

## Elektronenspinresonanz-Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus von $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ -Nanokristallen\*\*

Rajesh Komban, Johann P. Klare, Benjamin Voss, Jörg Nordmann, Heinz-Jürgen Steinhoff\* und Markus Haase\*

Das Verständnis der Wachstumsmechanismen von Nanokristallen ist entscheidend, um Partikel mit definierter Form, Größe und Größenverteilung herzustellen, und damit eine Grundvoraussetzung für ihre Anwendung in der Elektronik, Photonik, Katalyse oder als biologische oder chemische Sensoren.<sup>[1–3]</sup> Im klassischen Modell des Kristallwachstums in Lösung wachsen die Partikel durch die Reaktion mit „Monomeren“, d.h. Ionen, Atomen oder Molekülen, die sich in der Lösung befinden. Abhängig von der Monomerkonzentration in Lösung und der Geschwindigkeit, mit der die Monomere mit den Partikeln reagieren oder von ihnen abgespalten werden, unterscheidet man verschiedene Wachstumsbereiche.<sup>[4–9]</sup> Liegt die Monomerkonzentration nahe der Gleichgewichtskonzentration für die mittlere Partikelgröße der Größenverteilung, so tritt Ostwald-Reifung auf, d.h. die kleineren Partikel lösen sich unter Abgabe von Monomeren auf während die größeren durch deren Aufnahme wachsen. Ist die Lösung dagegen an Monomer übersättigt und die Reaktion zwischen Monomeren und Partikeln diffusionskontrolliert, so werden durch einen Mechanismus, den man Fokussierung nennt, sehr schmale Partikelgrößenverteilungen erreicht. Eine hohe Übersättigung an Monomeren kann bei Nanopartikelsynthesen durch die Heißinjektionsmethode,<sup>[4–7,10]</sup> durch konstante Zugabe von Monomer während des Partikelwachstums oder auch dadurch erreicht werden, dass man von einer bimodalen Partikelgrößenverteilung mit großem Unterschied in der mittleren Partikelgröße der beiden Fraktionen ausgeht.<sup>[10b,11]</sup>

Alternativ dazu können größere Partikel auch durch Aggregation kleiner Partikel entstehen, die in früheren Stadien der Synthese gebildet wurden. Beispiele für solche Wachstumsmechanismen sind Biominalisierungsprozesse und andere Reaktionswege, die oft eine Ausrichtung der kleinen Partikel in Form einer gerichteten Zusammenlagerung und/oder Rotation der Partikel beinhalten.<sup>[12–15]</sup> Gerichtete Zusammenlagerung („oriented attachment“) be-

deutet, dass sich die kleinen Partikel vor dem Zusammenwachsen erst in Richtung einer gemeinsamen kristallographischen Achse anordnen, wahrscheinlich durch spontane Selbstorganisation.<sup>[13,16]</sup>

In neuerer Zeit werden monodisperse Nanokristalle aus Natrium-Seltenerdmetall-Fluoriden ( $\text{NaSEF}_4$ ) intensiv als Biomarkierung und Kontrastmittel für die Kernspintomographie untersucht.<sup>[17–27]</sup> Bei der Synthese solcher Partikel in Ölsäure-basierten Lösungsmittelgemischen werden zuerst sehr kleine  $\text{NaSEF}_4$ -Partikel gebildet, die entweder aus der kubischen  $\alpha$ -Phase (z.B. bei  $\text{NaYF}_4$ ) oder der hexagonalen  $\beta$ -Phase (z.B. bei  $\text{NaGdF}_4$ ) bestehen. Die letztendlich erhaltenen  $\beta\text{-NaSEF}_4$ -Nanokristalle entstehen erst bei hohen Reaktionstemperaturen aus diesen Zwischenprodukten.<sup>[28,29]</sup> Für stäbchenförmige  $\beta\text{-NaSEF}_4$ -Nanokristalle, die in einem Gemisch aus Ölsäure, Wasser und Ethanol hergestellt wurden,<sup>[30]</sup> wurde nun berichtet, dass die Stäbchen durch Aggregation kleiner  $\alpha\text{-NaSEF}_4$ -Partikel entstehen.<sup>[31]</sup> Bei der Herstellung durch Thermolyse entsprechender Metalltrifluoracetate in verschiedenen Ölsäure-haltigen Medien wurde das Wachstum der  $\beta\text{-NaSEF}_4$ -Nanokristalle dagegen einem Ostwald-Reifungsprozess zugeschrieben, bei dem Monomere, die durch die Auflösung der kleinen  $\alpha$ -Partikel entstehen, zur Oberfläche der wachsenden  $\beta$ -Partikel diffundieren.<sup>[28a,32,33]</sup>

