

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6851

Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen
organischen Molekülen

Joachim Reichert

Institut für Nanotechnologie

Von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen organischen Molekülen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik der Universität (TH) Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Joachim Reichert
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:
10.01.2003

Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. G. Weiß

Zusammenfassung

Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen organischen Molekülen

Unter "molekularer Elektronik" versteht man die Verwendung von Molekülen als funktionelle Elemente in elektronischen Schaltkreisen. Molekulare Elektronik wird als ein möglicher Kandidat für eine zukünftige Nanoelektronik-Technologie gehandelt. Höhere Speicherdichten gepaart mit größeren Designspielräumen bei niedrigeren Herstellungskosten sind nur einige der Träume, die man sich zu erfüllen hofft. Die Suche nach geeigneten Molekülklassen für Anwendungen z.B. in Filmstrukturen setzt jedoch ein umfassendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und physikalischen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls voraus. Hierbei stellt die Ankopplung einzelner organischer Moleküle an makroskopische Zuleitungen eine experimentelle Herausforderung dar. Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Optimierung von Elektrodenpaaren zur kontrollierten Kontaktierung einzelner Moleküle unter Verwendung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte (MCB). Hierzu wird mittels Elektronenstrahlolithographie ein dünner Goldfilm mit einer Einschnürung auf einem flexiblen Substrat strukturiert. Die zwischen der Goldstruktur und dem flexiblen Substrat befindliche Polyimid-Opferschicht wird durch reaktives Ionenätzen teilweise isotrop abgeätzt, so dass der Goldfilm an seiner Einschnürung freitragend wird. Biegt man nun das Substrat, so wird es sich an seiner Oberfläche ausdehnen, bis der Goldfilm an seiner Einschnürung reißt. Das auf diese Weise entstandene Elektrodenpaar ist aufgrund des hohen Übersetzungsverhältnisses zwischen Biegung des Substrates und Ausdehnung an seiner Oberfläche im sub-Ångstrom-Bereich regelbar und kann dazu benutzt werden, einzelne organische Moleküle zu kontaktieren. Die Charakterisierung dieser Metall-Molekül-Metall-Kontakte erfolgte im Ultra-Hoch-Vakuum und konnte erstmalig auch bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Die durchgeführten Leitwertmessungen zeigen deutliche Hinweise, dass einzelne oder nur sehr wenige Moleküle kontaktiert wurden. Durch vergleichende Betrachtungen verschiedener Moleküle konnte ein Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur der verwendeten Moleküle und ihrem elektrischen Verhalten hergestellt werden.

Abstract

Conductance Measurements on Single Organic Molecules

Molecular electronics employing single molecules as active functional units is a promising new technological concept of fast-growing interest. With molecule-based systems it may, for example, be possible to achieve higher storage densities in conjunction with a simplified production technology. Determining suitable molecule classes for the application in functional devices (e.g. film devices) requires a fundamental understanding of the transportation mechanisms of an individual molecule. The experimental challenge is to contact a single molecule to the external leads. This was done using mechanically controlled break-junction (MCB) technique which provides a tunable-distance electrode pair. A thin gold film with a constriction was structured on a flexible substrate by means of e-beam lithography and UHV-evaporation. A polyimide layer situated between the gold film and the flexible substrate is partially etched away by dry-etching techniques so that in the constriction region, the bridge is freely suspended over the polyimide substrate. By bending the substrate the gold film breaks at its constriction. The two open ends then form an electrode gap which can be adjusted mechanically with sub-angstrom precision and can be used for contacting single organic molecules. Characterization of the metal-molecule-metal-junctions was done under UHV conditions and for the first time, using MCB, was extended to low temperatures. Distinct features are found in the I-V characteristics indicating that single or few molecules are contacted. By comparing several molecules an interrelation between the molecular structure and the transport properties of the molecules was established.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Durchführung	3
2.1	Probenherstellung	4
2.2	Messanordnung	8
2.3	Durchführung	12
2.3.1	Frühere Arbeiten	12
2.3.2	Überlegungen zum Elektrodenabstand	14
2.3.3	Unterschiede von Kontakten mit und ohne Moleküle . .	17
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Leitwertmessungen	23
3.1.1	Vergleich: symmetrisches vs. asymmetrisches Molekül .	23
3.1.2	Vergleich: para-gekoppeltes vs. meta-gekoppeltes Mo- lekül	30
3.1.3	Leitwertmessungen an einem <i>trans</i> -Platin(II)-Komplex	33
3.1.4	Leitwertmessungen bei tiefen Temperaturen	36
3.2	Rauschmessungen an Einzelmolekülkontakten	42
3.3	Transportmechanismen und Transportmodelle	50
4	Zusammenfassung	60

Kapitel 1

Einleitung

Unter "molekularer Elektronik" versteht man die Verwendung von Molekülen als funktionelle Elemente in elektronischen Schaltkreisen [1]. Molekulare Elektronik wird als ein möglicher Kandidat für eine zukünftige Nanoelektronik-Technologie gehandelt. Die Vorteile liegen auf der Hand: Aufgrund ihrer Abmessungen im Nanometerbereich könnten elektronische Bauelemente bestehend aus einzelnen Molekülen die Miniaturisierungsgrenze, auf die die Halbleiterindustrie unweigerlich stoßen wird, überwinden [2]. Höhere Speicherdichten gepaart mit größeren Designspielräumen bei niedrigeren Herstellungskosten sind nur einige der Träume, die man sich zu erfüllen hofft. Die Suche nach geeigneten Molekülklassen für Anwendungen z.B. in Filmstrukturen setzt jedoch ein umfassendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und physikalischen Eigenschaften eines einzelnen Moleküls voraus. Daher richtet sich ein großes Interesse sowohl auf die angewandte als auch grundlagenorientierte Forschung auf diesem Gebiet [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Historisch betrachtet findet molekulare Elektronik ihren Ursprung bereits in den 70er Jahren. Damals wurden elektronische Transporteigenschaften von Molekülen theoretisch beschrieben [10]. An Einzelschicht-Molekülfilmen zwischen Metallelektroden wurde bereits Elektronentransport untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass Moleküle sowohl als Dioden [11, 12] als auch als Speicherbausteine genutzt werden können [13, 14, 15]. Diese Experimente fanden an Langmuir-Blodgett-Filmen zwischen zwei metallischen Elektroden statt. Ähnliche Experimente wurden an Molekülfilmen durchgeführt, bei denen die Moleküle kovalent mittels einer Thiol-Endgruppe an das metallische Substrat gebunden waren [16]. Insbesondere für Untersuchungen an einzelnen Molekülen ist es vorteilhaft, wenn die Moleküle kovalent an das metallische Substrat gebunden sind. Mittels Raster-Tunnel-Mikroskopen (STM) kann man Tunnelspektroskopie an einzelnen oder wenigen auf einem metallischen Substrat adsorbierten Molekülen betreiben [17, 18, 19, 20, 21]. Dabei

dient die Spitze des STM als Gegenelektrode. Die Kontaktierung der Moleküle ist in diesem Fall stark asymmetrisch und der Leitwert besitzt eine starke Abhängigkeit vom Abstand der Gegenelektrode. Wir interessieren uns für Elektronentransport durch Einzelmoleküle, die jeweils kovalent an zwei gleichartige Elektroden gebunden sind. Hierbei stellt die Ankopplung einzelner organischer Moleküle an makroskopische Zuleitungen eine experimentelle Herausforderung dar. Neben der Untersuchung grundlegender Transporteigenschaften kann hierbei die Frage untersucht werden, ob logische Funktionen oder gar komplexe Schaltkreise mit einzelnen Molekülen realisierbar sind. Neueste Publikationen von H. Park et al. bzw. W. Liang et al. berichten von einem Einzelmolekül-Transistor, bei dem Anzeichen für Kondo-Effekt und das Auftreten einer Coulomb-Blockade beobachtet wurde [22, 23].

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Optimierung von Elektrodenpaaren zur kontrollierten Kontaktierung einzelner Moleküle unter Verwendung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte (MCB) [24, 25, 26]. Obgleich diese Methode für die Verwendung als Elektrodenpaare für Moleküle in integrierten Schaltkreisen aufgrund der aufwändigen Mechanik zur Regelung des Elektrodenabstandes und der ungenügenden Reproduzierbarkeit nicht geeignet ist, ermöglicht sie jedoch, in kontrollierter Weise die Transporteigenschaften einzelner Moleküle zu untersuchen.

Das Arbeitsgebiet „molekulare Elektronik“ ist interdisziplinär. Ohne die enge Zusammenarbeit mit hausinternen organischen Chemikern in der Arbeitsgruppe um Marcel Mayor wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Dasselbe gilt für die Unterstützung von theoretischen Physikern und theoretischen Chemikern mit deren Hilfe neue Modelle entwickelt werden können, die dazu beitragen, das Verständnis des elektronischen Transportes zu erweitern. In Zukunft können diese Erkenntnisse möglicherweise dazu beitragen, das Transportverhalten von Molekülen vorherzusagen. Dies würde es ermöglichen, gezielt Moleküle mit erwünschten Transporteigenschaften zu synthetisieren, die dann z.B. als Molekülfilme zwischen Metallelektroden technische Relevanz erlangen.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die MCB-Methode für Einzelmolekülexperimente geeignet ist. Diese Methode liefert eine symmetrische Elektrodenanordnung mit einem im sub-Ångstrom-Bereich einstellbaren Abstand. Die an verschiedenen Molekülen durchgeführten Transportmessungen spiegeln die innere Struktur der Moleküle wider und ergeben deutliche Hinweise, dass es sich dabei um den Transport durch einzelne Moleküle handelt. Eine sorgfältige Analyse der aufgenommenen Strom-Spannungs-Charakteristiken liefert neue Einsichten in die Rolle der Ankopplung der Moleküle an die Elektroden hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften.

Kapitel 2

Experimentelle Durchführung

Das bei diesen Experimenten verwendete Messprinzip ist denkbar einfach. Es sollte versucht werden, Leitwertmessungen an einzelnen oder wenigen Molekülen durchzuführen. Dazu kontaktiert man ein Molekül mit Elektroden und misst den bei unterschiedlichen Spannungen fließenden Strom (Abbildung 2.1).

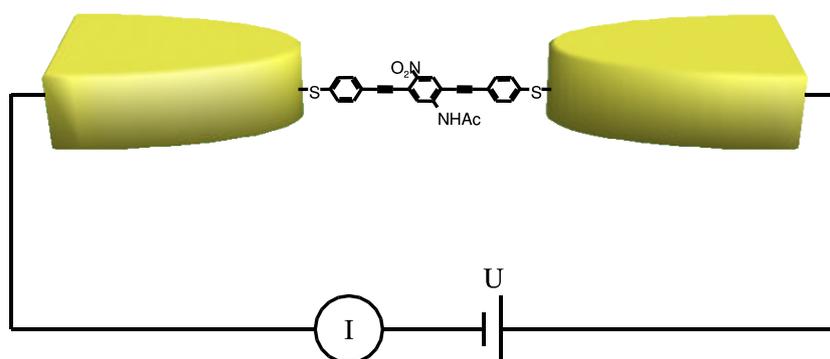


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Transportstrommessung durch ein einzelnes Molekül

Dies macht Elektroden erforderlich, deren Abstand in kontrollierter Weise auf die Größe des Moleküls abstimmbare ist. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterial handelt es sich um Gold, und zur Variation des Elektrodenabstandes wurden mechanisch kontrollierte Bruchkontakte verwendet. Hierbei wird ein dünner Goldfilm mit einer Einschnürung auf einem flexiblen Substrat strukturiert. Dieser Goldfilm wird unterätzt, so dass er an seiner nur 50-100 Nanometer breiten Einschnürung freitragend ist. Das flexible Substrat wird nun in einen Dreipunkt-Biegemechanismus gespannt. Biegt man das Substrat, so dehnt es sich an seiner Oberfläche aus. Dies

geschieht solange, bis der Goldfilm an seiner Einschnürung reißt. Aufgrund des hohen Übersetzungsverhältnisses zwischen Biegung des Substrates und Ausdehnung an seiner Oberfläche erhält das so entstandene Elektrodenpaar eine hohe mechanische Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen und der Abstand der Elektroden ist im sub-Ångstrom Bereich einstellbar. Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte wurden erstmals von Muller et al. im Jahre 1992 beschrieben [24]. Damals wurde ein dünner Golddraht über ein flexibles Substrat gelegt und an zwei Punkten fixiert. 1996 wurde von Ruitenbeek et al. [25] eine Technik zur lithographischen Herstellung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte entwickelt. Der Vorteil dieser Technik gegenüber vergleichbaren Methoden, wie zum Beispiel der Verwendung einer STM- oder AFM-Spitze als Gegenelektrode, ist die symmetrische Anordnung der Elektroden, die eine symmetrische Kontaktierung der Moleküle nicht von vornherein ausschließt sowie die hohe mechanische Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen. Nachteil dieser Methode ist die fehlende laterale Beweglichkeit senkrecht zur Verbindungslinie der Elektroden, die ein Abtasten der Gegenelektrode ermöglichen würde. Im Folgenden soll kurz auf die Herstellung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte und auf den verwendeten Messaufbau zur Charakterisierung einzelner Moleküle durch Leitwertmessungen eingegangen werden.

2.1 Probenherstellung

Zur Herstellung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte benötigt man ein lösungsmittel- und hitzebeständiges flexibles Substrat. Zhou et al. [27] verwendet ein Substrat bestehend aus Silizium. Aufgrund ihrer guten Bearbeitbarkeit und Flexibilität ist Phosphorbronze ($\text{Cu}_{96}\text{Sn}_4$) ebenfalls ein seit Jahren bewährtes Substrat für Bruchkontakte. Die in unseren Experimenten ausschliesslich verwendete Phosphorbronze hat des Weiteren den Vorteil, dass sie bei tiefen Temperaturen ihre flexiblen Eigenschaften beibehält. Die 0.2 - 0.3 mm dicke Phosphorbronze wird in Scheiben mit etwa 70 mm Durchmesser geschnitten und im mehreren Schritten mit Schleifpaste abnehmender Korngröße poliert. Die abschließende Politur erfolgt mit Diamantpaste mit einer Körnung von $1/4 \mu\text{m}$. Anschließend wird die Phosphorbronze in einem Ofen bei etwa 160°C ausgeheizt, um möglicherweise entstandene Lösungsmittel- oder Wasserfilme zu entfernen, die die Haftung der später aufzutragenden Lackschichten verschlechtern könnten. Als nächstes wird mit einer handelsüblichen Lackschleuder (Lanz, Spinner V1.4) eine Isolier- und Opferschicht Polyimid aufgetragen. Bei den gewählten Parametern (90 s bei 3000 rpm) ergibt sich eine Schichtdicke von wenigen μm . Die Polyimidschicht

dient in erster Linie als Isolation der oberen Struktur von dem metallischen Substrat. Des Weiteren gleicht sie bestehende Unebenheiten der darunterliegenden Phosphorbronze aus. Die Vernetzung der Polyimidketten erfolgt in einem Vakuumofen bei 400°C. Hierbei werden auch alle Lösungsmittelreste verdampft und das Polyimid erhält seine Flexibilität, die es auch bei tiefen Temperaturen beibehält. Nach diesem Ausbackschritt ist das Polyimid für alle nachfolgend verwendeten Lösungsmittel unlöslich.

Auf diese Polyimidschicht wird nun ein standardmäßig in der Elektronenstrahlolithographie verwendetes Zweischicht-Lacksystem aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit verschiedenen Molekulargewichten aufgebracht. Der gesamte Herstellungsprozess ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt und die verwendeten Prozessparameter in Tabelle 2.1 aufgelistet. Von den fertigen Scheiben werden etwa 7x15 mm² große Stücke (Chips) abgetrennt. Die Erzeugung einer Maske für die anschließende Metallbeschichtung erfolgt mittels eines Rasterlektronenmikroskop (LEO 1530), welches für diese Zwecke um ein Elektronenstrahl-Lithographie-System (RAITH, ELPHY PLUS) erweitert wurde. Bei der Belichtung mit dem Elektronenstrahl werden die PMMA-Ketten aufgebrochen, so dass sie anschließend mit einem Isobutylmethylketon (MIBK)-Isopropanolgemisch (1:3) gelöst werden können (Entwickeln). Es entsteht eine Maske, die einen Unterschnitt aufweist, da als untere Lack-schicht PMMA mit geringerem Molekulargewicht verwendet wurde, welches besser löslich ist. Diese Maske wird anschließend in einer UHV-Anlage der Firma Tectra mit einem Elektronenstrahlverdampfungssystem mit nominell 50 nm Gold (99.998%) bedampft. Der Unterschnitt der Lackmaske verhindert dabei, dass sich Gold an den Innenwänden der Maske anlagert und erleichtert den nachfolgenden Ablöseprozess des überschüssigen Goldfilmes in Aceton (Lift-Off). Hierbei wird das nicht belichtete PMMA gelöst und auf dem Chip verbleibt die belichtete Struktur als Goldfilm.

Prozessschritt	Prozessparameter		
Zurechtschneiden des Wafers	Durchmesser: 70 mm	Politur: 1/4 μm	
Ausbacken	Temperatur: 160 °C	Dauer: 30 min	Umgebung: Luft
Beschichten	Lack: Polyimid	Drehzahl: 3000 U/min	Dauer: 90 s
	Schichtdicke: ca. 6 μm		
Ausbacken	Temperatur: 400 °C	Dauer: 30 min	Umgebung: Vakuum

Prozessschritt	Prozessparameter		
Beschichten	Lack:	Drehzahl:	Dauer:
	PMMA 200K	5000 U/min	90 s
	Schichtdicke: 500 nm		
Ausbacken	Temperatur:	Dauer:	Umgebung:
	160 °C	30 min	Luft
Beschichten	Lack:	Drehzahl:	Dauer:
	PMMA 950K	5000 U/min	90 s
	Schichtdicke: 500 nm		
Ausbacken	Temperatur:	Dauer:	Umgebung:
	160 °C	30 min	Luft
Chip abtrennen	Länge:	Breite:	
	15 mm	7.5 mm	
Belichten	Dosis:	Beschleunigungsspannung:	
	170 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	10 kV	
Entwicklung	Lösungsmittel:		Dauer:
	2-Propanol/MIBK 3:1		7 s
Beschichten	Material:	Dicke:	
	Gold	50 nm	
Lift-Off	Lösungsmittel: Aceton		
Reaktives Ionenätzen	Gasgemisch:	Druck:	Dauer:
	80% O_2 , 20% SF_6	120 mTorr	6 min
	Leistung: 50 W		

Tabelle 2.1 Prozessparameter bei der Probenherstellung

Um eine an ihrer Einschnürung freitragende Goldstruktur zu erhalten, ätzt man die darunterliegende Polyimid-Schicht durch reaktives Ionenätzen isotrop teilweise ab (ca. 600 nm). Dies geschieht in einer Ätzanlage der Firma Oxford Plasmalab. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Vor der Verwendung der Probe wird diese noch einer abschließenden Untersuchung im Raster-Elektronenmikroskop unterzogen (Abbildung 2.3). Die etwaige Kohlenstoff-Kontamination durch die Betrachtung im Rasterelektronenmikroskop ist für die Messung nicht von Bedeutung, da die Moleküle bei allen Messungen auf frisch gebrochene Bruchkontakte und damit unkontaminierte Goldoberflächen aufgebracht wurden.

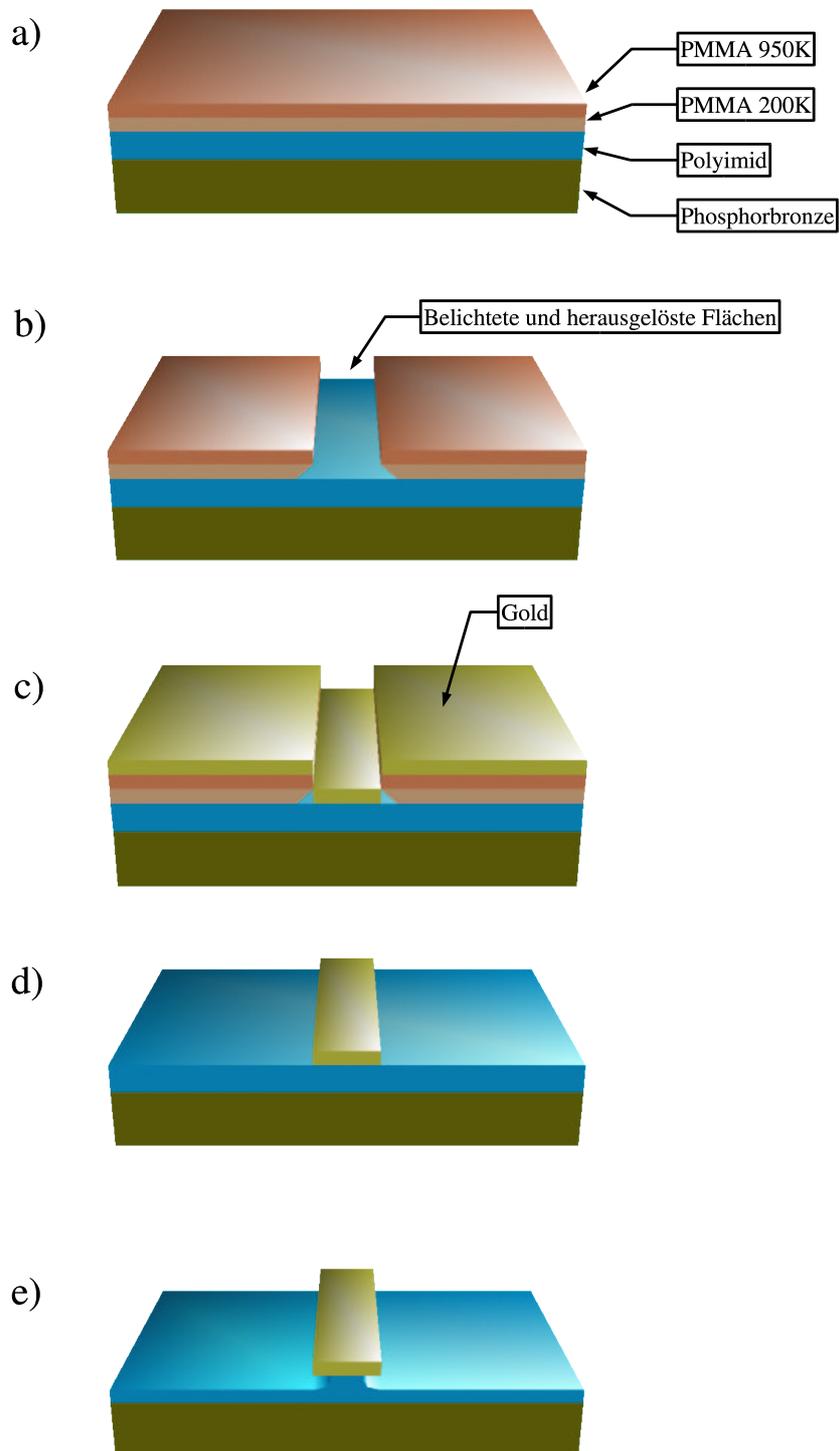


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der einzelnen Herstellungsschritte.
 a) flexibles Phosphor-Bronze-Substrat mit Polyimid-Opferschicht und zwei-schichtigem elektronenempfindlichem Lacksystem. b) nach Belichtung und Entwicklung c) nach Aufdampfen einer Goldschicht d) Struktur nach dem Lift-Off-Schritt e) nach isotropem, reaktivem Ionenätzen

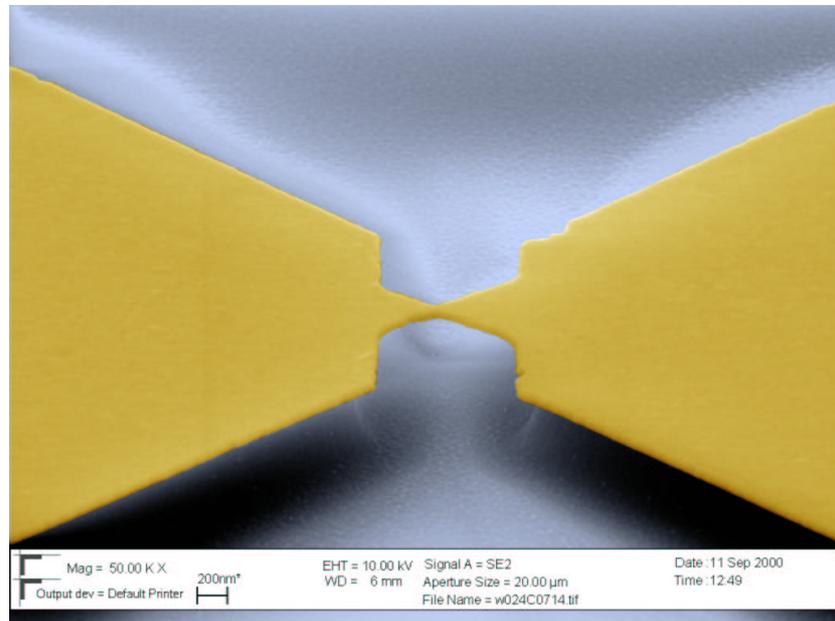


Abbildung 2.3: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer fertigen Probe (Falschfarben). Die Einschnürung besitzt an ihrer dünnsten Stelle einen Durchmesser von etwa 50 nm. Blau eingefärbt: Polyimid.

