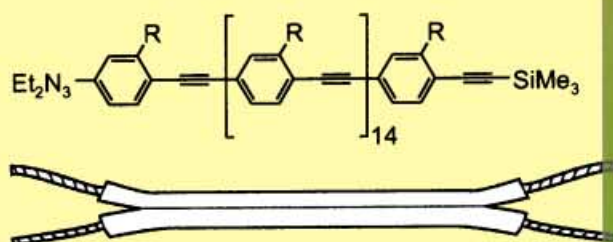
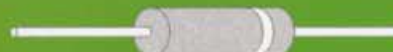
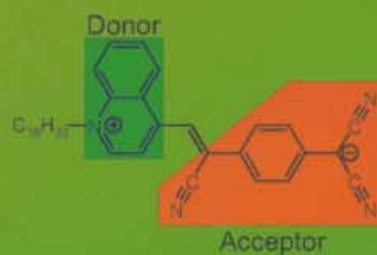


Speicher

# Molekulare Elektronik



Drähte



Dioden/Gleichrichter

# Der Beginn einer molekularen Elektronik

R. Lloyd Carroll und Christopher B. Gorman\*

Die molekulare Elektronik ist zwar eine noch junge Disziplin, dennoch konnten bereits große Fortschritte erzielt werden, und wir erkennen heute sehr deutlich, welche Materialien geeignet sind und welche Eigenschaften sie aufweisen müssen. Dieser Aufsatz soll auf breiter Basis die derzeit vielversprechendsten Ansätze für eine molekulare Elektronik vorstellen und

in ihre Teildisziplinen einführen. Wir behandeln zunächst die historische Entwicklung der konventionellen Elektronik und zeigen auf, welche Faktoren den Beginn der molekularen Elektronik ausgelöst haben. Die Probleme, die bei der Miniaturisierung konventioneller Bauelemente auftreten, werden ebenso diskutiert wie einige Lösungsansätze. Daran an-

schließend stellen wir die wichtigsten Ergebnisse auf diesem Gebiet vor, die einen tiefen Einblick in das Verhalten molekularer Systeme geben.

**Stichwörter:** Molekulare Elektronik • Molekulare Schalter • Monoschichten • Nanostrukturen • Rastersondenverfahren

## 1. Konventionelle Elektronik und ihre Grenzen

### 1.1. Die Entwicklung des Transistors und das Moore'sche Gesetz

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts intensivierte sich die Forschung auf dem Gebiet der Elektronik, und auch die Elektronikindustrie wuchs rasant. Dieser Aufschwung war in erster Linie der Verbreitung von Kommunikationsgeräten wie dem Radio, dem Telefon und – zu Kriegszeiten – dem Radar zu verdanken. Der wesentliche Schwachpunkt der damaligen Geräte war die geringe Signalverstärkung. Frühe Ansätze nutzten Halbleiterkristalle als Gleichrichter zur Transformation von Wechselstrom in Gleichstrom. Diese Bauelemente reagierten jedoch zu langsam auf rasche Signaländerungen und brannten leicht durch.

1915 gaben AT&T ihr transamerikanisches Telefonnetz frei. Damit ein Telefonsignal von einer Küste zur anderen übermittelt werden konnte, musste es unterwegs an mehreren Punkten verstärkt werden. Gegen Ende des Zweiten Weltkriegs gelangte man bei AT&T zu der Überzeugung, dass sich die bestehende Technik auf Basis von Vakuumröhrenverstärkern („Audions“) durch Anwendung von Festkörperbauelementen verbessern ließe. Im August 1945 wurde folglich in den AT&T Bell Laboratories die Solid-State-

Physics-Arbeitsgruppe eingerichtet, deren Aufgabe es war, einen Festkörperverstärker zu entwickeln. Tatsächlich erfanden zwei Forscher der Arbeitsgruppe, John Bardeen und Walter Brattain, 1947 den Transistor. Dieser Punktkontakttransistor bestand aus einer dünnen Germaniumplatte, an die drei Golddrähte angeschlossen waren (Abbildung 1). William Shockley gelang 1948 die Erfindung des Bipolar-

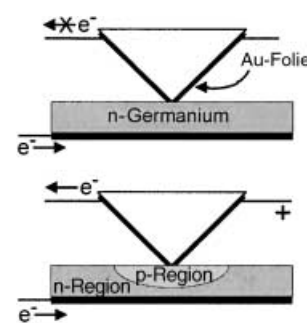


Abbildung 1. Stromfluss in einem Punktkontakttransistor ohne (oben) und mit angelegter Vorspannung (unten).

transistors, bei dem der Stromfluss durch alternierende Schichten aus p- und n-Germanium kontrolliert wird (Abbildung 2). Bipolartransistoren, die einfacher zu fertigen waren als Punktkontakttransistoren, wurden viele Jahre lang hergestellt und dabei technisch verbessert und miniaturisiert. Germanium als Halbleitermaterial wurde 1954 infolge der

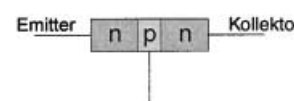


Abbildung 2. Aufbau eines Bipolartransistors.

[\*] Prof. C. B. Gorman, Dr. R. L. Carroll  
Department of Chemistry  
North Carolina State University  
Box 8204, Raleigh, NC 27695-8204 (USA)  
Fax: (+1) 919-515-8920  
E-mail: chris\_gorman@ncsu.edu

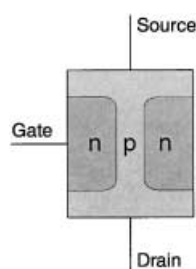


Abbildung 3. Aufbau eines FET.

Entwicklung des Siliciumtransistors bei Texas Instruments verdrängt. Solche Flächentransistoren wurden bei der Entwicklung des ersten integrierten Schaltkreises 1958 durch Jack Kilby (Nobelpreis für Physik 2000)<sup>[1]</sup> eingesetzt. Sie blieben bis 1961 in Gebrauch, bevor sie von Feldeffekttransistoren (FETs) verdrängt wurden (Abbildung 3). Die Funktion eines FET beruht auf der Steuerung der Elektronen- oder Defektelektronenwanderung aus

der Gate-Elektrode in einen Leitungskanal zwischen einer Source- und einer Drain-Elektrode (Source- und Drain-Elektrode sind analog zur Emitter- bzw. Kollektorelektrode der Bipolartransistoren), wobei die Zahl der Ladungsträger den Strom durch den Leitungskanal vorgibt. Die Erhöhung des Stromflusses zwischen Source- und Drain-Elektrode führt zu einer Verstärkung des Eingangssignals.

Die Möglichkeit, komplette Schaltkreise (einschließlich Drähte, Widerstände, Kondensatoren und Transistoren) auf einem einzelnen Siliciumchip zu integrieren, löste in den späten Fünfzigern gewaltige Fortschritte bei der Rechenleistung von Computern aus. Dank der Entwicklung neuer Fertigungsverfahren zur Herstellung immer kleinerer Siliciumchips gelang es den Ingenieuren, die Geschwindigkeit und das Leistungsvermögen der Computer vorhersagbar schnell zu erhöhen. Gordon Moore, Mitbegründer von Intel, stellte 1965 fest, dass sich die Zahl der Transistoren pro Quadratzentimeter Silicium jedes Jahr verdoppelte. Für die folgenden zehn Jahre sagte er den gleichen Trend voraus.<sup>[2]</sup> Diese als „Moore'sches Gesetz“ populär gewordene Aussage wurde 1975 von Moore selbst revidiert, indem er nun von einer zweijährlichen Verdoppelung der Chip-Dichte ausging.<sup>[3]</sup> Heute ist man im Allgemeinen der Auffassung, dass

sich die Rechenleistung (eine Größe, die sich aus der Zahl der Transistoren, der Taktgeschwindigkeit, den Abständen zwischen den Leiterbahnen („pitch size“) und anderen Faktoren zusammensetzt) alle 18 Monate verdoppelt. Abbildung 4 verdeutlicht die gute Übereinstimmung von Voraussage und Realität.

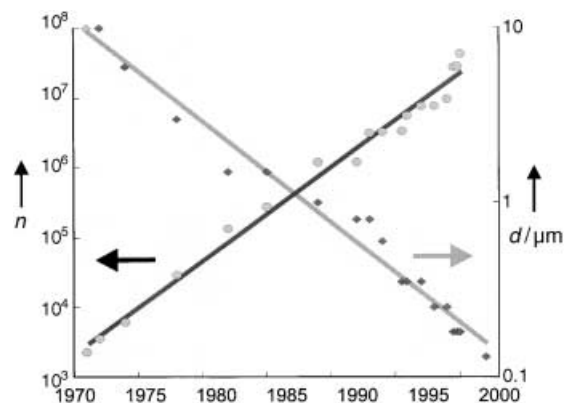


Abbildung 4. Zeitliche Entwicklung der Transistorzahl pro Quadratzentimeter ( $n$ ) und des Leiterbahnenabstandes ( $d$ ) (Moore'sches Gesetz).

Es muss einleuchten, dass die Miniaturisierung der Bauelemente und somit die Erhöhung der Rechengeschwindigkeit in absehbarer Zeit an ihre Grenzen stößt. Beim gegenwärtigen Tempo werden elektronische Bauelemente nach dem Moore'schen Gesetz in etwa 20 Jahren molekulare Dimensionen erreichen. Ab diesem Zeitpunkt – realistischerweise bereits viel früher – wird man mit den gegenwärtigen Techniken zur Fertigung von integrierten Schaltkreisen an eine Grenze stoßen. Neue Verfahren müssen daher entwickelt werden, um die Funktionsfähigkeit von integrierten Schaltkreisen auf Siliciumbasis zu erweitern.

Lloyd Carroll erhielt den Ph.D.-Titel in Chemie 2001 von der North Carolina State University. Zuvor hatte er nach einem Abschluss als Bachelor of Science in Secondary Education drei Jahre an einer Highschool unterrichtet. Gegenwärtig ist er Postdoc in der Arbeitsgruppe von Richard Superfine am Department of Physics an der University of North Carolina at Chapel Hill.

Christopher Gorman, geboren 1965 in Summit, New Jersey, schloss 1997 mit dem Bachelor of Arts in Chemie und Computerwissenschaften an der Drew University, Madison, ab und erhielt 1991 den Ph.D.-Titel in Chemie vom California Institute of Technology (Thesis unter der Anleitung von Robert H. Grubbs). Als Postdoc arbeitete er mit Dr. Seth Marder am NASA Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, und mit George Whitesides an der Harvard University, Cambridge. 1994 wurde er Fakultätsmitglied und später Associate Professor an der North Carolina State University at Chapel Hill. Seine Forschungsinteressen umfassen das Design und die Synthese von nanoskaligen polymeren Materialien sowie den Einsatz von Rastersondenverfahren zur Untersuchung molekularer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und des elektronischen Verhaltens von Einzelmolekülen.



R. L. Carroll

C. B. Gorman

## 1.2. Perspektiven und Grenzen konventioneller Techniken

Der heute angewendete photolithographische Prozess zur Fertigung von integrierten Schaltkreisen besteht aus vielen Einzelschritten, darunter Metall-Deposition sowie Deposition und n- oder p-Dotierung von Silicium. Die Schritte bei der Herstellung eines FET sind in Abbildung 5 dargestellt.

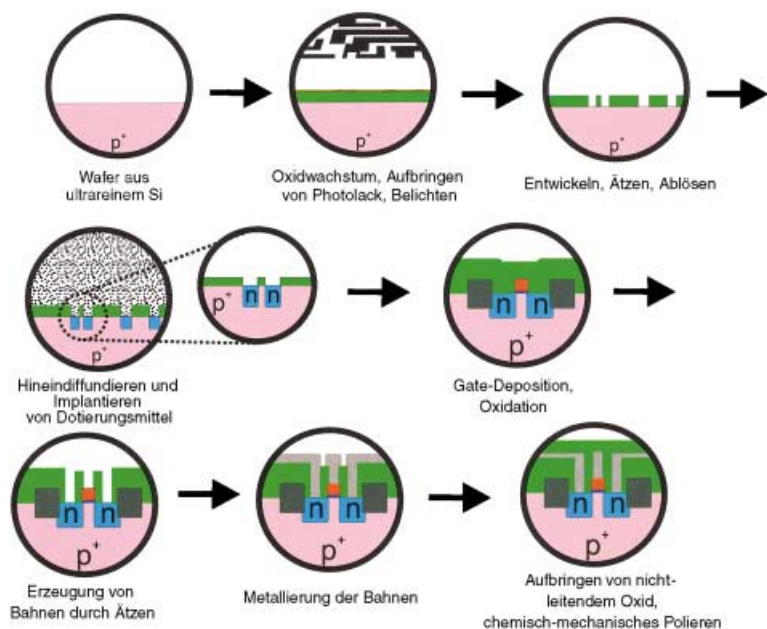


Abbildung 5. Die grundlegenden Schritte bei der Fertigung eines Sperrschicht-FET: Ein Wafer aus ultrareinem Silicium wird oxidiert und die Oxidschicht photolithographisch gemustert. Das Muster wird entwickelt, geätzt und der restliche Photolack abgelöst. Beim anschließenden Implantieren des Dotierungsmittels schützt das Oxidmuster Teile der Oberfläche. Mit Photolithographie und chemischer Dampfabcheidung wird ein Polysilicium-Gate auf einem dünnen Gate-Oxid aufgebracht. Um Komponenten voneinander zu isolieren, werden weitere Oxidschichten aufgetragen, und durch Ätzen von Bahnen in die Oxidschichten wird ein Kontakt zwischen den aktiven Bereichen hergestellt. Zum Aufbringen dieser Verbindungen (Interkonnektoren) wird entweder Aluminium aufgedampft oder Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Weitere Oxidschichten schirmen die Leiterbahnen voneinander ab. Schließlich wird die Oberfläche durch chemisch-mechanisches Polieren behandelt und für das Aufbringen weiterer Interkonnektor- und Komponentenschichten vorbereitet.

Die weitere Miniaturisierung von integrierten Schaltkreisen mit konventionellen Fertigungsverfahren dürfte sich nicht einfach gestalten. Ein gravierender Schwachpunkt des Prozesses ist der photolithographische Teilschritt. Der mit Photolack beschichtete Wafer wird dabei zunächst durch eine gemusterte Maske (das Retikel, eine Art Fadenkreuz) belichtet. Bei der anschließenden Entwicklung werden die belichteten Stellen ausgewaschen und die nichtbelichteten bleiben zurück (bei Verwendung von Positivlack) oder umgekehrt (bei Verwendung von Negativlack). Die damit erreichbare Auflösung hängt von der Linienauflösung  $d$  und der Tiefenschärfe  $D_t$  ab, die durch Gleichung (1) bzw. (2) beschrieben werden.

$$d = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (1)$$

$$D_t = \frac{\pm k_2 \lambda}{NA^2} \quad (2)$$

Die experimentellen Parameter  $k_1$  und  $k_2$  hängen von den gewünschten kritischen Abmessungen ab,  $\lambda$  ist die Wellenlänge und  $NA$  die numerische Apertur. Anhand dieser Gleichungen wird deutlich, dass es mehrere Möglichkeiten gibt, um die Feinauflösung integrierter Schaltkreise zu verbessern. Eine Reihe von Techniken wird derzeit untersucht (und zum Teil bereits eingesetzt), die trotz Anwendung *längerer* Wellenlängen eine Verbesserung der Auflösung erzielen. Bei vielen dieser Techniken müssen allerdings längere Fertigungszeiten und damit schlechtere Produktionsdurchsätze hingenommen werden. Der direkteste Weg zur Verbesserung der Auflösung führt über die Anwendung kürzerer Wellenlängen.

Zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen wird derzeit noch in erster Linie die 248-nm-Linie (die I-Linie) der Quecksilberdampfampe genutzt, mit der charakteristische Abmessungen von 0.18 bis 0.25  $\mu\text{m}$  möglich sind. Andere Verfahren beruhen auf der Anwendung von 248-nm-KrF-Excimer-Lasern. Gemäß der 2000 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)<sup>[4]</sup> war/ist die Einführung von 193-nm- (ArF) und 157-nm-Excimer-Lasern (KrCl) bis 2002 bzw. 2005 geplant. Damit wären Abmessungen von 0.13 bis 0.10  $\mu\text{m}$  zugänglich. Mehrere Techniken werden für die Erzeugung von Strukturen mit Abmessungen unterhalb von 100 nm untersucht, darunter die Röntgenlithographie ( $\lambda < 1 \text{ nm}$ ), mit der kritische Abmessungen von bis zu 70 nm möglich sind,<sup>[5]</sup> und die Extrem-UV-Lithographie ( $\lambda \approx 13 - 4.5 \text{ nm}$ ), die kritische Abmessungen von 70 bis 30 nm zulässt.<sup>[6]</sup> Bei diesen Wellenlängen tritt allerdings eine Reihe von Problemen auf, z. B. bei der Strahlfokussierung und der Suche nach geeigneten Masken- und Photolackmaterialien.

Nicht nur der Abstand zwischen den Chipkomponenten muss miniaturisiert werden, sondern parallel dazu auch die Dicke der einzelnen Bauelemente. Besonders schwierig gestaltet sich die Miniaturisierung im Bereich der FET-Polysilicium-Gates, die in den heute verwendeten integrierten Schaltkreisen durch eine ca. 3 nm dicke Schicht aus thermisch gewachsenem Oxid vom Leitungskanal isoliert sind. Für eine weitere Miniaturisierung müsste auch diese Oxidschicht dünner gemacht werden, allerdings wurde gezeigt,<sup>[7]</sup> dass die Isolierung ab einer Dicke von 1.2 nm unwirksam wird. Den Vorgaben der ITRS zufolge sollten solche Abmessungen etwa im Jahr 2012 erreicht sein – danach bedarf es zur Weiterentwicklung von integrierten Schaltkreisen neuer dielektrischer Materialien. Die gegenwärtige Forschung konzentriert sich auf Metalloxide (insbesondere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{HfO}_2$ ) als Gate-Materialien mit niedrigen Dielektrizitätswerten.<sup>[8]</sup>

Mit zunehmender Miniaturisierung der Komponenten muss auch die Verdrahtung verkleinert werden. Interkonnektoren bestehen aus einer Al/Cu-Legierung und sind durch ein  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikum voneinander abgeschirmt. Ein großes Problem bei diesen Systemen ist die Elektromigration: Ein

Strom, der durch einen Draht (oder einen Interkonnektor) fließt, überträgt einen Teil seines Impulses auf die Metallatomrümpfe, insbesondere im Bereich von Korngrenzen oder anderen Defektstellen im Gitter. Bei den hohen Stromdichten, die in sehr dünnen Leiterbahnen auftreten, können im Laufe der Zeit Löcher in der Leiterbahn entstehen oder es kann zu Rissen im umgebenden Dielektrikum kommen, sodass Metall aus dem Draht herausgelöst wird.<sup>[9]</sup> Beide Effekte können zu einem Ausfall der Leiterbahn führen. Der wichtigste Faktor, der die Elektromigration beeinflusst, ist die Temperatur. Ein hoher Widerstand in der Leiterbahn (aufgrund von Korngrenzen, Korndefekten oder fehlgeordneten Körnern) und die damit verbundene starke Widerstandserwärmung führt zu einer starken Elektromigration. Darüber hinaus haben viele der zur Isolierung der Leiterbahnen eingesetzten Dielektrika sehr niedrige Wärmeleitwerte, sodass die Wärme schlecht abgeführt wird. Mit der Verwendung von Kupfer, das weit weniger anfällig für Elektromigration ist als Aluminium,<sup>[10]</sup> dürfte ein Teil des Problems zu lösen sein. Allerdings ist Kupfer, zumindest mit den derzeit gebräuchlichen Techniken, schwieriger zu verarbeiten. Weitere Nachteile wären die schlechte Adhäsion von Kupfer auf einem Substrat und die Diffusion von Kupferatomen in das Halbleitermaterial. Um dies zu vermeiden, kann vor der Metallisierung eine zusätzliche Schicht aufgetragen werden, die als Diffusionsbarriere und Adhäsionsvermittler wirkt.<sup>[11]</sup>

Eine weitere Einschränkung bei der Miniaturisierung von Halbleiterstrukturen tritt infolge von Tunneleffekten auf. Wenn der Abstand zwischen den Komponenten schrumpft, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass der Strom nicht durch einen „normalen“ Leitungsprozess zwischen den Komponenten fließt, sondern tunnelt – letztendlich führt dies zu einer fehlerhaften Datenverarbeitung. Die Entwicklung von dielektrischen Isolatoren mit hohen  $k$ -Werten, ein Beispiel ist SiLK,<sup>[12]</sup> sollte die Funktionslebensdauer konventioneller Schaltkreise verlängern. Auch die Anwendung hochwertiger lithographischer Verfahren zur Minimierung der Rauigkeit von Kanten und anderen Strukturen dürfte dazu beitragen, die unerwünschten Tunneleffekte zwischen dicht benachbarten Komponenten zu minimieren.

