

Innovative anorganisch-organische Nanohybridmaterialien: Ankopplung von Quantenpunkten an Kohlenstoffnanoröhren**

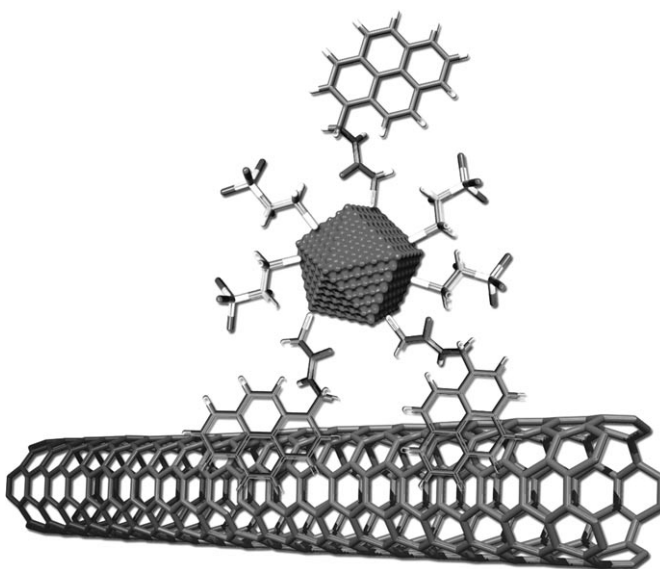
Christian Schulz-Drost, Vito Sgobba, Christina Gerhards, Susanne Leubner,
Rafael M. Krick Calderon, Andrés Ruland und Dirk M. Guldi*

Nanoskalige Systeme sollen ein kompetitives Mittel für die Überführung elektronischer Strukturen, auf molekularer wie makroskopischer Ebene, in leicht zu bearbeitende und dennoch komplexe Materialien sein.^[1] Beispielsweise sind Halbleiternanopartikel und Kohlenstoffnanostrukturen ideale Bausteine für optoelektronische Geräte.^[2–5] Die außerordentlichen Eigenschaften von CdTe-Quantenpunkten (QDs), insbesondere die beträchtliche Absorption sowohl im UV- als auch im Nah-IR-Bereich,^[6] eine schmale und zugleich weitgehend einstellbare Photolumineszenz^[7] in Kombination mit hoher Photostabilität,^[8] und ihre große Ähnlichkeit mit makroskopischen anorganischen Halbleitern haben zu intensiven Studien und damit zur Realisierung von zahlreichen Anwendungen geführt.^[9]

Künftige wissenschaftliche und technologische Durchbrüche werden stark von Schlüsselerfolgen, wie der elektronischen Anknüpfung dieser kristallinen QDs an andere funktionelle Materialien, abhängig sein. Die einzigartige Struktur und Beschaffenheit von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs), sprich deren ausgedehntes, delokalisiertes π -Elektronensystem kombiniert mit einer Vielzahl besonderer Eigenschaften, macht sie ideal geeignet für die Herstellung von leichter, kostengünstiger und flexibler Elektronik, sobald sie mit einem passenden Elektronendonator verknüpft werden.^[10] Wir haben unlängst einen wichtigen Beitrag zur Solubilisierung von SWNTs in wässrigem Medium durch Fixierung von geladenen Pyrenderivaten geleistet. Das anschließende Anbinden von CdTe-QDs mittels elektrostatischer Wechselwirkungen lieferte Nanohybride, die erfolgreich in multifunktionale Schichtnanostrukturen eingebaut wurden, mit denen in beträchtlichem Umfang Photostrom erzeugt werden konnte.^[10a] Trotz ihrer Einfachheit und Effektivität bedeuten auf π - π -Wechselwirkungen und/oder elektrostatischer Anziehung basierende Gleichgewichte ernsthafte Engpässe für eine generelle Anwendbarkeit solcher Nanohybride, z. B. wegen mangelnder Langzeitstabilität, hoher Sensibilität bezüglich des pH-Werts und der Ionen-

stärke sowie der komplizierten Steuerung von Stöchiometrie und Morphologie.

Hier berichten wir über eine neue Strategie zur Gewinnung von QD/SWNT-Nanohybriden: die Implementierung einer kovalenten Anknüpfung von Pyren an CdTe-QDs, um QD-Pyren-Nanokonjugate zu erzeugen, die sich durch π - π -Wechselwirkungen zwischen Pyren und SWNT an der Oberfläche der SWNT zu QD-Pyren/SWNT-Nanohybriden zusammenlagern (Schema 1). Die Erkenntnisse aus der syste-



Schema 1. Ein QD-Pyren/SWNT-Nanohybrid.

matischen Herstellung und Charakterisierung sowohl der individuellen Bausteine als auch des Nanohybrids in Lösung werden letztendlich für das Verständnis von elektronischen Wechselwirkungen in aus Lösung hergestellten Solarzellen nützlich sein.

