

Moleküle aneinanderreihen: Die Suche nach molekularen Drähten

Christophe Nacci, Matthias Koch, Leonhard Grill

Die molekulare Elektronik miniaturisiert elektronische Bauteile auf Molekülbasis. Eine Kernkomponente dabei: molekulare Drähte, die flexibel und leitfähig sein müssen. Konjugierte π -Systeme sind dafür gute Kandidaten; die elektrische Leitfähigkeit messen Forscher an einzelnen Molekülen.

◆ Als Geburtsstunde der molekularen Elektronik gilt die theoretische Arbeit von Aviram und Ratner, die im Jahr 1974 postulierten, dass einzelne Moleküle elektronische Funktionen ausführen und sich somit als elektronische Bauteile mit extrem geringen Abmessungen eignen.¹⁾ Bis zur Realisierung dieses Konzepts in einem Molekül dauerte es noch mehr als zwanzig Jahre: Im Jahr 1997 entstand ein Molekül, das einen starken Elektronendonator mit einem starken Elektronenakzeptor verknüpft.²⁾ Die so erzielte gleichrichtende Wirkung war die erste elektronische Funktion in einem einzelnen Molekül.²⁾

Die molekulare Elektronik birgt Vorteile gegenüber konventioneller Halbleiterelektronik. Die extreme Miniaturisierung der Schaltkreise senkt die Herstellkosten, während die Leistungsfähigkeit trotz geringerem Energieverbrauch zunimmt.

Wofür leitfähige molekulare Drähte?

◆ Damit eine molekulare Kette als Draht fungieren kann, muss sie Information, beispielsweise als Ladung, zwischen zwei Punkten im molekularen Schaltkreis übertragen. Um hohe Energieeffizienz zu erzielen, sollen die molekularen Drähte einen geringen elektrischen Widerstand aufweisen. Das

schließt schlechte Leiter wie Alkanketten aus. Zudem müssen molekulare Drähte chemisch stabil sein. Es ist außerdem nützlich, wenn sie biegsam und flexibel sind, da sie sich so leicht in einen elektrischen Schaltkreis integrieren lassen und Elemente miteinander verbinden.

Wichtig für Drähte mit hoher Leitfähigkeit ist eine chemische Struktur, in der das energetisch höchste besetzte elektronische Niveau, das HOMO, und das energetisch niedrigste unbesetzte, das LUMO, der molekularen Kette energetisch nah beieinander liegen. Alkanketten haben eine HOMO-LUMO-Lücke von rund 9 eV, weshalb sie elektrisch schlecht leiten. Darüber hinaus hängt der Ladungstransport eines molekularen Drahts auch davon ab, wie die elektronischen Zustände geometrisch verteilt sind.

Konjugierte π -Systeme sind vielversprechende Kandidaten für molekulare Drähte. Beispiele sind Systeme basierend auf Oligoazenen, Porphyrinstreifen und Graphen-Nanoribbons, also Graphen-Nanostreifen. Diesen molekularen Ketten ist ein Gerüst von π -Bindungen gemein, die entlang des Drahts elektronisch delokalisiert sind.

Molekulare Drähte sind eine Kernkomponente, um molekulare Elektronik zu entwickeln. Diese

Drähte sind auch für die Grundlagenforschung interessant, weil sie auf den Ladungstransport innerhalb molekularer Anordnungen und in eindimensionalen Strukturen schließen lassen.

Als Alternativen untersuchen Forscher Systeme, die abwechselnd Donor- und Akzeptorgruppen einbauen. Dieser Ansatz zeigte in der Optoelektronik bereits gute Resultate, und es entstanden Chinoid-Strukturen, deren HOMO-LUMO-Lücke kleiner als 1 eV ist.³⁾

Wie molekulare Drähte wachsen

◆ Bevor sich molekulare Elektronik anwenden lässt, müssen grundlegende Fragen beantwortet werden; etwa, wie sich unterschiedliche logische Einheiten, die nur wenige Nanometer groß sind, definiert anordnen lassen. Ein Verfahren

◆ QUERGELESEN

- » Eine molekulare Kette kann als Draht dienen, wenn sie Informationen – wie Ladung – im molekularen Schaltkreis überträgt. Für effizienten Ladungstransport müssen HOMO und LUMO nah beieinander liegen.
- » Welcher Strom durch eine einzelne Molekülkette fließt, misst das Rastertunnelmikroskop.
- » Donor-Akzeptor-Donor-Bausteine ergeben flexible Drähte mit hohen Leitfähigkeiten.

