

ROBERT-WICHARD-POHL-PREIS

# Manipulation auf dünnen Filmen

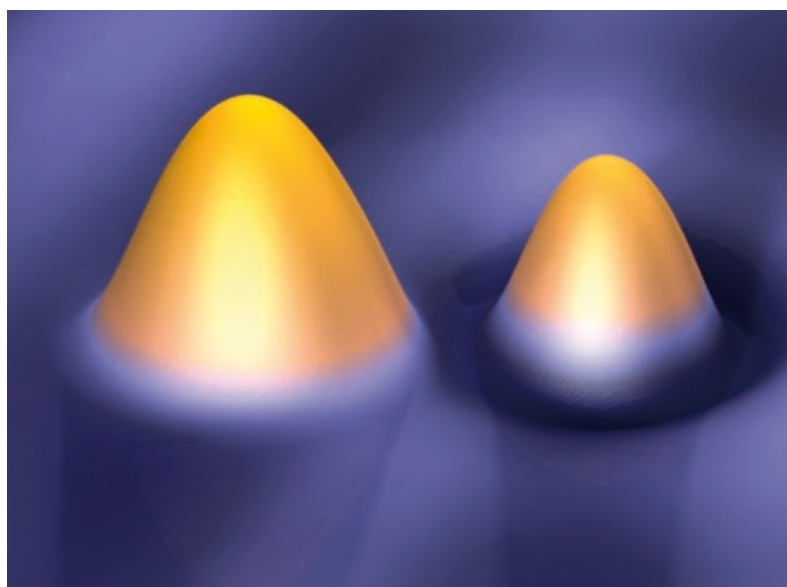
Atome und Moleküle auf ultradünnen Isolatorfilmen – von der Orbitalabbildung zum molekularen Schalter

Gerhard Meyer

Die Rastertunnelmikroskopie an einzelnen Atomen und Molekülen auf ultradünnen Isolatorfilmen erlaubt eine Vielzahl neuer Experimente. So ist es mit dieser Methode möglich, den Ladungszustand einzelner Atome zu kontrollieren, Orbitale einzelner Moleküle abzubilden oder Metall-Molekül-Komplexe aufzubauen. Damit lassen sich chemische Bindungsvorgänge und molekulare Schalter detailliert untersuchen.

**K**urz nach der Entwicklung des ersten Rastertunnelmikroskops (RTM) und den faszinierenden Bildern von Oberflächen mit atomarer Auflösung haben Wissenschaftler erkannt, dass Rastersondenmikroskope die einzigartige Eigenschaft besitzen, Oberflächen auf atomarer Skala zu modifizieren. Danach dauerte es noch zehn Jahre, bis man in der Lage war, einzelne Atome und Moleküle kontrolliert zu manipulieren und atomar perfekte Strukturen aufzubauen [1]. Ein wichtiger Schritt dazu war die Entwicklung von Tieftemperatur-Rastersondenmikroskopen, die bei 4 K arbeiten. Derartige Temperaturen schränken die Mobilität von einzelnen schwach gebundenen Atomen und Molekülen stark ein und unterdrücken störende instrumentelle Randbedingungen, wie die mechanische Drift des Mikroskops und die Verunreinigung der Oberfläche durch Adsorption aus der Gasphase. Unter diesen experimentellen Bedingungen lassen sich Strukturen mit atomarer Präzision aufbauen, um mit ihnen bestimmte Aspekte eines physikalischen Phänomens zu untersuchen.

Manipulationsprozesse sind lateral und vertikal möglich. Die laterale Manipulation besteht darin, Atome und Moleküle zu verschieben, die vertikale Manipulation beinhaltet den reversiblen Transfer von Adsorbaten zwischen Oberfläche und Sondenspitze bzw. die direkte Desorption von der Oberfläche in die Gasphase. Darüber hinaus ist es bei Molekülen möglich, chemische Bindungen kontrolliert zu bilden oder zu brechen bzw. die molekulare Konformation zu ändern. Eine wichtige Rolle für diese Prozesse spielt das Substratmaterial. So bieten inerte flache Metalloberflächen (wie Kupfer, Silber und Gold) wegen ihrer niedrigen Diffusionsbarriere ideale Bedingungen für die laterale Manipulation und eignen sich daher zum Aufbau von Nanostrukturen [2]. Dagegen ist die Strukturierung auf Halbleiteroberflächen aufgrund der stärkeren und mehr gerichteten kovalenten Bindungen schwieriger



