

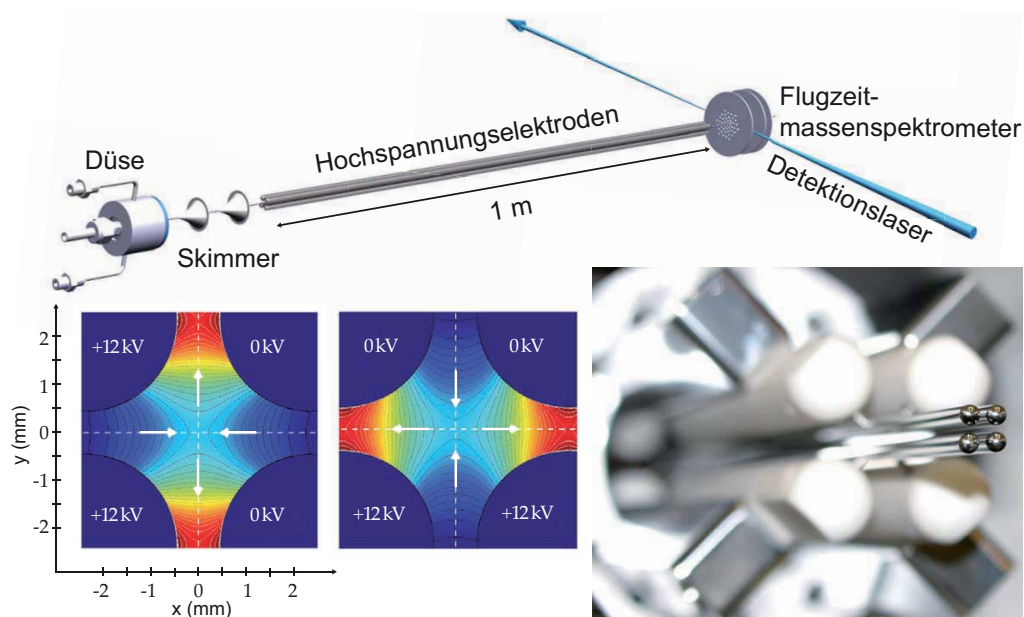


Abb. 4.

m/μ-Filter; dieser kann Konformere neutraler Moleküle räumlich voneinander trennen, indem das elektrische Feld zwischen den beiden dargestellten Konfigurationen umschaltet.

Möglichkeiten zur Kontrolle von Molekülen – von der präzisen Spektroskopie über Reaktionsdynamikuntersuchungen bis zur ultrakalten Chemie, in der Tunnelprozesse die Reaktionen dominieren.

Jochen Küpper, Gerard Meijer

Fritz-Haber-Institut

der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

jochen@fhi-berlin.mpg.de

Elektronik auf Kohlenstoffbasis

◆ Obwohl alle Kohlenstoffnanostrukturen – Fullere, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen (einzelne, isoliert vorliegende Graphitebenen) – auf einem sp^2 -Grundgerüst basieren (Abbildung 1), bewirken bereits geringfügige strukturelle Unterschiede eine erhebliche Änderung der elektronischen Eigenschaften. Zudem bestehen diese Strukturen praktisch ausschließlich aus Oberflächenatomen. Dadurch lassen sich deren elektronische Eigenschaften durch chemische Oberflächenmodifikation einstellen.

Im Folgenden sollen aktuelle Entwicklungen der molekularen Elektronik auf der Basis von Kohlenstoffnanostrukturen verschiedener Dimensionalität dargestellt werden.

Fullerene als 0D-Kohlenstoffnanostruktur

◆ Die geringe Größe der Fullerene erschwert die elektrische Kontaktierung einzelner solcher Kohlenstoffkäfige. Dennoch gelang dies bereits vor einigen Jahren, und zwar mit Nanogaps, die durch elektrisches Brechen von Goldelektroden erzeugt wurden.¹⁾ Der elektrische Ladungstransport durch einen einzelnen C_{60} -Käfig zeigt Charakteristika des

Einzelelektronentunnels, dessen Auftreten auf die beträchtliche elektrostatische Ladungsenergie des Moleküls zurückgeht. Mit einer Gate-Elektrode in der Nähe lässt sich die Anzahl der (im zeitlichen Mittel) auf dem Fulleren befindlichen Elektronen oder Löcher einstellen und somit ein Einzelmolekül-Einzelelektronen-Transistor realisieren.

