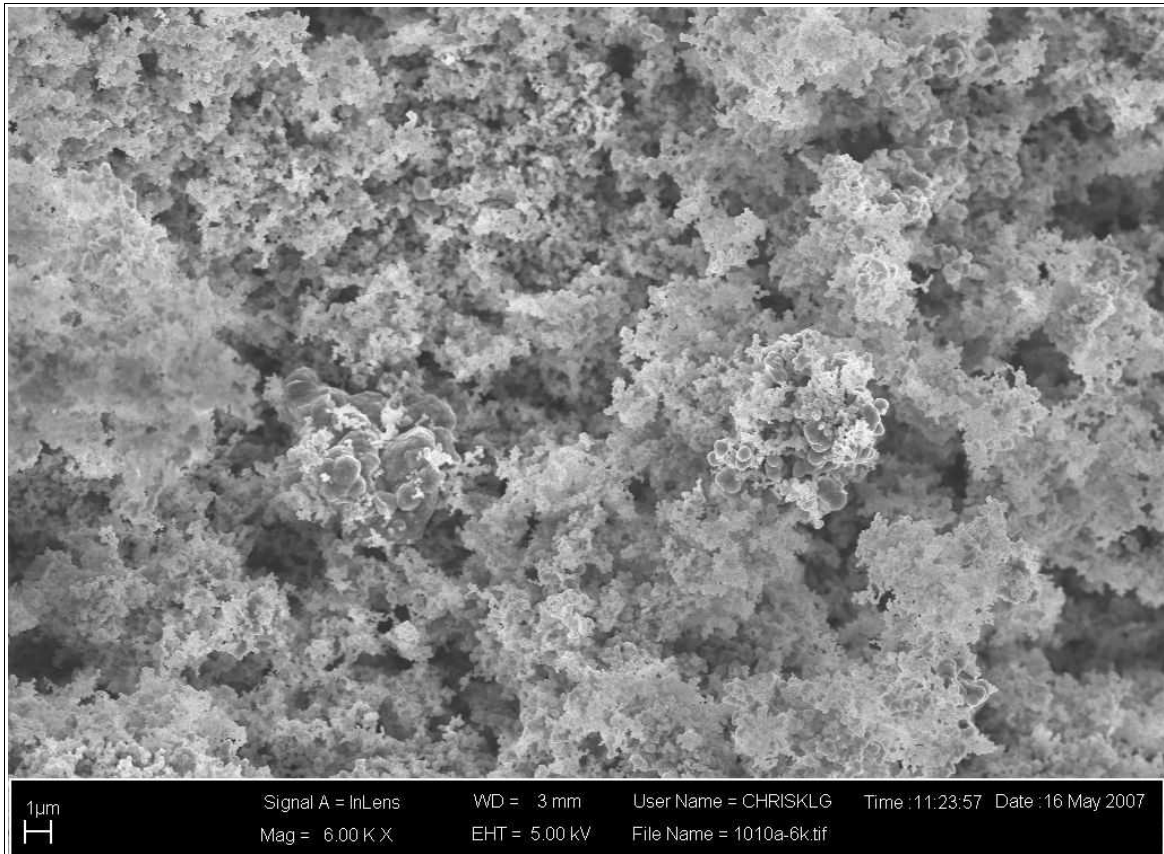
Festkörper-NMR (Probe A)

^{13}C : 13,4679; 24,3235; 34,1876 ppm

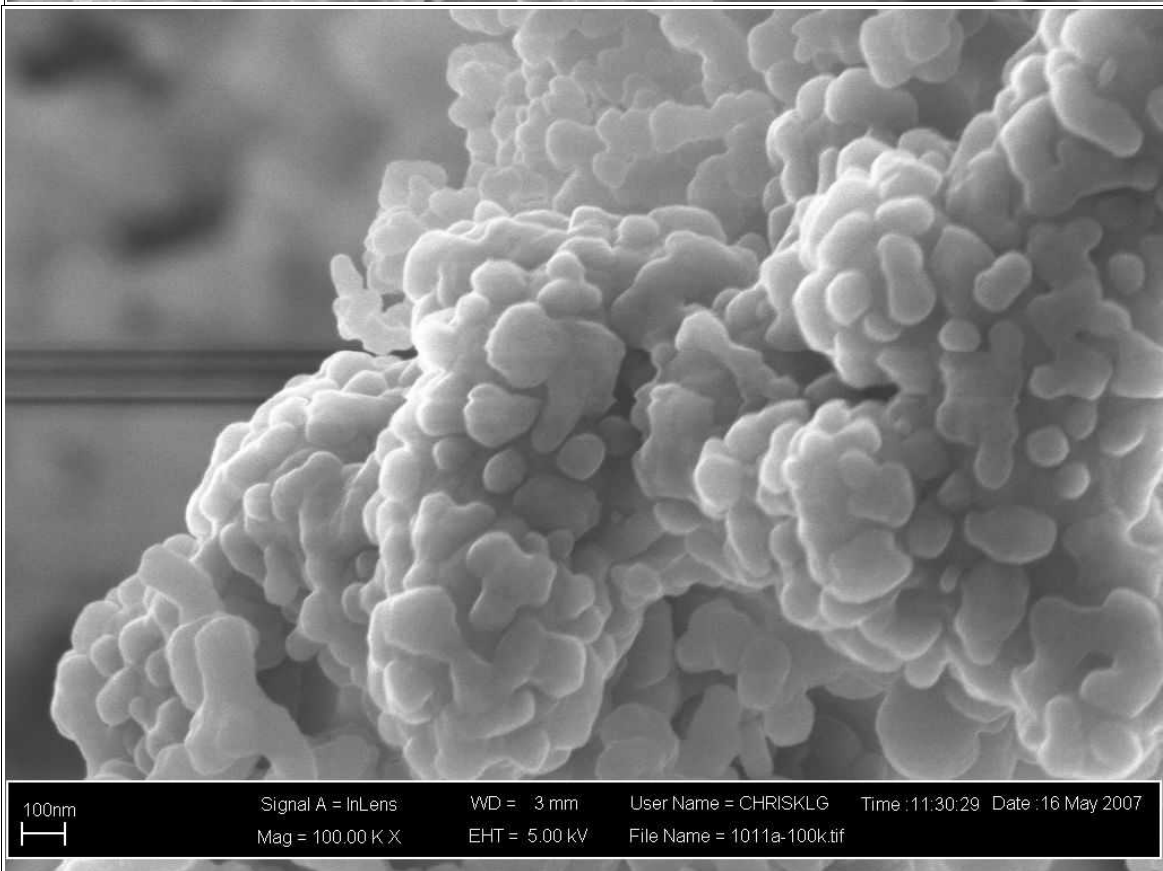
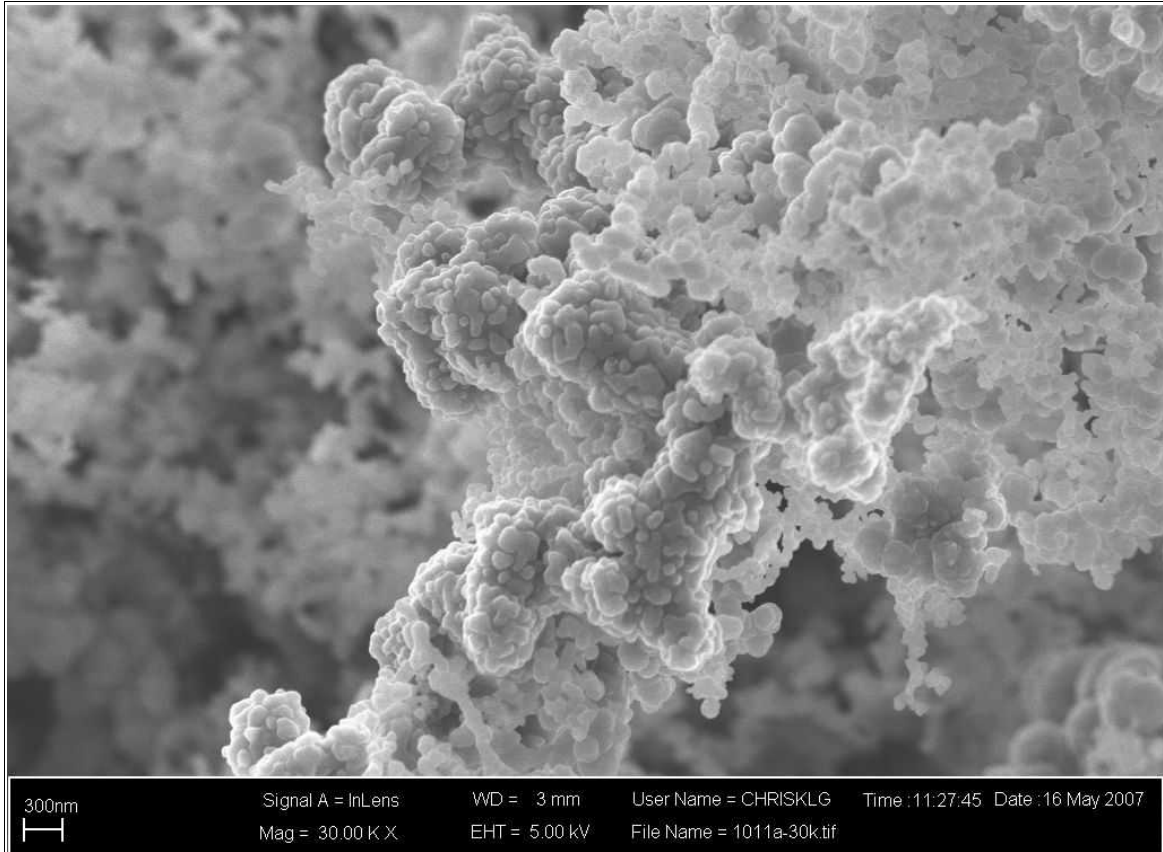
Oberflächenmorphologie

Bild	Probe	Vergrößerung
1	B	6k
2	B	30k
3	D	30k
4	D	100k

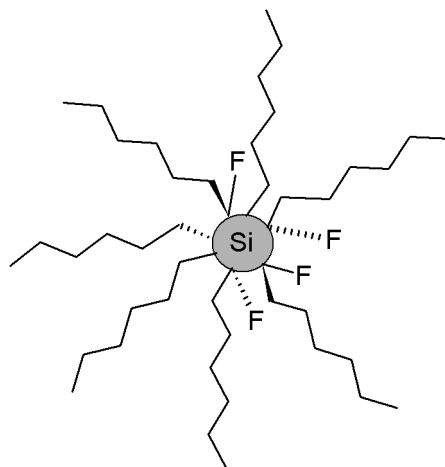
6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe



6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe



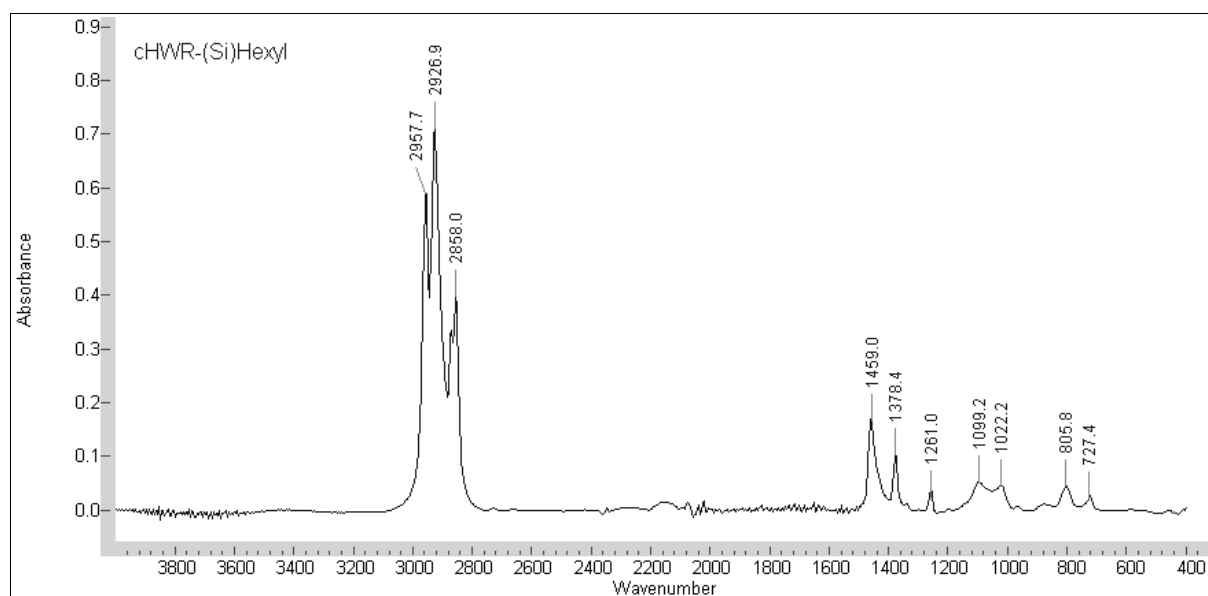
6.4. cSi-NP II, cHWR-(Si)-hexyl



Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 μm) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **2** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan, 1-Hexen und etwaige Nebenprodukte werden destillativ abgetrennt. Es wird eine gering viskose, farblose, unter UV-Bestrahlung blau lumineszierende Flüssigkeit erhalten.

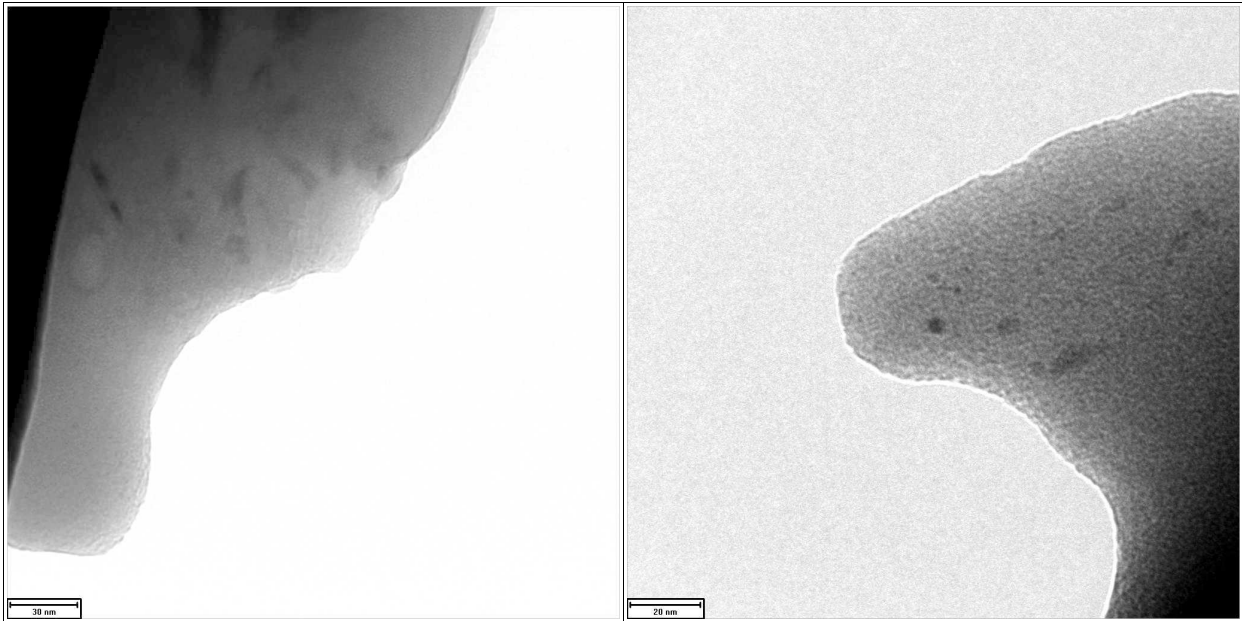
Charakteristisches FTIR-Spektrum (aus Probe A)



Charakteristische Schwingungen

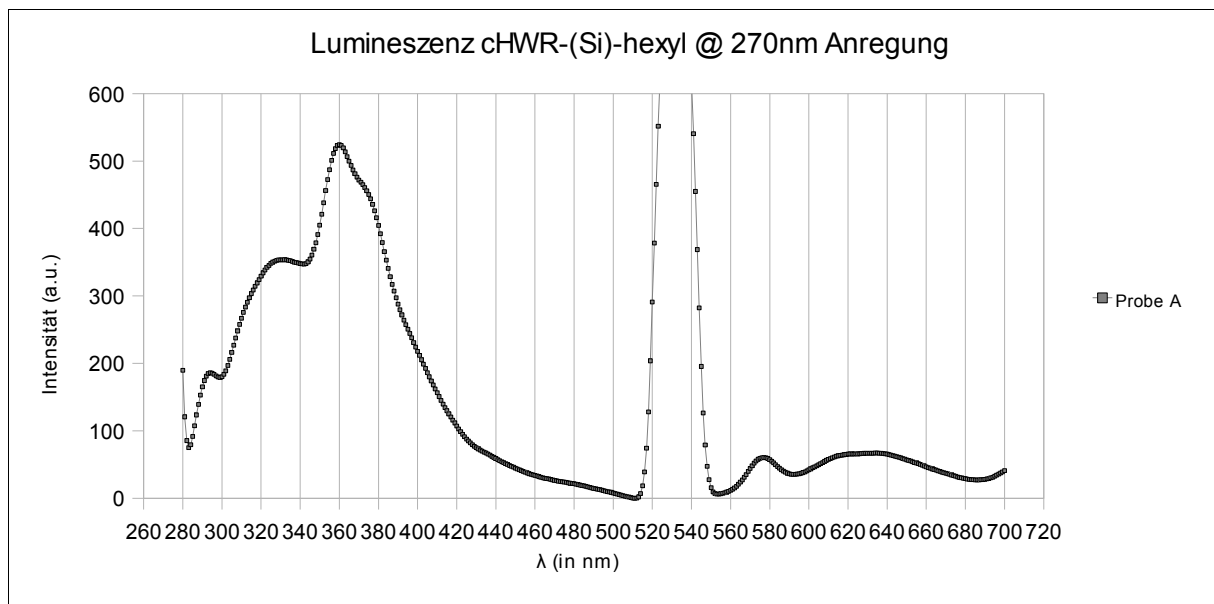
$\nu\text{C-H}$ (2957,7; 2926,9; 2858,0 cm^{-1}), $\delta\text{C-H}$ (1459,0; 1378,4 cm^{-1}), $\nu\text{Si-C}$ (1261,0 cm^{-1}), $\nu\text{Si-O-Si}$ (1099,2 cm^{-1})

TEM (Probe C)



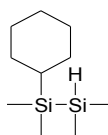
Größenabschätzung der Si-Kerne nach TEM: 5-20 nm

Lumineszenzeigenschaften



Probe A			
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>272</u>
Emissionen (Maxima):	332	272	333
	360	272	360
	576	272	577
	643	272	643

6.5. Pulver 3, HWR-(Si)-cyclohexyl



1,0 g HWR-(Si)O-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 5,2 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 19,5 h bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 61,1 g Cyclohexen versetzt und für 22 h bei 180 °C gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3000 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit Cyclohexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation enthält cSi-NP III sowie Nebenprodukt *1*.

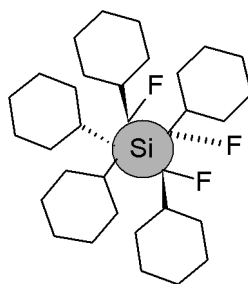
FTIR: Charakteristische Schwingungen

$\nu_{\text{C-H}}$ (2917,6; 2853,3 cm⁻¹), $\nu_{\text{Si-H}}$ (2099,8 cm⁻¹), $\nu_{\text{Si-C}}$ (1264,3 cm⁻¹), $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ (1099,2 cm⁻¹)

6.5.1. Nebenprodukt 1, trans-1,2-Dihydroxycyclohexan

Bei der destillativen Aufarbeitung des filtrierten (0,05 µm) Reaktionsüberstands der Darstellung von Pulver **3** sublimiert 0,5 g von Nebenprodukt *1* als farblos bis weiße, kristalline Substanz.

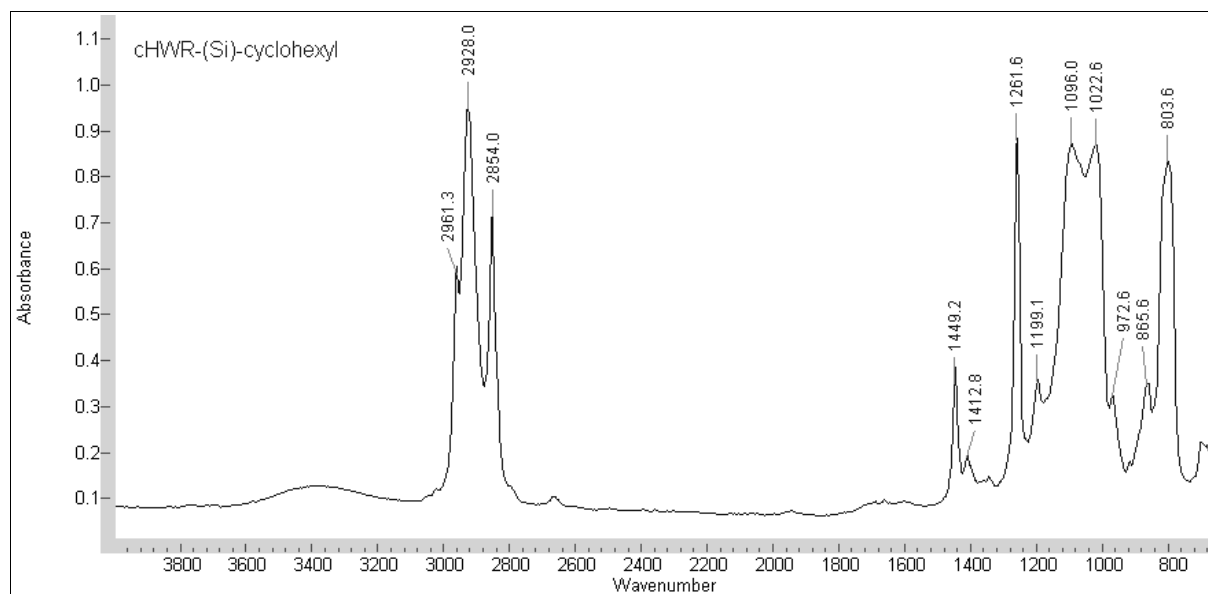
6.6. cSi-NP III, cHWR-(Si)-cyclohexyl



Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 μ m) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **3** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan, 1-Hexen und etwaige Nebenprodukte werden destillativ abgetrennt. Es wird eine ölartig viskose, gelbe, unter UV-Bestrahlung blau lumineszierende Flüssigkeit erhalten.

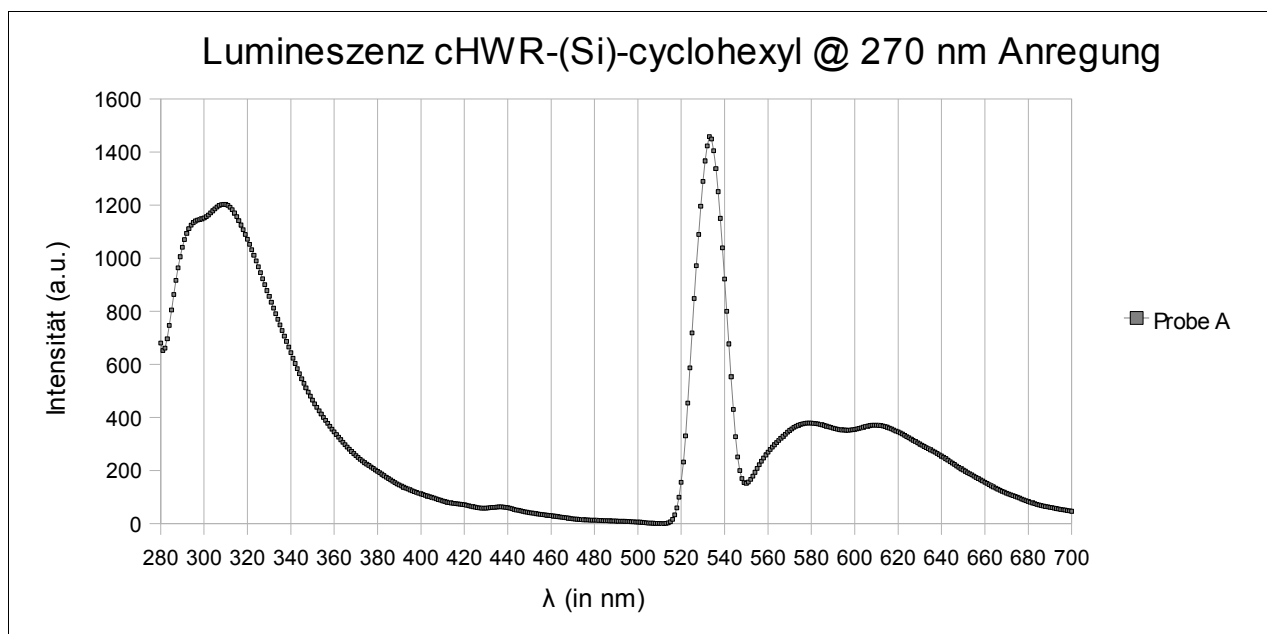
FTIR-Spektrum



Charakteristische Schwingungen

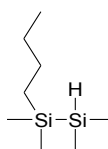
ν C-H (2961,3; 2928,0; 2854,5 cm^{-1}), δ C-H (1449,2; 1412,8 cm^{-1}), ν Si-C (1261,4 cm^{-1}), ν FSi-C (1199,1; 1096,0 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1022,1 cm^{-1})

Lumineszenzeigenschaften



Probe A			
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>275</u>
	308	275	309
Emissionen (Maxima):	579	275	578
	610	275	610

6.7. Pulver 4, HWR-(Si)-butyl



Vorbehandlung

Etwa 5 g HWR-(Si)O-Pulver werden in einem Exsikkator für eine Woche in einer Sauerstoffatmosphäre gelagert.

Eintopfreaktion (Probe A/B)

1,0 g des voroxidierten HWR-(Si)O wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 5,0/3,3 g Fluorwasserstoff sowie 1,0/1,2 g 1-Buten einkondensiert. Es werden 50 ml n-Octan zugefügt (nur Probe B). Das Reaktionsgemisch wird bei 180 °C für 15/21 h gerührt.

Zweitopfreaktion (Probe C)

5 g des voroxidierten HWR-(Si)O werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 4,8 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das HWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 0,55 g in einen Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 0,5 g 1-Buten einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 180 °C für 24 h gerührt.

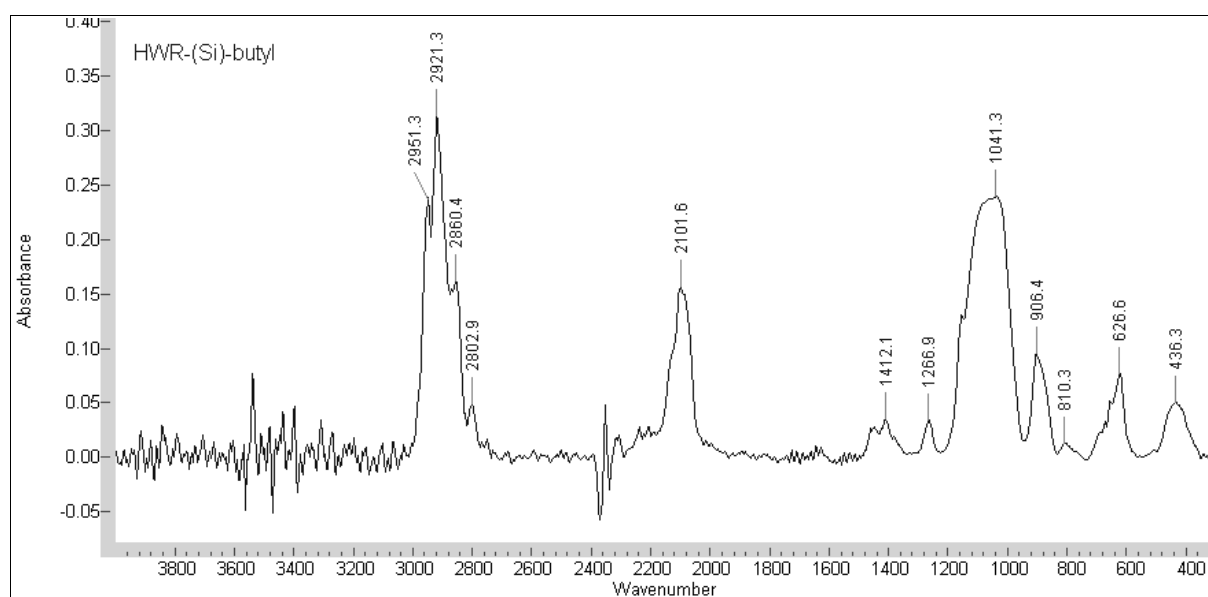
Aufarbeitung

Probe A: Fluorwasserstoff und 1-Buten werden im Hochvakuum entfernt. Das Pulver wird mit 50 ml n-Octan versetzt und bei 180 °C für 24 h gerührt, anschließend drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der ersten Zentrifugation enthält cSi-NP IV.

