

Transistoren und Lichtemitter aus einzelnen Nanoclustern**Horst Weller***

Was muß der perfekte Transistor können? Aus dem Blickwinkel eines Chemikers oder Physikers ist diese Frage leicht zu beantworten: Er muß mit einem einzelnen Elektron schalten können. Einen solchen Einzelelektronen-Transistor (SET) konnten kürzlich die Arbeitsgruppen von Alivisatos und McEuen aus Berkeley mit naßchemisch synthetisierten, ca. 5 nm großen CdSe-Halbleiter-Nanokristalliten verwirklichen.^[1] Die Substanzklasse dieser Nanoteilchen erfreut sich gegenwärtig wegen der größenabhängigen Materialeigenschaften sehr großer Beliebtheit in den verschiedenen Sparten chemischer und physikalischer Forschung.^[2-9] Der schematische Aufbau dieses SET ist in Abbildung 1 gezeigt. Er

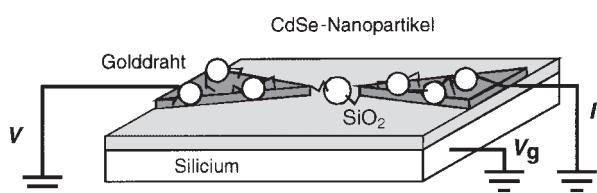


Abb. 1. Schematischer Aufbau eines Einzelelektronen-Transistors. Ein CdSe-Nanoteilchen befindet sich zwischen zwei Golddrähten.

besteht aus einem hochdotierten, elektrisch leitenden Si-Substrat, dessen Oberfläche mit einer dünnen, elektrisch isolierenden SiO_2 -Schicht bedeckt ist. Durch eine raffinierte Lithographie- und Aufdampftechnik wurden zwei Golddrähte derart aufgebracht, daß ihre Enden nur noch knapp 10 nm voneinander entfernt sind. Über Alkandithiole, die als eine Art molekularer Klebstoff dienen, wurden die CdSe-Nanoteilchen aus der Lösung an diese Drähte angebunden. Natürlich sind so die gesamten Golddrähte mit Nanoteilchen belegt, wobei sich einige der Teilchen genau zwischen den Golddrähten anordnen.

Der „Trick“ ist nun folgender: Der Tunnelstrom, der von einer Goldspitze über die Teilchen in die andere Goldspitze fließen kann, hängt in drastischer Weise vom Tunnelabstand ab, so daß letztlich die Elektronen nur einen einzigen Weg durch das Teilchen mit der kürzesten Tunnelbarriere wählen, während der Beitrag von anderen möglichen Strompfaden fast keine Rolle spielt. Dieser Effekt ist seit längerem aus der Rastertunnelmikroskopie bekannt.

Die Anordnung von Alivisatos und McEuen ermöglicht es nun, den Strom I zwischen den Goldkontakte als Funktion der angelegten Spannung V und einer über das Si-Substrat angelegten Gitterspannung V_g zu messen. Die Autoren berichteten, daß der Ladungstransport durch den Nanokristalliten von zwei Effekten bestimmt ist, die sich direkt aus den

kleinen Dimensionen der Partikel ableiten. Betrachten wir dazu zwei makroskopische Halbleiter oder Metalle im elektrischen Kontakt nach Einstellung des Gleichgewichtes: Beide Körper haben dasselbe elektrochemische Potential (Fermi-Niveau). Ein einzelnes Elektron kann leicht von einem zum anderen Festkörper übertragen werden, ohne daß sich die Energetik des Systems spürbar ändert. Solche Austauschprozesse finden permanent statt und sind Ausdruck der natürlichen Fluktuation oder des dynamischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Festkörpern. Stellen wir uns nun vor, der Kontakt erfolge zwischen einem makroskopischen Körper (Golddraht) und einem Nanopartikel. Das Entfernen eines einzelnen Elektrons aus dem Draht wird dessen Energie ebenfalls nicht verändern. Beim Nanoteilchen dagegen wird es wegen der sehr kleinen Oberflächenkapazität C nach dem Kondensatorgesetz zu einer merklichen Aufladung ΔU und damit zu einer Energieanhebung um ΔE_C kommen [Gl. (1, 2)].

$$\Delta U = e/C \quad (1)$$

$$\Delta E_C = e^2/2C \quad (2)$$

Wir müssen also das Fermi-Niveau des Drahtes durch Anlegen einer Spannung von mindestens ΔU erhöhen, um ein Elektron auf das Teilchen zu übertragen. Diesen Effekt nennt man die Coulomb-Blockade. Typische Werte liegen für ein Teilchen mit wenigen nm Durchmesser im Bereich von einigen 10 meV. Speziell bei Halbleitern wird dieses Phänomen durch das Auftreten des Größenquantisierungseffektes (SQE) verstärkt. Die Nanopartikel repräsentieren einen Zustand der Materie im Übergangsbereich vom Festkörper zum Molekül, bei dem sich das Quasi-Kontinuum der Energiebänder aufgelöst hat und bereits ein Energieschema mit diskreten, MO-artigen Niveaus vorhanden ist.

