

Ein elektrochemischer Gleichrichter ermöglicht Transistorfunktionen**

Yaqing Liu, Bernhard Wolfrum, Martin Hüske, Andreas Offenhäusser, Erkang Wang und Dirk Mayer*

Elektronischen Bauelementen, die auf organischen Halbleitern basieren, wird aufgrund ihrer flexiblen mechanischen Eigenschaften sowie ihrer preiswerten Herstellung und Verarbeitung großes Potenzial für eine Massennutzung zugeschrieben.^[1] Zu den vielversprechendsten organischen Bauelementen zählen Feldeffekttransistoren (FET), die mithilfe von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) funktionaler Moleküle hergestellt werden.^[2] In diesen SAMFETs werden Ladungsträger lateral durch eine Molekülschicht transportiert. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Bauelemente kann durch eine Gatterelektrode gesteuert werden. Der Ladungstransport in den SAMFETs hängt zudem kritisch von der Kanallänge ab.^[3,4] Hier stellen wir ein neuartiges, chipbasiertes Transistorkonzept vor, das auf einem vertikalen Ladungstransfer durch eine Molekülschicht beruht. Dafür werden redoxaktive Moleküle als Redoxvermittler auf einer Kollektorelektrode (CE) gebunden. Ein zweistufiger Ladungstransfer zwischen ineinandergreifenden Mikroelektroden (IDA), Redoxvermittler und gelösten Redoxionen im Elektrolyten führen zu einem unidirektionalen Stromsignal. Mithilfe einer nichtmodifizierten Generatorelektrode (GE) kann der unidirektionale Stromfluss gesteuert werden, was das Ausführen von Transistorfunktionen ermöglicht. Das elektrochemische Bauelement weist hohe Stromsignale bei geringen Betriebsspannungen sowie hohe Ein-Aus-Signalverhältnisse auf. Weiterhin zeigen wir, dass das System zum Kodieren von Informationen genutzt werden kann.

Zur Realisierung der molekularen Transistorfunktionen wurde eine elektrochemische Vier-Elektroden-Messzelle aufgebaut. Zwei ineinandergreifende Elektroden fungieren jeweils als Kollektor- und Generatorelektrode (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Potentialmessung erfolgt über eine Referenzelektrode (RE; Ag/

AgCl). Ein Platindraht wurde als Gegenelektrode verwendet. Die Kollektorelektrode wurde mit einer gemischten Monoschicht aus dem Redoxvermittler 11-Undecanthiol-Ferrocen (UDT-Fc) und dem isolierenden Hexadecanthiol (HDT) modifiziert (Abbildung 1). Durch das Verschieben des Elektrodenpotentials kann der Redoxvermittler reversibel oxidiert

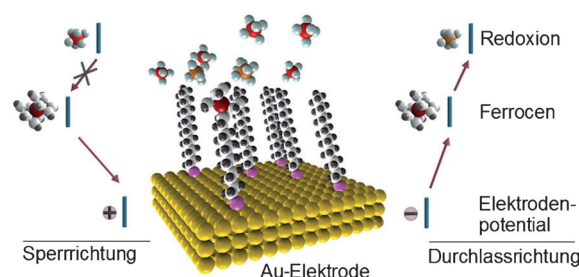


Abbildung 1. Mechanismus des kathodischen ECR. 11-Undecanthiol-Ferrocen (UDT-Fc) fungiert als Redoxvermittler und Hexadecanthiol (HDT) als molekularer Isolator, welcher den direkten Ladungstransfer zwischen Hexachloroiridat und Kollektorelektrode verhindert. Wird das Potential der Kollektorelektrode auf das Redoxpotential von UDT-Fc (0.45 V) gesetzt, so wird ein Elektron auf UDT-Fc übertragen und anschließend zum Hexachloroiridat(IV) (0.71 V) weitergeleitet (rechte Seite). Der umgekehrte Ladungstransfer von Hexachloroiridat(III) zu UDT-Fc ist aufgrund der Lage der Redoxpotentiale blockiert (linke Seite). Die Richtungsabhängigkeit des Ladungstransfers erzeugt eine Gleichrichtung des elektrochemischen Stromsignals.

