

Die Größe macht's

Der Nobelpreis für Chemie zeichnet grundlegende Arbeiten zur Entdeckung und Synthese von Quantenpunkten aus.

Alf Mews und Wolfgang J. Parak



Louis E. Brus, Aleksei I. Ekimov und Mounqi G. Bawendi (von links) teilen sich in diesem Jahr den Nobelpreis für Chemie.

Quantenpunkte bestehen aus zehn bis zehntausend Atomen eines Halbleitermaterials und tragen wegen ihrer Größe auch die Bezeichnung Nanokristalle. Sie existieren eingebettet in Festkörpern sowie als Kolloide in Lösung. Kolloidale Quantenpunkte sind an der Oberfläche mit Molekülen belegt; da sie sehr viel kleiner als die Wellenlänge sichtbaren Lichts sind, erscheinen sie als transparente farbige Lösungen. Die Nanokristalle lassen sich gezielt mit einer Methode herstellen, die auf den Arbeiten des jüngsten der diesjährigen Chemie-Nobelpreisträger, Mounqi G. Bawendi, beruht. Bei der Entdeckung und ersten Synthese von Quantenpunkten haben Louis E. Brus und Aleksei I. Ekimov entscheidende Beiträge geleistet. Allen dreien möchten wir mit diesem Beitrag herzlich gratulieren.

Wie so oft in der Geschichte der Wissenschaft geht auch die Entdeckung chemisch hergestellter Quantenpunkte nicht auf eine Person zurück, sondern wurde an verschiedenen Orten unabhängig voneinander vorangetrieben. So untersuchte Aleksei Ekimov in den frühen 1980er-Jahren die Wachstumskinetik von Kupferchlorid-Mikrokristallen in Glasschmelzen. Dabei beobachtete er, dass die Gläser je nach den Bedingungen,

unter denen die Reaktion ablief, unterschiedliche Anteile des ultravioletten und sichtbaren Licht absorbierten. 1981 zeigte er, dass sich dieser Effekt auf im Glas eingeschlossene, verschieden große Nanokristalle aus Kupferchlorid zurückführen lässt [1]. Leider waren die winzigen Partikel nicht frei zugänglich und die Absorptionswellenlänge verschob sich nur um wenige Nanometer. Dennoch gelang es, die Größe der Nanokristalle eindeutig mittels Lichtstreuungsexperimenten nachzuweisen und damit den Größenquantisierungseffekt in Quantenpunkten erstmalig zu zeigen.

Zeitgleich fanden jenseits des eisernen Vorhangs in der Gruppe des 2012 verstorbenen Arnim Henglein Experimente statt, um photogenerierte Elektronen in kleinen Halbleiterpartikeln für Reduktions- und Oxidationsprozesse zu nutzen. Am Hahn-Meitner-Institut in West-Berlin, das heute zum Helmholtz-Zentrum Berlin gehört, gelang die Synthese sehr kleiner Metall- und Halbleiterpartikel mit unterschiedlichen kolloidchemischen Ansätzen. Das ursprüngliche Ziel war es, durch eine geringe Größe der Partikel die Diffusionswege der Ladungsträger an die Oberfläche der Teilchen zu verkürzen. Das sollte die photochemischen Prozesse, die zum Beispiel zur photokatalytischen Wasserspaltung führen können, möglichst effektiv gestalten. Im Rahmen dieser Entwicklungen ent-

standen Synthesen, wie die Reaktion gelöster Cadmiumsalze mit Sulfiden bei sehr hohen pH-Werten, um die Reaktivität der Ausgangsverbindungen zu erhöhen und damit möglichst kleine Partikel herzustellen. Dabei wunderten sich Henglein und seine Gruppe, dass die Reaktion nicht zu einer für Cadmiumsulfid charakteristischen Gelbfärbung führte, sondern teilweise farblose Lösungen hervorbrachte. Erst spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass sich die Absorptionswellenlänge aus dem sichtbaren in den UV-Bereich verschoben hatte, da für solch kleine, kolloidal gelöste Kristalle die Energie des sichtbaren Lichts nicht mehr ausreicht, um die Ladungsträger optisch anzuregen.

