

Nanostrukturen

Einzelne Quantenpunkte in Siliciumdioxid-Kugeln**

Thomas Nann* und Paul Mulvaney

1993 entdeckten Murray et al.^[1] eine Methode zur Synthese stark lumineszierender CdSe-Quantenpunkte (quantum dots, QDs) in heißen, koordinierenden Lösungsmitteln. Hines et al. übertrugen diesen Ansatz 1996 auf die Synthese von Kern-Schale-Partikeln aus CdSe/ZnS.^[2] Dies führte zu einem verstärkten Interesse an der Oberflächenchemie der QDs^[3–5] und an potenziellen Anwendungen dieser Materialien für einstellbare LEDs,^[6,7] QD-Laser,^[8] lumineszierende Gläser^[9] und in der Bioanalytik.^[10–13] Ein großer Nachteil ist aber, dass diese Partikel nur in unpolaren Medien, in denen Liganden-desorption und Auflösung vernachlässigt werden können, stark lumineszierend und photostabil sind. Besonders für biologische Anwendungen ist ein Transfer der Partikel in wässrige Umgebung unerlässlich. Die bisher vorgeschlagenen und getesteten Methoden zum Phasentransfer beruhen alle auf der Adsorption von wasserlöslichen Liganden, die die ursprünglichen, hydrophoben Liganden ersetzen. Solche Transfermittel sind z.B. Sulfanylalkansäuren,^[11] polymere

Silane^[10] und polymere Beschichtungen wie Polyethylenglycol (PEG) und Polyacrylsäure-Derivate.^[14] Solche Passivierungsschichten ermöglichen die Herstellung von Materialien, die Wochen und manchmal Monate stabil sind. Allerdings wird die Photostabilität der QDs in sauerstoffhaltigen wässrigen Lösungen stark vermindert: Sauerstoff wirkt als „Fänger“ von Photoelektronen und katalysiert so die photoanodische Oxidation von Cadmiumchalkogenid-Partikeln in Wasser. Eigentlich sollten ZnS- oder ZnSe-Schalen^[15] diese Photokorrosion verhindern, was aber nicht routinemäßig gelingt: Zum einen können Ladungen in die Schale tunneln und zum anderen wird nicht immer eine ausreichend homogene Beschichtung erreicht.

Alternativ bietet sich die Verwendung anderer Schichtmaterialien an, welche die Diffusion von Elektronen, Protonen und Sauerstoff zur QD-Oberfläche verhindern – ein solches Material ist amorphes Siliciumdioxid. Eine Schale aus Siliciumdioxid sollte außerdem die Fluoreszenzlöschung durch Adsorbate und redoxaktive Moleküle minimieren.^[16] SiO₂-beschichtete Partikel können eine weitreichende Anwendung in der Optik und Optoelektronik finden, wo Photostabilität für die Lebensdauer der Bauteile entscheidend ist. Des Weiteren sind solche Oberflächen biokompatibel und können leicht für die Biokonjugation funktionalisiert werden. Die möglichen Vorteile von SiO₂-Beschichtungen für Metall- und Halbleiternanopartikel wurden bereits beschrieben;^[17–20] für die geläufigen Synthesemethoden müssen die Nanokristalle allerdings bereits in einem polaren Medium wie Ethanol oder Wasser vorliegen. In diesen polaren Medien zersetzen sich organisch beschichtete QDs normalerweise schon bevor die Beschichtung wirksam werden kann.^[12,18] Erforderlich ist also eine Methode zur Beschichtung von lumineszierenden Halbleiter-Nanokristallen (oder anderen Materialien), die sich in unpolaren Lösungsmitteln lösen.


Hier beschreiben wir eine einfache Synthese von photostabilen, hochgradig lumineszierenden und wasserlöslichen Kern-Schale-Nanokristallen aus CdSe/ZnS/SiO₂, ausgehend von mit Trioctylphosphanoxid (TOPO) beschichteten Nanokristallen. Rogach et al. haben Partikel von der Art eines „Rosinenbrötchens“ beschrieben, die aus SiO₂-Partikeln bestehen, in die eine große Zahl von Nanokristallen eingebettet ist.^[21] Jedoch erreichen diese Agglomerate weder die spektrale Reinheit von beschichteten einzelnen QDs, noch wurde gezeigt, dass sie photostabil sind. Besonders zur Herstellung photonischer Kristalle ist es nützlich, einzelne QDs mit SiO₂-Schalen variierbarer Dicke zu versehen – die Präparation solcher Materialien wird hier beschrieben.