Aus molekularer Sicht wird damit unmittelbar klar, daß man für das sukzessive Auffüllen der durch eine Energiedifferenz (ΔE_{SQE}) getrennten Niveaus entsprechende Mindestspannungen am elektrischen Kontakt anlegen muß (vergleichbar mit dem ersten und zweiten Oxidations- oder Reduktionspotential eines Moleküls). Der Unterschied im elektrochemischen Potential eines Nanoteilchens mit $N+1$ Elektronen (μ_{N+1}) und einem mit N Elektronen (μ_N) ist damit durch Gleichung (3) gegeben. Diese Transportbarriere $\Delta\mu$

$$\Delta\mu = \mu_{N+1} - \mu_N = \Delta E_C + \Delta E_{\text{SQE}} \quad (3)$$

kann nun durch Anlegen der Gitterspannung oder einer Bias-Spannung überwunden werden, wie dies aus Abbildung 2 zu entnehmen ist. Bei einer Situation wie in Abbildung 2a würde kein Strom fließen, da die erreichbaren Niveaus des Nanoteilchens mit Elektronen besetzt sind. Erst durch Erhöhung des Potentials an einem Drahtende, also durch Anlegen einer

[*] Prof. Dr. H. Weller

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Bundesstraße 45, D-20146 Hamburg
Fax: (+49) 40-4123-3452
E-mail: weller@chemie.uni-hamburg.de

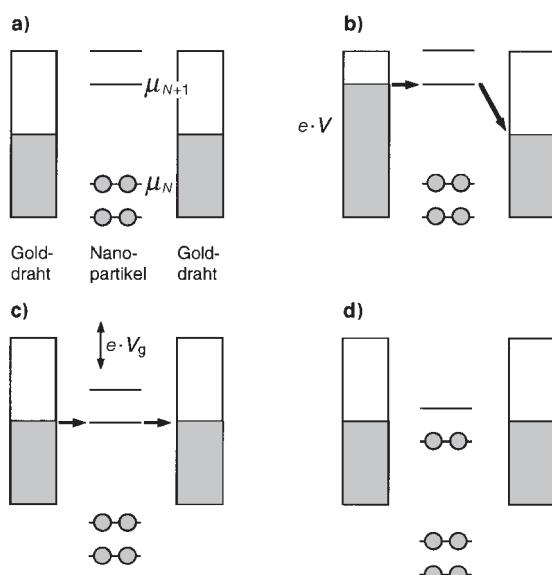


Abb. 2. Energieniveauschema in einem Einzelelektronen-Transistor unter verschiedenen Bedingungen äußerer Polarisation (siehe Text).

äußeren Spannung, kann der Elektronentransport wie in Abbildung 2b erfolgen. Erhöht man die Spannung weiter bis auf das Niveau des nächsthöheren, nicht besetzten Orbitals, so erhöht sich der Strom sprunghaft. Die Folge ist eine treppenartige Strom-Spannungs-Charakteristik.

Einen Stromfluß kann man ebenfalls erzwingen, indem man das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) im Teilchen durch Anlegen einer Gitterspannung so weit absenkt, daß die Elektronen überspringen können (Abb. 2c). Wird die Gitterspannung weiter in diese Richtung erhöht, so ist das ehemalige LUMO nun mit Elektronen besetzt, und der Stromfluß bricht zusammen, bis das nächste freie Orbital auf das Fermi-Niveau der Kontakte gebracht wird (Abb. 2d). Die Strom-Spannungs-Kurve läßt periodische Zu- und Abnahmen (Coulomb-Oszillationen) erkennen. Derartige Experimente ermöglichen eine einzigartige Spektroskopie der elektronischen Zustände in solchen Nanokristalliten und sind als ein bedeutender Vorstoß in Richtung auf eine molekulare Elektronik zu verstehen.

Gleiche Aufmerksamkeit verdienen fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an einzelnen Halbleiter-Nanoteilchen, über die ebenfalls in jüngster Vergangenheit berichtet wurde.^[10–15] CdS- oder CdSe-Teilchen wurden dabei in extrem dünner Belegung auf ein Quarz-Plättchen aufgebracht, das in der x,y -Ebene durch einen stark fokussierten Laserbrennfleck verschoben werden konnte. Trifft der Laserstrahl dabei auf ein Teilchen, so beobachtet man Fluoreszenz, anderenfalls bleibt es dunkel. Somit läßt sich zunächst eine Topographie der Probe erstellen, wobei die laterale Auflösung natürlich nicht durch die Größe der Teilchen, sondern durch den Durchmesser des fokussierten Laserstrahls bestimmt wird. Danach konnte eine Stelle angefahren werden, an der ein Teilchen detektiert wurde, und das dort gesammelte Fluoreszenzlicht spektral zerlegt registriert werden. Ein so erhaltenes Fluoreszenzspektrum eines einzelnen, etwa 6 nm großen CdS-Teilchens bei 15 K zeigt Abbildung 3.^[14] Man erkennt eine sehr scharfe Hauptlinie und auf der langwelligen Seite zwei