diert und reduziert werden (Abbildung S3 und S6).^[5] Die im Unterschied zur Kollektorelektrode nichtmodifizierte Generatorelektrode wurde so ausgelegt, dass sie direkt Ladungen mit den gelösten Redoxionen austauschen kann (Abbildung 2, Abbildung S2). Das System ist so in der Lage, basierend auf dem Prinzip der elektrochemischen Stromgleichrichtung (ECR) Transistorfunktionen auszuführen.^[6] Die Gleichrichtung des elektrochemischen Stroms wird durch einen mehrstufigen Ladungstransfer über den Redoxvermittler in die Richtung von Zuständen niedrigerer Energie hervorgerufen (Abbildung 1). Voraussetzung ist, dass der direkte Ladungsaustausch zwischen gelösten Redoxionen und Kollektorelektrode durch die isolierenden HDT-Moleküle verhindert wird.

Die Transistorfunktionen werden zuerst anhand des Redoxpaares Hexachloroiridat(IV/III) demonstriert. Das Redoxpotential von Hexachloroiridat (0.71 V) ist anodisch zu dem Redoxpotential des oberflächengebundenen Ferrocens (0.45 V; Abbildung S3 a).^[7] Daher werden Elektronen von der Kollektorelektrode über den Redoxvermittler zu den Redoxionen übertragen, sobald das Elektrodenpotential ka-

[*] Prof. B. Wolfrum, M. Hüske, Prof. A. Offenhäusser, Dr. D. Mayer
Peter Grünberg Institut, PGI-8
Forschungszentrum Jülich (Deutschland)
JARA-Fundamentals of Future Information Technology
E-Mail: dirk.mayer@fz-juelich.de

Dr. Y. Liu, Prof. E. Wang
State Key Lab of Electroanalytical Chemistry
Changchun Institute of Applied Chemistry
Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022 (China)

[**] Wir danken Marko Banzet für die Herstellung der IDE-Chips. Wir sind weiterhin Clara Chow sehr verbunden für hilfreiche Kommentare. Y.L. und E.W. danken der National Natural Science Foundation Chinas für finanzielle Unterstützung (Nos. 21105095 und 21190040).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207778> zu finden.

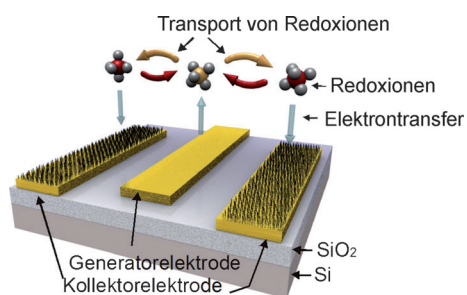


Abbildung 2. a) Illustration einiger Elektrodenarme der ineinandergreifenden Arbeitselektroden. Die Generatorelektrode ist adsorbatfrei, während die Kollektorelektrode mit einer gemischten Monoschicht aus UDT-Fc und HDT modifiziert wurde. Zudem werden Ionen- (gelbe und rote Pfeile) und Ladungstransportprozesse (graue Pfeile) eines anodischen elektrochemischen Transistors dargestellt.

thodisch von 0.45 V ist. Wird jedoch Hexachloroiridat(III) dem Elektrolyten zugegeben, so können keine Elektronen auf die schon reduzierten Redoxionen übertragen werden (Abbildung 3a, $E_G = 0.3$ V). In diesem Fall kann die nicht-oberflächenmodifizierte GE genutzt werden, um das Hexachloroiridat zu oxidieren und damit zu aktivieren. Anschlie-

ßend kann das aktivierte Hexachloroiridat(IV) zur CE diffundieren.

Dort werden die oxidierten Redoxionen von dem UDT-Fc wieder reduziert, abhängig vom Potential der Kollektorelektrode. Wird das Elektrodenpotential der Kollektorelektrode von anodischen zu kathodischen Potentialen verschoben, so werden Elektronen von der Elektrode über den Redoxvermittler zu dem Hexachloroiridat(IV) transferiert, sobald das Elektrodenpotential das Redoxpotential des Redoxvermittlers erreicht. Der Ladungstransfer in die entgegengesetzte Richtung ist thermodynamisch gehemmt. Der unidirektionale Redoxstrom steigt mit zunehmend kathodischem Elektrodenpotential, bis sich ein Diffusionsgrenzstrom einstellt. Der Kollektorstrom hängt aber auch maßgeblich vom Potential der Generatorelektrode ab. Durch eine positive Verschiebung der Generatorspannung (von 0.3 V zu 0.85 V) wird zunehmend mehr Hexachloroiridat(IV) erzeugt, was zu einem Anstieg des Kollektorstroms führt (Abbildung S3c). Somit kann der Strom der Kollektorelektrode durch die Erzeugung von aktivierten Redoxionen mithilfe der Generatorspannung (I_C - E_G -Charakteristik) oder durch die Aktivierung der Redoxvermittler über Potentialverschiebung an der Kollektorelektrode (I_C - E_C -Charakteristik, Abbildung S5) voneinander unabhängig variiert werden. Der Kollektorstrom wird zusätzlich durch einen zyklischen Reaktivierungsprozess der gelösten Redoxionen zwischen Kollektor- und Generatorelektrode erhöht.^[8]

