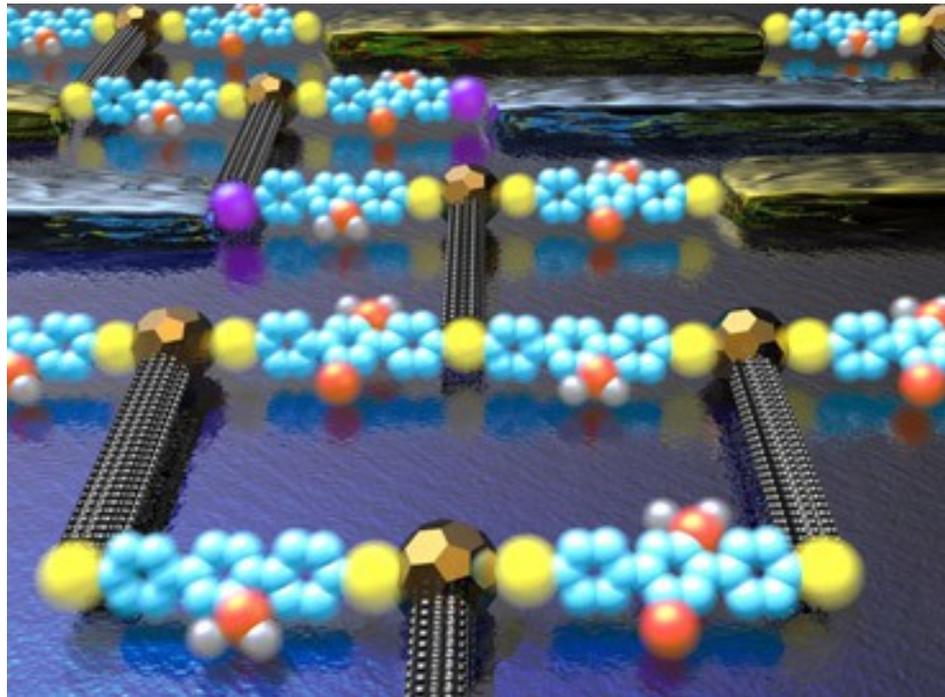


Molekulare Elektronik

Eine Vorlesung von Wulf Wulfhekel & Lukas Gerhard
mit
mit Übungen von Lukas Gerhard



Literatur: Cuevas & Scheer „Molecular Electronics“
World Scientific
Physik Bibliothek (Lesesaal)

Cuniberti & Fagas & Richter „Introducing Molecular Electronics“
Springer
KIT e-Book

Ogawa „Molecular Architectonics“
Springer
KIT e-Book

Vorlesungen: Di. 14:00-15:30

Sprechstunde Wulfhekel: Dienstags 11:00-12:00

Übungen: 14-tägig zwei Stunden

Material für Übungen und Vorlesungen: Ilias (online)

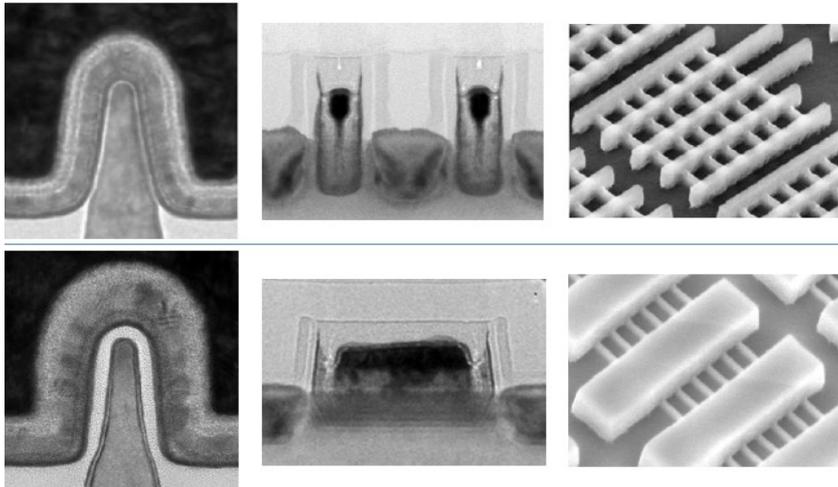
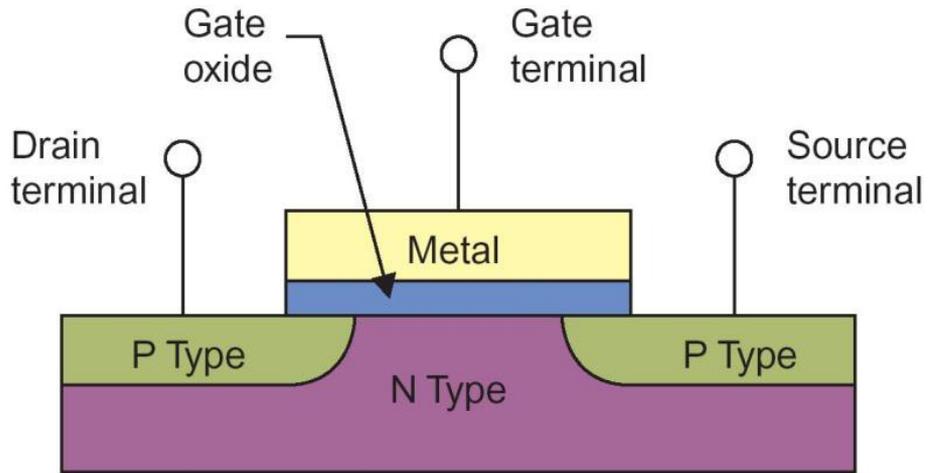
Übungen

Anwesenheitspflicht bei der Übung (ECTS), max. 2x unentschuldigtes Fehlen

Übungsblatt vorbereiten

In der Übung werden die Aufgaben besprochen

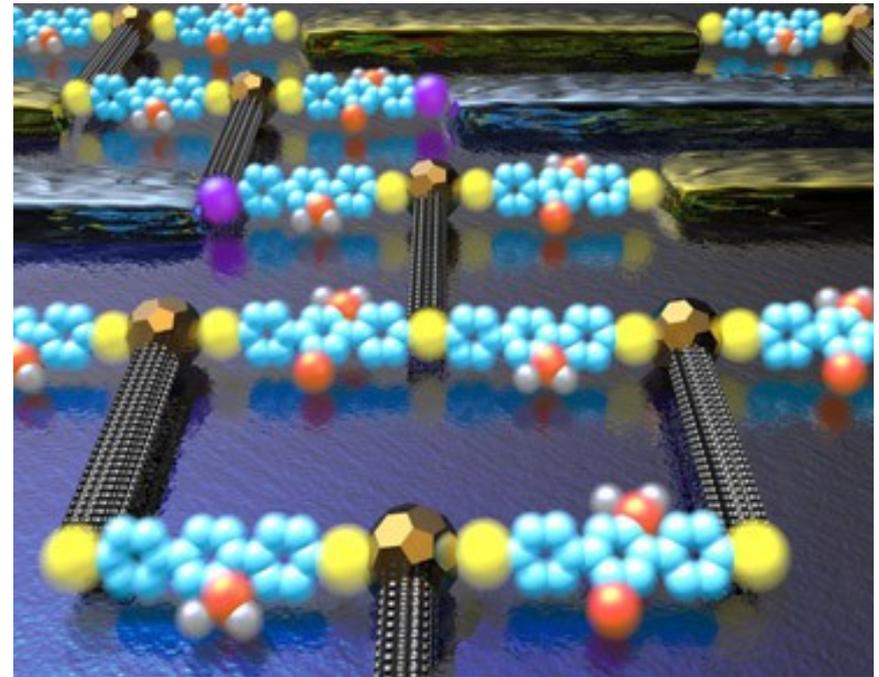
MOSFET



7nm TSMC Kanallänge: 54 nm

Molecular electronics dream

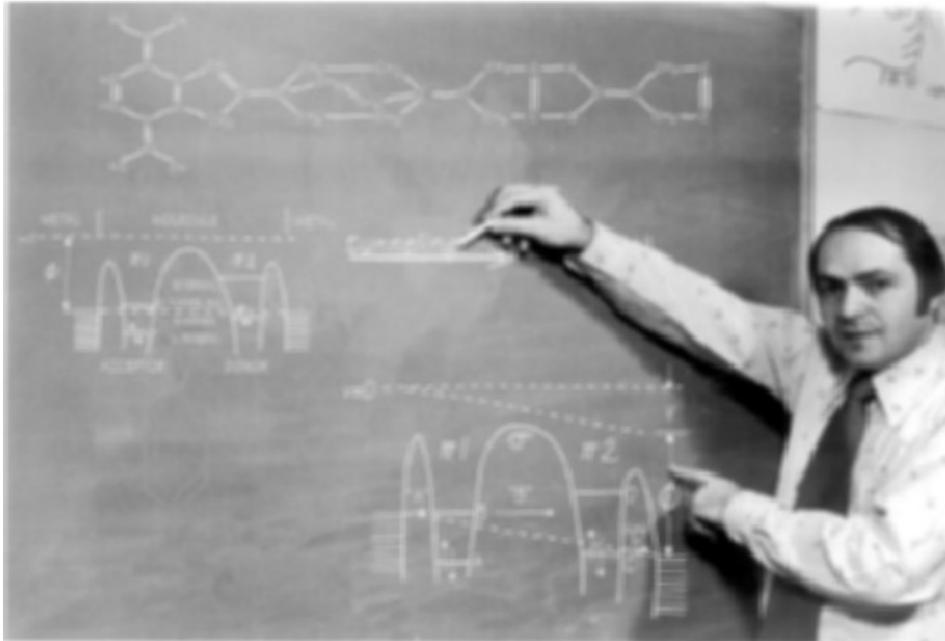
Aviram and Ratner, Chem. Phys. Lett. '74



Übersicht über die Kapitel der Vorlesung

1. Molekulare Bindung und Orbitale
2. Der kohärente Ladungstransport
3. Experimentelle Techniken der molekularen Elektronik
4. Im Rauschen steckt ein Signal
5. Der molekulare Transistor
6. Effekte jenseits der linearen Antwort
7. Molekulare Optoelektronik
8. Molekulare Spintronik und Quantencomputing

Von den Anfängen zu wichtigen Durchbrüchen



Ari Aviram mit molek. Diode
Molecular Rectifier, Chem. Phys. Lett. 1974
Donator und Akzeptor in einem Molekül

Mark Ratner

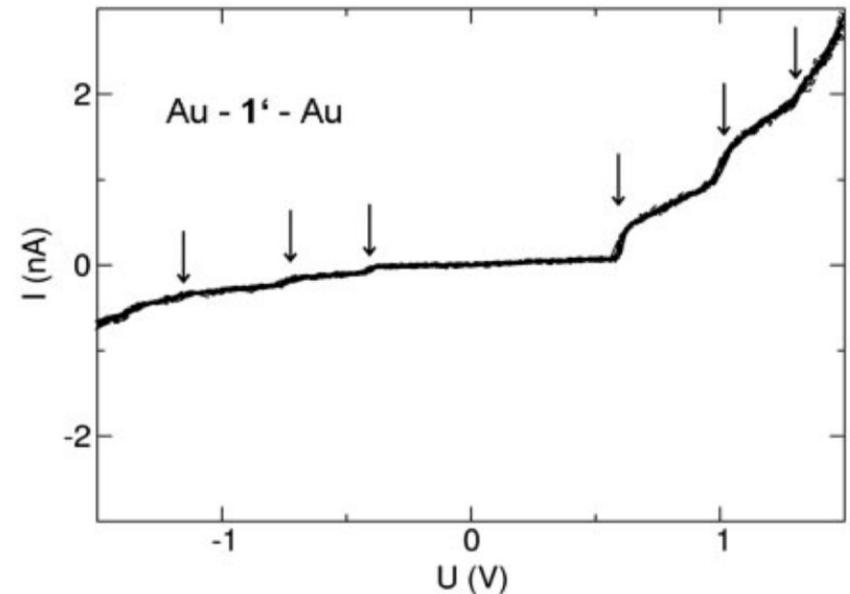
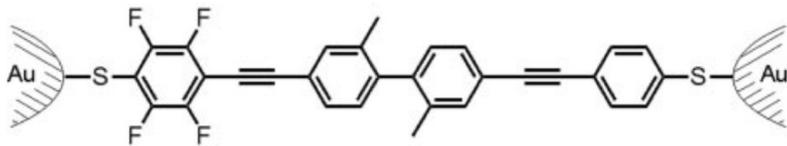
Von den Anfängen zu wichtigen Durchbrüchen

A single-molecule diode

Mark Elbing*, Rolf Ochs*, Max Koentopp*, Matthias Fischer*, Carsten von Hänisch*, Florian Weigend*, Ferdinand Evers*[†], Heiko B. Weber*^{‡§}, and Marcel Mayor*^{¶||}

*Institute for Nanotechnology, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany; [†]University of Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen, Germany; and [¶]Department of Chemistry, University of Basel, St. Johannisring 19, CH-4056 Basel, Switzerland

Edited by Mark A. Ratner, Northwestern University, Evanston, IL, and approved May 10, 2005 (received for review November 30, 2004)



Übersicht über Kapitel 1

1. Molekulare Bindung und Orbitale

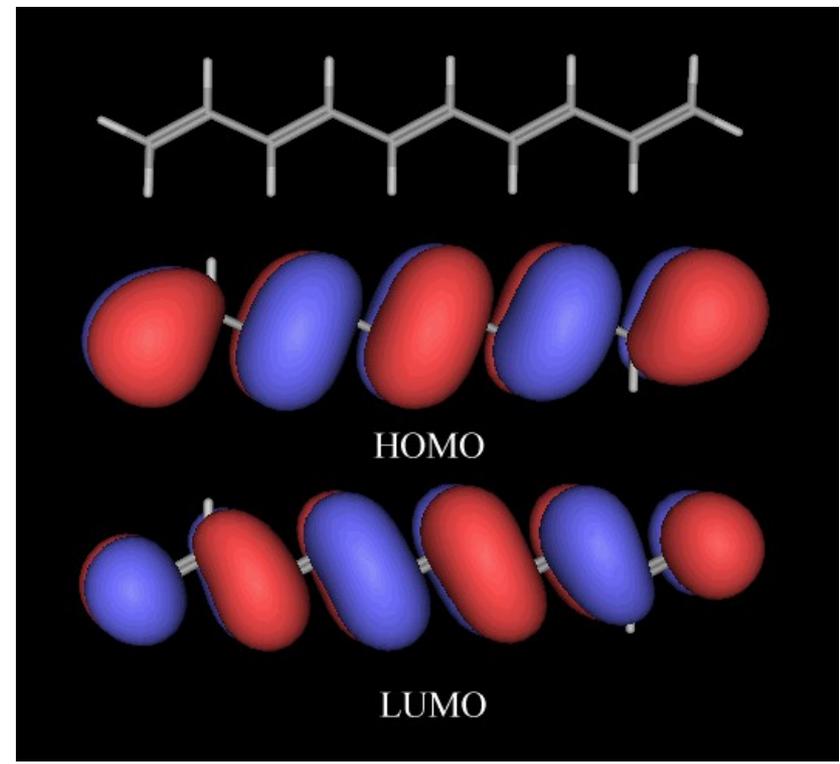
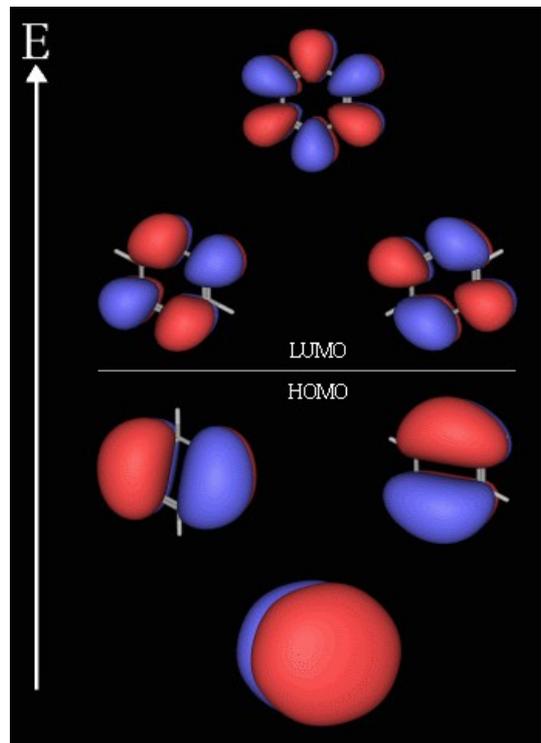
1.1 Einfache Modelle der molekularen Bindung

