



2 Einleitung

Die Nanotechnologie hat sich heutzutage zu einem stark diversifizierten Feld entwickelt, deren Anwendungsbereich von der Medizin (z.B. Behandlung / Erkennung von Krebszellen) [1, 2] über Energiespeichersysteme [3] bis hin zu neuartigen Baumaterialien reicht [4, 5]. Als eine Schlüsseltechnologie des 21ten Jahrhunderts hat die Nanotechnologie schon lange den Schritt aus der reinen Grundlagenforschung hin zu marktfähigen Produkten gemacht. Laut einer Untersuchung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung des Jahres 2011 belief sich das Marktpotential nanobasierter bzw. „nano-optimierter“ Produkte auf ungefähr eine Billion US-Dollar im Jahr und wird sich schätzungsweise bis zum Jahr 2015 verdreifachen [6]. Als „enabling technology“ [6] reicht die Nanotechnologie auch in weitere Forschungs- und Anwendungsfelder hinein. Ein solches Zukunftsfeld, das wesentliche Anknüpfungspunkte zur Nanotechnologie besitzt, ist die druckbare Elektronik, die über günstige Herstellungsprozesse einen weiterreichenden Einsatz elektronischer Bauteile sowie die Verwendung neuartiger Materialien wie organischen Halbleitern zur Verbesserung bestehender Produkte denkbar macht. Während bisher Display- und besonders organischer Leuchtdioden (OLED-) Beleuchtungsanwendungen für den Großteil der Umsätze im Bereich der druckbaren Elektronik sorgten, besitzt diese Schlüsseltechnologie das Potential tiefgreifender technologischer Veränderungen mit großen gesellschaftlichen Auswirkungen [7]. So könnte die günstige Massenproduktion von radio frequency identification (RFID)-Chips oder anderer Logikelemente eine Informationsrevolution befeuern, die „intelligente“ Produkte (z.B. miteinander kommunizierende Haushaltsgeräte zum effizienten Einsatz von Energie, Kleidung, die Vitalfunktionen überwacht) zu einem Bestandteil jedes Haushaltes machen oder durch die Produktion großflächiger (organischer) Solarzellen einen Beitrag zur nachhaltigeren Energieerzeugung liefern kann [7].

Im Vergleich zur gesamten Nanotechnologie ist die wirtschaftliche Bedeutung der druckbaren Elektronik gering. Für das Jahr 2011 wurden die Umsätze der druckbaren Elektronik auf 2,2 Milliarden Dollar geschätzt, wobei bis 2021 ein Anstieg der Umsätze auf 44,2 Milliarden Dollar durch die Organic Electronic Association (OEA) und IDTechEX prognostiziert wird [7]. Eine Kombination der Nanotechnologie mit den Prozessen der druckbaren Elektronik könnte in der Lage sein, neuartige Produkte wie



z.B. Hybridsolarzellen oder gedruckte anorganische LEDs zu realisieren [8, 9] und diese kostengünstig und großflächig zum Einsatz zu bringen.