Eingeschränkte Absorption

Dieser Größenquantisierungseffekt lässt sich mit sehr einfachen quantenmechanischen Modellen erklären, die bereits Einzug in Lehrbücher gefunden haben: An der Universität Hamburg ist der Effekt schon seit vielen Jahren Gegenstand von Praktikumsversuchen. Im Größenbereich einiger Nanometer tritt der Übergang von molekularen Strukturen mit diskreten, also quantisierten Energieniveaus hin zu makroskopischen Festkörpern mit tausenden Atomen und kontinuierlichen Energiebändern auf.

Insbesondere Halbleitermaterialien absorbieren Licht nur dann, wenn die Photonenenergie ausreicht, um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband anzuregen, also die Bandlücke zu überwinden. Dass eine Größenänderung der kolloidalen Teilchen mit einer Farbänderung der Lösung einhergeht, lässt sich am einfachsten mit dem quantenmechanischen Modell vom „Teilchen im Kasten“ erklären (**Abb. 1a**). Eine stehende Welle beschreibt das

photoangeregte Elektron als Teilchen im Leitungsbandkasten, wobei die Breite des Kastens und der Abstand der Knoten zusammenpassen müssen. Letzterer hängt offensichtlich von der Wellenlänge ab. Bei sehr kleinen, nahezu punktförmigen Partikeln passen nur bestimmte Wellen zum Kasten, sodass sich quantisierte Energieniveaus ausbilden, die diesen Partikeln ihren Namen gegeben haben: Quantenpunkte. Da die Krümmung der Wellenfunktion ein Maß für die (kinetische) Energie darstellt, brauchen die Ladungsträger in kleineren Quantenpunkten mehr Energie zur Anregung (**Abb. 1b**). Daher absorbieren zum Beispiel große Quantenpunkte aus Cadmiumselenid mit mehr als zehn Nanometern Durchmesser praktisch das gesamte sichtbare Licht und die Lösung erscheint schwarz. In kleinen Nanokristallen mit etwa zwei Nanometern Durchmesser lassen sich die Ladungsträger erst mit Photonenenergien von 2,5 eV anregen: Nur Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 500 nm wird absorbiert; der Rest aus dem sichtbaren Spektrum lässt die Lösung gelb erscheinen (**Abb. 2**).

Unabhängige Entwicklung

Da Arnim Henglein seine Ergebnisse am Hahn-Meitner-Institut zunächst nicht einzuordnen wusste, zeigte er die Spektren auf einer Gordon-Konferenz Louis Brus. Dieser erkannte sofort den photophysikalischen Hintergrund und begann bei den Bell-Laboratorien – der Forschungsabteilung der damaligen amerikanischen Telefongesellschaft AT&T in New Jersey – damit, kolloidale Halbleiter-Nanopartikel zu untersuchen. So erschienen 1982 praktisch zeitgleich die ersten Publikationen aus den Gruppen von Henglein und Brus [2, 3].

