

Nanofußball spielen mit Molekülen

von Anna Stróżecka

Überall wird die Nanotechnologie jetzt als die Technik der Zukunft bezeichnet, sie tritt zur Zeit unauffällig in „unsere“ Makrowelt ein. Die Anwendungen kann man schon in verschiedenen Bereichen finden: In Energietechnik, Maschinenbau, Umwelttechnik, Medizin oder Informationstechnik. Die Nanotechnologie beschäftigt sich mit den kleinsten Strukturen der Welt, deren Größe im Nanometerbereich liegt. Ein Nanometer ist der Milliardstel Teil eines Millimeters. Es ist sogar noch fünfzigtausendmal kleiner als der Durchmesser eines menschliches Haares und entspricht der Länge einer Kette aus fünf Atomen. Die Skala in Abbildung 1 zeigt die Größenverhältnisse zwischen Makro-, Mikro- und Nanowelt.

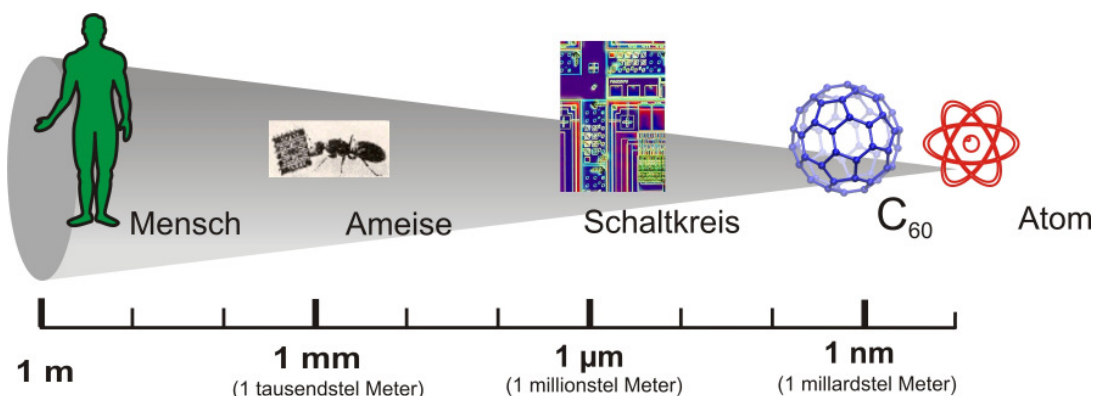


Abbildung 1 Die Größenskala für verschiedene Objekte aus Makro-, Mikro- und Nanowelt. Nanotechnologie beschäftigt sich mit Strukturen im Nanometerbereich, die nur aus wenigen Molekülen oder Atomen bestehen.

Eine große Herausforderung liegt darin, dass bei so kleinen Objekten ganz andere Regeln als in der makroskopischen Welt gelten. Mit den physikalischen oder chemischen Eigenschaften, die wir auf der makroskopischen Skala benutzen, so wie elektrischer Widerstand, Farbe oder Magnetismus, kann man die einzelne Atome oder Moleküle nicht beschreiben. Wenn die Größe der Strukturen immer kleiner wird, sind sogenannte quantenphysikalische Effekte immer wichtiger. Auf der Nanometerskala lösen sie die klassischen Regeln der Makrowelt ab. Ein Beispiel ist die Miniaturisierung in der Mikroelektronik, die sich derzeit im Übergang zur Nanoelektronik befindet. Bei der bisher benutzten Halbleitertechnologie wird die

Verkleinerung der Bauelemente bald an ihre Grenzen stoßen, vor allem, weil die Quanteneffekte die Funktion der elektronischen Komponenten „stören“. Ein Ziel ist es die „störenden“ Quanteneffekte für neuartige Quantenbauelemente zu nutzen. Für die weiteren Fortschritte in der Nanotechnologie sind also neue unkonventionelle Konzepte und Materialien erforderlich. Eine faszinierende Idee ist die so genannte „Molekularelektronik“, in der versucht wird einzelne elektronische Komponenten, wie Dioden oder Schalter, aus Molekülen zu bauen. Das öffnet ein großes Feld für die Forschung: Einzelne Moleküle und die physikalischen Phänomene, die dabei auftreten, müssen gründlich untersucht werden. Man muss untersuchen, welche Regeln in der Welt der einzelnen Moleküle gelten.