Das Rastertunnelmikroskop bildet ein Goldatom (links) und ein Goldanion (rechts) als kleine Erhebungen auf einem ultradünnen NaCl-Film ab.

und basiert primär auf elektroneninduzierten Manipulationsprozessen [3]. Isolatoroberflächen lassen sich nicht direkt mit dem RTM untersuchen, sondern nur in Form ultradünner Filme auf einem metallischen oder halbleitenden Substrat (Abb. 1). Filme von einer Dicke bis zu 1 nm stellen eine genügend dünne Tunnelbarriere dar, sodass man bei Tunnelströmen von wenigstens einigen 100 fA arbeiten kann. Wichtig ist dabei, dass das Adsorbat hier nur sehr schwach elektronisch an das Metallsubstrat koppelt. In einer solchen Doppelbarrierenstruktur bleibt die diskrete elektronische Struktur des Adsorbats nahezu erhalten. Daher können Elektronen resonant durch die diskreten Zustände des Adsorbats tunneln (Abb. 2). Dabei ist zudem die Lebensdauer

## KOMPAKT

- Mit dem Rastertunnelmikroskop lassen sich Adsorbate auf Oberflächen mit atomarer Präzision strukturieren.
- Auf ultradünnen Isolatorfilmen ist es möglich, den Ladungszustand von einzelnen Atomen zu kontrollieren und die Orbitale einzelner Moleküle sowie Metall-Molekül-Komplexe abzubilden.
- Einzelne Atome, Moleküle und Metall-Molekül-Komplexe auf ultradünnen Isolatorfilmen könnten als Schalter dienen, die sich über ihren Ladungs-, Bindungs- und Konformationszustand steuern lassen.

Dr. Gerhard Meyer, IBM Forschungslaboratorium, Säumerstr. 4, CH-8803 Rüschlikon – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Robert-Wichard-Pohl-Preises 2011 auf der Jahrestagung der DPG in Dresden.

des Tunnelelektrons auf dem Adsorbat viel länger als bei Adsorbaten auf Metalloberflächen, sodass Manipulationsprozesse basierend auf Elektron-Phonon- oder Vibron-Kopplung sehr effizient sein können.

## Umladung eines Goldatoms

Alle folgenden Experimente auf Isolatoroberflächen erfordern Substrattemperaturen von 4 bis 30 K. Der Isolatorfilm besteht aus einer zwei Atomlagen dicken Natriumchloridschicht, die auf einem Kupfersubstrat (Cu(111), Cu(100)) aufgewachsen wurde. Im ersten Experiment beginnen wir mit der Adsorption eines einzelnen Goldatoms [4]. Das Rastertunnelmikroskop bildet die aufgedampften Goldatome als ca. 0,2 nm hohe Erhebungen ab (Abb. auf S. 45). Aus der relativen Lage zu einzelnen Chlor-Leerstellen lässt sich ablesen, dass das Goldatom zentral über einem Chloridion liegt.

Im Experiment ist es möglich, die Ladung eines Goldatoms kontrolliert zu ändern. Nach der Adsorption ist das Goldatom neutral. Bei Anlegen einer positiven Tunnelspannung an die Probe und damit einem Elektronenstrom von der Spitze in die Probe kann sich ein Elektron an das Goldatom anlagern. Dieses negative Goldanion ist stabil, erst durch Anlegen einer Tunnelspannung mit umgekehrter Polarität lässt sich das Elektron wieder entfernen und das Goldatom in den neutralen Zustand zurückversetzen. Egal ob neutral oder negativ geladen, lagert sich das Goldatom überraschenderweise über einem Chloridion an. Dabei sollten sich zwei negativ geladene Ionen wie  $\text{Au}^-$  und  $\text{Cl}^-$  elektrostatisch abstoßen. Das ist auch der Fall, aber die Polarisierung des NaCl-Films macht dennoch eine attraktive Kraft möglich: Durch die negative Ladung auf dem Goldanion bewegen sich die benachbarten Natriumionen aus der Oberfläche heraus. Dabei sinkt die Energie des Elektrons auf dem Goldanion soweit ab, dass sie unterhalb der Fermi-Energie des Kupfersubstrats liegt. Dies stabilisiert wiederum den geladenen Zustand. Die Gruppe von Mats Persson von der Universität Liverpool hat diesen Mechanismus mithilfe von Dichtefunktionalrechnungen bestätigt.

