



Stabile und funktionale Nanostrukturen aus Molekülen

Synergieeffekte durch Kombination von Synthesechemie und Oberflächenphysik

Die faszinierende Vision der Nanotechnologie besteht in der kontrollierten Anordnung von Materie auf der Nanometer Skala (1 nm = 1 Milliardstel Meter) und deren Verwendung in modernen Produkten mit neuartigen Eigenschaften. Eine Kernidee besteht darin, stabile Strukturen aus einzelnen atomaren bzw. molekularen Bausteinen in einer vorgegebenen Architektur zu konstruieren. Sich daraus ergebende Anwendungen, wie Schaltkreise, Sensoren oder Nanomaschinen, würden aufgrund ihrer geringen Abmessungen die Tür zu völlig neuen Anwendungen und unbekanntem Technologien öffnen. Trotz des hohen Potentials für diese extreme Form der Miniaturisierung, stellen sowohl die Fragilität der häufig durch Selbstorganisation erzeugten Strukturen als auch deren begrenzte Adressierbarkeit und Funktionalität jedoch bislang erhebliche Probleme dar. Um innovative Ansätze an dieser Schnittstelle von Chemie und Physik zu entwickeln, sind fachübergreifende Zusammenarbeiten von essentieller Bedeutung, da sie aufgrund der komplementären Expertise der Partner zu wichtigen Synergieeffekten führen können.

Stabile Nanostrukturen aus molekularen Bausteinen

In den letzten Jahren wurden verstärkt Selbstorganisationsprozesse benutzt, um größere periodische Strukturen aufbauend auf kleinen molekularen Bausteinen, sozusagen „bottom-up“, auf Oberflächen zu erzeugen. Dabei werden die resultierenden Nanostrukturen durch schwache, nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zusammengehalten, was zum einen den Vorteil mit sich bringt, daß Defekte durch Austauschprozesse „ausheilen“ können, jedoch gleichzeitig die geringe Stabilität dieser Strukturen begründet und somit eine breite nanotechnologische Anwendung verhindert. Alternativ dazu gibt es Möglichkeiten, z.B. zwei Moleküle gezielt mit Hilfe moderner Methoden basierend auf dem Rastertunnelmikroskop (STM) kovalent, d.h. durch eine chemische Bindung, miteinander zu verknüpfen, allerdings ist dieser Prozeß sehr zeitaufwendig und deshalb technologisch nicht praktikabel. Kürzlich haben wir ein neues Verfahren vorgestellt, in dem die Vorteile dieser beiden konzeptionell verschiedenen Ansätze miteinander kombiniert wurden. In unseren Arbeiten konnten wir erstmals zeigen, dass sich eine neue Art der „bottom-up“ Nano-Architektur realisieren läßt, indem einzelne molekulare Bausteine mit einer Größe von etwa 1 nm chemisch miteinander

verknüpft werden. Dabei werden einzelne Moleküle in einer Art Baukastenprinzip, ähnlich Lego-Bausteinen, in einer präzise vorgegebenen Anordnung miteinander verbunden. Die Verknüpfung erfolgt dabei nach Aktivierung geeigneter reaktiver Gruppen durch Erhitzen und anschließender chemischer Reaktion zwischen den aktivierten Bausteinen auf der Oberfläche (Abb. 1). Die während des Prozesses entstehenden chemischen Bindungen zwischen den einzelnen Komponenten verleihen der resultierenden Nanostruktur eine hohe Stabilität, wie durch Manipulationsexperimente, d.h. Ziehen, auf der Oberfläche gezeigt werden kann. Im Gegensatz dazu werden nicht-kovalent verknüpfte Strukturen leicht wieder zerstört.

Durch gezielte Synthese lassen sich verschiedene Bausteine maßschneidern, in deren chemischer Struktur die Information zur Bildung bestimmter Strukturen und auch eine inherente (z. B. optische, elektronische oder chemische) Funktionalität, die für spätere Anwendungen von Interesse ist, codiert sind. Somit können abhängig von der Wahl des Bausteins entweder ein-dimensionale Ketten oder zwei-dimensionale Netzwerke aus einzelnen Molekülen aufgebaut werden (Abb. 2).