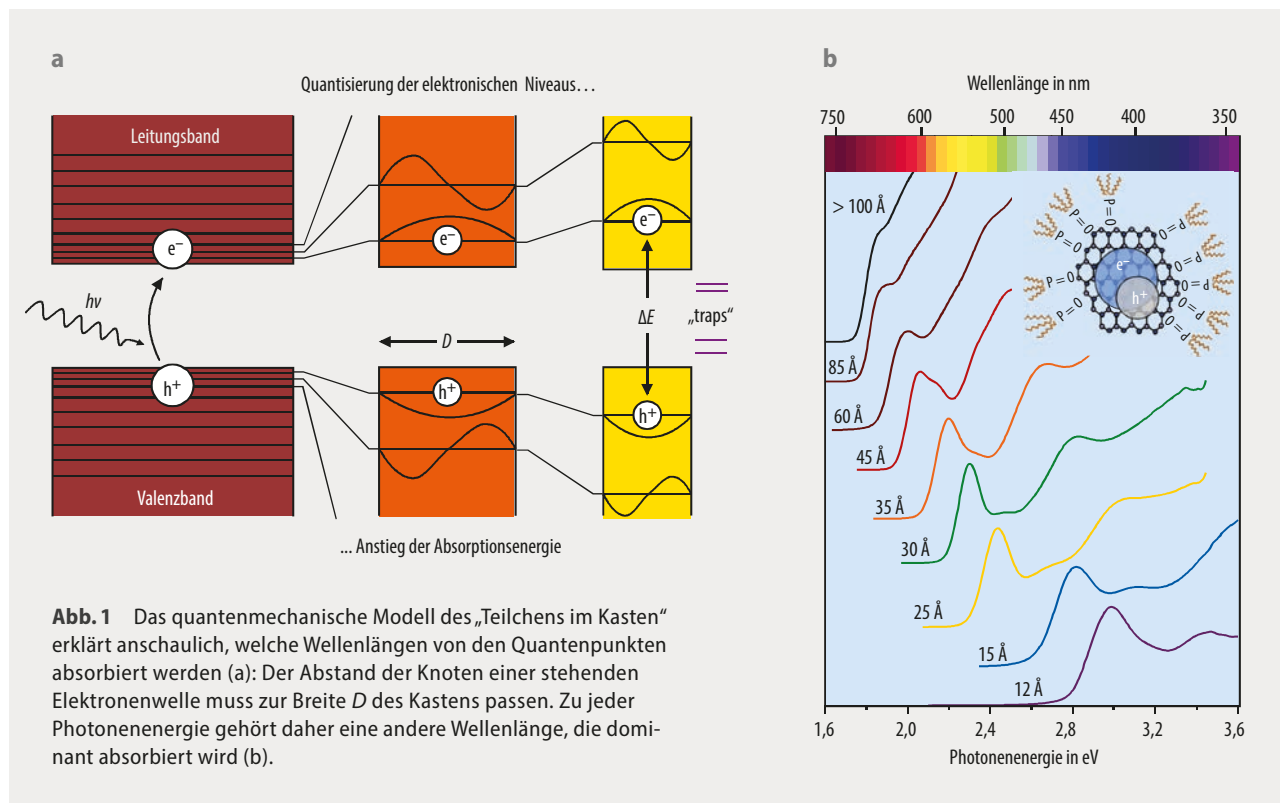


Abb. 1 Das quantenmechanische Modell des „Teilchens im Kasten“ erklärt anschaulich, welche Wellenlängen von den Quantenpunkten absorbiert werden (a): Der Abstand der Knoten einer stehenden Elektronenwelle muss zur Breite D des Kastens passen. Zu jeder Photonenenergie gehört daher eine andere Wellenlänge, die dominant absorbiert wird (b).

In den Jahren darauf setzten der östliche und westliche Teil der wissenschaftlichen Welt die Forschung zu den Quantenpunkten unabhängig voneinander fort. So entwickelte Alexander (Sascha) L. Efros vom Joffe-Institut, das in der Nachbarschaft zu Ekimovs optischem Institut in Leningrad (heute St. Petersburg) lag, erste weiterführende Theorien zum Größenquantisierungseffekt [4]. Erste gemeinsame Arbeiten publizierten die beiden 1985 [5] – die experimentellen Ergebnisse beruhten auf Nanokristallen in Gläsern. Erst zu dieser Zeit wurde Louis Brus auf die Ergebnisse der russischen Forscher aufmerksam, der sich wie die anderen Gruppen im Westen damals schon mit kolloidchemischen Rezepturen beschäftigt hatte.

Erfolge der zweiten Generation

Der große Erfolg des Forschungsfeldes ist aus heutiger Sicht eindeutig mit der nächsten Generation verbunden, die eine neue wissenschaftliche Community begründet hat. Aus Deutschland ist Horst Weller zu nennen, der als Postdoc in Arnim Hengleins Gruppe arbeitete und erstmals 1984 systematische Studien zur Synthese und Spektroskopie kleiner Halbleiternanokristalle publizierte [6]. In den USA stießen Paul Alivisatos [7] und Mounqi Bawendi [8] als Postdocs zur Gruppe von Louis Brus, um die Arbeiten an den Quantenpunkten zu intensivieren.