Ein Goldkation lässt sich nicht erzeugen, weil die Ionisierungsenergie des Goldatoms zu groß ist. Im Fall anderer Atome (z. B. Silber) lassen sich allerdings alle drei Ladungszustände realisieren [5]. Generell ist

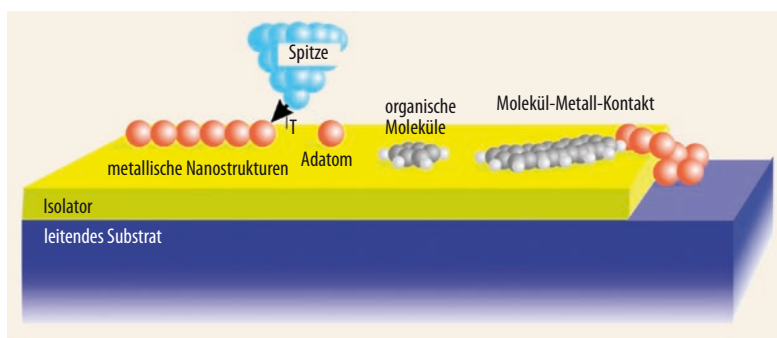


Abb. 1 Als ultradünner Film lassen sich Isolatoroberflächen auf einem metallischen oder halbleitenden Substrat analysieren. Die Adsorbate koppeln nur schwach an das Substrat, sodass ihre elektronische Struktur erhalten bleibt.

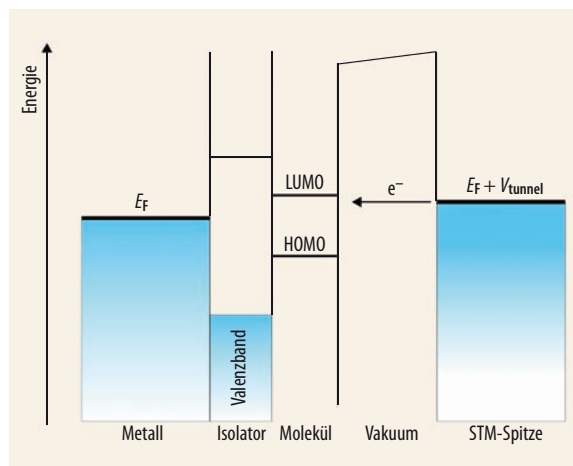


Abb. 2 Beim Tunnelübergang ist das Molekül durch die Vakuumbarriere von der Spitze des Rastertunnelmikroskops und durch den Isolatorfilm vom Metallsubstrat getrennt. LUMO steht für das niedrigste unbesetzte Molekülorbital, HOMO für das höchste besetzte Molekülorbital.

es also möglich, den Ladungszustand von Adsorbaten auf Isolatorfilmen kontrolliert zu ändern. Das RTM macht die verschiedenen Ladungszustände als unterschiedliche scheinbare Höhen der Adatome sichtbar. Im Rasterkraftmikroskop (RKM) lässt dagegen die elektrostatische Kraft zwischen Adatom und Spitze direkt Rückschluss auf die Ladungszustände zu [6]. Dies eröffnet die Möglichkeit, solche Untersuchungen auch auf dickere Isolatorfilme zu erweitern.

Aus der kontrollierten Umladung eines einzelnen Metalladatoms resultiert im Prinzip ein einatomarer bistabiler Schalter, der allerdings keine unmittelbare technologische Bedeutung hat. Die beiden Schaltzustände führen zu kleinen Erhebungen im RTM-Bild, deren Höhe um ca. 0,05 nm differiert (Abb. auf S. 45). Der Tunnelstrom im geschalteten bzw. ungeschalteten Zustand unterscheidet sich daher nur um den Faktor drei. Wesentlich besser ist es, einzelne Moleküle bzw. Metall-Molekül-Komplexe zu betrachten.