1.2 Lokalisation und Delokalisation

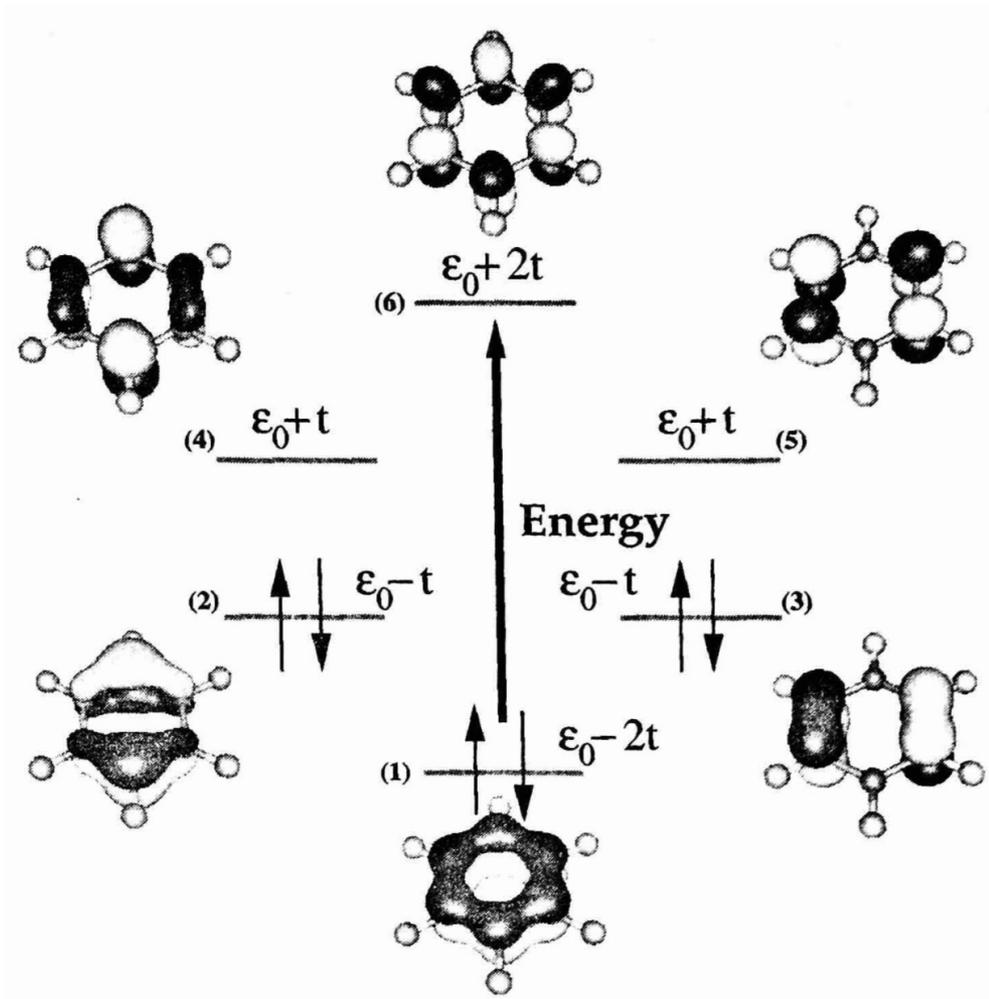
1.3 Methoden zur Berechnung molekularer Orbitale

Beispiele von LCAO Rechnungen

Benzol

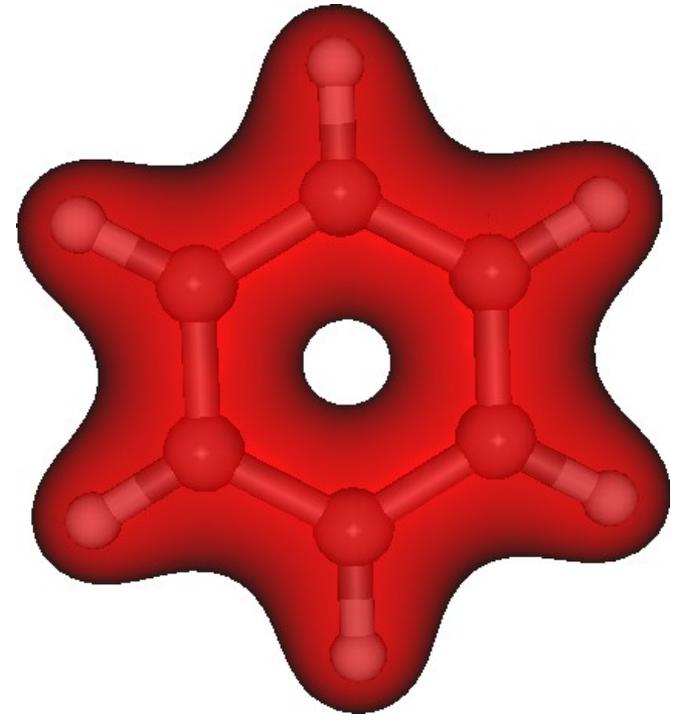


Beispiel Benzol Rechnung mit p_z Orbitalen



Cuevas & Scheer

DFT Rechnung von Benzol



Cuevas & Scheer

Übersicht über Kapitel 2

2. Der kohärente Ladungstransport

2.1 Der Quanten-Hall Effekt

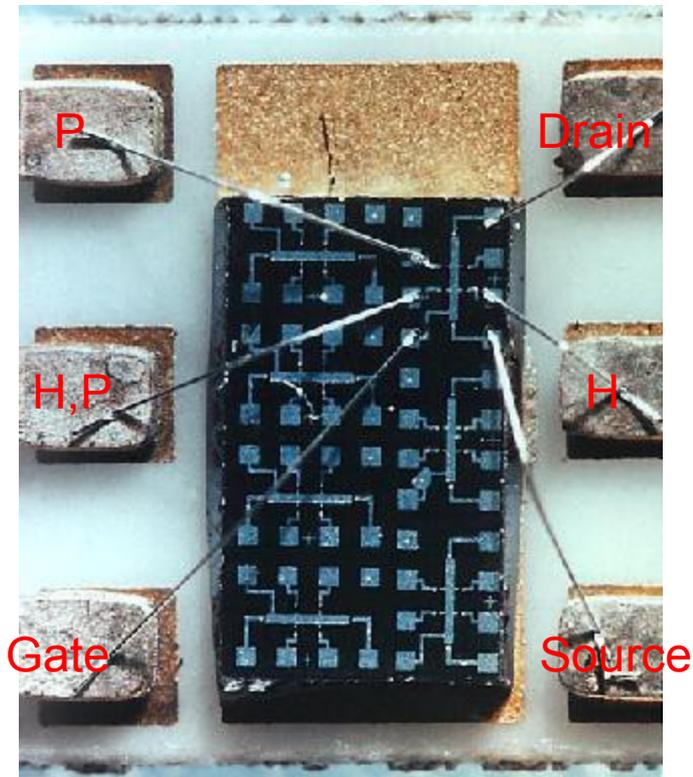
2.2 Punktkontakte

2.3 Der Aharonov-Bohm-Effekt

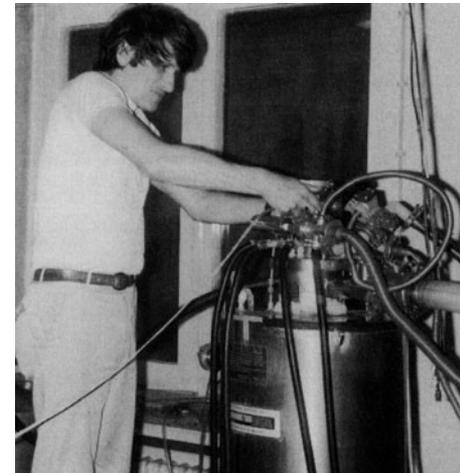
2.3 Landauer-Büttiker Theorie

Die Entdeckung des Quanten Hall Effekts (QHE)
in der Nacht des 4. auf den 5. Februar 1980 (2 Uhr morgens) in Grenoble

Si MOSFET Hallstruktur

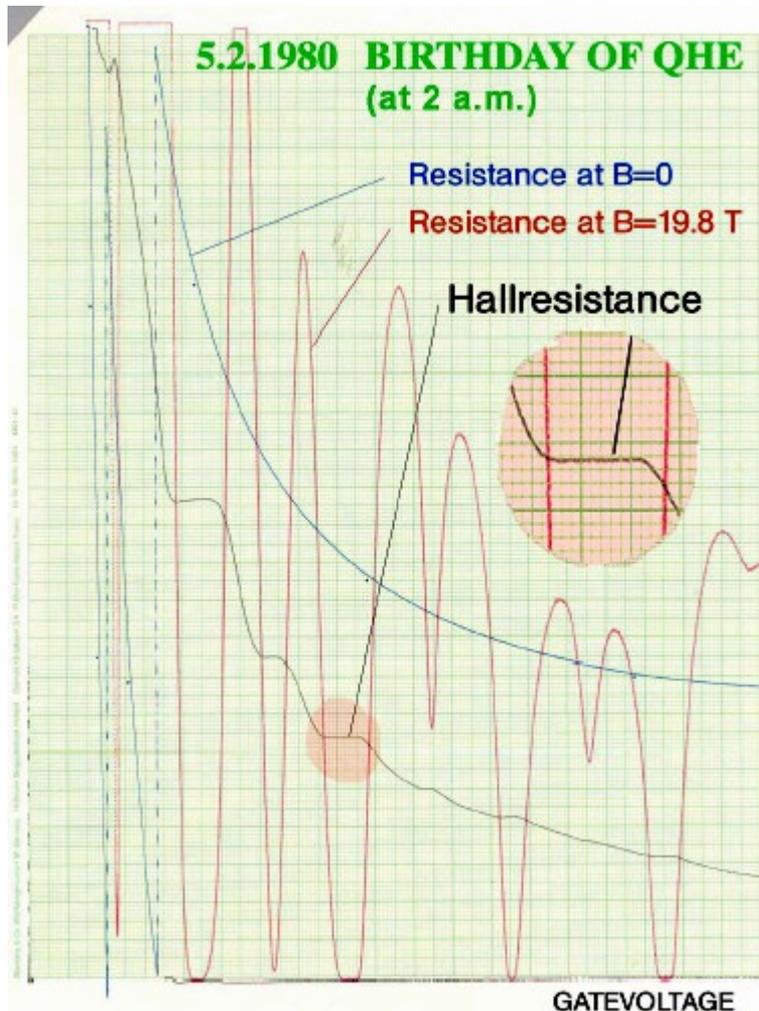


Klaus von Klitzing am Hochfeldlabor



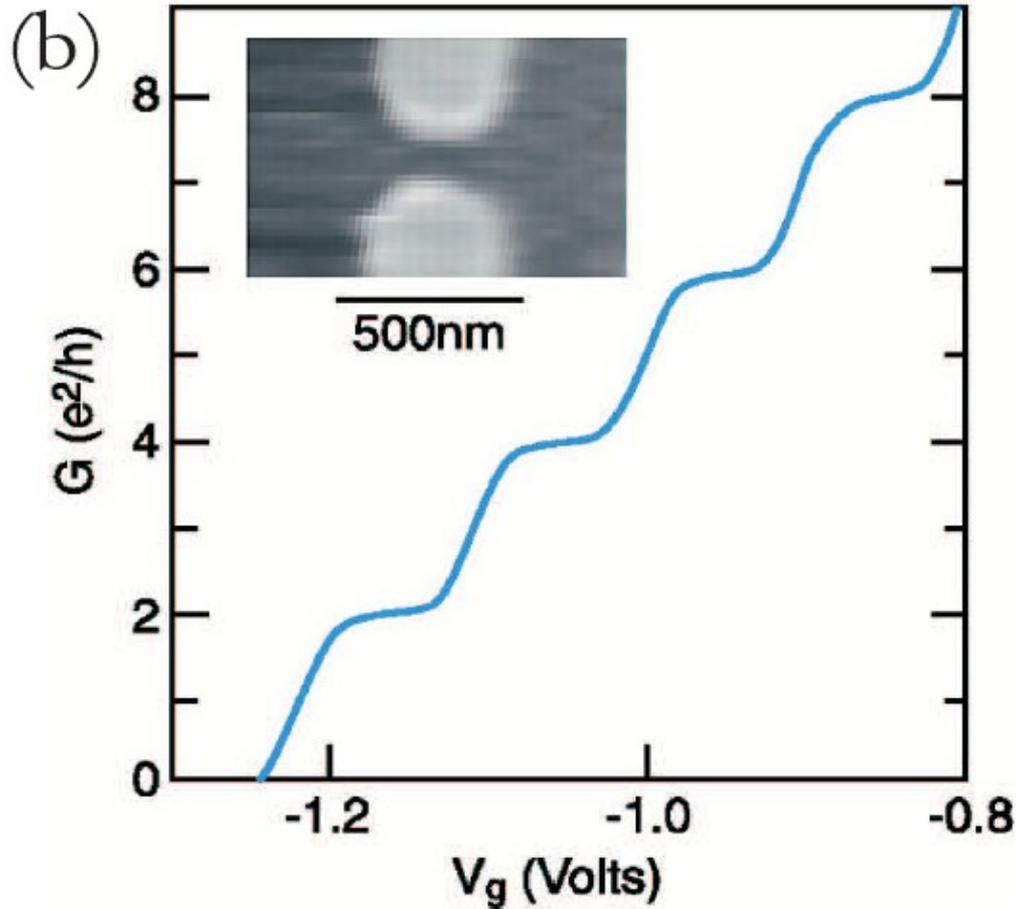
- Klaus von Klitzing beschäftigte sich mit dem Leitfähigkeitstensor in 2DEGs bei niedrigen Temperaturen
- V_x ∈ Spannung zwischen P Kontakten
- V_y ∈ Spannung zwischen H Kontakten

Die Entdeckung des Quanten Hall Effekts (QHE) in der Nacht des 4. auf den 5. Februar 1980 (2 Uhr morgens) in Grenoble



- Es wird ein konstanter Strom zwischen S und D aufgeprägt.
- B=0: Der Widerstand zwischen P-P (Ξ_{xx}) steigt mit abnehmender Gate Spannung. Es werden weniger Ladungsträger im 2DEG gehalten.
- B=19.8T: Es treten starke Variationen in Ξ_{xx} auf, der sogar fast verschwindet.
- Ξ_{xx} zeigt Plateaus im Bereich des verschwindenden Ξ_{xy} .
- Die Plateaus liegen bei $h/(Ne^2)$.

