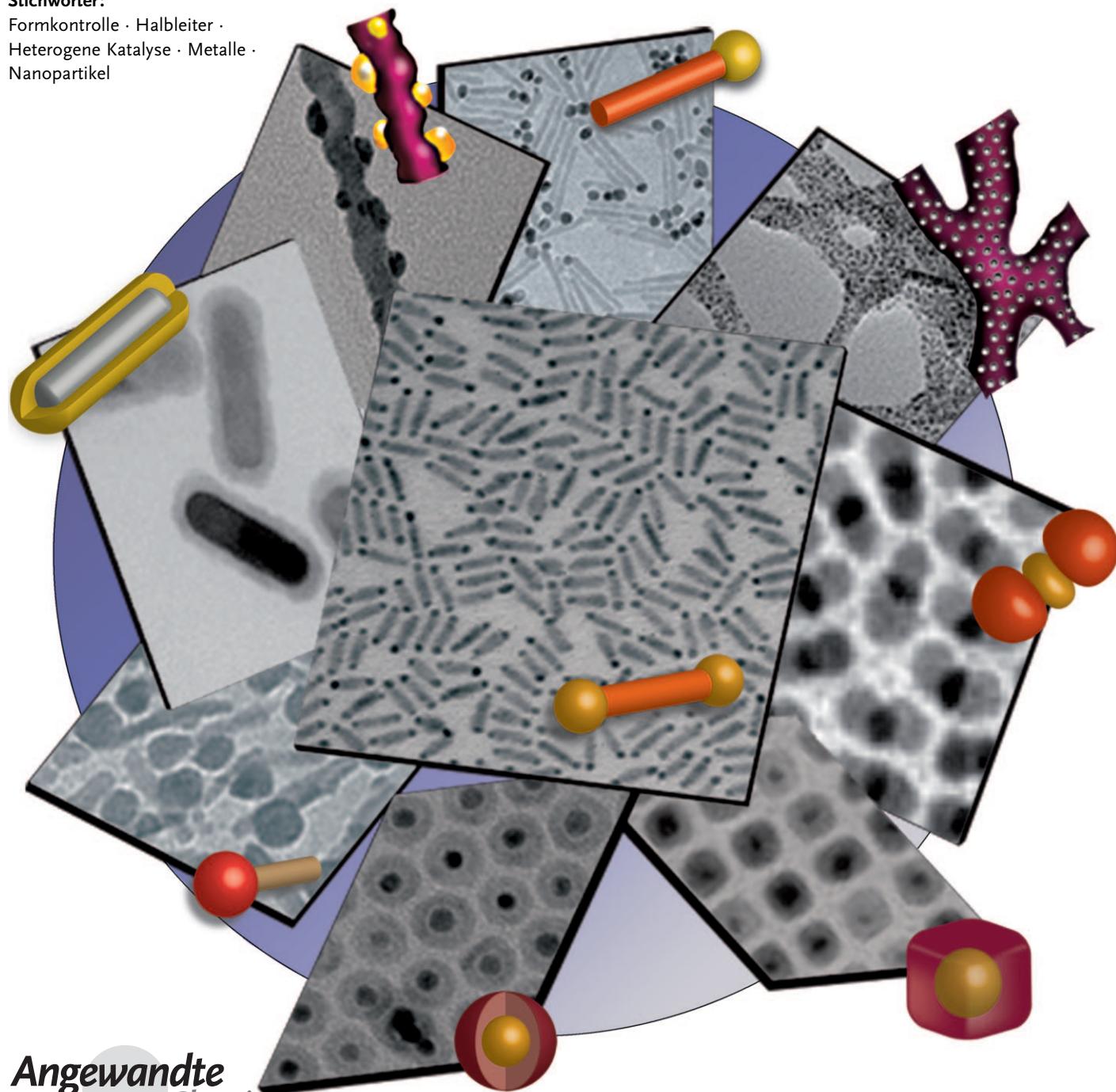


Kolloidale Hybridnanostrukturen: ein neuer Typ von Funktionsmaterialien

Ronny Costi, Aaron E. Saunders und Uri Banin*

Stichwörter:

Formkontrolle · Halbleiter ·
Heterogene Katalyse · Metalle ·
Nanopartikel



Angewandte
Chemie

Die Forschung über Nanokristalle hat unter anderem die Entwicklung experimenteller Verfahren zum Ziel, mit denen Zusammensetzung und Form von Nanokristallen über vielfältige Materialkombinationen hinweg gesteuert werden können. Wenn nanometergroße Domänen metallischer, halbleitender und magnetischer Materialien zu einzelnen „Hybrid“-Nanopartikeln kombiniert werden können, eröffnen sich faszinierende Möglichkeiten für die Herstellung von Nanomaterialien mit mehreren Funktionalitäten oder verbesserten Eigenschaften einer einzelnen Domäne. In unserem Aufsatz diskutieren wir aktuelle Strategien für die Herstellung von Halbleiter/Metall-Hybridnanopartikeln, neue Eigenschaften dieser Mehrkomponentenmaterialien sowie ihre möglichen Anwendungen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4997
2. Wachstumsmechanismen von Hybridnanopartikeln	5000
3. Optische und elektronische Eigenschaften von Hybridnanomaterialien	5006
4. Anwendungen von Hybridnanokristallen	5010
5. Zusammenfassung und Ausblick	5013

1. Einleitung

Kolloidale Nanokristalle sind mesoskopische Materialien im Bereich zwischen der atomaren und der makroskopischen Ebene.^[1,2] Die physikalischen Eigenschaften dieser Metall- oder Halbleiterkristalle manifestieren den Übergang von der molekularen Ebene zum Festkörper, was sie zu idealen Modellsystemen für die experimentelle und theoretische Untersuchung von Größeneffekten macht.^[3,4] Dank der enormen Fortschritte bei der präparativen Kontrolle der Größe, Form und Zusammensetzung von Nanokristallen in den letzten Jahren ist nunmehr das Maßschneidern ihrer Eigenschaften möglich.^[5–8] Die gezielte Einstellung der Eigenschaften durch nasschemische Methoden eröffnet Anwendungsmöglichkeiten kolloidaler Nanokristalle auf den Gebieten der biologischen Markierung,^[9,10] der medizinischen Diagnostik und Behandlung,^[11,12] der (Elektro-)Optik,^[13–15] der Photovoltaik^[16,17] und anderen.^[18]

In einer makroskopischen Struktur werden verschiedene Materialien kombiniert, um das System mit den Eigenschaften der Einzelkomponenten auszustatten. Zum Beispiel kann eine Halbleitereinheit durch Top-Down-Herstellungsverfahren mit integrierten metallischen Kontakten versehen werden. In solchen Systemen bleiben Modifikationen gewöhnlich auf den Grenzflächenbereich beschränkt, der viel kleiner als das Gesamtsystem ist, während die einzelnen Komponenten ihre ursprünglichen Eigenschaften beibehalten. In Nanomaterialien können dagegen durch Kombinieren mehrerer Materialien zu einem Nanosystem neue Eigenschaften erzielt werden, wobei wegen der geringen Partikelgröße synergistische Eigenschaften der Einzelkomponenten ein bestimmender Faktor werden können. So können kleine Nanokristalle durch Aufwachsen metallischer Nanopartikelkontakte auf einem Halbleiter-Nanokristall über den Bottom-Up-Ansatz mit einem elektronischen Schaltkreis verknüpft werden. Bei einem solchen Nanosystem wird durch Kombinieren unterschiedlicher Materialkomponenten ein „Hybridnanopartikel“ erhalten. Damit ist eine effiziente Strategie zur Modifizierung der Nanopartikeleigenschaften verfügbar. Abbildung 1 zeigt eine Auswahl solcher Hybridnanopartikel, in denen unterschiedliche Materialsysteme in

einer einzigen Struktur kombiniert sind. Dazu gehören Halbleiter-Nanostäbchen mit Metallspitzen,^[19,20] sphärische Kern-Schale-Strukturen aus einem Magneten und einem Halbleiter,^[21] Strukturen aus zwei miteinander verschmolzenen Kugeln^[22,23] mit Metall/Metall-, Metall/Magnet- und Magnet/Halbleiter-Grenzflächen usw.^[24–30] In unserem Aufsatz präsentieren wir die aktuellen Entwicklungen auf diesem Gebiet, mit einem Schwerpunkt auf Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikeln.

Die Synthese von Hybridnanopartikeln stützt sich auf das umfangreiche Wissen über die kontrollierte Synthese von Einkomponenten-Nanokristallen. In den letzten Jahren gelangen wesentliche Fortschritte bei der Steuerung der Nanokristallmorphologie, indem die Reaktionschemie oder Wachstumskinetik bei der Synthese^[5,31–34] durch nanokristalline Katalysatoren^[6,21,35–39] in Richtung eines anisotropen Wachstums verändert wurde oder indem vorab gebildete Nanokristalle gezielt angelagert wurden.^[40–42] Bei einigen Halbleiterarten können Form und Größe genau kontrolliert werden. Durch formselektive Synthese können nanometergroße Kugeln, Stäbchen, Tetrapoden, Tripoden und kompliziertere Formen aus verschiedenen Halbleitermaterialien hergestellt werden.^[31,43–45] Auch metallische Nanopartikel wurden eingehend untersucht. So wurden unterschiedlich geformte Metall-Nanopartikel, z.B. Kugeln oder Stäbchen, hergestellt.^[46–50]

Die aktuellen Forschungen zu ligandenstabilisierten kolloidalen Nanokristallen und ihren Eigenschaften stützen sich auf Pionierarbeiten von Brus und Mitarbeitern sowie Henglein und Mitarbeitern, die vor über zwei Jahrzehnten mit der

[*] Dr. R. Costi, Prof. U. Banin

Institute of Chemistry and Center for Nanoscience & Nanotechnology, The Hebrew University
Jerusalem, 91904 (Israel)
Fax: (+ 972) 2-658-4148
E-Mail: banin@chem.ch.huji.ac.il
Homepage: <http://chem.ch.huji.ac.il/~nano/>
Prof. A. E. Saunders
Department of Chemical & Biological Engineering,
The University of Colorado at Boulder
Boulder, CO 80309 (USA)

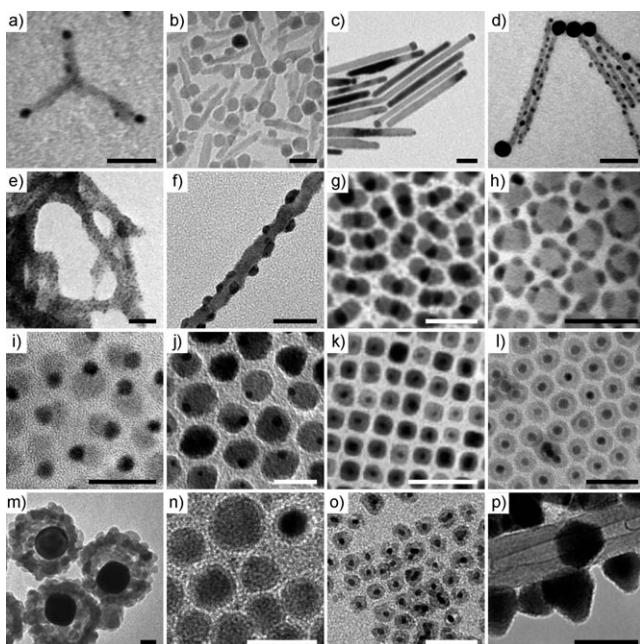


Abbildung 1. Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen von Hybridnanomaterialien mit verschiedenen Materialkombinationen und -geometrien. a) CdSe-Nanopartikel mit Au-Spitzen; b) TiO_2 -Nanostäbchen mit Fe_2O_3 -Spitzen; c) Co-Nanostäbchen mit Au-Spitzen; d) Au-beckerte CdS-Nanostäbchen; e) auf CdSe-Netzwerke aufgewachsesenes Pt; f) auf PbSe-Nanodrähte aufgewachsesenes Au; g) auf Au-Nanokristalle aufgewachsesenes PbS; h) auf PbS-Nanokristalle aufgewachsesenes Au; i) CdS/FePt-Dimerpartikel; j) Au/ Fe_3O_4 -Dimerpartikel; k) Au auf Fe_3O_4 -Partikeln; l) Au auf hohlen Eisenoxid-Nanokristallen; m) Au auf ZnS-Partikeln; n) Co auf CdSe-Nanopartikeln; o) Pt auf hohlen Fe_2O_3 -Nanokristallen; p) CdSe-Nanokristalle auf vielwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Alle Maßstabsbalken entsprechen 25 nm.
 [a] Lit. [19], Wiedergabe mit Genehmigung der AAAS; b) Lit. [25], Copyright 2006 American Chemical Society; c) Lit. [83]; d) Lit. [20], Copyright 2006 American Chemical Society; e) Lit. [103]; f) Lit. [26], Copyright 2007 American Chemical Society; g) Lit. [21], Copyright 2006 American Chemical Society; h) Lit. [101], Copyright 2006 American Chemical Society; i) Lit. [22], Copyright 2004 American Chemical Society; j) Lit. [23], Copyright 2005 American Chemical Society; k) Lit. [21], Copyright 2006 American Chemical Society; l) Lit. [29]; m) Lit. [30]; n) Lit. [24], Copyright 2005 American Chemical Society; o) Lit. [28], Copyright 2008 American Chemical Society; p) Lit. [27], Copyright 2007 American Chemical Society.]

Untersuchung von Größenquantisierungseffekten in sphärischen, kolloidalen CdS-Nanopartikeln begannen.^[51,52] Diese frühen Halbleiter-Nanokristalle wurden bei Raumtemperatur synthetisiert, und ihre optischen Eigenschaften wiesen Größenquantisierungseffekte auf, die Partikel hatten aber eine breite Größenverteilung und zeigten wegen Kristalldefekten und schlechter Oberflächenpassivierung nur eine schwache Lumineszenz. Bawendi und Mitarbeiter entwickelten eine Hochtemperatursynthese, bei der metallorganische Vorstufen in einem koordinierenden Lösungsmittel zersetzt wurden, was zu sphärischen Halbleiter-Nanokristallen (so genannten Quantenpunkten) mit monodisperser Größe und stark verbesserten optischen Eigenschaften führte.^[53] Etwa zur gleichen Zeit entwickelten Brust und Mitarbeiter eine Zweiphasen-Synthese bei Raumtemperatur für die Herstellung kleiner, ligandenstabilisierter Gold-Nanokristalle.^[54] Seither werden Varianten dieser beiden Verfahren für die Herstellung vielfältiger halbleitender, metallischer und magnetischer Nanokristalle verwendet.^[55]

Auch der Bottom-Up-Ansatz konnte für die Formsteuerung zum Erhalt unterschiedlicher Morphologien genutzt werden. Besonders erfolgreich war dies bei Halbleiter-Nanokristallen; viele davon haben eine anisotrope Kristallstruktur, mit deren Hilfe sich ein Wachstum entlang bestimmter Kristallflächen steuern lassen kann, sowie ein elektrisches Dipolmoment, welches das Wachstum ebenfalls beeinflussen kann. Durch Manipulation der Reaktionschemie konnten Alivisatos, Peng und Mitarbeiter erstmals CdSe-Nanostäbchen herstellen.^[5] Bei ihrem Ansatz zur Wachstumssteuerung mithilfe eines Tensids wird das Reaktionsgemisch mit einem Coliganden versetzt, der bevorzugt an bestimmte Kristallflächen bindet und so das Wachstum an weniger passivierten Flächen begünstigt. Die Anisotropie der Kristalle wurde auch zur Synthese stäbchenförmiger Nanokristalle durch gerichtete Anlagerung genutzt.^[56] In einer Arbeit von Kotov und Mitarbeitern lagerten sich wasserlösliche Nanokristalle zu einkristallinen CdTe-, Te- und Se-Nanodrähten mit Längen bis 10 µm und Durchmessern ähnlich denen der Ausgangspartikel (einige nm) zusammen.^[40] Dabei wurden teilweise destabilisierte Nanokristalle verwendet, bei denen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entlang der *c*-Achse der hexagonalen Kristalle während der Vereinigung eine Ausrichtung der Partikel aneinander induzierten. Ähnliche Befunde wurden auch für PbSe-Nanokristalle mit einer ku-



Ronny Costi studierte Chemie an der Hebrew University of Jerusalem (BSc 2003) und promovierte 2010 an derselben Universität bei Prof. Uri Banin. Seine Doktorarbeit handelt von lichtinduzierten Prozessen in Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikeln. Gegenwärtig arbeitet er im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes bei Prof. Daniel G. Nocera am Massachusetts Institute of Technology.



