

Einzelmolekülkontaktierung als Grundlage nanoelektronischer Schaltungen

M. Elbing, J. U. Würfel, M. Di Leo, H. B. Weber, M. Mayor, INT

Einleitung

Die fortschreitende Miniaturisierung siliziumbasierter elektronischer Schaltkreise der letzten 40 Jahre wird durch das bekannte Mooresche Gesetz beschrieben [1]. Schreibt man diese Entwicklung fort, werden elektronische Bauelemente in etwa 20 Jahren molekulare Dimensionen erreichen, also den Nanometermaßstab. Spätestens zu diesem Zeitpunkt wird man an fundamentale physikalische Grenzen stoßen. Außerdem werden die Produktionskosten aufgrund des immer komplexeren Produktionsprozesses drastisch ansteigen. Daher rücken alternative Konzepte zur Herstellung elektronischer Schaltkreise zunehmend ins Blickfeld der aktuellen Forschung. Die Molekulare Elektronik (ME), bei der einzelne, nanometerlange Moleküle die Funktion elektronischer Bauteile übernehmen sollen, wird als eine vielversprechende Möglichkeit betrachtet, da Moleküle die kleinste gegenwärtig vorstellbare funktionelle Einheit darstellen. Zusätzlich sind Stromtransportmessungen durch einzelne Moleküle auch von grundlegendem Interesse: Eigenschaften, z.B. die Energie der Molekülkontaktorbitale, können direkt untersucht werden.

Die erfolgreiche Entwicklung der ME erfordert die umfassende Erforschung der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und Elektronentransport-Eigenschaften eines einzelnen Moleküls. Dafür ist eine enge, interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen chemischen und physikalischen Arbeitsgruppen unab-

dingbar, wie sie am Institut für Nanotechnologie (INT) etabliert wurde. Die Chemie bietet dabei ein umfangreiches Wissen über den Einfluss bestimmter funktioneller Gruppen auf die elektronische Struktur von Molekülen. Durch gezielte Verknüpfung einzelner molekularer Bausteine werden wenige nanometer-lange organische molekulare Strukturen passgenau synthetisiert, die unterschiedliche elektronische Funktionen erfüllen können. Die Physik entwickelt Methoden zur Kontaktierung einzelner Moleküle im Nanometermaßstab. Konventionelle Lithographietechniken werden dafür laufend weiterentwickelt.

Kontaktierung von Molekülen

Einzelne Moleküle zu kontaktieren ist nur möglich, wenn der Abstand zwischen den Elektroden an die Länge des Moleküls angepasst werden kann. Außerdem müssen zuverlässige Schnittstellen für die Verbindung zwischen Molekülen und Elektroden entwickelt werden.

Große Fortschritte der letzten Jahre bei der Manipulation im Nanometermaßstab ermöglichen heutzutage die Kontaktierung molekularer Filme oder sogar einzelner Moleküle, beispielsweise mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM), mit gekreuzten Drahtkontakten oder mit mechanisch kontrollierten Bruchkontakten (MKB) [1]. Letztere Methode hat sich als besonders geeignet für die Untersuchung von Einzel-molekülen erwiesen und kommt am INT zum Einsatz [2].

Für die Schnittstelle zwischen Molekül und Elektrodenoberfläche ist eine chemische Bindung vorteilhaft, die für einen mechanisch stabilen Kontakt zwischen Molekül und Metall sorgt. Besonders günstig ist Schwefel (S) als Ankergruppe und Gold (Au) als Elektrodenmaterial. Die kovalente S-Au-Bindung ist bei Raumtemperatur stabil genug für weitere Verfahrensschritte, aber trotzdem können dynamische Prozesse wie Selbstorganisation auf der Oberfläche der Goldelektrode ablaufen. Als S-Ankergruppen können Acetyl-geschützte Thiole (-SCOCH₃) oder freie Thiole (-SH) verwendet werden. Letztere reagieren jedoch durch Oxidation miteinander, sodass die Bindung an die Goldoberfläche schwierig zu kontrollieren ist. Acetyl-Gruppen verhindern diese Reaktion und werden beim Kontakt mit Au in situ abgespalten, wodurch eine kovalente S-Au-Bindung gebildet wird [3]. Das Molekül kann dann nicht mehr alleine betrachtet werden, sondern nur als Metall-Molekül-Metall-Komplex. Sowohl die Position der Ankergruppen im Molekül als auch die genaue S-Au-Kontaktrealisierung haben einen großen Einfluss auf den Stromtransport [4, 5].

