

Können wir das Molekül in der molekularen Elektronik verstehen?

Steven L. Bernasek*

Ladungsübertragung · Leitfähige Materialien ·
Molekulare Elektronik · Monoschichten ·
Selbstorganisation

Das Konzept der molekularen Elektronik ist gewiss attraktiv.^[1,2] Weil die Strukturen in anorganischen Halbleiter-Schaltkreisen immer weiter verkleinert werden, ist es verlockend, diesen Vorstoß bis auf die begrenzende Komponentengröße – das einzelne Molekül – zu extrapolieren. Das Ziel der molekularen Elektronik, einzelne Moleküle als Bauelemente in einem integrierten Schaltkreis einzusetzen, ist aus mindestens zwei Gründen reizvoll. Der erste bereits angeführte Grund ist die ultimativ geringe Größe eines molekularen Schaltelements. Der zweite besteht in der enormen Auswahl an Möglichkeiten für ihre Synthese, welche den Einsatz von organischen Molekülen als elektronische Komponenten nahelegt. Die Fähigkeit, Moleküle mit speziellen geometrischen und elektronischen Strukturen zu gestalten, sollte eine Abstimmung der Eigenschaften von entsprechend konzipierten Schaltelementen ermöglichen. Diese Abstimmung würde eine sehr viel umfassendere Kontrolle der Schaltkreiseigenschaften und der Geräteapplikationen gestatten, während man beim Konzipieren der Funktionseinheiten zur äußersten Grenze der Strukturgröße vorstößt.

Natürlich unterscheidet sich die Theorie fast immer von der Praxis. Will man nur einen einzigen bedeutsamen Bereich für die Bestimmung der relevanten Eigenschaften von organischen Molekülen als elektronische Bauelemente herausgreifen, so ist vielleicht der Metall/Molekül/Metall-Kontakt der interessanteste und am meisten untersuchte.^[3] So sollte man in der Lage sein, die Komponenten reproduzierbar und zuverlässig zu verdrahten; in diesem Bereich wäre als Erstes zu zeigen, dass das Vorhaben realisierbar ist, die Eigenschaften von Funktionseinheiten synthetisch einzustellen. Viele Untersuchungen haben sich mit dieser speziellen Frage beschäftigt, doch es besteht bisher kein Einverständnis darüber, ob die intrinsischen Eigenschaften des Moleküls (strukturelle Konformation, Länge, HOMO-LUMO-Abstand, Ausrichtung zum Fermi-Niveau usw.) tatsächlich die Geschwindigkeit des Ladungstransports durch einen solchen Kontakt steuern.

Diese mangelnde Übereinstimmung ist vielleicht nicht allzu überraschend angesichts der Schwierigkeit, die Eigen-

schaft (Leitfähigkeit) des Metall/Molekül/Metall-Kontakts tatsächlich zu messen. Um diese Messung vorzunehmen, wurden zwei allgemeine Methoden entwickelt.^[2] Bei der ersten versucht man, verlässliche Messungen an einzelnen Molekülen vorzunehmen, die in geeigneter Weise an sehr kleinen Metallelektroden befestigt sind. Die Befestigung erfolgt gewöhnlich über eine kovalente Bindung des Moleküls zur Metallelektrode; die Bindung über Thiol- oder Amingruppen an Edelmetalle gehört hier zu den gängigen Methoden. Verwendbar sind mechanische Bruchkontakte, zu deren Erzeugung ein Nanodraht in Gegenwart einer Lösung des in den Kontakt einzuführenden Moleküls mechanisch auseinandergerissen wird. Während die gebrochenen Drähte aufeinander zu bewegt werden, überbrücken ein Molekül oder ein paar Moleküle die Lücke, und es können Strom-Spannungs-Messungen über die Kontaktstelle hinweg erfolgen.^[4] Eine weitere Methode setzt die Elektromigration ein, um einen lithographisch abgeschiedenen Draht in Gegenwart der entsprechenden Moleküle so dünn zu machen, bis sich an der Bruchstelle ein Kontakt bildet, in dem sich wiederum ein Molekül oder wenige Moleküle befinden, deren Leitfähigkeit gemessen werden kann.^[5] Das andere allgemeine Verfahren beruht darauf, die Selbstorganisation von organischen Molekülen auf festen Oberflächen auszunutzen und einen Metall/Molekül/Metall-Kontakt mithilfe des Substrats als eine Elektrode in der Kontaktgeometrie aufzubauen (Abbildung 1).^[6] Zu den Methoden, die andere Elektrode anzufügen, gehörten die Gasphasenabscheidung des oberen Leiters

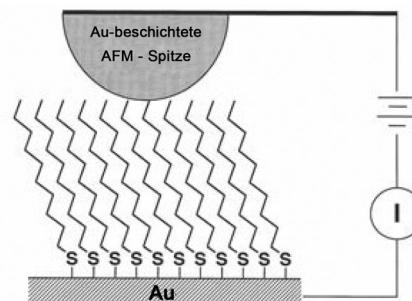


Abbildung 1. Schaltbild des Metall/Molekül/Metall-Kontakts bei der SAM-Methode. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [6]; Copyright American Chemical Society.

