

Kern-Schale-Partikel

Mit einer Quantenausbeute von 70 % grün lumineszierende $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel mit einer Schale aus LaPO_4 **

Karsten Kömpe, Holger Borchert, Jörg Storz,
Arun Lobo, Sorin Adam, Thomas Möller und
Markus Haase*

Lumineszente Nanokristalle können als aktive Komponenten in Bildschirmen,^[1a] Lasern mit niedriger Schwellenenergie^[1b] und optischen Verstärkern^[1c] sowie als Marker für Biomoleküle^[1d] dienen, sofern ihre Photolumineszenz-Quantenausbeute hoch ist. In den letzten Jahren wurden deshalb Strategien entwickelt, um Energieverlustprozesse an der Partikeloberfläche zu verringern und so die Quantenausbeute von Nanopartikeln deutlich zu erhöhen. Im Fall der Halbleiter-Nanopartikel konnte dies erreicht werden, indem man um jeden Nanokristall eine kristalline Schale aus einem geeigneten Material mit großer Energielücke epitaktisch aufwachsen ließ.^[2] Beispiele für solche Kern-Schale-Systeme sind Nanokristalle aus CdSe/CdS ,^[2a] CdSe/ZnS ,^[2b] InAs/CdSe oder InAs/ZnS ^[2c] sowie InP/ZnS .^[2d] Alle diese Systeme beruhen auf zwei Materialien mit ähnlichen Gitterkonstanten, wodurch das Auftreten von Defekten an der Grenzfläche zwischen Kern und Schale weitgehend vermieden wird.

Eine andere Klasse von redispergierbaren lumineszenten Nanopartikeln bilden Lanthanoid(III)-dotierte Materialien mit großen Energiebandlücken. Ihre Zusammensetzungen entsprechen denen von Feststofflasermaterialien oder makrokristallinen Leuchtstoffen, wie sie in Leuchtstoffröhren und Bildschirmen verwendet werden.^[3] Anders als die meisten molekularen Lanthanoidkomplexe bieten solche Nanokristalle eine starre Kristallumgebung für die Dotierungionen, was zu einer wesentlich höheren Photolumineszenz-Quantenausbeute dieser Verbindungen führt. Allerdings ist ihre Quantenausbeute normalerweise kleiner als die des entsprechenden makrokristallinen Materials – zum einen wegen Energieübergangsprozessen über benachbarte Dotierungionen zur Oberfläche, zum anderen weil die Lumineszenz der Dotierungionen an der Oberfläche teilweise gelöscht ist.^[3e,f] Diese Prozesse könnten unterdrückt werden, wenn man auf die dotierten Nanoteilchen eine Schale aus undotiertem Material epitaktisch aufwachsen lassen könnte, d.h. eine

Schale aus einem Material, durch das kein Energietransport möglich ist. Hier berichten wir über die erfolgreiche Synthese von redispergierbaren Kern-Schale-Partikeln aus $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ und LaPO_4 , die unseres Wissen die erste Realisierung des Kern-Schale-Prinzips bei nanokristallinen Leuchtstoffen sind.

Abbildung 1 zeigt die Lumineszenzspektren von verdünnten kolloidalen Lösungen von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikeln und Kern-Schale-Partikeln aus $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ und LaPO_4 , die bei der

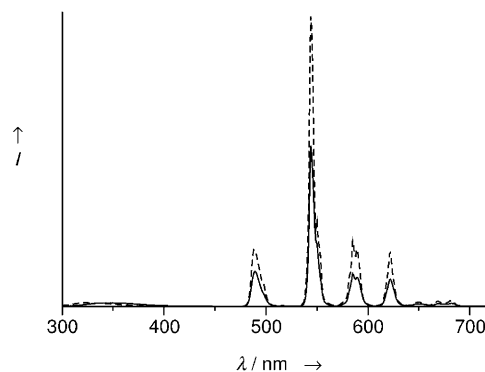


Abbildung 1. Fluoreszenzspektren kolloidaler Lösungen von $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikeln (durchgezogene Linie) und von Kern-Schale-Partikeln aus $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ und LaPO_4 (gestrichelte Linie).

Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc.}} = 277 \text{ nm}$ die gleiche optische Dichte haben. Die Spektren bestehen hauptsächlich aus vier Gruppen von Banden, die durch die f-f-Übergänge der Tb^{3+} -Ionen gebildet werden, und einer schwachen Bande im UV durch die Ce^{3+} -d-f-Übergänge.^[3f,g] Die Photolumineszenz-Quantenausbeute der $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikel beträgt hier 43 % für die Terbium-Emission (53 %, wenn die Cer-Emission berücksichtigt wird). Sie hängt, wie bereits beschrieben wurde,^[3f] von der Oberflächenbehandlung der Teilchen und vom Lösungsmittel ab. Lässt man eine LaPO_4 -Schale auf diese Partikel als Kerne aufwachsen, erhöht sich die Quantenausbeute der Terbium-Emission auf 70 % und die Gesamtquantenausbeute auf 80 %. Diese Werte sind gut reproduzierbar und liegen nicht weit von der Quantenausbeute des makrokristallinen Materials entfernt, die 86 % für die Terbium-Emission und 93 % für die Gesamtemission beträgt.^[4]

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Bilder der $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikel vor und nach dem Aufwachsen der LaPO_4 -Schale sind in Abbildung 2 gezeigt. Der mittlere Teilchendurchmesser nimmt von 4–6 nm für die fast sphärischen $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikel auf 8–10 nm für die leicht gestreckten Kern-Schale-Partikel zu. Die hoch aufgelösten Bilder (Einschübe) lassen für die meisten Teilchen Netzebenen erkennen und belegen so, dass diese Teilchen Einkristalle sind. Da die Gitterkonstanten von CePO_4 und LaPO_4 in der Monazitstruktur nahezu identisch sind, können Kern und Schale in den TEM-Bildern nicht unterschieden werden. Diese Beobachtungen stimmen mit den Pulverröntgenbeugungs(XRD)-Daten für beide Proben überein (Abbildung 3). Mithilfe der Debye-Scherrer-Näherung wurden mittlere Partikelgrößen von etwa 5 nm für die $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikel und

[*] Dr. M. Haase, Dr. K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz
Institut für Physikalische Chemie

Universität Hamburg
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)
Fax: (+49) 40-42838-3452

E-mail: haase@chemie.uni-hamburg.de

Dr. A. Lobo, S. Adam, Dr. T. Möller

HASYLAB/DESY

Nottkestraße 85, 22603 Hamburg (Deutschland)

[**] Wir danken A. Kornowski und S. Bartholdi-Nawrath für die TEM-Untersuchungen sowie Dr. Lühmann von der Malvern Instruments GmbH für die Messungen der dynamischen Lichtstreuung. Diese Arbeit wurde teilweise vom BMBF unterstützt.

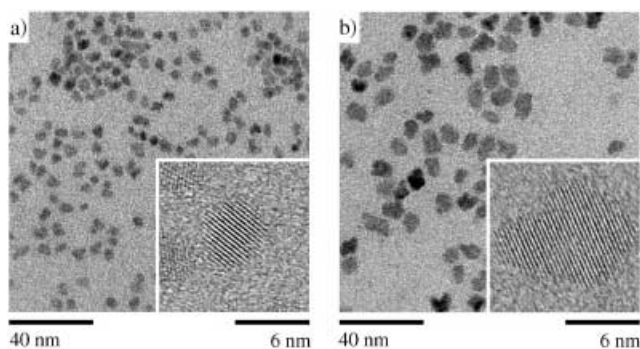


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen der CePO₄:Tb-Partikel (a) und der Kern-Schale-Partikel (b). Einschübe: Hoch aufgelöste Bilder der Nanopartikel (die Balkenlänge entspricht hier 6 nm).

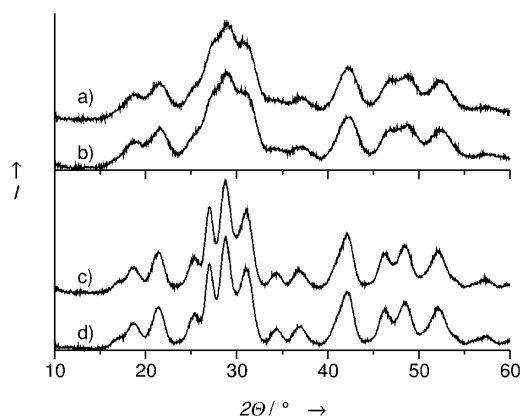


Abbildung 3. Oben: XRD-Diagramme der CePO₄:Tb-Partikel nach 2 h (a) und 16 h Erhitzen der Reaktionslösung auf 200 °C (b). Unten: XRD-Diagramme der Kern-Schale-Partikel nach 2 h (c) und 16 h bei 200 °C (d).