## Abbildung von Molekülorbitalen

Bemerkenswerterweise lassen sich die Orbitale eines Moleküls auf einem Isolatorfilm darstellen. Genauer gesagt bildet das RTM die Oberflächen konstanter Elektronendichte der Molekülorbitale ab. Da diese Zustände im Bereich der Tunnelspannung liegen

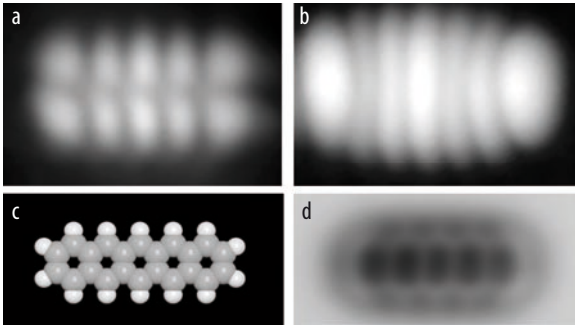


Abb. 3 Die RTM-Bilder des höchsten besetzten (a) bzw. niedrigsten unbesetzten (b) Molekülorbitals des Pentacen-Moleküls (c). Das Rasterkraftmikroskop bildet direkt die molekulare Struktur ab (d).

müssen, sind das oft nur die sog. Grenzorbitale HOMO (highest occupied molecular orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital, Abb. 3) [7]. Im Fall von Molekülen mit sehr delokalisierten Elektronen, wie z. B. in molekularen Drähten, kann das aber auch eine ganze Serie von Orbitalen sein [8]. Bei Pentacen beeinflusst das Substrat die Orbitalstruktur nur wenig, wie Rechnungen der Orbitalform (d. h. der Lage der Knotenebenen) gezeigt haben. Da man diese diskreten Zustände mit Tunnelelektronen analysiert, handelt es sich genau genommen um die Untersuchung von negativen und positiven Ionenresonanzen. Dieses wirkt sich natürlich signifikant auf die gemessene Energie aus, aber der primäre Charakter der Orbitale, d. h. die Symmetrie und Anzahl der Knotenebenen, bleibt erhalten. Die Grenzorbitale repräsentieren einen zwar für die chemische Reaktivität wichtigen, aber nur kleinen Teil der gesamten elektronischen Struktur eines Moleküls. Daher ist es von großer Bedeutung, dass man ergänzend dazu mit dem Rasterkraftmikroskop auch direkt die Struktur des Moleküls abbilden kann (Abb. 3d) [9].

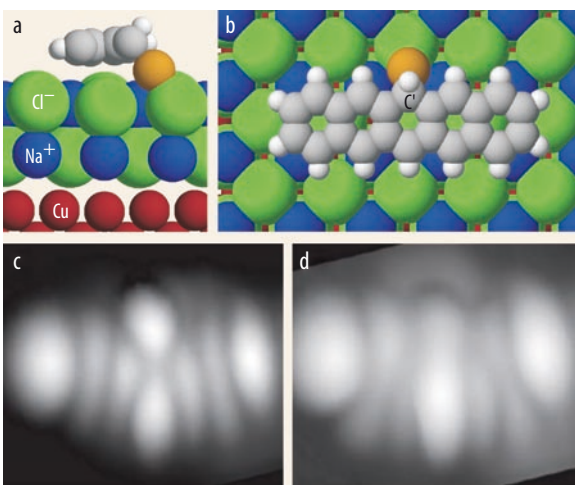


Abb. 4 Die Bindung eines 6-Au-Pentacen-Komplexes (a, b) auf einem NaCl-Film beruht auf der Rehybridisierung des bindenden Kohlenstoffatoms von  $sp^2$  zu  $sp^3$ . Das Bild des Rastertunnelmikroskops zeigt das einfach besetzte Orbital SOMO bei negativer (c) bzw. positiver (d) Probenspannung.