Die CdTe-QDs wurden in Anlehnung an eine bereits veröffentlichte Methode^[11] hergestellt, und zwar mit Thio-glycolsäure (TGA) und 2-Mercaptoethansulfonat (MESNA) als Co-Stabilisatoren für die QDs. TGA und MESNA binden über ihre Thiolgruppen an die QDs, und ihre hydrophilen Gruppen, sprich Carboxy- und Sulfoxygruppen, wenden sich dem Lösungsmittel zu. MESNA sichert so die Löslichkeit in Wasser, während TGA zudem die kovalente Bindung von 1-Pyrenmethylamin durch Peptidkondensation ermöglicht. Alle QD-Stammlösungen wurden durch Fällung mit Ethanol gereinigt. Das trockene Pulver wurde für die optische und

[*] C. Schulz-Drost, Dr. V. Sgobba, C. Gerhards, S. Leubner, R. M. Krick Calderon, A. Ruland, Prof. Dr. D. M. Guldi
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Department Chemie und Pharmazie und Interdisziplinäres
Zentrum für Molekulare Materialien (ICMM)
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-8307
E-Mail: dirk.guldi@chemie.uni-erlangen.de

[**] Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Projekt GU 517/11-1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906891> zu finden.

mikroskopische Charakterisierung und/oder die Verknüpfung mit den SWNTs erneut in Millipore-Wasser oder wässriger 2-(*N*-Morpholino)ethansulfonsäure (MES) gelöst.

Die QD-Pyren-Nanokonjugate wurden durch EDC/NHS-vermittelte Peptidkondensation zwischen den QDs und 1-Pyrenmethylamin erhalten (EDC: 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid, NHS: *N*-Hydroxysuccinimid), und die Amidbindung wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die QDs lieferten deutliche IR-Absorptionen zwischen 3650 und 3000 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$, H_2O), bei 1570 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$) und bei 1380 cm^{-1} ($\delta(\text{OH})$). Die charakteristische S-H-Bande bei $\approx 2560\text{--}2580\text{ cm}^{-1}$ hingegen konnte nicht detektiert werden, was die kovalente Bindung zwischen Schwefel und QD belegt. Als Folge der QD-Pyren-Bildung war die Bande der Carbonsäure-O-H-Streckschwingung (3410 cm^{-1}) durch die der N-H-Streckschwingung in CO-NH-R bei 3340 cm^{-1} ersetzt. Deutlich zu erkennen waren zudem die C=O-Streckschwingung bei 1640 und die N-H-Biegeschwingung bei 1560 cm^{-1} .^[12]

Schließlich wurden stabile QD-Pyren/SWNT-Suspensionen durch starkes 24-stündiges Rühren einer wässrigen Lösung von QD-Pyren – mit einer optischen Dichte von 0.1 bei 420 nm – und SWNTs unter Argon hergestellt.^[13] π - π -Wechselwirkungen zwischen QD-Pyren und den SWNTs führten zur Nanohybridbildung.

Wertvolle Einblicke in die Strukturmerkmale lieferten die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und besonders die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM). Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen bestätigt, dass die QDs Nanokristallite mit den für eine kubische Zinkblendestruktur charakteristischen (220)-Gitterebenenabständen (325–328 pm) sind. Zusätzlich wurden mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) die Hauptbestandteile identifiziert, sprich Cadmium, Tellur und Schwefel. Abbildung 1 und Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen zeigen entsprechende Aufnahmen von QD-Pyren/SWNT. Da im TEM-Bild SWNT-Bündel mit Durchmessern zwischen 60 und 120 nm sichtbar sind, ist es offenkundig, dass die SWNT-Entbündelung weit davon entfernt ist, quantitativ zu sein. Dennoch gibt es klare Anzeichen für individuelle QD-Pyren-Nanokonjugate, die fest auf den SWNTs verankert sind. Um Verunreinigungen wie Katalysatornanopartikel auszuschließen, wurden zusätzlich HRTEM-Bilder aufgenommen (Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen). Zweifellos stammt die Monokristallinität innerhalb der individuellen Partikel von QD-Pyren-Nanokonjugaten. Darüber hinaus stimmt deren Gitterebenenabstand von 327 pm mit dem der kubischen Zinkblendestruktur der QDs überein und entspricht damit den Ergebnissen der HRTEM-Messungen an reinen QDs.^[14] Weiterhin ist es wichtig festzustellen, dass keinerlei Anzeichen für aggregierte QDs gefunden wurden.

Die EDX-Analyse (Einschub in Abbildung 1) ergab Cd, Te, S und C als QD-Pyren-Hauptbestandteile. Aus der Tatsache, dass die Analyse mehrerer Positionen der TEM-Probe ähnliche EDX-Daten lieferte, schließen wir auf eine erfolgreiche Anlagerung individueller QD-Pyren-Nanokonjugate an gleichmäßig verteilte SWNT-Bündel.

