

Selbstorganisierte Überstrukturen aus Nanoteilchen

Horst Weller*

Das Forschungsgebiet der nanostrukturierten Systeme hat sich im letzten Jahrzehnt so rasant entwickelt wie kaum ein anderes in der Physikalischen Chemie der letzten 50 Jahre. Der Grund für das rege Forschungsinteresse ergibt sich unmittelbar aus den Abmessungen der ultrakleinen Festkörper. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen so stark zu, daß schließlich die Materialeigenschaften stärker von Oberflächenatomen als von den „klassischen“ Gitteratomen bestimmt werden. Neben solchen Oberflächeneffekten tritt bei Halbleitern und Metallen im Nanometerbereich eine drastische Veränderung der elektronischen Struktur auf, man spricht von einem größeninduzierten Quantisierungseffekt. Dieser ist auf die räumliche Begrenzung der Elektronen und Löcher in den Teilchen zurückzuführen. In der Sichtweise der Festkörperphysik sind die „Nanoteilchen“, die auch Q-Teilchen, Nanocluster, Nanokristallite, Quantenpunkte oder künstliche Atome genannt werden, ein eindrucksvolles Beispiel für das quantenmechanische Modell eines „Teilchens im dreidimensionalen Kasten“. Der Chemiker neigt vielleicht eher zu dem Bild, daß die Überlappung der zahlreichen Atomorbitale in den Teilchen bereits zu einer Fülle neuartiger Zustände führt, die Energiebänder des makroskopischen Festkörpers jedoch noch nicht ausgeprägt sind. Es ist leicht ersichtlich, daß die optischen, katalytischen, optoelektronischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Partikel sehr stark von denen der kompakten Festkörper abweichen. Man spricht heute sogar von einem neuen Aggregatzustand der Materie bei diesem Bereich zwischen Molekül und Festkörper.

Während das erste Jahrzehnt dieser Forschung von der Untersuchung der größenabhängigen Eigenschaften der Teilchen und, als Voraussetzung für immer genauere Messungen, von der Entwicklung immer besserer Präparations- und Charakterisierungsverfahren für monodisperse Proben geprägt war, etabliert sich in jüngster Zeit eine neue Forschungsrichtung mit dem Ziel, individuelle Teilchen in zwei- und dreidimensionalen Übergittern anzuordnen und die kollektiven Eigenschaften, die sich aus der Wechselwirkung der Teilchen untereinander ergeben, zu erforschen. Hierbei sind ähnlich spektakuläre Ergebnisse zu erwarten wie bei der Größenvariation der isolierten Teilchen.

Geordnete Überstrukturen aus mikrometergroßen Teilchen kennt man in der Kolloidchemie schon seit längerem; deren Bildung ist auf das sogenannte sekundäre Minimum in den Po-

tentialkurven der Kolloide zurückzuführen. Bei Nanoteilchen ist dieses sekundäre Minimum zu klein, um strukturbestimmend wirksam zu werden, und Überstrukturen können sich nur bilden, indem sich die Teilchen mit ihren Liganden- oder Stabilisatorhüllen direkt berühren. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür findet sich in der Natur bei den Opalen, bei denen Siliciumdioxid-Partikel mit Durchmessern von ca. 100 bis 500 nm ein wohlgeordnetes Übergitter formen, welches letztlich die faszinierenden Interferenzfarben dieser Edelsteine verursacht. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für die Kristallisation von Metall- und Halbleiter-Nanopartikeln. Erste Erfolge wurden mit etwa 7 nm großen Eisenoxid-Teilchen erzielt^[1], und es folgten Arbeiten über zweidimensionale Abscheidungen von Goldkolloiden auf Trägerfolien für die Elektronenmikroskopie^[2-4]. Geordnete Abscheidungen gibt es ferner bei ligandstabilisierten Au₅₅- und ähnlichen Clustern^[5, 6]. Um so bemerkenswerter ist eine kürzlich erschienene Arbeit von Bawendi und Mitarbeitern^[7], die eine ganze Serie von CdSe-Nanoteilchen mit Durchmessern zwischen 2 und 6 nm sowohl in geordneten dünnen Schichten als auch in kolloidalen Kristallen abgeschieden haben. In beiden Fällen erfolgte die Kristallisation nach dem bewährten Verfahren, daß eine Komponente eines Lösungsmittelgemisches, hier Octan/Octanol, langsam entfernt und so die Löslichkeit der Teilchen herabgesetzt wurde. Die Anordnung der Nanoteilchen in einem kubisch-flächenzentrierten Übergitter ist sehr anschaulich in hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie-(TEM)-Aufnahmen zu sehen und wird durch Röntgenpulverdiffraktogramme im Nah- und Weitwinkelbereich untermauert. Sehr eindrucksvoll erkennt man in den Diffraktogrammen, wie die jeweiligen Übergitterreflexe mit kleiner werdenden Teilchendurchmessern erwartungsgemäß zu größeren 2 θ -Werten verschoben werden.

