

# Elektronischer Transport durch Nanostrukturen

H. v. Löhneysen, IFP und Universität Karlsruhe; D. Beckmann, INT;  
M. M. Kappes, R. Krupke, INT und Universität Karlsruhe; M. Mayor, INT und Universität Basel;  
H. B. Weber, INT und Universität Erlangen-Nürnberg

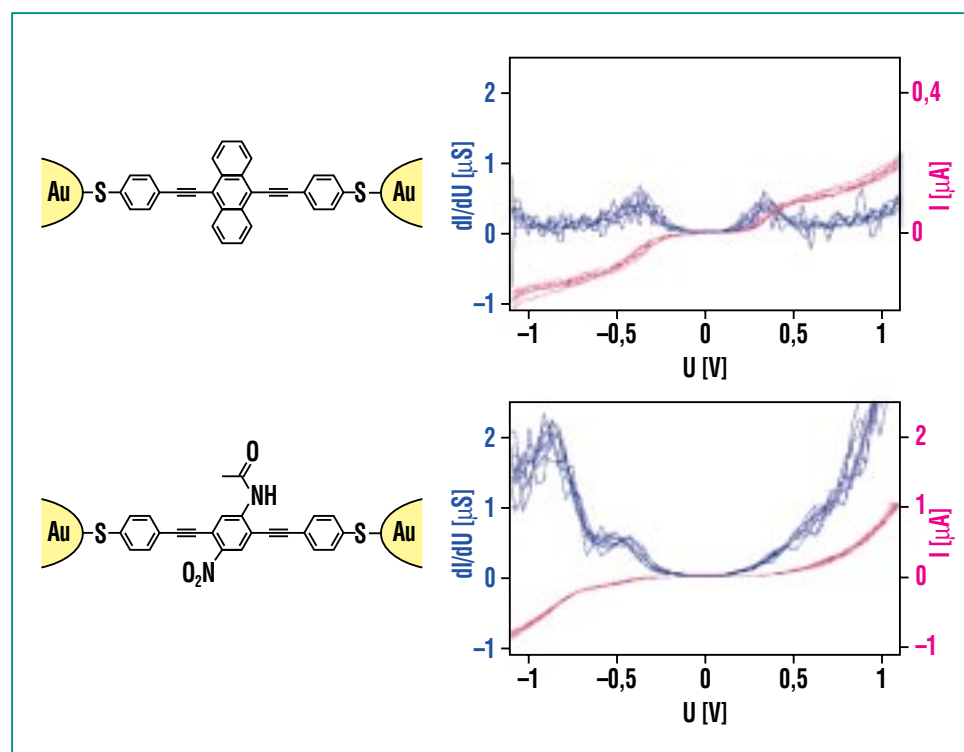
Für die elektronische Leitung in nanostrukturierten Systemen spielen drei allseits bekannte Tatsachen eine wesentliche Rolle: (1) die Ladung der Elektronen ist quantisiert,  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  As, (2) Elektronen können als Materiewellen, ähnlich wie Lichtwellen, miteinander interferieren, (3) Elektronen wechselwirken miteinander aufgrund ihrer negativen Ladung und sind über das Pauli-Prinzip – zwei Elektronen können nicht den gleichen Zustand besetzen, der in allen Quantenzahlen übereinstimmt – miteinander korreliert. Obwohl diese Tatsachen seit Beginn der Quantenmechanik bekannt sind, ist erst in den letzten 15 Jahren in weltumspannenden Forschungsaktivitäten gezeigt worden, dass hierdurch eine Vielzahl neuartiger Eigenschaften in nanoskaligen elektrischen Stromkreisen hervorgerufen werden, die in makroskopischen Metallen nicht auftreten. Als Beispiele seien nur genannt: Coulomb-Blockade, die zum Einzelelektronentransistor führt, Quanteninterferenzen von Elektronen sowie neue Typen von Anregungen in eindimensionalen Drähten.

Qualitativ neues Verhalten wird beobachtet, wenn der Strom durch einzelne Moleküle fließt. Hier muss die komplexe Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung und der starke Einfluss der Art der chemischen Bindung an die metallischen Kontakte berücksichtigt werden. Weltweit werden Kohlenstoff-Nanoröhren besonders intensiv untersucht. Der eindimensionale hybride Charakter von Kohlenstoff-Nanoröhren – festkörperähnlich entlang der Röhrenachse mit Längen bis zu vielen Mikrome-

tern und molekülähnlich im Querschnitt mit Durchmessern von wenigen Nanometern – ist ein faszinierendes Beispiel für die Fragestellungen, die auf molekularer Ebene wichtig sind, und bietet gleichzeitig eine Vielzahl möglicher Anwendungen.