Eins ändert sich aber in der Welt der Moleküle nicht: Es ist immer noch möglich Fußball zu spielen!

Fußbälle für die Nanotechnologie?

Im Jahr 1985 machten Kroto, Curl und Smalley eine wichtige Entdeckung: Kohlenstoff kann neben den bekannten Formen Graphit und Diamant auch in einer neuen Form auftreten: Als kleine runde Moleküle aus 60 Kohlenstoffatomen. Für diese Entdeckung bekamen die drei Forscher 11 Jahre später den Nobelpreis. Die neuen Kohlenstoff Moleküle heißen auch Fullerene und haben die Form des Miniatur-Käfigs. Das einfachste Fullerenmolekül ist C_{60} . Es besteht aus 60 Kohlenstoffatomen und hat genau die Struktur eines Fußballs, aber mit einem Durchmesser von nur einem Nanometer (Abbildung 2).

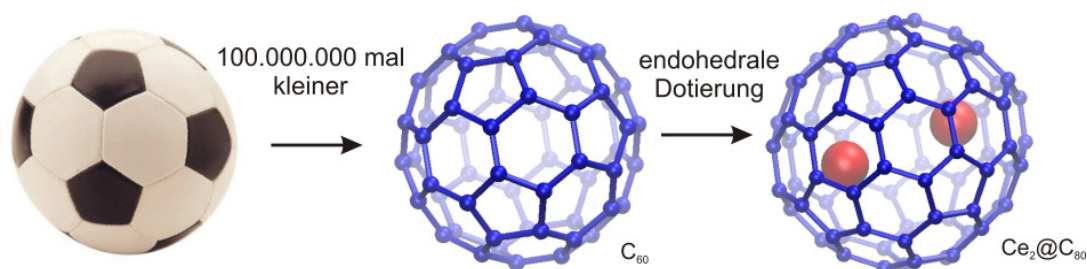


Abbildung 2 Die Kohlenstoff Nanostrukturen: Fullerene. Das bekannteste Fulleren ist C_{60} und hat die Struktur des Fußballs, ist aber nur ein Nanometer groß. Bei sogenannten endohedralen Fullerenen befinden sich noch andere Atome im Kohlenstoff-Käfig.

Seit ihrer Entdeckung haben die Fullerene schon einen festen Platz in der Nanotechnologie gefunden. Die vorgeschlagenen Anwendungen schließen Physik, Biologie und Medizin ein, aber auch die Molekularelektronik. Die Forscher untersuchen mögliche Verwendungen von Fulleren-basierten Materialien in photovoltaischen Anlagen, Katalyse oder medizinische Therapien z.B. gegen den HIV-Virus. Bei den medizinischen Anwendungen geht es um eine gezielte Abgabe von Wirkstoffen, bei der die Fullerene als Kapsel benutzt werden sollen. Ein Grund für die große Beliebtheit von Fullerenen in der Nanotechnologie ist, neben extremer mechanischer und thermaler Stabilität, auch eine besondere Eigenschaft: Die leeren Kohlenstoff-Käfige bieten genügend Platz im Inneren für den Einbau von einzelnen oder mehreren Atomen. Sie können also als molekularer Container dienen. Solche gefüllten Fullerene werden auch als endohedrale Fullerene bezeichnet. Auf diese Weise kann man die elektronischen oder magnetischen Eigenschaften des Moleküls verändern. Ein Beispiel für ein endohedrales Fulleren zeigt Abbildung 2. Die Forscher haben sich eine spezielle Schreibweise ausgedacht: Zuerst kommen die eingeschlossenen Atome, dann das aus den E-Mails bekannte @-Zeichen (at) und dann die Beschreibung des Käfigs. Ein Fulleren mit zwei Cerium Atomen innen und einem Kohlenstoffkäfig aus 80 Atomen heißt also: $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}$.

Obwohl Fullerene als aussichtsreiche Kandidaten für Bausteine in der Molekularelektronik angesehen werden, ist der Weg zur Realisierung einer Fulleren-basierten Elektronik noch lang und kompliziert. Zuerst müssen viele Fragen beantwortet werden. Welche elektronischen Eigenschaften haben die einzelnen Fullerene und endohedrale Fullerene auf Oberflächen? Welche Rolle spielt dabei die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Oberfläche? Welche Effekte sind wichtig für den Stromfluss durch das Molekül? Wie kann man die einzelnen Moleküle selektiv adressieren und kontaktieren um Transportprozesse zu untersuchen? Wie verändern sich die Transporteigenschaften des Fulleren durch den Einbau von den Metallatomen?

Antworten auf solche Fragen wurden in dieser Arbeit gesucht.

Tiefgefrorenes Labor auf der Spitze

Da die Moleküle aber zu klein sind um sie mit einem konventionellen optischem Mikroskop zu beobachten, sind andere Methoden notwendig um die Eigenschaften solcher Nanostrukturen zu untersuchen. Hier wird ein Rastertunnelmikroskop (RTM) benutzt, das vereinfacht gesagt, nach der Methode „Blindenstock“ Nanostrukturen abtastet und abbildet.

Die Idee ist, mit einer extrem feinen Nadel in sehr geringem Abstand eine leitende Oberfläche abzurastern um diese mit höchster Auflösung abzubilden. Die physikalische Grundlage, die dahinter steht, ist der quantenphysikalische Tunneleffekt. Aufgrund dieses Effekts können die Elektronen den kleinen Abstand zwischen Probe und Metallspitze „überspringen“. Wenn zwischen beiden Körpern eine Spannung angelegt wird, fängt ein Strom an zu fließen. Dieser so genannte Tunnelstrom hängt vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab und kann also benutzt werden um die Struktur der Oberfläche abzubilden.

Aber um mit einzelnen Molekülen überhaupt arbeiten zu können, müssen noch weitere Bedingungen erfüllt werden: Die Moleküle auf der Probe müssen längere Zeiten sehr sauber und stabil bleiben. Solche Experimente erfolgen daher nur im Hochvakuum bei extrem tiefen Temperaturen, nahe des absoluten Nullpunkts von -273°C . Bei diesen Temperaturen sind alle thermischen Bewegungen der Atome und Moleküle möglich „eingefroren“.

Ins Molekülinnere hineinschauen

Der erste Schritt ist, zu bestimmen, wie sich die Moleküle auf der Oberfläche ordnen. In den RTM-Aufnahmen sehen die einzelnen Fullerene wie kleine „Kugeln“ aus, so wie in Abbildung 3.

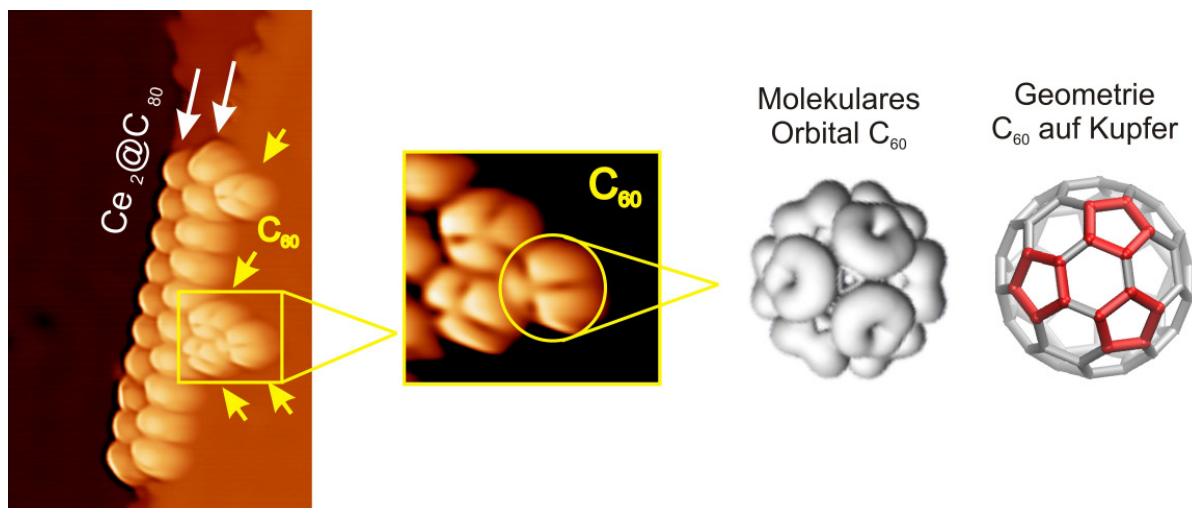


Abbildung 3 – Rastertunnelmikroskop Aufnahme von C_{60} und $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ Molekülen auf einer Kupfer Oberfläche. In dem Bild kann man die innere Struktur des C_{60} Moleküls beobachten und dadurch bestimmen, wie die Fullerene auf der Oberfläche orientiert sind.

Das RTM-Bild zeigt C_{60} und $Ce_2@C_{80}$ Moleküle auf der Kupfer Oberfläche. Die leeren C_{60} und die $Ce_2@C_{80}$ Fullerene kann man leicht voneinander unterscheiden. Die $Ce_2@C_{80}$ Moleküle sehen wie glatte Bälle aus. Sie ordnen sich nebeneinander auf den Stufenkanten der Kupferoberfläche an, so dass sie eine molekulare Kette formen. Die daneben liegenden Moleküle sind die C_{60} . Im Gegensatz zu den $Ce_2@C_{80}$ Fullerenen zeigen sie ganz deutlich eine innere Struktur: Jedes Molekül hat eine innere Form eines dreiblättrigen Kleeblattes. Woher kommt eigentlich diese innere Struktur und was können wir daraus lernen? Um die RTM Abbildung zu bekommen wird der Tunnelstrom benutzt, der unter anderem von den elektronischen Eigenschaften der Probe abhängt. Deswegen stellt jedes Bild nicht nur die reine „Abbildung“ der Oberfläche dar, sondern ist eine Mischung von Topographie und elektronischen Effekten. Im Fall des C_{60} Moleküls bedeutet das, dass wir die molekularen Orbitale - also die Elektronenwolken rund um das Molekül - sehen können. Die drei Kleeblätter entsprechen den molekularen Orbitalen des C_{60} . Damit kann man auch die Orientierung des Moleküls auf der Kupferoberfläche bestimmen (Abbildung 2).

Im Fall der endohedralen Fullerene kann aber der interessanteste Teil des Moleküls – die eingeschlossenen Atome – nicht direkt mit dem RTM beobachtet werden. Obwohl es keinen direkten Zugang mit der Spitze zum Käfiginneren gibt, bedeutet das noch nicht, dass man gar keine Informationen über die inneren Atome bekommen kann.

Das Innere der Nanofußbälle

Neben schönen Bildern mit atomgenauer Auflösung liefert das RTM auch Informationen über elektronische Eigenschaften und Schwingungen des einzelnen Moleküls. Ein Trick dabei ist, das Verhalten des Stroms in Abhängigkeit von der angelegten Spannung ausführlich zu erforschen. Im RTM Bild in Abbildung 2 sahen wir schon, dass die elektronischen Zustände (Orbitale) den Stromfluss beeinflussen. Auch molekulare Schwingungen können den Tunnelstrom ändern. Normalerweise tunneln die meisten Elektronen elastisch, was bedeutet, dass sie auf ihrem Weg durch die Tunnellücke keine Energie verlieren. Wenn aber die Energie des Elektrons hoch genug ist, sind auch andere Prozesse möglich: Das Elektron kann ein Teil seiner Energie an das Molekül abgeben um es zum Schwingen zu bringen.

Die Schwingungen sind im Messsignal eines einzelnen endohedralen $Ce_2@C_{80}$ Fullerenes zu erkennen. Abbildung 3 zeigt zwei Schwingungen (rot und grün).