Aaron E. Saunders erhielt seinen BSc an der Iowa State University (2001) und promovierte bei Prof. Brian Korgel an der University of Texas at Austin (2005). Er war Postdoktorand bei Prof. Uri Banin, bei dem er die Synthese und Eigenschaften von Metall/Halbleiter-Hybridnanokristallen untersuchte. Gegenwärtig ist er Assistenzprofessor an der University of Colorado at Boulder und arbeitet dort über die Synthese und Anwendungen von Metallchalcogenid-Nanokristallen für thermoelektrische und photovoltaische Einheiten.

bischen Kristallstruktur erhalten, die Nanodrähte mit hohem Seitenverhältnis und einstellbaren Durchmessern, Nanoringe, verzweigte Strukturen und mehrarmige (sternförmige) Partikel bildeten.^[41,42] Diese eindrucksvollen, zusammengesetzten Strukturen sind das Ergebnis zweier Faktoren: a) Im kubischen Kristallsystem können Dipolmomente entlang verschiedener kristallographischer Achsen vorliegen, sodass Biegungen und Ecken in die wachsenden Strukturen eingeführt werden können, und b) bei der Synthese können mehrere Tenside verwendet werden, um den Wachstumsvorgang genauer zu steuern. Eine weitere Strategie zur Steuerung der Form kubischer Halbleiter-Nanokristalle besteht in der Verwendung von Metallkeimen, um das Wachstum kolloidaler Nanostäbchen und -drähte über den Lösungs-Flüssigkeits-Feststoff-Wachstumsmechanismus zu katalysieren.^[6,57,58]

Durch Formsteuerung können auch kolloidale metallische Nanostäbchen und -drähte hergestellt werden. Ein Beispiel ist die Methode des keimvermittelten Wachstums, mit der Gold- und Silber-Nanostäbchen und entsprechende Nanodrähte mit einstellbarem Seitenverhältnis synthetisiert wurden.^[59] Als Keime eingesetzt wurden dabei facettierte, mit vielfältigen Oberflächengruppen (grenzflächenaktive Citrate usw.) versehene Nanopartikel, die unter Verwendung eines starken Reduktionsmittels aus Metallsalzen hergestellt worden waren. Anschließend wurden nacheinander verschiedene Lösungen mit strukturlenkenden Tensiden zusammen mit einem schwachen Reduktionsmittel verwendet, um das Wachstum des Metalls auf den Keimen zu steuern. Dieses Verfahren beruht auf dem Konzept, dass das schwache Reduktionsmittel nur in Gegenwart eines Keims ein Metallwachstum bewirken kann. Auch elektrochemische Methoden fanden Anwendung für die Herstellung metallischer Nanostäbchen und -drähte, insbesondere für Edelmetalle.^[60–62] In anderen Arbeiten wurde die Form metallischer Nanopartikel über die Anisotropie der Kristallflächen mithilfe verschiedener Tenside gesteuert.^[8]

Diese Fortschritte bei der Synthese kolloidaler Einkomponenten-Nanokristalle ermöglichen eine genaue Untersuchung der großen- und formabhängigen Eigenschaften derartiger Materialien. Da die Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern durch die physikalischen Nanometerabmessungen der Nanokristalle beschränkt sind, werden die Struktur der elektronischen Niveaus und die darauf beruhenden optischen und elektronischen Eigenschaften stark

modifiziert. Die Verkleinerung von Halbleitern mit direkten Bandlücken in den Nanokristallbereich führt zu einer charakteristischen Blauverschiebung der Bandlücke, und durch den Größenquantisierungseffekt entsteht eine Struktur mit diskreten Niveaus.^[63] Dies ist in den Absorptions- und Lumineszenzspektren kolloidaler Quantenpunkte gut zu sehen. Außerdem ist die Ladeenergie bei Hinzufügen oder Entfernen eines einzelnen Elektrons wegen der geringen Größe sehr hoch, was zu ausgeprägtem Einzelelektronentunneln führt, wie durch Rasterfunktionspektroskopie nachgewiesen wurde.^[64–66] Metallische Nanopartikel können ebenfalls größenabhängige Eigenschaften aufweisen: Die Leitungselektronenwolke kann durch ein elektromagnetisches Feld bewegt werden, was eine Oberflächenplasmonenresonanz-Antwort auslöst. Bei Metallen mit freien Elektronen erscheint die Oberflächenplasmonenresonanz im sichtbaren Bereich und führt zu lebhaften Farbveränderungen kolloidaler Lösungen von Nanopartikeln verschiedener Größe.^[67]

Die jeweilige Form bestimmt die Funktion sowohl von Halbleiter- als auch von metallischen Nanopartikeln: Während die Emission sphärischer Halbleiter-Quantenpunkte typischerweise unpolarisiert ist, zeigen Quantenstäbchen eine polarisierte Emission, die auch zu polarisiertem Lasern führt.^[15,68,69] Bei Metallen wird die Plasmonenantwort der Partikel durch unterschiedliche Formen modifiziert. So können bei Metallstäbchen zwei Plasmonenresonanzen beobachtet werden: eine bei kleinerer Wellenlänge, die vom Durchmesser abhängt, und eine zweite, die mit der langen Achse des Stäbchens im Zusammenhang steht.^[70–73]

Die Eigenschaften kolloidaler Nanokristalle werden durch Heterostrukturen weiter bereichert, bei denen Materialien ähnlichen Typs (beispielsweise zwei oder mehrere Halbleiter) in einem Nanokristall kombiniert sind. Der üblichste Ansatz zur Synthese kolloidaler Halbleiter-Heterostrukturen ist das Aufwachsen einiger Monoschichten eines zweiten Halbleitermaterials auf einem Nanokristallkern. Besonders nützlich sind dabei Kern-Schale-Nanokristalle, bei denen die Bandlücke des Schalenmaterials breiter als jene des Kerns ist und sie abdeckt (Bandversetzung vom Typ I). In diesem Fall ist das Exciton räumlich auf den Kern beschränkt, was den nichtstrahlenden Zerfall durch Einschließen von Ladung in Oberflächendefekten verringert und so zu einer wesentlich besseren Quantenausbeute und photochemischen Stabilität führt.^[74–76] Wenn die Bandlücke der Schale „gestaffelt“ bezüglich der Bandlücke des Kerns angeordnet ist (Versetzung vom Typ II), wird ein Träger auf das Kernmaterial beschränkt, während der zweite Träger in das Schalenmaterial übertragen wird.^[34,77–81] In solchen Materialien findet die Excitonenrekombination typischerweise durch die Materialgrenzfläche hindurch statt, und die entstehende Emission weist eine geringere Energie auf, als sie bei Verwendung des Kern- oder Schalenmaterials allein möglich wäre. Aufgrund dieses Effekts können Materialien, die normalerweise im sichtbaren Wellenlängenbereich emittieren würden, für Anwendungen verwendet werden, die eine Emission im Nahinfrarotbereich erfordern. Derartige Heterostrukturen stehen nicht im Zentrum dieses Aufsatzes, zeigen aber Möglichkeiten auf, wie durch Kombination unterschiedlicher Materialien innerhalb einer Nanostruktur eine Funktionserweiterung er-



Uri Banin promovierte 1994 über Femtochemie an der Hebrew University of Jerusalem. Während eines Postdoktorats an der University of California at Berkeley (1994–1997) begann er, sich für die Chemie und Physik von Halbleiter-Nanokristallen zu interessieren. Er ist Chemieprofessor am Kreuger Family Center for Nanoscience and Nanotechnology der Hebrew University of Jerusalem und zugleich dessen Direktor. Er befasst sich mit der Chemie und Physik von Nanokristallen (Synthese neuer Nanopartikel, Untersuchungen der großen- und formabhängigen Eigenschaften) und der Entwicklung von Anwendungen dieser neuen Materialien.

zielt werden kann. Auch binäre Metall-Nanokristalle können verbesserte magnetische und katalytische Funktionen zeigen.^[82–84]

Hochentwickelte Verfahren zur Synthesekontrolle haben zusammen mit dem grundlegenden Verständnis der großen- und formabhängigen Eigenschaften von Einkomponenten-Nanokristallen neue Anwendungsmöglichkeiten kolloidaler Nanokristalle auf vielen Gebieten eröffnet: In der Biologie und Medizin werden Nanopartikel zur Markierung eingesetzt.^[9,10] Halbleiter-Nanokristalle entwickeln sich zu einer neuen Klasse von Fluoreszenzmarkern mit einstellbaren optischen Eigenschaften und der Möglichkeit zur chemischen Manipulation. Magnetische Nanopartikel werden als Kontrastmittel für die Magnetresonanz-Bildgebung (MRI) entwickelt.^[11,85,86] Unter Verwendung unterschiedlicher Typen von kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen wurden optische Einheiten wie Lasermedien und lichtemittierende Dioden hergestellt.^[13–15] Feldeffekttransistoren auf Nanokristallbasis sind für elektronische Anwendungen interessant.^[18] Der Einbau von Halbleiter-Nanokristallen als Sensibilisatoren und Komponenten von Solarzellen wird für Photovoltaikanwendungen intensiv untersucht; ein wesentlicher Vorteil ist hier die potenziell skalierbare und kostengünstige nass-chemische Verarbeitung.^[16,17,87,88] Das große Verhältnis von Oberfläche zu Gewicht der Nanokristalle ist auch für die Verwendung bei der heterogenen Katalyse von Bedeutung. Bei Metall-Nanokristallen erwiesen sich dabei Größeneffekte als entscheidender Faktor für die katalytische Aktivität.^[89,90]

Diese Fortschritte in der Forschung und Anwendung von Einkomponenten-Nanokristallen haben den Weg für den aktuellen Forschungsschub auf dem Gebiet der Hybridnanopartikel geebnet, die das eigentliche Thema dieses Aufsatzes sind. Hybridnanopartikel, bei denen ungleiche Materialien in einem System kombiniert sind, stellen neue Herausforderungen an die Synthese. Ein Grund dafür ist die komplexe chemisch/physikalische Grenzflächenbildung zwischen den Materialien, bei der Faktoren wie die chemische Kompatibilität sowie die jeweilige Reaktivität und Gitterstruktur der Materialien eine Rolle spielen. In Abschnitt 2 beschreiben wir die Wachstumsmechanismen, die bisher für Hybridnanopartikel entdeckt wurden, und konzentrieren uns dabei besonders auf Metall/Halbleiter-Hybride. Derartige Hybridnanopartikel bringen eine weitere anspruchsvolle Aufgabe mit sich, nämlich das Verständnis der synergistischen Eigenschaften des Systems. Die optischen und elektronischen Eigenschaften multifunktioneller Nanostrukturen zeigen oft interessante Abweichungen von jenen der Einzelkomponenten, z.B. eine Verschiebung der Plasmonenresonanz von Edelmetall-Nanokristallen oder eine Abnahme der Photolumineszenzintensität von Halbleiter-Nanokristallen. Diese Veränderungen, die den wechselseitigen Wirkungen der elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Komponenten zuzuschreiben sind, werden in Abschnitt 3 besprochen.

Mehrkomponenten-Nanostrukturen können wegen ihrer vielen Funktionalitäten zahlreiche Anwendungen finden: Halbleiter-Nanomaterialien sind als Komponenten zukünftiger elektronischer Baueinheiten vorgeschlagen worden, ihre Verwendung wird aber oft durch Schwierigkeiten bei der

Herstellung elektrischer Kontakte mit benachbarten Bereichen eingeschränkt. Die Möglichkeit, integrierte metallische Kontaktpunkte innerhalb einer Mehrkomponentenstruktur herzustellen, ist daher von größter Bedeutung, nicht nur für die Herstellung ohmscher elektrischer Kontakte, sondern auch für ihre Verwendung als Ankerpunkte für die Bottom-Up-Selbstorganisation der Baueinheit.

Magnet/Halbleiter-Nanostrukturen wären als duale biologische Marker verwendbar, mit deren Hilfe markierte Zellen unter Verwendung von Magnetresonanz- oder Fluoreszenzbildgebung dargestellt werden könnten, während externe Magnetfelder für die gerichtete Aggregation der Materialien eingesetzt werden könnten.

Eine wichtige Anwendungsmöglichkeit von Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikeln ist deren Verwendung bei der Solarenergiegewinnung, besonders im Bereich der Photokatalyse, bei der Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird. Dabei kann der Halbleiteranteil des Hybrids auf eine optimale Lichtabsorption eingestellt werden. Die Kombination mit dem Metall ermöglicht eine Ladungstrennung, wobei die große reaktive Metalloberfläche als katalytisches Substrat für die Reaktionen fungieren kann. Diese aktuellen Entwicklungen werden in Abschnitt 4 besprochen.

2. Wachstumsmechanismen von Hybridnanopartikeln

Bei der Synthese von Hybridnanopartikeln werden zwei (oder mehr) verschiedenartige Materialien in einem System kombiniert.^[91] Dies ist eine Hürde für die Kolloidsynthese, da im Allgemeinen keine chemische und strukturelle Vereinbarkeit der unterschiedlichen Komponenten zu erwarten ist. Weiterhin werden mittlerweile hohe Standards für die Reaktionsprodukte gesetzt, sowohl hinsichtlich der Homogenität der Nanopartikel als auch in Bezug auf die Fähigkeit zu ihrer chemischen Weiterverarbeitung, für die die Partikel löslich sein müssen. Wegen der unterschiedlichen Kristallstrukturen ist ein kristallines Partikel aus unterschiedlichen Materialtypen oft schwierig herzustellen. Bei der Betrachtung der Synthesestrategien für Hybridnanopartikel werden daher verschiedene Wachstumsmechanismen in Betracht gezogen, die in Abbildung 2 zusammengefasst sind und in diesem Abschnitt diskutiert werden.

2.1. Oberflächenwachstum

Für das Oberflächenwachstum spielt die Reaktionsenergetik eine wichtige Rolle. Die Energiebarriere für die homogene Keimbildung eines Materials ist typischerweise recht hoch; bei nanokristallinen Systemen werden in Lösung nur selten spontan Keime entstehen und wachsen, wenn nicht eine äußere treibende Kraft, z.B. eine übersättigte Lösung, ein starkes Reduktionsmittel oder hohe Temperatur, zum Überwinden der Energiebarriere für die Keimbildung angewendet wird. Ansätze zur Herstellung von Hybridnanopartikeln nutzen diese Energiebarriere oder – genauer ausgedrückt – die niedrigere Energiebarriere für die heterogene

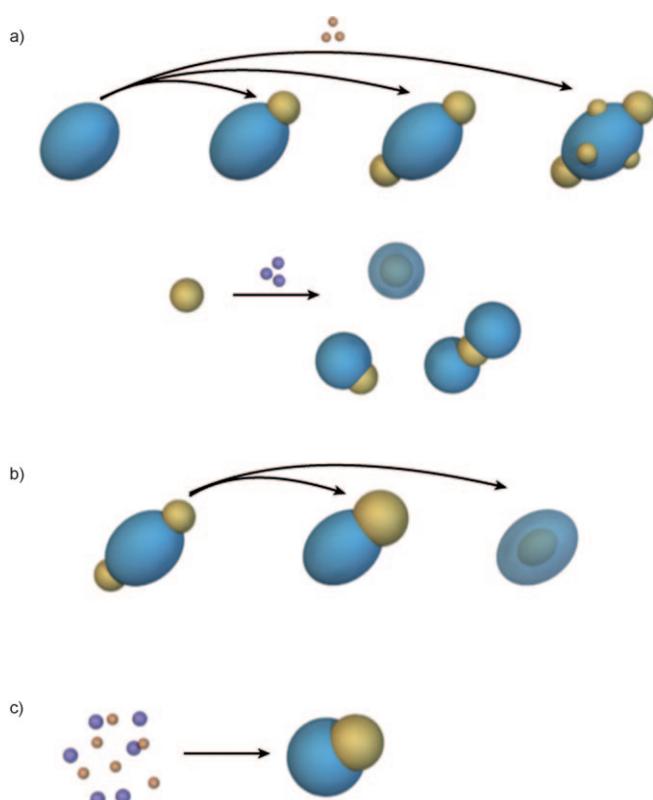


Abbildung 2. Schema der Wachstumsmechanismen bei der Synthese von Hybridnanopartikeln. a) Oberflächenkeimbildung und Wachstum einer zweiten Phase auf einem Nanopartikelkeim; oben: Wachstum von Metallinseln auf einem Halbleiternanopartikel; unten: Wachstum einer Halbleiterphase auf einem Metallnanopartikel; b) Oberflächenkeimbildung, gefolgt von Oberflächendiffusion der Metallphase (Mitte) oder Diffusion nach innen (rechts); c) gleichzeitige Keimbildung und gleichzeitiges Wachstum beider Materialien.

Keimbildung einer zweiten Phase auf einem Keimpartikel (Abbildung 2a). Ist die Chemie des Wachstumsvorgangs einmal verstanden, kann unter Reaktionsbedingungen gearbeitet werden, bei denen das heterogene Wachstum einer zweiten Nanokristallphase gegenüber der homogenen Bildung neuer Partikel bevorzugt ist. Für die Entwicklung von Mehrkomponenten-Nanokristallen müssen gewöhnlich Reaktionsbedingungen in diesem Bereich gewählt werden; die Endstruktur der Hybridpartikel hängt von zahlreichen Faktoren ab, einschließlich der Größe, Morphologie und Facettierung der Nanokristallkeime.