Das INT – und zu einem kleineren Teil auch das IFP – arbeiten in diesem wichtigen Bereich der Nanotechnologie, um die Vielfalt der Effekte des elektronischen Transports durch Nanostrukturen zu verstehen. Die starke gegenseitige Abhängigkeit der Phänomene erfordert einen Forschungsansatz, in den die Kenntnisse von Physikern, Chemikern und Materialwissenschaftlern sowie von theoretischen und experimentellen Ar-

beitsgruppen eingebracht werden. Dabei werden neben einzelnen organischen Molekülen und Kohlenstoff-Nanoröhren auch halbleitende anorganische Cluster und metallische Nanostrukturen untersucht. Aus den vielen Arbeiten am INT will dieser Artikel einige wenige Beispiele bringen: Stromtransport durch einzelne Moleküle, Separation von metallischen und halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren sowie nichtlokaler Elektronentransport durch Nanokontakte zwischen einem Supraleiter und einem Ferromagnet. Die beiden erstgenannten Beispiele spielen auch eine wichtige Rolle für eine mögliche zukünftige molekulare Elektronik.



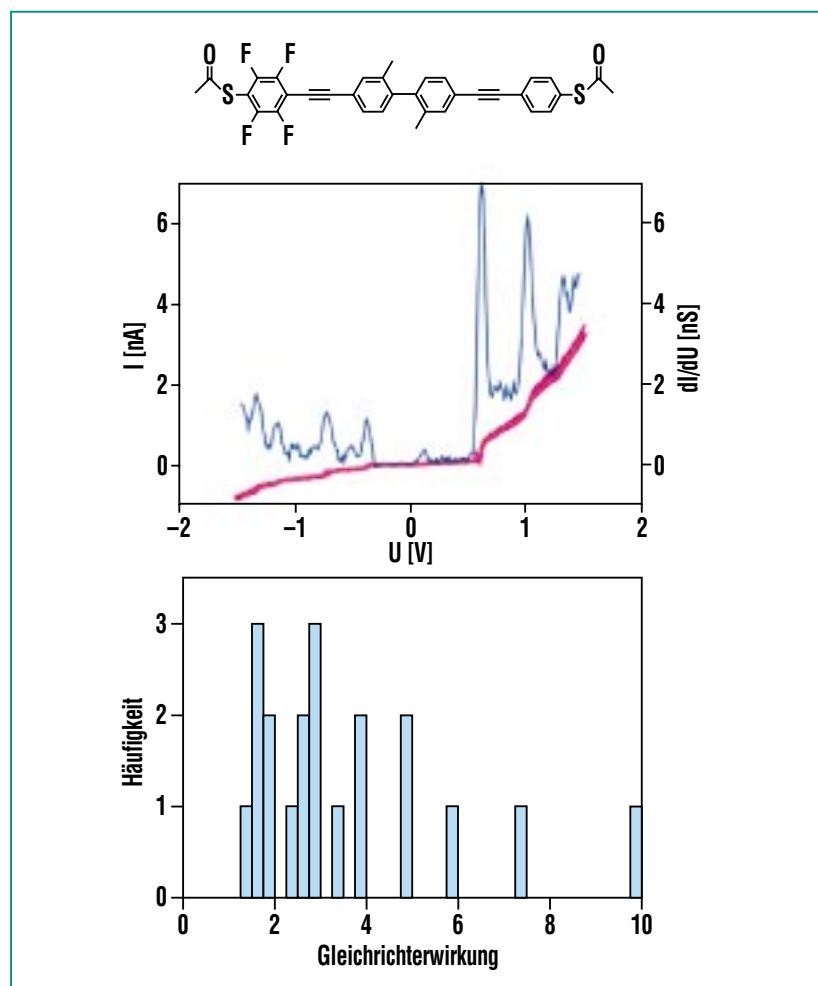
**Abb. 1:** Links: Schematische Darstellung der Bindung eines symmetrischen (oben) und asymmetrischen (unten)  $\pi$ -konjugierten Moleküls an Goldelektroden über eine S-Au-Bindung. Rechts: Strom(I)-Spannungs(U)-Kennlinien (rot) und differentieller Leitwert  $dI/dU$  (blau) der entsprechenden Konfiguration.

