# Skript Nanotechnologie II Sommersemester 16

# gelesen von Prof.Dr. Gernot Goll geTeXt von pony

Dies ist ein inoffizieller Mitschrieb der Vorlesung "Einführung in die Nanotechnologie II" der Fakultät für Physik am KIT. Die dazugehörigen Folien können im ILIAS heruntergeladen werden. Im Skript ist jeweils am Rand notiert, welche Vorlesungsfolie dazu gehört. An vielen Stellen wird nicht klar, was die einzelnen Buchstaben in den Formeln bedeuten. Das liegt nicht an mir, sondern am Prof, der zu faul war, das an die Tafel zu schreiben. Wer Fehler findet, darf sie behalten. Aber noch besser ist es, wenn er an pony@hadiko.de schreibt, damit ich die Fehler beheben kann. Ich will ja nicht, dass ihr was falsches lernt, ne? :) Ich wollte eigentlich auch noch Nano I texen, bin aber nie dazu gekommen. Pech.

## Inhaltsverzeichnis

<b>7</b>	Nanostrukturen durch Selbstorganisation				
	7.1	Voraussetzungen für Selbstorganisation	2		
	7.2	Thermodynamische Aspekte der Selbstorganisation	3		
	7.3	Weitere Beispiele	4		
8	Par	tikuläre Nanostrukturen	4		
	8.1	Festkörper in reduzierter Dimension	4		
	8.2	Elektrische Eigenschaften von 1-dimensionalen Strukturen	7		
	8.3	Kohlenstoff-Nanoröhren	10		
	8.4	Cluster und Kolloiden	11		
9	Nan	noelektronik	12		
	9.1	Einzelladungseffekte	12		
	9.2	Der Einzelladungstransistor (SET)	13		
	9.3	Quantencomputing	16		
	9.4	Molekulare Elektronik	19		
10	Nan	nooptik	19		
	10.1	Photonische Bandlückenmaterialien (PBG)	20		
	10.2	Plasmonen	20		
11	Nan	nomechanische Systeme	<b>24</b>		
	11.1	Lotus-Effekt: Superhydrophobizität	24		
	11.2	Der Gecko-Effekt	25		
12	Nan	nobiologie	27		
	12.1	Abbildung der physikalischen Eigenschaften biologischer Strukturen	27		
	12.2	Biologische Nanomaschinen	27		

# 7 Nanostrukturen durch Selbstorganisation

Diese Vorlesung baut inhaltlich auf die Vorlesung "Nanotechnologie I" auf und beschäftigt sich hauptsächlich mit Nanotechnologie durch Selbstorganisation. In den bisherigen Kapiteln der Nanotechnologie wurde meist der "top-down"-Ansatz verwendet, bei dem Nanostrukturen durch maschinelle Bearbeitungen mit makroskopischen Maschinen durch abtragende oder additive Fertigung hergestellt werden. Diese Methoden sind begrenzt durch das optische Auflösungsvermögen

$$r = \frac{k\lambda}{\mathrm{NA}}$$

Um noch kleinere Strukturen zu erreichen, wird der "bottom-up"-Ansatz verwendet, bei dem komplexe Nanostrukturen aus einzelnen Komponenten durch "self-organisation" (Ausrichtung) oder "self-assembly" (Aufbau) synthetisiert werden. Als Komponenten dienen dabei Atome, Moleküle, Makromoleküle und Zellen.

Beispiele:

• Langmuir-Blodgett-Filme: Folie 2 zeigt eine der einfachsten Formen der Selbstorganisation. Moleküle mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bilden einen Film auf der Wasseroberfläche. Taucht man ein festes Substrat ein, zum Beispiel Quarz, Glas, Metalle oder Silizium, so lagern sich die Moleküle an und bilden einen Film.

Es gibt die Symmetrietypen X, Y und Z. Folie 3 zeigt ein Beispiel für einen Y-Typ: Das Substrat wird zum ersten Mal aus der Lösung herausgezogen, der hydrophile Teil des Films lagert sich am Substrat an. Durch erneutes eintauchen lagert sich ein zweiter Film umgekehrt an usw.

- Chemisch synthetisierte Makromoleküle
  - Dendrimere, aufgebaut aus Aminosäuren, bilden eine Hülle zur Aufnahme anderer Moleküle. So können Radikale stabilisiert werden.



– Licht-zu-Ladung Konverter



Die Porphyrin-Gruppe P absorbiert Licht, wobei ein Elektron der Gruppe angeregt wird. Dieses Elektron kann dann an die  $C_{60}$ -Gruppe weitergegeben werden, woraufhin die Elektronenkonfiguration von P wieder von der C-Gruppe aufgefüllt wird. So bildet sich ein langlebiger ladungsgetrennter Zustand, zum Beispiel als Quelle für chemische Energie oder molekulare Elektronik.

- "Nano-Muskel" auf Rotaxane-Basis. Die beiden S-Moleküle (Schwefel) sind auf einer Goldfolie fixiert. Das Molekül TPR<sup>8+</sup> kann in einen Zustand TPR<sup>12+</sup> übergehen. Dabei schieben sich die blauen Rahmen (2) über die Roten Moleküle (1) und die Goldfolie wird kontrahiert.

## VL1 Folie 6

## 7.1 Voraussetzungen für Selbstorganisation

- 1. Balance zwischen Entropie und Bindungsenthalpie
- 2. Festhalten in metastabilen Zwischenstrukturen aufgrund ge<br/>eigneter Reaktionsparameter (Konzentration, Temperatur etc.)  $\Rightarrow$  kinetisches Gleichgewicht

VL1 Folie 5

VL1 Folie 2

- 3. Synthese von Nanomaschinen mittels organischer Chemie. Dabei wesentliche Prozessschritte:
  - a) Kopplungsmechanismen zwischen einfachen Bausteinen
  - b) Schutz der reaktiven Gruppe bzw. Einsatz der reaktiven Gruppe zu einem steuerbaren Zeitpunkt, wenn nötig.
  - c) Isolierung / Separation des synthetischen Moleküls  $\Rightarrow~$  Chromatographie
  - d) Überprüfung des synthetischen Moleküls mittels Röntgenstrukturanalyse, TOF, NMR
- 4. Wechselwirkung in der Größenordnung von  $k_BT$ , zum Beispiel
  - schwache Dipol-Dipol-WW
  - van-der-Waals-WW
  - Wasserstoffbrückenbindung

Zusätzlich stehen die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten zueinander in Konkurrenz:

- Molekül-Molekül
- Molekül-Lösungsmittel
- Lösungsmittel- Lösungsmittel

Beispiele für die hydrophil-hydrophob-WW finden sich auf Folie 12 bis 14. Es bilden sich Amphiphile, wie sie beispielsweise in Waschmittel vorkommen. In Zellwänden bilden amphiphile Phospholipid-Moleküle sogennante Vesikel.

#### 7.2 Thermodynamische Aspekte der Selbstorganisation

Sie wird hier am Beispiel der Amphiphile erläutert. Man betrachte ein System im Gleichgewicht aus Monomeren und Aggregaten.

