

Anordnungen aus rein anorganischen Nanokristallen

Stephanie L. Brock*

Feldeffekttransistoren · Nanopartikel ·
Nanostrukturen · Halbleiter · Übergitter

Mit dem Ziel, leitfähige nanoskalige Bauelemente mithilfe chemischer Strategien in Lösung herzustellen, synthetisierten Talapin et al. rein anorganische zweidimensionale Nanokristall(NC)-Anordnungen, indem sie die herkömmlichen (isolierenden) organischen Oberflächenliganden der NCs, die durch gestoppte Fällung (arrested precipitation) in Lösungsphase erhalten werden, durch anorganische Cluster ersetzen; durch anschließende Selbstorganisation entstehen Netzwerke. Tempern führt schließlich zu einem leichten Elektronentransport, der durch die leitfähigen anorganischen Schnittstellen vermittelt wird; so wird z.B. die Herstellung von NC-Feldeffekttransistoren möglich.^[1]

Für die Erzeugung von Nanoobjekten gibt es zwei allgemeine Strategien, nämlich die physikalische und die chemische. Physikalische Methoden beruhen typischerweise auf der Gasphasenabscheidung der Komponenten auf Substrate. Diese können lithographisch mit nanometergroßen Mustern versehen sein; alternativ können NC-Gitter spontan aus einer epitaktischen Spannung zwischen Film und Trägermaterial hervorgehen, die zur Inselbildung führt. Hauptvorteile dieser Methode bestehen in der Möglichkeit, in paralleler Weise Übergitter von nanoskaligen Strukturen zu bilden, sowie der Tatsache, dass diese Nanostrukturen durch die erzeugten Schnittstellen mit der Außenwelt „verdrahtet“ werden können. Die Auswahl an möglichen Größen und Formen ist jedoch aufgrund von Schwierigkeiten bei der Lithographie sehr kleiner Strukturmerkmale oder von Besonderheiten der wachsenden Teilchen/Substrat-Schnittstelle etwas eingeschränkt.

Möchte man tatsächlich kleine (< 50 nm) NCs unter genauer Kontrolle von Größe und Gestalt aufbauen, ist die chemische Strategie das Mittel der Wahl. In diesem Fall reagieren die Moleküle in Lösung unter Bildung kleiner Partikel, deren Wachstum durch Lösungsmittelmerkmale gesteuert wird. Außer kugelförmigen NCs können so auch noch weitere Formen wie Tetrapoden und Stäbe allein durch die Einstellung der Wachstumsbedingungen mit hoher Gleichmäßigkeit hergestellt werden. Die Synthese findet normalerweise zwischen Raumtemperatur und 380 °C statt und nutzt organische Lösungsmittel oder Tenside, die an die Teilchen koordinieren können und auf diese Weise das Wachstum steuern und gleichzeitig die Aggregation minimieren. Dieses Verfahren

sowie die daraus resultierende Modifizierung der Partikel mit organischen Liganden sind optimal für mögliche Anwendungen, die auf optischer oder magnetischer Signalgebung beruhen (z.B. Lumineszenzsensoren sowie Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie), aber klar unzureichend für die Herstellung elektronischer Festkörperbauteile. Ein wesentlicher Nachteil dieses Syntheseweges bestand bisher darin, dass Methoden fehlten, um einzelne NCs zu ausgedehnten makroskopischen Strukturen zusammenzufügen. Problematisch war auch die „Verdrahtung“ der einzelnen Elemente zu einer integrierten Struktur, da das Hauptmerkmal der chemischen Strategie, das eine ausgezeichnete Kontrolle der Teilchengröße und -gestalt ermöglicht, (das Lösungsmittel) zugleich auch die Oberfläche passiviert.

Die Fähigkeit von NCs aus Lösung, sich zu geordneten Strukturen oder Übergittern zu organisieren, wurde erstmals 1995 für CdSe-NCs veröffentlicht.^[2] Seitdem wurde diese Methode verfeinert und auf vielfältige Materialien sowie den Aufbau komplexerer Strukturen erweitert, darunter auch Mehrkomponentenanordnungen.^[3,4] Die Aufnahmen derartiger Gitter sind verblüffend, allerdings ist die Leitfähigkeit entsprechender Materialien schlecht. Abbildung 1 A zeigt

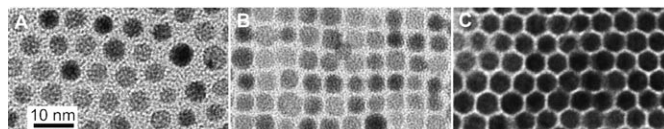
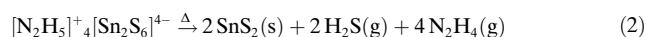
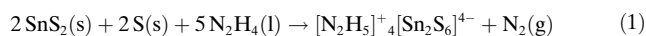