Quantisierung der Leitfähigkeit



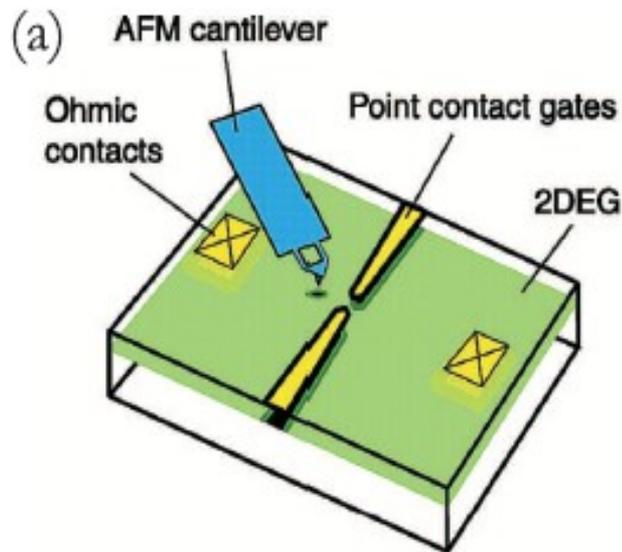
Bei Anlegen einer negativen Gate-spannung wird der Kanal verengt.

Es kommt zur Ausbildung diskreter 1D Bänder in der Verengung.

Die Leitfähigkeit wird quantisiert.

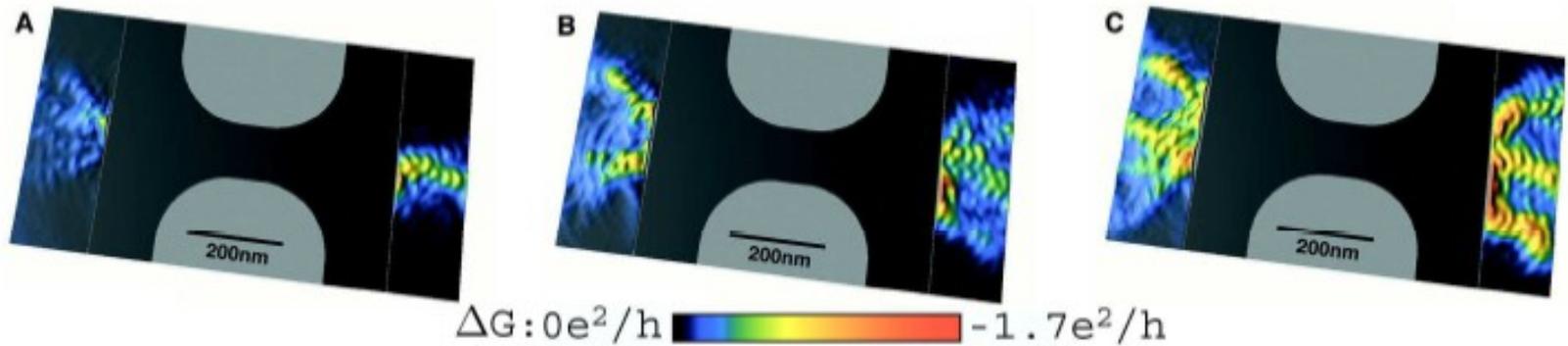
Topinka et al. Science 2000

Visualisierung der Kanäle



- Die Spitze eines AFMs wird über die Oberfläche der Probe gerastert.
- Die leitfähige Spitze wird auf ein negatives Potential gelegt was zu einer lokalen Streuung oder Verarmung unter der Spitze führt.
- Es wird die Abnahme des Source-Drain-Stroms als Funktion der Spitzenposition aufgezeichnet.
- Die Abnahme entspricht der lokalen Stromdichte ohne Spitze.

Visualisierung der Kanäle

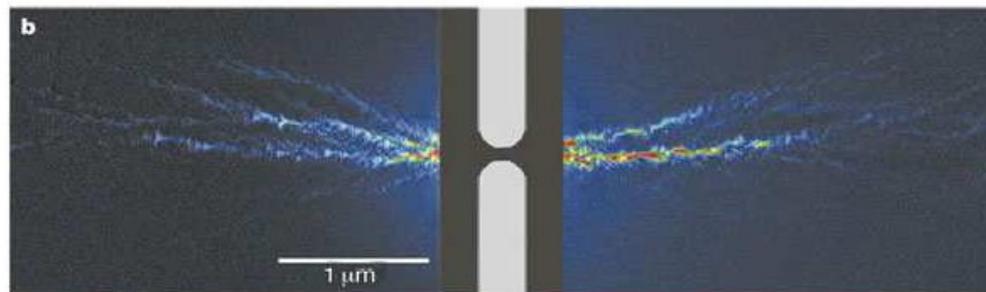
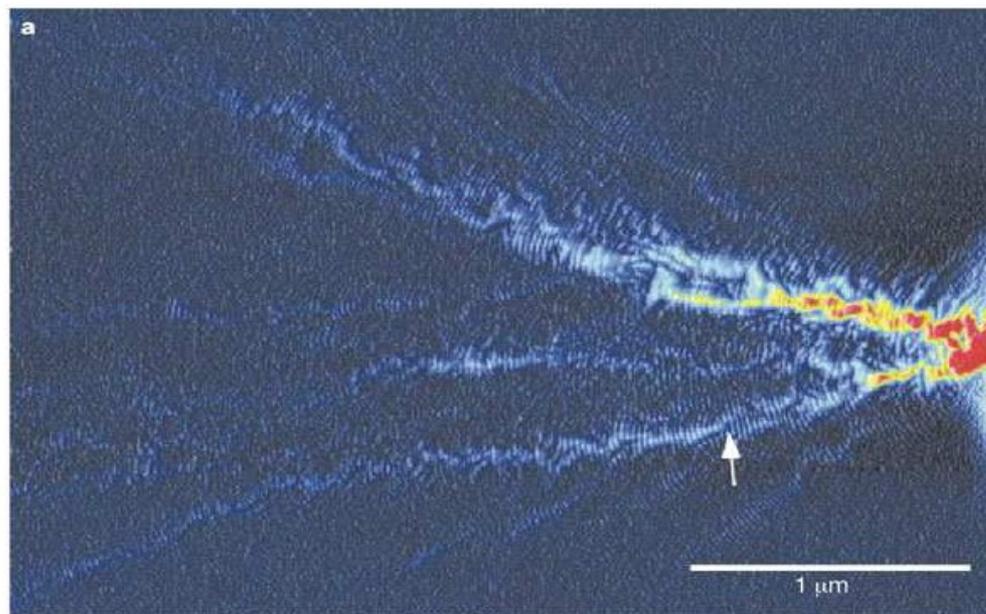


Topinka et al. Science 2000

- Es kann beobachtet werden, wie die Kanäle sich an der Verengung konzentrieren.
- Bei größeren Distanzen von der Verengung fächern die Kanäle auf, was auf lokale Unordnung zurückzuführen ist.
- Man beobachtet zusätzlich Interferenzen durch vor- und rücklaufende Wellen die von der Verengung und der Spitze gestreut werden. Die Wellenlänge entspricht Φ_F .

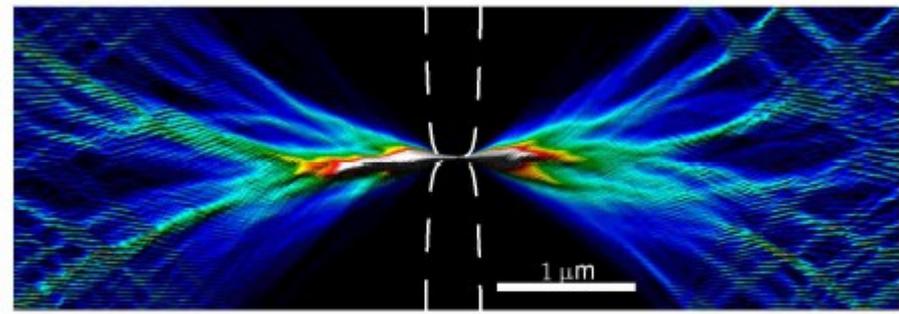
Visualisierung der Kanäle

Messung



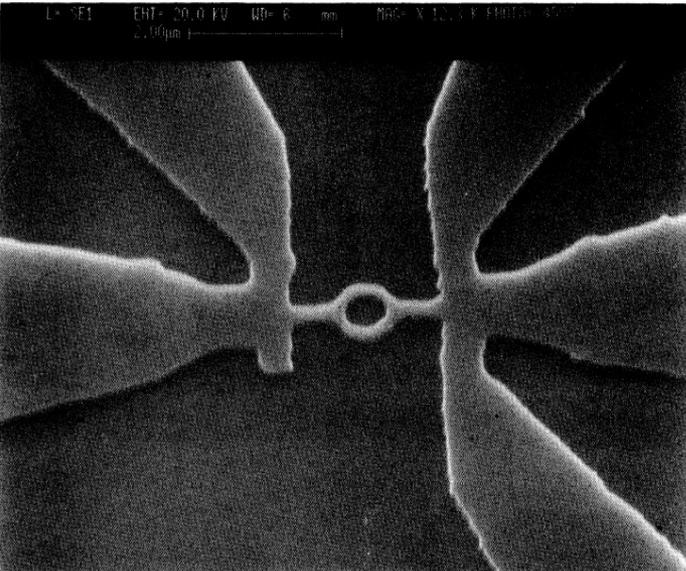
$\Delta G: 0.00e^2/h$  $-0.25e^2/h$

Rechnung



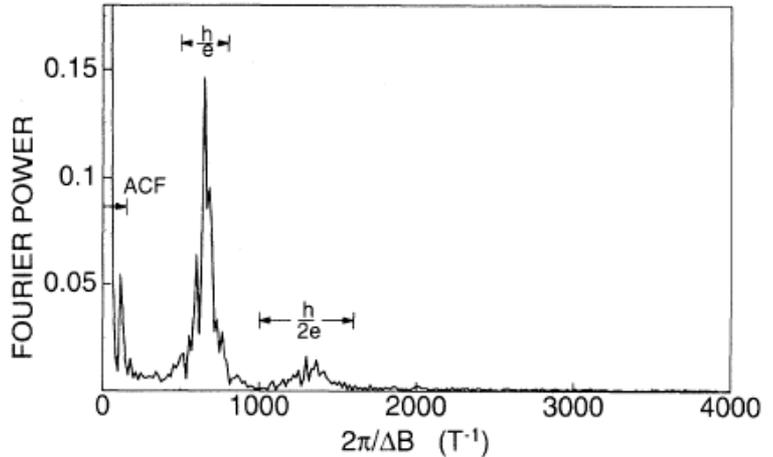
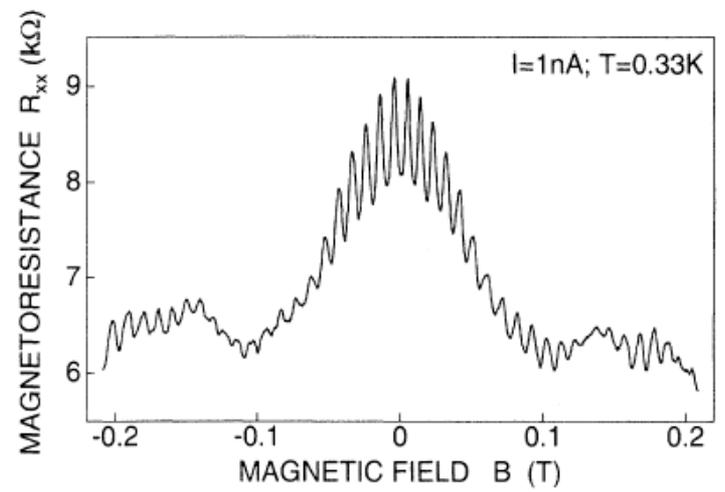
 0 0.005 0.01 0.015 0.02 >0.0

Der Aharonov Bohm Effekt in Ringen im 2DEG



Periodische Variation der Leitfähigkeit aufgrund der großen Kohärenzlänge der Elektronen im 2DEG.

Abfall der Oszillationen zu hohen Feldern wegen endlicher Breite des Rings.



Appenzeller et al. PRB 1995

Übersicht über Kapitel 3

3. Experimentelle Techniken der molekularen Elektronik

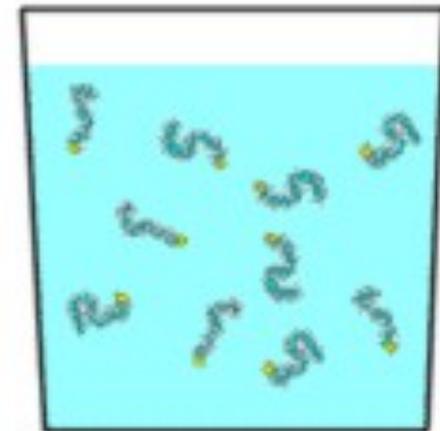
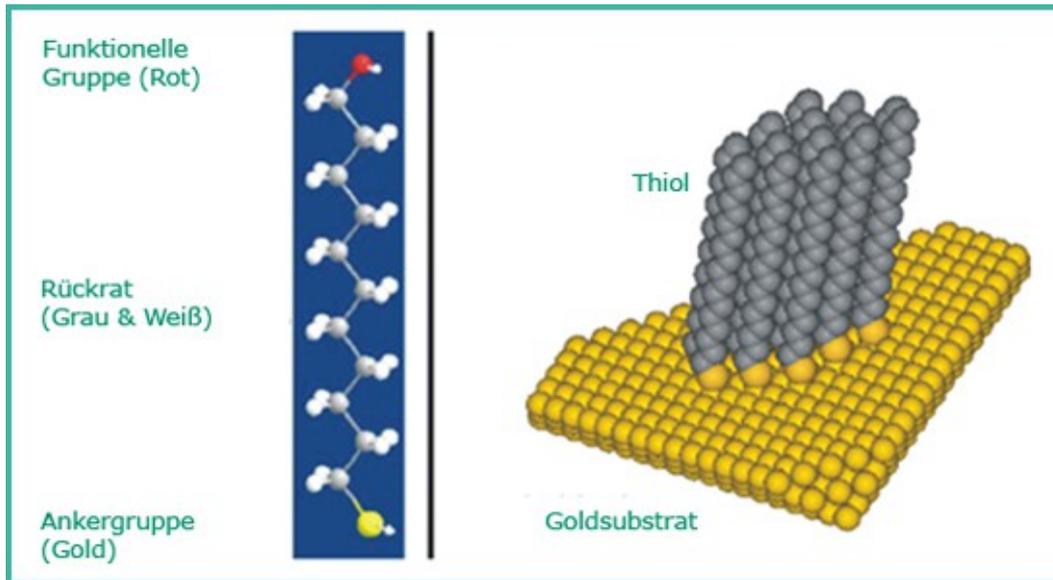
3.1 Flüssige Kontakte