 $x_1 =$  molarer Anteil der Monomere

 $x_N =$  molarer Anteil der Aggregate aus N Monomeren

 $c = x_1 + x_N =$  Gesamtkonzentration gelöster Moleküle

 $k_A = k_1 \cdot x_1^N =$  Assoziationsrate eines Aggregats aus N Monomeren  $k_1 =$  Assoziationskonstante  $k_D = \frac{k_2 \cdot x_N}{N} =$  Dissoziationsrate der Aggregate in Monomere  $k_2 =$  Dissoziationskonstante im Cleichgewicht  $k_1 = k_2$  gilt:

im Gleichgewicht  $k_A = k_D$  gilt:

 $k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_N}{Nx_1^N} = \text{GG-Konstante für Aggregationsprozess}$ 

$$\Rightarrow X_1 = \left(\frac{(c-x_1)}{NK}\right)^{\frac{1}{N}} \le \left(\frac{1}{NK}\right)^{\frac{1}{N}}$$

 $K=\operatorname{Gleichgewichtskonstante}$ für Monomer-Aggregat-Konvolut

k = Verhältnis der Gibbs-Verteilungsfunktion

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{exp\left(\frac{N\mu_1^0}{k_BT}\right)}{exp\left(\frac{N\mu_0^0}{k_BT}\right)} = exp\left(\frac{N}{k_BT}(\mu_1^0 - \mu_N^0)\right)$$

mit

$$K = \frac{X_N}{NX_1^N} \Rightarrow X_N = N\left(X_1 \cdot e^{\frac{(\mu_1^0 - \mu_N^0)}{k_B T}}\right)^N$$

⇒ Aggregatbildung nur, falls  $\mu_N^0 < \mu_1^0$ . Falls  $\mu_N^0 = \mu_1^0 \Rightarrow X_N = NX_1^N \Rightarrow X_N \ll X_1$  Dominanz von Monomeren ⇒ größenabhängiges chemisches Potential Beispiel: Spärisches Aggregat, Radius r:

Moleküle im Volumen  $\sim r^3$ 

VL1 Folie 12-14

Moleküle auf der Oberfläche  $\sim r^2$ 

 $\Rightarrow$  chemisches Potential pro Teilchen:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \text{const} \cdot \frac{N^{\frac{2}{3}}}{N} = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha k_B T}{N^{\frac{1}{3}}} \qquad \text{mit } \alpha = \frac{4\pi r^2 \gamma}{k_B T}$$

 $\gamma$ ist die Grenzflächenenergie.

Die kritische Konzentration, bei der die Aggregatbildung einsetzt, ist:

$$x_{1,crit} \approx \exp\left(\frac{4\pi r^2 \gamma}{k_B T}\right)$$

#### 7.3 Weitere Beispiele

- (i) Mitochondrien Blabla, einfache Fakten von Wikipedia.
- (ii) selbstaufbauende molekulare Monolagen (SAM) Sie lagern sich beispielsweise auf Metallen so an, dass stets der Sulfur Head auf dem Metall aufliegt.
   Beispiele (siehe Folie)
  - Links:  $40x40nm^2$  STEM-Aufnahme einer Dodekamethiol-Monolage (blau) auf Au(111) (orange). Die Lage wird durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Die Moleküle liegen schräg aufeinander, da sie so dichter zusammensitzen.
  - Rechts: Oktanethiol  $(CH_3 (CH_2)_4 SH)$

#### Anwendungen:

- Änderung der chemischen Eigenschaften der Oberfläche
  - Methylendgruppe: Erniedrigung der Oberflächenenergie
  - $-\,$  Alkanethiol mit Methylendgruppe: Sehr hydrophob
  - Alkanethiol mit Carboxylategruppe: Sehr hydrophil
- Soft lithography / microcontact printing  $\mu$ CP
- Dip-Pen-Nanolithography: Die Spitze eines Rasterkraftmikroskops wird als "Füllfeder" benutzt. Als Tinte agiert eine mit Molekülen angereicherte Lösung.
- (iii) Nanodrähte und Quantenpunkte Ostwald-Reifung: Zur Minimierung der Oberflächenenergie werden kleinere Partikel von größeren geschluckt. So bilden sich Nanopartikel mit  $d \approx 1 - 12nm$ . Folie 8 zeigt Si Nanowire-Züchtung durch Abscheidung aus dem Eutektikum.
- (iv) **DNA-Technologie** Doppelhelix aus Phosphat-Zucker-Strängen, verknüpft durch organische Gruppen, sogenannte Basen.
  - spez. Basenpaare:

 $\begin{array}{cccc} AdeninA & \longleftrightarrow & ThyminT\\ GuaninG & \longleftrightarrow & CytorinC\\ & \uparrow & & \uparrow\\ Purine & Pyrimidine \end{array}$ 

• spez. Kopplungspunkte, sogenannter Holliday-Austausch

Mit diesen Methoden ist es möglich, "DNA-Origami" aus einem einzigen DNA-Strang zu machen.

## 8 Partikuläre Nanostrukturen

#### 8.1 Festkörper in reduzierter Dimension

#### (i) elektronische Eigenschaften .

- Atom: lokalisierte Zustände mit diskreten Energiezuständen.
- Festkörper: Überlapp der atomaren Wellenfunktionen, Ausbildung delokalisierter Zustände.

VL2 Folie 2

VL2 Folie 3

VL2 Folie 4

VL2 Folie 7
VL2 Folie 8
VL2 Folie 9

VL2 Folie 5

VL2 Folie 6

VL2 Folie 14-15

VL2 Folie 10-13

• periodischer Kristall: ebene Wellen, Blochzustände



$$\Psi(\vec{r}) = U_{nk}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

neue Quantenzahl $\boldsymbol{k}.$ 

• in 3D: quasikontinuierlich, da ~  $10^{23} Atome/cm^3$ .



 $L_x, L_y, L_z \gg \lambda_F$ 

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

• 3D-Zustandsdichte:

$$\begin{split} N(E) &= \sum_{\sigma, \vec{k}} \delta(E - E(\vec{k})) \\ &\to \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E(\vec{k})) d^3k \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \cdot \int_0^{\infty} k^2 \delta(E - E(\vec{k})) dk \\ &= \dots = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \end{split}$$



• in 2D:



 $L_z \sim$ einige 10  $nm,\,L_x,L_y \gg \lambda_F$ 

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) + E_z(n_z)$$



• 2D-Zustandsdichte:

$$N(E) = \sum_{\sigma,\vec{k}} \delta(E - E(\vec{k}))$$
$$\sum_{k} \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \cdot 2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E(\vec{k})) d^2k = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \frac{2m}{\hbar^2} N_s(E)$$

• in 1D:

 $L_y, L_z \approx \text{einige 10 } nm$ 

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}k_x^2+E_{y,z}(n_y,n_z)$$

(ii)Grenzflächeneffekte Ein größerer Anteil von Atomen befindet sich an der Oberfläche. Diese sind schwächer/anders gebunden als im Volumen. Dadurch ergeben sich

- geänderte mechanische Eigenschaften. Zum Beispiel geänderte Plastizität in nanokristallinen Materialien. (Anmerkungen: d=Größe der Kristallite)
- geänderte thermodynamische Eigenschaften. Zum Beispiel wird die Schmelztemperatur erhöht oder erniedrigt.
- geänderte magnetische Eigenschaften. Zum Beispiel ist das magnetische Moment von Übergangsmetallen im allg. im Festkörper kleiner als im freien Atom.

	im Volumen	$2.2 \ \mu_B$
Deigniel, Fe	an glatter Oberfläche	$2.9 \ \mu_B$
Deispiel: re	an Kante	$3.4 \ \mu_B$
	freies Atom	$4.0 \ \mu_B$

(iii) elektronischer Transport (Anmerkungen: Die Ausdehnung eines Wellenpakets ist deutlich größer als die Gitterkonstante, aber deutlich kleiner als die anderen auftretenden Größenskalen wie z.b. das äußere Feld und die mittlere freie Weglänge.)

Im ausgedehnten Festkörper wendet man eine semiklassische Beschreibung an. Das Wellenpaket bewegt sich zwischen Stößen auf Trajektorien, die durch die klassischen Bewegungsgleichungen und  $\epsilon(k)$  gegeben sind.

$$\begin{split} \vec{v}(\vec{k}) &= \dot{\vec{r}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon(\vec{k}) \\ \hbar \dot{\vec{k}} &= -e(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}) \end{split}$$

Stöße werden mit der Relaxationszeitnäherung beschrieben:

 $\tau_{el}$ : elastische Streuung

 $\tau_{in}$ : inelastische Streuung

 $\Rightarrow~$  Ohmsches Gesetz mit Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{he^2\tau}{m} = N(E_F)e^2D \qquad , D = \frac{u_F \cdot l}{d}, \quad u_F = \frac{\partial E(k)}{\partial k}$$

D ist die Diffusionskonstante.

