

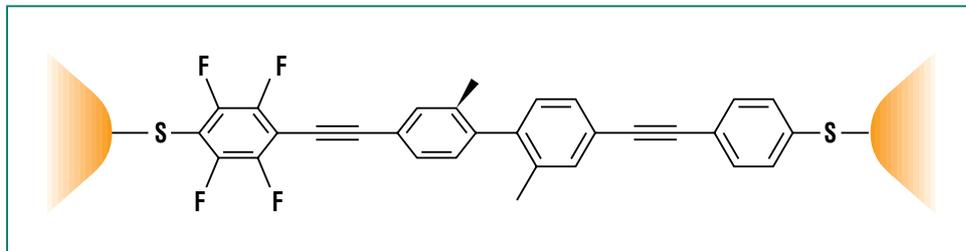
# Theorie des Elektronentransportes durch molekulare Drähte

F. Evers, A. D. Mirlin, D. G. Polyakov, P. Wölfle, INT und Institut für Theorie der kondensierten Materie der Universität Karlsruhe

## Einleitung

Die amerikanische Firma Zetta-Core Inc. hat vor kurzem damit begonnen, ein Bauelement aus einem Molekülkomplex aufzubauen, einen Speicherchip, der im Jahre 2006 auf den Markt kommen soll [1]. Auf Dauer soll damit der Tatsache begegnet werden, dass die fortschreitende Miniaturisierung auf der Grundlage der Silizium-Technologie bei gleichbleibendem Tempo in 10 bis 20 Jahren an ihre physikalischen Grenzen stoßen wird. Die Speicherung einer Information, eines „bits“, erfolgt in diesem Chip durch Moleküle, oder genauer durch eine „self assembled monolayer“ von etwa 1000 Molekülen, die über einen inneren Freiheitsgrad verfügen, der 1 und 0 repräsentieren kann. Eine Miniaturisierung dieses Speicherchips lässt sich dadurch erreichen, dass immer weniger und am Ende nur noch ein einziges Molekül zur Speicherung eines bits benötigt werden. Vor diesem Hintergrund verliert die Vorstellung von einem Computer, dessen integrierte Schaltungen wenigstens teilweise durch (Makro-) Moleküle realisiert werden, etwas von ihrem utopischen Charakter. Im Gegenteil, die Erforschung von Molekülen und molekularen Drähten, z.B. im Bezug auf ihre Eigenschaften als (Informations-) Transportschienen, ist nicht nur von fundamentalem wissenschaftlichen Interesse, sondern besitzt auch großes technologisches Potential.

Das Medium, dessen Fluss durch das Molekül in der Praxis am einfachsten zu kontrollieren und zu

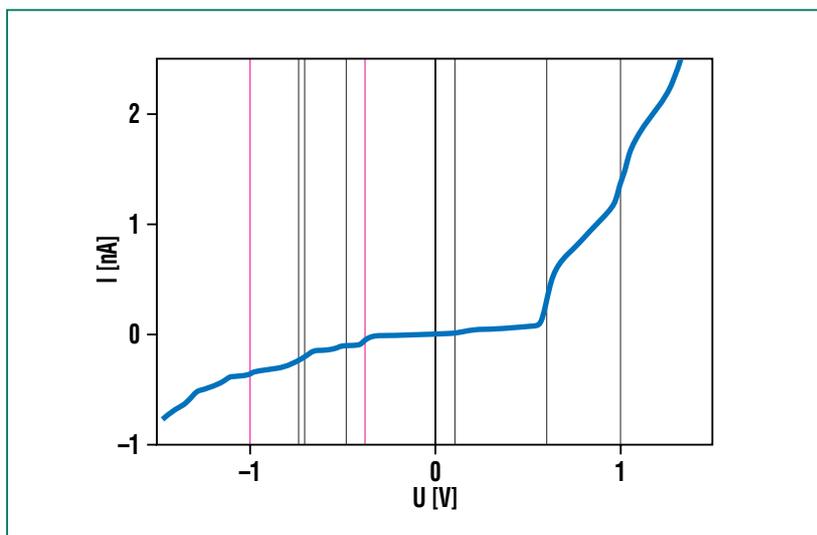


**Abb. 1: Ein von M. Mayor und M. Elbing entworfenes und synthetisiertes Molekül [3]. Die für „Bruchkontakt-Messungen“ typischen Gold-Elektroden sind orangefarben angedeutet.**

modulieren ist, ist die elektrische Ladung (es wird aber auch der Transport von quantisiertem Drehimpuls, dem Spin, im Rahmen von „Spintronics“ intensiv erforscht). Deswegen konzentriert sich eine weltweit wachsende Anzahl von experimentellen Gruppen zunächst auf die Messung der Strom-Spannungskennlinie (I-V) einzelner Makromoleküle, die im Idealfall einen präzisen Fingerabdruck des zugrunde liegenden Moleküls liefert. Zum Kontaktieren einzelner