Das Prinzip der MKB, womit einzelne Moleküle kontaktiert werden können, ist in Abb. 1 dargestellt. Auf ein biegsames Substrat wird eine Schicht aus Polyimid (PI) aufgebracht. Auf diese wird elektronenstrahl-lithographisch ein dünner Gold-Draht strukturiert, der eine Engstelle mit einem Querschnitt von etwa 50 x 50 nm² aufweist. In einer reaktiven Ionenätzenanlage wird diese Engstel-

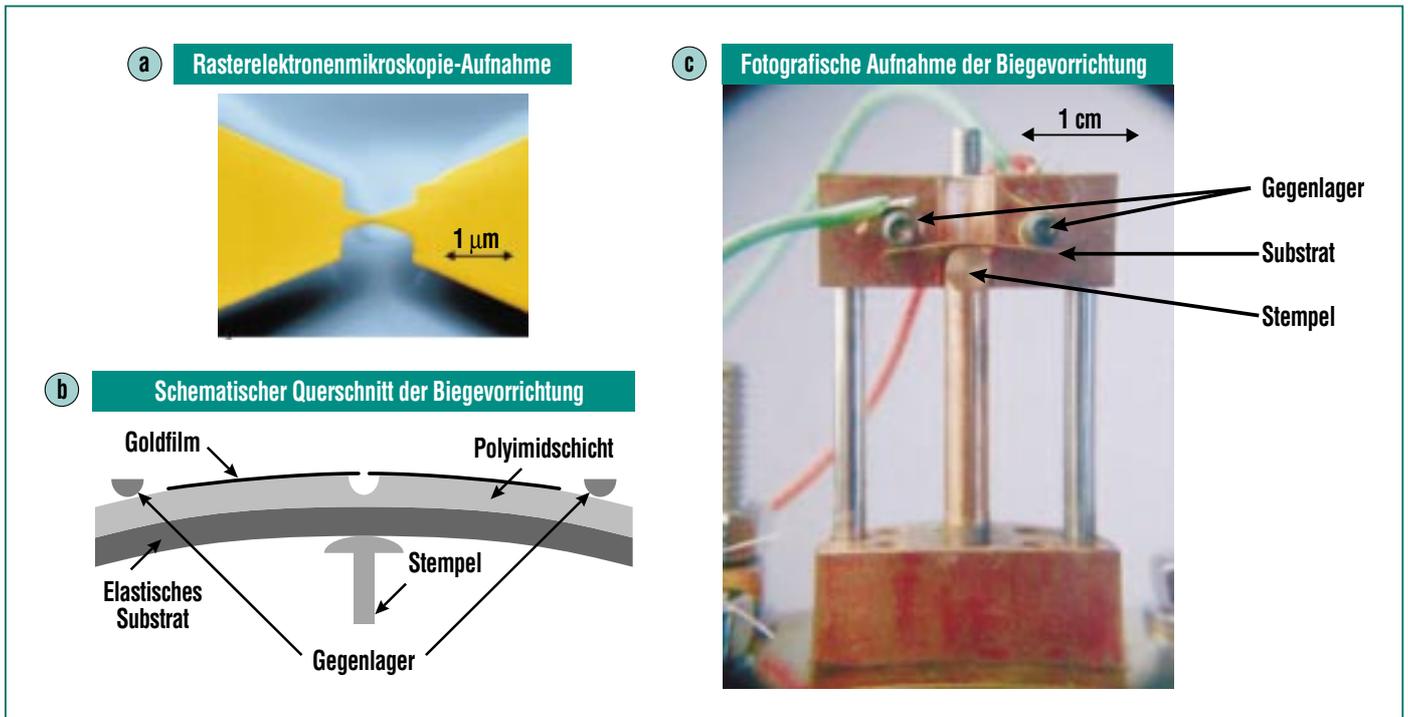


Abb. 1: Mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte (MKB). a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Kontaktbereichs unter einem Winkel von 45°; b) Schematischer Querschnitt der Biegevorrichtung; c) Fotografische Aufnahme der am INT verwendeten Mechanik.

le unterätzt, sodass eine frei stehende Goldbrücke entsteht. Der etwa $5 \times 20 \text{ mm}^2$ große Probenchip wird in eine Dreipunkt-Biegevorrichtung eingesetzt (Abb. 1c). Um Kontaminationen möglichst gering zu halten, befindet sich die Biegevorrichtung in einer Vakuumkammer, die bis zu einem Druck von 10^{-6} - 10^{-8} mbar evakuiert wird. Unter diesen Bedingungen wird der Stempel so lange nach oben bewegt, bis die Goldbrücke reißt. Da die Stempelbewegung in eine Biegung des Substrats umgesetzt wird, die wiederum den Kontakt auf der Oberfläche dehnt, können die Au-Kontaktenden mit einer Abstandsgenauigkeit von unter 0,1 nm eingestellt werden. Der Kontakt wird nun so lange geöffnet und wieder geschlossen, bis Leitwertquanti-

sierung beobachtet wird. Der Strom fließt dann nur noch durch einzelne Goldatome, d.h. die Kontaktenden sind atomar spitz.

Danach wird die Kammer mit Stickstoff geflutet und auf den geöffneten Kontakt eine stark verdünnte Lösung des zu untersuchenden Moleküls aufgebracht. Einige der Moleküle können ihre Acetyl-Schutzgruppe abspalten und sich an die Goldelektroden binden, zu diesem Zeitpunkt überbrückt keines der Moleküle den Spalt (Abb. 2a). Um ungebundene Moleküle oder kleine Kristalle zu entfernen, wird hinterher gründlich mit reinem Lösungsmittel gespült. Danach wird die Anlage wieder evakuiert.

An den Kontakt wird nun eine Spannung angelegt und der

Strom gemessen, während der Spalt langsam geschlossen wird. Wegen des geringen Abstandes der Elektroden ergibt sich dabei eine extrem hohe Feldstärke, so dass sich die gebundenen Moleküle in Richtung der gegenüberliegenden Elektrode ausrichten. Irgendwann erreicht ein Molekül als erstes die Gegenelektrode und geht auch dort eine chemische Bindung mit dem Gold ein (Abb. 2b). So entsteht eine kovalente Gold-Molekül-Gold-Verbindung. Diese Situation kann an einem Plateau im Strom erkannt werden. Da der Molekülkontakt sehr stabil ist, können sehr viele Strom-Spannungs-Kennlinien (IVs) hintereinander aufgenommen werden, die alle gleich verlaufen.

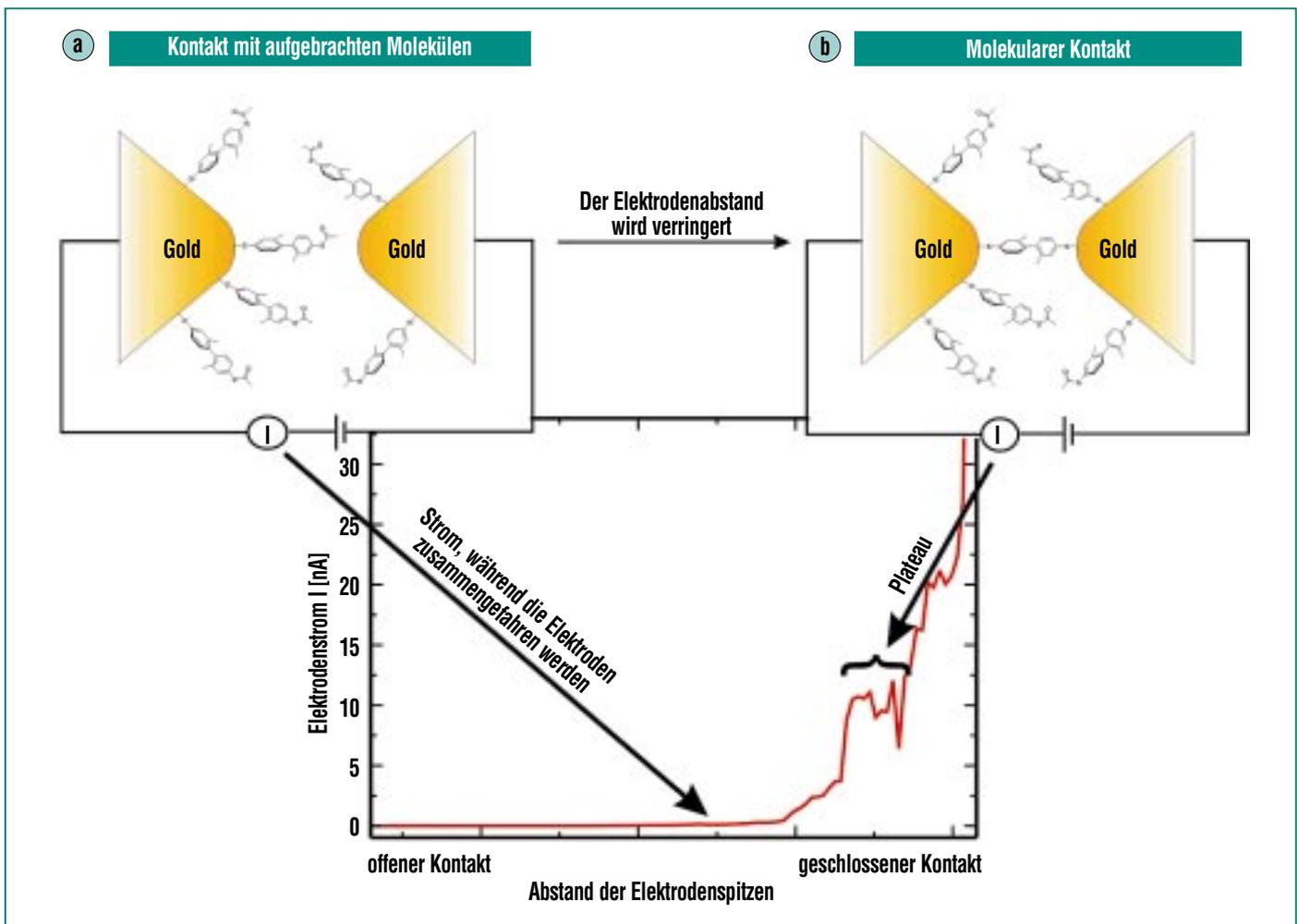


Abb. 2: Elektrodenstrom als Funktion des Elektrodenabstandes und schematische Darstellung der Ausbildung eines molekularen Kontaktes: Bei angelegter Spannung (hier 1 V) wird der Kontakt langsam geschlossen. Der Strom steigt zunächst exponentiell an und verweilt dann auf einem Plateau (hier bei 10 nA).

Um möglichst viele Informationen über molekulare Kontakte zu bekommen, können verschiedene Parameter variiert werden:

- die Temperatur: Bei tiefen Temperaturen sind die aufgenommenen Kennlinien wesentlich rauschärmer und detaillierter.
- die Beleuchtung: Um die Wechselwirkung von molekularen Bruchkontakten mit Licht zu untersuchen.

Molekül-Design und -Synthese

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden zwei organische Moleküle mit speziellen Eigenschaften entworfen (Abb. 3) [6]. Molekül **1** besteht aus zwei ebenen Phenylringen, also zwei elektronischen π -Systemen, die neben der acetyl-geschützten Thiolgruppe je eine Methylgruppe enthalten. Aufgrund räumlicher Abstoßung durch die Methylgruppe

sind die beiden Phenylringe gegeneinander verdreht. Dadurch wird das π -System, das maßgeblich für den Elektronentransport verantwortlich ist, zwischen den beiden Ringen unterbrochen. Molekül **1** besitzt also eine Unterbrechung im π -System, sodass die entworfene Struktur sich wie eine Tunnelbarriere verhalten sollte.