In Nanostukturen zeigen sich neue Effekte:

VL3 Folie3

VL3 Folie2

VL3 Folie1

- Quantisierung der Elektronenenergie
- Phasenkohärenz
- $\bullet \ {\rm Einzelladungseffekte}$

Ebenso bilden sich verschiedene Transportregimes aus:

- diffusiv falls l < L
- ballistisch falls l > L

• mesoskopisch falls 
$$l < L$$
, aber  $l_{\phi} > L$ 

#### **Beispiele:**

• Leitwertquantisierung.

$$l = 17 \ \mu m$$
  $\lambda_F = 37 \ nm$ 

Es entsteht eine lokale Einschnürung im 2-dimensionalen Elektronengas (2DEG)  $\Rightarrow$  Quantenpunktkontakt

 $\Rightarrow$  ballistischer Transport mit diskreten transversalen Moden. Jede Mode hat  $2\frac{e^2}{h}$ 

• Aharonov-Bohm-Effekt Dieser Effekt beschreibt Interferenz von Elektronenwellen. Die dabei relevante Längenskala ist die Kohärenzlänge  $l_{\phi} = \sqrt{D\tau_{\phi}}$ . In Metallen ist  $l_{\phi} \approx 1 \ \mu m$ . Auf Skalen unterhalb dieser Länge kann man Interferenz beobachten.



Versuchsaufbau: Ringförmiger Leiter mit zwei Zuleitungen. Der Strom fließt von links nach rechts über die zwei Arme des Rings. Das Magnetfeld senkrecht zur Bildschirmebene liefert einen Beitrag zur Phase:

$$\phi = \frac{e}{\hbar} \int \vec{A} d\vec{s}$$

Dadurch ergibt sich eine Phasendifferenz zwischen den Armen

$$\phi = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \qquad \text{mit } \Phi_0 = \frac{h}{l} \text{ und } \Phi = B - A$$

und daraus eine periodische Modulation des Leitwerts durch den Ring.

#### 8.2 Elektrische Eigenschaften von 1-dimensionalen Strukturen

- (i) Landauer-Büttiker-Formel Man betrachte einen Nanodraht, also ein mesoskopisches System mit  $l, l_{\phi} > L$ . Zum Beispiel für Au:  $l_{\phi} \approx 1 \mu m$  bei Temperatur 1K. Die Phasenbeziehung zwischen den Elektronen bleibt also gleich.
  - $\Rightarrow\,$ Ballistischer Transport, es finden nur elastische Stöße statt.
  - $\Rightarrow$  Quantentransport



Einfacher Fall: Nur eine Mode, mit Spannungsabfall V.

 $\epsilon$ 

$$I = \frac{2c}{h} \int_{\epsilon_1}^{\epsilon_2} f_1(\epsilon) - f_2(\epsilon) d\epsilon$$
$$_1 = \epsilon_F + \frac{eV}{2}, \qquad \epsilon_2 = \epsilon_F - \frac{eV}{2}$$

anunlet

VL3 Folie 4

l =freie Weglänge

 $l_{\phi} =$ Phasenkohärenzlänge

#### VL3 Folie 5

für 
$$T = 0$$
:  $f(\epsilon) = 0$  oder 1  
 $\Rightarrow I = \frac{2e}{h}(\epsilon_1 - \epsilon_2) = \frac{2e^2}{h}V$   
 $\Rightarrow G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} = G_0 = 0.77 \ \mu s$ 

 $\Rightarrow$  universeller Leitwert bzw. Leitwertquant pro Spinrichtung

Allgemeiner Fall: Landauer-Büttiker-Theorie.

Idee: Der Leitwert eines 1-dimensionalen kohärenten Leiters wird durch die Transmissionsbzw. die Reflexionswahrscheinlichkeit der Elektronenquellen beschrieben.

$$\Rightarrow \text{ Streumatrix: } \hat{S} = \begin{pmatrix} \hat{S}_{11} & \hat{S}_{12} \\ \hat{S}_{21} & \hat{S}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{r} & \hat{t}' \\ \hat{t} & \hat{r}' \end{pmatrix}$$

 $(S_{\alpha\beta})_{ij}$ : Matrixelement der Matrix  $S_{\alpha\beta}$ 

$$\begin{split} &\alpha,\beta=1,2 \qquad \text{Index für Reservoir} \\ &i=\text{Modenindex} \\ &\text{Transmission}: \alpha \neq \beta \\ &\text{Reflexion}: \alpha = \beta \\ &\text{Außerdem:} \\ &\left\langle a_{i,\alpha}^+(\epsilon)a_{j,\beta}(\epsilon) \right\rangle = \delta_{ij}\delta\alpha\beta f_\alpha(\epsilon) \\ &\Rightarrow \text{ Strom für i-te Mode in } \alpha : \\ &I_{i,\alpha} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \left\langle \hat{a}_{i,\alpha}^+(\epsilon)a_{i,\alpha}(\epsilon) \right\rangle - \left\langle \hat{b}_{i,\alpha}(\epsilon)b_{i,\alpha}(\epsilon) \right\rangle \right] d\epsilon \\ &\Rightarrow I_1 = \sum_i I_{i,\alpha} \\ &\Rightarrow I_1 = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ (N_1 - R_{11})f_1 - T_{12}f_2 - T_{12}f_2 \right] d\epsilon \qquad \text{mit}R_{11} + T_{12} = 1 \\ &= \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T_{12}(f_1 - f_2)d\epsilon \\ &\text{im Cheicherswicht: } L = 0 \quad dau_1 = u_2 \end{split}$$

im Gleichgewicht: $I_1 = 0$ ,  $da\mu_1 = \mu_2$ .

Für kleine Abweichungen (Störung des Gleichgewichts):

$$\begin{split} V &= (\mu_1 \mu_2)/e \\ G &= \frac{\delta I_1}{V} = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T_{12} \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \\ \text{für } T &\to 0 : \qquad G = \frac{2e^2}{h} \cdot T_{12} = G_0 \sum_i \tau_i \end{split}$$

Das heißt, der Leitwert wird durch die Transmissionskanäle der Probe bestimmt; für die VL4 Folie 1 meisten Metalle ist i = 1..3

#### (ii) 1-dimensionale Strukturen mit $e^-$ - $e^-$ -Wechselwirkung .

Bisher wurden die Leitwertplateaus durch Transmission unabhängiger Elektronen beschrieben. Jetzt betrachten wir den Fall, dass die  $e^-$ untereinänder wechselwirken können. Zur Erinnerung: Freies Elektronengas (keine WW)



VL3 Folie 4-6

- Grundzustand: Alle k-Zustände bis  $k_F$  sind besetzt. Alle Zustände mit  $k > k_F$  sind frei. Man erhält eine scharfe Fermikante.
- Anregungen: Elektronen werden auf unbesetzte Zustände mit  $k > k_F$  angehoben.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Fermiverteilung:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_BT} + 1}$$

Mit Wechselwirkung (Abstoßung) erhält man hingegen eine "Fermiflüssigkeit". Wenn 1:1-Korrespondenz zwischen den Anregungen des WW-Systems und denen des nicht-WW-Systems

- im Grundzustand: Zustände oberhalb von  $k_F$  sind besetzt. Bei T = 0: scharfe Fermikante
- Anregungen: wie im nicht-WW-System. Das Konzept funtioniert in 3D und 2D.

Im 1-dimensionalen: Nur noch 2 Fermi-Punkte.



- $\Rightarrow$  Eindeutiger Zusammenhang zwischen Impuls und Energie (von  $k_F$  aus)
- $\Rightarrow$  E(k) linearisieren

⇒ "Bosonisierung" der Anregung. ⇒ Die Anregungen haben anderen Charakter als die Quasiteilchen der Fermifunktion ⇒ Nicht-Fermi-Flüssigkeit, sondern eine sogennannte Luttinger-Flüssigkeit. Die scharfe Fermikante verschwindet. (auch bei T=0)

$$n_k \sim |k - k_F|^{\alpha}$$
  $N_1(E) \sim |E - E_F|^{\alpha}$ 

Experimenteller Nachweis?

VL4 Folie 2-4

1. Photoemission



a) Experimente an quasi-1D-Metallen, d.h. kettenartige Strukturen im Volumenkristall.

 $\sigma_{\perp} \gg \sigma_{\parallel}$ 

z.b. "lila Bronze"  $W_{0.3}Mo_6O_{17}$   $NaV_2O_5$ Spinkettenverbindungen  $SrCuO_2$ ,  $Sr_2CuO_3$ Beechgardsalze  $(TMTSF)_2X$ Untersuchung der Spin-Ladungs-Entkopplung

b) Au-Ketten auf vicinalen Si-Oberflächen.