Probe B: Das Reaktionsgemisch wird drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der ersten Zentrifugation enthält cSi-NP IV.

Probe C: 1-Buten wird im Hochvakuum entfernt.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe A)

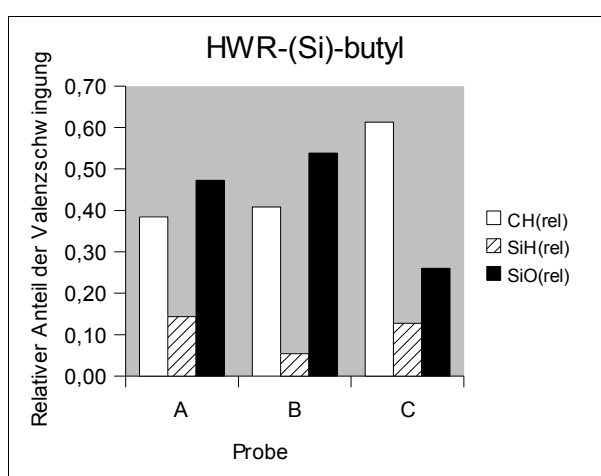


Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2951,3; 2921,3; 2860,4; 2802,9 cm^{-1}), ν Si-H (2101,6 cm^{-1}), δ C-H (1412,1 cm^{-1}), ν Si-C (1266,9 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1041,3 cm^{-1}), δ Si-H_x (906,4; 626,6 cm^{-1})

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

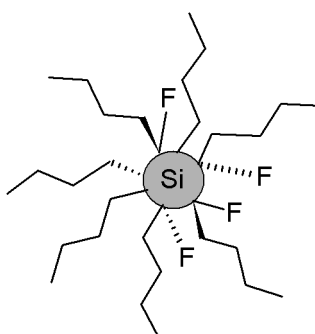
Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	30,584	11,412	37,633	0,38	0,14	0,47	2,68	3,30
B	35,817	4,759	47,234	0,41	0,05	0,54	7,53	9,93
C	7,520	1,565	3,189	0,61	0,13	0,26	4,81	2,04



Festkörper-NMR (Probe C)

^{13}C : 12,3820; 26,9439 ppm

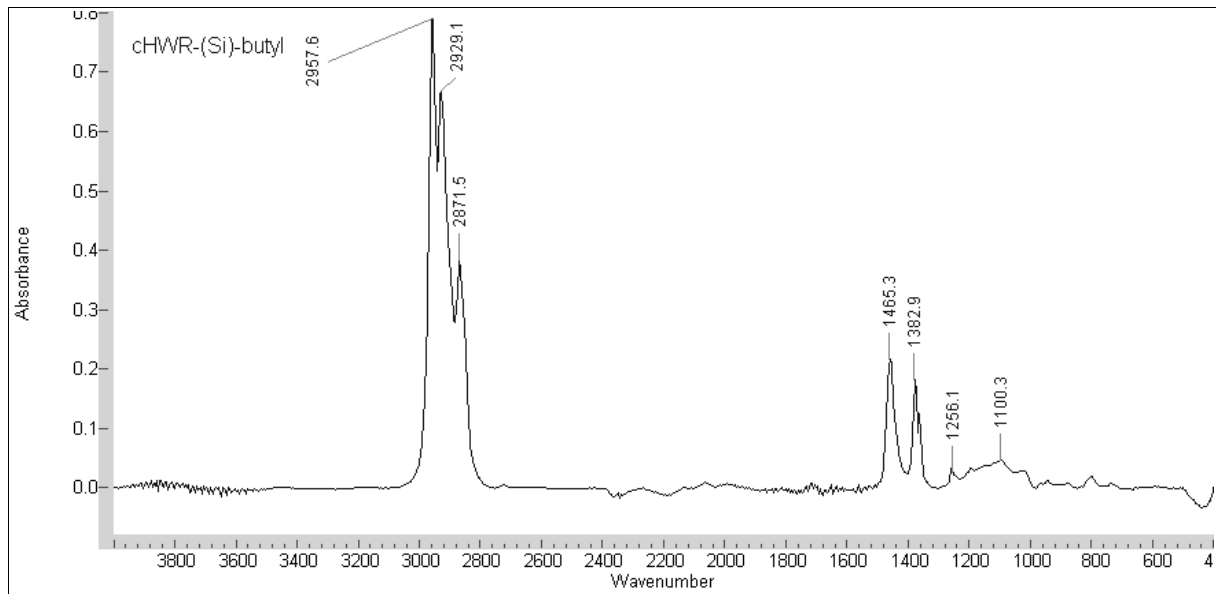
6.8. *c*Si-NP IV, *c*HWR-(Si)-butyl



Aufarbeitung

Der zentrifugierte Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **4** wird filtriert (0,05 μm). Die gelbliche Lösung in jeweils 50 ml n-Octan luminesziert blau.

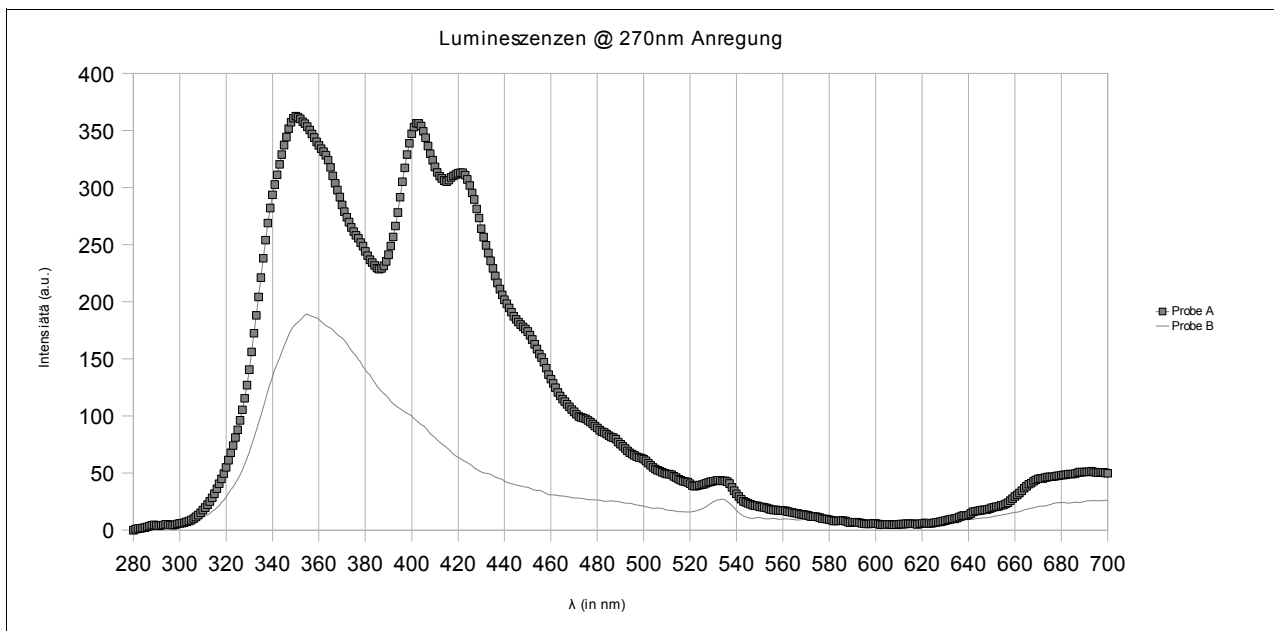
Charakteristisches FTIR-Spektrum (aus Probe B)



Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2957,6; 2929,1; 2871,5 cm^{-1}), δ C-H (1465,3; 1382,9 cm^{-1}), ν Si-C (1256,1 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1100,3 cm^{-1})

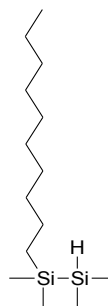
Lumineszenzeigenschaften



Probe A				
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>334</u>	<u>371</u>
Emissionen (Maxima):	350	334	354	328
	402	270; 371		402
	421	371		420
	693	334	675	

Probe B			
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>335</u>
Emissionen (Maxima):	355	335	356
	681	333	680

6.9. Pulver 5, HWR-(Si)-decyl



Vorbehandlung

Etwa 10 g HWR-(Si)O-Pulver werden in einem Exsikkator für eine Woche in einer Sauerstoffatmosphäre gelagert.

Eintopfreaktion (Probe A)

1,0 g des voroxidierten HWR-(Si)O wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 0,7 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 23 h bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 50,8 g 1-Decen versetzt und für 20 h bei 180 °C gerührt.

Zweitopfreaktion (Probe B)

5,8 g des voroxidierten HWR-(Si)O werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 6,1 g Fluorwasserstoff einkon-

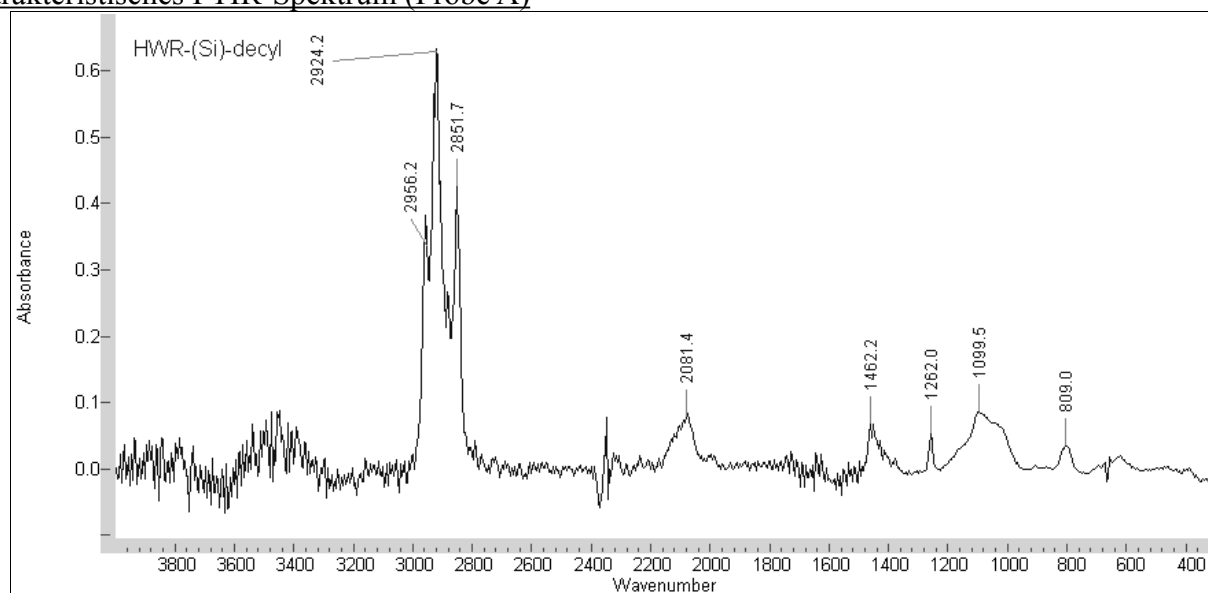
6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

densiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das HWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 0,5 g in einen Glaskolben überführt, mit 7,2 g 1-Decen gelöst in 73,2 g n-Octan versetzt und unter Rückfluss gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation von Probe A enthält cSi-NP V.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe A)



Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2956,2; 2924,2; 2851,7 cm⁻¹), ν Si-H (2081,4 cm⁻¹), δ C-H (1462,2 cm⁻¹), ν Si-C (1262,0 cm⁻¹), ν Si-O-Si (1099,5 cm⁻¹)

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

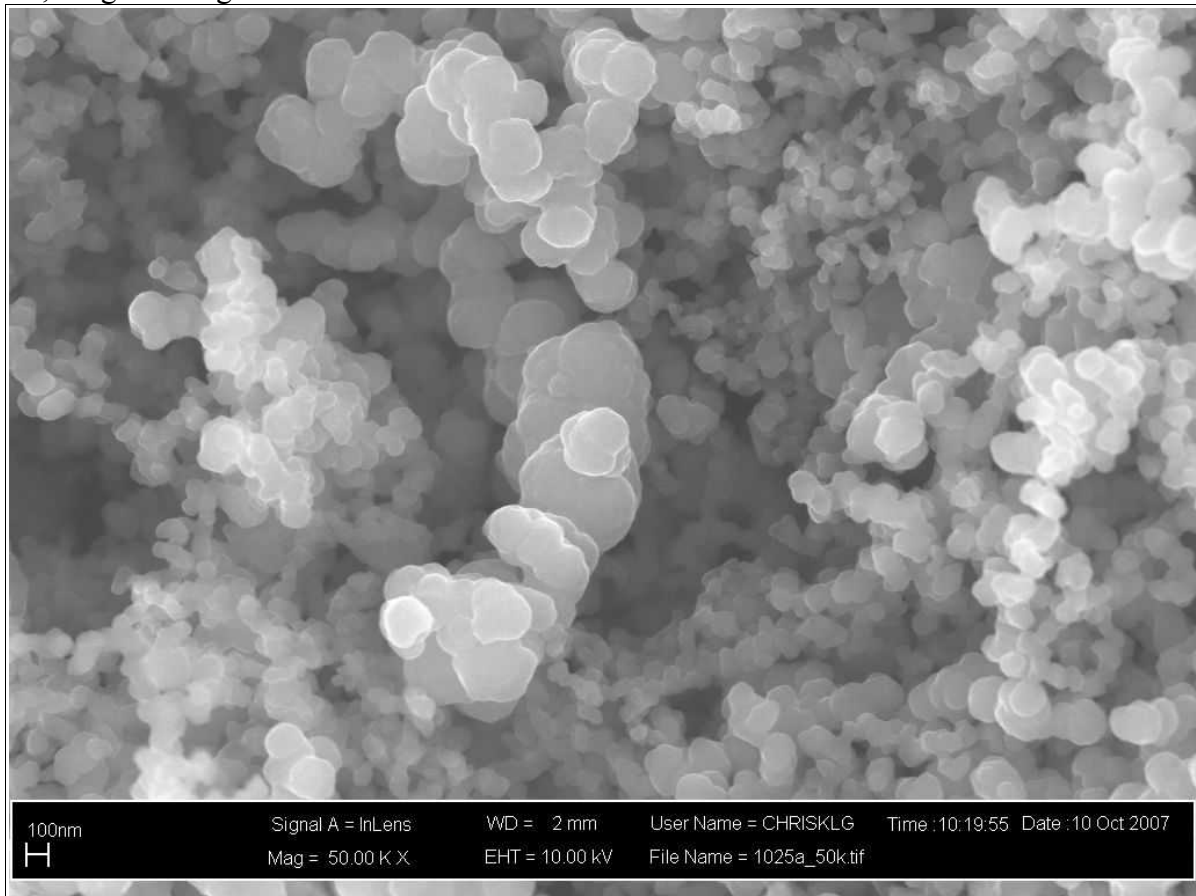
Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	47,221	6,379	12,256	0,72	0,10	0,19	7,40	1,92
B	24,494	7,101	6,354	0,65	0,19	0,17	3,45	0,89

Festkörper-NMR (Probe A)

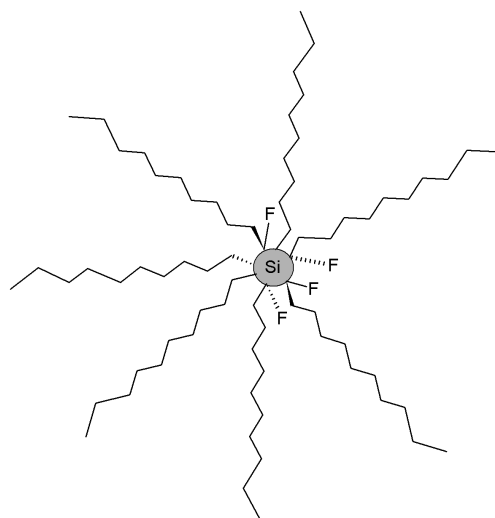
¹³C: 13,4537; 24,2620; 31,8458 ppm

Oberflächenmorphologie

Probe A, Vergrößerung 50k



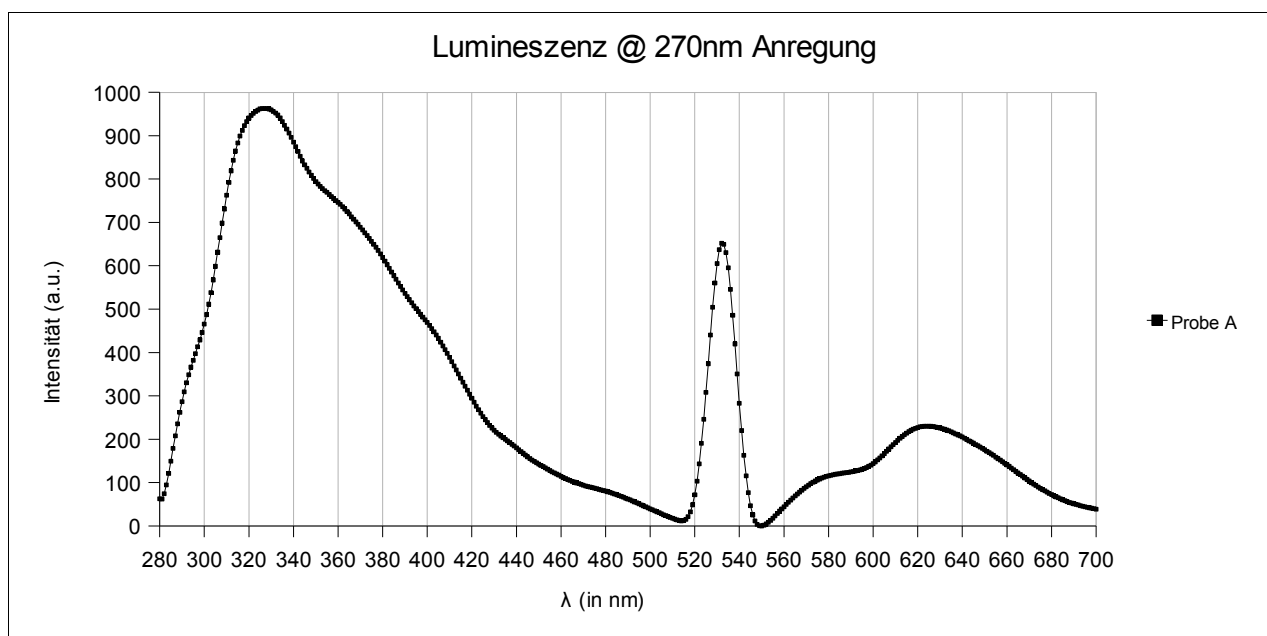
6.10. cSi-NP V, cHWR-(Si)-decyl



Aufarbeitung

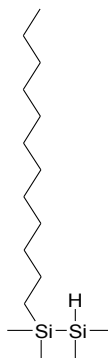
Der filtrierte (0,05 μm) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **5** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan, 1-Decen und etwaige Nebenprodukte werden destillativ abgetrennt. Es wird eine ölarartig viskose, blassgelbe, unter UV-Bestrahlung violettweiß lumineszierende Flüssigkeit erhalten.

Lumineszenzeigenschaften



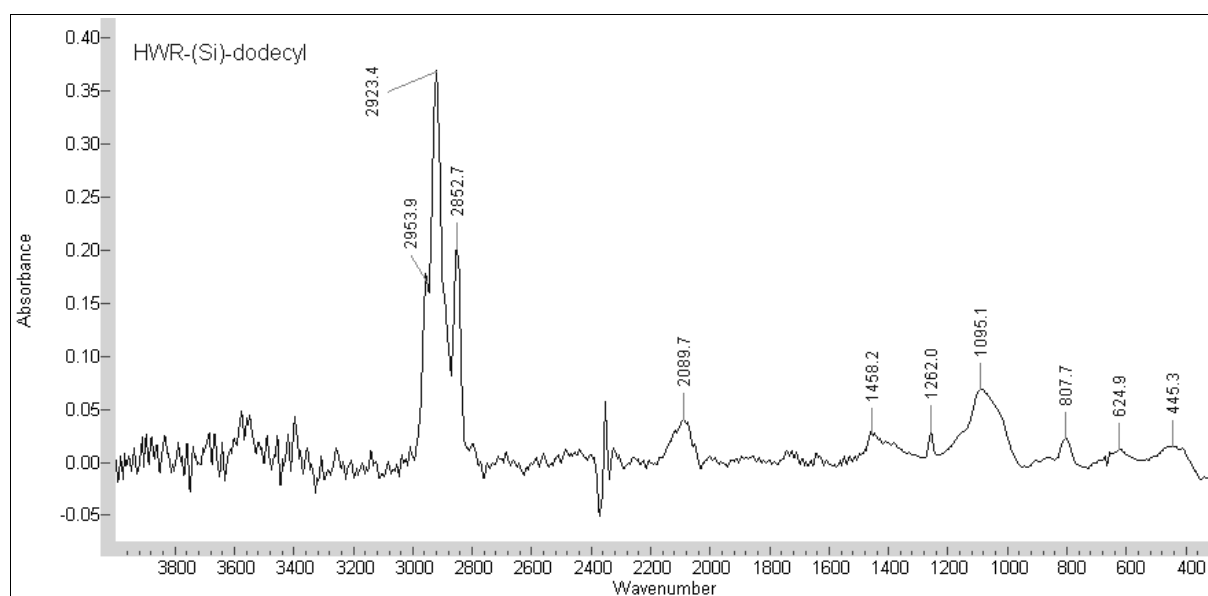
Probe A			
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>277</u>
	327	277	329
Emissionen (Maxima):	585	277	548
	626	277	624

6.11. Pulver 6, HWR-(Si)-dodecyl



Etwa 10 g HWR-(Si)O-Pulver werden in einem Exsikkator für eine Woche in einer Sauerstoffatmosphäre gelagert. 5,8 g des voroxidierten HWR-(Si)O werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 6,1 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das HWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 0,25 g in einen Glaskolben überführt, mit 6,5 g 1-Dodecen gelöst in 64,8 g n-Octan versetzt und unter Rückfluss 45 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum.

Charakteristisches FTIR-Spektrum



6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2953,9; 2923,4; 2852,7 cm^{-1}), ν Si-H (2089,0 cm^{-1}), δ C-H (1458,2 cm^{-1}), ν Si-C (1262,0 cm^{-1}),
 ν Si-O-Si (1095,1 cm^{-1})

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

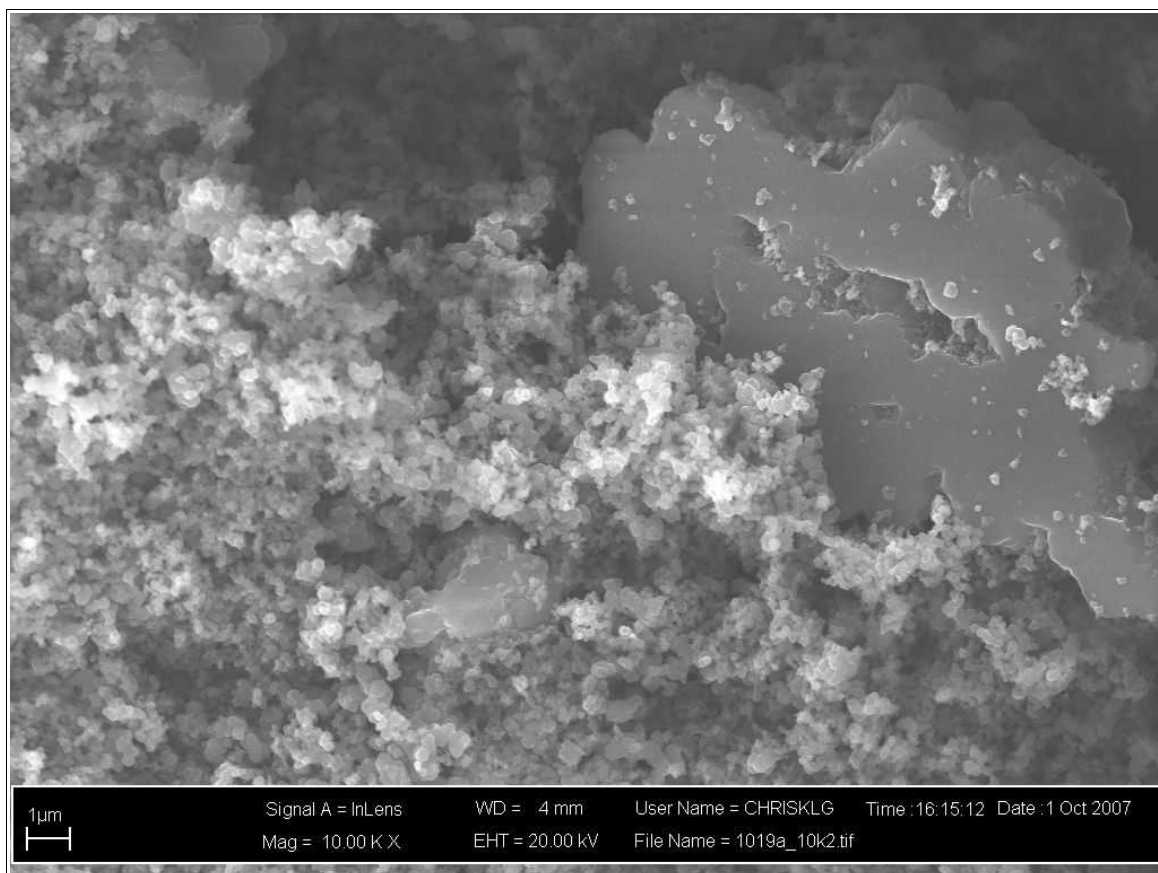
I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
27,634	3,558	8,822	0,69	0,09	0,22	7,77	2,48

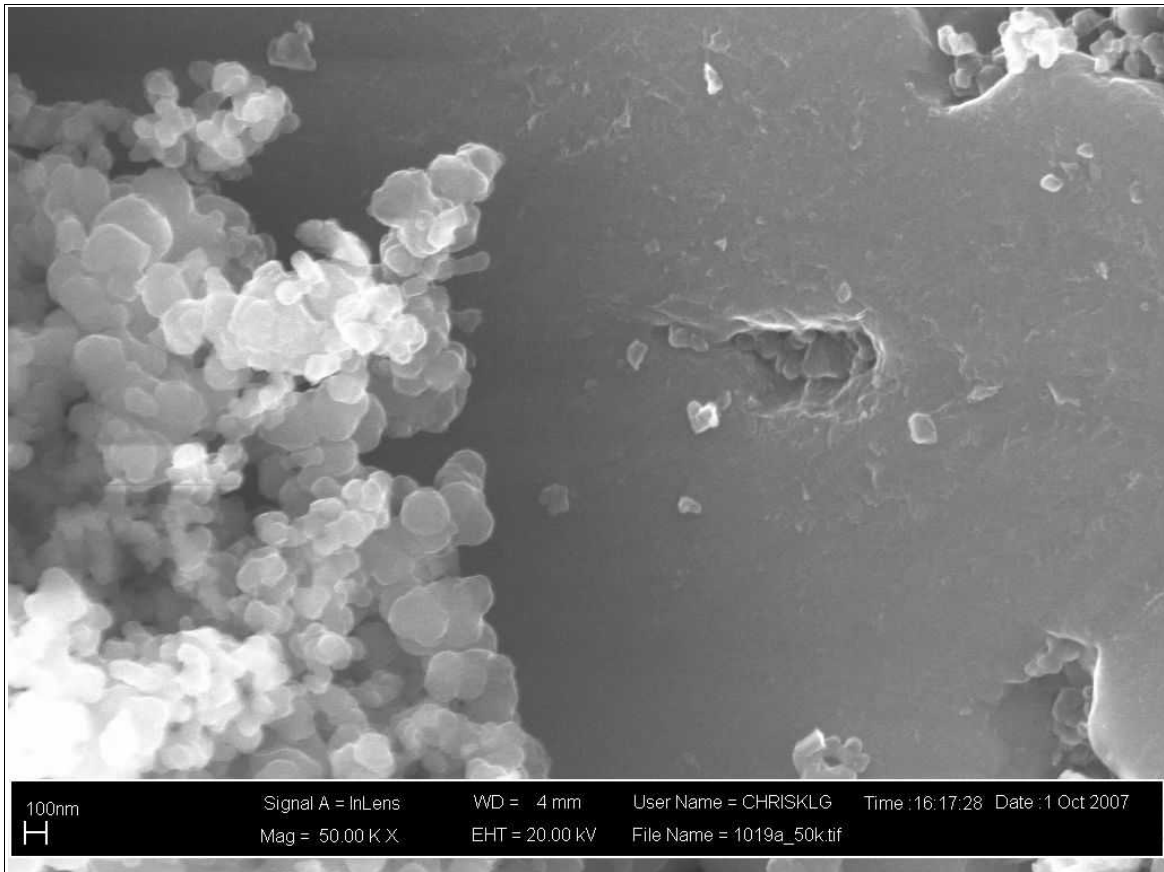
Festkörper-NMR

^{13}C : 15,5024; 24,0310; 31,5279 ppm

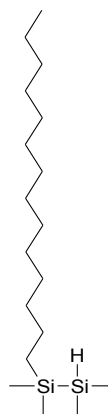
Oberflächenmorphologie

Vergrößerung: 10k/50k





6.12. Pulver 7, HWR-(Si)-tetradecyl



Vorbehandlung

Etwa 10 g HWR-(Si)O-Pulver werden in einem Exsikkator für eine Woche in einer Sauerstoffatmosphäre gelagert.