Weller, Alivisatos und Bawendi haben ihr gesamtes wissenschaftliches Leben diesen kleinen Partikeln gewidmet und wichtige grundlegende Beiträge geliefert. Darüber hinaus haben sie sich in unterschiedlichen Funktionen daran beteiligt, die Nanokristalle durch Firmengründungen zu kommerzialisieren. Alle drei haben sowohl das Materialspektrum erweitert als auch verschiedene Anwendungsgebiete ausgelotet. So baute Weller im Umfeld der Universität Hamburg einen Arbeitsbereich für die Grundlagenforschung zu metallischen, magnetischen oder oxidischen Nanomaterialien auf; bei den Anwendungen legt er den Fokus auf biomedizinische Bildgebung und Materialforschung. Alivisatos hat an der University of California in Berkeley viele bahnbrechende Arbeiten zur Formkontrolle und Strukturumwandlung unterschiedlicher Nanomaterialien veröffentlicht. Anwendungen untersuchte er von der Photovoltaik über die Katalyse bis hin zur Markierung von Zellen.

Auch Bawendi hat neben seiner grundlagenwissenschaftlicher Arbeit, für die er mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wird, Anwendungen wie Leuchtdioden oder Solarzellen untersucht. Sein Schwerpunkt lag dabei auf den optischen Eigenschaften der Halbleiternanokristalle, obwohl der vielleicht wichtigste Beitrag in der Entwicklung einer organometallischen Hochtemperatursynthese zu sehen ist. Diese erlaubt es, die Nanokristalle mit einer sehr schmalen Größenverteilung und hoher Kristallinität zu synthetisieren. Den Grundstein dazu legte er 1989 während seiner Postdoc-Zeit in der Gruppe von Louis Brus [8]. Nach dem Wechsel an das Massachusetts Institute of Technology perfektionierte er die Synthese gemeinsam mit Chris Murray (heute: University of Pennsylvania) und David Norris (heute: ETH Zürich) aus seiner ersten Doktorandengeneration: Sie stellten eine komplette Serie von

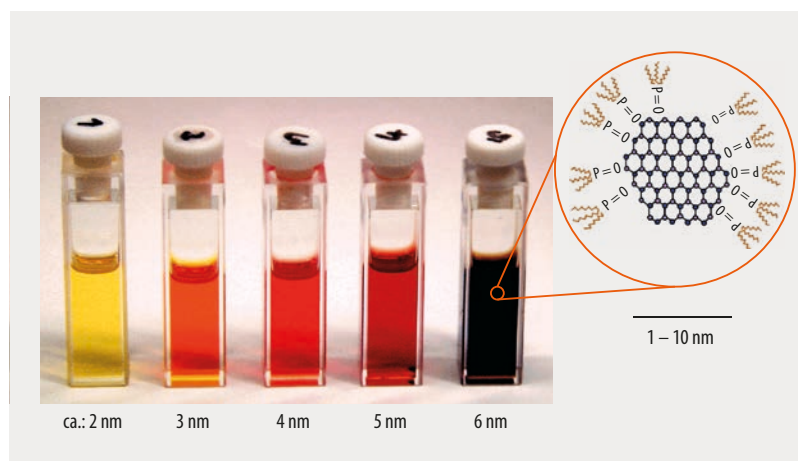


Abb. 2 Abhängig von ihrer Größe färben die Nanopartikel aus Cadmiumselenid die Lösung in unterschiedlicher Farbe ein: Je größer sie sind, desto höher ist der langwellige Rotanteil, sodass die Farbe von gelb in rotbraun übergeht.

Nanokristallen verschiedener Größe aus Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid und Cadmiumtellurid mit sehr großer Präzision her. Die zugehörige Publikation [9] wurde seit ihrem Erscheinen am 1. September 1993 mehr als 14 000-mal zitiert – im Durchschnitt einmal am Tag – und ist praktisch allen Forschenden zu Halbleiternanokristallen bekannt.