2.2 Messanordnung

Die äußeren Abmessungen des Chips ergeben sich aus geometrischen Überlegungen (s.u.). Der etwa $15 \times 7 \text{ mm}^2$ große Chip wird in eine Dreipunkt-Biegevorrichtung gespannt, deren Gegenlager 12 mm Abstand haben. Auf jedem Chip wurde ein weiterer redundanter Bruchkontakt strukturiert, um „Ausfälle“ durch auftretende Fehler bei der Herstellung zu minimieren. Die Kontaktierung beider Bruchkontakte erfolgt durch das Anpressen der Gegenlager beim Einbau der Probe. Die Gegenlager sind mit einer Isolationsschicht umgeben und mit dünnen Messingdrähten umwickelt, die sich direkt über den Kontaktflächen der Probe befinden (Abbildung 2.4, 2.5, 2.6).

Der Widerstand der Zuleitungen ($\approx 100 \Omega$) ist gegenüber den zu messenden Objekten verschwindend klein. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Leitwert eines jeden Moleküls, das sich zwischen zwei Goldelektroden befindet, kleiner als ein Leitwertquant ist ($1/12.9 \text{ k}\Omega$). Daher wurde davon abgesehen, den Leitwert der Molekül-Kontakte in einer Vierpunkt-Geometrie zu messen. Abbildung 2.7 zeigt eine schematische Darstellung der Messelektronik. Für die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien wurde als Spannungsquelle und Strommessgerät ein Keithley Sub-Femtoamp Remo-

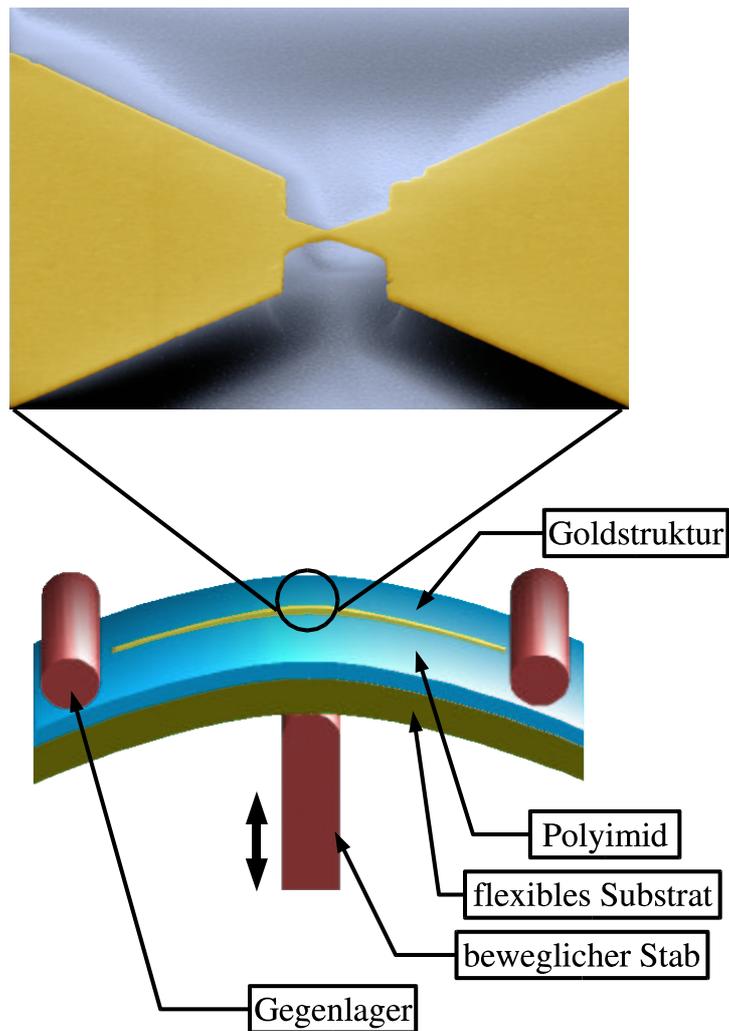


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Dreipunkt-Biegevorrichtung. Durch einen beweglichen Stab wird das Substrat gebogen und dehnt sich an seiner Oberfläche aus.

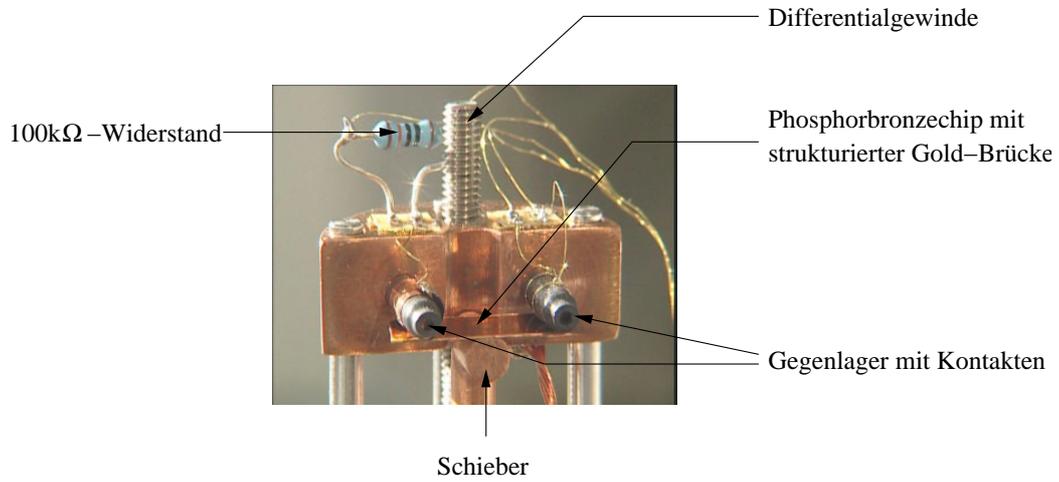


Abbildung 2.5: Nahaufnahme des Probenhalters

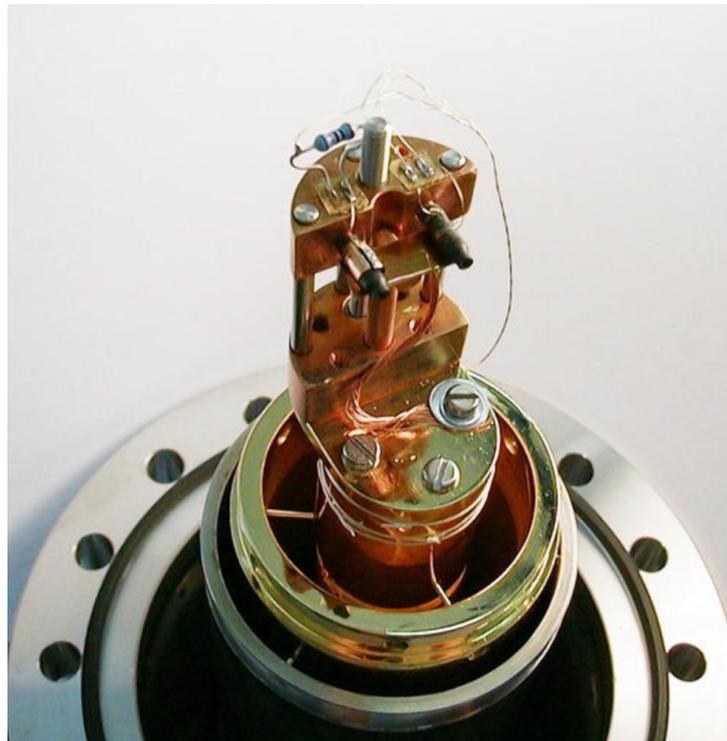


Abbildung 2.6: Probenhalter auf He-Durchflusskryostat

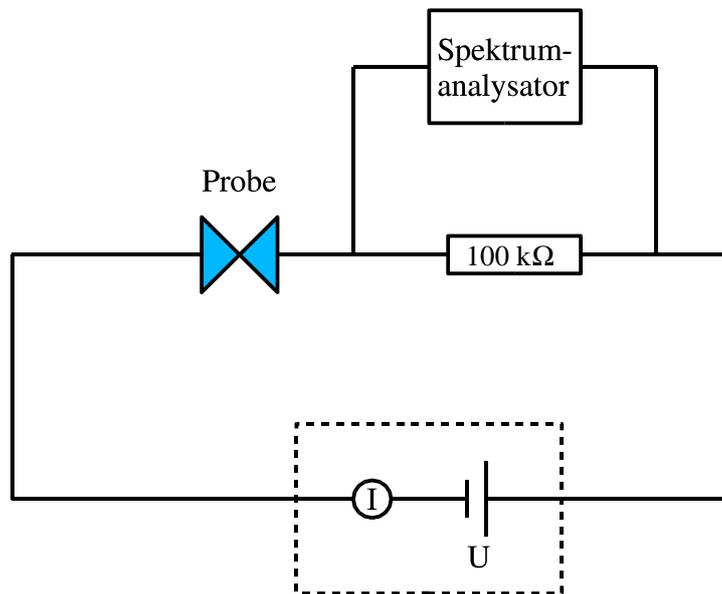


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Messelektronik

te Sourcemeter (Model 6430) verwendet. Es handelt sich hierbei um Gleichspannungsmessungen. Bei konstanter angelegter Spannung wurde der dabei fließende Strom über einen gewissen Zeitraum (0.05 - 0.1 s) gemittelt. Die Erfassung einer vollständigen Strom-Spannungs-Kennlinie dauerte auf diese Weise 10 - 20 s.

Alle Messungen fanden in einer dafür konstruierten Ultrahochvakuum-(UHV)-Kammer statt. Die durchgängige metallische Abschirmung verhindert die Einstrahlung von Streusignalen und ermöglicht die Durchführung der Experimente unter kontrollierten atmosphärischen Bedingungen. Für Leitwertmessungen bei tiefen Temperaturen wurde der gesamte Probenhalter auf dem Kühlkopf eines dafür konstruierten He-Durchflusskryostaten angebracht. Dieser ermöglicht die Durchführung von Messungen bei Temperaturen von 30 K bis 300 K. Eine Silizium-Diode im Kühlkopf des Kryostaten dient der Temperaturmessung. Die Proben­temperatur ist aufgrund der schlechten Thermalisierung der Probe etwa 20 K höher als die Temperatur am Kühlkopf des Kryostaten und wurde in einem Vorexperiment, bei dem ein Thermometer direkt am Ort der Probe angebracht war, bestimmt. Um die Bildung von Adsorbaten bei tiefen Temperaturen zu verhindern, konnte die Probenkammer mittels zweier Turbomolekularpumpen und einer Ionen-Getter-Pumpe auf einen Druck von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert werden.

2.3 Durchführung

Im folgenden Kapitel soll nach einer kurzen Betrachtung früherer Arbeiten auf die experimentelle Durchführung der eigenen Experimente eingegangen werden.

2.3.1 Frühere Arbeiten

Zu Beginn der Promotionsarbeit existierten lediglich zwei Experimente, bei denen versucht wurde, einzelne Moleküle mit Hilfe mechanisch kontrollierter Bruchkontakte zu kontaktieren. Das erste Experiment wurde von Reed et al. durchgeführt [28]. Bei diesem Experiment wurde eine 1 mM Lösung von 1,4-Benzoldithiol auf noch geschlossene Elektroden gegeben. 1,4-Benzoldithiol erhält man, indem man das am Schwefel mit Acetyl-Schutzgruppen versehene Molekül durch Zugabe einer Base (z.B. NH_3) entschützt. Die so entschützten Moleküle neigen allerdings unter Anwesenheit von Sauerstoff zur Disulfidbildung, so dass alle nachfolgenden Schritte unter Argon-Schutzatmosphäre stattfinden müssen. Der Schwefel der Thiolgruppe geht in Lösung eine kovalente Bindung mit Gold ein. Auf diese Weise bildet sich auf der Goldoberfläche eine monomolekulare Schicht (SAM) von Molekülen aus. Das Entschützen der Thiolgruppe beschleunigt diesen Vorgang. Die Goldoberfläche ist nun besetzt mit Molekülen, die alle einseitig kovalent an Gold anbinden, während ihre andere Thiolgruppe die Oberseite der monomolekularen Schicht bildet. (Abbildung 2.8). Der Bruchkontakt wurde in Lösung gebrochen und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach Reduktion des Elektrodenabstandes im Vakuum auf die Länge des Moleküls (8,6 Å) konnten stabile Kennlinien aufgenommen werden, die eine Bandlücke von etwa 0,7 eV zeigten (Abbildung 2.9). Zahlreiche Arbeitsgruppen bemühten sich in den darauffolgenden Jahren um eine qualitative Beschreibung dieser Transportstrommessungen [29, 30, 31, 32, 33].

In einem ähnlichen Experiment von Kergueris et al. [34] wurden Leitwertmessungen an einem Bisthiolterthiophene durchgeführt. Bemerkenswert an diesem Experiment war die Tatsache, dass das zu einer Ebene senkrecht zu seiner Längsachse spiegelsymmetrische Molekül sowohl symmetrische als auch asymmetrische Kennlinien zeigte (Abbildung 2.10). Ob der Stromfluss von links nach rechts oder von rechts nach links durch das Molekül erfolgt, sollte bei symmetrischen Molekülen jedoch keinen Unterschied machen. Als mögliche Ursache wurde eine asymmetrische Kontaktrealisierung vorgeschlagen, aus der die asymmetrischen Kennlinien resultierten.

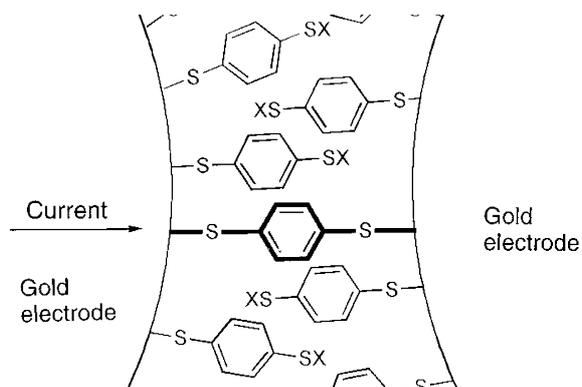


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des von Reed et al. [28] verwendeten Molekül-Kontaktes

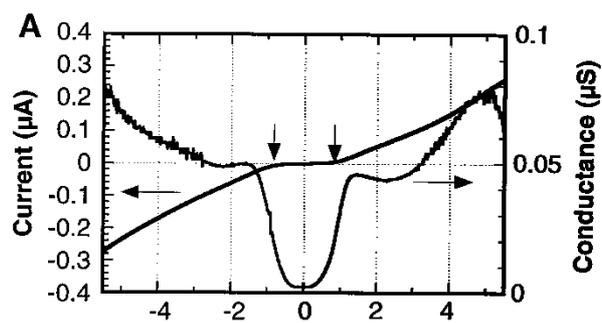


Abbildung 2.9: Leitwertmessungen an 1,4-Benzoldithiol von Reed et al. [28].

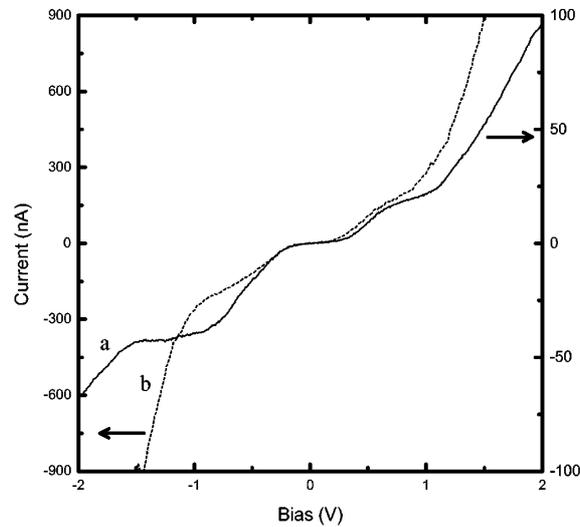


Abbildung 2.10: Leitwertmessungen an Bisthiolterthiophene von Kergueris et al. [34] zeigen sowohl symmetrische (b) als auch asymmetrische (a) Kennlinien.

2.3.2 Überlegungen zum Elektrodenabstand

Der Chip mit der darauf strukturierten Goldbrücke wird in unserer Anordnung in den in Abbildung 2.5 dargestellten Dreipunkt-Biegemechanismus eingesetzt. Mittels eines computergesteuerten DC-Getriebemotors können die Gegenlager mit einer Genauigkeit von weniger als einem μm auf und ab bewegt werden. Der Motor selbst kann dank eines 1:23-Getriebes in 0.0061° -Schritten angesteuert werden und treibt eine differentielle Gewindestange an. Die differentielle Gewindestange besteht aus zwei aneinander gesetzten Gewindestangen mit unterschiedlicher Ganghöhe. Sie ist so angebracht, dass die Gegenlager jeweils bei einer ganzen Umdrehung nur um die Differenz der Ganghöhen bewegt werden (0,1 mm).

Biegt man nun das Substrat, so dehnt es sich an seiner Oberfläche aus. Dies geschieht solange, bis die darauf strukturierte Goldbrücke an ihrer Einschnürung reißt. Durch das hohe Übersetzungsverhältnis zwischen Biegung des Substrates und Ausdehnung an seiner Oberfläche ist der Abstand des so entstandenen Elektrodenpaares im sub-Ångstrom-Bereich regelbar.

Das Übersetzungsverhältnis zwischen dem Hub der Gegenlager und der Ausdehnung der Probe an ihrer Oberfläche kann durch eine Formel zur Durchbiegung eines rechteckigen Balkens aus der technischen Mechanik abgeschätzt werden [35]:

$$\Delta s = \frac{6 * a * t}{L^2} \Delta x \quad (2.1)$$

Dabei ist Δs die Längenänderung des freitragenden Teils der Brücke, t die Dicke des Phosphorbronzesubstrates (0.2-0.3 mm), L der Abstand der Gegenlager (12 mm) und Δx der Hub der Gegenlager. Aufgrund der gewählten Geometrie ergibt sich daraus ein Übersetzungsverhältnis $r = \frac{\Delta s}{\Delta x}$ von ca. 1:80 000. Bei einer Unterätzung der Brücke auf einer Länge von $a = 1 \mu\text{m}$ führt ein Hub der Gegenlager von $1 \mu\text{m}$ (ca. 3.6° Motorbewegung) zu einer Abstandsänderung der Elektroden von etwa 0.1 \AA . Dieses bemerkenswerte Übersetzungsverhältnis verleiht den Elektroden eine hervorragende mechanische Stabilität gegenüber externen mechanischen Störschwingungen.

Auch Tunnelstromexperimente lassen Rückschlüsse auf den Elektrodenabstand und damit auf das Übersetzungsverhältnis der Mechanik zu, da der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand abhängig ist. Eine Unsicherheit entsteht jedoch dadurch, dass dies die Kenntnis der Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials Gold voraussetzt, welche stark geometrieabhängig ist. In unserem Fall der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte ist die Spitzenform aber zufällig und schlecht kontrollierbar. Bei einer planaren Goldoberfläche eines makroskopischen Festkörpers beträgt sie etwa $(5.1 \pm 0.1) \text{ eV}$ [36, 37]. Bei dichtgepackten Gold(111)-Oberflächen ist sie jedoch größer als bei weniger dicht gepackten Gold(110)- oder Gold(100)-Oberflächen. STM-Untersuchungen an mikroskopischen Goldstufen zeigten, dass die Austrittsarbeit an diesen Stufen um bis zu 1 eV herabgesetzt ist [38]. Hansen et al. ermittelte zwischen der Goldspitze eines Rastertunnelmikroskopes und einer Gold(110)-Oberfläche eine Austrittsarbeit von nur 1.5 eV [39]. In Abbildung 2.11 sind mehrere Widerstandsmessungen eines mechanisch kontrollierten Bruchkontaktes in Abhängigkeit des Hubes der Gegenlager dargestellt. Hierzu wurde der Abstand der Elektroden in kleinen Schritten reduziert und an jeder Position Strom-Spannungs-Charakteristiken im Bereich von -100 mV bis 100 mV aufgenommen. Durch lineare Regression wurde aus den Kennlinien der Widerstand zu jedem Abstandswert der Elektroden berechnet. Für Spannungen, die kleiner als die Austrittsarbeit der Elektroden sind, wird der Tunnelstrom durch eine rechteckige Barriere durch Gleichung 2.2 beschrieben [40].

$$I_T = KV_0 e^{-2s\sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}} \quad (2.2)$$

Dabei ist K eine Konstante, die die involvierte Fläche sowie die Zustandsdichte der Elektroden an der Fermienergie beschreibt. V_0 ist die angelegte Spannung, s die Breite und Φ die Höhe der Barriere (Austrittsarbeit aus den Elektroden). Nicht berücksichtigt werden Spiegelladungseffekte, die beson-

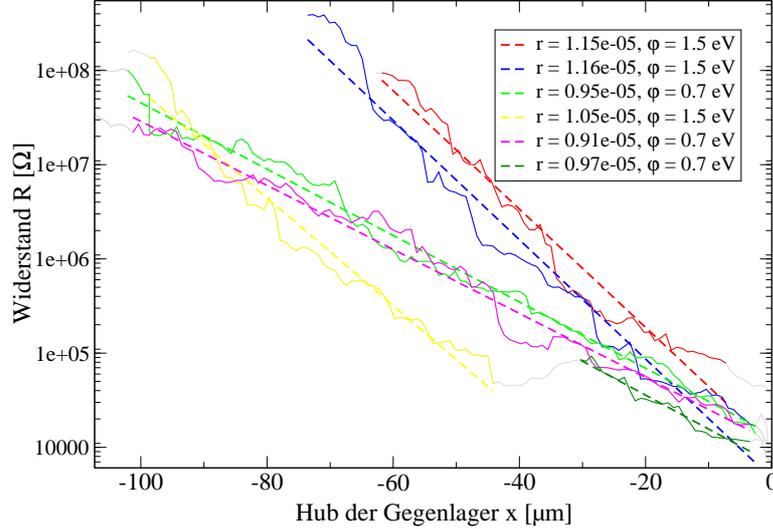


Abbildung 2.11: Widerstandsmessungen eines mechanisch kontrollierten Bruchkontaktes im Tunnelregime über dem Hub der Gegenlager. Die gestrichelten Linien sind das Ergebnis einer Näherung des Übersetzungsverhältnisses r bei fester Austrittsarbeit Φ durch Gleichung 2.2.

ders bei sehr kleinen Barrierenbreiten zu Abweichungen vom rein exponentiellen Verhalten führen. Für die Steigung γ der Widerstandsmessungen erhält man folgenden Ausdruck:

$$\gamma = -\frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} 2r \Delta x \quad (2.3)$$

Wobei r das Übersetzungsverhältnis $\frac{\Delta s}{\Delta x}$ und Δx den Hub der Gegenlager darstellt. Die in Abbildung 2.11 logarithmisch dargestellten Widerstandsmessungen wurden nach Gleichung 2.2 genähert und aus ihrer Steigung ein Übersetzungsverhältnis ermittelt. In Abbildung 2.11 scheint es zwei Gruppen unterschiedlicher Steigungen zu geben. Da es sich jedoch um aufeinanderfolgende Messungen derselben Probe handelt, kann davon ausgegangen werden, dass allen Kurven dasselbe Übersetzungsverhältnis zugrunde liegt. Die unterschiedlichen Steigungen sind offensichtlich auf unterschiedliche Elektrodengeometrien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten zurückzuführen¹. Nimmt man für die steileren Kurven eine Austrittsarbeit von etwa 1.5 eV an, so erhält

¹Beim wiederholten Öffnen und Schliessen der Elektroden verformen sich die Elektroden spitzen, welches zu einer Veränderung der Austrittsarbeit und der involvierten Fläche führen kann.

man ein Übersetzungsverhältnis $r \approx 1 * 10^{-5}$, welches in guter Übereinstimmung mit den geometrischen Überlegungen steht ($r_{\text{geometrisch}} \approx 1.25 * 10^{-5}$). Bei den flacheren Kurven erhält man bei einer Austrittsarbeit von etwa 0.7 eV ein vergleichbares Übersetzungsverhältnis. Bei der untersten Kurve in Abbildung 2.11 scheint man eine Umorientierung der Elektrodenspitze beobachten zu können. Um solche Umorientierungen zu minimieren, fanden die Messungen im UHV bei ca. 30 K statt.