Eintopfreaktion (Probe A)

1,0 g des voroxidierten HWR-(Si)O wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 0,3 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 23 h bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 11,9 g 1-Tetradecen versetzt und für 23,5 h bei 180 °C gerührt.

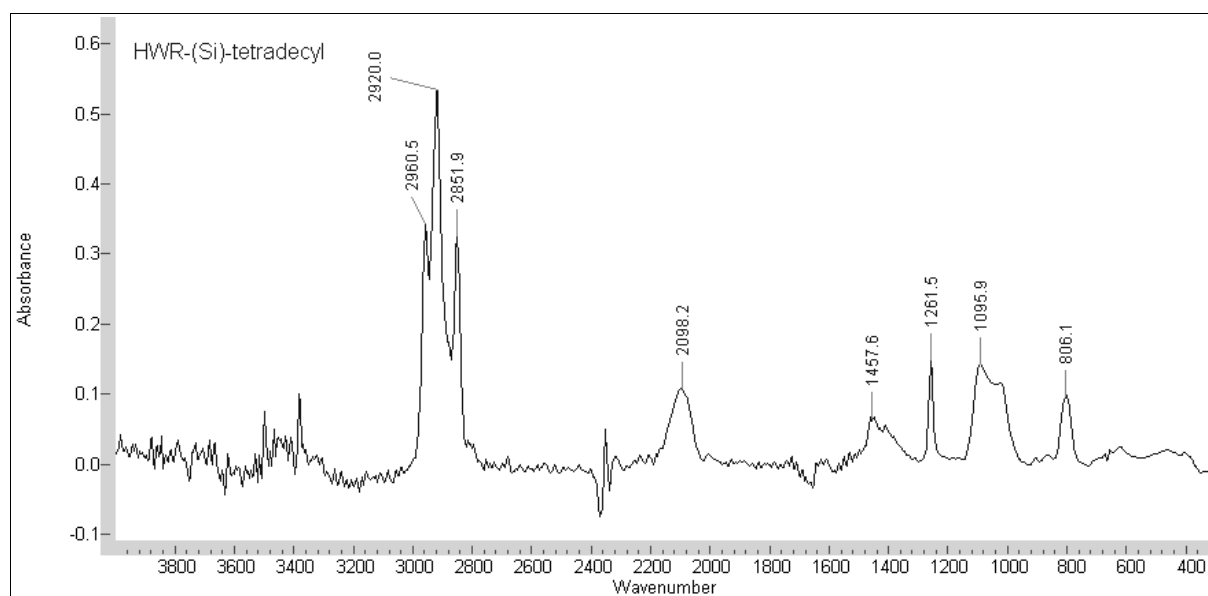
Zweitopfreaktion (Probe B)

5,8 g des voroxidierten HWR-(Si)O werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 6,1 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das HWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 0,3 g in einen Glaskolben überführt, mit 7,1 g 1-Tetradecen gelöst in 73 g n-Octan versetzt und unter Rückfluss für 20 h gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe B)



Charakteristische Schwingungen

$\nu_{\text{C-H}}$ (2960,5; 2920,0; 2851,9 cm⁻¹), $\nu_{\text{Si-H}}$ (2098,2 cm⁻¹), $\delta_{\text{C-H}}$ (1457,6 cm⁻¹), $\nu_{\text{Si-C}}$ (1261,5 cm⁻¹),

6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

ν Si-O-Si (1095,9 cm^{-1})

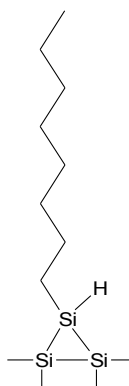
Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	29,008	3,897	22,436	0,52	0,07	0,41	7,44	5,76
B	43,814	9,517	14,608	0,64	0,14	0,22	4,60	1,53

Festkörper-NMR

^{13}C : 5,3428; 24,0071, 31,4749 ppm

6.13. Pulver 8, MWR-(Si)-octyl



Vorbehandlung

MWR-(Si)O-Pulver wird in einer Trockenbox unter Argon gelagert und nicht voroxidiert.

Eintopfreaktion

Das MWR-Si-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird im Vakuum Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 1-Octen versetzt und bei 180 °C gerührt.

Zweitopfreaktion

Das MWR-Si-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird im Vakuum Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das MWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden kleinere Mengen in einen Glaskolben überführt, mit 1-Octen versetzt und unter Rückfluss gerührt.

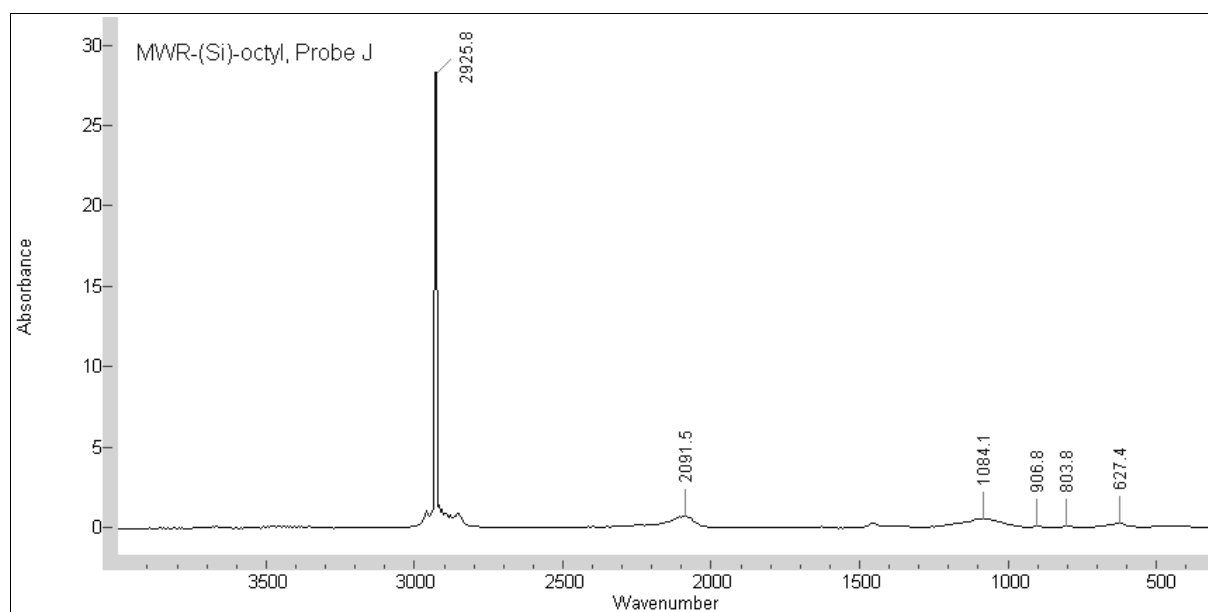
Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation enthält cSi-NP VI.

6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

Probe	MWR-(Si)O [g]	HF [g]	Zeit [h]	Reaktionsführung	MWR-(Si)H [g]	Octen [g]	Zeit [h]
A ¹¹	0,47	4,6	21,5	Eintopf		82,9	19
B ¹²	0,44	4,2	18,5	Eintopf		65,5	21
C ¹³	0,84	2,3	16,5	Eintopf		60,8	15
D ¹⁴	0,83	2,0	21	Eintopf		68,3	21
E ¹⁵	0,80	2,2	20	Eintopf		67,5	19
F	1,00	1,0	16,5	Eintopf		83,4	67
G	4,8	11,5	19,5	Zweitopf	0,78	61,1	23
H	6,4	1,5	19,5	Zweitopf	0,50	29,5	18
I				Zweitopf	0,44	1,75/35 ¹⁶	21
J				Zweitopf	0,50	62,6	18

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe J)



11 Vorbehandlung: Oxidation im Luftstrom

12 Vorbehandlung: Oxidation in Sauerstoffatmosphäre über P₄O₁₀

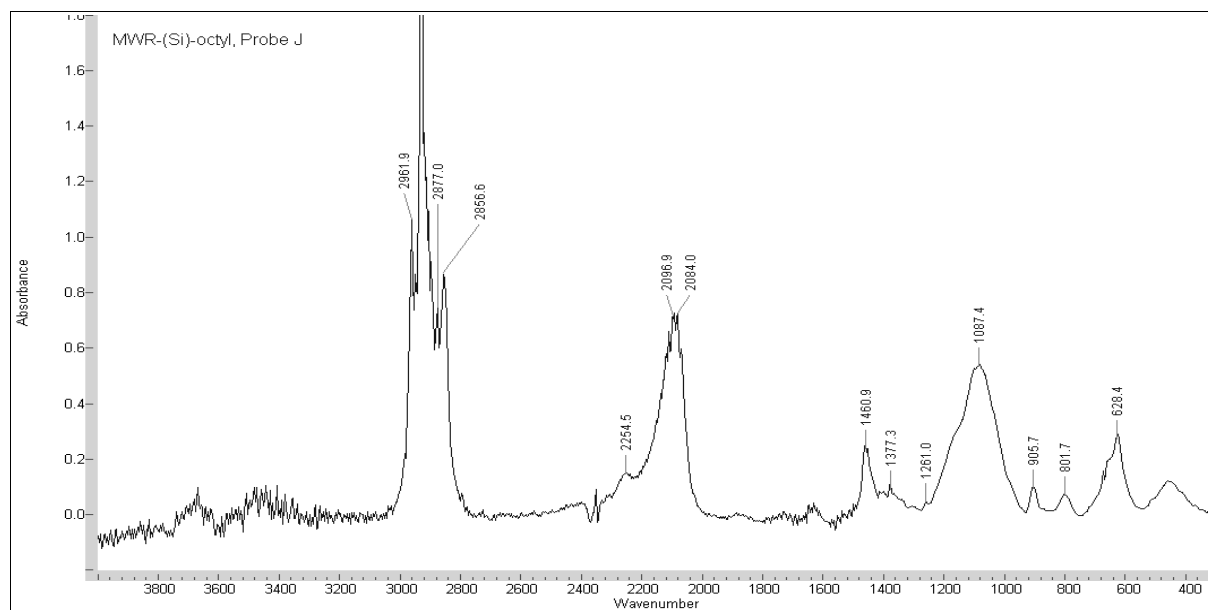
13 Vorbehandlung: Oxidation in wasserdampfgesättigter Atmosphäre

14 Vorbehandlung: Oxidation in wasserdampfgesättigter Sauerstoffatmosphäre

15 Alkylierung bei 95 °C

16 35g 5%ige Lösung von 1-Octen in n-Octan

Ausschnitt:

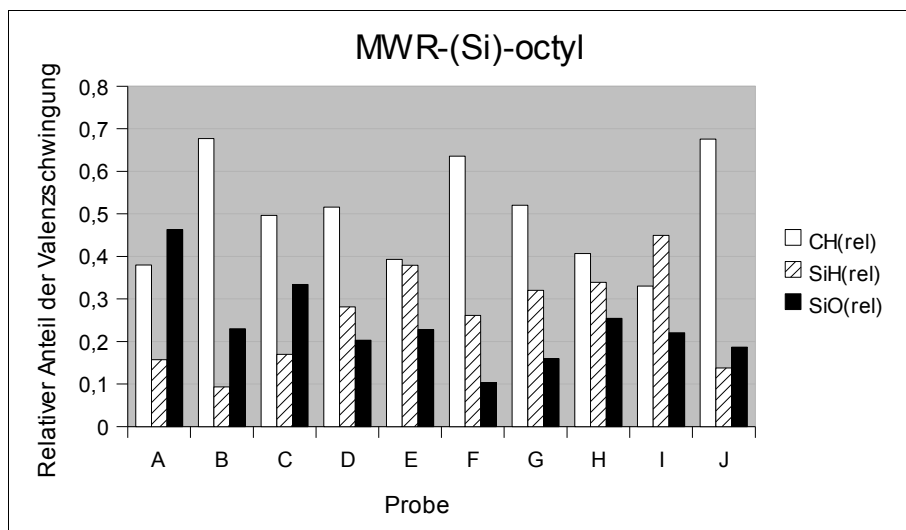


Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2961,9; 2925,8; 2877,0; 2856,6 cm^{-1}), ν OSi-H (2254,5 cm^{-1}), ν Si-H₂ (2096,9; 2084,0 cm^{-1}), δ C-H (1460,9; 1377,3 cm^{-1}), ν Si-C (1261,0 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1087,4 cm^{-1}), δ Si-H₂ (905,7; 628,4 cm^{-1})

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	27,219	11,265	33,200	0,38	0,16	0,46	2,42	2,95
B	10,646	1,469	3,613	0,68	0,09	0,23	7,25	2,46
C	64,397	22,040	43,314	0,5	0,17	0,33	2,92	1,97
D	12,163	6,636	4,789	0,52	0,28	0,2	1,83	0,72
E	12,618	12,180	7,316	0,39	0,38	0,23	1,04	0,6
F	83,712	34,405	13,555	0,64	0,26	0,1	2,43	0,39
G	88,873	54,680	27,244	0,52	0,32	0,16	1,63	0,5
H	28,730	23,951	17,973	0,41	0,34	0,25	1,2	0,75
I	35,575	48,437	23,782	0,33	0,45	0,22	0,73	0,49
J	277,711	56,629	76,829	0,68	0,14	0,19	4,9	1,36



Festkörper-NMR (Probe G)

^1H : -2,5580; -2,9977; -3,7749 ppm

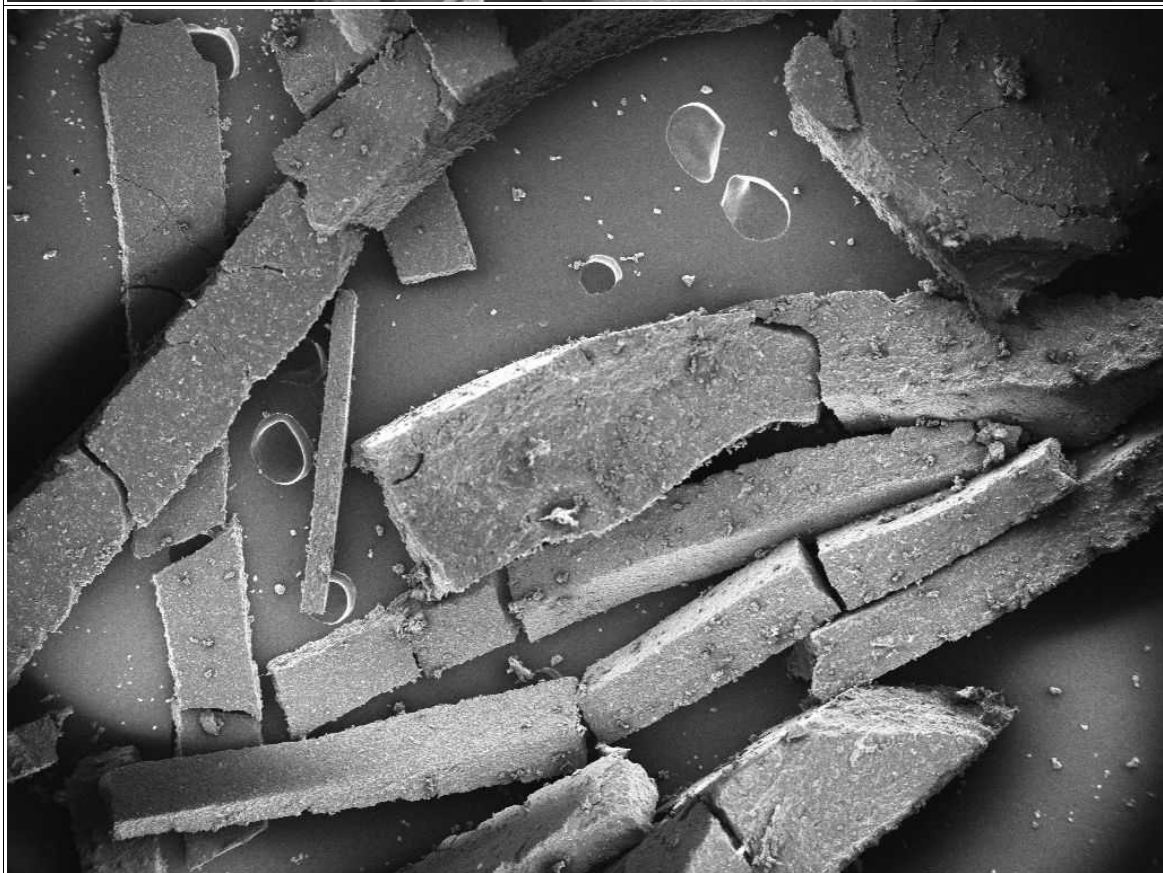
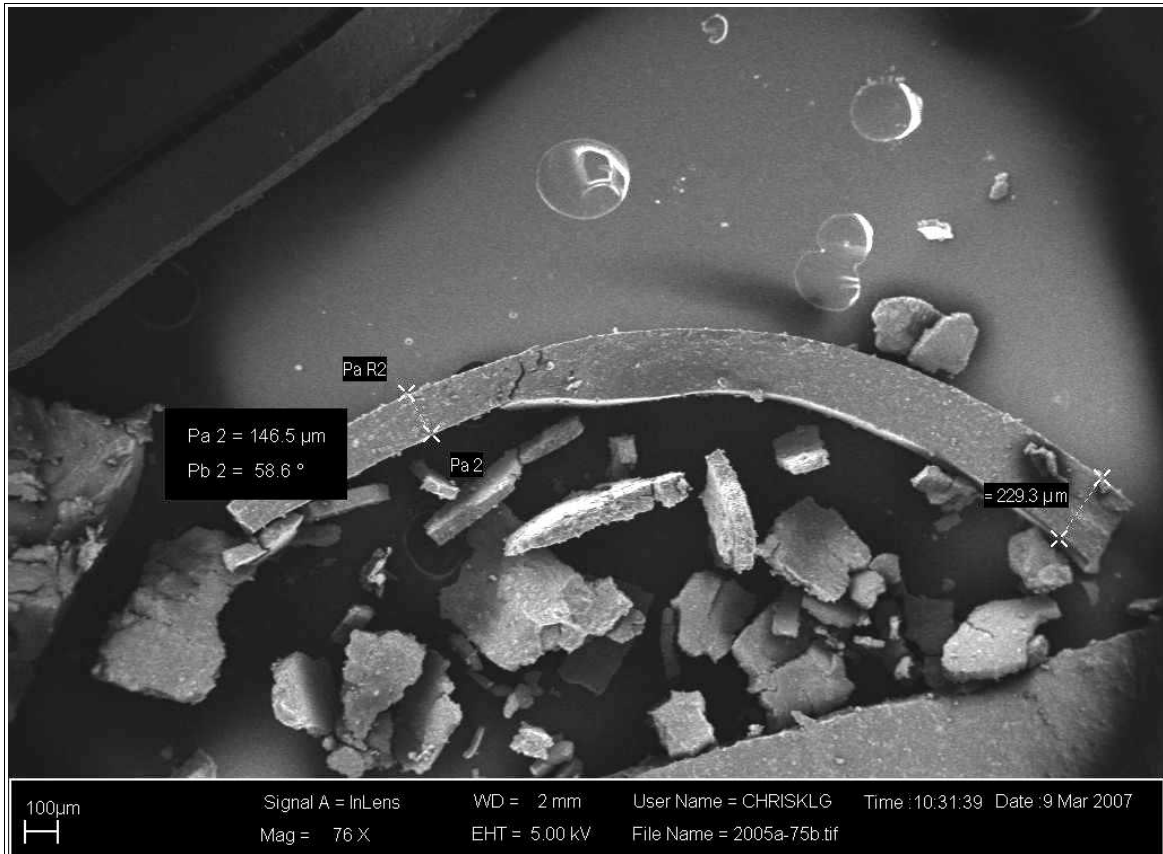
^{13}C : 13,2111; 23,8428; 30,9419; 33,3322 ppm

^{29}Si : -83,5872 ppm

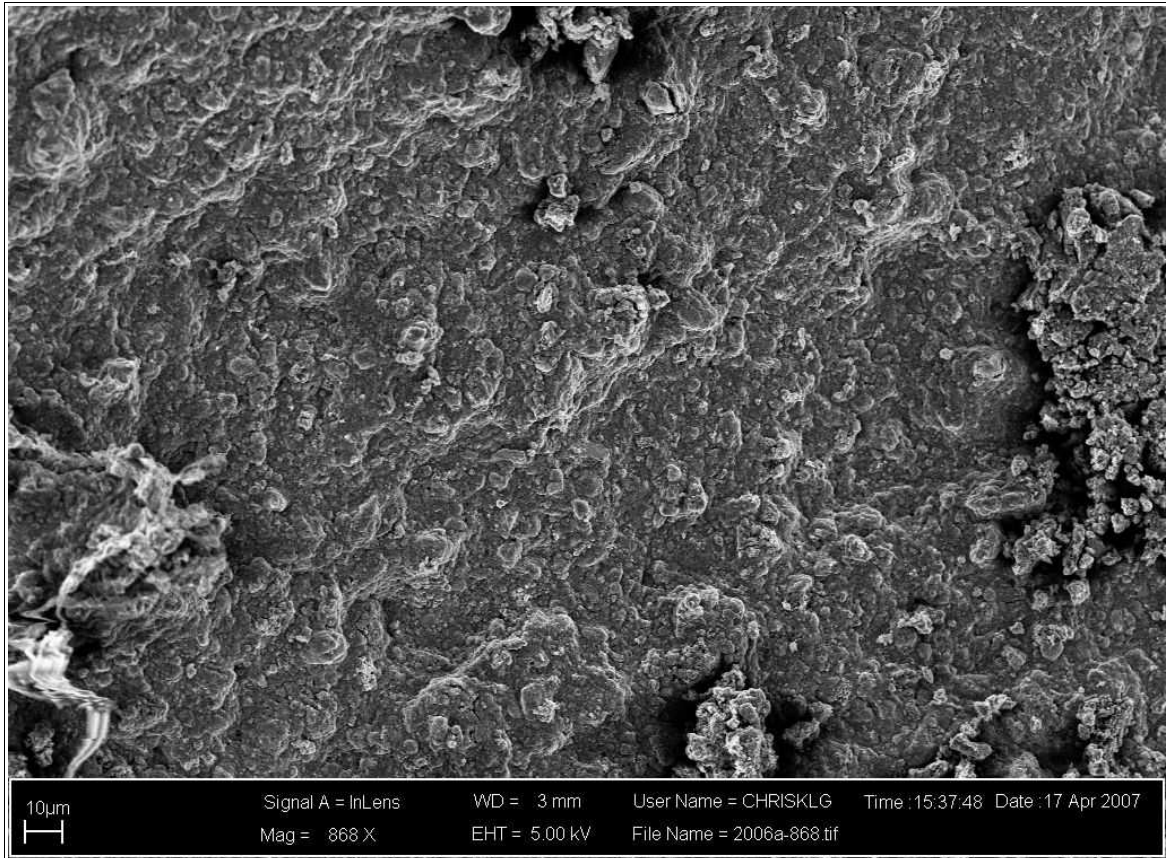
Oberflächenmorphologie

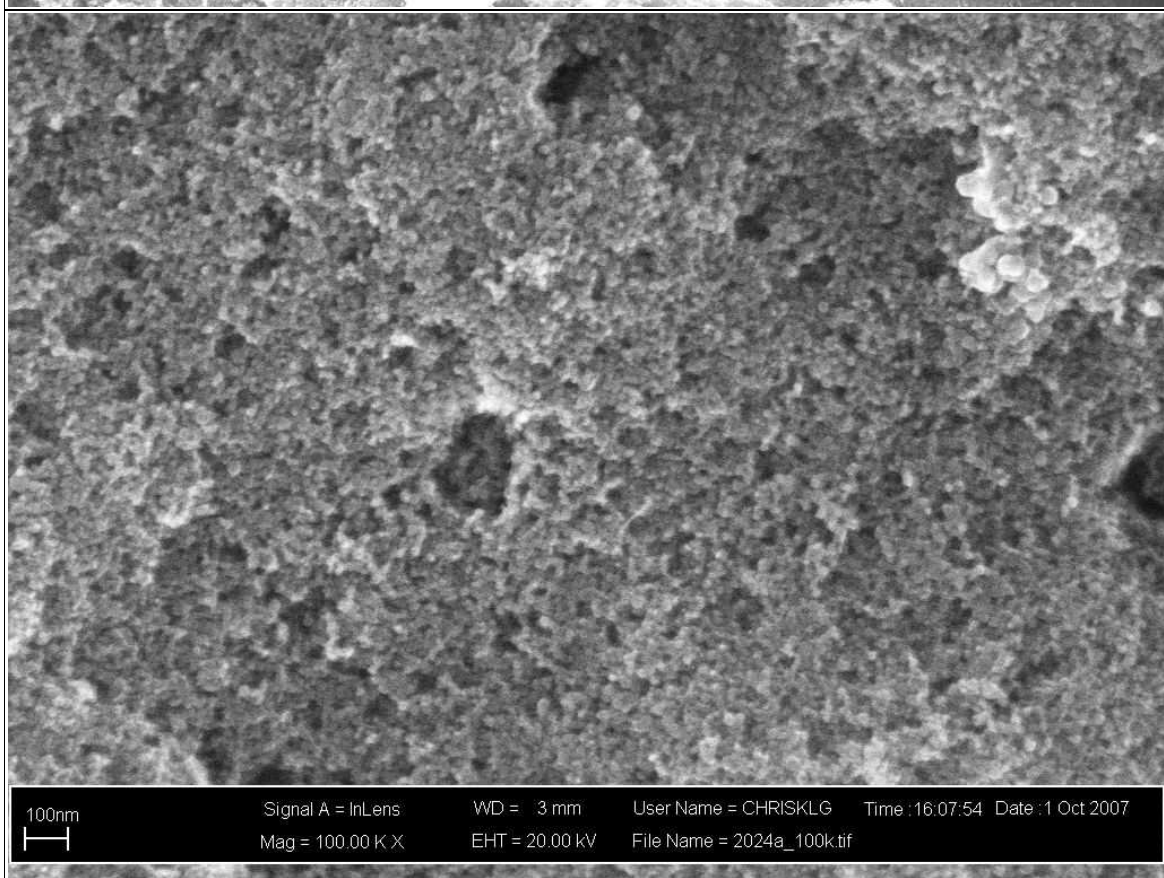
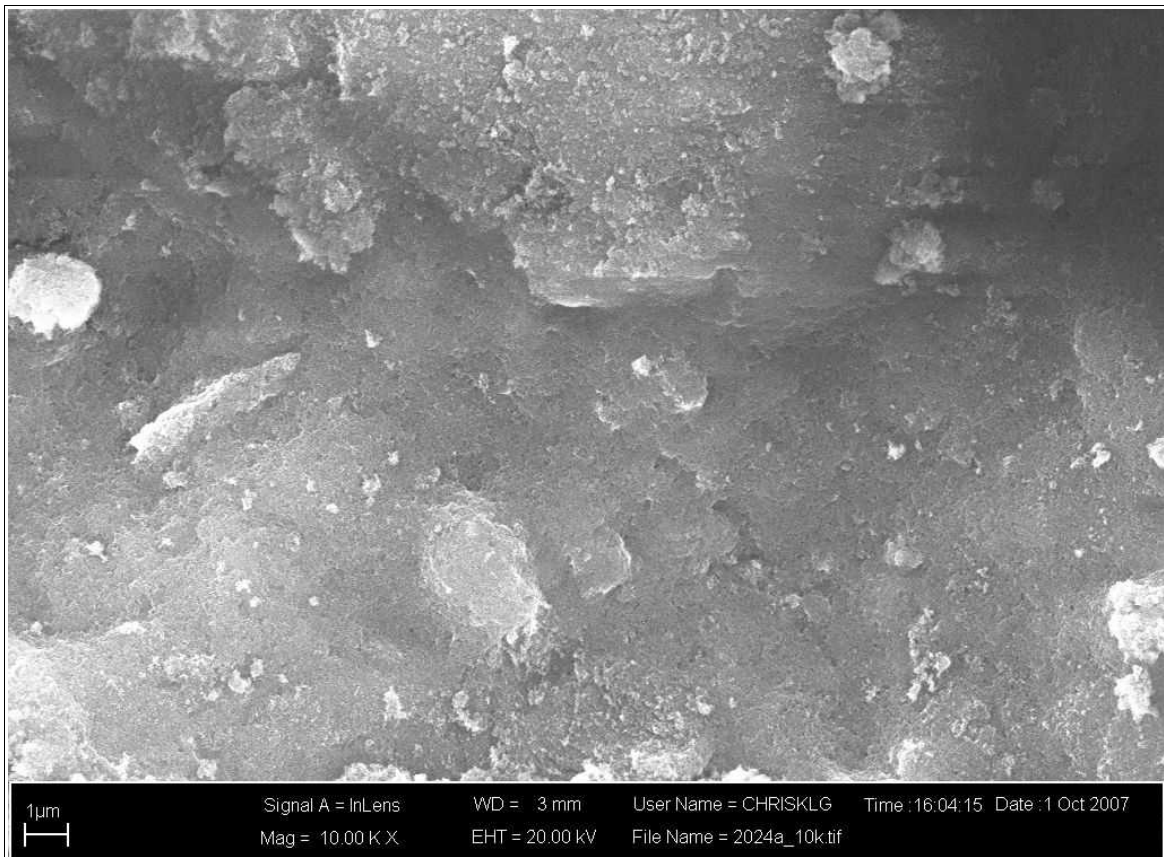
Bild	Probe	Vergrößerung
1	D	76
2	E	75
3	E	868
4	E	400k
5	F	10k
6	F	100k