Auch wenn man davon ausgeht, dass die Verfahren zur Fertigung integrierter Schaltkreise weiter optimiert werden, bleibt die Tatsache bestehen, dass man mit den heutigen Materialien und Verfahren in nicht allzu ferner Zukunft an eine fundamentale Grenze stößt. Diese Gewissheit zwingt uns zur Suche nach Alternativen. Anstatt konventionelle Komponenten zu miniaturisieren, untersucht man daher zunehmend die kleinsten Bauelemente, die für einen Einsatz in der Elektronik infrage kommen: Einzelmoleküle und kleine Molekülaggregate.

### 1.3. Die Definition einer molekularen Elektronik<sup>[13, 14]</sup>

Da die Größe der Bauelemente von integrierten Schaltungen nach dem Moore'schen Gesetz abnimmt, dürfen wir annehmen, dass der ultimative Schaltkreis auf der molekularen oder atomaren Ebene konstruiert sein wird. Feynman äußerte diese Vision bereits 1959 in einem Vortrag:

„I don't know how to do this on a small scale in a practical way, but I do know that computing machines are very large; they fill rooms. Why can't we make them very small, make them of little wires, little elements—and by little, I mean little. For instance, the wires should be 10 or 100 atoms in diameter, and the circuits should be a few thousand angstroms across ... there is plenty of room to make them smaller. There is nothing that I can see in the physical laws that says the computer elements cannot be made enormously smaller than they are now. In fact, there may be certain advantages.“<sup>[15]</sup>

Derzeit ist es rein technisch nicht möglich, Atome einzeln zu positionieren – wie aber sieht es mit Molekülen aus? Können wir die Position von einzelnen Molekülen oder Molekülaggregaten manipulieren und sie dazu bringen, etwas Nützliches zu tun? Können wir die intrinsischen elektronischen Eigenschaften von Molekülen nutzen, um konventionelle Bauelemente zu ersetzen? Diese Fragen zu beantworten, ist Aufgabe der molekularen Elektronik.

Molekulare Elektronik kann definiert werden als eine Technologie, die einzelne Moleküle, kleinere Gruppen von Molekülen, Kohlenstoffnanoröhren oder nanoskalige metallische oder halbleitende Drähte zum Ausführen von elektronischen Funktionen nutzt.<sup>[16]</sup> Bisweilen wurde die Definition der molekularen Elektronik auf die ausschließliche Anwendung von Einzelmolekülen eingeschränkt, doch ist dieser Ansatz viel zu eng gefasst. Ausgehend von der allgemeineren Definition kann jedes Bauelement, dessen Funktion auf einer molekularen Eigenschaften beruht, als ein molekulares elektronisches Bauelement aufgefasst werden. Damit ein molekulares System jedoch als Bauelement betrachtet werden kann, muss es eine Reihe von Bedingungen erfüllen.

Das einfachste Bauelement, das wir uns vorstellen können, ist der Schalter. Das gemeinsame Merkmal von Schaltern ist ihre Bistabilität, d.h. das Auftreten eines „AN“- und eines „AUS“-Zustandes. Ein molekularer Schalter muss ähnlich funktionieren: Im AN-Zustand muss der Schalter entweder selbst eine bestimmte Funktion ausüben oder er muss das Funktionieren eines anderen Bauelements ermöglichen. In AUS-Stellung muss die Funktion vollständig ausgeschaltet sein. Vor allem darf der Schalter nicht spontan seinen Zustand ändern, sondern muss so lange in der eingestellten Position bleiben bis diese absichtlich verändert wird. Die Entwicklung eines molekularen Schalters ist vielleicht der mit Abstand wichtigste Beitrag zur Entwicklung von molekularen Ersatzkomponenten für konventionelle integrierte Schaltkreise.

Ein funktionsfähiger molekularer Schalter muss eindeutig adressierbar sein, d.h., er muss in der räumlichen Position bleiben, in der er platziert wurde und er muss von den umgebenden Schaltern unterscheidbar sein. Mit den derzeitigen Methoden ist es allerdings schwierig, Moleküle wunschgemäß zu platzieren. Zwar wurde die exakte Positionierung von Einzelatomen und Einzelmolekülen beschrieben,<sup>[17]</sup> allerdings wurde nicht untersucht, wie sich die Langzeitdiffusion der Moleküle verhindern lässt. Befassten sich diese Studien mit der Bewegung und Positionierung von beweglichen Molekülen auf einer Oberfläche, so muss für das Funktionieren eines molekularen Bauelements das Molekül an seinem zugewiesenen Platz bleiben (und voraussichtlich Teil

einer bestimmten Anordnung sein), um eine gezielte Adressierung zu ermöglichen. Ein weiteres wichtiges Kriterium dafür, ob ein molekulares System für eine Anwendung in der molekularen Elektronik infrage kommt, ist seine chemische Stabilität. Hierbei muss das Langzeitverhalten von molekularen Bauelementen unter unterschiedlichsten Bedingungen bekannt sein. Ein Molekül, das sich bei erhöhten Temperaturen zersetzt, ist sicher kein guter Kandidat für einen Einsatz in molekularelektronischen Bauelementen. Das Molekül muss ferner gegenüber Molekülen vom gleichen Typ unreaktiv sein, eine Voraussetzung, die insbesondere für Anwendungen in der Ladungsspeicherung oder bei redoxaktiven Molekülen gilt. Schlecht „isolierte“ Moleküle würden Elektronen austauschen und somit gespeicherte Information verwischen. Auch Moleküle, die durch irreversiblen Elektronentransfer reagieren, sind für molekularelektronische Bauelemente ungeeignet, da die reversible Ladungsübertragung zwischen Komponenten gerade den Kern der molekularen Elektronik ausmacht.

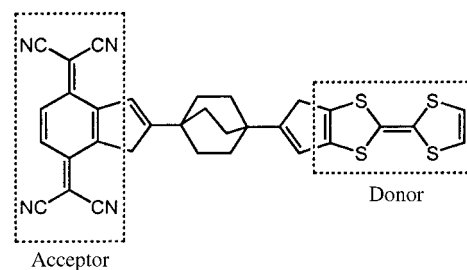
Ein Molekül, das eine nützliche Funktion ausführen kann, ist noch lange kein molekulares elektronisches Bauelement. Es muss sowohl auf der mikroskopischen Ebene als auch für den Input aus der makroskopischen Welt einen Weg geben, um mit dem Bauelement zu kommunizieren. Als Voraussetzung hierfür muss es eine Möglichkeit geben, das Bauelement zu „verdrahten“. Es muss Information austauschen, Zustände auf andere molekularelektronische Einheiten übertragen und über eine Schnittstelle mit den makroskopischen Bauelementen verbunden sein. Die Forschung auf diesem Gebiet hat gerade erst begonnen.

## 2. Ansätze zur Entwicklung molekularer Bauelemente

### 2.1. Historische Anfänge: Molekulare Gleichrichter

Die ersten theoretischen und experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der molekularen Elektronik gehen auf Aviram und Ratner zurück, die in den 70er Jahren mit der Herstellung und Charakterisierung von Donor-Acceptor(D-A)-Verbindungen begannen. Wenn auch einige der damaligen Ergebnisse später revidiert werden mussten, bilden diese Arbeiten aus historischer Sicht den ersten wichtigen Ansatz zur Erklärung von elektronischen Phänomenen auf molekularer Ebene.

Anhand von Untersuchungen an organischen Analoga von p-n-Übergängen schlossen Aviram und Ratner,<sup>[18]</sup> dass solche Moleküle als molekulare Gleichrichter infrage kommen. Rechnungen ergaben, dass das D-A-Molekül **1**, das einen Tetrathiafulvalen-Donor und einen Tetracyanquinodimethan-Acceptor enthält, als Gleichrichter wirken sollte (Abbildung 6). Das Funktionsprinzip soll anhand des Energiediagramms in Abbildung 7 erläutert werden: Bei einer positiven Vorspannung (Abbildung 7b) wird zunächst unter Abgleich der Metallniveaus mit dem Acceptor-LUMO (II) Ladung von der Kathode auf den Acceptor übertragen (in Abbil-



1

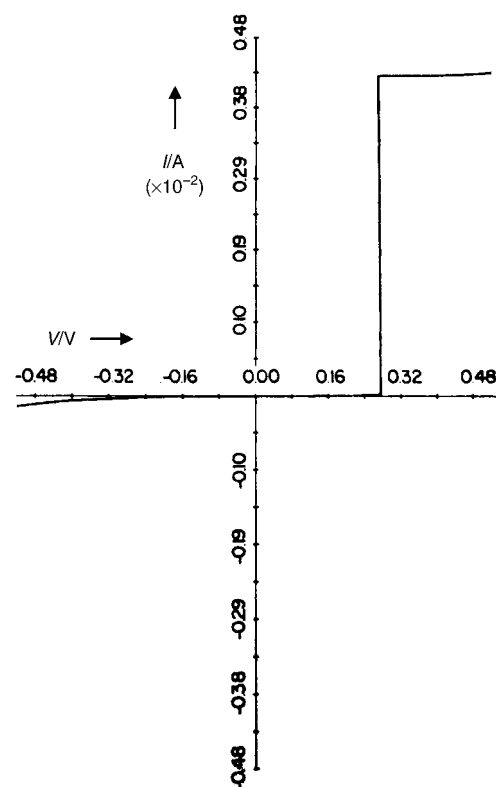


Abbildung 6. Berechnete  $I/V$ -Kennlinie von **1**. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [18].

dung 7b mit „A“ gekennzeichnet). Zwischen Acceptor und Donor fließt nur dann Ladung, wenn die anodischen Metallniveaus ausreichend abgesenkt sind, um die Ladungsübertragung vom Donor-HOMO (III) zum Metall zu ermöglichen („C“ in Abbildung 7b). Der Tunnelprozess vom Acceptor-LUMO (II) zum Donor-HOMO (III) ist irreversibel („B“ in Abbildung 7b). Insgesamt verläuft der Prozess bei einer niedrigen Schwellenspannung, da die Energieniveaus des Moleküls und die Fermi-Energie  $E_F$  des Metalls anfangs sehr nahe beieinander liegen und passend konfiguriert sind.

Bei negativer Vorspannung (Abbildung 7c) müssen zwei Mechanismen betrachtet werden. Im einen Fall muss die Fermi-Energie der mit dem Acceptor verbundenen Elektrode unter die Energie des Acceptor-HOMO (I) abgesenkt werden, damit Ladung von I auf das Metall übertragen werden kann (dies ähnelt dem Prozess bei positiver Vorspannung). Dadurch können Elektronen von III nach I tunneln, und die Defektstelle in III wird anschließend durch Ladungsüber-



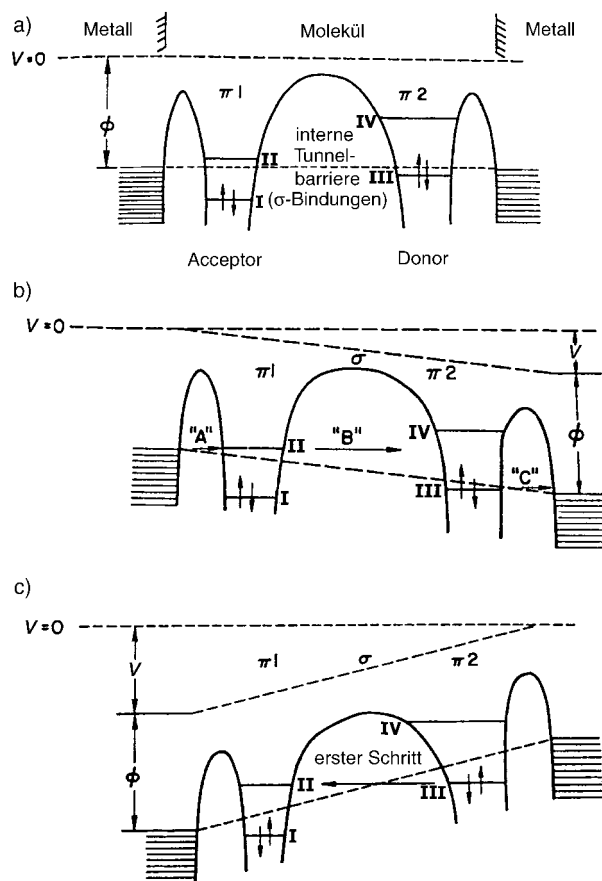
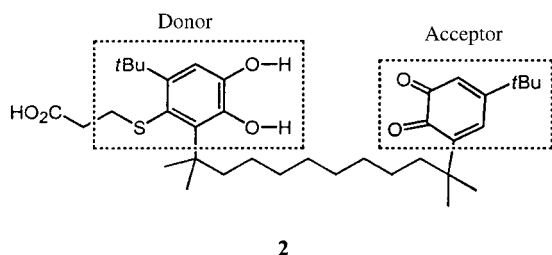


Abbildung 7. a) Energieleveldiagramm von **1**, angeordnet zwischen zwei Metallelektroden bei positiver (b) und negativer Vorspannung (c).  $\phi$  = Fermi-Energie,  $V$  = Vorspannung. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [18].

tragung von der Donor-verbundenen Elektrode wieder aufgefüllt. Der zweite Mechanismus beginnt mit einem internen Tunneln von III nach II. Anschließend kann Ladung von II auf das Metall und vom Metall auf III übertragen werden. Jeder dieser beiden Mechanismen erfordert eine deutlich höhere Schwellenspannung als bei positiver Vorspannung: Auf diesen unterschiedlichen Schwellenspannungen beruht der Gleichrichtungseffekt solcher Moleküle.

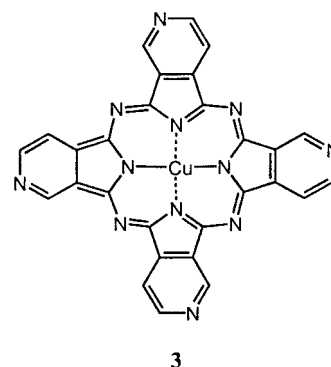
Einer der ersten Ansätze zum experimentellen Nachweis der Gleichrichtungswirkung eines Moleküls geht auf Aviram et al. zurück, die die  $I/V$ -Kennlinie einer Monoschicht des Semichinons **2** mithilfe einer Rastertunnelmikroskopie (STM)-Spitze aufzeichneten.<sup>[19]</sup> Hierzu wurden die Moleküle in Form einer selbstorganisierten Monoschicht auf einer flachen Goldoberfläche immobilisiert, die Bewegung der STM-Spitze angehalten und der Stromfluss bei variabler



Spannung gemessen. Die Ergebnisse deuteten auf einen Gleichrichtungseffekt hin, da bei negativer Vorspannung der STM-Spitze ein effektiver Stromfluss beobachtet wurde, der bei positiver Vorspannung verschwand. Die Catecholeinheit in **2** wirkt als Donor, die Chinoneinheit als Acceptor. Bei negativer Vorspannung der Spitze (d.h. Spitze negativ, Oberfläche positiv geladen) kann ein Elektron von der STM-Spitze zur Chinoneinheit und von der Catecholeinheit zur Oberfläche fließen. Durch einen Protonentransfer von der Catecholeinheit zur Chinoneinheit bilden sich unter Aufhebung des Dipolmoments Semichinonradikale. Da viele organische Leiter ebenfalls ein partiell ungefülltes HOMO aufweisen, wurde vermutet, dass die Semichinoneinheit leitfähig ist und einen besseren Stromfluss durch das Molekül ermöglichen sollte. Allerdings ist die relative Lage der molekularen Energieniveaus bei positiver Vorspannung der STM-Spitze ungünstig, sodass kein nennenswerter Stromfluss stattfindet.

So vernünftig diese Befunde zunächst auch erschienen, wurden sie dennoch angezweifelt und mussten schließlich widerrufen werden.<sup>[20]</sup> Aviram selbst fand heraus, dass die Systeme sich auch in Abwesenheit der D-A-Moleküle ähnlich verhielten. Darüber hinaus gab es Hinweise, dass die STM-Spitze direkten Kontakt zur Oberfläche hatte. Dies verdeutlicht die experimentellen Schwierigkeiten, die zumindest in der Anfangsphase der Forschungen auf diesem Gebiet auftraten.

Einen weiteren Ansatz, den Gleichrichtungseffekt eines Moleküls nachzuweisen, beschrieben Pomerantz et al.<sup>[21]</sup> Eine Oberfläche aus hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) wurde angesäuert und durch Verknüpfung mit dem basensubstituierten Kupfer-Phthalocyanin **3** modifiziert.



Ergebnisse aus winkelabhängigen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen deuteten darauf hin, dass die Moleküle offenbar durch ein oder zwei der peripheren Stickstoffatome in **3** in einem Winkel an die Oberfläche gebunden sind. Die STM-Spitze wurde entlang der Oberfläche bewegt und die Substratvorspannung in weniger als 100 ms von +1.2 V nach -1.2 V durchfahren. Mit reinem HOPG oder mit HOPG, das nur angesäuert, aber nicht mit **3** modifiziert war, ergaben sich relativ symmetrische  $I/V$ -Kennlinien mit einem in Gleichung (3) definierten maximalen Asymmetrieverhältnis  $R \leq 2$ .

$$R = \frac{|I(-V)|}{|I(+V)|} \quad (3)$$

Mit HOPG/3 wurde bei einer Substratvorspannung von  $-1.2\text{ V}$  ein starker Stromfluss gemessen. Das Asymmetrieverhältnis lag zwischen 10 (über 60 % der Oberfläche) und 40 oder größer (über 10 % der Oberfläche). Die Daten weisen auf einen starken Gleichrichtungseffekt hin, der vermutlich auf die Anwesenheit von **3** zurückzuführen ist. In Kontrollexperimenten wurde ein *n*-Alkylthiol mit Amin-Endgruppen ( $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ) oder ein Dichinon-haltiges Aminthiol an eine angesäuerte HOPG-Oberfläche gebunden: Die  $I/V$ -Kennlinien waren mit den Kennlinien der nichtmodifizierten HOPGs identisch.