[*] Prof. S. L. Bernasek

Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, NJ 08544 (USA)
E-Mail: sberna@princeton.edu

(die häufig zu Kurzschlüssen an Fehlstellen der Monoschicht führt), der Einsatz einer Rastertunnelmikroskop-Spitze als zweite Elektrode, AFM mit leitfähigen Sonden (CP-AFM) für die Deckelektrode oder die Verwendung von hängenden Quecksilbertropfen und anderen Methoden, um den Kontakt mit der Monoschicht herzustellen, ohne das Bauelement zu beschädigen.

Die Ergebnisse derartiger Untersuchungen waren höchst interessant. Die Arbeit von Venkataraman und Mitarbeitern^[7] mithilfe von mechanischen Bruchkontakte und Aminbindungen zu Goldelektroden zeigte eindeutige und statistisch signifikante Unterschiede in der Leitfähigkeit einer Reihe substituierter 1,4-Diaminobenzol-Moleküle. Substituenten, die Elektronen an den Benzolring abgeben, erhöhen die Leitfähigkeit des Brückenmoleküls, während elektronenziehende Gruppen die Leitfähigkeit verringern. Dieselbe Arbeitsgruppe überprüfte auch den Einfluss des Torsionswinkels bei den Bruchkontaktemessungen einer Reihe von Diaminobiphenyl-Molekülen.^[8] Eine stärkere Verdrillung der beiden Benzolringe gegeneinander senkt die gemessene Leitfähigkeit, weil die Möglichkeit für eine Konjugation über den Molekülkontakt gestört ist. Jiang, Scoles und Mitarbeiter nutzten CP-AFM, um erhebliche Leitfähigkeitsunterschiede zwischen selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) von Benzolethanithiol und 4-Ethylbenzolthiol festzustellen.^[9] Sie führten einen direkten Vergleich von nanobeschriebenen Monoschichten mit derselben CP-AFM-Spitze unter den gleichen Solvens- und Beladungsbedingungen aus. Zudem zeigte ihre Arbeit unzählige Schwierigkeiten dieser Messungen auf: Hierzu gehören die Substratruhe, Reinheit und Ordnung in der SAM, Größe, Form und Kontaminierung im Bereich der Spitze, Abnutzung der Sondenspitze während der Messung, eingesetzte Kraft der Spitze sowie Solvens- und Umgebungsbedingungen, die sämtlich die Qualität und Reproduzierbarkeit von Messungen mithilfe von SAM-Kontaktstellen mit Rastersonden-Oberkontakten beeinflussen. Sie stellten fest, dass eine Kontaminierung der Spitze anscheinend die größte Fehlerquelle bei Leitfähigkeitsmessungen an Metall/Molekül/Metall-Kontakten ausmacht.^[10]

Neben anderen scheinen diese beiden Arbeitsgruppen das grundlegende Konzept der molekularen Elektronik zu beweisen: Demnach trifft es wahrscheinlich zu, dass die elektronische und geometrische Struktur des molekularen Bauelements abgestimmt werden kann, um die Eigenschaften der Funktionseinheit zu steuern. Andererseits liest man etwas überrascht die neueste Veröffentlichung von Yoon und Mitarbeitern,^[11] die schon im Titel behauptet, dass die Tunnelgeschwindigkeit des Ladungstransports durch selbstorganisierte Monoschichten unempfindlich gegenüber dem Austausch vieler funktioneller Gruppen ist.^[11] Nach eingehender Prüfung scheint es, dass die Schlussfolgerungen der Autoren durch ihre Daten gut unterstützt werden. Sie ziehen für diese Messungen ebenfalls selbstorganisierte Monoschichten mit Oberkontakt heran. Die von ihnen beschriebene Kontaktstelle verwendet ein sehr ebenes Ag-Substrat, eine mit unterschiedlichen Endgruppen versehene, über Thiolgruppen gebundene Monoschicht von konstanter Dicke sowie einen Oberkontakt, der aus einem flüssigen GaIn-Eutektikum hergestellt und durch eine Schicht aus Ga_2O_3 geschützt wird.

Diese Arbeit zeigte anhand einer Reihe von Monoschichten mit aliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Endgruppen keinen messbaren Unterschied der Leitfähigkeit durch den Kontakt. Diese Beobachtung besteht trotz der beträchtlichen Unterschiede in der elektronischen Struktur der Endgruppen, die substituierte Benzol-, Thiophen-, Pyridin-, Naphthalin-, Cyclohexan-, Adamantan- und Norbornenringe umfassen.