Die Größe des Nanokristallkeims kann das Wachstum auf vielfältige Weise beeinflussen: So steht das chemische Potential einer Nanokristall-Oberfläche in umgekehrter Beziehung zum Partikelradius (Gibbs-Thompson-Effekt);^[92-94] kleine Nanokristalle mit einer stark gekrümmten Oberfläche haben ein größeres chemisches Potential und sollten reaktiver als größere Nanokristalle sein. Tatsächlich wurde für das Wachstum der Schale heterostruktureller Halbleiter-Nanokristalle genau dieser Effekt beobachtet: Dabbousi und Mitarbeiter fanden, dass die für das Wachstum von ZnS-Schalen auf CdSe-Kernen notwendige Energie mit zunehmendem Kerndurchmesser steigt, ein Zeichen für die höhere

Reaktivität kleinerer Partikel.^[75] Diese Befunde lassen darauf schließen, dass bei Nanokristallkernen mit anisotroper Form die sekundäre Keimbildung und das Wachstum in Bereichen mit starker Krümmung schneller stattfinden sollte. Ähnliche Befunde waren zuvor beim Aufwachsen von Metallinseln auf die Oberfläche von Halbleiter-Nanostäbchen erhalten worden. Während die Seiten der Nanostäbchen facettiert und vergleichsweise flach sind, sind ihre Spitzen üblicherweise eher abgerundet und sollten daher eine größere Oberflächenenergie und daher eine höhere Reaktivität aufweisen. In diesem Zusammenhang konnte unsere Arbeitsgruppe nachweisen, dass Gold-Nanokristalle bevorzugt an den Spitzen von CdSe- und CdS-Nanostäbchen Keime bilden und nicht an den Seitenflächen.^[19,20,95,96] Abbildung 3 zeigt das selektive

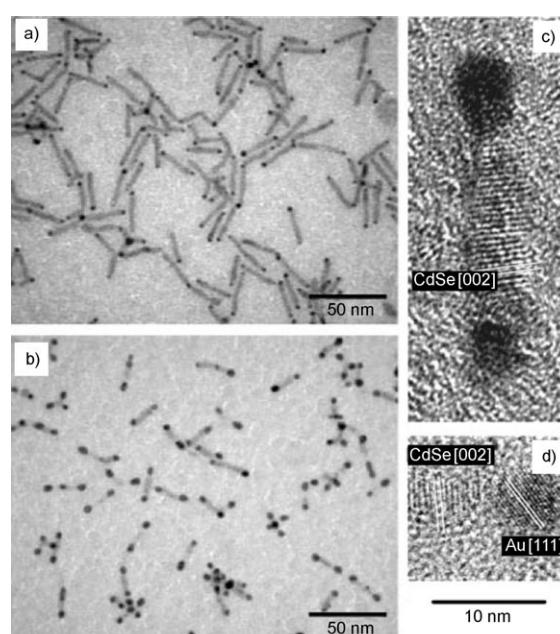


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen des kontrollierten Aufwachsens von Gold auf die Spitzen von CdSe-Nanostäbchen. a, b) Die Größe der Goldspitzen kann durch Variieren der Menge der während des Wachstums zugegebenen Goldvorstufenverbindung gesteuert werden. Hochauflöste (HR)-TEM-Bilder c) einer einzelnen Nanohantel und d) der Spitze einer Nanohantel; das CdSe-Gitter des Stäbchens in der Mitte und die Goldspitzen an den Enden des Stäbchens sind erkennbar. [Wiedergabe aus Lit. [19] mit Genehmigung der AAAS.]

Aufwachsen von Gold auf die Spitzen von CdSe-Nanostäbchen, sodass bei einer einfachen Raumtemperaturreaktion „Nanohanteln“ entstehen.

Wenn die Partikelgröße einige Nanometer übersteigt, kann das Auftreten wohldefinierter Oberflächenfacetten darüber entscheiden, wo eine zweite Phase Keime bilden und wachsen wird. Facetten können aufgrund von Unterschieden in der chemischen Reaktivität ein selektives Wachstum ermöglichen und ein zusätzlicher Faktor sein, der zum Wachstumsverhalten von Gold auf CdS- und CdSe-Nanostäbchen beiträgt (Abbildung 3). Die atomare Struktur von Cadmiumchalcogenid-Nanostäbchen ist nicht zentrosymmetrisch, d.h., typischerweise ist eine Endfacette des Nanostäbchens cadmium- und die andere chalcogenidreich.^[97,98] Die Metall-

Chalkogenid-Bindungsenthalpie ist gewöhnlich groß, sodass zu erwarten ist, dass sich Metallkeime bevorzugt an solchen Stellen bilden. In derartigen Systemen verläuft das Wachstum meist schnell und ist nur schwer zu verfolgen; langsamer erfolgt hingegen das Wachstum von Gold auf CdS im Dunkeln und bei Raumtemperatur. Dies ermöglichte die Beobachtung, dass Gold bevorzugt an einer einzelnen Spitze Keime bildet und wächst (vermutlich am schwefelreichen Ende) und anschließend ein Wachstum an anderen Stellen mit längeren Reaktionszeiten stattfindet.^[20] Ein weiterer Faktor für das selektive Wachstum ist die Ligandenbedeckung auf den Spitzen der Stäbchen im Vergleich zu denjenigen auf den Seitenflächen. Die Spitzen sind typischerweise spärlich bedeckt, was mit den dortigen, speziellen Facetten zusammenhängt und zu reaktiveren Oberflächen als an den Seiten führt.^[99, 100]

Ein weiteres Beispiel für facettenkontrolliertes Wachstum fanden Yang und Mitarbeiter bei einem kubischen Kristallsystem, wo die atomare Anordnung in verschiedenen Ebenen tendenziell das Wachstum auf [111]-Ebenen begünstigt, gefolgt von [110]- und [100]-Ebenen. In dieser Arbeit wurden Gold und andere Edelmetalle auf PbS-Nanokristalle aufgewachsen.^[101, 102] Bei niedrigen Goldkonzentrationen fand das Goldwachstum an einer einzigen Stelle des Halbleiterkerns statt, bei höheren Konzentrationen wurden dagegen mehrere Keimbildungsstellen auf den [111]-Oberflächenfacetten der PbS-Partikel beobachtet.

Für ein selektives Aufwachsen auf bestimmte Facetten oder Bereiche mit starker Oberflächenkrümmung dürfen möglichst keine Defekte in den Nanokristallkeimen vorhanden sein, denn Defekte liefern zusätzliche Positionen hoher Oberflächenenergie für Keimbildung und Wachstum, unabhängig davon, ob sie bei der ursprünglichen Synthese entstanden oder erst durch spätere Verarbeitung eingeführt worden sind. Gold wächst z.B. zunächst auf den Spitzen von CdS-Nanostäbchen, allerdings erfolgt beim Fortschreiten der Reaktion ein Wachstum auch auf Oberflächendefekten. Der Phasentransfer von Nanokristallkeimen von einer organischen in eine wässrige Lösung kann ebenfalls Veränderungen an der Oberfläche hervorrufen, die als Keimbildungsstellen wirken. Abbildung 4 zeigt das Wachstum von Platininseln auf den Spitzen und Seiten von CdSe-Nanostäbchen nach Überführung der Nanostäbchenkeime von einer organischen in

eine wässrige Phase. Veränderungen des pH-Werts der Wachstumslösung führten zu unterschiedlichen Morphologien der Nanohybride:^[103] Bei hohem pH-Wert wurde Wachstum von Platinmetall auf getrennten CdSe-Nanostäbchen beobachtet, bei niedrigem pH-Wert bildete sich dagegen ein CdSe-Nanonetz mit Platinmetallinseln, die entlang der Nanostruktur verstreut waren. Diese pH-Abhängigkeit wurde der Abdissoziation der Mercaptocarbonsäure-Liganden von den Stäbchenoberflächen unter sauren Bedingungen zugeschrieben, die zum Zusammenschluss der Stäbchen zu einer Nanonetzstruktur führt.

Ein weiterer Weg, um die Energiebarriere für das Aufwachsen von Metall auf ein Halbleiter-Nanopartikel zu überwinden, ist die Anwendung externer Energie in Form von Hitze oder Licht. Die Herstellung von Hybridnanopartikeln durch Erhitzen wurde schon mehrmals beschrieben: Casavola und Mitarbeitern gelang die Hochtemperatursynthese von magnetischem Cobaltmetall auf Oxidhalbleiter-(TiO₂)-Nanostäbchen bei Temperaturen über 250°C,^[104] und später konnten Habas und Mitarbeiter bei 200°C Pt-, PtCo- und PtNi-Inseln auf CdS-Nanostäbchen aufwachsen.^[105] Eine Metallabscheidung wurde auch unter Lichteinwirkung durchgeführt: Pacholski und Mitarbeiter beschrieben die ortsspezifische Photoabscheidung einzelner Silber-Nanopartikel auf ZnO-Nanostäbchen,^[106] bei der für die Herstellung einzelner, gut definierter Metall-Nanopartikel auf den Nanostäbchen Licht verwendet wurde. Dukovic und Mitarbeiter^[107] verwendeten Licht zum Abscheiden von Platin auf CdS-Nanostäbchen und mithilfe von Keimen erhaltenen CdSe/CdS-Nanostäbchen. Bei den CdS-Nanostäbchen zeigt die lichtinduzierte Abscheidung keine Richtungsabhängigkeit, während die Metallinseln bei den CdSe/CdS-Nanostäbchen in der Nähe des CdSe-Kerns wachsen. Lichtinduziertes Wachstum wird durch die Absorption von Photonen mit Energien über der Bandlücke durch das Halbleiter-Nanopartikel ermöglicht, wodurch Elektron-Loch-Paare entstehen und die für die Metallreduktion und -abscheidung auf der Struktur notwendigen Ladungsträger geliefert werden. Oft wirkt die Metallinsel nach dem ersten Keimbildungsvorgang als Senke für die photoangeregten Elektronen und führt so zu weiterer Metallreduktion und Wachstum an der gleichen Stelle. Dies wurde bei der lichtinduzierten Abscheidung von Gold auf CdS-Stäbchen beobachtet, bei der eine große Goldspitze hochselektiv an einer Seite des Stäbchens wächst.^[108, 109]

2.2. Oberflächenwachstum und Diffusion

Nach einer Anfangsphase mit Oberflächenwachstum können sekundäre Wachstumsmechanismen ablaufen. Bei manchen Materialsystemen können auf der Oberfläche gewachsene Nanokristalle einer Diffusion über einen Transportvorgang unterliegen, bei dem sich Oberflächencluster an einer Stelle vereinigen, entweder an der Oberfläche oder im Inneren des Hybridpartikels (Abbildung 2b). Beispiele für beide Vorgänge sollen hier diskutiert werden.

Wie in Abschnitt 2.1 geschildert, führen die vergleichsweise starke Oberflächenkrümmung und die Facettierung an

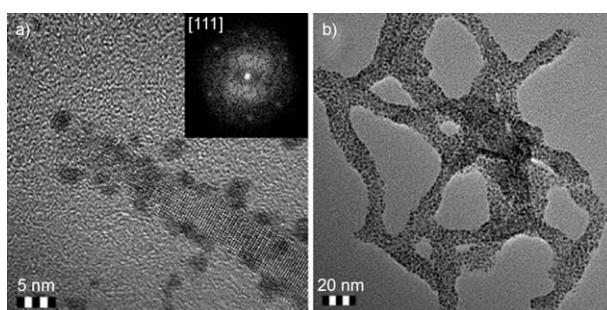


Abbildung 4. a) HR-TEM-Aufnahme eines einzelnen, mit Platininseln bedeckten CdSe-Nanostäbchens. Einschub: Die hexagonalen Punkte im Bild der schnellen Fourier-Transformation (FFT) zeigen [111]-Ebenen von Platinanokristallen. b) TEM-Aufnahmen von Pt/CdSe-Nanonetzen. [Wiedergabe aus Lit. [103].]

den Spitzen von CdSe-Nanostäbchen zur selektiven Keimbildung und zum Wachstum von Gold an diesen Stellen.^[19] Es wurde entdeckt, dass das Wachstumsverhalten dieses Materialsystems von der Konzentration der Goldvorstufenverbindung abhängt (Abbildung 5). Bei einer niedrigen Konzentration der Vorstufenverbindung wird nur Oberflächenwachstum beobachtet. Bei höheren Konzentrationen kommt es bald zu einem Übergang von Oberflächenwachstum zu einem Diffusionsvorgang, der der Ostwald-Reifung ähnlich ist.^[95] Wegen unterschiedlicher Keimbildungszeiten oder Wachstumsgeschwindigkeiten ist bei dieser Art von Wachstum gewöhnlich eine Spalte etwas größer als die andere. Beim Reifungsvorgang wächst die größere Spalte, während die kleinere schrumpft, bis man am Ende Partikel mit einer Goldinsel an nur einer Spalte des Halbleiter-Nanostäbchens erhält. Vermutlich verläuft dieser Vorgang über eine elektrochemische Ostwald-Reifung:^[95]

Während der Abreicherung der Goldvorstufenverbindung in der Lösung nimmt die thermodynamisch stabile Größe der Goldinseln zu. Goldinseln, die kleiner als diese thermodynamisch stabile Größe sind, lösen sich wieder im Wachstumsmedium auf. Dabei wird ein Goldatom zu einem Ion oxidiert, das mit den Tensiden in der Lösung Komplexe bilden kann, und Elektronen werden in das Nanostäbchen freigesetzt. Diese Elektronen können entlang der Oberfläche des Nanostäbchens zu dem größeren Goldpartikel am gegenüberliegenden Ende diffundieren. Die Elektronen können nun an der zweiten Metallspitze ein Goldion aus der Lösung reduzieren, sodass insgesamt ein Materialtransport von einer Spalte zu der anderen resultiert. Dieser Übergang von Oberflächenwachstum zu einem Reifungsverhalten wurde auch beim Wachstum von Gold auf CdS-Nanostäbchen beobachtet, wenn auch auf einer viel größeren Zeitskala (in diesem System binnen Tagen, innerhalb von Minuten hingegen beim Au/CdSe-System).^[20] Abbildung 5 a,b zeigt TEM-Aufnahmen des Wachstums von Gold auf CdSe; bei einer niedrigen Konzentration des Goldsalzes findet ein Goldwachstum auf beiden Spitzen statt, während bei einer hohen Goldsalzkonzentration eine Nachreifung beobachtet wird, bei der das Gold zu einer der beiden Stäbchenspitzen wandert. Schnapschüsse einer Monte-Carlo-Simulation des Wachstums (Abbildung 5 c-e) zeigen ähnliche Effekte.^[95] Aus Abbildung 5 f ist ersichtlich, wie sich die Größe der Goldspalten während des Wachstums verändert: Anfangs ist das Wachstum an beiden Spitzen nahezu identisch; während der Abreicherung der Goldkonzentration in der Lösung führt der Reifungsvorgang aber zum Auflösen einer Spalte, während die andere wächst. Auch das selektive Wachstum von Gold auf mithilfe von CdSe-Keimen gebildeten CdS-Nanostäbchen mit dünnen Hüllen wurde einem solchen Reifungsvorgang zugeschrieben.^[96] In diesem Fall dient der CdSe-Keim als Elektronensenke und bestimmt so die Position für das Wachstum der großen Goldinsel.

Beim Wachstum anderer Typen von Hybridnanokristallen wurde ein verschiedener sekundärer Diffusionsmechanismus beobachtet. So verläuft das Aufwachsen von Gold auf InAs-Nanokristalle anfangs über die Entstehung von Goldinseln auf der Oberfläche der Nanokristallkeime (Abbildung 6a).^[110] Diese Oberflächeninseln sind nicht stabil, denn das Gold erfährt eine sekundäre Diffusion. In diesem Materialsystem bilden die Goldatome keine Insel auf der Partikelloberfläche, sondern diffundieren in das Zentrum des InAs-Nanokristalls und vereinigen sich dort unter Bildung von Kern-Schale-Partikeln (Abbildung 6b). Dieser Vorgang läuft sowohl in Lösung als auch in getrockneten Filmen ab, scheint also nicht stark von Veränderungen des chemischen Potentials abzuhängen, die von der Konzentration der Vorstufenverbindung induziert werden, wie es bei Au/CdS und Au/CdSe der Fall ist. Einer der bestimmenden Faktoren für die Art des Diffusionsmechanismus ist das Vermögen der zweiten Komponente, durch die erste zu diffundieren. Der Festkörper-Diffusionskoeffizient unterschiedlicher Systeme kann um viele Größenordnungen variieren, sodass zu erwarten ist, dass er eine wesentliche Rolle für die Endmorphologie spielt. Das Diffusionsvermögen beträgt für das Au/CdS-System bei Raumtemperatur etwa $D_{\text{Au-CdS}} \approx 10^{-29} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$.^[110]

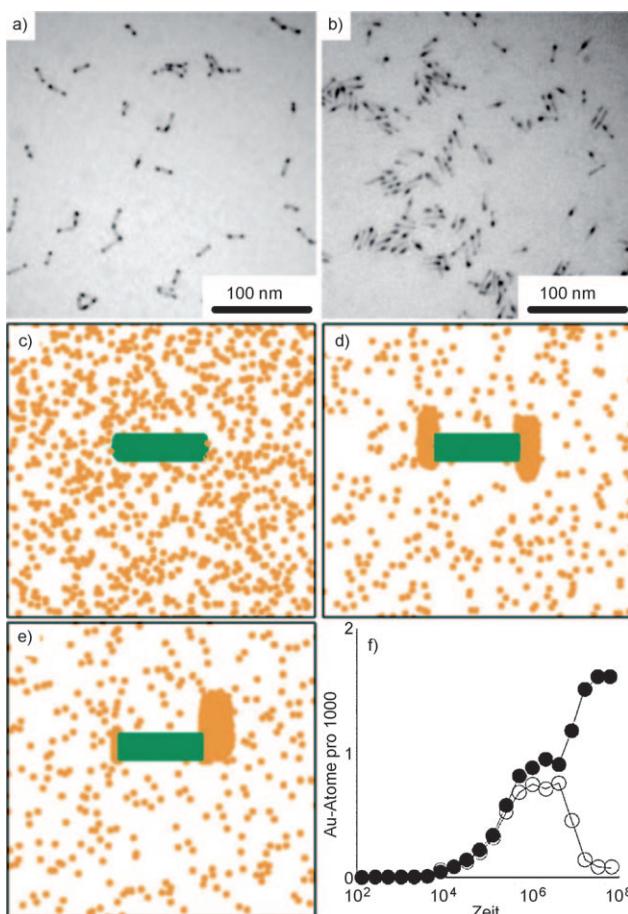


Abbildung 5. a) Das Wachstum von Gold auf CdSe-Nanostäbchen findet bei niedrigen Konzentrationen der Goldvorstufenverbindung an beiden Spitzen statt, gefolgt von b) einem Reifungsvorgang bei hohen Konzentrationen der Goldvorstufenverbindung, der zu Hybridnanokristallen führt, bei denen nur an einer Spalte Gold angelagert ist. Monte-Carlo-Simulation der Wachstumsdynamik von Gold auf dem Nanokristall: c) zufällige Anfangsanordnung des Golds, d) Grenze des Goldwachstums auf beiden Spitzen, e) Reifungsvorgang, bei dem die größere und stabilere rechte Spalte weiterwächst, während gleichzeitig die linke Spalte beinahe vollständig aufgebraucht wird. f) Zeitliche Entwicklung der Größe beider Goldspalten; anfangs wachsen beide gleichzeitig, gefolgt von Wachstum einer Spalte unter Größenabnahme der anderen. [Wiedergabe aus Lit. [95].]