Moleküle mit Längenabmessungen unterhalb weniger Nanometer (z.B. das in Abb. 1 gezeigte Molekül) eignet sich ein mechanisch kontrollierter Bruchkontakt (MCB), der entsteht, wenn ein lithographisch definierter, dünner Golddraht unter kontrollierter mechanischer Verformung (Dehnung) zerbricht [2]. Ein Beispiel für das Resultat einer solchen Messung ist in Abb. 2 dargestellt.

Längere Moleküle passen zwar nicht mehr in den Bruchkontakt,



**Abb. 2: Strom-Spannungskennlinie des Moleküls (blau), siehe Abb. 1, gemessen mit einem mechanisch kontrollierten Bruchkontakt aus Gold [3]. Die vertikalen schwarzen (roten) Linien deuten die von der Theorie reproduzierten (nicht reproduzierten) Stufenpositionen an [3].**

lassen sich aber durch gezielte Manipulation mit einem atomaren Kraftmikroskop (AFM) direkt mit zwei Elektroden, die z.B. durch dünne Golddrähte realisiert sein können, verbinden.

Um die in Abb. 2 gezeigte I-V-Charakteristik im Detail zu studieren, können quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden. Davon soll im nächsten Abschnitt die Rede sein. Im zweiten Teil dieses Artikels werden wir uns den Kohlenstoff-Nanoröhrchen zuwenden. Dabei handelt es sich um lange (eindimensionale) Makromoleküle, siehe Abb. 1 im Beitrag von R. Krupke und F. Henrichs, Seite 41 in dieser Ausgabe. Hier lassen sich die Transporteigenschaften nicht mehr länger im Bild einzelner Molekülorbitale verstehen und nicht nur das: die Tatsache, dass die Elektronen gleichzeitig der Fermi-Statistik genügen müssen und eine untereinander abstoßende Wechselwirkung haben, führt zu einem qualitativ anderen Zustand der Materie: die Fermi-Flüssigkeit verwandelt sich in eine Luttinger-Flüssigkeit.

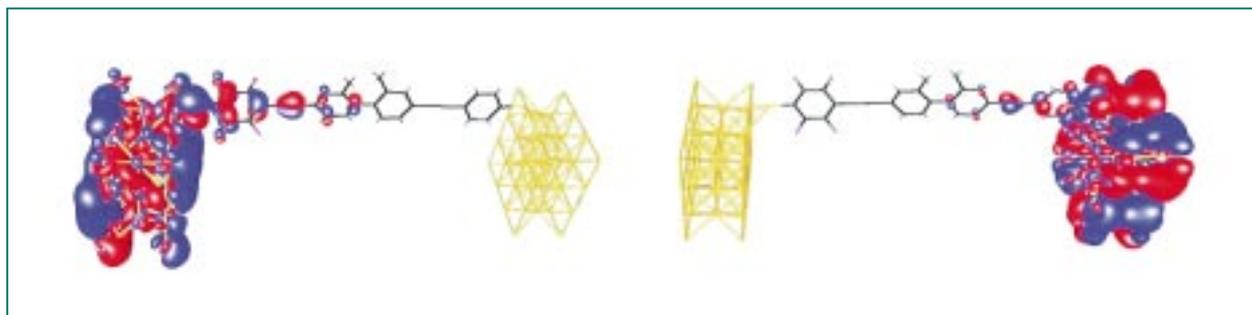
### Theorie des Stromtransportes durch ein Molekül im Bruchkontakt

Die Transporteigenschaften eines kontaktierten, d.h. chemisch an die Elektrode gebundenen, Moleküls lassen sich nicht unabhängig von der Natur des Kontaktes verstehen. Die den Strom tragenden Zustände sind Hybride aus Molekül und Elektrodenzuständen und daher muss eine vollständige Beschreibung des Transportes auch die Zuleitungen mit einbeziehen. Eine weitere Herausforderung besteht darin, dass auf dem Molekül die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander die Energie und die räumliche Gestalt der elektronischen Zustände wesentlich mitbestimmt. Korrelationseffekte spielen eine viel größere Rolle als z.B. in einfachen Metallen und müssen ebenfalls mit in die Theorie einbezogen werden.

