

Eine STM-Untersuchung chemisch abgeschiedener Silber-Nanocluster auf gemischten selbstorganisierten Monoschichten**

Ulrich-Walter Grummt,* Matthias Geißler, Till Drechsler, Harald Fuchs und Ralf Staub

Einzelelektronentunnelprozesse in sehr kleinen Systemen, in den Quanteneffekte eine Rolle spielen, haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse gefunden.^[1,2] Das Verständnis des Mechanismus des durch einzelne Moleküle vermittelten Ladungstransports ist Voraussetzung für die Konstruktion elektronischer Bauelemente auf der Basis einzelner Moleküle.^[3] An einzelne Moleküle reproduzierbar metallische Kontakte zu legen, ist eine große Herausforderung. Gemischte selbstorganisierte Monoschichten (SAMs), die eine geringe Zahl von den zu untersuchenden Molekülen als Gast in einer inerten Matrix von Wirtmolekülen enthalten, eröffnen eine Möglichkeit, einzelne Moleküle mit einer STM-Spitze „anzusprechen“ (STM = Rastertunnelmikroskopie). Wir beschreiben hier, wie kleine Silbercluster bis hinab zu Ag₄ in unmittelbarer Nähe eines Vier-Elektronen-Reduktionsmittels gebildet werden können, das in eine Monoschicht langkettiger Alkanthiole eingebettet ist (Abb. 1).^[4] Zusammen mit der STM-Spitze bilden die Silber-Nanocluster einen senkrechten, zweifachen Tunnelkontakt, der es ermöglichen sollte, Einzelelektronentunnelprozesse sogar bei Raumtemperatur zu detektieren, sofern die Kapazität der Cluster hinreichend klein ist ($e^2/2C \gg kT$). Die chemische Abscheidung von Silberclustern auf SAMs ist eine einfache und schonendere Alternative zur Abscheidung aus einem Clusterstrahl^[5] und zu Aufdampfmethoden.^[6]

Wir haben eine Reihe von aromatischen Methylsulfiden synthetisiert, die zwei benachbarte, endständige Hydrochinoneinheiten enthalten. Für die vorliegende Untersuchung wurde eine dieser Verbindungen, BHQ1 (Abb. 1), für die Bildung gemischter SAMs mit *n*DT (*n*-Decanthiol) ausgewählt. *n*DT bildet auf Au(111) Schichten mit hexagonaler ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur.^[7] An reinen *n*DT-SAMs wurde molekulare Auflösung erreicht, wobei wir alle Typen von Übergittern, wie von Delamarche et al. beschrieben,^[8] beobachten konnten. Nach MM3-Simulationen von SAMs, bei denen eines von 18 *n*DT-Molekülen durch BHQ1 ersetzt wurde, sollte BHQ1

