

# Leuchtende Zwerge: Nanocomposite mit besonderen Eigenschaften

D. V. Szabó, S. Schlabach, C. Lellig, IMF

## Einleitung

Wird Leuchtstoffen Energie zugeführt – etwa durch UV-Licht, elektrische Felder oder Elektronenstrahlen – senden sie sichtbares Licht aus. Dabei wird ein Elektron des Leuchtstoffs in eine energetisch höher liegende „Bahn“ gehoben. Wenn das Elektron später zurückfällt, gibt es seine Energie in Form von Licht wieder ab. Derartige Prozesse nennt man Lumineszenz. Gegenüber makrokristallinen Leuchtstoffen haben Nanokristalle ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) einen großen Vorteil: Sie sind so winzig, dass sie sichtbares Licht nicht streuen. Ein durchsichtiger Lack oder Kunststoff als Matrix wird durch diese winzigsten Partikel nicht getrübt.

Die ältesten überlieferten Beobachtungen von Lumineszenz datieren bereits von 1575 und 1665 [1,2]. Dampfolumineszenz organischer Stoffe wurde von Wiedemann & Schmidt 1895 entdeckt [3]. Lumineszenz an anorganischen Verbindungen wird unter anderem an Fluorit oder Uran-Verbindungen beobachtet. Es ist eine teilchengrößenabhängige Eigenschaft, die auch an einzelnen halbleitenden Nanopartikeln wie ZnS, CdS, CdSe oder Telluriden gut beschrieben ist [4-9]. Diese „Quantenpunkte“ zeigen üblicherweise die beste Lumineszenzausbeute. Da Anwendungen für lumineszierende Nanopartikel häufig im Bereich Medizin, Biologie oder Pharmazie zu sehen sind [10, 11], schränkt das den Einsatz der toxischen und kanzerogenen Verbindungen stark ein. Auch oxidische Nanopartikel, wie z.B. ZnO [12-14] oder mit selte-

nen Erden dotierte Oxide [15,16] zeigen Lumineszenz. Diese geht aber häufig durch Hydroxidbildung an der Partikeloberfläche [17] verloren. Gelingt es nun, die Hydroxidbildung auf der Oberfläche der Nanopartikel zu unterbinden, indem man z.B. Oxidnanopartikel mit organischen Verbindungen (z.B. Polymeren wie PMMA) in situ beschichtet, bleibt die Lumineszenz erhalten und diese Materialien, die ein Nanocomposite bilden, leuchten.

Die Kombination von Nanopartikeln mit einem organischen Farbstoff als Zwischenschicht und einem schützenden Kunststoff als Umhüllung ist besonders interessant, da die Farbstoffe in Wechselwirkung mit dem Keramikern und der Kunststoffhülle treten. Die Lumineszenzspektren sind gegenüber den Spektren der reinen Farbstoffe verschoben und für das jeweilige Material typisch. Im folgenden Artikel soll gezeigt werden, wie am Forschungszentrum Karlsruhe lumineszierende Nanopartikel hergestellt werden, welche Eigenschaften die „Leuchtenden Zwerge“ haben und wofür sie verwendet werden können.

## Grundsätzliches zum Mikrowellenplasmaverfahren

Die Herstellung organisch beschichteter Nanopartikel erfolgt über das am Forschungszentrum entwickelte Mikrowellenplasmaverfahren [18-20]. Die Methode beruht auf einer Gasphasenreaktion in einem Mikrowellenplasma und ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Die wichtigsten Vorteile des Verfahrens sind:

- Niedrige Reaktionstemperaturen ( $100 - 700^\circ\text{C}$ ) unterbinden die Bildung von harten, zusammengesinterten Agglomeraten und ermöglichen ein In-situ-Beschichten mit organischen Verbindungen.
- Hohe Strömungsgeschwindigkeiten der Gase im Reaktor führen zu Aufenthaltszeiten der Teilchen von nur wenigen Millisekunden. Das unterbindet Partikelwachstum.
- Enge Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel.

Gerade letzteres ist immer dann besonders wichtig, wenn physikalische Eigenschaften direkt vom Volumen abhängen. So geht beispielsweise schon bei einem geringen Anteil größerer Partikel in einer Probe die Transparenz aufgrund von Streueffekten verloren.