Einzelne Moleküle lassen sich mechanisch kontrolliert zwischen metallischen Elektroden kontaktieren (sog. „Bruchkontakte“) [1]. Dabei wird eine freitragende Nanobrücke aus Metall, z. B. aus Gold (Länge einige Mikrometer, Querschnitt etwa  $100 \times 50 \text{ nm}^2$ ), mittels Elektronenstrahlolithographie auf ein biegsames Substrat aufgebracht. Bei kontrollierter Durchbiegung des Substrats mit Hilfe einer kleinen Mechanik reißt die Brücke und öffnet sich zunehmend bei weiterer Durchbiegung. Bei Rücknahme der Durchbiegung schließt sich die Brücke wieder. Zum Kontaktieren von  $\pi$ -konjugierten Molekülen der Länge von etwa 2 nm, wie in Abb. 1 links wiedergegeben, wird die Brücke sehr weit (ca. 10 nm) geöffnet und dann ein Tropfen stark verdünnter Moleküllösung aufgebracht. Die Moleküle gehen an einem Ende aufgrund der Thiol-Endgruppen eine stabile Schwefel-Gold-Bindung mit den Kontakten ein. Dann wird die überschüssige Lösung durch Abpumpen entfernt. Allmähliches Schließen der Brücke unter Anlegen einer festen Spannung führt zu einer Zunahme des (zunächst exponentiell kleinen) Stroms, bis ein relativ stabiler Stromwert erreicht wird. In dieser Position lässt sich die Strom(I)-Spannungs(U)-Kennlinie (Abb. 1 rechts, rote Kurven) mehrere Male reproduzierbar durchfahren. Auch der differentielle Leitwert  $dI/dU$  (blaue Kurven) ist reproduzierbar. Offenbar bilden Moleküle nun einen elektrischen Pfad zwischen den Elektroden. Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen [2] ist der Unterschied der Kennlinientypen: Für das Molekül, das bezüglich einer Spiegelebene senkrecht zur Molekülebene

symmetrisch ist, beobachtet man symmetrische Kennlinien; für ein aufgrund eines elektrischen Dipolmoments längs der Molekülachse asymmetrisches Molekül beobachtet man asymmetrische Kennlinien. Diese Untersuchung legt nahe, dass nur ein einzelnes oder allenfalls wenige Moleküle den Kontakt bilden. Bei Absenkung der Temperatur auf 30 K wer-

den die Strukturen deutlich schärfer [3]. Gemeinsam mit den Theoretikern am INT wird versucht, den genauen Verlauf der I(U)-Kennlinien zu modellieren [4,5].

Schon vor vielen Jahren wurde vorgeschlagen, einzelne Moleküle auch als Dioden zu verwenden [6]. Erst kürzlich gelang am INT ein wichtiger Schritt in diese Richtung [7]. Mit dem in Abb. 2 dargestell-



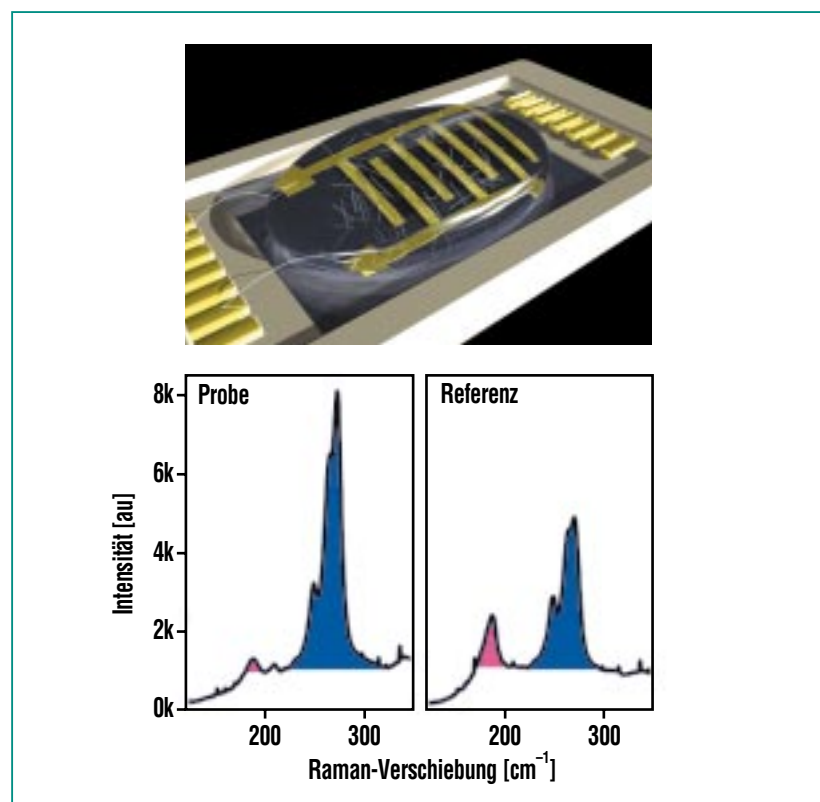
**Abb. 2: Oben: Molekül für eine molekulare Diode mit Elektronendonator (linke Hälfte) und Akzeptor (rechte Hälfte), die durch eine Barriere (gegeneinander verkürzte Phenylringe) elektronisch getrennt sind. Mitte: Strom(I)-Spannungs(U)-Kennlinie (rot) und differentzieller Leitwert (blau). Man erkennt eine deutliche Gleichrichterwirkung (stärkerer Strom bei positiver Spannungsrichtung). Unten: Histogramm der Gleichrichterwirkung.**