Unter Maßgabe dieser Randbedingungen können nur mit modernsten Verfahren der Quantenchemie, kombiniert mit einer physikalischen Transporttheorie, noch korrekte Berechnungen für reale Moleküle durchgeführt wer-

den. Ein Beispiel dafür, was derartige Rechnungen leisten können, wird mit den Abbildungen 2 und 3 gegeben. Es demonstriert, wie die Position der Stufen, die in der experimentellen Strom-Spannungs-Kennlinie, Abb. 2, zu sehen sind, approximativ berechnet werden können.

Abb. 3 zeigt die Wellenfunktionen, die zu den beiden untersten unbesetzten Zuständen des kontaktierten Moleküls, Abb. 1, gehören. Sie sind jeweils entweder auf seiner linken oder rechten Seite angesiedelt. Mit dieser Beobachtung lässt sich die Stufenbildung in der Kennlinie verstehen: Bei angelegter Spannung werden beide Zustände in ihrer Energie verschoben, allerdings wegen der verschiedenen räumlichen Lage in unterschiedliche Richtungen. Der gleiche Sachverhalt trifft genauso auch für die besetzten atomaren Orbitale zu. Wenn die Spannung im Experiment nun hochgefahren wird, dann beginnt die Energie der Molekülorbitale sich gegeneinander zu verschieben. Sobald ein besetztes Orbital von unten nach oben an einem unbesetzten Orbital vorbeifährt, ist ein zusätzlicher



**Abb. 3:** Niedrigste unbesetzte Orbitale des in Abb. 1 gezeigten Moleküls. Die gelb gezeichnete Gitterstruktur deutet den Teil der Goldelektroden an, der in die Quantenchemie-Rechnung (TURBOMOLE, Quantum Chemistry Group Karlsruhe University and INT) mit einbezogen wurde. Blaue und rote Zonen unterscheiden sich durch das Vorzeichen der Wellenfunktion [3].

Stromkanal eröffnet, weil ein Elektron nun von der einen Seite des Moleküls in einen energetisch günstigeren Zustand auf der anderen Seite hinüberwechseln kann. Der Stromfluss nimmt zu und die Kennlinie weist eine Stufe auf.

Die Verschiebung der molekularen Energieniveaus mit zunehmender Spannung kann numerisch berechnet werden. Aus derartigen Rechnungen lassen sich die zu erwartenden Stufenpositionen rekonstruieren. Das Resultat ist in Form von vertikalen Linien ebenfalls in Abb. 2 gezeigt. Sieben der neun in der Spannung zuunterst liegenden Stufen werden von diesem Verfahren quantitativ richtig reproduziert. Diese Arbeit macht zum ersten Mal die individuelle Signatur eines Moleküls, seinen „Fingerabdruck“, in einer Leitwertmessung deutlich sichtbar.

Von diesem Erfolg darf man sich allerdings nicht darüber hinwegtäuschen lassen, dass noch viele weitere Herausforderungen bewältigt werden müssen, bevor eine detaillierte Interpretation des Transportes von Ladung durch einzelne Moleküle erreicht ist. Dazu gehört zum Beispiel ein verbessertes Verständnis der Höhe der Stufen, die die Kennlinie aufweist. Um das Potential, das die technologische Anwendung von einzelnen Molekülen als funktionelle Einheiten bergen könnte, eines Tages effektiv auszuschöpfen, muss sicher noch Erhebliches an den Grundlagen unseres Wissens in diesem Bereich verbessert werden.

### Theorie des Elektronentransports durch eindimensionale „Quantendrähte“

Bei den im letzten Abschnitt betrachteten Einzel-Molekül-Systemen waren die elektrischen Zuleitungen metallische Kontakte und Drähte, die bereits groß genug waren, so dass der Elektronentransport darin nur unwesentlich von Quanteneffekten beeinflusst wird. Es stellt sich die Frage, ob man nicht auch die Zuleitungen durch einzelne Makromoleküle ersetzen könnte. Damit wäre dann vielleicht eine molekulare Elektronik zu realisieren, deren Bausteine nur noch geeignete Einzelmoleküle wären. Die Eigenschaften der Leitungselektronen in einer streng eindimensionalen Konfiguration werden ebenfalls stark durch die Coulomb-Wechselwirkung bestimmt, die hier aber zu kollektiven Phänomenen im Transport führt. Es entsteht ein neuartiger Zustand von Materie, die so genannte „Luttinger-Flüssigkeit“, benannt nach J. Luttinger, einem Pionier dieses Gebiets.