Es bleibt zu bedenken, dass das Substrat oft weit über den elastischen Bereich hinaus gedehnt wurde. Das Substrat „knickt“ dann oft an seiner Auflagefläche, so dass Gleichung 2.1 nicht mehr anwendbar ist. Die Lage des Bruchkontaktes bezüglich eines solchen „Knickes“ beeinflusst das Übersetzungsverhältnis sicherlich in hohem Maße.

Die Bestimmung des Absolutabstandes allein aus dem Leitwert der Probe erweist sich als äußerst schwierig. Bei der Durchführung von Leitwertmessungen an einzelnen Molekülen ist jedoch weder die genaue Kenntnis des Übersetzungsverhältnisses noch des Absolutabstandes der Elektroden vonnöten, solange sich dieser mit ausreichender Genauigkeit variieren lässt. Diese Widerstandsmessungen sind jedoch ein Hinweis, dass die geometrischen Überlegungen als guter Anhaltspunkt für die Variation des Elektrodenabstandes dienen können.

2.3.3 Unterschiede von Kontakten mit und ohne Moleküle

Vor dem Aufbringen der Moleküle wurden die Elektroden mehrfach geschlossen und wieder geöffnet, wobei ihr Leitwert gemessen wurde. Dies geschah solange, bis eine deutliche Leitwertquantisierung [42, 41] beobachtbar wurde (Abbildung 2.12). Diese Leitwertquantisierung wurde als Hinweis dafür gewertet, dass es sich um einen atomar scharfen Kontakt handelt und diente auch der Überprüfung der Messelektronik sowie des gesamten experimentellen Aufbaus.

Nach dieser Konditionierung wurden die Elektroden auf einen Abstand von etwa 10 nm gebracht und im direkten Anschluss mit einer Moleküllösung behandelt. Das Aufbringen der Moleküle geschah im Stickstofffluss auf folgende Weise: Etwa 0.5 ml einer 0.5 mM Lösung der jeweiligen Moleküle in Tetrahydrofuran (THF) wurde mit einer Pasteurpipette tropfenweise auf die Probe aufgebracht und die überschüssige Flüssigkeit am Rand der Probe mit einem Tuch aufgenommen. Die Gesamteinwirkzeit der Moleküllösung betrug dabei etwa 60 s.

Die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle waren stabförmig und an

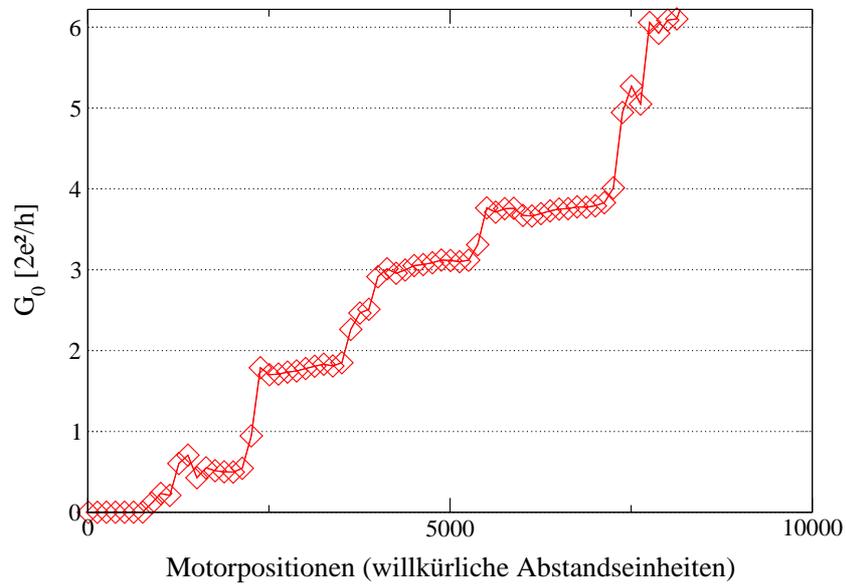


Abbildung 2.12: Leitwertmessung beim Zusammenfahren der Elektroden bei Raumtemperatur. Die Messungen fanden im Vakuum ohne vorheriges Aufbringen von Molekülen statt. Der Leitwert ist in Einheiten von $G_0 = 2e^2/h$ angegeben.

beiden Enden mit acetyl-geschützte Thiolgruppen terminiert. Berührt ein solches Molekül in Lösung die Goldoberfläche, so spaltet es seine Acetyl-Schutzgruppe ab, und der Schwefel bindet kovalent an das Gold der Elektroden. Auf diese Weise erhält man eine Monolage von Molekülen auf der Goldoberfläche, die alle auf der einen Seite kovalent an das Gold angebunden sind und auf der der Goldoberfläche abgewandten Seite geschützt bleiben (Abbildung 2.13). Die genaue Dichte der Monolage ist nicht bekannt, dürfte jedoch aufgrund der kurzen Einwirkzeit weit unter einer vollständigen Bedeckung liegen. Die einzelnen Moleküle sind folglich weit voneinander entfernt. Auf das vorherige Entfernen der Schutzgruppen der Moleküle durch Zugabe geeigneter Reagenzien wurde verzichtet, da wie erwähnt die „entschützten“ Moleküle zusammen mit Sauerstoff zur Disulfidbildung neigen und alle nachfolgenden Schritte unter Schutzgas durchgeführt werden müssen. Die Bildung monomolekularer Molekülschichten auf Goldoberflächen findet auch bei Molekülen mit acetyl-geschützten Thiolgruppen statt [43, 44]. Das Entfernen dieser Schutzgruppen beschleunigt lediglich diesen Abscheidenvorgang.

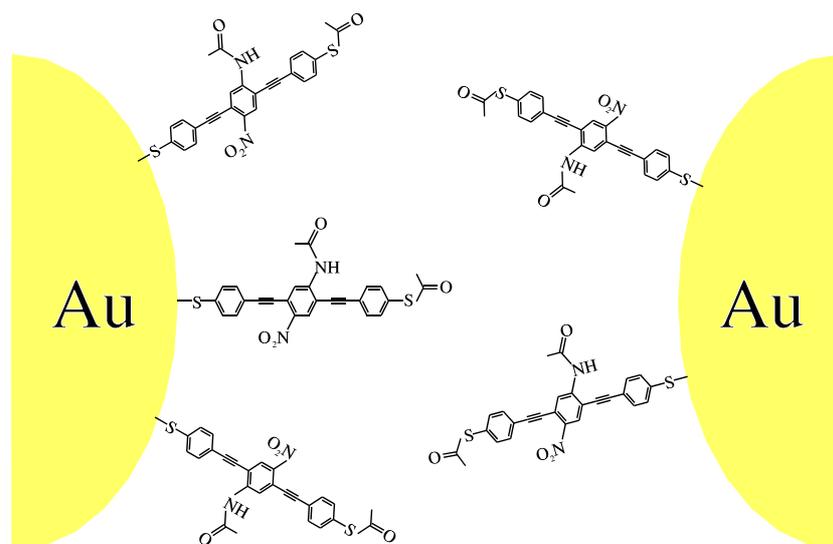


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung eines geöffneten Elektrodenpaares nach Aufbringen der Moleküle. Die Moleküle sind an einem Ende kovalent an das Gold der Elektroden gebunden, während ihre dem Gold abgewandte Seite noch mit einer Acetyl-Schutzgruppe geschützt ist.

Nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels wurde die Probe mehrfach mit reinem THF gespült, um alle nicht kovalent an die Goldoberfläche gebundenen Moleküle zu entfernen. Als Testexperiment zur Überprüfung, ob bei dieser Prozedur tatsächlich Moleküle auf der Goldoberfläche abgeschie-

den werden, wurden Kontaktwinkelmessungen [45] mit einem Wassertröpfchen an Goldoberflächen durchgeführt. Hierbei wurde der Wassertropfen mit einem dünnen Glasröhrchen auf die Oberfläche aufgebracht und der Kontaktwinkel zur Probe beim Auseinanderlaufen und beim Zusammenziehen des Tropfens gemessen. Die dabei auftretende Hysterese im Kontaktwinkel beim Verkleinern bzw. Vergrößern des Tropfens hat zwei mögliche Ursachen: 1. Oberflächenrauhigkeit der Probe. 2. chemische Kontamination der Probe. Ein Teil der Oberflächen war mit Molekülen behandelt und anschließend mit verschiedenen Lösungsmitteln gespült. Diese wurden mit Goldoberflächen verglichen, die nur mit Lösungsmitteln behandelt wurden. Es zeigte sich, dass sich die Oberflächeneigenschaften beim Aufbringen der Moleküle drastisch verändern, die verwendeten Lösungsmittel jedoch allein keinen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften des Goldes haben. Die im Vergleich zu unbehandelten Oberflächen deutlich größere Hystere bei allen mit Molekülen behandelten Oberflächen lässt darauf schließen, dass bei diesem Vorgang tatsächlich Moleküle abgeschieden werden. Polare, kovalent angebundene Moleküle, die die Oberfläche deutlich hydrophiler machen, ließen sich mit keinem der verwendeten Lösungsmittel entfernen. Die Ergebnisse dieser Kontaktwinkelmessungen sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Oberfläche:	Kontaktwinkel bei Vergrößerung des Tropfens:	Kontaktwinkel bei Verkleinerung des Tropfens:
Gold	85°	50°
Gold + THF	80°	45°
Gold + asymm. Molekül 1 + THF	70°	20°
Gold + asymm. Molekül 1 + THF + H ₂ O + 2-Propanol	70°	20°

Tabelle 2.2. Kontaktwinkelmessungen an Goldoberflächen, die teilweise mit Molekülen behandelt wurden und mit verschiedenen Lösungsmitteln gespült wurden (Meßgenauigkeit: $\pm 5^\circ$).

Nach sorgfältigem Evakuieren der Probenkammer ($\sim 5 \cdot 10^{-8}$ mbar) wird nun der Elektrodenabstand bei einer angelegten Spannung von etwa 1-1.5 V solange reduziert, bis man einen sprunghaften Anstieg im Strom verzeichnet (Abbildung 2.14). Dieser Stromanstieg kann je nach verwendetem Molekül einige Größenordnungen auf nur wenigen Ångstrom betragen. Bei der Annä-

herung der Elektroden erhält man grob qualitativ eine exponentielle Abhängigkeit des Stromes vom Elektrodenabstand, wie es bei einem Tunnelstrom durch eine Barriere mit veränderlicher Breite zu erwarten ist. Im Bereich nach dem sprunghaften Stromanstieg ist, bei einer Veränderung des Elektrodenabstandes um wenige Ångstrom, der Absolutstrom nahezu unabhängig vom Abstand der Elektroden. Zu einem solchen sprunghaften Stromanstieg kommt es vermutlich dann, wenn dasjenige Molekül, welches der Gegenelektrode am nächsten ist, diese berührt, seine Schutzgruppe abspaltet und der Schwefel eine kovalente Bindung mit dem Gold der Gegenelektrode eingeht. Dieses Einrastverhalten auf diskrete Leitwerte ist für uns ein erster Hinweis, dass es sich dabei um Stromfluss durch einzelne oder nur sehr wenige Moleküle handelt.

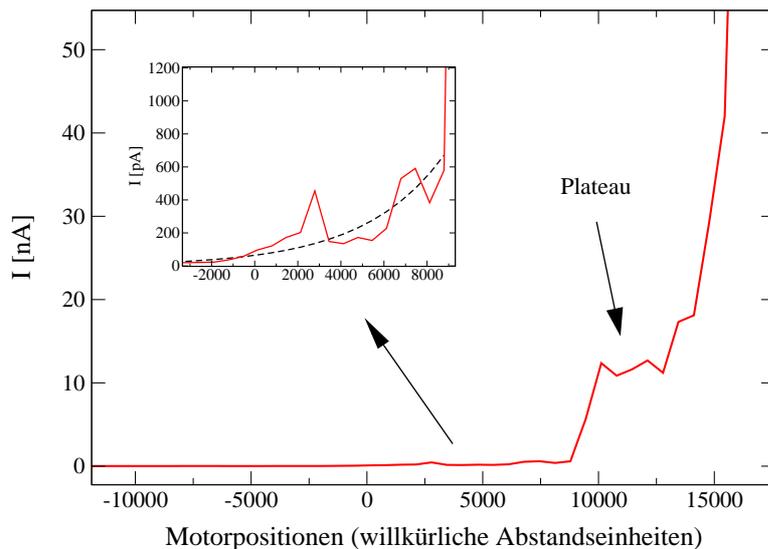


Abbildung 2.14: Einrastverhalten: Bei Annäherung der Elektroden bei einer angelegten Spannung von ca. 1.4 V zeigt sich zunächst ein grob exponentielles Verhalten, bis schließlich der Strom um etwa eine Größenordnung ansteigt und dann auf wenigen Ångstrom nahezu unabhängig vom Elektrodenabstand ist. Das Inset zeigt den Strom im Tunnelregime bei Verringerung des Elektrodenabstandes. Die Abweichungen vom exponentiellen Verhalten (gestrichelte Linie) sind vermutlich auf atomare Umorientierungen an den Elektrodenspitzen zurückzuführen.

Die Spannung von 1-1.5 V ist deswegen so hoch gewählt, da keine Trans-

portmechanismen bekannt sind, die unterhalb einer gewissen Spannung wesentlich zum Stromtransport beitragen. Moleküle haben eine diskrete Zustandsdichte. Um sicherzustellen, dass man sich beim Schliessen der Elektroden außerhalb der „Bandlücke“ der Moleküle befindet, wurde die Spannung so hoch gewählt, wie es die Stabilität der Elektroden zulässt.

Aufgrund der geringen Besetzung der Oberfläche mit Molekülen und der hohen Oberflächenbeweglichkeit der polarisierbaren Moleküle kann davon ausgegangen werden, dass sich bei der hohen angelegten Spannung und dem damit verbundenen stark inhomogenen elektrischen Feld Moleküle auf der Oberfläche in Richtung der Elektrodenspitzen bewegen. Zeigte ein Elektrodenpaar beim Verringern des Elektrodenabstandes kein Einrastverhalten, sondern nur eine exponentielle Abhängigkeit des Leitwertes vom Elektrodenabstand bis hin zu metallischen Eigenschaften, so wurde bei angelegter Spannung der Abstand wieder vergrößert und die Prozedur wiederholt. In einem Großteil der Fälle konnten auf diese Weise Moleküle in die Kontaktregion gebracht und vermessen werden.

Alle in dieser Arbeit dargestellten Leitwertmessungen wurden im direkten Anschluss eines solchen plötzlichen Stromanstieges bei fester Motorposition auf dem darauf folgenden Leitwertplateau aufgenommen.

In zahlreichen Blindexperimenten ohne Moleküle mit unbehandelten oder nur mit Lösungsmittel gespülten Elektroden konnte weder ein Einrastverhalten noch das Auftreten stabiler Strom-Spannungs-Kennlinien beobachtet werden. Bei beiden Eigenschaften scheint es sich um einen Effekt zu handeln, der nur dann auftritt, wenn die Elektroden zuvor mit einer Moleküllösung behandelt wurden. Der sprunghafte Stromanstieg sowie das Auftreten stabiler Leitwert-Charakteristiken wurde daher als Kriterium dafür genommen, dass sich ein Molekül kovalent gebunden zwischen den Elektroden befindet.

Reduziert man den Abstand der Elektroden ohne Moleküle bei einer Spannung von 1-1.5 V soweit, dass der Leitwert mit einem Molekülkontakt vergleichbar ist, werden aufgrund des starken inhomogenen Feldes Oberflächen-Goldatome in den Spalt gezogen, so dass dieser binnen Sekunden metallisch wird.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Leitwertmessungen

Der Einfluss der chemischen Struktur eines Moleküles auf seine elektrischen Transporteigenschaften kann nur durch direkten Vergleich einzelner Moleküle untereinander untersucht werden. Dies setzt eine Minimierung von Fremdeinflüssen (Elektrodengeometrie, Adsorbate, Einflüsse von benachbarten Molekülen usw.) voraus. Eigens für diese Experimente wurden verschiedene Moleküle synthetisiert, deren Leitwertmessungen einen Zusammenhang zwischen der Struktur eines Moleküles und seinen Transporteigenschaften aufzeigen konnten. Des Weiteren liefern die Leitwertmessungen deutliche Hinweise, dass einzelne oder nur sehr wenige Moleküle vermessen wurden und nicht etwa ein größeres Ensemble von Molekülen [46, 47, 48].

3.1.1 Vergleich: symmetrisches vs. asymmetrisches Molekül

Für die ersten Messungen verwendeten wir zweierlei organische Moleküle, die sehr ähnlich gewählt sind, sich jedoch anhand ihrer räumlichen Geometrie unterscheiden. Bei dem in Abbildung 3.1 oben dargestellten Molekül handelt es sich um 1,4-Bis((2'-para-mercaptophenyl)-ethinyl)-2-acetyl-amino-5-nitrobenzol (asymmetrisches Molekül 1). Das Molekül, dessen konjugierter Teil aus drei acetylenverbrückten Benzolringen besteht, ist etwa 2 nm lang. An den beiden äußeren Benzolringen befinden sich acetyl-geschützte Thiolgruppen, die für eine gute kovalente Anbindung der Moleküle an die Goldelektroden sorgen. Zwischen den einzelnen Benzolringen befinden sich Acetylenverbindungsgruppen, die dem Molekül nicht nur eine hohe Steifigkeit entlang seiner Längsachse verleihen, sondern durch ihren π -Charakter dafür sorgen,

dass das π -Elektronensystem über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Von elektrochemischen Untersuchungen an Molekülen in Lösung ist bekannt, dass die Elektronen des π -Elektronensystems eine hohe Beweglichkeit innerhalb des Systems besitzen [49, 50, 51]. Wie weit sich jedoch diese Erkenntnisse auf Transportstrommessungen übertragen lassen, ist unbekannt, da es bisher keine Untersuchungen an vergleichbaren Systemen gibt. Am mittleren Benzolring befindet sich auf der einen Seite eine Nitrogruppe, die durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffes dem π -Elektronensystem Ladung entzieht, und auf der anderen Seite eine acetyl-geschützte Amidgruppe, welche Elektronen in das π -Elektronensystem hineindrückt. Diese asymmetrische Ladungsverteilung führt zu einem Dipolmoment mit einer Komponente entlang der Molekülachse (parallel zum Strompfad). Bei dem in Abbildung 3.1 unten dargestellten Molekül ist der zentrale Benzolring durch Anthracen ersetzt. Dieses Molekül besitzt ebenfalls ein über das gesamte Molekül delokalisiertes Elektronensystem ist jedoch spiegelsymmetrisch bezüglich einer Ebene senkrecht der Längsachse des Moleküls (symmetrisches Molekül 2). Diese Moleküle wurden ausgewählt, um sie hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften längs ihrer Achse zu untersuchen und wurden eigens für diese Experimente von M. Mayor (INT) synthetisiert. Während beim symmetrischen Molekül 2 keine Unterschiede hinsichtlich der Stromrichtung durch das Molekül erwartet werden, sind beim asymmetrischen Molekül 1 Mechanismen denkbar, die zu asymmetrischen Kennlinien hinsichtlich der Stromrichtung führen.

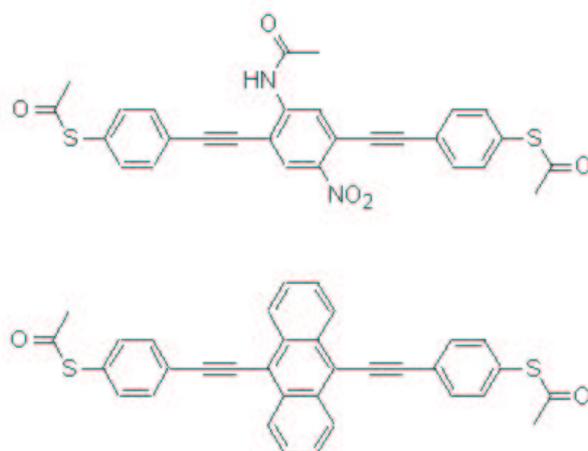


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zweier verwendeter Moleküle. Oben: 2,5-di(2'-(*para*-acetylmercaptophenyl)ethinyl)-4-nitro-acetylaniline (asymmetrisches Molekül 1). Unten: 9,10-di(2'-(*para*-acetylmercaptophenyl)ethinyl)-anthracene (symmetrische Molekül 2)

Befindet sich nun ein solches Molekül zwischen den Elektroden, so können über Stunden hinweg Strom-Spannungs-Kennlinien an diesem Molekül aufgenommen werden. Es zeigt sich jedoch, dass sich nach einigen Minuten Details dieser Kennlinien spontan verändern, die dann wiederum eine gewisse Zeit reproduzierbar aufgenommen werden können. Zwei beispielhafte Leitwert-Charakteristiken bei Raumtemperatur sind in Abbildung 3.2 für das asymmetrische Molekül 1 dargestellt. Es handelt sich hierbei, wie bei allen gezeigten Messungen, um ungemittelte Rohdaten. Rot dargestellt ist der Strom über der angelegten Spannung für mehrere aufeinanderfolgende Messungen. Bei den blauen Linien handelt es sich um den differentiellen Leitwert, der sich aus der numerischen Ableitung dieser Strom-Spannungs-Kennlinien ergibt. In den Strom-Spannungs-Kennlinien kann man verrundete stufenartige Strukturen erkennen. Durch Anlegen einer Spannung verschieben sich die elektrochemischen Potentiale der Elektroden in Bezug auf die elektronische Struktur der Moleküle. Immer dann, wenn eines der Molekülorbitale in Resonanz mit einem der elektrochemischen Potentiale der Elektroden steht und keine Coulomb-Blockade vorliegt, kann Transport durch dieses Molekülorbital stattfinden. Dadurch kommt es zu einem stufenartigen Anstieg im Stromfluss. Die von uns durchgeführten Leitwertmessungen lassen keine Rückschlüsse auf die Größe der Coulomb-Energie in diesem System zu (Näheres siehe Kapitel 3.3). Beide Strom-Spannungs-Charakteristiken zeigen eine vergleichbare Absolutstromstärke von etwa $0.3\text{-}1\ \mu\text{A}$ bei $1\ \text{V}$ und sind, wie alle am asymmetrischen Molekül 1 aufgenommenen Kennlinien, stark asymmetrisch bezüglich der Stromrichtung. Die asymmetrische Ladungsverteilung, die, ähnlich wie bei einer Schottky-Diode, nicht durch ein externes Feld kompensiert werden kann, führt beim asymmetrischen Molekül 1 dazu, dass ausschliesslich asymmetrische Kennlinien aufgenommen werden konnten. Die Kennlinien unterscheiden sich jedoch deutlich sowohl in der Lage als auch der Höhe der Stufen bzw. Linien.