Üblicherweise sind QDs mit einer chemisorbierten Monolage einer oberflächenaktiven Substanz wie TOPO oder Hexadecylamin (HDA) beschichtet. Auf diese Weise bilden sie stabile Kolloide in unpolaren Lösungsmitteln. SiO₂-Schalen werden meist mithilfe des Stöber-Prozesses^[22] durch Versetzen kolloidal stabiler „Keime“ mit Tetraethoxysilan (TEOS) in einer Ethanol/H₂O/NH₃-Mischung präpariert. Für den Transfer in Ethanol muss deshalb zunächst die QD-Oberfläche gegen polare Liganden ausgetauscht werden. Die Oberfläche muss zudem Kristallisationszentren für das kontrollierte Wachstum einer homogenen SiO₂-Schicht bereitstellen. Solche Zentren können aus (3-Sulfanylpropyl)trime-

[*] Priv.-Doz. Dr. T. Nann
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-4768
E-mail: thomas.nann@fmf.uni-freiburg.de

Prof. Dr. P. Mulvaney
School of Chemistry
University of Melbourne
Parkville, Victoria, 3010 (Australien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Erwin Riesch-Stiftung unterstützt. Die Autoren danken Daniel E. Gómez für die Aufnahmen mit dem konfokalen Laser-Rastermikroskop und Dougal McCulloch für die Durchführung der HR-TEM-Messungen.

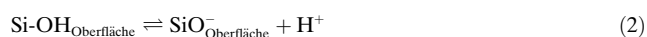
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

thoxysilan (MPS), (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS)^[16,19] oder dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP)^[23] bestehen.

Es ist bekannt, dass ein schrittweiser Hydrophob-hydrophil-Phasentransfer durch den Austausch der QD-Oberflächenliganden gegen MPS in THF gelingt.^[13] Die MPS-beschichteten QDs bilden stabile Kolloide in wasserfreiem Methanol und Ethanol. Deshalb wurden die QDs in THF dispergiert, das zweimal mehr MPS-Moleküle enthielt als Zn-Atome auf der Nanokristalloberfläche vorhanden waren. Eine geringere Menge an MPS führte zur Koagulation der QDs, ein Überschuss an MPS dagegen resultierte in der Bildung zusätzlicher Kristallisationszentren für neue SiO₂-Partikel.

Neben MPS wurden auch APS und PVP als Oberflächenbeschichtungen erprobt. Im Falle von APS wurde eine Beschichtung von Clustern aus 10–20 QDs mit Siliciumdioxid beobachtet. Vermutlich beruhte dieser Effekt auf einer Polymerisation von APS, welche die Vernetzung der QDs in Konkurrenz mit der SiO₂-Abscheidung bewirkte. Van Blaaderen et al. verwendeten erfolgreich PVP zur Stabilisierung und SiO₂-Beschichtung von Gold-Nanopartikeln in Ethanol und konnten überschüssiges PVP durch Zentrifugation der dichteren Goldpartikel entfernen. Bei den von uns hergestellten QDs erwies sich dagegen eine Trennung von überschüssigem PVP von den PVP-beschichteten QDs als äußerst schwierig, was dazu führte, dass die überschüssigen, freien PVP-Moleküle ebenfalls als Kristallisationszentren für das SiO₂-Wachstum fungierten. Demzufolge wurden die hier angegebenen Ergebnisse alle mit MPS-beschichteten QDs erhalten.