Sowohl in der Nanotechnologie als auch in der druckbaren Elektronik stehen Halbleitermaterialien im Zentrum der Aktivitäten aus Forschung und Industrie und bilden nach wie vor das Rückgrat der Elektronik. Silizium ist das bisher weitreichendste genutzte Halbleitermaterial, auf dessen technologischem Fundament die Mehrheit der integrierten Schaltkreise, die hinter Produkten wie Computer, Smartphones, Flüssigkristalldisplays oder Digitalkameras stehen, basieren. Demgegenüber ist die Verbreitung des Halbleiters $\beta\text{-FeSi}_2$ in konkreten Anwendungen gering. Jedoch besteht seit vielen Jahren ein andauerndes Interesse an $\beta\text{-FeSi}_2$, da es aufgrund seiner Umweltverträglichkeit, der (quasi) direkten Bandlücke und seiner im Vergleich zu Silizium höheren Absorbanz als mögliche Alternative zu Silizium gilt (vgl. Kap. 3.2) und ebenso wie Silizium aus ubiquitär verfügbaren Materialien herstellbar ist [10]. Als Nanomaterial gelangte Silizium durch die Entdeckung der Photolumineszenz (PL) an nanoporösem Silizium durch Canham et al. [11] in den Fokus der Wissenschaft. Dies erweiterte das potentielle Einsatzspektrum des Siliziums um medizinische- wie auch optische Anwendungen (siehe Kap. 3.1). Als entscheidender Baustein, um das volle Potential dieses Materials nutzbar zu machen, erwies sich dabei die Oberflächenmodifikation der Partikel. In erster Linie stand bisher die Funktionalisierung kleiner (< 5 nm) und damit PL-aktiver Si-Partikel im Vordergrund, während kaum Literatur zur Oberflächenmodifikation größerer Nanopartikel (< 50 nm) vorliegt. Mehrere Forschungsgruppen berichteten von signifikanten Problemen bei der Funktionalisierung und Stabilisierung der Siliziumnanopartikel im mittleren Größenbereich (5–50 nm) [12-14]. Weiterhin existieren nur vereinzelte, nicht einheitliche Ansätze zur Beschreibung des Ladungstransportes in Ensembles der funktionalisierten Siliziumnanopartikel, so dass es nicht möglich ist, ein klares und vollständiges Bild der elektrischen Leitung in diesen Partikelnetzwerken zu entwerfen. Im Gegensatz zum Silizium existieren in der Literatur kaum Berichte über nanopartikuläres $\beta\text{-FeSi}_2$, da seine Herstellung herausfordernd ist (vgl. Kap. 3.2.3), was zur Folge hat, dass nahezu keine Informationen bezüglich seiner Eigenschaften bekannt sind und es nicht möglich ist, das Anwendungspotential dieses Materials einzuschätzen.

Vor diesem Hintergrund widmet sich diese Arbeit der Erforschung von Verfahren zur Oberflächenmodifikation von Silizium- und $\beta\text{-FeSi}_2$ -Nanopartikeln, die industriellen Aspekten, wie Skalierbarkeit und Ökonomie Rechnung tragen und dabei eine optimale Flexibilität hinsichtlich der Größe der verwendeten Partikel erlaubt, ohne Einschränkungen hinsichtlich Oxidationsstabilität und Dispergierbarkeit hinnehmen zu müssen.



Im weiteren Teil dieser Arbeit wird nanopartikuläres β -FeSi₂ eingehender betrachtet. Die Herstellung des β -FeSi₂ in nanopartikulärer Form bietet die Möglichkeit neue Einsatzspektren und günstige Produktionsprozesse zu erschließen. Hier gilt es, die Basis für die potentielle Verwertung dieses Stoffes zu legen, indem stabile Dispersionen hergestellt werden und einen Überblick hinsichtlich der fundamentalen Eigenschaften dieser Partikel zu gewinnen. Dieser dient dazu, die zukünftigen Chancen als auch Limitierungen des nanopartikulären β -FeSi₂ einschätzen zu können. Hierbei betritt diese Arbeit in vielen Bereichen Neuland, da die Charakteristika dieser β -FeSi₂-Nanopartikel weitestgehend unerforscht sind. Abschließend werden die elektrischen Eigenschaften der β -FeSi₂- und funktionalisierten Silizium-Nanopartikel untersucht um Aussagen über den Prozess des Ladungstransportes in den Partikelensembles dieser Materialien treffen zu können.

3 Grundlagen

3.1 Siliziumnanopartikel

Siliziumnanopartikel sind aufgrund ihres breiten Anwendungsspektrums ein aktuelles Forschungsthema. Ihr potentieller Einsatzbereich umfasst sowohl die Medizin, Biologie, Elektronik und Optoelektronik und nicht zuletzt die Photovoltaik. Konkret wird die Verwendung der Siliziumnanopartikel unter anderem für Biomarker [15, 16] Leuchtdioden [17, 18], Speichermedien [19, 20], Lithium-Ionenbatterien [21, 22] und Solarzellen [23, 24] erforscht. Für den Großteil der medizinischen und optischen Anwendungsbereiche spielt der Quantenconfinement Effekt eine zentrale Rolle, der dazu führt, dass kleine Siliziumnanopartikel (< 5 nm) eine Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich zeigen [11, 25, 26]. Als Folge dieser vielversprechenden Möglichkeiten wurde eine Vielzahl technologischer Verfahren zur Herstellung von Siliziumnanopartikeln entwickelt.

3.1.1 Herstellung von Siliziumnanopartikeln

Folgendes Kapitel folgt in Teilen den Darstellungen von [9, 27, 28].

