

Der Brücke beim Schließen zuschauen

Marcel Mayor*

Klick-Chemie · Molekulare Elektronik ·
Molekulare Kontakte · Oberflächenverstärkte
Raman-Streuung · On-Wire-Lithographie

Das gegenwärtige Interesse an molekularer Elektronik wird durch zwei unterschiedliche Kräfte getrieben: einerseits die Suche nach billigeren und kleineren elektronischen Bauteilen und andererseits die grundsätzliche wissenschaftliche Neugierde. Moleküle sind die kleinsten möglichen Bausteine, die noch über eine genügend große Strukturvielfalt verfügen, um unterschiedliche elektronische Aufgaben wahrnehmen zu können. Sollte in Zukunft die routinemäßige Integration molekularer Strukturen in elektronischen Schaltungen möglich werden, könnten durch maßgeschneiderte Moleküle verschiedene elektronische Funktionen realisiert werden.^[1–6] Während über dieses enorme Potenzial molekularer Strukturen als nanoskalige Bauteile elektronischer Schaltungen bereits in den 1960er Jahren spekuliert wurde,^[7,8] ist der jüngste große Interessensschub hauptsächlich durch die neuen Möglichkeiten der Nanotechnologie angetrieben. Dabei erweist sich die Kombination aus wachsenden technischen Fähigkeiten, nanometergroße Objekte durch „Top-down“-Methoden zu untersuchen, mit der zunehmenden Fertigkeit, makromolekulare Strukturen vergleichbarer Größe im „Bottom-up“-Modus zu synthetisieren, als besonders fruchtbar.

Im vergangenen Jahrzehnt wurde über eine ganze Reihe experimenteller Aufbauten berichtet, die in der Lage sind, molekulare Verbindungen in elektronischen Schaltkreisen zu integrieren. Die Dimensionen der untersuchten molekularen Kontakte variierten dabei von einzelnen Molekülen bis hin zu lateral begrenzten Einzel- und Doppelschichten von Molekülen.^[9–11] In den meisten dieser Experimente wurde die Größe des Kontakts den zu integrierenden molekularen Strukturen angepasst. Aus Sicht der Wissenschaft sind diese Untersuchungen von unschätzbarem Wert, da durch sie der Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und dem elektronischen Transportverhalten studiert und damit auch das Potenzial zukünftiger molekularer Bauteile abgeklärt werden kann. Aus der Sicht eines Elektroingenieurs hingegen ermöglichen die meisten experimentellen Aufbauten weder

die parallele Integration mehrerer Kontakte noch deren kontrollierte Verknüpfung. Zusätzlich sind die notwendigen Integrations- und Untersuchungsapparate mehrere Größenordnungen größer als der molekulare Kontakt, sodass auch eventuelle Vorteile hinsichtlich der Integrationsdichte nicht absehbar sind.

In den meisten Fällen sind entweder die Widerstände kurzzeitig stabiler Kontakte oder die Strom-Spannungskennlinien stabilerer Kontakte die einzigen zugänglichen Informationen. Eine zusätzliche Problematik rührt von den Prozess-Schritten zwischen der chemischen Strukturanalyse und der Untersuchung des molekularen Kontakts her. So ist jeweils mindestens ein auf Chemi- oder Physisorption beruhender Immobilisierungsschritt notwendig, um die molekulare Verbindung zu integrieren. In einigen experimentellen Anordnungen sind gar mehrere Zwischenschritte notwendig, wie beispielsweise das Anbringen einer bedeckenden Elektrode oder das Verdrahten zu makroskopischen Kontakten. Die molekulare Struktur kann während dieser Verarbeitungsschritte beschädigt werden, was zu einer gewissen Unsicherheit bezüglich der Struktur des schlussendlich kontaktierten Moleküls führt. Ein weiterer kritischer Punkt ist die Reinheit der vermessenen Verbindung. Da Transportströme ausschließlich durch den Kontakt mit dem geringsten Widerstand gemessen werden, könnten sogar kleinste Verunreinigungen – im Extremfall durch einzelne Moleküle – das Transportverhalten eines Experiments bestimmen. Bis jetzt wurde derartigen Bedenken im Wesentlichen dadurch begegnet, dass eine große Zahl vergleichbarer Kontakte untersucht wurde. Entweder wurden dabei Serien strukturell verwandter Moleküle vermessen und der Trend des Transportverhaltens als Funktion eines Strukturparameters studiert, oder eine große Zahl vergleichbarer Kontakte wurde statistisch ausgewertet.