In der hier vorgestellten Arbeit haben wir die Rolle der kleinen, als Zwischenprodukt gebildeten Partikel mithilfe von Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie genauer untersucht. Da die paramagnetischen  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen selbst bei Raumtemperatur ein starkes ESR-Signal geben, haben wir für unsere Studie  $\text{NaGdF}_4$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ -dotiertes  $\text{NaYF}_4$  sowie zusätzlich Kern-Schale-Partikel eingesetzt. Da die magnetische Wechselwirkung benachbarter  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen zu einer starken Verbreiterung des Gd-ESR-Signals führt, ändert sich die Signalbreite während des Partikelwachstums je nach dem, ob die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen in einem Nanokristall in enger Nachbarschaft verbleiben oder nicht. Wir zeigen, dass diese Abstandsabhängigkeit geeignet ist, um Wachstumsprozesse, die auf der Auflösung und Rekristallisation von Partikeln beruhen, von solchen zu unterscheiden, die auf der Aggregation oder gerichteten Zusammenlagerung basieren. ESR-spektroskopische Methoden sind auch zur Untersuchung anderer paramagnetischer Ionen in dotierten Kern- und Kern-Schale-Partikeln eingesetzt worden, z.B. für Manganionen in Nanopartikeln aus  $\text{MnO}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS/ZnS}$ ,  $\text{ZnS/ZnS}$  und  $\text{ZnSe/CdSe}$ .<sup>[34]</sup>

Für die Synthese der hexagonalen Produktpartikel wurden in dieser Arbeit durchweg aufgereinigte kleine Nanokristalle als einkomponentige Ausgangsstoffe verwendet. Die Synthesevorschriften sowie die Röntgen-Pulverdiffrak-

[\*] Dr. R. Komban, B. Voss, J. Nordmann, Prof. Dr. M. Haase  
Anorganische Chemie I, Institut für Chemie  
Universität Osnabrück  
Barbarastraße 7, 49076 Osnabrück (Deutschland)  
E-Mail: markus.haase@uni-osnabrueck.de

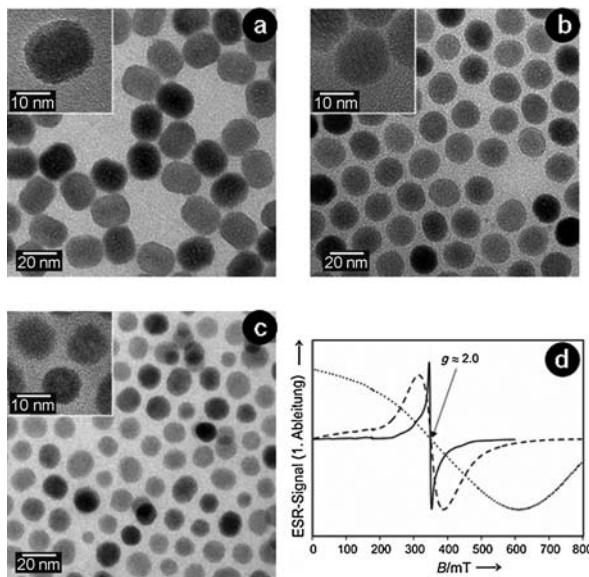
Dr. J. P. Klare, Prof. Dr. H.-J. Steinhoff  
Institut für Physik, Universität Osnabrück  
Barbarastraße 7, 49076 Osnabrück (Deutschland)  
E-Mail: hsteinho@uni-osnabrueck.de

[\*\*] Wir danken H. Eickmeier und M. Gather an der Universität Osnabrück für die Aufnahme von TEM-Bildern bzw. XRD-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201025> zu finden.

ogramme sind für alle Partikel in den Hintergrundinformationen angegeben (Daten S1, Abbildung S1 bis S3).

Die Dotierungskonzentration von  $\text{Gd}^{3+}$  im  $\text{NaYF}_4$ -Gitter hat einen starken Einfluss auf das ESR-Signal der Nanopartikel. Dies zeigt Abbildung 1, in der die ESR-Spektren von  $\text{NaGdF}_4$ -Nanokristallen und  $\text{NaYF}_4$ -Partikeln, die nominell

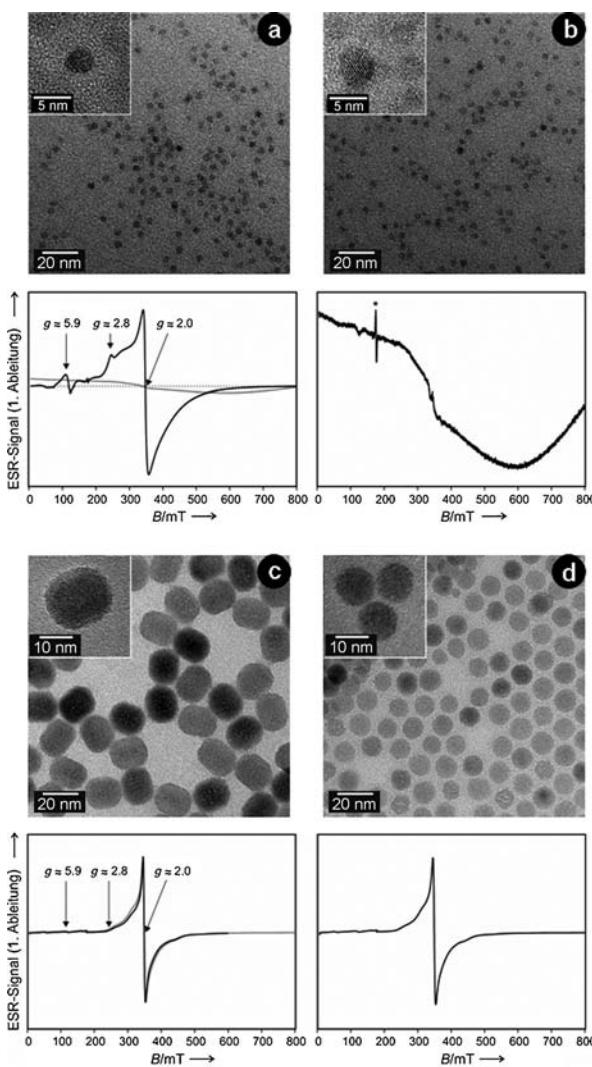


**Abbildung 1.** a–c) TEM-Bilder von a)  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Partikeln, b)  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(10\%)$ -Partikeln und c)  $\text{NaGdF}_4$ -Partikeln. d) Normierte ESR-Spektren von  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Partikeln (—),  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(10\%)$ -Partikeln (----) und  $\text{NaGdF}_4$ -Partikeln (••••). Mit steigender  $\text{Gd}^{3+}$ -Konzentration nimmt die magnetische Wechselwirkung der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen zu und damit auch die Breite der ESR-Spektren. Alle Partikel wurden aus kleinen Ausgangspartikeln hergestellt, die dieselbe Zusammensetzung wie das Produkt hatten.

mit 10% bzw. 1%  $\text{Gd}^{3+}$  dotiert wurden, verglichen werden. Allgemein ist das ESR-Spektrum von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ( $S=7/2$ ) in einem Kristallfeld gekennzeichnet durch die Zeeman-Aufspaltung mit einem g-Faktor nahe 2 und der Nullfeldaufspaltung, die zur Feinstruktur des Spektrums führt. Bei schwachem Kristallfeld besteht das X-Band-ESR-Signal (9 GHz) einer Pulverprobe aus einem breiten Spektrum mit einem dominierenden Resonanzsignal bei  $g \approx 2$ , wie es für  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}$ -Partikel mit 1% Dotierung beobachtet wird (Abbildung 1d).<sup>[35]</sup> Wegen der Abnahme des mittleren  $\text{Gd-Gd}$ -Abstandes mit wachsender Dotierungskonzentration und der daraus resultierenden Zunahme der magnetischen Wechselwirkung zwischen den  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen (dipolare Wechselwirkung und isotrope Austauschwechselwirkung) ist die Breite des ESR-Signals größer bei 10% Dotierung und am größten bei reinen  $\text{NaGdF}_4$ -Partikeln.<sup>[36]</sup> Abbildung 1 zeigt außerdem, dass die Partikelgröße mit steigender  $\text{Gd}^{3+}$ -Konzentration leicht abnimmt. Ähnliches wurde auch von Liu und Mitarbeitern beschrieben, die gezeigt haben, dass das Wachstum von  $\text{Na(Y,Gd)}\text{F}_4$ -Nanostäbchen durch die  $\text{Gd}^{3+}$ -Konzentration beeinflusst wird.<sup>[28b]</sup>

Ein qualitativ ähnliches Ergebnis wird auch mit den viel kleineren Ausgangspartikeln erhalten, die nur eine Größe

von etwa 3–4 nm aufweisen. Der obere Teil von Abbildung 2 zeigt dazu TEM-Bilder und die ESR-Spektren von  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Ausgangspartikeln sowie von einem 1:99-



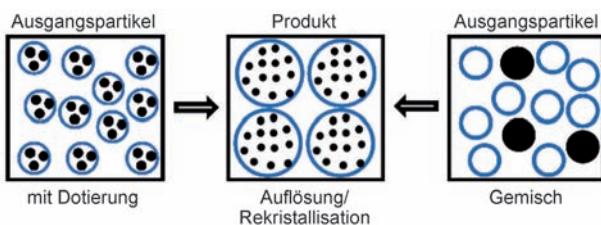
**Abbildung 2.** Oben: TEM-Bilder und normierte ESR-Spektren (schwarze Linien) von a)  $\text{NaGdF}_4$ -und ESR-inaktiven  $\text{NaYF}_4$ -Ausgangspartikeln und b) einer 1:99-Mischung aus  $\text{NaGdF}_4$ - und ESR-inaktiven  $\text{NaYF}_4$ -Ausgangspartikeln. Unten: TEM-Bilder und ESR-Spektren der aus (a) bzw. (b) erhaltenen Produkte. Zum Vergleich der Intensitäten sind die ESR-Spektren aus (b) und (d) noch einmal ohne Normierung in (a) bzw. (c) wiedergegeben (grau). Das Signal bei 175 mT in allen Spektren (\*) beruht auf einer Verunreinigung im Material des Mikrowellenhohlraums.

Gemisch aus  $\text{NaGdF}_4$ - und ESR-inaktiven  $\text{NaYF}_4$ -Ausgangspartikeln. Wieder zeigen die schwach dotierten  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Partikel im Wesentlichen ein schmales ESR-Signal nahe  $g=2$  (schwarze Linie in Abbildung 2a), wogegen das ESR-Spektrum der  $\text{NaGdF}_4$ -Partikel konturlos ist (Abbildung 2b). Im Vergleich mit dem ESR-Spektrum der  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Partikel hat das Spektrum der  $\text{NaGdF}_4$ -Partikel wegen der starken Verbreiterung und der hohen Verdünnung mit  $\text{NaYF}_4$  eine viel geringere Intensität (zusätzliche graue Linie in Abbildung 2a) und zeigt stärkeres

Rauschen, wenn beide Spektren auf die gleiche Intensität normiert werden (vergleiche die schwarzen Linien in Abbildung 2 a und b). Unverdünnte  $\text{NaGdF}_4$ -Partikel ergeben ein genauso breites aber natürlich viel intensiveres und weniger verrausches ESR-Spektrum (Abbildung S4). Beide Spektren zeigen zusätzliche Beiträge in der Region jenseits  $g \geq 2$ , die darauf hindeuten, dass einige  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen Gitterplätze einnehmen, die sich von den Plätzen des Makrokristalls unterscheiden (siehe auch Abbildung S5).<sup>[35]</sup> Diese Beiträge sind bei den kleinen Ausgangspartikeln (Abbildung 2a) wesentlich ausgeprägter, worauf weiter unten eingegangen wird.

Wir haben nun die kleinen Ausgangspartikel aus dem oberen Teil von Abbildung 2 für die Synthese größerer Nanopartikel eingesetzt. In dem einen Fall wurde also das 1:99-Gemisch aus  $\text{NaGdF}_4$ - und  $\text{NaYF}_4$ -Ausgangspartikeln, in dem anderen Fall die  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Ausgangspartikel in einem Lösungsmittelgemisch aus Ölsäure und Octadecen für 20 min auf 320°C erhitzt (Details siehe die Hintergrundinformationen). Die Produkte, die in beiden Fällen 1%  $\text{Gd}^{3+}$  enthalten, zeigen nicht nur schmale Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 2c und d) sondern auch ESR-Spektren von fast identischer Form und Intensität (schwarze Linien in Abbildung 2c und d). Letzteres wird besonders deutlich, wenn beide Spektren überlagert werden (schwarze und graue Linie in Abbildung 2c). Offensichtlich ist die Wechselwirkung der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen untereinander und damit die Verteilung der Gd-Gd-Abstände trotz der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien in beiden Proben ähnlich. Interessanterweise weisen beide ESR-Spektren eine schmale Linienbreite auf, die belegt, dass die magnetische Wechselwirkung der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen in beiden Proben schwach ist. Dies zeigt klar, dass die kleinen  $\text{NaGdF}_4$ -Partikel nicht als intakte Bausteine in die großen Partikel eingebaut wurden, da in diesem Fall die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen in den Untereinheiten aus  $\text{NaGdF}_4$  dieselbe starke Wechselwirkung zeigen müssten wie vor der Synthese. Stattdessen belegen die ESR-Signale, dass die  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen in beiden Produkten verdünnt vorliegen, und zwar mit einer Konzentration, die ähnlich der in den kleinen  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Ausgangspartikeln ist. Offensichtlich lösen sich die  $\text{NaGdF}_4$ - und  $\text{NaYF}_4$ -Ausgangspartikel auf, bevor die großen Partikel gebildet werden. Als Hauptresultat dieser Arbeit können wir damit direkt beweisen, dass die großen  $\text{NaSEF}_4$ -Partikel durch einen Auflösungs-Rekristallisations-Prozess gebildet werden, wie in Schema 1 skizziert.

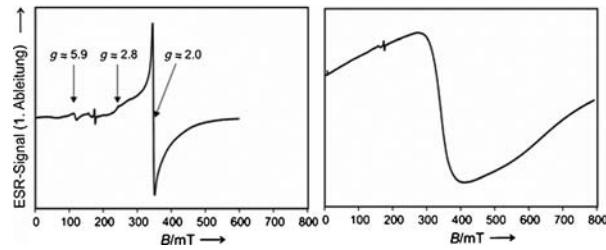
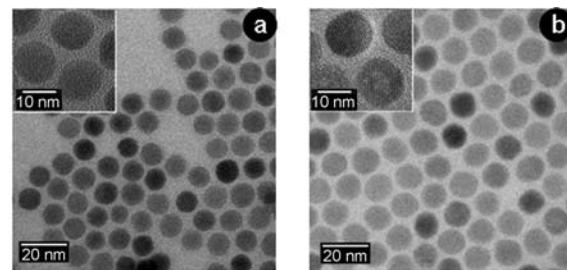
Die ESR-Spektren der  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Proben weisen ferner darauf hin, dass die  $\text{Gd}^{3+}$ -Dotierungselemente nicht ganz homogen in den Partikeln verteilt sein können. Dies kann man aus der Breite der ESR-Signale in Abbildung 2c und



**Schema 1.** Die ESR-Ergebnisse zeigen, dass die Partikel durch einen Auflösungs-Rekristallisations-Prozess gebildet werden.

d schließen, deren Ausläufer viel langsamer an Intensität verlieren, als man für isolierte  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen auf Gitterplätzen mit hoher Punktsymmetrie erwarten muss. In der hier vorliegenden Arbeit haben wir die Verteilung der Dotierungselementen nicht näher untersucht, da die praktisch identische Form und Breite der ESR-Spektren zeigt, dass die Verteilung unabhängig von der Wahl der beiden unterschiedlichen Ausgangsmaterialien ist. Wir weisen jedoch darauf hin, dass van Veggel et al. bereits über nichtstatistische Verteilungen von Dotierungselementen in  $\text{NaGdF}_4:\text{Ln}$ -Nanopartikeln berichtet haben.<sup>[37]</sup>

Wir hatten bereits erwähnt, dass die 3–4 nm kleinen  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Partikel viel stärkere ESR-Beiträge bei  $g > 2$  aufweisen (Abbildung 2a) als die größeren  $\text{NaYF}_4:\text{Gd}(1\%)$ -Partikel (Abbildung 2, unten). Dies weist darauf hin, dass in Partikeln mit großem Oberfläche/Volumen-Verhältnis einige  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen Gitterplätze mit anderer Symmetrie und/oder anderem Kristallfeld besetzen.<sup>[35]</sup> In unserem Fall ist zu erwarten, dass sich die Gitterplätze im Inneren der Partikel von denen an der Partikeloberfläche unterscheiden. Um den Einfluss der Oberfläche der Partikel auf die ESR-Spektren zu untersuchen, haben wir  $\text{NaYF}_4/\text{NaGdF}_4$ -Kern-Schale-Partikel mit unterschiedlichen Schalendicken hergestellt. In Abbildung 3 werden die TEM-Bilder und das ESR-Spektrum von großen  $\text{NaYF}_4$ -Partikeln mit einer sehr dünnen „Schale“ (nominell 0.02 nm dick) mit denen verglichen, die eine ungefähr 1 nm dicke Schale tragen. In beiden Fällen wurden kleine  $\text{NaGdF}_4$ -Ausgangspartikel für das Aufbringen der Schale verwendet, welche ein breites ESR-Spektrum wie das in Abbildung 2b und S4 zeigen. Die resultierenden Kern-Schale-Partikel mit dünner „Schale“ ergeben dagegen ein schmales ESR-Signal (Abbildung 3a), was unsere frühere Schlussfolgerung bestätigt, dass sich die Ausgangspartikel



**Abbildung 3.** TEM-Bilder (oben) und ESR-Spektren (unten) von Kern-Schale-Partikeln mit ESR-inaktivem Kern und  $\text{Gd}^{3+}$ -haltiger Oberflächenschicht. a)  $\text{NaYF}_4$ -Partikel nach Reaktion („Schalenwachstum“) mit einer sehr geringen Menge  $\text{NaGdF}_4$ -Ausgangspartikel. b)  $\text{NaYF}_4$ -Partikel nach Reaktion mit einer größeren Menge  $\text{NaGdF}_4$ -Ausgangspartikel (1 nm nominelle Schalendicke).

während der Reaktion auflösen. Darüber hinaus zeigt das Spektrum dieselben zusätzlichen Beiträge bei niedrigem Feld ( $g > 2.8$ ) wie das ESR-Spektrum der kleinen  $\text{NaYF}_4\text{:Gd}(1\%)$ -Ausgangspartikel (Abbildung 2a) und legt damit nahe, dass diese Beiträge durch  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen auf oder sehr nahe an der Oberfläche erzeugt werden. Tatsächlich ist das Spektrum in Abbildung 3a dem ESR-Spektrum der  $\text{NaYF}_4\text{:Gd}(1\%)$ -Partikel derart ähnlich, dass die Bildung einer schwach  $\text{Gd}^{3+}$ -dotierten Oberflächenschicht aus  $\text{NaYF}_4$  vermutet werden kann. Da die Konzentration der sich auflösenden Ausgangspartikel im Fall der dünnen Schale klein ist, ist es in der Tat wahrscheinlich, dass während des Schalenwachstums zusätzlich  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen von den Oberflächen der Kernpartikel freigesetzt werden. Wird die Schalendicke durch den Einsatz einer größeren Menge  $\text{NaGdF}_4$ -Ausgangspartikel auf ungefähr 1 nm erhöht, so verbreitert sich das Gd-ESR-Spektrum wieder (Abbildung 3b). Die erhöhte magnetische Wechselwirkung ist dabei im Einklang mit einer höheren  $\text{Gd}^{3+}$ -Konzentration in der Schale. Interessant ist dabei, dass das ESR-Spektrum der Kern-Schale-Partikel in Abbildung 3b durch nachträgliches Erhitzen (320 °C, 20 min) nicht verändert wird (Abbildung S6). Dies zeigt, dass die Diffusion von  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen innerhalb des Kristallgitters der Partikel, d.h. von der  $\text{NaGdF}_4$ -Schale in den  $\text{NaYF}_4$ -Kern, unter unseren Bedingungen zu vernachlässigen ist.