6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

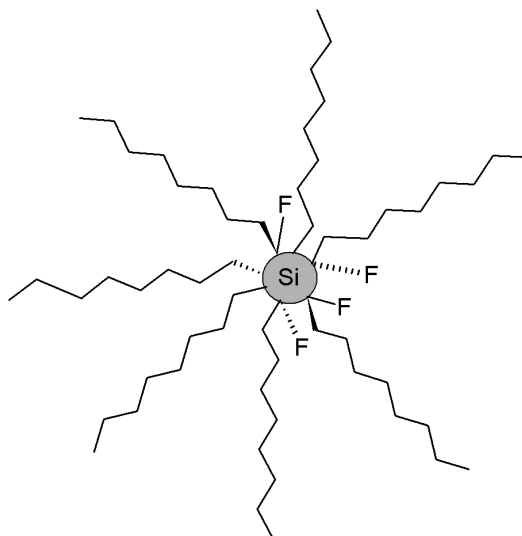


6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe





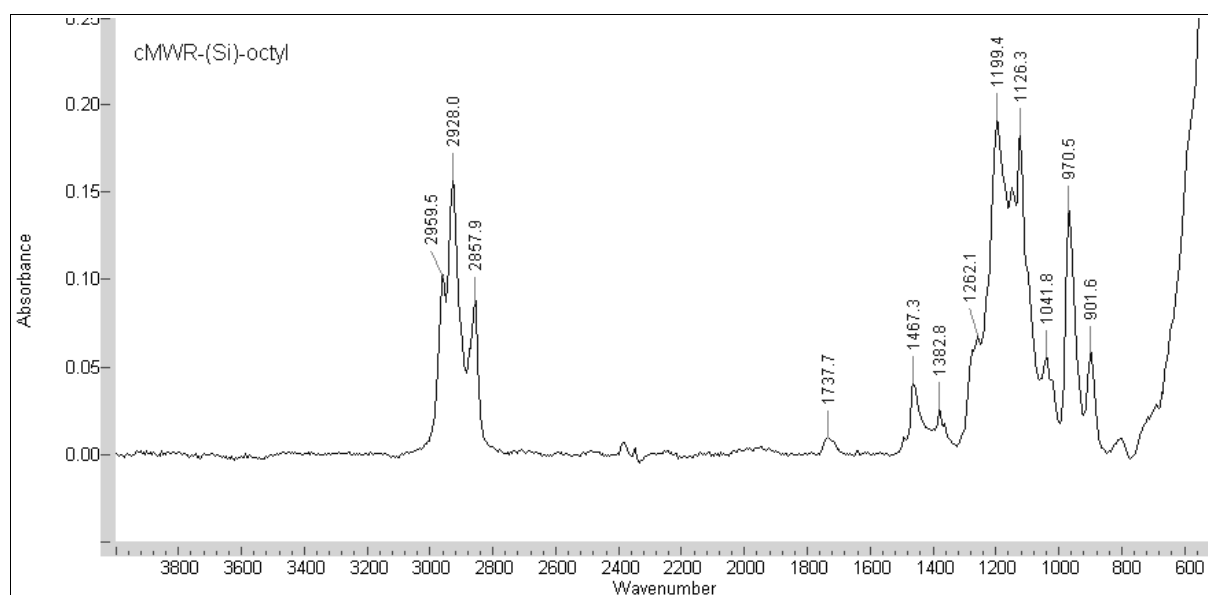
6.14. cSi-NP VI, cMWR-(Si)-octyl



Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 μm) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **8** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan, 1-Octen und etwaige Nebenprodukte werden destillativ abgetrennt. Es werden ölig-viskose, gelbe, unter UV-Bestrahlung meist rot, selten blau lumineszierende Flüssigkeiten erhalten.

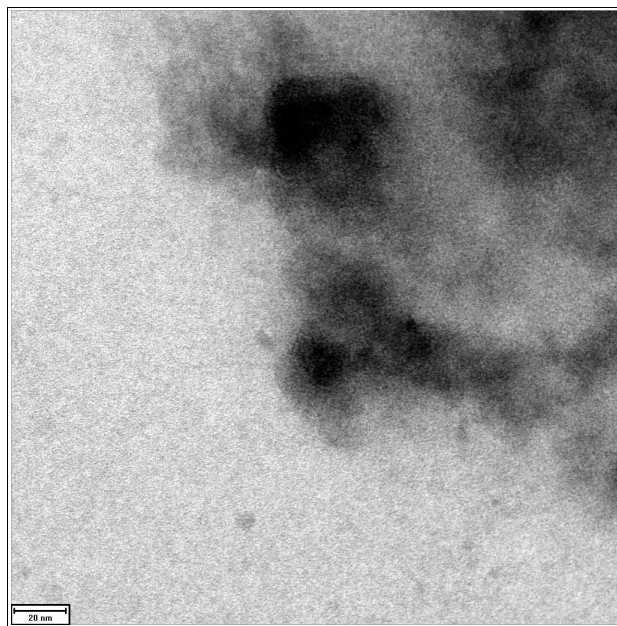
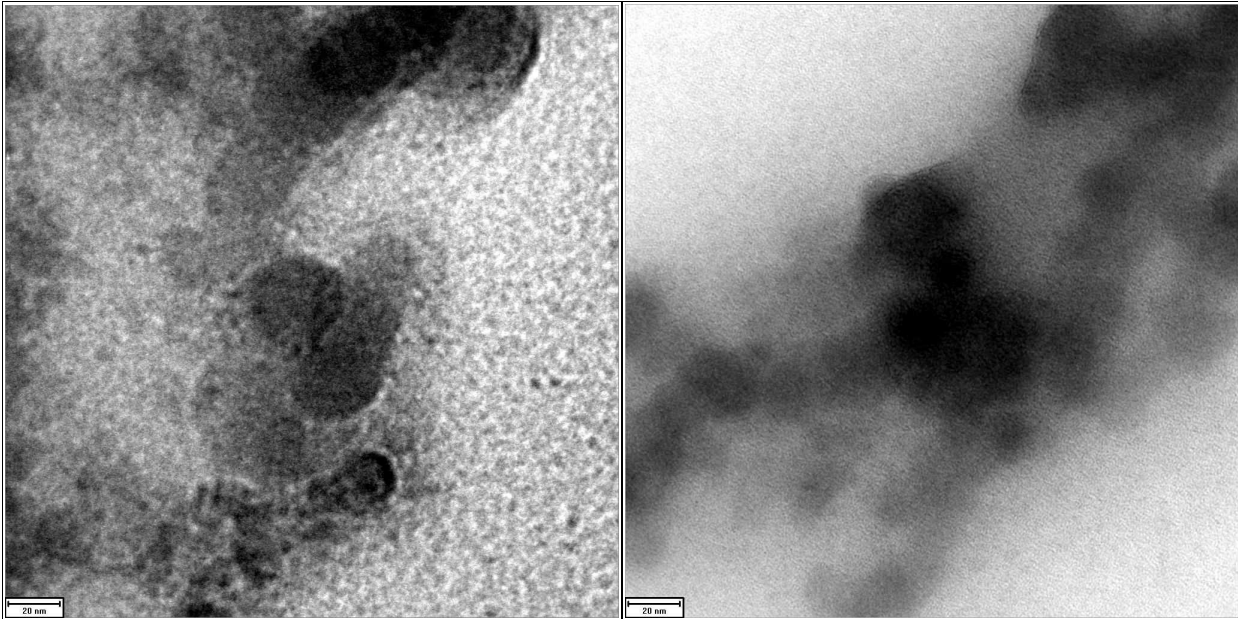
Charakteristisches FTIR-Spektrum (aus Probe F)



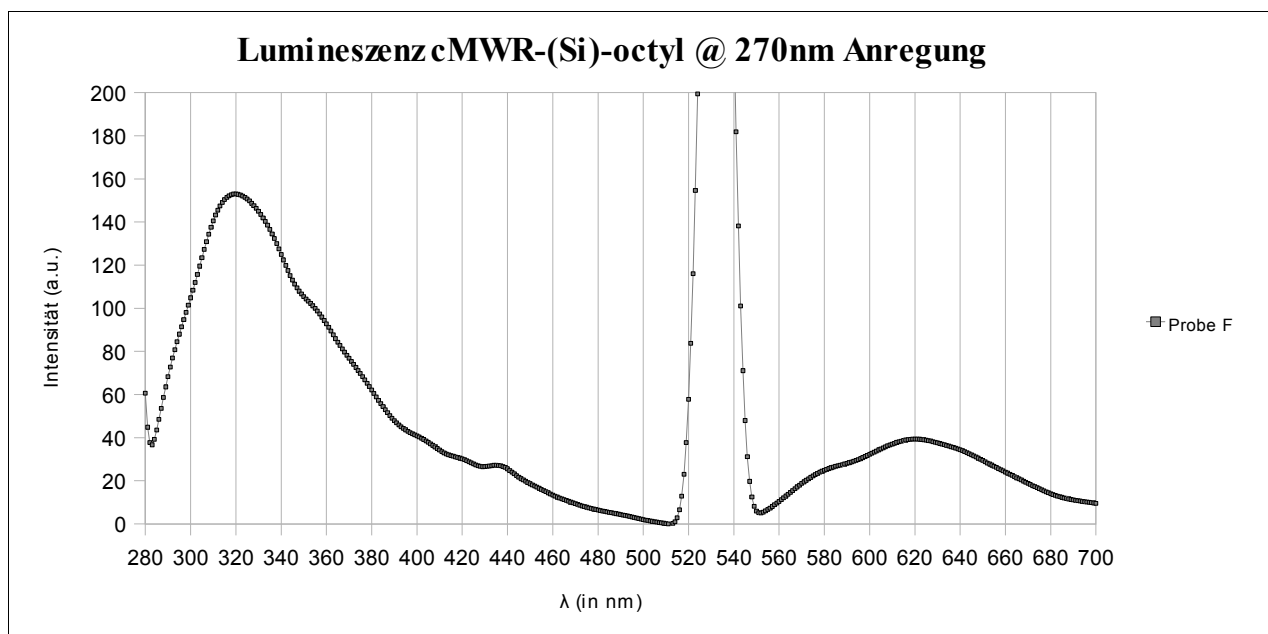
Charakteristische Schwingungen

$\nu\text{C-H}$ (2959,5; 2928,0; 2857,9 cm^{-1}), $\delta\text{C-H}$ (1467,3; 1382,8 cm^{-1}), $\nu\text{Si-C}$ (1262,1 cm^{-1}), $\nu\text{FSi-C}$ (1199,4; 1126,3 cm^{-1}), $\nu\text{Si-O-Si}$ (1041,8 cm^{-1})

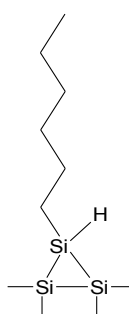
TEM



Größenabschätzung der Si-Kerne nach TEM: ≥ 5 nm

Lumineszenzeigenschaften

Probe F				
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>277</u>	<u>286</u>
Emissionen (Maxima):	320	277; 286	320	320
	436	277; 286	428	428
	586	277; 286		
	620	277; 286	619	620

6.15. Pulver 9, MWR-(Si)-hexyl

6,4 g MWR-(Si)O-Pulver werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 1,5 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das MWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 0,5 g in einen Glaskolben überführt, mit 49,4 g

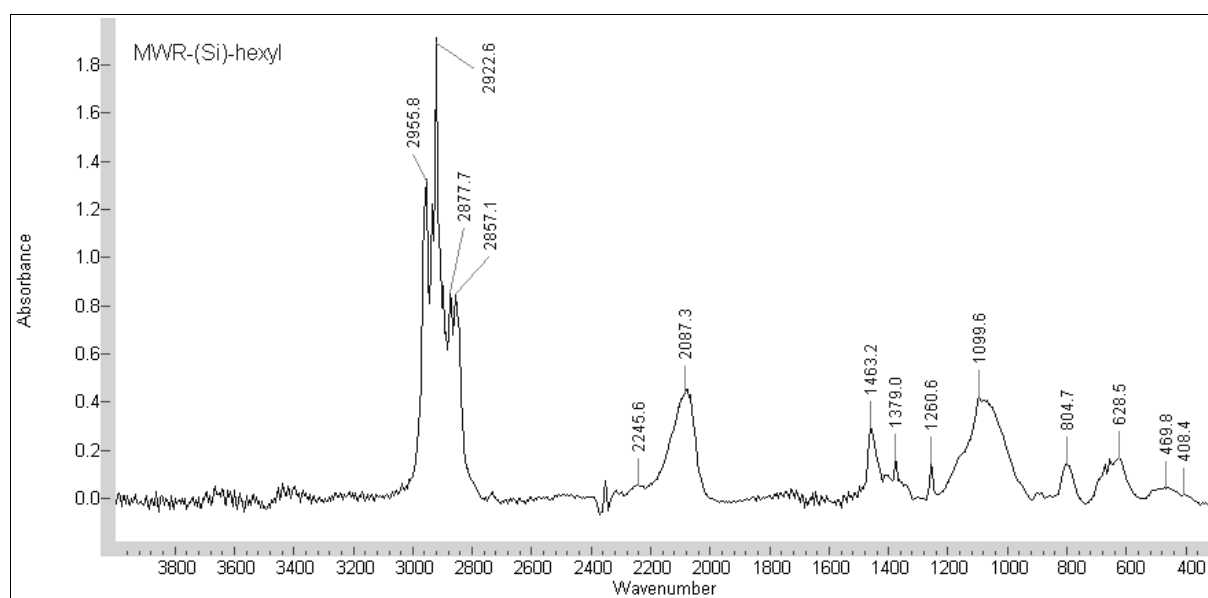
6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe

1-Hexen (A) oder alternativ (B) mit 13,6 g 1-Hexen und 0,1 g Dibenzoylperoxid in 25 ml n-Hexan versetzt und unter Rückfluss gerührt. Alternativ werden 0,5 g HWR-(Si)H in einen Autoklaven überführt, mit 24,2/52,7/60 g (C/D/E) 1-Hexen versetzt und für 20/45/192 h (C/D/E) bei 180 °C gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation enthält cSi-NP VII.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe E)

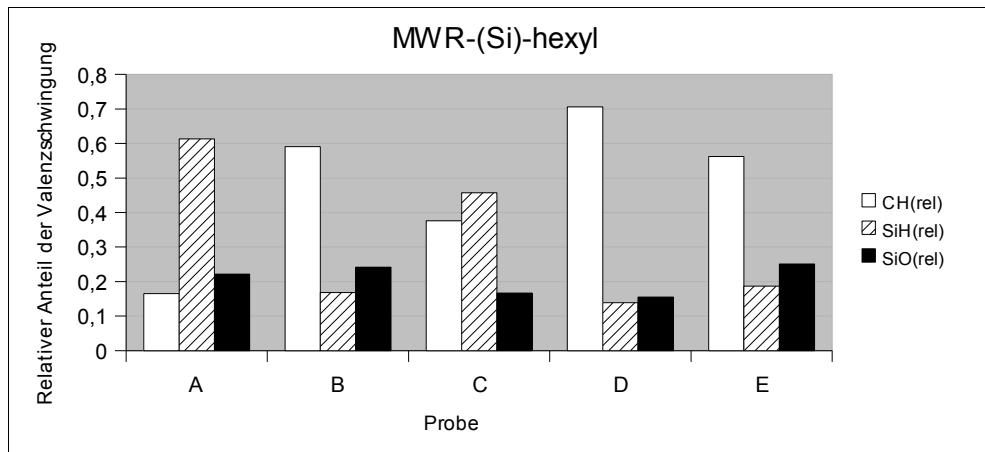


Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2955,8; 2922,6; 2877,7; 2855,1 cm⁻¹), ν OSi-H (2245,6 cm⁻¹), ν Si-H₂ (2087,3 cm⁻¹), δ C-H (1463,2; 1379,0 cm⁻¹), ν Si-C (1260,6 cm⁻¹), ν Si-O-Si (1099,6 cm⁻¹), δ Si-H₂ (628,5 cm⁻¹)

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	23,938	89,037	32,177	0,16	0,61	0,22	0,27	0,36
B	221,812	63,103	90,745	0,59	0,17	0,24	3,52	1,44
C	86,839	105,655	38,542	0,38	0,46	0,17	0,82	0,36
D	403,464	79,236	88,705	0,71	0,14	0,16	5,09	1,12
E	135,364	45,006	60,476	0,56	0,19	0,25	3,01	1,34



Festkörper-NMR (Probe D)

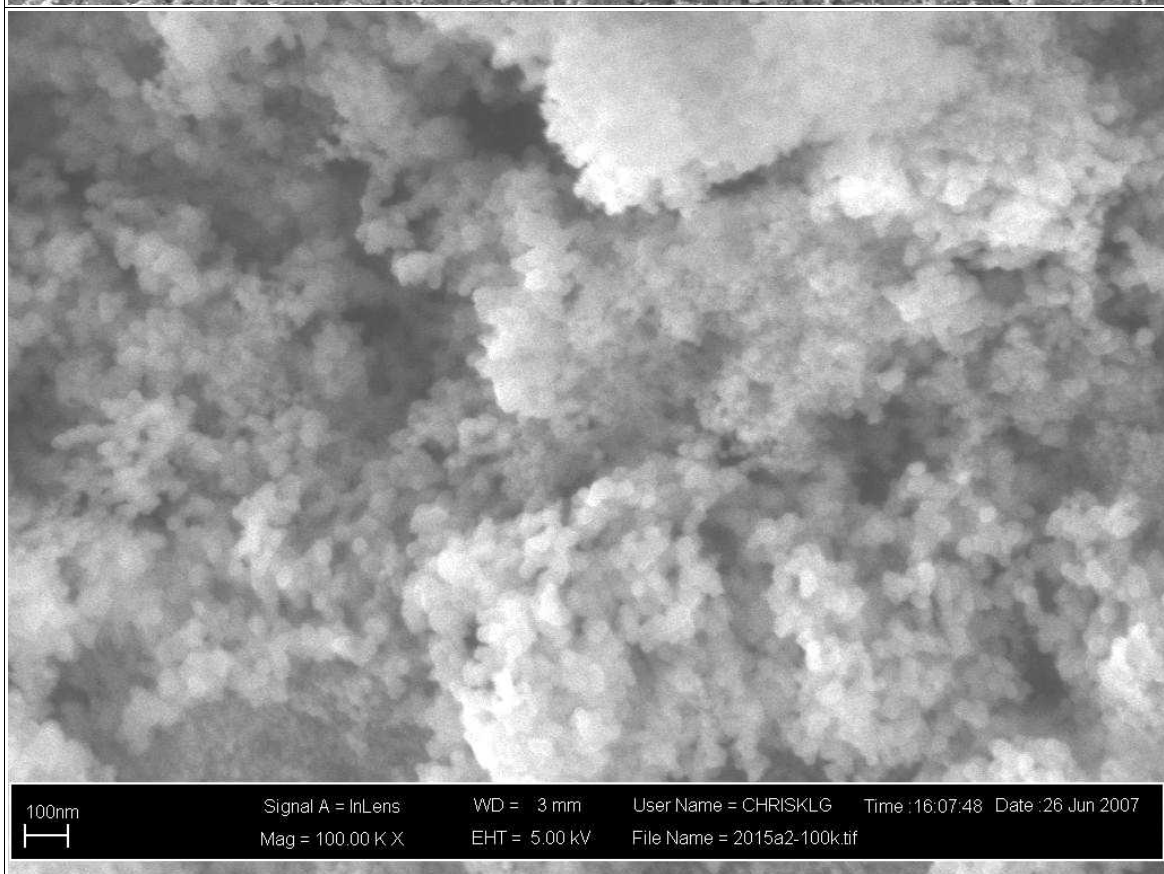
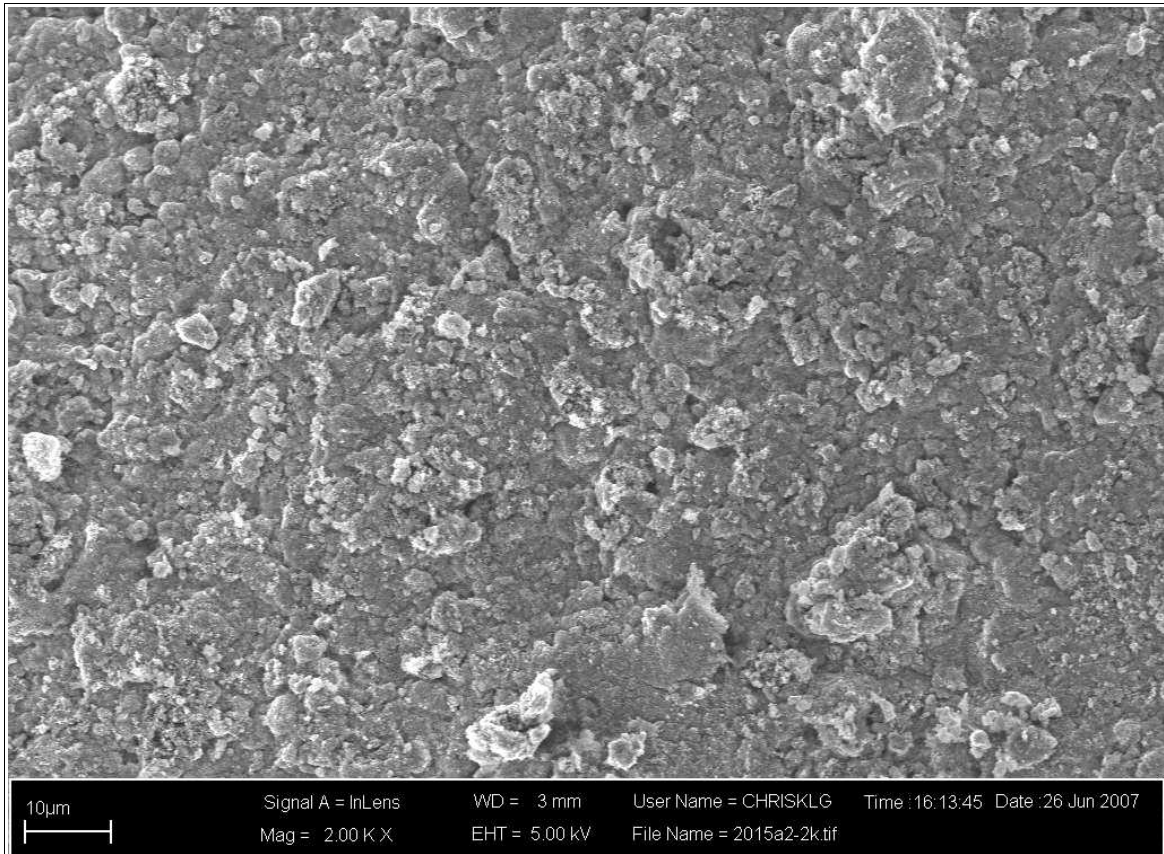
^1H : -3,0511; -3,8099 ppm

