

Aerogele aus Halbleiter-Nanomaterialien

Alexander Eychmüller*

Stichwörter:

Aerogele · Halbleiter · Materialwissenschaften · Mesoporöse Materialien · Sol-Gel-Prozesse

In einer kürzlich in Science erschienenen Arbeit^[1] wird über die bemerkenswerte Verbindung zweier außergewöhnlich dynamischer Felder moderner Materialwissenschaften berichtet, nämlich der von Halbleiter-Nanokristallen und Aerogenen. Die Arbeitsgruppe von Jaya Mohanan, Indika Arachchige und Stephanie Brock von der Wayne State University verwendet kolloidal hergestellte II-VI- (CdS , ZnS , CdSe) oder IV-VI- (PbS)-Halbleiter-Nanoteilchen als Bausteine für trockene und mesoporöse Aerogele, die sich nach Entfernung des Lösungsmittels unter überkritischen Bedingungen aus dem gelierten Material als sehr leichte Materialien mit großer innerer Oberfläche bilden.

Seit etwa 20 Jahren sind Halbleiter-Nanokristalle^[2] im Fokus naturwissenschaftlicher Forschung, wobei dieses Gebiet durch Beiträge aus ursprünglich recht weit auseinander liegenden Disziplinen wie der Festkörperphysik, der anorganischen Chemie, der physikalischen Chemie, der Kolloidchemie, den Materialwissenschaften sowie seit Kürzerem sogar den Biowissenschaften, der Medizin und den Ingenieurwissenschaften in der Tat interdisziplinär geworden ist. Diese Materialien zeichnen sich z.B. durch schmalbandige und intensive Emissionsspektren, kontinuierliche und breite Absorptionen, große chemische Robustheit und Photostabilität sowie gute Prozessierbarkeit und variable Oberflächenfunktionalisierung aus. Die

atemberaubende Entwicklung der „Nanchemie“ spiegelt sich unter anderem in einer nahezu unüberschaubaren Menge an Publikationen über die Synthese von Halbleiter-Nanokristallen wider. Nahezu alle II-VI-Halbleiter und viele der IV-VI-Verbindungen wurden in kolloidaler Form hergestellt, einige davon auf sehr unterschiedlichen Synthesewegen. Viele dieser Entwicklungen wurden in Übersichtsartikeln, Sonderbänden wissenschaftlicher Zeitschriften und Büchern zusammengefasst.^[3] „Gute Präparationen“ zeichnen sich dadurch aus, dass mit ihnen viele verschiedene Teilchengrößen herstellbar sind, die Teilchengrößenverteilungen eng sind, die Teilchen kristallin sind und über gewünschte Oberflächeneigenschaften verfügen sowie gegebenenfalls hohe Emissionsquantenausbeuten und einstellbare elektronische Eigenschaften aufweisen.

Außer der Verbindung selbst bestimmen sowohl die Größe (Größenquantisierung) als auch die Art der oberflächenterminierenden Substanz die Eigenschaften derartiger Quantenpunkte, die mithin durch geeignete Wahl der Synthesebedingungen weitgehend einstellbar sind. Stark emittierende Nanokristalle, von denen CdS , CdSe und ZnSe ^[4] (Emission im ultravioletten Spektralbereich), CdSe , InP , CdTe ^[5] (Emission im sichtbaren Bereich) und PbSe , HgTe und InAs ^[6] (Emission im Nah-Infrarot- und Infrarotbereich) zu erwähnen sind, können sowohl in wässriger Lösung als auch in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden. Sowohl wissenschaftlich interessant als auch anwendungsrelevant sind Eigenschaften von Nanoteilchen, die sich sowohl von denen der entsprechenden Festkörper als auch von denen der molekularen Bausteine, aus denen sie ge-

bildet sind, unterscheiden: Phasenumwandlungsdrücke, Schmelzpunkte, optische und optoelektronische, katalytische, magnetische und elektrische Eigenschaften sind hier zu nennen. Nanopartikel wurden durch Brückenmoleküle miteinander verbunden, durch die Kupplung an biologisches Material (z.B. zur Fluoreszenzmarkierung) zu Biokonjugaten gemacht und durch sehr fortgeschrittene Konzepte, z.B. dem der hochspezifischen Bindung funktioneller Gruppen an komplementäre DNS-Stränge, zu komplexen Nanopartikel-Überstrukturen geformt.^[7]