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte bei der Herstellung geeigneter elektrisch leitender Makromoleküle erzielt. Dies sind insbesondere Kohlenstoff-Nanoröhren [4], die man sich durch Aufwickeln von einatomigen Graphitschichten in dünne Zylinder von etwa einem Nanometer Durchmesser entstanden denken kann. Man unterscheidet einwandige und mehrwandige Nanoröhren, deren Länge in aktuellen Experimenten bis zu 1 mm erreichen kann. Je nach

Helizität der Wicklung lassen sich metallische oder halbleitende Leitungseigenschaften erzielen, wobei die Fermi-Energie entweder in den Bereich einer Energielücke fällt oder die obersten teilweise besetzten Energiebänder an zwei Punkten im Impulsraum schneidet. Die Nanoröhren lassen sich mit metallischen Kontakten verbinden, wobei der Übergangswiderstand klein, von der Größenordnung des Quantums des elektrischen Widerstands ( $h/2 e^2 \approx 12.6 \text{ k}\Omega$ ) ist.

Man könnte versucht sein, Nanoröhren als „Wellenleiter“ für Elektronen aufzufassen, vergleichbar mit optischen Wellenleitern. Der grundlegende Unterschied zwischen Elektronen und Photonen besteht jedoch in der Wechselwirkung der Elektronen über die Coulombabstoßung. In zwei und drei Dimensionen sind die möglichen Wechselwirkungsprozesse durch das Pauli-Prinzip stark eingeschränkt, so dass sie effektiv nur eine geringe Restwechselwirkung miteinander aufweisen („Fermi-Flüssigkeit“). In einer Dimension existiert eine solche Einschränkung nicht und bereits für beliebig schwache Wechselwirkung tritt ein qualitativ neues Verhalten ein („Luttinger-Flüssigkeit“). So wird z.B. ein über einen Tunnelkontakt in einen Nanodraht gebrachtes Elektron durch eine Wolke von „Teilchen-Loch“-Anregungen abgeschirmt. Die Wechselwirkung induziert starke Ladungs- und Spinkorrelationen, die z.B. zu einem verschwindenden elektrischen Leitwert des Nanodrahts im Limes tiefer Temperaturen führen, selbst dann, wenn nur eine einzige Störstelle mit ab-

stoßender Wechselwirkung vorhanden ist.

Von besonderem Interesse sind die Transporteigenschaften einer Luttinger-Flüssigkeit mit eingebetteten Nanostrukturen, wie etwa einem Quantenpunkt, der z.B. durch Anbringen von zwei Knicken in einer Nanoröhre erzeugt werden kann. Eine theoretische Beschreibung dieses Systems zeigt, dass in Abhängigkeit der Systemparameter ein reichhaltiges Spektrum an Verhalten auftreten kann [5]. Dieses lässt sich zurückführen auf die Streuung der Elektronen an Oszillationen der Ladungsdichte, die von Störstellen erzeugt werden, und die räumlich nur langsam (mit 1/Abstand) abklingen. Eine Beschreibung dieser Effekte erforderte die Entwicklung neuer theoretischer Methoden vom Typ der Renormierungstheorie.

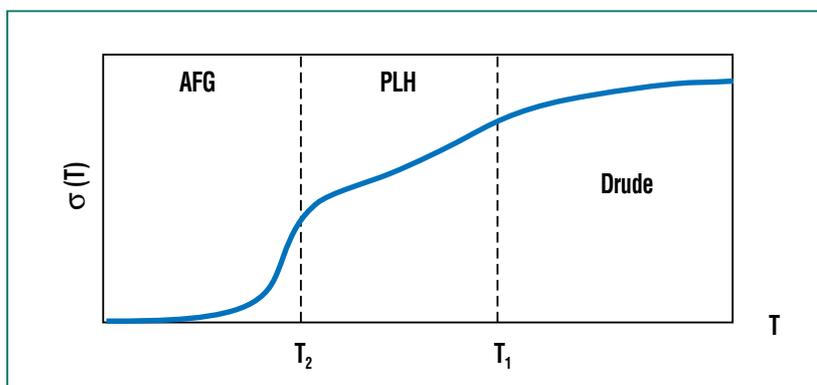
Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich zwar sehr gut definiert, aber doch nicht völlig perfekt herstellen. Längere Nanoröhren enthalten eine Zahl statistisch verteilter Störstellen und bilden damit ein „ungeordnetes System“. Die ent-