Eine mögliche Erklärung für diese deutlich sichtbaren Fluktuationen zwischen den einzelnen Strom-Spannungs-Charakteristiken ist eine veränderte Ankopplung der Moleküle an die Elektroden. Vom Schwefel ist bekannt, dass er nicht nur an ein Goldatom, sondern auch an zwei oder drei Goldatome kovalent binden kann [52, 53]. Je nach Bindungstyp koppeln die einzelnen Molekülorbitale unterschiedlich stark an die Fermi-Niveaus der Goldelektroden. Die ungeordnete Goldoberfläche der frisch gebrochenen Elektroden sowie die hohe Oberflächenduktilität des Goldes kann dazu führen, dass dasselbe Molekül jeweils mit veränderter Kontaktrealisierung an die Goldelektroden gemessen wird. Quantenchemische Rechnungen, die von Florian Weigend (INT) für diese Moleküle durchgeführt wurden, zeigen deutlich, wie stark die Art der Kopplung die elektronische Struktur der Moleküle beeinflusst [52].

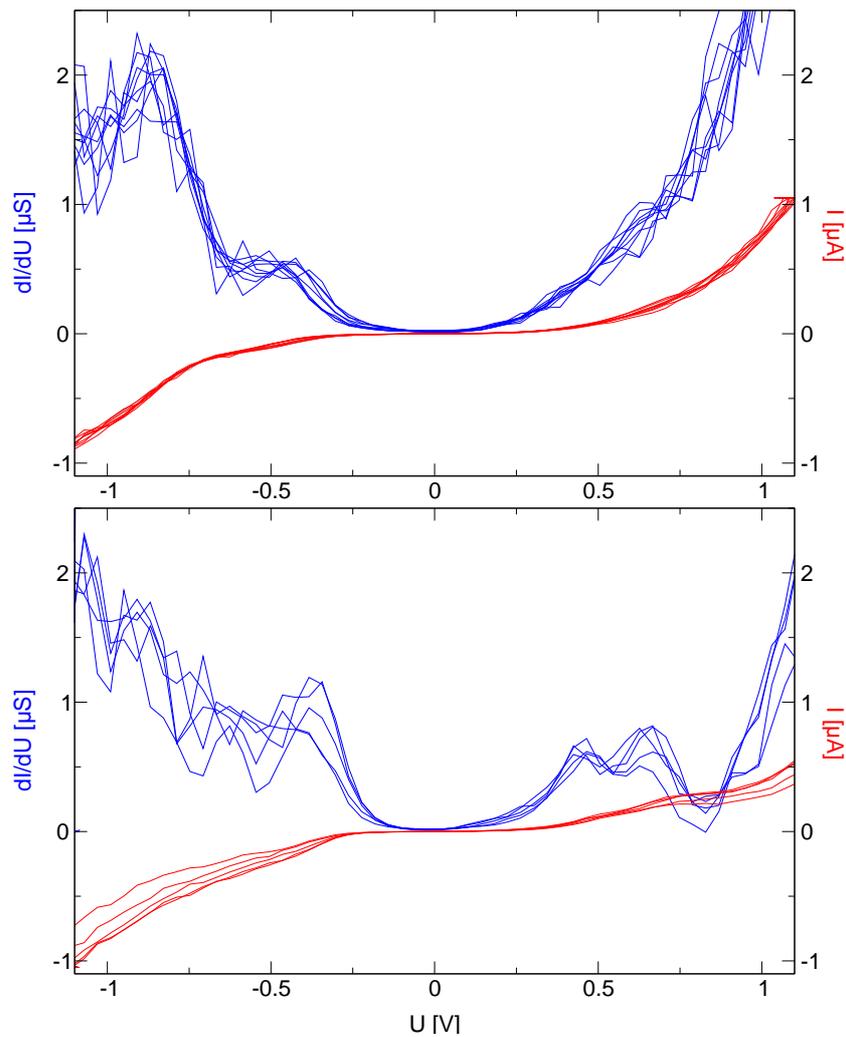


Abbildung 3.2: Zwei Transportmessungen des asymmetrischen Moleküls 1 bei Raumtemperatur (Rohdaten). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien, Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU

In Abbildung 3.3 sind zwei Strom-Spannungs-Charakteristiken bei Raumtemperatur für das symmetrische Molekül 2 dargestellt. Die Kennlinien unterscheiden sich wiederum deutlich in Lage und Höhe der Linienposition. Sieht man von kleinen Asymmetrien wie bei etwa -0.25 V in der oberen Leitwertmessung ab, konnten beim symmetrischen Molekül 2 zu etwa 50% symmetrische Kennlinien aufgenommen werden. Es wurden jedoch auch stark asymmetrische Kennlinien aufgenommen. Bei diesen Kennlinien liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um eine asymmetrische Kontaktrealisierung handelt. Auch Kergueris et al. [34] hatten an einem symmetrischen Terthiophen-Molekül zwischen mechanisch kontrollierten Bruchkontakten asymmetrische Kennlinien aufgenommen und als Ursache eine asymmetrische Anbindung an das Gold vermutet.

Ist eine asymmetrische Kopplung für Asymmetrien in der Kennlinie verantwortlich, so muss es möglich sein, dasselbe Molekül mit einer gespiegelten Ankopplung an die Elektroden zu messen. Das heißt, wenn das Molekül auf der einen Seite mit einer bestimmten Kopplung, auf der anderen Seite mit einer anderen Kopplung an die Elektrode angebunden ist und diese asymmetrische Ankopplung zu einer Asymmetrie in der Kennlinie führt, muss eine umgedrehte asymmetrische Kopplung zu einer gespiegelten Kennlinie bezüglich der Stromrichtung führen. Durch periodisches Verringern und Vergrößern des Elektrodenabstandes um wenige Ångstrom können unkontrolliert Veränderungen in den Strom-Spannungs-Charakteristiken herbeigeführt werden. In Abbildung 3.4 sind drei Leitwertmessungen dargestellt, die aufeinanderfolgend am symmetrischen Molekül 2 gemessen wurden. Die oben dargestellte stark asymmetrische Kennlinie, welche bei positiver Spannung einen starken Stromanstieg zeigt, ging durch Veränderung des Elektrodenkontaktes in eine symmetrische Kennlinie über (Mitte). Diese veränderte sich zu der unten dargestellten asymmetrischen Kennlinie, die einen starken Stromanstieg bei negativer Spannung zeigt und ein Spiegelbild der oben dargestellten Ausgangskennlinie ist. Dies ist für uns ein Hinweis dafür, dass eine asymmetrische Kontaktrealisierung Ursache für das Auftreten von asymmetrischen Kennlinien beim symmetrischen Molekül ist. Rechnungen von Ghosh et al., die auf dem erweiterten Hückelmodell basieren, beschreiben den Einfluss einer asymmetrischen Ankopplung des Moleküls an die Elektroden und bestätigen diese Vermutung [54].

Das Einrastverhalten auf diskrete Leitwerte, die Fluktuationen von Kennlinie zu Kennlinie sowie die deutlichen Asymmetrien lassen es als unwahrscheinlich erscheinen, dass es sich um Messungen an einem größeren Ensemble von Molekülen handelt, sondern sind ein Anzeichen dafür, dass einzelne Moleküle gemessen wurden. Bei Messungen an einem Ensemble von Molekülen sollten Asymmetrien, wie sie sich in den Kennlinien zeigen, ausgemittelt wer-

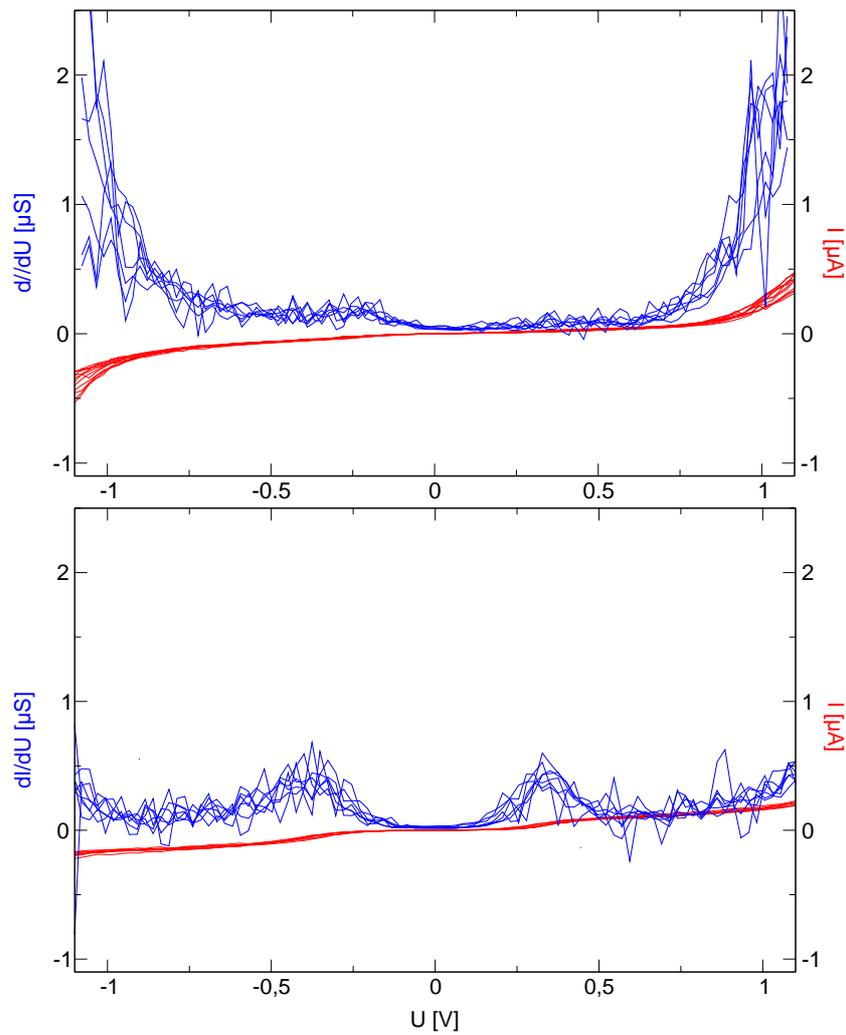


Abbildung 3.3: Zwei Transportmessungen des symmetrischen Moleküls 2 bei Raumtemperatur (Rohdaten). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien, Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU

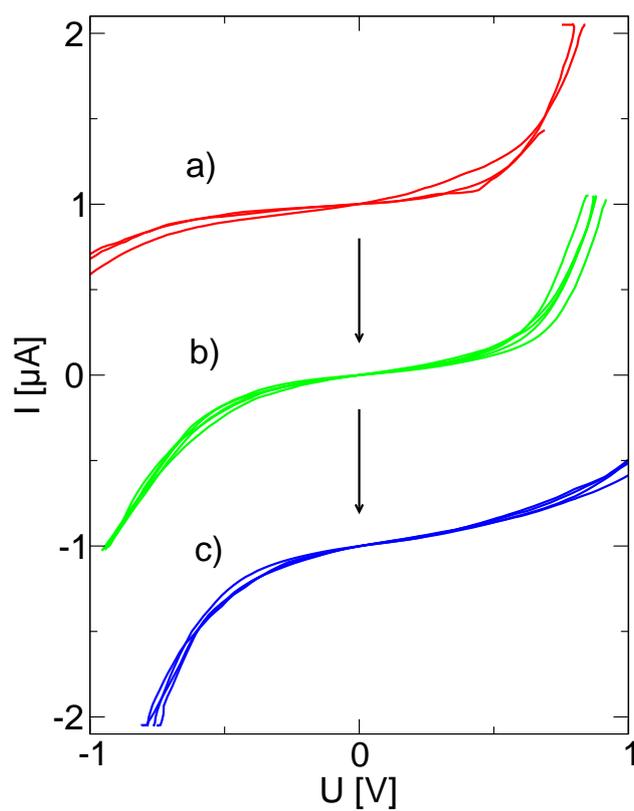


Abbildung 3.4: Drei in Folge aufgenommene Leitwertmessungen des symmetrischen Moleküls 2 bei Raumtemperatur. Die Veränderungen wurden durch geringfügige Variation des Elektrodenabstandes zwischen den Messungen beigeführt. Die Kurven sind der Übersicht halber um jeweils 1 μA gegeneinander verschoben.

den. Der Vergleich zwischen dem asymmetrischen und symmetrischen Molekül ergab, dass sich in den gemessenen Kennlinien die inneren Eigenschaften der Moleküle widerspiegeln. Während beim asymmetrischen Molekül 1 ausschließlich asymmetrische Kennlinien aufgenommen werden konnten, waren die Kennlinien des symmetrischen Moleküls 2 zu einem großen Anteil symmetrisch.

Genaue statistische Angaben über die Häufigkeit des Auftretens bestimmter Leitwert-Charakteristiken sind aufwändig und möglicherweise fehlerleitend. Obwohl die Kriterien, ob sich ein einzelnes Molekül zwischen den Elektroden befindet, eindeutig sind (Einrastverhalten und das Auftreten stabiler Strom-Spannungs-Charakteristiken), kann der Experimentator auf die Häufigkeit, mit der die Strom-Spannungs-Kennlinien gemessen werden, Einfluss nehmen. Wurde an einem Molekül eine stabile Charakteristik ausreichend häufig gemessen, so kann durch geringfügige Variation des Elektrodenabstandes eine Veränderung in den Strom-Spannungs-Kennlinien herbeigeführt werden. Wie lange und wie oft bestimmte Leitwert-Charakteristiken gemessen wurden, ist daher kein Maß für die Wahrscheinlichkeit der dazugehörigen Kontaktrealisierungen. Um objektive Statistiken zu erhalten, wird an einer Automatisierung der gesamten Prozedur gearbeitet.

Bei der Auswahl der gezeigten Daten handelt es sich um Charakteristiken die besonders typisch für die jeweiligen Moleküle waren und sich gegenüber einer Gesamtheit von ca. 19000 Strom-Spannungs-Kennlinien durch hohe Stabilität und geringe Fluktuationen auszeichneten.

3.1.2 Vergleich: para-gekoppeltes vs. meta-gekoppeltes Molekül

Die Kopplung der Moleküle an die Elektroden spielt eine zentrale Rolle bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften. Zur Untersuchung dieser Kopplung, sowie deren gezielten Beeinflussung wurde ein weiteres Molekül 3 synthetisiert. Bei diesem Molekül befinden sich die Schwefelatome nicht in para-Position an den äußeren Benzolringen (wie beim symmetrischen Molekül 2) sondern in meta-Position (Abbildung 3.5). Elektrochemischen Untersuchungen an molekularen Ringsystemen, die aus meta-gekoppelten Benzolringen aufgebaut sind, sowie quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die Konjugation des Elektronensystems an dieser Position unterbrochen wird [51, 55]. Befindet sich der Schwefel in meta-Position am äußeren Benzolring, koppelt er nicht oder nur schwach an das π -Elektronensystem des Moleküls. Es sollte damit die Frage geklärt werden, ob die Elektronen direkt in das π -Elektronensystem des ersten Benzolringes tunneln oder zuerst auf das

Schwefelatom. Ist das Schwefelatom tatsächlich am Stromtransport beteiligt, sollte man bei einem in meta-Position gekoppelten Molekül 3 einen deutlich niedrigeren Leitwert gegenüber dem para-gekoppelten Molekül 2 sehen. Die Auswirkungen, die eine schwächere Kopplung auf die elektronische Struktur eines solchen Moleküles hat, sind noch nicht untersucht worden. Falls die beobachtete Linienbreite (ca. 250 meV bei Raumtemperatur) mit der Stärke der Ankopplung der elektronischen Zustände an die Fermi-Niveaus der Elektroden zusammenhängt, erwarten wir in einem schwächer koppelndem System eine reduzierte Linienbreite. Durch längere Aufenthaltszeiten der Elektronen auf den Molekülen werden Wechselwirkungen (Elektron-Elektron, Elektron-Phonon, Elektron-Photon) und damit verbundene Effekte (z.B. Coulomb-Blockade, Relaxation, Dissipation...) Relevanz erlangen. Durch einen erniedrigten Leitwert wäre die im System dissipierte Energie deutlich geringer und Mechanismen, die zu den Fluktuationen beitragen, möglicherweise unterdrückt.

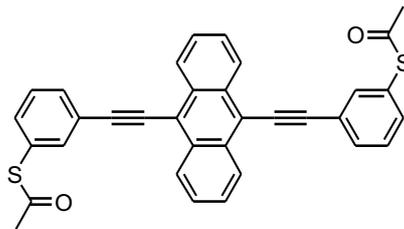


Abbildung 3.5: 9,10-di(2'-(*meta*-acetylmercaptophenyl)ethinyl)-anthracene (meta-gekoppeltes Molekül 3) besitzt ähnlich wie das symmetrische Molekül 2 eine Punktsymmetrie bezüglich seines Zentrums. Die acetylgeschützte Thiolgruppe befindet sich im Gegensatz zum symmetrischen Molekül 2 in meta-Position.

In Abbildung 3.6 ist eine Leitwertmessung des meta-gekoppelten Moleküls 3 bei Raumtemperatur dargestellt (Tieftemperaturmessungen siehe Kapitel 3.2). Wie aufgrund der ähnlichen strukturellen Symmetrie zu erwarten war, konnten beim meta-gekoppelten Molekül 3 ebenfalls symmetrische Kennlinien aufgenommen werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien weisen Ähnlichkeiten bezüglich des Einsetzens des Stromflusses auf (ca. 0.5 V). Beide Moleküle besitzen eine vergleichbare Orbitalstruktur. Die Übereinstimmungen könnten darauf zurückzuführen sein, dass sich die elektronischen Strukturen beider Metall-Molekül-Metall-Systeme ähnlich sind.

Der Leitwert des meta-gekoppelten Moleküls 3 bei ca. 1 V ist im Vergleich zu Messungen am para-gekoppelten Molekül 2 deutlich verringert. Am meta- und am para-gekoppelten Molekül wurden gemeinsam etwa 80-mal re-

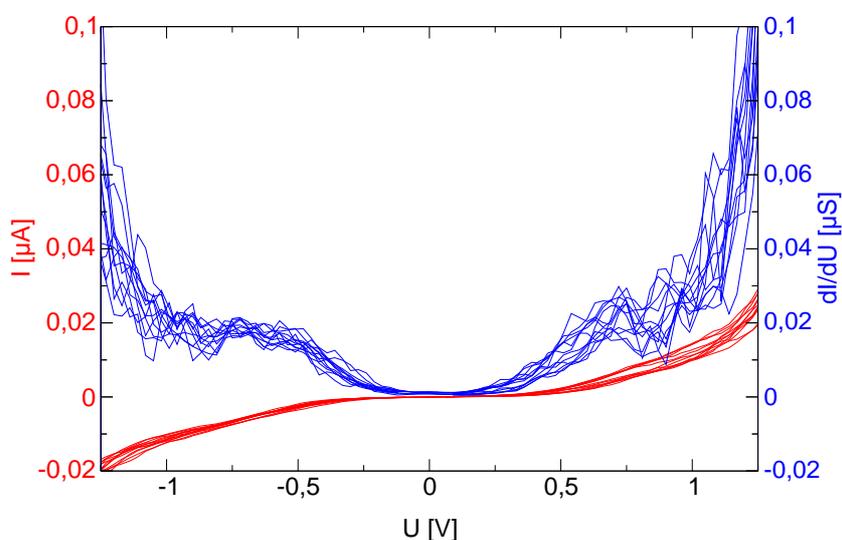


Abbildung 3.6: Transportmessungen des meta-gekoppelten Moleküls 3 bei Raumtemperatur (Rohdaten). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien, Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU .

produzierbare Leitwert-Charakteristiken aufgenommen. Der Absolutstrom des meta-gekoppelten Moleküls 3 bei ca. 1 V beträgt etwa 5-25 nA. Das para-gekoppelte Molekül 2 zeigt bei 1 V einen Strom von 25-150 nA. Die Leitwerte der einzelnen Moleküle für sich betrachtet streuen sehr stark. Bei stark asymmetrischen Kennlinien unterscheiden sich die Leitwerte zwischen positiver und negativer angelegter Spannung teilweise ebenfalls um bis zu einer Größenordnung. Die Transmission kann offensichtlich je nach Ankopplung der beteiligten Molekülorbitale um bis zu einer Größenordnung variieren. Zur Erfassung genauere Statistiken wird an einer Automatisierung der Messungen gearbeitet. Beim meta-gekoppelten Molekül 3 fluktuierten die Leitwerte um einen deutlich niedrigeren Wert als beim para-gekoppelten Molekül 2. Daraus lässt sich folgern, dass der Schwefel tatsächlich am Stromtransport beteiligt ist. Wenn sich der Schwefel in meta-Position am äußeren Benzolring befindet, koppelt er schwächer an das π -Elektronensystem des aromatischen Kerns des Moleküls, was zu einer verminderten Transmission durch das System führt. Die „Linienbreite“ in Abbildung 3.6 erscheint trotz vermindert Kopplung des Moleküls zu den Elektroden keinesfalls reduziert. Dies kann darauf hindeuten, dass andere Mechanismen zur Linienverbreiterung beitragen.

3.1.3 Leitwertmessungen an einem *trans*-Platin(II)-Komplex

Mit den vorangegangenen Molekülen konnte gezeigt werden, dass starre, stabförmige Einzelmoleküle mit mechanisch kontrollierten Bruchkontakten untersucht werden können. Die Synthese eines *trans*-Acetylen-Platin(II)-Komplexes 4 (Abbildung 3.7) war der Versuch, dieses „Baukastensystem“ um ein weiteres Molekül mit maßgeschneidertem elektronischen Verhalten zu erweitern. Die Acetylen-Platin-Verbindung besitzt nahezu keinen π -Charakter [56]. Dadurch wird die Orbitalstruktur des Moleküls in zwei voneinander unabhängige π -Elektronensysteme getrennt.

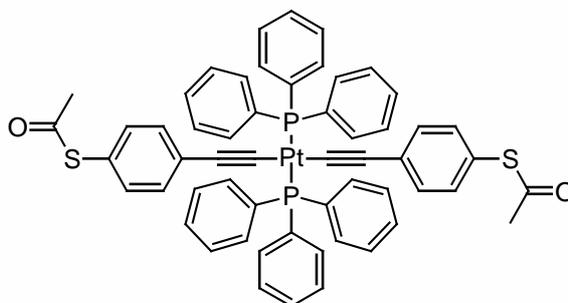


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des *trans*-Platin(II)-Komplexes 4

Der ursprüngliche Gedanke bei der Synthese des Moleküls war, unabhängiger von der schwer kontrollierbaren Ankopplung der elektronischen Struktur der Moleküle an die Elektroden zu werden. Führt man eine extrem schwache Kopplung im Inneren des Moleküls ein, dominiert diese das elektronische Verhalten, und Fluktuationen bei der Ankopplung an die Elektroden sollten irrelevant werden.

Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte, auf die diese Moleküle aufgebracht waren, zeigten wie die vorher beschriebenen Moleküle ein Einrastverhalten auf bestimmte Leitwerte. Einige der nach einem solchen Einrastverhalten beobachteten Strom-Spannungs-Charakteristiken sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Der Widerstand dieser Moleküle betrug bei etwa 1 V zwischen 50 und 500 G Ω (bei 5 V ca. 5 G Ω) und liegt damit etwa 4 Größenordnungen über den bisher beschriebenen Molekülen. Die isolierenden Eigenschaften, die diese Metall-Komplexe bis zu 5 V beibehalten, können durch den reinen σ -

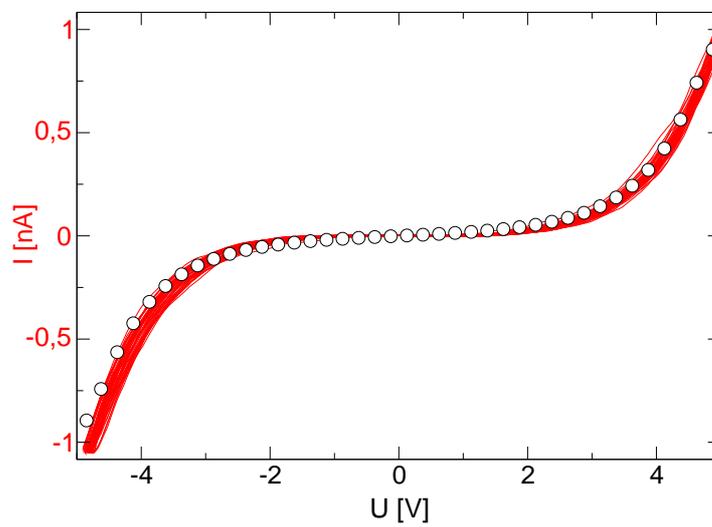


Abbildung 3.8: Leitwertmessungen an einem *trans*-Platin(II)-Komplex 4 bei Raumtemperatur. Linien: Strom-Spannungs-Kennlinien, Kreise: Näherung durch das Modell eines Metall-Isolator-Metall-Tunnelkontaktes mit einem rechteckigen Barriereverlauf.

Charakter der Kohlenstoff-Platin-Bindung erklärt werden. Die Daten lassen sich qualitativ gut mit dem Modell eines Metall-Isolator-Metall-Kontaktes mit einem rechteckigen Potentialverlauf (Abbildung 3.9) beschreiben [40, 57].

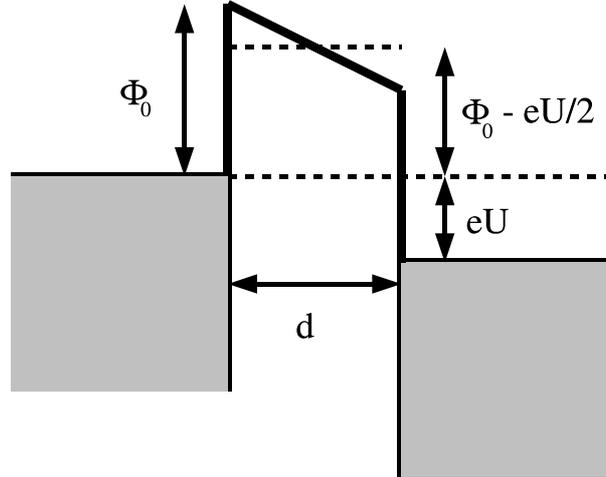


Abbildung 3.9: Potentialverlauf einer rechteckigen Barriere in einem isolierenden Film zwischen zwei metallischen Elektroden für $U < \Phi_0/e$

Diesem Modell liegt die Wentzel-Kramers-Brillouin(WKB)-Näherung für Tunneln durch eine unstrukturierte Barriere zu Grunde [58]. Für Spannungen $U < \Phi_0/e$ kann der Strom durch eine solche Barriere mit Gleichung 3.1 beschrieben werden.

$$I = \frac{eA}{4\pi^2\hbar d^2} \left\{ \left(e\Phi_0 - \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \left(e\Phi_0 - \frac{eU}{2} \right)^{1/2} d \right] - \left(e\Phi_0 + \frac{eU}{2} \right) \exp \left[-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \left(e\Phi_0 + \frac{eU}{2} \right)^{1/2} d \right] \right\} \quad (3.1)$$

Wobei Φ_0 die Barrierenhöhe, U die Spannung, m die Elektronenmasse und d die Breite der Barriere darstellt. In Gleichung 3.1 werden weder Spiegellaadungseffekte noch etwaige Abweichungen von der Rechteckform der Barriere berücksichtigt. Verwendet man als Querschnittsfläche A , durch die getunnelt wird, die Ausdehnung des Platin(II)-Ions, so liefert die Näherung an die aufgenommenen Messdaten eine Barrierenhöhe Φ_0 von 2 eV bis 2.5 eV und eine Barrierenbreite d von 6 Å bis 8 Å (Kreise in Abbildung 3.8). Zum Vergleich: Der mittels Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelte Kohlenstoff-Platin-Kohlenstoff-Abstand des verwendeten Moleküls beträgt etwa 4 Å. Warum

bei Spannungen bis zu 5 V weder eine Struktur des Platins noch der beiden außenliegenden Benzolringe beobachtet werden konnte, ist unklar.

Mittels zweier Acetylenkohlenstoff-Platin-Verbindungen sollte es möglich sein, ein dazwischen liegendes Molekül über wohldefinierte Tunnelbarrieren an die Zuleitungen anzukoppeln und zu spektroskopieren. Daraus ergäbe sich eine völlig neue Molekülklasse, deren elektronische Eigenschaften nur von dem „entkoppelten“, inneren Teil des Moleküls bestimmt werden, dessen Eigenschaften gezielt manipuliert werden können. Ein solches Molekül ist in Abbildung 3.10 dargestellt und wird zur Zeit synthetisiert.

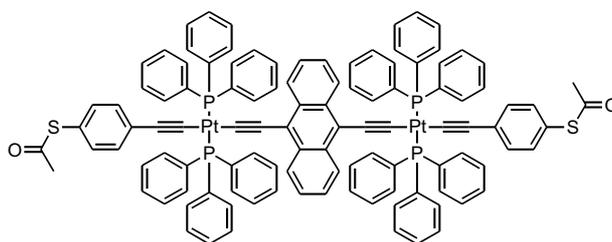


Abbildung 3.10: Ein stabförmiges Molekül mit zwei trans-Platin(II)-Verbindungen als Tunnelbarrieren. Zwischen den beiden Platin(II)-Ionen befindet sich ein 9,10-ditynylantracen als delokalisiertes π -Elektronensystem.

3.1.4 Leitwertmessungen bei tiefen Temperaturen

Die Leitwertmessungen bei Raumtemperatur haben gezeigt, dass es möglich ist, mittels mechanisch kontrollierter Bruchkontakte einzelne Moleküle zu kontaktieren. Der größte Nachteil von Gold als Elektrodenmaterial ist seine hohe Oberflächenduktilität bei Raumtemperatur [59, 60]. Aufgrund der hohen Oberflächenbeweglichkeit der Goldatome ändert sich die nahe Umgebung der Metall-Molekülkontakte an den Elektrodenspitzen ständig. Diese Umorientierungen auf atomarer Skala sind vermutlich die Hauptursache sowohl für die beobachteten Stromfluktuationen (Rauschen), als auch die beobachteten Fluktuationen von Kennlinie zu Kennlinie und Probe zu Probe. Die hohen inhomogenen elektrischen Felder zwischen den Elektroden bei angelegter Spannung unterstützen die Bewegung von Goldatomen auf der Oberfläche der Elektroden.

Die energetischen Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Bindungstypen zwischen Gold und Schwefel sind sehr klein [52]. Diese haben jedoch einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur und damit auch auf den Leitwert des gesamten Metall-Molekül-Metall-Systems. Die hohe Anzahl von möglichen Kontaktrealisierungen (und deren Kombinationen) bei

Raumtemperatur erschwert den systematischen Vergleich verschiedener Moleküle in einem solchen Metall-Molekül-Metall-Kontakt.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Oberflächenduktilität von Gold herabzusetzen. Zum einen könnte man das Gold mit härtenden Substanzen legieren. Dies erhöht jedoch eher die Freiheitsgrade der Kontaktrealisierung, anstatt sie zu verkleinern und macht theoretische Vorhersagen über ein solches System sehr schwierig. Zum anderen ist die Oberflächenduktilität von Gold stark temperaturabhängig. Bei tiefen Temperaturen sollte es möglich sein, Fluktuationen in der Kontaktregion der Moleküle drastisch zu reduzieren und möglicherweise energetisch bevorzugte Kontaktrealisierungen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit zu messen.

Es gibt jedoch zwei Gründe, weshalb Tieftemperaturmessungen an einzelnen Molekülen mit mechanisch kontrollierten Bruchkontakten bisher nicht durchgeführt wurden. Erstens ist nicht sichergestellt, ob das „Abspalten“ der Acetyl-Schutzgruppen bei tiefen Temperaturen funktioniert, da für diese Reaktion eine Aktivierungsenergie benötigt wird. Dies würde verhindern, dass die Moleküle beim Schließen der Elektroden kovalent an die Gegenelektrode koppeln. Ein bereits beidseitig an Elektroden gebundenes Molekül abzukühlen ist ebenfalls sehr schwierig. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beim experimentellen Aufbau verwendeten Materialien ändert sich der Elektrodenabstand beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 30 K um etwa 1 nm. Eine elektronische Nachregelung des Elektrodenabstandes würde die genaue Kenntnis des Absolutabstandes zu jedem Zeitpunkt des Abkühlens erfordern und ist daher experimentell sehr aufwändig.

Die von uns angewandte Methode umgeht diese Probleme. Öffnet man einen Metall-Molekül-Metall-Kontakt bei Raumtemperatur, wird nicht das Molekül „zerreißen“, sondern ein oder mehrere Gold-Atome aus der Gegenelektrode herausziehen und auf einer der Elektroden verbleiben (Abbildung 3.11). Einfache Überlegungen über die Bindungsenergien in einem solchen System sowie molekular-dynamische Simulationen [61] deuten darauf hin, dass jede Bindung in den von uns verwendeten Molekülen stärker ist, als die eines Oberflächengoldatoms zu seinen benachbarten Goldatomen. Das bei Raumtemperatur geöffnete Elektrodenpaar kann nun abgekühlt werden und bei tiefen Temperaturen soweit geschlossen werden, bis die an der einen Seite des Moleküls verbliebenen Goldatome die Gegenelektrode berühren und den Kontakt schließen. Auf diese Weise werden die für die Bildung eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes notwendigen chemischen Reaktionen bei tiefen Temperaturen (Entschützen) vermieden.

Um die Bildung von Adsorbaten auf den kalten Elektroden zu vermeiden, wurden alle Messungen nach sorgfältigem Evakuieren auf einen Druck von

etwa 10^{-8} mbar (im Kalten) vorgenommen. Zusätzlich ist der Messaufbau von nahen Kryo-Schilden umgeben, die das Vakuum in der Umgebung der Probe verbessern.

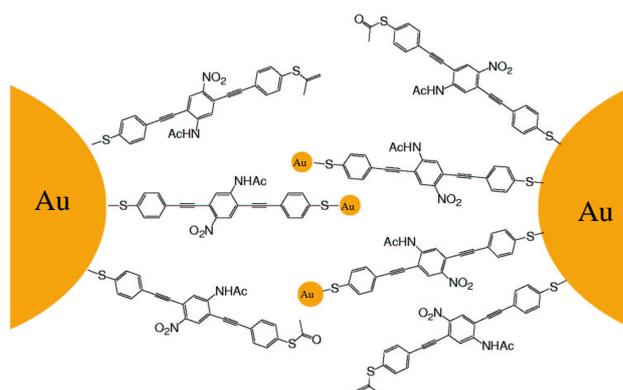


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung eines Elektrodenpaares mit Molekülen nachdem es bei Raumtemperatur geschlossen und wieder geöffnet wurde. Ein Teil der Moleküle hat seine Acetyl-Schutzgruppe durch ein oder mehrere Goldatome ersetzt.

Nach der Beobachtung stabiler Strom-Spannungs-Kennlinien von einzelnen Molekülen bei Raumtemperatur wurde der Elektrodenabstand weiter reduziert, um sicherzustellen, dass mehrere Moleküle, die sich in der Kontaktregion befinden, die Gegenelektrode berühren (~ 10 k Ω). Danach wurde das Elektrodenpaar geöffnet und abgekühlt. Abbildung 3.12 zeigt Leitwertmessungen des asymmetrischen Moleküls 1 bei ca. 160 K und 100 K. Die genaue Proben temperatur ist nicht bekannt, da die Temperatur nicht *in situ* auf jeder Probe gemessen wurde, sondern durch eine Kalibrationsmessung vor den Experimenten (siehe Kapitel 2.2). Die beiden dargestellten Kennlinien wurden an verschiedenen Proben gemessen. Das Molekül befand sich bei beiden Messungen in einer unterschiedlichen Umgebung hinsichtlich Elektrodengeometrie sowie Position von Nachbarmolekülen und Adsorbaten. Dennoch sind sich beide Charakteristiken sehr ähnlich. In diesem Fall scheinen beide Moleküle in derselben Kontaktrealisierung vorzuliegen. Die nahe Molekülumgebung (Geometrie, Nachbarmoleküle u.s.w.) scheint kaum Einfluss auf den Leitwert des Moleküls zu haben, wenn es wohldefiniert an die Elektroden gekoppelt ist. Abbildung 3.13 zeigt zwei unterschiedliche Leitwertmessungen desselben Moleküls bei ca. 30 K. Die beiden Spektren scheinen in Bezug auf die Stromrichtung beinahe „Spiegelbilder“ zueinander zu sein und zeigen Gemeinsamkeiten mit den bei 160 K und 100 K beobachteten

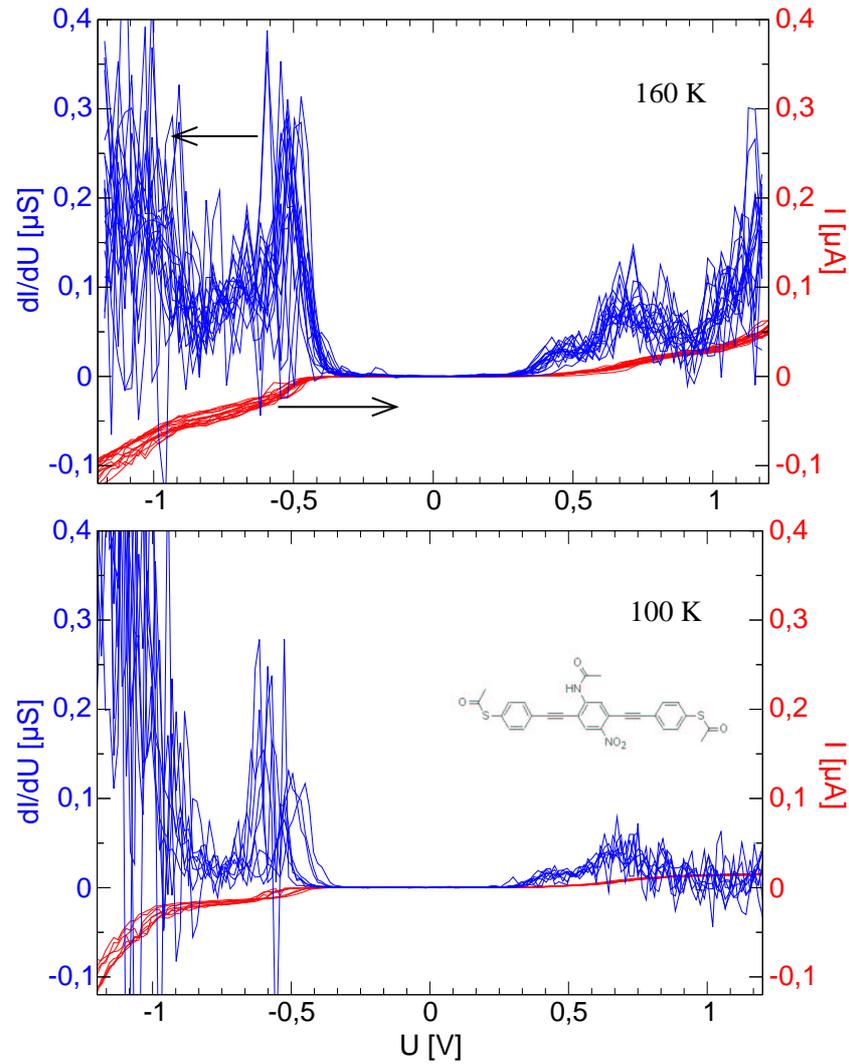


Abbildung 3.12: Oben: Leitwertmessungen am asymmetrischen Molekül 1 bei ca. 160 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: numerisch differenzierte Daten. Unten: Leitwertmessungen bei ca. 100 K. Obwohl die Messungen an zwei unterschiedlichen Proben stattfanden, sind sie nahezu identisch.

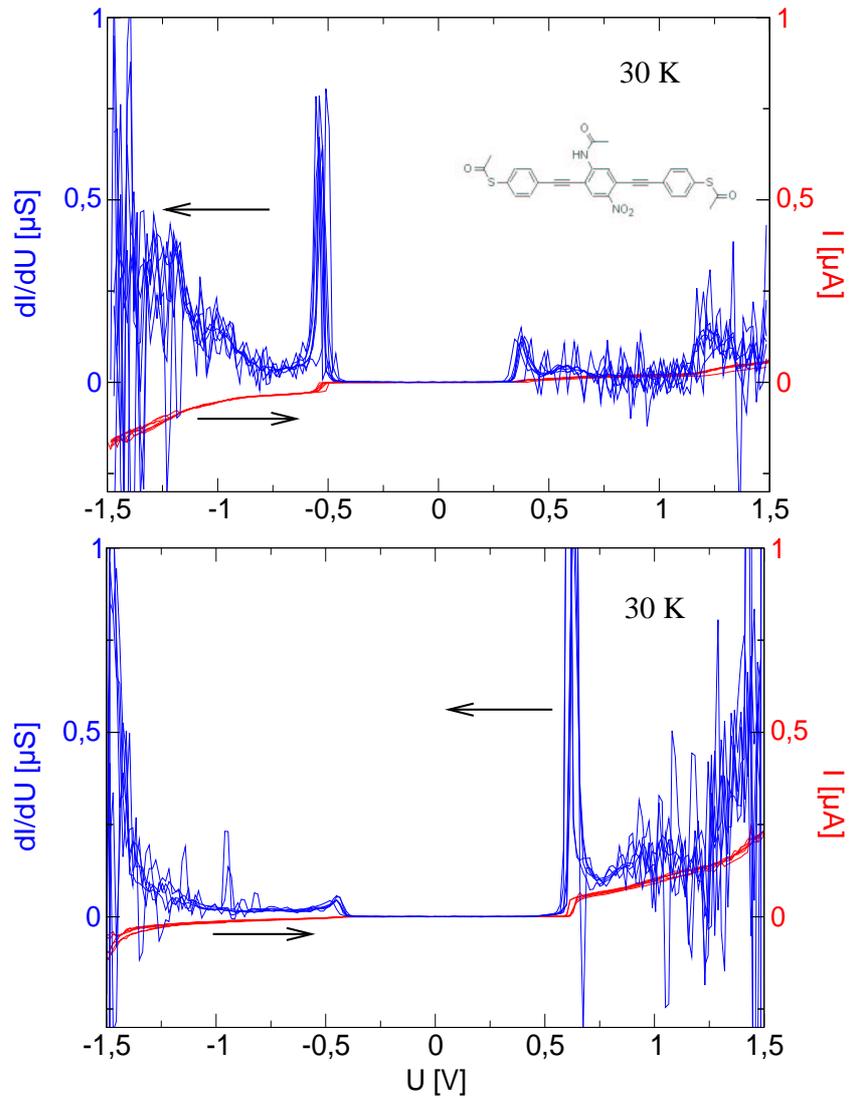


Abbildung 3.13: Zwei Spektren des asymmetrischen Moleküls 1 bei ca. 30 K. Rot: Strom als Funktion der Spannung. Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU . Die untere Leitwertmessung wurde in direkter Folge auf die oben dargestellte aufgenommen nachdem die Elektroden bei 30 K geöffnet und erneut geschlossen wurden.

Leitwert-Charakteristiken. Das zweite Spektrum wurde dem ersten Spektrum folgend aufgenommen, nachdem dazwischen die Elektroden bei tiefen Temperaturen geöffnet und erneut geschlossen wurden. Es sind zwei Mechanismen denkbar, die bezüglich der Stromrichtung zu gespiegelten Kennlinien führen können. Bei einem symmetrischen Molekül kann eine gespiegelte Kontaktrealisierung für das Auftreten gespiegelter Charakteristiken verantwortlich sein. Bei einem asymmetrischen Molekül, bei dem aufgrund seiner molekularen Struktur ausschließlich asymmetrische Leitwert-Charakteristiken beobachtet werden konnten, scheint es wahrscheinlicher, dass eine gespiegelte Kennlinie durch ein mit umgekehrter Orientierung zwischen den Elektroden liegendem Molekül verursacht wird. Über die Orientierung, mit der ein asymmetrisches Molekül zwischen den Elektroden liegt, lässt sich ohne eine zuverlässige Theorie keine Aussagen machen. Die Endgruppe, mit der die Moleküle beim Abscheidvorgang an die Elektroden binden, ist ebensowenig bekannt wie die Elektrode, an die das gemessene Molekül beim Abscheidvorgang gebunden wurde. Auch dies ist ein deutlicher Hinweis, dass kein Ensemble von Molekülen gemessen wurde. Ein Mechanismus, der an mehreren Molekülen zu einer gespiegelten Strom-Spannungskennlinie führt, ist schwer vorstellbar.

Im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur wurden bei 30 K Charakteristiken gemessen, deren Leitwert um etwa eine Größenordnung unterdrückt war. Die Tieftemperaturmessungen zeigen eine deutlich verringerte Linienbreite (ca. 250 meV bei Raumtemperatur und 30 meV bei 30 K) und eine allgemein bessere Datenqualität (weniger Rauschen). Aufgrund der geringen Linienbreite werden Linien mit geringerer Intensität sichtbar, die bei Raumtemperatur nicht auflösbar sind. Temperaturabhängige Messungen des Rauschspektrums (siehe 3.2) legen nahe, dass es sich dabei um Widerstandsrauschen handelt, das in den Elektroden nahe dem Molekülkontakt erzeugt wird. Im Gegensatz zu Raumtemperaturmessungen, bei denen eine große Anzahl von Spektren beobachtet wurde, scheint bei tiefen Temperaturen die Anzahl von möglichen Variationen in den Leitwertmessungen deutlich reduziert. Das vermehrte Auftreten bestimmter Spektren wie sie in Abbildung 3.13 dargestellt sind, deutet darauf hin, dass bei tiefen Temperaturen energetisch bevorzugte Kontaktrealisierungen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit auftreten.

Es bleibt anzumerken, dass Messungen bei tiefen Temperaturen anfällig für Adsorbate sind. In Einzelmolekülexperimenten können diese die Strom-Spannungs-Charakteristiken entscheidend beeinflussen. Um deren Einfluss auf die Messungen zu untersuchen, wurden Leitwertmessungen an Elektroden ohne Moleküle im Kalten bei unzureichendem Druck durchgeführt. Es zeigt sich, dass es dabei zu einer Ablagerung von Adsorbaten auf der Probe kommt, die ein ohmsches Leitwertverhalten zeigen. Bei langandauernden

Messungen mit Molekülen im Kalten traten bei unzureichendem Druck ebenfalls Adsorbate auf. In den Charakteristiken machte sich diese durch ein ohmsches Verhalten bei niedrigen Spannungen bemerkbar. Die hier dargestellten Leitwertmessungen fanden nach sorgfältigem Evakuieren der Probenkammer direkt nach dem Abkühlen statt, und die deutlich sichtbare Unterdrückung bei niedrigen Spannungen deutet darauf hin, dass die Messungen nicht von Adsorbaten beeinflusst wurden.