Einen oberen Grenzwert für den Kollektorstrom zweier ineinandergreifender Elektroden lässt sich unter Berücksichtigung der zyklischen Reaktivierung der Redoxionen anhand des analytischen Modells von Aoki et al. für einen diffusionskontrollierten Prozess berechnen.^[9] Der errechnete Grenzstrom von $I_{lim}^{\text{sim}} = -5.4 \mu\text{A}$ für $E_G = 0.85$ V übersteigt deutlich den experimentellen Wert, was auf die Grenzbedingungen des Nernst-Modells zurückzuführen ist. Dieses berücksichtigt keine kinetischen Reaktionsbeschränkungen. Um eine bessere quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erreichen, haben wir numerische Simulationen durchgeführt, bei denen ein Zwei-Schritt-Elektronentransfer durch zwei gekoppelte Butler-Volmer-Gleichungen beschrieben wird (Abbildung 3b und die Hintergrundinformationen). Die Simulation ergab eine gute Übereinstimmung zwischen errechneten und experimentellen Grenzströmen. Der langsame Anstieg des Kollektorstromes kann durch Berücksichtigung von Defekten in den isolierenden Bereichen der Adsorbatschicht simuliert werden (siehe die Hintergrundinformationen).^[7]

Die Verwendung von Redoxionen mit einem höheren Redoxpotential (Hexachloroiridat, 0.71 V) als das des Redoxvermittlers (Ferrocen, 0.45 V) erzeugt eine kathodische transistorartige Strom-Spannungs-Charakteristik, Abbildung 3. Werden jedoch Redoxionen mit einem niedrigeren Redoxpotential (Hexacyanoferrat, 0.23 V; Abbildung S3b) dem System zugegeben, so erhält man eine anodische Transistorcharakteristik (Abbildung 4a, Abbildung S5a). Auch hier kann der Faradaysche Strom durch Variation des Potentials von Kollektor- oder Generatorelektrode unabhängig voneinander kontrolliert werden, jedoch mit anodischer Stromantwort.

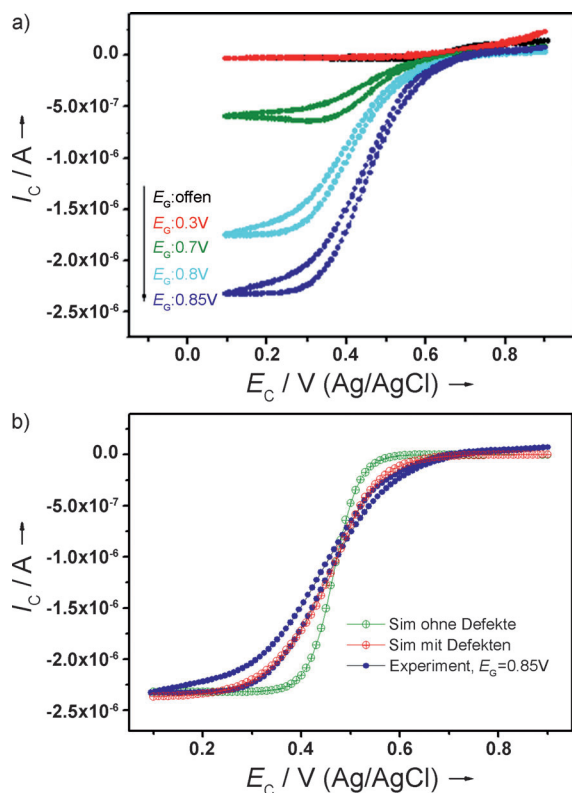


Abbildung 3. Charakterisierung der kathodischen Transistoreigenschaften. a) Kollektorstrom (I_C) aufgetragen gegen Kollektorspannung (E_C) von Hexachloroiridat (0.5 mM) an der UDT-Fc-modifizierten Kollektorelektrode in 0.1 M Perchlorsäure. Der Strom wurde durch Änderung des Potentials der Generatorelektrode (E_G) variiert. b) Experimentelle I_C - E_C -Charakteristik und vergleichende Simulationen für perfekte und defekthaltige Monoschichten. Die Kurve für „Sim mit Defekten“ wurde auf den Grenzstrom normiert.

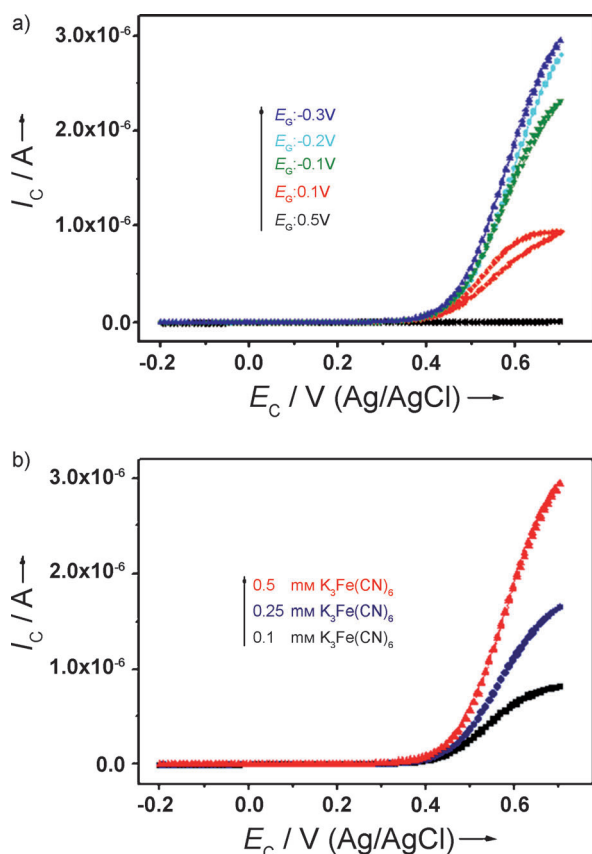


Abbildung 4. Charakterisierung der anodischen Transistoreigenschaften. a) Kollektorstrom (I_C) aufgetragen gegen Kollektorspannung (E_C) von Hexacyanoferrat (0.5 mM) an der UDT-Fc-modifizierten Kollektorelektrode in Phosphatpuffer-Lösung (PBS, pH 5.6). Der Strom wurde durch Änderung des Potentials der Generatorelektrode (E_G) variiert. b) I_C - E_C -Charakteristik von Hexacyanoferrat an der Kollektorelektrode bei unterschiedlichen Redoxionenkonzentrationen. Das Potential der Generatorelektroden wurde auf -0.2 V gesetzt.

Erwähnenswert ist, dass dieses konzeptionelle Bauelement auf einem offenen elektrochemischen System beruht, bei dem die Konzentration der Ladungsträger nicht durch das Dotierungsniveau oder die Molekülstruktur festgelegt ist. Die offene Architektur ermöglicht eine Änderung der Ladungsträgerzahl durch die Zugabe von Redoxionen während des Betriebs. Abbildung 4b zeigt exemplarisch den Anstieg des Kollektorstroms mit der Zunahme der Konzentration der Redoxionen.^[6,10] Die Empfindlichkeit des Stromsignals auf externe Stimulationen kann in Verbindung mit der offenen Architektur des Systems für Sensoranwendungen genutzt werden. In einer vorangegangenen Arbeit konnten wir zudem zeigen, dass durch die Kombination von mehreren redoxaktiven Ionen Logikoperationen ausgeführt werden können.^[11]

Der Kollektorstrom hängt maßgeblich von dem Potential der Generatorelektrode ab. Dadurch kann das IDA-System als Schalter betrieben werden. Die Kollektorelektrode muss dafür auf ein Potential gesetzt werden (Auslesepotential), bei dem die zugehörige gleichrichtende Ladungstransferreaktion stattfinden kann. Für eine anodische Gleichrichterfunktion sollte das Auslesepotential höher als das Redoxpotential des Redoxvermittlers sein. Abbildung 5 zeigt das chronoampe-

