

Statistische Analyse von Einzelmolekülkontakten

Marcel Mayor* und Heiko B. Weber*

Stichwörter:

Einzelmolekültransport · Molekulare Elektronik · Rastertunnelmikroskopie · Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Die Verwendung von einzelnen Molekülen in elektronischen Schaltkreisen ist seit vielen Jahren eine wissenschaftliche Herausforderung. Die Forschung auf diesem Gebiet wurde durch wissenschaftliches Interesse und von der technologischen Vision gespeist, einzelne Moleküle als funktionelle Bausteine einer zukünftigen Nanoelektronik zu verwenden. Dieses als „molekulare Elektronik“^[1] bezeichnete Konzept hat seine Wurzeln bereits in den 60er Jahren, als Kuhn sein visionäres Konzept vom „molecular engineering“ entwickelte und vorstellte.^[2]

Die ersten wissenschaftlichen Ergebnisse stammten von theoretischen Vorhersagen^[3] und Experimenten an molekularen Mehrfach-^[2,4] und Einzelschichten^[5] auf der Basis von Langmuir-Blodgett-Filmen. Es waren schließlich die enormen Fortschritte bei der Handhabung von Nanostrukturen, auch getrieben von der Erfindung der Rastertunnelmikroskopie (RTM) durch Binnig und Rohrer,^[6] die der Idee von der Kontaktierung einzelner Moleküle in elektrischen Schaltkreisen entscheidende Impulse gaben.

In der Literatur finden sich einige Experimente mit einzelnen nanoskalierten kontaktierten Molekülen, insbesondere mit konjugierten π -Systemen,^[7] Koordinationsverbindungen^[8] und DNA-Molekülen.^[9] Bei diesen Untersuchungen waren die beobachteten

Strom-Spannungs-Kennlinien von Messung zu Messung unterschiedlich, da die auf atomaren Längenskalen schwer zu kontrollierenden mikroskopischen Bedingungen in unterschiedlichen Experimenten das Resultat stark beeinflussen. Bis vor kurzem waren die meisten Untersuchungen mithilfe von RTM, mechanisch kontrollierten Bruchkontakten und durch Elektromigration hergestellten Nanoelektroden auf eine geringe Zahl von Kontakten beschränkt. Wenn man aber kein statistisches Ensemble, sondern einzelne Moleküle untersucht, ist die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit intrinsisch begrenzt. Folglich wäre eine statistische Auswertung einer Vielzahl von Einzelmolekülkontakten wünschenswert. Dies hat bereits bei Messungen an metallischen Nanokontakten^[10] und an Kontakten, die von Wasserstoffmolekülen überbrückt waren,^[11] weitergehende relevante Informationen ergeben, wobei Histogramme der beobachteten Leitwerte die Erkennung von „typischen“ Kontaktkonfigurationen zuließen. Darüber hinaus wurden mit Rastersondenmethoden Molekülkontakte mit einzelnen Molekülen vermessen, die in selbstorganisierten Molekülschichten eingebettet und von Goldclustern bedeckt waren.^[12–13] Die statistische Analyse ergab hierbei, dass viele Kurven ganzzahlige Vielfache einer Ursprungskurve waren, und somit jeweils einem Kontakt mit einer entsprechenden Zahl von Molekülen entsprachen.^[12] Weiterhin wurden Variationen in physikalischen Parametern, z. B. der Signalposition beim negativen differentiellen Widerstand (NDR), mit Histogrammen charakterisiert.^[13,14]

Ein solches statistisches Verfahren wurde vor kurzem von Xu und Tao in einem elektrochemischen Experiment

zur RTM von Einzelmolekülkontakten angewendet.^[15] Die Goldspitze des Rastertunnelmikroskops wird dabei fortwährend bis zum Kontakt mit der Oberfläche bewegt und dann wieder zurückgezogen. Auf diese Weise bilden sich nacheinander hunderte von Kontakten. Während die Spitze von der Oberfläche zurückgezogen wird, wird die Bildung von Kontakten mit nur wenigen Atomen im Querschnitt beobachtet, erkennbar an der stufenförmigen Abnahme des Leitwerts (der Leitwert dieser Stufen ist ungefähr ein Vielfaches von $2e^2/h$, wie man aus detaillierten Vakuumexperimenten weiß).^[10] Trägt man die Daten hunderter solcher Messungen in Histogrammen auf, erkennt man eine eng definierte Anhäufung von Kontakten mit einem, zwei oder drei Leitwertquanten (siehe Abbildung 1 b).