2. Elektronischer Transport

$$G = n \frac{e^2}{h} \left( 1 - \alpha T^{-\alpha_N} \right)$$
,  $N =$  Subbandindex

Es ergeben sich also Korrekturen zur Landauer-Formel in 1D-Halbleiterstrukturen und Kohlenstoffnanoröhren.

3. optische Leitfähigkeit

Durch beobachtete Potenzgesetze zeigen sich erste Hinweise auf Luttinger-Flüssigkeit.

#### 8.3 Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren werden durch Bogenentladungen, Laser-Ablation oder chemische Abscheidung (CVD) hergestellt. Man unterscheidet zwischen Einzelwandröhren (Single Wall Nano Tubes SWNT) und Mehrwandröhren (Multi Wall Nano Tubes MWNT).

Ihre geometrische Struktur ist beschreibbar als aufgewickelte Graphen-Lage. Klassifiziert werden sie durch den Aufrollvektor  $\vec{c}_h = \vec{c}_{n,m} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ . Der Durchmesser ist

$$d_t = \frac{|c_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

Mögliche Geometrien:

- n = m (n,n) "armchair-Geometrie"
- n = 0 oder m = 0 "zigzag-Geometrie"
- $n \neq m \neq 0$  (n,m) "chirale Geometrie"

Die elektronischen Eigenschaften hängen stark von (n,m) ab, also von Durchmesser und Helizität.

#### Graphen-Bandstruktur

2D-Dispersion:

$$W_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[ 1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

mit a = 0,246 nm und  $\gamma_0 \approx 2,8 eV$ .

 $\Rightarrow~$  Die Fermi-Fläche besteht aus sechs isolierten k-Punkten, den Dirac-Punkten. Es ergibt sich ein energielückenloser Halbleiter.

Bei  $E_F$ : lineare Dispersion

$$E = \pm h v_F (k_x^2 + k_y^2)^{\frac{1}{2}}$$
  
mit  $v_F = \frac{(\sqrt{3}ta)}{2\hbar} \approx 10^6 \frac{m}{s} = \frac{c}{300}$ 

Die Elektronen verhalten sich formal wie ultrarelativistische Teilchen.  $\Rightarrow$  Anwendung der Schrödingergleichung  $\Rightarrow$  Dirac-Gleichung.

Experimentelle Bestätigung des Quanten-Hall-Effekts:

$$\sigma_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left( N + \frac{1}{2} \right)$$

Zum Vergleich in einem normalen System:

$$\sigma_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \cdot N$$

Der Zusatzterm  $\frac{1}{2}$  belegt das Vorhandensein von 1-lagigem Graphen.

#### Single Wall Nano Tubes (SWNT)-Bandstruktur

Hier gibt es zusätzliche periodische Randbedingungen in Umlaufrichtung durch den Aufrollvektor. Es existieren nur diskrete k-Werte senkrecht zur Röhrenrichtung. Man unterscheidet zwischen VL5 Folie 1

VL4 Folie 9

VL4 Folie 5

- metallische SWNT: wenn n m = 3l, l = 0, 1, 2, ...
- halbleitende SWNT: alle anderen Fälle. Die Energielücken sind  $\sim \frac{1}{d_*}$

 $\Rightarrow$  Ein Drittel aller SWNT sind metallisch, das heißt sie verhalten sich wie ein 1D-Metall mit zwei linearen Dispersionsbändern. Es herrscht idealer, ballistischer Transport. Damit ist der ideale Leitwert:

$$G = \frac{4e^2}{h} = 4G_0$$

Anwendungen:

- Damaszener-Stahl (historisch)
- "Vias": vertikale Verbindungen zwischen Leiterbahnen in der Mikroelektronik
- Transistoren: planare oder vertikale CNT-Feldeffekttransistoren aus einzelnen SW-NT und daraus resultierend CNT-Speicherbausteine
- Seile, Garne und funktionale Textilien

#### 8.4 Cluster und Kolloiden

Wir betrachten mesoskopische Strukturen mit Durchmesser zwischen 1 und 10 nm. Diese sind nur aus einigen 10 bis 10.000 Atomen aufgebaut. Frage: ordnen sich die Atome in so kleinen Objekten bereits an wie in makroskopischen Objekten? Wie wirkt sich das große Verhältnis der Oberfläche zum Volumen aus?

Herstellung von Clustern:

- Aus der Gasphase mittels isentroper Expansion. → Nukleationsprozess. Siehe Folie: Das Metall wird verdampft und durch den gekühlten Mantel mittels Stößen durch das inerte Helium gleich wieder gekühlt. Das Helium-Metall-Gemisch wird durch eine differentielle Pumpstrecke abgeführt. Man erhält einen gerichteten Atomstrahl.
- Aus flüssiger Phase mittels chemischer Reduktion von Metallionen.  $M^{Z+} + R \rightarrow M^0 + R^{Z+}$  Die dabei entstehenden Kolloide haben ein Größe zwischen 3.5 und 100nm. Voraussetzung hierfür:  $E^0(\frac{M^{Z+}}{M}) E^0(\frac{R^{Z+}}{R}) > 0$  Beispiele für Edelmetalle:

$$\begin{array}{rl} \frac{Ag^{+}}{Ag}: & E^{0}=0.8eV\\ \frac{Au^{+}}{Au}: & E^{0}=1.08eV\\ \frac{Au^{3+}}{Au^{+}}: & E^{0}=1.29eV \end{array}$$

Reduktionsmittel: Citrat,  $NaBH_4,$  Phosphan, Polyphenyl- $PPh_3,$  Alkylthiolate $R_5\;(R=n-C_{12}H_{25})$ 

Die Gleichgewichtsgestalt der Cluster wird bestimmt durch die Bindungsenergie, analog zum Tröpfchenmodell aus der Kernphysik.

$$E_{Cluster} = \underbrace{E_{bulk}}_{Volumen} - \underbrace{S \cdot \gamma}_{Oberfläche}$$
  

$$\Rightarrow E_{Norm} = \frac{E_{cluster}}{E_{bulk}} = 1 - 0.82 \ N^{-\frac{1}{3}}$$

mit der Oberfläche S und der Oberflächenspannung  $\gamma$ . Bei kleinen Clustern muss die Kugel als Polyeder betrachtet werden. Man verwendet das Wulff-Modell.

Wulff-Kriterium: 
$$\frac{\gamma_{hkl}}{R_{hkl}} = const$$

Dies ist zum Beispiel für Kuboktaeder erfüllt. Charakteristische Größen zur Beschreibung von Clustern sind:

(i) Radius: Clustereigenschaften sind abhängig vom Verhältnis Oberfläche/Volumen.  $\Rightarrow \frac{1}{R}$ -Abhängigkeit der physikalischen Größen, zum Beispiel der Schmelztemperatur.

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{a}{R}\right)$$
$$a = \frac{2}{L\rho_S} \left[\gamma_S - \gamma_L \left(\frac{\rho_S}{\rho_L}\right)^{\frac{2}{3}}\right]$$

VL5 Folie 4
VL5 Folie 5
VL5 Folie 6
VL5 Folie 7-8

VL5 Folie 9

VL5 Folie 11

VL5 Folie 12

 $T_0$  ist die Schmelztemperatur des Bulk-Materials. Für Gold ist  $T_0 = 1336 K$  und  $T_m = 830 K$  bei einem Radius von 4 nm. Auch das Ionisationspotential ist abhängig vom Radius.

$$U(R) = \Phi + \frac{5.4 \ eV}{R}$$

(ii) Fluktuation: Bei kleinen Clustern ist die Annahme großer Ensemble nicht mehr gültig. Thermodynamische Größen, wie sie in der statistischen Physik aus Ensemblen hergeleitet wurden (Theo F), sind nicht mehr gültig. Beispiele:

- Phasenübergang fest-flüssig  $\left<\frac{\Delta T_m}{T}\right>=\frac{k_B}{N\Delta S}\sim\frac{1}{N}$
- paramagnetische Suszeptibilität von Metallclustern. Bei kleinen Clustern können die Abstände der atomaren Energieniveaus nicht mehr kontinuierlich angenommen werden. Das Kubo-Kriterium  $\delta_{crit} \approx k_B T$  gibt den minimalen Niveauabstand an, ab dem diskrete Niveaus betrachtet werden müssen.

$$\delta = \frac{\delta E_F}{\delta N} = N(E_F)^{-1} = \delta_{crit}$$

Fluktuationen der Elektronenzustände um  $\Delta$  bewirken eine statistische Verteilung der Niveaus.

$$P_n(\Delta) = \frac{1}{n!\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta}\right)^n exp\left(-\frac{\Delta}{\delta}\right)$$

Die magnetische Suszeptibilität ist dann:

$$\chi_{el} = \lim(H \to 0)k_BT \frac{\delta^2}{\delta H^2} < \ln z >$$
$$Z = \sum_i exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right)$$

 $\chi_{even} = 3.04 \mu_B^2 / \rho = 3.04 \mu_B^2 N(E_F)$  für Poisson-Verteilung  $P_0(\Delta)$ 

 $= 7.63 \mu_B^2 k_B T / \delta^2$  für orthogonale Verteilung  $P_1(\Delta)$ 

 $\chi_{odd} = \frac{\mu_B^2}{k_BT} \sim \frac{1}{T}$ unabhängig von statistischen Annahmen

 $\rightarrow$ abhängig von der Verteilung der Elektronennive<br/>aus  $P(\Delta)$ 

 $\Rightarrow~$  für divalente Metalle z.B. Magnesium

 $\Rightarrow$  für monovalente Metalle z.B. Ag

Im Bulk-Material wird  $\chi = \chi_{Pauli}$  temperaturunabhängig.

# 9 Nanoelektronik

#### 9.1 Einzelladungseffekte

Man betrachtet eine Insel im nm-Bereich.



In dieser Größenskala wird die Diskretheit der Ladung wichtig.

$$e = 1, 6 \cdot 10^{-19} As$$

Die kapazitive Ladungsenergie ist dann

$$E_C = \frac{Q^2}{2C}$$

Beispiele:

VL5 Folie 13

VL5 Folie 14

a) GaAs-Quantenpunkt

$$R = 300 \ nm \quad \rightarrow \quad C = 3 \cdot 10^{-18} \ F$$
$$\Rightarrow \ E_C = 0,3 \ meV = 3,5 \ K$$

**b)** Cu-Cluster mit 1000 Atomen, R = 1, 5 nm

$$C = 1, 7 \cdot 10^{-19} F \Rightarrow E_C \approx 0, 5 \ eV = 6000 \ K$$

## 9.2 Der Einzelladungstransistor (SET)



Für T=0 ist Tunneln nur dann möglich, wenn  $\Delta E_C > 0$ , also  $Q > \frac{e}{2}$ . Für  $Q < \frac{e}{2}$  stellt sich die "Coulomb-Blockade" ein, es fließt also kein Strom, solange die Spannung im Bereich  $-\frac{e}{2C} < V < \frac{e}{2C}$  liegt.

Dies ist allerdings nur dann beobachtbar, wenn innerhalb der durch die Heisenberg-Energierelation definierten Zeitskala  $\tau_Q = \frac{h}{E_Q}$  kein Ladungsausgleich durch die Zuleitungen stattfindet, d.h. der Zuleitungswiderstand ist groß.

SEB

Zeit, die die Kapazität zum Aufladen braucht:  $\tau=R\cdot C>\tau_Q \Rightarrow \ R>\frac{h}{e^2}$ 

VL6 Folie 3



mit den Kirchhoffschen Maschenregeln können die Ladungen links  $(Q_L)$ , rechts  $(Q_R)$  und am Gate  $(Q_G)$  berechnet werden. Für die Gesamtkapazität muss gelten:

$$C_{\Sigma} = C_L + C_R + C_G$$

13

VL6 Folie 1

Daraus folgt:

$$Q_L = \frac{C_L}{C_{\Sigma}} \left( C_R V + \frac{1}{2} C_G V + C_G U_G + ne \right)$$

$$Q_R = \frac{C_R}{C_{\Sigma}} \left( C_L V + \frac{1}{2} C_G V - C_G U_G - ne \right)$$

$$Q_G = \frac{C_G}{C_{\Sigma}} \left( \frac{1}{2} (C_L - C_R) V + (C_L + C_R) U_G - ne \right)$$

mit der Anzahl $\boldsymbol{n}$  der Ladungsträger auf dem Transistor. In der Energiebilanz ist die Ladungsenergie

$$E_Q = \frac{Q_G^2}{2C_G} + \frac{Q_L^2}{2C_L} + \frac{Q_R^2}{2C_R}$$

Änderungen treten auf, wenn  $n \to n+1.$  Dann ist

$$\Delta E_G = \frac{(n+1)^2 e^2}{2C_{\Sigma}} - \frac{(ne)^2}{2C_{\Sigma}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{e^2}{C_{\Sigma}}$$
$$\Delta E_V = U_G \Delta Q_G + \frac{1}{2} V (\Delta Q_L - \Delta Q_R + e)$$
$$\Rightarrow \Delta E_G(V, n) = \Delta E_V + \Delta E_G$$
$$= \frac{e}{C_{\Sigma}} \left( V \left( C_R + \frac{1}{2} C_G \right) + C_G U_G - ne - \frac{1}{2} e \right)$$

 $\Rightarrow~$  Die Stabilitätsbereiche für die Coulomb-Blockade sind also:

$$e\left(n-\frac{1}{2}\right) < C_G U_G + \left(C_R + \frac{1}{2}C_G\right) V < e\left(n+\frac{1}{2}\right)$$
$$e\left(n-\frac{1}{2}\right) < C_G U_G - \left(C_R + \frac{1}{2}C_G\right) V < e\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

VL6 Folien 4-7







anschauliche Deutung: chemisches Potential der Insel

$$\mu_I(N+1) = \mu_I(N) + E_{N+1} - E_N + \frac{e^2}{C}$$



Speziell für n = 1, unter Vernachlässigung von  $E_{N+1} - E_N$ :



Für V > 0: Die Lage des chemischen Potentials ist steuerbar durch  $U_G$ .



Für V < 0:



Coulomb-Blockade

Diese Eigenschaften können bespielsweise in hochempfindlichen Elektrometern eingesetzt werden. So kann man einen metrologischen Stromstandard definieren. (hochgenaue Definition des Ampère)

Bisher wurde stets eine hohe Tunnelbarriere betrachtet, wodurch die Elektronen auf der Insel lokalisiert sind und nur die Ladungsquantisierung relevant ist. Falls die Tunnelbarriere jedoch niedrig ist, sind die Elektronen delokalisiert und resonantes Tunneln ist möglich.



$$G = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{(E - E_1)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2}$$

Für  $E = E_0$  und  $\Gamma_L = \Gamma_R$  gilt:

$$G = \frac{e^2}{h} = \frac{G_0}{2}$$

Falls  $G < \frac{G_0}{2} \Rightarrow$  Ladungsakkumulation, Coulombblockade Falls  $G > \frac{G_0}{2} \Rightarrow$  resonantes Tunneln

#### 9.3 Quantencomputing

Beim Quantencomputing werden die klassischen zwei Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  durch die Quantenzustände eines 2-Niveaussystems (ZNS) ersetzt, den Qubits:

$$a \left| 0 \right\rangle + b \left| 1 \right\rangle$$

Das Zweiniveausystem bildet ein Doppelmuldenpotential aus.



Bei einer klassischen einfachen Potentialmulde bilden sich diskrete Energieniveaus. Durch die Kombination zweier Mulden zur Doppelmulde ergibt sich eine Aufspaltung aller Energieniveaus. Sie wird beschrieben durch den Kohärenzgap  $\Delta = h\nu$  mit der Oszillationsfrequenz  $\nu$ , der sogenannten Rabi-Oszillation. Betrachtet man den Überlagerungszustand

$$|\Psi(t)\rangle = a(t) |0\rangle + b(t) |1\rangle$$

, dann gilt für die komplexen, zeitabhängigen Koeffizienten a(t) und b(t):

$$|a|^2 + |b|^2 = 1$$

Somit wird der Zustand eines Zwei-Qbit-Systems beschrieben durch

$$|\Psi\rangle = a |00\rangle + b |01\rangle + c |10\rangle + d |11\rangle$$

mit 
$$|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 + |d|^2 = 1$$

Allgemein für N Qubits gilt dementsprechend:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i_1..i_N} C_{i_1..i_4} \left(|i\rangle_1 \, |i\rangle_2 \dots |i\rangle_N\right)$$

[Lücke]

als Summe der Teilzustände.  $\Rightarrow\,$  Es ergeben sich zusätzliche Interferenzterme. Beispiel:

$$\begin{split} |\Psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|01\rangle + |10\rangle\right) \\ \text{bzw.} \ |\Psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|01\rangle - |10\rangle\right) \end{split}$$

Aus diesen Prinzipien lassen sich Quantencomputer konstruieren, also programmierbare Quanteninterferometer.

Einige Rechenregeln:

Zweibit-Operationen CNOT-Operation

$ 00\rangle$	$\rightarrow$	$ 00\rangle$
$ 01\rangle$	$\rightarrow$	$ 01\rangle$
$ 10\rangle$	$\rightarrow$	$ 11\rangle$
$ 11\rangle$	$\rightarrow$	$ 10\rangle$

Anwendungen:

- Kryptographie mithilfe des Shor-Algorithmus mit Ordnung  $\sim (\log N)^3$
- Suche in großen Datenbanken mithilfe des Grover-Algorithmus mit Ordnung  $\sim \sqrt{N}$

Die "Di Vincenzo checklist" gibt Kriterien an, die Zweiniveausysteme erfüllen müssen, um für die Konstruktion realer Quantencomputer in Frage zu kommen:

- 1. Identifizierbarkeit + Skalierbarkeit
- 2. Präparation eines definierten Ausgangszustandes
- 3. niedrige Dekohärenz  $\rightarrow$  Amplitude der Rabi-Oszillation bleibt lange genug erhalten, um die Rechnung durchzuführen und das Ergebnis auszulesen. Die Rate ist dabei proportional zu  $\frac{1}{\tau_{dec}}$ . Idealerweise geht  $\tau_{dec} \rightarrow \infty$ , typische Werte sind jedoch  $\tau_{dec} = 10^{-4} 10^{-6}s$ .
- 4. Quanten-Gates zur Kontrolle des Systems
- 5. Messung der Qbits, "Readout"

Beispiele:

(i) Josephson Charge Qubit mit Cooper-Paaren



VL7 Folien 1-5

$$Hamilton = 4E_C(n - n_g)^2 - E_g\cos(\theta)$$

n: Anzahl zusätzlicher Cooper-Paare  $n_g = \frac{C_g V_g}{2e}$ : Kontrollparameter  $\theta$ : supraleitende Phase  $E_C = \frac{e^2}{2(C_g + C_G)} \gg E_g$ 



in Spin-1/2-Notation:

$$Hamilton = -\frac{1}{2}B_z\hat{\sigma_z} - \frac{1}{2}B_x\hat{\sigma_x}$$
$$B_Z \equiv 4E_C(1-2ng), \qquad B_x \equiv E_g$$

(ii) Flux Qubit

Idee: Verwendung eines supraleitenden Rings mit schwacher Kopplung, zum Beispiel ein RF-SQUID.



Für  $\Phi = \frac{\Phi_0}{2}$  ergibt sich eine Überlagerung von  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  und dadurch eine Oszillation des magnetischen Flusses. Man erhält makroskopische Quantenkohärenz. Im betrachteten Fall ist  $E_g \gg E_C$ , typischerweise ist  $\frac{E_g}{E_C} \approx 10..100$ .

$$U = U_0 \left[ \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{2\pi (\Phi - \Phi_x)}{\Phi_0} \right)^2}_{\text{magnetische energie}} - \underbrace{\beta_L \cos \left( \frac{2\pi \Phi}{\Phi_0} \right)}_{\text{Josephson-Kopplung}} \right]$$

VL7 Folie 6ff.

mit

$$U_0 = \frac{\Phi_0^2}{4\pi^2 L}, \qquad \beta_L = \frac{2\pi L I_C}{\Phi_0}, \qquad \Phi = \frac{h}{e}\pi$$

L ist die Induktivität,  $I_C$  der kritische Strom.

#### Molekulare Elektronik 9.4

Das Konzept, existirende mikroskopische Strukturen wie Moleküle als Bauteile für Mikroelektronik zu verwenden, geht auf Aviram und Ratur 1974 zurück. Prinzipiell können mit dieser Technik Dioden, Schalter und Speicher aus Molekülen konstruiert werden. Die Hauptproblemstellung ist dabei, die gut bekannten Moleküle elektrisch zu kontaktieren, sodass sie in einen Schaltkreis integriert werden können. Dazu gibt es verschiedene Konzepte:

- Das Molekül wird auf einer Oberfläche fixiert und mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops (STM) kontaktiert (Folie 1 links).
- Sandwiches aus molekularen Filmen (Folie 1 mitte).
- Bruchkontakte: Mittels Elektronenstrahllithographie wird eine schmale leitende Brücke erzeugt. Dann wird die Probe gebogen, sodass die Brücke zerbricht und zwischen den Bruchstellen ein Molekül eingebracht werden kann (Folie 1 rechts).

Der Elektronentransport hängt ab von der Bindung des Moleküls an der Elektrode (kovalent oder van-der-Waals) und der Lokalisierung/Delokalisierung. Folie 4 zeigt symmetrische Molekülstrukturen, mit denen sich die Symmetrie der Kennlinien erklären lässt.

#### Nanooptik 10

Als theoretische Grundlage dienen natürlich die Maxwell-Gleichungen: <u>→</u>

=

$$\begin{split} \nabla \cdot D(\vec{r},t) &= \rho \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r},t) &= -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r},t)}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r},t) &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r},t) &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r},t)}{\partial t} \end{split}$$

Diese sind skalierbar, d.h. sie sind invariant unter Transformationen

$$\vec{r} \to s \cdot \vec{r} \qquad t \to s \cdot t$$

In makroskopischen Materialien gilt:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P}$$
  $\vec{B} = \mu_0 \left( \vec{H} + \vec{M} \right)$ 

beziehungsweise für isotrope, lineare Materialien:

an

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \qquad \qquad \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$$

Aus diesen Beziehungen folgt die Wellengleichung, zum Beispiel im 1-dimensionalen Fall für ein elektrisches Feld:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}E(x,t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}E(x,t) = 0$$

Vergleiche mit der 1-dimensionalen Einteilchen-Wellenfunktion für Elektronen, der Schrödingergleichung.

$$\begin{split} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\Psi(x,t)\\ \text{mit }\Psi(x,t) &= \Psi(x)exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\\ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x) &+ \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}(E-V(x))\right)\Psi(x) = 0\\ \text{alog mit }E(x,t) &= E(x)exp\left(-i\omega t\right) + c.c.\\ \frac{\partial^2}{\partial x^2}E(x) &+ \frac{\omega^2n^2(x)}{c_0^2}E(x) = 0 \end{split}$$

VL8 Folie 1

VL8 Folie 2+3

VL8 Folie 5

Aber: Lichtwellen sind Vektorwellen. Außerdem können optische Materialien inhomogen, anisotrop oder doppelbrechend sein. Die Vereinfachung zum 1-dimensionalen Fall ist also nicht uneingeschränkt gültig.

#### 10.1 Photonische Bandlückenmaterialien (PBG)

Photonische Kristalle besitzen eine periodische dielektrische Struktur mit  $\alpha = \lambda$ .



In der photonischen Bandlücke können sich Photonen nicht ausbreiten. Sie werden perfekt reflektiert. Die Breite des Stoppbands ist:

 $\Delta \omega = \frac{4}{\pi} \omega_0 \cdot \sin^{-1} \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right) \qquad \text{mit } \omega_0 = \frac{\pi \cdot c}{a \cdot n}$ 



VL8 Folien 6-10

VL8Folien 11-14

Defekte im Material wirken analog zu Dotieratomen im Halbleiter. Man erhält einzelne erlaubte Frequenzen im PBG (Photonic Band Gap) und lokalisierte Defektmoden. Dies wird in Resonatoren, Wellenleitern und Strahlteilern angewandt.

