

Zwischen Molekül und Festkörper

Maßgeschneiderte Quantenpunkte eignen sich als Leuchtmarker und für Displays – mit nasschemischen Verfahren kann man sie in Gramm-Mengen herstellen

Dietrich Bertram und Horst Weller

Halbleiter gehören zu den wichtigsten Bauelementen der modernen Welt. Der Trend geht dabei zu fortschreitender Miniaturisierung der Bauelemente und zur Erhöhung der Integrationsdichte. Doch was passiert eigentlich, wenn man einen Halbleiterkristall so klein macht, dass er nur noch aus ein paar hundert Atomen besteht? Diese Frage, die in Zukunft immer wichtiger wird, lässt sich auch andersherum stellen: Was passiert eigentlich, wenn man einen Halbleiter Atom für Atom, Molekül für Molekül aufbaut. Wann wird aus dem Atom bzw. Molekül ein Kristall mit all den bekannten Eigenschaften, wie sie seit Jahrzehnten untersucht und letztendlich in der modernen Elektronik und Optoelektronik auch genutzt werden? Die Physik der künstlichen Atome oder „Quantenpunkte“ gibt uns Antworten auf diese Fragen.

Die magische Grenze, an der der Übergang vom Molekülcluster zum Volumenkristall auftritt, ist die Ausdehnung der Wellenfunktion der Elektronen in dem entsprechenden Material. Unterschreitet man diese Größe mit der geometrischen Ausdehnung des Materials, treten interessante Eigenschaften und neue Effekte zutage, die derzeit noch nicht vollständig verstanden sind. Es ist das Regime der quasi null-dimensionalen Physik. Im vorliegenden Artikel geben wir am Beispiel kolloidchemisch synthetisierter Halbleiter-Nanopartikel (Abb. 1) einen Überblick über den Grenzbereich zwischen Molekül und Volumenhalbleiter. Wir beschreiben die Synthese sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Nanoteilchen, die von interdisziplinären Arbeitsgruppen in den letzten Jahren intensiv erforscht wurden.

Durch Einschränkung der Elektronenbewegung verändern sich die optischen und elektronischen Eigenschaften von Halbleitern erheblich. Mit abnehmender Größe des Materials zeigt sich die Diskretisierung der Energiezustände bei gleichzeitiger Vergrößerung der Bandlücke (Abb. 2). Die Zustandsstruktur der Quantenpunkte (engl. *quantum dot*, QD) liegt zwischen der von Molekül und Festkörper (siehe auch Infokasten). Dabei wird im Fachjargon etwas nachlässig mit dem Begriff der Energiebänder umgegangen. Denn in einem quasi-nulldimensionalen System mit diskreten Energiezuständen kann von Bändern nicht mehr die Rede sein. Daher spricht man (auch etwas nachlässig, da es

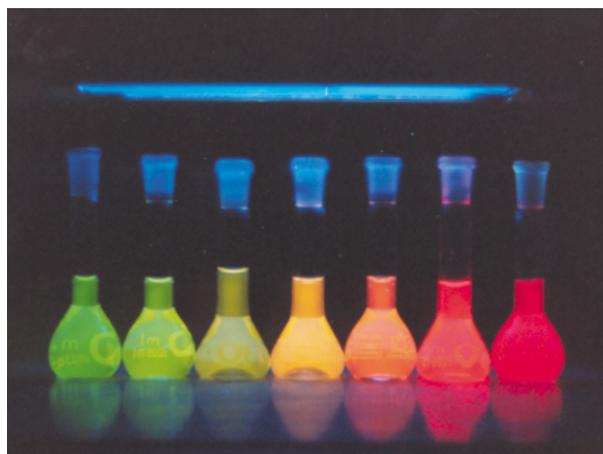


Abb. 1: Unterschiedlich große CdSe-Nanopartikel in Lösung lassen sich mit UV-Licht zur Emission in den verschiedensten Farben anregen.

sich nicht um Moleküle handelt) bei den Quantenpunkten oft von LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) und HOMO (*highest occupied molecular orbital*).

Vor allem die optischen Eigenschaften derartiger Nanoteilchen sind von besonderem Interesse. Die erste kommerzielle Anwendung in dieser Richtung, die bereits mehrere Firmengründungen mit sich gebracht hat, ist die Fluoreszenzmikroskopie von biologischen und medizinischen Präparaten, bei der QDs als Markierungen eingesetzt werden [1]. Da sich die Oberfläche der QDs chemisch modifizieren lässt, können die Nanoteilchen an den interessierenden Stellen derartiger Proben, z. B. an verschiedenen DNA-Fragmenten, verankert werden und aufgrund ihrer hohen Photolumineszenzeffizienz durch Beleuchtung mit UV- oder blauem Licht angeregt und spektroskopiert werden. QDs werden somit als Markierungen für die Fluoreszenzmikroskopie biologischer Proben eingesetzt, z. B. zur Gewebestimmung oder DNA-Analyse. Sie zeigen sich den bisher verwendeten Farbstoffen in mehrfacher Hinsicht überlegen. Aufgrund ihrer kristallinen Struktur sind sie nämlich stabiler als viele organische Farbstoffe und zeigen daher eine wesentlich geringere Neigung zur Photodegradation (Ausbleichen). Dadurch werden ausgiebigere Untersuchungen an einem Präparat möglich, und die Bestimmung von Details wird vereinfacht. Zum anderen besitzen QDs eine sehr geringe Stokes-Verschiebung und eine zu höheren Energien kontinuierlich ansteigende Absorption; somit lassen sich unterschiedlich emittierende QDs mit der gleichen Wellenlänge mit einem einzigen Laser anregen. Dies

Dr. Dietrich Bertram, Philips Research Laboratories Aachen, Weißhausstr. 2, 52066 Aachen; Prof. Dr. Horst Weller, Institut für Physikalische Chemie, Bundesstraße 45, 20146 Hamburg

ermöglicht die „Anfärbung“ unterschiedlicher Teile des Präparates mit verschiedenfarbig emittierenden QDs, sodass in einer Aufnahme gleichzeitig verschiedene Gewebe erkannt und bestimmt werden können. Auf diesem Sektor betätigen sich bereits verschiedene neugegründete Firmen erfolgreich. Im Allgemeinen verkaufen sie nicht nur die QDs an sich, sondern das gesamte System, d. h. QDs als Leuchtmarker und die funktionalisierten Liganden zur Verankerung an Probenfragment (siehe u. a. Quantum Dot Corporation, www.qdot.com, oder NanoSolutions in Hamburg).