Die Autoren haben sich sehr sorgfältig mit den Schwierigkeiten auseinandersetzt, welche mit diesen Kontaktstellenmessungen einhergehen. Sie nutzten ein sehr ebenes Substrat, die SAM auf dem Ag-Substrat ist aufrechter als SAMs auf normalerweise verwendeten Au-Substraten, die Monoschichten sind durch Wasserstoffbrücken zwischen Amid-Linker versteift, und der eutektische GaIn-Oberkontakt stellt einen konformen Kontakt zur selbstorganisierten Schicht im Mikromaßstab her. Die Ga_2O_3 -Schicht schützt den Oberkontakt, verhindert (oder minimiert) eine Kontaminierung der Spitze und gewährleistet den konstanten Abstand der Tunnellücke, was den Kontakt reproduzierbar und unempfindlich macht. Diese Methode ist zudem schnell genug, um eine beträchtliche Zahl an Messungen an einem Monoschichtkontakt in einer akzeptablen Zeit zu ermöglichen. Die Messungen erhalten auf diese Weise eine statistische Aussagekraft und eignen sich dazu, „basierend auf einer physikalisch-organischen Versuchsanordnung“,^[11] eine umfangreiche Reihe von substituierten Monoschichten zu vergleichen. So mit scheint ein Widerspruch zu den aus früheren Arbeiten gezogenen Schlussfolgerungen zu bestehen, die beispielsweise oben zitiert sind.

Ist dieser Widerspruch das Ergebnis eines wesentlichen Unterschiedes zwischen den tatsächlich gemessenen Systemen? Vielleicht verstehen wir noch nicht die Beschaffenheit des Oberkontakte. Diese ist sicherlich anders als die kovalente Bindung, aus dem der Unterkontakt im SAM-Verfahren oder beide Brückkontakte in den Bruchkontakteverfahren bestehen. Vielleicht überwiegt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dicke in diesem Fall jeglichen Einfluss, den die elektronische Struktur der Endgruppe auf die Gesamtleitfähigkeit ausüben könnte. Interessanterweise ist festzustellen, dass dieselbe Arbeitsgruppe mit dem gleichen Verfahren einen Gerade-ungerade-Effekt in der Leitfähigkeit einer Reihe langkettiger aliphatischer Monoschichten entdeckte.^[12] Besagt dies, dass organische Moleküle nicht als Bauelemente in molekularelektronischen Geräten fungieren können? Offensichtlich sind weitere Arbeiten notwendig, um ein klares Verständnis für das Verhalten dieser denkbaren molekularelektronischen Komponenten zu erlangen. Angeichts der hier vorgestellten Studien scheinen jedoch die Mittel vorhanden zu sein, um die damit verbundenen Fragen in Forschungsprojekten zu beantworten.

Eingegangen am 11. Juni 2012
Online veröffentlicht am 15. August 2012

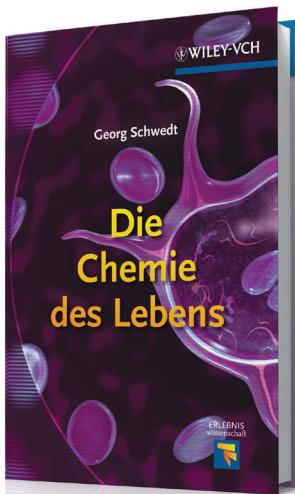
- [1] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
 [2] H. Song, M. A. Reed, T. Lee, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1583–1608.
 [3] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, *300*, 1384–1389.

- [4] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252–254.
- [5] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, P. L. McEuen, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 301–303.
- [6] D. J. Wold, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2970–2971.
- [7] L. Venkataraman, Y. S. Park, A. C. Whalley, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *NanoLett.* **2007**, 7, 502–506.
- [8] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **2006**, 442, 904–907.
- [9] J. Liang, Q. Sun, A. Selloni, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 24797–24801.
- [10] J. Liang, G. Scoles, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 10836–10842.
- [11] „The Rate of Charge Tunneling Through Self-Assembled Monolayers is Insensitive to Many Functional Group Substitutions“: H. J. Yoon, N. D. Shapiro, K. M. Park, M. M. Thuo, S. Soh, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4658–4661.
- [12] M. M. Thuo, W. F. Reus, C. A. Nijhuis, J. R. Barber, C. Kim, M. D. Schulz, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2962–2975.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



GEORG SCHWEDT

Die Chemie des Lebens

ISBN: 978-3-527-32973-1

September 2011 184 S. mit 33 Abb. Gebunden

€ 24,90

Wie immer vermittelt Georg Schwedt keine trockenen Fakten, sondern Wissen, das lebendig wird durch Geschichte und Geschichten. Schwedt reist in seinem Streifzug durch unseren menschlichen Körper und die Pflanzen- und Tierwelt. Er lehrt uns das Staunen über die Wunder der Natur, blickt zurück auf die Entwicklung der Erde, fächert ein faszinierendes Bild des Lebens von der Entstehung bis heute auf und gibt einen faszinierenden Ausblick auf die synthetische Chemie der Zukunft.

Der Leser erfährt anhand unterhaltsamer Geschichten, dass ohne die Chemie bei Mensch, Tier und Pflanze gar nichts geht. Ob Photosynthese, biochemische Fabrik Magen, Stoffwechsel, Genetik, Zellteilung oder Sexualhormone – alles wird hier anschaulich und vergnüglich erklärt.



3271341107_bu

Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: Juli 2011

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH