

Binäre Überstrukturen aus Nanopartikeln: selbstorganisierte „Metamaterialien“

Andrey L. Rogach*

Stichwörter:

Materialwissenschaften · Nanopartikel · Selbstorganisation · Überstrukturen

Mit modernen Methoden der Kolloidchemie können heutzutage Nanopartikel aus unterschiedlichsten Materialien im Gramm-Maßstab mit weitreichend einstellbaren Größen, Formen, Zusammensetzungen und Oberflächeneigenschaften hergestellt werden.^[1] Die hohe Monodispersität solcher Proben bietet die Möglichkeit, Halbleiter-, Edelmetall-, magnetische oder oxidische Nanopartikel als Bausteine zur Herstellung von zwei- und dreidimensionalen Überstrukturen zu verwenden. Die kollektiven Eigenschaften dieser Feststoffe lassen sich untersuchen und gegebenenfalls nutzbar machen, wobei man die einzelnen Nanoteilchen in den Überstrukturen als „künstliche Atome“ auffassen kann.

In einem bemerkenswerten Bottom-up-Ansatz werden die dispersiven Anziehungskräfte von Nanopartikeln zur Selbstorganisation genutzt.^[1] Besonders attraktiv ist die Schlichtheit dieses Ansatzes: Es genügt, einen Tropfen der kolloidalen Lösung auf ein Substrat aufzubringen und das Lösungsmittel langsam verdampfen zu lassen, sodass ohne weiteres Zutun zwei- und dreidimensionale Anordnungen entstehen. Eine weitere Möglichkeit, Kolloidkristalle aus halbleitenden oder magnetisch-metallischen Teilchen herzustellen, besteht in der behutsamen Destabilisierung der kolloidalen Lösung.^[2]

In bereits 20 Jahre zurückliegenden Untersuchungen von natürlichen (Opale) oder künstlich hergestellten Kolloidkristallen aus monodispersen Mikrokügelchen mit bimodaler Größenverteilung und bestimmten Größenverhältnissen^[3] kam man zu dem Schluss, dass die Zusammensetzung der Strukturen der Zusammensetzung atomarer intermetallischer Legierungen (AB , AB_2 , AB_3 oder AB_{13}) entspricht, allerdings auf einer gänzlich anderen Längenskala. Naheliegenderweise wurde daher kürzlich die Frage aufgeworfen, ob diese Gesetzmäßigkeiten auch den Aufbau von Überstrukturen aus Nanopartikeln bestimmen, speziell bei Proben mit bimodaler Größenverteilung der Teilchen. Erste Beispiele für binäre Nanokristallaggregate sind 2D-Strukturen aus entweder monodispersen Au- oder Ag- und Au-Nanoteilchen, die sich je nach Mengen- und Größenverhältnis zu regulären AB_2 - oder AB_3 -„Legierungs-Überstrukturen“ anordnen.^[4] In Abbildung 1 ist die AB_5 -Struktur einer dreilagigen Überstruktur aus magnetischen $CoPt_3$ -Nanoteilchen zweier unterschiedlicher Größen (4.5 nm und 2.6 nm) gezeigt.^[5] Die erste Ebene wird gebildet, indem ein größeres Teilchen von einem Hexagon kleinerer Teilchen umgeben wird. Die darauffolgende zweite Ebene besteht ausschließlich aus den kleineren Teilchen, die sich hexagonal (um 30° gegenüber der ersten Ebene gedreht) anordnen. Die dritte Ebene wird analog zur ersten aufgebaut.

Murray et al. vollzogen nun kürzlich den nächsten folgerichtigen Schritt, indem sie zwei Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften (Nanopartikel aus halbleitendem PbSe und magnetischem Fe_2O_3) zum Aufbau von 3D-

Überstrukturen verwendeten.^[6] Große Domänen (bis zu $2\ \mu m^2$) von AB_2 - und AB_{13} -Aggregaten entstehen schlicht durch Verdampfen des Lösungsmittels (Dibutylether) über Nacht. Die Startlösungen enthielten 6 nm große PbSe-Partikel in zehnfachem Überschuss über 11 nm große Fe_2O_3 -Teilchen. Beobachtet wird eine quadratische Anordnung von je acht kleinen PbSe-Teilchen um je ein großes Fe_2O_3 -Partikel in der $\{100\}_{SL}$ -Projektion der AB_{13} -Überstruktur (AB -