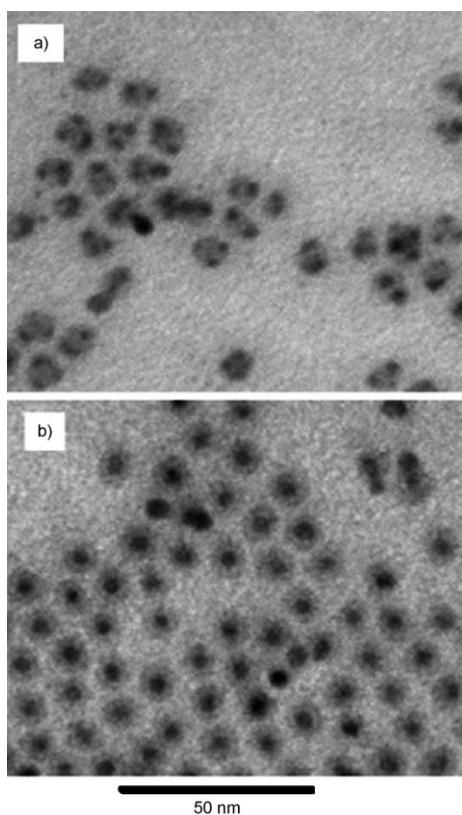


Abbildung 6. TEM-Aufnahmen von InAs-Nanokristallen nach Behandlung mit einer Goldvorstufenlösung. a) Eine niedrige Konzentration der Goldvorstufe führt zu Oberflächenwachstum binnen zwei Minuten. b) Verdoppeln der Vorstufenkonzentration führt zur Diffusion von Gold in das Zentrum der InAs-Nanokristalle unter Bildung eines Kern-Schale-Hybridnanopartikels. [Wiedergabe aus Lit. [110].]

Au/InAs verläuft die Diffusion um etwa 15 Größenordnungen schneller,^[110] sodass Gold in viel kürzerer Zeit in den Halbleiter-Nanokristall hinein diffundiert, in Einklang mit dem unterschiedlichen Diffusionsverhalten dieser Systeme.

Alivisatos et al. beschrieben einen weiteren interessanten Diffusionsvorgang, der zu hohlen Nanopartikeln führt.^[111] Sie nutzten dabei den Kirkendall-Effekt, bei dem unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten eines Diffusionspaars zur Bildung eines Nanopartikels mit einer leeren Schale führen. Ein Beispiel war die Herstellung hohler CoO-Nanopartikel mithilfe von Cobaltsulfid-Nanokeimen, wobei die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Schwefel und Sauerstoff genutzt wurden. Dieser Ansatz wurde weiterentwickelt, um hohle Nanostrukturen aus Oxiden, Phosphiden und Chalkogeniden herzustellen.^[112]

Noch ist unklar, welche Auswirkungen die starke Oberflächenkrümmung auf diese Diffusionsvorgänge hat. (So führt die Krümmung zu einer zusätzlichen Gitterverzerrung im Kernpartikel, die den Diffusionsvorgang beeinflussen kann.) Weiterhin diffundiert Gold zwar, wie wegen des Konzentrationsunterschieds zwischen Partikeloberfläche und -inneren erwartet, in InAs-Nanokristalle hinein, jedoch wäre auch zu erwarten, dass sich das Gold gleichförmig im InAs-Nanokristall verteilt – daher ist die beobachtete Vereinigung der Goldpartikel im Inneren recht überraschend. Zur Erklä-

zung dieses Verhaltens und zur Erforschung anderer Diffusionsweisen in Hybridnanopartikeln sind noch weitere Arbeiten notwendig.

2.3. Gleichzeitige Keimbildung und gleichzeitiges Wachstum beider Komponenten

Bei den Beispielen in Abschnitt 2.1 und 2.2 laufen zwei getrennte Vorgänge der Keimbildung und des Wachstums von Nanokristallen ab: 1) Zunächst erfolgt eine homogene Keimbildung von Nanokristallen, wodurch Keimpartikel entstehen, 2) ein anderer Materialtyp bildet auf den Keimpartikeln heterogen Keime und wächst. In manchen Fällen kann ein Eintopfverfahren verwendet werden, bei dem die ursprünglichen Keime vor dem sekundären Materialwachstum nicht isoliert werden,^[22,113] sondern beide Komponenten im Wesentlichen unabhängig wachsen. Fälle, bei denen beide Komponenten eines Hybridpartikels beinahe gleichzeitig Keime bilden, gefolgt vom Wachstum beider Komponenten (Abbildung 2c), sind viel seltener. Ein derartiges Verhalten wurde bei Ag/AgBr-Hybridnanokristallen beobachtet (Abbildung 7 a,b). Silberionen, die an ein ionisches Tensid mit einem Bromidgegenion koordiniert waren, wurden in Ge-

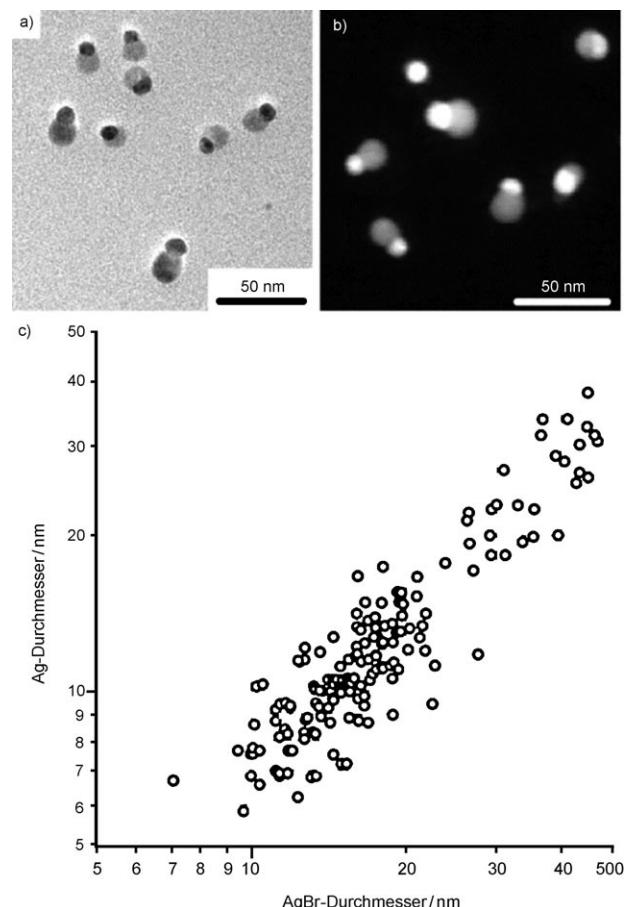


Abbildung 7. a) TEM- und b) STEM-Aufnahmen von Ag/AgBr-Dimer-Nanokristallen. c) Auftragung der Durchmesser der einzelnen Hybridnanopartikeldomänen; man findet eine lineare Beziehung über einen weiten Größenbereich. [Wiedergabe aus Lit. [114].]

genwart von Tensiden reduziert. Die so gebildeten Hybridnanopartikel hatten eine breite Größenverteilung, dabei aber ein gut definiertes Größenverhältnis der Ag- und der AgBr-Phasen (Abbildung 7c). Dies lässt darauf schließen, dass beide Komponenten etwa gleichzeitig Keime bilden (Abbildung 7c) und gleichzeitig wachsen.^[114] Solche Systeme sind zwar für die Untersuchung der Keimbildung und der Wachstumskinetik interessant, noch ist aber unklar, ob dieser Wachstumsmechanismus auf ein breiteres Spektrum anderer Systeme ausgedehnt werden könnte. Außerdem ist noch unklar, wie das Keimbildungs- vom Wachstumsstadium getrennt werden kann, was bedeutet, dass die erhaltene Größenverteilung nur schwer zu steuern ist.

2.4. Weitere Bildungsmechanismen

2.4.1. Ersetzen einer Opferdomäne

Es sind einige Beispiele für eine Umwandlung von Heterostruktur-Nanokristallen in Hybridnanopartikel bekannt, die hauptsächlich darauf beruhen, dass eine „Opferkomponente“ des Heterostruktur-Nanokristalls ausgetauscht oder umgesetzt wird (Abbildung 2d). Liu und Guyot-Sionnest beschrieben die Synthese und optischen Eigenschaften von Ag₂S- und Ag₂Se-überzogenen Gold-Nanopartikeln.^[115] Zunächst stellten sie Gold-Nanostäbchen und -Bipyramiden in einer wässrigen Phase her (Abbildung 8a), gefolgt vom Aufwachsen einer formgetreuen Silberschicht auf die Oberfläche

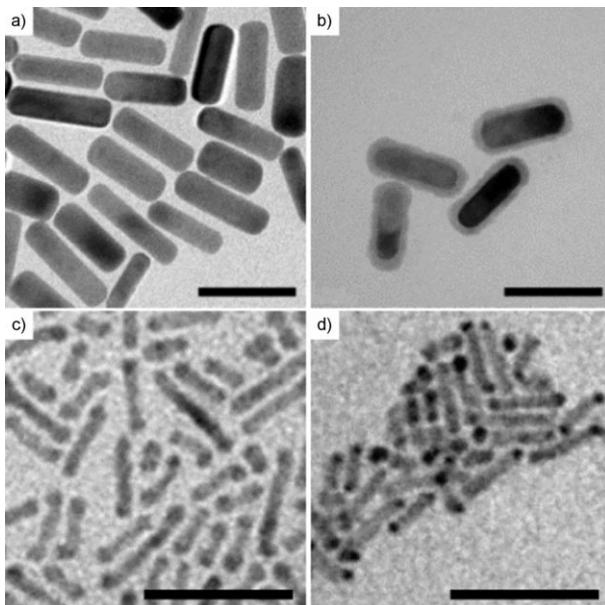


Abbildung 8. Beispiele von Austauschreaktionen, die zur Entstehung von Hybridnanopartikeln führen. Gold-Nanostäbchen (a) werden mit einer Silberhülle überzogen, die anschließend mit Selen umgesetzt wird, sodass mit einer Ag₂Se-Hülle überzogene Gold-Nanostäbchen (b) entstehen. An den Enden von CdS-Nanostäbchen aufgewachsenes CdTe (c) wird als „Opferplattform“ für das Aufwachsen von Goldspitzen auf die CdS-Nanostäbchen verwendet (d). Die Maßstabsbalken entsprechen 50 nm. [a, b] Wiedergabe aus Lit. [115] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry; c, d) Wiedergabe aus Lit. [116] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.]

durch heterogene Reduktion eines Silbersalzes an der Oberfläche. Anschließend wurde die Silberschale mit Natrium-sulfid oder Selenoharnstoff umgesetzt, um die Silberschale in eine Ag₂S- bzw. Ag₂Se-Schicht umzuwandeln (Abbildung 8b). Die Keimgeometrie und die Dicke der Schale konnten unabhängig voneinander eingestellt werden; auf diese Weise lassen sich Hybridmonokristalle mit einstellbaren optischen Eigenschaften erhalten.

Zur Herstellung von Hybridnanostrukturen synthetisierten Carbone und Mitarbeiter lineare Halbleiter-Heterostrukturen, bei denen ein zweiter Halbleiter nur an den Spitzen eines primären Halbleiter-Nanostäbchenkerns angelagert wird, ohne dabei eine vollständige Schale zu bilden. Die Autoren entdeckten, dass bei bestimmten Materialkombinationen, z.B. bei auf die Spitzen von CdS-Nanostäbchen aufgewachsenem CdTe (Abbildung 8c), das Material an den Spitzen chemisch durch Gold ersetzt werden kann (Abbildung 8d).^[116] Sie vermuteten, dass dabei eine Redoxreaktion abläuft, bei der Goldkationen reduziert und (im untersuchten Fall) Seleniumanionen oxidiert werden. Darüber hinaus gehen die Anionen wieder in die umgebende Lösung über. Außerdem konnten die Autoren durch Variieren der Konzentration von Tensiden, die an die Goldoberfläche binden, die Metall-Nanokristalle destabilisieren; durch Verringerung der Tensidmenge konnte eine Wechselwirkung und Vereinigung der Goldspitzen erzielt werden, bei der fehlgeordnete Netzwerke miteinander verbundener Hybridnanokristalle entstehen. Wachstum unter Verbrauch eines Opfermaterials wurde auch von Sönnichsen und Khalavka bei hyperverzweigten CdTe-Nanostrukturen gefunden. An den Spitzen der CdTe-Arme wurde ein Wachstum von Gold beobachtet.^[117] Hierbei spielen sehr wahrscheinlich Oberflächenwachstum an den hochenergetischen Spitzen und Wachstum unter Verbrauch von Partikelmaterial zusammen und führen so zu der beobachteten Architektur der Hybridnanopartikel.

2.4.2. Selbstorganisierte Hybridnanomaterialien

Dieser Aufsatz konzentriert sich zwar auf kolloidale Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikel, es sollen aber auch Beispiele von selbstorganisierten Hybridnanomaterialien erwähnt werden. Kolloidale Hybridpartikel bestehen aus zwei Domänen, die physikalisch zu einem einzigen Partikel verbunden sind; selbstorganisierte Materialien bilden sich dagegen, wenn zwei kolloidale Nanopartikelsysteme unterschiedlicher Zusammensetzung über chemische Verknüpfungsmittel oder energetische/entropische Kräfte so zusammengeführt werden, dass selbstorganisierte Strukturen entstehen.

Arbeiten von Kotov und Mitarbeitern, in denen Streptavidin-überzogene Metall-Nanokristalle (Gold und Silber) auf der Oberfläche von Biotin-überzogenen CdTe-Nanodrähten angeordnet wurden,^[118,119] fallen in die erste Kategorie. Diese Metall/CdTe-Hybridnanomaterialien zeigen wegen der Wechselwirkungen zwischen den Metall-Nanokristallen und dem Halbleiter-Nanodrahtkern eine verstärkte Photolumineszenz.^[120]

In die zweite Kategorie fallen dagegen binäre Nanokristall-Supergitter (BNSLs).^[121-131] Beispielsweise können zwei

Typen von Nanokristallen gleichzeitig abgeschieden werden, um geordnete, dünne Filme zu bilden, aus denen vielfältige geordnete Strukturen entstehen, die in erster Linie von den Größen- und Mengenverhältnissen der verwendeten Nanokristall-Typen abhängen. Die Bildung dieser Strukturen wird von Veränderungen der Volumenentropie beim Trocknen und von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (vor allem von Van-der-Waals- und elektrostatischen Kräften) angetrieben. Forschungsarbeiten konzentrieren sich meist auf die Entstehungsmechanismen dieser geordneten Filme; es gibt aber auch einige aktuelle Arbeiten darüber, wie Wechselwirkungen zwischen den Nanokristall-Komponenten die Eigenschaften der Filme verändern können, beispielsweise in Bezug auf den Elektronentransport oder die Lumineszenz. Urban und Mitarbeiter kombinierten PbTe- und Ag_2Te -Nanokristalle und fanden dabei, dass das Vorhandensein der Ag_2Te -Nanokristalle zu einem synergistischen Effekt führt, der die p-Leitfähigkeit der Filme gegenüber jener von Filmen aus nur einer der Nanokristall-Komponenten erhöht.^[129] Shevchenko et al. untersuchten die Zusammenlagerung von Au- und CdSe-Nanokristallen und stellten dabei fest, dass BNSLs dieses Typs wegen Wechselwirkungen zwischen den Metall- und Halbleiter-Nanokristallen eine verringerte Fluoreszenz aufweisen.^[131]

2.5. Struktureigenschaften der Grenzfläche zwischen den Domänen

Die Hybridnanostrukturen repräsentieren ein neues System mit einzigartigen Grenzflächen zwischen den einzelnen Materialkomponenten. Die Aufklärung der chemischen und strukturellen Merkmale dieser Metall/Halbleiter-Grenzflächen ist eine anspruchsvolle Aufgabe.