^{13}C : 13,3437; 24,3575; 34,1313 ppm

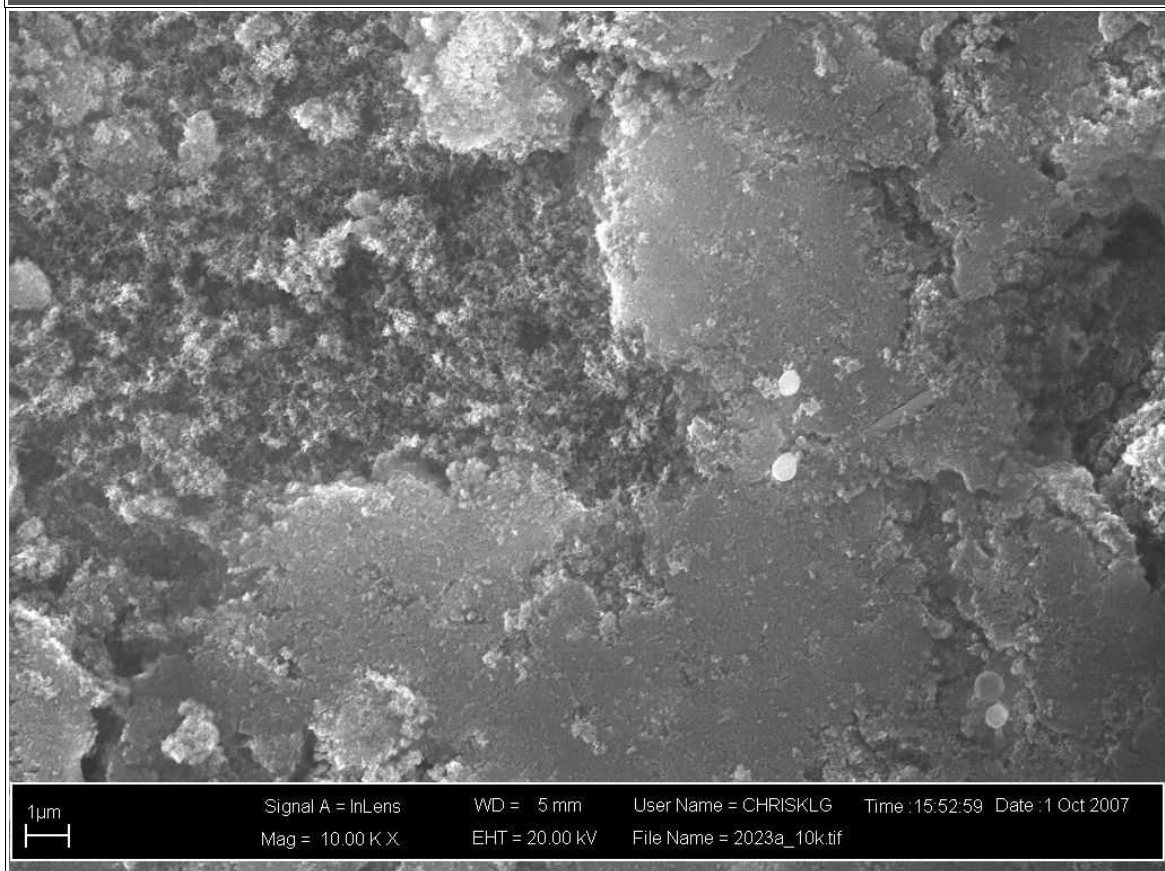
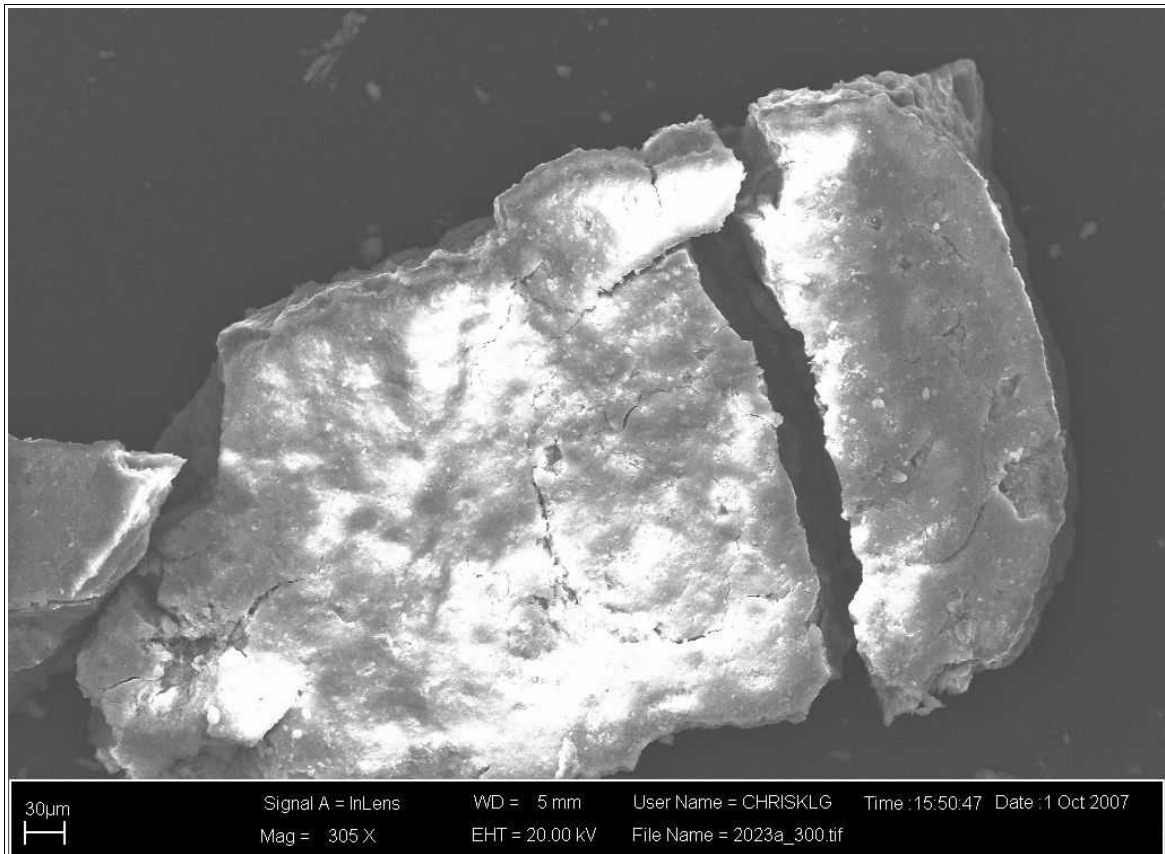
Oberflächenmorphologie

Bild	Probe	Vergrößerung
1	C	2k
2	C	100k
3	E	300
4	E	2k

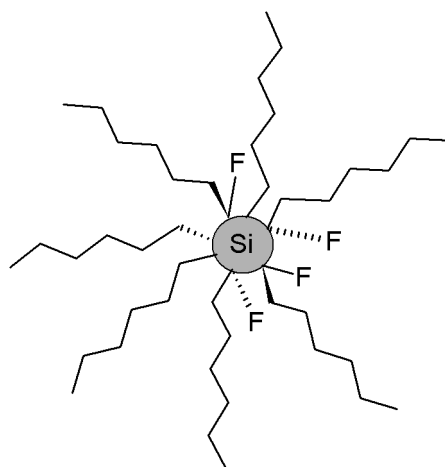
6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe



6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe



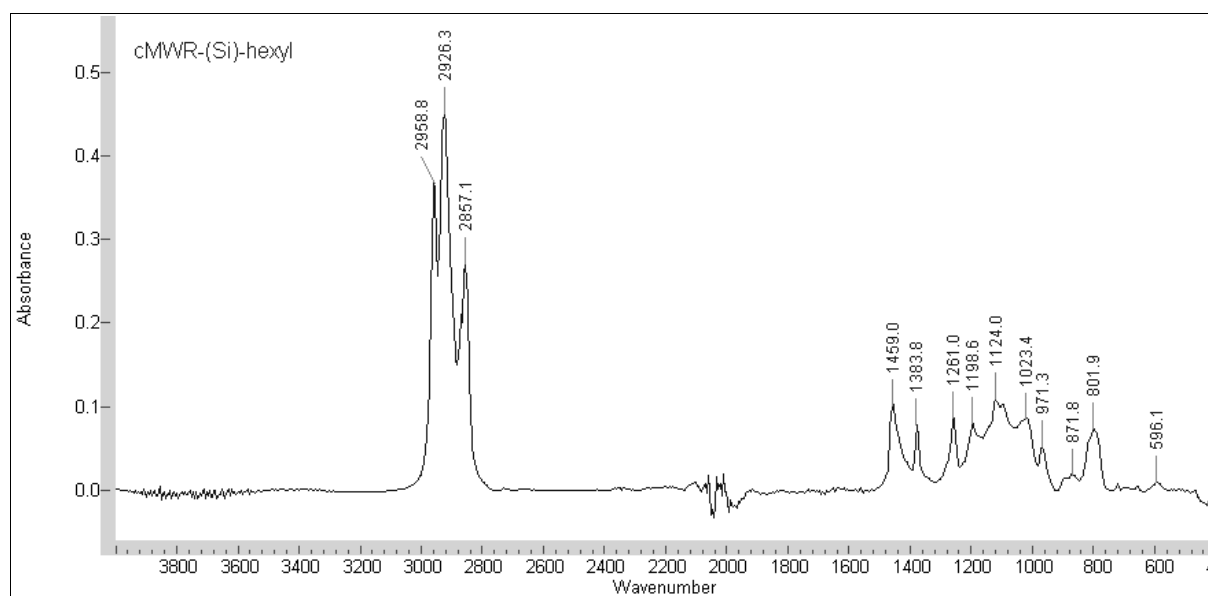
6.16. cSi-NP VII, cMWR-(Si)-hexyl



Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 μm) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **9** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan, 1-Hexen und etwaige Nebenprodukte werden destillativ abgetrennt. Es wird eine gering viskose, farblose, unter UV-Bestrahlung rotviolett lumineszierende Flüssigkeit erhalten.

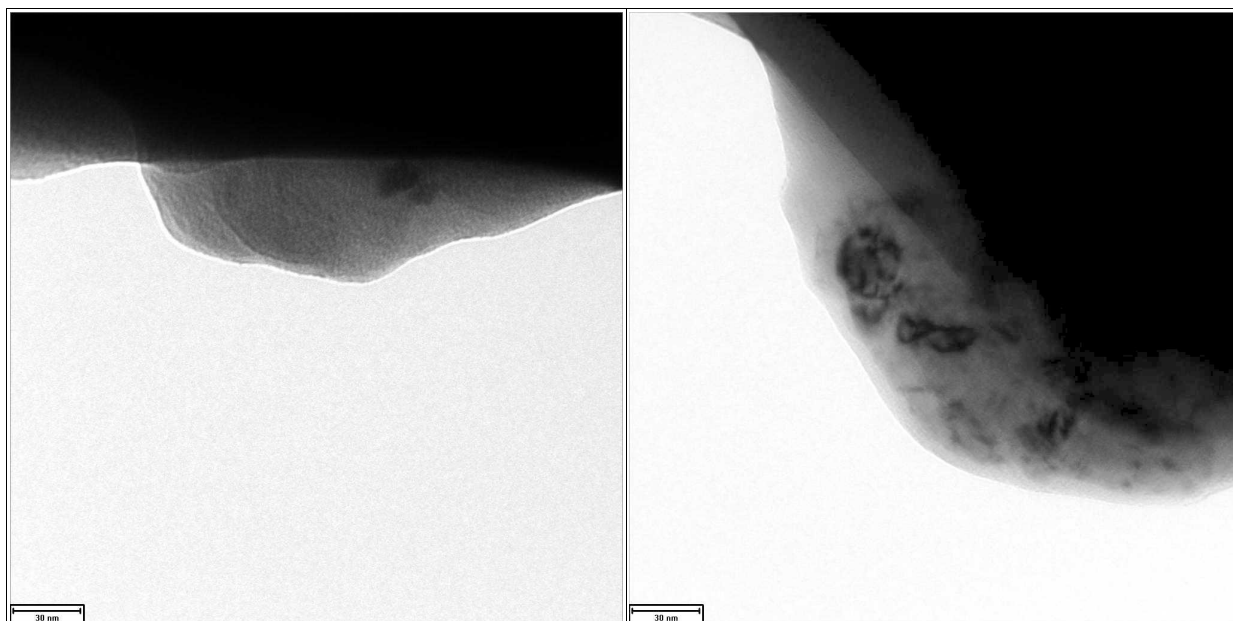
Charakteristisches FTIR-Spektrum (aus Probe D)



Charakteristische Schwingungen

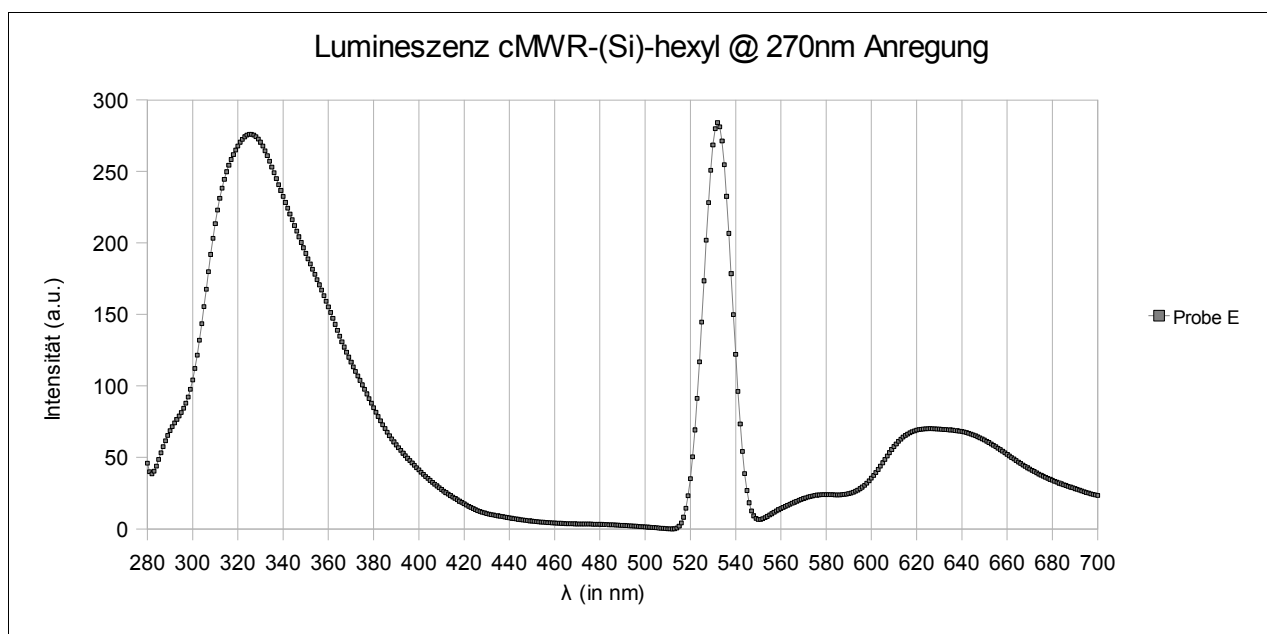
$\nu\text{C-H}$ (2958,8; 2926,3; 2857,1 cm^{-1}), $\delta\text{C-H}$ (1459,0; 1383,8 cm^{-1}), $\nu\text{Si-C}$ (1261,0 cm^{-1}), $\nu\text{FSi-C}$ (1198,6; 1124,0 cm^{-1}), $\nu\text{Si-O-Si}$ (1023,1 cm^{-1})

TEM (Probe C)



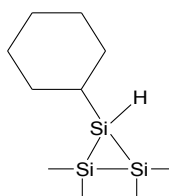
Größenabschätzung der Si-Kerne nach TEM: 3-30 nm

Lumineszenzeigenschaften



Probe E				
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>277</u>	<u>285</u>
Emissionen (Maxima):	320	277;285	326	328
	586	274	588	[2λ]
	627	277;285	630	643

6.17. Pulver 10, MWR-(Si)-cyclohexyl



0,5 g MWR-(Si)O-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 5,1 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 19,5 h bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 60,5 g Cyclohexen versetzt und für 18 h bei 180 °C gerührt.

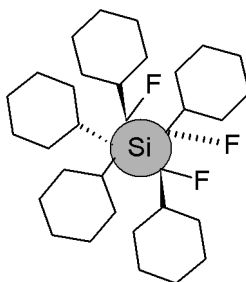
Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3000 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit Cyclohexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation enthält cSi-NP VIII sowie Nebenprodukt **I**.

FTIR: Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2914,2; 2847,5 cm⁻¹), ν Si-H (2090,0 cm⁻¹), ν Si-C (1260,3 cm⁻¹), ν Si-O-Si (1132,19m⁻¹)

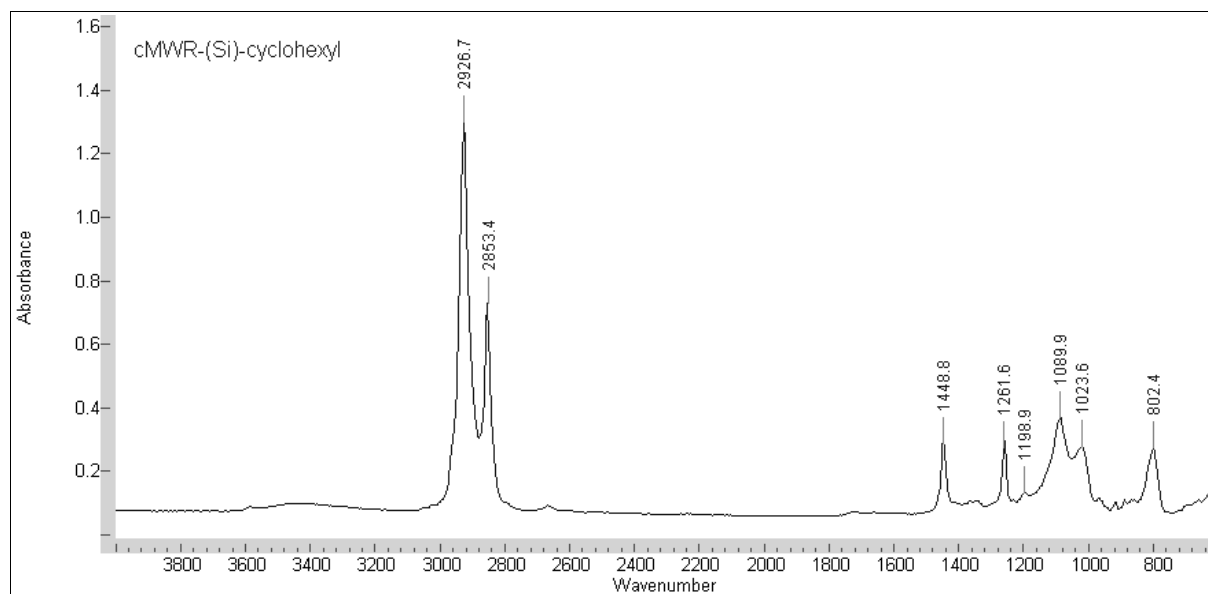
6.18. cSi-NP VIII, cMWR-(Si)-cyclohexyl



Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 µm) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **10** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan, 1-Hexen und Nebenprodukt **I** werden destillativ abgetrennt. Es wird eine öllartig viskose, gelbe, unter UV-Bestrahlung rot lumineszierende Flüssigkeit erhalten.

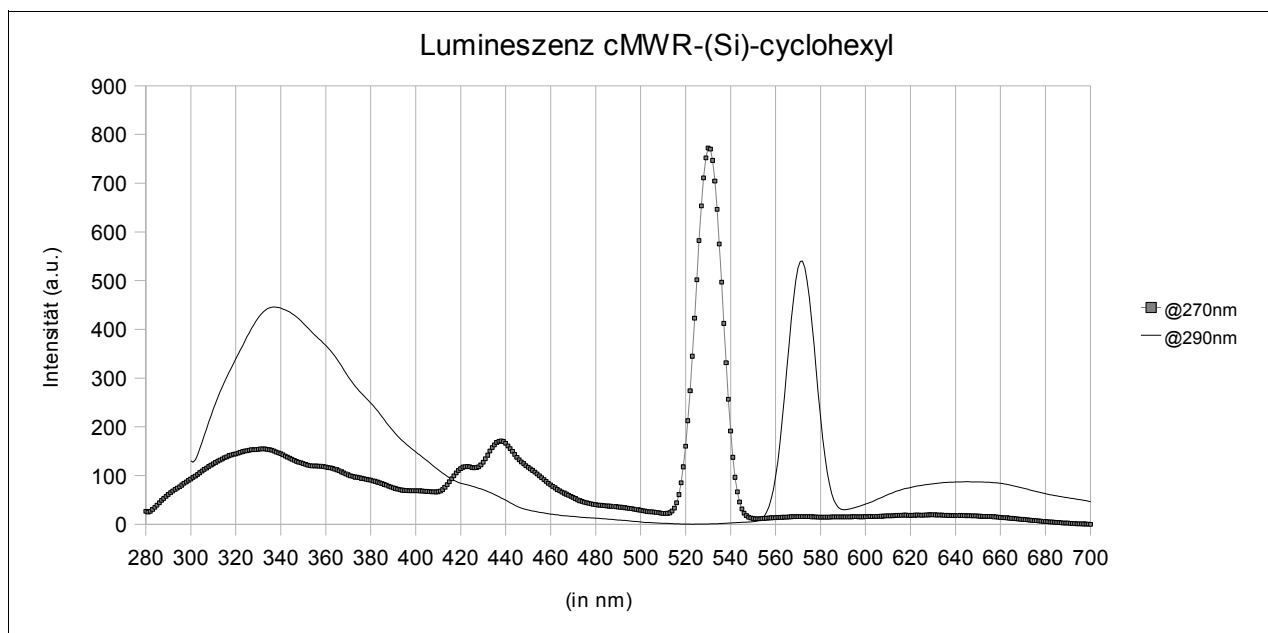
FTIR-Spektrum



Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2926,7; 2853,4 cm^{-1}), δ C-H (1448,8 cm^{-1}), ν Si-C (1261,6 cm^{-1}), ν FSi-C (1198,9; 1089,9 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1023,6 cm^{-1})

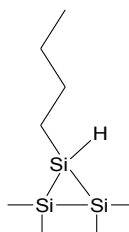
Lumineszenzeigenschaften



Das Spektrum „@270 nm“ wurde für obigen Plot mit 3 multipliziert

Probe A						
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>290</u>	<u>295</u>	<u>331</u>	<u>350</u>
Emissionen (Maxima):	331	290	336	343	377	402
	356	295;331				
	422	290	429			
	438	295;331				
	571	290				
	629	289	654	656		

6.19. Pulver 11, MWR-(Si)-butyl



Eintopfreaktion (Probe A)

2,2 g MWR-(Si)O-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 1,4 g Fluorwasserstoff sowie 1,7 g 1-Buten einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 180 °C für 20 h gerührt.

Zweitopfreaktion

MWR-(Si)O-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird im Vakuum Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das MWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden kleinere Mengen in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird im Vakuum 1-Buten einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 180 °C gerührt.

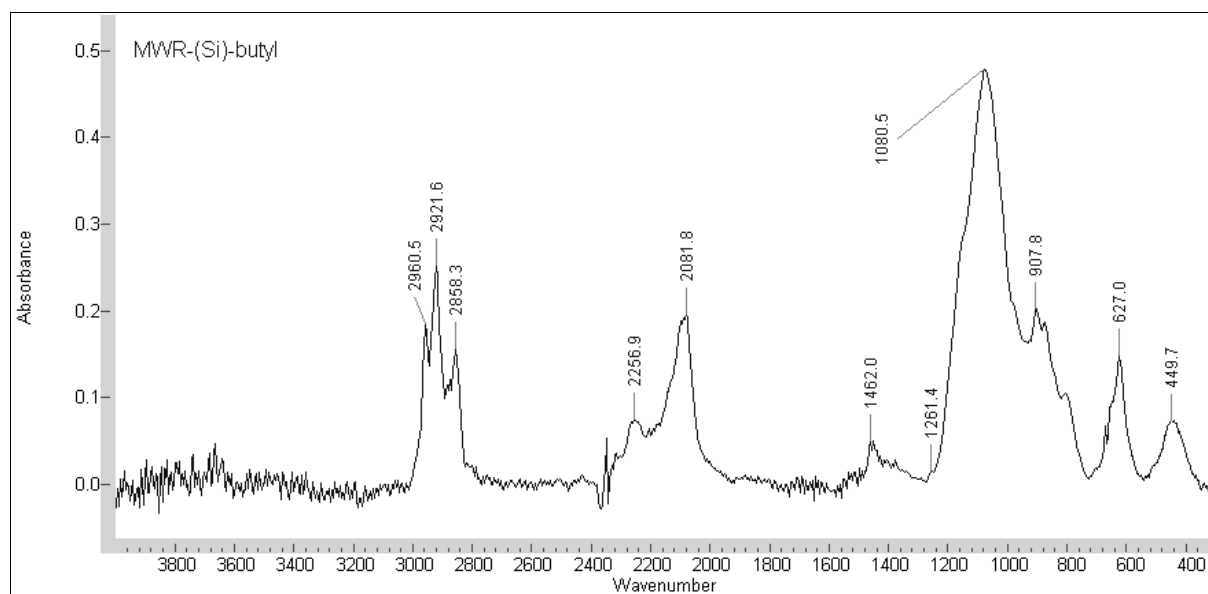
Probe	MWR-(Si)O [g]	HF [g]	Zeit [h]	MWR-(Si)H [g]	Buten [g]	Zeit [h]
B	4,8	11,5	19,5	0,92	0,62	90
C	6,4	1,5	19,5	0,50	2,5	20
D	6,4	1,5	19,5	0,50	2,2	18
E	6,4	1,5	19,5	0,50	0,1	18

Aufarbeitung

Probe A: Fluorwasserstoff und 1-Buten werden im Hochvakuum entfernt. Das Pulver wird mit 50 ml n-Octan versetzt und bei 180 °C für 20 h gerührt, anschließend drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der ersten Zentrifugation enthält cSi-NP IX.

Proben B-E: 1-Buten wird im Hochvakuum entfernt.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe D)

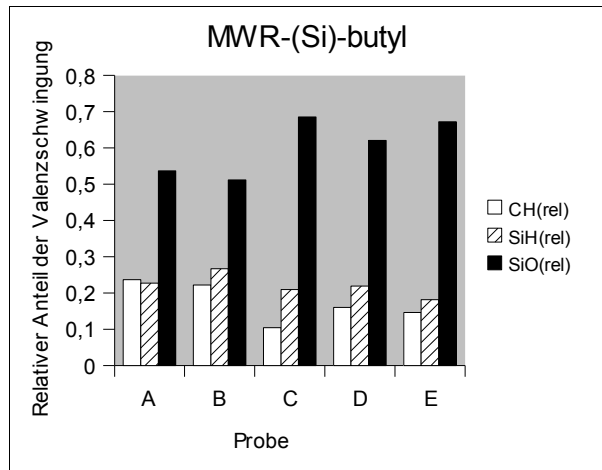


Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2960,5; 2921,6; 2858,3 cm⁻¹), ν OSi-H (2256,9 cm⁻¹), ν Si-H₂ (2081,8 cm⁻¹), δ C-H (1462,0 cm⁻¹), ν Si-C (1261,4 cm⁻¹), ν Si-O-Si (1080,5 cm⁻¹), δ Si-H_x (907,8; 627,0 cm⁻¹), ν Si-Si (449,7 cm⁻¹)

Reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	3,088	2,963	7,017	0,24	0,23	0,54	1,04	2,37
B	5,003	6,018	11,539	0,22	0,27	0,51	0,83	1,92
C	3,984	7,996	26,134	0,1	0,21	0,69	0,5	3,27
D	20,697	28,326	80,243	0,16	0,22	0,62	0,73	2,83
E	7,468	9,312	34,448	0,15	0,18	0,67	0,8	3,7

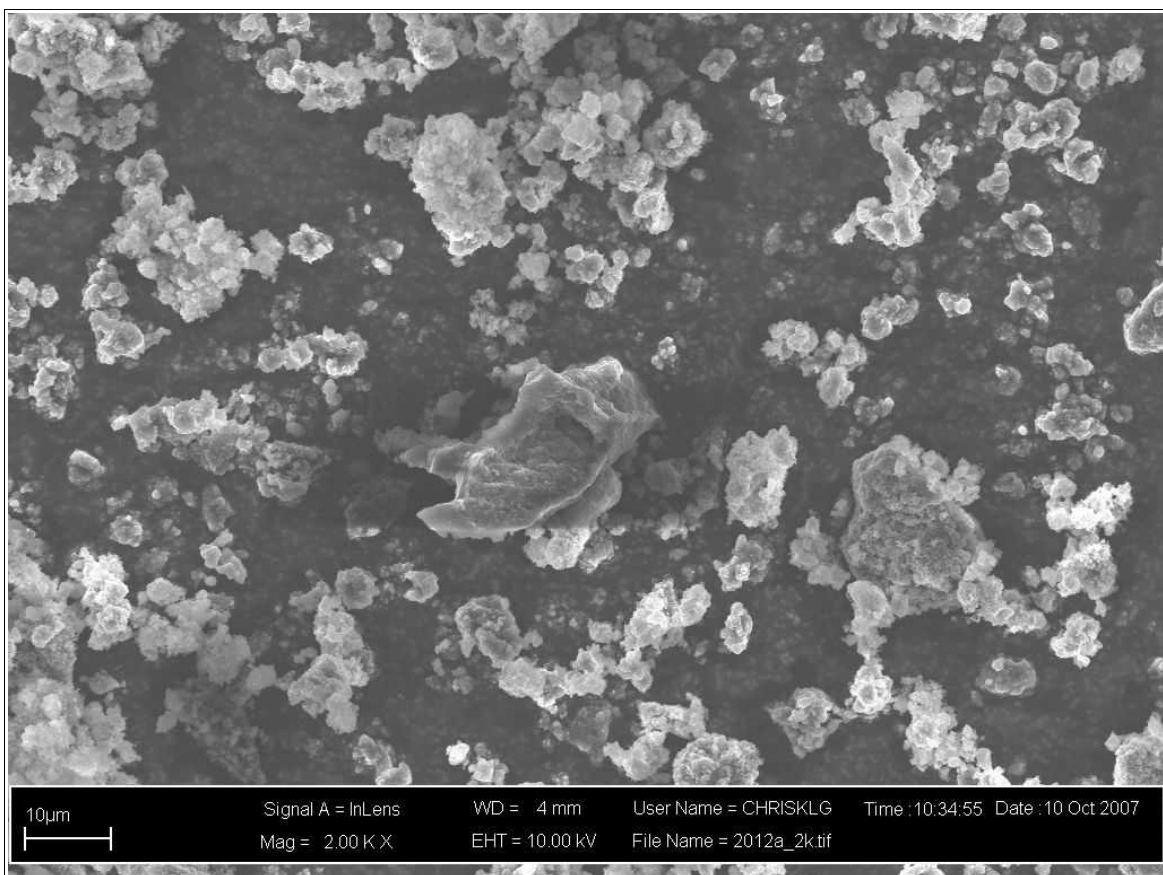


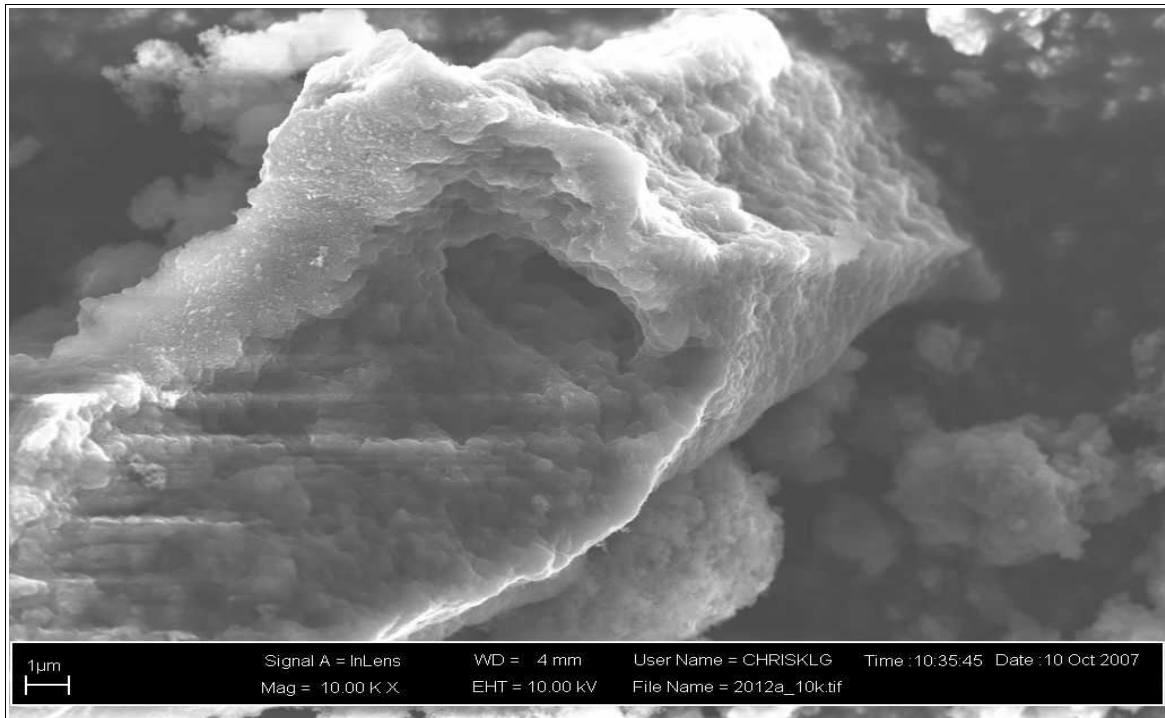
Festkörper-NMR (Probe B)