Beispiele für natürliche 2D- und 3D-PBG-Materialien: Siehe Folien. Folie 14 zeigt, wie aus einer periodischen Struktur aus Si- und Polystyrol-Kügelchen das Polystyrol entfernt wurde. Übrig bleiben Lücken im Si.

#### 10.2 Plasmonen



Zur Erinnerung: optische Eigenschaften von Metallen. Leitungselektronen werden im elektrischen Feld  $E(\omega)$  verschoben. Man erhält eine makroskopische Polarisation  $\vec{P}(\omega) = -n \cdot e \cdot \vec{r}$ . Die Polarisation kann im Drude-Sommerfeld-Modell berechnet werden:



$$\begin{array}{ll} \text{Modell:} & m_e \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t} + m_e \Gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = e E_0 e^{-i\omega t} &, \Gamma = \frac{v_F}{l} \\ \text{Lösung:} & r(t) = r_0 e^{-i\omega t} \\ \\ \Rightarrow & \boxed{\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}} \\ \\ \text{mit der (Volumen-) Plasmafrequenz} & \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \epsilon_0}} \end{array}$$

Durch Aufteilen in Real- und Imaginärteil erhält man:

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = \underbrace{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2}}_{\text{Realteil}} + \underbrace{i \frac{\Gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}}_{\text{Imaginärteil}}$$



Beispielwerte für Au:  $\hbar\omega_p=8.95~eV,~\hbar\Gamma=65,8~meV.$ Wenn für Frequenz $\omega$ und Dämpfungskonstante $\tau$ gilt:  $\omega\tau\gg 1,$ als<br/>o $\omega\gg \Gamma,$ so erhält man

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$



Die zugehörigen Wellenlängen zur Plasmonfrequen<br/>z $\omega_p \mbox{ sind } \lambda_p^{Au} = 137 \ mm \qquad, \lambda_p^{Ag} = 138 \ mm.$ 

(i) Plasmonen an der Grenzfläche zwischen Metall und Isolator Wir betrachten p-polarisierte Wellen.

VL9 Folie 2



Wir suchen homogene Lösungen (=Eigenmoden), die an der Grenzfläche lokalisierbar sind, die also exponentiell abnehmen.

Lösung: 
$$E_j = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} e^{k_x x - i\omega t} e^{-k_{j,z} z} , j = 1, 2$$

 $\begin{array}{c} \text{Die} \ \underline{k_x}\text{-Komponente} \ \text{beschreibt Oberflächenwellen bzw. Oberflächen-Ladungsdichteoszillationen.}\\ \text{Sie werden auch als Oberflächen-Plasmon-Polaritonen (SPP) bezeichnet und haben den Wel-}\\ \hline \text{VL9 Folien 3ff}\\ \text{lenvektor} \end{array}$ 

$$k_{SPP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \qquad , k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$$

Die  $k_z$ -Komponente beschreibt eine evaneszente Welle, die exponentiell in z-Richtung abklingt. Die charakteristischen Längen sind:

$$\begin{split} \delta_m^{-1} &= \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m^2}{\epsilon_m + \epsilon_d}} & \text{``Skintiefe''} \\ \delta_d^{-1} &= \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d^2}{\epsilon_m + \epsilon_d}} & \text{``Abklinglänge''} \\ \delta_{SP}^{-1} &= \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \cdot \frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{2\epsilon_m (\epsilon_m + \epsilon_d)} & \text{``Propagationslänge des SPP''} \end{split}$$

Zahlenwerte für Au:

$$\epsilon_m = -11.6 + 1.2i \qquad \delta_m = 28 \ nm$$
$$\epsilon_d = 1 \qquad \delta_d = 328 \ nm$$
$$\lambda = 633 \ nm \qquad \delta_{SP} = 10 \ \mu m$$

Dispersion:



im Normalfall ist  $k_x < k_{SPP}$ .  $\Rightarrow$  Das Licht kann keine SPP anregen. Anregung erfolgt über evaneszente Wellen.

Mögliche Konfigurationen:

- Otto-Konfiguration
- Kretschmann-Konfiguration
- Gitterkoppler: periodisches Gitter, Gitterkonstante a,  $k_{SPP} = k_x + 2\pi \frac{n}{a}$
- Sub-Wellenlängen-Öffnung
- (ii) Plasmonen in kleinen Strukturen

Hierfür macht man die Annahme einer quasi-stationären Näherung. Der Radius a des Teilchens ist kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  und die Skintiefe d.

$$a \ll \lambda$$
 ,  $a < d = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\epsilon}}$ 

Man kommt zu einer Nahfeldnäherung, welche gültig ist für  $kr \ll 1$ . Das Streufeld ist äquivalent zum elektrischen Feld eines Dipols.

Man erhält Mie-Streuung.



$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$
$$\vec{P} = \epsilon \chi \vec{E} = \epsilon_0 \chi \left( \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{Dipol} \right)$$
$$\epsilon \vec{E}_{Dipol} = -N_{Dipol} \vec{P}$$
$$\Rightarrow \vec{P} = 3\epsilon_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \vec{E}_{ext}$$

$\uparrow \qquad \uparrow \qquad \downarrow \qquad \epsilon > 1$ $\uparrow \qquad \downarrow \qquad \uparrow \qquad fuer - 2 < \epsilon < 1$ $\uparrow \qquad \downarrow \qquad \uparrow \qquad fuer \epsilon < -2$	$E_{ext}$	P	$E_{\text{Dipol}}$	
$\uparrow \qquad \downarrow \qquad \uparrow \qquad fuer - 2 < \epsilon < 1$ $\uparrow \qquad \uparrow \qquad fuer \epsilon < -2$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\epsilon > 1$
$\uparrow$ $\uparrow$ $\downarrow$ fuer $\epsilon < -2$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$fuer - 2 < \epsilon < 1$
	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	fuer $\epsilon < -2$



Genauer:  $P(\omega) = \alpha(\omega) \cdot E(\omega)$  mit  $\alpha(\epsilon) = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$ 

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_{eff}(\omega) \vec{E}_{ext}$$

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{\omega_P^2}{\omega_{Mie}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \qquad \text{mit } \omega_{Mie} \approx \sqrt{\frac{1}{3}} \omega_P$$

Ein Beispiel für dieses Verhalten ist der Lycurgus-Kelch. Der Streu-Effekt wird hier erzeugt UL9 Folie 1 durch Au-Teilchen im Glas.

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon_d = n^2 = 2.25 \\ \epsilon_m = -4.5 \end{array} \right\} \mbox{Resonanz bei} \ \lambda = 520 \ \mbox{n} m \end{array}$$

## 11 Nanomechanische Systeme

#### 11.1 Lotus-Effekt: Superhydrophobizität

Superhydrophobizität bedeutet die extreme Wasserabweisung von Oberflächen. Die Benetzung der Oberflächen wird bestimmt durch den Randwinkel / Kontaktwinkel  $\theta$ .

$$\begin{array}{ll} 0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ & \mbox{hydrophile Oberfläche} \\ 90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ & \mbox{hydrophobe Oberfläche} \\ \theta \approx 180^\circ & \mbox{superhydrophobe Oberfläche} \end{array}$$



(i) glatte Oberflächen



Die freie Oberflächenenergie  $\gamma$  ist äquivalent zur Arbeit, die zur Schaffung der Oberfläche benötigt wird. Durch Verringerung der zugehörigen Kontaktfläche (SL = solid-liquid, SA = solid-air, LA = liquid-air) wird die Oberflächenenergie reduziert. Insgesamt ist die Adhäsionsarbeit pro Einheitsfläche:

$$\begin{split} W_{\rm SL} &= \gamma_{\rm SA} + \gamma_{\rm LA} = \gamma_{\rm SL} \\ \Rightarrow \text{ Gesamtenergie:} \\ E_{tot} &= \gamma_{\rm LA} \left( A_{\rm LA} + A_{\rm SL} \right) - W_{\rm SL} A_{\rm SL} \\ \text{im Gleichgewicht:} \ dE_{tot} &= 0 \\ \gamma_{\rm LA} \left( dA_{\rm LA} + dA_{\rm SL} \right) - W_{\rm SL} dA_{\rm SL} = 0 \\ \text{mit } \cos \theta &= \frac{dA_{\rm LA}}{dA_{\rm SL}} \\ \hline \cos \theta_0 &= \frac{\gamma_{\rm SA} - \gamma_{\rm SL}}{\gamma_{\rm LA}} \end{split}$$
Young-Gleichung für Kontaktwinkel