Die Kunst der Herstellung

Im Allgemeinen bestehen Nanopartikel aus sog. Kompositshalbleitern, das heißt aus Halbleitern, die aus verschiedenen Elementen der Hauptgruppen im Periodensystem zusammengesetzt sind. Die bei weitem häufigsten Vertreter sind die Verbindungshalbleiter der Gruppe II/Gruppe VI, z. B.: CdSe, CdS, CdTe, ZnS, HgS, aber auch Materialien aus den III-V-Systemen wie InP, InAs, GaAs, GaN wurden bereits hergestellt. Sogar reine Elementhalbleiter wie Si wurden kolloidchemisch als Nanopartikel erzeugt und untersucht. Bei der Materialauswahl achtet man zum einen auf eine einfache Herstellung, zum anderen auf die Ausdehnung der Wellenfunktion der Elektronen in dem entsprechenden Material. Je weiter die Wellenfunktion ausgedehnt ist, umso leichter lassen sich Quantisierungseffekte untersuchen. Da die Größe der Nanoteilchen die elektrischen und optischen Eigenschaften stark beeinflusst, ist eine möglichst einheitliche Größe und Form der Partikel von Vorteil. Im Unterschied zu anderen Herstellungsverfahren von Halbleiter-Nanoteilchen (z. B. selbstorganisiertes Wachstum oder lithographisch definierte und geätzte Strukturen) liefert die kolloidchemische Synthese quasi-sphärische Partikel, deren Größen sich von wenigen Molekülen bis hin zu nahezu Volumenmaterial reproduzierbar maßschneidern lassen. Am häufigsten werden aber Größen synthetisiert, die mit anderen Verfahren nur sehr schwer zugänglich

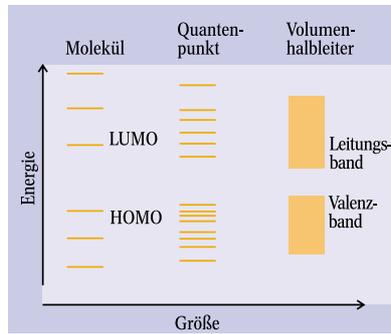


Abb. 2: Das Energiespektrum eines Quantenpunkts (Mitte) liegt zwischen dem eines Moleküls (links) und dem eines Festkörpers (rechts). Die Energiezustände sind diskret und man spricht vom niedrigsten unbesetzten bzw. höchsten besetzten Molekül-Orbital (LUMO bzw. HOMO)

sind (zwischen 1 nm und 6 nm). Diese Partikel liegen im Regime der starken Quantisierung, in dem die Quantisierungsenergie von gleicher Größenordnung ist wie die Bandlücke.

Derartige Nanopartikel werden in der Regel nach bekannten Fällungsreaktionen hergestellt. Dabei mischt man die Reaktionspartner, häufig eine metallhaltige Verbindung, in einem organischen Lösungsmittel oder auch in Wasser und bringt sie zur Reaktion. Der Trick der kolloidchemischen Verfahren besteht darin, während dieser Fällungsreaktion komplexierende Liganden anzubieten, also Moleküle, die ähn-

lich einem Seifenmolekül mit der einen Seite an der Oberfläche des Partikels anbinden, und deren anderes Ende in die Lösung hineinragt. Diese Liganden verlangsamen die Reaktion und bedecken die Oberfläche der Partikel. Je nach Konzentrationsverhältnis, Temperatur und pH-Wert wird dadurch das Wachstum der kleinen Kristallite bei einer bestimmten Größe gestoppt. Es ist von essenzieller Bedeutung, die Keimbildung und das Wachstum der einmal gebildeten Keime zeitlich voneinander zu trennen; würden sich während des Wachstums immer noch neue Keime bilden, so würde man eine sehr breite Größenverteilung erhalten. Die Kunst besteht nun darin, einen meist sehr engen Parameterraum zu finden, in dem dies gewährleistet ist. In wässrigen Synthesen gelingt dies meist durch Veränderung des pH-Werts während der Herstellung, bei Synthesen in organischen Lösungsmitteln durch Temperaturgradienten. Am Ende der Synthese lässt sich die Größenverteilung der Partikel meist noch dadurch verbessern, dass man eine sog. Größenfraktionierung durchführt. Dabei macht man sich das allgemeine chemische Prinzip zunutze, dass große Moleküle sich schlechter lösen als kleine. Dies gilt auch für Partikel. Gibt man zu einer kolloidalen Lösung mit einer gewissen Größenverteilung ein Lösungsmittel hinzu, in dem die Partikel nicht löslich sind, so fallen zunächst die größten Partikel aus, die man durch Filtrieren oder

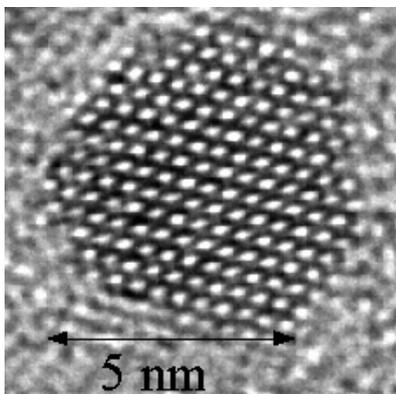


Abb. 3: Durch nasschemische Verfahren lassen sich Halbleiter-Nanopartikel in Gramm-Mengen herstellen. Die Elektronenmikroskop-Aufnahme zeigt einen 6nm großen, einkristallinen CdSe-Nanokristall mit einer facettierten Oberfläche.

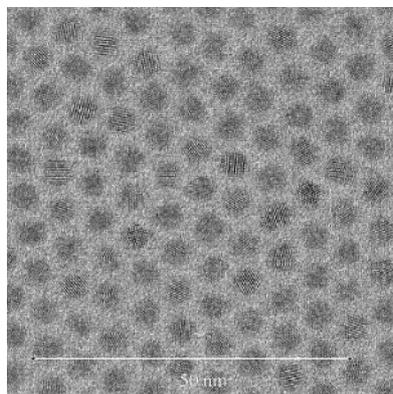


Abb. 4: Bei guten Synthesen variieren die Durchmesser der Nanopartikel um weniger als fünf Prozent. Auf einem Kohlefilm bilden die CdSe-Partikel eine dichteste Packung. Ihr Abstand ist durch die Liganden vorbestimmt.

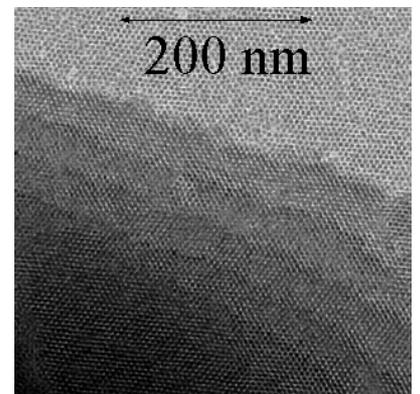


Abb. 5: Nanopartikel bilden beim Abscheiden aus einer Flüssigkeit eine mehrschichtige dichteste gepackte Schicht, hier unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Zentrifugieren vom Rest abtrennen kann. Nach sukzessiver Zugabe des Lösungsmittels erhält man Fraktionen von immer kleineren Partikeln.

Gute Synthesen führen heute immer zu reversiblen Kolloiden, das heißt solchen Partikeln, die nach Ausfällen wieder in Lösung zu bringen sind. Die nasschemische Synthese von Nanopartikeln ist in vielen Fällen so weit entwickelt, dass Quantenpunkte in Gramm-Mengen wie normale Feinchemikalien hergestellt und gehandhabt werden können. Gute Verfahren liefern einkristalline Teilchen mit facettierten Oberflächen, wie in Abb. 3 am Beispiel eines etwa 6 nm großen CdSe-Partikels gezeigt. Der durch nasschemische Verfahren gut zugängliche Größenbereich erstreckt sich auf Durchmesser zwischen ca. 1 und 20 nm. Bei Größen bis zu ca. 2 nm lassen sich molekülartige Strukturen isolieren, deren exakter Aufbau sich mithilfe von Einkristalldiffraktometrie bestimmen lässt. Bei diesen mit atomarer Präzision synthetisierbaren Nanoclustern werden häufig Ausschnitte aus dem Gitter des makrokristallinen Materials realisiert. Stabile Cluster liegen immer dann vor, wenn ganze Kristallflächen Monolage für Monolage hinzukommen. Der Begriff Cluster beschreibt dabei eine Verbindung weniger Moleküle, während man bei größeren Einheiten von Nanopartikeln oder Kristalliten spricht.

Im Bereich größerer Nanopartikel treten in den einzelnen Fraktionen immer Größenverteilungen auf. Die Standardabweichungen von der mittleren Größe lassen sich aber bei guten Synthesen unter 5 % drücken. Die engen Größenverteilungen lassen sich sehr deutlich in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Abb. 4 erkennen. Man sieht, dass die Teilchen so einheitlich sind, dass sie insgesamt eine dichte Packung auf dem Elektronenmikroskopträger (Kohlefilm) bilden. Der Abstand der Partikel in diesen zweidimensionalen kristallinen Bereichen ist durch die Ligandenhülle bestimmt und lässt sich durch die Kettenlänge der Liganden einstellen. Man erkennt ferner in Abb. 5, dass darüber hinaus die Sedimentation von zwei und mehr Monolagen zu einer regelmäßigen Anordnung in der dritten Raumdimension führt. In den besten Fällen gelingt es, mikroskopische Quasi-Kristalle zu wachsen, deren Bausteine die regelmäßig angeordneten Nanopartikel sind. Ein solcher Quasi-Kristall ist sechseckig wie die Teilchen, aus denen er besteht (Abb. 6).

Licht aus der Nanowelt

Die optischen Eigenschaften der Halbleiterkristalle sind von besonderer Bedeutung, da sich hier die Quantisierung der Zustände bemerkbar macht. Dies ist insbesondere für Anwendungen in der Optoelektronik, d. h. für LEDs, Laser und ähnliche Bauteile interessant, da sich mithilfe der Nanopartikel die Emission von den Materialeigenschaften teilweise entkoppeln lässt. Man kann den Prozess auf ein bestimmtes Material optimieren und die entsprechende Emissionsfarbe durch Variation der Größe nachträglich einstellen.

Quantenpunkte emittieren Licht, wenn ein Elektron im niedrigsten unbesetzten Leitungszustand und ein Loch im höchsten besetzten Valenzzustand rekombinieren und dabei ein Photon aussenden. Das durch die elektrostatische Anziehung gebundene Elektron-Loch-Paar nennt man ein Exziton. Die Energie des emittierten Photons entspricht dabei der Größe der Bandlücke, das heißt dem energetischen Abstand von Leitungs- und Valenzzustand. Da die Bandlücke bei den Nano-

partikeln eine Kombination der Bandlücke des Volumenmaterials plus der Quantisierungsenergie ist, hängt sie, und damit die Emissionsfarbe, direkt von der Größe der Teilchen ab. Im Prinzip lässt sich die Bandlücke kontinuierlich vom Volumenhalbleiter bis zum Einzelmolekül einstellen.

Der Verlauf der Bandlücke und die Lokalisierung eines Exzitons sind in Abb. 7 skizziert. Man erkennt den Kern aus Halbleitermaterial (z. B. CdSe) umgeben mit einer anorganischen Hülle mit größerer Bandlücke (z. B. ZnS) und außen die Ligandenhülle, die zur Verhinderung der Verklumpung (Agglomeration) dient. Die Liganden sind Isolatoren, haben also eine sehr große Bandlücke zur elektronischen Stabilisierung des Kerns. Aufgrund der Bandkantenverläufe finden Elektronen und Löcher die energetisch niedrigste Position im Kern des QDs, wo sie ein Exziton bilden. Bei der Rekombination dieses Elektron-Loch-Paares wird ein Photon emittiert.

Zur Illustration der optischen Eigenschaften solcher kolloidalen Halbleiterpartikel sind in Abb. 8 die Absorptions- und Fluoreszenzspektren unterschiedlich großer CdSe- und InP-Partikel gezeigt. Man erkennt sehr schön die diskreten Banden im Spektrum, die den Übergängen zwischen den quantisierten Niveaus entsprechen. Außerdem sieht man sehr eindrucksvoll, wie der niederenergetischste optische Übergang allein durch Größenvariation praktisch durch den gesamten sichtbaren und teilweise nahen infraroten Spektralbereich geschoben werden kann. Zur Visualisierung des Größenquantisierungseffektes zeigt Abb. 1 einige Kolben mit Lösungen unterschiedlich großer CdTe-Partikel, die durch Anregung mit UV-Licht zur Fluoreszenz gebracht wurden.

Die Kontrolle der Fluoreszenzeigenschaften gestaltet sich allerdings in vielen Fällen recht kompliziert. Aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses in diesen Partikeln bilden sich nämlich sehr oft Störstellen an der Oberfläche der Partikel aus, die zur strahlungslosen Rekombination führen oder energetisch unterhalb der Bandlücke emittieren. Diese Störstellen sind unabhängig von der Größe des Teilchens [2]. Um gut fluoreszierende Partikel zu erhalten, muss man deshalb die Oberfläche zum einen möglichst rein und glatt herstellen und zum anderen durch geeignete Modifizierungen so „terminieren“, dass keine Störstellen innerhalb der Bandlücke auftreten können. Dies gelingt heute zum Teil durch die Adsorption langkettiger Amine bei II-VI-Halbleitern, durch Ätzen mit Flußsäure bei InP oder durch Aufwachsen einer Schale eines Halbleitermaterials mit großer Bandlücke auf einen Kern eines Materials mit kleinerer Bandlücke. Beispiele hierfür sind die sog. core-shell-Systeme aus CdS/CdOH₂, CdSe/CdS, CdSe/ZnSe, InP/ZnS, InAs/CdSe. Mithilfe der Oberflächenmodifizierung werden Nanopartikel mit Fluoreszenzquantenausbeuten von über 80 % bei Raumtemperatur hergestellt [3].

Die Photolumineszenzspektren von realen Lösungen von Nanoteilchen spiegeln immer auch die Größen- und Formverteilung der Synthese wider. Die typischen Linienbreiten betragen dabei etwa 50 nm, was für Anwendungen als Displays völlig ausreichend ist.

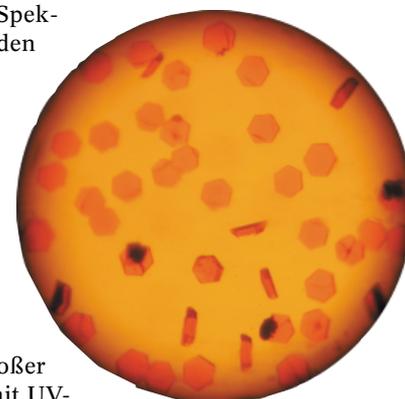


Abb. 6: Aus CdSe-Nanopartikeln einheitlicher Größe können ausgedehnte Quasi-Kristalle wachsen, hier unter dem Lichtmikroskop. Die Kantenlänge der sechseckigen Kristalle beträgt rund 100 μm .

Das ultimative Bauteil: der QD-Laser

Großes Interesse zog von Beginn der Arbeiten auch die Frage nach stimulierter Emission auf sich. Einfache theoretische Modelle sagten aufgrund der hohen erwarteten Verstärkung und der geringen (störenden) Elektron-Phonon-Wechselwirkung einen Laser mit verschwindendem Schwellstrom für stark-quantisierte null-dimensionale Systeme voraus. Trotz intensiver Bemühungen gelang es jedoch für lange Zeit nicht, einen solchen Laser in kolloidalen QDs zu realisieren. Nachdem Wogon et al. bereits Mitte der neunziger Jahre Verstärkungsmessungen an chemisch präparierten QDs in Gläsern durchgeführt hatten [4], die optische Verstärkung und damit stimulierte Emission (d. h. Lasing) aus derartigen QDs erwarten ließen, wurde diese Hoffnung in einer Arbeit von Klimov et al. über Suspensionen von QDs zunächst gedämpft [5]. Seine Arbeiten belegten klar, dass die Verstärkung nicht ausreichte, um stimulierte Emission in Halbleiter-Nanoteilchen zu beobachten. Ursache dafür sind sehr schnell ablaufende Auger-artige Relaxationsprozesse, bei denen die Energie eines angeregten Elektron-Loch-Paares statt durch Aussendung eines Photons auf ein zweites Elektron übertragen und der QD dadurch ionisiert wird. Eine invertierte Population in angeregten Zuständen wird somit verhindert.

Ironischerweise wies Klimov selbst ein Jahr später nicht nur ausreichende Verstärkung in Suspensionen von QDs nach, sondern beobachtete zum ersten Mal stimulierte Emission aus derartigen Systemen [6]. Der Trick bestand darin, die Resonatorlänge des Lasers zu verringern und die Volumendichte der QDs zu erhöhen. Dadurch gelang es, optisch gepumptes Lasing zu beobachten. Diese Arbeiten wurden inzwischen weitergeführt; so konnten z. B. Wogon et al. vor kurzem durch einfache Absorption der QDs auf mikroskopischen Kugeln, die als Mikroresonatoren dienen, optisch generierte stimulierte Emission nachweisen [7]. Eisler et al. haben gezeigt, dass stimulierte Emission in verschieden großen QDs bei Raumtemperatur möglich ist, womit man einen großen Schritt auf dem Weg zum durchstimmbaren QD-Laser vorangekommen ist.

Die effiziente Photolumineszenz und die geringe Stokes-Verschiebung machen Quantenpunkte aber auch interessant für die Anwendung als Leuchtstoff in Bereichen, in denen klassische Leuchtstoffe nicht infrage kommen. So vollzieht sich auf dem Beleuchtungsmarkt gerade eine stille Revolution, seit die Herstellung blauer Leuchtdioden (LEDs) möglich geworden ist. Mit zunehmender Effizienz werden LEDs nämlich nicht nur als Anzeigeleuchten interessant, sondern auch für die allgemeine Raum- und Objektbeleuchtung. Dabei untersucht man zur Erzeugung von weißem Licht verschiedene Szenarien, wobei das erfolgreichste zurzeit wohl die Kombination einer blauen LED mit einem orange-gelben Leuchtstoff ist. Dies ergibt weißes Licht mit annehmbarer Qualität. Der Einsatz von QDs würde es aber auch ermöglichen, mit einer blauen LED rot und grün emittierende QDs anzuregen, was die Qualität des weißen Lichtes deutlich verbessern würde. Die Herausforderung besteht darin, die Quantenpunkte ohne Effizienzverlust in eine Matrix einzubetten, die auch unter hohen Anregungsdichten die Stabilität der Nanoteilchen sicherstellt [8].

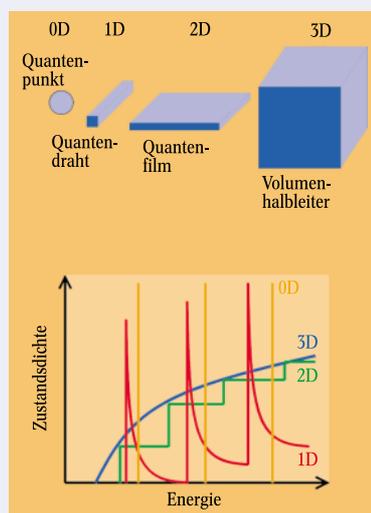
Außer den „passiven“ Anwendungen sind natürlich auch Anwendungen als Leuchtdioden vorstellbar, in denen QDs direkt elektrisch zur Emission angeregt werden. Prinzipiell wurde dies bereits verschiedentlich demonstriert, jedoch zeigt sich auch hier die Schwierigkeit, alle Komponenten des Gesamtsystems zu optimieren. Ein mögliches Szenario ist die Einbettung der QDs in ein leitfähiges Polymer, das Elektronen und Löcher zu den Nanopartikeln transportiert, die dort dann unter Aussendung eines Photons rekombinieren. Bei optimaler Injektion der Ladungsträger und effizienter Auskopplung des erzeugten Lichts ließe sich auf diese Art und Weise eine sehr effiziente Lichtquelle mit frei wählbaren Farbtönen herstellen, da die Emissionwellenlänge von der Größe des Teilchens abhängt und die Umgebung über die Chemie des Materials unabhängig davon optimiert werden kann [9].

Optische Eigenschaften einzelner QDs

Das Frequenzspektrum einer Suspension von QDs ist inhomogen verbreitert durch die unvermeidbare Streuung von Größe und Form der QDs. Auch wenn die Standardabweichung nur 3–5 % beträgt, lässt sich noch nicht die von quasi-nulldimensionalen Systemen erwartete nahezu atomarscharfe Linienbreite nachweisen. Um zu untersuchen, wie die optischen Eigenschaften einzelner QDs beschaffen sind, führt man Photolumineszenzmikroskopie an stark verdünnten Proben durch. Dazu werden Lösungen von QDs auf ein Substrat aufgeschleudert, sodass sich im Mittel weniger als ein Quantenpunkt pro μm^2 auf der Probe befindet. Nun lässt sich durch Anregung mit einem Laser durch ein Mikroskopobjektiv die Fluoreszenz eines einzelnen QDs detektieren. Aufgrund der geringen Zahl an emittierten Photonen muss dabei jedoch vergleichsweise lange integriert werden, sodass sich zunächst eine scheinbare Linienbreite von ca. 100–200 μeV , einigen Nanometern im sichtbaren Spektralbereich, bei tiefen Temperaturen bestimmen ließ. Diese Linienbreite ist jedoch schon so gering, dass sie einen klaren Nachweis auf quasi-atomare Zustände liefert [10]. Es ist somit gerechtfertigt, von künstlichen Atomen zu sprechen, da die optischen und die elektrischen Eigenschaften denen von natürlichen Atomen ähneln. Durch wiederholte Messung an verschiedenen QDs einer Sus-