Es ist klar ersichtlich, dass der für D-A-Moleküle vorgeschlagene Gleichrichtungsmechanismus für das HOPG/3-System nicht gelten kann. Es weist keine besonderen Donor-Acceptor-Eigenschaften auf, und **3** ist anders als die zuvor behandelten Moleküle symmetrisch. Um einen näheren Einblick zu erhalten, wurde mit UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) die Zustandsdichte (DOS) der Graphitoberfläche vor und nach der Belegung mit **3** untersucht. Die UPSpektren des angesäuerten Graphits mit und ohne **3** sowie das entsprechende Differenzspektrum sind in Abbildung 8 gezeigt. Aus dem Differenzspektrum ergeben sich die besetzten

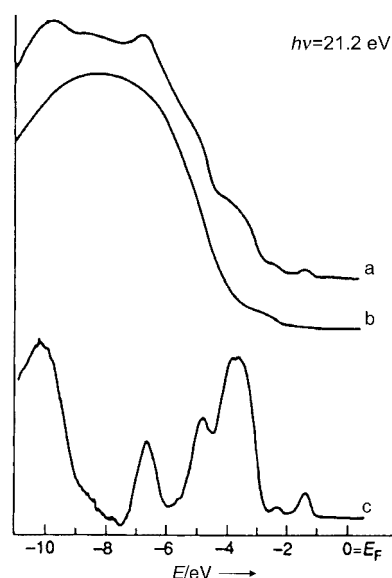


Abbildung 8. UPSpektren von a) angesäuertem HOPG, oberflächenmodifiziert mit **3**, und b) angesäuertem HOPG ohne **3**; c) Differenzspektrum ( $a - b$ ). Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [21].

Energieniveaus/Zustandsdichten von **3** unterhalb der Fermi-Energie des HOPG, und man erkennt ein Maximum bei ca.  $-1.3\text{ V}$ . Die entsprechenden UPSpektren der Kontrollmoleküle zeigen dagegen bis mehrere eV unterhalb von  $E_F$  keine charakteristischen Banden. Aus den in Abbildung 9 gezeigten Differenzspektren geht hervor, dass bei einer negativen Substratvorspannung von ca.  $-1.3\text{ V}$  die Fermi-Energie der STM-Spitze und das Maximum der Zustandsdichte in Resonanz sind – eine Voraussetzung für das Auftreten von Tunnelprozessen. Die Ergebnisse belegen, dass die Gleichrichtungseigenschaften auf das Molekül zurückzuführen sind.

Aufbauend auf den Arbeiten von Martin et al.<sup>[22]</sup> untersuchten Metzger et al.<sup>[23]</sup> Langmuir-Blodgett(LB)-Filme von

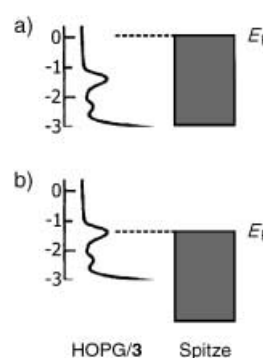
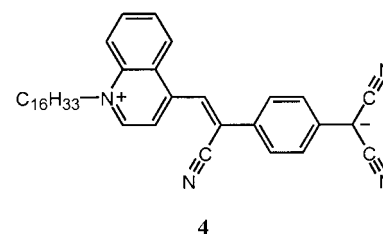
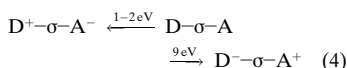


Abbildung 9. Lage der Zustandsdichte von HOPG/3 und der Fermi-Energie der STM-Spitze bei Substratvorspannungen von a)  $0\text{ V}$ , b) ca.  $-1.3\text{ V}$ .

$\gamma$ -(*n*-Hexadecyl)chinoliniumtricyanidinmethanid (**4**) zwischen zwei Metallelektroden; es wurde ein ausgeprägter Gleichrichtungseffekt beobachtet. **4** ist zwar auch ein Donor-



Acceptor-Molekül, unterscheidet sich aber in einem wichtigen Punkt von dem System, das Aviram und Ratner untersucht hatten. Als wesentlicher Unterschied ist in **4** die Chinolinium-Donoreinheit und die Tricyanidinmethanid-Acceptoreinheit über eine  $\pi$ -Brücke verbunden. Eine Hexadecylkette erleichtert die Bildung der LB-Filme (Abbildung 10). Eine Kopf-Schwanz-Anordnung stellte sich als die stabilste Anordnung in den LB-Filmen heraus. Die von Aviram und Ratner untersuchten Donor-Acceptor-Moleküle waren im Grundzustand neutral und konnten selektiv in Zwitterionen überführt werden [Gl. (4)].



Bis zu den Arbeiten von Metzger et al. bestand Unklarheit über die Natur von **4**. Es wurde angenommen, dass im Grundzustand eine Mischung aus zwitterionischen und neutralen Molekülen vorliegt und ein intramolekularer Elektro-

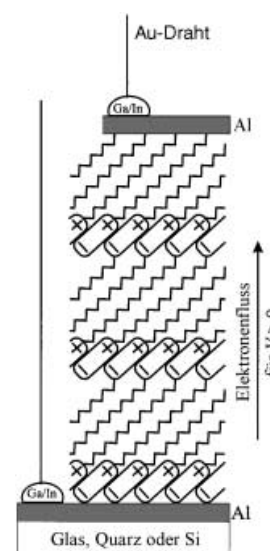


Abbildung 10. Struktur eines LB-Films von **4** auf Aluminium. Die Filme mit einer und vier Monoschichten weisen gleiche Molekülerorientierungen auf.



nenstransfer maßgeblich an den beobachteten Gleichrichtungsseigenschaften beteiligt ist.

Metzger et al. brachten LB-Filme von **4** auf Aluminiumbeschichtetem Quarz auf und dampften bei einer konstanten Filmtemperatur von 77 K eine zweite Aluminiumschicht auf (Abbildung 10). Die Verbindung zum Metallkontakt wurde durch ein Ga/In-Eutektikum oder durch eine Ag-Paste hergestellt. Abbildung 11 zeigt die  $I/V$ -Kennlinien zweier

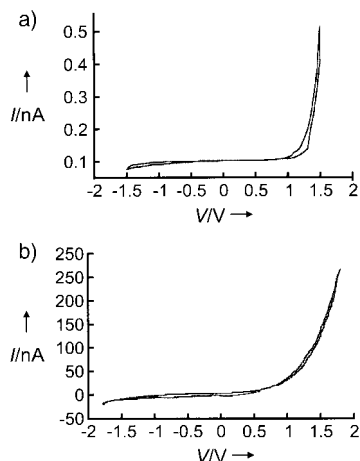


Abbildung 11.  $I/V$ -Kennlinien zweier unterschiedlicher Anordnungen von LB-Filmen: a) Ga/In-Eutektikum | Al(100 nm) | 1 LB-Monoschicht | Al(100 nm) | Ga/In-Eutektikum; b) Ga/In-Eutektikum | Al(100 nm) | 4 LB-Monoschichten | Al(100 nm) | Ga/In-Eutektikum. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [23].

unterschiedlicher Experimente mit **4**. In einem ersten Experiment wurde eine einzelne Monoschicht von **4** zwischen zwei Al-Elektroden untersucht. Das Gleichrichtungsverhältnis  $RR$  („rectification ratio“ – identisch mit dem Asymmetrieverhältnis bei Aviram und Ratner) betrug bei dieser Probe etwa 40 (Abbildung 11a). Ein analoges Experiment mit vier LB-Monoschichten zwischen zwei Al-Elektroden ergab einen  $RR$ -Wert von  $>10$  (Abbildung 11b).

Unter Berücksichtigung der Struktur des LB-Films (Abbildung 10) kann ein Gleichrichtungsmechanismus vorgeschlagen werden. Im Aviram-Ratner-Modell wird durch einen Elektronentransfer zu/von den Metallelektroden auf ein im Grundzustand neutrales Molekül ein Zwitterion erzeugt (Abbildung 12a, Durchlassvorspannung), das durch Intervallenztransfer (IVT) wieder in seine Neutralform zurückkehren kann. Insgesamt findet dabei ein Elektronentransfer vom Acceptor zum Donor statt. Wird der Prozess in einem Zwitterion wie **4** ausgelöst, so findet bei Durchlassvorspannung zunächst der Intervallenztransfer unter Bildung eines Neutramoleküls statt (Abbildung 12b, links) und anschließend der Elektronentransfer zu/von den Elektroden unter Regenerierung des Zwitterions. Der Gesamtprozess ist auch hier eine Elektronenübertragung vom Acceptor zum Donor. Worauf der Unterschied der  $I/V$ -Kennlinien bei Anordnungen mit einer und vier LB-Schichten beruht (Abbildung 11a, b), ist nicht eindeutig geklärt. Es wurde vorgeschlagen, dass der größere Stromfluss in der dickeren Schicht auf Defektstellenleitung zurückzuführen ist.<sup>[24]</sup>

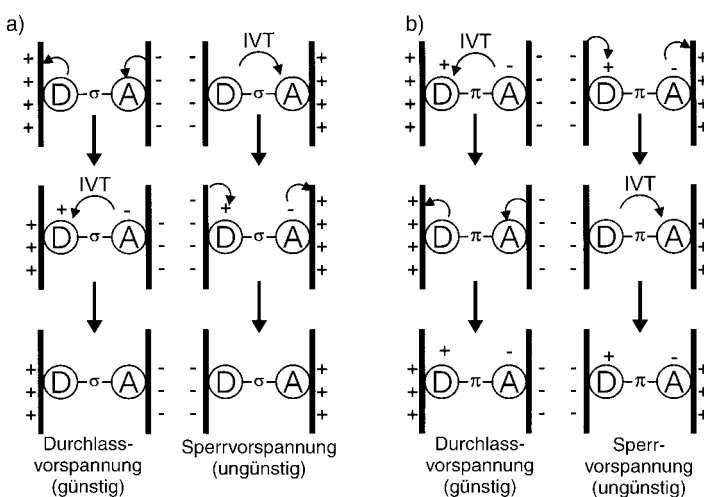


Abbildung 12. a) Aviram-Ratner-Modell für neutrale D-σ-A-Moleküle; b) modifiziertes Modell für zwitterionische  $D^+-\pi-A^-$ -Moleküle.

## 2.2. Molekulare Drähte

Die Möglichkeit zur Verdrahtung ist eine essenzielle Voraussetzung für einen Einsatz von molekularen elektronischen Bauelementen. Um Moleküle untereinander oder mit einem makroskopischen Bauelement zu verbinden, benötigt man Drähte im molekularen Maßstab. In erster Linie konzentriert sich die gegenwärtige Forschung zu molekularen Drähten auf lineare konjugierte Oligomere.

Konjugierte Oligomere sind proleitende Materialien,<sup>[25, 26]</sup> die durch Oxidation oder Reduktion in Leiter überführt werden. Polythiophen etwa, ein schlechter Leiter, kann durch Oxidation in eine kationische, leitende Polythiopheniumspezies überführt werden, die ein unvollständig besetztes HOMO und eine leicht modifizierte Bandstruktur mit Mid-Gap-Niveaus aufweist (Abbildung 13). Die relative Leitfähigkeit

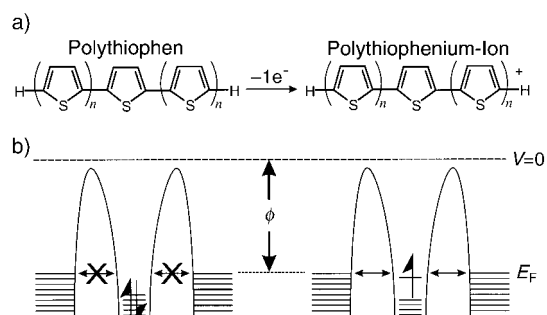
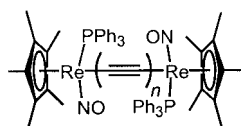


Abbildung 13. a) Umwandlung eines Proleiters (Polythiophen) in einen Leiter (Polythiophenium-Ion) durch Oxidation; b) vereinfachte Energieniveaudiagramme eines Proleiters (links) und eines Leiters (rechts) zwischen zwei Metallelektroden.

von Thiophenoligomeren lässt sich auf ähnliche Weise erklären. Paare aus Leiter und Proleiter können sich in der molekularen Elektronik zwar als nützlich erweisen, die dazu erforderliche Oxidation, Reduktion oder Dotierung ist allerdings mit wesentlichen Nachteilen verbunden. Neuere Arbeiten über metallhaltige Kohlenstoffketten oder Porphyrin-



5

arrays zeigen eine Möglichkeit auf, diese Einschränkungen zu umgehen.

Gładysz et al.<sup>[27]</sup> synthetisierten eine Reihe von metallterminierten Kohlenstoffketten **5** mit bis zu zehn Alkynleinheiten ( $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Re}$ ,

$n \leq 10$ ). Die Cyclovoltammogramme drei solcher Verbindungen sind in Abbildung 14a gezeigt: Beim kürzeren  $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_2\text{Re}$  werden zwei Einelektronenoxidationen beobachtet. Bei längeren Ketten ( $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{Re}$  und  $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Re}$ ) werden die Oxidationen zunehmend irreversibel. Abbildung 14b fasst die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen der gesamten Reihe von  $n=2$  bis 10 zusammen. Das Auftreten einer einzigen Oxidationsstufe bei  $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_{10}\text{Re}$  (vermutlich eine Zweielektronenoxidation) deutet darauf hin, dass die Metallzentren bei dieser Kettenlänge als isoliert aufzufassen sind und entlang der konjugierten Brücke keine Elektronen mehr austauschen. Zwar wurde das elektrische Verhalten dieser Moleküle in einer elektrodenverknüpften Anordnung bislang nicht untersucht, die Ergebnisse lassen allerdings nicht den Schluss zu, dass sie als molekulare Drähte infrage kommen.

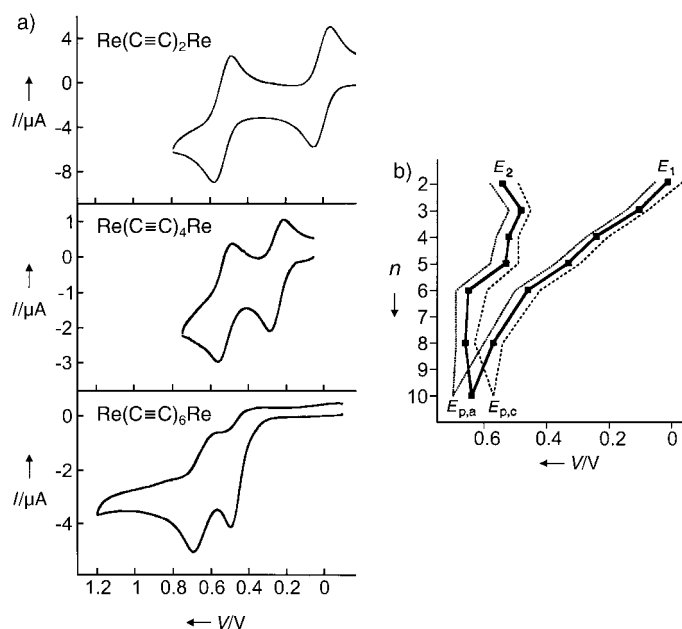
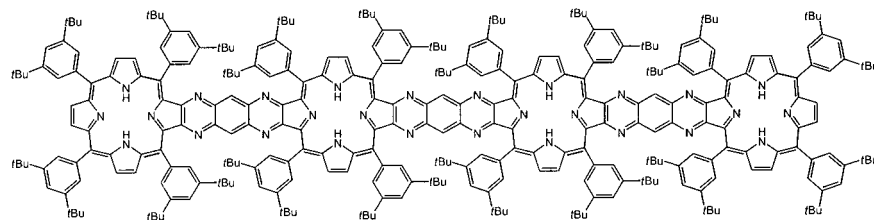
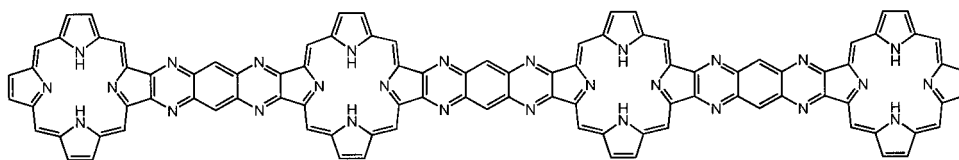


Abbildung 14. a) Cyclovoltammogramme von **5** ( $10^{-5}\text{ M}$ ,  $0.1\text{ M Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Pt-Arbeits- und Gegenelektrode, Potential gegen Pseudoreferenzelektrode aus Ag-Draht, Vorschubgeschwindigkeit  $100\text{ mV s}^{-1}$ , Ferrocen  $0.46\text{ V}$ ); b) Ergebnisse der CV-Messungen für  $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{Re}$  bis  $\text{Re}(\text{C}\equiv\text{C})_{10}\text{Re}$ .  $E_1$ ,  $E_2$  = erstes bzw. zweites Oxidationspotential;  $E_{p,c}$ ,  $E_{p,a}$  = kathodisches bzw. anodisches Peakpotential. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [27].

Crossley und Burn synthetisierten lineare oligomere Porphyrinarrays wie **6** als mögliche molekulare Drähte.<sup>[28, 29]</sup> Um das Anwendungspotenzial solcher Verbindungen einschätzen zu können, wurden mehr als 100 Systeme dieses Typs (u. a. **7**) mit theoretischen Methoden untersucht.<sup>[30]</sup> Die Rechnungen ergaben, dass die Eigenschaften molekularer Drähte auf Porphyrinbasis durch die Gerüstsubstituenten, die verbrückenden Einheiten (1,4,5,8-Tetraazaanthracen in **6** und **7**) und die An- oder Abwesenheit von Metallionen über einen



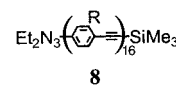
6



7

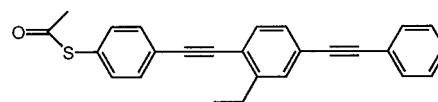
breiten Bereich justierbar sein sollten. Ihre elektronischen Eigenschaften werden durch das Ausmaß der  $\pi$ -Delokalisierung bestimmt. In  $\pi$ -Systemen mit diskreten Einfach- und Doppelbindungen sind die Elektronen stärker lokalisiert als in Systemen, bei denen die formalen Einfach- und Doppelbindungen ähnlich lang sind. In nichtkonjugierten Systemen können die Moleküle schlecht über ihre Elektronen „kommunizieren“. Konjugierte Moleküle ermöglichen dagegen einen langreichweitigen Austausch und sind als Materialien für molekulare Drähte interessant. Diese theoretischen Studien bilden die wichtige Grundlage zum Verständnis der experimentellen Eigenschaften solcher Verbindungen.

Eine Vielzahl von Arbeiten widmet sich dem elektronischen Verhalten von Oligo(phenylethynylen). Tour et al. gelang die Synthese von **8**, der mit  $128\text{ Å}$  längsten Verbindung dieses Typs.<sup>[31, 32]</sup> Das Leitungsverhalten von **8** wurde bislang zwar nicht untersucht, allerdings liegen Ergebnisse zum Leitungsverhalten verwandter kürzerer Moleküle vor.