3.2 Bruchkontakte

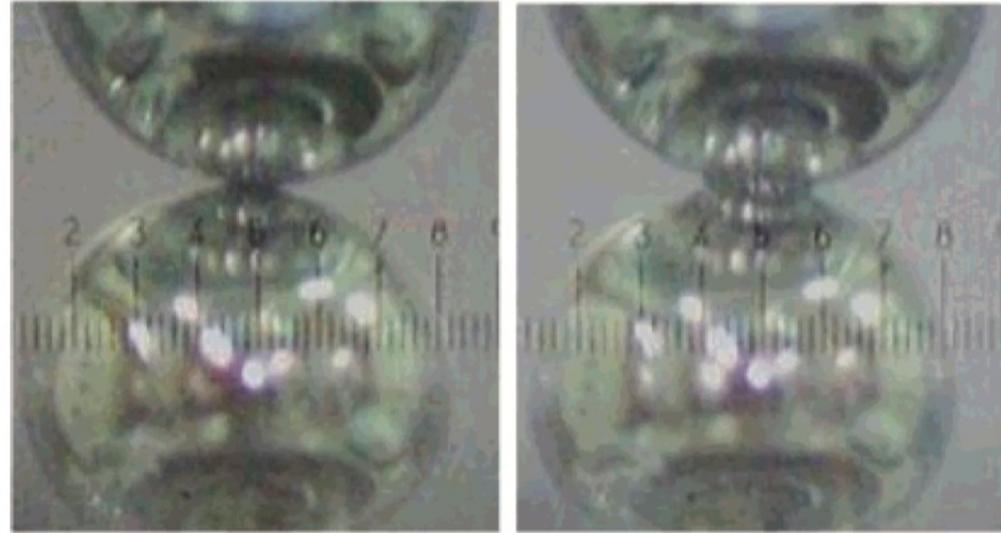
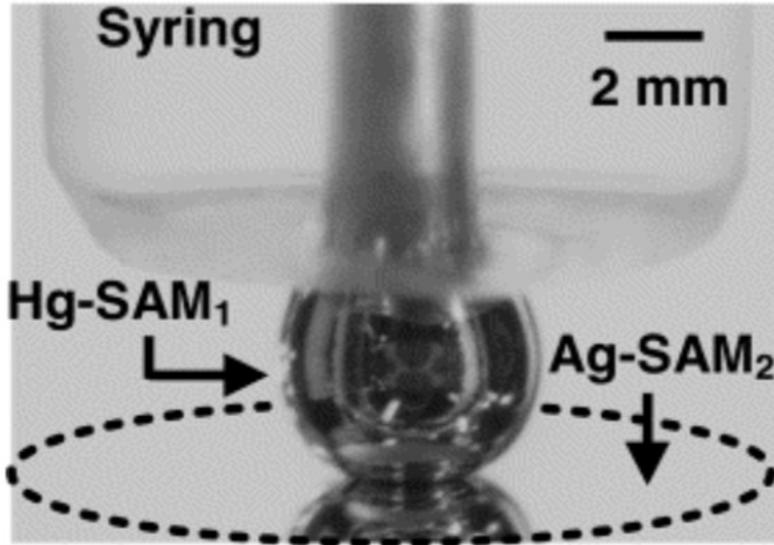
3.3 Elektromigration

3.4 Rastertunnelmikroskopie

Self-assembled monolayers (SAMs)

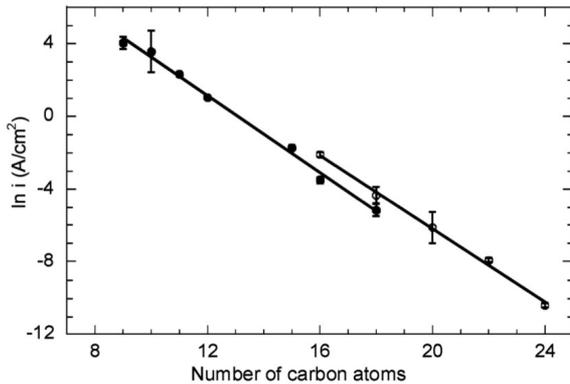


Quecksilberkontakte



Rampi et al., Chem. Phys. 281, 371 (2002)

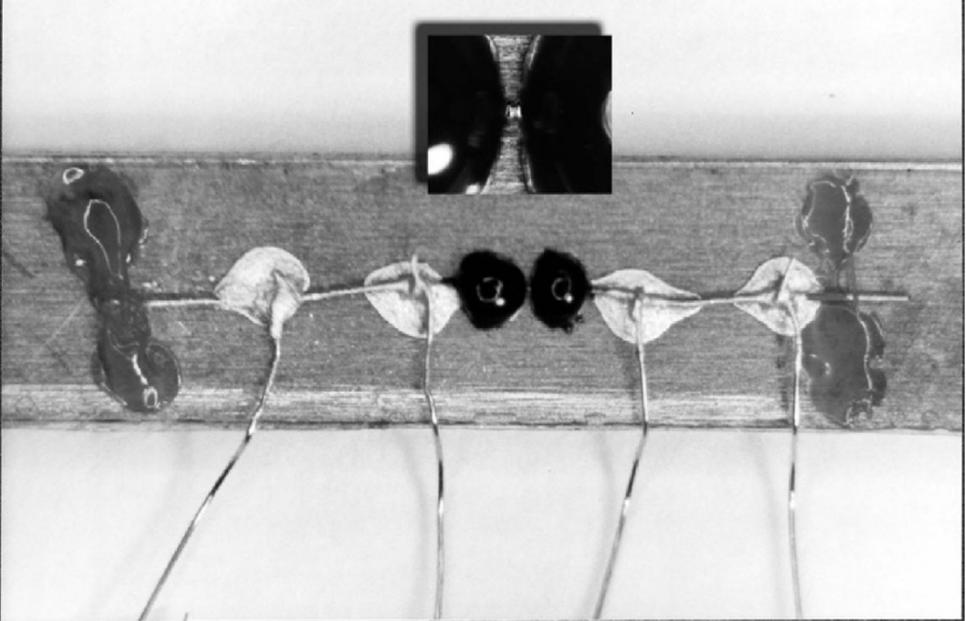
York et al., JACS 125, 5948 (2003)



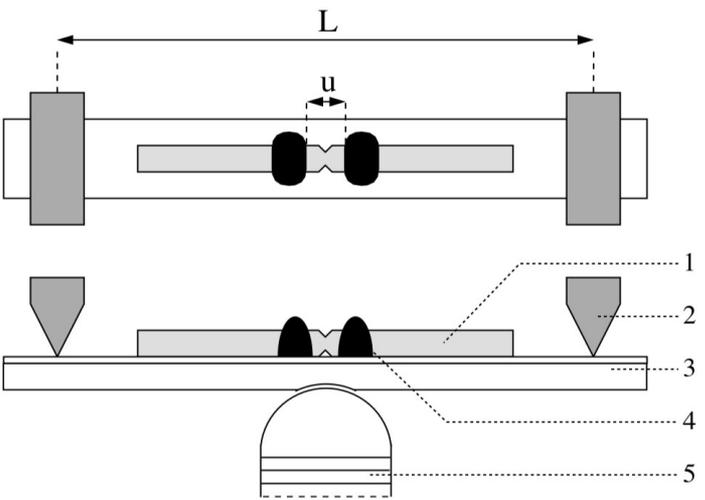
Strom nimmt exponentiell ab → Tunneln

Bruchkontakte

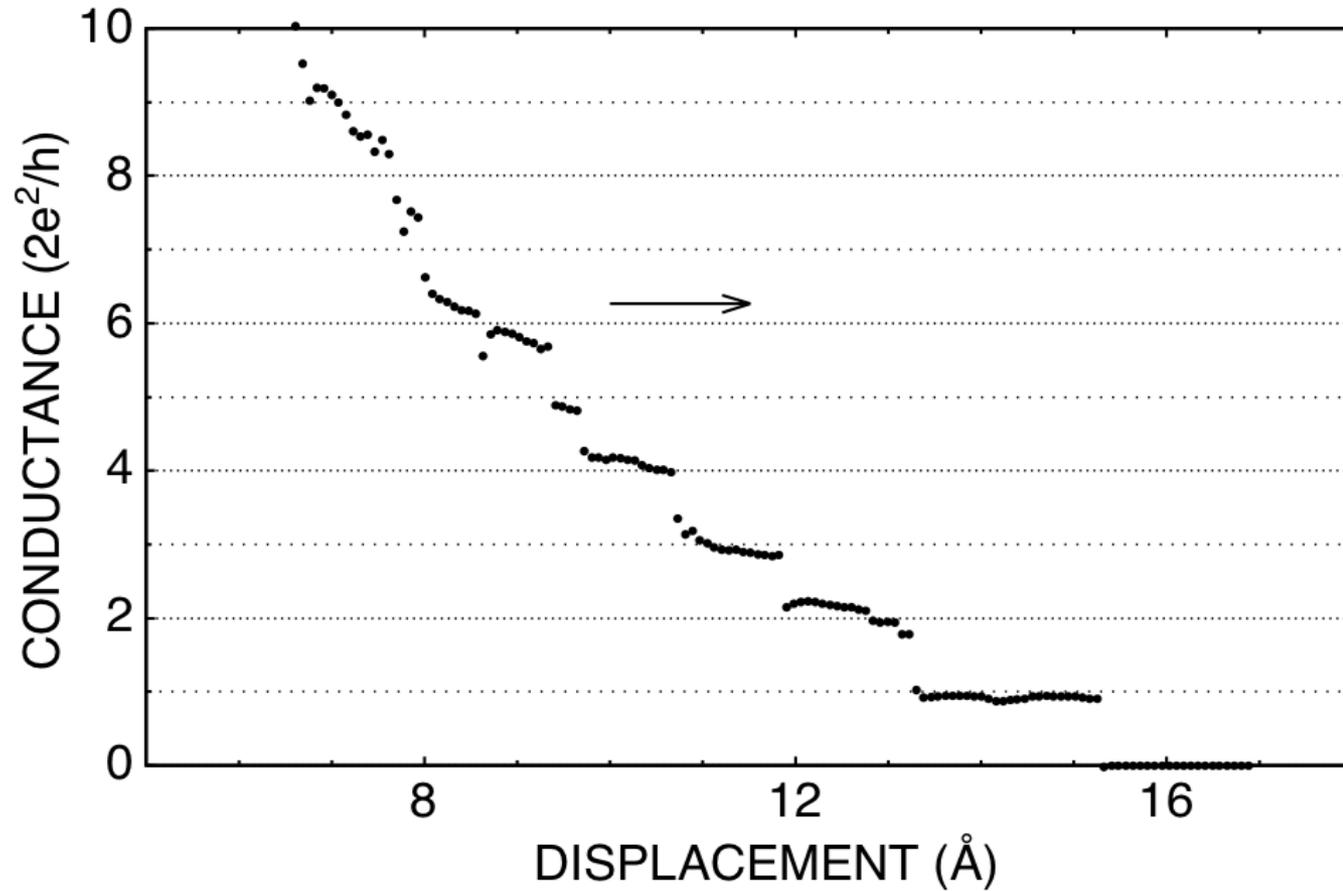
Verbiegen des flexiblen Substrats führt zu Brechen des Golddrahtes



Agrait et al., Phys. Rep. 377, 81 (2003)

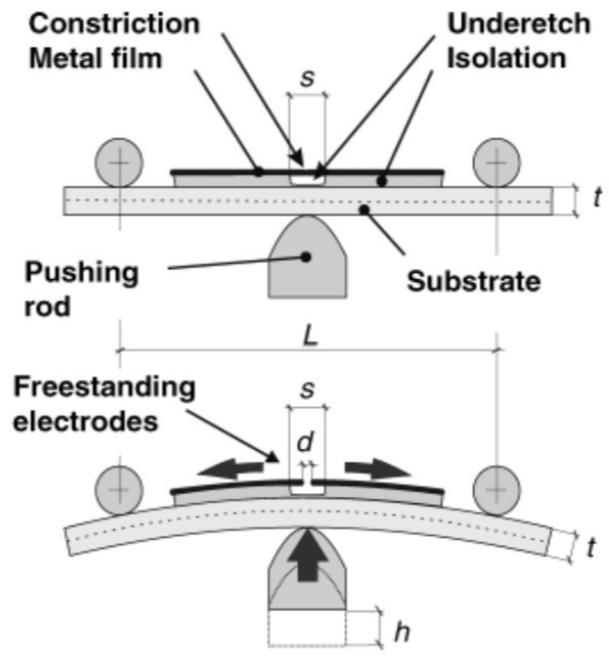
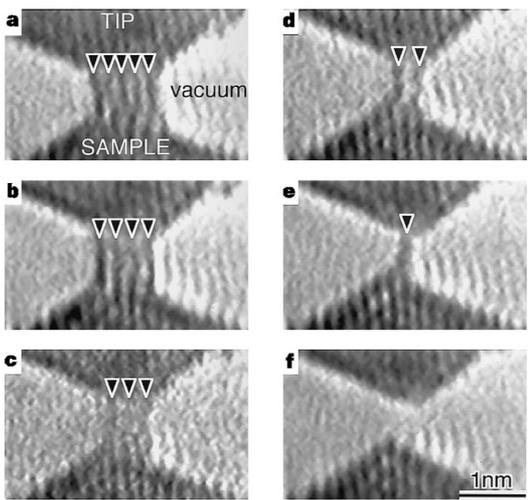
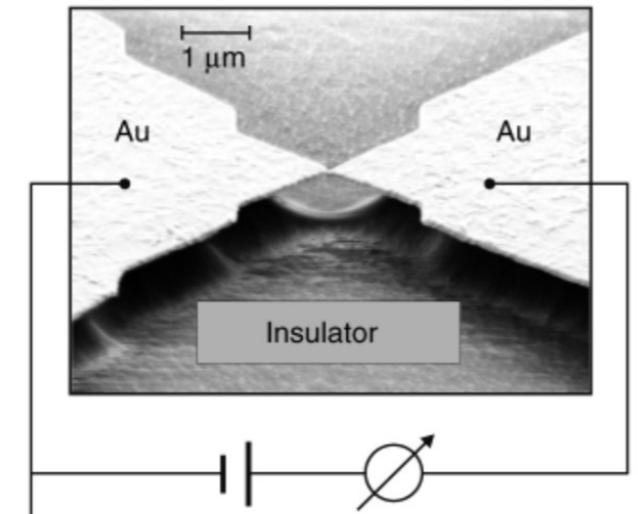