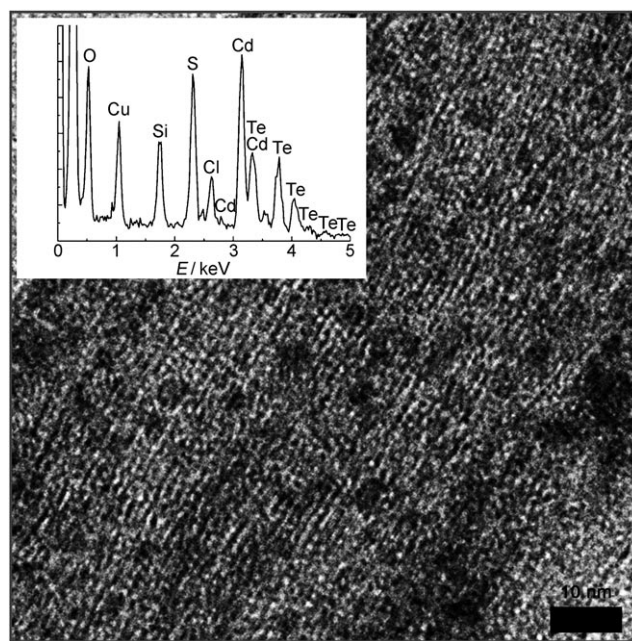


Abbildung 1. TEM-Aufnahme und EDX-Spektrum (Einschub) eines QD-Pyren/SWNT-Nanohybrids.

Um weitere Belege für die Bildung der QD-Pyren/SWNT-Nanohybride zu erhalten, wurden die spektroskopischen Eigenschaften von reinen QDs, QD-Pyren und schließlich QD-Pyren/SWNT untersucht (Abbildung 2). In Einklang mit dem Größenquantisierungseffekt von QDs sind im Bereich von 500 bis 550 nm deutliche Absorptionsmaxima sichtbar, die elektronischen Übergängen über die Bandlücke zugeordnet werden können und deren Lage von der Größe der QDs abhängt. Insbesondere treten bei steigender Partikelgröße Verschiebungen zu niedrigeren Energien auf, was der Verkleinerung der Bandlücke zuzuschreiben ist. Der Einschub in

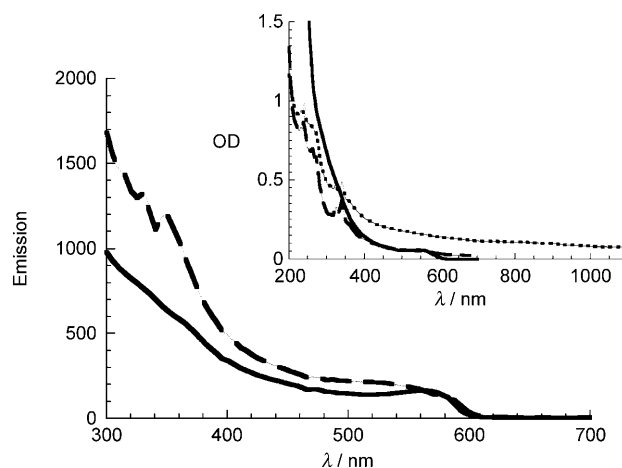


Abbildung 2. Anregungsspektren von CdTe-QDs (durchgezogene Linie) und QD-Pyren (gestrichelte Linie), aufgenommen bei $\lambda_{\text{em}} = 586$ bzw. 599 nm, den Wellenlängen der entsprechenden Lumineszenzmaxima bei Raumtemperatur in wässriger Lösung. Einschub: Absorptionsspektren von CdTe-QDs (durchgezogene Linie), QD-Pyren (gestrichelte Linie) und QD-Pyren/SWNT (gepunktete Linie) in wässriger Lösung.

Abbildung 2 zeigt als ein Beispiel die Absorptionseigenschaften roter QDs mit einem Absorptionsmaximum bei 544 nm (durchgezogene Linie).

Im Absorptionsspektrum von QD-Pyren (Einschub in Abbildung 2, gestrichelte Linie) sind die Signaturen beider Bestandteile, sprich QD und 1-Pyrenmethylamin, klar zu erkennen, wobei die typischen π - π^* -Übergänge in QD-Pyren und 1-Pyrenmethylamin unverändert im Bereich zwischen 200 und 400 nm auftreten. Dagegen sind als Folge der Verknüpfung beträchtliche Änderungen der typischen QD-Bandlückenübergänge zu erkennen. Das Absorptionsmaximum ist in QD-Pyren 1) bathochrom um etwa 15 nm verschoben, 2) verbreitert und 3) weniger intensiv (um 16 %). Obwohl QD-Pyren, wie die reinen QDs, in Wasser suspendierbar ist, sind die Lösungen von QD-Pyren etwas trüber als die der reinen QDs, was auf die Bindung des unpolaren 1-Pyrenmethylamins an die QD-Oberfläche zurückzuführen ist. Infolgedessen können wir die niedrigere Transmission der Lichtstreuung nicht optimal dispergierten/individuellen QD-Pyren-Nanokonjugaten zuschreiben.^[15]