Zusätzlich zu den Strompeaks, welche auf das Aufladen des C_{60} -Moleküls zurückgehen, findet man auch Signaturen inelastischer Tunnelprozesse, bei welchen es zur Anregung von Schwingungen kommt. In obengenannter Pionierarbeit¹⁾ wurde eine Anregung bei einer Energie von ~ 5 meV beobachtet, welche auf eine Schwingung des Fulleren gegen die unterliegende Metallelektrode zurückgeführt wurde. In folgenden Experimenten an einem größeren Fulleren (C_{140}) trat die Anregung intramolekularer Schwingungsmoden zu Tage.²⁾ Neuere Untersuchungen mit Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass die Streckschwingung, bei welcher sich die beiden Käfige gegeneinander bewegen (Abbildung 2), besonders stark an den Tunnelstrom koppelt.³⁾

Als alternative Technik zur Anregung von Molekülschwingungen innerhalb einzelner Fulleren-Moleküle hat sich jüngst die Rastertunnelmikroskopie bewährt.⁴⁾ Werden dabei die Fullerene durch eine ultradünne

- 1) Special Issue „Ultracold Polar Molecules: Formation and Collisions“, Eur. Phys. J. D 2004, 31, 149.
- 2) J. H. Denschlag, H.-C. Nägerl, R. Grimm, Phys. J. 2003, 3, 33.
- 3) H. L. Bethlem, G. Berden, G. Meijer, Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 1558.
- 4) B. van de Meerakker, G. Meijer, Phys. unserer Zeit 2007, 38, 128.
- 5) S. Y. T. van de Meerakker, P. H. M. Smeets, N. Vanhaecke et al., Phys. Rev. Lett. 2005, 94, 023004.
- 6) S. Y. T. van de Meerakker, N. Vanhaecke, M. P. J. van der Loo et al., Phys. Rev. Lett. 2005, 95, 013003.
- 7) J. van Veldhoven, J. Küpper, H. L. Bethlem et al., Eur. Phys. J. D 2004, 31, 337.
- 8) C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein et al., Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 1554.
- 9) M. Quack, J. Stohner, Nachr. Chem. 2006, 54, 282.
- 10) E. R. Hudson, H. J. Lewandowski, B. C. Sawyer et al., Phys. Rev. Lett. 2006, 96, 143004.
- 11) J. J. Gilijamse, S. Hoekstra, S. Y. T. van de Meerakker et al., Science 2006, 313, 1617.
- 12) H. L. Bethlem, M. R. Tarbutt, J. Küpper et al., J. Phys. B 2006, 39, R263.
- 13) www.fhi-berlin.mpg.de/mp/jochen
- 14) C. Riehn, Nachr. Chem. 2006, 54, 288.