Bruchkontakte



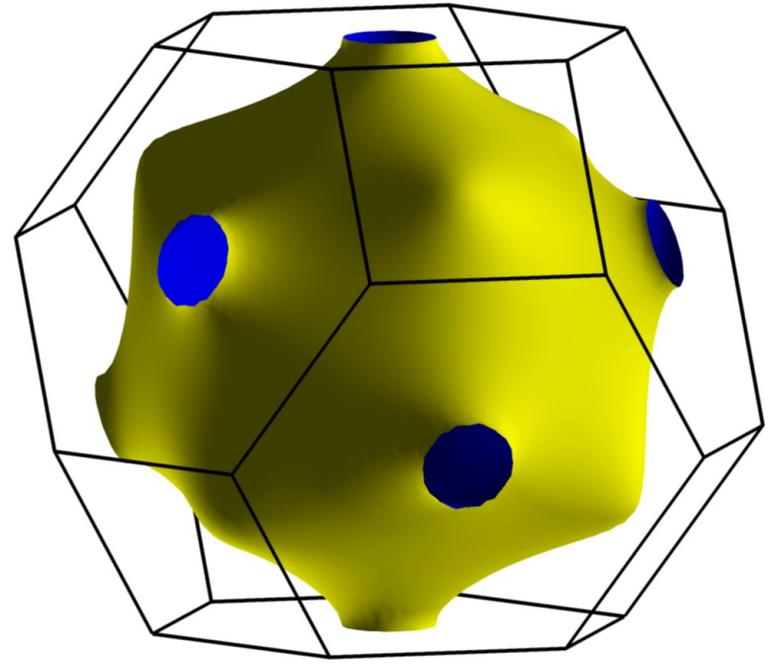
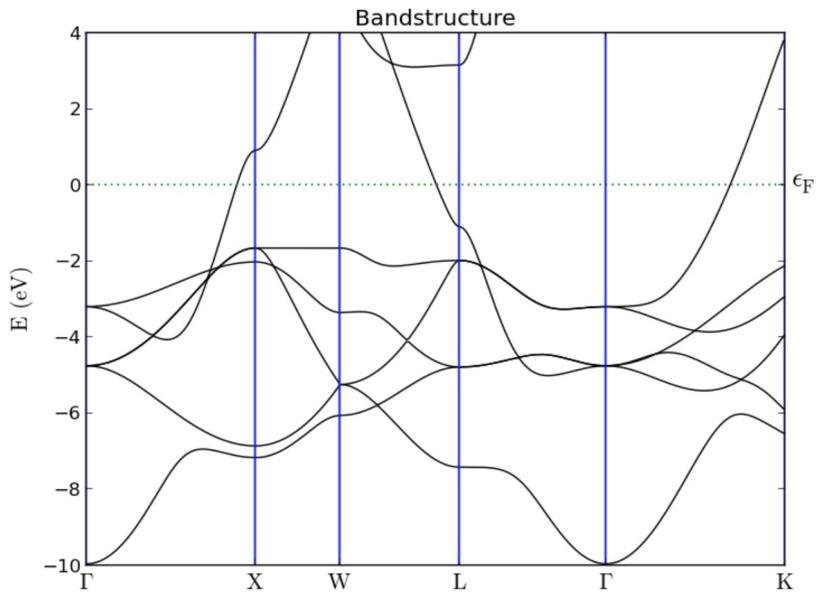
Agrait et al., Phys. Rep. 377, 81 (2003)

Bruchkontakte



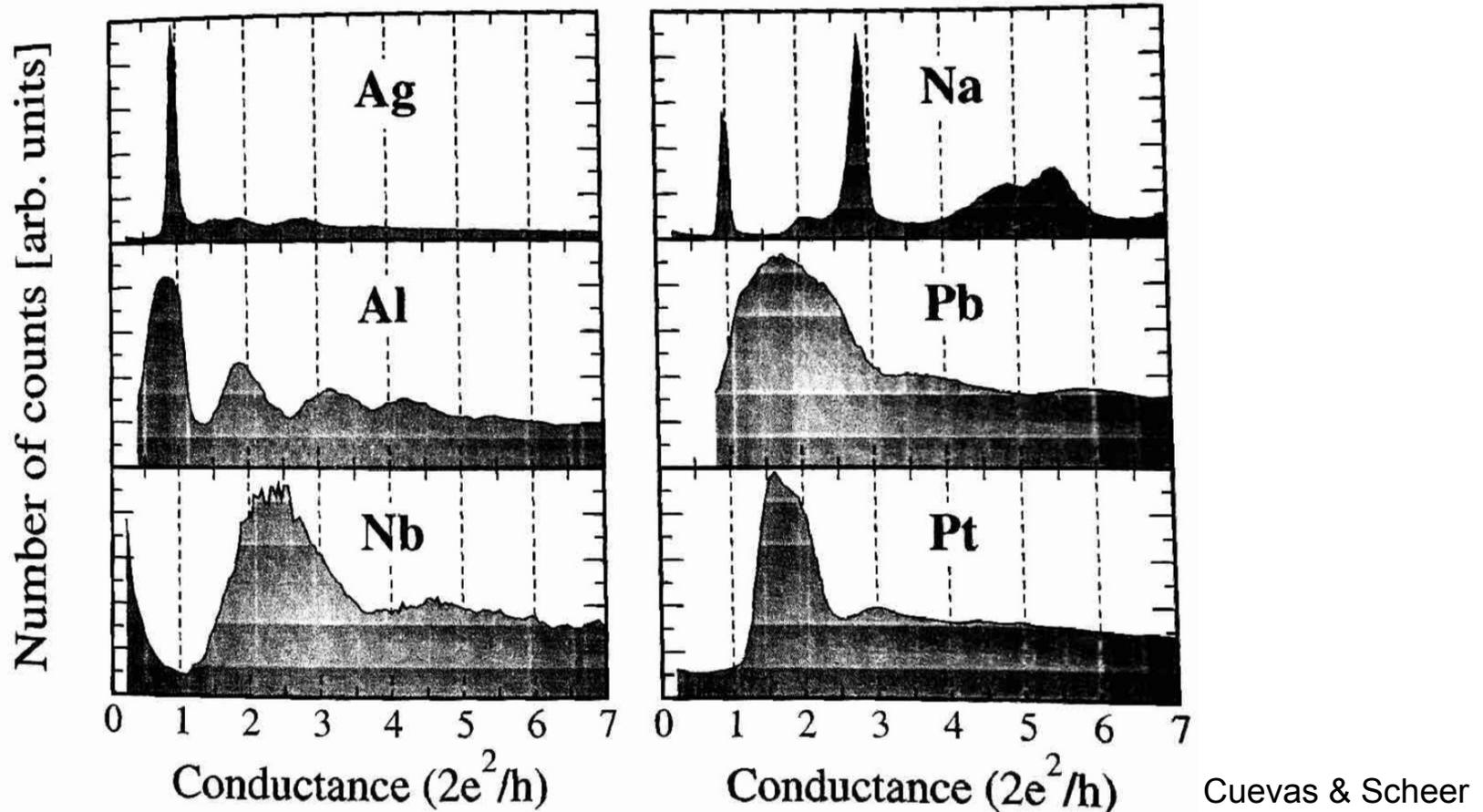
Ohnishi et al., Nature 395, 780

Au Bandstruktur

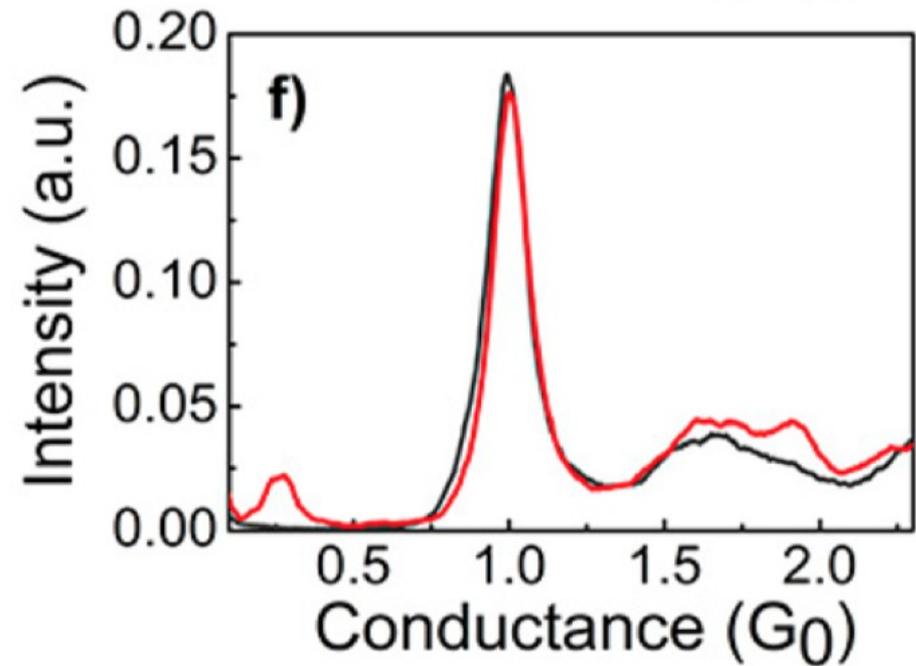
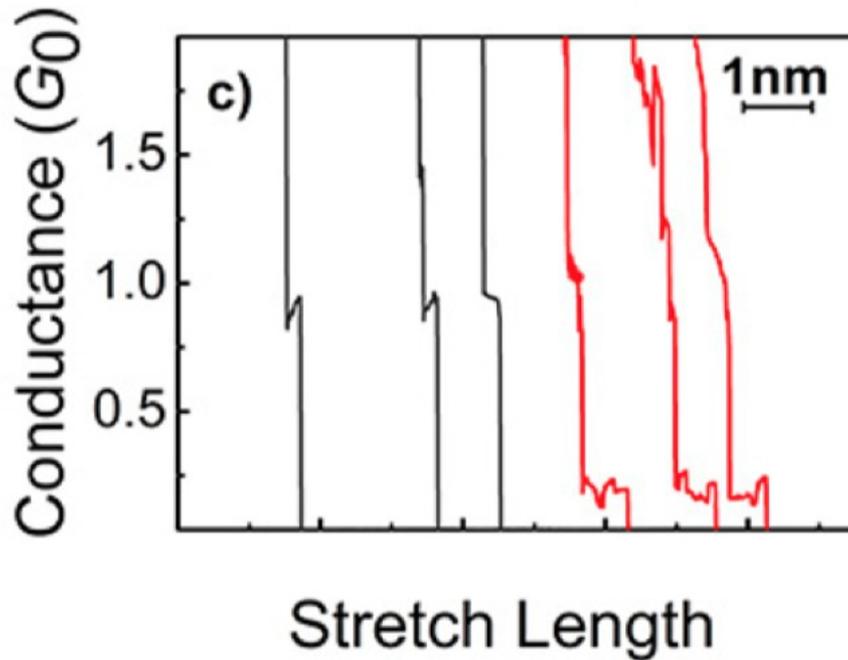


Ein s-Band schneidet die Fermikante
Ein Elektron pro Atom

Statistische Auswertung



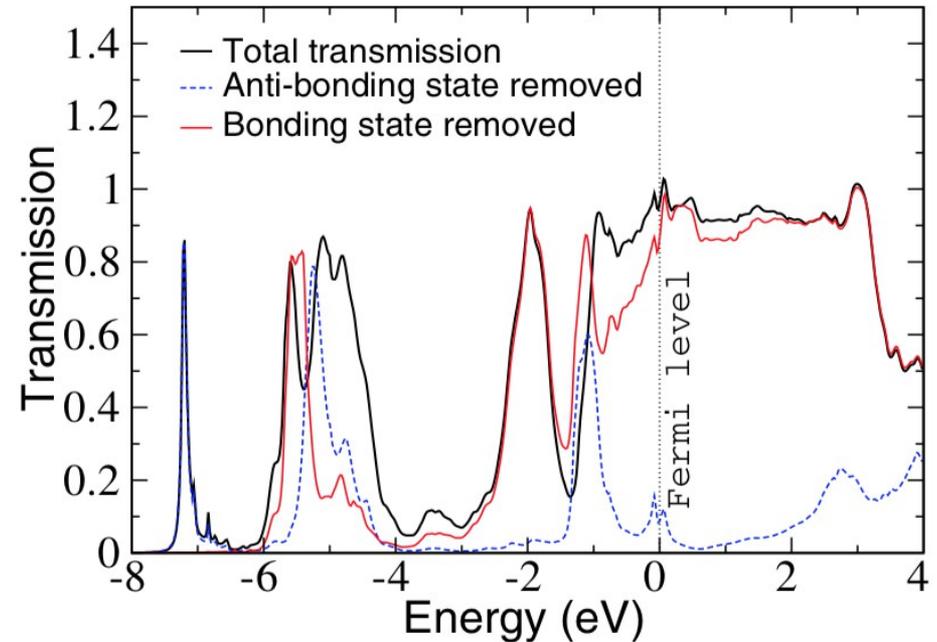
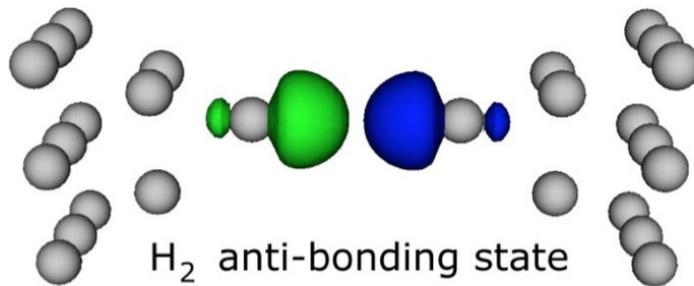
Ag, Na & Al: jeweils ein s-Band an der Fermikante mit quantisierten Leitwerten, $T \sim 1$
 Pb, Nb & Pt: viele d-Bänder mit offensichtlich $T < 1$

H₂ in Cu Bruchkontakt

Li et al., J. Chem Phys. C 2015

Ohne H₂ Exposition übliche Quantisierung bei 1 G_0 (schwarz)

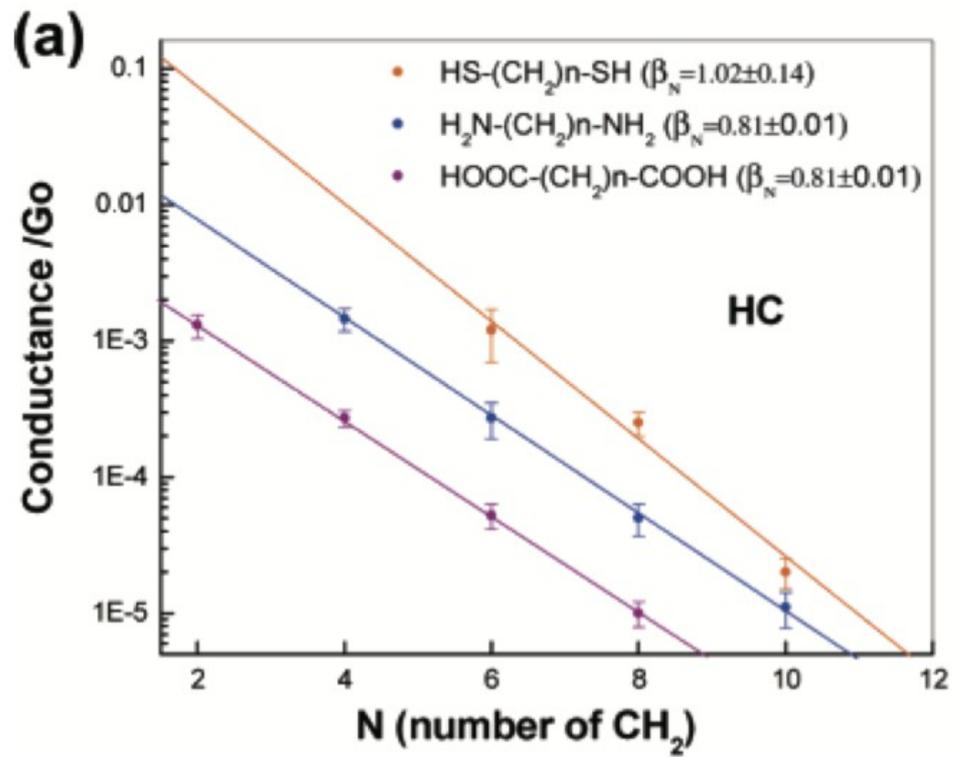
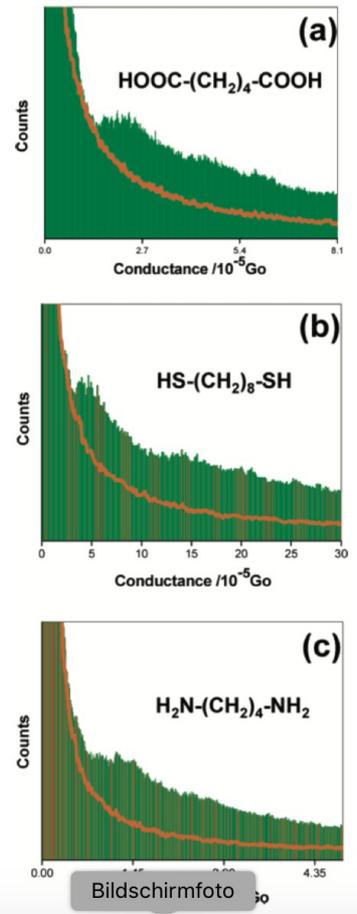
Nach H₂ Exposition zusätzliches Plateau bei 0.3 G_0 (rot) → $T < 1 = 0.3$