Ganz offensichtlich wäre ein zusätzliches analytisches Verfahren, das es ermöglicht, das im Kontakt integrierte Molekül zu untersuchen, eine wünschenswerte Ergänzung zu diesen Transportexperimenten. Erste Bemühungen, die molekulare Struktur im Kontakt zu untersuchen, beruhen auf inelastischer Elektronentunnelspektroskopie.^[12] Allerdings vermag der intrinsische Vorteil höherer Empfindlichkeit im Vergleich mit optischen Spektroskopiemethoden den Nachteil der experimentellen Randbedingungen (z.B. sehr tiefe Temperaturen) nicht zu kompensieren. Oberflächenverstärkte Raman-Streuung^[13] und unlängst sogar Hochener-

[*] Prof. M. Mayor
Departement für Chemie, Universität Basel
St. Johannisring 19, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-1016
E-Mail: marcel.mayor@unibas.ch
und
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Nanotechnologie
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

geröntgenspektroskopie^[14] wurden bereits zur Untersuchung molekulare Kontakte herangezogen.

Vor kurzem berichtete eine interdisziplinäre Arbeitsgruppe, bestehend aus Experimentalisten und Theoretikern der Northwestern Universität, über ein elegantes Experiment, das mehrere dieser Herausforderungen der molekularen Elektronik angeht.^[15] Durch die von ihnen entwickelte „On-Wire“-Lithographie (OWL) konnten sie bereits zwei kritische Kennzahlen vergrößern, nämlich die Zahl der zur Verfügung stehenden Kontakte und die Größe des Nanoobjekts, das mithilfe von „Top-down“-Technik kontaktiert werden muss. Die OWL-Technik beruht auf der elektrochemischen Abscheidung von Säulen aus mindestens zwei verschiedenen Metallen in den Poren einer Aluminiumoxidform (Abbildung 1 A). Nach Entfernen dieser Form werden die Säulen durch das einseitige Aufbringen eines Isolators mechanisch stabilisiert. Anschließend werden diejenigen Seg-

mente der Säulen, die aus weniger edlen Metallen bestehen, herausgelöst, wodurch stabile Säulen mit Lücken von einstellbarer Länge (entsprechend der Dicke des herausgelösten Segments) zwischen zwei und mehreren Hundert Nanometern entstehen.^[15,16]

Es wurden nicht nur kurze Lücken gefertigt, die von einzelnen Molekülen geschlossen werden könnten, sondern vielmehr auch größere Lücken, in denen eine schrittweise Synthese der verbrückenden Struktur stattfinden kann; diesen Ansatz hatten Kagan und Lin bereits beim Verbrücken von lateralen Elektroden mit Koordinationsoligomeren verfolgt.^[17] Erstmals gelang es dem Team der Northwestern Universität, die beiden Elektroden mit kovalent gebundenen Einheiten zu verbrücken, indem sie mithilfe der Kupfer-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition Fluoreneinheiten miteinander verknüpften. Diese „Klick“-Reaktion ist aus mehreren Gründen für das Vorhaben ideal geeignet: 1) milde

