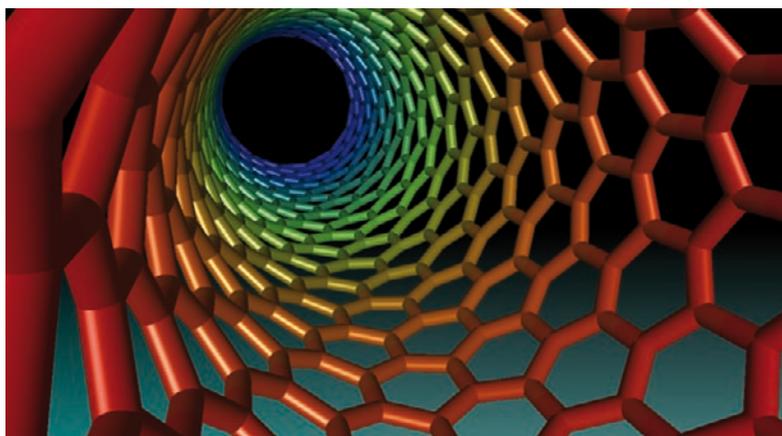


■ Trionen ans Licht gebracht

Photolumineszenz und Absorptionsexperimente deuten auf die Existenz von geladenen Exzitonen in Kohlenstoff-Nanoröhrchen hin.

Quasiteilchen spielen nicht nur in der Teilchenphysik, sondern auch in der Festkörperphysik eine wichtige Rolle. So vereinfacht das Konzept der Phononen stark die Beschreibung von Gitterschwingungen, und elektrischer Transport in Valenzbändern lässt sich durch „Antiteilchen“, die Löcher, gut beschreiben. In Halbleitern treten Absorptions- und Emissionslinien in der Bandlücke auf, die durch Exzitonen (X) verursacht werden. Diese gebundenen Zustände aus einem Elektron und einem Loch entsprechen dem Wasserstoffatom oder dem Positronium in der Teilchenphysik. Weitere Quasiteilchen sind Biexzitonen (XX) – gebundene Zustände aus zwei Exzitonen – und Trionen (X^- , X^+) – gebundene Zustände aus einem Exziton und einem weiteren Elektron oder Loch. Die Vorstellung eines Trions geht bereits auf das Jahr 1958 zurück [1]; da seine Bindungsenergie in ausgedehnten Festkörpern aber nur etwa 0,1 meV beträgt, gelang sein Nachweis erst nach der Fabrikation von niederdimensionalen Mikrostrukturen wie Quantenfilmen [2] und Quantenpunkten [3]. Nun haben Wissenschaftler der Universität in Kyoto Trionen in Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNTs) aufgespürt [4]. Falls sich diese Entdeckung bestätigen sollte, wäre das ein wichtiger Schritt in Richtung optischer Spin-Manipulationen in CNTs.



G. R. Hutchison

Kohlenstoff-Nanoröhrchen bestehen aus „aufgerollten“ einlagigen Graphitschichten. In ihnen existieren gebun-

dene Zustände aus zwei Elektronen und einem Loch bzw. zwei Löchern und einem Elektron.

Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind Zylinder mit einem Durchmesser von etwa einem Nanometer, deren Wände aus einer Monolage Graphit (Graphen) bestehen. Die eindimensionale Bandstruktur der Röhrchen lässt sich als Untermenge der zweidimensionalen Bandstruktur des Graphen ansehen. Je nachdem, wie die CNTs „aufgerollt“ sind, ergeben sich unterschiedliche periodische Randbedingungen für die Quantisierung entlang des Umfangs. Dies führt dazu, dass bei einigen CNTs die Graphen-Bandstruktur dort übernommen wird, wo keine Bandlücke vorhanden ist, während bei anderen dieser „Dirac-Punkt“ verfehlt wird. Erstere sind Metalle, letztere Halbleiter. Der Vektor, der das Aufrollen beschreibt, ist durch Indizes (n , m) eindeutig bestimmt.

Die Bandlücke hängt mit $E_{\text{gap}} \sim 1/d$ stark vom Durchmesser

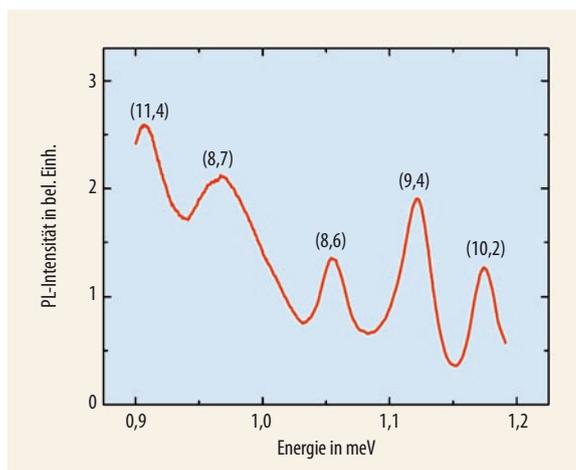
$$d = (n^2 + m^2 + nm)^{1/2} \times 0,0783 \text{ nm}$$

des Nanoröhrchens ab.

Da in Volumen-Halbleitern die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern üblicherweise schwach ist, bestehen Exzitonen aus Elektronen und Löchern mit einer weit ausgedehnten Wellenfunktion (Wannier-Exzitonen). In CNTs drängen sich hingegen Elektronen und Löcher auf einem winzigen Zylinder, was die Wechselwirkung drastisch erhöht und zu hohen Bindungsenergien von einigen hundert meV führt [5]. Die Exziton-Wellenfunktion dehnt sich dann selbst in axialer Richtung nur einige Nanometer weit aus, freie Exzitonen können sich aber ungehindert in dieser Richtung auf den CNTs bewegen. Wegen der starken Elektron-Loch-Wechselwirkung prägen Exzitonen und nicht Einteilchenübergänge optische Spektren von CNTs (Abb. 1).