Das Wachstum einer SiO₂-Schicht auf MPS-beschichteten QDs wird durch die Konzentrationen [QD], [NH₃], [TEOS] und [H₂O] bestimmt. Der Einfluss von Wasser und Ammoniak auf die TEOS-Hydrolyse ist komplex [Gl. (1)]. Wasser katalysiert die Hydrolyse und erhöht damit die Keimbildungsgeschwindigkeit von SiO₂-Partikeln. Geringe Wassermengen vermindern zudem die Übersättigung an TEOS und fördern so das Wachstum auf QD-Partikeln gegenüber der Bildung neuer SiO₂-Keime. Die entstehenden SiO₂-beschichteten QDs müssen jedoch kolloidal stabil sein. Dies wird durch Lösungsmittel mit höheren Dielektrizitätskonstanten (wie Wasser) gefördert, die eine Ionisierung der Silanol-Gruppen an der Oberfläche gemäß Gleichung (2) und damit die elektrostatische Abstoßung von Partikeln begünstigen. Bei der schrittweisen Erhöhung des Wassergehalts der Reaktionsmischung von 0.7 auf 12.5 M wurde beobachtet, dass sich die Keimbildungsgeschwindigkeit neuer SiO₂-Partikel erhöhte und der mittlere Partikeldurchmesser verkleinerte. Ammoniak ist ebenfalls ein Katalysator für die TEOS-Hydrolyse; hier wurde jedoch beobachtet, dass sich die Keimbildungsgeschwindigkeit neuer SiO₂-Partikel erhöhte, wenn die Ammoniakkonzentration von 0.7 auf 0.07 M verringert wurde. Aufgrund dieser Befunde wurde die SiO₂-Schale in Gegenwart von 1.0 M Wasser und 0.7 M Ammoniak in Ethanol präpariert.



Wir stellten fest, dass unabhängig von der Zusammensetzung der Ethanol/H₂O/NH₃-Mischung die Menge an zugegebenem TEOS einen Einfluss auf die Partikelbildung hat: Bei zu hoher TEOS-Konzentration bildeten sich große SiO₂-Partikel mit mehreren QDs (analog zu den „Rosinenbrötchen“); bei zu niedriger TEOS-Konzentration entstanden keine Partikel, stattdessen verknüpften sich die QDs mit Siliciumdioxid zu größeren Netzwerken. Die optimale TEOS-Konzentration führte zu einer Schichtdicke von ca. 15 nm. Dickere Schalen konnten durch sukzessives Hinzufügen von weiterem TEOS synthetisiert werden (wie unten beschrieben).

Ziel dieser Arbeit war es, Bedingungen für die Präparation von SiO₂-Partikeln zu finden, die genau einen QD enthalten – außerdem sollten keine Partikel ohne QDs entstehen. SiO₂-Partikel, die unter den oben beschriebenen Standardbedingungen, jedoch ohne QDs präpariert wurden, wiesen einen durchschnittlichen Durchmesser von 28 nm mit einer Polydispersität von 14 % auf (Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Abbildungen in den Hintergrundinformationen). Bei zunehmender QD-Konzentration sollte die Dicke der SiO₂-Schicht abnehmen, aber diese Korrelation trifft nur für einen gewissen QD-Konzentrationsbereich zu: Bei Konzentrationen unter 50 nm fand eine spontane Keimbildung von SiO₂-Partikeln statt (Durchmesser etwa 28 nm), bei Konzentrationen über 200 nm wurden mehrere QDs pro Partikel gefunden. Die Größe der Partikel war im QD-Konzentrationsbereich zwischen 50 und 200 nm konzentrationsabhängig. Dies ist in Einklang damit, dass die QDs die primären Kristallisationszentren für das SiO₂-Wachstum sind.

Abbildung 1 zeigt den Einfluss der QD-Konzentration auf die Partikelgröße (bestimmt durch TEM in niedriger Auflösung). Mit abnehmender QD-Konzentration nimmt die Größe der Partikel zu. Zur Berechnung des Partikeldurchmessers d muss man die QD-Konzentration und die Menge an zugegebenem TEOS berücksichtigen – d wird dann gemäß Gleichung (3) erhalten, wobei V_{tot} das Gesamtvolumen eines Partikels ist: $V_{\text{tot}} = V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{QD}}$ besteht aus dem Volumen V_{SiO_2} von hinzugefügtem Siliciumdioxid pro Partikel und dem