H₂ in Pt Bruchkontakt

Tygesen et al., PRL 94, 036807 (2005)

Bindender Zustand bei -7eV trägt nicht zum Transport bei
 Antibindender Zustand nahe Fermi Energie führt zur Transmission

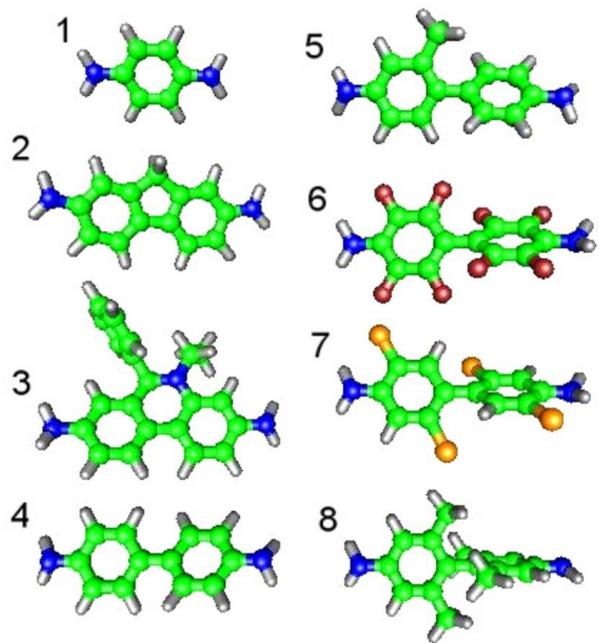
Leitwert in Abhängigkeit der Ankergruppe

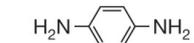
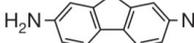
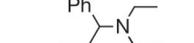
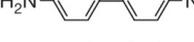
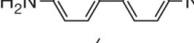
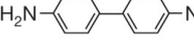
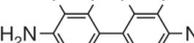


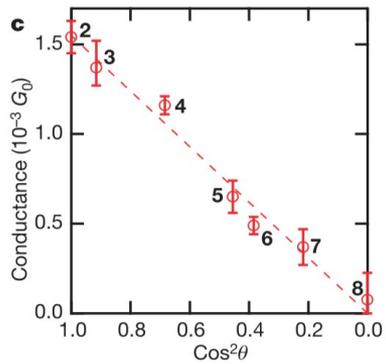
Chen et al., JACS 128, 15874 (2006)

Kopplung zwischen Molekül und Au Kontakt nimmt ab von HS (Thiol) über NH₂ (Amin) zu OHHC (Karboxyl)

Leitwert in Abhängigkeit der Konjugation



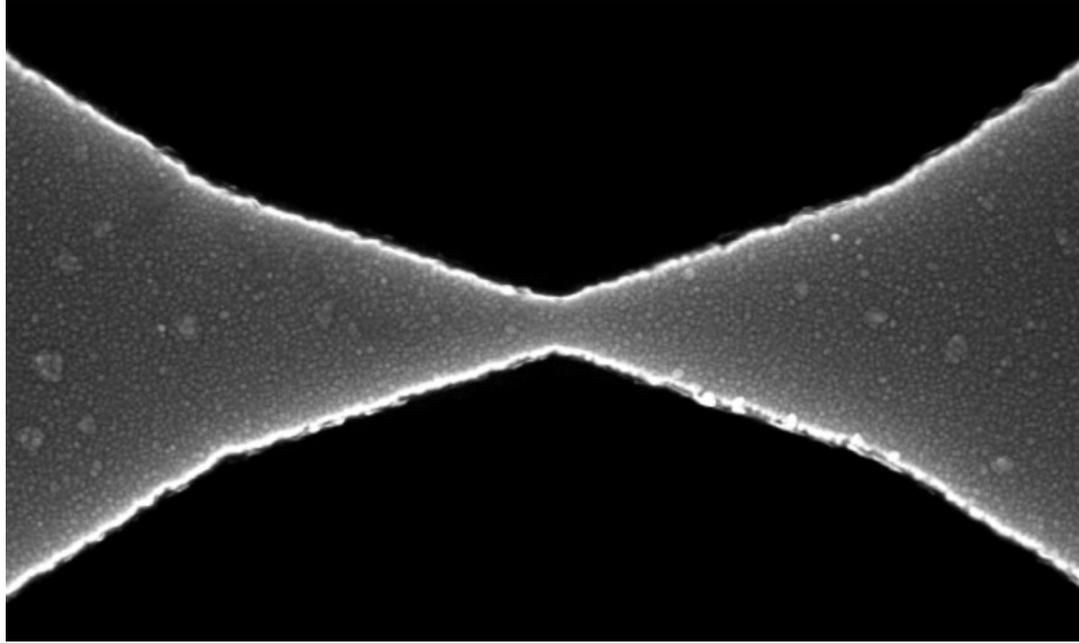
	6.4×10^{-3}	6.4×10^{-3}	0.4	—
	1.54×10^{-3}	2.1×10^{-3}	0.8	0
	1.37×10^{-3}	2.2×10^{-3}	0.8	17
	1.16×10^{-3}	1.6×10^{-3}	0.9	34
	6.5×10^{-4}	1.2×10^{-3}	1.3	48
	4.9×10^{-4}	7.1×10^{-4}	0.6	52
	3.7×10^{-4}	5.8×10^{-4}	0.9	62
	$7.6 \times 10^{-5} \dagger$	6.4×10^{-5}	NA \dagger	88



Venkataraman et al., Nature 442, 904 (2006)

Gleiche Ankergruppe
 Verkippung der π -Orbitale führt zur Interferenz

Aufbrechen eine Punktkontakts durch Elektromigration



Wikipedia

Durch Messung des Stroms und der Spannung kann „vorsichtig“ eine nm große Lücke geöffnet werden

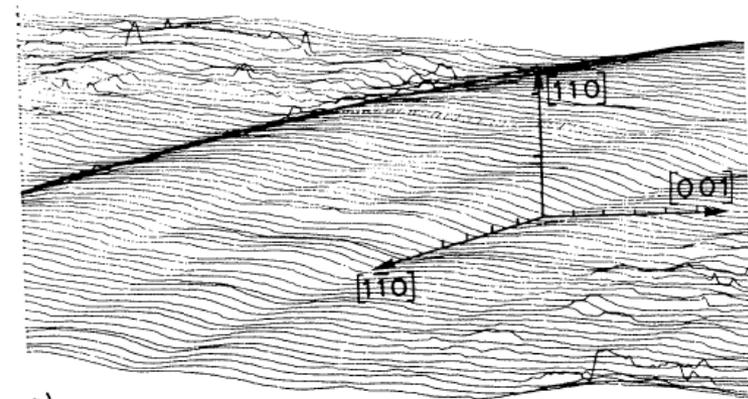
Erfindung der Rastertunnelmikroskopie Nobel Preis für Physik 1986



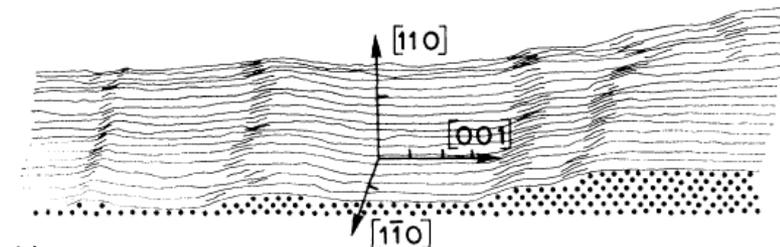
Heinrich Rohrer und Gerd Binnig

- atomare Auflösung in z-Richtung
- laterale atomare Auflösung

atomare Stufen auf Au(110)



a)



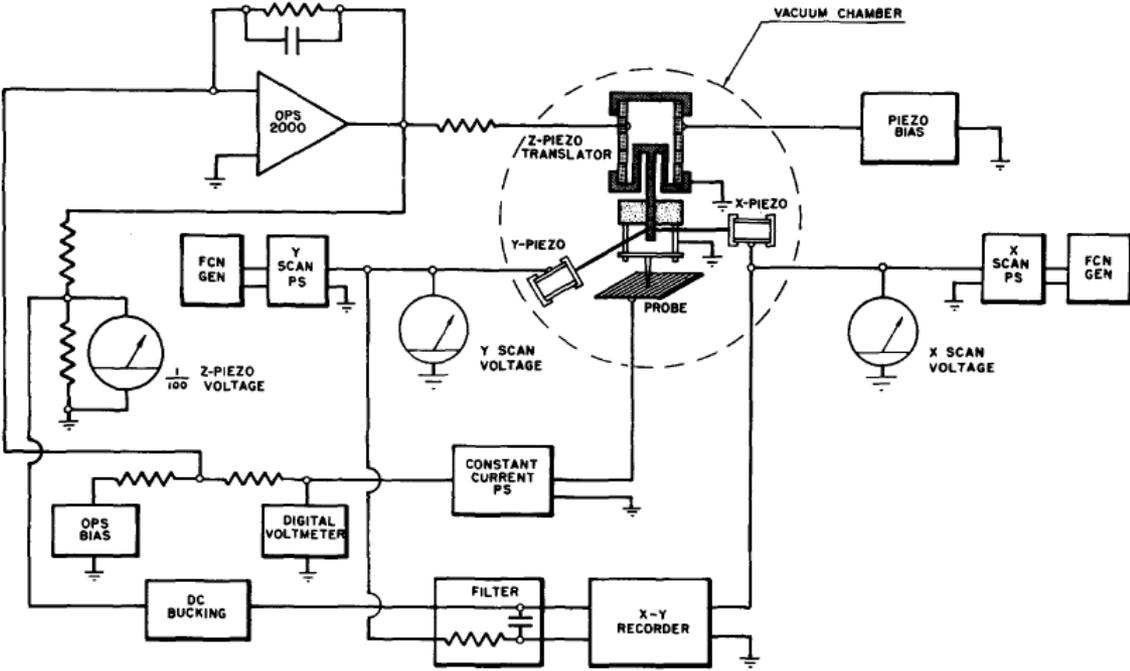
b)

Binnig, Rohrer, Gerber, Weibel, APL 40, 178 (1982), ibid. PRL 49, 57 (1982)

Der "Topografiner": Ein Instrument zur Messung der Mikrotopographie einer Oberfläche

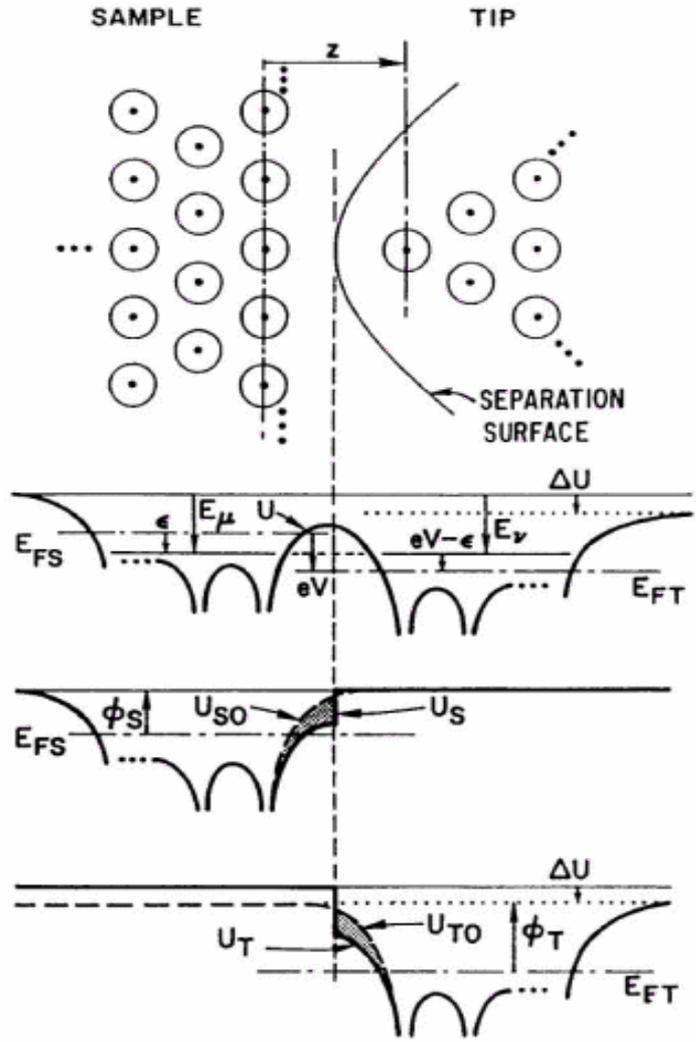


Russell Young, John Ward, und Fredric Scire



Review of Scientific Instruments 43, 999 (1972)

Bardeen Modell: 3D Quantenmechanische Näherung des Tunnelprozesses



- Spitze und Probe werden separat behandelt.
- Gegenseitige Beeinflussung wird vernachlässigt.
- Tunnelstrom wird mittels 1. Ordnung Störungsrechnung bestimmt.

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int d\epsilon \left[f(E_F^T - eV + \epsilon) - f(E_F^S + \epsilon) \right] \times \rho^T(E_F^T - eV + \epsilon) \rho^S(E_F^S + \epsilon) \left| M(E_F^S + \epsilon, E_F^T - eV + \epsilon) \right|^2$$

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} d\vec{S} \cdot \left(\Psi_\nu^{T*} \vec{\nabla} \Psi_\mu^S - \Psi_\mu^S \vec{\nabla} \Psi_\nu^{T*} \right)$$

- Tunnelmatrix ist durch Grenzflächenintegral gegeben.