Unter Ausnutzung der magnetischen Wechselwirkung von Seltenerdmetallionen haben wir mithilfe von ESR-Spektroskopie das Wachstum von Nanokristallen untersucht. Im Fall von  $\text{Na(Y,Gd)}\text{F}_4$ -Partikeln, die in einem Ölsäure-basierten Lösungsmittelgemisch hergestellt werden, können wir zeigen, dass die Partikel durch einen Auflösungs-Rekristallisations-Prozess gebildet werden und nicht durch gerichtete Zusammenlagerung kleinerer Partikel.

Eingegangen am 7. Februar 2012,  
veränderte Fassung am 30. April 2012  
Online veröffentlicht am 22. Mai 2012

**Stichwörter:** ESR-Spektroskopie · Kern-Schale-Strukturen · Nanopartikel · Upconversion · Wachstumsmechanismen

- [1] a) H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362; b) D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389; c) J. Lee, P. Hernandez, J. Lee, A. O. Govorov, N. A. Kotov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 291; d) J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4630; e) J. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 361; f) A. H. Fu, W. W. Gu, B. Boussert, K. Koski, D. Gerion, L. Manna, M. Le Gros, C. A. Larabell, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 179; g) J. S. Tans, R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *393*, 49; h) B. Tian, T. J. Kempa, C. M. Lieber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 16; i) H. Yan, H. S. Choe, S. W. Nam, Y. Hu, S. Das, J. F. Klemic, J. C. Ellenbogen, C. M. Lieber, *Nature* **2011**, *470*, 240; j) P. R. Brown, R. R. Lunt, T. P. Osedach, D. D. Wanger, L. Y. Chang, M. G. Bawendi, V. Bulovic, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2955.
- [2] a) Themenheft zu Nanomaterialien: *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 387–454; b) *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: K. J. Klabunde), Wiley-Interscience, New York, **2009**; c) *Nanoparticles* (Hrsg.: G. Schmid), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

- [3] a) C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 741; b) M. Bruchez, Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013; c) H. S. Choi, W. Liu, F. Liu, K. Nasr, P. Misra, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 42; d) Z. Popović, W. Liu, V. P. Chauhan, J. Lee, C. Wong, A. B. Greytak, N. Insin, D. G. Nocera, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8649; e) B. Tian, T. Cohen-Karni, Q. Qing, X. Duan, P. Xie, C. M. Lieber, *Science* **2010**, *329*, 830.
- [4] a) X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343; b) Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343; c) Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [5] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278.
- [6] P. Dagtepe, V. Chikan, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16263.
- [7] a) S. G. Kwon, T. Hyeron, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1696; b) S. G. Kwon, T. Hyeron, *Small* **2011**, *7*, 2685.
- [8] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*, 35.
- [9] C. Z. Wagner, *Elektrochem.* **1961**, *65*, 581.
- [10] a) C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152; b) M. D. Clark, S. K. Kumar, J. S. Owen, E. M. Chan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1976; c) P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154.
- [11] a) D. Tonti, M. B. Mohammed, A. Al-Salman, P. Pattison, M. Chergui, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1331; b) H. L. Wang, D. Ning, S. L. Feng, *J. Cryst. Growth* **2000**, *209*, 630; c) H. G. Zhao, M. Chaker, D. L. Ma, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6497; d) C. Tünnenga, J. Jasinski, T. Iwamoto, V. Chikan, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1411; e) J. Thessing, J. H. Qian, H. Y. Chen, N. Pradhan, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2736.
- [12] a) T. Wang, H. Coelfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3246; b) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576; c) H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350; d) A. W. Xu, M. Antonietti, H. Cölfen, Y. P. Fang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 903.
- [13] a) J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751; b) R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* **1998**, *281*, 969; c) R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549.
- [14] H. Kuhn, G. Baero, H. Gleiter, *Acta Metall.* **1979**, *27*, 959.
- [15] J. Fang, B. Ding, H. Gleiter, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5347.
- [16] a) M. A. Sliem, A. Chemseddine, U. Bloech, R. A. Fischer, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 483; b) C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188; c) A. Narayanaswamy, H. Xu, N. Pradhan, X. Peng, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5361; d) K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7140; e) S. J. Liu, J. Y. Gorig, B. Hu, S. H. Yu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 203; f) X. L. Hu, J. M. Gong, L. Z. Zhang, J. C. Yu, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4845; g) X. D. Liang, L. Gao, S. W. Yang, J. Sun, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2068.
- [17] H. S. Mader, P. Kele, S. M. Saleh, O. S. Wolfbeis, *Current Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 582.
- [18] A. Hischemöller, J. Nordmann, P. Ptacek, K. Mummenhoff, M. Haase, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2009**, *5*, 278.
- [19] M. Wang, C. C. Mi, W. X. Wang, C. H. Liu, Y. F. Wu, Z. R. Xu, C. B. Mao, S. K. Xu, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1580.
- [20] Z. Li, Y. Zhang, S. Jiang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4765.
- [21] a) H. S. Qian, H. C. Guo, P. C.-L. Ho, R. Mahendran, Y. Zhang, *Small* **2009**, *5*, 2285; b) H. Hu, L. Xiong, J. Zhou, F. Li, T. Cao, C. Huang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3577.
- [22] a) E. N. M. Cheung, R. D. A. Alvares, W. Oakden, R. Chaudhary, M. L. Hill, J. Pichaandi, G. C. H. Mo, C. Yip, P. M. Mac-