Bei Temperaturen bis zu 30 K konnte kein negativer differentieller Leitwert gefunden werden, wie er an einem beidseitig metallisch kontaktierten Molekülfilm ähnlicher Moleküle (mit nur einer thiol-Endgruppe) von Reed et al. [16] gefunden wurde. Dies liegt vermutlich daran, dass die Unterschiede zwischen den Molekülen, insbesondere bei deren Ankopplung an die Elektroden, zu groß sind. In diesem Experiment waren die Moleküle mit einer Seite kovalent an eine Goldoberfläche gebunden und wurden zur elektrischen Charakterisierung von der anderen Seite mit Gold bedampft. Des Weiteren ist unklar, inwieweit ein Einzelmolekülexperiment und ein Molekülfilm-Experiment miteinander verglichen werden können. In Molekülfilmen wird das elektrische Transportverhalten möglicherweise von Wechselwirkungseffekten der Moleküle untereinander mit beeinflusst.

3.2 Rauschmessungen an Einzelmolekülkontakten

Die deutlich sichtbaren Fluktuationen von Probe zu Probe sowie in den Leitwertmessungen selbst (Rauschen) erschweren eine systematische Charakterisierung der Moleküle bei Raumtemperatur. Da sie nicht Folge einer unzureichenden Meßgenauigkeit sind, sondern eine Eigenschaft der Metall-Molekül-Metall-Kontakte, ist eine Charakterisierung dieser Fluktuationen naheliegend. Diese stellen eine experimentell zugängliche Größe dar, mit der man Aussagen über die Dynamik des Systems machen kann.

Man erhoffte sich, durch Messung des Schrotrauschens etwas über die Asymmetrie der Ankopplung zu lernen [62]. Schrotrauschen in einem elektrischen Leiter ist die direkte Folge der Ladungsquantisierung. Im Gegensatz zu thermischem Rauschen tritt es jedoch nur in Nichtgleichgewichtssituationen (Stromfluss) auf. Betrachtet man eine Tunnelbarriere mit einer gewissen Transmissionswahrscheinlichkeit, so wird die Anzahl der Elektronen, die in einer bestimmten Zeit durch diese transmittiert wird, um einen Mittelwert fluktuieren. Schottky berechnete im Jahre 1918 für unkorrelierten Elektronentransport und unter der Annahme kleiner Transmission eine Amplitude

für diese Stromfluktuationen [63]:

$$S_{II} = 2e \langle I \rangle = S_{Poisson} \quad (3.2)$$

Dieser sog. Poisson-Wert wird beispielsweise in Vakuumdioden beobachtet. Die Abweichungen von dieser Rauschamplitude lassen Rückschlüsse auf die Korrelationen im System zu [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70], eine zusätzliche Information, die nicht in den Leitwertmessungen enthalten ist. Die wichtigste Größe hierbei ist der sog. Fano-Faktor F , welcher das Verhältnis zwischen gemessener Rauschamplitude und Poissonlimit angibt:

$$F = \frac{S_{II}}{2e \langle I \rangle} \quad (3.3)$$

Ein Fano-Faktor von 1 ist in einem Systemen gegeben, in denen unkorrelierter Elektronentransport vorliegt und alle Transmissionskoeffizienten der am Strom beteiligten Transportkanäle klein sind. Bei Stromtransport durch einzelne Moleküle kann davon ausgegangen werden, dass nur eine überschaubare Anzahl von Kanälen zum Stromtransport beiträgt. Für den Fall, dass die beiden Metall-Schwefel-Kontakte an den Enden der Moleküle als Tunnelbarrieren angesehen werden können, wäre die Rauschamplitude bei konstantem Stromfluss abhängig von der Asymmetrie der beiden Tunnelbarrieren. Bei einer asymmetrischen Kontaktrealisierung, bei der der Stromfluss von der Tunnelbarriere mit geringer Transmission limitiert wird, nähert man sich in der Rauschamplitude dem klassischen Poisson-Wert für kleine Transmissionskoeffizienten. Eine symmetrische Kontaktierung, bei der beide Tunnelbarrieren die gleiche Transmission aufweisen, führt zu einer Unterdrückung der Rauschamplitude relativ zum Strom um bis zu $F = 1/2$ [62]. Man erhoffte sich dadurch eine Bestätigung, dass asymmetrische Strom-Spannungs-Charakteristiken an symmetrischen Molekülen tatsächlich auf eine asymmetrische Ankopplung zurückzuführen sind. Die Rauschamplitude von Schrotrauschen ist im Grenzfall kleiner Transmission sowohl temperatur- als auch frequenzunabhängig und proportional zum Strom.

Neben Schrotrauschen und thermischem Rauschen, welche zu Stromfluktuationen führen, müssen in einem solchen System jedoch auch Mechanismen berücksichtigt werden, die zu Widerstandsrauschen führen. Besonders bei niedrigen Frequenzen wird in solchen Systemen meist $1/f$ -Rauschen beobachtet [71]. Es handelt sich dabei um ein mikroskopisch schlecht verstandenes aber weitverbreitetes Phänomen. Ein Streuzentrum, welches mit einer charakteristischen Frequenz zwischen zwei Gitterplätzen (Fehlstelle) hin und her springt, kann auf diese Weise den Leitwert des Systems beeinflussen. Betrachtet man eine große Anzahl solcher Zweizustandssysteme, so erhält man

eine $1/f$ -Frequenzabhängigkeit der Rauschamplitude. Dies wäre ein möglicher Mechanismus für das besonders bei niedrigen Frequenzen beobachtete $1/f$ -Rauschen [71, 72]. Die Rauschamplitude ist dann von der Anzahl der beteiligten Störstellen und deren Streueffizienz abhängig. Da die Fluktuationen der Zweizustandssysteme thermisch angeregt werden können, erwartet man eine starke Temperaturabhängigkeit der Fluktuationen. Die Stromabhängigkeit der Rauschamplitude ist, wie bei jeder Art von Leitwertfluktuationen, quadratisch. Bei konstanter angelegter Spannung U_0 lässt sich die Rauschamplitude S_{II} des Stromes schreiben als:

$$S_{II} = \langle \delta I(t) \delta I(t + \tau) \rangle = \langle \delta G(t) U_0 \delta G(t + \tau) U_0 \rangle = U_0^2 S_{GG} \quad (3.4)$$

wobei S_{GG} die Amplitude der Leitwertfluktuationen darstellt. Mit $U_0 = \frac{\langle I \rangle}{\langle G \rangle}$ ergibt sich:

$$S_{II} = \frac{\langle I \rangle^2}{\langle G \rangle^2} S_{GG} \quad (3.5)$$

Zur Erfassung und Analyse von Stromfluktuationen im Experiment war der Probe ein 100 k Ω -Widerstand in Serie vorgeschaltet (Abbildung 3.14). Über diesen werden bei einer konstanten aufgeprägten Spannung die Stromfluktuationen der Probe gemessen. Zwei parallel geschaltete Vorverstärker leiten das Rauschsignal zu einem Spektrumanalysator (Agilent Technologies, 89410A VECTOR SIGNAL ANALYZER), in dem das Signal kreuzkorreliert wird. Auf diese Weise werden Fluktuationen, die durch die Vorverstärkung aufgeprägt werden, minimiert. Der Serienwiderstand stellt zusammen mit der Probe einen Spannungsteiler dar. Das Rauschsignal wird um das gleiche Verhältnis verkleinert, wie sich die Spannungen über der Probe und dem Serienwiderstand aufteilen. Der Spannungsteiler war so dimensioniert, dass er die Leitwertmessungen an Molekülen (einige M Ω) nicht beeinflusst und dennoch groß genug ist, um ein deutliches Rauschsignal zu liefern. Spannungsfuktuationen der Stromquelle wurden minimiert, indem die Probe während der Messung durch eine ausreichend dimensionierte Kapazität hochfrequent kurzgeschlossen wurde.

In Abbildung 3.15 sind zwei stabile Leitwertmessungen des meta-gekoppelten Moleküls 3 (Abbildung 3.5) bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die drastische Verschlechterung der Datenqualität beim Aufwärmen von 30 K auf 150 K. Ein zeitlicher Verlauf des Stromes bei einer konstanten angelegten Spannung ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Die Fluktuationen besitzen eine Amplitude von mehr als 10% des Absolutstromes.

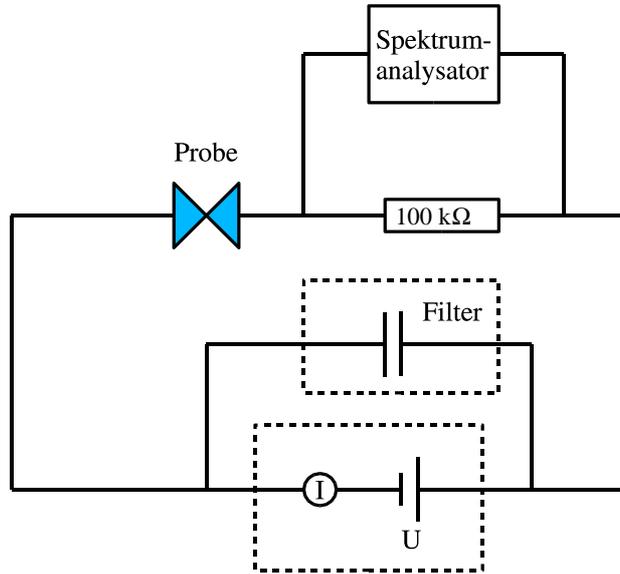


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Messelektronik mit Filter zur Minimierung der Fluktuationen der Spannungsquelle.

Abbildung 3.17 zeigt ein Rauschspektrum des Metall-Molekül-Metall-Übergangs bei 200K. Es handelt sich um Daten, die am meta-gekoppelten Molekül bei ca. 80 nA erfasst wurden. Nach Abzug des Untergrundes ($S_{II}(I = 0)$) ergibt sich eine deutliche Frequenzabhängigkeit über 4 Größenordnungen.

Aussagen über die exakte Frequenzabhängigkeit sind schwierig, da diese durch den Frequenzgang des Messaufbaus insbesondere bei hohen Frequenzen verfälscht werden. Um an diesen hochohmigen Proben auch bei hohen Frequenzen unverzerrt messen zu können, ist eine Impedanzwandlung unmittelbar an der Probe notwendig. An den dafür notwendigen Vorverstärkern wird zur Zeit gearbeitet.

Das deutlich sichtbare Potenzverhalten sowie der Absolutwert der Rauschamplitude deuten darauf hin, dass es sich hierbei nicht um Schrotrauschen handelt. Bei Schrotrauschen würde man bei einem Strom von 80 nA eine frequenzunabhängige, maximale Rauschamplitude von $S_{II, Poisson}(I = 80 \text{ nA}) = 2.5 * 10^{-26} \text{ Arms}^2/\text{Hz}$ erwarten. Die hier gemessenen Amplituden liegen um 2-6 Größenordnungen darüber.

Um die Stromabhängigkeit der Rauschamplitude zu erfassen, wurden bei unterschiedlichen Temperaturen zu jedem Punkt der Strom-Spannungskennlinie Rauschspektren aufgenommen. Nach Abzug des Untergrundes ($I = 0$) wurde die Rauschamplitude bei 5 kHz über dem gemessenen Strom dargestellt (Kreise in Abbildung 3.18). Die Rauschamplitude zeigt eine quadratische Stromabhängigkeit und kann gut durch eine Parabel genähert werden

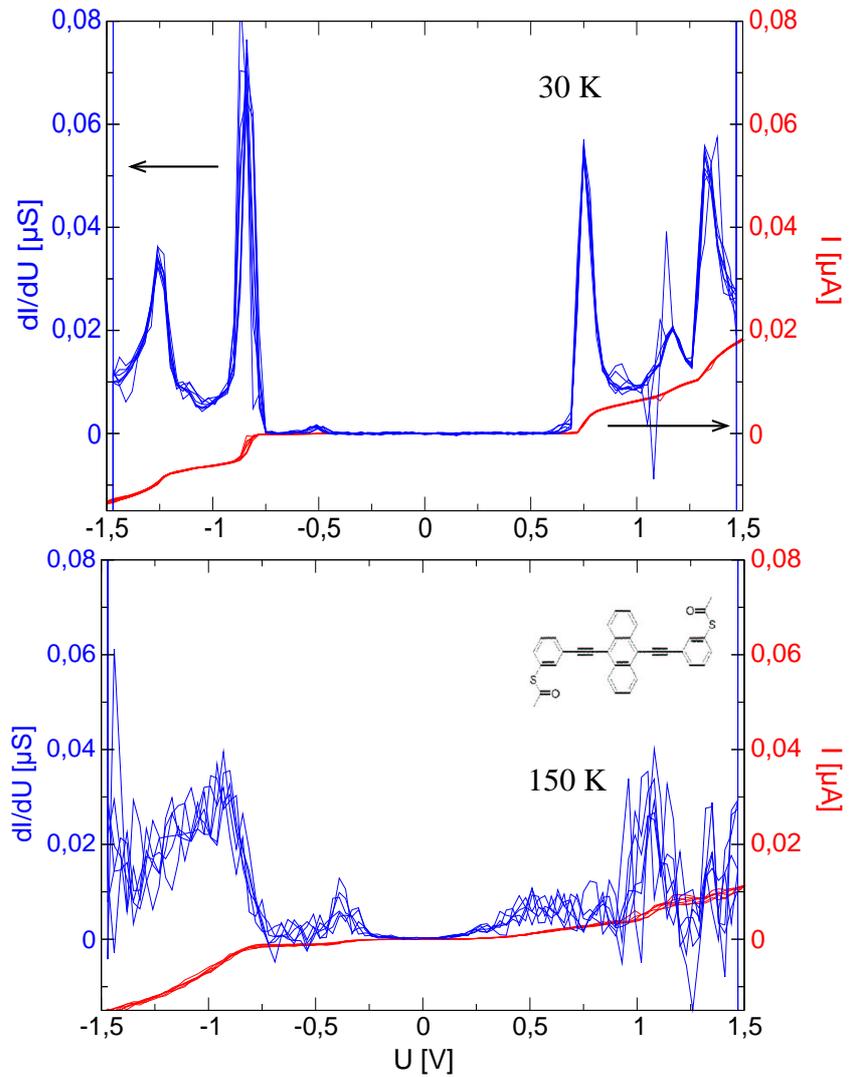


Abbildung 3.15: Oben: Leitwertmessungen am meta-gekoppelten Molekül 3 bei ca. 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: numerisch differenzierte Daten. Unten: Leitwertmessungen an demselben Molekül bei ca. 150 K.

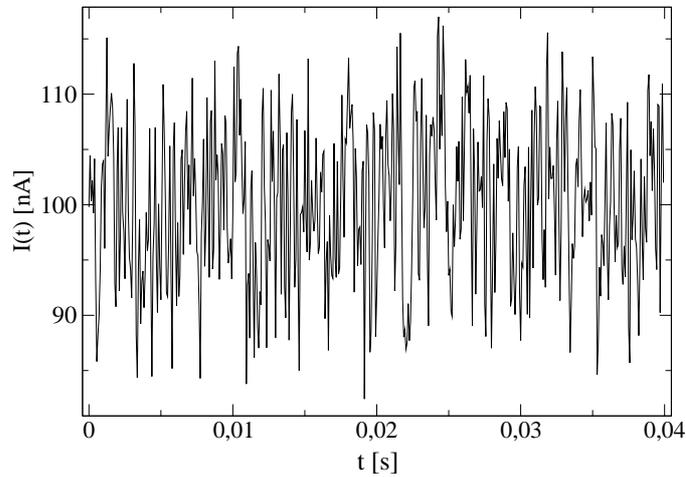


Abbildung 3.16: Zeitlicher Verlauf des Stromes bei konstanter angelegter Spannung $U=1$ V bei Raumtemperatur.

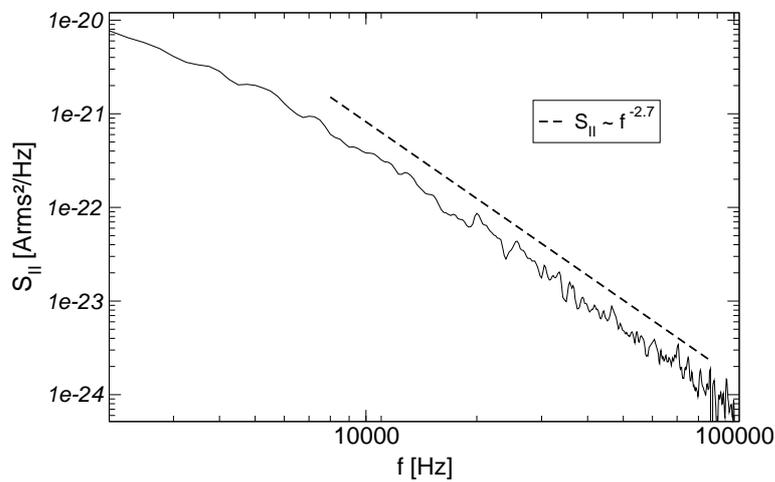


Abbildung 3.17: Rauschamplitude S_{II} eines Metall-Molekül-Metall-Überganges bei 200 K und 80 nA unter Verwendung des meta-gekoppelten Moleküls 3 nach Abzug des Untergrundes ($I = 0$) aufgetragen über der Frequenz. Bei hohen Frequenzen folgt die Rauschamplitude einem Potenzgesetz: $S_{II} \sim f^{-2.7}$ (nach oben versetzte, gestrichelte Linie).

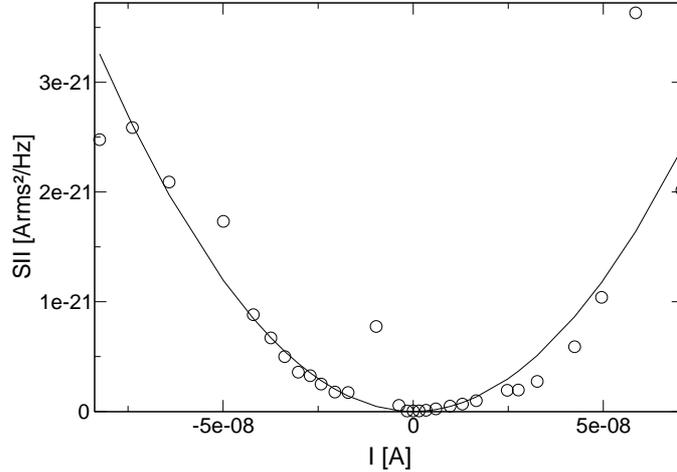


Abbildung 3.18: Rauschamplitude S_{II} für das meta-gekoppelte Molekül 3 bei 200 K und 5 kHz aufgetragen über dem gemessenen Strom (Kreise). Als Linie dargestellt ist eine quadratische Näherung an diese Daten. Sie soll den Trend der Änderung anzeigen.

(Linie in Abbildung 3.18). Bei einer Überlagerung von thermischem Rauschen und Schrotrauschen kann ein ähnlicher Verlauf beobachtet werden [73]. Die hier verwendeten Energieskalen (± 1.5 eV) sind jedoch groß verglichen mit der thermischen Energie (~ 25 meV), so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich hierbei um Widerstandsrauschen handelt, welches im Metall-Molekül-Metall-Übergang generiert wird. Das thermische Rauschen, welches mit dem Untergrund abgezogen wurde, wird durch den Serienwiderstand dominiert und beträgt bei Raumtemperatur etwa $S_{II, Nyquist} = kT/R = 4 * 10^{-26}$ Arms²/Hz [35].

In Abbildung 3.19 ist die Rauschamplitude eines Molekül-Kontaktes bei unterschiedlichen Temperaturen unter Verwendung des meta-gekoppelten Moleküles 3 bei 80 nA dargestellt. Hierzu wurde wiederum zu jedem Punkt der Strom-Spannungs-Kennlinien bei den dargestellten Temperaturen ein Rauschspektrum erfasst und die Rauschamplitude bei 80 nA Probenstrom quadratisch approximiert. Die eingezeichnete Linie soll den Trend der Änderung anzeigen. Neben der deutlichen Temperaturabhängigkeit um etwa eine Größenordnung zwischen 30 K und Raumtemperatur zeigt sich, dass die Rauschamplitude offensichtlich nicht nur von der Temperatur abhängig ist, sondern auch von der Art der Kontaktrealisierung. Zwischen den unterschiedlichen Messungen wurde der Bruchkontakt geöffnet und bei Erreichen der

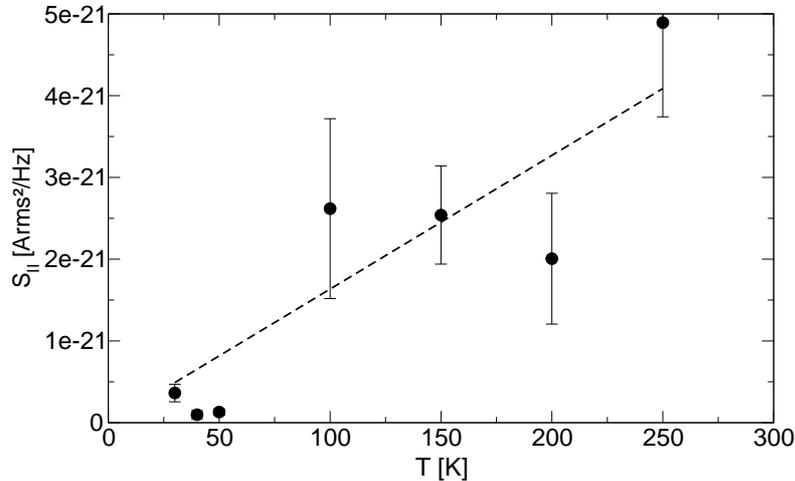


Abbildung 3.19: Rauschamplitude eines Metall-Molekül-Metall-Übergangs bei unterschiedlichen Temperaturen unter Verwendung des meta-gekoppelten Moleküles 3 bei 80 nA. Die Linie zeigt den Trend der Änderung.

gewünschten Temperatur wieder geschlossen. In den meisten Fällen änderte sich dabei die Strom-Spannungs-Charakteristik, was auf eine mikroskopische Umorientierung des Metall-Molekül-Metall Übergangs schließen lässt. Die Rauschamplitude, die Frequenzabhängigkeit, die quadratische Stromabhängigkeit sowie die deutliche Temperaturabhängigkeit lassen darauf schließen, dass es sich hierbei um Widerstandsrauschen handelt, welches beispielsweise durch Umorientierungen der Metallatome in den Elektroden erzeugt wird. Vergleichsmessungen zwischen den einzelnen Molekülen, die eventuell Rückschlüsse auf Unterschiede in der Anzahl der Freiheitsgrade der Moleküle und ihren Beitrag zum Rauschen zulassen könnten, wurden nicht durchgeführt.

Die Unterscheidung zwischen dem bei niedrigen Frequenzen dominanten Widerstandsrauschen und Schrotrauschen erfordert experimentell sehr aufwändige Messungen bei hohen Frequenzen. Um Leitungsimpedanzen zu minimieren, muss die Impedanzwandlung so nah wie möglich an der Probe stattfinden. An einer Verlegung der Vorverstärker auf den Probenhalter wird zur Zeit gearbeitet. Es bleibt noch anzumerken, dass die Linienbreite ebenfalls stark temperaturabhängig ist und mit der Rauschamplitude korreliert. Möglicherweise ist das starke Widerstandsrauschen, welches bei niedrigen Frequenzen beobachtet wird, ein Mechanismus, der zur Linienverbreiterung beiträgt.

3.3 Transportmechanismen und Transportmodelle

Es existieren unterschiedliche Modelle, die den Stromtransport durch einen Molekül-Kontakt beschreiben. In Abbildung 3.20 ist schematisch ein strukturiertes Objekt (Molekül), welches an metallische Elektroden koppelt, dargestellt. Das System lässt sich beschreiben durch die elektrochemischen Potentiale der Metallelektroden, die elektronische Struktur des Moleküls und die Kopplungsstärke Γ , mit der das Molekül an die Metallelektroden koppelt.

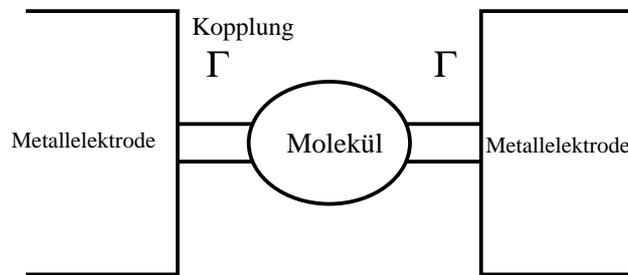


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung eines Metall-Molekül-Metall-Überganges.