Wie in Abb. 3 gezeigt, wurde das Biphenyl-Gerüst durch eine Benzidin-Umlagerung aus kommerziell erhältlichem 3-Nitrotoluol (**3**)

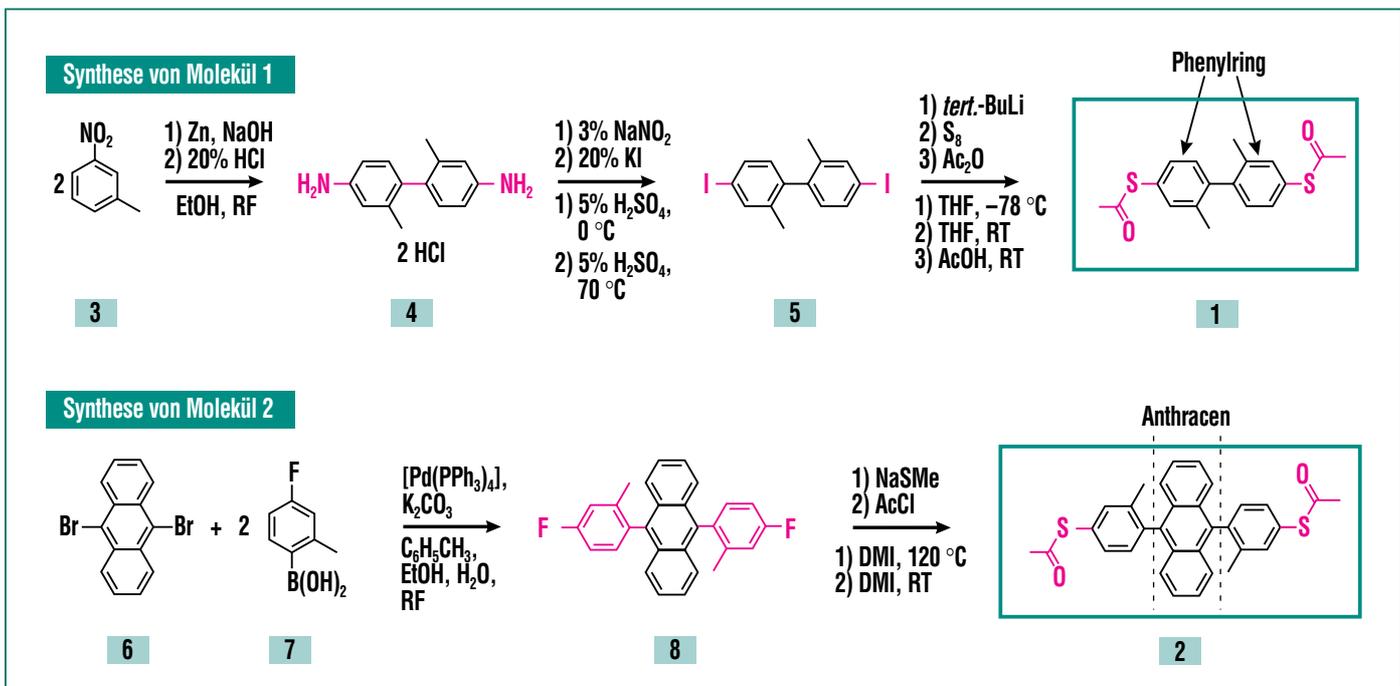


Abb. 3: Synthese-Schema für die Moleküle 1 und 2 [6]. Mit jedem Syntheseschritt neu eingeführte Substituenten und neu geknüpfte Verbindungen sind rot dargestellt.

aufgebaut. In den folgenden Schritten wurden die beiden endständigen Aminogruppen (NH_2) von Molekül 4 in die benötigten acetyl-geschützten Ankergruppen (SCOCH_3) umgewandelt. Dabei wurde nach jedem Schritt das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisieren oder Chromatographie gereinigt. Die Identität der Verbindung wurde, wie auch in allen anderen Fällen, durch NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie Elementaranalysen bestätigt. Zusätzlich konnte die räumliche Anordnung der Phenylringe durch Röntgenstrukturanalyse im Feststoff bewiesen werden.