Bei den QD-Pyren/SWNT-Nanohybriden (Einschub in Abbildung 2, gepunktete Linie) liegen die 1-Pyrenmethylamin-Übergänge im UV-Teil des Absorptionsspektrums bei 240, 275 und 340 nm. Die Übergänge im sichtbaren und vor allem im Nah-IR-Bereich sind suspendierten und ausreichend entbündelten SWNTs zuzuschreiben, da hier optische Übergänge zwischen van-Hove-Singularitäten zu erkennen sind. Bemerkenswert ist, dass die charakteristischen QD-Bandlückenabsorptionen mit den SWNT-Übergängen überlagert sind.

Alle QD-Proben zeigten starke Bandlückenlumineszenz, wobei diese, wie die Absorption, größenabhängig ist und daher zu Farbänderungen von Grün über Gelb und Orange zu Rot führte (siehe Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Im Fall der roten QDs liegt ein symmetrisches Lumineszenzmaximum bei 586 nm mit einer Quantenausbeute von 12% vor (Abbildung 3). Entsprechende Anregungsspektren (Detektion der Emission bei 586 nm) zeigten Eigenschaften, die sehr gut mit den Merkmalen der Absorptionen im Grundzustand übereinstimmten, unter anderem mit dem Anfang der Bandlückenabsorption bei 610 nm (siehe Abbildung 2).

Da die QD- und 1-Pyrenmethylamin-Absorptionen in QD-Pyren eindeutig zu unterscheiden sind, wurden Emissionsexperimente mit Anregungswellenlängen von 320 nm (Abbildung 3) und 420 nm (Einschub in Abbildung 3) durchgeführt. Mit 320 nm werden bevorzugt die π - π^* -Übergänge in 1-Pyrenmethylamin angeregt, und es resultierten Fluoreszenzmaxima bei 373, 393 und 414 nm. Die dem Pyren zuzuordnenden Quantenausbeuten unterscheiden sich mit 41.4%^[16] für 1-Pyrenmethylamin und 14.1% für QD-Pyren sehr stark. Bei niedrigeren Energien, genauer gesagt zwischen 500 und 700 nm, tritt trotz der quantitativen Anregung der π - π^* -Übergänge auch die typische QD-Bandlückenlumineszenz auf. Den spektroskopischen Nachweis für den assoziierten Desaktivierungsprozess – sprich die Übertragung von Energie aus angeregten Zuständen – lieferte die Messung der zugehörigen Anregungsspektren. Hierbei wurden durch Verfolgung der QD-Lumineszenz Charakteristika nachge-

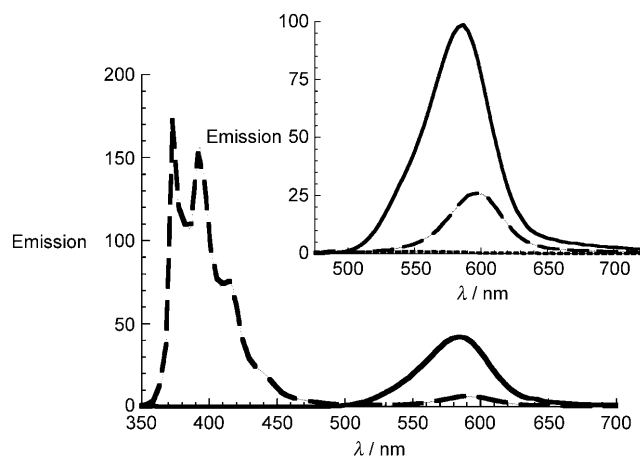


Abbildung 3. Lumineszenz- und Fluoreszenzspektren von CdTe-QDs (durchgezogene Linie) und QD-Pyren (gestrichelte Linie) in wässriger Lösung, aufgenommen nach Anregung mit 320 nm bei Raumtemperatur. Einschub: Lumineszenzspektren von CdTe-QDs (durchgezogene Linie), QD-Pyren (gestrichelte Linie) und QD-Pyren/SWNT (gepunktete Linie) nach Anregung mit 420 nm bei Raumtemperatur. Die optische Dichte der wässrigen Lösungen bei der Anregungswellenlänge war jeweils exakt 0.1.

wiesen, die sowohl der Grundzustandsabsorption von 1-Pyrenmethylamin (Maxima bei 310, 325 und 340 nm) als auch der von QD (Anfang der Bandlückenabsorption bei 610 nm) entsprechen (Abbildung 2).