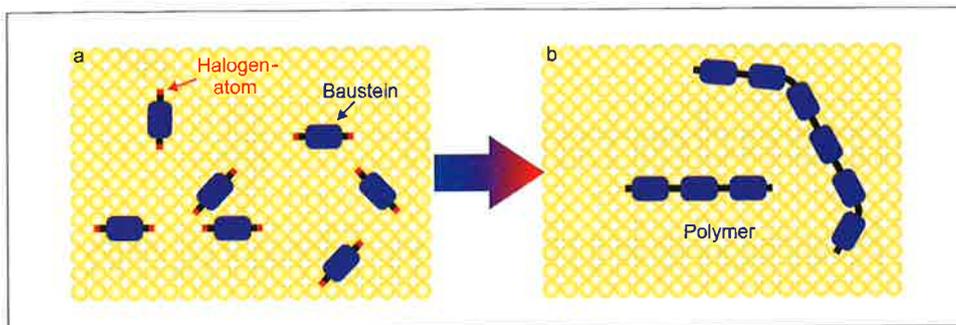


Abb. 1. Oberflächenassistierte Verknüpfung: a) Molekulare Bausteine werden zuerst auf eine kristalline Oberfläche aufgebracht. b) Heizen dehalogenisiert die Moleküle. Durch die Diffusion dieser Bausteine bei erhöhter Temperatur entstehen Polymere, deren Zusammensetzung der ursprünglichen chemischen Struktur der Bausteine entspricht.

ren, Nanostrukturen zu erzeugen, ist die oberflächenassistierte Verknüpfung.⁴⁾ Damit lassen sich verhältnismäßig große molekulare Strukturen, also verschiedene Polymere auf einer Oberfläche herstellen. Denn selbst wenn sich komplizierte Moleküle in Lösung synthetisieren lassen, sind sie zu groß, um sie intakt und ohne störendes Lösungsmittel auf eine Oberfläche aufzubringen. Das wiederum ist notwendig, um den Transport an Einzelmolekülen zu messen. Außerdem brauchen lange molekulare Ketten, um löslich zu sein, häufig Seitengruppen, die wiederum die Drähte und den elektrischen Ladungstransport stören können.

Die oberflächenassistierte Verknüpfung löst diese Probleme. Sie basiert darauf, dass sich eine molekulare Kette in einzelne, sich wiederholende Bausteine teilt. Aus der Gasphase gelangen diese Bausteine getrennt auf die Oberfläche, wo sie sich in einer adsorbatfreien Umgebung zur gewünschten Struktur verknüpfen. Die Oberflächen von Edelmetallen dienen dabei als Unterlage, auf der die molekularen Bausteine miteinander reagieren.

Die molekularen Bausteine tragen Halogenatome, die für die programmierte Reaktivität wichtig sind: Wird die Oberfläche im Ultrahochvakuum erhitzt, spalten nämlich die Halogenatome ab, während das übrige Gerüst intakt bleibt und die Moleküle kovalente Bindungen miteinander eingehen (Abbildung 1). Abhängig von der Position der Halogenatome ordnen sich die molekularen Bausteine geometrisch unterschiedlich an, es entsteht ein Makromolekül definierter Zusammensetzung. Am Ende gibt die chemische Struktur der ursprünglichen Bausteine exakt vor, welches Polymer daraus entsteht. Anthrazenbasierte Bausteine mit zwei gegenüberliegenden Halogenatomen in trans-Geometrie liefern auf einer Goldoberfläche schmale Graphenstreifen.⁵⁾