Molekulare Bauelemente

Die durch unseren Ansatz erreichte Verknüpfung mittels kovalenter Bindungen ist nicht nur für die Stabilität der Nanostrukturen von großer Bedeutung, sondern ermöglicht zum anderen einen wesentlich effizienteren Ladungstransport zwischen den Bausteinen als bei nicht-kovalenten Bindungen. Entsprechend konnten wir aufbauend auf diesen Arbeiten definierte molekulare Drähte herstellen, die zur Zeit hinsichtlich ihrer Ladungstransporteigenschaften und somit potentiellen Verwendung in zukünftigen Schaltkreisen untersucht werden.

Um eine Elektronik basierend auf einzelnen bzw. wenigen Molekülen zu realisieren, werden neben solchen Drähten zum Transport von Strom/Ladung auch aktive Elemente zu dessen Regelung, d.h. Schalter, benötigt. Ähnlich einem An/Aus-Schalter an einem konventionellen elektrischen Gerät sollte das entsprechende Molekül durch einen externen Stimulus,

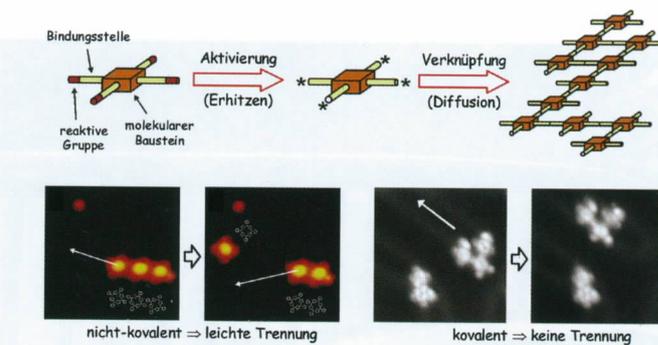


Abb. 1: Konzeptioneller Ansatz zur Erzeugung kovalenter Nanostrukturen durch Verknüpfung aktivierter maßgeschneiderter Moleküle (Bausteine) auf Oberflächen (oben). Vergleich starker, kovalenter und schwacher, nicht-kovalenter Wechselwirkungen mittels Manipulation (unten).

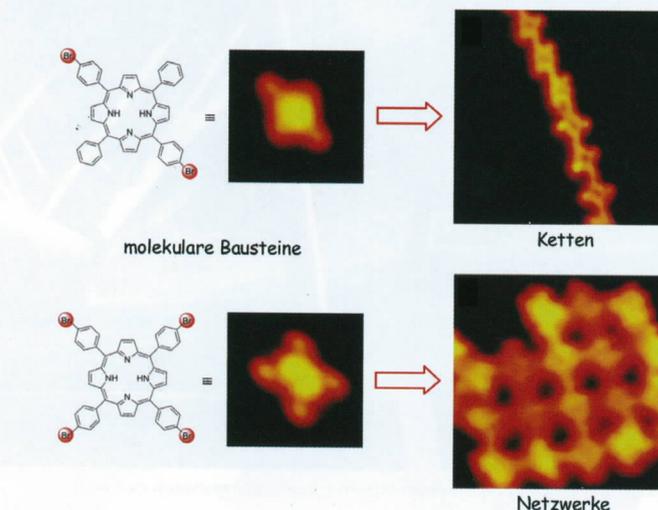


Abb. 2: Gezielte Synthese von Ketten- bzw. Netzwerkstrukturen durch Verwendung entsprechend maßgeschneiderter Bausteine auf Porphyrin-basis.