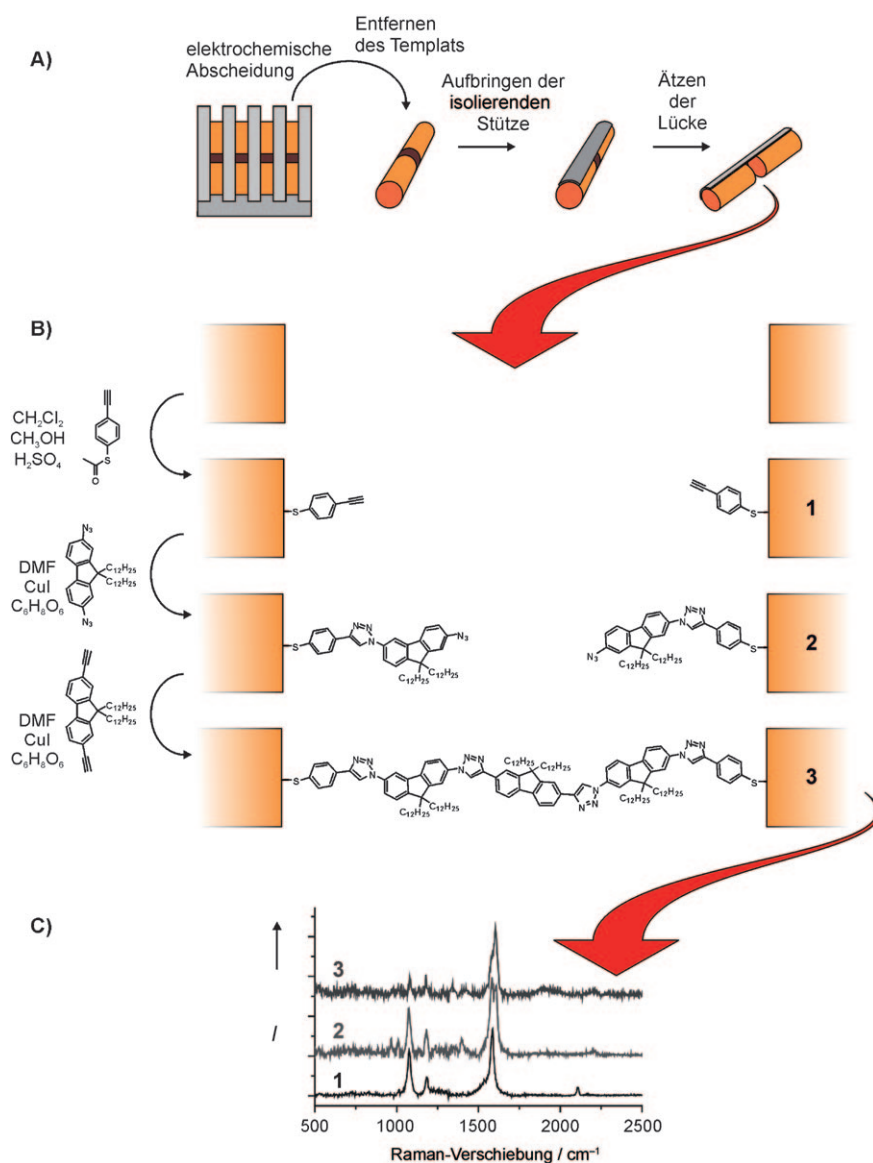


Abbildung 1. A) Die OWL-Technik zur Herstellung des Elektrodenpaars. B) Schließen des Kontakts durch den schrittweisen Aufbau des Oligomers. C) Beobachtung des Syntheseverlaufs im Kontakt mithilfe von oberflächenverstärkter Raman-Streuung.

Reaktionsbedingungen, 2) der Oligomeraufbau – und damit die Oligomerlänge – wird durch das Abwechseln zwischen zwei unterschiedlichen Reagentien genau kontrolliert, und 3) die resultierenden verbrückenden Oligomere bestehen ausschließlich aus π -konjugierten Untereinheiten (triazol-verknüpften Fluorenen), was vielversprechende Transporteigenschaften des molekülverbrückten Kontakts erhoffen lässt.

Um die Vielseitigkeit dieses Konzepts des „Strickens“ einer leitfähigen Verbindung im Spalt zu zeigen, wurden Goldsäulen mit 2, 5 und 7 nm breiten Spalten gefertigt. Anschließend wurde die molekulare Verbrückung der beiden acetylenfunktionalisierten Elektroden nur beobachtet, wenn die notwendige Zahl an Wachstumsschritten ausgeführt wurde, um ausreichend lange Oligomere zu erhalten (Abbildung 1B). Dabei waren Oligomere aus einer, drei und fünf triazolverknüpften Fluoreneinheiten notwendig, um die 2, 3 bzw. 7 nm breiten Lücken zu schließen. Verhältnismäßig große Schwankungen in den beobachteten Strömen wurden unterschiedlichen Mengen verbrückender Oligomere zugeschrieben.