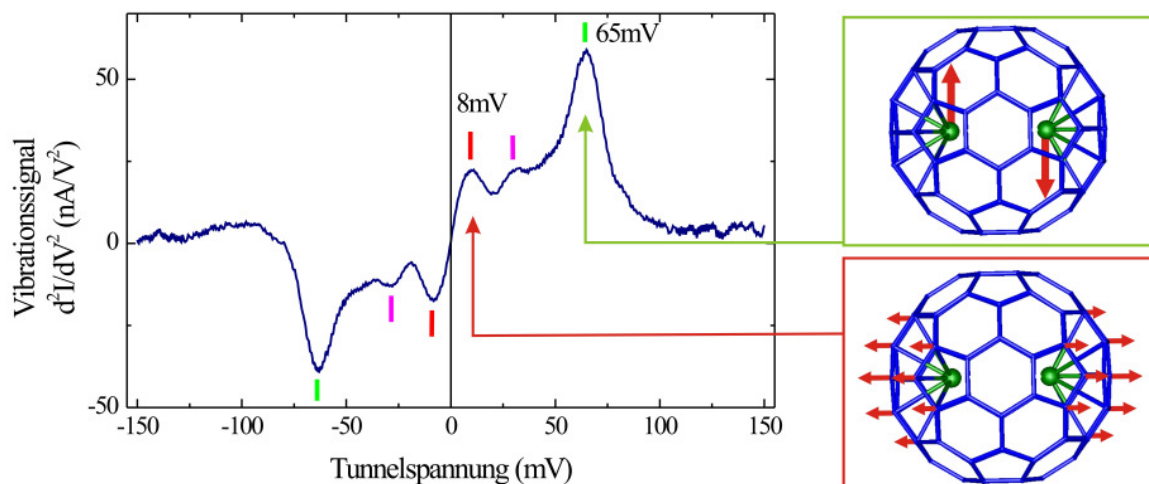


Abbildung 3 Vibrationsspektrum des einzelnen $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ Moleküls. Jeder „Peak“ entspricht der Anregung der molekularen Schwingung. Die roten Pfeile zeigen, in welcher Richtung sich die Atome bei der Schwingung bewegen.

Mit Hilfe von theoretischen Rechnungen ist es auch möglich, zu bestimmen, welche Schwingung durch die Elektronen angeregt wurde. Überraschenderweise, ergibt sich, dass für das $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ Molekül fast alle angeregten Schwingungen Vibrationen der eingeschlossenen Cerium Atome oder danebenliegenden Kohlenstoffatome sind (Abbildung 3). Bei der rot gekennzeichneten Schwingung bewegen sich die Cerium Atome gegeneinander (nach oben und unten). Bei der grün gekennzeichneten Schwingung bewegen sich die neben dem Cerium liegenden Kohlenstoffatome und stecken dabei die Bindungen zwischen den Kohlenstoff und den Cerium Atomen. Die genaue Analyse dieser Resultate zeigt, dass fast jedes zweite Elektron, das durch das Molekül tunnelt, eine Schwingung anregt. Bei demselben Experiment an C_{60} Fulleren regt nur jedes zehnte Elektron eine Schwingung an. Die Messungen zeigen also, dass die Dynamik der eingeschlossenen Atome einen starken Einfluss auf den Transportprozess durch die endohedralen Fullerene hat.

Einzelne Moleküle anfassen

Um den Unterschied zwischen den elektrischen Transporteigenschaften der leeren und gefüllten (endohedral dotierten) Fullerene genauer zu studieren, wurden noch weitere Experimente durchgeführt. In technischen Anwendungen muss man das Molekül mit zwei metallischen Elektroden kontaktieren. Im RTM kann man ein ähnliches Experiment

durchführen. Als eine Elektrode dient die metallische Oberfläche, in diesem Fall Kupfer, als zweite Elektrode wird die Spitze des RTM benutzt.

Um einen Kontakt mit einem einzelnen Molekül mit dem RTM zu bauen, bewegt man die Spitze in Richtung Probe, bis die Spitze das Molekül „anfassen“. Im Laufe des Kontaktierungsprozesses beobachtet man das Stromverhalten. So kann man die elektrische Leitfähigkeit des Fulleren messen. Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit während Kontaktbildung zu einzelnen C_{60} und $Ce_2@C_{80}$ Molekülen ist in der Abbildung 4 dargestellt.

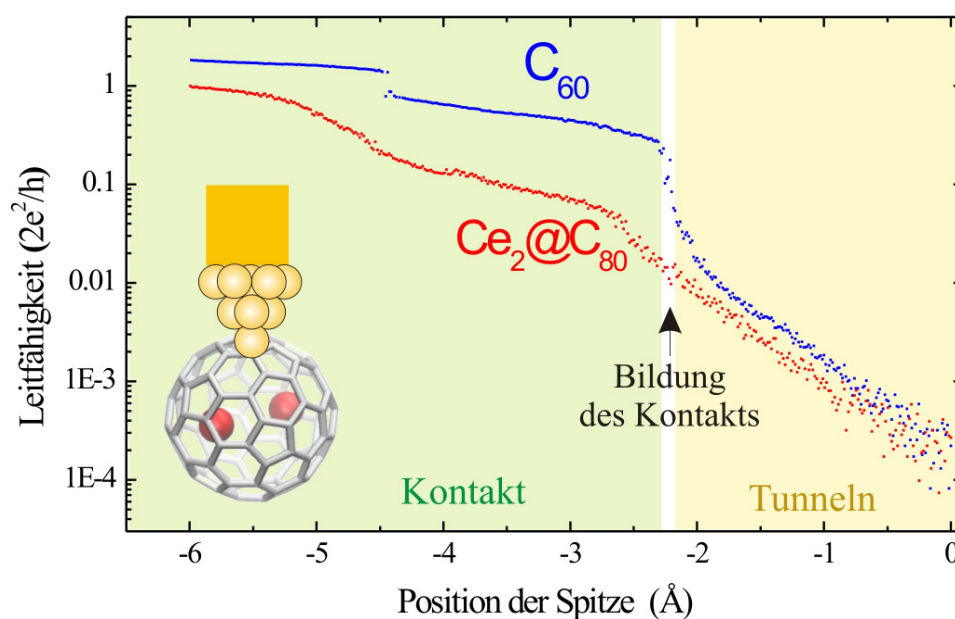


Abbildung 4 Die Leitfähigkeit eines leeren und eines gefüllten Fulleren während der Kontaktierung mit der RTM-Spitze. Die „Null“ Position der Spitze ist die Anfangsposition. Danach wurde die Spitze in Richtung Molekül bewegt.

Im Bereich, in dem die Spitze vom Molekül entfernt ist, steigt die Leitfähigkeit exponentiell an. Wenn der Abstand gering genug ist und die anziehenden Kräfte zwischen Spitze und Molekül stark sind, kommen Spitze und Molekül miteinander in Kontakt. Dieser Moment zeigt sich in der Abbildung als plötzliche Steigerung der Leitfähigkeit. Danach bleibt die Leitfähigkeit erst fast konstant. Vergleicht man die Kurven für C_{60} und $Ce_2@C_{80}$, sieht man, dass die Leitfähigkeit beim endohedrallen Fulleren zirka fünfmal niedriger ist. Eine genauere Analyse zeigt: Beim C_{60} führen freie Elektronen, die sich gleichmäßig auf dem Käfig

verteilen zu einer relativ hohen Leitfähigkeit. Beim $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}$ ziehen die inneren Atome Elektronen vom Käfig ab, die dann nicht mehr als Leitungselektronen zur Verfügung stehen. Es stellt sich heraus, dass die Anwesenheit der Metallatome im Käfig den Ladungstransport durch das Fulleren behindert.

Dribbeln mit Molekülen

Aufbauend auf der Analyse des Ladungstransportes durch einzelne Fullerene, ist für Anwendungen in der Nanelektronik auch der Ladungstransport durch verschiedene Anordnungen von Fullerenen auf Oberflächen wichtig. Das RTM kann dabei behilflich sein, es lässt nämlich nicht nur die Oberfläche mit atomarer Auflösung abbilden, sondern es kann auch benutzt werden, um Moleküle und Atome gezielt zu bewegen. Auf diese Weise kann man Nanostrukturen Molekül für Molekül herstellen, ähnlich wie ein Gebäude aus einzelnen Bausteinen. Das Prinzip ist einfach: nähert man die Spitze an das Molekül an, wirken Kräfte zwischen beiden. Bewegt man die Spitze parallel zu Oberfläche, lässt sich ein einzelnes Molekül wie ein Fußball vor der Spitze her kicken oder mitziehen.