## Molekulare Schalter

Mit dem Rastertunnelmikroskop lässt sich zudem untersuchen, wie die Orbitalstruktur von der Bindungsstruktur abhängt, z. B. welchen Einfluss es hat, wenn sich ein Goldatom an ein Pentacen-Molekül und an ein PTCDA (3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäuredianhydrid)-Molekül bindet. Der Au-Pentacen-Komplex wird schrittweise aufgebaut [10]: Zunächst werden beide Reaktanden nahe zueinander positioniert. Um eine chemische Bindung einzugehen, wird dann der Komplex über inelastisches Tunneln nichtthermisch angeregt. Mithilfe des gleichen Prozesses lässt sich auch die Bindung wieder brechen, d. h. der Bindungsvorgang ist reversibel. Die Bindung beruht auf der Rehybridisierung des bindenden Kohlenstoffatoms von  $sp^2$  zu  $sp^3$ , d. h. der Kohlenstoff bindet im Komplex zu vier Nachbaratomen statt zu dreien (Abb. 4). Im Gegensatz zum Pentacen sehen darüber hinaus die beiden neuen Grenzorbitale sehr ähnlich aus. Tunnelprozesse in bzw. aus dem Metall-Molekül-Komplex heraus erfolgen somit durch das gleiche Orbital. Grund hierfür ist, dass der Au-Pentacen-Komplex ein Radikal ist, insgesamt also eine ungerade Anzahl von Elektronen hat. Pentacen hat eine gerade Anzahl von Elektronen, Gold eine ungerade, daher ist die Gesamtzahl ebenfalls ungerade. (Im Experiment lässt sich bestimmen, dass der Au-Pentacen-Komplex neutral ist.) Dieses einfach besetzte Orbital heißt SOMO (singly occupied molecular orbital). Die Lage der Knotenebenen im SOMO weicht deutlich vom HOMO und LUMO im Pentacen ab und demonstriert damit eindeutig eine neue Bindung. Analog ändert sich die Orbitalform, je nachdem an welches Kohlenstoffatom im Pentacen das Goldatom bindet.

Im vorhergehenden Fall sind Pentacen und Au-Pentacen neutral. Das muss aber nicht immer so sein. Im Fall des Au-PTCDA-Komplexes sind sowohl das

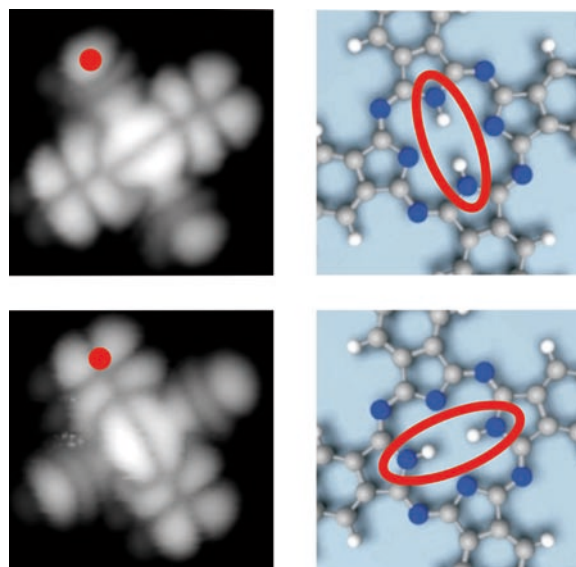


Abb. 5 Durch die Umlagerung der beiden Wasserstoffatome im inneren Kern des Moleküls (rechts rot markiert) dreht sich das gesamte Naphthalocyanin-LUMO (links).

isolierte PTCDA als auch Au-PTCDA einfach negativ geladen, da das PTCDA-Molekül über eine größere Elektronenaffinität verfügt [11]. Folglich besitzt das PTCDA-Anion ein einfach besetztes Orbital, das Au-PTCDA-Anion dagegen vollständig besetzte und unbesetzte Orbitale. Eine Reihe von Eigenschaften zeichnen diesen Metall-Molekülkomplex als molekularen Schalter aus: Zum einen ändert sich die vertikale Leitfähigkeit beim Wechsel zwischen beiden Bindungszuständen signifikant, weil sich auch die energetische Lage der Orbitale stark ändert. Zum anderen lässt sich die Bindung in Au-PTCDA sehr zuverlässig brechen und wieder herstellen. Hier spielt die Tatsache, dass Molekül und Komplex geladen sind, eine entscheidende Rolle, weil die elektrostatische Wechselwirkung zur kontrollierten Bindungsbildung dienen kann [11].