Im Allgemeinen unterscheidet man bei der Art des Ladungstransportes zwei Grenzfälle. Von sequentiellm Transport spricht man, wenn das Elektron innerhalb des betrachteten Systems (z.B. Molekül) seine Kohärenz verliert. Dies ist ein inelastischer Prozess. Das Elektron „tunnelt“ von einer der Elektroden auf das Molekül und relaxiert dort unter Abgabe von Energie durch Phononen oder Photonen in einen quantenmechanischen Zustand, bevor es das Molekül wieder verlässt. Sequentiellen Transport beobachtet man beispielsweise in Transportexperimenten durch schwach koppelnde Quantenpunkte [74, 75].

Findet kein Energieaustausch zwischen dem Elektron und anderen Freiheitsgraden statt, so spricht man von kohärentem Transport. Das Elektron wird elastisch am Molekül gestreut und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit entweder transmittiert oder reflektiert. Die Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons ist stark abhängig von der Zustandsdichte des Systems, das das Elektron durchläuft (hier: Orbitalstruktur der Moleküle). Diese Art des Transportes findet man z.B. in stark koppelnden Systemen wie Punktkontakten [42, 39, 77].

Neben der Kopplungsstärke Γ und dem mittleren Abstand der Energiezustände Δ stellt die Coulomb-Energie E_C eine weitere für den Transport wich-

tige Energieskala dar. Aufgrund ihrer geringen Größe besitzen nanoskalige Teilchen wie beispielsweise Moleküle oder Quantenpunkte sehr kleine Kapazitäten. Die notwendige Energie, ein solches Objekt mit einem zusätzlichen Elektron zu laden (oder entladen) beträgt $E_C = e^2/2C$ und wird Coulomb-Energie genannt [78]. Bei nanoskaligen Objekten mit kleinen Kapazitäten C kann sie zur dominanten Energieskala werden ($\Gamma/E_C \ll 1$, $kT/E_C \ll 1$). Von einer Coulomb-Blockade spricht man dann, wenn der Stromtransport durch ein System unterdrückt ist, weil die erforderliche Energie E_C , das Objekt mit einem weiteren Elektron zu laden, nicht zur Verfügung steht.

In Systemen, in denen die Coulomb-Energie die dominante Energieskala darstellt (z.B. in metallischen Quantenpunkten) lassen Transportmessungen klare Rückschlüsse auf die Coulomb-Energie zu. Die Coulomb-Energie eines freien Moleküls lässt sich anhand der Ionisierungsenergie sowie geometrischer Überlegungen abschätzen (1 - 5 eV). Bei einem kovalent an Metallelektroden gebundenen Molekül müssen jedoch alle Kapazitäten berücksichtigt werden. Insbesondere aufgrund des geringen Abstandes zwischen Molekül und Metallelektroden erhöht sich die Gesamtkapazität des Systems. Offensichtlich befindet man sich in einem Regime, in dem die Coulomb-Energie in einer vergleichbaren Größenordnung wie der mittlere Energieabstand der molekularen Zustände ist. Die von uns durchgeführten Leitwertmessungen lassen keine Rückschlüsse auf die Größe der Coulomb-Energie in diesem System zu.

Die beiden Grenzfälle „sequentieller Transport“ und „kohärenter Transport“ sind qualitativ gut verstanden. Welche Rolle inelastische Prozesse bei Stromtransport durch kovalent zwischen zwei Elektroden gebundene Moleküle spielen, ist jedoch nicht bekannt. Im Folgenden sollen anhand eines stark vereinfachten Modelles die wichtigsten beobachteten Phänomene erklärt und diskutiert werden.

In Abbildung 3.21a) sind rechts und links schematisch die elektrochemischen Potentiale der metallischen Elektroden $\mu_{1,2}$ bei $U = 0 V$ dargestellt. Dazwischen befinden sich die Molekülzustände, von denen ein Teil mit Elektronen besetzt ist. Das energetisch höchste besetzte Molekülorbital bezeichnet man als „HOMO“ (highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte Orbital als „LUMO“ (lowest unoccupied molecular orbital). Wie die Molekülorbitale bei einem mittels Schwefel kovalent an Goldelektroden gebundenen Molekül bezüglich der elektrochemischen Potentiale der Elektroden liegen, ist nicht bekannt. Es gibt jedoch verschiedene Hinweise, dass sich das HOMO näher an dem elektrochemischen Potential der Elektroden befindet als das LUMO [79, 80]. Bringt man ein Molekül in die Nähe einer metallischen Elektrode, so werden sich die Orbitale solange verschieben, bis das elektrochemische Potential zwischen HOMO und LUMO liegt. Die Lage wird dann hauptsächlich von der Ladung des Moleküls bezüglich der Elek-

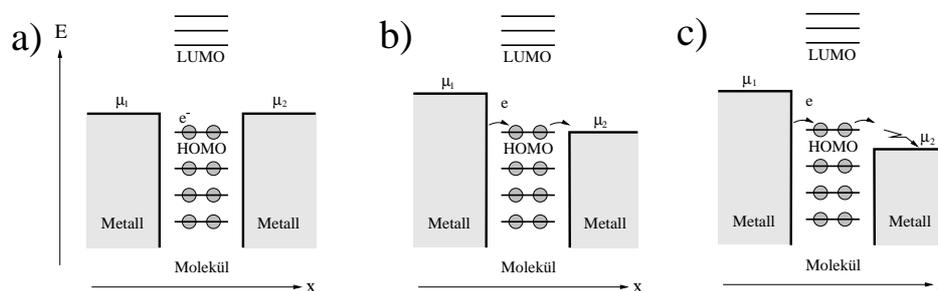


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung eines vereinfachten Transportmodells ohne Coulomb-Blockade. Rechts und links sind jeweils die elektrochemischen Potentiale der Metallelektroden dargestellt. Dazwischen befinden sich die Zustände auf dem Molekül. a) Bei $U = 0$. b) Die angelegte Spannung ist so groß, dass eines der Molekülorbitale in Resonanz mit dem elektrochemischen Potential einer der Elektroden ist. Stromfluss setzt ein. c) Bei höherer angelegter Spannung ändert sich der Stromfluss nicht, bis Transport durch das nächste Molekülorbital stattfinden kann.

troden bestimmt [81]. Experimente an thiolat-adsorbierten Molekülfilmen auf Goldoberflächen haben gezeigt, dass es aufgrund des teilweise ionischen Charakters der Au-S-Bindung zu einem formalen negativen Ladungstransfer auf das Molekül kommt. Durch diesen wird die gesamte Orbitalstruktur des Moleküls angehoben. Es kann davon ausgegangen werden, dass das elektrochemische Potential der Elektroden zwischen der Mitte der HOMO-LUMO Lücke und dem HOMO zu liegen kommt. Quantenchemische Rechnungen (s.u.) bestätigen diese Vermutung [82].

Erhöht man nun die Spannung zwischen den Elektroden, kommt es zu einer Verschiebung der elektrochemischen Potentiale zueinander. Im Falle einer symmetrischen Ankopplung der Molekülorbitale an die Elektroden verschieben sich die elektrochemischen Potentiale symmetrisch in Bezug auf die Molekülorbitale. Solange sich kein Molekülorbital in dem dadurch geöffneten Energiefenster befindet, tragen außer direkten Tunnelprozessen zwischen den Elektroden und Prozessen höherer Ordnung wie beispielsweise Kotunneln keine wesentlichen Mechanismen zum Stromtransport bei. Erhöht man die Spannung weiter, bis schließlich eines der Molekülorbitale in Resonanz mit dem elektrochemischen Potential einer der Elektroden ist, kann Elektronentransport durch dieses stattfinden (Abbildung 3.21b)). Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung ändert sich der Stromfluss nicht, bis Transport durch das nächste Molekülorbital stattfinden kann (Abbildung 3.21c)). Dies führt zu den von uns beobachteten stufenartigen Strukturen in den Strom-Spannungskennlinien. In diesem stark vereinfachten Modell wird die Coulomb-Energie

nicht mitberücksichtigt.

Der Stromtransport durch ein Molekül lässt sich durch den verallgemeinerten Landauer-Formalismus beschreiben [83, 84, 85]:

$$I(U) = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E, U) (f(E - U/2) - f(E + U/2)) dE \quad (3.6)$$

$T(E, U)$ stellt eine Transmissionsfunktion des Metall-Molekül-Metall-Überganges dar, die z.B. die durch die Ankopplung an die Elektroden verbreiterte, energie- und spannungsabhängige Zustandsdichte und die Kopplung der einzelnen Molekülorbitale an die Elektroden beschreibt. $f(\epsilon)$ ist die Fermifunktion bei gegebener Temperatur.

Es existieren verschiedene Modelle, eine Transmissionsfunktion für das gegebene System zu berechnen. Eine parameterfreie Lösung dieses Problems ist aufwändig, da hierzu das zu berechnende System sehr groß gewählt werden muss und die Elektroden teilweise in die Rechnung mit eingeschlossen werden müssen. Die Problematik liegt jedoch nicht allein in der theoretischen Beschreibung des Systems. Die Leitwertmessungen haben gezeigt, dass offensichtlich nicht nur eine einzige Transmissionsfunktion zu einem bestimmten Molekül existiert. Die Transmissionsfunktion bei vorgegebender molekularer Struktur wird in hohem Maße von anderen, im Experiment schwer kontrollierbaren Parametern wie beispielsweise der Kopplung zwischen Schwefel und Gold beeinflusst. Das breite Spektrum der beobachteten Strom-Spannungs-Charakteristiken macht eine quantitative Beschreibung schwer, wenn nicht gar unmöglich. Qualitativ können jedoch einige der beobachteten Phänomene (z.B. das Einsetzen des ersten Stromflusses) beschrieben werden. Im Folgenden soll daher kurz auf einige der existierenden Modelle eingegangen werden und Ergebnisse neuerer Rechnungen mit den erfassten Daten qualitativ verglichen werden.

In dem ersten Modell geht man von sequentiellm Transport aus, bei dem das Elektron lange genug auf dem Molekül verweilt, um dort einen Eigenzustand des Moleküls zu besetzen. Hierbei müssen besonders Elektron-Elektron-Wechselwirkungen (z.B. Coulombwechselwirkung) berücksichtigt werden [86]. Ausgangspunkt für die Berechnung einer Transmissionsfunktion ist dann eine Zustandsdichte, die diese Wechselwirkungen mitberücksichtigt (z.B. Singulett-, Triplettzustände etc.). Diese Zustände werden, je nach angelegter Spannung, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch Elektronen, die am Transport beteiligt sind, besetzt. In einem solchen Modell werden Szenarien möglich, die zu Blockadeeffekten führen können. Wenn z.B. ein Elektron im Molekül von einem Zustand, der gut an die Elektroden ankopelt, in einen Zustand relaxiert, der nicht oder nur schwach an die Elektroden

koppelt, und eine Ladung des Moleküls mit einem weiteren Elektron aufgrund der Coulomb-Blockade verboten ist, bricht trotz weiterer Erhöhung der Spannung der Stromfluss zusammen [87]. In diesem Fall spricht man von einem NDC (negative differential conductance). In den von uns durchgeführten Leitwertmessungen ergaben sich keine Anzeichen für sequentiellen Transport, die Rückschlüsse auf das Vorhandensein oder den Einfluss inelastischer Prozesse in diesem System zulassen würden.

Im Folgenden soll auf Modelle eingegangen werden, bei denen kohärenter Transport durch eines der hier untersuchten Moleküle zwischen zwei Metall Elektroden beschrieben wird.

Auch hierbei ist die Frage nach der Stärke der Ankopplung eines Molekülorbitals an die Elektroden von zentraler Bedeutung. Die Betrachtung der Ladungsdichteverteilung der einzelnen Molekülorbitale kann dabei von Nutzen sein.

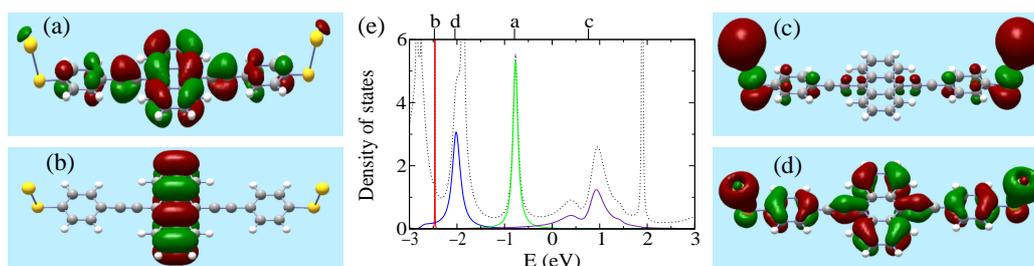


Abbildung 3.22: Berechnete Ladungsdichten für vier Molekülorbitale des symmetrischen Moleküls zwischen zwei Goldatomen (a-d) (DFT-Rechnungen von J. Heurich et al. [88]). (a) zeigt die Ladungsdichte des HOMO, (c) die des LUMO. Negative bzw. positive Amplituden der Wellenfunktion sind farblich getrennt (rot/grün). In (e) ist die Gesamtzustandsdichte (gepunktete Linie) sowie die Beiträge der einzelnen Molekülorbitale dargestellt.

In Abbildung 3.22(a-d) sind Ladungsdichten für vier Molekülorbitale des symmetrischen Moleküls 2 zwischen zwei Goldatomen dargestellt. Es handelt sich hierbei um Dichte-Funktional-Theorie(DFT)-Rechnungen, die von J. Heurich et al. [88] am Institut für theoretische Festkörperphysik der Universität Karlsruhe durchgeführt wurden. Die Gesamtzustandsdichte (gepunktete Linie) sowie die Beiträge der einzelnen Molekülorbitale sind in Abbildung 3.22(e) dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass nicht bei allen Molekülorbitalen die Ladungsdichte gleichmäßig über das Molekül verteilt ist. Während sich das HOMO (a), das HOMO-1 (d) und das LUMO (c) über das gesamte Molekül erstrecken, ist das in (b) dargestellte Molekülorbital auf dem mittleren Anthrazen lokalisiert und damit nur unwesentlich am Strom-

transport beteiligt. Die Ladungsdichteverteilung eines Molekülorbitals lässt erste Aussagen über die Transmission durch dieses Molekülorbital zu.

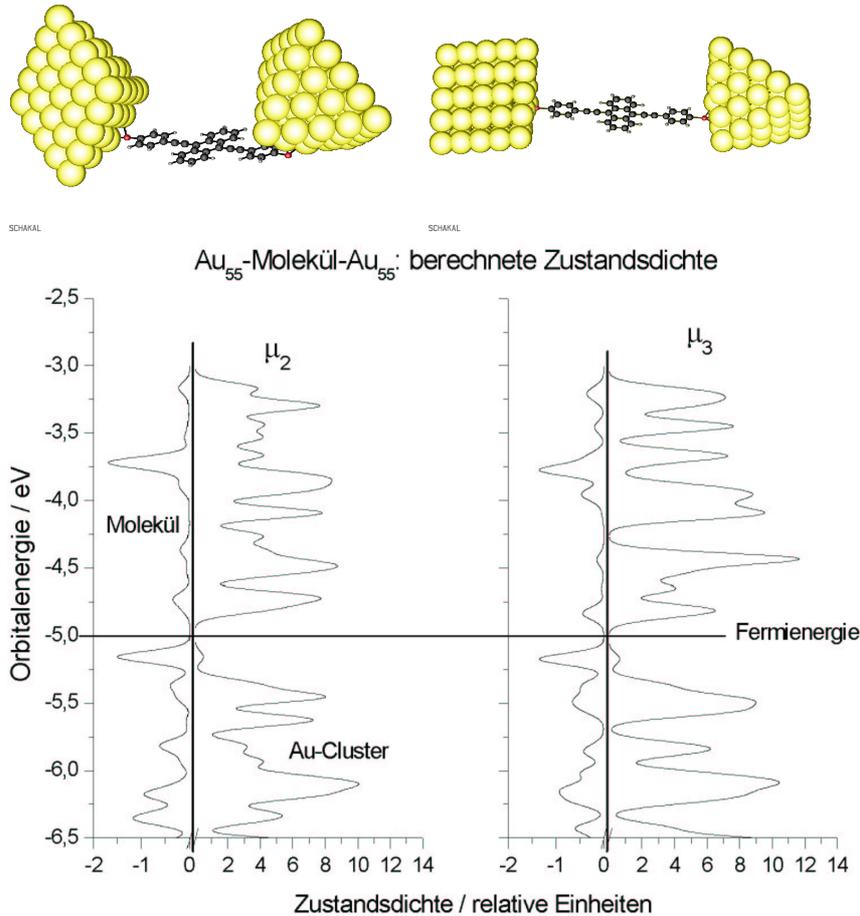


Abbildung 3.23: Elektronische Struktur des symmetrischen Moleküls zwischen zwei Au₅₅-Clustern. Links: Zustandsdichte für Au₅₅-Molekül-Au₅₅ bei dem der Schwefel an zwei Goldatome bindet, Rechts: Zustandsdichte für Au₅₅-Molekül-Au₅₅ bei dem der Schwefel an drei Goldatome bindet. Es handelt sich um DFT-Rechnungen, die von F. Weigend (INT) durchgeführt wurden. Die Zustände wurden künstlich um 0.1 eV verbreitert.

Betrachtet man ein Molekül zwischen einer größeren Anzahl von Goldatomen (Elektroden), können die unterschiedlichen Bindungsrealisierungen zwischen Gold und Schwefel mitberücksichtigt werden. In Abbildung 3.23 sind zwei elektronische Strukturen für das symmetrische Molekül 2 für unterschiedliche Bindungstypen zwischen zwei Gold-55-Clustern bei $U = 0$

dargestellt. Rechnungen an Gold-Clustern unterschiedlicher Größe haben gezeigt, dass die Fermienergie der Cluster gegen den „Bulk“-Wert konvergiert ($E_F \approx -5$ eV) und dass ein Gold-55-Cluster ausreichend ist, um den formalen Ladungstransfer auf das Molekül adäquat zu beschreiben und die Lage der Molekülorbitale bezüglich der Fermienergie der Elektroden zu bestimmen. In Abbildung 3.23 ist links eine Zustandsdichte für Au₅₅-Molekül-Au₅₅ dargestellt, bei dem der Schwefel an zwei Goldatome bindet. Es existiert eine Vielzahl anderer geometrischer Kontaktrealisierungen, bei denen der Schwefel an zwei Goldatome bindet, die sich alle in ihrer elektronischen Struktur unterscheiden [52]. Rechts dargestellt ist ein Au₅₅-Molekül-Au₅₅-System, bei dem der Schwefel an drei Goldatome bindet. Darunter sind, durch eine Linie voneinander getrennt, jeweils die Zustandsdichten auf dem Molekül bzw. dem Gold-Cluster dargestellt. Die Zustände wurden künstlich um 0.1 eV verbreitert. Es handelt sich hierbei um Resultate von Dichtefunktional-Theorie(DFT)-Rechnungen, die von F. Weigend (INT) mit dem Programm TURBOMOLE durchgeführt wurden. Obwohl die energetischen Unterschiede zwischen den einzelnen Kopplungstypen sehr gering sind (maximal 67 kJ/mol), beeinflussen sie die elektronische Struktur deutlich. Das beim Anlegen einer endlichen Spannung entstehende elektrische Feld parallel zur Molekülachse hat ebenfalls einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Metall-Molekül-Metall-Systems. Mittels Nichtgleichgewichts-Green's-Funktion-Formalismen wird aus der elektronischen Struktur eine Transmissionsfunktion berechnet (Ankopplung an externe Zuleitungen). In Abbildung 3.24 sind drei berechnete Transmissionsfunktionen für die oben beschriebenen Kopplungstypen dargestellt. Berechnet man daraus den Leitwert eines Metall-Molekül-Metall-Kontaktes (Abbildung 3.25) wird besonders deutlich, welchen Einfluss verschiedene Kontaktrealisierungen auf Leitwertmessungen haben können. Das Einsetzen des ersten Stromflusses variiert in der Simulation zwischen 0.3 V und 0.6 V für unterschiedliche Au-S-Bindungstypen. Es handelt sich hierbei um Rechnungen für T=0. Vergleicht man jedoch die Linienbreite mit Leitwertmessungen bei tiefen Temperaturen (ca. 30 K) zeigt sich, dass sie deutlich breiter ist als in den Experimenten. Auch der Absolutstrom bei 1 V und der differentielle Leitwert bei $U = 0$ sind deutlich höher als in Experimenten am gleichen Molekül (ca. 2 Größenordnungen). Relativ gut beschrieben wird die Lage der Molekülorbitale bezüglich der Fermienergie der Metallelektroden und damit auch der Punkt bei dem erste relevante Mechanismen zum Stromtransport beitragen.

Die Stärke der Ankopplung ist von zentraler Bedeutung bei der theoretischen Beschreibung der Experimente. Die Linienbreite bei Raumtemperatur als ein Maß für die Kopplungsstärke anzusehen, hat sich als fehlweisend erwiesen. Leitwertmessungen bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, dass andere

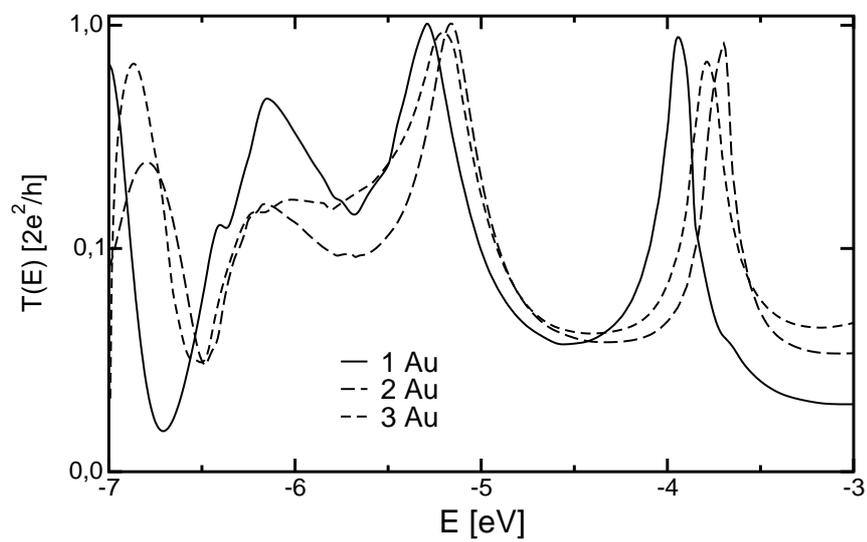


Abbildung 3.24: Transmissionsfunktionen von Au_{55} -Molekül- Au_{55} für das symmetrische Molekül 2 für verschiedene Kontaktrealisierungen. Die Rechnungen wurden von F. Evers, F. Weigend und M. Köntopp (INT) durchgeführt.