von etwa 8 nm für die Kern-Schale-Partikel berechnet. Allerdings zeigen die Breiten der Reflexe für die gestreckten Kern-Schale-Partikel eine leichte Anisotropie, die für den 200-Reflex am ausgeprägtesten ist. Die Breite dieses Reflexes entspricht einer Teilchengröße von etwa 11 nm, was darauf hindeutet, dass die gestreckte Form der Nanopartikel durch ein bevorzugtes Wachstum entlang der *a*-Achse der Elementarzelle entsteht. Sowohl für die CePO₄:Tb-Partikel als auch für die Kern-Schale-Partikel sind die nach 2 und nach 16 h Kristallisation in der Reaktionslösung bei 200 °C erhaltenen Röntgenbeugungsdiagramme fast identisch. Daraus lässt sich schließen, dass die anfangs in der Lösung vorhandenen Reaktionspartner innerhalb von zwei Stunden verbraucht sind und dass die erhaltenen Partikel nicht durch Ostwald-Reifung (d.h. durch Materialaustausch zwischen den Teilchen) weiter wachsen. Die fehlende Ostwald-Reifung ist ein beachtlicher Vorteil in der Synthese von Kern-Schale-Partikeln, da die Auflösung der kleineren Teilchen während der Ostwald-Reifung am Ende zu einer Vermischung von Kern- und Schalenmaterial führen würde.

Tatsächlich liefert die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bei variabler Anregungsenergie weitere Hinweise darauf, dass die Schale auf das Kernmaterial auf-

gewachsen ist und keine Vermischung der Lanthan- und Cerphosphate stattfand (Abbildung 4). Wenn im Kern eines Kern-Schale-Partikels ein Photoelektron durch ein Röntgenphoton erzeugt wird, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass es

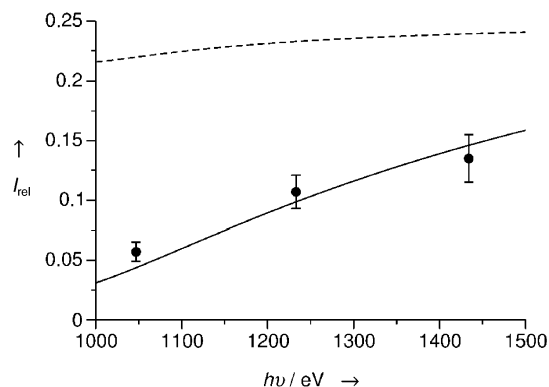


Abbildung 4. XPS-Daten der Kern-Schale-Partikel. Experimentelles Intensitätsverhältnis I_{rel} zwischen den Ce- und La-3d-Peaks in Abhängigkeit von der Röntgenphotonenenergie (Punkte mit Fehlerbalken) sowie die erwarteten Zusammenhänge für ein Mischphosphat der Zusammensetzung La₃Ce_{0.75}Tb_{0.25}(PO₄)₄ (gestrichelte Linie) und für Kern-Schale-Partikel mit einem CePO₄:Tb-Kern von 5 nm Durchmesser und einer 1.13 nm dicken LaPO₄-Schale (durchgezogene Linie).

durch die Schale dringen und detektiert werden kann, von seiner kinetischen Energie abhängig.^[5] Wird ein Synchrotron als Röntgenquelle verwendet, kann die kinetische Energie der Photoelektronen durch Wahl der Röntgenphotonenenergie ($h\nu$) eingestellt werden, und zwar gemäß $E_{kin} = h\nu - E_{Bind.}$, wobei $E_{Bind.}$ die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper ist. Die mittlere Schalendicke kann dann aus der Abhängigkeit der experimentellen XPS-Peakintensitäten von der Energie der Röntgenphotonen bestimmt werden.^[5] Die Simulation belegt, dass die Intensitäten der XPS-Signale (Datenpunkte in Abbildung 4) nicht durch die Annahme erklärt werden können, dass ein Mischphosphat (La,Ce,Tb)PO₄ gebildet wurde (gestrichelte Linie in Abbildung 4). Wenn dagegen ein CePO₄:Tb-Kernpartikel mit einem Durchmesser von 5 nm angenommen wird (siehe TEM-Bilder in Abbildung 2), erhält man eine gute Anpassung an die gemessenen Daten für eine Dicke der LaPO₄-Schale von 1.13 nm (± 0.05 nm). Dieser Wert stimmt vernünftig mit dem erwarteten Wert von 1.5 nm überein. Die Unterschiede beruhen vermutlich auf der leichten Streckung der Partikel und auf lokalen Schwankungen der Schalendicke, die nicht berücksichtigt werden konnten.