Diese engen Teilchengrößenverteilungen bei der Nanopartikelsynthese sind mit dem Mikrowellenplasmaverfahren realisierbar. Sie wurden in Zusammenarbeit mit dem ITC-TAB an superparamagnetischem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , einem technisch wichtigen Material, nachgewiesen [Abb. 9 b) in 21].

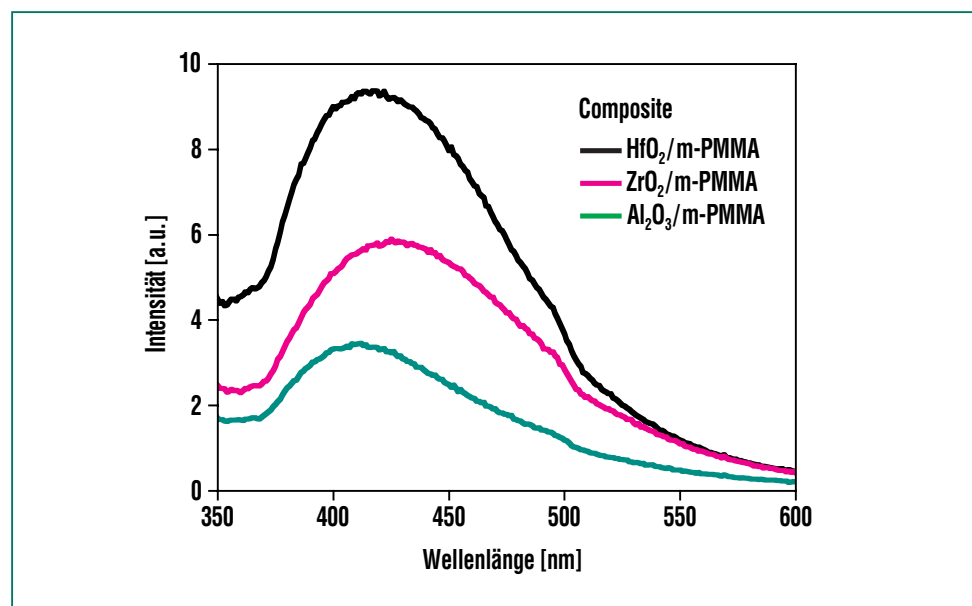
## Nanocomposite auf der Basis Keramik/Polymer

Kunststoffe auf Methacrylsäurebasis werden durch eine esterähnliche Verbindung direkt an ein Oxid gebunden, was für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  an ebenen Flächen beschrieben wurde [22, 23]. PMMA beschichtete Oxidnanopartikel zeigen in IR-Spektren Hinweise auf diese Ester-Bindung [24] und es ist bekannt, dass die an der