Neben einer Darstellung der wichtigsten Methoden zur Synthese von Siliziumnanopartikeln soll hier auch eine Bewertung derselben vorgenommen werden. Aufgrund der methodischen Vielfalt ist eine Kategorisierung schwierig und eine Evaluierung der Herstellungsmethoden anhand der Qualität des Endproduktes wenig zielführend. Mit Blick auf eine potentielle kommerzielle Nutzung der Siliziumnanopartikel sollen im Folgenden auch Aspekte wie die ökonomische Realisierung anwendungstechnisch relevanter Produktmengen, oder die Kompatibilität zu nachfolgenden Prozessschritten mit in die Bewertung einfließen.

Eine grobe Einteilung der Herstellungsmethoden für Siliziumnanopartikel lässt sich anhand der ihnen zugrundeliegenden Prozesstechniken treffen. Physikalische Techniken umfassen im Wesentlichen trockene Prozesse, unter anderem Ionenimplantation mittels Si^+ -Ionen in Quarzglas und Si-Wafer [29, 30], Mahlen [31, 32] und verschiedene Ablationstechniken, sei es durch Laser oder durch Funkenent-



ladung [33-35]. Chemische Methoden hingegen finden vorrangig in der Flüssigphase statt. Als Ausgangsmaterialien dienen hierbei zumeist Alkoxysilane oder Siliziumhalogenide. Diese werden beispielsweise mit Zintl-Salzen [36, 37], Natrium [38, 39] und Hydriden (in erster Linie Lithiumaluminumhydrid) [40, 41] reduziert oder durch die Umsetzung mit Siliziden hergestellt [42, 43]. Die erfolgreichste nasschemische Methode ermöglicht durch Micellensynthese die Partikelgröße mit hoher Präzision zu steuern, sowie eine In-situ-Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche für spezifische Anwendungen zu ermöglichen [44-47]. Neben den geschilderten Techniken existieren Herstellungsmethoden, denen sowohl chemische wie auch physikalische Prinzipien zugrunde liegen. Hierzu gehören elektrochemische Ätzprozesse [48, 49] sowie die *Gasphasensynthese*. Während nasschemische Prozesse im Hinblick auf Größenkontrolle und Prozessierungsvariabilität vor allem bei einer weiteren Funktionalisierung momentan eine führende Stellung einnehmen, sind die realisierbaren Produktionsraten für die micellengesteuerten Synthesen im Allgemeinen relativ gering. Allerdings sind Syntheserouten bekannt, die eine Produktion im Grammmaßstab erlauben [44]. Für großskalige Synthesen bieten sich jedoch in erster Linie Gasphasenprozesse an, die eine Hochskalierung auf industrielle Maßstäbe ermöglichen. Bei diesen Verfahren erfolgt die Partikelherstellung standardmäßig durch die Zersetzung von Prekursoren, im Falle von Silizium durch Zersetzung von Silanen. Im Falle der laserbasierten Gasphasen-Prozesse [50-53], wird das Silan durch die Lichtabsorption pyrolysiert, wobei der Fokus dieses Prozesses auf der Herstellung kleiner lumineszierender Partikel liegt. Die Partikel selbst entstehen in erster Linie durch Koagulation der bei der Zersetzung des Silans entstehenden Siliziumatome. In CVD-Prozessen [54, 55] findet zumeist eine thermische Spaltung der Silane an einem Filament statt, die eigentliche Partikelbildung erfolgt jedoch durch einen heterogenen Nukleationsprozess auf dem geheizten Substrat. Die geringen Durchsatzraten und die Notwendigkeit eines Substrates zum Abscheiden der Partikel verhinderten bisher eine weitreichende Verwendung der CVD-Prozesse zur Herstellung von Siliziumnanopartikeln. Heißwandreaktor-Synthese, eines der weitverbreitetsten Verfahren zur Gasphasensynthese nichtoxidischer Nanopartikel [56], wird ebenfalls zur Herstellung von Siliziumnanopartikeln verwendet [57-60]. Trotz der bisher erzielten Fortschritte [58] führt dieses Verfahren im Allgemeinen zu stark aggregierten und teilweise versinterten Partikelensembles mit großen Agglomeraten. Im Gegenzug ermöglicht das Verfahren allerdings sehr große Synthesemengen in einem kontinuierlichen Prozess, die sich mit vergleichsweise geringem Aufwand vom Labor- zum Technikums-Maßstab aufskalieren lassen [61]. Plasmabasierte Syntheseprozesse stellen eine Alternative zu den genannten Methoden dar. Thermische Plasmaprozesse (bei denen Ionen und Elektronen dieselbe Temperatur aufweisen) zur Siliziumnanopartikelherzeugung, sind bisher kaum in der Forschung vertreten, besitzen aber infolge ihrer einfachen und schnellen Synthese großes industrielles Potential. Im Fokus dieser Prozesse stand bisher die Herstellung harter