Das andere durch die Arbeit von Brock et al. berührte Forschungsfeld ist das der Aerogele,^[8] von denen erstmals 1931 durch Kistler berichtet wurde.^[9] Schon in dieser ersten, in Nature veröffentlichten Arbeit über diese Materialklasse wird von der erfolgreichen Herstellung von Aerogenen aus „silica, nickel tartrate, stannic oxide, tungstic oxide, gelatine, agar, nitrocellulose, cellulose, and egg albumin“ berichtet, und Kistler sieht „no reason why this list may not be extended indefinitely“! Eine kleine Einschränkung erfährt diese optimistische Einschätzung 1932 in einer Folgearbeit von Kistler:^[10] „Rubber offered difficulties not yet surmounted, but the way has been indicated.“ In den frühen 40er Jahren des vergangenen Jahrhunderts begann nach dem Abschluss einer Lizenzvereinbarung mit der Industrie die kommerzielle Verwertung von Kistlers Ideen, und in den 60ern wurden Aerogele auf ihre Tauglichkeit als Speichermedien für flüssigen Raketentreibstoff hin untersucht. SiO_2 -Aerogele sind nicht brennbar, ungiftig, leicht, transparent und thermisch bis etwa 650°C stabil. Organische Aerogele wurden hergestellt wegen ihrer guten thermischen Eigenschaften und weil sie

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Eychmüller
Institut für Physikalische Chemie
Universität Hamburg
Grindelallee 117, 20146 Hamburg
(Deutschland)
Fax: (+49) 40-42838-3452
E-mail:
alexander.eychmueller@chemie.uni-hamburg.de

steifer und robuster als SiO_2 -Aerogele sind. Aerogele können elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wenn das Skelett beispielsweise aus Kohlenstoff gebildet wird, und sie weisen durchgehende Porosität auf, wobei die Porengröße im Nanometerbereich liegt und die inneren Oberflächen mit bis zu 1000 m^2 pro Gramm außergewöhnlich groß werden können. Kürzlich berichteten Leventis et al.,^[11] dass sich die Stabilität von SiO_2 -Aerogelen erheblich durch die Verbrückung der vorgeformten SiO_2 -Hydrogele mit einem Polymer steigern lässt (Abbildung 1). Außerdem konnten



Abbildung 1. Durch Kreuzvernetzung mit einem Polymer verstärktes SiO_2 -Aerogel.^[11]

sie zeigen, dass die Komposit-Monolithen deutlich weniger hygrokopisch waren als die reinen SiO_2 -Aerogele und dass sie auch bei Kontakt mit Flüssigkeiten stabil bleiben.

Aerogele finden heute sehr unterschiedliche Anwendungen auf kommerziellem und militärischem Gebiet. Sie werden beispielsweise als nanoporöse thermische Isolatoren eingesetzt, die bei gleicher Dicke drei- bis zehnfach bessere Kenndaten liefern als andere Materialien. Weitere Berichte heben die Möglichkeit von Aerogelen hervor, biologisch aktive Moleküle,^[12] Proteine oder gar ganze Zellen einzulagern. Große Hoffnungen sind auch mit Anwendungen in der Mikrophotonik verbunden.^[13]

An dieser Stelle mag klarer geworden sein, warum die genannte Arbeit von Brock und Mitarbeitern besonders hervorzuheben ist: Durch die Kombination von Aerogelen und Halbleiter-Nanokristallen wird der Zugang zu einer neuen Materialklasse eröffnet, deren Eigenschaften zu neuen Anwendungen mit möglicherweise weitreichenden