Wie man durch „Dribbeln“ mit Molekülen Nanostrukturen aus Fullerenen aufbauen kann, ist in Abbildung 5 gezeigt. Hier wurden die einzelnen C_{60} Moleküle so arrangiert dass sich aus ihnen Buchstaben ergeben. Jeder Buchstabe im Schriftzug „NANO“ ist nur 15 Nanometer groß. Mit dieser Speicherdichte wäre es möglich, den Inhalt von 10 000 Büchern auf einen Stecknadelkopf zu schreiben!

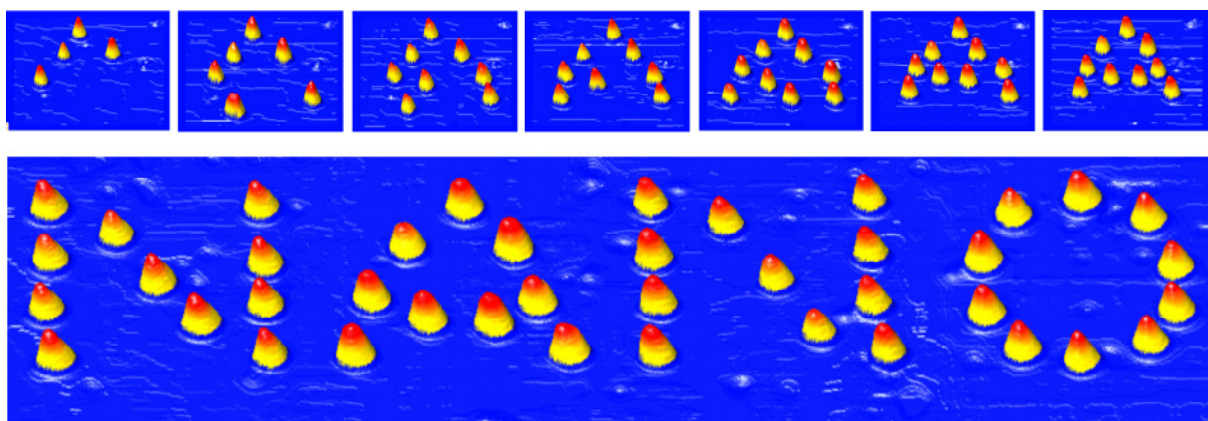


Abbildung 5 Der Schriftzug „NANO“ besteht aus einzelnen C_{60} Molekülen, die mit Hilfe der Spitze auf der Oberfläche verschoben wurden. Jeder Buchstabe ist nur 15x15 nm groß.

Natürlich benutzen die Forscher das „Dribbeln“ mit Molekülen nicht nur, um Buchstaben zu schreiben. Zum Beispiel die Untersuchung des Ladungstransportes durch eine Kette aus einzelnen Atomen oder Molekülen ist eine aktuelle Herausforderung in der Nanowissenschaft.

Ausblick

Die Erforschung der Fullere liefert neben den spezifischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle, auch Erkenntnisse über generelle Phänomene, die beim Ladungstransport durch einzelne Moleküle auftreten. Sehr wichtig hier sind die inelastischen Prozesse, wie zum Beispiel die Anregung von molekularen Schwingungen, die den Ladungstransport stark modifizieren. Durch kontrollierte Bildung des Kontaktes zwischen Spitze und Molekül kann man verschiedene Effekte, die bei dem Ladungstransport durch Moleküle kritisch sind, genau untersuchen.

Werden in Zukunft die Fullerene wirklich die Nanowelt beherrschen? Oder werden das vielleicht andere neue Kohlenstoff-Nanostrukturen – die Nanoröhrchen oder Graphen – schaffen? Das können wir jetzt nicht voraussehen. Die großen Durchbrüche in Technologie fangen aber immer mit ersten kleinen Schritten an.