(ii) raue Oberflächen



 $\cos\theta = \frac{dA_{LA}}{dA_F} = R_f \cdot \cos\theta_0 \qquad, \begin{array}{l} R_f = \mbox{ Rauigkeits faktor} \\ A_F = \mbox{ Projektions fläche auf glatte Oberfläche} \end{array}$ 



Dies ist nur gültig für moderate Rauhigkeit  $R_f \cos \theta_0 < 1$ . Bei großer Rauhigkeit bilden sich Luftpolster im Zwischenraum. Eine Verbundgrenzflache Festkörper-Flüssigkeit-Luft ensteht. Der Kontakt ist nur partiell.

$$\cos\theta = f_{SC} \cdot R_f \cos\theta_0 - f_{LA} \underbrace{\cos\theta}_{=1}$$

Ebenfalls treten dynamische Effekte auf, welche die Fl-Luft-Grenzfläche destabilisieren.

Zum Diagramm in Folie 4: Der Lotus-effekt verstärkt in beide Richtungen. Hydrophobe Oberflächen ( $\theta < 90^{\circ}$ ) werden hydrophober, hydrophile ( $\theta > 90^{\circ}$ ) werden hydrophiler. **Beispiel:** Folie 13. Dynamischer Kontaktwinkel  $\theta_d$ 

kleiner Abstand der Unebenheiten:

 $\Rightarrow \theta_d < \theta_0$  stabil, vorausschreitende Flüssig-Luft-Grenzfläche  $\Rightarrow$  schlechte Benetzung großer Abstand der Unebenheiten

 $\Rightarrow$   $\theta_d > \theta_0$ instabile, sich zurückziehende Flüssig-Luft-Grenzfläche $\Rightarrow$  Verbesserung der Benetzung

#### Voraussetzungen für rauigkeitsinduzierte Superhydrophobizität:

- hohes Aspektverhältnis (aspect ratio)
- keine scharfen Kanten
- dichte Anordnung der Unebenheiten
- Unebenheiten < Tropfengröße
- Anfangskontaktwinkel (für glatte Oberfläche)  $\theta > 90^{\circ}$

#### 11.2 Der Gecko-Effekt

In der Natur können Insekten beobachtet werden, die enorme Haftung auf Oberflächen haben. Bio-inspired micro-structural adhesives (BIMSA) haben zum Ziel, diese Effekte nachzubilden. Experimentell wurde beobachtet, dass mit zunehmender Masse m des Tieres die Strukturgröße der Haftnoppen abnimmt. Die Borsten (="Setae") in experimentellen Haftsystemen sind in der Größenordnung  $0.2 - 5 \ \mu m$ . Das Skalierungsverhalten kann beschrieben werden durch

$$\log N_A = a + b \cdot \log m$$

Dabei ist  $N_A$  die Zahl der Borsten pro Quadratmeter und m die Masse des Tieres. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Theorie der Kontaktmechanik.

Zur Beschreibung nimmt man halbkugelförmige Kontakte mit Radius R an. Der Durchmesser der <u>VL10 Folie 3</u> Kontaktfläche ist dann

$$2a = \left(\frac{12RF}{E^*}\right)^{\frac{1}{3}}$$
 Hertz-Gleichung

Dies wird erweitert zur Johnson-Kendall-Robertson-Gleichung, welche die Adhäsion berücksichtigt.

$$(2a)^{3} = \frac{12R}{E^{*}} \left[ F + 3\pi R\gamma + \left( 6\pi R\gamma F + (3\pi R\gamma)^{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Folien 6-14

VL9 Folie 13

VL10 Folie 1

VL10 Folie 2

Diese Gleichung sagt eine endliche Abzugskraft voraus:

$$F_C = \frac{3}{2}\pi R\gamma$$

Zahlenwerte für beispielsweise eine Fliege:

R =100  $\mu m$ , m = 80 mg  $\Rightarrow$  Adhäsionsenergie  $\gamma = 1 \frac{J}{m^2}$ 

Dies ist unrealistisch. Die Fliege hätte gar nicht genug Kraft, um sich wieder von der Oberfläche zu lösen.

 $\Rightarrow$  Aufteilung der Kontaktfläche in *n* Teilkontakte (Borsten) mit Radius  $\frac{R}{\sqrt{n}}$ , die stückweise abgelöst werden können, ähnlich wie ein Klettverschluss, der bei gleichmäßig senkrechter Belastung fest hält, aber sich beim Abziehen von einer Seite her leicht löst.

$$\Rightarrow F_C = \sqrt{n}F'_C$$

Zahlenbeispiel:

Adhäsionsenergie pro Borste 10 - 50  $\frac{mJ}{m^2}$ . Somit genügen  $10^3 - 10^4$  Borsten. Das Skalierungsverhalten zwischen Masse m und Borstendicke d ist

$$m = d^3 \cdot \rho \cdot p$$

. Dabei ist  $\rho$  die Packungsdichte der Borsten und p ein dimensionsloser Faktor, der die Form der Borste berücksichtigt. Für eine kugelförmige Kontaktfläche ist p = 1. Die notwendige Adhäsionskraft ist:

$$F_w = k \cdot mg \qquad , k > 1$$

kist dabei ein "Sicherheitsfaktor", der der Fliege ein wenig Spielraum gibt. Für ein Kontaktpad mit Durchmesser Daus n Borsten ist die Zahl der Borsten pro Quadratmeter:



<u>Fall 1:</u>  $R = \frac{D}{2}$ , also skaliert mit Borstendurchmesser. JKR-Adhäsionskraft:

$$F_C = n \frac{3}{4} \pi D^2 \gamma = \frac{3}{4} \pi d^2 \gamma \sqrt{N_A}$$
  
$$\Rightarrow N_A = 4\chi^2 m^{\frac{2}{3}}$$
  
$$\chi = \frac{2kp^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{2}{3}}g}{3\pi\gamma}$$

 $\Rightarrow$  Die Kurve log  $N_A$  über log m ist eine Gerade mit Steigung  $\frac{2}{3}$ .

<u>Fall 2:</u> R fest.

$$F_C \approx \frac{3}{2}\pi R\gamma n \Rightarrow N_A = \frac{\chi}{R}m^{\frac{1}{3}}$$

⇒ Die Kurve hat die Steigung  $\frac{1}{3}$ . Hieraus ergibt sich der Zahlenwert für  $\chi$ :

$$\chi = 3.8 \cdot 10^6 \ \frac{1}{m \ kg^{\frac{1}{3}}}$$

Bei den physikalischen Ursachen für die Haftung unterscheidet man zwischen

- Kapillarkräften (Feuchthaftung)
- van-der-Waals-Kräften (Trockenhaftung)

Experimentell beobachtet man:

- Geckos haften nicht auf (unpolarem) Teflon.  $\Rightarrow$  Trockenhaftung
- SEM-Aufnahmen der Fußabdrücke eines Käfers zeigen Flüssigkeitsreste.  $\Rightarrow$  Feuchthaftung

VL10 Folien 5ff

VL 9 Folie 4

# 12 Nanobiologie

## 12.1 Abbildung der physikalischen Eigenschaften biologischer Strukturen

(Ab hier war keine Zeit mehr und er hat nur noch kurz durch die Folien geklickt.)

Untersuchungen werden hierbei typischerweise mit dem Rasterkraftmikroskop oder Fluoreszenzmikroskopie durchgeführt.

## 12.2 Biologische Nanomaschinen

Hier kamen nur noch kurze Kommentare zu den Folien.

Das war's, Leute. Hoffe, es hat euch ein bisschen geholfen. Gemecker und Rechtschreibfehler an pony@hadiko.de !