Konsequenzen führen können. Die hergestellten Aerogel-Monolithe aus CdS- und ZnS-Nanoteilchen haben Dichten zwischen 0.07 und 0.35 g cm^{-3} verglichen mit 4.83 und 4.04 g cm^{-3} der entsprechenden ausgedehnten Festkörper, und sie haben Mesoporen mit Durchmessern von $2\text{--}50 \text{ nm}$. Die meisten Aerogele weisen steile Absorptionskanten auf, und zwar bei Energien, die deutlich über denen der Festkörperbandlücken liegen und somit die energetischen Eigenheiten der Nanokristalle, insbesondere den Größenquantisierungseffekt, beibehalten. Dies bedeutet, dass die Nanoteilchen elektronisch isoliert bleiben, verursacht durch den „fraktalen Verbund“ der Teilchen. Dieses Merkmal lässt sich durch post-präparatives Sintern („annealing“) beeinflussen, wodurch die durchschnittliche Teilchengröße zunimmt und die Absorptionsenergie in den roten Spektralbereich verschoben wird. Die Emissionseigenschaften der neu gebildeten Strukturen müssen allerdings noch deutlich verbessert werden – bislang wurde lediglich schwache Emission, zumeist aus Haftstellen, beobachtet. Zukünftige Forschungen werden möglicherweise auch strahlende Band-zu-Band-Rekombinationen hervorbringen, indem Nanokristalle aus fortgeschritteneren Syntheserouten zum Einsatz kommen, z.B. Kern-Schale-^[14] oder Kern-Schale-Schale-Strukturen^[15] oder Nanopartikel, die direkt nach der Kolloid-Präparation sehr hohe Emissionsquantenausbeuten aufweisen (Abbildung 2).^[5d] Darüber hinaus lassen sich vermutlich engere Partikel-Größenverteilungen erreichen, wodurch schmalere Emissionsbanden und damit reinere Farben erzielbar wären.

Ebenso optimistisch wie Kistler 1931 bemerken Brock et al.: „...the generality of this method should lend itself to a number of new aerogel materials if the surface chemistry can be appropriately tailored“. Letzterem ist sicherlich zuzustimmen, zumal es gewichtige Hinweise in der Literatur gibt (Kotov, Peng und andere^[16]), die Stabilisatorverlust und/oder Photooxidation der Liganden für die der Aerogelbildung vorausgehende Aggregatbildung in der Lösung verantwortlich machen.

Momentan beschäftigt sich die Arbeitsgruppe von der Wayne State University mit „...preparing these materials

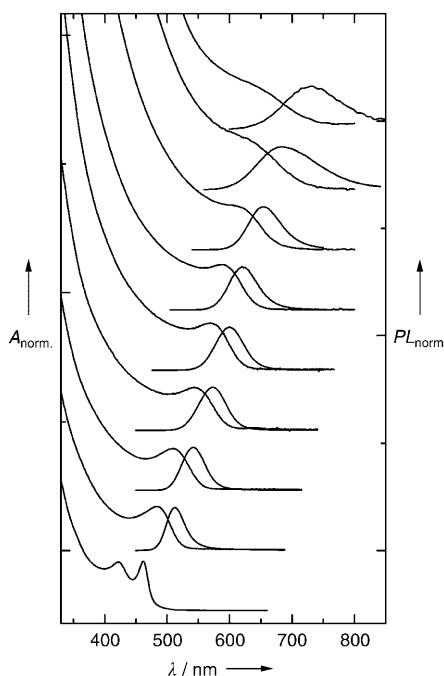


Abbildung 2. Absorptions- und Emissionspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$) thiolstabilisierter CdTe-Nanokristalle. PL = Photolumineszenz.^[5d]

in thin-film form and evaluating their potential for photovoltaic and sensing applications“. Wir freuen uns auf viele neue Arbeiten zu diesem Thema und möglicherweise sogar konkrete Anwendungen dieser „Türöffner-Präparation“, die zwei hochaktuelle Gebiete moderner Materialwissenschaften vereint.