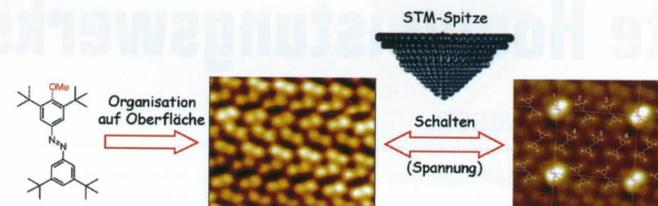


Abb. 3: Ortskontrolliertes reversibles An- und Ausschalten von maßgeschneiderten Schaltermolekülen auf Azobenzolbasis in einer „Nanoschaltmatrix“ durch Anlegen unterschiedlicher Spannungspulse.

z. B. Licht bzw. Strom, eine signifikante Eigenschaftsänderung erfahren. Wichtig ist, daß diese Eigenschaftsänderung nicht nur auslesbar sondern auch reversibel ist und durch unterschiedliche Stimuli, z.B. verschiedene Wellenlängen des verwendeten Lichtes bzw. Spannungen, ausgelöst werden kann. Solche molekularen Schalter stellen attraktive komplementäre Bausteine für die Miniaturisierung von Elektronik dar, jedoch war bisher relativ wenig über deren Schaltverhalten auf Oberflächen, insbesondere Metalloberflächen, bekannt. Seit geraumer Zeit beschäftigen wir uns mit der Untersuchung des prinzipiellen Mechanismus des Schaltvorgangs auf Metalloberflächen mit der

langfristigen Zielstellung einer Nutzung, z. B. in neuartigen Speichermedien bzw. der Sensorik. Durch Verwendung maßgeschneiderter Schaltermoleküle, deren Kontakt zur Metalloberfläche durch Anbringen entsprechender chemischer Gruppen eingestellt wurde, konnten wir erstmalig reversible Schaltvorgänge einzelner Moleküle auf Oberflächen untersuchen. Hierbei konnten wir zeigen, daß neben einer kurzreichweitigen elektronischen Anregung der Schalter auch eine langreichweitige Anregung im elektrischen Feld möglich ist. Somit können einzelne Schaltermoleküle innerhalb von selbstorganisierten molekularen Schichten durch Anlegen von Spannungspulsen am

STM angeschaltet und wieder ausgeschaltet werden (Abb. 3). Die somit kontrollierbaren reversiblen Schaltvorgänge stehen in Analogie zu wiederholbaren Schreib- und Löschvorgängen, wie bei Speichermedien üblich, jedoch ist es neben der lokalen Auslesbarkeit vor allem wichtig, Schalter an definierten Stellen zu schalten, d.h. in einer „Nanoschaltmatrix“ adressierbar zu machen. Erste erfolgversprechende Ansätze dazu konnten kürzlich von uns entwickelt werden (Abb. 3).

Ausblick

Durch eine disziplinenübergreifende, fruchtbare Zusammenarbeit von organischer Synthesechemie und Oberflächenphysik konnten in den letzten Jahren wesentliche Beiträge auf dem Gebiet der funktionalen Nanostrukturen erreicht werden. Obwohl unsere aktuellen Ergebnisse der Grundlagenforschung zuzuordnen sind, könnten diese aufgrund des enormen Fortschritts in der Miniaturisierung von großem Interesse für mögliche zukünftige Anwendungen sein. Aus den geringen Abmessungen der molekularen Bausteine ergibt sich eine Dichte von über 10^{13} – 10^{14} Molekülen pro cm^2 in den erzeugten Strukturen – das ist ca. 10.000–100.000 mal höher als die Dichte von Transistoren in aktuellen integrierten Schaltkreisen bzw. Computerchips. In möglichen Anwendungen könnten die einzelnen Moleküle in Zukunft mit weiteren Funktionen ausgestattet und mit der (makroskopischen) Außenwelt verbunden werden, um letztendlich die Vision von elektronischen Schaltkreisen und Sensoren auf der Nanometerskala zu realisieren.

Kontakt

Prof. Stefan Hecht, Ph.D.
 Institut für Chemie
 Humboldt-Universität zu Berlin
 Brook-Taylor-Straße 2
 12489 Berlin
 Tel.: 030/2093-7365
 Fax: 030/2093-6940
 sh@chemie.hu-berlin.de
 www.hechtlab.de

Dr. Leonhard Grill
 Institut für Experimentalphysik
 Freie Universität Berlin
 Arnimallee 14
 14195 Berlin
 Tel.: 030/838-56042
 Fax: 030/838-51355
 leonhard.grill@physik.fu-berlin.de
 www.physik.fu-berlin.de/~grill