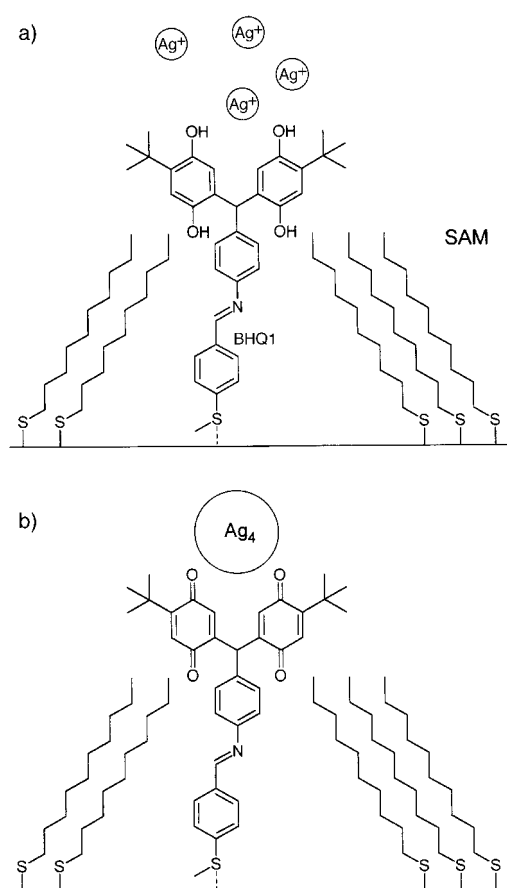


Abb. 1. Kontaktierung einzelner Moleküle (BHQ1 mit *n*DT auf Au(111)). Eine Ag⁺-Lösung (pH 10) wird zugegeben (a), und unter Oxidation der Hydrochinoneinheiten von BHQ1 bilden sich Cluster wie Ag₄ (b). Näheres siehe Text.

aus der Schicht herausragen. Wir konnten allerdings keine einzelnen BHQ1-Moleküle auflösen, was durchaus zu erwarten war. Andererseits konnte eine Phasentrennung von *n*DT und BHQ1 unter Bildung getrennter Domänen ausgeschlossen werden.

Versetzen der gemischten SAMs mit wässriger, ammoniakhaltiger Silbernitratlösung (5 M AgNO₃ in Wasser/Ethanol 2/1, pH 10) führt zur Bildung von Silber-Nanoclustern (Abb. 1b). Daß die Cluster aus Silber bestehen, wurde durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen. Das SIM-Spektrum einer gemischten SAM mit Silberclustern (Abb. 2) enthält die Peaks der Isotope ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag im natürlichen Verhältnis 51:49. Die Signale bei *m/z* 129–139 sind die Xenon-Isotopenpeaks. Folgende XPS-Signale wurden detektiert: Ag_{3d5/2}: *E* = 367.6 eV ($\Delta E = -0.4$ eV), Ag_{3d3/2}: *E* = 373.4 eV ($\Delta E = -0.6$ eV), Ag_{3p3/2}: *E* = 572.6 eV ($\Delta E = -0.4$ eV). Die Verschiebungen ΔE sind relativ zu elementarem Silber angegeben; Au_{4f7/2} diente als Bezug. Die Lage der Linien stimmt recht gut mit Literaturwerten überein.^[9] Die meisten Cluster sind scheibenförmig mit einer Höhe von 0.62 nm, was zwei Atomlagen entspricht. Cluster mit 400–2000 Atomen wurden ST-mikroskopisch beobachtet. Ein typischer Durchmesser ist 5 nm, entsprechend etwa 510 Atomen; ein Beispiel ist in Abbildung 3 gezeigt.

[*] Prof. Dr. U.-W. Grummt, Dipl.-Chem. M. Geißler
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Lessingstraße 10, D-07743 Jena
Fax: (+49) 3641-948302
E-mail: cug@pc04.chemie.uni-jena.de

Dipl.-Phys. T. Drechsler, Prof. Dr. H. Fuchs
Physikalisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 10, D-48149 Münster

R. Staub
Institut für Angewandte Photophysik der Technischen Universität
Mommsenstraße 13, D-01062 Dresden

[**] U.-W.G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. W. Poppitz danken wir für die SIMS-Messungen, Herrn Dr. B. Schröter für die XPS-Experimente sowie den Herren T. Schmitz-Hübsch, M. Törker und Dr. F. Sellam für die Hilfe bei den STM-Messungen.