Vibrationsniveau und Drift in Tieftemperatur STMs

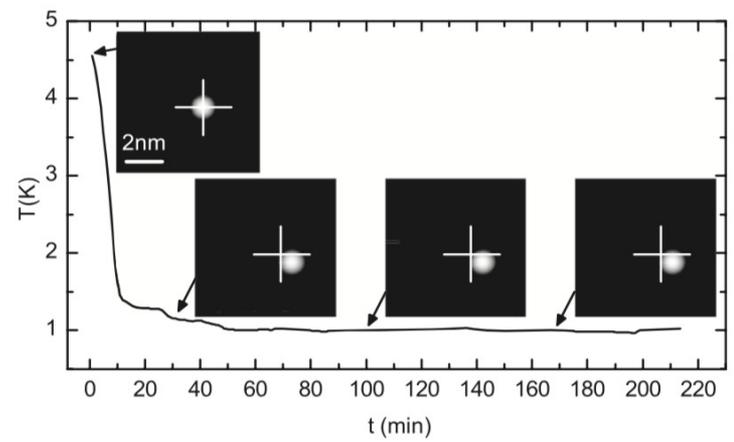
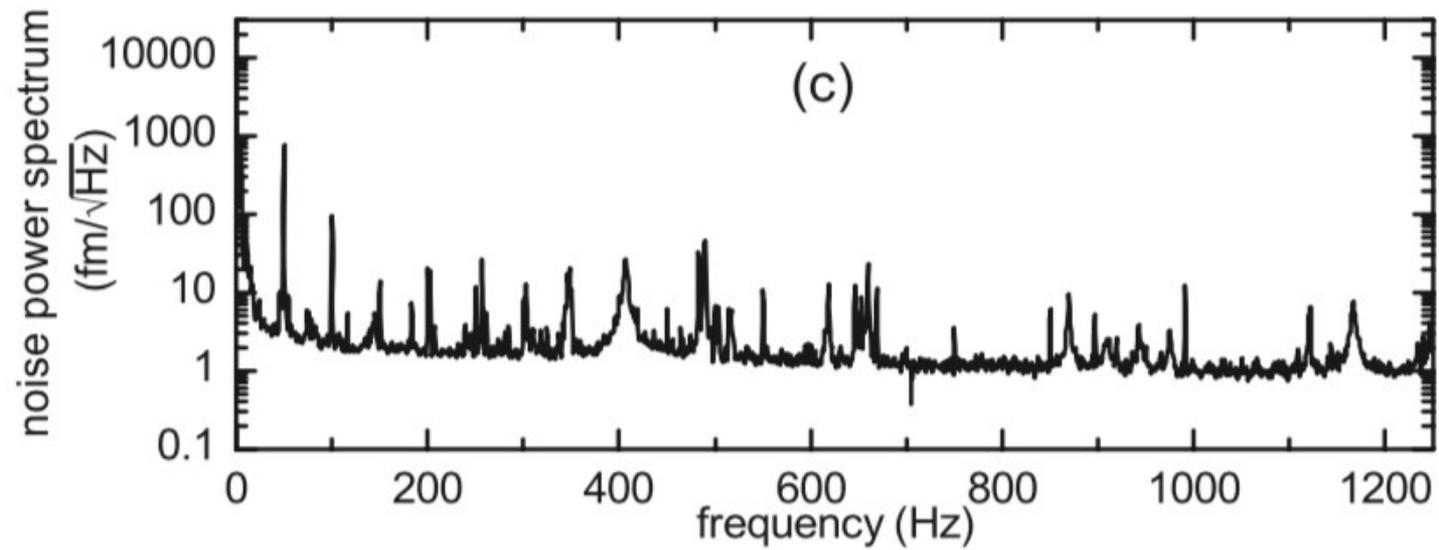
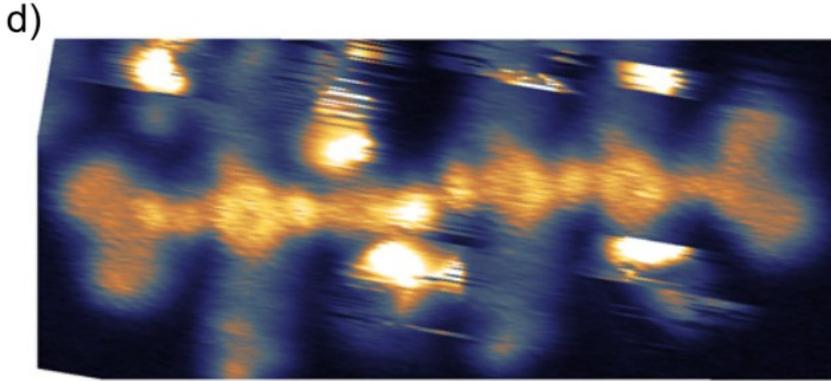
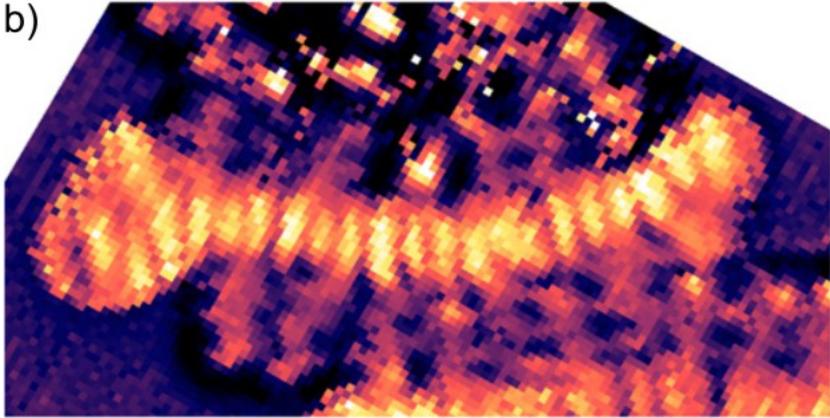
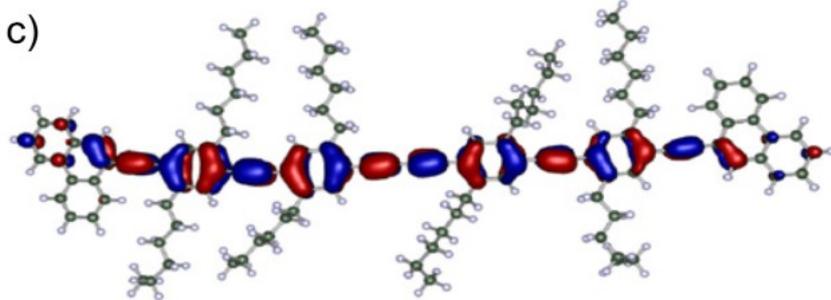
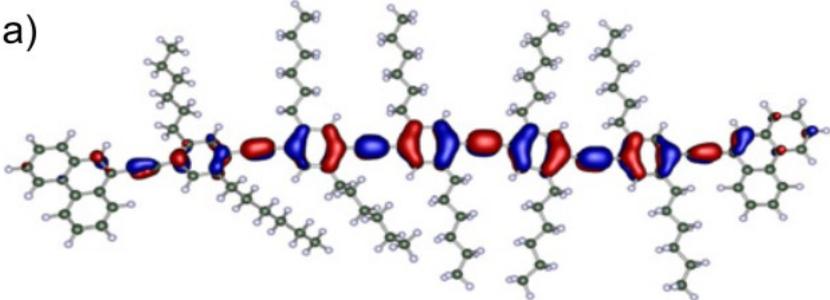


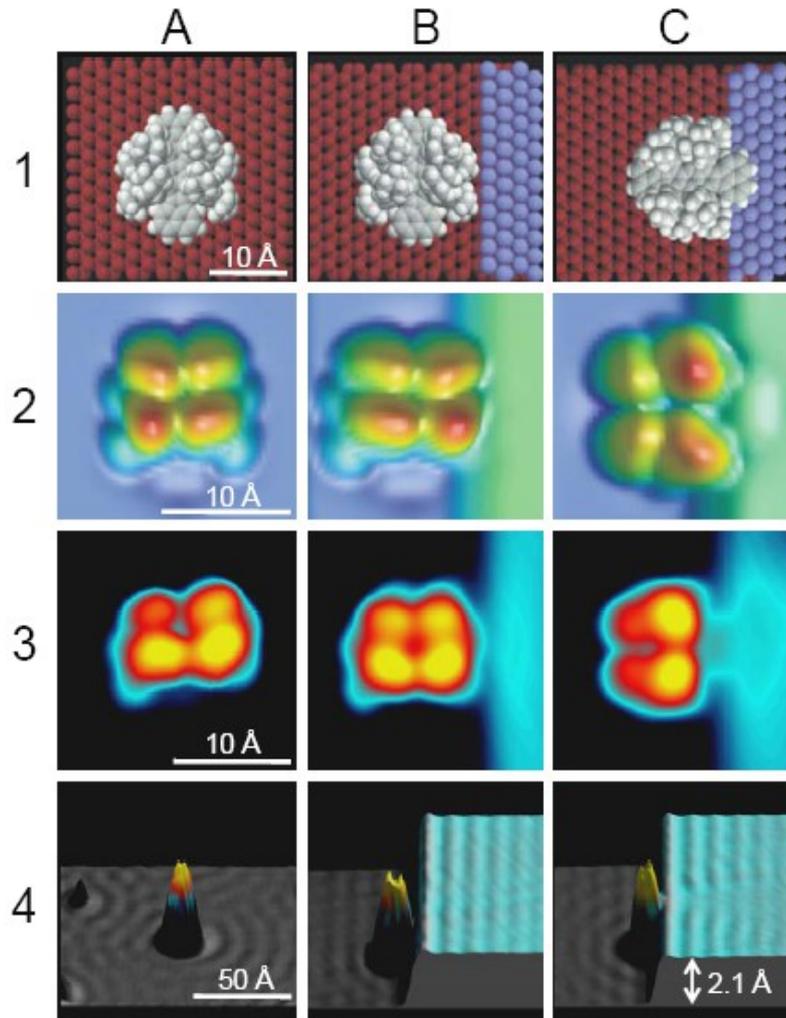
Abbildung molekularer Orbitale mittels STM



0  1
dI/dV @ const. current (a.u.)

0  1
dI/dV @ const. height (a.u.)

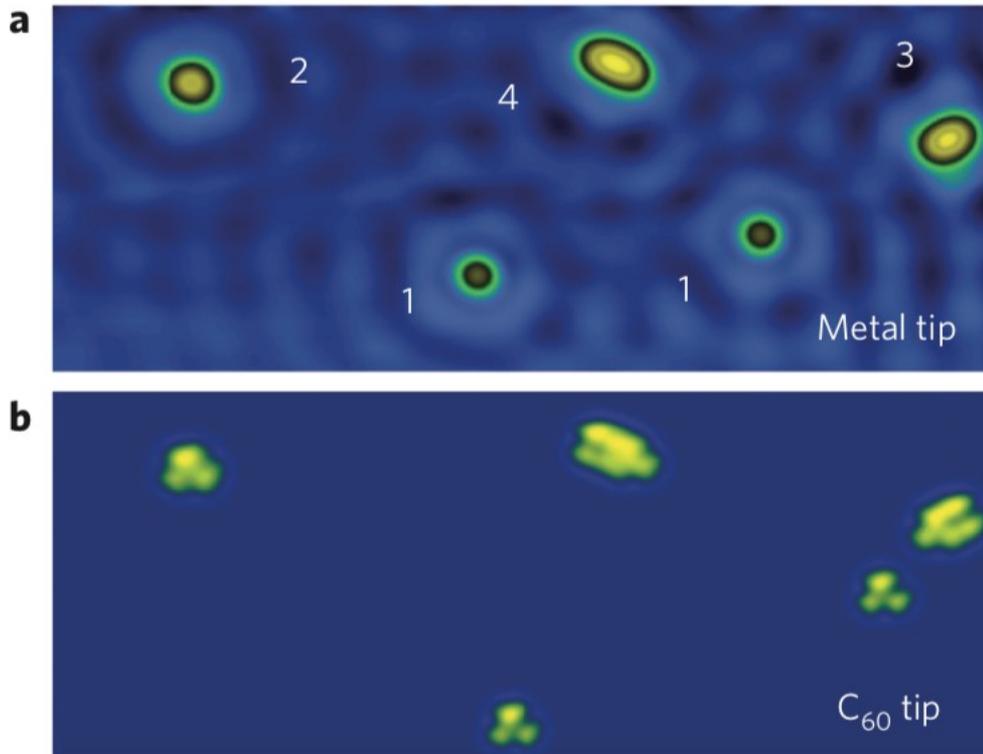
Kontaktierung des 2D Elektronengases durch ein Lander-Molekül



Wenn Lander-Molekül eine Stufe einer Cu(111) Oberfläche mit dem organischen Ringsystem berührt (C), kommt es zu Streuung.

Das Molekül kontaktiert das 2D Elektronengas.

Kontaktieren von C_{60} Molekülen mittels STM

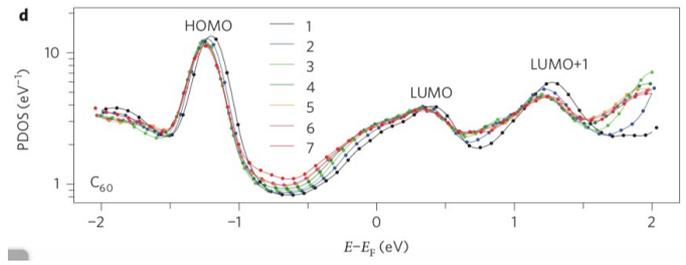
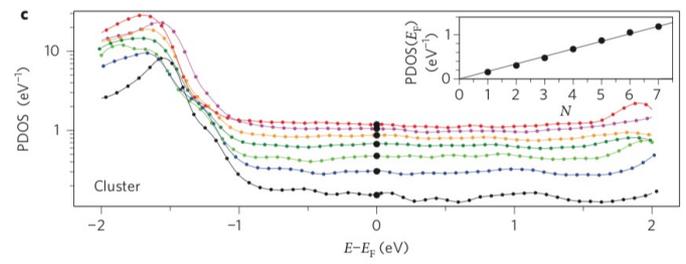
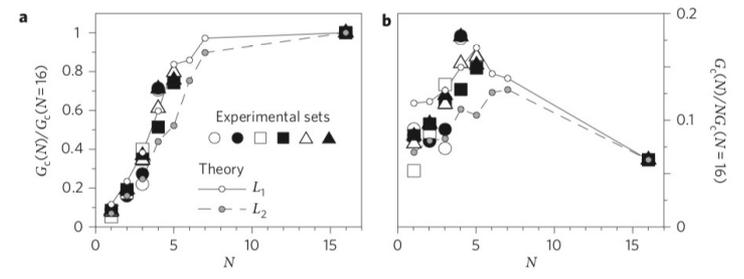
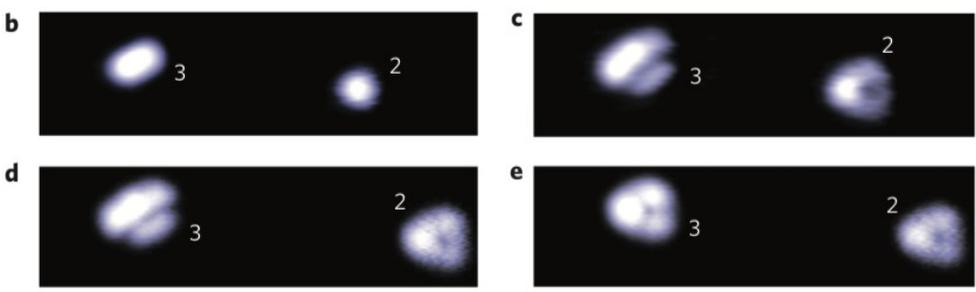
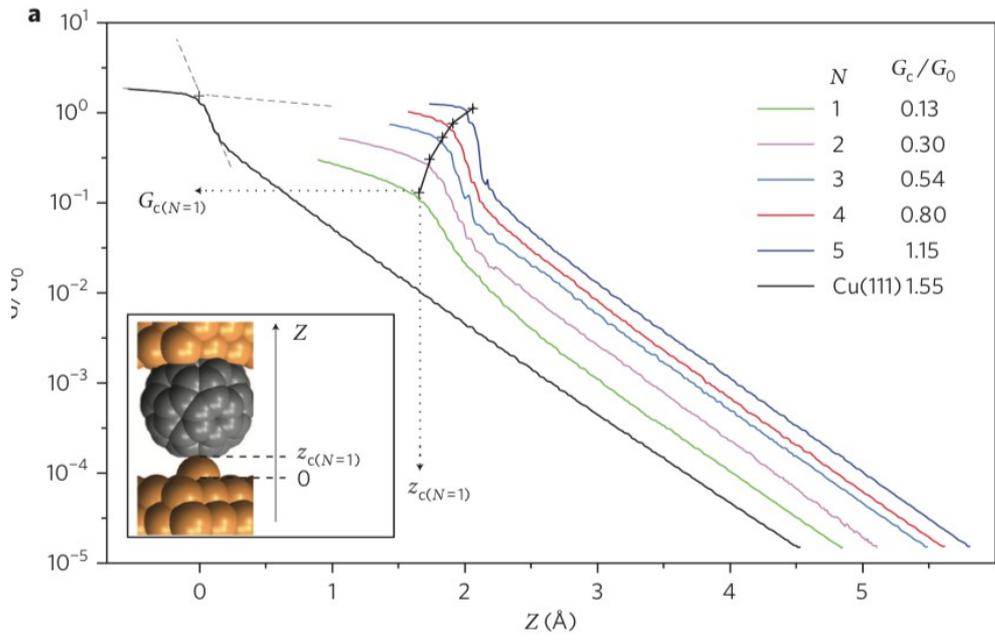