Aus unserer Sicht gebührt dennoch Louis Brus die Bezeichnung als „Vater der Quantenpunkte“. Bereits seine ersten Arbeiten zeichneten sich durch eine große wissenschaftliche Tiefe aus und haben das grundlegende Verständnis für diese neue Materialklasse weitgehend geprägt. Brus hat persönlich maßgeblich dazu beigetragen, die wissenschaftliche Community zusammenzubringen. Bereits in den 1980er-Jahren haben sich die Berliner Gruppe um Henglein und seine Gruppe von den Bell-Labs regelmäßig besucht; auch den Kontakt zu den russischen Forschern um Ekimov hat er gesucht. Dass diese Verbindung bis heute besteht, belegt zum Beispiel ein erst kürzlich erschienener Übersichtsartikel, den Brus gemeinsam mit Sascha Efros verfasst hat [10]. Auch nach dem Wechsel an die Columbia University blieb er seiner Liebe zu den Nanokristallen treu und der reinen Grundlagenwissenschaft verbunden. Neben vielen sehr interessanten Arbeiten, an denen Louis Brus beteiligt war, wollen wir stellvertretend einen wichtigen Beitrag nennen, der 1996 zusammen mit Mounqi Bawendi entstanden ist: Diese Arbeit beschreibt erstmals die Fluoreszenz einzelner Nanokristalle [11] und eröffnete eine völlig neue Blickrichtung, die das Forschungsgebiet auf ein neues Niveau brachte.

Begehrte Eigenschaften

Dass die Nanokristalle nicht nur verschiedene Farben absorbieren, sondern auch in unterschiedlichen Farben fluoreszieren, also leuchten, gehört zu ihren wichtigsten Merkmalen. Sie tun dies, weil die photogenerierten Elektronen (e^-) und Löcher (h^+) auf einen (Quanten-)Punkt lokalisiert sind und bei der Rekombination genau eine Lichtwellenlänge aussenden. Sogenannte Fallenzustände oder „traps“ können die Ladungsträger aber an oder in Oberflächen-

orbitalen einfangen. Um das zu vermeiden, gibt es heute verschiedene chemische Rezepte, die es erlauben, Nanokristalle mit unterschiedlichen Schalenmaterialien zu beschichten. Dadurch stehen Halbleiternanokristalle zur Verfügung, bei denen fast jedes absorbierte Photon auch zu einem Fluoreszenzphoton führt: Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt demnach nahezu hundert Prozent.

Displays aus Quantenpunkten

Diese hohe Leuchtkraft hat auch das Interesse der Industrie geweckt. Vor allem Displayhersteller profitieren von der hohen Lichtintensität, der guten Langzeitstabilität und der schmalbandigen Fluoreszenz der Quantenemitter: Die Nanokristalle zeichnen sich dauerhaft durch eine hohe Farbreinheit aus. Für die sogenannten QLEDs, bei denen unterschiedliche Quantenpunkte verschiedene Farben erzeugen, gibt es mittlerweile ein breites Angebot.

Für eine QLED strahlt eine blaue Leuchtdiode mit kleiner Wellenlänge und damit hoher Energie eine Mischung aus rot und grün leuchtenden Nanokristallen an (Abb. 3). Je nach Schichtdicke des Films aus Quantenpunkten und ihrer Konzentration darin, wandeln sie einen bestimmten Anteil des blauen Lichts in rotes und grünes um: Dieser „color converter“ erzeugt also ein RGB-Farbspektrum. Das Spektrum trifft dann auf eine Kombination aus schaltbaren Flüssigkristallen, Polarisatoren und Farbfiltern, die gemeinsam je nach ihrer Einstellung jede beliebige Farbe erzeugen können. Diese Technik hat sich heute etabliert, nachdem