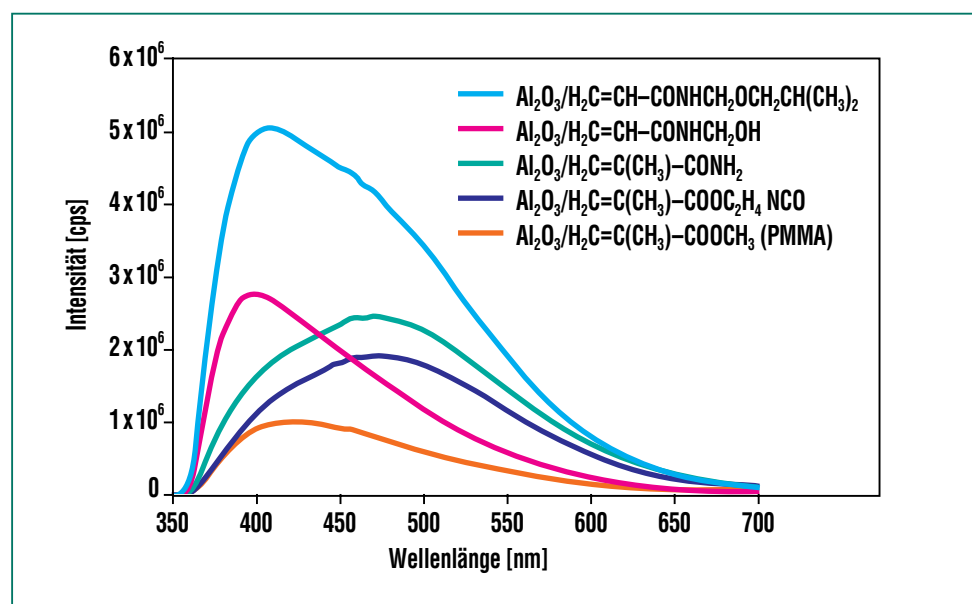
Grenzfläche Oxid/PMMA vorhandene (C=O)-Gruppe zur Lumineszenz fähig ist [25]. Das verbleibende PMMA ist modifiziert (m-PMMA). Abb. 1 zeigt Lumineszenzspektren für die nichtleitenden Oxide  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jeweils mit PMMA beschichtet. Die Anregung kann bei Wellenlängen zwischen 300 bis 400 nm erfolgen, wobei sämtliche gezeigten Spektren bei 325 nm angeregt wurden. Die Partikelgröße der Keramikkerne liegt bei etwa 5 nm, die Emissionsmaxima sind bei etwa 420-430 nm. Es handelt sich bei der beobachteten Lumineszenz weder um die Lumineszenz der reinen Keramikkerne, noch um die von PMMA. Es fällt vor allem auf, dass die Lumineszenz umso stärker ist, je höher die Absorption des Kernes ist: Hafniumoxid,  $\text{HfO}_2$ , weist bei 325 nm die höchste, Aluminiumoxid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die geringste Absorption auf. Die Lumineszenz in diesen Nanocompositen wird offensichtlich durch Absorption von UV-Quanten im Kern angeregt und auf die (C=O)-O Bindung an der Grenzfläche Keramik/PMMA übertragen [26]. Abb. 2 zeigt am Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Polymer, dass die Lumineszenz durch Verwendung von Polymeren, die zusätzlich zu Doppelbindungen noch Amid- oder Isocyanatgruppen enthalten, verstärkt wird. Die Lage der Emissionsmaxima variiert je nach verwendetem Polymer von etwa 400 nm bis etwa 475 nm. Eine Verstärkung der Lumineszenz an m-PMMA beschichteten Nanopartikeln wird durch eine In-situ-Aufdampfung von Aminobutan oder Diaminobutan erzielt.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Lumineszenz ist die Teilchengröße. So wird mit abnehmender Teilchengröße, ähnlich wie bei halbleitenden Quanten-

punkten, eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums beobachtet, die aber einer anderen Gesetzmäßigkeit folgt [26].



**Abb. 1: Lumineszenzspektren polymerbeschichteter Nanopartikel (Pulver) mit unterschiedlichem Oxidkern. Mit steigender Absorption des Kerns nimmt die Lumineszenzintensität zu.**



**Abb. 2: Lumineszenzspektren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln mit unterschiedlicher Polymerbeschichtung. Polymere mit Amid- oder Isocyanatgruppen erhöhen die Lumineszenzintensität.**

### Nanocomposite mit Farbstoff-Zwischenschicht

Bei Nanocompositen des Typs Keramik/Polymer gibt es nur begrenzte Möglichkeiten, die Leuchtfarbe zu variieren. Daher wurde ein neuer lumineszierender Composite-Typ entwickelt, der aus einem Keramikern besteht, welcher von einer Monolage eines organischen Farbstoffes und abschließend noch von einer Polymerschicht umhüllt ist. Dieser Aufbau hat entscheidende Vorteile:

- Durch eine sehr große Auswahl von kommerziell erhältlichen Lumophoren gibt es eine große Variabilität der Emissionsfarbe.
- Die lumineszierenden Nanoteilchen können in der Regel in Wasser suspendiert werden,

obwohl die Lumophore hydrophob sind. Das wird durch eine geeignete, äußere Polymererschicht vermittelt.