^{13}C : 12,6842; 27,3969; 31,7066 ppm

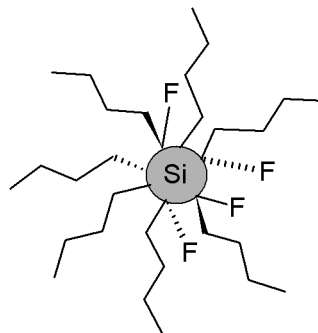
Oberflächenmorphologie

Probe B, Vergrößerung 2k/ 10k





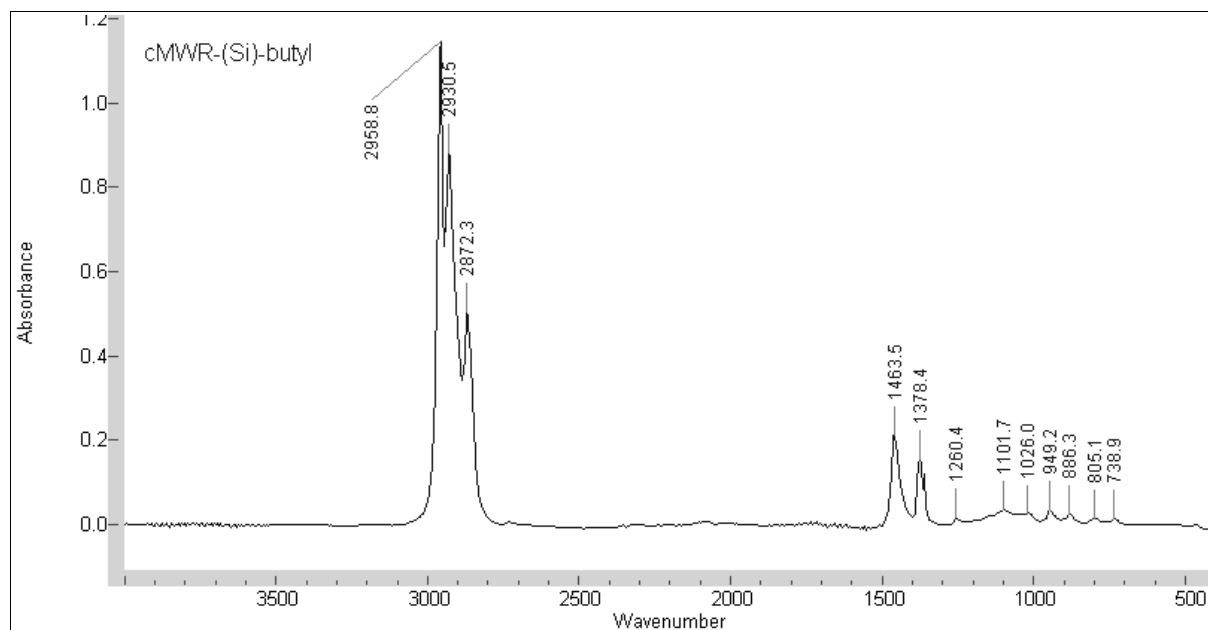
6.20. cSi-NP IX, cMWR-(Si)-butyl



Aufarbeitung

Der zentrifugierte Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **11** (Probe A) wird filtriert (0,05 µm). Die farblose Lösung in 50ml n-Octan luminesziert violett.

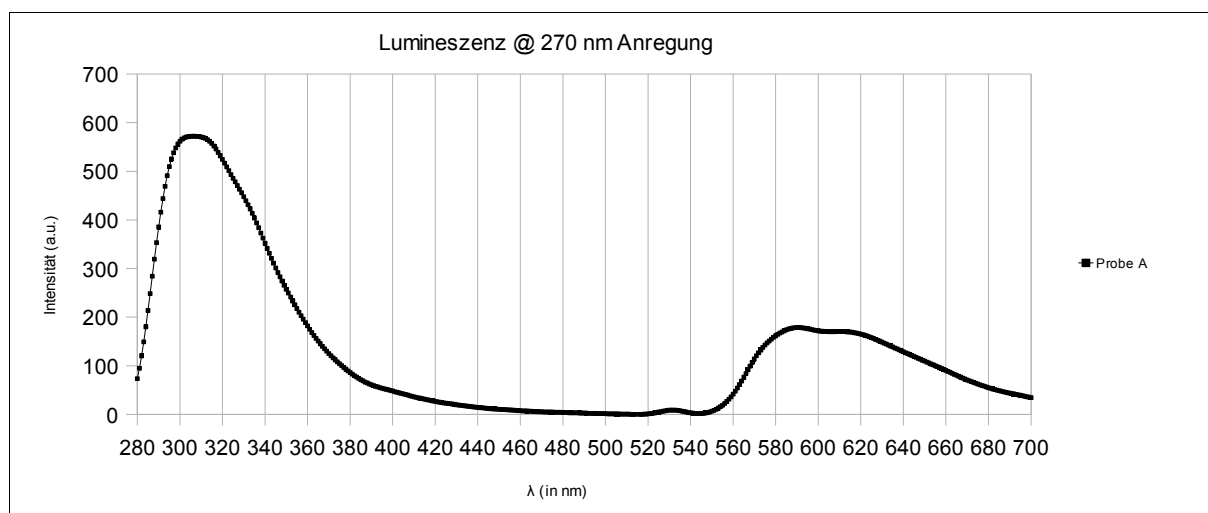
Charakteristisches FTIR-Spektrum (aus Probe A)



Charakteristische Schwingungen

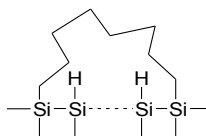
ν C-H (2958,8; 2930,5; 2872,3 cm^{-1}), δ C-H (1465,3; 1378,4 cm^{-1}), ν Si-C (1260,4 cm^{-1}), ν FSi-C (1101,7 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1026,0 cm^{-1})

Lumineszenzeigenschaften



Probe A			
<u>Anregung:</u>	270	<u>Übergänge:</u>	284
Emissionen (Maxima):	306	284	300
	590	284	590
	611	284	613

6.21. Pulver 12, HWR-(Si)-octyl-(Si)



Vorbehandlung

Etwa 10 g HWR-(Si)O-Pulver werden in einem Exsikkator für eine Woche in einer Sauerstoffatmosphäre gelagert.

Zweitopfreaktion (Proben A/B)

5,0 g des voroxidierten HWR-(Si)O werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 4,8 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das HWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 1,0/0,9 g in einen Glaskolben überführt, mit 22,4 g 1,7-Octadien (A) oder alternativ (B) mit 3,5 g 1,7-Octadien gelöst in 35 g n-Octan versetzt und unter Rückfluss gerührt.

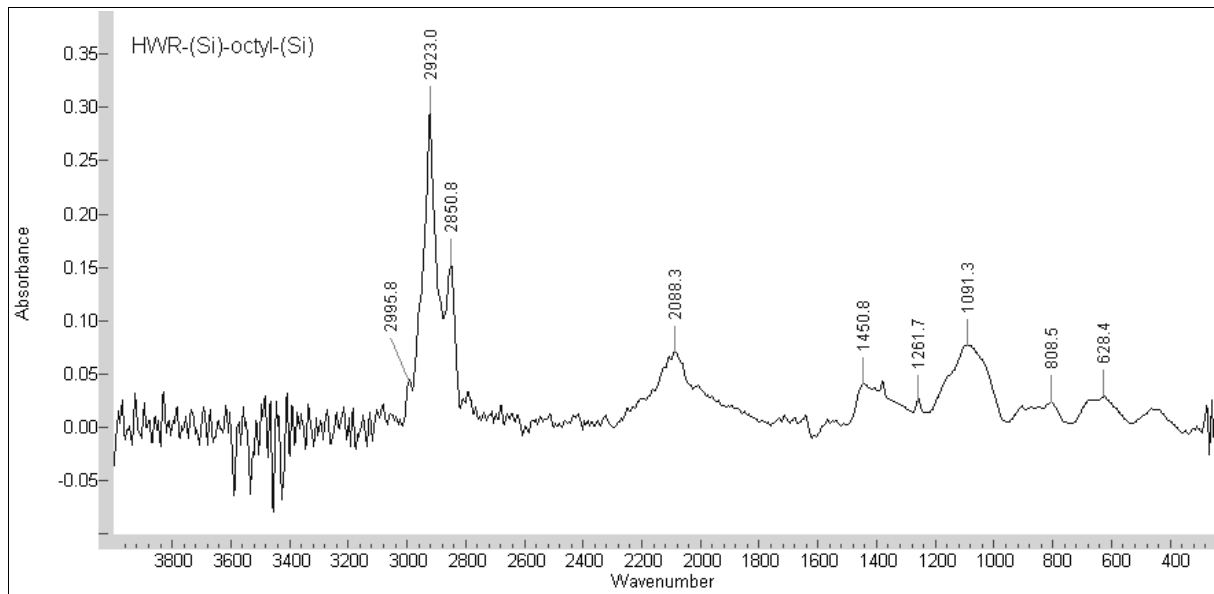
Eintopfreaktion (C/D)

0,5/2,0 g des voroxidierten HWR-(Si)O werden in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 0,3/4,6 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 30,2/50,8 g 1,7-Octadien versetzt und für 17/19 h bei 180 °C gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation von Pulver **12** enthält cSi-NP X.

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe A)



Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2995,8; 2923,0; 2850,8 cm^{-1}), ν Si-H (2088,3 cm^{-1}), δ C-H (1450,8 cm^{-1}), ν Si-C (1261,7 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1091,3 cm^{-1})

Festkörper-NMR (Probe B)

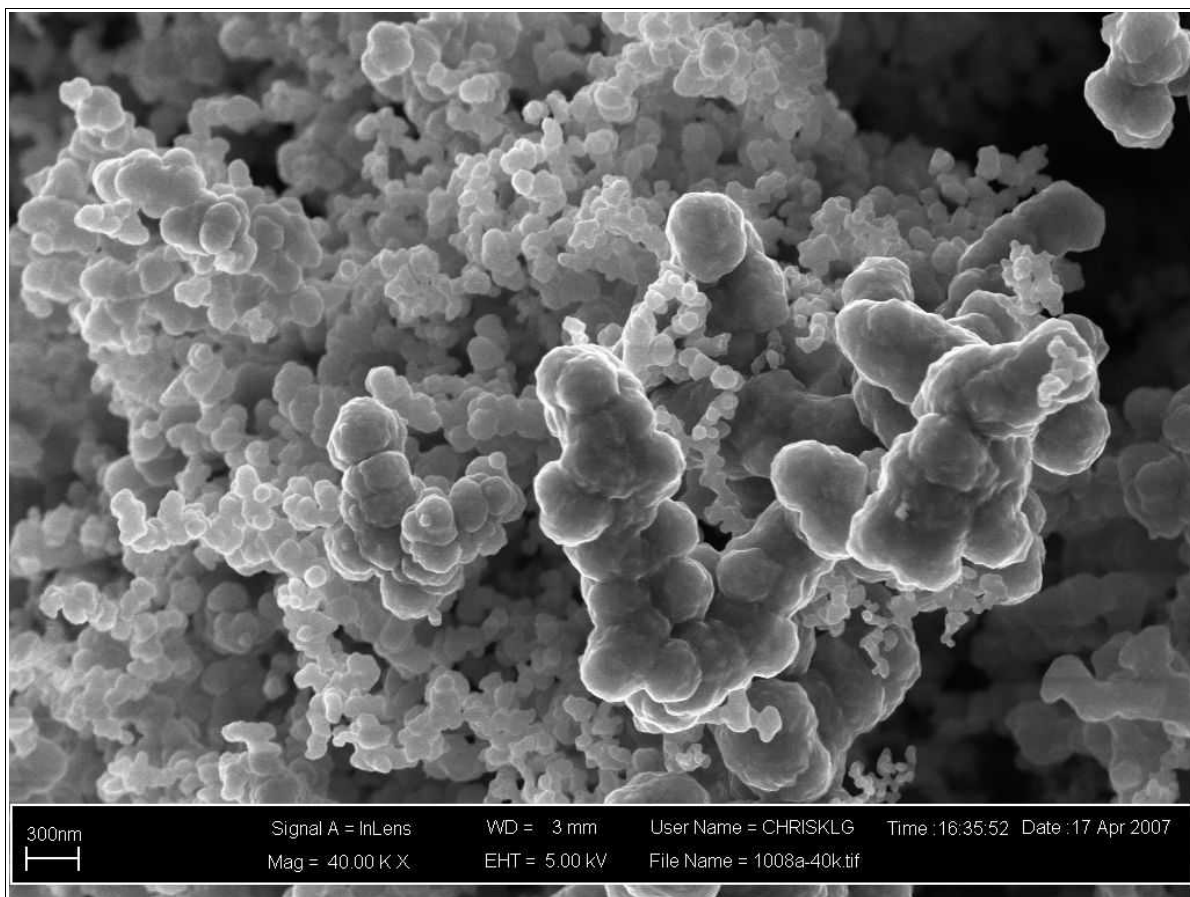
^1H : -0,0002 ppm

^{13}C : 28,1436; 24,0281; -4,4514 ppm

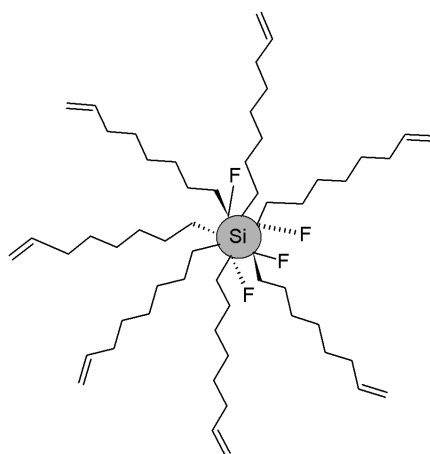
^{29}Si : -23,9729; -84,2837 ppm

Oberflächenmorphologie

Probe A, Vergrößerung 40k



6.22. cSi-NP X, cHWR-(Si)-oct-7-en-1-yl

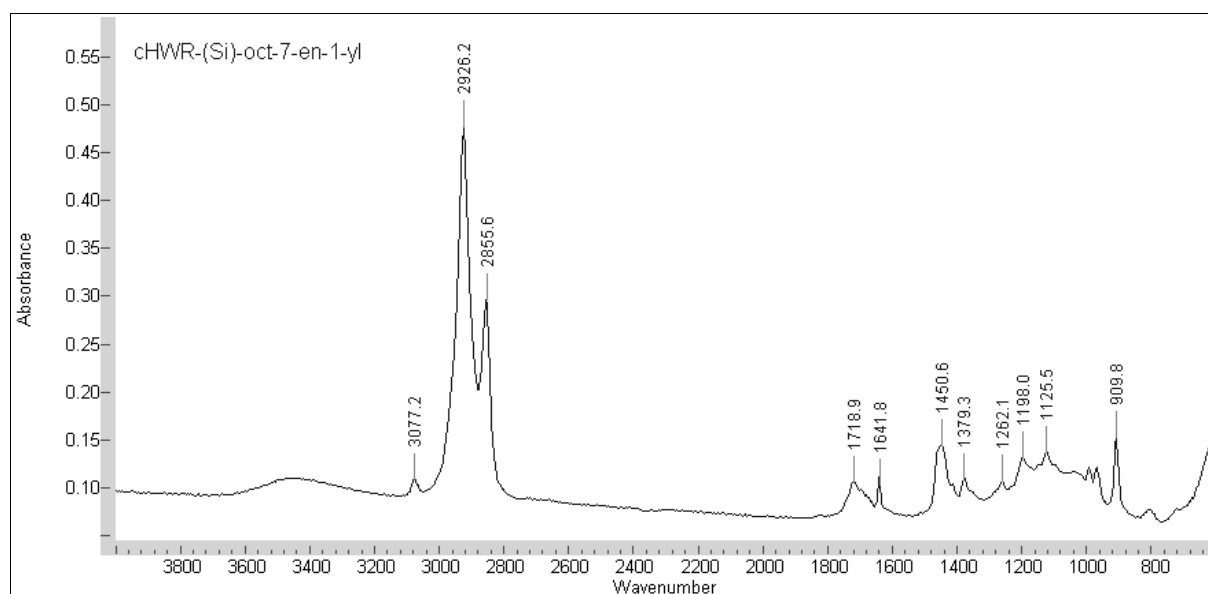


Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 μm) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **13** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan und 1,7-Octadien werden destillativ abgetrennt. Es wird eine hochviskose, braune, unter UV-Bestrahlung grün lumineszierende Flüssigkeit

erhalten.

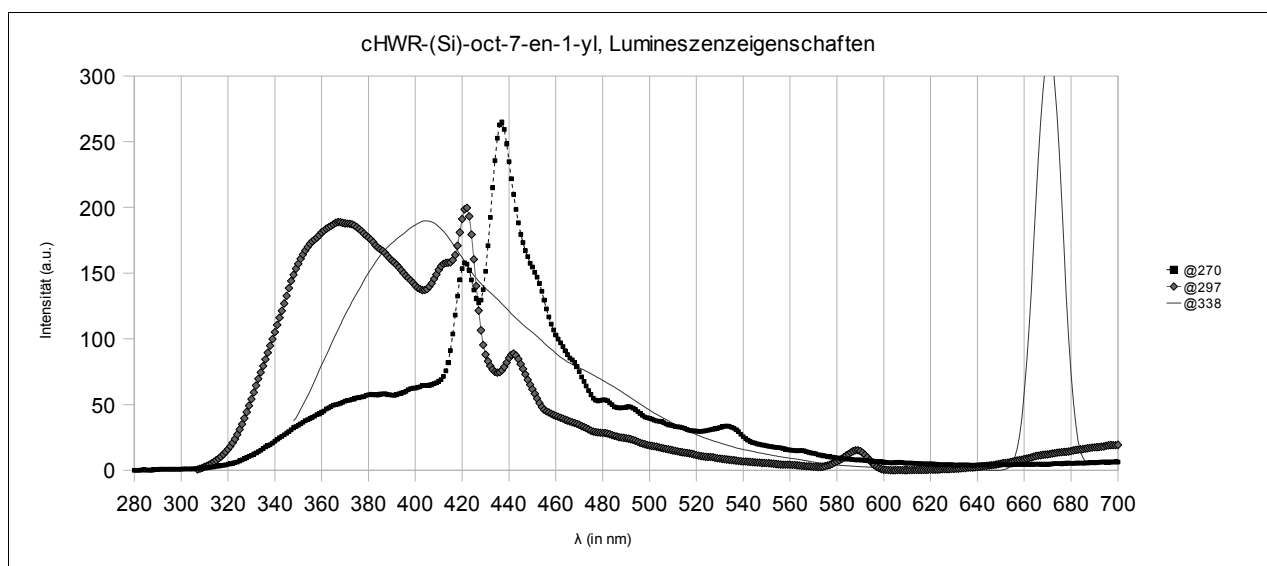
Charakteristisches FTIR-Spektrum (aus Probe A)



Charakteristische Schwingungen

$\nu\text{C}=\text{CH}$ ($3077,2\text{ cm}^{-1}$); $\nu\text{C}-\text{H}$ ($2926,2$; $2855,6\text{ cm}^{-1}$), $\delta\text{C}=\text{CH}$ ($1641,8\text{ cm}^{-1}$), $\delta\text{C}-\text{H}$ ($1450,6$; $1379,3\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{Si}-\text{C}$ ($1262,1\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{FSi}-\text{C}$ ($1198,0$; $1125,5\text{ cm}^{-1}$)

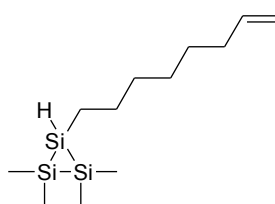
Lumineszenzeigenschaften (Probe B)



Probe A					
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>277</u>	<u>288</u>	<u>330</u>
Emissionen (Maxima):	382	277;288;330	381	386	395
	620	288	617	620	

Probe B						
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>338</u>	<u>297</u>	<u>354</u>	<u>366</u>
Emissionen (Maxima):	386	338	404	367	410	411
	421	297;354		422		434
	437	295;356		442		
	481	365				472
	491	367				
	534	371				580

6.23. Pulver 13, MWR-(Si)-oct-7-en-1-yl



Eintopfreaktion (Proben A/B)

1,0/2,1 g MWR-(Si)O-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 0,5/2,9 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird für 20/15 h bei 100 °C gerührt und anschließend mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit 26,7/40,7 g 1,7-Octadien versetzt und für 17/19 h bei 180 °C gerührt.

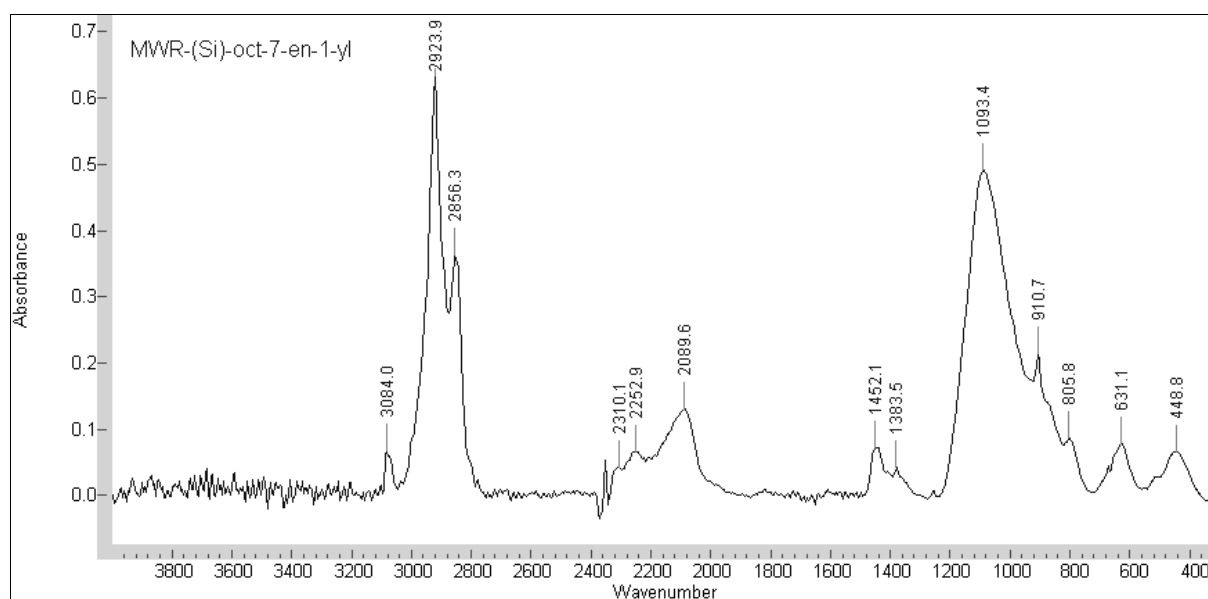
Zweitopfreaktion (Proben C/D)

4,8 g MWR-(Si)O-Pulver wird in einen mit Teflon ausgekleideten Monellautoklaven gegeben. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden im Vakuum 11,5 g Fluorwasserstoff einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 °C gerührt. Fluorwasserstoff und gasförmige Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum entfernt. Das MWR-(Si)H-Pulver wird in eine Trockenbox verbracht und unter Argon gelagert. Von diesem Pulver werden 0,97/1,03 g in einen Glaskolben überführt, mit 22,4/ 35,0 g 1,7-Octadien versetzt und für 22/92 h unter Rückfluss gerührt.

Aufarbeitung

Die Reaktionsgemische werden drei Mal bei 3500 min⁻¹ für 5 min zentrifugiert und mit n-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgt im Hochvakuum. Der flüssige Überstand der Zentrifugation von Pulver **13** enthält cSi-NP XI .