Online veröffentlicht am 7. Juni 2005

- [1] J. L. Monahan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397.
- [2] Einige Übersichtartikel: a) H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *105*, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41; b) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933; c) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 54; d) A. Eychmüller, A. L. Rogach, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 179; e) A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6514; f) *Nanoparticles: From Theory to Application* (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [3] a) A. Henglein, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *143*, 113; b) A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861; c) L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3575; d) A. Henglein, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, *99*, 903; e) U. Woggon, S. V. Gaponenko, *Phys. Status Solidi B* **1995**, *189*, 285; f) A. P. Alivisatos, P. F. Barbara, A. W. Castleman, J. Chang, D. A. Dixon, D. M. L. Klein,

- G. L. McLendon, J. S. Miller, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1297; g) N. Herron, D. L. Thorn, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1173.
- [4] a) L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5649; b) V. V. Nikesh, S. Mahamuni, *Semicond. Sci. Technol.* **2001**, *16*, 687; c) M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3655; d) A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5905.
- [5] a) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226; b) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706; c) O. I. Mićić, J. Sprague, Z. Lu, A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3150; d) N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7177; e) D. V. Talapin, A. L. Rogach, I. Mekis, S. Haubold, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Colloids Surf. A* **2002**, *202*, 145.
- [6] a) B. L. Wehrenberg, C. Wang, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10634; b) H. Du, C. Chen, R. Krishnan, T. D. Krauss, J. M. Harbold, F. W. Wise, M. G. Thomas, J. Silcox, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1321; c) A. Rogach, S. Kershaw, M. Burt, M. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 552; d) Y.-W. Cao, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692; e) S. Kudera, L. Carbone, M. F. Casula, R. Cingolani, A. Falqui, E. Snoeck, W. J. Parak, L. Manna, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 445; f) E. Lifshitz, A. Sashchiuk, M. Brumer, A. Kigel, L. Amirav, *Phys. Status Solidi B* **2004**, im Druck; g) E. Lifshitz, A. Sashchiuk, M. Brumer, A. Kigel, L. Amirav, eingereicht.
- [7] a) R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science* **1997**, *277*, 1078; b) R. C. Mucic, J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12674; c) M. Bruchez, Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013; d) W. C. W. Chan, S. Nie, *Science* **1998**, *281*, 2016; e) T. Torimoto, M. Yamashita, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8799; f) G. P. Mitchell, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8122; g) S. Mann, W. Shenton, M. Li, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 147; h) C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4128; i) A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 19; j) I. L. Medintz, A. R. Clapp, H. Mattoussi, E. R. Goldman, B. Fisher, J. M. Mauro, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 630; k) R. E. Bailey, A. M. Smith, S. Nie, *Phys. E* **2004**, *25*, 1; l) P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47; m) X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsai, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *307*, 538.
- [8] Einige Übersichtartikel: a) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33; b) M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Today* **1997**, *35*, 339; c) N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 22.
- [9] S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741.
- [10] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 52.
- [11] a) N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, G. Zhang, A.-M. M. Rawashdeh, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 957; b) M. A. B. Meador, E. F. Fabrizio, F. Ilhan, A. Dass, G. Zhang, P. Vassilaras, J. C. Johnston, N. Leventis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1085.
- [12] J. M. Wallace, J. K. Rice, J. J. Oietron, R. M. Stroud, J. W. Long, D. R. Rolison, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1463.
- [13] L. Tong, J. Lou, R. G. Gattass, S. He, X. Chen, L. Liu, E. Mazur, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 259.
- [14] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
- [15] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18826.
- [16] a) Z. Tang, N. A. Kotov, M. Giersig, *Science* **2002**, *297*, 237; b) J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8844; c) H. Döllefeld, K. Hoppe, J. Kolny, K. Schilling, H. Weller, A. Eychmüller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4747.