- Kombinationen verschiedener Eigenschaften sind durch geeignete Wahl des keramischen Kerns möglich. So können z.B. lumineszierende, superparamagnetische Nanopartikel hergestellt werden. Diese Eigenschaftskombination ist vor allem in der Biologie und Diagnostik für die magnetische Zellseparation gefragt.
- Die Polymerbeschichtung bietet prinzipiell die Möglichkeit, lumineszierende Nanopartikel mit biologischen Molekülen (z.B. Proteine, Viren, DNA) zu funktionalisieren. Das eröffnet ein sehr weites Anwendungsgebiet in Biologie, Medizin und Diagnostik.

Auch hier zeigt sich, daß die Lumineszenzintensität mit der Absorption des Keramikernes gekoppelt ist. Neben den aufbaubedingten Eigenschaften gibt es zusätzlich den Effekt, dass eine zum Teil sehr starke Wechselwirkung zwischen dem Kern und dem organischen Farbstoff, aber auch mit der Umgebung vorliegt. Die Lumineszenzspektren dieser Composite unterscheiden sich deutlich von den Lumineszenzspektren der reinen Farbstoffe.

Das für die weiteren Ausführungen als Beispiel gewählte Material ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$ ) ist superparamagnetisch und luminesziert unter UV-Licht (Abb. 3). Es ist durch eine verlustfreie Magnetisierungskurve gekennzeichnet. Da die magnetischen Eigenschaften vom Volumen des Partikels abhängen, ist die Kontrolle der Partikelgrößenverteilung

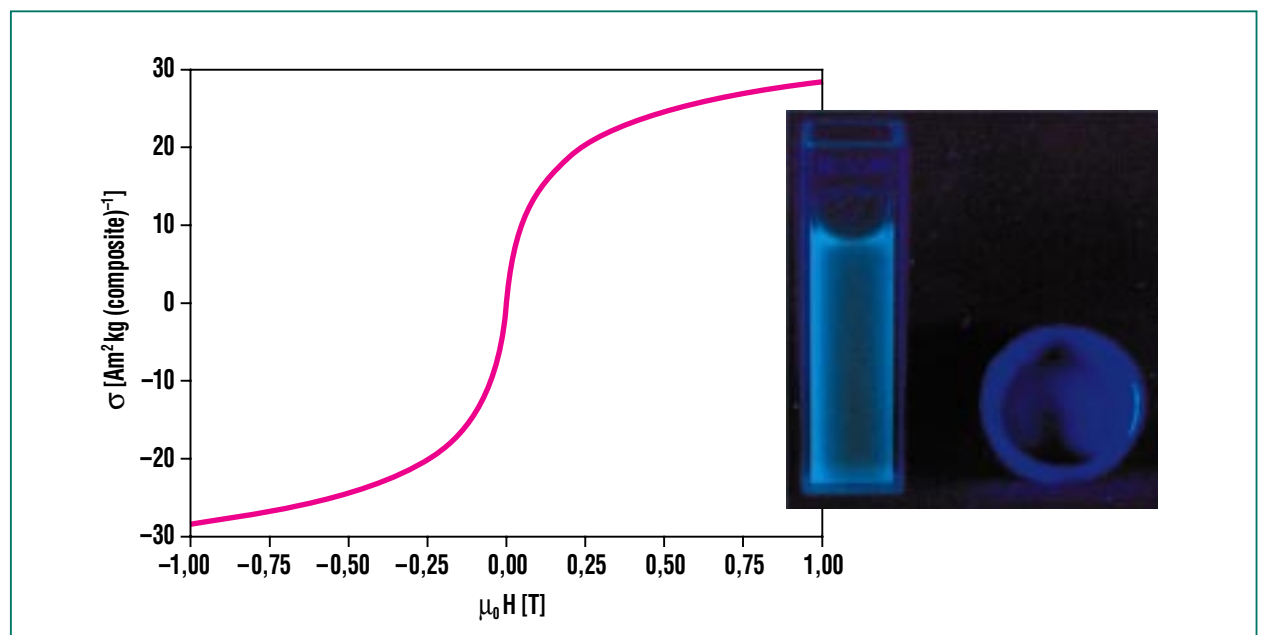
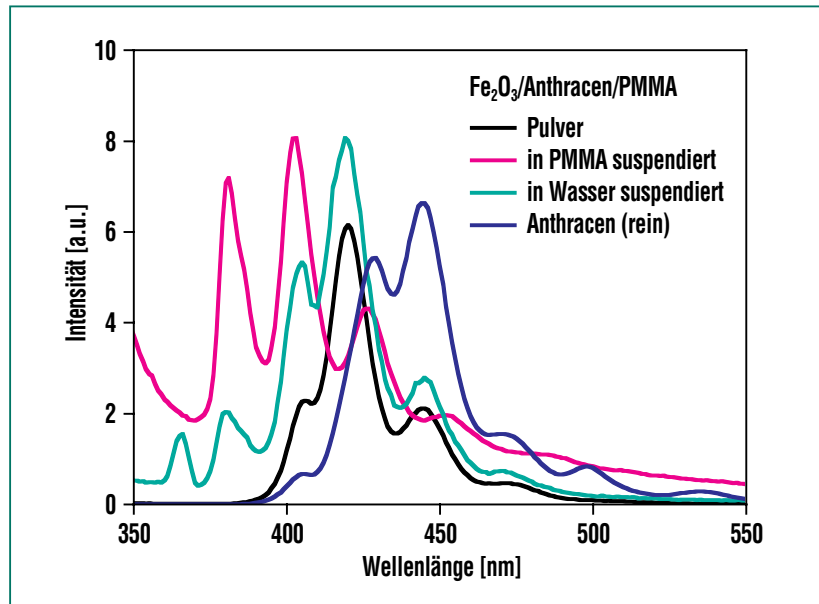