Abbildung 1. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von A) einem zweidimensionalen Au-NC-Gitter, modifiziert mit Dodecanthiol; B) einem zweidimensionalen Au-NC-Gitter, modifiziert mit $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$; C) einem dreidimensionalen Übergitter aus Au-NCs, modifiziert mit $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$. Wiedergabe aus Lit. [1] mit Genehmigung der AAAS.

warum: Der kontrastreiche NC ist von einer kontrastarmen Matrix umgeben. Diese Matrix, die Schnittstelle zwischen den Teilchen, wird vom organischen Liganden gebildet. Talapin und Murray hatten in vorangegangenen Arbeiten gezeigt, dass die Leitfähigkeit durch die Behandlung der Anordnungen mit Hydrazin drastisch verbessert werden kann.^[5] Das Hydrazin ersetzt effizient die Liganden an der Teilchenoberfläche, bringt die Teilchen so näher zusammen und erleichtert damit elektronische Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln sind dennoch besser als „Schnittstellen-blockiert“ denn als „Schnittstellen-vermittelt“ zu beschreiben.

[*] Prof. S. L. Brock
Department of Chemistry, Wayne State University
Detroit, MI 48202 (USA)
E-Mail: sbrock@chem.wayne.edu

Ein neuerer Ansatz von Talapin et al. zur Lösung dieses Problems ist so einfach wie elegant und besteht im Austausch der organischen Liganden der NCs gegen molekulare Metallchalkogenide (MMCs), die ursprünglich von Mitzi et al. zur Flüssigphasenabscheidung von Halbleiterfilmen entwickelt wurden. Das Mitzi-Verfahren beruht auf der Lösung von ausgedehnten Metallchalkogenid-Strukturen mit Chalkogen im Überschuss in reinen Hydrazinlösungen, aus denen die Hydraziniumsalze der MMCs isoliert werden können.^[6] Eine Beispielreaktion ist in Gleichung (1) gezeigt. Mitzi et al. setzen die Hydrazinlösungen der MMCs zur Bildung von Filmen durch Schleuderbeschichtung ein; durch Tempern werden einheitliche Chalkogenidschichten mit einer Dicke von etwa 50 Å in einem Vorgang erhalten, der in Gleichung (2) zusammengefasst ist. Dünne Schichten von $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$ weisen Elektronenbeweglichkeiten von mehr als $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf, wodurch sie erheblich leitfähiger sind als Schichten, die mithilfe anderer Methoden abgeschieden wurden.



Talapin et al. nutzten MMCs zur Herstellung anorganischer NCs, die mit anorganischen Liganden modifiziert sind. Zur Herstellung dieser NCs wird eine unpolare Lösung von auf herkömmliche Weise synthetisierten NCs, die mit unpolaren Gruppen modifiziert sind, (z. B. Dodecanthiol-modifizierten Goldpartikeln) mit einer Lösung von MMCs in Hydrazin oder Dimethylsulfoxid behandelt. Durch Rühren erfolgt ein Phasentransfer der NCs von der unpolaren in die polare Phase, da die MMCs die organischen Liganden ersetzen und die Partikel so in polaren Solventien löslich machen. Die Anwendungsbreite der Reaktion ist eindrucksvoll: Talapin et al. untersuchten eine ganze Reihe von NC-Zusammensetzungen und -formen wie auch MMC-Formulierungen (Abbildung 2). Anders als die üblicherweise für diesen Zweck eingesetzten Liganden sind die MMCs anionisch, wodurch negativ geladene Teilchen entstehen; diese elektrostatischen Wechselwirkungen sind für die Kolloidstabilität verantwortlich. Hervorzuheben ist, dass die NCs die für ihre Größe charakteristischen optischen Eigenschaften bewahren; dies ist ein Hinweis darauf, dass Größenquantisierungs- (bei Halbleiter-NCs) oder Oberflächenplasmonenresonanzeffekte (bei metallischen NCs) erhalten bleiben.

Wie ihre organisch passivierten Vorstufen können die MMC-modifizierten NCs zwei- oder dreidimensionale Übergitter bilden (Abbildung 1 B, C). Der Abstand zwischen den Teilchen ist allerdings erheblich kleiner (siehe Abbildung 1 A), womit Wechselwirkungen deutlich erleichtert sein sollten. Im Fall von halbleitenden CdSe-NCs führt dieser geringe Abstand infolge von quantenmechanischer Kopplung zwischen den Teilchen zu einer Rotverschiebung im Absorptionsspektrum. (Das heißt, die offenbar große Bandlücke, die durch Größenquantisierungseffekte bewirkt wird, wird enger und nähert sich damit dem Verhalten eines Volumenphasen-Halbleiters.) Im Falle von Gold ist das für die weinrote Farbe von kolloidalen Goldlösungen (und goldhal-



Abbildung 2. Lösungen von CdSe-NCs, modifiziert mit acht verschiedenen Zusammensetzungen von MMCs sowie von acht Arten von NCs, in Kombination mit dem $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Liganden (NRods = Nanostäbchen, NWires = Nanodrähte; der Farbunterschied zwischen den ersten beiden CdSe-NC-Lösungen ist auf den unterschiedlichen Teilchendurchmesser zurückzuführen (3.6 und 5.8 nm). Wiedergabe aus Lit. [1] mit Genehmigung der AAAS.

tigem Buntglas) verantwortliche Plasmonenband vollständig unterdrückt, was auf eine elektronische Delokalisierung schließen lässt.