Dagegen wurden bei den Experimenten mit einer Anregungswellenlänge von 420 nm folgende Eigenschaften für QD-Pyren erhalten: 3% Quantenausbeute (d.h. vierfach schwächere Lumineszenz als bei den QDs) und ein Lumineszenzmaximum bei 599 nm (d.h. 13 nm bathochrome Verschiebung gegenüber den QDs). Der Beginn der Bandlückenabsorption ist jedoch bei freien und gebundenen QDs der gleiche, weshalb wir Änderungen der Partikelgröße ausschließen und energetisch niedriger liegende Oberflächen- und Defektzustände, die durch das Anbinden von 1-Pyrenmethylamin an die QDs entstanden sind, als verantwortlich für die Unterschiede postulieren.^[17]

Bei den QD-Pyren/SWNT-Proben ist – ungeachtet der dominierenden SWNT-Eigenschaften im Bereich der QD-Pyren-Bandlückenabsorption (bei 550 nm) – die charakteristische, den QDs zuzuordnende Lumineszenz nach Anregung mit 420 nm zu sehen. Dabei ist bemerkenswert, dass anders als bei QD-Pyren, dessen Lumineszenz gegenüber der der QDs bathochrom verschoben ist, beim QD-Pyren/SWNT-System die ursprünglichen QD-Eigenschaften wieder vorherrschen. Die Blauverschiebung ist in Einklang mit der Tatsache, dass nun Wechselwirkungen zwischen 1-Pyrenmethylamin und den SWNTs statt zwischen den QDs und 1-Pyrenmethylamin vorherrschen. Am wichtigsten ist jedoch, dass die Bandlückenlumineszenz mit einer Quantenausbeute von 0.13% fast vollständig gelöscht ist (Abbildung 3). Diese Beobachtungen stammen von einer Untersuchung nach 24 Stunden. Daher wurden weitere Messungen der Lumineszenz in Abständen von 20 min bis zu einer Gesamtzeit von 13 Stunden durchgeführt (siehe Spektren in Abbildung S6 in

den Hintergrundinformationen), die einen kontinuierlichen Verlauf der Lumineszenzlöschung und der hypsochromen Verschiebung bestätigten.

Als Nächstes wurden Lumineszenzlebensdauern mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC) bei einer Anregungswellenlänge von 467 nm ermittelt (siehe Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen). Alle Lumineszenz-Zeit-Profile wurden bestmöglich durch Verwendung multiexponentieller Anpassungsfunktionen analysiert. Bei den QDs ergibt die Hauptkomponente des Abklingens eine Lebensdauer von 34.8 ns, während für eine Nebenkompone-
nte 12.3 ns resultiert. Weiterhin wurden, mit dem Ziel alternative Zerfallswege wie chemische oder konformative Oberflächenveränderungen zu untersuchen, zeitaufgelöste 3D-Emissionsmessungen durchgeführt. Dabei wurden keine Änderungen der Spektren festgestellt, weshalb anzunehmen ist, dass die QD-Lebensdauern ausschließlich durch die excitonische Rekombination von Elektron-Loch-Paaren bestimmt sind (Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen).

Bei QD-Pyren fällt die Lebensdauer der Hauptkomponente mit 6.9 ns deutlich kürzer aus als bei den QDs.^[18] Insgesamt stützt dies unsere Annahme, dass die QDs und 1-Pyrenmethyamin elektronisch wechselwirken.^[19] Beim QD-Pyren/SWNT-System wurde – zusätzlich zur in den stationären Emissionsmessungen nachgewiesenen nahezu kompletten Lumineszenzlöschung – eine sehr stark verkürzte Lumineszenzlebensdauer von 120 ps gemessen.^[20]

Anschließend wurden mittels Transientenabsorption mit Femtosekundenauflösung ultraschnelle Relaxationsprozesse in den QDs untersucht. Bei der Photoanregung mit 425 nm offenbaren die Spektren die sofortige Bildung eines äußerst kurzlebigen (0.6 ps) Zwischenprodukts, dessen scharfer Transient ein Minimum bei 497 nm aufweist. Bei Änderung der Anregungswellenlänge von 425 zu 470 oder 387 nm tritt eine Rot- bzw. Blauverschiebung des scharfen Minimums nach 553 bzw. 445 nm auf. Eine wahrscheinliche Erklärung ist die Bildung eines „heißen“ angeregten Zustands mit einem Überschuss an thermischer Energie durch einen elektronischen Übergang über die Bandlücke.^[21] Im Anschluss an die Relaxation beobachtet man die ultraschnelle Bildung (150 fs) des stark korrelierten excitonischen Elektron-Loch-Paars. Spektroskopisch werden die differentiellen Änderungen der Absorption des excitonischen Elektron-Loch-Paars in den QDs durch ein relativ breites transientes Ausbleichen dominiert, das sich von 480 bis 625 nm erstreckt und ein Minimum bei ca. 560 nm aufweist (Abbildung 4). Mit der Zeit nimmt die Gesamtintensität des Ausbleichens ab, was auf die Besetzung von tiefen (9.3 ps) und flachen (53.3 ps) Fallen/Defekten zurückzuführen ist, und das Minimum wird rotverschoben. Danach ist der Transient stabil, was durch Transientenabsorptionsspektroskopie unter Verwendung von Laserpulsen mit einer Nanosekundenauflösung bestätigt wurde. Dabei dient der spektrale Fingerabdruck des korrelierten Elektron-Loch-Paars, das direkt nach der Photoanregung generiert wird, als geeignete Sonde. In der Tat stimmt die Position dieses Transienten bei ca. 580 nm mit der des transienten Ausbleichens überein, das bei den Experimenten mit Femtosekundenauflösung nach 3 ns gesehen wurde (Abbil-