8

Bumm et al.<sup>[33, 34]</sup> untersuchten mit STM die Leitfähigkeit einzelner molekularer Drähte aus **9**, eingeschlossen in einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM) aus Dodecanthiolat (DT). Durch Entschützen der Thiolgruppe in **9** zum ent-



9

sprechenden Thiol **9'** in Gegenwart der kristallinen SAM wurden einzelne (oder zumindest wenige) Moleküle an fehlgeordneten Stellen der SAM an die Au(111)-Oberfläche gebunden (Abbildung 15a). Die STM-Bilder zeigen helle,

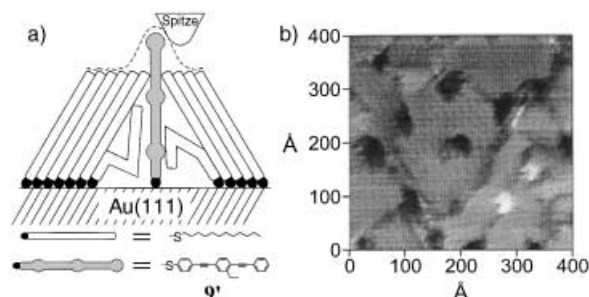


Abbildung 15. a) Einbau von **9'** in eine fehlgeordnete Domänengrenze einer DT-SAM. Die unterbrochene Kurve zeigt den Abtastbereich der STM-Spitze. b) STM-Bild der in a) gezeigten Anordnung: Einzelne Moleküle **9'** erscheinen als helle Bereiche mit ähnlicher Größe und Form. Nachdruck der Abbildung 15 b in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [33].

isolierte Bereiche an den Domänengrenzen und an Defektstellen innerhalb der DT-SAM (Abbildung 15b). Die gleichförmige Größe, Form und Orientierung deuten darauf hin, dass diese stabilen Bereiche schärfere Konturen haben als die STM-Spitze, mit der sie abgetastet wurden. Darüber hinaus bestimmten Bumm et al. die effektive Tunnelbarrierenhöhe (ATBH, „apparent tunnelling barrier height“) über DT/**9'**. Die ATBH ist ein Maß für die relative Leitfähigkeit des Films. Sie wird bestimmt, indem man die Änderung des Stromflusses in Abhängigkeit von der Positionsänderung der STM-Spitze misst ( $dI/dz$ ). Es gibt eine Reihe von Faktoren, die bei der quantitativen Bestimmung der ATBH berücksichtigt werden müssen, z. B. die mechanische Deformation des Films oder der STM-Spitze. Durch einen Abgleich der Barrierenhöhen über DT und **9'** können diese Faktoren jedoch beseitigt werden, und man erhält ein relatives Maß für die Leitfähigkeit. Es wurde festgestellt, dass die Tunnelbarriere über **9'** mindestens zweimal so hoch ist wie die über DT. Die hellen Bereiche in Abbildung 15b entstehen beim Zurückziehen der STM-Spitze von der Oberfläche. Da der Abstand zwischen STM-Spitze und Oberfläche an diesen Stellen größer ist und die Tunnelbarriere höher liegt, kann man annehmen, dass **9'** eine höhere Leitfähigkeit aufweist als DT.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Oligo(phenylenethinyle) gute Kandidaten für eine Verwendung als molekulare Drähte sind. Untersuchungen von Myrick et al.<sup>[35]</sup> scheinen jedoch das Gegenteil zu belegen: Sie zeigen, dass Monoschichten des Dithiols **10** eine Goldelektrode auf ähnliche Weise passivieren wie DT-SAMs (Abbildung 16). Wie mit anodischer Inversvoltammetrie festgestellt wurde,

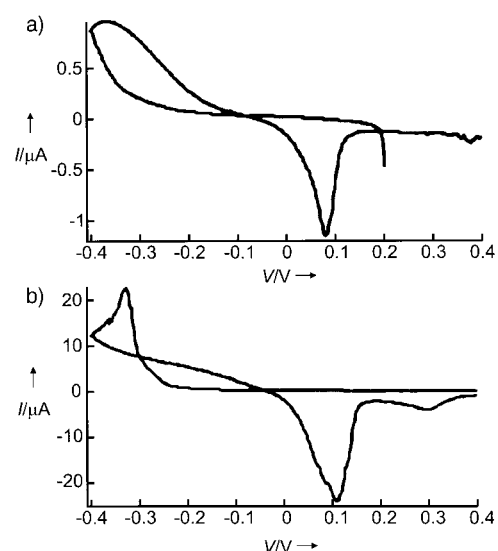
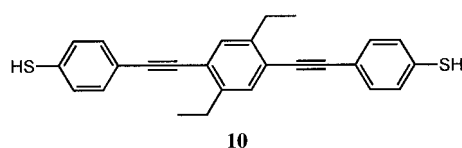


Abbildung 16. Anodisches Inversvoltammogramm von Kupfer auf einer DT-SAM-belegten Au-Elektrode (a) und einer **10**-SAM-belegten Au-Elektrode (b). Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [35].

scheidet sich Kupfer sowohl auf DT als auch auf **10** erst bei hohen negativen Potentialen ab. Auf einer reinen Goldoberfläche verläuft die Abscheidung bei ca.  $-0.1$  V. Kupferionen erfordern eine beträchtliche Überspannung, um an einer Defektstelle der DT-SAM reduziert zu werden,<sup>[36]</sup> der gleiche Effekt wird bei **10**-SAMs beobachtet. Wenngleich man nicht außer Acht lassen darf, dass für die benötigte Überspannung die relativ leichte Bildung von Kupferinseln auf **10**-SAMs eine Rolle spielen könnte, deutet die große Potentialverschiebung darauf hin, dass **10**-SAMs schlechte elektrische Leiter sind. Dies belegt auch folgendes Experiment: Durch Aufdampfen wurde zunächst Kupfer auf eine SAM aufgebracht; damit ist sichergestellt, dass die defektfreien Stellen der SAM von einer Kupferschicht überzogen sind. Die Inversvoltammogramme sowohl der DT-SAMs als auch der **10**-SAMs zeigten einen charakteristischen Stripping-Peak für Kupfer bei  $+0.1$  V. Ein Peak im DT-System bei  $+1.2$  V ist auf die Oxidation von Gold zurückzuführen, der entsprechende Stripping-Peak des Oxids liegt bei  $+0.9$  V (Abbildung 17a). Auch im Fall von **10** beobachtet man einen Peak bei  $+1.2$  V (Abbildung 17b), der allerdings sehr viel schmäler ist als der DT-Peak. Beim zweiten Durchfahren des Potentials wird der Au-Oxidationspeak sichtbar, der beim ersten Durchgang unter diesem schmalen Peak verborgen war. Ein weiterer Peak bei  $+1.4$  V wurde der Oxidation (mit nachfolgender Desorption) von **10** zugeschrieben. Um eine Zuordnung des  $+1.2$ -V-Peaks zu ermöglichen, wurde die Oberfläche mit SEM untersucht. Dazu wurde die inversvoltammetrische Messung der kupferbeschichteten **10**-SAM bei  $+0.9$  V angehalten (Punkt A in Abbildung 17b) und die Probe mit SEM untersucht. Die Aufnahmen zeigen, dass auf den **10**-SAMs Kupferinseln vorliegen. SEM-Bilder, die nach Inversvoltammetrie mit einem Potential jenseits des Peaks bei  $+1.2$  V erhalten wurden, zeigten keine Kupferinseln. Der schmale Peak bei  $+1.2$  V ist daher auf das Ablösen der

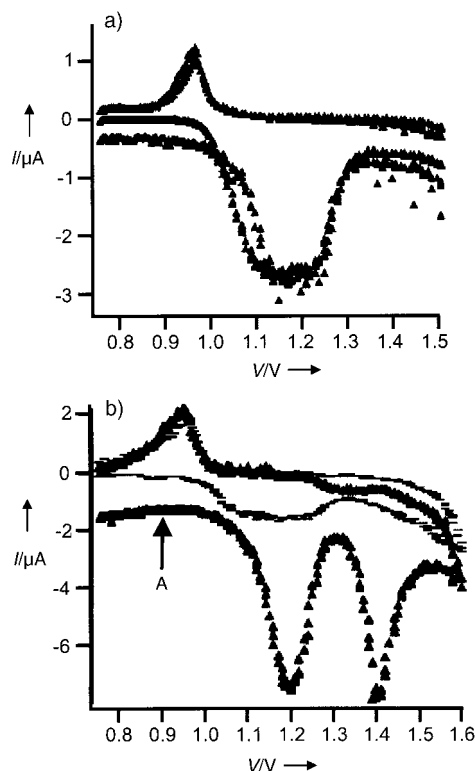


Abbildung 17. Anodisches Inversvoltammogramm von einer durch Dampfabscheidung erhaltenen Kupferschicht auf einer DT-SAM (a) und einer 10-SAM (b). Dreiecke markieren den ersten Messdurchgang, waagerechte Striche den zweiten. An der mit A markierten Stelle wurde die Messung angehalten und die Probe mit SEM abgebildet. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [35].

Kupferinseln auf der Oberfläche der defektfreien geordneten 10-SAMs zurückzuführen.

Die hohe Überspannung (1.1 V) über das Molekül (25.2 Å) bedingt eine elektrische Feldstärke von ca. 450 MV m<sup>-1</sup>. Dies lässt darauf schließen, dass ein Tunnelmechanismus vorliegt (und dementsprechend auch eine Tunnelbarriere). Das Tunneln von Ladungen durch eine 10-SAM kann entweder durch Elektronen oder durch Defektelektronen (Löcher) als Ladungsträger erfolgen. Defektelektronen müssen durch eine Barriere tunneln, deren Höhe sich aus der Differenz der Au-Fermi-Energie und dem HOMO der 10-SAM ergibt. Die Barrierenhöhe für das Tunneln von Elektronen ist gleich der Differenz der Cu-Fermi-Energie und des LUMO der 10-SAM. Die relative Höhe beider Barrieren entscheidet, welcher Ladungsträger die Ladung in erster Linie transportiert. Die Barrierenhöhe kann anhand der Überspannung abgeschätzt werden: Die Überspannung von 1.1 V entspricht ungefähr einer Barriere von 1.1 V. Die formale Oxidation von 10 erfolgt bei +1.4 V; da der Ablösepeak für Cu bei einem ähnlichen Potential von +1.2 V auftritt, kann man vermuten, dass als Hauptladungsträger Defektelektronen fungieren, die aus der Goldelektrode in das HOMO von 10 abgegeben werden. Andere Schätzungen der Barrierenhöhe anhand unabhängiger Methoden untermauern den Wert von 1.1 V. Es wurde geäußert, dass eine Barrierenhöhe von 1.1 V sich nicht mit einer möglichen Anwendung des Moleküls als Leiter verträgt. Allerdings widerspricht dieser Wert den

Voraussagen, Moleküle wie 10 seien gute Leiter. Offenbar beeinflussen die unterschiedlichen Messanordnungen (scharfe STM-Spitze oder flacher Kupferkontakt) die jeweilige elektrische Umgebung.

Die wichtigste Eigenschaft eines molekularen Drahtes ist sicher seine Leitfähigkeit: Wie effizient – zeitlich und räumlich – kann Ladung von einem Molekülende zum anderen transportiert werden? Der ideale molekulare Draht wird Ladung in kürzester Zeit über eine große Distanz transportieren. Die Prinzipien des Elektronentransfers sind ausführlich beschrieben.<sup>[37]</sup> In den meisten molekularen Einheiten verläuft der Ladungstransfer über einen Tunnelmechanismus, wobei die Geschwindigkeit des Elektronentransfers exponentiell von der zurückgelegten Entfernung abhängt. Mit Kenntnis der Entfernungsabhängigkeit des Elektronentransfers lassen sich die „Leitfähigkeiten“ unterschiedlicher Moleküle unabhängig von ihrer Länge vergleichen. Die Entfernungsabhängigkeit kann durch die experimentelle Größe  $\beta$  (die Geradensteigung bei einer Auftragung von  $\ln k_0$  gegen den Abstand) ausgedrückt werden. Die  $\beta$ -Werte für eine Reihe von konjugierten Oligomersystemen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Insbesondere für *n*-Alkan-Ketten wurden Korrelatio-

Tabelle 1. Abklingkonstanten  $\beta$  molekularer Wiederholungseinheiten.

Wiederholungseinheit	$\beta_{\text{ber.}} [\text{\AA}^{-1}]$	$\beta_{\text{exp.}} [\text{\AA}^{-1}]$	Lit.
Oligophenylenvinyl <sup>[a]</sup>		0.06	[46]
Oligophenylethynyl		0.36	[110]
Oligoporphyrin 6	0.045		[111]
Polyen	0.078		[112]
Alkyl		0.85	[113]

[a] Eine bis vier Monomereinheiten.

nen zwischen den  $\beta$ -Werten (für Einelektronenübergänge) und den relativen Leitfähigkeiten von Übergängen mit der Dicke von Einzelmolekülen aufgestellt (von Majda et al.<sup>[38, 39]</sup> sowie Rampi und Whitesides et al.<sup>[40–42]</sup> unter Verwendung der Anordnung: Metall|Molekül|Quecksilbertropfen und von Frisbie und Wold<sup>[43]</sup> mithilfe von Kraftmikroskopie). Diese Ansätze klären nicht jede Frage, die sich bei der Verdrahtung von molekularen Bauelementen ergibt, sie weisen aber auf einige wichtige Eigenschaften von molekularen Drähten hin.

Der  $\beta$ -Wert eignet sich nur begrenzt dafür, das Verhalten von molekularen Drähten einzuschätzen. Die exponentielle Entfernungsabhängigkeit des Elektronentransfers deutet auf einen einzelnen, nichtadiabatischen Transfer durch einen Superaustausch(Tunnel)-Mechanismus hin. Demgegenüber berichteten u. a. Davis et al. über Systeme mit einer schwachen Entfernungsabhängigkeit der Elektronentransfargeschwindigkeit.<sup>[44]</sup> Hierzu wurden die Energien von Donor und Acceptor exakt auf die Energie einer Oligophenylenvinyl-Brücke abgestimmt. Bislang ist zwar kein molekulares Bauelement bekannt, das ein solches Verhalten zeigt, zweifelsohne spielt aber die Bindung zwischen Molekül und Elektrode eine bedeutende Rolle.<sup>[45]</sup> Ein Wechsel von einem nichtadiabatischen zu einem adiabatischen Mechanismus, der sich auf die Entfernungsabhängigkeit der Elektronentransfargeschwindigkeit auswirken würde,<sup>[47]</sup> wurde möglicherweise vor kurzem an Ferrocen-terminierten Oligophenylenviny-

len-SAMs auf Gold beobachtet.<sup>[46]</sup> Auf ähnliche Weise initiieren Konformationsänderungen einen Wechsel des Elektronentransfermechanismus vom Superaustausch-Transport zum thermisch aktivierten Hopping-Transport.<sup>[48, 49]</sup> Der nur schwach entfernungsabhängige Hopping-Mechanismus wurde zur Erklärung des Elektronentransfers in der DNA herangezogen.<sup>[50–54]</sup> Selbstredend sind Systeme ohne oder mit schwacher Entfernungsabhängigkeit der Transfargeschwindigkeit die besseren Kandidaten für molekulare Drähte.

Eine weitere Substanzklasse, die für Anwendungen als molekulare Drähte infrage kommt, sind Kohlenstoffnanoröhren. Bei der Synthese von einwandigen Nanoröhren (SWNTs) wurden in den vergangenen Jahren erfreuliche Fortschritte erzielt,<sup>[55, 56]</sup> sodass zur Untersuchung von SWNTs heute ausreichend Material zur Verfügung steht. Die Voraussage, dass die elektrischen Eigenschaften (z. B. die Zustandsdichte) von SWNTs von der Chiralität und dem Durchmesser abhängen,<sup>[57, 58]</sup> konnte mithilfe von STM-Techniken bestätigt werden.<sup>[59, 60]</sup>

Messungen zufolge bildet der Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und Nanoröhre den größten Widerstand eines Nanoröhrendrahtes. Bachtold et al.<sup>[61]</sup> stellten bei der Untersuchung von mehrwandigen Nanoröhren fest, dass die Kontaktwiderstände bis zu 1 G $\Omega$  betragen, während der Widerstand der Röhren z. T. bei lediglich 0.3  $\Omega \mu\text{m}^{-1}$  liegt. Durch Überfahren der Nanoröhren-Elektroden-Verbindungsstelle mit einem SEM-Strahl gelang es, den Kontaktwiderstand auf ca. 60 k $\Omega$  abzusinken; vermutlich werden dabei Röhre und Elektrode durch amorphe Kohlenstoffverunreinigungen „verschweißt“. de Pablo et al.<sup>[62, 63]</sup> beschrieben rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an einwandigen Nanoröhren, an denen durch lithographische Methoden Elektroden angebracht waren. Sie bestimmten einen Kontaktwiderstand von 44 k $\Omega$  und einen Röhrenwiderstand von 0.15  $\Omega \mu\text{m}^{-1}$ . Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Kohlenstoffnanoröhren, sofern das Anschlussproblem gelöst werden kann, als sehr effiziente Drähte für Nanosysteme infrage kommen.

Einige weitere Herausforderungen für eine Anwendung von Nanoröhren in der molekularen Elektronik bleiben: So existiert bislang keine Synthesemethode, die ausschließlich einen einzigen Typ von Nanoröhren (entweder metallische oder halbleitende) liefert, und auch die Chiralität der Röhren kann nicht gezielt eingestellt werden. Des Weiteren stehen gegenwärtig keine angemessenen Methoden zur Verfügung, mit denen sich die mit den derzeitigen Verfahren zugänglichen Nanoröhrengemische auftrennen ließen. Avouris et al. beschrieben eine Möglichkeit zur Herstellung von ausschließlich halbleitenden Nanoröhren durch selektive Oxidation von metallischen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren innerhalb von Bündeln mit halbleitenden Nanoröhren.<sup>[114]</sup> Schließlich müssen die Nanoröhren eindeutig platziert und verdrahtet werden, eine Anforderung, die sich derzeit nur mit aufwändigen seriellen Methoden (Elektronenstrahl-Lithographie, Manipulation mit Rastersondenverfahren) erfüllen lässt. Zurzeit entwickelte Verfahren wie fluide Ausrichtung, dielektrophoretische Ausrichtung oder Selbstorganisation dürften die Zukunftsaussichten von Nanoröhrendrähten erheblich verbessern.