Die Autoren fanden weiterhin, daß die Fluoreszenzspektren der kristallisierten CdSe-Teilchen langwellig verschoben sind gegenüber solchen, bei denen die Teilchen durch Verdünnung weit voneinander getrennt sind. Demgegenüber sind die Absorptionsspektren in beiden Proben identisch. Diese Ergebnisse werden als deutliche Indikatoren für die Teilchen-Teilchen-Koppelung im Übergitter angesehen. Über ähnliche spektroskopische Befunde wurde bereits früher bei CdS-Nanoclustern in Übergittern berichtet^[8]. Es ist sicherlich unstrittig, daß die Fluoreszenzverschiebung etwas mit den umgebenden Teilchen zu tun hat; ob es sich hierbei allerdings bereits um die Bildung kollektiver elektronischer Zustände handelt, bleibt eher fraglich, da auch triviale Erklärungsmöglichkeiten wie die Veränderung der Dielektrizitätskonstante der Umgebung oder Reabsorption nicht ausge-

[*] Prof. Dr. H. Weller
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Bundesstraße 45, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. +40/41 23-34 52

geschlossen werden können. Man darf also auf weitere Ergebnisse gespannt sein.

In eleganter Weise läßt sich der Abstand zwischen den Nanoteilchen durch Wahl der Liganden einstellen. Dies wurde bereits an Goldpartikeln gezeigt^[3], und auch Bawendi et al. demonstrierten dies sehr eindrucksvoll anhand der Pulverdiffraktogramme von 4.8 nm großen Kristalliten mit Tributylphosphanoxid, Trioctylphosphanoxid und Hexadecylphosphat als Liganden. Der Abstand zwischen den Teilchen verändert sich dabei von 0.7 auf 1.7 nm.

Leider sind die Nanocluster-Kristalle nach Bawendis Methode bisher nur wenige Mikrometer groß, so daß eine genaue Bestimmung der Atomkoordinaten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bisher noch nicht gelang. Für etwas kleinere Nanocluster (ca. 1–4 nm) von CdS, Cu₂Te und ähnlichen Verbindungen findet man dagegen in jüngster Zeit solche Einkristalldaten. Besonders hervorzuheben ist hier sicherlich die Kristallisation und Charakterisierung von [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh)₃₀] – einem der größten bisher kristallisierten Cluster – von Fenske und Mitarbeitern^[9]. Bei halbleitenden Materialien gab es kürzlich bemerkenswerte Veröffentlichungen über CdS-Nanocluster. Nach den Pionierarbeiten von Dance und Mitarbeitern^[10], die zur Kristallisation von [N(CH₃)₄]₂[Cd₁₇S₄(SPh)₂₈] führten, gelang Herron et al.^[11] die Strukturaufklärung kristallisierter, elektrisch neutraler [Cd₃₂S₁₄(SPh)₃₆] · 4 DMF-Nanocluster (DMF = Dimethylformamid), und Voßmeyer et al.^[8,12] berichteten über entsprechende Ergebnisse mit [Cd₁₇S₄(SCH₂CH₂OH)₂₆] und [Cd₃₂S₁₄(SCH₂CH(OH)CH₃)₃₆] · 4 H₂O. In allen Fällen haben die Cluster selbst eine pyramidale Struktur, die einen Ausschnitt aus dem makroskopischen Zinkblende-Gitter darstellt (Abb. 1).