Die Verwendung von Nanokristallen als Keimpartikel wurde schon bei der Synthese von halbleitenden Kern-Schale-Nanokristallen untersucht. Bei vielen dieser Systeme haben die Halbleiterpaare ähnliche Struktureigenschaften, sodass die Grenzfläche zwischen Kern und Schale wegen der nur geringen Abweichung der Gitterabstände beinahe epitaktisch ist.^[132–134] Tatsächlich zeigen viele derartige Systeme ein epitaktisches Schalenwachstum, auch wenn der Gitterunterschied zwischen den Materialien größer ist, als es bei planaren Systemen erlaubt wäre; anscheinend kann die starke Krümmung an der Nanokristalloberfläche Verzerrungseffekte auffangen, die bei zweidimensionalen und Volumengrenzflächen in einem nichtepitaktischen Wachstum resultieren würden.^[75, 132, 135, 136]

Mehrere Hybridnanokristallsysteme zeigen epitaktisches Wachstum an der Grenzfläche zwischen den Komponenten. Die Bildung von Hybridstrukturen kann verbessert werden, wenn solches Wachstum möglich ist, auch wenn dies keine notwendige Bedingung für das Wachstum ist. Ein Beispiel für ein Wachstum, das auch ohne Oberflächenfacetten mit passenden Gittern stattfindet, ist das Aufwachsen von Gold auf CdSe- und CdS-Nanostäbchen; bei genauer Betrachtung der Grenzfläche zwischen CdS- und Golddomänen zeigte sich, dass keine bevorzugte Orientierung beim Wachstum vorliegt (Abbildung 9a).^[20] Mit anderen Materialkombinationen

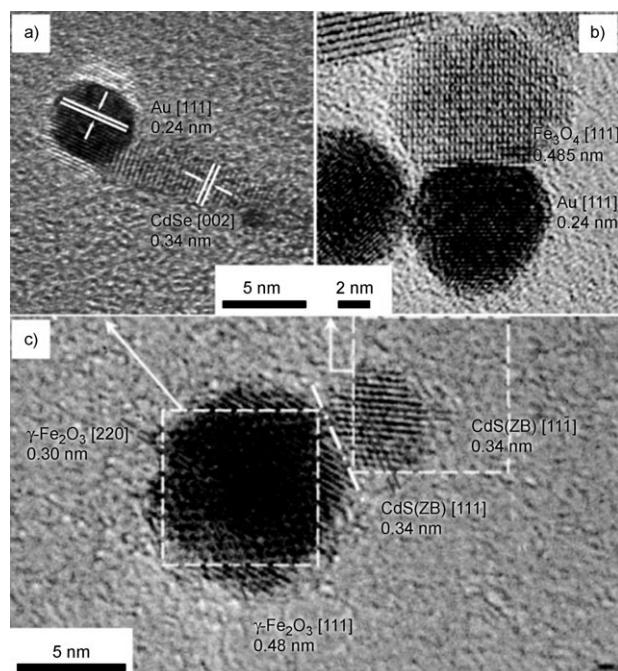


Abbildung 9. HR-TEM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Grenzfläche zwischen den Materialien von hybriden a) Au/CdSe-, b) Au/Fe₃O₄- und c) CdS/Fe₂O₃-Nanokristallen; ZB = Zinkblende. Pfeile: gemessene Gitterabstände in den Materialien zusammen mit der Zuordnung. In (a) liegt kein epitaktisches Wachstum vor, wohl aber in (b) und (c). [a] Wiedergabe aus Lit. [20], Copyright 2006 American Chemical Society; b) Wiedergabe aus Lit. [23], Copyright 2005 American Chemical Society; c) Wiedergabe aus Lit. [137], Copyright 2005 American Chemical Society.]

können aber Hybridnanokristalle erhalten werden, bei denen eine Komponente epitaktisch auf der anderen wächst. Ein Beispiel für diesen Fall ist das Wachstum von Eisenoxid-Nanokristallen auf Goldkeimen unter Bildung von Hybridnanokristallen, deren Form an Erdnüsse erinnert (Abbildung 9b).^[23] Kwon und Shim untersuchten die Auswirkungen der mangelnden Übereinstimmung der beiden Kristallgitter anhand des Aufwachsens einiger Metallsulfide (ZnS, HgS und CdS) auf sphärische γ -Fe₂O₃-Nanokristalle (Abbildung 9c).^[137] Bei diesen Systemen betrug die Gitterfehlpassung der kubischen (Zinkblende-Typ)-Halbleiter und des Eisenoxids 4.0 (ZnS), 4.6 (CdS) und 5.1% (HgS). Es zeigte sich, dass bei einer zunehmenden Gitterfehlpassung weniger Verknüpfungen zwischen der Halbleiter- und der Magnetdomäne gebildet werden, während die homogene Keimbildung der Halbleiter-Nanokristalle zunimmt.^[137]

3. Optische und elektronische Eigenschaften von Hybridnanomaterialien

Die Hybridnanostrukturen repräsentieren ein neues System mit besonderen Eigenschaften. Diese Eigenschaften resultieren sowohl aus den Eigenschaften der Einzelmaterialien des Systems als auch aus den synergistischen Eigenschaften, die auf dem Metall/Halbleiter-Kontakt beruhen.

Aufgrund der Veränderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften, die mit der Kombination mehrerer Materialien zu einem einzelnen, kolloidalen Nanopartikel einhergehen, lassen sich Mehrkomponenten-Nanostrukturen in zwei Kategorien einteilen. So gibt es a) multifunktionelle Nanokristalle, bei denen die Bestandteile die ursprünglichen Materialeigenschaften größtenteils beibehalten, nun aber in einem einzigen Nanopartikelsystem kombiniert sind, und – noch interessanter – b) Hybridmaterialien, bei denen die Eigenschaften eines Materials wegen des Vorhandenseins eines zweiten Materials stark verändert sind. Die Abgrenzung dieser beiden Fälle ist allerdings nicht immer einfach. Bei der gleichen Materialkombination hängen die Eigenschaften des entstehenden Hybridnanomaterials nicht nur von den Materialeigenschaften der beiden Komponenten ab, sondern auch von der Partikelmorphologie (der Art, wie jede Materialdomäne bezüglich der anderen gewachsen ist) und der Art der Verknüpfung der Domänen (chemische Bindung zwischen den Materialien oder enge Nachbarschaft über chemische Verbindungsstücke oder Selbstorganisation).

3.1. Optische Eigenschaften

Eine Nachbarschaft von Halbleiter- und Metall-Nanopartikeln lässt mehrere Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften erwarten. Bei der Fluoreszenz, einer zentralen Eigenschaft kolloidaler Halbleiter-Quantenpunkte, führt die Nachbarschaft zu einer Metallinsel zu einem Zusammenspiel von Fluoreszenzlösungseffekten^[19,103,138] und -verstärkungseffekten.^[118] Fluoreszenzlösung kann durch Energieübertragung von Excitonen des Halbleiters auf das Metall bewirkt werden. Eine Verstärkung wurde von Kotov und Mitarbeitern beobachtet, als sie Gold-Nanokristalle chemisch an die Oberfläche von CdTe-Nanodrähten kuppelten. Die beobachtete erhöhte Quantenausbeute, verbunden mit einer verringerten Fluoreszenzlebensdauer, wurde der Wechselwirkung zwischen den kollektiven Oberflächenplasmonen des Metall-Nanopartikels mit den Excitonen innerhalb des Halbleiter-Nanodrahts zugeschrieben.^[118] Ginger und Mitarbeiter konnten anhand von Silber-Nanokristall-verknüpften Fluoreszenzfarbstoffen nachweisen, dass diese Art von Verstärkung stark vom Ausmaß der spektralen Überlappung zwischen der Oberflächenplasmonenresonanz und dem Fluoreszenzmaximum des Farbstoffs abhängt.^[139] Eine Verstärkung kann auch anders erzielt werden, beispielsweise durch Erhöhen des Absorptionsquerschnitts, indem Halbleiter- und Metalldomänen in enge Nachbarschaft gebracht werden. Eine derartige Verstärkung wird oft in Fällen beobachtet, bei denen die Halbleiter- und Metalldomänen durch einen kleinen Abstand getrennt sind und die Potentialbarriere zwischen den beiden Domänen groß ist.

Ein weiterer Weg zur Fluoreszenzlösung, der bei Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikeln von großer Bedeutung sein dürfte, ist die lichtinduzierte Ladungstrennung an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche. Dies ist besonders wichtig, wenn die beiden Domänen chemisch verknüpft sind, sodass ein direkter Reaktionsweg für die Ladungstrennung unter Lumineszenzlösung vorhanden ist. Weller et al. be-

obachteten eine Lumineszenzlösung von ZnO-Nanostäbchen beim Aufbringen von Silberdomänen auf der Nanostäbchenoberfläche durch Photoreduktion.^[106] Wir haben Löschen bei Aufwachsen von Golddomänen auf die Spitzen und die Oberfläche von CdS-^[20] und CdSe-Nanostäbchen^[19] beobachtet (Abbildung 10). Ähnliche Löscheffekte wurden

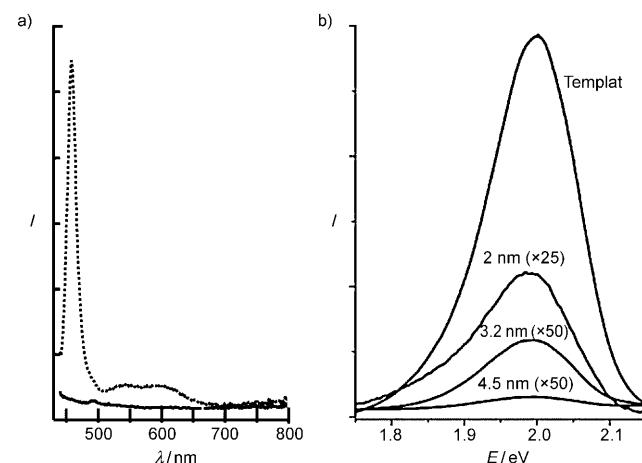


Abbildung 10. Spektren der typischen Photolumineszenzlösung, die beim Wachstum von Metallinseln auf der Oberfläche von Halbleiter-Nanokristallen beobachtet wird. a) Beim Aufwachsen von Gold (—) wird sowohl die Bandkanten- als auch die Trap-State-Emission von CdS-Nanostäbchen (.....) gelöscht. b) Ähnliche Löscheffekte werden beim Aufwachsen von Goldspitzen verschiedener Größe (2–4.5 nm) auf CdSe/ZnS-Kern-Schale-Nanostäbchen (Templat) beobachtet. [a] Wiedergabe aus Lit. [20], Copyright 2006 American Chemical Society; b) Wiedergabe aus Lit. [19] mit Genehmigung der AAAS.]

auch bei anderen Geometrien und Materialkombinationen gefunden: Prasad und Mitarbeiter untersuchten das Wachstum von Au/PbS- und Au/PbSe-Nanokristallen mit dimeren, Kern-Schale- und anderen Morphologien,^[21,38,140] und Mokari et al. ließen Gold auf der Oberfläche von InAs-Nanokristallen wachsen.^[110] Die Übertragung eines Elektrons von CdS, CdSe oder InAs in eine Golddomäne ist beispielsweise möglich, wenn das Fermi-Niveau des Metalls bei einer Energie innerhalb der Bandlücke der Halbleiter liegt. Bei Anregung eines Elektrons in das Leitungsband des Halbleiters kann das Elektron anschließend in die Metalldomäne relaxieren, wobei das entgegengesetzt geladene Loch zurückbleibt und Wege zur schnellen, nichtstrahlenden Relaxation zugänglich werden.

Einige Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikel können eine Verstärkung wie auch eine Lösung der Fluoreszenz zeigen: So führt z.B. das Wachstum von Goldinseln auf der Oberfläche von CdS-Nanostäbchen zur Fluoreszenzlösung, werden hingegen Teilschalen von CdS um Gold-Nanokristallkeime aufgebaut, findet man eine Zunahme sowohl der Bandkanten- als auch der Trap-State-Lumineszenz des Halbleiters.^[141] Diese Verstärkung wurde der Geometrie der Hybridstruktur zugeschrieben, bei der Energie vom Oberflächenplasmon wirkungsvoll auf die CdS-Domäne um den Metallkern übertragen wird; dagegen führt Oberflächenwachstum von Gold auf CdS-Nanostäbchen nur zu einer

eingeschränkten Grenzfläche für die Energieübertragung. Arbeiten von Kim und Mitarbeitern, die eine CdSe-Schale um einen metallischen Cobalt-Nanokristallkern erzeugten,^[24] legen eine alternative Erklärung nahe. Die Autoren fanden eine geringe, wenngleich nicht vollständig gelöschte Quantenausbeute der CdSe-Schale. Bei diesem Beispiel war die Halbleiterschale polykristallin; die mehrfachen Domänengrenzen, die die CdSe-Kristallite trennen, können die Elektronenübertragung auf den Cobaltkern verzögern und so eine gewisse strahlende Excitonenrekombination zulassen.

Auch die Absorption der halbleitenden und metallischen Domänen von Hybridnanopartikeln kann wesentliche Veränderungen erfahren. Durch das Aufwachsen von Metalldomänen auf einen Halbleiter-Nanokristall werden die Excitonmerkmale des Halbleiters typischerweise „verwaschen“, und das Maximum sowie die Feinstruktur der Excitonen verlieren an Ausprägung. Die Überlappung der Absorption beider Materialien ist mit Sicherheit wichtig, allerdings sind die beobachteten Absorptionsspektren der Hybridstrukturen typischerweise nicht nur lineare Additionen der Extinktion der Einzelkomponenten.^[19–21] Vermutlich handelt es sich dabei stattdessen um das Ergebnis einer Mischung der elektronischen Zustände des Metalls und des Halbleiters,^[110] woraus eine modifizierte Zustandsdichte resultiert, die das Absorptionsspektrum beeinflusst.

Beim Aufwachsen von Metalldomänen auf Halbleiter-Nanokristallkeime scheinen Extinktionsveränderungen eng mit der Größe und Zahl der Metalldomänen verbunden zu sein und könnten sich dazu eignen, das Ausmaß der Reaktion zu bestimmen. Diese Veränderungen sind am klarsten bei Systemen zu sehen, wo die Excitonmerkmale von den Plasmonmerkmale des Metalls spektral getrennt sind. Dies ist am einfachsten zu erzielen, indem ein Halbleiter mit breiter Bandlücke als Keim verwendet wird, wie es beim Aufwachsen von Silber auf ZnO (das Silberplasmon liegt bei ca. 440 nm, die ZnO-Absorptionskante bei ca. 375 nm)^[106] oder beim Aufwachsen von Gold auf CdS der Fall ist.^[20] Abbildung 11 zeigt die Veränderung der Extinktion der Hybridnanokristalle im letzten genannten System im Vergleich zu jener der Einzelkomponenten und eines Gemisches von Gold-Nanopartikeln und CdS-Nanostäbchen. Die ursprünglichen Merkmale des Goldplasmons und des CdS-Excitonübergangs sind bei den Hybridnanopartikeln noch erkennbar. Dies war zu erwarten, da der Grenzflächenbereich einem vergleichsweise kleinen Volumenanteil des Nanopartikels entspricht. Der erste Excitonübergang ist aber beim Hybrid zu deutlich höheren Energien gegenüber jenem des CdS-Stäbchentemplats verschoben und etwas verbreitert. Außerdem ist das Plasmonenmaximum der Au/CdS-Hybridpartikel im Vergleich zu demjenigen der reinen Gold-Nanokristalle um 8 nm rotverschoben; dieser Effekt könnte auf der Überlappung der elektronischen Zustände der verschiedenen Partikelkomponenten beruhen, die die Oberflächenplasmonenresonanz modifiziert. Die Verschiebung kann aber auch bedeuten, dass der Goldteil der Hybridnanokristalle teilweise von CdS bedeckt ist, das einen höheren Brechungsindex als Toluol oder die organischen Liganden aufweist. Es ist zu vermuten, dass das Vorhandensein eines Materials mit einem höheren Brechungsindex das Goldplasmon zu größerer

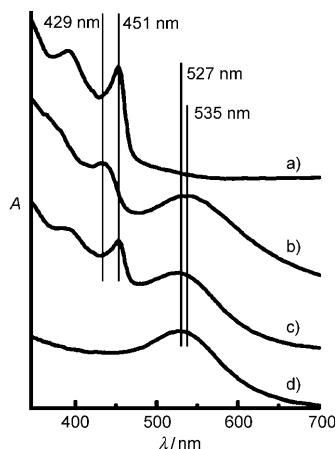


Abbildung 11. Vertikal versetzte Absorptionsspektren von a) freien CdS-Nanostäbchen; b) Au/CdS-Hybridnanostrukturen; c) einem physikalischen Gemisch von freien CdS-Nanostäbchen und Gold-Nanokristallen; d) freien Gold-Nanokristallen. Das CdS-Excitonenmaximum und das Gold-Plasmonenmaximum der Hybridnanostrukturen (b) sind im Vergleich zu jenen der Einzelkomponenten und des physikalischen Gemisches der Komponenten verschoben. [Wiedergabe aus Lit. [20], Copyright 2006 American Chemical Society.]

Wellenlängen hin verschiebt, wie es durch Variieren des Brechungsindex des Lösungsmittels tatsächlich beobachtet wurde. So konnte Mulvaney nachweisen, dass eine Veränderung des Lösungsmittels zu einer Verschiebung des Plasmonenmaximums von Gold-Nanokristallen um bis zu etwa 10 nm führt,^[142] also um etwa die gleiche Größenordnung wie die Verschiebung des Plasmons in den Au/CdS-Hybridnanopartikeln. Dagegen führte das Aufwachsen einer halbleitenden PbS-Schale mit einem viel größeren Brechungsindex als organische Lösungsmittel wie Toluol (etwa 4.3 für PbS gegenüber etwa 1.5 für Toluol) um einen Goldkern zu einer Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz um 50–100 nm, je nach Geometrie des Hybridpartikels.^[21]

3.2. Elektronische Eigenschaften

Ein grundlegendes und schwieriges Problem bei Hybridnanopartikeln betrifft die elektronischen Eigenschaften der Metall/Halbleiter-Grenzfläche. In makroskopischen Systemen ist eine solche Grenzfläche durch einen Raumladungsbereich und die entsprechende Schottky-Barriere gekennzeichnet.^[143] Die räumliche Ausdehnung dieses Grenzflächenbereichs beträgt typischerweise mehrere zehn Nanometer und ist damit von ähnlicher Größe wie das Hybridnanopartikel selbst und in vielen Fällen sogar größer als dieses. Hybridnanopartikel bieten daher die Möglichkeit, die Konzepte der Metall/Halbleiter-Grenzfläche von Kontakten mit Nanometerabmessungen neu zu untersuchen. Aus technischer Sicht ist das Verständnis der Eigenschaften solcher Nanokontakte ein wichtiger Schritt hin zur Einführung von Halbleiter-Nanokristallen (und -molekülen) in nanoelektronische Einheiten.