kleinere Banden, deren Abstand genau der Schwingungsprogression für LO-Phonen in CdS entsprechen. An der kurzwelligen Seite der Hauptlinie gibt es eine weitere kleine Bande, die der Lichtemission eines biexcitonischen Zustandes (bestehend aus zwei Elektronen und zwei Löchern in einem Teilchen) zugeordnet wird.

In derartigen Einteilchen-Fluoreszenzmessungen konnten erstmals Prozesse nachgewiesen werden, die seit langerem als Erklärung für die sehr komplexe Ladungsträgerrekombination in solchen Nanoteilchen postuliert werden. Danach existieren „dunkle Zustände“, in die ein angeregtes Teilchen relaxieren und aus denen keine Lichtemission folgen kann. Dies könnte z.B. ein ionisiertes Teilchen sein oder ein Teilchen, in dem die Ladungsträger in besonderen Haftstellen eingefangen sind. Nach einer gewissen Zeit kann sich das Teilchen aus diesem Zustand wieder befreien, und die strahlende Rekombination unter Aussendung von Fluoreszenzquanten setzt wieder ein. In klassischen kinetischen Untersuchungen an einem Ensemble von Teilchen würde man dies als verringerte Quantenausbeute registrieren und mit einem konkurrierenden Reaktionspfad benennen. Bei der Untersuchung eines einzelnen Teilchens äußert sich dieser Konkurrenzprozeß in zeitlichen Fluktuationen der Fluoreszenz. Für einige Zeit ist das Teilchen in einem fluoreszenzfähigen Zustand, danach „schaltet es aus“, und das Teilchen verbleibt zunächst dunkel, um dann wieder leuchtfähig zu werden. Man beobachtet so die Levelstatistik direkt auf der Zeitachse. Durch die Anregung und das Einfangen von Elektronen kann es außerdem zur Bildung lokaler elektrischer Felder kommen, die die Energie der Fluoreszenzphotonen beeinflussen. Zusammen mit den eben beschriebenen zeitlichen Fluktuationen kann es so zu einem Springen der Fluoreszenzbande auf der Wellenlängenskala und/oder zu einer Verbreiterung der Linie kommen. In diesem Zusammenhang lassen sich interessante Modulationsexperimente auf molekularer Skala erkennen.

Diese Beispiele zeigen, bis in welche Dimensionen man Festkörper verkleinern und mit heutigen Methoden als Funktionsträger mit großenabhangigen Eigenschaften untersuchen kann. Denkt man an die Möglichkeit, Nanoteilchen durch Selbstorganisationsprozesse in komplexen Überstrukturen anzurufen,^[16] so erkennt man unmittelbar die Vielschichtigkeit und Tragweite der Nanochemie in der modernen Materialforschung.

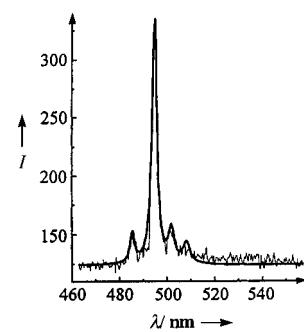


Abb. 3. Fluoreszenzspektrum eines einzelnen, 6 nm großen CdS-Teilchens bei 15 K. Intensität I in willkürlichen Einheiten.

Stichwörter: Cluster • Halbleiter • Nanostrukturen

[1] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature* **1997**, 389, 699–701.

[2] A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5457–5471.

- [3] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41–53.
- [4] H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 88–95.
- [5] H. Weller, A. Eychmüller, *Adv. Photochem.* **1995**, *20*, 165–216.
- [6] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
- [7] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937.
- [8] L. E. Brus, *Appl. Phys. A* **1991**, *53*, 465–474.
- [9] L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3575–3581.
- [10] S. A. Blanton, A. Dehestani, P. C. Lin, P. Guyot-Sionnest, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 317–322.
- [11] S. A. Blanton, M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3905–3907.
- [12] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Nature* **1996**, *383*, 802–804.
- [13] S. A. Empedocles, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3873–3876.
- [14] J. Tittel, W. Göhde, F. Koberling, T. Basché, A. Kornowski, H. Weller, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3013–3016.
- [15] J. Tittel, W. Göhde, F. Koberling, A. Mews, A. Kornowski, H. Weller, A. Eychmüller, T. Basché, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1626–1630.
- [16] H. Weller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1159–1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1079–1081.