Im Molekül 2 wurde ein Anthracenring zwischen die beiden Phenylringe aus Molekül 1 eingeschoben. Aufgrund der zweifachen Unterbrechung des π -Sy-

stems zwischen dem Anthracen- und den Phenylringen ist der Anthracen-Baustein elektronisch von den Goldelektroden entkoppelt. Zusätzlich wirkt er als Chromophor, d.h. die molekulare Struktur 2 absorbiert im Gegensatz zu Molekül 1 in Lösung Licht der Wellenlänge 400 nm. Dadurch kann genauer untersucht werden, ob die Absorptionseigenschaften eines Moleküls den Stromtransport unter Beleuchtung beeinflussen.

Die gewünschte Grundstruktur wurde ausgehend von kommerziell erhältlichen Bausteinen 6 und 7 durch eine palladium-katalysierte Kreuzkupplung aufgebaut. Der Austausch der Fluor-Substituenten an beiden Enden des Moleküls durch die acetyl-geschützten S-Ankergruppen ergibt Zielsubstanz 2. Für den letz-

ten Schritt wurde eine neu entworfene Syntheseabfolge verwendet, die aus drei hintereinander folgenden Reaktionen im selben Reaktionsgefäß besteht.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4 ist eine IV-Messung an einem Molekül-1-Kontakt zu sehen, aufgenommen bei einer Temperatur von etwa 30 K [7]. Wie erwartet, ähnelt die Kennlinie der eines Tunnelkontaktes. Der Transport wird also mehr von der Barriere zwischen den Phenylringen als von den S-Au-Kontakten dominiert. Dies äußert sich auch in der guten Reproduzierbarkeit der Messungen.

Um die Wechselwirkung eines MKB mit Licht zu untersuchen, wurde in Zusammenarbeit mit der

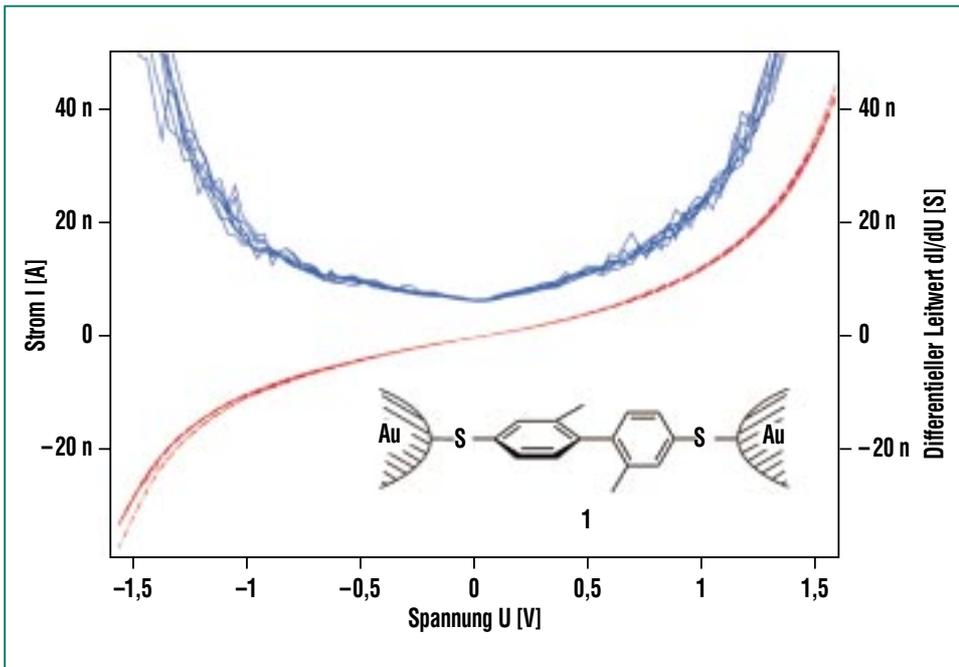


Abb. 4: Strom-Spannungs-Kennlinie (rot) eines Molekül-1-Kontaktes [7]. Sie ähnelt stark der eines Tunnelkontaktes. Blau: Ableitung der Kurve = differentieller Leitwert.