Dimensionen und Bandstruktur in Halbleitern

Der Übergang vom Volumenkristall zu niederdimensionalen Strukturen zeigt sich sehr deutlich in der Bandstruktur und der Zustandsdichte. Dies ist in der Abbildung schematisch dargestellt. Während ein Volumenhalbleiter in einfachster Näherung eine wurzelförmigen Verlauf der Zustandsdichte aufweist, ergibt sich beim Übergang auf ein 2-dimensionales System mit hinreichend geringer Ausdehnung in einer Richtung eine Stufenform senkrecht zur Ebene. Gleichzeitig tritt eine Quantisierung der Zustände auf, die die Energie des niedrigsten Zustandes anhebt. Verringert man die Dimension nun weiter, so gelangt man zu einem Quantendraht, dessen Zustandsdichte einen invers-wurzelförmigen Verlauf besitzt. Hier ist nur noch ein Bewegungsfreiheitsgrad erhalten. Ein vollständiger Einschluss in allen drei Raumrichtungen erzeugt einen Quantenpunkt, bei dem der Ladungsträger keinen Bewegungsfreiheitsgrad besitzt.



Seine Zustände sind vollständig quantisiert und die Zustandsdichte ähnelt eher der eines Atoms. Man spricht daher auch von künstlichen Atomen.

pension ließ sich auch das makroskopisch aufgezeichnete Photolumineszenzspektrum der Suspension durch Superposition der Spektren einzelner QDs erstellen. Bei derartigen Messungen zeigten sich neben der Emission aus den Grundzuständen der QDs Fluoreszenzmaxima, die um die Energie eines oder mehrerer Phononen, Quanten der Gitterschwingung, vom zentralen Peak verschoben waren. Ähnlich wie bei der Einzelmolekülspektroskopie besteht das Spektrum eines einzelnen QDs daher nicht aus einer einzigen diskreten Linie, sondern zeigt mehrere Seitenbänder, die jeweils um den Betrag der Phononenenergie verschoben sind.

Ein weiteres interessantes Phänomen, das bei der Einzel-QD-Spektroskopie beobachtet wurde, ist das Flackern des Photolumineszenzsignals mit der Zeit. Auch dies ist aus der Einzelmolekülspektroskopie bekannt und wurde zum erstenmal von Bawendi et al. beschrieben [11]. Hierbei handelt es sich um eine nicht-periodische Änderung der Emissionsintensität zwischen zwei festen Werten, d. h. 0 (kein Signal) und 1 (Signal). Dieses An- und Ausgehen des QDs hängt von der Anregungsdichte ab, wobei die Auszeiten mit zunehmender Anregungsleistung ebenfalls zunehmen. Die Ursache dieses Flackerns wird auf einen Auger-Prozess zurückgeführt, bei dem zwei Exzitonen in einem QD vorhanden sind und eines der beiden unter Dissoziation und Energieübertrag an das andere Exziton strahlungslos rekombiniert. Das zurückbleibende Exziton ist aufgrund der hohen Energie vollständig dissoziiert, was zur Ionisierung, d. h. zur Aufladung des QDs führt. Erst nach Wiedereinfang des ionisierten Ladungsträgers durch den QD und anschließende Rekombination emittiert der QD wieder ein Photon und geht in den Ausgangszustand über. Dies ist eines der derzeit aktivsten Forschungsthemen innerhalb dieses Gebietes, und viele Fragen sind nach wie vor ungeklärt [12, 13].

Darüber hinaus zeigte sich ein weiteres unerwartetes Phänomen bei der Einzel-QD-Spektroskopie: die energetische Verschiebung der Emissionslinie mit der Zeit. Aufgrund einer Änderung der Polarisation der Umgebung eines angeregten QDs verschiebt sich die Bandlücke durch den Stark-Effekt. Diese Verschiebung ändert sich je nach Anregungszustand des QDs periodisch und sorgt damit für eine periodische Änderung des QD-Spektrums auf einer Sekundenzeitskala [14]. Derartige Experimente sind ein klarer Nachweis für die Empfindlichkeit der QDs auf die elektronischen Eigenschaften der Umgebung.

Man kann jedoch auch durch gezielte Variation der Umgebung die optischen Eigenschaften der QDs direkt beeinflussen. So haben Ginger et al. CdSe-QDs mit Pyridin als Ligand an der Oberfläche ausgerüstet [15]. Da das HOMO von Pyridin energetisch niedriger liegt als der höchste Valenzzustand der QDs, blieb ein Elektron nach Anregung aus dem Valenzzustand in den Leitungszustand im QD gefangen, wogegen die Löcher auf dem Pyridin eingefangen wurden. Die dadurch erreichte räumliche Ladungsträgertrennung hat eine effektive n-Dotierung des QDs zur Folge. Diese Dotierung weist Lebensdauern von bis zu einigen ms auf. Noch stabiler ist eine chemische Dotierung, bei der das Loch vom QD abgetrennt wird, wie in einer Arbeit von Guyot-Sionnest gezeigt. Hier wurden Elektronen mit einem Elektrolyten in QDs injiziert. In bestimmten Materialien blieben die so injizierten Elektronen über hunderte von Stunden lokalisiert, bevor der QD durch

Rekombination wieder entladen wurde [16]. Wenn es gelänge, ein Ensemble von QDs so zu kontaktieren, dass ein gezieltes Aufladen bzw. Auslesen einzelner QDs möglich wäre, könnte man einen nichtflüchtigen Speicherbaustein mit extrem hoher Speicherdichte und geringstem Energieverbrauch herstellen.