Einen molekularen Schalter ganz anderer Art ermöglichen Naphthalocyanin-Moleküle [12]. Dieses planare aromatische Molekül besitzt im Zentrum zwei Wasserstoffatome. Auf deren Positionsänderung basiert der Schaltvorgang (Abb. 5). Da es energetisch am günstigsten ist, wenn die Wasserstoffatome sich gegenüber (d. h. in der trans-Anordnung) befinden, existieren aufgrund der Symmetrie zwei zueinander um  $90^\circ$  gedrehte stabile Zustände dieser beiden Atome. Ein Spannungspuls bewirkt den Platzwechsel und damit das Schalten. Da die Orientierung der Orbitale direkt an die Symmetrie des Moleküls gekoppelt ist, drehen sich damit auch die Orbitale (Abb. 5). Dass sich die molekulare Geometrie außerhalb des Zentrums nicht ändert, ist die ideale Voraussetzung, um Moleküle lateral miteinander zu koppeln. So wurde der Schaltvorgang in benachbarten Molekülen induziert.

Das Rastertunnel- bzw. Rasterkraftmikroskop bietet die Möglichkeit, Orbitale und Strukturen abzubilden. Verbunden mit den diskutierten Manipulationsprozessen ist dies eine wichtige Voraussetzung, um neuartige elektronische Transportmechanismen in planaren molekularen Netzwerken zu untersuchen. Langfristig könnte dies neue Perspektiven für die Molekularelektronik eröffnen.

## Danksagung

Für die sehr fruchtbare langjährige Zusammenarbeit danke ich insbesondere J. Repp (Universität Regensburg), L. Gross, F. Mohn, R. Schlittler und R. Allenspach (IBM Research Zurich), P. Liljeroth (Aalto University), M. Persson (University Liverpool) und K.-H. Rieder und seiner Arbeitsgruppe von der FU Berlin.

## Literatur

- [1] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990)
- [2] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 697 (1997)
- [3] Ph. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **28**, 95 (1995)
- [4] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson und M. Persson, *Science* **305**, 493 (2004)
- [5] F. E. Olsson, S. Paavilainen, M. Persson, J. Repp und G. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176803 (2007)
- [6] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl und G. Meyer, *Science* **324**, 1428 (2009)
- [7] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon und C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005)
- [8] J. Repp, P. Liljeroth und G. Meyer, *Nature Physics* **6**, 975 (2010)
- [9] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer, *Science* **325**, 1110 (2009)
- [10] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson und M. Persson, *Science* **312**, 1196 (2006)
- [11] F. Mohn, J. Repp, L. Gross, G. Meyer, M. S. Dyer und M. Persson, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 266102 (2010)
- [12] P. Liljeroth, J. Repp und G. Meyer, *Science* **317**, 1203 (2007)

## DER AUTOR

Gerhard Meyer (rechts, mit DPG-Präsident Wolfgang Sandner) hat in Hannover Physik studiert und promoviert. Als Postdoktorand am IBM Thomas J. Watson Research Center in Yorktown Heights

gelang es ihm, neben ersten Experimenten mit dem Rastertunnelmikroskop eine optische Auslesetechnik zu entwickeln, die dem Kraftmikroskop zum Durchbruch verholfen hat. Danach hat er an der FU Berlin ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop entwickelt, das inzwischen weltweit im Einsatz ist. Nach einem zweijährigen Aufenthalt am Paul-Drude-Institut in Berlin ist er in die Schweiz umgezogen, wo er seit 2002 als Research Staff Member am IBM Forschungslaboratorium in Rüschlikon forscht.



Foto: atelier Konvex



2., aktualisierte und ergänzte Auflage  
Nov. 2009, ca. 144 Seiten  
Gebunden. € 34,00  
ISBN: 978-3-527-40973-0

T. Bührke, / R. Wengenmayr (Hrsg.)

## Erneuerbare Energie

Alternative Energiekonzepte für die Zukunft

Die zweite Auflage des Erfolgsbuchs ist um viele Techniken erweitert und von 15 auf 24 Kapitel angewachsen. Neu sind unter anderem: Gezeitenströmungs- und Osmosekraftwerke, solare Klimatechnik, energieeffizient klimatisierte Großbauten, Elektroautos.

Meinung zur ersten Auflage:

*Nach der Lektüre ist man gut informiert und kann bei den Debatten um alternative Energien kompetent mitreden.*

Neue Zürcher Zeitung

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de

 WILEY-VCH