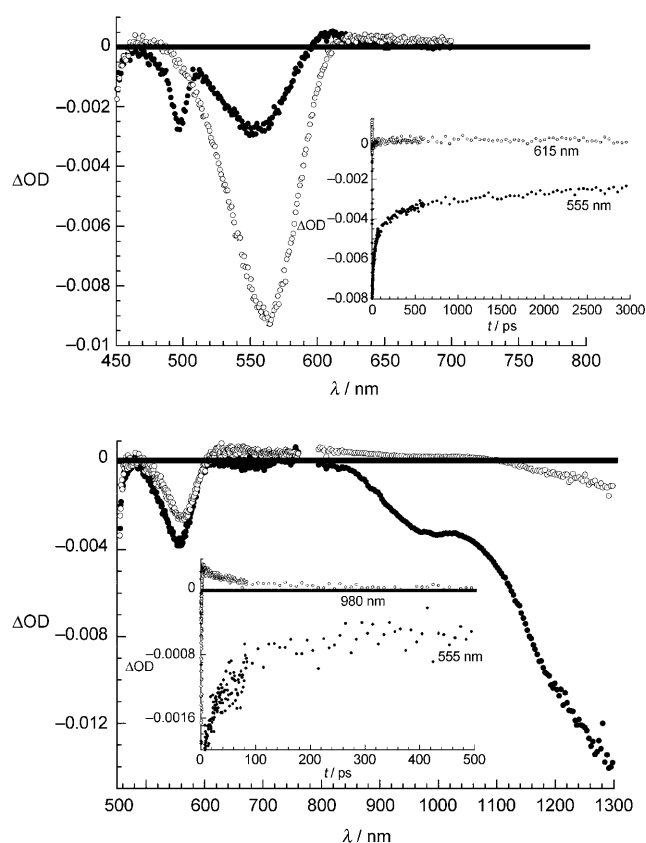


Abbildung 4. Differentielle Absorptionsspektren aus Raumtemperatur-Femtosekunden-Blitzlichtphotolyse-Experimenten ($\lambda_{\text{ex}} = 425$ nm) für eine wässrige Lösung oben von reinem CdTe-QD bei Zeiten von 0.45 ps (●) und 1.04 ps (○), unten von QD-Pyren/SWNT bei Zeiten von 0.72 ps (●) und 3.6 ps (○). Einschübe: Zeit-Absorptions-Profile der Absorptionsspektren oben bei 555 (●) und 615 nm (○), unten bei 555 (●) und 980 nm (○).

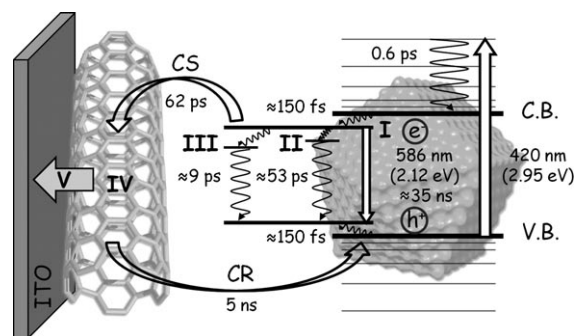
dung S10 in den Hintergrundinformationen). Von Bedeutung ist auch die Tatsache, dass die Kinetik der Abnahme des transienten Ausbleichens – mit einer Lebensdauer von 26 ns – der aus den zeitaufgelösten Lumineszenzexperimenten ähnelt.