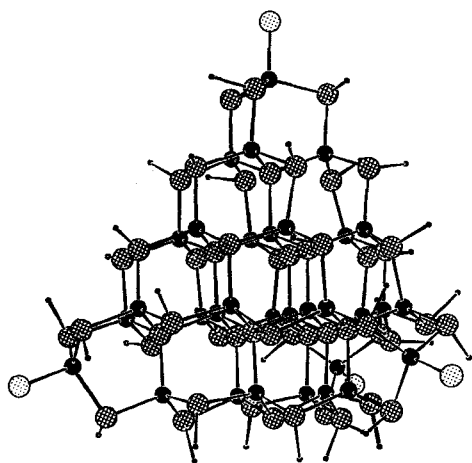


Abb. 1. Struktur des Cd₃₂S₁₄(SR)₃₆-Nanoclusters (● = Cd, ⊗ = S, ○ = H₂O oder DMF) [12]. Der Übersichtlichkeit halber sind die Liganden nur angedeutet. Der Cd₁₇S₄(SR)₂₆-Cluster hat eine sehr ähnliche Struktur, der Pyramide fehlt lediglich die unterste Lage von Cd- und S-Atomen, und an den Clusterecken befinden sich statt der Lösungsmittelmoleküle verbrückende SR-Gruppen. R' = CH₂CH(OH)CH₃, R = CH₂CH₂OH.

Die Übergitterstrukturen dagegen variieren sehr stark. So bildet der neutrale Cd₁₇S₄(SR)₂₆-Cluster ein durch Schwefelbrücken kovalent über die Clusterecken verknüpftes Übergitter, dessen Struktur interessanterweise mit der der inneren Kristallstruktur der einzelnen Cluster übereinstimmt (Abb. 2). Die größeren Cd₃₂S₁₄(SR')₃₆-Cluster bilden van-der-Waals-Kristalle; trotz

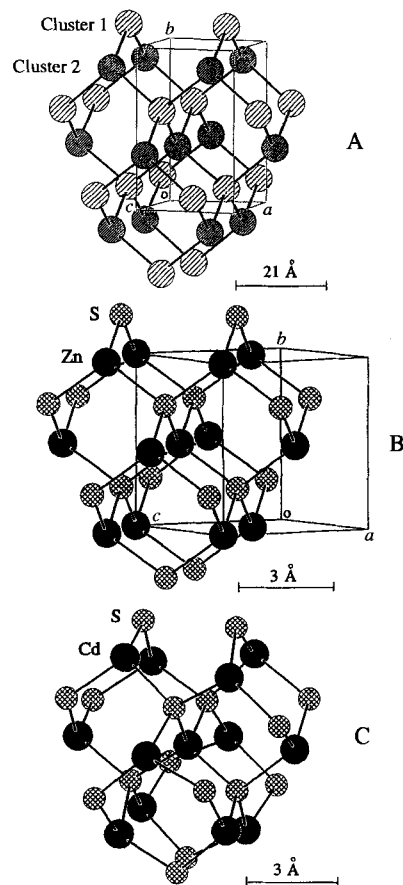


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Cd₁₇S₄(SR)₂₆-Übergitter (A, jeder Cluster ist hier nur als ein Punkt dargestellt) und innere Struktur der Cluster (C); zum Vergleich: Zinkblende-Gitter (B) [8]. Man erkennt sofort die Selbstähnlichkeit von Cluster und Übergitter. Cluster 1 und Cluster 2 im Teil A der Abbildung sind chemisch äquivalent, aber röntgenographisch unterscheidbar.

des gleichen Clusterkerns sind die Übergitter dieser Cluster gänzlich verschieden. Während der Thiophenol-stabilisierte Cluster ein dicht gepacktes primitives Gitter formt, bildet der Thiopropanol-stabilisierte Cluster ein rhomboedrisches Gitter, in dem die Cluster eine Doppelschichtstruktur aufbauen, die von etwa 4 nm großen und mit Wasser gefüllten Hohlräumen durchsetzt ist. Zudem sind die Absorptionsbanden der beiden Cluster in den optischen Spektren um ca. 30 nm gegeneinander verschoben. Offenbar spielt auch in diesem Größenbereich die Chemie der Liganden sowohl für die elektronische Struktur der Cluster wie auch für deren räumliche Anordnung im Übergitter eine wichtige Rolle. Interessanterweise findet sich die pyramidale Struktur des Cd₃₂S₁₄(SR')₃₆-Clusters auch bei anderen Verbindungen, z.B. [Hg₃₂Se₁₄(SePh₃)₃₆], wieder^[13].