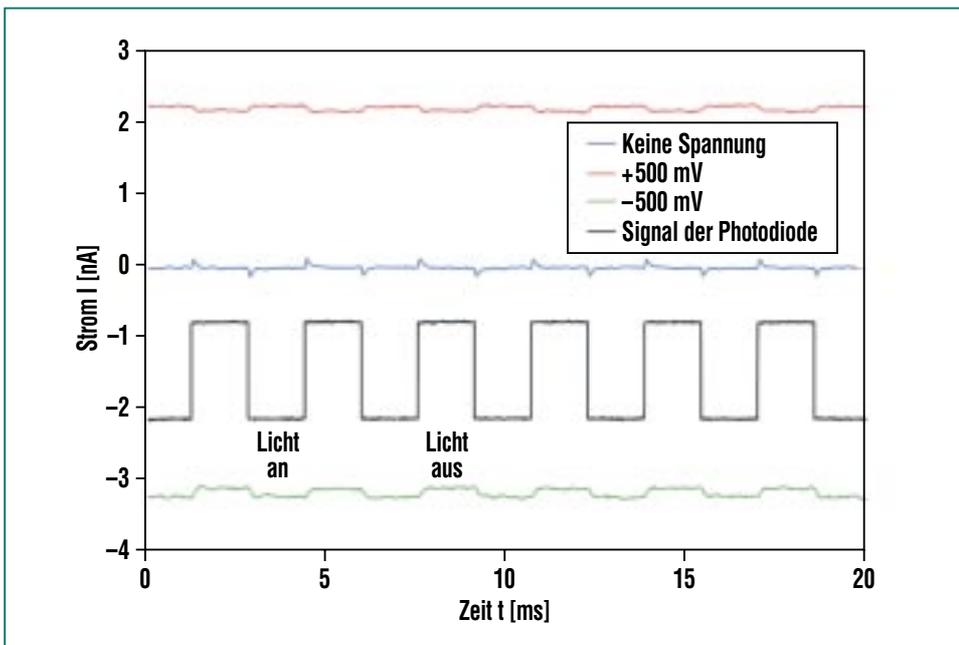


Abb 5: Stark gemittelte Oszilloskop-Messung des Stromes über einen Molekül-1-Kontakt unter periodischer Beleuchtung. Schwarz: Die parallele Leuchtdiode zeigt an, wann das Licht an ist. Rot und grün: Strom bei +500 und -500 mV. Blau: ohne anliegende Spannung; die kleinen Spitzen sind ein Stör-signal des verwendeten akusto-optischen Modulators.

Gruppe um W. Pfeiffer an der Universität Würzburg die Probe mit einem Titan-Saphir-Laser beleuchtet, der sowohl 400 (blau) und 800 nm (rot) Lichtpulse als auch 400 nm Dauerstrich-Licht zur Verfügung stellte. Die MKB erwiesen sich im Vergleich zu Messungen an einem STM als sehr stabil unter Beleuchtung. Allgemein konnten wir sowohl bei Tunnelkontakten als auch bei Molekülkontakten eine Stromerhöhung von einigen Prozent durch das Licht beobachten. In Abb. 5 ist das exemplarisch für einen Molekül-1-Kontakt dargestellt.

Für Tunnelkontakte kann diese Stromerhöhung durch ein thermisches Modell beschrieben werden: Die Elektroden dehnen sich durch Erwärmung aus und reduzieren so die Breite der Tunnelbarriere. Der Strom steigt an. Durch mechanische Variation der Barrierenbreite und der verschiedenen Beleuchtungsmöglichkeiten konnte dieses Modell bestätigt werden. Die Stromerhöhung ist proportional zum Strom und zur Beleuchtungsintensität.