Leitfähigkeit einzelner Moleküle messen

◆ Die Winzigkeit molekularer Drähte macht nicht nur ihre Herstellung kompliziert, sondern erschwert auch die Messungen. Die Leitfähigkeit lässt sich nicht ein-

fach wie im Laboralltag mit einem Multimeter messen. Um Strom zu detektieren, muss der Forscher zunächst ein einzelnes Molekül kontaktieren, da viele gemeinsam elektrisch charakterisierte Moleküle zu einem anderen Ergebnis führen. Im Gegensatz zur makroskopischen Welt lassen sich nämlich auf der Skala einzelner Moleküle nicht mehrere Moleküle gleichzeitig vermessen, um daraus die Leitfähigkeit eines einzelnen Moleküls zu bestimmen. Vielmehr bestimmen intermolekulare Phänomene eine solche Messung. Einzelne Molekülketten misst das Rastertunnelmikroskop (STM). Die Spitze des Rastertunnelmikroskops bildet Oberflächen nicht nur atomar ab, sondern kann auch einzelne Atome bewegen.⁶⁾ Mit diesem Instrument lässt sich die gewachsene Struktur eines molekularen Drahts prüfen und auf Defekte untersuchen.

Zusätzlich lässt sich mit STM das Ende eines molekularen Drahts kontaktieren.⁷⁾ Die elektrische Messung mit dem Draht läuft ab, weil die Spitze als Gegenpol zur leitenden Oberfläche des Goldsubstrats fungiert. Dazu kontaktiert die Spitze ein Ende des molekularen Drahts und hebt ihn von der Oberfläche (Abbildung 2). Diese Methode hat gegenüber anderen Techniken den Vorteil, dass sich tatsächlich nur ein einziges Molekül zwischen den zwei Messelektroden befindet, wie STM-Bilder vor und nach dem Prozess zeigen.

Um einen Draht zu vermessen, ist entscheidend, dass der freischwebende Abschnitt von der Oberfläche entkoppelt ist. Dadurch fließen die Elektronen nur

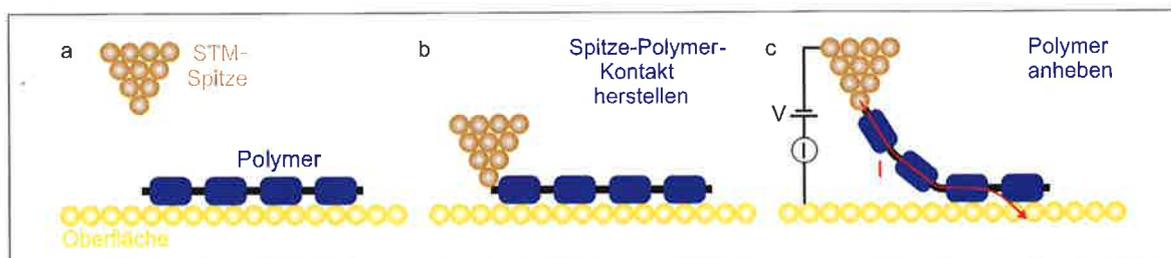


Abb. 2. Leitfähigkeitsmessungen durch Ziehen eines einzelnen Polymers. a) Die STM-Spitze wird über dem Ende eines Polymers positioniert und b) angenähert, bis ein Kontakt entsteht. c) Nach Hochziehen der Spitze wird durch Anlegen einer geeigneten Spannung der elektrische Strom durch einen einzelnen molekularen Draht gemessen.

durch diesen Abschnitt des Drahts und entweichen erst dort, wo der Draht auf die Goldoberfläche trifft. Dadurch lässt sich der Ladungstransport durch ein einzelnes Molekül messen, während die Länge des freischwebenden Drahtabschnitts kontinuierlich vergrößert wird. Eine weitere Möglichkeit, den Ladungstransport zu beeinflussen, ist über die Elektronenenergie. Diese wird durch die angelegte elektrische Spannung zwischen Spitze und Probe kontrolliert. Die Spannung bestimmt, welche elektronischen Zustände des Moleküls am Ladungstransport teilhaben.