Die differentiellen Änderungen der Absorption sind bei QD-Pyren, ähnlich wie bei den QDs, zunächst von der Signatur bei 497 nm dominiert, wobei jedoch ein zügiges Relaxieren (0.6 ps) zu einem stark korrelierten Elektron-Loch-Paar erkennbar wird (Abbildung S11 in den Hintergrundinformationen). Bei genauerer Betrachtung fallen subtile (kinetische und spektroskopische) Änderungen auf. So tritt bei QD-Pyren die Desaktivierung des angeregten Zustands mit Lebensdauern von 5.6 und 44.8 ps als Hauptkomponenten signifikant schneller ein, und die Abnahme des transienten Ausbleichens wird von einer starken Rotverschiebung des transienten Minimums zu 582 nm begleitet. In Einklang mit unseren Beobachtungen bei den QDs verblieb zum Ende der Femtosekundenzeitskala von 3 ns ein langlebiger angeregter Zustand bestehen, weshalb die Elektron-Loch-Rekombinationsdynamik erneut auf der Nanosekundenzeitskala untersucht werden musste. Hierbei detektierten wir ein ausge-

prägendes transientes Ausbleichen bei ca. 590 nm mit einer Lebensdauer von 13 ns, was abermals in Einklang mit den Ergebnissen der Analyse des Lumineszenzabklingens ist.

Informationen zur Dynamik des angeregten Zustands im QD-Pyren/SWNT-System liefern die Transientenabsorptionsspektren nach Photoanregung mit 425 nm (Abbildung 4 unten). Der im sichtbaren Spektralbereich dominierende Satz von Merkmalen entspricht dem von QD-Pyren: Ein zunächst gebildeter scharfer Transient eines energiereicheren angeregten Zustands mit einem Minimum bei 497 nm wandelt sich in einen relativ breiten Transienten des excitonischen Elektron-Loch-Paars mit einem Minimum bei 560 nm um. Der zweite Satz erstreckt sich bis in den Nah-IR-Bereich und gehört zu Transienten, die angeregten SWNT-Zuständen entsprechen und eine spiegelbildliche Abbildung der Grundzustandsabsorption darstellen, einschließlich der Minima bei 990 und 1257 nm und eines Maximums bei 1022 nm. Anders als bei den QDs und QD-Pyren klingt das transiente Ausbleichen im QD-Pyren/SWNT-System mit Lebensdauern von 2.6 und 62 ps als Hauptkomponenten ab. Wichtig ist dabei festzustellen, dass die SWNT-Minima bei 990 und 1257 nm im exakt gleichen Zeitfenster in neue Minima bei 976 und 1231 nm sowie Maxima bei 785 und 1085 nm umgewandelt werden. Daraus schließen wir, dass die 62-ps-Komponente die mit dem angeregten Singulettzustand beginnende Ladungstransferreaktion widerspiegelt.^[22] Die Blauverschiebung der zu den SWNTs gehörenden Übergänge ist eine Eigenschaft, die kürzlich durch spektroelektrochemische und pulsradiolytische Reduktionsexperimente bestätigt wurde^[10a,23] und die in direktem Zusammenhang mit neuen Elektronen in Leitungsbändern von halbleitenden SWNTs steht. Bemerkenswert ist des Weiteren die Tatsache, dass der ladungsgetrennte Zustand mit einer Lebensdauer von 5 ns metastabil ist und beim Zerfall quantitativ wieder den Grundzustand liefert.

Wir haben hier die Synthese und Charakterisierung der vielseitigen anorganisch-organischen Donor-Akzeptor-Nanohybride QD-Pyren/SWNT durch kovalente (EDC/NHS-vermittelte Peptid-Kondensation) und nichtkovalente Wechselwirkungen (π - π) zwischen wasserlöslichen QDs und SWNTs vorgestellt. Spektroskopische und mikroskopische Techniken bestätigten die hierarchische Integration der elektronisch verknüpften Bestandteile QD, 1-Pyrenmethylamin und SWNT. Eine vollständige photophysikalische Untersuchung inklusive Lumineszenz- und Transientenabsorptionsexperimenten gab Aufschluss über die Entstehung von heißen angeregten Zuständen, die Schwingungsrelaxation (0.6 ps), die Bildung von stark korrelierten excitonischen Elektron-Loch-Paaren (150 fs), die Defektstellenbesetzung (9.3 und 53.3 ps) und die strahlende Rekombination des excitonischen Elektronen-Loch-Paars (35 ns). Eine Zusammenstellung der Prozesse bietet Schema 2. Im QD-Pyren/SWNT-System läuft ein kompetitiver Ladungstransfer (62 ps) ab, durch den der excitonische QD-Zustand in einen mehrere Nanosekunden bestehenden ladungsgetrennten Zustand transformiert wird. Um den potenziellen Einsatz des QD-Pyren/SWNT-Systems als integrative Komponente für die Konstruktion von Photovoltaikmodulen zu erforschen, wurde dieses neuartige Nanohybrid in ersten Versuchen als photo-