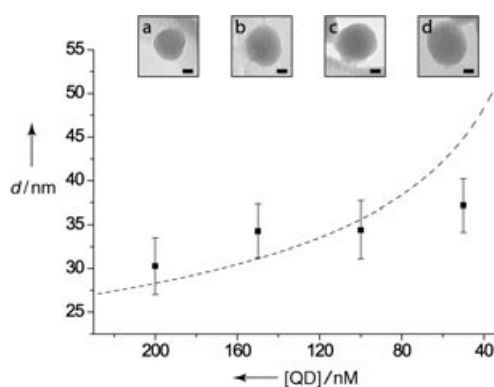


Abbildung 1. Durchmesser der SiO₂-Kugeln gegen die QD-Konzentration. Gestrichelte Kurve: berechnete Werte. Einschübe a–d): niedrig aufgelöste TEM-Bilder von SiO₂-Nanokugeln mit abnehmender QD-Konzentration: 200 nm, 150 nm, 100 nm, 50 nm. Skalierungsbalken: 10 nm. Fehlerbalken: mittlerer Fehler der Durchmesser von mindestens 30 Partikeln.

Volumen V_{QD} eines QDs. Die Menge an Siliciumdioxid pro Partikel wird gemäß $V_{\text{SiO}_2} = n(\text{TEOS}) / (N_{\text{QD}} c)$ berechnet ($n(\text{TEOS})$: Menge an zugegebenem TEOS in mol, N_{QD} : Zahl an QDs, c : molare Dichte von Siliciumdioxid in mol L^{-1}). Die gestrichelte Kurve in Abbildung 1 gibt die berechneten Werte wieder. Die Monodispersität der Partikel mit QDs verbesserte sich zudem gegenüber Partikeln ohne QDs auf einen mittleren Wert von ungefähr 9%.

$$d = 2r = 2^3 \sqrt{\frac{3}{4\pi}} V_{\text{tot}} \quad (3)$$

Abbildung 2 zeigt hoch aufgelöste TEM-Bilder (HR-TEM) von einzelnen, mit Siliciumdioxid beschichteten QDs. Die mittlere Größe der Partikel, die meistens nur einen QD

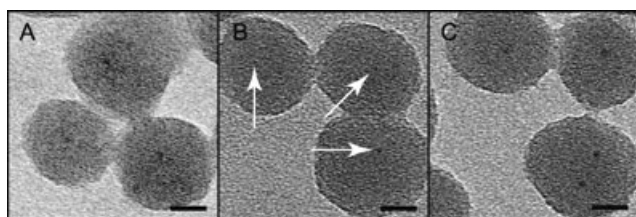


Abbildung 2. HR-TEM-Bilder einzelner SiO_2 -verkapselter QDs. A) QD/ SiO_2 -Kugeln von etwa 30 nm Durchmesser. B) QDs sind relativ zum Elektronenstrahl „falsch“ angeordnet. Pfeile zeigen die Positionen der QDs an. C) SiO_2 -Kugeln mit zwei inwendigen QDs rechts unten. Skalierungsbalken: 10 nm.

enthielten, betrug ca. 30 nm. Eine ungünstige Orientierung der QDs auf dem Kupfergitter relativ zum Elektronenstrahl erschwerte ihre Unterscheidung: Ein solches Beispiel ist in Abbildung 2B dargestellt (QDs sind mit Pfeilen markiert). Abbildung 2C zeigt ein Beispiel, in dem ein Partikel zwei QDs enthält. Auch wenn ein Partikel mehrere QDs enthält, sind diese klar separiert. Dies deutet darauf hin, dass auf jedem Keim eine SiO_2 -Schicht gewachsen ist und sich das Zusammenwachsen erst später ereignete. Zurzeit ist die Reinheit des endgültigen Kern-Schale-Systems durch die Koagulation der QDs während des frühen Wachstumsstadiums (solange die elektrostatische Stabilisierung unzureichend ist) begrenzt.