Zwar wurden der Reaktionsverlauf und die Vollständigkeit der Cycloadditionen dieser Verbindungen an Goldoberflächen mithilfe von XPS-Messungen nachgewiesen, doch aufgrund der stark unterschiedlichen Verhältnisse hinsichtlich Reagenstransports in die beengte Spalte des Kontakts sind diese Vergleiche nur bedingt zulässig. Glücklicherweise wurden etwas größere OWL-Elektrodenpaare bereits als Raman-„Hotspots“ mit Verstärkungsfaktoren bis 10^8 verwendet,^[18] sodass auch mithilfe der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (surface-enhanced Raman scattering, SERS) das Wachstum des Oligomers in der Lücke verfolgt werden konnte (Abbildung 1C). Und tatsächlich konnte über das Erscheinen und Verschwinden der charakteristischen Signale für die beteiligten funktionellen Gruppen das Wachstum des Oligomers in der Lücke bestätigt werden. Aus technischen Gründen wurden die Transportuntersuchungen und die SERS-Messungen an unterschiedlich großen Lücken ausgeführt, sodass von In-situ-Raman-Messungen der Kontakte unter Strom, wie sie unlängst von Natelson und Mitarbeitern berichtet wurden,^[19] abgesehen wurde. Schließlich wurde die elektronische Struktur des Monomers, das die 2 nm Lücke überbrückt, mithilfe von dichtefunktionaltheoretischen Modellen berechnet, und ein Einkanalmodell^[20] wurde verwendet, um die Strom-Spannungs-Kennlinie des Kontakts zu simulieren. Auf der Grundlage dieser Rechnungen wurde der Lochtransport durch das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) als der überwiegende Transportmechanismus postuliert. Die vorgeschlagene verbrückende chemische Struktur wurde dabei durch die gute Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Strom-Spannungs-Kennlinie zusätzlich bestätigt.

Zusammenfassend wurde ein vielversprechendes Konzept zur Funktionalisierung vorgefertigter Kontakte durch im

Kontakt synthetisierte Makromoleküle vorgestellt. Dank dieser modularen Aufbaustrategie gelingt der Einbau verschiedener molekularer Bausteine und dadurch die Einstellung der elektronischen Eigenschaften des resultierenden Kontakts. Zusätzlich ermöglicht der OWL-Ansatz die parallele chemische Modifizierung vieler Kontakte und vergrößert die Abmessungen des zu kontaktierenden Nanoobjekts erheblich. Momentan fehlt es noch an Strategien, um viele dieser Kontakte parallel anzuordnen und zu verdrahten. Sobald regelmäßige Anordnungen derartiger Kontakte verfügbar sein werden, könnte die Dip-pen-Lithographie als eine weitere Methode, die von einem der Autoren entwickelt wurde,^[21] ideal dafür geeignet sein, die einzelnen Kontakte gezielt mit unterschiedlichen Molekülen zu bestücken. Dieses visionäre Konzept führt zu einem neuen, chemischen Zugang zur Schaltkreisprogrammierung.

Eingegangen am 7. April 2009

- [1] N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 173.
- [2] C. Joachim, M. A. Ratner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 8801.
- [3] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, *300*, 1384.
- [4] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378.
- [5] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541.
- [6] N. Weibel, S. Grunder, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2343.
- [7] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- [8] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 620.
- [9] H. Haick, D. Cahen, *Prog. Surf. Sci.* **2008**, *83*, 217.
- [10] H. B. Akkerman, B. de Boer, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 013001.
- [11] J. G. Kushmerick, *Mater. Today* **2005**, *8*, 26.
- [12] M. A. Reed, *Mater. Today* **2008**, *11*, 46.
- [13] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6079.
- [14] M. Lefenfeld, J. Baumert, E. Sloutskin, I. Kuzmenko, P. Pershan, M. Deutsch, C. Nuckolls, B. M. Ocko, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 2541.
- [15] X. Chen, A. B. Braunschweig, M. J. Wiester, S. Yeganeh, M. A. Ratner, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5178.
- [16] L. Qin, S. Park, L. Huang, C. A. Mirkin, *Science* **2005**, *309*, 113.
- [17] C. Lin, C. R. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 336.
- [18] L. D. Qin, S. L. Zou, C. Xue, A. Atkinson, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 13300.
- [19] D. R. Ward, N. J. Halas, J. W. Cizek, J. M. Tour, Y. Wu, P. Nordlander, D. Natelson, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 919.
- [20] S. Yeganeh, M. Galperin, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13313.
- [21] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661.