Das Problem der Metall/Halbleiter-Nanogrenzfläche wurde von Landman und Mitarbeitern im Rahmen der Un-

tersuchung von Nanokontakten zwischen (einige Nanometer langen) Silicium-Nanodrähten und Aluminium-Nanoelektroden theoretisch behandelt. Die Autoren prognostizierten die Induktion von Sublücken-Zuständen nahe der Si/Al-Grenzfläche, die schnell in das Silicium hinein zerfallen, und die Entwicklung von vergleichsweise großen Schottky-Barrieren (I in Abbildung 12).^[144] Bei experimentellen Arbeiten verwendeten Steiner et al. Rastertunnelmikroskopie, um die elektronische Bandstruktur an der Metall/Halbleiter-Grenz-

fläche von CdSe-Nanostäbchen mit Goldspitzen zu untersuchen.^[145] Die Tunnelspektren (II in Abbildung 12) zeigen starke räumliche Variationen entlang eines einzelnen Partikels. Die Spektren der Goldspitzen zeigen gewöhnlich Merkmale von Einzelelektronentunnellen (SET) – nämlich die Coulomb-Sperre und Coulomb-Treppe –, allerdings mit ungleichen Stufen. Spektren aus der Mitte des Stäbchens zeigen große Energielücken, die mit den bei CdSe-Stäbchen beobachteten vergleichbar sind.^[146] In der Nähe der Au/CdSe-Grenzfläche findet man ein komplexeres Verhalten, bei dem Sublücken-Zustände entstehen und dann zur Mitte des Stäbchens hin schwächer werden. Dieses Verhalten ist in Einklang mit den oben genannten Berechnungen der Entwicklung metallinduzierter Lückenzustände an der Grenzfläche. Diese Zustände führen auch zu einer modifizierten Coulomb-Treppe und in manchen Fällen zu einem negativen differentiellen Leitwert an den Goldspitzen.

Auch das Verhalten unter Beleuchtung ist ein interessanter Aspekt des Nanokontakts in Hybridnanopartikeln. Bei der Absorption von Photonen mit Energien oberhalb der Bandlücke durch den Halbleiteerteil des Hybrids entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Bei Hybriden von ZnO mit verschiedenen Metallen wurde beobachtet, dass Elektronen anschließend in den Metallbereich übertragen werden. Der Metallbereich wird durch die Überschusselektronen geladen, und die Ladungsenergie erhöht das Fermi-Niveau, bis ein Gleichgewicht erreicht ist.^[147] Die lichtinduzierte Aufladung von Hybridnanopartikeln wurde mithilfe elektrostatischer Kraftmikroskopie (EFM) an einzelnen CdSe-Nanostäbchen mit Goldspitzen untersucht.^[148] Mit diesem Verfahren können Ladungsträger in einzelnen Nanopartikeln gemessen und quantifiziert werden.^[149,150] Au/CdSe-Hybridnanopartikel tragen unter Beleuchtung eine negative Nettoladung, während die getrennten Komponenten, also Gold-Nanopartikel und CdSe-Nanostäbchen, unter Beleuchtung leicht positiv geladen sind. Dieses Verhalten wird lichtinduzierter Ladungstrennung zugeschrieben, die an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche aufgrund eines Energiebandenabgleichs in der Nanostruktur entsteht. Nach der Ladungstrennung verbleiben die negativen Ladungen in den Metalldomänen der Hybridstruktur, während die positiven Ladungen abgezogen und in das darunter liegende Metallsubstrat übertragen werden. Die lichtinduzierte Ladungstrennung in Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikeln ist, wie in Abschnitt 4.2 diskutiert, von größtem Interesse für die Solarenergiegewinnung und Photokatalyse.

Andere interessante Eigenschaften resultieren aus der Kombination von magnetischen und halbleitenden Segmenten in einem Hybridnanopartikel. So weisen CdSe-Nanostäbchen mit Cobaltspitzen qualitativ hochwertige magnetische Eigenschaften auf, die jenen von reinen Cobalt-Nanokristallen ähnlich sind. Ferner wurde eine Fluoreszenz des Halbleiteerteils beobachtet, wenn auch schwächer als die Emission der ursprünglichen Stäbchen.^[151] Solche Kombinationen sind von Interesse für die magneto-optische Zweifachmarkierung (siehe Abschnitt 4.1.2) und möglicherweise auch für die Spintronik.

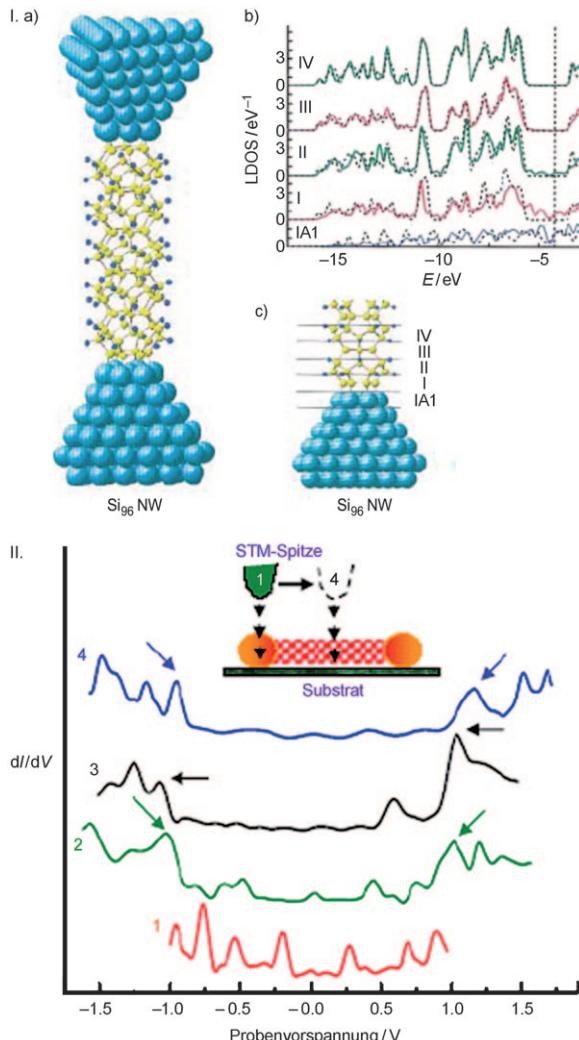


Abbildung 12. I. a) Modell eines Silicium-Nanodrahts mit Aluminiumspitzen. b) Lokale Zustandsdichten (LDOS) eines undotierten Si₉₆NW mit Aluminiumwachstum. Die LDOS wurde für einen Zylinder mit einem Radius von 5.73 Å um die Mittelachse des Drahts berechnet, wobei die verschiedenen Bereiche in (c) gekennzeichnet sind. II. Spektren von dI/dV gegen die Spannung, mithilfe eines Rastertunnelmikroskops (STM) an verschiedenen Positionen einer einzelnen Au/CdSe-Nanohantel gemessen. An Position 1 (über der Goldspitze) ist eine modifizierte Coulomb-Treppe zu sehen, während an Position 4 (der Mitte des Stäbchens) die Bandlücke des Halbleiters (in 2–4 durch Pfeile markiert) erkennbar ist. Die Entwicklung der Zustände in der Bandlücke des Halbleiters ist erkennbar, wenn sich die Spitze der Metall/Halbleiter-Grenzfläche nähert (Spektren 2, 3). Die Spektren sind vertikal versetzt dargestellt. [I. Wiedergabe aus Lit. [144], Copyright 2000 American Physical Society; II. Wiedergabe aus Lit. [145], Copyright 2005 American Physical Society.]

4. Anwendungen von Hybridnanokristallen

Konzentriert sich der Bereich der Grundlagenforschung auf die Frage, wie unterschiedliche Systeme auf der Nanometerebene kombiniert werden und miteinander wechselwirken, so befasst sich der anwendungsbezogene Bereich der Hybridnanokristall-Synthese mit der Herstellung von multifunktionellen Partikeln oder von Partikeln, die durch die Kombination nanoskaliger Komponenten mit neuen oder verbesserten Eigenschaften versehen werden.

4.1. Multifunktionelle Partikel

4.1.1. Ankerpunkte für elektrische Anschlüsse

Eine mögliche Anwendung von Metall/Halbleiter-Hybridsystemen ist das Aufwachsen von Metalldomänen auf Halbleiter-Nanomaterialien, die als integrierte elektrische Kontakte zu externen Schaltkreisen fungieren sollen. Mehrere Strategien wurden entwickelt, um Halbleiter-Nanostäbchen und -Nanodrähte in elektrische Baueinheiten zu integrieren. Typischerweise werden nanoskalige Metallkontakte mithilfe von Elektronenstrahlolithographie, Abscheidung durch fokussierte Ionenstrahlen (FIB) oder anderen Verfahren auf eine Nanostruktur auf einem Substrat abgeschieden.^[152,153] Ungleichheiten des Kontakts zwischen der Halbleiter-Nanostruktur und den abgeschiedenen Metallfilmen können aber zu fehlender Reproduzierbarkeit oder zu sehr hohen Kontaktwiderständen führen. Außerdem sind derartige serielle, hochauflösende Lithographiemethoden anspruchsvoll und nur schwer für den Aufbau komplexer Verdrahtungsmuster skalierbar. Metallspitzen auf Hybridnanopartikeln könnten als integrierte Befestigungspunkte für externe Schaltkreise dienen. Die Unterschiede des Leitwerts in einem Metall/Halbleiter-Hybridnanokristall werden in Abbildung 13 dargestellt, die zeigt, wie CdSe-Nanostäbchen mit Goldspitzen mithilfe von STM (Abbildung 13a,b)^[145] und Tunnel-AFM (AFM = Rasterkraftmikroskopie; Abbildung 13c)^[19] charakterisiert werden. Der Bereich der Spitze zeigt tatsächlich einen geringeren Widerstand als der Stäbchenkörper; ein höherer Tunnelstrom durch die Spitze wurde beobachtet, was nahe legt, dass die Spitze als elektrischer Kontakt nutzbar sein könnte.

Die Verwendbarkeit der Metallspitzen als elektrische Kontakte wurde von Sheldon und Mitarbeitern direkt nachgewiesen, die ein Einfangverfahren verwendeten, um CdSe-Nanostäbchen mit Goldspitzen zwischen Gold-Nanoelektronen anzuordnen.^[154] Transportmessungen zeigten, dass bei CdSe-Nanostäbchen mit in Lösung aufgewachsenen Goldspitzen die Leitfähigkeit um fünf Größenordnungen höher ist als bei CdSe-Nanostäbchen. Dies belegt, dass Hybridnanostrukturen einen deutlich verbesserten elektrischen Anschluss des Halbleiterteils an den Schaltkreis ermöglichen können.

4.1.2. Ankerpunkte für die Selbstorganisation

Metallspitzen können auch als selektive Stellen zur Befestigung von Molekülen wirken und so die Funktionalisie-

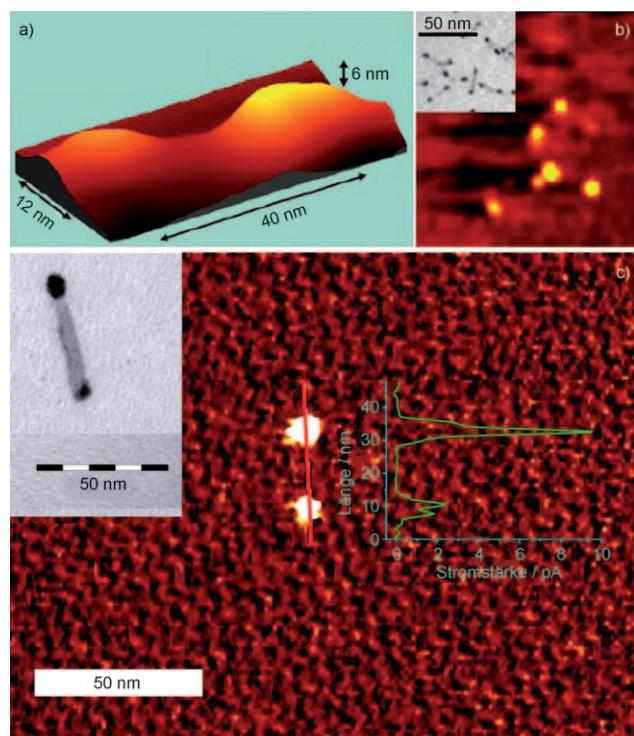


Abbildung 13. a) Dreidimensionale topographische STM-Aufnahme einer einzelnen Au/CdSe-Nanohantel. b) Leitwertaufnahme der Nanohantel-Probe, die eine hohe Leitfähigkeit (gelb) durch die Goldspitzen aufweist; Einschub: TEM-Aufnahme der Probe. c) Tunnel-AFM-Leitwertaufnahme einer einzelnen Nanohantel, die die Leitfähigkeit durch die Spalten belegt; Einschub: TEM-Aufnahme einer einzelnen Nanohantel. [a, b] Wiedergabe aus Lit. [145], Copyright 2005 American Physical Society; c) Wiedergabe aus Lit. [19] mit Genehmigung der AAAS.]

rung der Hybridnanokristalle an spezifischen Stellen möglich machen. So ist die Bindungsenthalpie zwischen Metallen und Thiolen typischerweise sehr hoch, weshalb sich Thiole bevorzugt an die Metallabschnitte der Hybridnanopartikel anlagern sollten. Dies wurde von Salant et al. tatsächlich nachgewiesen, die thiolierte Biomoleküle (Disulfid-modifiziertes Biotin) an Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikel befestigten und Avidin als biochemisches Verbindungsstück zwischen den funktionalisierten Partikeln einsetzen (Abbildung 14a).^[155] Es zeigte sich, dass die funktionalisierten Hybridnanopartikel wegen der stärkeren Bindung des thiolierten Biotins an den Goldspitzen vorzugsweise in einer Spitze-zu-Spitze-Anordnung aggregieren (Abbildung 14). Mit dieser Strategie konnten bevorzugt dimere und trimere Kopf-Schwanz-Anordnungen hergestellt werden. Außerdem wurden faszinierende blumenartige Strukturen beobachtet, deren Entstehung dem tetrameren Bindungsvermögen der zentralen Avidineinheit zugeschrieben wurde. Die Verwendung von Metallspitzen als Ankerpunkte für die Selbstorganisation könnte einen Weg für die parallele Bottom-Up-Verdrahtung vieler Hybridnanopartikel auf elektrischen Baueinheiten ebnen.

Manna und Mitarbeiter eröffneten den Zugang zu einer weiteren Verwendungsmöglichkeit von Metallspitzen als Ankerpunkte selbstorganisierter Strukturen, indem sie einen Verknüpfungsmechanismus für die Herstellung von Ende-zu-

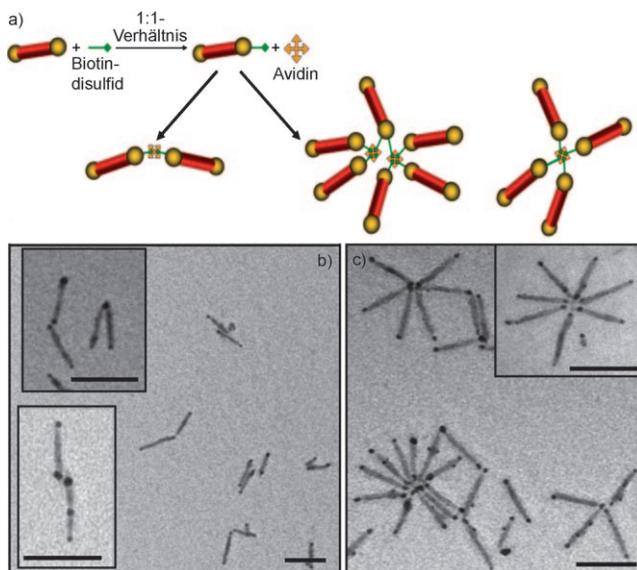


Abbildung 14. a) Selbstorganisation von Nanohanteln zu Dimeren und „Nanoblumen“; rot: CdSe, gelb: Gold. Nanoblumen entstehen wegen des tetrameren Aufbaus von Avidin, der für jedes Avidin bis zu vier Verknüpfungen mit Biotin zulässt. TEM-Aufnahmen von b) Dimeren und c) Nanoblumen. Alle Maßstabsbalken entsprechen 50 nm. [Wiedergabe aus Lit. [155], Copyright 2006 American Chemical Society.]