Die beste Leitfähigkeit sollte zu erwarten sein, wenn die MMCs und die Hydrazinium-Gegenionen, die die Schnittstelle zwischen den NCs bilden, thermisch in ein leitfähiges Chalkogenid umgewandelt würden [siehe Gl. (2)]. Tatsächlich liefert das Erhitzen von $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ -modifizierten CdSe-NCs auf 200 °C CdSe-NC/ SnS_2 -Komposite, die beim Einbau in Feldeffekttransistoren annehmbare Elektronenbeweglichkeiten (um $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sowie Gating-Verhalten und Photoleitfähigkeit zeigen. Die Merkmale der Schichten hängen darüber hinaus stark von dem beim Ligandenaustausch eingesetzten Verhältnis von CdSe zu $[\text{N}_2\text{H}_5]^+_4 [\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$ ab: Hohe Konzentrationen an MMC führen zur kontinuierlichen Bildung eines SnS_2 -Films um die NCs und zu erhöhter Leitfähigkeit, da der Elektronentransfer erleichtert ist. Da sich die Merkmale der einzelnen Komponenten gut verändern lassen, sind die Optimierungsmöglichkeiten groß.

Die NC-MMC-Methode ist zwar vielversprechend, aber nur einer der Ansätze zur „Verdrahtung“ von Teilchen. Tatsächlich steht uns ein etablierter, herkömmlicher Syntheseweg für die NC-Konstruktion zur Verfügung, der ganz ohne heterogene Schnittstellen auskommt: Sol-Gel-Reaktionen. Zwar wird dieses Verfahren im Allgemeinen mit Siliciumoxid angewendet, es wurden jedoch auch einige leitfähige Oxide hergestellt, z. B. Mangan- und Vanadiumoxide sowie $\text{RuO}_2/\text{Siliciumoxid}$ -Komposite.^[7] Im Unterschied zu den oben genannten Übergittern sind die Gelstrukturen ungeordnet und bestehen aus einem Netzwerk von nanoskaligem Material mit nanometergroßen Poren. Ähnlich wie bei den Übergittern lässt sich mit dieser Methode eine erhebliche Flexibilität erreichen; die Komponenten können innerhalb des festen Netzwerks gemischt und sekundäre Phasen selektiv auf den Porenwänden abgeschieden werden. Analog zu den NC-MMC-Übergittern von Talapin et al. können sogar reine Metallchalkogenide in Gele überführt werden,^[8–10] wodurch

es möglich sein sollte, die Auswirkungen dieser komplementären Methoden auf die resultierenden Eigenschaften zu bestimmen.

Welcher Ansatz wird sich als der erfolgreichste erweisen? Die Antwort wird vom Einsatzgebiet abhängen: Sind dichte, organisierte oder lockere, unorganisierte Strukturen gewünscht? Die NC-MMC-Methode könnte sich als günstiger für dichte Schaltkreise, Transistoren, Photodioden usw. erweisen, während zu erwarten ist, dass Gelstrukturen in einzigartiger Weise für dreidimensionale Batterien und Kondensatoren geeignet sind. Eines ist jedoch offensichtlich: Schnittstellen sind entscheidend, und unsere Fähigkeit, diese Schnittstellen – ob durch physikalische oder chemische Verfahren – auf der Nanometerebene zu modifizieren, ist für die Entwicklung praktikabler Nanotechnologien von wesentlicher Bedeutung. In dieser Hinsicht sind die neuesten Befunde von Talapin et al. ein bedeutender Fortschritt.

Eingegangen am 20. Juli 2009

Online veröffentlicht am 8. September 2009

- [1] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, 324, 1417.
- [2] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335.
- [3] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Nature* **1998**, 396, 444.
- [4] S. A. Claridge, A. W. Castleman, Jr., S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen, P. S. Weiss, *ACS Nano* **2009**, 3, 244.
- [5] D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science* **2005**, 310, 86.
- [6] D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel, A. Afzali, *Nature* **2004**, 428, 299.
- [7] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourg, A. M. Lubers, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 226.
- [8] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, 307, 397.
- [9] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 801.
- [10] S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kana-tzidis, *Science* **2007**, 317, 490.