Abb. 3: Hysteresefreie Magnetisierungskurve von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$  Nanopartikeln. Im UV-Licht (Photo) werden die kombinierten Eigenschaften des Materials deutlich, das sowohl Superparamagnetismus wie auch Lumineszenz und gute Suspendierbarkeit zeigt.

lung für die reproduzierbare Herstellung besonders wichtig. Abb. 4 zeigt, dass das Lumineszenzspektrum des Nanocomposites gegenüber dem des reinen Anthracens verschoben ist. In beiden Fällen sind die Molekülspektren zu beobachten. In verdünnten Suspensionen sind die Spektren zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, zeigen aber ähnliche Charakteristika. Auch hier unterscheiden sich die Spektren des reinen Farbstoffes signifikant von denen des  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$  Nanocomposites. Arbeitet man solch ein Nanocomposite-Pulver in geringer Konzentration ( $< 1 \text{ vol}\%$ ) in eine PMMA-Matrix ein, erhält man einen transparenten, farbigen Probekörper (Abb. 3 und 5). Das daran gemessene Lumineszenzspektrum ist nochmals deutlich zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Zurückzuführen ist das auf die Wechselwirkung mit PMMA als Matrixmaterial. Das Emissionsspektrum wird außerdem durch den Belegungsgrad an Farbstoff beeinflusst. Bei unvollständigem Belegungsgrad erhalten die Spektren eine zusätzliche Komponente, die wahrscheinlich durch die unmittelbare Wechselwirkung zwischen Keramikern und Polymer hervorgerufen wird. So können lumineszierende Nanopartikel entwickelt werden, die ein materialtypisches Lumineszenzspektrum aufweisen.

Die beschriebenen Nanocomposite lassen sich in vielen Flüssigkeiten und Lösungsmitteln suspendieren (Abb. 3), was zum Beispiel die Entwicklung lumineszierender Lacke und Farben ermög-



**Abb. 4: Lumineszenzspektren des Systems  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$  in unterschiedlichen Umgebungen. Je nach Umgebungsbedingungen zeigt das Emissionsspektrum der Partikel unterschiedliche Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse.**



**Abb. 5: Farbstoff- und polymerbeschichtete Nanopartikel im UV-Licht. Das Photo zeigt die Pulver in Glasröhrchen sowie fein verteilte Partikel in PMMA-Matrix.**

licht. Diese Produkte könnten für die Kennzeichnung hochwertiger Markenprodukte zum Schutz vor Markenpiraterie dienen. Weitere

Anwendungsgebiete sind, wie schon erwähnt, im Bereich Medizin, Biologie oder Diagnostik zu sehen.



## Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden verschiedene Typen von lumineszierenden Nanocomposites entwickelt. Der Grundtyp besteht aus einem Keramikkern und einer Polymerschicht. Mit diesem Typ lassen sich die Emissionswellenlängen nur geringfügig beeinflussen. Die Weiterentwicklung besteht aus einem Keramikkern, einer Monolage eines Lumineszenzfarbstoffes und einer äußeren Polymer-Schutzhülle. Mit diesem Konzept lassen sich Nanopartikel mit kombinierten Eigenschaften herstellen, die

beispielsweise einen superparamagnetischen Kern haben, Lumineszenz zeigen und gut suspendierbar sind. Nanopartikel dieser Art sind vor allem in der Biologie oder Medizin und Diagnostik interessant. Darüber hinaus sollten solche Nanocomposite mit biologischen Molekülen funktionalisierbar sein, womit das Anwendungsfeld stark erweitert wird. Weitere Anwendungspotentiale für organisch beschichtete Oxidnanoteilchen werden für die Kosmetik oder im Bereich der Sicherheitstechnologie (z.B. als Sicherheitsmarker für die Kennzeichnung von Originalen) gesehen.

## Danksagung

Die hier beschriebenen Ausführungen basieren im Wesentlichen auf Arbeiten, die in den Jahren 2002 bis 2004 durchgeführt wurden. Bis zum 30.11.2003 war Herr Prof. Dr. D. Vollath Abteilungsleiter der Abteilung „Nanomaterialien“ am IMF III. Von ihm stammen viele Ideen, sowohl bezüglich der Mikrowellenplasmasynthese als auch bezüglich der Materialentwicklung. Die Autoren danken ihm sehr für das breite Fundament, das er gelegt hat.

## Literatur

- [1] N. Monardes, *Exp. X Genevee* 1680 (1575), 78
- [2] F. Grimaldi, *Lib. I prop.* 42 Nr.19 (1665) 327
- [3] E. Wiedemann, G.C. Schmidt, *Ann. Physik* 56 (1895) 18, 201
- [4] D. Bertram, H. Weller, *Physik Journal* 1 (2002) 47
- [5] S. Mackowski, *Thin Solid Films* 412 (2002) 96
- [6] H.E. Porteanu, E. Lifshitz, M. Pflughoeft, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Stat. Sol. B* 226 (2001) 219
- [7] P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, G. Zhou, *Appl. Phys. A* 73 (2001) 455
- [8] F.V. Mikulek, M. Kuno, M. Bennati, D.A. Hall, R.G. Griffin, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2532
- [9] D.V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2260
- [10] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science* 281 (1998) 2013
- [11] W.C.W. Chan, S. Nie, *Science* 281 (1998) 2016
- [12] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G.K.L. Wong, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2268-2274
- [13] Y. Chen, Y. Cao, Y. Bai, W. Yang, J. Yang, H. Jin, T. Li, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997) 1442
- [14] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2854-2862
- [15] Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, *J. Mol. Catal. A* 151 (2000) 205
- [16] S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lu, G.J. Zhou, Z.P. Ai, D. Xu, D.R. Yuan, *J. Crystal Growth* 257 (2003) 84
- [17] H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, *Appl. Phys. Letters* 80 (2002) 210
- [18] D. Vollath, *KfK-Nachrichten*, 25 (1993) S.139-44
- [19] D. Vollath, D.V. Szabó, J. Fuchs, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, 30 (1998) S.167-74
- [20] D. Vollath, D.V. Szabó, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, 31 (1999) S.197-206
- [21] H.-R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, H. Seifert, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, dieses Heft
- [22] R. Tannenbaum, S. King, J. Lecy, M. Tirrell, L. Potts, *Langmuir* 20 (2004) 4507,
- [23] Y.-X. Wenig, L. Li, Y. Liu, L. Wang, G.-Z. Yang, *J. Phys. Chem B* 107 (2003), 4356
- [24] I. Lamparth, D.V. Szabó, D. Vollath, *Macromolecular Symposia*, 181 (2002), 107-112
- [25] T. Förster, *“Lumineszenz organischer Verbindungen“*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951
- [26] D. Vollath, D.V. Szabó, *J. Nanopart. Res.* 6 (2004) 181-191