Eine weitere Materialklasse mit Anwendungspotenzial in der molekularen Elektronik sind Halbleiter-Nanodrähte. Wie

das Erscheinen von mehreren hundert Veröffentlichungen in den vergangenen Jahren belegt, entwickelt sich die Forschung auf diesem Gebiet derzeit rasant. Im Folgenden sollen lediglich einige der herausragendsten Entwicklungen angerissen werden. Große Fortschritte erzielte man etwa bei der Synthese von Halbleiter-Nanodrähten, einschließlich Drähten aus Segmenten unterschiedlicher Materialien.<sup>[64–66]</sup> Solche heterogen aufgebauten Nanobaulemente sind Analoga der makroskopischen Halbleiterübergänge und ermöglichen einen Zugang zu entsprechenden Nanobaulementen. Für Einzelnanodrähte wurden Effekte wie polarisierte Lumineszenz und Laserverhalten nachgewiesen.<sup>[67–70]</sup> Wohldefinierte Laserquellen mit nanoskaligen Abmessungen bieten einen Ansatz zur Informationsverarbeitung auf Nanometerebene. Moleküle ändern bei der Verknüpfung mit Nanodrähten ihre elektronischen Eigenschaften, ein Verhalten, das die Grundlage zur Entwicklung von Nanosensoren zur hochempfindlichen Detektion (vielleicht gar von Einzelmolekülen) bilden könnte.<sup>[71, 72]</sup> Überkreuzt angeordnete Nanodrähte wirken als mehrpolige Übergänge, die logische Funktionen ausführen können.<sup>[73–75]</sup> Wenngleich die Integration von gekreuzten Nanodrähten in makroskopische Schaltkreise bisher nicht gelang, wurden zumindest mehrere Beispiele zur Fertigung von Übergittern durch Fluss-Verfahren beschrieben.<sup>[76–78]</sup>

### 2.3. Statische Elemente: Datenspeicherung

Im Unterschied zur dynamischen Natur eines molekularen Drahtes, der Ladung von einem Ort zum andern überträgt, ist ein Speicher ein statisches Bauelement. Derzeit gebräuchliche Computer speichern Daten „Bit-weise“, d. h. in Form von binären Einheiten. Ein Bit kennt nur zwei Zustände: 0 oder 1, auf oder zu, an oder aus. Die Zustände von molekularen Systemen können sich auf die prinzipiell gleiche Weise ändern, z. B. durch Ladungsspeicherung, Konformationsänderungen, Platzwechselprozesse oder physikalische Umwandlungen.

Nanoröhren und Fullerene wurden hinsichtlich ihrer Verwendung als molekulare Nanospeicher untersucht. Lieber et al.<sup>[79]</sup> schlugen einen nichtflüchtigen Schreib-Lese-Speicher (RAM) auf Basis von überkreuzten Nanoröhren vor (Abbildung 18). Rechnungen ließen darauf schließen, dass bei Nanoröhren, die sich in räumlicher Nähe zueinander befinden, zwei Energieminima auftreten, die den Zuständen „getrennt“ (AUS) und „in Kontakt“ (AN) entsprechen. Der AN-Zustand wird durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den beiden Nanoröhren aufrecht erhalten. Er kann bei einem einzelnen Paar durch Anlegen von Spannungspulsen gegensätzlicher Polung an den beiden gekreuzten Nanoröhren erzeugt werden. Der Übergang vom AN- in den AUS-Zustand sollte sich durch Anlegen größerer Spannungspulse gleicher Polung an jede der beiden Nanoröhren auslösen lassen. Die Bauelemente könnten bis zu 5 nm klein sein, entsprechend einer Dichte von  $10^{12}$  Bauelementen pro  $\text{cm}^2$ . Rechnungen zufolge sollte die Schaltzeit etwa  $10^{-11}$  s betragen, entsprechend einer Arbeitsfrequenz von ca. 100 GHz.

Diese theoretischen Vorüberlegungen wurden durch experimentelle Messungen an einem hängenden Nanoröhrenüber-

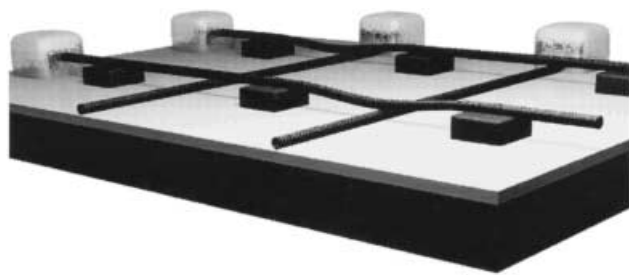


Abbildung 18. 3D-Ansicht des von Lieber et al. als nichtflüchtiges RAM vorgeschlagenen hängenden Gitters. Zwei der vier Übergänge befinden sich im AN-Zustand (in Kontakt), zwei im AUS-Zustand (getrennt). Die oben liegenden Nanoröhren werden durch organische oder anorganische Träger getragen (schwarze Quader), die unteren befinden sich in direktem Kontakt mit dem isolierenden Substrat ( $\text{SiO}_2$ , weiß) auf der Leiterschicht (hochdotiertes Si, schwarz). Über die als hellgraue Blöcke dargestellten Elektroden kann jede Nanoröhre einzeln adressiert werden. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [79].

gang untermauert. Das Gitter wurde durch mechanische Manipulation von Nanoröhren und anschließendes Aufdampfen der Kontaktelektroden hergestellt. Das Element ließ sich durch Spannungspulse an- und ausschalten, wobei der jeweilige Zustand durch Widerstandsmessungen ermittelt wurde (im AUS-Zustand war der Widerstand des Übergangs bis zu fünfmal größer als im AN-Zustand). Einen zerstörungsfreien Leseprozess vorausgesetzt, handelt es sich bei der Anordnung um einen nichtflüchtigen RAM. Lieber et al. schlugen vor, größere Arrays aus elektrischen Übergängen zu fertigen, entweder durch Züchten von Nanoröhren innerhalb vorgestrukturierter Arrays oder durch gerichtete Selbstorganisation, beides Methoden, die an anderen Systemen gut erprobt sind.

Kwon et al.<sup>[80]</sup> schlugen „Buckyshuttles“ als nichtflüchtige Speicherelemente vor. Ein Buckyshuttle besteht aus einem Fulleren (einem Buckyball) von etwa der Größe von  $\text{C}_{60}$ , das sich innerhalb einer kurzen, an den Enden geschlossenen Nanoröhre befindet. Man erhält solche Objekte in ausreichender Menge durch Erhitzen von pulverförmigen Nanodiamanten auf  $1800^\circ\text{C}$ . Der Buckyball bleibt vermutlich aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen und schwachen kovalenten Kräften an einem der Nanoröhrenden haften; ein ähnliches Verhalten wurde auch bei kristallinem  $\text{C}_{60}$  und Nanoröhrenbündeln beobachtet.<sup>[55]</sup> Rechnungen ergaben, dass die potentielle Energie eines  $\text{C}_{60}$ -Moleküls an den Enden einer  $\text{C}_{240}$ -Röhre um  $0.24\text{ eV}$  niedriger ist als innerhalb der Röhre. Um eine solche Struktur für Schreib-Lese-Vorgänge nutzen zu können, muss das Fulleren eine Ladung tragen. Es wurde vorgeschlagen,  $\text{K@C}_{60}^+$  einzusetzen, das innerhalb des Kohlenstoffkäfts ein Metallion enthält, dessen positive Ladung gleichmäßig über das gesamte Fulleren verteilt ist. Ein Schreibprozess müsste möglich sein, wenn man an den Röhrenden Elektroden anbringt und ein Feld anlegt. Eine Spannung von ca.  $1.5\text{ V}$  sollte Rechnungen zufolge ausreichen, um eines der Energieminima zu destabilisieren. Das  $\text{K@C}_{60}^+$ -Ion wandert dann innerhalb von ca.  $4\text{ ps}$  vom einen zum anderen Ende der Röhre. Der Zustand des Bauelements kann durch Messung der Polarität der Nanoröhre zerstörungsfrei bestimmt werden oder (allerdings unter Zerstörung des Buckyshuttles) durch Anlegen einer Abtastspannung und Messung des resultierenden Strompulses.

Um diesen Ansatz in die Praxis umzusetzen, schlugen Kwon et al. ein Array aus parallel angeordneten Nanoröhren vor, an deren Enden jeweils Elektroden angebracht sind (Abbildung 19). Durch Anlegen von Schreib- oder Leseimpulsen an gekreuzte Elektroden werden die dazwischen liegenden Elemente einzeln adressiert. Unter idealen Bedingungen sollte man Elemente mit Frequenzen von bis zu  $100\text{ GHz}$  schalten können. Leider wurde kein Verfahren vorgeschlagen, mit dem sich solche Arrays fertigen lassen, sodass auch keine Aussagen über mögliche Packungsdichten getroffen werden können.

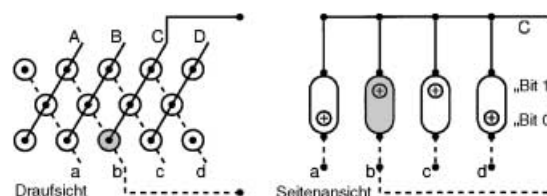


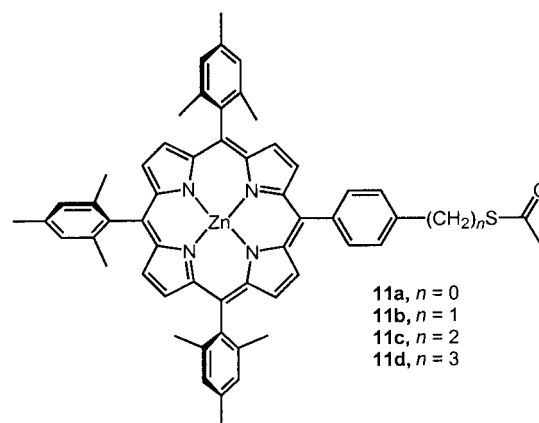
Abbildung 19. Konfiguration von Speicherelementen aus Buckyshuttles. Die Draufsicht (links) zeigt ein Array aus Buckyshuttles mit gekreuzten Elektroden zur individuellen Adressierung. In der Seitenansicht (rechts) ist die Verknüpfung der einzelnen Elemente mit der Elektrode C dargestellt. Durch Anlegen eines Schreib- oder Leseimpulses zwischen den Elektroden C und b wird ein spezifisches Element angesprochen. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [80].

Andere Ansätze zur molekularen Datenspeicherung beruhen auf der Modifizierung von polymeren Materialien. Obwohl solche Systeme streng genommen nicht in den Bereich der molekularen Elektronik fallen, sollen sie hier wegen ihrer Bedeutung für dieses Gebiet behandelt werden. Binnig et al.<sup>[81]</sup> untersuchten die Anwendung von thermomechanischen Techniken zur Dateneingabe in weiche Polymerschichten. Sie verwendeten hierzu einen modifizierten Cantilever, dessen Spitze durch Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Armen erhitzt wurde. Bringt man den heißen Cantilever mit einer Polymerschicht in Kontakt, so schmilzt ein kleiner Bereich der Oberfläche, und es bildet sich eine Mulde. Jede Mulde ist ein Datenpunkt. Bei früheren Versuchen wurde beobachtet, dass dicke Polymerschichten zu größeren Mulden und einer geringeren Lebensdauer der Schreib-Lese-Spitze führen. Die Technik wurde bis hin zur Verwendung von mehrfach beschichteten Polymeroberflächen verfeinert. Das von Binnig et al. beschriebene Verfahren nutzt ein doppelt beschichtetes Substrat, bestehend aus einer  $40\text{-nm}$ -Schicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) auf einer  $70\text{-nm}$ -Schicht eines Photolacks, die wiederum auf eine Si-Oberfläche gebrannt wurde. Das eigentliche Speichermedium ist die PMMA-Schicht, während der Photolack als „Puffer“ zwischen Spitze und Si-Oberfläche dient.

Zur Dateneingabe in die PMMA-Schicht wird ein kurzer Spannungspuls ( $2\text{ }\mu\text{s}$ ) an den thermomechanischen Ausleger angelegt. Die Spitze des Cantilevers wird dabei auf ca.  $400^\circ\text{C}$  aufgeheizt, wodurch eine Mulde in die PMMA-Oberfläche geschmolzen wird. Zum Auslesen wird der Cantilever bei einer konstanten Temperatur von ca.  $350^\circ\text{C}$  gehalten. Der Widerstand zwischen den beiden Armen des Cantilevers ändert sich linear mit der Temperatur. Die Temperatur an der Spitze wiederum hängt davon ab, wie effektiv Wärme durch

das Luftpolster zwischen Substrat und Spitze oder durch die Arme des Cantilevers transportiert wird. Befindet sich die Spitze abseits einer Mulde, dominiert der Wärmetransport entlang der Arme, und die Spitze nimmt eine konstante Temperatur an. Wird die Spitze in eine Mulde geführt, wird der Wärmetransport durch die Luft effektiver als der Wärmetransport durch die Arme, und die Temperatur der Spitze (und damit der Widerstand) sinkt. So lassen sich durch Detektion des Widerstands beim Überfahren der Oberfläche die Mulden im Substrat lokalisieren. Durch Erhitzen des gesamten Substrats auf 150 °C können die Mulden wieder eingeebnet und die Daten damit gelöscht werden. Auf diese Weise lassen sich mehrere Eingabe- und Auslesezyklen ohne merklichen Abbau des Substrats wiederholen. Lutwyche et al.<sup>[82]</sup> verfeinerten diesen Ansatz unter Anwendung eines Arrays aus 32 × 32 parallel arbeitenden Spitzen, mit dem sich Bit-Dichten von 100 bis 200 GBit pro Quadratinch erzielen ließen. Dank Verbesserung der Schreib-Lese-Geschwindigkeit hat dieser Prototyp („Millipede“) mittlerweile fast Produktionsreife erlangt.<sup>[83]</sup>

Roth et al.<sup>[84]</sup> entwickelten den Ansatz, Daten in Form von Oxidationsstufen der Metalloporphyrin-Systeme **11** zu speichern. Die Verbindungen dieses Typs können durch reversible Ein- und Zweielektronenoxidation in die entsprechenden mono- oder dikationischen Radikale überführt werden. Es wurde vorgeschlagen, das Neutalmolekül als „00“-Zustand, das Monokation als „01“-Zustand und das Dikation als „10“-Zustand aufzufassen. Um die Effektivität der Ladungsspeicherung in diesen Molekülen zu demonstrieren, wurde eine Monoschicht aus **11a** auf eine Mikroelektrode aufgebracht und durch Open-Circuit-Potential(OPC)-Amperometrie untersucht. Bei diesem Verfahren werden die Moleküle der SAM durch einen Potentialsprung auf +800 mV zum Monokation (Zustand „01“) oder durch einen Sprung auf +1100 mV zum Dikation (Zustand „10“) oxidiert. Die Gegenelektrode wird anschließend für eine bestimmte Zeit abgeschaltet, um die Ladungsdissipation von der elektrochemischen Doppelschicht zu ermöglichen. Zum Lesen wird die Gegenelektrode beim OCP, das normalerweise negativ genug ist, um oxidierte Porphyrine zu reduzieren, wiedereingeschaltet. Der gemessene Strom ist proportional zur Oxidationsstufe der Moleküle (d. h. ihrem Bit-Zustand) und zur Zahl der Moleküle in diesem Zustand (Abbildung 20b). Die Ansprechzeit der Messung ist durch die RC-Zeitkonstante der Zelle begrenzt. Durch Verkleinern der aktiven Elektrodenoberfläche erhöht sich der Istwert des Stroms von der SAM (Abbil-



dung 20c). Darüber hinaus wurde durch Bestimmung der Halbwertszeiten festgestellt, dass die Länge des Methylen-Spacers zwischen der Porphyrin- und der Thioacetat-Einheit die Retentionszeit der Ladungsspeicherung direkt beeinflusst ( $t_{1/2}$  = 116, 167, 656 und 885 s für **11a–d**).

## 2.4. Molekulare Schalter und Transistoren

Der Schalter ist das grundlegende Kontrollelement innerhalb einer elektronischen Architektur: Er entscheidet, ob Strom fließt oder nicht. Es gibt unzählige Vorschläge für

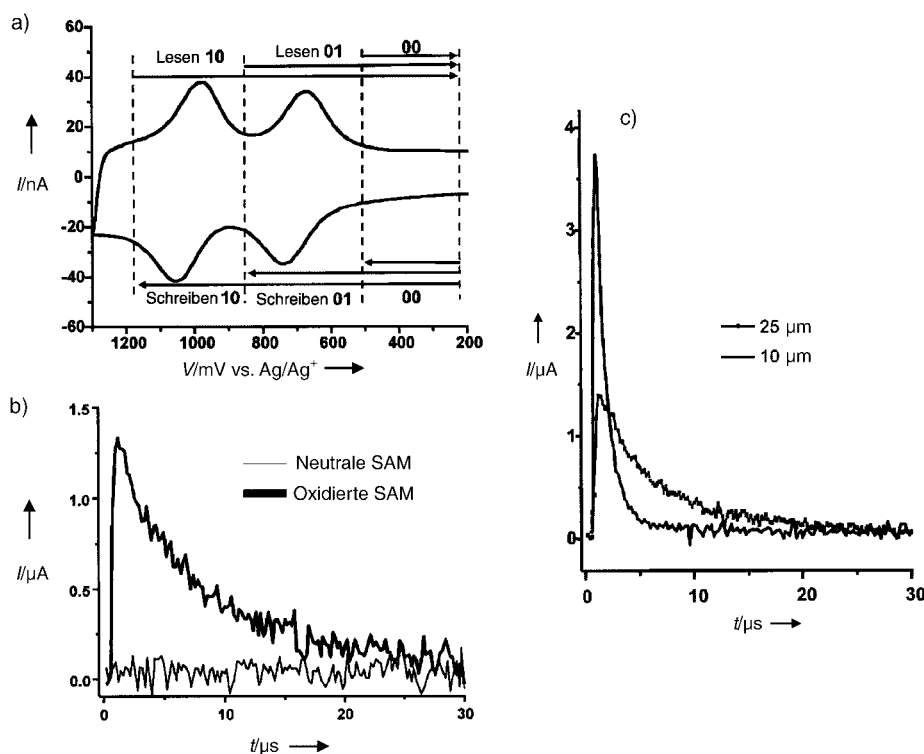


Abbildung 20. a) Cyclovoltammogramm von **11a** (Au-Elektrode von 25 μm Durchmesser, eingetaucht in Elektrolytlösung aus 0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> in wasserfreiem destilliertem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Gegenelektrode Ag-Draht); b) Stromspur nach Wiedereinschalten der Gegenelektrode beim OCP für neutrale und oxidierte SAMs aus **11b**; c) Stromspur zweier unterschiedlich großer Au-Elektroden (Durchmesser 25 und 10 μm) für SAMs aus **11b**. Die SAMs wurden bei +800 mV (gegen Ag/Ag<sup>+</sup>) oxidiert, der Strom für einige Sekunden abgeschaltet und beim OCP von +125 mV (gegen Ag/Ag<sup>+</sup>) wiedereingeschaltet. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [84].



molekulare oder atomare Schalter, deren Funktion auf den unterschiedlichsten Mechanismen und Phänomenen beruht.<sup>[85]</sup> Abgesehen von „einfachen“ Schaltern wurden viele Ansätze für komplexere Schaltprozesse beschrieben, darunter die Implementierung von Schalterarrays zur Ausführung von logischen Operationen und die Verwendung von zweipoligen resonanten Tunnелеlementen für Schaltprozesse. Eine Reihe von Vorschlägen beruht auf der Nutzung von Quanteneffekten, die unter bestimmten Voraussetzungen bei Einzelmolekülen, Kohlenstoffnanoröhren, Quantenpunkten oder Nanopartikeln auftreten.