Die Schalendicke und damit die endgültige Partikelgröße können durch nachfolgendes Abscheiden von weiterem Siliciumdioxid erhöht werden (siehe Lit. [24]). Die Schalendicke konnte durch sukzessive Zugabe von wenig Wasser und TEOS erhöht werden. Die endgültige Partikelgröße wurde aus der zugegebenen TEOS-Menge und der Ausgangskonzentration an Keimen berechnet. Eine Suspension aus QD/ SiO_2 -Keimen in Ethanol und Ammoniaklösung wurde durch sukzessive Zugabe von TEOS und Wasser mehrere Tage wachsen gelassen. Der mittlere Durchmesser der resultierenden Partikel wurde mittels TEM ermittelt und mit den nach Gleichung (3) berechneten theoretischen Werten verglichen. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis dieser Experimente. Eine gute Übereinstimmung zwischen den erwarteten und gemessenen Partikelgrößen wurde festgestellt. Die zugegebene Menge an TEOS und Wasser wurde zunächst bei jeder

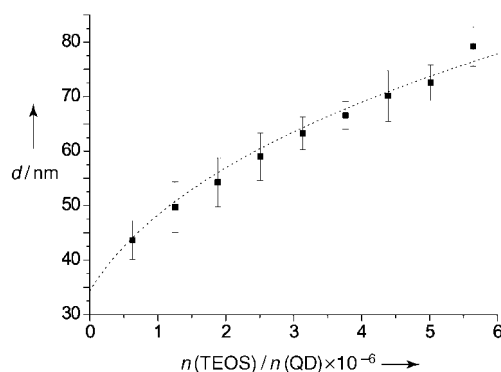


Abbildung 3. Wachstumsdiagramm von QD/ SiO_2 -Nanopartikeln. Quadrate: Durchmesser nach jeder Zugabe von TEOS und Wasser (gleiche Mengen). Gestrichelte Kurve: Berechneter Durchmesser gegen die Menge an zugegebenem TEOS.

Zugabe konstant gehalten. In weiteren Experimenten jedoch wurde sie zur Steigerung der Gesamtwachstumsgeschwindigkeit bei jeder Zugabe erhöht: zum einen proportional zur wachsenden Partikeloberfläche, zum anderen entsprechend einem linearen Schalenwachstum. Beide Varianten verliefen erfolgreich (Wachstumsdiagramme in den Hintergrundinformationen). Abbildung 4 zeigt ein TEM-Bild von SiO_2 -Partikeln, die auf QD-haltigen Keimen gezüchtet wurden. Die QDs können in diesen Abbildungen wegen ihrer dicken SiO_2 -Schale nicht beobachtet werden.

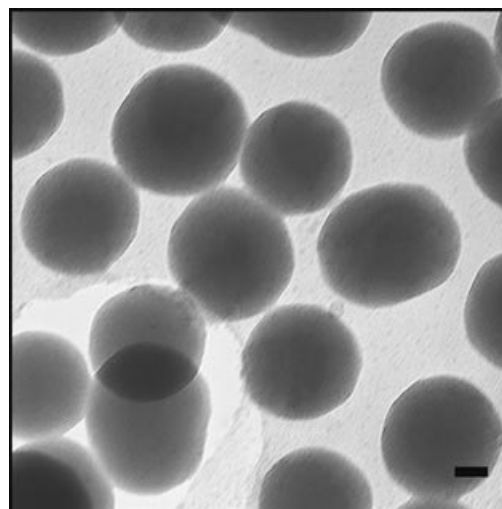


Abbildung 4. SiO_2 -Partikel, die auf Keimen gemäß Abbildung 2 gezüchtet wurden. Skalierungsbalken: 20 nm.

Wegen der niedrigen eingesetzten Konzentrationen und der Zunahme von Streueffekten bei wachsender Schalendicke ist es schwierig, die Lumineszenz der QDs während des Schalenwachstums akkurat zu verfolgen. Daher wurde das Lumineszenzspektrum eines einzelnen, mit Siliciumdioxid verkapselten QDs mithilfe von konfokaler Mikroskopie gemessen, um zu zeigen, dass die Partikel ihre Lumineszenz beibehalten: Abbildung 5 zeigt das Photolumineszenzspektrum von a) kolloidalen QDs in Chloroform und b) einem

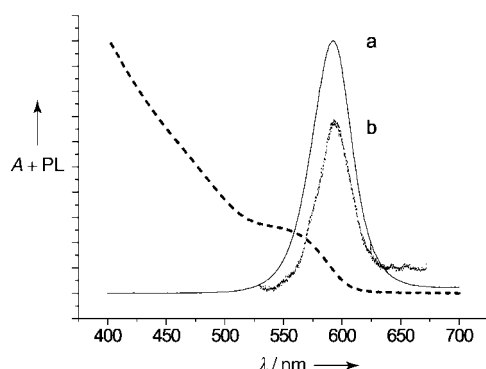


Abbildung 5. a) Photolumineszenzspektrum von QDs in Chloroform. b) Spektrum eines einzelnen QDs in einer etwa 74 nm großen SiO₂-Kugel, gemessen durch konfokale Laser-Rastermikroskopie. Gestrichelte Kurve: Absorptionsspektrum von QDs in Chloroform. A = Absorption, PL = Photolumineszenz.

einzelnen QD innerhalb eines SiO₂-Partikels von ca. 74 nm Durchmesser. Die Photolumineszenz wurde mit einem Ar-Laser (488 nm) durch ein Objektiv mit der numerischen Apertur NA 1.4 angeregt. Die Emission wurde mit demselben Objektiv gesammelt, mit einem Spektrograph von 0.55 m Brennweite (JY, TRIAX 550, 0.09 nm Auflösung) spektral zerlegt und mit einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera detektiert. Nach der SiO₂-Verkapselung wurde keine signifikante Änderung im Photolumineszenzspektrum festgestellt.

Wir haben hier eine neue Methode vorgestellt, um einzelne lumineszierende QDs mit einer Schale aus amorphem Siliciumdioxid zu versehen. Der endgültige Partikeldurchmesser kann durch sukzessives Beschichten zwischen 30 nm und 1 µm eingestellt werden. Die Methode ist robust und kann leicht an ähnliche Reaktionsbedingungen angepasst werden (es wurden z.B. andere Alkohole wie 2-Propanol getestet). Einzelne QDs in SiO₂-Kugeln ermöglichen zahlreiche neue, grundlegende Experimente (z.B. können Mie-Moden einzelner QDs beobachtet werden) und vielversprechende neue Anwendungen (z.B. aktive photonische Kristalle, die aus solchen Partikeln assembliert werden). Die Ergebnisse bezüglich der Photostabilität und Lumineszenz der „verkapselten“ QDs werden an anderer Stelle publiziert.

Eingegangen am 24. Mai 2004

Stichwörter: Lumineszenz · Nanostrukturen · Quantenpunkte · Silicium · Synthesemethoden

- [6] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019–7029.
- [7] J. Lee, V. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1102–1105.
- [8] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *290*, 314–317.
- [9] S. T. Selvan, C. Bullen, M. Ashokkumar, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 985–988.
- [10] M. J. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013–2016.
- [11] W. C. W. Chan, S. Nie, *Science* **1998**, *281*, 2016–2018.
- [12] H. Mattoussi, J. M. Mauro, E. R. Goldman, G. P. Anderson, V. C. Sundar, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12142–12150.
- [13] J. Riegler, P. Nick, U. Kielmann, T. Nann, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2003**, *3*, 380–385.
- [14] E. W. Adams, M. P. Bruchez Jr., US-A 6649138, **2003**.
- [15] P. Reiss, J. Bleuse, A. Pron, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 781–784.
- [16] P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, T. Ung, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1259–1270.
- [17] D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Williams, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 8861–8871.
- [18] Es wurden mehrere Möglichkeiten vorgeschlagen, um eine Zersetzung zu verhindern (z.B. M. G. Bawendi, F. V. Mikulec, J.-K. Lee US-A 6319426, **2001**). Die langsame Ligandendesorption in Wasser beschränkt aber die Lebensdauer der QDs, und sie bleiben photochemisch instabil.
- [19] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- [20] M. A. Correa-Duarte, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 497–501.
- [21] A. L. Rogach, D. Nagesha, J. W. Ostrander, M. Giersig, N. A. Kotov, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2676–2685.
- [22] W. Stöber, A. Fink, Ernst Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [23] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 6693–6700.
- [24] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104*, 95–106.

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [2] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468–471.
- [3] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 207–211.
- [4] M. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8360–8363.
- [5] A. Eychmüller, A. L. Rogach, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 179–188.