ten Molekül konnte eine Gleichrichterwirkung demonstriert werden. Dabei wirkt der Phenylring mit den stark elektronegativen Fluoratomen als Elektronendonator, der protonierte Phenylring als Akzeptor. Durch eine Verkippung der  $\pi$ -Elektronenebene in den beiden Hälften des Moleküls gegeneinander erhält man eine Barriere dazwischen. Die I(U)-Messungen (Abb. 2), die bei 30 K ausgeführt wurden, zeigen eine deutliche Asymmetrie mit entsprechender Gleichrichterwirkung. Diese fehlt fast vollständig in Kontrollexperimenten, bei denen beiderseits fluorierte oder beiderseits protonierte symmetrische Moleküle untersucht wurden.

Kohlenstoff-Nanoröhren stellen einen weiteren wichtigen Teil der Forschung zur molekularen Elektronik dar. An diesen eindimensionalen molekularen Nanostrukturen werden neben einer Reihe von interessanten fundamentalen Fragestellungen zum Ladungstransport auch die damit verbundenen Anwendungspotenziale für eine zukünftige nanoskalige Elektronik untersucht. Interessanterweise kommen Kohlenstoff-Nanoröhren aufgrund eines quantenphysikalischen Effektes sowohl in metallischen als auch halbleitenden Modifikationen vor, wobei sich für viele Anwendungen entweder nur der metallische oder nur der halbleitende Röhrentyp eignet. Da beide Röhrentypen unabhängig vom Produktionsverfahren stets als Gemisch vorliegen, stellt die Entwicklung eines Trennverfahrens ein wichtiges Forschungsziel dar [8]. Vor kurzem konnte am INT nun erstmals ein Verfahren vorgestellt werden, mit dem sich metallische

von halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren mittels Dielektrophorese trennen lassen [9]. Das Konzept beruht auf den unterschiedlichen Polarisierbarkeiten metallischer und halbleitender Röhren: Bringt man eine ladungsneutrale Kohlenstoff-Nanoröhre (genauer: eine einwandige Röhre) in ein elektrisches Feld, so werden Ladungen entlang der Röhrenachse verschoben und es bildet sich ein elektrischer Dipol aus. Dieser feldinduzierte Dipol wechselwirkt seiner-

seits mit dem äußeren Feld und führt zunächst zu einer Ausrichtung der Nanoröhre entlang der elektrischen Feldlinien. Ist das elektrische Feld stark inhomogen, so bewegt sich die ausgerichtete Nanoröhre entlang des Feldgradienten in Richtung zunehmender Feldstärke. In einem stark polarisierbaren Medium, etwa in wässriger Tensidlösung, kann sich die Bewegungsrichtung sogar umkehren, falls das Medium stärker polarisierbar ist als die Röhre. Auf-

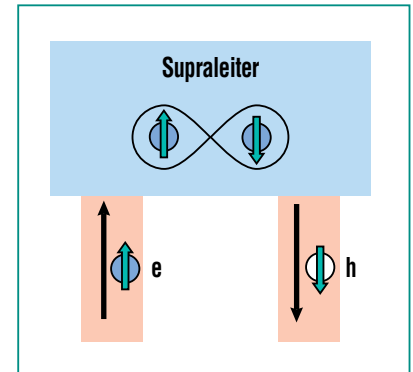


**Abb. 3: Oben: Schema des experimentellen Aufbaus: Ein Tropfen Lösungsmittel, der einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren in einer Suspension enthält, wird auf eine Elektrodenstruktur aus Gold gebracht. Durch Dielektrophorese werden unter geeigneten Bedingungen nur metallische Röhren abgeschieden. Unten: Raman-Spektren von mittels Dielektrophorese abgeschiedenen Nanoröhren (links) und Vergleichsprobe ohne Dielektrophorese (rechts). Die starke Anreicherung von metallischen Nanoröhren (blau) im Vergleich zu halbleitenden Röhren (rot) bei der mit Dielektrophorese abgeschiedenen Probe ist deutlich zu erkennen.**