An den Molekülen 1 und 2 konnte eine vergleichbare Stromerhöhung unter Beleuchtung beobachtet werden. Allerdings ergab sich bei beiden Molekülen kein signifikanter Unterschied, d.h. der Einfluss des Chromophors auf den Stromtransport war bei den verwendeten Wellenlängen gering. Möglicherweise ist durch die Bindung an die Goldelektroden trotz Entkopplung das Absorptionsmaximum des Metall-Molekül-Komplexes zu stark verschoben. Aus den Messungen an

Tunnelkontakten konnte abgeleitet werden, dass die Ausdehnung der Elektroden etwa 0,001-0,005 nm beträgt. Mit einer Ausdehnung der Elektroden alleine kann die Stromerhöhung jedoch nicht erklärt werden, weil der Strom an molekularen Kontakten nicht in dem Maße ansteigt, wenn man den Kontakt um ca. 0,01 nm bewegt, wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist. Daher ist im Moment der Mechanismus unklar, der bei molekularen Kontakten zur Stromerhöhung führt.

Neben der Stromerhöhung zeigte sich bei den Proben noch ein weiterer Effekt: ein lichtinduzierter Stromoffset von einigen piko-Ampère. Er lässt sich für Tunnelkontakte durch angeregte Elektronen erklären: In den beiden (nie identischen) Bruchelektroden

werden auf jeder Seite unterschiedlich viele Elektronen angeregt. Aus der unterschiedlichen Anzahl resultiert ein kleiner Strom. Bei einem Molekül-2-Kontakt wies der Offset für blaues und rotes Licht ein unterschiedliches Vorzeichen auf. Dies könnte auf einen Einfluss des Chromophors hinweisen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Leistungsfähigkeit der Kombination aus Gold-MKB und Schwefel-Acetyl-Endgruppen zur Kontaktierung von Einzelmolekülen konnte unter Beweis gestellt werden. Die innere Tunnelbarriere in Molekül **1** spiegelt sich in der Strom-Spannungskurve des Kontaktes wider. Der Einfluss von Licht auf Tunnel-MKB wurde

auf die thermische Ausdehnung der Elektroden zurückgeführt. Molekulare Kontakte reagieren auf Licht ebenfalls durch eine Leitwerterhöhung, jedoch ist der Mechanismus noch unklar. Der Einfluss des Chromophors in Molekül **2** ergab bei Beleuchtung keine klare Signatur.

Die in den gezeigten Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse haben das Verständnis des Elektronentransports durch molekulare Strukturen verbessert. Allerdings sind diese Untersuchungen im Moment noch im Bereich der Grundlagenforschung anzusiedeln und eine Reihe von Hürden müssen genommen werden, bis molekülbasierte nanoelektronische Schaltungen Realität werden können.

Literatur

- [1] *Lehrbuch-Beitrag:*
M. Mayor, H.B. Weber, R. Waser,
*in Nanoelectronics and Information
Technology (Ed.: R. Waser),
Wiley-VCH, Weinheim, 2003,
pp. 501-525;*
Übersichtsartikel:
C.R. Kagan, M.A. Ratner,
*MRS Bulletin, 2004, 29,
376-384;*
R.A. Wassel, C.B. Gorman,
*Angew. Chem 2004, 116,
5230-5233; Angew. Chem. Int. Ed.
2004, 43, 5120-5123;*
C. Joachim, J.K. Gimzewski,
A. Aviram,
Nature 2000, 408, 541-548
- [2] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann,
H.B. Weber, M. Mayor,
H. v. Löhneysen,
*Phys. Rev. Lett. 2002, 88,
176804/1-176804/4*
- [3] J.M. Tour, L.J. II, D.L. Pearson,
J.J.S. Lamba, T.P. Burgin,
G.M. Whitesides, D.L. Allara,
A.N. Parikh, S.V. Atre,
*J. Am. Chem. Soc. 1995, 117,
9529-9534*
- [4] M. Mayor, H.B. Weber, J. Reichert,
M. Elbing, C. v. Hänisch,
D. Beckmann, M. Fischer,
*Angew. Chem. 2003, 115,
6014-6018; Angew. Chem. Int. Ed.
2003, 42, 5834-5838*
- [5] H.B. Weber, J. Reichert, F. Weigend,
R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor,
R. Ahlrichs, H. v. Löhneysen,
Chem. Phys. 2002, 281, 113-125
- [6] M. Elbing,
*Dissertation, Universität Karlsruhe,
2004*
- [7] M. Di Leo,
*Diplomarbeit, Fachhochschule
München, 2002*