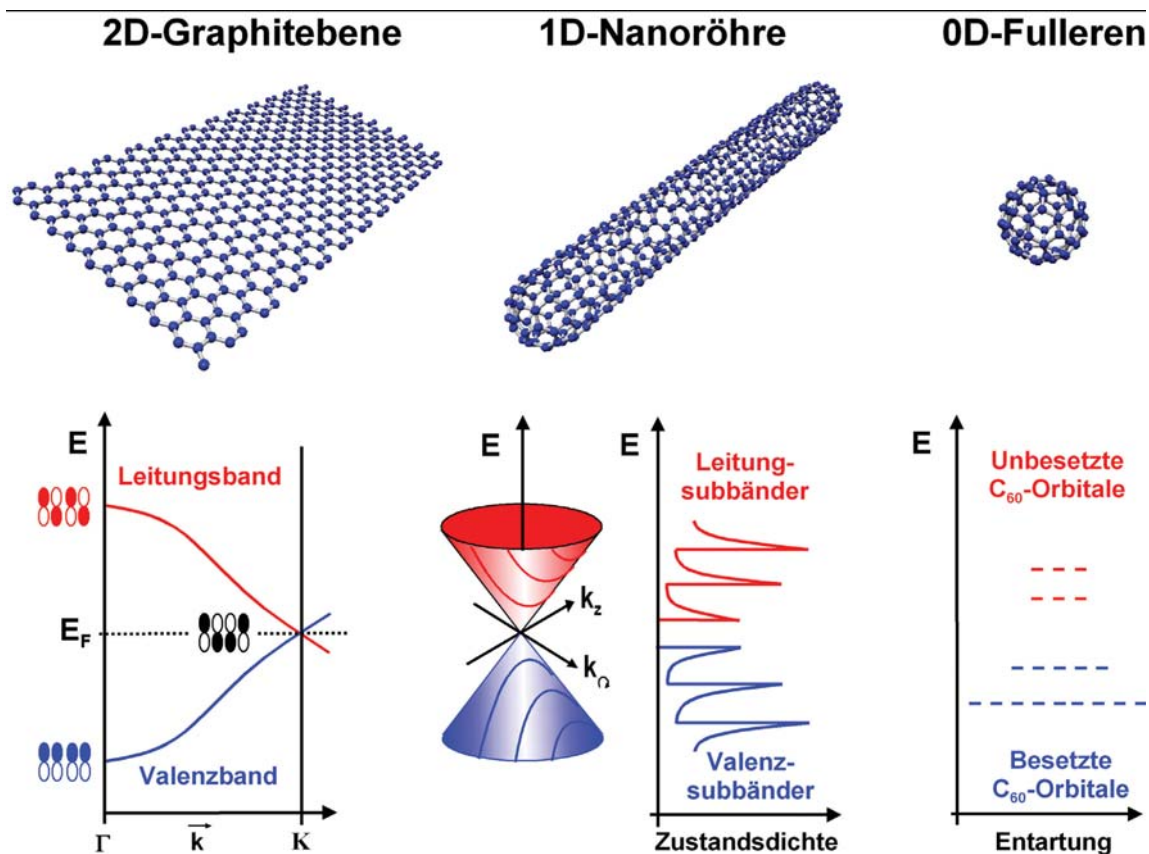


Abb. 1. Nanostrukturen verschiedener Dimensionalität basierend auf sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. In den 2-dimensionalen Graphitebenen bilden die p_z -Orbitale kontinuierliche π -Bänder, die sich am K-Punkt kreuzen. In den 1-dimensionalen Nanoröhren sind nur diskrete Energien in Umfangsrichtung erlaubt, wodurch sich kontinuierliche Subbänder in axialer Richtung ausbilden. Die 0-dimensionalen Fullerene zeigen diskrete, molekulare Energieniveaus.

Isolatorschicht, etwa NaCl, vom metallischen Substrat entkoppelt, lassen sich zugleich Fluoreszenz- und Phosphoreszenzsignale der einzelnen, elektronisch angeregten Moleküle detektieren.

Kohlenstoffnanoröhren als 1D-Kohlenstoffnanostruktur

◆ Kohlenstoffnanoröhren haben ein großes Anwendungspotenzial in der molekularen Elektronik, da sie sich aufgrund ihrer Länge im Mikrometerbereich verhältnismäßig leicht kontaktieren lassen und ihr geringer Durchmesser zugleich eine hohe Integrationsdichte gestattet. Von Bedeutung für die molekulare Elektronik sind dabei besonders die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften, die sich für Nanoröhren verschiedener Geometrie ergeben.

Der Röhrendurchmesser im Nanometerbereich führt zu diskreten,

quantisierten Energieniveaus in der Umfangsrichtung, wobei für jedes dieser quantisierten Niveaus ein komplettes Sub-Energieband in Längsrichtung entsteht (Abbildung 1). Je nach Größe und Aufrollrichtung des zugrunde liegenden Graphenblatts ist die resultierende Nanoröhre entweder halbleitend oder metallisch. In Analogie zum Hückel-Modell sind metallische Nanoröhren formal äquivalent zu antiaromatischen Systemen, bei denen nicht bindende elektronische Niveaus oder Subbänder in der Nähe der Fermi-Energie besetzt sind, wodurch die Bandlücke verschwindet.⁵⁾ Für halbleitende Nanoröhren hingegen liegt eine Energielücke zwischen den Subbändern vor.

Statistisch sind etwa ein Drittel aller möglichen Kohlenstoffnanoröhren metallisch und zwei Drittel halbleitend. Bislang ist es

nicht gelungen, ausschließlich eine bestimmte Röhrenart zu synthetisieren. Dies ist eines der größten Hindernisse für die Entwicklung elektronischer Bauelemente. Halbleitende Nanoröhren sind besonders interessant, da sich deren Leitfähigkeit durch äußere Einflüsse wie elektrische Felder, lokale Beleuchtung oder chemische Manipulation kontrollieren lässt.