grund dieses Sachverhalts und der unterschiedlichen Polarisierbarkeiten von metallischen und halbleitenden Nanoröhren bewegen sich die beiden Röhrentypen in entgegengesetzte Richtungen und werden dadurch räumlich voneinander getrennt. Der Nachweis der Trennung erfolgte mittels Raman-Spektroskopie (Abb. 3). Mittlerweile ist es gelungen, die Ausbeute des Trennverfahrens um drei Größenordnungen zu steigern und erstmals dünne Filme aus metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren herzustellen [10] – eine Entwicklung, die Kohlenstoff-Nanoröhren der Anwendung ein Stück näher bringen.

Eine der faszinierendsten Implikationen der Quantenmechanik ist das Auftreten nichtlokaler Korrelationen zwischen mehreren Teilchen, die Verschränkung. Obwohl dies schon sehr früh bekannt war und im Zusammenhang mit der Interpretation der Quantenmechanik kontrovers diskutiert wurde (Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon), ist erst in den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts der zweifelsfreie Nachweis der Verschränkung durch Experimente an Photonenpaaren gelungen. Heute dienen verschränkte Teilchenpaar-

re als Ressourcen für die Quanteninformationsverarbeitung. Während in der Quantenoptik die Erzeugung verschränkter Photonenpaare und deren Eigenschaften inzwischen gut erforscht sind, fehlen vergleichbare Experimente für Elektronenpaare in Festkörpern. Am INT ist nun der Nachweis eines Mechanismus zur Erzeugung räumlich getrennter verschränkter Elektronenpaare, der nichtlokalen Andreev-Reflexion, gelungen [11] (siehe Abb. 4). Dabei wird ausgenutzt, dass Elektronen in Supraleitern zu Cooper-Paaren gebunden sind, die bereits verschränkte Zustände darstellen. Um diese nutzbar zu machen, müssen die beiden Elektronen eines Paares räumlich getrennt werden. Dazu werden zwei ferromagnetische Nanokontakte an einen Supraleiter angebracht, deren Abstand zueinander geringer ist als die Kohärenzlänge des Supraleiters, d. h. die räumliche Ausdehnung der Cooper-Paare. Über die Magnetisierung der Ferromagneten (lange Pfeile in Abb. 4, hier für antiparallele Magnetisierung gezeigt) können die beiden Elektronen eines Cooper-Paares gemäß ihres Eigendrehimpulses (Spin, kurze Pfeile in Abb. 4) selektiert und somit



**Abb. 4: Schematische Darstellung der nichtlokalen Andreev-Reflexion: Ein Elektron wird von einem Kontakt in einen Supraleiter injiziert und als Loch mit umgekehrtem Spin in einen nahegelegenen zweiten Kontakt reflektiert. Dabei entsteht ein Cooper-Paar.**

räumlich getrennt werden. Während in konventionellen Supraleitern die Spins der Elektronen eines Cooper-Paares antiparallel sind (Singulett), werden in einigen unkonventionellen Supraleitern auch Triplett-Zustände vermutet. Neben der Erzeugung verschränkter Elektronenpaare kann die nichtlokale Andreev-Reflexion somit auch zur Untersuchung der Struktur der Cooper-Paare genutzt werden und damit Aufschluss über die Physik unkonventioneller Supraleiter geben.

## Literatur

- [1] E. Scheer und H. v. Löhneysen, *FZK-Nachrichten* 31, 149 (1999)
- [2] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H.B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* 88, 176804 (2002)
- [3] J. Reichert, H.B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Appl. Phys. Lett.* 82, 4137 (2003)
- [4] J.C. Cuevas, J. Henrich, A. Martin Rodero, A. Levy Yeyati, G. Schön, *Phys. Rev. Lett.* 88, 157001 (2002)
- [5] F. Evers, F. Weigend, M. Koentopp, *Phys. Rev. B* 69, 235411 (2004)
- [6] A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 29, 277 (1974)
- [7] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Haenisch, F. Weigend, F. Evers, H.B. Weber, M. Mayor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 8815 (2005)
- [8] R. Krupke, F. Henrich, *Adv. Eng. Mat.* 7, 111 (2005)
- [9] R. Krupke, F. Henrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes, *Science* 301, 344 (2003)
- [10] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp, F. Henrich, *Adv. Mat.* 2006, 10.1002/adma.200600134
- [11] D. Beckmann, H.B. Weber, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* 93, 197003 (2004)