- donald, G. J. Stanisz, F. C. J. M. van Veggel, R. S. Prosser, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4728; b) N. J. J. Johnson, W. Oakden, G. J. Stanisz, R. S. Prosser, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3714.
- [23] Q. Zhan, J. Qian, H. Liang, G. Somesfalean, D. Wang, S. He, Z. Zhang, S. Andersson-Engels, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3744.
- [24] Z. Li, Y. Zhang, B. Shuter, N. M. Idris, *Langmuir* **2009**, *25*, 12015.
- [25] Y. I. Park, J. H. Kim, K. T. Lee, K.-S. Jeon, H. B. Na, J. H. Yu, H. M. Kim, N. Lee, S. H. Choi, S.-I. Baik, H. Kim, S. P. Park, B.-J. Park, Y. W. Kim, S. H. Lee, S.-Y. Yoon, I. C. Song, W. K. Moon, Y. D. Suh, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4467.
- [26] Q. Liu, Y. Sun, C. Li, J. Zhou, C. Li, T. Yang, X. Zhang, T. Yi, D. Wu, F. Li, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3146.
- [27] R. Kumar, M. Nyk, T. Y. Ohulchanskyy, C. A. Flask, P. N. Prasad, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 853.
- [28] a) H. X. Mai, Y. W. Zhang, L. D. Sun, C. H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13730; b) F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* **2010**, *463*, 1061; c) H. X. Mai, Y. W. Zhang, R. Si, Z. G. Yan, L. D. Sun, L. P. You, C. H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426; d) M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5808.
- [29] S. Zeng, G. Ren, C. Xu, Q. Yang, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1384.
- [30] a) L. Y. Wang, Y. D. Li, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1645; b) L. Y. Wang, Y. D. Li, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 727.
- [31] X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. D. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2757.
- [32] a) G. S. Yi, G. M. Chow, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2324; b) J. Shan, X. Qin, N. Yao, Y. Ju, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 445607.
- [33] J. Shan, Y. Ju, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 275603.
- [34] a) F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2532; b) Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12428; c) Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15649; d) A. López-Ortega et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9398; e) Z. Quan, Z. Wang, P. Yang, J. Lin, J. Fang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1354; f) V. A. Vlaskin, R. Beauzac, D. R. Gamelin, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4376.
- [35] C. M. Brodbeck, L. E. Iton, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4285.
- [36] a) H. Gustafsson, M. Åhrén, F. Söderlind, J. M. C. Gallego, P.-O. Käll, P. Nordblad, P.-O. Westlund, K. Uvdal, M. Engström, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5469; b) C. Filip, C. Kessler, F. Balibanu, P. Kleeman, A. Darabont, L. V. Giurgiu, M. Mehring, *Physica B* **1996**, *222*, 16–30; c) G. Ren, S. Zeng, J. Hua, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20141.
- [37] a) C. Dong, J. Pichaandi, T. Regier, F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15950; b) K. A. Abel, J.-C. Boyer, F. C. J. M. van Veggel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14644; c) K. A. Abel, J.-C. Boyer, C. M. Andrei, F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 185.