Entscheidende Parameter bei der elektrischen Kontaktierung der Nanoröhren sind die energetischen Lagen der Fermi-Niveaus des Kontaktmaterials und der Nanoröhren. Bei unterschiedlicher Lage der Fermi-Niveaus kommt es bei der Kontaktierung zu einem Ladungstransfer, der sich im Energieniveauschema in einer Bandverbiegung widerspiegelt (Abbildung 3a, S. 308). Die dabei an den Kontakten gebildeten Energiebarrieren (Schottky-Barrieren) beeinflussen den elektrischen

Ladungstransport wesentlich. Bei einem Nanoröhren-Feldeffekttransistor (FET) verändert eine Gatespannung die Höhe dieser Barrieren und schaltet somit zwischen Zuständen hoher und geringer Leitfähigkeit. Im Fall eines ambipolaren FET führt eine negative Gatespannung zu einer Löcherleitung durch das Valenzband (p-Regime, Abbildung 3b), während durch ein positives Gate Elektronenleitung durch das Leitungsband eingestellt werden kann (n-Regime, Abbildung 3c).

In den letzten Jahren sind an solchen Nanoröhren-FETs Untersuchungen zur Bestimmung der lokalen Bandverbiegung bei unterschiedlichen Bias- und Gatespannungen durchgeführt worden. Dabei hat sich ein bildgebendes Verfahren bewährt, bei dem der Photostrom in Abhängigkeit von der lokalen Beleuchtung gemessen wird.⁶⁾ Dazu wird ein FET in ein konfokales Mikroskop integriert und mit Piezostellelementen schrittweise durch den Lichtfokus (Durchmesser $\sim 0,5\mu\text{m}$) gefahren (Abbildung 3d). Die lokale Bandverbiegung entlang der halbleitenden Röhre kann dann aus dem ortsabhängigen Photostrom abgeschätzt werden.^{7,8)} Während ein hohes Signal auf eine starke lokale Bandverbiegung hindeutet, können die breiten Signale durch ausgedehnte Schottky-Barrieren erklärt werden. Aus den in Abbil-

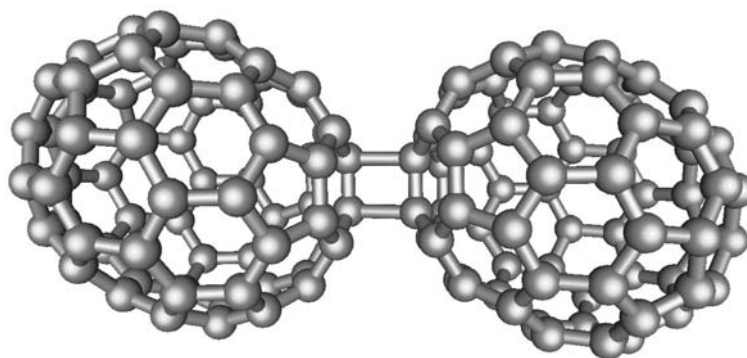


Abb. 2. Darstellung der Schwingungsmoden in C_{140} , bei welcher sich die beiden Käfige gegeneinander bewegen. Die berechnete Energie dieser Mode beträgt 11 meV.

dung 3e und 3f gezeigten Photoleitfähigkeitsbildern folgt, dass die Bandverbiegung im Valenzband stärker ist als im Leitungsband. Dieser Unterschied geht sehr wahrscheinlich darauf zurück, dass die Nanoröhren durch chemische Umgebungseinflüsse (z. B. adsorbierte Sauerstoffmoleküle) positiv dotiert sind. Während diese Dotierung zu einer räumlich sehr eng begrenzten Schottky-Barriere für die p-Leitung führt (W_{dop}), wird die Schottky-Barriere für die n-Leitung ausschließlich durch die angelegte Gatespannung kontrolliert und ist daher deutlich breiter (W_{eff}).

Einzelne Graphitebenen als 2D-Kohlenstoffnanostruktur

◆ Erste Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Graphen wurden 2004 an Proben durchgeführt, die durch mechanische Ex-

folierung (Abblätterung) von HOPG (hoch orientiertes pyrolysiertes Graphit) gewonnen wurden.⁹⁾ Mittlerweile sind optische Mikroskopiemethoden gut etabliert, um einzelne Graphenlagen auf Substratoberflächen eindeutig identifizieren zu können.¹⁰⁾