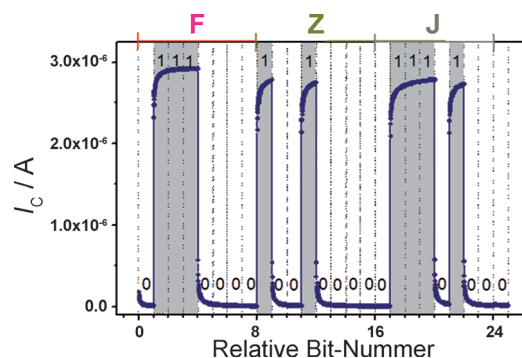


Abbildung 5. 24-Bit-Binär-codes zur Verschlüsselung von „FZJ“, gemessen in 0.5 mM Hexacyanoferrat/PBS. Die Kollektorelektrode dient als Signalausgang und die Generatorelektrode als unabhängige Schaltelektrode.

rometrische Signal eines ineinandergreifenden Elektrodenfeldes, aufgenommen in Hexacyanoferratlösung. Das Potential der Kollektorelektrode wurde konstant auf 0.7 V gesetzt während das Potential der Generatorelektrode zwischen 0.5 V und -0.2 V gepulst wurde. Auf diese Weise wechselt die Generatorelektrode zwischen einem inaktiven und einem aktivierenden Arbeitsmodus. Der daraus resultierende Strom wurde gegen die Zeit aufgetragen. Während der Aktivierungsphasen konnte ein deutlicher Anstieg des Kollektorstroms beobachtet werden, ohne das Kollektorpotential zu verändern. Der Strom der Kollektorelektrode ging wieder auf das Ausgangsniveau zurück, nachdem E_G auf 0.5 V zurückgesetzt und damit die Aktivierung von Hexacyanoferrat unterbrochen wurde.

Das System schaltet innerhalb weniger Sekunden zwischen den „AUS“- und „AN“-Zuständen (95 % des maximalen „AN“-Stroms nach 2 s). Die Schaltgeschwindigkeit ist vergleichbar mit der von ionenmodulierten organischen Transistoren, welche auf Gebieten eingesetzt werden, die keine Hochgeschwindigkeitstransistoren benötigen.^[12] Das Verhältnis der Ströme im „AN“- und „AUS“-Zustand betrug 400, hängt jedoch von der Redoxionenkonzentration und dem verwendeten IDA-Layout ab. Dieser Wert könnte erhöht werden, indem man die Generator- und Kollektorelektrode in einer Spaltarchitektur anordnet.^[13] Eine geringere Entfernung der Elektroden reduziert die Zeit, die für die Bildung eines stabilen Grenzstroms benötigt wird, was wiederum die Schaltgeschwindigkeit erhöht. Der Zusammenhang zwischen Redoxstrom und Elektrodenabstand wurde mithilfe von elektrochemischer Rastermikroskopie (SECM) untersucht.^[14]

Die Schaltbarkeit der ineinandergreifenden Elektroden kann genutzt werden, um Informationen zu verschlüsseln. Wir haben eine Reihe von „0“- und „1“-Zuständen definiert, welche den ASCII-Buchstaben „FZJ“ (für „Forschungszentrum Jülich“, siehe die Hintergrundinformationen) entsprechen. Anschließend wurde eine entsprechende Schaltsequenz ausgeführt. Dabei haben wir 80 % des jeweiligen Grenzstroms als Schwellenwert genutzt, um zwischen „0“ und „1“ zu unterscheiden. Die Gesamtlänge der Codes betrug 24 Bits. Das Umschalten der Spannung von 0.5 V nach -0.2 V an der Generatorelektrode führte zu einer ausgeprägten Stromant-

wort an der Kollektorelektrode. Das Stromsignal schaltete zwischen „0“- und „1“-Zuständen, unabhängig von der Zahl der aufeinanderfolgenden Bits desselben Typs und den zugehörigen effektiven Pulsängen.