sprechende mittlere freie Weglänge ist etwa  $1 \mu\text{m}$  oder sogar weniger. Die quantenmechanische Interferenz vielfach gestreuter Elektronen führt in einer Dimension zur sog. „Anderson-Lokalisierung“, d.h. zur Bindung jedes Elektrons in einem bestimmten Raumbereich. Die Lokalisierungslänge ist in eindimensionalen Systemen durch die mittlere freie Weglänge gegeben. Bei Vernachlässigung der Wechselwirkung wäre die elektrische Leitfähigkeit eines hinreichend langen Quantendrahts auch bei endlichen Temperaturen exponentiell klein. Inelastische Prozesse auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung zerstören jedoch die Quantenkohärenz und damit die Lokalisierung, so dass elektrische Leitung möglich wird. Eine ähnliche Wirkung hat die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen, allerdings erst bei etwas höheren Temperaturen. In Abb. 4 sind verschiedene Temperaturbereiche dargestellt, in denen jeweils ein sehr verschiedenes Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit gefunden wird [6]. Bei hohen Temperaturen ( $T > T_1$ )

wird die Lokalisierung fast vollständig zerstört und die Leitfähigkeit wird durch die bekannte Drude-Formel gegeben, wenn auch mit einer Relaxationszeit, die sich aus temperaturabhängigen abgeschirmten Störstellenpotentialen berechnen lässt. Bei etwas tieferen Temperaturen ( $T_3 < T < T_1$ ) ist Transport nur noch durch „Hüpfen“ zwischen benachbarten lokalisierten Zuständen möglich und die Leitfähigkeit folgt einem Temperatur-Potenzgesetz („power-law hopping“). Bei noch tieferen Temperaturen ( $T < T_3$ ) findet man eine sehr starke Unterdrückung der Leitfähigkeit („Anderson-Fock-Glas“), wie bei einem Metall-Isolator-Übergang, jedoch bei endlicher Temperatur. Es wird interessant sein, diese neuen Voraussagen der Theorie [6] zu einem bislang ungelösten Problem mit zukünftigen experimentellen Daten zu vergleichen.

### Ausblick

Eine theoretische Beschreibung des Elektronentransports in molekularen Schaltungen ist zurzeit erst ansatzweise, für einfache Systeme, möglich. Am INT des Forschungszentrums wird an diesem Problem weiter intensiv gearbeitet. Es werden zwei sich ergänzende Stoßrichtungen verfolgt: (1) Die weitere Entwicklung des qualitativen Verständnisses von Elektronentransport in eingeschränkten Dimensionen unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und von Unordnung, mit analytischen Methoden. Hier wurden gerade in der letzten Zeit große Fortschritte erzielt [6]; (2) Die Entwicklung eines neuen Näherungsschemas



**Abb. 4: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Luttinger-Flüssigkeit mit Störstellen (AFG: Anderson-Fock-Glas; PLH: power-law hopping) [6].**

für Zustände fern vom Gleichgewicht zur quantitativen Beschreibung von Elektronentransport durch Moleküle auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie [3] für die elektronische Struktur. Hier gibt es viel versprechende neue Ansätze, von denen man erwarten

kann, dass sie in einigen Jahren zu einer quantitativen Theorie des Elektronentransports für kleinere Moleküle führen können. Wenn bis dahin die Methoden für die Herstellung molekularer Schaltkreise soweit entwickelt sind, dass eine kontrollierte Herstel-

lung von Kontakten und Anordnungen möglich ist, dann sollte der Weg frei sein für technologische Anwendungen solcher Systeme.

## Literatur

- [1] P.J. Kuekes, R.S. Williams, R.J. Heath, „Molecular wire crossbar memory“, U.S. Patent #6.128.214, October 3, 2000, W. Kuhr, ZettaCore Inc., priv. Mitteilung
- [2] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H.B. Weber, M. Mayor, H. v. Loehneysen, *Phys. Rev. Lett.* 88, 176804 (2002)
- [3] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. v. Haenisch, F. Weigend, F. Evers, H.B. Weber, M. Mayor, eingereicht bei *Proceedings of the National Accademy of Sciences* (2004)
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)
- [5] D.G. Polyakov, I.V. Gornyi, *Phys. Rev. B* 68, 035421 (2003)
- [6] I.V. Gornyi, A.D. Mirlin, D.G. Polyakov, *cond-mat/0407305* (Juli 2004)