Das Exfolierungsverfahren besitzt jedoch den Nachteil einer sehr geringen Ausbeute – typischerweise werden auf einer Substratoberfläche von einigen Quadratmillimetern nur wenige solcher Monolagen gefunden. Die Gewinnung makroskopischer Mengen an Graphen könnte hingegen durch chemische Methoden gelingen. Erste Erfolg versprechende Schritte in diese Richtung wurden vor kurzem durch die chemische Reduktion von Graphenoxid, welches durch Oxidation von Graphit in größerem Maßstab zugänglich ist, unternommen.^{11,12)} Allerdings ist das solchermaßen gewonnene Graphen nicht perfekt, da während der Graphitoxidation auch einige Kohlenstoffatome entfernt werden, wodurch eine löchrige Monolage resultiert. Für die (Feld-effekt-)Mobilität der Ladungsträger in Graphen findet man im Vergleich zu klassischen organischen Halbleitern hohe Werte von mehreren $1000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur.¹³⁾

Eine hervorragende Eigenschaft von Graphen besteht darin, dass die sehr großen Ladungsträgermobilitäten bis zu hohen Dotierungsgraden aufrechterhalten bleiben, wie aus Gate-abhängigen Messungen hervorgeht.⁹⁾ Graphen eig-



Marko Burghard, Jahrgang 1967, studierte Chemie und Biochemie in Stuttgart und Tübingen. Nach der Promotion im Jahre 1996 bei

Klaus von Klitzing am Stuttgarter Max-Planck-Institut für Festkörperforschung arbeitete er dort als Postdoktorand; im Jahr 2000 wechselte er in die Abteilung von Klaus Kern. 2007 habilitierte er sich in physikalischer Chemie an der Univ. Siegen. Forschungsinteressen: Elektrische und optische Eigenschaften eindimensionaler Nanostrukturen und deren Anwendungen in der Nanoelektronik und chemischen Sensorik.



Alf Mews, Jahrgang 1964, studierte Chemieingenieurwesen in Aachen und Chemie in Siegen. Er promovierte 1994 in Berlin bei Horst Weller

und verbrachte einen Postdoktoranden-aufenthalt bei Paul Alivisatos in Berkeley. Anschließend habilitierte er sich 2003 in Mainz bei Thomas Basché. Seit 2004 ist er Professor für Physikalische Chemie an der Univ. Siegen. Sein Arbeitsgebiet ist die Herstellung und Charakterisierung komplexer Nanostrukturen, wobei spektroskopische und mikroskopische Methoden zur Untersuchung einzelner Nanostrukturen im Vordergrund stehen.

net sich jedoch nur bedingt als leitender Kanal von Feldeffekt-Transistoren, da sich der Transistorstrom aufgrund der verschwindenden Bandlücke nicht vollständig ausschalten lässt. Eine solche Lücke kann durch Einschränkung einer Dimension des Graphens eingeführt werden, wie anhand von Graphenbändern mit einer Breite von einigen 10 nm nachgewiesen werden konnte.¹⁴⁾ Die dabei gefundene Bandlücke betrug maximal 30 meV, was für eine Transistoranwendung bei Raumtemperatur noch deutlich zu niedrig ist. Chemische Funktionalisierung des Graphens könnte in Zukunft größere Bandlücken zugänglich machen.¹⁵⁾

Graphen ist aufgrund seiner elektrischen Eigenschaften und großen Oberfläche ein nahezu idealer Baustein für chemische Nanosensoren. Vor kurzem wurde demonstriert, dass eine Graphenmonolage den hochsensitiven Nachweis von Gasmolekülen gestattet.¹⁶⁾ Das Detektionsprinzip beruht dabei auf einem Ladungstransfer zwischen den adsorbierten Molekülen und dem Graphen, wodurch sich der elektrische Widerstand des letzteren

ändert. Auf diese Weise gelang es sogar, ein einzelnes NO_2 -Molekül anhand seines elektrischen Signals nachzuweisen.

Eine interessante Weiterentwicklung wäre der Aufbau von Arrays aus solchen Sensoren, um die Ansprechzeit zu verringern. Zugang zu solchen Arrays könnte über ein vor kurzem entwickeltes Verfahren gelingen, in welchem ein strukturierter Stempel Graphenschichten aus einem Graphitsubstrat ausschneidet und anschließend unter Druck auf eine Substratoberfläche überträgt.¹³⁾ Durch chemische Modifizierung sollte es darüber hinaus möglich werden, die Selektivität der Sensoren zu erhöhen. Für dieses Ziel könnte auf Erfahrungen mit Sensoren auf der Basis von Kohlenstoffnanoröhren zurückgegriffen werden, für welche z. B. elektrochemische Funktionalisierungsmethoden mittlerweile gut etabliert sind.¹⁷⁾

Alf Mews, Marko Burghard
Universität Siegen
M.Burghard@fkf.mpg.de
mews@chemie.uni-siegen.de