Ladungstransport durch Graphen-Nanoribbons

Bei Graphenstreifen, Nanoribbons, ist es besonders wichtig, die molekularen Drähte präzise herzustellen. Denn die Breite und die chemische Struktur der Kanten der Nanoribbons ändern die elektronischen Eigenschaften und somit den Ladungstransport. Beide Eigenschaften legt der molekulare Baustein fest. Die Breite des Nanoribbons wirkt sich auf die HOMO-LUMO-Lücke aus. Eine Spannung oberhalb dieser Bandlücke sollte zu einem Anstieg des Stromflusses führen, weshalb die Bandlücke den Ladungstransport bestimmt. Andererseits spielt die

Struktur der Streifen eine wichtige Rolle und Graphen-Nanoribbons mit bestimmten Kanten weisen einen elektronischen Zustand nahe der Fermi-Kante auf, der bei anderen Rändern nicht existiert. Auch dieser Zustand kann den Ladungstransport beeinflussen, vor allem wenn er entlang des ganzen Graphenstreifens delokalisiert ist und damit effizient die Ladung nahe der Fermi-Kante transportiert.

Als Baustein für die oberflächenassistierte Polymerisierung dient Dibromodianthrazen. Wird die Goldprobe auf 200°C geheizt, spalten die Halogenatome ab und Anthrazenketten werden detektiert. Bei einem anschließenden Heizschritt auf 400°C dehydrieren die Moleküle und planarisieren dann.⁵⁾

Die einzelnen Schritte des Prozesses lassen sich mit einem Rastertunnelmikroskop überprüfen (Abbildung 3). Dies sollte vor jeder Transportmessung geschehen, da das Rastertunnelmikroskop chemische Defekte in einzelnen Nanoribbons nachweist.

Zieht die STM-Spitze den molekularen Draht von der Oberfläche, lässt sich der Strom durch den freischwebenden Teil des Nanoribbons detektieren.⁸⁾ Die Spitze und die Goldoberfläche sind dabei die Elektroden. Variiert die angelegte Spannung zwischen Spitze und Probe, beteiligen sich

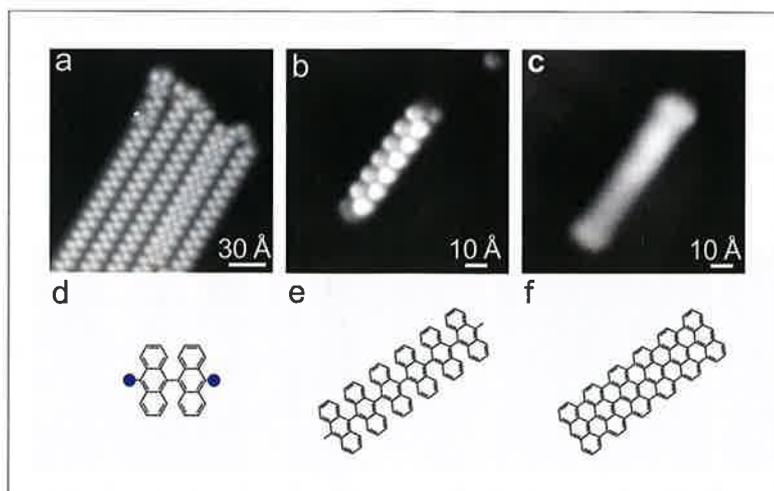


Abb. 3. Wachstum von Graphen-Nanoribbons. a,d) Intakte Dibromodianthrazen-Moleküle. b,e) Anthrazenketten. c,f) Graphen-Nanoribbon. Die obere Reihe zeigt STM-Bilder, die untere die dazugehörigen chemischen Strukturen.



www.carlroth.de



26.000 Produkte
online verfügbar.

Preiswert und schnell.