Charakteristisches FTIR-Spektrum (Probe C)



Charakteristische Schwingungen

$\nu_{\text{C=CH}}$ ($3084,0 \text{ cm}^{-1}$); $\nu_{\text{C-H}}$ ($2923,9$; $2856,3 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{OSi-H}}$ ($2310,1$; $2252,9 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{Si-H}_2}$ ($2089,6 \text{ cm}^{-1}$), $\delta_{\text{C-H}}$ ($1452,1$; $1383,5 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{Si-C}}$ ($1260,3 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ($1093,4 \text{ cm}^{-1}$), $\delta_{\text{Si-H}_x}$ ($907,8$; $631,1 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{\text{Si-Si}}$ ($448,8 \text{ cm}^{-1}$)

reaktionseffizienz aus FTIR-Integralen

Probe	I(C-H)	I(Si-H)	I(Si-O)	CH(rel)	SiH(rel)	SiO(rel)	AR	OR
A	57,902	22,992	80,660	0,36	0,14	0,5	2,52	3,51
B	57,671	32,227	47,602	0,42	0,23	0,35	1,79	1,48
C	12,901	5,197	24,913	0,3	0,12	0,58	2,48	4,79
D	103,217	80,691	59,967	0,42	0,33	0,25	1,28	0,74

Festkörper-NMR (Probe D)

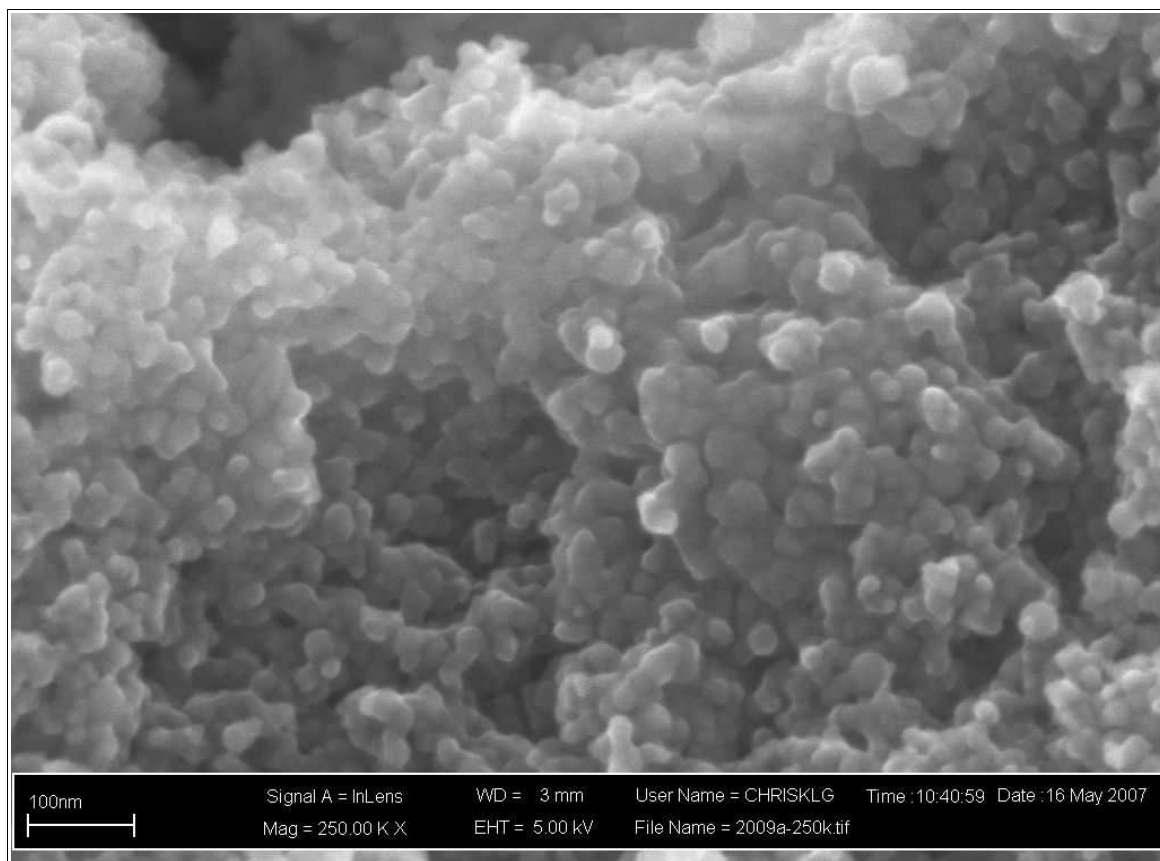
^1H : -3,8078 ppm

^{13}C : 139,4790; 113,2510; 35,0375; 30,6662; 23,7572; 15,2526; 1,2759 ppm

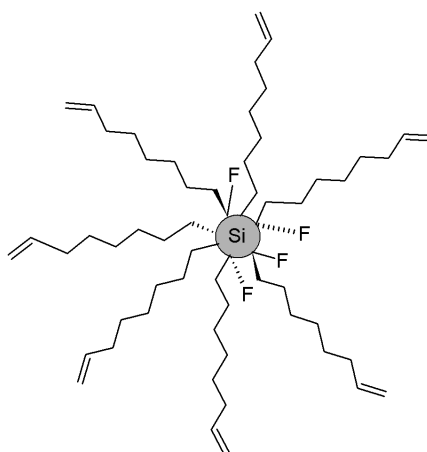
^{29}Si : -24,1606; -83,0528 ppm

Oberflächenmorphologie

Probe C, Vergrößerung 250k



6.24. cSi-NP XI, cMWR-(Si)-oct-7-en-1-yl



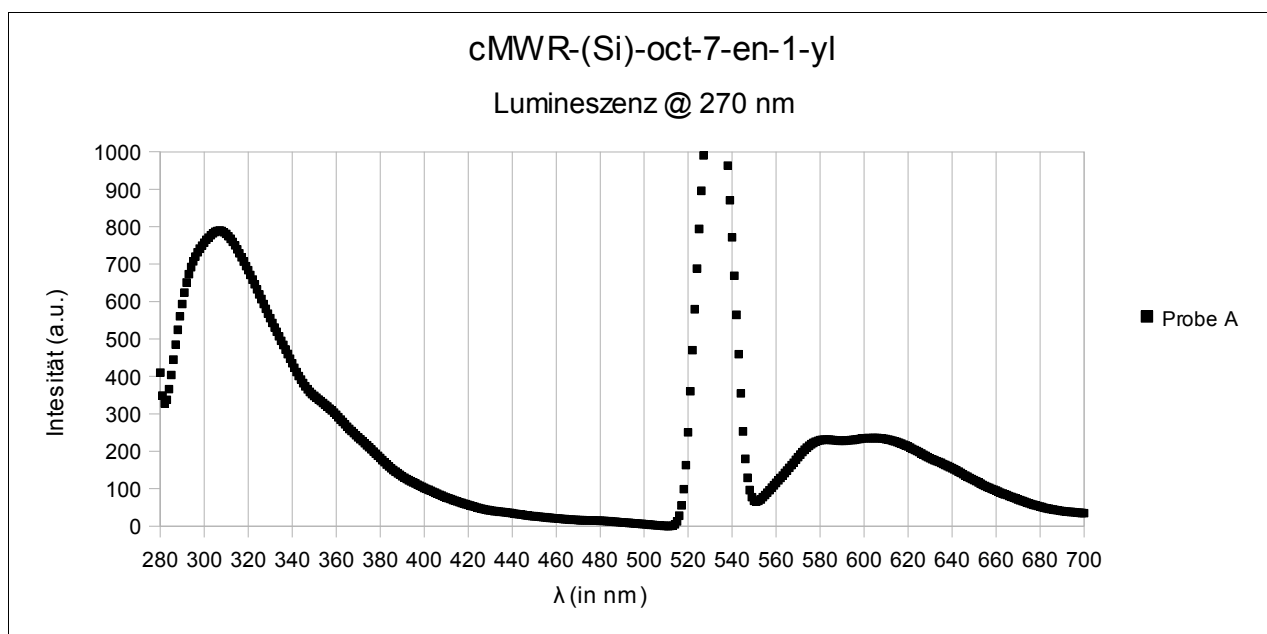
Aufarbeitung

Der filtrierte (0,05 μm) Reaktionsüberstand der Darstellung von Pulver **13** wird mit den UV-lumineszierenden Überständen der Zentrifugationen vereint. n-Hexan und 1,7-Octadien werden destillativ abgetrennt. Es wird eine hochviskose, braune, unter UV-Bestrahlung grün lumineszierende Flüssigkeit erhalten.

Charakteristische FTIR-Schwingungen (Probe A)

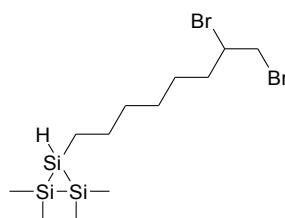
$\nu\text{C}=\text{CH}$ ($3076,3\text{ cm}^{-1}$); $\nu\text{C-H}$ ($2928,2$; $2857,1\text{ cm}^{-1}$), $\delta\text{C}=\text{CH}$ ($1641,0\text{ cm}^{-1}$), $\delta\text{C-H}$ ($1455,6$; $1387,4\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{Si-C}$ ($1260,0\text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{FSi-C}$ ($1198,0\text{ cm}^{-1}$)

Lumineszenzeigenschaften (Probe A)



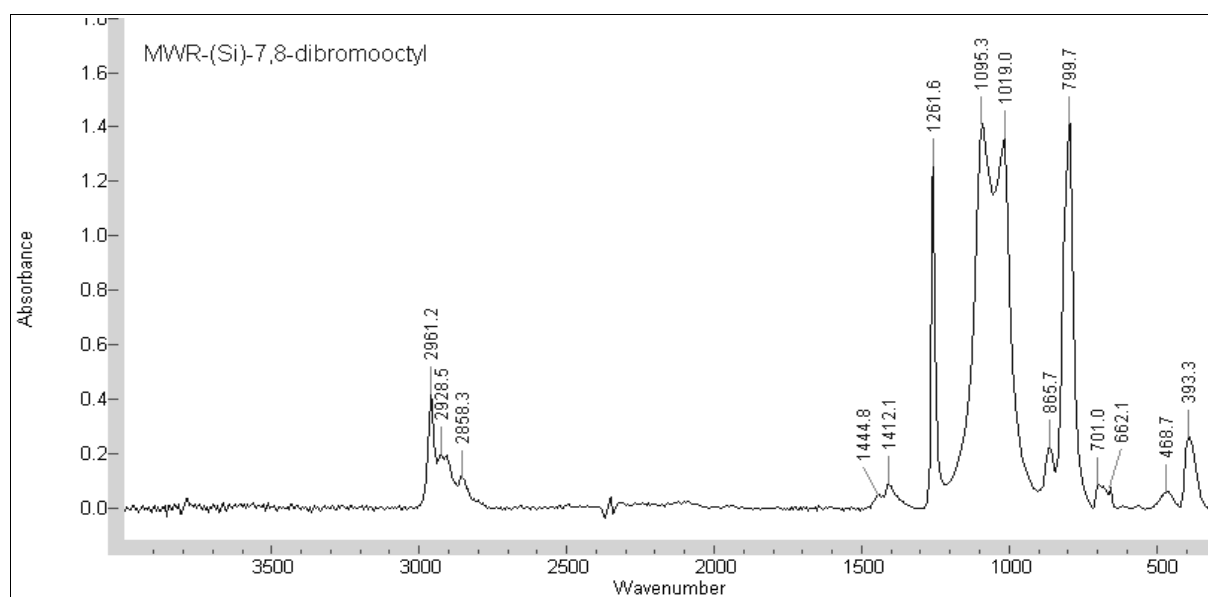
Probe A			
<u>Anregung:</u>	270	<u>Übergänge:</u>	277
	307	277	303
Emissionen (Maxima):	583	277	579
	604	277	

6.25. Pulver 14, MWR-(Si)-7,8-dibromooctyl



0,1 g von Pulver **13** werden in 50 ml CCl_4 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. 1%ige Br_2 Lösung in CCl_4 wird zuge-
tropft, bis sich die flüssige Phase nicht mehr entfärbt. Überschüssiges Br_2 und CCl_4 werden im Vakuum
bei Raumtemperatur abdestilliert. Man erhält Pulver **14** als hell braune, teerartige, verklumpte Sub-
stanz.

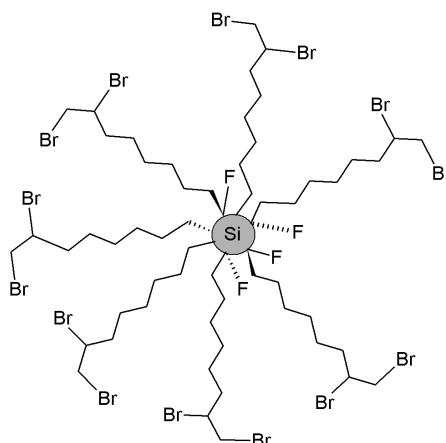
Charakteristisches FTIR-Spektrum



Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2961,2; 2928,5; 2858,3 cm^{-1}), δ C-H (1444,8; 1412,1 cm^{-1}), ν Si-C (1261,6 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1095,3 cm^{-1}), ν C-Br (799,7 cm^{-1})

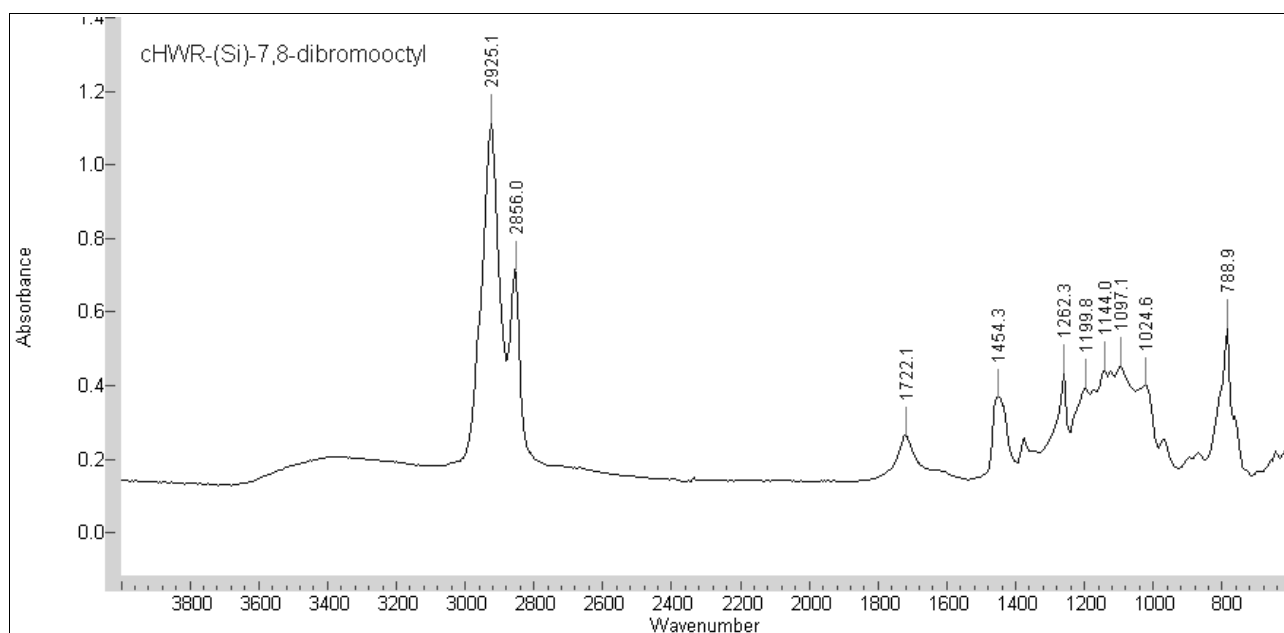
6.26. cSi-NP XII, cHWR-(Si)-7,8-dibromooctyl



Darstellung

0,4 g cSi-NP X werden bei 0 °C vorgelegt. 1%ige Br₂ Lösung in CCl₄ wird zugetropft, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt. Überschüssiges Br₂ und CCl₄ werden im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert. Man erhält cSi-NP XI zunächst als tiefbraunes, hochviskoses Öl, nach 12 h unter Argon als teerartige, schwarze Substanz.

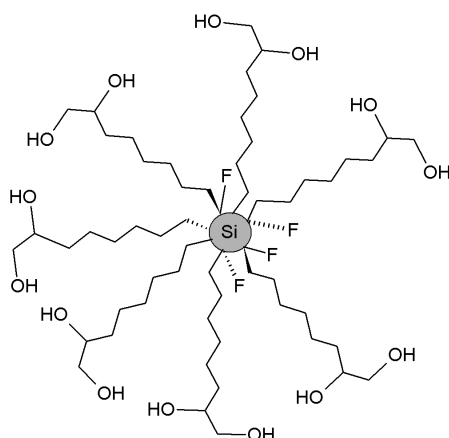
FTIR-Spektrum



Charakteristische Schwingungen

ν C-H (2925,1; 2856,0 cm^{-1}), δ C-H (1454,3 cm^{-1}), ν Si-C (1262,3 cm^{-1}), ν FSi-C (1199,8; 1144,0 cm^{-1}), ν Si-O-Si (1026,3 cm^{-1}), ν C-Br (788,9 cm^{-1})

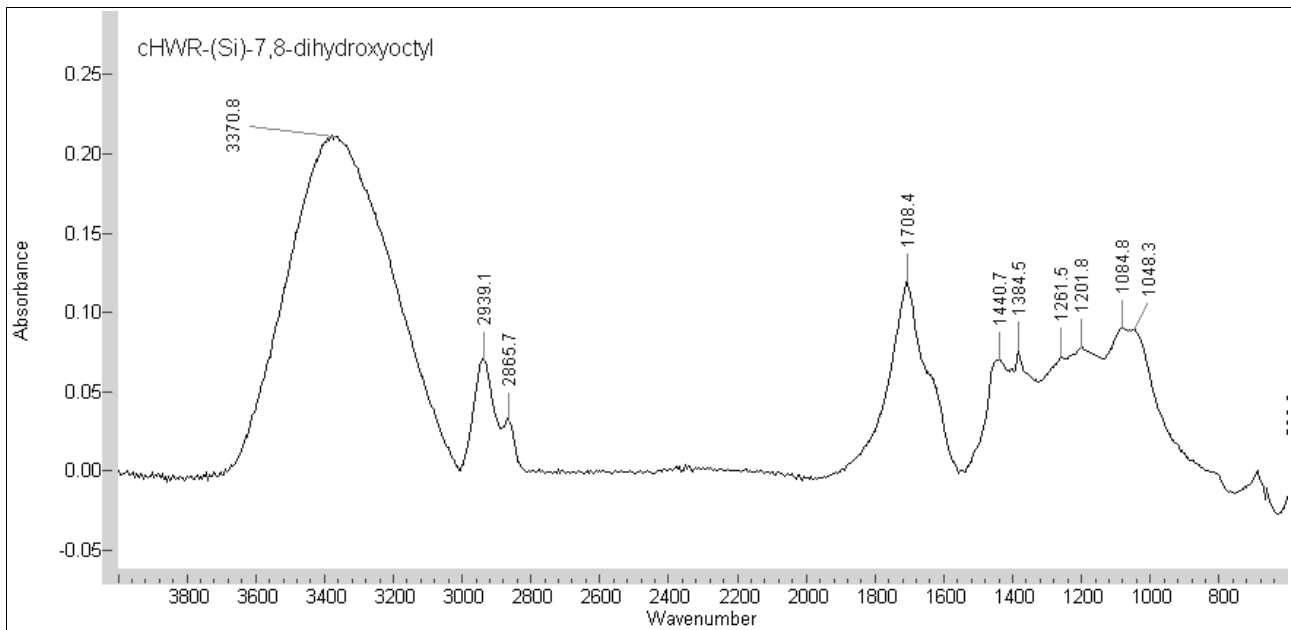
6.27. cSi-NP XIII, cHWR-(Si)-7,8-dihydroxyoctyl



Darstellung

Zu cSi-NP XI werden 30 ml 0,5%ige KOH (in Wasser) gegeben. Das Gemisch wird 2,5 h unter Rückfluss gerührt. Für Lumineszenzmessungen wird das Gemisch mit Salzsäure bis zum Neutralpunkt titriert. Es wird eine gelblich gefärbte, bei UV- Bestrahlung türkisgrün lumineszierende wässrige Phase über einem hell braunen, teerartigen Feststoff erhalten.

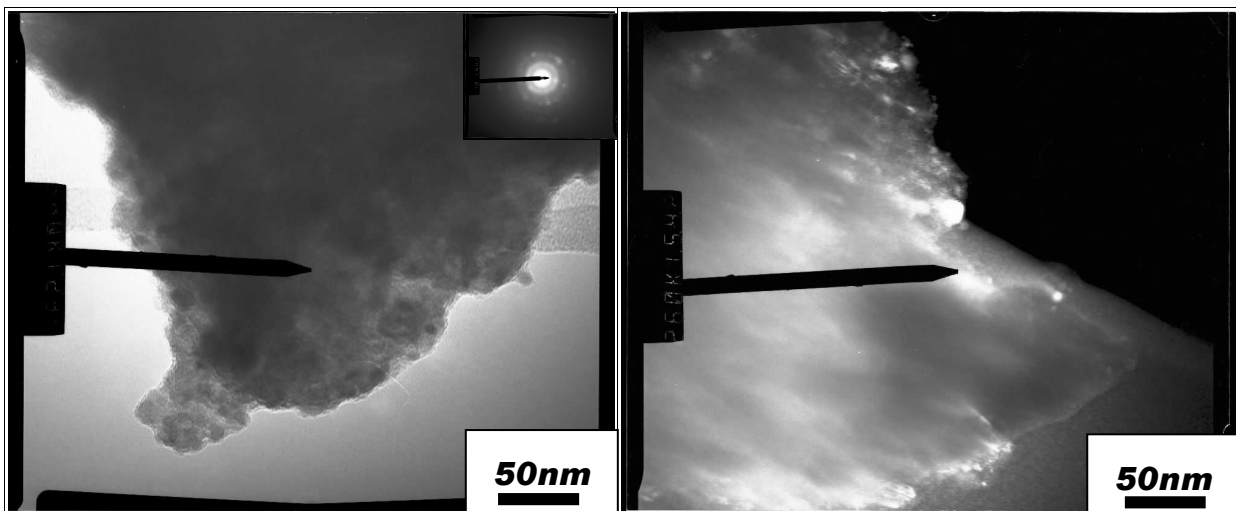
FTIR-Spektrum



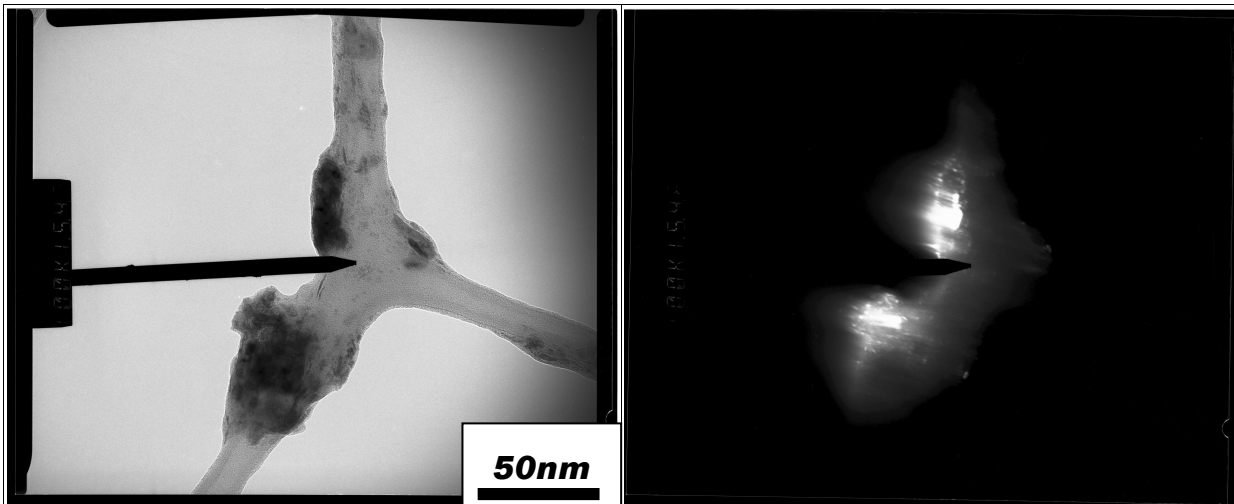
Charakteristische Schwingungen

ν O-H (3370,8 cm⁻¹), ν C-H (2939,1; 2875,7 cm⁻¹), δ O-H (1708,4 cm⁻¹), δ C-H (1440,8 cm⁻¹),
 ν Si-C (1261,5 cm⁻¹), ν FSi-C (1201,8 cm⁻¹), ν Si-O-Si (1048,3 cm⁻¹)

TEM



Links: Bright Field (300.000fach), oben links: Diffraction, rechts: Dark Field (300.000fach)

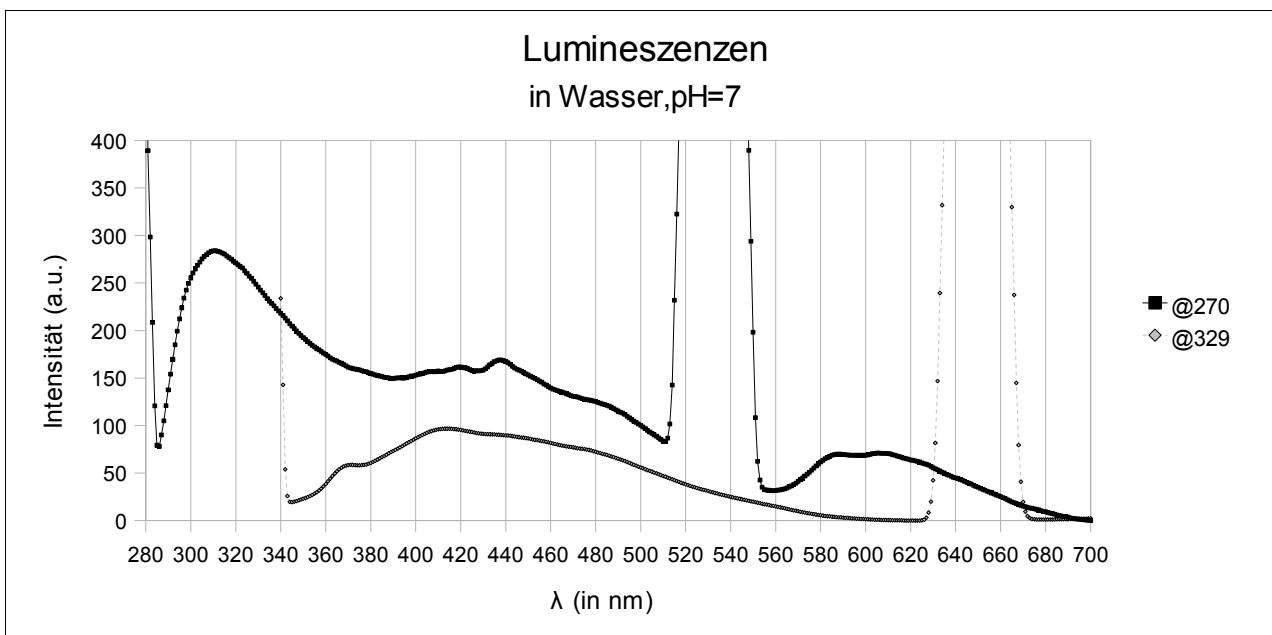


Links: Bright Field (100.000fach), oben links: Diffraction, rechts: Dark Field (100.000fach)

Größenabschätzung

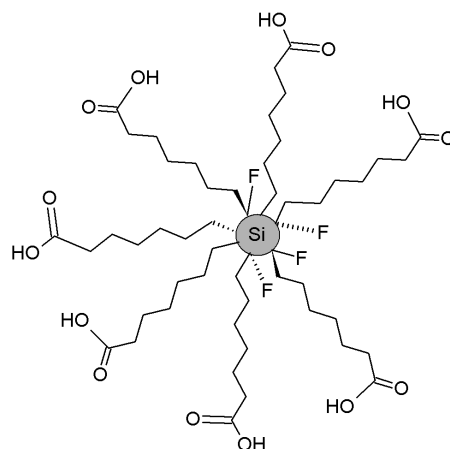
Si-Kerne nach TEM: 3-5 nm

Lumineszenzeigenschaften



Probe A						
<u>Anregung:</u>	<u>270</u>	<u>Übergänge:</u>	<u>275</u>	<u>268</u>	<u>294</u>	<u>329</u>
Emissionen (Maxima):	310	275	305	312	327	371
			405		408	
	420	268;294	427	419	420	415
	438	297;329	452	439		
	588	273		580		
	607	275	598	606	640	

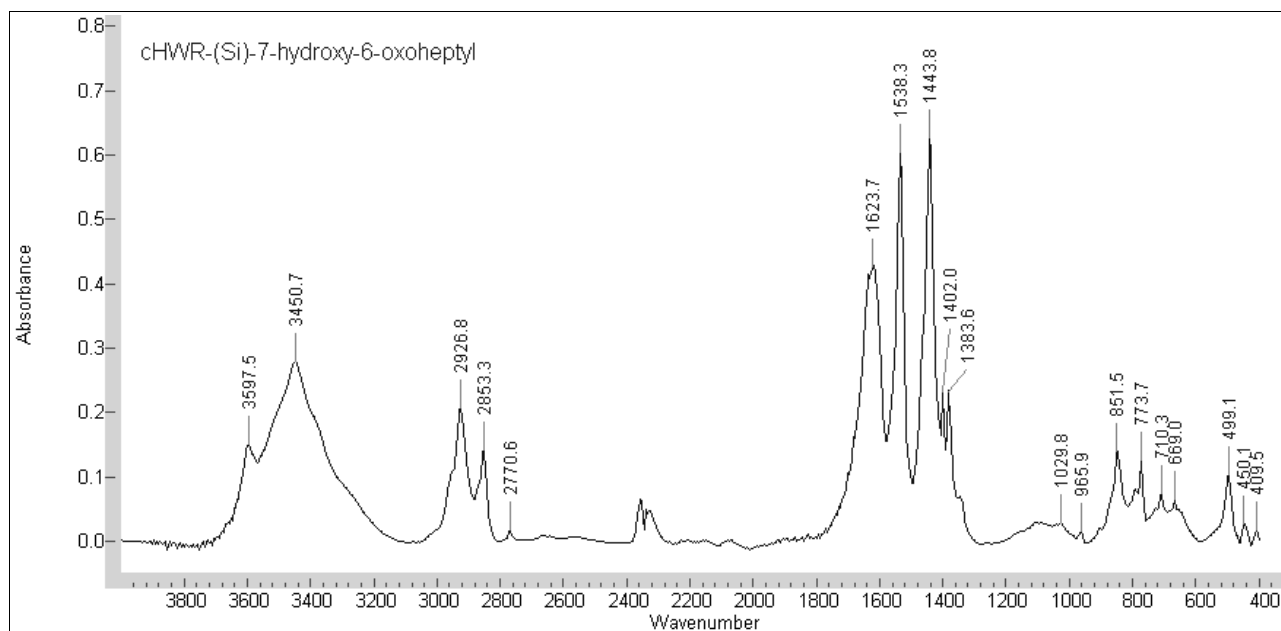
6.28. cSi-NP XIV, cHWR-(Si)-7-hydroxy-6-oxoheptyl



Darstellung

0,6 g cSi-NP X werden in 20 ml MeOH suspendiert auf -80 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird O₃ eingeleitet (3,15 g/h, 60 min). Zum gebildeten Primärozonid werden 20 ml 3,5% H₂O₂ in Wasser zugegeben und bei 95 °C für 45 min gerührt. Durch destillative Abtrennung der Reaktanden erhält man aus der milchigen Suspension cSi-NP XIV als weiße, amorphe, in polaren wie unpolaren Lösungsmitteln unlösliche Substanz.