Basierend auf einer Kohlenstoffnanoröhre konstruierten Dekker et al.<sup>[86]</sup> einen Feldeffekttransistor, mit dem bei Raumtemperatur eine schwache Verstärkung erzielt wurde. Der Transistor besteht aus einer halbleitenden Röhre, die über zwei Pt-Elektroden verläuft. Die Pt-Elektroden befinden sich auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat, das auf dotiertem Si als Backgate aufgebracht ist (Abbildung 21 a). Zur Charakterisierung des Bauelements wurde die Vorspannung zwischen

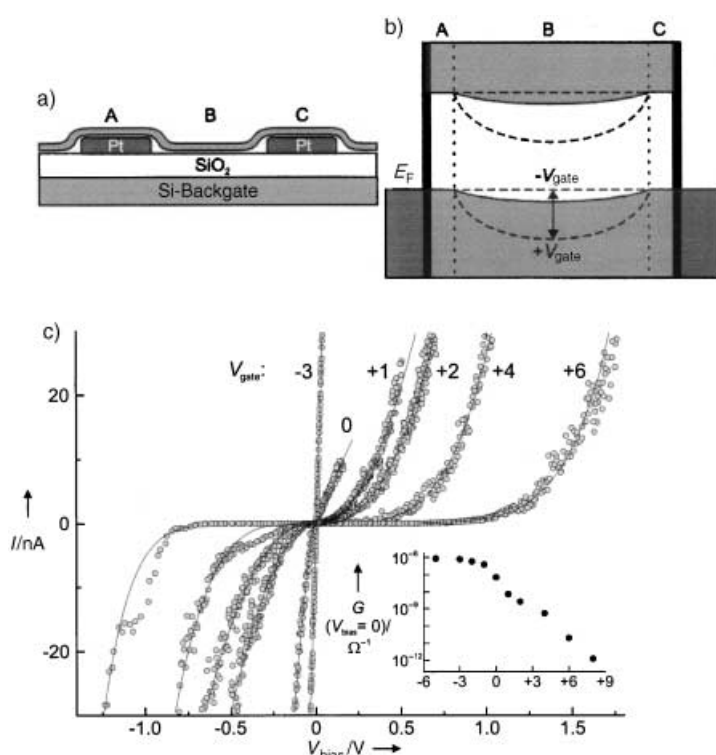


Abbildung 21. Nanoröhren-Feldeffekttransistor (TUBEFET): a) Aufbau; b) Banddiagramm; an den Kontaktstellen wird die Fermi-Energie der Nanoröhre ( $E_F$ ) auf das Fermi-Niveau der Metallelektrode gezwungen. c)  $I/V$ -Kennlinien bei unterschiedlichen Gate-Spannungen  $V_{gate}$  ( $T = 300$  K); Einschub: Leitfähigkeit  $G$  bei  $V_{bias} = 0$  in Abhängigkeit von  $V_{gate}$ . Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [86].

den beiden Elektroden bei jeweils konstanten Gate-Vorspannungen  $V_{gate}$  durchfahren. Abbildung 21 c zeigt die resultierenden  $I/V$ -Kennlinien. Die Abweichung von der Linearität bei  $V_{gate} = 0$  ist ein Beleg für die Halbleitereigenschaften der Nanoröhre. Bei  $V_{gate} > 0$  wird die Bandlücke mit zunehmender Gate-Vorspannung größer. Bei  $V_{gate} < 0$  zeigen die  $I/V$ -Kennlinien Ohm'sches Verhalten an; der Widerstand beträgt ca. 1 M $\Omega$ . Ein ähnliches  $I/V$ -Verhalten wird mit einer ähnli-

chen Anordnung aus metallischen Nanoröhren beobachtet. Die Ergebnisse dürften daher in erster Linie auf Kontaktwiderstände zwischen Nanoröhre und Elektrode zurückzuführen sein. Der Einschub in Abbildung 21 c zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $G$  von  $V_{gate}$  bei  $V_{bias} = 0$ . Im untersuchten Bereich nimmt  $G$  um sechs Größenordnungen zu (von  $10^{-6}$  auf  $10^{-12}$   $\Omega^{-1}$ ). Das Energiediagramm in Abbildung 21 b liefert eine Erklärung für dieses Verhalten: Die Austrittsarbeit der Kohlenstoffnanoröhre (4.5 eV) ist zwar niedriger als die der Pt-Elektroden (5.7 eV), aber der Kontakt zwischen den beiden Pt-Elektroden zwingt das Potential an den Enden der Nanoröhre auf das Fermi-Niveau der Elektrode. Das Valenzband im mittleren Teil der Nanoröhre (in Kontakt mit der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, Abbildung 21 a, Bereich B) ist gekrümmt, um das Fermi-Niveau der Elektroden zu erreichen. Die verminderte Leitfähigkeit bei  $V_{bias} = 0$  und  $V_{gate} > 0$  (Abbildung 21 b, Bereich B) ist damit auf eine Verarmung an Defektelektronen zurückzuführen. Bei  $V_{gate} < 0$  dagegen reichern sich Defektelektronen im Bereich B an (Abbildung 21 b), und es resultiert eine hohe Leitfähigkeit sowie Ohm'sches (d.h. metallisches)  $I/V$ -Verhalten.

Die Verstärkung dieses Bauelements ist gering: Durch Erhöhen der Gate-Spannung von +4 V auf +6 V erhält man eine ca. 0.7 V höhere Vorspannung und eine Verstärkung von ca. 0.35 (Abbildung 21 c). Die Arbeitsfrequenz betrug lediglich ca. 100 GHz. Eine Reihe von Ansätzen wurde vorgeschlagen, um die Charakteristik zu verbessern. Rechnungen zufolge sollte sich durch Reduzierung der SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 300 nm auf 5 nm und Absenken des Kontaktwiderstandes an der Nanoröhre eine Arbeitsfrequenz von 10 THz und eine Verstärkung von ca. 3.5 erreichen lassen.

Transistoren auf der Basis von nanoskaligen Übergängen zeigen ein stufenförmiges  $I/V$ -Profil. Ursache hierfür ist eine Blockade des Stromflusses bis zum Erreichen einer Schwellenspannung (Coulomb-Blockade). Die Schwellenspannung hängt von der Größe und Art des Teilchens im Halbleiterübergang ab sowie vom Widerstand und der Kapazität des Übergangs. Das Coulomb-Stufenprofil ist ein Spezialfall der Coulomb-Blockade: Bei einer hinreichend kleinen Nanostruktur blockiert der Transfer eines Elektrons in die Struktur aufgrund elektrostatischer Abstoßung den Transfer weiterer Elektronen. Um die Abstoßung zu überwinden, muss die Spannung so lange erhöht werden, bis zwei Elektronen gleichzeitig in die Nanostruktur hinein und aus der Struktur wieder hinaus tunneln können. Der wiederholte Prozess mit mehreren Elektronen führt zu einem stufenförmigen  $I/V$ -Profil. Mithilfe dieses Effekts lässt sich das Schaltverhalten in sehr kleinen Bauelementen, mit sehr kleinen Strömen und auf sehr spezifische Weise steuern.

Sato et al.<sup>[87]</sup> bestimmten die  $I/V$ -Kennlinien eines Einzelelektronentransistors (SET, „single electron transistor“), aufgebaut aus einer Kette von kolloidalen Goldpartikeln mit Solldurchmessern von 10 nm. Abbildung 22 zeigt den schematischen Aufbau der Messanordnung. Die Source-,

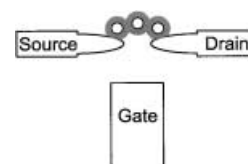


Abbildung 22. Aufbau eines ebenen Einzelelektronentransistors. Source-, Drain- und Gate-Elektrode befinden sich in einem Abstand von ca. 30 nm.

Drain- und Gate-Elektroden bestehen aus einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche, auf die durch Elektronenstrahlolithographie eine 5-nm-Cr-Schicht und darauf eine 20-nm-Au-Schicht aufgebracht ist. Auf der Oberfläche werden Citrat-modifizierte Goldteilchen abgeschieden, wobei das Citrat anschließend durch 1,6-Hexandithiol ausgetauscht wird. Nach erneutem Abscheiden von Goldpartikeln erhält man kurze isolierte Ketten von Goldteilchen auf der Oberfläche. Für die Messungen wurden ausschließlich Systeme mit verbrückter Source- und Drain-Elektrode verwendet.

In Abbildung 23a sind die bei 300, 77 und 4.2 K aufgenommenen  $I/V$ -Kennlinien dargestellt. Bei 300 K haben alle Elektronen im System eine hinreichend große Energie, um die gegenseitige Abstoßung auf den Goldpartikeln zu

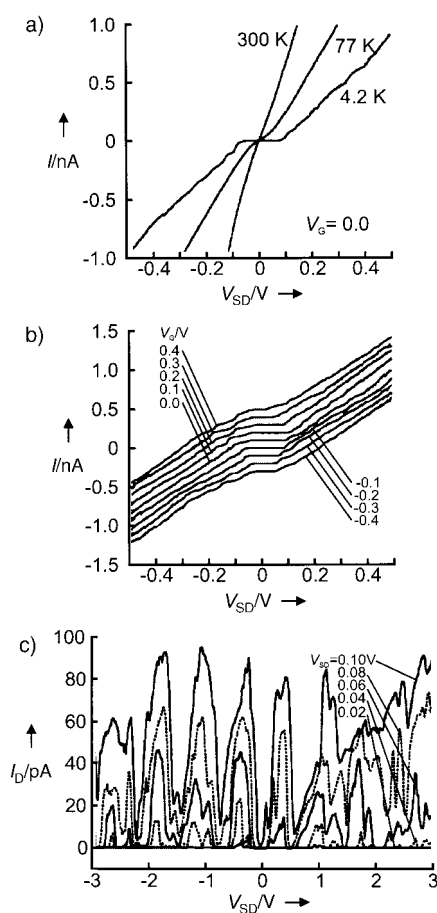


Abbildung 23. a)  $I/V$ -Kennlinien, aufgenommen mit der in Abbildung 22 gezeigten Anordnung mit kolloidalen Au-Atomen zwischen Source- und Drain-Elektrode.  $V_{SD}$  = Source-Drain-Spannung, b)  $I/V$ -Kennlinien bei unterschiedlichen Gate-Spannungen in Abhängigkeit von  $V_{SD}$ . Aus Gründen der Übersicht sind die Kurven versetzt abgebildet. c) Leitfähigkeit ( $=I/V_{gate}$ ) bei unterschiedlichen  $V_{SD}$ -Werten. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [87].

überwinden. Dies ermöglicht ein ungehindertes Tunneln der Elektronen auf die Partikel und von den Partikeln weg. Die zugehörigen  $I/V$ -Kennlinien sind linear. Bei 4.2 K tritt dagegen eine effektive elektrostatische Abstoßung auf, die zu dem beobachteten Coulomb-Stufenprofil im  $I/V$ -Diagramm führt. Abbildung 23b zeigt  $I/V$ -Kennlinien bei 4.2 K in Abhängigkeit von der Gate-Spannung. Es fällt auf, dass die Coulomb-

Blockade mit zunehmender Gate-Spannung kleiner wird. Die insbesondere bei hohen Source-Drain-Vorspannungen beobachtete Leitfähigkeitsoszillation ( $\text{Leitfähigkeit} = I/V_{gate}$ ) tritt in Abbildung 23c deutlicher hervor. Anhand der experimentellen Ergebnisse und gestützt auf Rechnungen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, dem zufolge die Elektronen durch Einelektronentunneln über ein Four-Junction-System transportiert werden.

Andres et al. wiesen Coulomb-Stufenverhalten bei Raumtemperatur für eine Anordnung aus Au-Nanopartikeln (ca. 1.3 nm) auf  $\alpha,\omega$ -Xylyldithiol-modifiziertem Goldsubstrat nach (Abbildung 24).<sup>[88, 89]</sup> Ein solches Stufenverhalten, das für Einelektronentransferprozesse charakteristisch ist, war

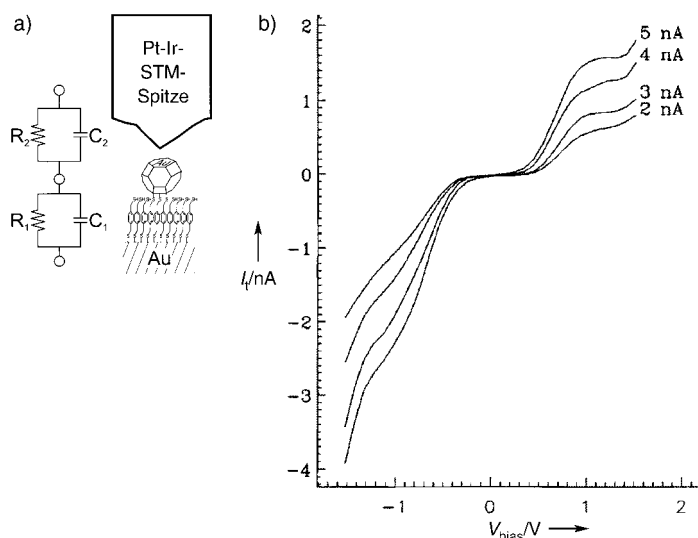
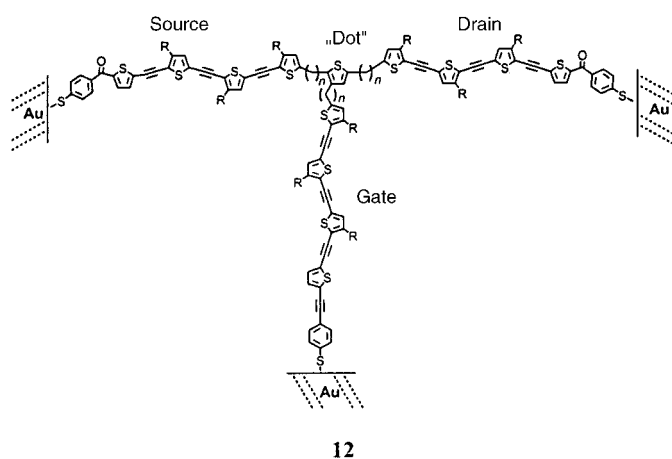


Abbildung 24. a) Selbstorganisierte Nanostruktur von Xylyldithiolmolekülen auf einem Au(111)-Substrat mit dazugehörigem Schaltbild. b)  $I/V$ -Kennlinien bei unterschiedlichen Stromstärken.  $I_t$  = Tunnelstrom. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [89].

zuvor ausschließlich bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet worden. Durch Anpassung des klassischen Coulomb-Blockade-Modells (d. h. zu jedem Übergang gehört eine Kapazität und ein Widerstand, siehe Abbildung 24a) an die  $I/V$ -Kennlinien wurde bestätigt, dass das Kennlinienprofil einem Doppel-Tunnelübergang entspricht. Die Ergebnisse ermöglichten es darüber hinaus, den Widerstand eines einzelnen Xylyldithiolmoleküls abzuschätzen ( $18 \pm 12 \text{ M}\Omega$ ).

Wada schlug dreipolige molekulare Systeme wie **12** als molekulare Einelektronenschalter (MOSES, „molecular single electron switch“) vor.<sup>[90, 91]</sup> Als Source-, Drain- und Gate-Elektroden werden Polythiophen-Ketten oder andere molekulare Drähte genutzt. Der „Dot“ ist von den Elektroden durch Methylen-Spacer isoliert. Ein großes Problem bei diesen Systemen ist die reproduzierbare Herstellung von niederohmigen Kontakten zu den „Elektroden“. Rechnungen zufolge sind Schaltgeschwindigkeiten von bis zu 1 THz möglich.

Andere Schaltertypen beruhen auf der engen Beziehung zwischen der physischen Form und der elektronischen Struktur von Molekülen. Es wurde experimentell gezeigt, dass sich



die elektronischen Eigenschaften eines Moleküls durch Konformationsänderungen oder Strukturdeformationen modifizieren lassen. In einem beeindruckenden Beispiel beschreiben Joachim und Gimzewski einen elektromechanischen Einzelmolekülverstärker, der aus einem  $C_{60}$ -Molekül zwischen einem Substrat und einer STM-Spitze besteht (Abbildung 25 a).<sup>[92]</sup> Bei diesem Experiment wird ein Eingangssignal  $V_{in}$  an der piezoelektrischen Röhre angelegt, die die  $z$ -Position der STM-Spitze kontrolliert. Das Piezoelement wird

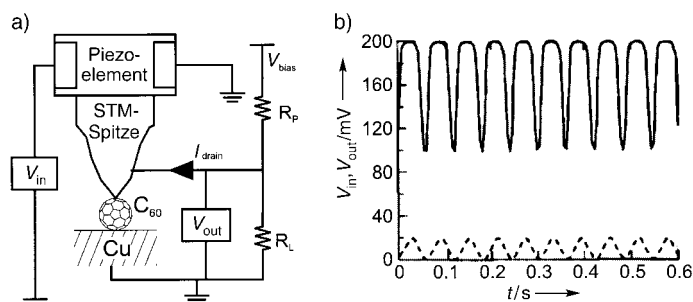


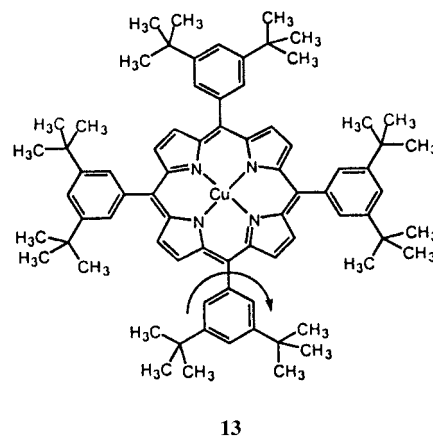
Abbildung 25. a) Schaltplan eines elektromechanischen Einzelmolekülverstärkers. Seine Funktion beruht auf der Wechselwirkung zwischen einer STM-Spitze und einem  $C_{60}$ -Molekül. b) Eingangss- ( $V_{in}$ , unterbrochene Kurve) und Ausgangsspannung ( $V_{out}$ , durchgezogene Kurve) der piezoelektrischen Röhre. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [92].

dabei deformiert und drückt die STM-Spitze auf das  $C_{60}$ -Molekül, das nun ebenfalls deformiert wird. Rechnungen zufolge führt die Deformation zu einer Verschiebung und Verbreiterung des HOMO und LUMO von  $C_{60}$ ,<sup>[93]</sup> sodass ein deformiertes  $C_{60}$ -Molekül eine höhere Leitfähigkeit aufweisen sollte. Es wurde gezeigt, dass die Leitfähigkeit eines solchen Übergangs bei Deformation um zwei Größenordnungen zunimmt. Auf diesem Effekt beruht die Verstärkungswirkung des Systems. Das Eingangssignal  $V_{in}$ , dargestellt in Abbildung 25 b als unterbrochene sinusförmige Kurve, hat eine Amplitude von 20 mV. Die Amplitude des Ausgangssignals  $V_{out}$  beträgt 100 mV, entsprechend einer Verstärkung von 5.

Die inhärente Grenze der Arbeitsfrequenz für dieses Bauelement liegt laut Joachim und Gimzewski bei 14.7 THz, entsprechend der ersten Schwingungsmoden von  $C_{60}$ . Ebenfalls

vorgeschlagen wurde eine Speichereinheit aus vier elektromechanischen Nanotransistoren.<sup>[14]</sup> Wenngleich die Verwendung eines solchen Bauelements in dieser Konfiguration keinen besonderen praktischen Nutzen hat, ist der prinzipielle Nachweis, dass mit einem Einzelmolekül eine deutliche Verstärkung erzeugt werden kann, ein wichtiger Schritt hin zu weiteren Entwicklungen auf diesem Gebiet.

Weitere Studien, die die enge Beziehung von Konformation und elektronischer Struktur unterstreichen, stammen von Moresco et al.,<sup>[94]</sup> die den substituierten Porphyrinkomplex **13**



auf einer Cu(211)-Oberfläche mit Tieftemperatur-STM untersucht. Bei 15 K liegt die Porphyrinebene von **13** parallel zur Cu(211)-Oberfläche. Einzelne Moleküle auf der Oberfläche können mit der STM-Spitze gezielt bewegt werden. Die *tert*-Butylphenyl-Arme nehmen zwei unterschiedliche Konformationen ein, die anhand experimenteller Ergebnisse und theoretischer Studien bestimmt wurden: In der einen Konformation steht die Phenylebene in einem Winkel von ca.  $10^\circ$  zur Oberfläche, in der anderen in einem Winkel von ca.  $55^\circ$ . Beide Konformationen lassen sich in den STM-Bildern unterscheiden (Abbildung 26 a, b). Durch laterales oder vertikales

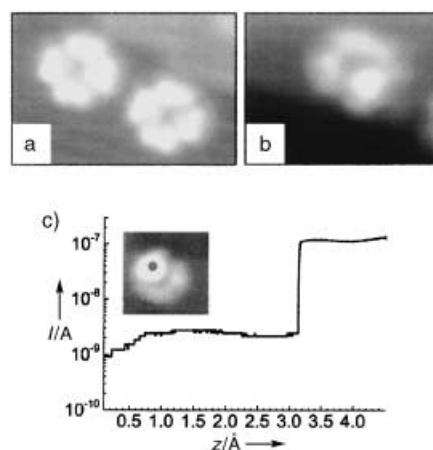


Abbildung 26. Tieftemperatur-STM-Bilder von **13** auf Cu(211): a) Alle *t*Bu-Phenyl-Arme befinden sich in der AUS-Position (nahezu flach auf der Oberfläche liegend). b) Einer der Arme (heller Fleck) befindet sich in der AN-Position (ca.  $55^\circ$  von der Oberfläche abgewinkelt). c) Verlauf der Stromstärke beim Schalten von der AN- in die AUS-Position. Die STM-Spitze wurde ausgehend vom Abstand  $z = 7.5$  Å auf die Oberfläche zubewegt. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [94].

Manipulieren mit einer STM-Spitze kann eine Konformationsänderung der *tert*-Butylphenyl-Arme ausgelöst werden. *I/z*-Messungen ( $z$  = Abstand der STM-Spitze von der Oberfläche) belegen, dass die beiden Konformationen eine unterschiedliche Leitfähigkeit aufweisen: Führt man die STM-Spitze auf einen in AN-Stellung befindlichen Arm zu, so wird bei einem Abstand von ca. 3.0 Å der Arm auf die AUS-Stellung heruntergedrückt, und der Strom sinkt um zwei Größenordnungen (Abbildung 26c).

Der vielleicht kleinstmögliche Schalter dürfte aus einem atomaren Relais bestehen, d.h. einem einzelnen Atom, das sich kontrolliert in einer Lücke platzieren lässt und eindeutig anzeigt, ob der Schalter auf AN oder AUS steht. Wada et al. schlugen ein solches Bauelement mit Abmessungen von weniger als 10 nm und theoretischen Schaltfrequenzen von 1 THz vor. Es sollte sich am einfachsten durch Messung eines Leitfähigkeitsunterschieds oder eines Stromflusses betreiben lassen.<sup>[95]</sup> Die technische Umsetzung dieser ehrgeizigen Idee liegt derzeit allerdings jenseits des Machbaren. Immerhin sollte ein solcher Einzelatomdraht unter bestimmten Materialvoraussetzungen Ladung transportieren können. Ein einfacher atomarer Relais transistor könnte dann wie in Abbildung 27 skizziert funktionieren: In AN-Stellung transportiert

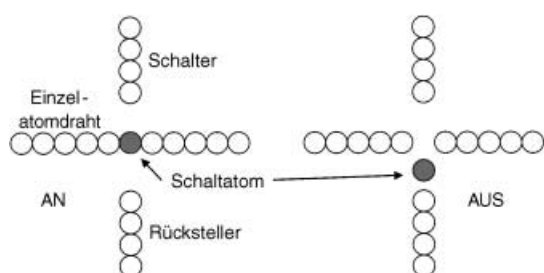


Abbildung 27. Vorschlag für einen atomaren Relais transistor.

der Atomdraht Ladung über das Schaltatom vom einen zum andern Ende des Drahtes. Durch Anlegen von Spannung an den Schalter wird das Schaltatom aus seiner Position in der Kette verschoben. Der Ladungstransfer ist nun unterbrochen, und der Schalter befindet sich in AUS-Stellung. Der Stromfluss wird wiederhergestellt, d.h. das Schaltatom wird wieder in seine ursprüngliche Position in der Kette gebracht, indem man Spannung an den Rücksteller anlegt.

Ein solches System zu bauen, ist natürlich alles andere als trivial. Es ist derzeit noch nicht einmal klar, ob die notwendigen Materialien dafür existieren. Beispielsweise darf sich der Atomdraht während des Ladungstransports nicht vom Substrat lösen oder das Substrat kurzschließen. Das Schaltatom muss sich reversibel heraus- und hineinschieben lassen und darf nicht auf einer energetisch günstigen Position im Draht hängen bleiben. Schalter und Rücksteller müssen vom Atomdraht und Schaltatom isoliert sein. Dies sind nur einige der Randbedingungen, die eine baldige Implementierung eines solchen Bauelements unwahrscheinlich machen.

In einem anderen System wurde Schaltverhalten von Einzelatomen bereits beobachtet: Eigler et al.<sup>[96]</sup> konnten mit einer STM-Spitze reproduzierbar einzelne Xe-Atome aufnehmen und auf einer Oberfläche ablegen. Bei 4 K wurde

ein Xe-Atom mit der STM-Spitze (aus polykristallinem Wolfram) in eine Delle auf der Ni(110)-Oberfläche geschoben und dort reproduzierbar abgebildet. Wurde ein +800-mV-Puls an die STM-Spitze angelegt, so sprang das Xe-Atom an die Spitze. Ein weiterer Puls von –800 mV verursachte ein Zurückspringen des Xe-Atoms in die Delle. In der Xe-behafteten Spitze wurde bei –20 mV ein Strom von 90 nA gemessen, in der blanken Spitze betrug die Stromstärke lediglich 15 nA. Durch Anlegen der passenden Spannungen konnte das Xe-Atom reproduzierbar zwischen Oberfläche und STM-Spitze hin- und herbewegt werden.

Wir haben einige Beispiele für das Auslösen und Untersuchen von Schaltvorgängen mithilfe einer STM-Spitze behandelt. Es ist allerdings unklar, ob sich solche Übergänge mit Rückführung tatsächlich in anwendungsreife Bauelemente umsetzen lassen (und erst recht bestehen Zweifel an einer Implementierung in integrierte Schaltkreise). Zumindest aber konnten mithilfe solcher STM-Experimente Informationen über die elementaren Prozesse erhalten werden, die bei Schaltvorgängen auf molekularer Ebene auftreten.

Andere Eigenschaften wurden ebenfalls zur Steuerung von Schaltprozessen herangezogen. Stoddart und Kaifer et al.<sup>[97]</sup> konstruierten ein Rotaxan, eine Art „molekularer Shuttle“, der sich elektrostatisch in unterschiedliche Zustände bringen lässt (Abbildung 28). Das System besteht aus einem molekularen „Stab“ mit zwei „Andockstellen“ (Benzidin und Biphenol, in Abbildung 28 als graue bzw. weiße Stabsegmente

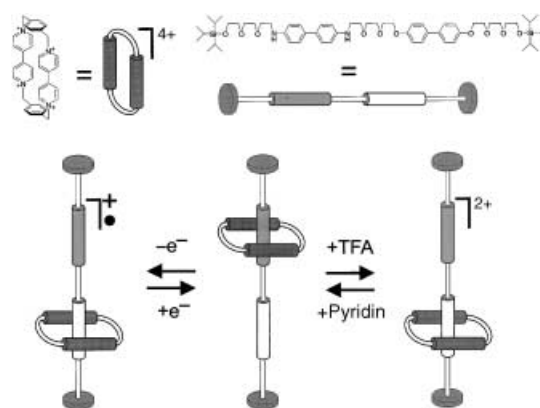


Abbildung 28. Aufbau und Funktionsprinzip eines „molekularen Shuttle“.

dargestellt), auf dem ein vierfach geladenes Cyclophan-Kation aufgefädelt ist. Um ein Abgleiten des Cyclophan-„Shuttle“ zu verhindern, sind die Enden des Stabes mit zwei voluminösen Triisopropylsilyl-Stopporen versehen. Bei Raumtemperatur bewegt sich der Shuttle mit sehr hoher Geschwindigkeit zwischen den Enden des Stabes (Frequenz ca. 100 MHz), und es besteht keine Selektivität bezüglich der Andockstellen. Bei 229 K dagegen befindet sich der Shuttle zu 84 % über dem Benzidinsegment (2D-NMR-spektroskopisch gezeigt).

Nach Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) als Protonenquelle gleitet der Shuttle nahezu quantitativ über das Biphenolsegment. Durch Neutralisieren mit Pyridin lässt sich der Shuttle wieder zurück auf die Benzidinposition bewegen. Als Grund für dieses Verhalten wird angenommen, dass das

protonierte, positiv geladene Benzidin den kationischen Shuttle abstößt. In ähnlicher Weise lässt sich der Shuttle durch Oxidation des Benzidins zum entsprechenden Radikalkation über das Biphenolsegment schieben. Nachfolgende Reduktion löst den umgekehrten Prozess aus. Auch in diesem Fall beruht das Verschieben des Shuttle auf der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem Cyclophan und dem geladenen Benzidin. Dieses Beispiel (das zugegebenermaßen in der Form kaum als Schalter infrage kommt) soll zeigen, welche vielfältigen Möglichkeiten zur Kontrolle von Schaltvorgängen in molekularen Bauelementen bestehen.

Es wurde darauf hingewiesen, dass sich auf der Basis von Rotaxanen möglicherweise Bauelemente zum Ausführen von logischen Operationen entwickeln lassen. Ein interessantes Beispiel stammt von Balzani et al.,<sup>[98]</sup> die ein XOR-Gate auf der Basis eines molekularen Systems beschrieben (Abbildung 29): Der  $\pi$ -Elektronenacceptor **14** (2,7-Dibenzylidiazapyrenium-dikation) und der  $\pi$ -Elektronendonator **15** (ein

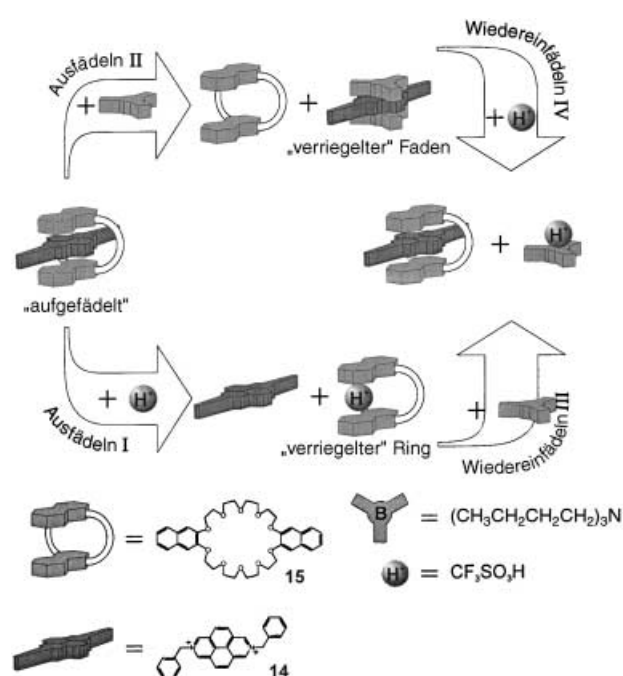


Abbildung 29. Funktionsprinzip eines Rotaxan-basierten Systems zur Ausführung logischer Operationen.

Kronenether mit zwei 2,3-Dioxynaphthalineinheiten) zeigen starke Fluoreszenzsignale bei  $\lambda_{\text{max}} = 432$  bzw. 343 nm. Die Bildung eines Charge-Transfer(CT)-Komplexes aus **14** und **15** führt hingegen zu einer Fluoreszenzlöschung. Durch Zugabe von stöchiometrischen Anteilen Trifluormethansulfonsäure („H<sup>+</sup>“) zum CT-Komplex wird der Kronenether unter weitgehender Dissoziation des Komplexes protoniert („Ausfädeln I“, Abbildung 29). Als Resultat beobachtet man die Fluoreszenz von **15** · H<sup>+</sup> (die nahezu identisch ist mit der des unprotonierten Kronenethers) und **14**. Durch Neutralisieren mit äquivalenten Anteilen Tributylamin („B“) wird **15** regeneriert, und der CT-Komplex aus **14** und **15** bildet sich unter Fluoreszenzlöschung erneut („Wiedereinfädeln III“, Abbildung 29). In ähnlicher Weise führt die Zugabe von

Tributylamin zum CT-Komplex zur Dissoziation des Komplexes unter Bildung von **14** · B<sub>2</sub> und zur Wiederherstellung der starken Fluoreszenz von **15** („Ausfädeln II“). Ein neues Fluoreszenzsignal für **14** · B<sub>2</sub> tritt bei 670 nm auf. Durch Neutralisieren mit Trifluormethansulfonsäure kann **14** freigesetzt werden, und es entsteht erneut der nichtfluoreszierende CT-Komplex **14** · **15** („Wiedereinfädeln IV“).

Die Sequenz folgt einem Bitmuster: Wenn die beiden Komponenten **14** und **15** in Gegenwart von entweder B oder H<sup>+</sup> vorliegen, dann tritt eine starke Fluoreszenz bei 343 nm auf. In Gegenwart von B und H<sup>+</sup> oder in deren Abwesenheit ist die Fluoreszenz gelöscht. Fasst man die Fluoreszenz als Wahrheitsindikator auf und die An-/Abwesenheit von B und H<sup>+</sup> als Bedingung, dann entspricht das System einem XOR-Gate (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Wahrheitstabelle für XOR-Operationen.

Bedingung 1	Bedingung 2	Ergebnis
falsch	falsch	falsch
falsch	wahr	wahr
wahr	falsch	wahr
wahr	wahr	falsch

Einschränkend muss betont werden, dass mit Vergleichen zwischen chemischen Systemen und logischen Operationen oder Schaltvorgängen sehr zurückhaltend umzugehen ist. Anhand der hier vorgestellten Beispiele wollen wir lediglich die große Flexibilität solcher Systeme andeuten. Wir wollen nicht behaupten, man könne damit einen „Flüssigcomputer“ bauen!

Als ein weiteres molekulares Schaltelement wurde eine Catenan-Monoschicht beschrieben, die mit amphiphilen Phospholipid-Gegenionen verankert ist und sich zwischen einer n-dotierten polykristallinen Si-Elektrode und einer Ti/Al-Gegenelektrode befindet. Die I/V-Kennlinie hat die Form einer Hysteresekurve, ein Kennzeichen für die Bistabilität des Systems (Abbildung 30).<sup>[99]</sup> Der Schalter kann bei +2 V geöffnet, bei –2 V geschlossen und zwischen 0.1 und 0.3 V ausgelesen werden. Dank des Hystereseverhaltens können mehrere Lese- und Schreibzyklen durchlaufen werden. Bemerkenswerterweise behält das Bauelement auch nach Anlegen der Ablesespannung seinen Zustand bei.

## 2.5. Nichtlineares Verhalten: Negativer differentieller Widerstand

Ein negativer differentieller Widerstand (NDR, „negative differential resistance“) ist charakterisiert durch eine Diskontinuität des monotonen Anstiegs der Stromstärke mit der Spannung. Mit steigender Spannung bleibt dabei die Stromstärke unverändert oder sinkt sogar (um anschließend wieder zu steigen). Esaki<sup>[100]</sup> und Resonanztunneldioden,<sup>[101]</sup> für die eine Reihe von Anwendungen vorgeschlagen wurde, zeigen ein solches Verhalten. Durch Kombination von mehreren

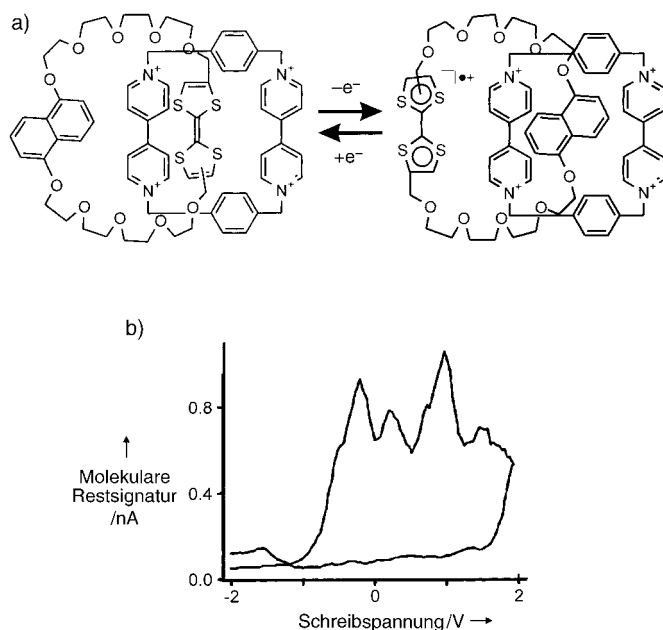
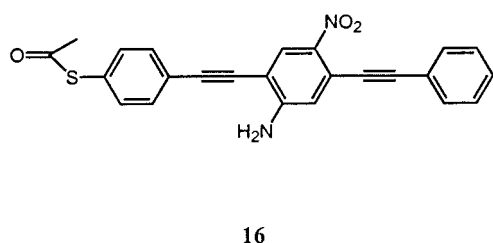


Abbildung 30. a) Zwei Konformere eines elektroaktiven bistabilen Catenans. b) Molekulare Restsignatur des Catenans, gemessen durch Variieren der Schreibspannung in 40-mV-Schritten und Ablesen des Bauelements bei  $-0.2$  V. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [99].

dieser Bauelemente erhält man  $I/V$ -Kennlinien, die eine Anzahl von Peaks aufweisen. Solche Systeme könnten zu Multi-zustands-Speichern oder logischen Bauelementen führen. Da es hinsichtlich der Fertigung molekularer Bauelemente einfacher ist, ein Molekül zweipolig als dreipolig zu verdrahten (Transistoren z.B. sind dreipolige elektronische Bauelemente), wurden solche Systeme intensiv untersucht. Es ist allerdings unklar, ob sie sich in einem integrierten Schaltkreis verwenden lassen, da sie selbst nicht als Verstärker wirken. Ein zweipoliges Bauelement stellt daher einen Kompromiss dar zwischen dem derzeit Machbaren und einem praktisch anwendbaren Element zur Konstruktion von Schaltkreisen. Eine abschließende Beurteilung der Zukunftsaussichten der zweipoligen molekularen Elektronik steht noch aus.