Hier haben wir die Realisierung von redoxbasierten Transistorfunktionen mithilfe einer molekülmodifizierten ineinandergreifenden Elektrodenanordnung beschrieben. Die Transistorfunktionen können mit gegensätzlichen Stromrichtungen ausgeführt werden, abhängig vom Redoxpotential der verwendeten Redoxionen. Ein gleichgerichteter Strom, welcher an einer chemisch modifizierten Kollektorelektrode gemessen wird, kann mithilfe des Potentials, welches an einer unabhängigen Generatorelektrode angelegt wird, variiert werden. Dadurch gelingen das Schalten des Ausgangsstromes an der Kollektorelektrode und das Verschlüsseln von Informationen. Die offene Architektur des Systems ermöglicht eine einfache Manipulation der elektrochemischen Eigenschaften durch externe Stimuli.

Die Kombination aus redoxbasierten Transistorfunktionen und chemisch Logikoperationen bietet eine Plattform, um „Chemical Computing“ mit gebräuchlichen Strategien der Informationsverarbeitung zu verbinden. Darüber hinaus könnten die Bauelemente mit spezifischen chemischen Erkennungsreaktionen ausgestattet werden, wodurch die erhaltenen Sensorinformationen intern direkt weiterverarbeitet werden können.

Eingegangen am 26. September 2012,
veränderte Fassung am 4. Dezember 2012
Online veröffentlicht am 4. März 2013

Stichwörter: Elektrochemischer Stromgleichrichter ·
Elektrochemischer Transistor · Molekulare Elektronik ·
Redoxchemie · Selbstorganisation

- [1] a) A. Kamal, W. Yu, G. Fatemeh, R. Petra, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4109–4114; b) B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Y. Lin, R. W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H. E. Katz, W. Li, *Nature* **2000**, *403*, 521–523; c) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741–1744.

- [2] a) S. G. J. Mathijssen, E. C. P. Smits, P. A. van Hal, H. J. Wondergem, S. A. Ponomarenko, A. Moser, R. Resel, P. A. Bobbert, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, D. M. de Leeuw, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 674–680; b) E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Hal, S. Setayesh, T. C. T. Geuns, K. Mutsaers, E. Cantatore, H. J. Wondergem, O. Werzer, R. Resel, M. Kemerink, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov, S. A. Ponomarenko, B. de Boer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Nature* **2008**, *455*, 956–959.
- [3] M. Mottaghi, P. Lang, F. Rodriguez, A. Rummyantseva, A. Yassar, G. Horowitz, S. Lenfant, D. Tondelier, D. Vuillaume, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 597–604.
- [4] a) X. Guo, M. Myers, S. Xiao, M. Lefenfeld, R. Steiner, G. S. Tulevski, J. Tang, J. Baumert, F. Leibfarth, J. T. Yardley, M. L. Steigerwald, P. Kim, C. Nuckolls, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 11452–11456; b) G. S. Tulevski, Q. Miao, M. Fukuto, R. Abram, B. Ocko, R. Pindak, M. L. Steigerwald, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15048–15050.
- [5] C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, *251*, 919–922.
- [6] a) H. D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T. J. Meyer, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1–5; b) Y. Liu, A. Offenhäuser, D. Mayer, *Bioelectrochemistry* **2010**, *77*, 89–93; c) Y. Qin, L. Xu, J. Ren, Y. Liu, E. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8232–8234.
- [7] B. Liu, A. J. Bard, M. V. Mirkin, S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1485–1492.
- [8] a) D. G. Sanderson, L. B. Anderson, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2388–2393; b) O. Niwa, M. Morita, H. Tabei, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 447–452; c) O. Niwa, *Electroanalysis* **1995**, *7*, 606–613; d) F. R. F. Fan, A. J. Bard, *Science* **1995**, *267*, 871–874.
- [9] K. Aoki, M. Morita, O. Niwa, H. Tabei, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *256*, 269–282.
- [10] K. S. Alleman, K. Weber, S. E. Creager, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17050–17058.
- [11] Y. Liu, A. Offenhäuser, D. Mayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2649–2652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2595–2598.
- [12] N. J. Kaihovirta, C.-J. Wikman, T. Mäkelä, C.-E. Wilén, R. Österbacka, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2520–2523.
- [13] B. Wolfrum, M. Zevenbergen, S. Lemay, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 972–977.
- [14] a) C. Wei, A. J. Bard, M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16033–16042; b) G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, C. Zhao, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1604–1640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1584–1617; c) D. Zigah, C. Herrier, L. Scheres, M. Giesbers, B. Fabre, P. Hapiot, H. Zuillhof, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3225–3228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3157–3160.