- 1) H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature* 2000, 407, 57.
- 2) A. N. Pasupathy, J. Park, C. Chang et al. *Nano Lett.* 2005, 5, 203.
- 3) C. T. C. Chang, J. P. Sethna, A. N. Pasupathy, J. Park, D. C. Ralph, P. L. McEuen, *Phys. Rev. B* 2007, 76.
- 4) P. Brodard, *Chimia* 2007, 61, 613.
- 5) E. Joselevich, *ChemPhysChem* 2004, 5, 619.
- 6) K. Balasubramanian, Y. W. Fan, M. Burghard et al. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 2400.
- 7) M. Freitag, J. C. Tsang, A. Bol, D. N. Yuan, J. Liu, P. Avouris, *Nano Lett.* 2007, 7, 2037.
- 8) E. J. H. Lee, K. Balasubramanian, J. Dorf-müller et al. *Small* 2007, 3, 2038.
- 9) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Science* 2004, 306, 666.
- 10) S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, F. Beltram, *Nano Lett.* 2007, 7, 2707.
- 11) C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner et al., *Nano Lett.* 2007, 7, 3499.
- 12) S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Letters* 2007, 7, 3394.
- 13) X. Liang, Z. Fu, S. Y. Chou, *Nano Lett.* 2007, 7, 3840.
- 14) M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98.
- 15) Z. F. Wang, Q. X. Li, H. X. Zheng et al., *Phys. Rev. B* 2007, 75.
- 16) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nat Mater* 2007, 6, 652.
- 17) K. Balasubramanian, M. Burghard, *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 385, 452.

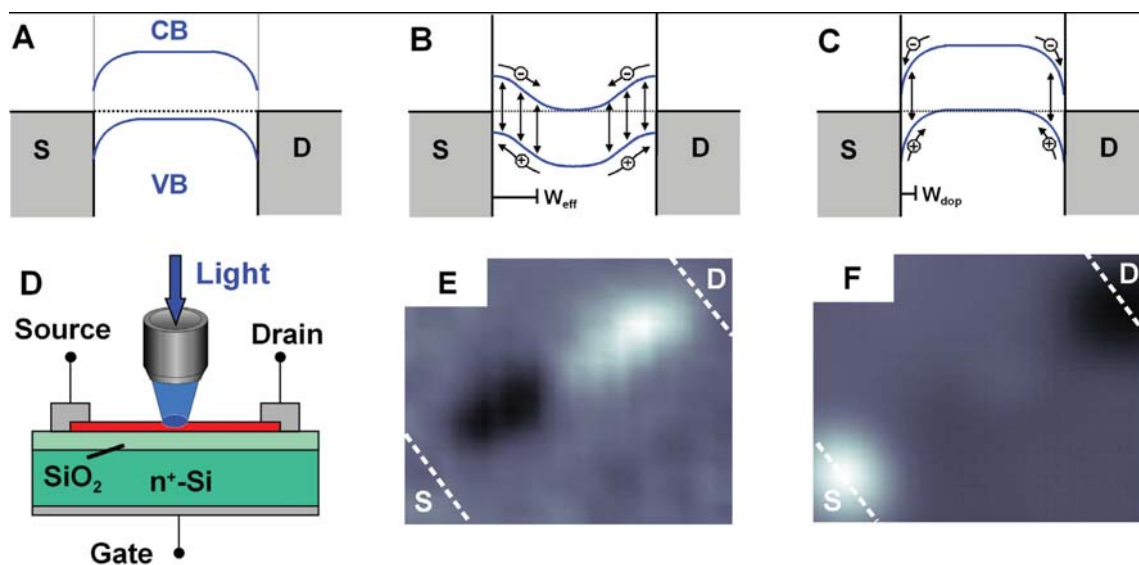


Abb. 3. Verhalten eines Nanoröhren-Feldeffekttransistors bei lokaler, optischer Beleuchtung.

a) Während der Anbringung von Source (S) und Drain (D) kommt es zur Ausbildung von Schottky-Barrieren an den Kontakten. Diese Barrieren können durch Anlegen einer Gatespannung moduliert werden. Dabei kommt es b) zur Elektronenleitung im Fall positiver Gatespannung oder c) zur Lochleitung unter negativer Gatespannung. d) Der Verlauf der Bandverbiegung kann durch lokale Photoströmmessungen ermittelt werden. Die den Transistorkanal bildende halbleitende Röhre zeigt unterschiedliche Bandprofile im n- (e) und p-Regime (f).