- ◆ Kompetente Beratung durch persönlichen Ansprechpartner
- ◆ Ständig neue Top-Angebote
- ◆ 24 h Lieferservice möglich
- ◆ Volltext- und Artikelnr.-Suche
- ◆ Datenblätter

www.carlroth.de

0800/56 99 000

gebührenfrei

LABORBEDARF

LIFE SCIENCE

CHEMIKALIEN

CARL ROTH GmbH + Co. KG
Schoemperlenstr. 3-5 · 76185 Karlsruhe
Tel. 0721/56 06 0 · Fax 0721/56 06 149
info@carlroth.de · www.carlroth.de

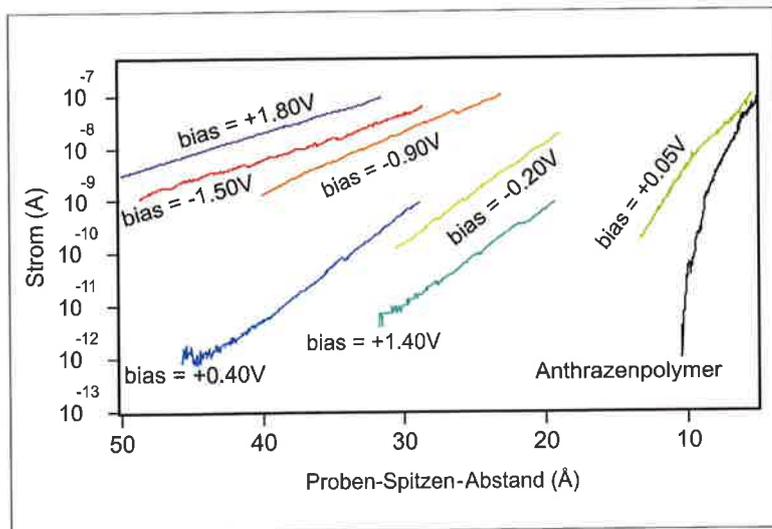


Abb. 4. Transportmessungen durch einzelne Graphen-Nanoribbons, welche die STM-Spitze von der Oberfläche hebt. Dabei wird der Strom abhängig vom Proben-Spitzenabstand, also dem Abstand der beiden mit dem molekularen Draht verbundenen Elektroden gemessen. Die angelegte Spannung (bias) beeinflusst stark das elektrische Transportverhalten, wie die geänderte Steigung zeigt. Kleine Spannungen führen zu großen Steigungen und geringen elektrischen Leitfähigkeiten, bei großen Spannungen ist es umgekehrt.

unterschiedliche elektronische Zustände am Ladungstransport. Abbildung 4 zeigt solche Transportmessungen, wobei mit zunehmender Moleküllänge die Stromstärke exponentiell fällt. Dies deutet auf einen Ladungstransport hin, der sich durch den quantenmechanischen Tunneleffekt beschreiben lässt.

Die entscheidende Beobachtung ist nun, dass die Stromstärke unterschiedlich schnell fällt, je nach Länge des freischwebenden Polymers: Bei kleinen Spannungen fällt sie eher schnell, also in Abbildung 4 steil, während der Strom bei größeren Spannungen wesentlich langsamer sinkt. Der Stromabfall in den Transportmessungen wird also mit zunehmender Spannung flacher. Dies erklären die

elektronischen Zustände des Moleküls bei $-1,1$ und $+1,6$ eV. Das Rastertunnelmikroskop zeigt, wie die elektronischen Zustände räumlich im Molekül verteilt sind, und zwar durch Leitfähigkeitsmessungen, also als Ableitung des elektrischen Stroms nach der Spannung. Dabei ergibt sich, dass die elektronischen Zustände entlang der Flussrichtung des elektrischen Stroms delokalisiert sind (Abbildung 5). Dies zeigen die besonders hellen Kanten eines Graphen-Nanoribbons (Abbildung 5b und e), was bedeutet, dass ein effizienter Pfad für den Ladungsträgertransport entlang der Molekülkette existiert, während in der Energielücke zwischen den Molekülorbitalen nur sehr wenig Leitfähigkeit gemessen wird (Abbil-

dung 5c). Es handelt sich also um einen vergleichsweise guten molekularen Draht, dessen elektrische Leitfähigkeit bei höherer Spannung steigt.

Der durch die Kantenstruktur des Nanoribbons entstandene Zustand lässt sich am Ende des Nanoribbons auflösen (Abbildung 5d), trägt jedoch wegen seiner Lokalisierung dort nur verschwindend zum Ladungstransport bei.