und abrasionsresistenter Partikelbeschichtungen, anstatt der Synthese von Siliziumnanopartikeln für optische und elektronische Anwendungen, da die Partikel bisher nicht dieselben elektrischen und optischen Qualitäten erreichen wie sie für Siliziumnanopartikel aus nichtthermische Plasmen (bei denen die Elektronen höhere Temperaturen als die Ionen aufweisen) bekannt sind [62, 63]. Der inhärente Vorteil der im Folgenden geschilderten nichtthermischen, plasmabasierten Synthesen liegt darin begründet, dass sich die entstehenden Partikel während des Entstehungsprozesses unipolar aufladen und damit eine repulsive Wechselwirkung aufeinander ausüben. Bis zu einer gewissen Partikelgröße vermindert dies die Aggregation der Partikel [64, 65]. Zudem wird bei der Verwendung nichtthermischer Plasmen für die Synthese ein Zusammensintern der Partikel infolge der geringen thermischen Energie des Prozesses unterdrückt. Hierbei sind von Seiten der Forschung, zwei unterschiedliche Methoden zur plasmagestützten Synthese von Siliziumnanopartikeln (Si-NPs) herauszuheben. Die von Kortshagen et al. eingeführte Syntheseroute, basierend auf einem Radiofrequenzplasma [64-66], erlaubt die Herstellung von Partikeln mit guten Lumineszenzeigenschaften, hohen Quanteneffizienzen und geringen Defektdichten. Zudem wurde gezeigt, dass auch eine In-situ-Funktionalisierung der Siliziumpartikel möglich ist [67, 68]. Der entscheidende Nachteil dieser Methode besteht in den geringen erreichbaren Produktionsraten die bis dato nicht signifikant gesteigert werden konnten [68, 69]. Demgegenüber steht die von unserer Gruppe eingesetzte Methode der Partikelsynthese mittels eines Mikrowellenplasmas das deutlich höhere Produktionsraten bis hin zum Technikums-Maßstab bietet und auch die Synthese mittelgroßer Partikel (≤ 50 nm) ermöglicht [61, 70, 71].

3.1.2 Wasserstoffterminierung von Siliziumnanopartikeln

Folgendes Kapitel folgt in Teilen der Darstellung von [72, 73].

Mit Ausnahme der chemisch synthetisierten Si-NP (die zumeist eine Cl-Terminierung aufweisen vgl. [36, 37]), liegen bei der Mehrzahl der in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Herstellungsmethoden die Siliziumnanopartikel unmittelbar nach ihrer Herstellung entweder in oberflächen-oxidiert oder in wasserstoffterminierter Form vor, die jedoch innerhalb kurzer Zeit bei Umgebungsbedingungen ebenfalls zur Bildung einer Oxidschicht auf den Partikeln führt. Für viele potentielle Anwendungen stellt die native Oxidhülle ein substantielles Problem dar, was in vielen Fällen ihre Entfernung nötig macht. Beispielsweise führt der elektrisch isolierende Charakter der SiO_x -Hülle zu Problemen bei der Implementierung der Siliziumnanopartikel in elektronische Schaltkreise. Auch die optischen Eigenschaften des nanopartikulären Siliziums werden durch die Oxidhülle negativ beeinflusst, da sie zur

einer Dipol-verbotenen Photolumineszenz-Emission im gelb- roten Spektralbereich, mit vergleichsweise langen Rekombinationszeiten in der Größenordnung von 10^{-3} s führt. Dadurch wird die in den meisten Fällen erwünschte Photolumineszenz des Partikelkerns abgeschwächt, oder sogar unterdrückt [74-76], wodurch die Einsatzmöglichkeiten der oxidierten Partikel in (elektro-)optischen Bauteilen begrenzt wird.