Schließlich bestimmten wir mittels dynamischer Lichtstreuung die Teilchengrößenverteilungen der CePO₄:Tb-Partikel und der Kern-Schale-Partikel in kolloidaler Lösung (1 Gew.-% Nanopartikel in Methanol, Abbildung 5). Aus den Halbwertsbreiten der Verteilungskurven ergeben sich Teilchengrößen von etwa 3.5–4.5 nm für die CePO₄:Tb-Partikel und von etwa 7–10 nm für die Kern-Schale-Partikel. Diese Werte entsprechen denen, die aus den TEM-Bildern abgeleitet wurden, was darauf hindeutet, dass in den kolloidalen Lösungen hauptsächlich gut getrennte Primärteilchen vorliegen.

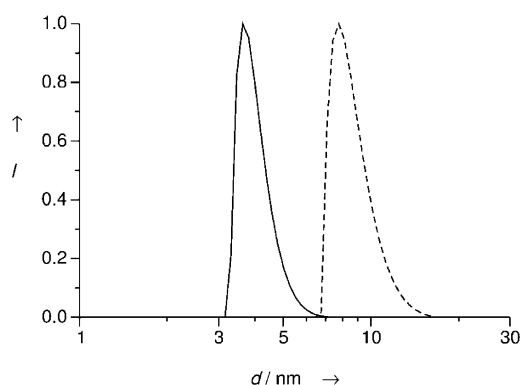


Abbildung 5. Halblogarithmische Auftragung der anzahlgewichteten Teilchengrößenverteilungen der $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikel (durchgezogene Linie) und der Kern-Schale-Partikel (gestrichelte Linie) in kolloidaler Lösung (1 Gew.-% Nanopartikel), die mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden.

Wir konnten somit Kern-Schale-Partikel aus $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ und LaPO_4 mit einer Gesamtquantenausbeute von 80 % herstellen. Quantenausbeuten, die so nahe am Wert der makrokristallinen Materialien liegen, hielt man bis vor kurzem für nicht realisierbar bei nanokristallinen Leuchtstoffen, da konventionelle Leuchtstoffe, die durch Festkörpermethode hergestellt wurden, bereits eine verminderte Quantenausbeute zeigen, wenn ihre mittlere Korngröße unter etwa $0.5\ \mu\text{m}$ liegt. Die Quantenausbeute unserer Nanopartikel kann möglicherweise durch Optimierung der Schalendicke und durch den Einsatz von Metallsalzen sehr hoher Reinheit noch weiter erhöht werden.

Experimentelles

Die $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikel wurden aus hydratisierten Metallchloriden mit einer Reinheit von 99.9 % mit der bereits beschriebenen Methode^[6] hergestellt: 2.66 g $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7.5 mmol) und 0.93 g $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.5 mmol) wurden in 10 mL Methanol gelöst, die klare Lösung wurde mit 10.98 mL (40 mmol) Tributylphosphat versetzt und das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt. 30 mL Diphenylether wurden zugegeben und das freigesetzte Kristallwasser bei 50–80 °C im Ölpumpen-Vakuum abdestilliert. Danach wurden 10.15 mL (30 mmol) Trihexylamin und 7.0 mL einer 2 M Lösung von wasserfreier Phosphorsäure in Dihexylether zugegeben und die Mischung unter trockenem Stickstoff auf 200 °C erhitzt. Nach 2 h wurde ein Drittel der Lösung abgenommen, auf 50 °C abgekühlt, mit 200 mL Methanol verdünnt und durch Diafiltration gereinigt (5000-Dalton-Filter, Millipore; Diafiltrationszelle, Berghof; Lösungsmittel: Methanol). Nach Abziehen des Methanols am Rotationsverdampfer wurden die Nanopartikel als weißes Pulver erhalten (Ausbeute: 0.8 g).

Von der verbliebenen Reaktionslösung wurde nach weiteren 14 h bei 200 °C die Hälfte abgenommen und daraus die Nanopartikel auf dieselbe Art isoliert. Das so erhaltene weiße Pulver (Ausbeute: 0.8 g) ist kolloidal löslich und wurde für die Messungen an den $\text{CePO}_4\text{:Tb}$ -Partikeln verwendet.