Molekulare Drähte mit Donoren und Akzeptoren

◆ Graphen-Nanoribbons und Streifen aus Porphyrinmolekülen⁹⁾ transportieren zwar recht gut Ladung, sind aber gleichzeitig wenig biegsam. Diese Starrheit begrenzt den Einsatz molekularer Drähte, zum Beispiel wenn es darum geht, funktionale Einheiten in elektronischen Schaltkreisen oder auf flexiblen Oberflächen zu verbinden. Daher müssen Forscher effizienten Ladungstransport mit mechanischer Flexibilität kombinieren. Dabei helfen Donor-Akzeptor-Donor-Bausteine, DAD-Bausteine (Abbildung 6a). Sie enthalten Thiadiazolgruppen, die elektronisch als Akzeptoren wirken, und Thiophen, das als Donor wirkt. Außerdem enthält jedes Molekül für die oberflächenassistierte Polymerisierung zwei endständige Bromatome, die im Rastertunnelmikroskopbild (Abbildung 6b) sichtbar sind. Durch diese spezielle Anordnung lassen sich Polymere mit einer genau definierten Abfolge von Donoren und Akzeptoren bauen, die wie gewünscht

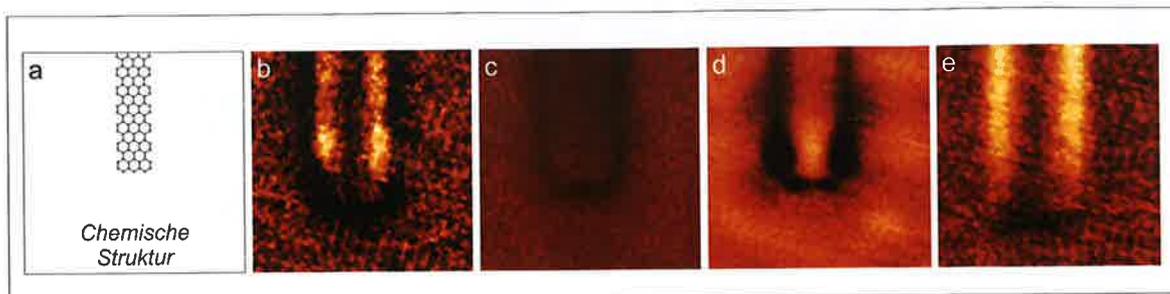


Abb. 5. Elektronische Eigenschaften einzelner molekularer Drähte. Leitfähigkeitsabbildung des Endes eines einzelnen Graphen-Nanoribbons bei verschiedenen Energien bezüglich des Fermi-Niveaus: 1,15 V (b), 0,55 V (c), 0,05 V (d) und 1,60 V (e). Bildgröße b)–e): $5 \times 5 \text{ nm}^2$, entsprechend demselben Bereich auf der Oberfläche (in a) schematisch).

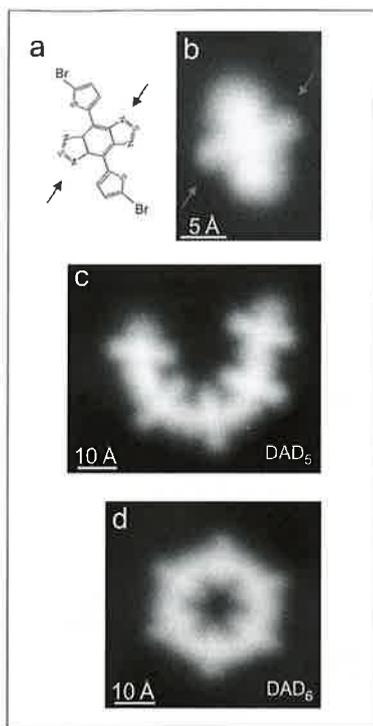


Abb. 6. Dotierte molekulare Drähte.
 a) Chemische Struktur der DAD-Bausteine mit Donor- und Akzeptorgruppen.
 b) STM-Bild eines einzelnen Bausteins; es sind dieselben Gruppen wie in a) mit Pfeilen markiert. STM-Bilder von DAD-Polymeren zeigen c) die Biegsamkeit einer Kette und d) eines DAD-Rings.