Ende-Strukturen aus Halbleiter-Nanostäbchen mit Goldspitzen entwickelten. Bei diesem Verfahren kommen kleine Mengen an I₂-Molekülen zum Einsatz, um die Gold-Nanopartikel zu destabilisieren und die Zusammenlagerung der Golddomänen zu komplexen Vielpartikelstrukturen zu induzieren.^[156]

Weitere Arbeiten über die Selbstorganisation von Halbleiter-Nanostäbchen mit Goldspitzen stammen von Kurchanova und Mitarbeitern.^[157] In deren Arbeiten wurden Stäbchen in gestapelt-vertikaler Anordnung selbstorganisiert (Abbildung 15). Eine derartige Selbstorganisation wurde auch durch verschiedene Oberflächenmodifizierungen der Halbleiter- und Metallteile der mit Goldspitzen versehenen CdSe-Nanostäbchen erzielt. Solche vertikal organisierten Strukturen sind für die Erzeugung eines Kontakts zu einem makroskopischen Stäbchenfeld von Interesse, da sie einen Weg zum Abscheiden einer obenauf liegenden Kontaktelktrode bieten. In diesem Zusammenhang beschrieben Ryan und Ahmed das Wachstum von Gold auf Feldern vertikaler

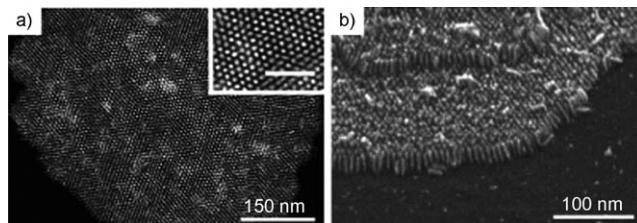


Abbildung 15. a) Dunkelfeld-TEM-Ansicht von oben auf ein dicht gepacktes, selbstorganisiertes, vertikales Feld von Nanostäbchen; Einschub: Vergrößerung (Maßstabsbalken: 50 nm). b) SEM-Aufnahme mit Seitenansicht des selbstorganisierten Feldes. [Wiedergabe aus Lit. [157], Copyright 2009 American Chemical Society.]

CdS-Stäbchen mithilfe einer Synthesestrategie, die derjenigen ähnelt, die für das Wachstum von Goldspitzen in Lösung angewendet wird.^[158]

4.1.3. Biologische und medizinische Anwendungen

Die Anwendung von Hybridnanopartikeln als multifunktionelle biologische Marker ist ebenfalls ein bedeutendes Forschungsziel. Angesichts der Tatsache, dass Halbleiter-Quantenpunkte als effiziente biologische Fluoreszenzmarker erkannt worden sind und magnetische Nanokristalle weithin als Kontrastmittel in der Magnetresonanzbildgebung verwendet werden, sollte die Kombination beider Komponenten in einem einzigen Hybridnanopartikel interessante Anwendungen in der medizinischen Diagnostik ermöglichen. So synthetisierten Ying und Mitarbeiter Fe₂O₃/CdSe-Hybridnanokristalle (Abbildungen 16a–c), die sie mit einer biofunktionalisierten Siliciumoxidschale überzogen, um die Nano-

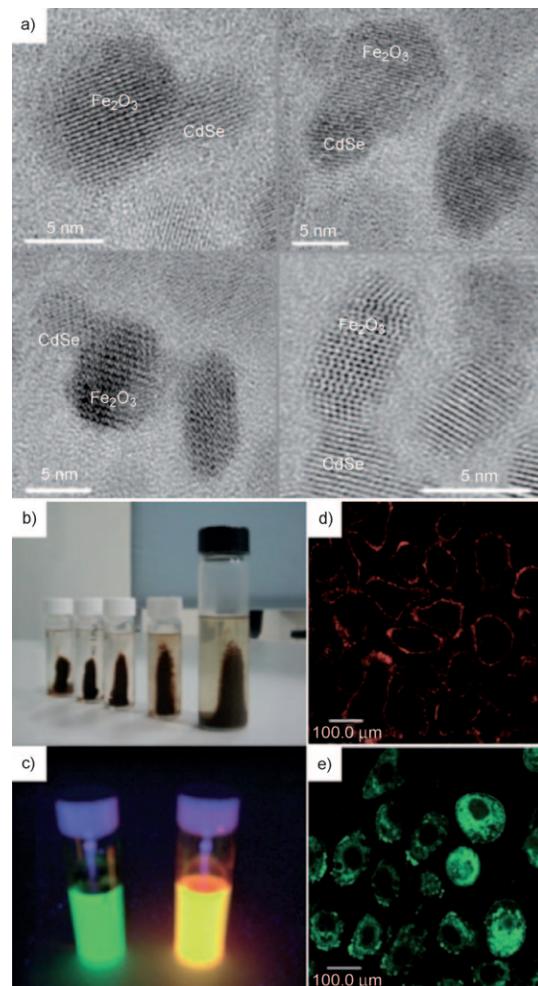


Abbildung 16. a) TEM-Aufnahmen von CdSe/Fe₂O₃-Hybridnanokristallen; b) ihre magnetischen Eigenschaften unter einem Magnetfeld zum Sammeln der Partikel aus der Lösung; c) ihre Lumineszenzeigenschaften; d, e) Aufnahmen mit konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie zur Verwendung der Siliciumoxid-überzogenen Hybridnanokristalle für die Fluoreszenzmarkierung von Membranen lebender Zellen. [Wiedergabe aus Lit. [159].]

kristalle für Markierungsexperimente an lebenden Zellmembranen biologisch verträglich zu machen (Abbildungen 16d,e).^[159] Die Hybridpartikel können durch Magnetfiltration zurückgewonnen werden und reichern sich in den Zellmembranen an, was für die Fluoreszenzbildgebung genutzt werden kann. Diese Eigenschaftskombination ist vielversprechend für die Anwendung zur Bildgebung von Einzelzellen unter gleichzeitiger, Magnetfeld-induzierter Zellbewegung.

Bei zukünftigen Anwendungen in der Biologie können auch andere Materialkombinationen interessant werden. So wurde die Synthese von Magnet/Edelmetall-Hybridnanokristallen beschrieben, die sich sowohl durch plasmonische Merkmale als auch durch eine starke Antwort auf Magnetfelder auszeichnen.^[160] Hier kann an Plasmonenstreuung zusammen mit magnetischem Kontrast gedacht werden.

4.2. Verbesserte Funktionalität: Anwendungen in der Photokatalyse und Solartechnik

Eine weitere Strategie beim Entwurf von Hybridnanostrukturen besteht darin, die Materialkombination so einzustellen, dass die Funktionalität einer der Komponenten durch synergistisches Zusammenwirken der Einzelmaterialeien verbessert wird. In dieser Hinsicht am besten untersucht ist die photokatalytische Aktivität von Halbleiter-Nanopartikeln, die durch Kombination mit Metallen erhöht wird. Die Photokatalyse mit Halbleitern wurde wegen ihrer möglichen Anwendungen im Bereich des Umweltschutzes^[161,162] (z.B. zum Photoabbau von organischen Verunreinigungen bei der Wasserreinigung) und in der Energietechnik (z.B. in photoelektrochemischen Zellen^[163] und zur Wasserstofferzeugung durch Wasserspaltung^[164–168]) intensiv untersucht. Die frühen Arbeiten konzentrierten sich auf Metalloxid-Nanokristalle mit breiter Bandlücke und deckten dabei entscheidende Konstruktionsparameter für Einkomponentensysteme auf.^[169–172] Die Rekombination des Elektron-Loch-Paars nach der Lichtabsorption konkurriert mit der Photokatalyse. Das Aufwachsen einer Metallinsel, die zu Ladungstrennung führt, kann den unerwünschten Rekombinationsvorgang unterdrücken und eine große zusätzliche katalytische Oberfläche für die nachfolgenden Redoxreaktionen bereitstellen.

Im Falle von Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikeln entsteht durch Photonenabsorption im Halbleiterbereich ein Elektron-Loch-Paar, gefolgt vom schnellen Transfer eines der Ladungsträger in die nahe beieinander liegenden Energieniveaus der benachbarten Metalldomänen (Abbildung 17). Diese Ladungstrennung führt zum Löschen der Photolumineszenz (wie in Abschnitt 3.1.1 diskutiert), während die voneinander getrennten Ladungsträger bei Redoxreaktionen verwendet werden können. Kamat und Mitarbeiter zeigten an TiO_2 -Nanocluster-bedeckten Silber-Nanokristallen,^[173–175] dass bei der Absorption von UV-Licht durch TiO_2 Elektronen wirkungsvoll im Metall gespeichert werden, wobei das umgebende Solvens als Akzeptor für die Löcher fungiert. Dies wurde aus einer ausgeprägten Positionsverschiebung der Silberplasmonenabsorption abgeleitet. Wenn die Lösung Elektronen akzeptierende Moleküle enthält, können die durch

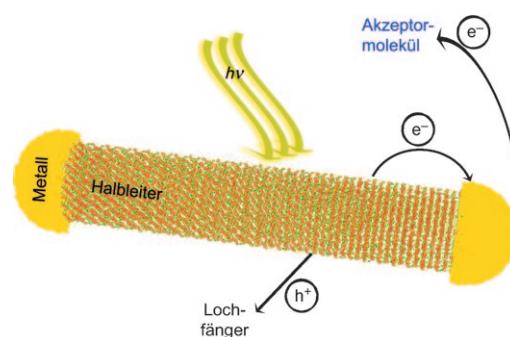


Abbildung 17. Photokatalytische Redoxreaktion mit einer Halbleiter/Metall-Nanohantel. Der Halbleiterteil absorbiert ein Photon, sodass ein Elektron-Loch-Paar entsteht. Im gezeigten Beispiel kommt es zur Ladungstrennung, wobei das Elektron auf die Metallspitze übertragen wird. Die Elektronen des Metalls reduzieren ein Akzeptormolekül („Lochfänger“) während die Löcher (h^+) des Halbleiters ein Molekül („Lochfänger“) oxidiere. [Wiedergabe aus Lit. [176], Copyright 2008 American Chemical Society.]

Licht erzeugten Ladungsträger zu Redoxreaktionen beitragen, wie in Abbildung 18 für die Reduktion eines Thionin-farbstoffs gezeigt wird.

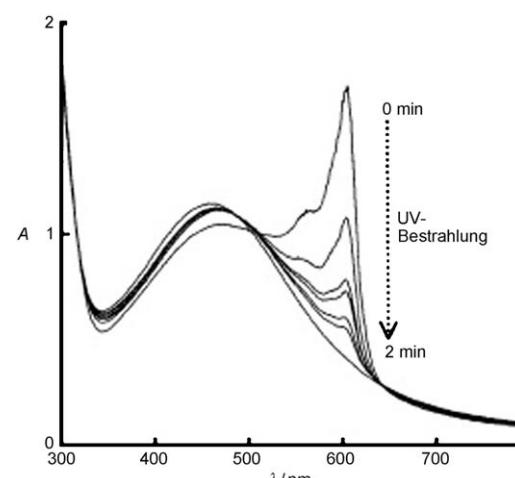


Abbildung 18. Absorptionsspektrum von Silber auf TiO_2 in Gegenwart von Thionin in entlüftetem Ethanol nach UV-Bestrahlung; gezeigt ist die Reduktion von Thionin (Verschwinden des Peaks) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer. [Wiedergabe aus Lit. [173], Copyright 2004 American Chemical Society.]

Gezielt hergestellte Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikel, wie sie in diesem Aufsatz behandelt werden, ebnen auch Wege zu einer neuen Familie photokatalytischer Materialien. Frühere nanoskalige Photokatalysesysteme waren dadurch beschränkt, dass die meisten Arbeiten auf Oxid-Halbleiter mit einer Absorption ausschließlich im UV-Bereich abzielten, der aber nur etwa 4 % des Sonnenspektrums ausmacht. Wirkungsvolle Photokatalysatoren müssen jedoch eine Absorption aufweisen, die sich in den sichtbaren Bereich erstreckt. Außerdem sollte die gute Einstellbarkeit der Eigenschaften der Hybridnanopartikel ein Maßschneidern im Hinblick auf optimale Bandlücken und Band-Offsets für eine photokata-

lytische Aktivität ermöglichen. Ein erster Schritt in diese Richtung war die Beschreibung photokatalytischer Aktivität bei neuen Metall/Halbleiter-Hybridnen. In der entsprechenden Arbeit wurde die photokatalytische Reduktion eines Modellsystems, nämlich von Methylenblau(MB)-Farbstoffmolekülen, bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit auf CdSe-Nanostäbchen aufgewachsenem Platin und Gold untersucht.^[103,176] Die Reduktion der Farbstoffmoleküle wurde durch Absorptionsspektroskopie verfolgt, wobei die charakteristischen Farbstoffmaxima abnahmen, wenn der Farbstoff durch die Pt/CdSe-Hybride zu Leukomethylenblau reduziert wurde (Abbildung 19 a). Die photokatalytische Wirksamkeit

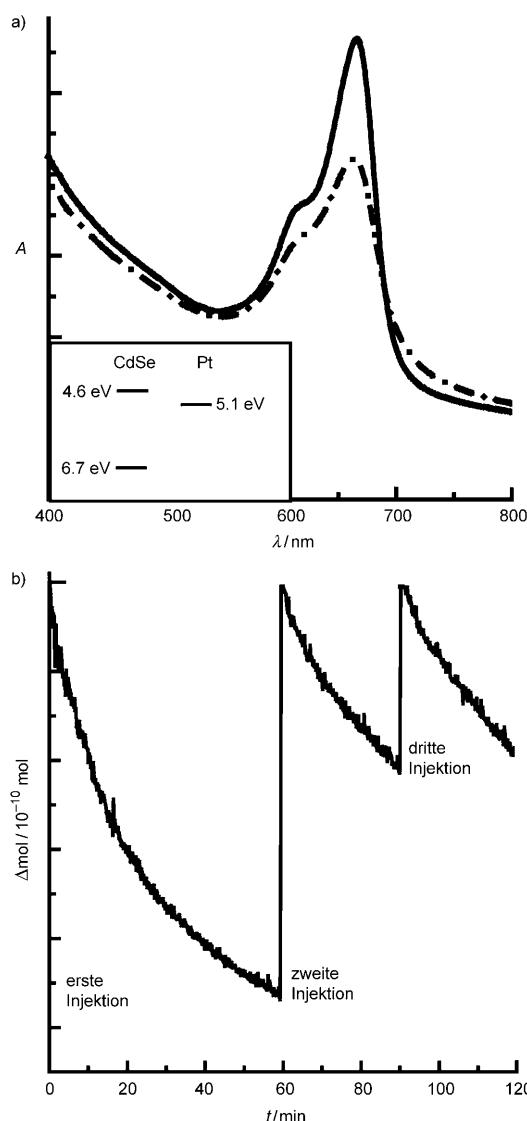


Abbildung 19. Photokatalyse eines Pt/CdSe-Hybrids. a) Extinktionspektrum eines Gemisches von Methylenblau und einem Pt/CdSe-Nanonetz vor (—) und nach 60 min Bestrahlung (---). Das Maximum verschwindet bei Bestrahlung. Einschub: Positionen der Valenz- und Leitungsbandniveaus unterhalb des Vakuumniveaus für 4 nm große CdSe-Nanokristalle sowie Fermi-Niveau von Platin. b) Sequenzielles Photokatalyse-Experiment mit dem Pt/CdSe-Nanonetz mit drei Injektionen (bei der zweiten und dritten handelt es sich um halbe Mengen) von Methylenblau zu verschiedenen Zeitpunkten während der Bestrahlung der Nanonetz-Probe. [Wiedergabe aus Lit. [103].]

ist in den Hybridnanokristall-Systemen erhöht, denn die Hybridnanokristalle reduzieren wesentlich mehr Farbstoffmoleküle als jede der Nanokristall-Komponenten für sich alleine oder ein physikalisches Gemisch der Komponenten.^[176] Darüber hinaus behält das System bei weiterer Zugabe des Farbstoffs seine photokatalytische Aktivität bei, wie aus Abbildung 19b ersichtlich ist.

Eine Ladungsretention konnte bei den Hybridnanopartikeln durch Bestrahlen einer entlüfteten Lösung in Gegenwart eines Lochfängers wie Ethanol erzielt werden. Nach einer Vorbestrahlung konnte die Zahl der gespeicherten Elektronen anhand der Reduktion von Methylenblau über die Änderung der Extinktion verfolgt werden. Unter diesen Bedingungen zeigten Au/CdSe-Nanohanteln einen hohen Grad an Ladungsretention, Pt/CdSe-Hybride dagegen nicht. Dies ist in Einklang mit der Tendenz von Gold zum Speichern von Elektronen, während Platin-Nanopartikel bekanntermaßen die Ladung abgeben.^[147]

Die vielleicht anspruchsvollste photokatalytische Anwendung ist die photochemische Spaltung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff. Dies ist ein faszinierender Ansatz zur Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie. Der gebildete Wasserstoff kann als umweltfreundlicher Treibstoff verwendet werden. Die Anwendung von Metall/Halbleiter-Hybridnanopartikeln in diesem Bereich wurde in mehreren Arbeiten untersucht.^[163,177–179] Das Ziel der Mehrzahl dieser Arbeiten besteht darin, sichtbares Licht zu nutzen, wofür der Halbleiter im sichtbaren Bereich effektiv absorbieren muss. Erreicht werden könnte dieses Ziel durch die Konstruktion eines Nanozyklus-Schema-Systems, das eine zweistufige Photonenanregung und Ladungstrennung umfasst,^[180] sowie durch komplexe Hybridsysteme, die eine gute Lichtabsorption und Ladungstrennung ermöglichen.^[181,182] Die Eignung dieser Ansätze muss noch weiter untersucht werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir eine ganze Reihe der vielfältigen Typen kolloidaler Metall/Halbleiter-Hybridnanomaterialien vorgestellt, die im Laufe der letzten Jahre synthetisiert worden sind. Die Zahl der bereits beschriebenen Materialkombinationen, -geometrien und -eigenschaften ist eindrucksvoll, es sind aber noch einige Hürden zu überwinden, bevor das angestrebte Engineering der Nanomaterial-eigenschaften tatsächlich in vollem Umfang erreicht werden kann. Eine wichtige Aufgabe besteht darin, zu verstehen, wie sich Wachstumsbedingungen steuern lassen, um zwei Materialien mit sehr unterschiedlichen strukturellen und physikalischen Eigenschaften miteinander zu verbinden, wobei zugleich die Endgeometrie des Nanomaterials gezielt eingestellt werden soll. Im Verlauf der weiteren Entwicklung von Synthesestrategien für solche Hybridnanomaterialien muss erst noch eine schlüssige Vorstellung darüber entwickelt werden, wie Reaktionsbedingungen und Materialkombinationen passend eingestellt werden können, um den Wachstumsmechanismus des Hybridmaterials in die gewünschte Richtung zu lenken. Stehen einmal ausreichend zuverlässige Strategien

zur Verfügung, wird eine Bibliothek vielfältiger Materialkombinationen, die in unterschiedlichen Geometrien angeordnet sind, Einblicke in die Wechselwirkungen verschiedener Materialsysteme auf der Nanometerebene geben.