Einzelne Atome auf Cu(111)
Oberfläche als Kontakt
 C_{60} auf der Spitze

STM zeigt Orbitale des
 C_{60} abgebildet mit einzelnen
Atomen

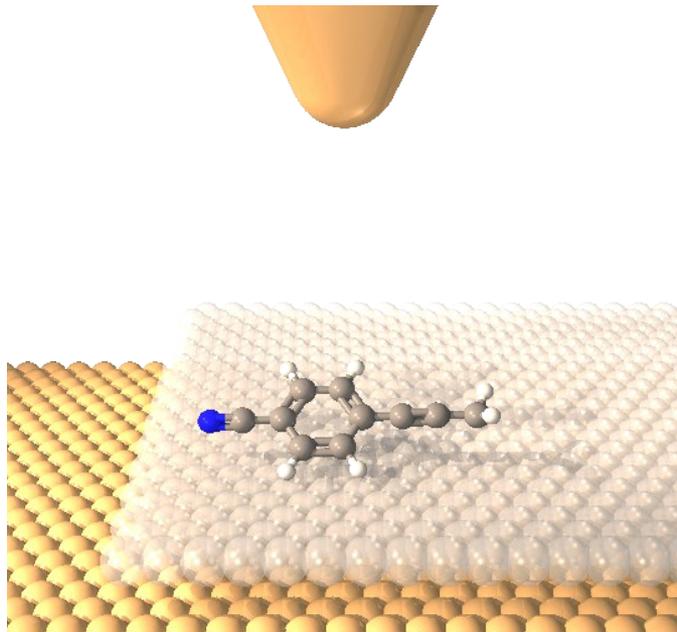
Schull et al. Nature Nano 6, 23 (2011)

Kontaktieren von C₆₀ Molekülen mittels STM

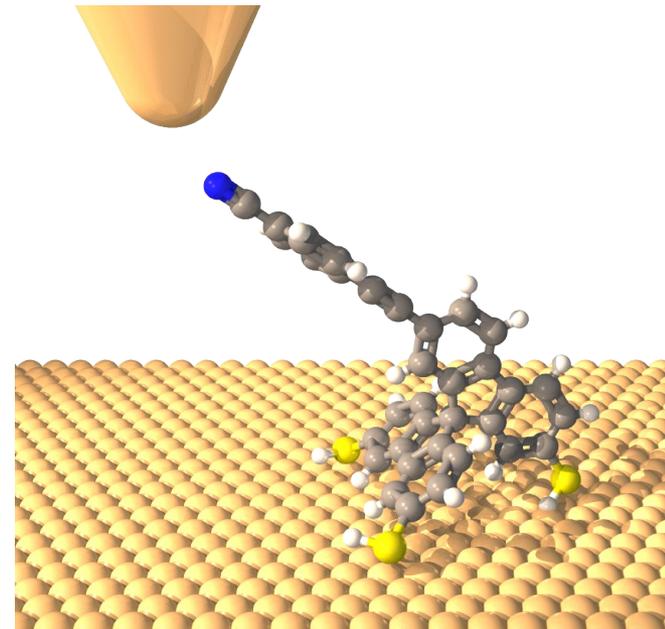


Schull et al. Nature Nano 6, 23 (2011)

Entkopplung vom Metallsubstrat

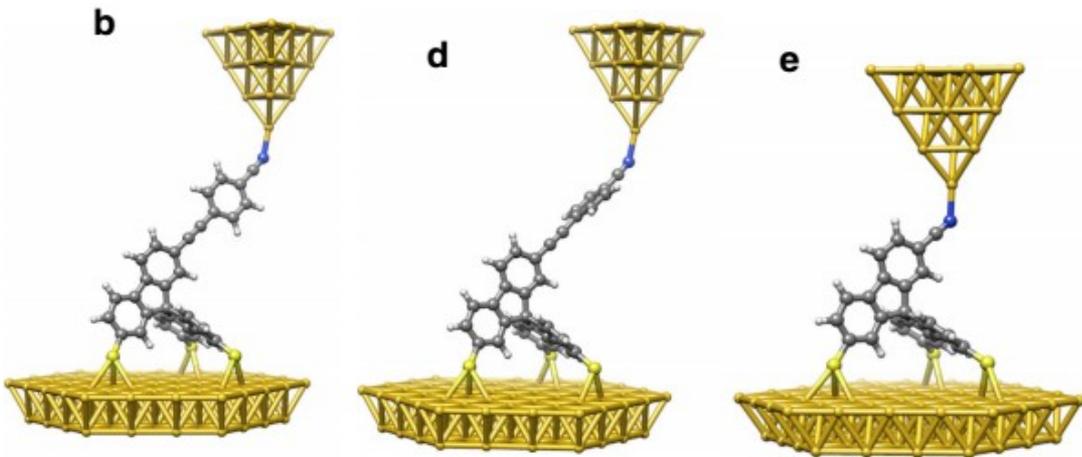
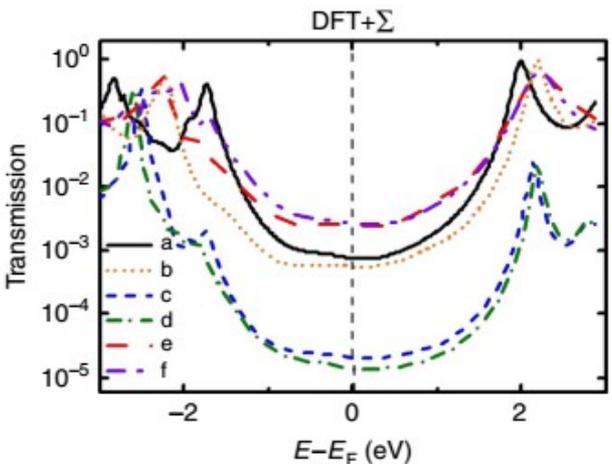


- Dünne Isolatorschicht:
- Bekannte Entkopplung
 - Einfachere Synthese



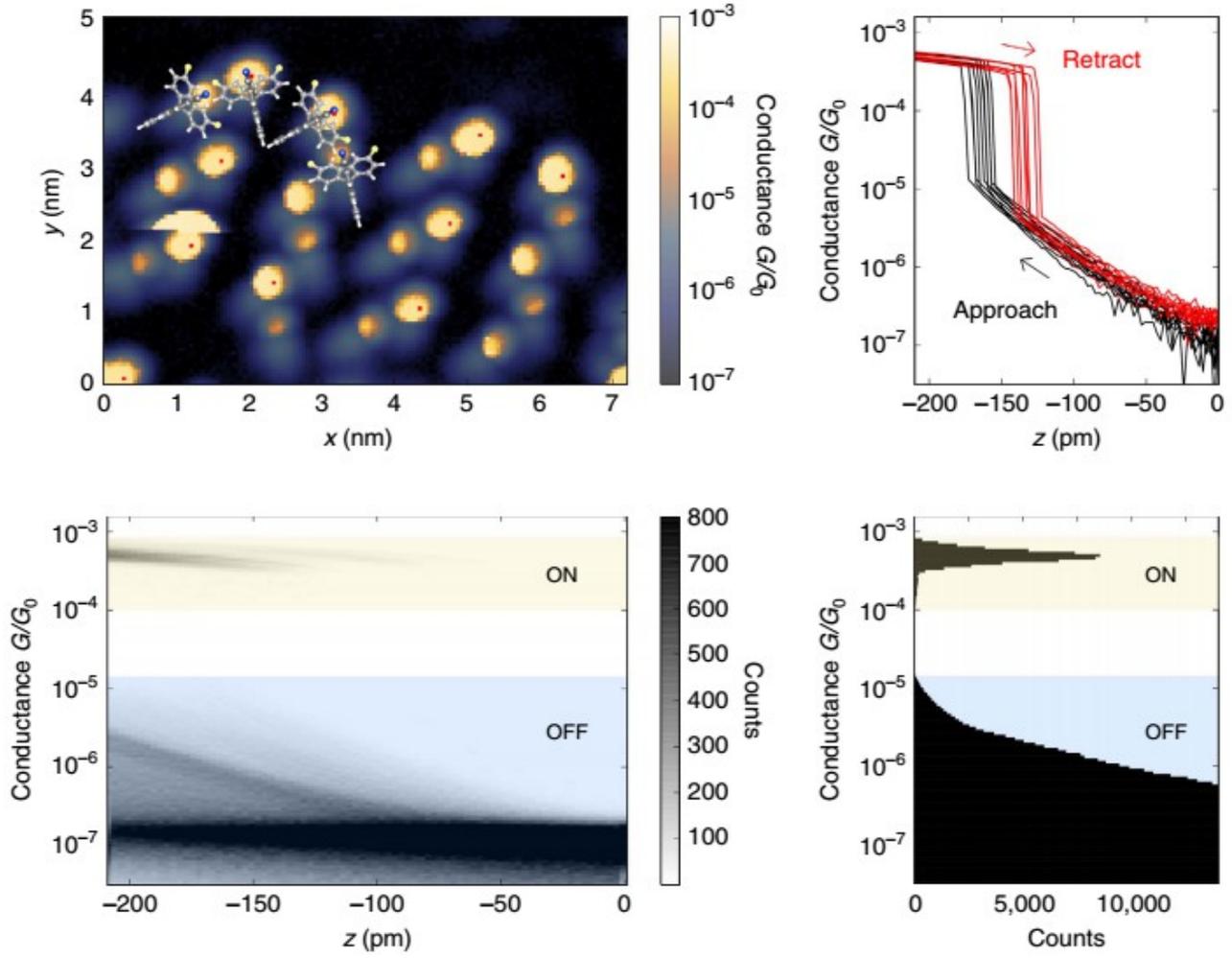
- Dreibeinmoleküle:
- Kontaktbildung ohne Deformation
 - Nur ein Depositionsschritt

Leitwert des Spirokontakts



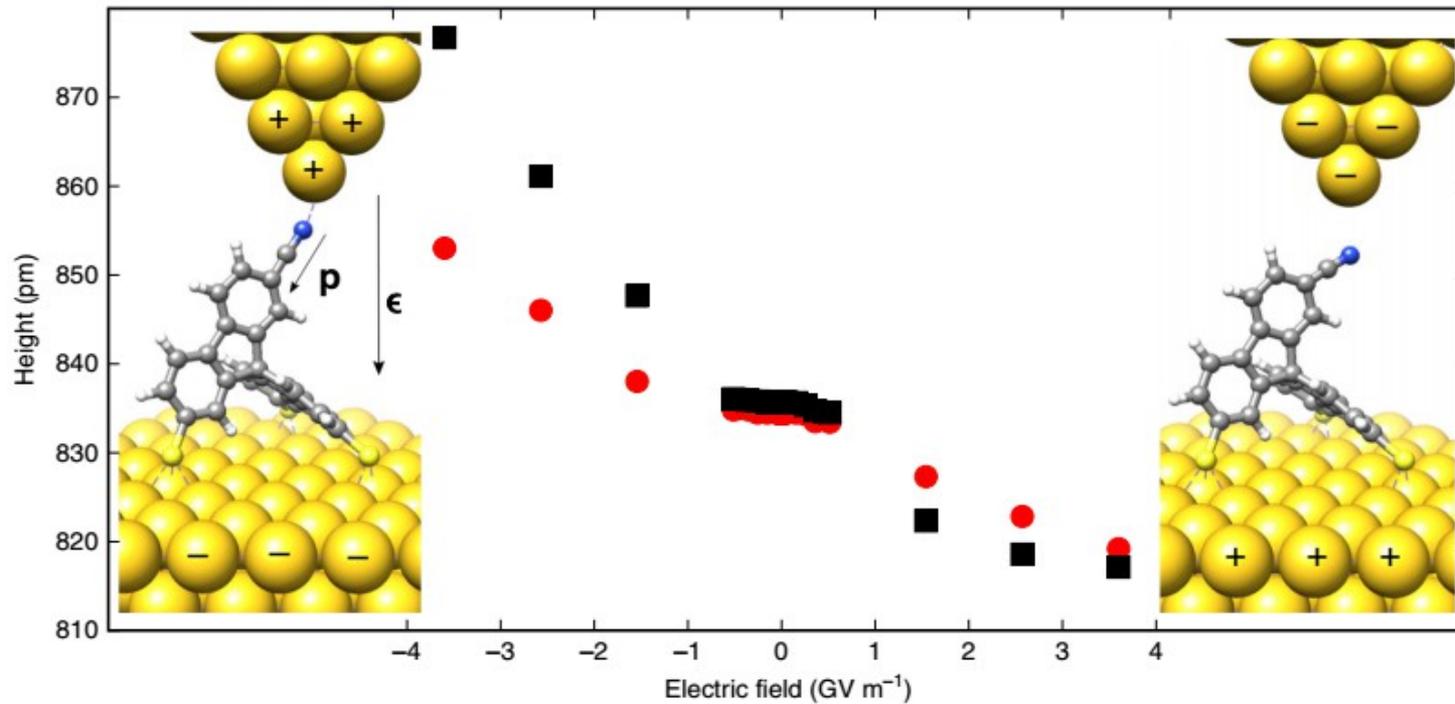
• G(simuliert) =	$5 * 10^{-4} G_0$	$1.4 * 10^{-5} G_0$	$2.5 * 10^{-3} G_0$
• G(gemessen) =	$5 * 10^{-6} G_0$		$4 * 10^{-4} G_0$

Leitwert des Spirokontakts



Asymmetrische Ankopplung führt zu perfekter Reproduzierbarkeit

Elektrisches Feld im Spirokontakt



- Dipol im elektrischen Feld erfährt Drehmoment