flexibel sind. Rastertunnelmikroskopbilder einzelner Polymere zeigen die starke Krümmung einer solchen Polymerkette (Abbildung 6c). DAD-Ketten sind so biegsam, dass sich aus sechs DAD-Bausteinen ein geschlossener Ring mit 120°-Winkeln zwischen benachbarten Bausteinen bildet (Abbildung 6d).¹⁰ Neben dieser hohen Biegsamkeit zeigte sich auch eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit ähnlich wie die der beschriebenen Graphen-Nanoribbons, auch

wenn DAD-Bausteine einen höheren Widerstand bei großen Spannungen aufweisen. DAD-Bausteine bilden eine interessante Art eines molekularen Drahts, der nicht nur äußerst flexibel ist, sondern auch eine verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit ohne delokalisierte elektronische Zustände aufweist.

Ausblick

◆ Neben einem effizienten elektrischen Transport in molekularen Drähten ist es zentral, Informationen zwischen funktionalen Molekülen in einem molekularen Schaltkreis zu übertragen. Diese chemische Verbindung muss nicht nur einen Signalaustausch zwischen einzelnen Molekülen ermöglichen, sondern auch als Übergang zur makroskopischen Welt wirken und damit viele Größenordnungen zwischen Molekülen auf der Nanometerskala und makroskopischen Leitungen überbrücken. Dies ist erforderlich, um eingehende Signale festzulegen und die gewonnenen Ergebnisse für den Endbenutzer darzustellen.

Literatur

- 1) A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 1974, 29, 277.
- 2) R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10455.
- 3) E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells* 2007, 91, 954.
- 4) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz et al., *Nat. Nanotech.* 2007, 2, 687.
- 5) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar et al., *Nature* 2010, 466, 470.
- 6) D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* 1990, 344, 524.
- 7) L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu et al., *Science* 2009, 323, 1193.

- 8) M. Koch, F. Ample, C. Joachim, L. Grill, *Nat. Nanotech.* 2012, 7, 713.
- 9) A. Tsuda, A. Osuka, *Science* 2001, 293, 79.
- 10) C. Nacci, F. Ample, D. Bleger et al., *Nature Commun.* 2015, 6, 7397.

Christophe Nacci, Jahrgang 1974, ist Experimentalphysiker und seit dem Jahr 2015 Universitätsassistent am Institut für Chemie der Universität Graz. Er studierte an der Universität L'Aquila und anschließend an der Universität Modena und Reggio Emilia, wo er 2006 promovierte. Danach arbeitete er als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Paul-Drude- und am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Seine Interessen sind die Manipulation einzelner Atome und Moleküle sowie der elektronische Transport durch molekulare Nanostrukturen.



Matthias Koch, Jahrgang 1983, spezialisierte sich in seinem Physikstudium an der FU Berlin auf Oberflächenphysik. Anschließend arbeitete er am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft im Rahmen seiner Doktorarbeit am Wachstum von Graphenstreifen auf Metalloberflächen und dem Ladungstransport durch einzelne solcher Polymere. Seit 2014 forscht er am Centre for Quantum Computation and Communication Technology in Sydney.



Leonhard Grill, Jahrgang 1970, ist seit dem Jahr 2013 Professor für physikalische Chemie an der Universität Graz. Nach seiner Doktorarbeit in Triest ging er an die FU Berlin und wechselte nach seiner Habilitation als Arbeitsgruppenleiter an das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. Seine Forschung beschäftigt sich mit der Manipulation einzelner funktionaler Moleküle mit Rastersondentechniken sowie dem Verständnis physikalischer und chemischer Prozesse auf atomarer Skala. chemie.uni-graz.at/de/nano, leonhard.grill@uni-graz.at



expression CMS

Das erste Massenspektrometer speziell für Chemiker

Direkte Massenanalyse von festen und flüssigen Proben

Direkte Massenanalyse von DC-Platten

Reaktionsmonitoring & Identifizierung neuer Komponenten in 30 Sekunden

Advion Nähere Informationen:
central-europe@advion.com | www.expressioncms.com