Zumeist wird die Oxidschicht mittels Flusssäure beseitigt, ein Prozess, der eine wasserstoffterminierte Oberfläche hinterlässt, die ihrerseits den Startpunkt für weitere Funktionalisierungsreaktionen darstellt, wie sie im nachfolgenden Kapitel beschrieben werden. Der erste Schritt der SiO_2 -Abstraktion, die aus einem mehrstufigen Prozess besteht in dem reaktive Zwischenspezies wie H_2F_2 und HF_2^- involviert sind, findet sich in den grundlegenden Arbeiten von Knotter und Warren [77, 78]. Als vorläufiges Endprodukt entsteht eine fluoridgesättigte Oberfläche, die mit der Flusssäure weiter reagiert.

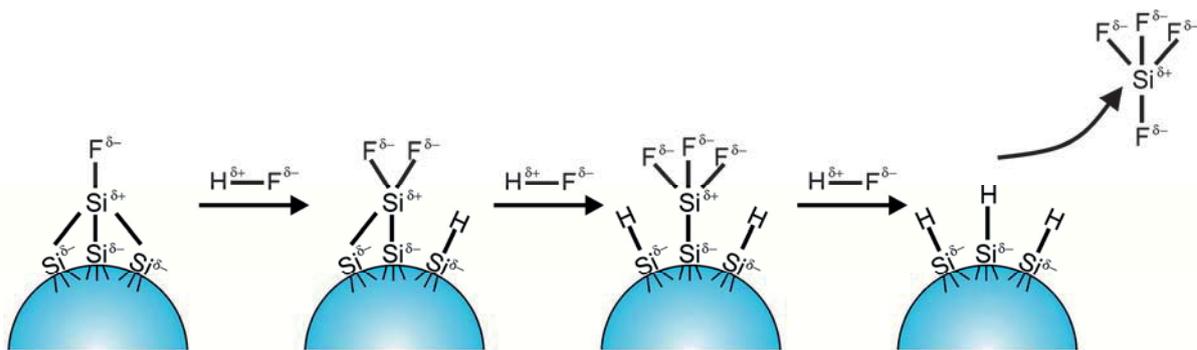


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Wasserstoffterminierung mit Flusssäure. Nach [72].

Wie dem in Abbildung 3.1 gezeigten Schema zu entnehmen ist, induziert das nach Entfernen der Oxidschicht verbliebene Fluor aufgrund seiner hohen Elektronegativität eine positive Partialladung ($\delta +$) an dem ihm zugeordneten Siliziumatom. Im Gegenzug induziert das fluoridierte Siliziumatom eine negative Polarisation ($\delta -$) an seinen übrigen Siliziumbindungspartnern. Die daraus resultierende Polarisation der Si-Si-Bindung erleichtert nun den Angriff der Flusssäure. Infolgedessen wird die Si-Si-Bindung gebrochen und ein weiteres Fluoratom wird an das zuvor bereits positiv polarisierte Siliziumatom addiert, während das verbliebene Si-Atom nunmehr wasserstoffterminiert ist. Nun weist das zweifach fluorierte Siliziumatom eine noch stärkere Polarisierung auf, wodurch die übrigen Si-Si-Bindungen noch einfacher gebrochen werden können und letztendlich das endständige Silizium als SiF_4 abgeht und eine wasserstoffterminierte Oberfläche zurücklässt [72].