Herstellung der Kern-Schale-Partikel: Zu der im Reaktionsgefäß verbliebenen transparenten Lösung (letztes Drittel) wurden 12.7 mmol Phosphorsäure (2 M in Dihexylether) bei 20 °C gegeben. Die Mischung wurde kräftig gerührt und auf 200 °C erhitzt. Eine Lösung von 3.89 g (10 mmol) $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Methanol wurde mit 10.98 mL (40 mmol) Tributylphosphat versetzt, das Methanol wurde

abdestilliert und der Rückstand mit 30 mL Diphenylether aufgenommen. Nachdem das Wasser wie oben beschrieben durch Vakuumdestillation entfernt war, wurde die Lösung mit 10.15 mL (30 mmol) Trihexylamin versetzt und mit einem Tropftrichter im Laufe von 2 h zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach weiteren 2 h bei 200 °C wurde die Hälfte der Lösung abgenommen, durch Diafiltration gereinigt und die Nanopartikel wie oben beschrieben isoliert (weißes Pulver; 1.0 g Ausbeute). Die verbliebene Lösung wurde nach weiteren 14 h bei 200 °C analog behandelt (weißes Pulver; 1.4 g Ausbeute). Kolloidale Lösungen des so erhaltenen Pulvers wurden für die Messungen an den Kern-Schale-Partikeln verwendet.

Verdünnte kolloidale Lösungen wurden durch Redispersieren der Nanopartikel in Methanol erhalten und waren transparent. Transparente methanolische Lösungen höherer Konzentration wurden durch Zugabe von einigen Tropfen einer Lösung von Tetran-butylammoniumhydroxid in Methanol (25 Gew.-%) erhalten.

Die XRD-Messungen wurden mit einem Philips-X'pert-System durchgeführt, die TEM-Untersuchungen mit einem Philips-CM-300-UT-Transmissionselektronenmikroskop und die Messungen der dynamischen Lichtstreuung mit einem Malvern-HPPS-System. Die Absorptions- und Lumineszenzspektren wurden in Küvetten mit 1 cm Schichtdicke (Hellma, QS-Serie) auf einem Cary-500-UV/VIS-Spektralphotometer (Varian) bzw. einem Fluorolog-03-Spektrometer (Jobin-Yvon) aufgenommen.

Zur Messung der Photolumineszenz-Quantenausbeuten der kolloidalen Lösungen wurden die Flächen unter den Emissionsspektren (Intensität gegen Photonenenergie) mit der integrierten Emission einer Lösung von Rhodamin 6G (Lambda Physik, Laser-Reinheitsgrad; Lösung in spektroskopisch reinem, wasserfreiem Ethanol; Quantenausbeute 95 %^[7]) verglichen, die dieselbe optische Dichte von 0.1 bei der Anregungswellenlänge (277 nm) hatte. Eine Verdünnungsreihe des Farbstoffs zeigte, dass die Quantenausbeute bei dieser Konzentration 3 % geringer war als in verdünnteren Lösungen. Ein Vergleich der Absorptions- und Lumineszenzanregungsspektren des Farbstoffs zwischen 250 und 550 nm lieferte keinen Hinweis auf eine nennenswerte Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Anregungswellenlänge.

Eingegangen am 21. Mai 2003 [Z51943]

Stichwörter: Fluoreszenz · Kolloide · Lanthanoide · Lumineszenz · Nanostrukturen

- [1] a) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, 370, 354; N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. H. Kan, U. Banin, *Science* **2002**, 295, 1506; B. O. Dabousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 1316; b) V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, 290, 314; c) M. T. Harrison, S. V. Kershaw, M. G. Burt, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 295; d) B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science* **2002**, 298, 1759; M. P. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, 281, 2013.
- [2] a) X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7019; b) B. O. Dabousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9463; D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, 1, 207; c) Y. W. Cao, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9692; d) S. Haubold, M. Haase, A. Kornowski, H. Weller, *ChemPhysChem* **2001**, 5, 331.
- [3] a) M. Yin, W. Zhang, S. Xia, J.-C. Krupa, *J. Lumin.* **1996**, 68, 335; b) B. Tissue, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2837; K. Riwootzki, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10129; c) Y. L. Soo, S. W. Huang,

- Z. H. Ming, Y. H. Kao, G. C. Smith, E. Goldburt, R. Hodel, B. Kulkarni, J. V. D. Velidis, R. N. Bhargava, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 5404; d) H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 840; e) A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090; f) H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824; g) K. Riwotzki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 573; h) Z. Wie, L. Sun, C. Liao, C. Yan, S.-h. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1447; i) G. A. Hebbink, J. W. Stouwdam, D. N. Reinhoudt, F. J. M. van Veggel, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1147.
- [4] B. M. J. Smets, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *16*, 283.
- [5] H. Borchert, S. Haubold, M. Haase, H. Weller, C. McGinley, M. Riedler, T. Möller, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 151.
- [6] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7449.
- [7] R. F. Kubin, A. N. Fletcher, *J. Lumin.* **1982**, *27*, 455.