Schema 2. Energiediagramm von QD-Pyren/SWNT auf ITO, das die Desaktivierungswege mit den zugehörigen Übergängen und Lebensdauern nach Photoanregung mit 420 nm veranschaulicht. V.B.: Valenzband; C.B.: Leitungsband; I: excitonischer Zustand des Elektrons; II/III: Defektzustände; IV: ladungsgetrennter Zustand; V: Elektronentransfer zu ITO; CS: Ladungstrennung; CR: Ladungsrekombination.

aktive Schicht getestet. Dazu wurde eine auf ITO-Glas aufgesprühte dünne Schicht von SWNTs^[24] mit einer darauf selbstorganisierten^[25] Monoschicht von QD-Pyren als photoaktive Elektrode mit platinbeschichtetem FTO-Glas als Gegenelektrode und einem Elektrolyten aus 0.6 M 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid (BMII) und 0.3 M I₂ in Acetonitril zu einer photoelektrochemischen Zelle kombiniert. Unter AM 1.5-Bedingungen wurden ein Kurzschlussstrom von 0.22 mA, eine Leerlaufspannung von -0.1 V, ein Füllfaktor von 20.4 % und ein Wirkungsgrad von 0.0044 % für diese Anordnung gemessen. Wir sind folglich der Überzeugung, dass unsere Befunde nicht nur die elektronischen Prozesse in Lösung dokumentieren, sondern auch Anregung für eine alternative Fabrikation von photoaktiven molekularen Modulen darstellen.

Eingegangen am 7. Dezember 2009,
veränderte Fassung am 5. März 2010
Online veröffentlicht am 9. Juni 2010

Stichwörter: Cadmiumtellurid · Hybride Nanostrukturen · Kohlenstoffnanoröhren · Quantenpunkte · Wasserlöslichkeit

- [1] G. D. Scholes, G. Rumbles, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 683.
- [2] a) Lit. [7]; b) M. D. Archer, A. J. Nozik, *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, Vol. 3, Imperial College Press, London, **2006**.
- [3] a) M. Stockman, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 423; b) S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* **2002**, 420, 800.
- [4] a) K. Ai, B. Zhang, L. Lu, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 304; b) Y. Jiang, H. Zhao, N. Zhu, Y. Lin, P. Yu, L. Mao, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8601; c) D. R. Walt, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 17.
- [5] a) T. Pellegrino, S. Kudera, T. Liedl, A. M. Javier, L. Manna, W. J. Parak, *Small* **2005**, 1, 48; b) I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 435; c) U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, S. Nitschke, N. T. Roland, *Nat. Methods* **2008**, 5, 763.
- [6] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmueller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14628.

- [7] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos, *Science* **2005**, 310, 462.
- [8] Y. Yang, L. Jing, X. Yu, D. Yan, M. Gao, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4123.
- [9] D. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [10] a) D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, N. A. Kotov, D. Bonifazi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2315; b) L. Hu, Y. L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. F. Stoddart, G. Gruner, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 939; c) V. Sgobba, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 165.
- [11] C. Schulz-Drost, V. Sgobba, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9694.
- [12] a) K. Hoppe, E. Geidel, H. Weller, A. Eychmueller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1704; b) B. J. Landi, S. L. Castro, H. J. Ruf, C. M. Evans, S. G. Bailey, R. P. Raffaele, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 87, 733; c) R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7. Aufl., Wiley, New York, **2005**, S. 72.
- [13] Detaillierte Angaben zur Synthese sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [14] B. Tang, J. Niu, C. Yu, L. Zhuo, J. Ge, *Chem. Commun.* **2005**, 4184.
- [15] Alle Emissionsspektren von QD-Pyren wurden deshalb für die Lichtstreuung korrigiert.
- [16] K. G. Thomas, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2655.
- [17] a) V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 13740; b) S. Mayilo, J. Hilhorst, A. S. Susha, C. Höhl, T. Franzl, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 14589.
- [18] Die untergeordneten Komponenten ergaben Werte von 30.3 und 1.6 ns.
- [19] TRES-Messungen (Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen) stützen ebenfalls das Ausbleiben von Strukturänderungen während des Abklingens des angeregten QD-Pyren-Zustands.
- [20] Die untergeordneten Komponenten ergaben Werte von 3.6 und 0.7 ns.
- [21] a) A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 193; b) H. Wang, C. D. M. Donegá, A. Meijerink, M. Glasbeek, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 733.
- [22] Kontrollexperimente, in denen ausschließlich SWNTs bei 778 nm angeregt wurden, führten lediglich zur Desaktivierung von zu den SWNTs gehörenden Übergängen.
- [23] a) D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vazquez, M. Prato, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4206; b) C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 243; c) L. Kavan, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 974.
- [24] W. Lee, J. Lee, S.-H. Lee, J. Chang, W. Yi, S.-H. Han, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9110.
- [25] M. A. Herranz, C. Ehli, S. Campidelli, M. Gutierrez, G. L. Hug, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Prato, N. Martin, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 66.