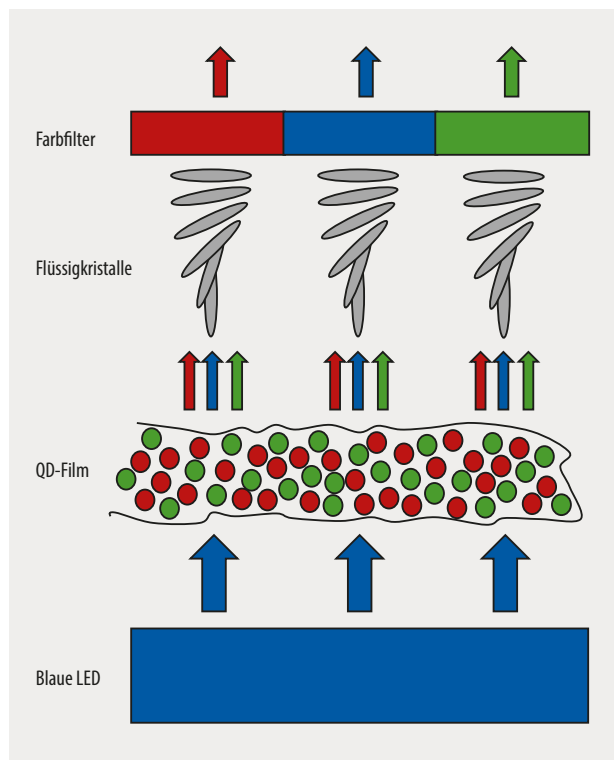


Abb. 3 Wenn eine blaue Leuchtdiode (LED) einen Film mit rot und grün leuchtenden Quantenpunkten (QD) anstrahlt, verbleibt nach dessen Passage auch ein Teil des blauen Lichts. Schaltbare Flüssigkristalle, Polarisatoren und Farbfilter sorgen dafür, dass sich mit diesem RGB-Spektrum jede beliebige Farbe einstellen lässt.

anfängliche Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung schwermetallhaltiger Cadmiumselenid-Nanokristalle ergaben, überwunden sind: Für die industrielle Herstellung der Halbleiternanokristalle gibt es mittlerweile „geheime“ Rezepturen, die ohne Schwermetalle auskommen. Derzeit drehen sich grundlagenwissenschaftliche Studien zu QLEDs um Varianten, die rein elektrolumineszent arbeiten. Dabei entfällt die Beleuchtung der Nanokristalle zugunsten von außen zugeführter Ladungsträger.

Vielseitige Anwendungen

Quantenpunkte sind auch für biologische Anwendungen attraktiv. Zwar hat sich noch kein den Displays vergleichbarer kommerzieller Erfolg eingestellt, aber es ist nach wie vor enormes Potenzial vorhanden. Dass die photophysikalische Grundeinheit der Quantenpunkte aus anorganischen anstelle von organischen Materialien aufgebaut ist, macht sie stabiler gegenüber äußeren Einflüssen: Anders als zum Beispiel für organische Fluorophore tritt bei Nanokristallen unter kontinuierlicher Beleuchtung ein reduziertes „Ausbleichen“ (quenching) auf. Darüber hinaus ermöglicht die schmalbandige Fluoreszenz, verschiedene Bereiche in biologischen Objekten wie Zellen mit unterschiedlichen Farben zu markieren und so zu differenzieren. Bei biologischen Anwendungen gilt es, eine mögliche Toxizität zu beachten, sodass moderne Synthesen von Quantenpunkten auf das intrinsisch toxische Cadmium verzichten. Entweder kommen alternative Materialien zum Einsatz oder die fertigen Quantenpunkte werden mit Schutzhüllen beschichtet.

Zukünftige Entwicklungen

Direkt nach der Entdeckung und Synthese der Quantenpunkte standen grundlagenwissenschaftliche Aspekte dieser neuartigen Materialien im Vordergrund. Aber auch heute bleiben die winzigen Halbleiterpartikel Gegenstand intensiver Untersuchungen. Dabei geht es sowohl darum, neue chemische Synthesemethoden zu entwickeln, als auch um die Erforschung neuartiger physikalischer Effekte.