Ryusuke Matsunaga und Mitarbeiter haben ihre CNTs in einer Lösung sorgfältig von Bündeln getrennt, sie mit drei unterschiedlichen Chemikalien, die ebenfalls in Lösung vorlagen, gemischt und somit p-dotiert und dann Photolumineszenz und Absorption gemessen. Da sich mit zunehmender Dotierung die Valenzbänder langsam mit Löchern füllen, schwächen sich die

Abb. 1 Das Photolumineszenzspektrum einer Lösung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen weist zahlreiche Maxima auf. Diese gehören zu Singulett-Exzitonen (X_S) von Röhrchen mit unterschiedlichen Indizes (n , m). Optisch angeregt wird ein höher gelegener Exzitonen-Zustand bei 1,7 eV. Ähnliche Lösungen wurden in [4] sorgfältig präpariert und p-dotiert, wobei die X_S -Zustände verschwanden und stattdessen neue, rot-verschobene Trionen-Zustände (X^+) auftauchten.



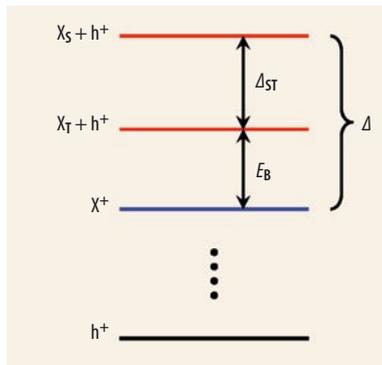


Abb. 2 In einem p-dotierten Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind Singulett- und Triplett-Exziton aufgespalten (Δ_{ST}). Das geladene Exziton (Trion X^+) liegt um die Bindungsenergie E_B tiefer als der Zustand aus Triplett-Exziton X_T und Loch (h^+). In [4] wurde die Energiedifferenz Δ für unterschiedliche Kohlenstoff-Nanoröhrchen gemessen.

dominierenden Exzitonübergänge immer weiter ab. Nach ausreichender Dotierung treten aber neue Maxima bei geringeren Energien auf, welche die Autoren den Trionen zuordnen.

Im Prinzip kämen neben den Trionen auch alternative Erklärungen für diese Maxima infrage: Neben den optisch aktiven „hellen“ Exzitonzuständen sind auch „dunkle“ Zustände bekannt, wie die mit gerader Parität (für diese sind Dipolübergänge verboten) oder Triplett-Zustände (mit Eigendrehimpuls 1). Die Energie dieser Zustände ist geringer als die des hellen Exzitons, und Defekte können dazu führen, dass einige dieser zunächst verbotenen Übergänge erlaubt sind, sodass die Photolumineszenz rotverschoben auftritt [6]. CNTs besitzen auch eine sehr starke Exziton-Phonon-Wechselwirkung, die zu hellen Phonon-Repliken eines dunklen Exzitons mit endlichem Impuls führt [7]. Matsunaga und Kollegen zeigen, dass keiner dieser Prozesse die Energien der neuen Zustände erklären kann. Gebundene Exzitonen an geladenen Defekten lassen sich nicht grundsätzlich ausschließen, sind aber eher unwahrscheinlich, da unterschiedliche chemische Dotierungen dieselben Zustände erzeugen.

Indessen können Trionen (X^+) die neuen Lumineszenz- und Absorptionsmaxima gut erklären

(Abb. 2). Zwei Beiträge senken die Energie des Trions relativ zu der des hellen Exzitons (X_S) um Δ ab: die Trionen-Bindungsenergie E_B und die Singulett-Triplett-Aufspaltung Δ_{ST} des Exzitons. Die Bindungsenergie ist in CNTs vergleichsweise groß und beträgt etwa $60/d$ meV (mit d in nm). Daher sind Trionen bei Raumtemperatur relativ stabil gegenüber diesem Zerfallsprozess. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung beruht auf der Elektron-Loch-Austauschwechselwirkung und beträgt etwa $70/d^2$ meV.

Trionenzustände eignen sich möglicherweise, um den Spin in CNT-Quantenpunkten optisch zu manipulieren und somit beispielsweise einen definierten Spinzustand zu präparieren, oder zum Transfer von Quanteninformation zwischen Elektronenspin und Photon [8]. Derartige Funktionen sind in der Quantenkryptographie und in Quantencomputern notwendig. Dazu ist es aber erforderlich, Trionen auch in CNT-Quantenpunkten nachzuweisen. Darin lässt sich die Dotierung mit einzelnen Elektronen oder Löchern durch elektrostatische Wechselwirkung mit Gates genau kontrollieren, und die Trionen sind, wie die einzelnen Ladungsträger auch, durch elektrische Felder in axialer Richtung beschränkt. Matsunaga et al. haben mit ihrer Arbeit jedenfalls hochinteressante, neue Perspektiven für Kohlenstoff-Nanoröhrchen eröffnet.

Marcus Freitag

- [1] M. A. Lampert, Phys. Rev. Lett. **1**, 450 (1958)
- [2] K. Kheng et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 1752 (1993)
- [3] A. Hartmann et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 5648 (2000)
- [4] R. Matsunaga et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 037404 (2011)
- [5] T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., **66**, 1066 (1997)
- [6] H. Harutyunyan et al., Nano Lett. **9**, 2010 (2009)
- [7] O. N. Torrens et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 157401 (2008)
- [8] C. Galland und A. Imamoğlu, Phys. Rev. Lett. **101**, 157404 (2008)

Dr. Marcus Freitag, IBM Watson Research Center, Route 134, Yorktown Heights, NY 10598, USA