Eher klassische Methoden der Dotierung über den Einbau von Fremdatomen wurden vielfach versucht, scheiterten jedoch im Allgemeinen an der Neigung der QDs, während der Synthese jegliche Störung des Kristallgitters an die Oberfläche zu drängen. Diese, für die Synthese sehr angenehme Eigenschaft, sorgt im Allgemeinen für einen oberflächennahen Einbau der Dotierung, welche dadurch oft nicht aktivierbar ist. Über diesen Weg versucht man auch magnetisch oder seltenerd-dotierte Nanopartikel herzustellen [17].

Abb. 7: Durch Ummantelung des Quantenpunkts mit einer anorganischen Hülle und einer Ligandenschicht werden Elektron-Loch-Paare im Kern lokalisiert.

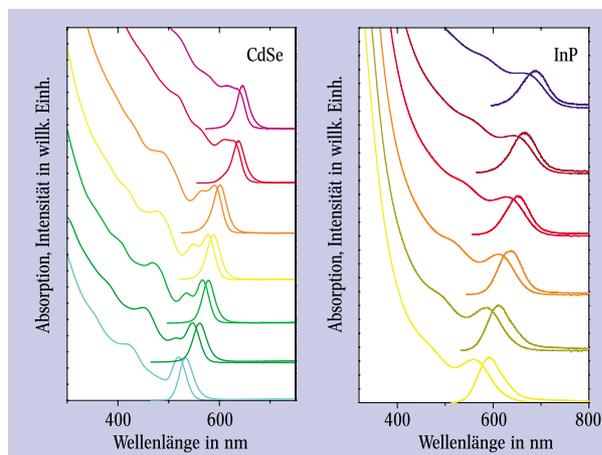
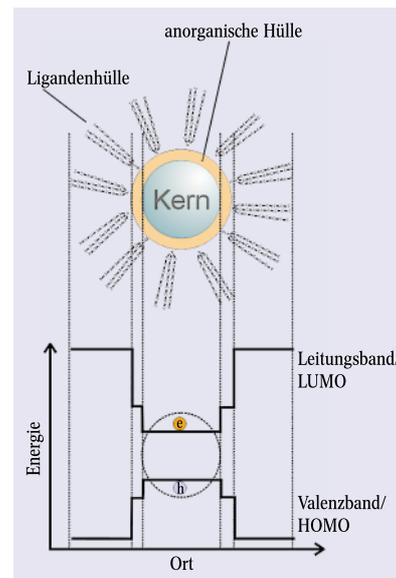


Abb. 8: In den Absorptionsspektren verschieden großer Nanopartikel aus CdSe und InP erkennt man diskrete Banden. Der Emissionspeak verschiebt sich ebenso wie das Absorptionsspektrum durch Größenvariation über das optische Spektrum. Von oben nach unten nimmt die Größe der Partikel ab.

Mikroampere in Nanoteilchen

Die elektrischen Eigenschaften der QDs sollten aufgrund der hohen Quantisierungsenergie bei Raumtemperatur durch die Coulomb-Blockade bestimmt sein. Dieser Effekt beschreibt, vereinfacht gesagt, die Tatsache, dass in einem isolierten System zur Injektion eines Elektrons die Coulomb-Abstoßung durch ein bereits vorhandenes Elektron zu überwinden ist. Um die Coulomb-Blockade bei Quantenpunkten nachzuweisen, muss man Teilchen mit wenigen Nanometern Durchmesser elektrisch stabil kontaktieren. Dies gelang durch eng benachbarte Gold-Elektroden mit einem Abstand von wenigen Nanometern, zwischen denen sich Quantendots anlagerten. Tatsächlich konnte in der Strom-Spannungs-Charakteristik eine quantisierte Leitfähigkeit beobachtet werden [18].

Einen Durchbruch bei der Untersuchung der Energiezustände von einzelnen QDs brachten die Arbeiten von Banin et al., die mittels eines Tunnelmikroskops einen einzelnen auf einer Goldoberfläche haftenden QD kontaktierten. Durch Messung des Stroms bzw. der Leitfähigkeit als Funktion der angelegten Spannung

konnten sie die Energiezustände des Quantenpunktes quantitativ bestimmen [19]. Dabei zeigte sich in der Kennlinie um 0 V ein Bereich isolierenden Verhaltens, der sich auf die Bandlücke des QDs zurückführen lässt. Danach setzt in Richtung positiver wie negativer Spannung ein stufenförmig ansteigender Strom ein, der auf eine Quantisierung der Leitfähigkeit hindeutet. Diese Quantisierung entspricht den einzelnen vollständig quantisierten Zuständen in Leitungs- und Valenzband des QDs. Inzwischen haben mehrere Arbeitsgruppen Messungen auf diesem Gebiet begonnen, während gleichzeitig umfangreiche Arbeiten zur Modellierung der Aufladung einzelner QDs in Arbeit sind [20].