So bleiben Quantenpunkte ein hochaktuelles Thema in der Forschung und sind von hoher Relevanz für viele potenzielle Anwendungen. In Zukunft könnten sie Durchbrüche bei der Photovoltaik, der Photokatalyse oder im Bereich biologischer Marker ermöglichen. Neben den Halbleiternanomaterialien gibt es aber auch noch eine Vielzahl weiterer Nanopartikel, zum Beispiel plasmonische oder magnetische. Sie lassen auf zahlreiche, bisher unerforschte Effekte hoffen. Gerade die Verbindung verschiedener Nanomaterialien erscheint sehr attraktiv, um neue Funktionalitäten zu erzeugen, beispielsweise zur Steigerung der Reaktivität oder für besondere elektronische Bauteile. Das nach wie vor hochlebendige Feld könnte also in Zukunft noch weitere Nobelpreise einbringen, vielleicht für die Anwendungen komplexer Nanopartikel.

Danksagung

Unser persönlicher Dank geht an Paul Alivisatos und Horst Weller, weil sie uns das Fenster zum spannenden Arbeits-

gebiet der Quantenpunkte geöffnet haben. Dieser Artikel wurde unterstützt durch das DFG-Graduiertenkolleg 2536 „Hybridstrukturen auf der Nanometerskala: Chemische Konzepte zur Herstellung heterogener Nanostrukturen mit anisotropen Materialeigenschaften (NANOHYBRID)“.

Literatur

- [1] A. I. Ekimov und A. A. Onushchenko, JETP Lett. **34**, 345 (1981)
 [2] A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 301 (1982)
 [3] R. Rosetti und L. Brus, J. Phys. Chem. **86**, 4470 (1982)
 [4] Al. L. Efros und A. L. Efros, Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982)
 [5] A. I. Ekimov, A. L. Efros und A. A. Onushchenko, Solid State Communications **56**, 924 (1985)
 [6] H. Weller et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 649 (1984)
 [7] A. P. Alivisatos et al., J. Chem. Phys. **89**, 4001 (1988)
 [8] M. G. Bawendi et al., J. Chem. Phys. **91**, 7282 (1989)
 [9] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi, J. Am. Chem. So. **115**, 8706 (1993)
 [10] Al. L. Efros und L. E. Brus, ACS Nano **15**, 6192 (2021)
 [11] M. Nirmal et al., Nature **383**, 802 (1996)

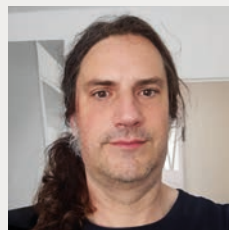
Die Autoren



Alf Mews (FV Halbleiterphysik, FV Chemische Physik und Polymerphysik) studierte Chemieingenieurwesen in Aachen und Chemie in Siegen. Danach arbeitete er am Hahn-Meitner-Institut in Berlin und promovierte 1994 als letzter offizieller Doktorand von Arnim Henglein an der TU Berlin. Stationen in Berkeley, Kalifornien, und München führten ihn nach Mainz, wo er sich 2003 habilitierte. Im Jahr darauf folgte der Ruf

an die U Siegen; seit 2008 ist er Professor an der U Hamburg.

Prof. Dr. Alf Mews, Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie, Grindelallee 117, 20146 Hamburg und **Prof. Dr. Wolfgang J. Parak**, Universität Hamburg, Institut für Nanostruktur- und Festkörperphysik, Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg



Wolfgang J. Parak hat in München Physik studiert und dort auch promoviert. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in Berkeley, Kalifornien, ging er als Gruppenleiter nach München zurück. Bevor er 2017 an die U Hamburg als Professor für Biophotonik wechselte, war er zehn Jahre lang Professor an der U Marburg. Seine Forschung dient der Entwicklung neuer Oberflächenchemie mit anorganischen Nanopartikeln und der Charakterisierung ihrer physikochemischen Eigenschaften.

partikeln und der Charakterisierung ihrer physikochemischen Eigenschaften.



Quantum Design
EUROPE

qd-europe.com

Der Flüssighelium-Kryostat ohne Flüssighelium



- der bekannte Industriestandard - jetzt als kryogenfreie Lösung
- Installierbar, ohne den bestehenden Aufbau zu verändern
- Ideal für geringe Vibrationen
- Ausgezeichnete thermische Leistung

Quantum Design Europe – Ihr Partner für Kryotechnologie
 Matthias Müller ✉ mueller@qd-europe.com