3.1.3 Funktionalisierung von Siliziumnanopartikeln

Funktionalisierung beschreibt die gezielte Modifizierung oder auch Erweiterung der Eigenschaften bestimmter Stoffe durch das Einbringen neuer chemischer Gruppen oder Elemente bzw. den Austausch derselben. Durch die Modifikation der Oberflächeneigenschaften von Si-NP (siehe auch Kap. 3.1.2) kann die Leistungsfähigkeit gegenüber den unbehandelten Partikeln gesteigert und spezifisch auf die gewünschte Anwendung optimiert werden. Einer der Hauptgründe für die Funktionalisierung von Si-NP stellt aufgrund der in Kap. 3.1.2 geschilderten Probleme mit der Sauerstoffhülle, der Wunsch nach einem oxidationsresistenten Material dar. Vorwiegend wird versucht, die Siliziumoberflächen mit organischen Molekülen unter Ausbildung einer Si-C-Bindung vor der Reoxidation zu schützen, die trotz ihrer geringeren Bindungsstärke (Si-C 369 kJ/mol vs. Si-O 452 kJ/mol) einen soliden Schutz bietet [73, 79, 80]. Darüber hinaus nimmt die Funktionalisierung signifikanten Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften eines daraus hergestellten Nanopartikelensembles [81-83] wie z.B. gedruckter Schichten und modifiziert die optischen Eigenschaften der Partikel. Die hierbei realisierbaren Effekte beinhalten beispielsweise eine Verschiebung der Emissionswellenlänge, Beeinflussung der Bandlücke, verkürzte Rekombinationszeiten in Verbindung mit einem Wechsel der Exzitonrekombinationscharakteristik sowie die Möglichkeit, resonante elektronische Oberflächenzustände zu erzeugen [25, 26, 74, 84, 85]. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Funktionalisierung ist die Generierung hydrophober oder hydrophiler Oberflächen [15, 26, 86, 87], wodurch die modifizierten Partikel in polaren und unpolaren Lösemitteln dispergiert werden können. Idealerweise werden dabei sowohl die gewünschten elektrischen, optischen und oxidationsresistenten Eigenschaften als auch die benötigte Dispergierbarkeit miteinander verbunden. Der Dispergierbarkeit kommt dabei eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zu, da sie für viele der potentiellen Einsatzmöglichkeiten, sei es als Tinte für gedruckte elektrische bzw. opto-elektronische Bauteile oder als Injektions- bzw. Infiltrationslösung für Biomarker, fundamental ist.

Für einen Großteil der nasschemischen Partikelsynthese-Methoden ist der Funktionalisierungsprozess untrennbar mit der Synthese der Partikel verknüpft. Ungeachtet des großen Potentials und der Variabilität dieser nasschemischen Syntheserouten sind die so hergestellten Partikel aufgrund ihrer Oberflächenterminierung nicht mit dem in dieser Arbeit vorliegenden Material zu vergleichen. Dies gilt auch für die Reinheit und Beschaffenheit der kristallinen Kerne, die sich z.B. im Falle der Synthese mit Lithiumaluminiumhydrid in Ihren Eigenschaften von den hier verwendeten Gasphasensynthetisierten Silizium-Nanokristallen unterscheiden [44, 47, 87, 88]. Aus diesen Gründen wird auf



Partikel und Funktionalisierung aus diesen Herstellungsprozessen im Folgenden nicht weiter eingegangen.

Eines der ersten Beispiele für die Funktionalisierung einer wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche mittels Hydrosilylierung wurde von Linford et al. [89, 90] gezeigt. Diese Methode stellt nach wie vor die Grundlage für die meisten Funktionalisierungsexperimente an Silizium dar. Es existiert eine Fülle an Möglichkeiten, organische Moleküle (nasschemisch) auf Siliziumoberflächen abzuscheiden. Diese reichen von radikalisch, thermisch, elektro- und photochemisch induzierten Reaktionen bis hin zu über Metallkomplexe (katalytisch) moderierte Synthesen (z.B. über Platinkomplexe, Lewis-Säuren, Grignard-Reaktionen, etc.) [90, 91].

Im Folgenden werden die wichtigsten Funktionalisierungsrouten detaillierter betrachtet und einer kritischen Wertung hinsichtlich ihres Anwendungspotentials unterzogen.

Funktionalisierungsmethoden von Swihart et al. [15, 92-95]

Die von Swihart et al. und Partnergruppen verwendeten Siliziumnanopartikel werden gewöhnlich durch Laserpyrolyse von Silan, vereinzelt auch durch das Ätzen eines siliziumreichen SiO_x -Pulvers gewonnen. Sowohl um den Partikeldurchmesser für PI-Anwendungen zu verkleinern, als auch um eine effiziente Oberflächenterminierung (Wasserstoffterminierung) zu erhalten, wird eine Mischung aus Salpeter- und Flusssäure eingesetzt. Durch UV-induzierte photochemische Reaktionen wurden verschiedene Alkene, Carbonsäuren, Amine, Styrol und Phospholipid-Micellen an die Partikeloberfläche aufgebracht und Dispersionen der solcherart modifizierten Partikel in verschiedensten Medien (erfolgreich) realisiert. Diese Methoden wurden bis dato ausschließlich für Partikel ($< 5 \text{ nm}$) eingesetzt, die eine Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich aufweisen. Je nach Art der eingesetzten Funktionalisierungsreagenzien variierte die Oxidation der modifizierten Partikel deutlich [15, 92-95], die detektierte IR-Intensität des wasserstoffterminierten Siliziums war dagegen niedrig. Da eine substanzielle Oxidation der Partikel als Merkmal einer unzureichenden Schutzwirkung betrachtet werden kann, andererseits die geringe Anzahl an Si-H-Bindungen als ein Anzeichen für eine vollständige Umsetzung der Oberflächenatome durch die Hydrosilylierung gilt, (obgleich dies nur mit Einschränkungen zutrifft), ist eine Beurteilung der Effektivität der geschilderten Verfahren kaum möglich. Ein potentiell Problem aller zuvor geschilderten Methoden besteht darin, dass sie kaum auf größere Entitäten (Partikel) übertragbar sind, da der notwendige HNO_3/HF -Ätzschritt zwangsläufig (in den geschilderten Fällen auch erwünscht) die Partikelgröße reduziert und UV-initiierten Reaktionen zu Schwierigkeiten bei der Funktionalisierung selbst geringfügig größerer Partikel führen können [12].