Diese Ergebnisse sind denen von Vakuumexperimenten sehr ähnlich.^[10] Qualitativ beobachtet man jedoch neue Effekte, wenn Moleküle dem Elektrolyten hinzugefügt werden. Besonders interessant sind dabei Moleküle, von denen man erwartet, dass sie stabile Brücken zwischen den Elektroden bilden. Daher haben Xu und Tao molekulare Drähte mit Endgruppen gewählt, die eine Bindung mit der Goldoberfläche eingehen können, z. B. Alkanthiole und Pyridinderivate.^[15] Die überzeugendsten und aussagekräftigsten Daten wurden mit einem Elektrolyten gewonnen, der 4,4'-Bipyridin enthielt. 4,4'-Bipyridin ist ein stäbchenförmiges aromatisches Molekül, das über zwei endständige Stickstoffatome mit je einem einsamen Elektronenpaar verfügt, das mit der Goldoberfläche eine Bindung eingehen kann. Beim Zurückziehen der RTM-Spitze wird der Strom gemessen. Bei Abständen, die dem 4,4'-Bipyridin-

[*] Dr. M. Mayor, Dr. H. B. Weber
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Nanotechnologie
Postfach 3640
76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 7247-82-5685
E-mail: marcel.mayor@int.fzk.de
heiko.weber@int.fzk.de

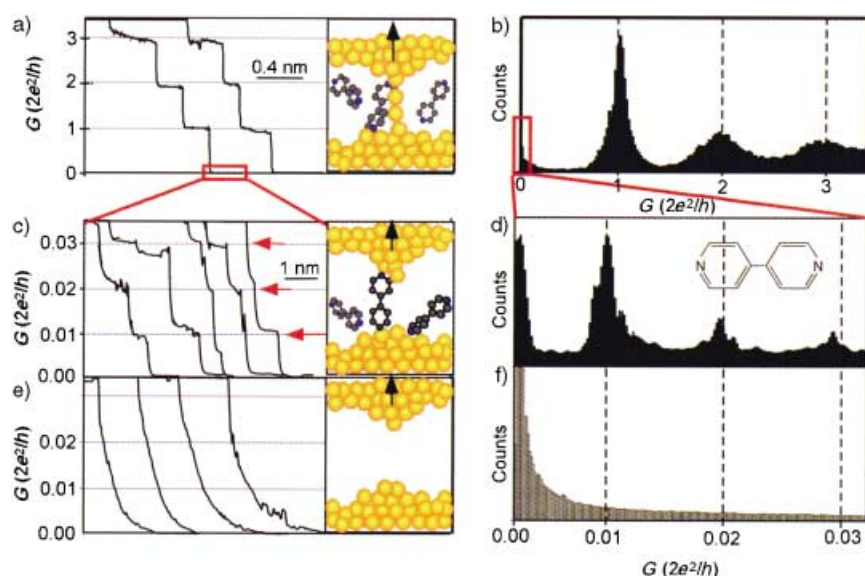


Abbildung 1. Links: Leitwertmuster als Funktion des Abstandes beim Zurückziehen der RTM-Spitze von der Oberfläche: Leitwertstufen weisen auf die diskrete Änderung der Kontaktanordnung hin. Das Bild zeigt schematisch die zugeordnete mikroskopische Konfiguration: a) metallische Kontakte, c) molekulare Kontakte, e) unstrukturierter Leitwertverlauf bei Abwesenheit von Molekülen. Rechts: Histogramme, mit denen hunderte solcher Leitwertmuster ausgewertet werden: b) Deutliche Häufungen bei $G \approx (2e^2/h)$ sind erkennbar, die auf atomare Kontakte hinweisen; d) im Bereich größerer Abstände wird ein Signal bei $0.01 (2e^2/h)$ einem Einzelmolekülkontakt zugewiesen; f) im Blindexperiment (d.h. ohne die Moleküle) fehlen diese Signale im gleichen Bereich. Modifiziert nach Lit. [15] (Copyright 2003, AAAS).

Molekül entsprechen, werden erneut Stromplateaus beobachtet, die zwei Größenordnungen niedriger als zuvor liegen (Abbildung 1c). Diese werden der Bildung von molekularen Kontakten zwischen dem Goldsubstrat und der Spitze zugeschrieben. Auch hier unterstreicht das Histogramm die statistische Relevanz der Beobachtungen (Abbildung 1d). Ausgeprägte Signale bei Vielfachen ($1 \times, 2 \times, 3 \times$) von $G' = 0.01 G_0$ wurden gemessen, die auf die Bildung von Kontakten mit einem, zwei oder drei Molekülen hinweisen. Diese Stromplateaus wurden weder in Abwesenheit von 4,4'-Bipyridin noch mit 2,2'-Bipyridin, das über keine endständigen Stickstoffatome zur Bindung an die Elektroden verfügt, beobachtet (Abbildung 1e,f). Das Experiment ermöglicht es weiterhin, das Potential des Elektrolyten gegen das Substratpotential zu variieren. Dabei kann die Fähigkeit zur Bildung stabiler Kontakte elektrochemisch an- oder ausgeschaltet werden, wie sehr schön durch An- oder Abwesenheit der Einzelmolekülkontakte demonstriert wurde.

Über den Einfluss der elektrochemischen Umgebung wird gegenwärtig

noch spekuliert. Sie könnte beispielsweise für die erstaunlich hohe Reproduzierbarkeit der Leitwerte mitverantwortlich sein, da sie unerwünschte Einflüsse der elektrostatischen Umgebung abschirmt und so besser definierte experimentelle Bedingungen ermöglicht.

Die angewendete Histogrammtechnik ermöglicht zusätzlich eine neue Messmethode: Die Stromwerte I_{peak} , die in den Histogrammen gefunden werden, kann man als Funktion der angelegten Spannung V auftragen und so Strom-Spannungs (I - V)-Kennlinien erzeugen, wobei jeder Punkt ein statistischer Wert eines größeren Ensembles von nacheinander gebildeten Kontakten ist. Diese Kurve entspricht somit der Kennlinie einer statistisch bewerteten Vielzahl von Einzelmolekülkontakten. Vergleichbar ist diese Situation mit der vertrauten optischen Spektroskopie. Dabei wurden beträchtliche Unterschiede zwischen Messungen an einer Großzahl von Molekülen im Festkörper und Einzelmolekülmessungen mit Fluktuationen zwischen einzelnen Proben gefunden.^[16] Es gibt aber auch einen bemerkenswerten Unterschied zwischen Einzelmolekülexperimenten in

der molekularen Elektronik und in der Optik: Während bei der optischen Spektroskopie ein großes Ensemble leicht zu untersuchen ist, ist die Untersuchung eines Ensembles von molekularen Kontakten in einer einzigen Messung ungleich schwieriger. In einem beidseitig kontaktierten Molekülfilm etwa, in dem eigentlich viele Metall-Molekül-Metall-Kontakte parallel liegen, wird der am besten leitende Kontakt (oder gar ein unbeabsichtigter Kurzschluss) den Leitwert bestimmen, während schlechter leitende Kontakte verborgen bleiben.

Mit dem oben erläuterten Protokoll wurden zusätzlich I - V -Kennlinien des ersten, zweiten und dritten Stromplateaus erzeugt. Wenn man die so gewonnenen Kurven durch 1, 2 oder 3 dividiert, fallen sie alle in einer einzigen Kurve zusammen, was die Vermutung stützt, dass das erste Signal einem Einzelmolekülkontakt entspricht, das zweite Signal einem Zueimolekülkontakt usw.

In derselben Veröffentlichung wurde dieses Konzept auch verwendet, um die Transporteigenschaften von Alkanedithiolen zu messen. Diese Klasse von Molekülen bildet ein einfaches Testsystem, das gegenwärtig auch von anderen Arbeitsgruppen untersucht wird, da es systematische Vergleiche unterschiedlicher Methoden ermöglicht.^[12]

Zusammenfassend haben Xu und Tao^[15] eine experimentelle Methode entwickelt, um den Stromfluss durch einzelne Moleküle zwischen zwei Elektroden in einem Elektrolyten zu messen. Sie haben dabei die Einschränkungen überwunden, die durch begrenzte Messdaten in Einzelmolekülexperimenten häufig gegeben sind, und die Anwendbarkeit ihres Verfahrens für zwei recht unterschiedliche Molekülarten demonstriert. Diese Methode wurde bereits aufgegriffen, um die Abhängigkeit des Stromtransportes vom Redoxzustand in einem Einzelmolekülkontakt zu untersuchen.^[17] Derartige Messungen und statistische Bewertungen vieler Einzelmolekülkontakte bilden eine neue Strategie, um an die komplexen Fragestellungen der molekularen Elektronik heranzugehen und die teilweise unverstandenen Phänomene besser zu verstehen. Derartige Ansätze tragen wesentlich dazu bei, die Möglichkeiten und die

Einschränkungen der molekularen Elektronik aufzuzeigen.

Online veröffentlicht am 30. April 2004

- [1] a) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378–4400; b) M. Mayor, H. B. Weber, R. Waser in *Nanoelectronics and Information Technology. Advanced Electronic Materials and Novel Devices* (Hrsg.: R. Waser), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 501–525; c) M. A. Reed, J. M. Tour, *Sci. Am.* **2000**, *282*, 86–93; d) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541–548.
- [2] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 672–676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 460–464.
- [3] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- [4] a) E. E. Polymeropoulos, D. Möbius, H. Kuhn, *Thin Solid Films* **1980**, *68*, 173–190; b) M. Sugi, K. Sakai, M. Saito, Y. Kawabata, S. Iizima, *Thin Solid Films* **1985**, *132*, 69–76; c) C. M. Fischer, M. Burghard, S. Roth, K. v. Klitzing, *Europhys. Lett.* **1994**, *28*, 129–134.
- [5] a) M. Fujihira, K. Nishiyama, H. Yamada, *Thin Solid Films* **1985**, *132*, 77–82; b) R. M. Metzger, C. A. Panetta, *J. Chim. Phys.* **1988**, *85*, 1125–1134.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- [7] a) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Mullen, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252–254; b) C. Kuegeris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12505–12513; c) J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. von Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804/1–4.
- [8] a) M. Mayor, C. von Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1228–1231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1183–1186; b) J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Setna, H. D. Abruña, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **2002**, *417*, 722–725; c) W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **2002**, *417*, 725–729.
- [9] a) H.-W. Fink, C. Schönenberger, *Nature* **1999**, *398*, 407–410; b) D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, C. Dekker, *Nature* **2000**, *403*, 635–638.
- [10] N. Agrait, A. Levy-Yeyati, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **2003**, *377*, 81–279.
- [11] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **2002**, *419*, 906–909.
- [12] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **2001**, *294*, 571–574.
- [13] A. M. Rawlett, T. J. Hopson, L. A. Nagahara, R. K. Tsui, G. K. Ramachandran, S. M. Lindsay, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3043–3045.
- [14] C. B. Gorman, R. L. Carroll, R. R. Fuierrer, *Langmuir* **2001**, *17*, 6923–6930.
- [15] B. Xu, N. J. Tao, *Science* **2003**, *301*, 1221–1223.
- [16] M. Orrit, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1–16.
- [17] W. Haiss, H. von Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Höbenreich, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294–15295.