Solche Materialkombinationen sollten auch zu multifunktionellen Hybridpartikeln führen, z.B. zu biologischen Lumineszenzmarkern oder zu katalytischen Partikeln, die sich mithilfe von Magnetfeldern zurückgewinnen lassen. Kontaktpunkte an den Hybriden könnten die weitere Entwicklung von Bottom-Up-Strategien zur Herstellung komplexer elektrischer und optischer Einheiten ermöglichen. Geeignete Materialkombinationen könnten zu Hybridnanomaterialien führen, die sich zur Gewinnung von Sonnenenergie nutzen lassen. Anwendungen auf anderen Gebieten, z.B. in der Spintronik oder im Bereich der „intelligenten“ Sensoren, müssen durch Entwicklung geeigneter Hybridnanopartikel erst noch demonstriert werden. Entsprechende Forschungen befinden sich zwar noch im Anfangsstadium, jedoch zeigt sich an der Tatsache, dass wir heute in der Lage sind, die Eigenschaften der Hybridmaterialien einzustellen oder ihnen mehrfache Funktionalitäten zu verleihen, wie vielversprechend diese Materialien für eine Implementierung in neuen Technologien sind.

U.B. dankt der Israel Science Foundation (Grant 972/08) und dem Alfred and Erica Larisch Memorial Chair in Solar Energy für ihre Unterstützung. R.C. dankt der CAMBR-Foundation für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums. A.E.S. dankt für Unterstützung durch die U.S. National Science Foundation (OISE-0601919). Wir danken folgenden Kollegen aus unserer Arbeitsgruppe für ihre Beiträge zur Hybridnanopartikelforschung: Asaf Salant, Taleb Mokari, Einat Elmalem, Dirk Dorfs und Gabi Menagen. Weiterhin möchten wir uns bei unseren Kollegen Oded Millo, Dov Steiner, Eran Rabani, Guy Cohen und Katerina Soulantica bedanken. Wir danken unserem Gruppenmitglied Amit Sitt für den Entwurf des Titelbilds.

Eingegangen am 26. Oktober 2009
Online veröffentlicht am 11. Juni 2010

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

-
- [1] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
 - [2] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
 - [3] A. L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 475.
 - [4] U. Banin, O. Millo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 465.
 - [5] X. Peng, U. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59.
 - [6] S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, U. Banin, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 155.
 - [7] C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. Alkilany, B. E. Kinard, P. Hankins, *Chem. Commun.* **2008**, 544.
 - [8] A. R. Tao, S. Habas, P. D. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310.
 - [9] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. K. C. Tran, Q. L. Nguyen, P. Reiss, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2422.
 - [10] M. L. Schipper, G. Iyer, A. L. Koh, Z. Cheng, Y. Ebenstein, A. Aharoni, S. Keren, L. A. Bentolila, J. Q. Li, J. H. Rao, X. Y. Chen, U. Banin, A. M. Wu, R. Sinclair, S. Weiss, S. S. Gambhir, *Small* **2009**, *5*, 126.
 - [11] C. G. Hacliapanayis, M. J. Bonder, S. Balakrishnan, X. Wang, H. Mao, G. C. Hadjipanayis, *Small* **2008**, *4*, 1925.
 - [12] J. R. Cole, N. A. Mirin, M. W. Knight, G. P. Goodrich, N. J. Halas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12090.
 - [13] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi, V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1303.
 - [14] V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin, Y. Talmon, N. Tessler, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1047.
 - [15] M. Kazes, D. Y. Lewis, U. Banin, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 957.
 - [16] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos, *Science* **2005**, *310*, 462.
 - [17] J. H. Bang, P. V. Kamat, *Acs Nano* **2009**, *3*, 1467.
 - [18] D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **2005**, *310*, 86.
 - [19] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, *304*, 1787.
 - [20] A. E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25421.
 - [21] W. L. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchansky, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, P. N. Prasad, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 875.
 - [22] H. W. Gu, R. K. Zheng, X. X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5664.
 - [23] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. H. Sun, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 379.
 - [24] H. Kim, M. Achermann, L. P. Balet, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 544.
 - [25] R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, M. L. Curri, C. Innocenti, C. Sangregorio, K. Achterhold, F. G. Parak, A. Agostiano, P. D. Cozzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16953.
 - [26] D. V. Talapin, H. Yu, E. V. Shevchenko, A. Lobo, C. B. Murray, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14049.
 - [27] B. H. Juárez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3564.
 - [28] J. H. Gao, G. L. Liang, J. S. Cheung, Y. Pan, Y. Kuang, F. Zhao, B. Zhang, X. X. Zhang, E. X. Wu, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11828.
 - [29] E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchik, M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, R. K. Smith, S. Aloni, W. Heiss, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4323.
 - [30] Z. H. Sun, Z. Yang, J. H. Zhou, M. H. Yeung, W. H. Ni, H. K. Wu, J. F. Wang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2925; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2881.
 - [31] L. Manna, J. Milliron Delia, A. Meisel, C. Scher Erik, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 382.
 - [32] W. W. Yu, Y. A. Wang, X. Peng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4300.
 - [33] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, *437*, 664.
 - [34] F. Shieh, A. E. Saunders, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8538.
 - [35] H. Yu, P. C. Gibbons, K. F. Kelton, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9198.
 - [36] T. Hanrath, B. A. Korgel, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 437.
 - [37] A. Gole, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3633.
 - [38] K. T. Yong, Y. Sahoo, K. R. Choudhury, M. T. Swihart, J. R. Minter, P. N. Prasad, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 709.
 - [39] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942.
 - [40] Z. Y. Tang, N. A. Kotov, M. Giersig, *Science* **2002**, *297*, 237.
 - [41] W. G. Lu, P. X. Gao, W. Bin Jian, Z. L. Wang, J. Y. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14816.
 - [42] K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7140.

- [43] Y. W. Jun, Y. Y. Jung, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 615.
- [44] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Cluster Sci.* **2002**, *13*, 521.
- [45] M. J. Bierman, Y. K. A. Lau, A. V. Kvist, A. L. Schmitt, S. Jin, *Science* **2008**, *320*, 1060.
- [46] W. X. Niu, Z. Y. Li, L. H. Shi, X. Q. Liu, H. J. Li, S. Han, J. Chen, G. B. Xu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 4440.
- [47] Y. H. Wei, R. Klajn, A. O. Pinchuk, B. A. Grzybowski, *Small* **2008**, *4*, 1635.
- [48] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783.
- [49] G. Kawamura, Y. Yang, K. Fukuda, M. Nogami, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 229.
- [50] B. Altansukh, J. X. Yao, D. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 1300.
- [51] A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861.
- [52] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 183.
- [53] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [54] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801.
- [55] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630.
- [56] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188.
- [57] W. E. Bhuro, V. L. Colvin, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 138.
- [58] C. J. Barrelet, Y. Wu, D. C. Bell, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11498.
- [59] C. J. Murphy, T. K. San, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. X. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, T. Li, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13857.
- [60] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924.
- [61] Z. L. Wang, T. S. Ahmad, M. A. El-Sayed, *Surf. Sci.* **1997**, *380*, 302.
- [62] M. A. El-Sayed, T. Ahmadi, J. Petrowski, *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.* **1997**, *213*, 306.
- [63] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.
- [64] D. V. Averin, K. K. Likharev, *Mesoscopic Phenomena in Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [65] M. H. Devoret, H. Grabert, *Single Charge Tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, Vol. 294, Plenum, New York, **1992**.
- [66] U. Banin, Y. W. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature* **1999**, *400*, 542.
- [67] L. M. Liz-Marzan, *Mater. Today* **2004**, *7*, 26.
- [68] J. T. Hu, L. S. Li, W. D. Yang, L. Manna, L. W. Wang, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *292*, 2060.
- [69] E. Rothenberg, Y. Ebenstein, M. Kazes, U. Banin, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2797.
- [70] G. C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.* **1979**, *12*, 185.
- [71] B. M. I. van der Zande, M. R. Böhmer, L. G. J. Fokkink, C. Schönenberger, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 852.
- [72] M. B. Mohamed, K. Z. Ismail, S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9370.
- [73] V. M. Cepak, C. R. Martin, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9985.
- [74] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934.
- [75] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- [76] X. G. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019.
- [77] S. A. Ivanov, J. Nanda, A. Piryatinski, M. Achermann, L. P. Balet, I. V. Bezel, P. O. Anikeeva, S. Tretiak, V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10625.
- [78] K. Yu, B. Zaman, S. Romanova, D. S. Wang, J. A. Ripmeester, *Small* **2005**, *1*, 332.
- [79] D. Oron, M. Kazes, U. Banin, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 035330.
- [80] S. Kumar, M. Jones, S. S. Lo, G. D. Scholes, *Small* **2007**, *3*, 1633.
- [81] A. E. Saunders, B. Koo, X. Wang, C. K. Shih, B. A. Korgel, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1158.
- [82] S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 692.
- [83] T. Wetz, K. Soulantica, A. Talqui, M. Respaud, E. Snoeck, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7079.
- [84] C. L. Brace, P. R. Ellis, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2231.
- [85] W. J. M. Mulder, R. Koole, R. J. Brandwijk, G. Storm, P. T. K. Chin, G. J. Strijkers, C. D. Donega, K. Nicolay, A. W. Griffioen, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1.
- [86] B. P. Barnett, A. Areppally, P. V. Karmarkar, D. Qian, W. D. Gilson, P. Walczak, V. Howland, L. Lawler, C. Lauzon, M. Stuber, D. L. Kraitchman, J. W. M. Bulte, *Nat. Med.* **2007**, *13*, 986.
- [87] A. Zaban, O. I. Micic, B. A. Gregg, A. J. Nozik, *Langmuir* **1998**, *14*, 3153.
- [88] P. R. Yu, K. Zhu, A. G. Norman, S. Ferrere, A. J. Frank, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25451.
- [89] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573.
- [90] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 739.
- [91] P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195.
- [92] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036.
- [93] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [94] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278.
- [95] T. Mokari, C. G. Sztrum, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 855.
- [96] G. Menagen, D. Mocatta, A. Salant, I. Popov, D. Dorfs, U. Banin, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6900.
- [97] J. McBride, J. Treadway, L. C. Feldman, S. J. Pennycook, S. J. Rosenthal, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1496.
- [98] J. Y. Rempel, B. L. Trout, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18007–18016.
- [99] Z. A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389.
- [100] A. Puzder, A. J. Williamson, N. Zaitseva, G. Galli, L. Manna, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2361.
- [101] J. Yang, H. I. Elim, Q. Zhang, J. Y. Lee, W. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11921.
- [102] J. Yang, L. Levina, E. H. Sargent, S. O. Kelley, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4025.
- [103] E. Elmalem, A. E. Saunders, R. Costi, A. Salant, U. Banin, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4312.
- [104] M. Casavola, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, F. Gozzo, E. F. Pinel, M. A. Garcia, L. Manna, R. Cingolani, P. D. Cozzoli, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1386.
- [105] S. E. Habas, P. D. Yang, T. Mokari, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3294.
- [106] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4774.
- [107] G. Dukovic, M. G. Merkle, J. H. Nelson, S. M. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4306.
- [108] L. Carbone, A. Jakab, Y. Khalavka, C. Sönnichsen, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3710–3714.
- [109] G. Menagen, J. E. Macdonald, Y. Shemesh, I. Popov, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17406–17411.
- [110] T. Mokari, A. Aharoni, I. Popov, U. Banin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8001.
- [111] Y. D. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711.

- [112] A. Cabot, M. Ibanez, P. Guardia, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11326.
- [113] J. H. Gao, B. Zhang, Y. Gao, Y. Pan, X. X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11928.
- [114] A. E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2414.
- [115] M. Z. Liu, P. Guyot-Sionnest, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3942.
- [116] L. Carbone, S. Kudera, C. Giannini, G. Ciccarella, R. Cingolani, P. D. Cozzoli, L. Manna, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3952.
- [117] Y. Khalavka, C. Sönnichsen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 588.
- [118] J. Lee, A. O. Govorov, J. Dulka, N. A. Kotov, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2323.
- [119] J. Lee, T. Javed, T. Skeini, A. O. Govorov, G. W. Bryant, N. A. Kotov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4819.
- [120] A. O. Govorov, G. W. Bryant, W. Zhang, T. Skeini, J. Lee, N. A. Kotov, J. M. Slocik, R. R. Naik, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 984.
- [121] F. X. Redl, K. S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968.
- [122] A. E. Saunders, B. A. Korgel, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 61.
- [123] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, S. O'Brien, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8741.
- [124] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3620.
- [125] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55.
- [126] J. Cheon, J. I. Park, J. S. Choi, Y. W. Jun, S. Kim, M. G. Kim, Y. M. Kim, Y. J. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 3023.
- [127] W. G. Lu, J. Y. Fang, J. Lin, J. Zhang, Z. Y. Sun, K. L. Stokes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 1662.
- [128] Z. Y. Chen, J. Moore, G. Radtke, H. Sirringhaus, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15702.
- [129] J. J. Urban, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. R. Kagan, C. B. Murray, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 115.
- [130] C. Lu, Z. Chen, S. O'Brien, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3594.
- [131] E. V. Shevchenko, M. Ringler, A. Schwemer, D. V. Talapin, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3274.
- [132] Y. W. Cao, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692.
- [133] L. Manna, E. C. Scher, L. S. Li, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7136.
- [134] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Z. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567.
- [135] A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, R13242.
- [136] R. B. Little, M. A. El-Sayed, G. W. Bryant, S. Burke, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1813.
- [137] K. W. Kwon, M. Shim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10269.
- [138] E. Yoskovitz, D. Oron, I. Shweky, U. Banin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16306.
- [139] Y. Chen, K. Munehika, D. S. Ginger, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 690.
- [140] K. T. Yong, Y. Sahoo, K. R. Choudhury, M. T. Swihart, J. R. Minter, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5965.
- [141] H. Y. Lin, Y. F. Chen, J. G. Wu, D. I. Wang, C. C. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 161911.
- [142] P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 788.
- [143] A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, North Holland, Amsterdam, **1965**.
- [144] U. Landman, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1958.
- [145] D. Steiner, T. Mokari, U. Banin, O. Millo, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 056805.
- [146] D. Katz, T. Wizansky, O. Millo, E. Rothenberg, T. Mokari, U. Banin, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 086801.
- [147] A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810.
- [148] R. Costi, G. Cohen, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2031.
- [149] O. Cherniavskaya, L. W. Chen, V. Weng, L. Yuditsky, L. E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1525.
- [150] T. D. Krauss, L. E. Brus, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, *69*, 289.
- [151] J. Maynadié, A. Salant, A. Falqui, M. Respaud, E. Shavit, U. Banin, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1814.
- [152] Y. Cui, U. Banin, M. T. Bjork, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1519.
- [153] Y. Cui, U. Banin, G. Ram, A. P. Alivisatos, *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.* **2005**, *229*, 409.
- [154] M. T. Sheldon, P. E. Trudeau, T. Mokari, L. W. Wang, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3676–3682.
- [155] A. Salant, E. Amitay-Sadovsky, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10006.
- [156] A. Figuerola, I. R. Franchini, A. Fiore, R. Mastria, A. Falqui, G. Bertoni, S. Bals, G. Van Tendeloo, S. Kudera, R. Cingolani, L. Manna, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 550.
- [157] N. Zhao, K. Liu, J. Greener, Z. H. Nie, E. Kumacheva, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3077.
- [158] S. Ahmed, K. M. Ryan, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2480.
- [159] S. T. Selvan, P. K. Patra, C. Y. Ang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2448.
- [160] N. Pazos-Peréz, Y. Gao, M. Hilgendorff, S. Irsen, J. Perez-Juste, M. Spasova, M. Farle, L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4415.
- [161] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 417.
- [162] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 726.
- [163] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [164] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [165] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141.
- [166] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729.
- [167] N. S. Lewis, *Science* **2007**, *315*, 798.
- [168] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 110.
- [169] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1343.
- [170] C. A. Stowell, B. A. Korgel, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1203.
- [171] J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H. J. Noh, J. H. Park, C. J. Bae, J. G. Park, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 429.
- [172] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732.
- [173] T. Hirakawa, P. V. Kamat, *Langmuir* **2004**, *20*, 5645.
- [174] T. Hirakawa, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3928.
- [175] P. K. Sudeep, K. Takechi, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 488.
- [176] R. Costi, A. E. Saunders, E. Elmalem, A. Salant, U. Banin, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 637.
- [177] J. H. Park, O. O. Park, S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163106.
- [178] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7851.
- [179] M. A. Khan, O. B. Yang, *Catal. Today* **2009**, *146*, 177.
- [180] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 782.
- [181] H. Park, W. Choi, M. R. Hoffmann, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2379.
- [182] J. S. Jang, S. H. Choi, H. G. Kim, J. S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17200.