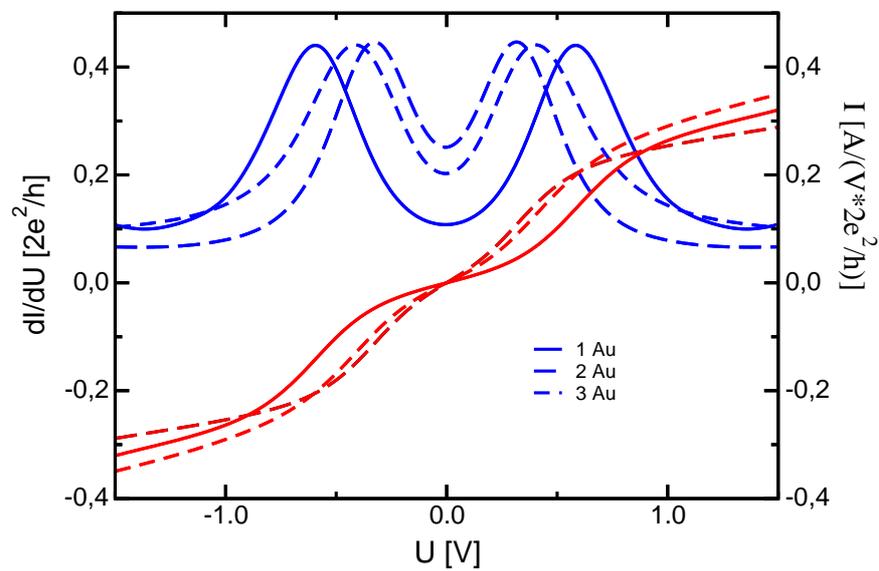


Abbildung 3.25: Rot: drei aus der Transmissionsfunktion berechnete Strom-Spannungskennlinien für unterschiedliche Kontaktrealisierungen, Blau: der daraus berechnete Leitwert für symmetrisches Molekül 2. Die Rechnungen wurden von F. Evers, F. Weigend und M. Köntopp (INT) durchgeführt.

Mechanismen existieren müssen, die zur Linienverbreiterung beitragen. Der Vergleich zweier unterschiedlich stark an die Elektroden koppelnder Moleküle (Kapitel 3.1.2), bei denen keine Unterschiede in den Linienbreiten beobachtet wurden, bestätigt diesen Verdacht. Bei Raumtemperatur scheint es nicht unwahrscheinlich, dass bei Messungen des Leitwertes über verschiedene energetisch nah beieinanderliegende Kontaktrealisierungen (Abbildung 3.24) oder über oszillierende Molekülkonfigurationen gemittelt wird.

Kapitel 4

Zusammenfassung

In den durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich einzelne, schwefelfunktionalisierte, stabförmige Moleküle mittels mechanisch kontrollierter Bruchkontakte zwischen Goldelektroden untersuchen lassen. Transportstrommessungen an diesen π -konjugierten Molekülen lieferten stark nicht-lineare Strom-Spannungs-Kennlinien mit stufenartigen Strukturen. In den stufenartigen Strukturen spiegelt sich die Zustandsdichte des Metall-Molekül-Metall-Systems wider.

Durch vergleichende Betrachtungen der Strom-Spannungs-Charakteristiken der verwendeten Moleküle konnte erstmals ein Zusammenhang zwischen der räumlichen Symmetrie der molekularen Struktur und dem Transportverhalten der Moleküle hergestellt werden. Die Moleküle waren hierbei kovalent zwischen den Elektroden angebunden und besitzen ein π -Elektronensystem, welches über das gesamte Molekül delokalisiert ist.

Es zeigte sich, dass die Ankopplung der Moleküle an die Metallelektroden eine entscheidende Rolle spielt. Die kovalente Bindung der Thiol-Endgruppen der Moleküle an die duktile Goldoberfläche der Elektroden bietet ein breites Spektrum möglicher Kontaktrealisierungen. Die einzelnen Bindungstypen unterscheiden sich nur unwesentlich in ihrer Bindungsenergie und können bei Raumtemperatur ineinander übergehen. Sie beeinflussen jedoch deutlich die elektronische Struktur des gesamten Metall-Molekül-Metall-Systems. Im Experiment ist die Art der Ankopplung nicht kontrollierbar und führt zu einer zeitlich begrenzten Stabilität der Leitwert-Charakteristiken und zu Fluktuationen von Probe zu Probe. Daraufhin wurden verschiedene Ansätze verfolgt, die Ankopplung der Moleküle an die Metallelektroden zu untersuchen und gezielt zu beeinflussen.

Zuerst wurde ein meta-gekoppeltes Molekül synthetisiert und elektrisch charakterisiert, bei dem die Kopplung zwischen den Thiol-Endgruppen und dem aromatischen Kern des Moleküls deutlich herabgesetzt war. Hierbei

konnte gezeigt werden, dass die Schwefel-Gold-Bindung am Stromtransport beteiligt ist und die Elektronen nicht direkt auf den ersten Benzolring des Moleküls tunneln.

Bei der Untersuchung eines *trans*-Platin(II)-Komplexes hat sich gezeigt, dass sich durch Einfügen einer Kohlenstoff-Platin-Kohlenstoff-Bindung das π -Elektronensystem der Moleküle unterbrechen und in zwei schwach koppeln- de Systeme aufspalten lässt. Die verbleibende, wenn auch schwache Kopp- lung weist eine hohe Stabilität auf und kann dazu benutzt werden, ein zwi- schen zwei C-Pt-C-Bindungen befindliches Elektronensystem kontrolliert an die Außenwelt anzukoppeln. Ein solches Molekül wird zur Zeit synthetisiert.

Es gelang erstmals an einzelnen, mittels mechanisch kontrollierter Bruch- kontakte kovalent an metallische Elektroden gebundenen Molekülen Leit- wertmessungen bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Bei tiefen Tempera- turen kam es zu einer deutlichen Reduktion der bei Raumtemperatur beob- achteten Fluktuationen. Neben einer Verbesserung der Datenqualität (Ab- nahme des Rauschens) und Verringerung der Linienbreite wurden bestimmte, vermutlich energetisch bevorzugte Kontaktrealisierungen mit erhöhter Wahr- scheinlichkeit gemessen.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass das Verständnis der Zu- sammenhänge zwischen molekularer Struktur und elektronischen Transport- eigenschaften eine wohldefinierte Ankopplung der Moleküle an die makro- skopischen Metallelektroden erforderlich macht. Molekulare Elektronik ist ein sich schnell entwickelndes Arbeitsfeld, und es besteht ein großer Bedarf an experimentellen Untersuchungen. Es existiert eine Vielzahl von Ideen und eine noch größere Anzahl von molekularen Strukturen, an denen sie verwirk- licht werden können. Die in dieser Arbeit gesammelten Erkenntnisse können dazu beitragen, bestehende Transportmodelle zu ergänzen, um künftig das Transportverhalten molekularer Strukturen prognostizieren zu können und so maßgeschneiderte Moleküle mit bestimmten Transporteigenschaften gezielt zu synthetisieren.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung einer Transportstrommessung durch ein einzelnes Molekül	3
2.2	Schematische Darstellung der einzelnen Herstellungsschritte. a) flexibles Phosphor-Bronze-Substrat mit Polyimid-Opferschicht und zweischichtigem elektronenempfindlichem Lacksystem. b) nach Belichtung und Entwicklung c) nach Aufdampfen einer Goldschicht d) Struktur nach dem Lift-Off-Schritt e) nach isotropem, reaktivem Ionenätzen	7
2.3	Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer fertigen Probe (Falschfarben). Die Einschnürung besitzt an ihrer dünnsten Stelle einen Durchmesser von etwa 50 nm. Blau eingefärbt: Polyimid.	8
2.4	Schematische Darstellung der Dreipunkt-Biegevorrichtung. Durch einen beweglichen Stab wird das Substrat gebogen und dehnt sich an seiner Oberfläche aus.	9
2.5	Nahaufnahme des Probenhalters	10
2.6	Probenhalter auf He-Durchflusskryostat	10
2.7	Schematische Darstellung der Messelektronik	11
2.8	Schematische Darstellung des von Reed et al. [28] verwendeten Molekül-Kontaktes	13
2.9	Leitwertmessungen an 1,4-Benzoldithiol von Reed et al. [28].	13
2.10	Leitwertmessungen an Bistholterthiophene von Kergueris et al. [34] zeigen sowohl symmetrische (b) als auch asymmetrische (a) Kennlinien.	14
2.11	Widerstandsmessungen eines mechanisch kontrollierten Bruchkontaktes im Tunnelregime über dem Hub der Gegenlager. Die gestrichelten Linien sind das Ergebnis einer Näherung des Übersetzungsverhältnisses r bei fester Austrittsarbeit Φ durch Gleichung 2.2.	16

2.12	Leitwertmessung beim Zusammenfahren der Elektroden bei Raumtemperatur. Die Messungen fanden im Vakuum ohne vorheriges Aufbringen von Molekülen statt. Der Leitwert ist in Einheiten von $G_0 = 2e^2/h$ angegeben.	18
2.13	Schematische Darstellung eines geöffneten Elektrodenpaares nach Aufbringen der Moleküle. Die Moleküle sind an einem Ende kovalent an das Gold der Elektroden gebunden, während ihre dem Gold abgewandte Seite noch mit einer Acetyl-Schutzgruppe geschützt ist.	19
2.14	Einrastverhalten: Bei Annäherung der Elektroden bei einer angelegten Spannung von ca. 1.4 V zeigt sich zunächst ein grob exponentielles Verhalten, bis schließlich der Strom um etwa eine Größenordnung ansteigt und dann auf wenigen Ångstrom nahezu unabhängig vom Elektrodenabstand ist. Das Inset zeigt den Strom im Tunnelregime bei Verringerung des Elektrodenabstandes. Die Abweichungen vom exponentiellen Verhalten (gestrichelte Linie) sind vermutlich auf atomare Umorientierungen an den Elektrodenspitzen zurückzuführen.	21
3.1	Schematische Darstellung zweier verwendeter Moleküle. Oben: 2,5-di(2'-(<i>para</i> -acetylmercaptophenyl)ethinyl)-4-nitro-acetylaniline (asymmetrisches Molekül 1). Unten: 9,10-di(2'-(<i>para</i> -acetylmercaptophenyl)ethinyl)-anthracene (symmetrische Molekül 2)	24
3.2	Zwei Transportmessungen des asymmetrischen Moleküls 1 bei Raumtemperatur (Rohdaten). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien, Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU	26
3.3	Zwei Transportmessungen des symmetrischen Moleküls 2 bei Raumtemperatur (Rohdaten). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien, Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU	28
3.4	Drei in Folge aufgenommene Leitwertmessungen des symmetrischen Moleküls 2 bei Raumtemperatur. Die Veränderungen wurden durch geringfügige Variation des Elektrodenabstandes zwischen den Messungen beigeführt. Die Kurven sind der Übersicht halber um jeweils 1 μA gegeneinander verschoben.	29
3.5	9,10-di(2'-(<i>meta</i> -acetylmercaptophenyl)ethinyl)-anthracene (meta-gekoppeltes Molekül 3) besitzt ähnlich wie das symmetrische Molekül 2 eine Punktsymmetrie bezüglich seines Zentrums. Die acetylgeschützte Thiolgruppe befindet sich im Gegensatz zum symmetrischen Molekül 2 in meta-Position.	31

- 3.6 Transportmessungen des meta-gekoppelten Moleküls 3 bei Raumtemperatur (Rohdaten). Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien, Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU 32
- 3.7 Schematische Darstellung des *trans*-Platin(II)-Komplexes 4 . . 33
- 3.8 Leitwertmessungen an einem *trans*-Platin(II)-Komplex 4 bei Raumtemperatur. Linien: Strom-Spannungs-Kennlinien, Kreise: Näherung durch das Modell eines Metall-Isolator-Metall-Tunnelkontaktes mit einem rechteckigen Barriereverlauf. . . . 34
- 3.9 Potentialverlauf einer rechteckigen Barriere in einem isolierenden Film zwischen zwei metallischen Elektroden für $U < \Phi_0/e$ 35
- 3.10 Ein stabförmiges Molekül mit zwei *trans*-Platin(II)-Verbindungen als Tunnelbarrieren. Zwischen den beiden Platin(II)-Ionen befindet sich ein 9,10-dietynylanthracen als delokalisiertes π -Elektronensystem. 36
- 3.11 Schematische Darstellung eines Elektrodenpaares mit Molekülen nachdem es bei Raumtemperatur geschlossen und wieder geöffnet wurde. Ein Teil der Moleküle hat seine Acetyl-Schutzgruppe durch ein oder mehrere Goldatome ersetzt. . . . 38
- 3.12 Oben: Leitwertmessungen am asymmetrischen Molekül 1 bei ca. 160 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: numerisch differenzierte Daten. Unten: Leitwertmessungen bei ca. 100 K. Obwohl die Messungen an zwei unterschiedlichen Proben stattfanden, sind sie nahezu identisch. 39
- 3.13 Zwei Spektren des asymmetrischen Moleküls 1 bei ca. 30 K. Rot: Strom als Funktion der Spannung. Blau: numerisch differenzierte Daten dI/dU . Die untere Leitwertmessung wurde in direkter Folge auf die oben dargestellte aufgenommen nachdem die Elektroden bei 30 K geöffnet und erneut geschlossen wurden. 40
- 3.14 Schematische Darstellung der Messelektronik mit Filter zur Minimierung der Fluktuationen der Spannungsquelle. 45
- 3.15 Oben: Leitwertmessungen am meta-gekoppelten Molekül 3 bei ca. 30 K. Rot: Strom-Spannungs-Kennlinien. Blau: numerisch differenzierte Daten. Unten: Leitwertmessungen an demselben Molekül bei ca. 150 K. 46
- 3.16 Zeitlicher Verlauf des Stromes bei konstanter angelegter Spannung $U=1$ V bei Raumtemperatur. 47

3.17	Rauschamplitude S_{II} eines Metall-Molekül-Metall-Überganges bei 200 K und 80 nA unter Verwendung des meta-gekoppelten Moleküls 3 nach Abzug des Untergrundes ($I = 0$) aufgetragen über der Frequenz. Bei hohen Frequenzen folgt die Rauschamplitude einem Potenzgesetz: $S_{II} \sim f^{-2.7}$ (nach oben versetzte, gestrichelte Linie).	47
3.18	Rauschamplitude S_{II} für das meta-gekoppelte Molekül 3 bei 200 K und 5 kHz aufgetragen über dem gemessenen Strom (Kreise). Als Linie dargestellt ist eine quadratische Näherung an diese Daten. Sie soll den Trend der Änderung anzeigen. . .	48
3.19	Rauschamplitude eines Metall-Molekül-Metall-Übergangs bei unterschiedlichen Temperaturen unter Verwendung des meta-gekoppelten Moleküles 3 bei 80 nA. Die Linie zeigt den Trend der Änderung.	49
3.20	Schematische Darstellung eines Metall-Molekül-Metall-Überganges.	50
3.21	Schematische Darstellung eines vereinfachten Transportmodelles ohne Coulomb-Blockade. Rechts und links sind jeweils die elektrochemischen Potentiale der Metallelektroden dargestellt. Dazwischen befinden sich die Zustände auf dem Molekül. a) Bei $U = 0$. b) Die angelegte Spannung ist so groß, dass eines der Molekülorbitale in Resonanz mit dem elektrochemischen Potential einer der Elektroden ist. Stromfluss setzt ein. c) Bei höherer angelegter Spannung ändert sich der Stromfluss nicht, bis Transport durch das nächste Molekülorbital stattfinden kann.	52
3.22	Berechnete Ladungsdichten für vier Molekülorbitale des symmetrischen Moleküls zwischen zwei Goldatomen (a-d) (DFT-Rechnungen von J. Heurich et al. [88]). (a) zeigt die Ladungsdichte des HOMO, (c) die des LUMO. Negative bzw. positive Amplituden der Wellenfunktion sind farblich getrennt (rot/grün). In (e) ist die Gesamtzustandsdichte (gepunktete Linie) sowie die Beiträge der einzelnen Molekülorbitale dargestellt.	54
3.23	Elektronische Struktur des symmetrischen Moleküls zwischen zwei Au ₅₅ -Clustern. Links: Zustandsdichte für Au ₅₅ -Molekül-Au ₅₅ bei dem der Schwefel an zwei Goldatome bindet, Rechts: Zustandsdichte für Au ₅₅ -Molekül-Au ₅₅ bei dem der Schwefel an drei Goldatome bindet. Es handelt sich um DFT-Rechnungen, die von F. Weigend (INT) durchgeführt wurden. Die Zustände wurden künstlich um 0.1 eV verbreitert.	55

- 3.24 Transmissionsfunktionen von Au₅₅-Molekül-Au₅₅ für das symmetrische Molekül 2 für verschiedene Kontaktrealisierungen. Die Rechnungen wurden von F. Evers, F. Weigend und M. Köntopp (INT) durchgeführt. 57
- 3.25 Rot: drei aus der Transmissionsfunktion berechnete Strom-Spannungskennlinien für unterschiedliche Kontaktrealisierungen, Blau: der daraus berechnete Leitwert für symmetrisches Molekül 2. Die Rechnungen wurden von F. Evers, F. Weigend und M. Köntopp (INT) durchgeführt. 58

Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel: M. A. Ratner, *Materials Today*, 20 (Februar 2002).
- [2] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **33**, 791-804 (2000).
- [3] Übersichtsartikel: A. Aviram, M. A. Ratner, *Ann. N. Y. Acad. of Sci.*, 852 (2002).
- [4] Übersichtsartikel: A. Aviram, M. A. Ratner, V. Mujica, *Ann. N. Y. Acad. of Sci.*, 960 (2002).
- [5] C. Joachim, J. F. Vinuesa, *Europhys. Lett.* **33**, 635 (1996).
- [6] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **271**, 1705 (1996).
- [7] M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **56**, 4722 (1997).
- [8] Übersichtsartikel: C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **408**, 541-548 (2000).
- [9] Übersichtsartikel: M. A. Reed, J. M. Tour, *Scientific American* **282**, 86-93 (2000).
- [10] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [11] C. M. Fisher, M. Burghard, S. Roth, K. v. Klitzing, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3331 (1995).
- [12] R. M. Metzger et al., *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10455 (1997).
- [13] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science* **285**, 391 (1999).
- [14] M. A. Reed, J. Chen, A. M. Rawlett, D. W. Price, J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3735 (2001).

- [15] Y. Luo, C. Collier, J. O. Jeppesen, K. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem-PhysChem* **3**, 519 (2002).
- [16] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **286**, 1550 (1999).
- [17] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2530 (1997).
- [18] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schittler, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2102 (1995).
- [19] C. Decker, S. J. Tans, B. Oberndorff, R. Meyer, L. C. Venema, *Synthetic Metals* **84**, 853 (1997).
- [20] C. Kergueris, J. P. Bourgoin, S. Palacin, *Nanotechnology* **10**, 8 (1999).
- [21] A. Aviram, C. Joachim, M. Pomeranz, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 490 (1988).
- [22] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **417**, 722 (2002).
- [23] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **417**, 725 (2002).
- [24] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, *Physica C* **191**, 485 (1992).
- [25] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1 (1996)
- [26] E. Scheer, *Phys. Bl.* **55**, 43 (1999).
- [27] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, M. A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1160 (1995).
- [28] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgoin, J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [29] W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. B. Kubiak, *J. Chem. Phys.* **109**, 2874 (1998).
- [30] E. Emberly, G. Kirczenow, *Nanotechnology* **10**, 285 (1999).

- [31] M. Di Ventura, S. T. Pantelides, N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 979 (2000).
- [32] E. Emberly, G. Kirczenow, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 269701 (2001).
- [33] P. Damle, T. Rakshit, M. Paulsson, S. Datta, cond-mat/0206328, (2002).
- [34] C. Kergueris, J.-P. Bourgoïn, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **59**, 505 (1999).
- [35] Gerthsen, Kneser, Vogel, Physik, *Berlin: Springer 16. Auflage*, 122 (1989).
- [36] H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik *Berlin: Springer 4. Auflage*, 123 (1995).
- [37] R. Courths, H. Wern, U. Hau, B. Cord, V. Bachelier, S. Hufner, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 1559 (1984).
- [38] J. F. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W. S. Yang, T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1861 (1997).
- [39] K. Hansen, S. K. Nielsen, M. Brandbyge, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 708 (2000).
- [40] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [41] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martin-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, C. Urbina, *Nature* **394**, 154 (1998).
- [42] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek, cond-mat/0208239, (2002).
- [43] D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindesey, *J. Org. Chem.* **64**, 8635 (1999).
- [44] J. M. Tour, L. Jones 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.* **117**, 9529 (1995).
- [45] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 289 (1985).
- [46] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176804 (2002).

- [47] M. Mayor, C. von Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chemie (Intl. Edt.)* **41**, 1183 (2002).
- [48] J. Reichert, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, cond-mat/0212272 (2002).
- [49] M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. (Int. Edt.)* **36**, 2370 (1997).
- [50] M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11234 (1999).
- [51] M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **960**, 16 (2002).
- [52] H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. v. Löhneysen, *Chem. Phys.* **281**, 113 (2002).
- [53] S. N. Yaliraki, A. E. Roitberg, C. Gonzalez, V. Mujica, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **111**, 6997 (1999).
- [54] A. W. Ghosh, F. Zahlid, P. S. Damle, S. Datta, cond-mat/0202519, (2002).
- [55] S. N. Yaliraki, M. A. Ratner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **960**, 153 (2002).
- [56] P. Siemsen, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günther, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **7**, 1333 (2001).
- [57] R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2316 (2001).
- [58] A. Messiah, *Quantenmechanik, Berlin: Walter de Gruyter 2. Auflage*, 208 (1991).
- [59] C. Schönenberger, J. Jorritsma, J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, *J. Phys. Chem.* **99**, 3259 (1995).
- [60] S. Imabayashi, D. Hobara, T. Takiuchi, *Langmuir* **17**, 2560 (2001)
- [61] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186402 (2002).
- [62] Übersichtsartikel: Ya. M. Blanter, M. Büttiger, *Phys. Rep.* **336**, 1 (2000).
- [63] W. Schottky, *Ann. Phys. (Leipzig)* **57**, 541 (1918).

- [64] J. Zhu, A. V. Balatsky, cond-mat/0210003, (2002).
- [65] S. Hershfield, *Phys. Rev. B* **46**, 7061 (1992).
- [66] S. Oberholzer, C. Schönenberger, cond-mat/0105403, (2002).
- [67] S. Dallakyan, S. Mazumdar, cond-mat/0209143, (2002).
- [68] P.-E. Roche, M. Kociak, S. Gueron, A. Kasumov, B. Reulet, H. Bouchiat, cond-mat/0202074, (2002).
- [69] M. P. V. Stenberg, T. T. Heikkilä, *Phys. Rev. B* **66**, 144504 (2002).
- [70] H. E. van den Brom, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1526 (1998).
- [71] Sh. Kogan, *Electronic Noise and Fluctuations in Solids*, Cambridge University Press, 167ff (1996).
- [72] J. L. Black, *Low-energy excitations in metallic glasses*, Berlin: Springer-Verlag, 167 (1981).
- [73] H. Birk, M. J. M. de Jong, C. Schönenberger, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1610 (1995).
- [74] S. H. M. Persson, L. Olofsson, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2546 (1999).
- [75] D. Davidovic, M. Tinkham, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3959 (1998).
- [76] K. Hansen, S. Nielsen, M. Brandbyge, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 708 (2000).
- [77] K.-H. Meiwes-Broer (Ed.), *Metal Clusters at Surfaces*, Berlin: Springer-Verlag, (2000).
- [78] T. Dittrich, P. Hänggi, G.-L. Ingold, B. Kramer, G. Schön, W. Zwerger, *Quantum Transport and Dissipation*, Wiley-VCH, 149 (2001).
- [79] A. Dhirani, P.-H. Lin, P. Guyot-Sionnest, R. W. Zehner, L. R. Sita, *J. Chem. Phys.* **106**, 5249 (1997).
- [80] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Soc.* **115**, 9389 (1993).
- [81] M. Paulsson, F. Zahid, S. Datta, cond-mat/0208183, (2002).

- [82] F. Evers, F. Weigend, M. Köntopp, angenommen bei *Proc. of Int. Conf. on low Temp. Phys.* **23**, Hiroshima, (2002).
- [83] S. Datta, *Elektronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, (1995).
- [84] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957).
- [85] M. Büttiger, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 317, (1988).
- [86] H. Grabert, M. H. Devoret, *Single Charge Tunneling*, New York: Plenum Press NATO ASI Ser. **294**, (1992).
- [87] M. H. Hettler, H. Schöller, W. Wenzel, *Europhys. Lett.* **57**, 571 (2002).
- [88] J. Heurich, J. C. Cuevas, W. Wenzel, G. Schön, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 256803 (2002).