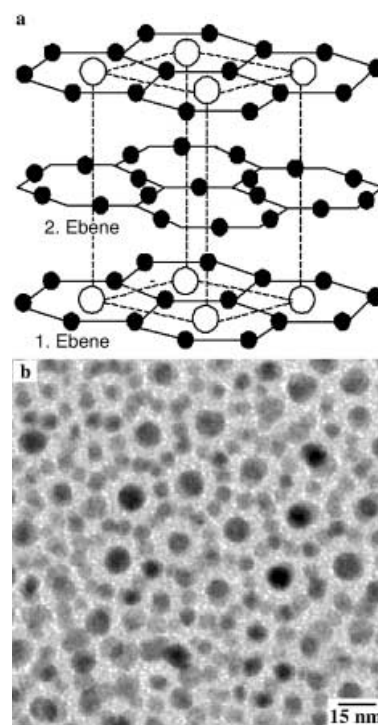


Abbildung 1. a) Schema der AB_5 -Überstruktur (isostруктурell mit der intermetallischen Phase $CaCu_5$). b) Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahme einer dreilagigen Struktur von $CoPt_3$ -Nanoteilchen zweier unterschiedlicher Größen (4.5 nm und 2.6 nm). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [5].

[*] Dr. A. L. Rogach
Photonics & Optoelectronics Group
Physics Department & CeNS
Universität München
Amalienstraße 54, 80799 München
(Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-3441
E-mail:
andrey.rogach@physik.uni-muenchen.de

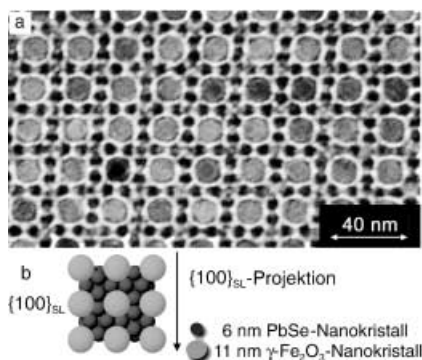


Abbildung 2. a) TEM-Aufnahme einer 3D-Überstruktur aus 11 nm großen γ -Fe₂O₃- und 6 nm großen PbSe-Nanopartikeln. b) Schema der AB₁₃-Überstruktur (isostrukturell mit der intermetallischen Phase NaZn₁₃). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [6].

bildung 2). In kleineren Bereichen wird außerdem die oben beschriebene AB₅-Anordnung gefunden. In guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen an Kolloidkristallen aus mikrometergroßen Teilchen,^[7] werden die qualitativ besten AB₂- und AB₁₃-Überstrukturen bei einem Partikelgrößenverhältnis von 0.58 beobachtet.

Die durch diesen einfachen chemischen Selbstorganisationsprozess erhaltenen Überstrukturen wurden von Murray et al. als „Metamaterialien“ bezeichnet. Metamaterialien sind demnach Materialien, deren Eigenschaften sich aus der steuerbaren Wechselwirkung und der gegenseitigen Beeinflussung ihrer

Bausteine ergeben – in diesem Fall einzelner Nanokristalle. In Anbetracht der Vielzahl der heute verfügbaren Nanokristalle mit einer ganzen Reihe frei einstellbarer Eigenschaften wie Größe und Oberflächenbeschaffenheit, ergibt sich eine nahezu unendliche Variationsbreite zur Herstellung neuer komplexer Materialien. Entsprechend viele grundlegende Fragen lassen sich anhand dieser Proben studieren: Wie reagieren reguläre binäre Überstrukturen aus zwei Sorten von Halbleiternanokristallen oder, im einfachsten Fall, aus einer Sorte mit Teilchen unterschiedlicher Größe auf optische Anregung? Treten Ladungsträger- oder Energietransfer auf? Beeinflusst das Magnetfeld magnetischer Nanoteilchen die optischen Eigenschaften der umgebenden Halbleiternanokristalle? Haben wir eine Lumineszenzlöschung oder -verstärkung bei Halbleiterteilchen in Gegenwart von Metallteilchen zu erwarten? Der Abstand zwischen den Bausteinen lässt sich durch Variation der terminierenden Liganden mit Subnanometergenauigkeit regulieren – welchen Einfluss haben derartige Maßnahmen auf die kollektiven optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Metamaterialien?

Die Selbstorganisation von Nanoteilchen unterschiedlicher Typen führt zu komplexen geordneten Materialien, deren Untersuchung Antworten auf diese Fragen liefern wird. Daneben

eröffnen solche Studien ein neues Forschungsfeld der Bottom-up-Chemie, das über ausreichendes Potenzial verfügt, um mit den Top-down-Ansätzen der Nanolithographie konkurrieren zu können.

- [1] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610; b) A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 653–664.
- [2] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335–1337; b) D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868–1871; c) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. Kornowski, F. Wiekhorst, J. Kötzler, M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 287–290.
- [3] a) J. V. Sanders, *Philos. Mag. A* **1980**, *42*, 705–720; b) S. Youshimura, S. Hachisu, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1983**, *68*, 59–70.
- [4] a) C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Nature* **1998**, *396*, 444–446; b) C. J. Kiely, J. Fink, J. G. Zheng, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 640–643.
- [5] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480–11485.
- [6] F. X. Redl, K.-S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968–971.
- [7] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel, *Nature* **1993**, *365*, 35–37.