

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden organische Einzelmoleküle durch kryogene, mechanisch kontrollierte Bruchkontaktmessungen (englisch: mechanically controllable break-junction, MCBJ) untersucht. Die Grundlage allen biologischen Lebens wird durch organische Moleküle gebildet, die beispielsweise eine wesentliche Rolle in Prozessen spielen auf denen Photosynthese und Stoffwechselvorgänge beruhen. Durch die vielfältigen elektronischen Eigenschaften der organischen Moleküle sind sie auch für die *Molekulare Elektronik* von höchstem Interesse, welche Moleküle als Bausteine für elektrische Schaltkreise zu nutzen versucht. Die Eigenschaften organischer Moleküle werden schon heute in Bauteilen genutzt, beispielsweise in Flüssigkristall-Bildschirmen (LCD) oder organischen Leuchtdioden (OLED). Allerdings sind Einzelmoleküle hierbei keine eigenständigen Bauteile. Um dies zu ermöglichen, müssen die elektronischen Eigenschaften (ko)Moleküle besser verstanden werden.

Da Moleküle typischerweise in der Größenordnung von einigen nm liegen, benötigt ihre Charakterisierung einen geeigneten Aufbau. Die MCBJ wird in dieser Arbeit benutzt um Moleküle zwischen zwei Elektroden zu bringen und dort elektrisch zu charakterisieren.

Die Arbeit kann in vier Teile aufgeteilt werden. Die erste Zielsetzung besteht aus der Entwicklung und Konstruktion eines geeigneten Aufbaus für MCBJ Messungen. Hierbei sind drei Komponenten von großer Wichtigkeit:

(i) Der durchdachte Probenhalter, mit einem Piezo-Positionierer, der für Messungen im Kryostaten benutzt werden kann, (ii) ein vollständig automatisierter Aufbau zur Einstellung aller wichtigen Parameter und der Messung der Daten (z.B. Temperatur, angelegte Spannung, gemessener Strom oder Piezo-Position), und (iii) die Entwicklung geeigneter Bruchkontakt-Proben die hauptsächlich aus einer lithographisch hergestellten Goldbrücke (in der Größenordnung von nm) bestehen. Dieser Aufbau erlaubt Messungen an Molekülen mit einer (theoretisch) pm genauen Einstellung der Position, Strom-Messungen bis zu einer Größenordnung von unter pA und Temperaturen zwischen 4 K und Raumtemperatur.

Der zweite Teil hat die Entwicklung und Etablierung adäquater Messmethoden für die MCBJ, unter anderem den Einbau der Proben, das Aufbringen der Moleküle und verschiedene Messverfahren zum Ziel. Für letztere werden durch Referenzmessungen (ohne Moleküle) Leitfähigkeit-Positionscharakteristika (CPC), Strom-Spannungscharakteristika (IVC), sowie Standard- und Konturhistogramme entwickelt, automatisiert und getestet.

Die dritte Zielsetzung besteht aus der Messung verhältnismäßig einfacher "Testmoleküle". Als Stellvertreter für Alkane und konjugierte Moleküle werden Hexandithiol (HDT), bzw. Benzendithiol (BeDT) vermessen. Die Leitfähigkeit des "linearen" HDT, erhalten durch CPC-Messungen, ist relativ eindeutig, während BeDT komplexere Verhaltensweisen mit mehreren Leitfähigkeiten zeigt – beides stimmt mit Literaturwerten überein. Die molekularen Niveaus werden mithilfe von IVCs gemessen, wobei die gemessenen Kurven die Qualität der Messtechnik und der Auswertung demonstrieren.

Der vierte und letzte Teil der Arbeit hat die Untersuchung komplexerer Moleküle, Terphenyldithiol (TPT) und Porphyrine (TPyP), in Abhängigkeit der Temperatur als Zielsetzung. Porphyrine übernehmen wichtige Aufgaben in vielen biologischen Systemen und sind zudem für die molekulare Elektronik von großem Interesse. Der Wert für die

Leitfähigkeit von TPT ist temperaturabhängig, während die molekularen Niveaus über den gemessenen Temperaturbereich konstant sind. Es kann gezeigt werden, dass für TPT bei steigender Temperatur eine Änderung im Mechanismus des Elektronentransports auftritt. Bei tiefen Temperaturen dominiert kohärentes Tunneln den Transport, welches bei etwa 100 K von inkohärentem Tunneln, „hopping“ (Hüpfen) abgelöst wird. In den CPCs von TPyP können nur geneigte Plateaus gemessen werden welche nicht auf Einzelmoleküle, sondern auf einen Molekülverbund schließen lassen. Konturhistogramme weisen den Einfluss des Molekülverbunds auf den Bruchkontakt nach. IVCs von TPyP zeigen eine interessante Temperaturabhängigkeit die auf einen elektrischen Zustand oder einen Schwingungszustand hinweist. Der Zustand ist nur unterhalb von  $T \lesssim 180$  K beobachtbar, da er sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Spannungen hin verschiebt wo schließlich starkes Rauschen auftritt. Dies kann durch Reorganisationsprozesse der Moleküle und der Au-Molekül-Bindung erklärt werden.

Die MCBJ stellt eine elegante Methode zur Untersuchung elektrischer Eigenschaften einzelner Moleküle dar. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf der außergewöhnlichen Stabilität der Metall-Molekül-Metall Systeme, was selbst für komplexe Moleküle ausführliche Messungen erlaubt. In dieser Arbeit wird gezeigt dass tiefe Temperaturen einen wichtigen Aspekt für die MCBJ darstellen und dass temperaturabhängige Charakterisierungen einzelner Moleküle einen tiefen Einblick in ihren Ladungstransport erlauben.