Funktionalisierungsmethoden von Klingbeil et al. [96]

Klingbeil et al. behandelten kristalline Siliziumnanopartikel aus Mikrowellen- und Heißwandreaktor mit gasförmigem Fluorwasserstoff (HF) in einem Monellzylinder und funktionalisierten diese anschließend thermisch mit 1-Alkenen sowie Cyclohexen in einer Eintopf-Synthese. Bemerkenswert ist das völlige Fehlen des Siliziumwasserstoffsignals in den FT-IR-Analysen, was auf eine vollständige Umsetzung der Oberflächenbindungen innerhalb der Funktionalisierungsreaktion hinweist. Unerwartet ist aufgrund der verwendeten Alkenfunktionalisierung die Tatsache, dass die Partikel stark aggregiert und scheinbar in einer einhüllenden, organischen Matrix eingebettet sind. Darüber hinaus wurde anhand von FT-IR-Messungen zum ersten Mal die Anwesenheit von F-Si-CH₂-Schwingungen postuliert, die eine Aussage hinsichtlich der Oxidation dieser Partikel verhindert, da sowohl die Si-O-Si-Schwingungen, als auch die F-Si-CH₂-Signale im selben Wellenzahlbereich liegen. Potentielle Nachteile dieses Prozesses ergeben sich aus der starken Partikelaggregation, sowie der sehr aufwändigen und unter Sicherheitsaspekten kritischen Synthese. Zudem führt diese Prozessierungsmethode zu einer signifikanten Größenreduktion der Primärpartikel von 25 nm (für Partikel aus dem Heißwandreaktor) bzw. 6–11 nm (für Partikel aus dem Mikrowellenreaktor) auf 2–3 nm [96]. Für die Herstellung photolumineszierender Proben ist dies durchaus ein vorteilhafter Aspekt, beschränkt jedoch die Anwendung dieser Funktionalisierungsrouten auf die Synthese kleiner Nanopartikel.

Funktionalisierungsmethoden von Veinot et al. [12, 97, 98]

Durch Tempern und anschließende Flusssäurebehandlung von aus Wasserstoff-Silsesquioxan generierten Siliziumnanokristalliten wurden von Veinot et al. durch photoinduzierte Reaktionen mit Strahlung im nahen UV-Bereich Siliziumnanopartikel mit Carbonsäuren, Alkenen und Alkinen sowie Phenylacetylen funktionalisiert. Viele Proben wiesen relativ große Sauerstoffsignale im Infraroten auf, jedoch liegt der Fokus dieser Arbeiten in der Aufklärung fundamentaler Eigenschaften funktionalisierter Si-NP wie z.B. dem Einfluss der Partikelgröße auf die Funktionalisierungsreaktion, der Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Oberflächenfunktionalisierung oder dem Einfluss der Kettenlänge von Carbonsäure-Funktionalisierungen auf die Oxidation und optische Stabilität der Proben [12, 97, 98]. Dementsprechend wurden kaum Messdaten erhoben, die eine Beurteilung der Oxidationsstabilität oder der Dispergierbarkeit zulassen.

Funktionalisierungsmethoden von Kortshagen et al. [66-68, 99]

Kortshagen et al. verwendeten ebenfalls eine thermische Funktionalisierung in der Flüssigphase um eine gewisse Oxidationsstabilität als auch verbesserte PL-Eigenschaften zu erhalten. Bei den für die