Anwendungsnäher als die Messungen mittels STM sind jüngere Messungen zum Ladungsträgertransport in QD-Ensembles mittels einer vertikalen Probengeometrie [21]. Hierbei wird eine konzentrierte Suspension der Nanoteilchen auf eine Elektrode aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Es bildet sich ein Quasikristall (ähnlich dem in Abb. 4), dessen Gitterkonstante von der Größe der QDs und der Länge der Liganden bestimmt wird. Darauf wird eine Gegenelektrode aufgedampft, die Messungen der Strom-Spannungskennlinie ermöglicht. Die Arbeiten zeigen zwar eine nichtlineare Abhängigkeit des Stroms von der angelegten Spannung, eine quantisierte Leitfähigkeit konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Gründe dafür sind noch unklar; zum einen spielt die Verteilung der Energieniveaus in einem Ensemble aufgrund der Größen- und Formverteilung eine Rolle, zum anderen wird durch Schwingungsverbreiterung eine scharfe Resonanz verschmiert, sodass die Beobachtung der mittleren Stromdichte keine Stufen mehr ergibt. Es besteht jedoch der Verdacht, dass in derartigen Systemen bei geeigneter Wahl von Ligand und QDs ein Coulomb-Glas entsteht. Dies ist, vereinfacht ausgedrückt, ein Zustand, in dem alle energetisch niedrigsten Zustände der QDs mit Elektronen besetzt sind, sodass die Injektion eines weiteren Elektrons eine Reorganisation der gesamten Ladungsverteilung bewirkt. Dies erfordert einen entsprechenden Energieaufwand, der dann messbar sein sollte. Arbeiten hierzu sind im Gange und man darf gespannt sein, was in den nächsten Jahren auf diesem Sektor gefunden wird.

Die Vision des Nanocomputers

Eine letzte Anwendung von QDs ist die Nanoelektronik. Die weiter fortschreitende Integration von Bauelementen wird vermutlich in naher Zukunft ein Ende finden, wenn die Dimensionen der Schaltkreise bis auf wenige Nanometer zusammengeschrumpft sind. Hier wird weltweit nach Alternativen gesucht, und QDs könnten Teil einer solchen Alternativlösung sein. Aufgrund ihrer Eigenschaften, insbesondere ihrer hohen Quantisierungsenergien, sind die Nanoteilchen in der Lage, diskrete Mengen von Ladungsträgern (Elektronen) zu speichern. Darüber hinaus konnte bereits die Quantisierung der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur nachgewiesen werden, eine Eigenschaft, die für entsprechende Logik von großem Interesse sein dürfte. Versuche, QDs als Speicherbausteine zu benutzen, sind bereits in mehreren Firmen im Gange. Eine Kombination von QDs als Speicherzelle mit einem molekularen Schalter, der an der Oberfläche chemisch angebunden ist und zu einem Geflecht von Nanodrähten führt, wäre ein erster Schritt auf dem Weg zum „Computer aus der Kaffeetasse“. Bis dahin ist aber noch ein vergleichs-

weise langer Weg zurückzulegen, auf dem man sicherlich noch weitere interessante Anwendungen für chemisch hergestellte Nanoteilchen finden wird.

Literatur

- [1] M. Bruchez Jr. et al., *Science* **281**, 2013 (1998).
- [2] H. Fu, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, R15064 (1998)
- [3] L. E. Brus, *Appl. Phys. A* **53**, 465 (1991); H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 41 (1993); R. S. Meltzer (Hrsg.), *J. of Luminescence* **70**, 1 (1996); Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95**, 525 (1991); O. I. Micic et al., *J. Phys. Chem B* **101**, 4904 (1997), C. B. Murray et al., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 545 (2000), D. Bertram, O. I. Micic, S. P. Ahrenkiel und A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 478 (1999)
- [4] F. Gindele et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2181 (1997)
- [5] V. I. Klimov et al., *Phys. Rev. B* **60**, R2177 (1999).
- [6] V. I. Klimov et al., *Science* **290**, 314 (2000)
- [7] M. V. Artemyev, U. Woggon und R. Wannemacher, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1032 (2001)
- [8] J. Lee et al., *Adv. Materials* **12**, 1102 (2000)
- [9] V. L. Colvin, M. C. Schlamp und A. P. Alivisatos, *Nature* **370**, 354 (1994).
- [10] S. A. Empedocles, D. J. Norris und M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873 (1996)
- [11] M. Nirmal et al., *Nature* **383**, 802 (1996).
- [12] K. T. Shimizu et al., *Phys. Rev. B* **63**, 205316 (2001)
- [13] M. Kuno et al., *J. Chem. Phys.* **112**, 3117 (2000)
- [14] R. G. Neuhauser et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3301 (2000)
- [15] D. S. Ginger et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2816 (2000)
- [16] M. Shim und P. Guyot-Sionnest, *Nature* **407**, 981 (2000)
- [17] M. Haase et al., *Journal of Alloys and Compounds* **303**, 191 (2000)
- [18] D. L. Klein et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2574 (1996)
- [19] U. Banin et al., *Nature* **400**, 542 (1999)
- [20] A. Franceschetti und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **62**, 2614 (2000)
- [21] D. S. Ginger und N. C. Greenham, *J. Appl. Phys.* **87**, 1361 (2000)

Die Autoren

Dietrich Bertram sammelte seine ersten praktischen Erfahrungen in Festkörperphysik mit epitaktisch gewachsenen Nanostrukturen an der Universität Marburg. Nach der Promotion in der Arbeitsgruppe von Klaus von Klitzing ging der begeisterte Hobby-Pilot an das National Renewable Energy Laboratory in Golden, Colorado, wo er kolloidale Nanopartikel zum Leuchten brachte und in der Freizeit über die Rocky Mountains segelte. Seit 1999 arbeitet Bertram bei Philips in der Abteilung *Nanomaterials and Devices*.



Horst Weller promovierte am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen, wo er photochemisch induziertes Tunneln von Protonen untersuchte. Seine Interesse für Nanopartikel wurde am Hahn-Meitner-Institut in Berlin geweckt. Nach der Habilitation an der TU Berlin wurde Weller auf eine Professur für Chemie an die Universität Hamburg berufen, wo er heute das Institut für Physikalische Chemie leitet. Weller kocht nicht nur gerne im Labor, sondern auch in der eigenen Küche, am liebsten mediterrane Gerichte.