FTIR-Spektrum

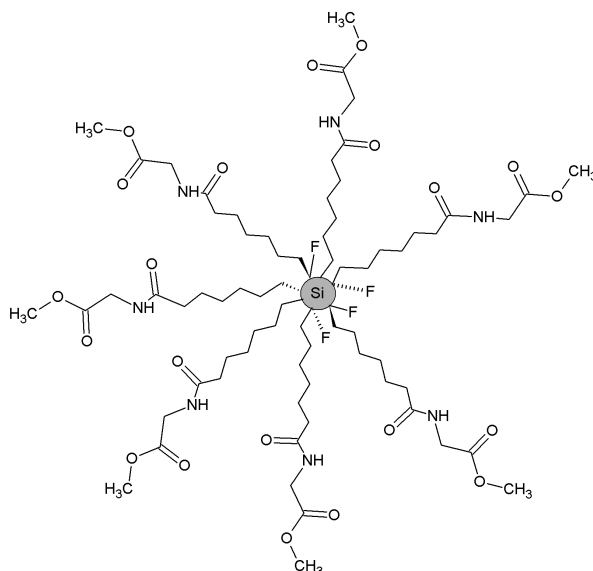


Charakteristische Schwingungen

$\nu\text{OHC=O}$ (3597,5 cm⁻¹), $\nu\text{O-H}$ (3450,7 cm⁻¹), $\nu\text{C-H}$ (2926,8; 2853,3 cm⁻¹), $\delta\text{OHC=O}$ (1623,7; 1538,3

cm^{-1}), $\delta\text{C-H}$ ($1443,8 \text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{Si-C}$ ($1260,3 \text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{FSi-C}$ ($1163,1; 1112,5 \text{ cm}^{-1}$), $\nu\text{Si-O-Si}$ ($1029,7 \text{ cm}^{-1}$)

6.29. cSi-NP XV, cHWR-(Si)-7-[(2-methoxy-2-oxoethyl)amino]-7-oxoheptyl



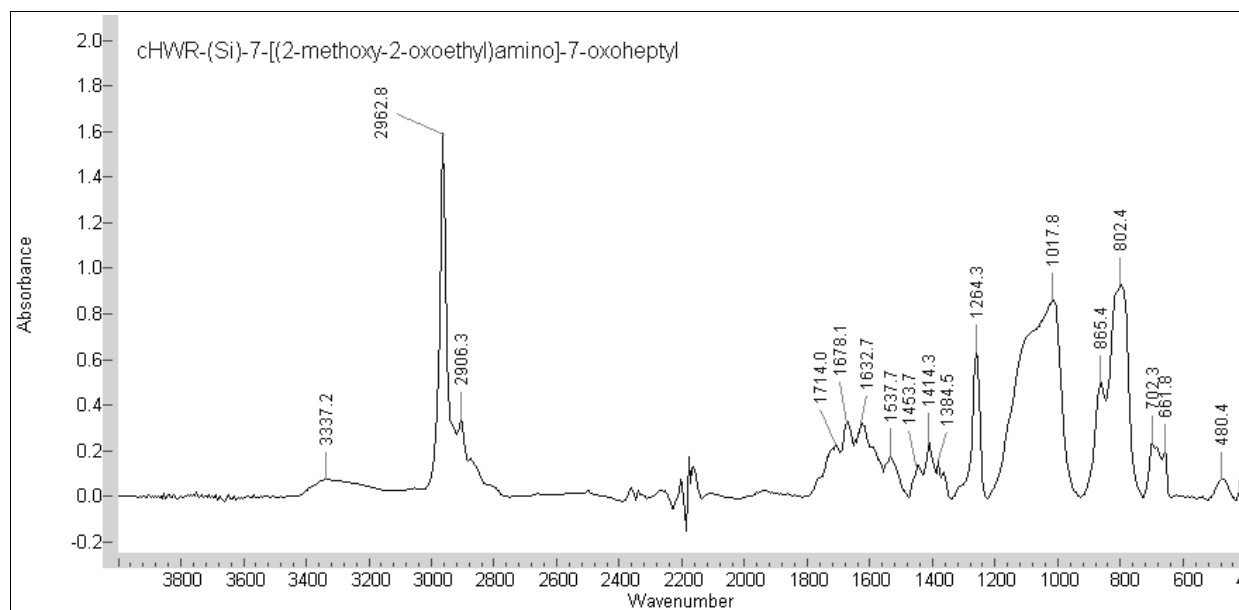
0,1 g cSi-NP XIV wird mit 0,5 g Glycinmethylesterhydrochlorid und 2 ml 1,3-Diisopropylcarbodiimid gelöst in 1,8 ml Triethylamin und 12 ml Chloroform vermischt und für 18 h unter Rückfluss gerührt. Nach destillativer Abtrennung der flüssigen Phase wird cSi-NP XIV aus dem kristallinen Rückstand durch Soxhlet-Extraktion (1 Woche, n-Octan) gelöst. Nach destillativer Abtrennung des n-Octans wird ein orange gefärbter, in Wasser und n-Octan löslicher und in beiden Phasen bei UV-Bestrahlung blau lumineszierender Feststoff erhalten.

Löslichkeit in Wasser

Einengung der der blau lumineszierenden Lösung im Porzellantiegel bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft ergibt durch Wägung folgende Massenanteile der cSi-NPs:

Einwaage Probe (g)	Verbleibendes Si nach Abdampfen (g)	Si/Probe	Massenprozent
12,6619	0,0033	0,000260624	0,02606244
11,0905	0,0029	0,000261485	0,02614851
12,0284	0,0028	0,000232782	0,02327824
10,4843	0,0027	0,000257528	0,02575279
	Mittelwert:	0,000253105	0,02531049
	Standardabweichung:	1,18251E-05	0,00118251

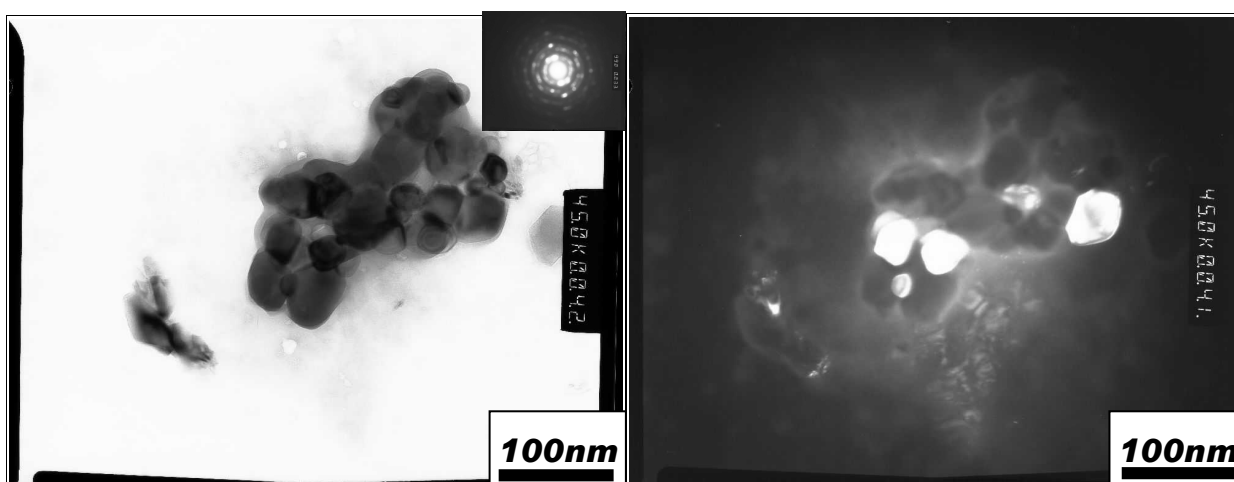
FTIR-Spektrum



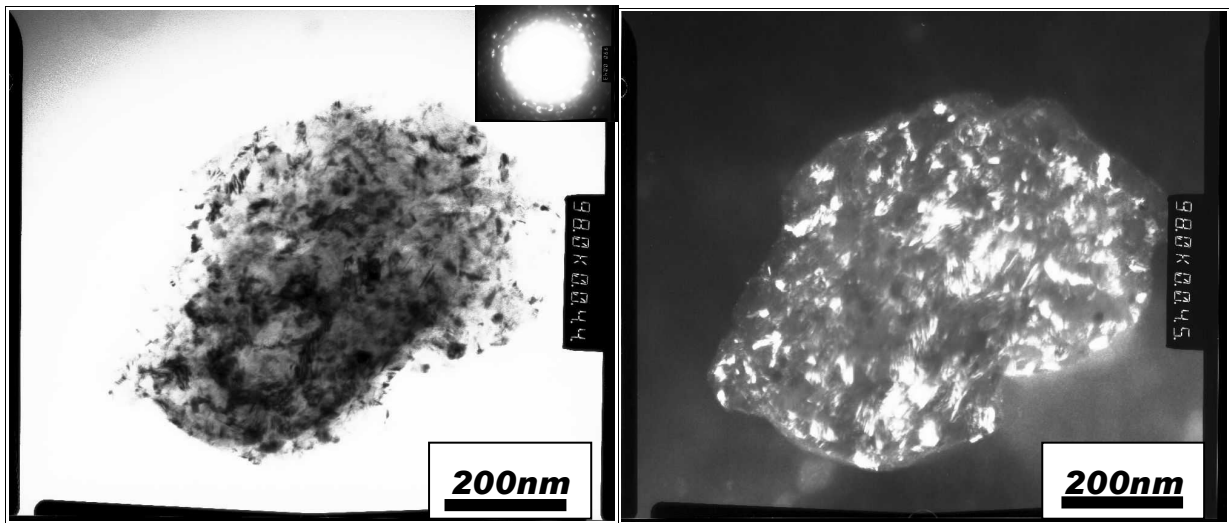
Charakteristische Schwingungen

ν N-H (3337,2 cm^{-1}), ν C-H (2962,8; 2906,3 cm^{-1}), ν C-O-C (1714,0 cm^{-1}), ν C-NH-C (1678,1 cm^{-1}), δ C=O (1632,7; 1537,7 cm^{-1}), δ N-H (1453,7; 1414,3 cm^{-1}), ν Si-C (1264,3 cm^{-1}); ν Si-O-Si (1017,8 cm^{-1})

TEM(aus wässriger Phase)



Links: Bright Field (45.000fach), oben links: Diffraction, rechts: Dark Field (45.000fach)

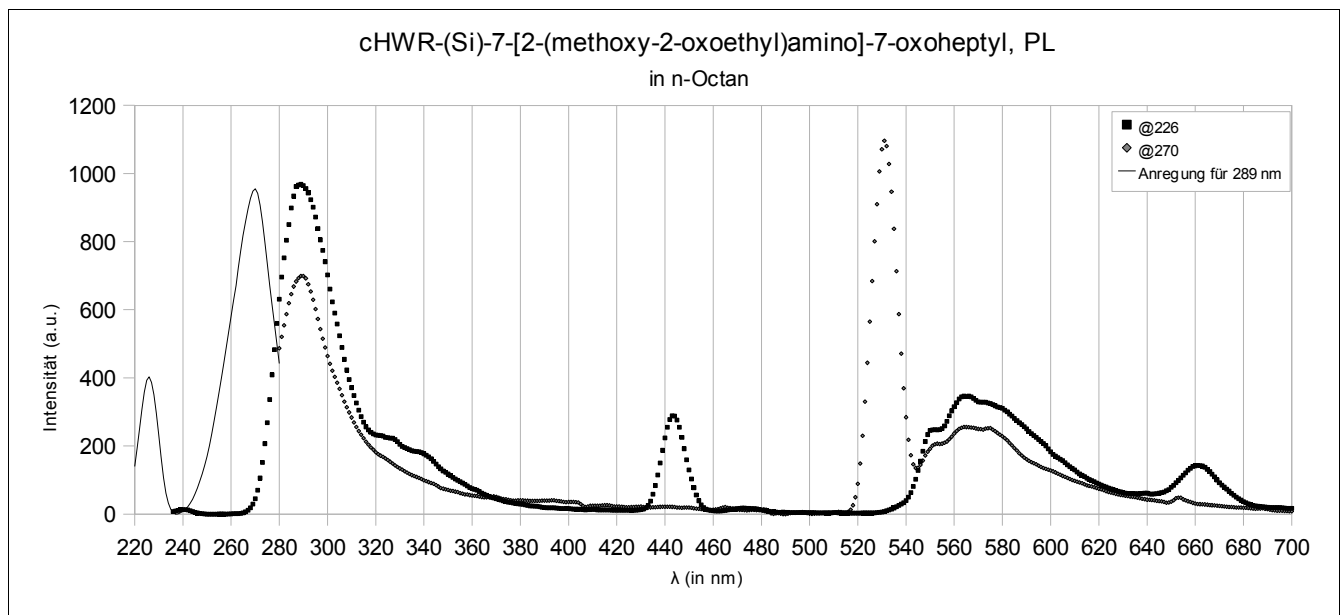


Links: Bright Field (98.000fach), oben links: Diffraction, rechts: Dark Field (98.000fach)

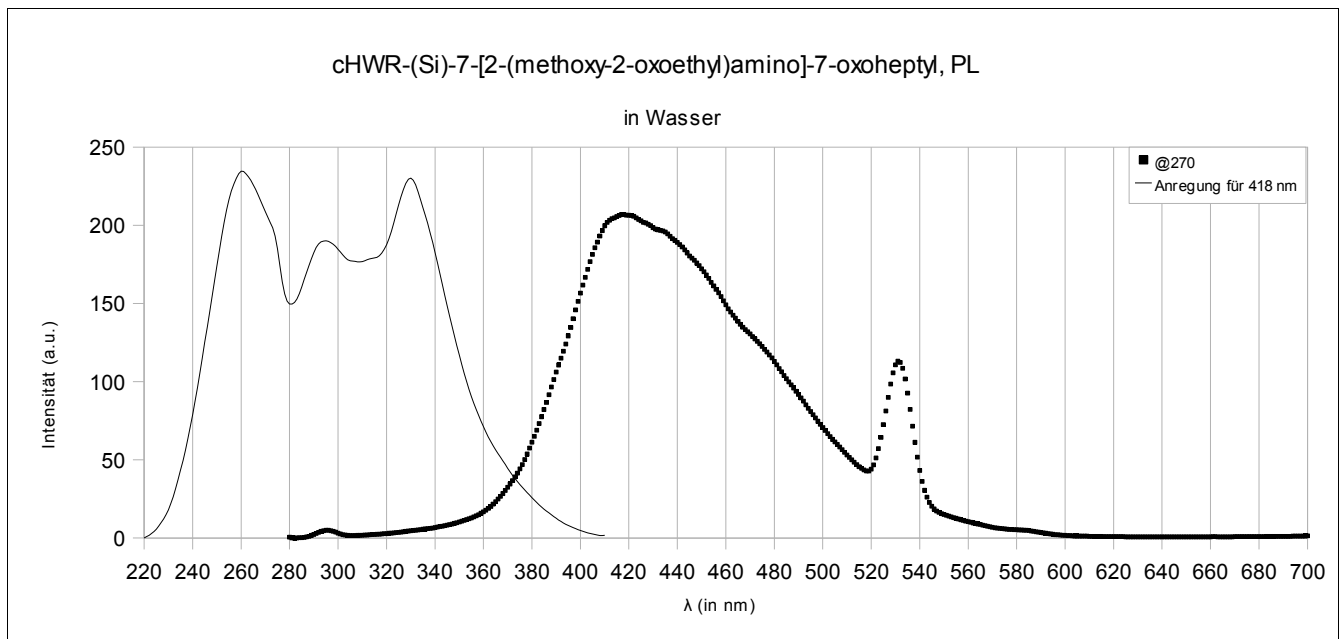
Größenabschätzung

Si-Kerne nach TEM: 5-20 nm

Lumineszenzeigenschaften



6. Präparation und charakteristische Daten der vorgestellten Stoffe



7. Literatur

- [1] Buriak, J., *Chem. Rev.* **102**, 2171 (2002)
- [2] Hamers, R.J.; Wang, Y., *Chem. Rev.* **96**, 1261 (1996)
- [3] Uhlir, A., *Bell. Syst. Tech. J. (USA)* **35**, 333 (1956)
- [4] Uhlir, A. Jr.; Uhlir, I. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, viii (1997)
- [5] Waltenburg, H.N.; Yates, J.T., *Chem. Rev.* **95**, 1589 (1995)
- [6] Halimaoui, A. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 12 (1997)
- [7] Canham, L.T. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 83 (1997)
- [8] Allongue, P. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 3 (1997)
- [9] Cicero, R.L.; Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D., *Langmuir* **16**, 5688 (2000)
- [10] Stewart, P.; Buriak, J., *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7821 (2001)
- [11] Brook, M.A., „*Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*“, John Wiley&Sons, **1**, 401 (2000)
- [12] Buriak, J.; Stewart, M.; Geders, T.; Allen, M.; Choi, H.; Smith, J.; Raftery, D.; Canham, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11491 (1999)
- [13] Bateman, J.E.; Eagling, R.D.; Worrall, D.R.; Horrocks, B.R. Houlton, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2683 (1998)
- [14] Bateman, J.E.; Eagling, R.D.; Horrocks, B.R.; Houlton, A., *J. Phys. Chem. B* **104**, 5557 (2000)
- [15] Coletti, C.; Marrone, A.; Giorgi, G.; Sgamellotti, A.; Cerofolini, G.; Re, N., *Langmuir* **22**, 9949 (2006)
- [16] Boukherroub, R.; Wayner, D.M., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11513 (1999)
- [17] Lee, E.; Bitner, T.; Ha, J.; Shane, M.; Sailor, M., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5375 (1996)
- [18] Canham, L.T. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 106 (1997)

- [19] Calcott, P.D.J. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 203 (1997)
- [20] Bisi, O.; Ossicini, S.; Pavese, L., *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000)
- [21] Sauer, R. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 257 (1997)
- [22] Qin, G.G.; Lin, J. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 264 (1997)
- [23] Canham, L.T. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 249 (1997)
- [24] Klimov, V.I.; Mikjailovsky, A.A.; Xu, S.; Malko, A.; Hollingsworth, J.A.; Leatherdale, C.A.; Elsler, H.-J.; Bawendi, M.G., *Science* **290**, 314 (2000)
- [25] Zhao, X.; Schoenfeld, O.; Aoyagi, Y.; Sugano, T., *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1290 (1994)
- [26] Wolkin, M.V.; Jorne, J.; Fauchet, P.M.; Allan, G.; Delerue, C., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 197 (1999)
- [27] Proot, J.P.; Delerue, C.; Allan, G., *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1948 (1992)
- [28] Bondarenko, V.P.; Yakovtseva, V.A. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 343 (1997)
- [29] Thönissen, M.; Krüger, M.; Lerondel, G.; Romestain, R. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 349 (1997)
- [30] Menna, P.; Tsuo, S. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 384 (1997)
- [31] Kovalev, D., *Vortrag: „Nanosilicon: new properties - new functionality“*, 4th European Silicon Days, Bath, UK, 9.-11.09. (2007)
- [32] Sailor, M.J. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 364 (1997)
- [33] Canham, L.T. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 371 (1997)
- [34] Bondarenko, V.P.; Yakovtseva, V.A. in Canham, L.T. (Ed.): „*Properties of Porous Silicon*“, INSPEC, London, 356 (1997)
- [35] Canham, L.T.; Cox, L.T.; Loni, A.; Simons, A.J., *Appl. Surf. Sci.* **102**, 436 (1996)

- [36] Canham, L. T., *Nature* **408**, 411 (2000)
- [37] Rogozhina, A.V.; Eckhoff, D.A.; Gratton, E.; Braun, P.V., *J. Mater. Chem.* **16**, 1421 (2006)
- [38] Belomoin, G.; Therrien, J.; Smith, A.; Rao, S.; Twesten, R.; Chaieb, S.; Nayfeh, M.H.; Wagner, L.; Mitas, L., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 841 (2002)
- [39] Li, X; He, Y; Talukdar, S.S.; Swihart, M.T., *Langmuir* **19**, 8490 (2003)
- [40] Heath, J.R., *Science* **258**, 1131 (1992)
- [41] Wiggers, H.; Starke, R.; Roth, P., *Chem. Eng. Technol.* **24 (3)**, 261 (2001)
- [42] Knipping, J.; Wiggers, H.; Rellinghaus, B.; Roth, P.; Konjhdzic, D.; Meier, C., *J. Nanosci. Nanotech.* **4**, 1039 (2004)
- [43] Heintz, A.S.; Fink, M.J.; Mitchell, B.S., *Adv. Mater.* **19**, 3984 (2007)
- [44] Nelles, J.; Sendor, D.; Ebbers, A.; Petrat, F.M.; Wiggers, H.; Schulz, C.; Simon, U., *Colloid. Polym. Sci.* **285**, 729 (2007); Nelles, J.; Sendor, D.; Bertmer, M.; Ebbers, A.; Petrat, F.M.; Simon, U., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 2818 (2007)
- [45] Wang, L.; Reipa, V.; Blasic, J., *Bioconjugate Chem.* **15**, 409 (2004)
- [46] Credo, G.M.; Dason, M.D.; Buratto, S.K., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1978 (1999)
- [47] Delerue, C.; Allan, G.; Lannoo, M., *Phys. Rev. B* **48**, 11024 (1993)
- [48] Huisken, F.; Ledoux, G.; Guillois, O.; Reynaud, C. in Jutzi, P.; Schubert, U. (Hrsg.): „*Silicon Chemistry – From the Atom to Extended Systems*“, WILEY-VCH, Weinheim, 292 (2003)
- [49] Lüttjohann, S.; Meier, C.; Offer, M.; Lorke, A.; Wiggers, H., *EPL* **79**, 37002 (2007)
- [50] Li, X; He, Y; Talukdar, S.S.; Swihart, M.T., *Langmuir* **19**, 8490 (2003)
- [51] Chen, X.Y.; Lu, Y.F.; Wu, Y.H.; Cho, B.J.; Liu, M.H.; Dai, D.Y.; Song, W.D., *J. Appl. Phys.* **93**, 6311 (2003)
- [52] Pavesi, L.; Dal Negro, L.; Mazzoleni, C.; Franzó, G.; Priolo, F., *Nature* **408**, 440 (2000)
- [53] Vepřek, S.; Maraček, V., *Solid-State Electronics* **11**, 683 (1968)
- [54] Vepřek, S.; Azinovic, D. in Jutzi, P.; Schubert, U. (Hrsg.): „*Silicon Chemistry – From the Atom to Extended Systems*“, WILEY-VCH, Weinheim, 309 (2003)
- [55] Schierning, G.; Theissmann, R.; Wiggers, H.; Sudfeld, D.; Ebbers, A.; Franke, D.; Witusiewicz,

- V.T.; Apel, M., *J. Appl. Phys.* **103**, 84305 (2008)
- [56] Jin, Y.; Kannan, S.; Wu, M.; Zhao, J.X., *Chem. Res. Toxicol.* **20**, 1126 (2007)
- [57] Nayfeh, M.H.; Akcakir, O.; Barry, N., *Patentschrift*, **EP1264202B1** (2005)
- [58] Sieval, A.B.; Demirel, A.L.; Nissink, J.W.M.; Linford, M.R.; van der Maas, J.H.; de Jeu, W.H.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E.J.R., *Langmuir* **14**, 1759 (1998)
- [59] Anderson, R.C.; Muller, R.S.; Tobias, C.W., *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1393 (1993)
- [60] Nabiev, Sh.Sh.; Sartakov, B.G.; Ushakov, V.P.; Klimov, V.D.; Odabashyan, G.L.; Osipov, A.P.; Sin'ko, S.V., *J. Appl. Spec.* **52**, 264 (1990)
- [61] Crowder, G.A., *J. Raman Spec.* **8**, 206 (1979)
- [62] White, T.N., *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **80**, 5 (1931)
- [63] Roebuck, A.; Adkins, H., *Org. Synth.* **28**, 35 (1948)
- [64] pK_s-Werte nach Evans, http://www2.lsddiv.harvard.edu/labs/evans/pdf/evans_pKa_table.pdf
- [65] Riedel, E.: „*Anorganische Chemie*“, de Gruyter, Berlin, **3** (1994)

8. Publikationen

Patentschrift:

- [66] Ebbers, A.; Stützel, B.; Klingebiel, U.; Klingbeil, C, *Patentschrift*, **EP081015067-1235** (2008)

Veröffentlichung in Tagungsbänden:

- [67] Klingbeil, C.; Klingebiel, U., in: Øye, H.A.; Brekken, H.; Foosnæs, T.; Nygaard, L. (Eds.): „*Silicon for the Chemical and Solar Industry IX*“, ISBN 978-82-997357-5-9, 157 (2008)

Poster:

„Si-H-functional Nano-Silicon and Si-H-containing small Rings“, *1.Fakultätstag der Göttinger Chemie, Göttingen, 29.07.07*

„Surface Modifications of Silicon Powders I“, *Summer School S2B Nanotronics 2007, Marl, 03.-05.09.07*

„Surface Modifications of Silicon Powders II“, *4th European Silicon Days, Bath, England, 09.-12.09.07*

„Surface Modifications of Silicon Powders III“, *Chemisches Kolloquium der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Ulm, 16.-19.09.07*

„Luminescent Solutions of Modified Silicon Nanocrystals via a Wet Chemical Process I“, *ISOS XV, Jeju, Korea, 01.06.-06.06.08*

„Luminescent Solutions of Modified Silicon Nanocrystals via a Wet Chemical Process II“, 2. *Fakultätstag der Göttinger Chemie, Göttingen, 04.07.2008*

Vorträge:

„H-terminated silicon nanocrystals obtained via treatment with anhydrous HF- synthesis and reactions“, *Silicon for the Chemical and Solar Industry IX, Oslo, Norwegen, 23.06-26.06.08*

„Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen ultrakleiner Siliciumnanopartikel“, *GDCh-Weihnachtskolloquium der Georg-August-Universität Göttingen, 11.12.2008*

Lebenslauf

Christian Klingbeil

Staatsangehörigkeit: Deutsch

- 14.05.1980 Geburt in Goslar/Harz
- 1986-1990 Besuch der Grundschule Lutter am Barenberge
- 1990-1992 Besuch der Orientierungsstufe Langelshelm
- 1993-1999 Besuch des Ratsgymnasiums Goslar, Abitur 1,3
- 1999-2000 Wehrdienst (W10) beim PzLBtl 334 „Celle“, Entlassung als Hauptgefreiter
- 2000-2001 Studium „Biochemie/Molekularbiologie (Dipl.)“ an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
- 2001-2006 Studium „Chemie/Biologie für das Lehramt an Gymnasien“ an der Georg-August-Universität Göttingen
- 2006 Examen (Note 1,2)
- 2007-2008 Promotionsstudium Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen (AK Klingbeil), Hilfskraft in der Lehramtsausbildung (Betreuung von Praktika)