Reed und Tour et al. beschrieben das bislang eindrucksvollste Beispiel für das Auftreten eines NDR.<sup>[102]</sup> Eine Anordnung aus dem linearen Draht **16** zwischen zwei Au-Platten zeigte bei 60 K einen sehr starken NDR mit einem Peak/Valley-Verhältnis von 1030:1, wobei der Wert mit



16

steigender Temperatur abnahm (Abbildung 31). Referenzmoleküle (ohne Nitro- und Aminogruppen) zeigten keinen NDR. Als Ursache für das Auftreten des NDR wurde eine zweistufige Reduktion vorgeschlagen: Demzufolge findet

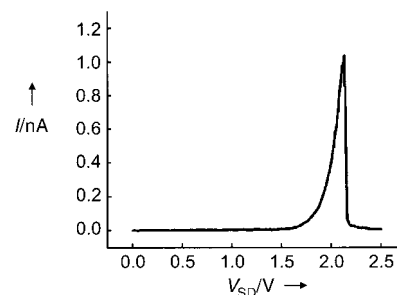
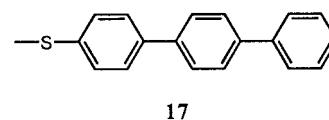


Abbildung 31.  $I/V$ -Kennlinie von **16**, aufgenommen bei 60 K. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [102].

zunächst eine Einelektronenreduktion des Moleküls statt, bei der Ladungsträger erzeugt werden, die den Stromfluss ermöglichen. Der Strom fließt so lange, bis das zweite Reduktionspotential erreicht und das Molekül zum Dianion reduziert wird. Eine zu **16** ähnliche Verbindung ohne Aminogruppe zeigte bei Raumtemperatur einen schwachen NDR.<sup>[103]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus wurde durch computergestützte Methoden untersucht, allerdings ohne eindeutige Ergebnisse zu erhalten. Seminario et al.<sup>[104]</sup> untersuchten den vorgeschlagenen Reduktionsmechanismus mit Ab-initio-Verfahren. Sie konnten die experimentellen Ergebnisse bestätigen, denen zufolge **16** erst nach Reduktion den Strom leitet, da sich in diesem Fall das LUMO über das gesamte Molekül erstreckt. Birge et al. schlugen dagegen vor, dass infolge der Oxidation von **16** eine resonante Leitung über das HOMO stattfindet.<sup>[105]</sup>

In einem anderen bemerkenswerten Beispiel für einen molekularen NDR<sup>[106]</sup> wurden die  $I/V$ -Kennlinien von **17** mit Tunnelspektroskopie untersucht. Wie die  $I/V$ -Kennlinie in



17

Abbildung 32 zeigt, tritt ein NDR sowohl bei positivem als auch bei negativem Potential auf. Zur Erklärung dieses Befundes wurde ein anderer Mechanismus herangezogen. Der NDR ist in diesem Fall nicht auf eine Oxidation oder

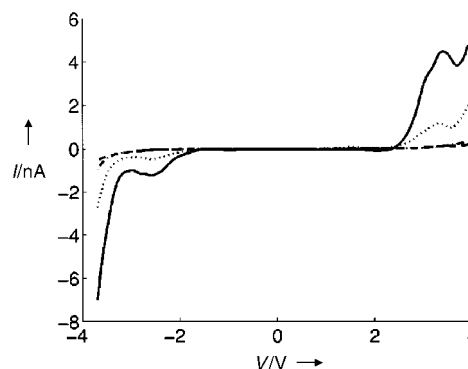
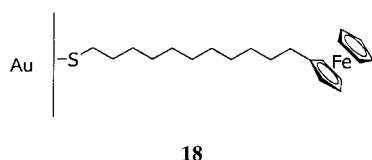


Abbildung 32.  $I/V$ -Kennlinie, aufgenommen durch STM über einer Monoschicht von **17**. Der Sollwert der Vorspannung beträgt  $-5.0$  V, der Tunnelstrom variiert zwischen 3.05 und 30.5 nA. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [106].

Reduktion zurückzuführen, sondern auf eine Resonanz zwischen der STM-Spitze und dem Molekül-Substrat-Komplex. Man nimmt an, dass eine sehr spitze STM-Spitze sehr schmale Niveaus in der Zustandsdichte (DOS) aufweist. Das Molekül mit diskreten molekularen Niveaus weist ebenfalls sehr schmale Niveaus in der DOS auf. Da das Molekül durch eine relativ starke Schwefel-Gold-Bindung an das Substrat gebunden ist, überlappt die Zustandsdichte des Moleküls mit der  $E_F$  des Substrats. Sobald eine Spannung zwischen Substrat und Spitze angelegt wird, verschieben sich die molekularen Niveaus in die eine, die Zustandsdichte der Spitze in die andere Richtung. Wenn sich die engen Charakteristika der beiden Zustandsdichten kreuzen, sollte NDR auftreten. Jüngste Rechnungen von Brédas et al. stützen die Annahme, dass eine reduzierte Zustandsdichte im Kontakt eine Voraussetzung für das Auftreten eines NDR in einem molekularen System ist.<sup>[107]</sup>

Uns gelang vor kurzem durch Aufnahme der  $I/V$ -Kennlinien einer Ferrocen-terminierten SAM aus **18** mithilfe einer



STM-Spitze der Nachweis eines NDR.<sup>[108]</sup> Die in Abbildung 33a gezeigte einzelne  $I/V$ -Kennlinie wurde über einer SAM aus **18** aufgenommen. Sie weist das für einen NDR typische nichtlineare Profil auf. Das Histogramm in Abbildung 33b fasst die Signalmaxima einer Vielzahl von Messungen zusammen. Es wird vermutet, dass die erlaubten Redoxzustände der Ferrocen-Kopfgruppe von **18** das resonante Tunneln durch das Molekül ermöglichen, was letztlich zu dem beobachteten NDR führt. Damit stünde ein Weg zur Verfügung, um die Position des NDR über das Redoxpotential zu steuern. Weiterführende Studien mit anderen Systemen sollen Aufschluss darüber geben, ob dieser Ansatz verallgemeinerbar ist.

Berg et al.<sup>[109]</sup> untersuchten, ob die derzeit verfügbaren Resonanttunnelbauelemente (RTDs) auf Basis von molekularen und III-V-Halbleitern die von der International Technology Roadmap for Semiconductors vorgegebenen Anforderungen erfüllen. Als Kriterium wurden die Vorgaben für 2008 herangezogen, die die Verwendung von RTDs zum DRAM-Refresh vorsehen. Um die Arbeitsparameter des jeweiligen RTD zu bestimmen, wurde auf die derzeit verfügbaren  $I/V$ -Kennlinien einer Anzahl von Systemen, darunter **16**, zurückgegriffen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 zusammengefasst („Mol60K“ entspricht den Ergebnissen für **16**). Die von einer Kontur eingeschlossene Fläche bestimmt die Effektivität eines RTD. Je größer die Fläche, desto größer ist der Spannungsbereich, in dem das RTD betrieben werden kann, und desto größer ist der Unterschied zwischen AN- und AUS-Zustand. Berg et al. ziehen den Schluss, dass keines der gegenwärtig verfügbaren molekularen Systeme und Halbleitersysteme die entsprechenden Anforderungen erfüllt. Sie schlagen daher eine Reihe von Zwischenzielen vor. Demnach

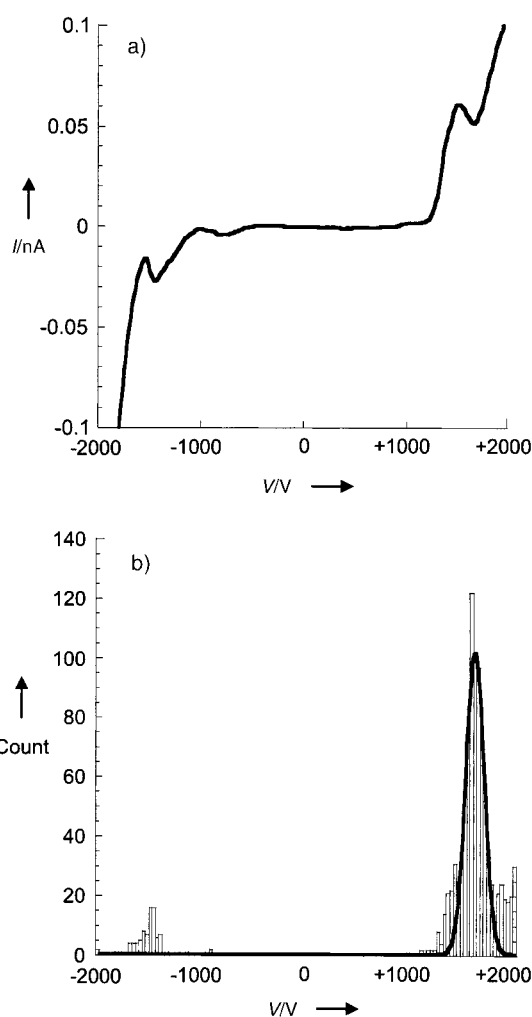


Abbildung 33. a) Einzelne  $I/V$ -Kennlinie einer SAM aus **18** unter Dodecan. b) Histogramm der NDR-Maxima aus einer Vielzahl von Messungen. Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [108].

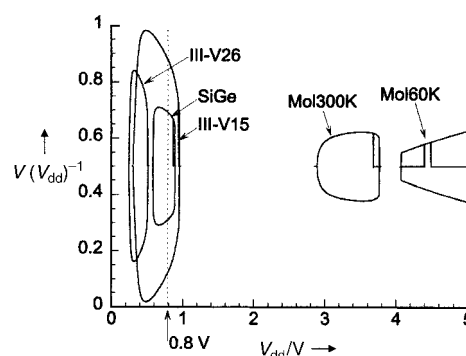


Abbildung 34. Stabile Spannungsbereiche derzeit verfügbarer RTDs in Abhängigkeit von der Betriebsspannung ( $V_{dd}$ ). Nachdruck in veränderter Form mit Genehmigung aus Lit. [109].

ist vor allem eine niedrige Talspannung wichtig, eine Voraussetzung, die sich am „einfachsten“ durch Verwendung von wenigen (möglicherweise einzelnen) Molekülen als Funktionseinheiten erreichen lässt. Darüber hinaus sind Moleküle erforderlich, die eine deutlich niedrigere „Einschalt“-Spannung aufweisen.



### 3. Abschließendes

An eine molekulare Elektronik, die kleiner, schneller, effizienter und in vielfacher Hinsicht flexibler sein soll als die konventionelle Elektronik, sind derzeit riesige Erwartungen geknüpft. In einigen Fällen konnte zwar das grundsätzliche Funktionieren von elektronischen Bauelementen im Molekülmaßstab nachgewiesen werden, das fundamentale Verständnis dieser Prozesse fehlt allerdings oft. Viele weitere Studien sind notwendig, um diese Prozesse zu verstehen und die Beziehungen zwischen dem molekularen Aufbau und den Eigenschaften der Bauelemente zu begreifen.<sup>[115]</sup> Die Forschung wird sich innerhalb kooperierender und interdisziplinärer Projekte abspielen müssen, die allen Beteiligten – Chemikern, Physikern, Materialwissenschaftlern, Elektro- und Chemieingenieuren – einen Blick für das Ganze abverlangt. Neue Entdeckungen werden allmählich zu einem besseren Verständnis führen und die molekulare Elektronik zu einem aufregenden und gewiss lukrativen Forschungsgebiet machen.

*Wir danken der National Science Foundation (Grants CHE-9900072 und DMR-9600138) und dem Office of Naval Research für ihre Unterstützung sowie Stefan Kraemer und Ryan Fuierer für die kritische Durchsicht des Manuskripts.*

Eingegangen am 18. Dezember 2001 [A 507]  
Übersetzt von Dr. Rüdiger Faust, London

- [1] J. S. Kilby, *ChemPhysChem* **2001**, 2, 482.
- [2] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114.
- [3] G. E. Moore, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **1975**, 1113.
- [4] *International Technology Roadmap for Semiconductors, 2000 Update* (<http://public.itrs.net/>).
- [5] K. Deguchi, T. Haga, *C. R. Acad. Sci. Ser. IV: Phys. Astrophys.* **2000**, 1, 829.
- [6] G. F. Cardinale, C. C. Henderson, J. E. M. Goldsmith, P. J. S. Mangat, J. Cobb, S. D. Hector, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, 17, 2970.
- [7] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp, *Nature* **1999**, 399, 758.
- [8] G. Ghibaudo, R. Clerc, E. Vincent, S. Bruyere, J. L. Autran, *C. R. Acad. Sci. Ser. IV: Phys. Astrophys.* **2000**, 1, 911.
- [9] S. Chiras, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 6302.
- [10] D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lustig, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S. Luce, J. Slattery, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **1997**, 773.
- [11] D. J. Kim, Y. B. Jung, M. B. Lee, Y. H. Lee, J. H. Lee, *Thin Solid Films* **2000**, 372, 276.
- [12] S. J. Martin, J. P. Godschalx, M. E. Mills, E. O. Shaffer, P. H. Townsend, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1769.
- [13] Übersicht: D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, *Proc. IEEE* **1997**, 85, 521.
- [14] Übersicht: C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541.
- [15] Richard Feynman hielt diesen Vortrag mit dem Titel „There's Plenty of Room at the Bottom“ am 29. Dezember 1959 auf dem jährlichen Treffen der American Physical Society am California Institute of Technology.
- [16] Für eine ähnliche Definition siehe: <http://www.darpa.mil/DSO/solicitations/00/Baa00-39/cbd.htm> und <http://www.darpa.mil/MTO/mole/>.
- [17] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* **1996**, 271, 181.
- [18] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- [19] A. Aviram, C. Joachim, M. Pomerantz, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 146, 490.
- [20] A. Aviram, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 416.
- [21] M. Pomerantz, A. Aviram, R. A. McCorkle, L. Li, A. G. Schrott, *Science* **1992**, 255, 1115.
- [22] A. S. Martin, J. R. Sambles, G. J. Ashwell, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 218.
- [23] R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. L. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10455.
- [24] A. Broo, M. C. Zerner, *Chem. Phys.* **1995**, 196, 423.
- [25] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5687.
- [26] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [27] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 810.
- [28] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569.
- [29] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 39.
- [30] J. R. Reimers, L. E. Hall, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4385.
- [31] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1376.
- [32] L. Jones, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1388.
- [33] M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2721.
- [34] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, 271, 1705.
- [35] M. S. Doescher, J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. L. Myrick, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 105.
- [36] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York, **1991**, S. 278.
- [37] V. Balzani, *Electron Transfer in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [38] K. Slowinski, H. K. Y. Fong, M. Majda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7257.
- [39] K. Slowinski, R. V. Chamberlain, C. J. Miller, M. Majda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11910.
- [40] R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinc, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5075.
- [41] M. A. Rampi, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 1781.
- [42] R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2316.
- [43] D. J. Wold, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2970.
- [44] W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60.
- [45] S. N. Yaliraki, M. Kemp, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3428.
- [46] H. D. Sikes, J. F. Smalley, S. P. Dudek, A. R. Cook, M. D. Newton, C. E. D. Chidsey, S. W. Feldberg, *Science* **2001**, 291, 1519.
- [47] D. E. Khoshfariya, T. D. Dolidze, L. D. Zusman, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 1818.
- [48] W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7877.
- [49] D. Segal, A. Nitzan, W. B. Davis, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 3817.
- [50] B. Giese, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 631.
- [51] M. W. Grinstaff, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3629.
- [52] Y. A. Berlin, A. L. Burin, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 260.
- [53] Y. A. Berlin, A. L. Burin, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 443.
- [54] F. D. Lewis, X. Y. Liu, J. Q. Liu, S. E. Miller, R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, *Nature* **2000**, 406, 51.
- [55] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, 273, 483.

- [56] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, 388, 756.
- [57] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [58] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer, Berlin, **2001**.
- [59] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **1998**, 391, 59.
- [60] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **1998**, 391, 62.
- [61] A. Bachtold, M. Henny, C. Tarrler, C. Strunk, C. Schonenberger, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forro, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 274.
- [62] P. J. de Pablo, C. Gómez-Navarro, A. Gil, J. Colchero, M. T. Martínez, A. M. Benito, W. K. Maser, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2979.
- [63] P. J. de Pablo, M. T. Martínez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, W. K. Maser, A. M. de Benito, E. Munoz, A. M. Baró, *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, 15, 149.
- [64] T. Hanrath, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1424.
- [65] Y. Y. Wu, R. Fan, P. D. Yang, *Nano Lett.* **2002**, 2, 83.
- [66] Z. W. Pan, Z. R. Dai, C. Ma, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1817.
- [67] J. C. Johnson, H. Q. Yan, R. D. Schaller, L. H. Haber, R. J. Saykally, P. D. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11387.
- [68] H. Kind, H. Q. Yan, B. Messer, M. Law, P. D. Yang, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 158.
- [69] J. F. Wang, M. S. Gudiksen, X. F. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 293, 1455.
- [70] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* **2001**, 292, 1897.
- [71] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, *Science* **2001**, 293, 2227.
- [72] Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 293, 1289.
- [73] Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 291, 851.
- [74] X. F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. F. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, 409, 66.
- [75] Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 294, 1313.
- [76] B. Messer, J. H. Song, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10232.
- [77] C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2002**, 2, 81.
- [78] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, 415, 617.
- [79] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, 289, 94.
- [80] Y. K. Kwon, D. Tomanek, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 1470.
- [81] G. Binnig, M. Despont, U. Drechsler, W. Häberle, M. Lutwyche, P. Vettiger, H. J. Mamin, B. W. Chui, T. W. Kenny, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1329.
- [82] M. I. Lutwyche, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. K. Binnig, P. Vettiger, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 3299.
- [83] P. Vettiger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, M. I. Lutwyche, H. E. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. K. Binnig, *IBM J. Res. Dev.* **2000**, 44, 323.
- [84] K. M. Roth, N. Dontha, R. B. Dabke, D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, 18, 2359.
- [85] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [86] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, 393, 49.
- [87] T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, B. F. G. Johnson, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 696.
- [88] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin, R. Reifengerger, *Science* **1996**, 272, 1323.
- [89] R. P. Andres, S. Datta, M. Dorogi, J. Gomez, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. F. Osifchin, R. Reifengerger, M. P. Samanta, W. Tian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14, 1178.
- [90] Y. Wada, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2055.
- [91] Y. Wada, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, 17, 1399.
- [92] C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 353.
- [93] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 2102.
- [94] F. Moresco, G. Meyer, K. H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 672.
- [95] Y. Wada, T. Uda, M. Lutwyche, S. Kondo, S. Heike, *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 7321.
- [96] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nature* **1991**, 352, 600.
- [97] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133.
- [98] A. Credi, V. Balzani, S. J. Langford, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2679.
- [99] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **2000**, 289, 1172.
- [100] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1981**.
- [101] R. H. Mathews, J. P. Sage, T. C. L. G. Sollner, S. D. Calawa, C.-L. Chen, L. J. Mahoney, P. A. Maki, K. M. Molvar, *Proc. IEEE* **1999**, 87, 596.
- [102] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, 286, 1550.
- [103] J. Chen, W. Wang, M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price, J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 1224.
- [104] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3015.
- [105] A. W. Ghosh, F. Zahid, S. Datta, R. R. Birge, *Chem. Phys.* **2002**, 281, 225.
- [106] Y. Q. Xue, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, R7852.
- [107] Y. Karzazi, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10076.
- [108] C. B. Gorman, R. L. Carroll, R. R. Fuierer, *Langmuir* **2001**, 17, 6923.
- [109] J. Berg, S. Bengtsson, P. Lundgren, *Solid-State Electron.* **2000**, 44, 2247.
- [110] S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Y. Luo, M. Gozin, J. F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1059.
- [111] J. R. Reimers, T. X. Lu, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Nanotechnology* **1996**, 7, 424.
- [112] C. Joachim, J. P. Launay, S. Woitellier, *Chem. Phys.* **1990**, 147, 131.
- [113] K. Weber, L. Hockett, S. Creager, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8286.
- [114] P. G. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* **2001**, 292, 706.
- [115] Zwei wichtige Arbeiten zu diesem Thema sind seit Einreichen dieses Aufsatzes erschienen: a) J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Aish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **2002**, 417, 722; b) W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **2002**, 417, 725.