Ein vielversprechender Ansatz zur Nanostrukturierung durch Selbstorganisation mit polymer- und kolloidchemischen Verfahren wurde kürzlich für Goldteilchen beschrieben. Der Clou dieser Methode besteht darin, die Überstrukturen aus Kolloidphasen zur präparieren, hier aus Blockcopolymermicellen, und die einzelnen Micellen als Reaktionsraum für die Herstellung monodisperser Teilchen zu verwenden^[14–16]. Dieser Ansatz, die Synthese der Partikel über Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu steuern, ist zwar nicht neu, jedoch bieten die Blockcopolymer-systeme gegenüber den bisherigen, meist wenig erfolgreichen Versuchen entscheidende Vorteile: Die Polymerstrukturen sind weich genug, um bei der Teilchenbildung nicht zerstört zu werden, ein Problem, das bei den kristallinen anorganischen Wirtssystemen, z.B. den Zeolithen, sehr häufig auftritt. Zum anderen ist die Austauschdynamik der Blockcopolymermicellen so lang-

sam, daß die micellare Struktur während der Fällung der Teilchen erhalten bleibt, eine zwingende Voraussetzung für Wirt-Gast-Systeme, die bei herkömmlichen Seifenmicellen leider nicht gegeben ist. Blocklängen und Funktionalisierungen der Blöcke lassen sich relativ leicht verändern, was für die Optimierung der Materialeigenschaften überaus hilfreich ist. Abbildung 3 zeigt eine TEM-Aufnahme von abgeschiedenen Micellen, in deren Kernen nachträglich Goldteilchen durch Reduktion erzeugt wurden. Man erkennt sehr deutlich die dichte hexagonale Packung der Micellen, welche formgebend für das entstehende Übergitter der Goldteilchen ist.

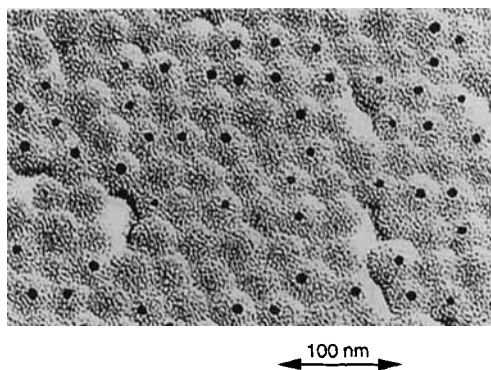


Abb. 3. TEM-Aufnahme von Goldteilchen in Polystyrol/Poly-4-vinylpyridin-Blockcopolymermicellen. Die Micellen wurden mit Goldsalzen beladen und auf einem Trägernetzchen abgeschieden. Die Reduktion der Goldteilchen erfolgte durch den Elektronenstrahl; andere Reduktionsverfahren sind jedoch auch möglich [16] (Abbildung mit freundlicher Genehmigung von M. Antonietti und E. Wenz).

Die Beispiele lassen erahnen, welche breite Variationspalette sich bei der Herstellung geordneter Nanocluster-Materialien eröffnet. Denkt man zudem noch an die Möglichkeit, Nanocluster verschiedener Größe oder Zusammensetzung in einem Übergit-

ter zu vereinen, wie es die Natur im Falle einiger Opale tut, so wird unmittelbar ersichtlich, wie erfolgversprechend dieses Forschungsgebiet ist. Es ist faszinierend, daß es gerade selbstordnende Kräfte der Natur sind, die den Aufbau derart komplexer Strukturen ermöglichen, und so könnte zumindest ein Teil der heute genutzten, überaus aufwendigen Apparaturen zur Nanostrukturierung in Zukunft dem Rundkolben und dem Becherglas weichen. Als Chemiker mag man sogar von einer neuen anorganischen Strukturchemie träumen, bei der die Nanoteilchen als Bausteine dienen wie die Atome in der molekularen Chemie^[17].

Stichworte: Cluster · Kolloide · Nanoteilchen · Selbstorganisation · Überstrukturen

- [1] M. D. Bentzon, J. van Wonerghem, S. Morup, A. Tholen, C. J. W. Koch, *Philos. Mag. B* **1989**, 60, 169.
- [2] U. Kreibitz, K. Fauth, C.-G. Granqvist, G. Schmid, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* **1990**, 169, 11.
- [3] M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6334.
- [4] M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 795.
- [5] G. Schön, U. Simon, *Coll. Polym. Sci.* **1995**, 273, 101.
- [6] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, C. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Lanzman, *Adv. Mater.* **1996**, im Druck.
- [7] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335.
- [8] T. Voßmeyer, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, 267, 1476.
- [9] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303.
- [10] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4863.
- [11] N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, 259, 1426.
- [12] T. Voßmeyer, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12881.
- [13] D. Fenske, Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [14] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1000.
- [15] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Mater.* **1996**, im Druck.
- [16] M. Antonietti, E. Wenz, persönliche Mitteilung.
- [17] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2311.