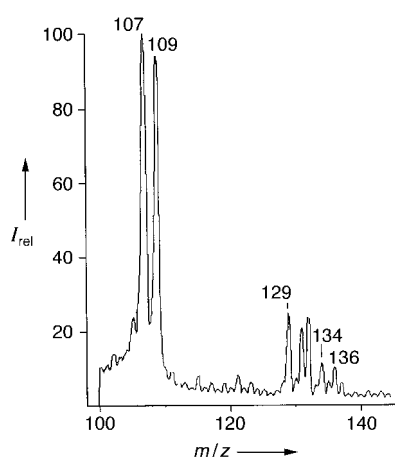
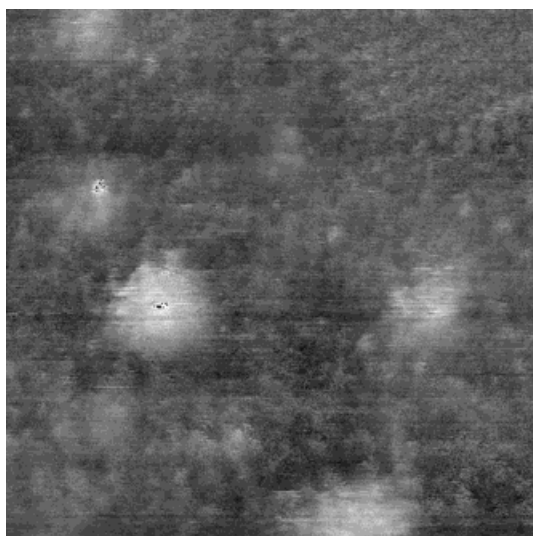
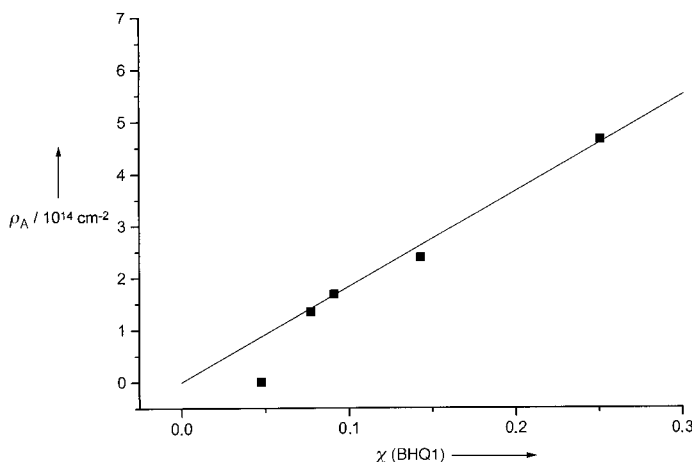


Abb. 2. SIM-Spektrum von Silber auf einer gemischten SAM.

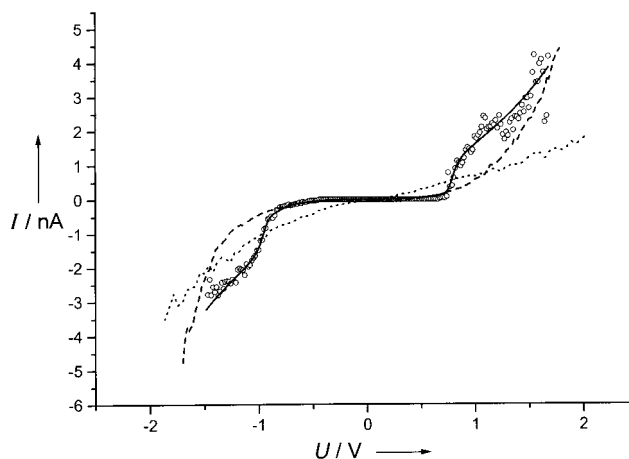
Abb. 3. STM-Aufnahme von Silberclustern, die auf einer gemischten SAM aus nDT/BHQ1 (3/1) gebildet wurden. Die Fläche beträgt $20 \times 20 \text{ nm}^2$. Konstantstrom-Modus, 0.19 nA , 1.19 V .

Die nach dem Reduktionsprozeß resultierende Oberflächendichte an Silber wurde aus einer statistischen Auswertung der STM-Aufnahmen erhalten (Abb. 4). Die Gerade

Abb. 4. Oberflächendichte ρ_A von Silber als Funktion der Lösungszusammensetzung.

zeigt die Oberflächendichte, wie sie unter der Annahme einer 1:1-Substitution von nDT durch BHQ1 bei rein kinetischer Kontrolle der SAM-Bildung berechnet wurde. Die experimentellen Abweichungen bei niedrigen BHQ1-Anteilen könnten darauf hinweisen, daß die Annahme der kinetischen Kontrolle nicht vollständig gerechtfertigt ist. Die Krümmung der Kurve ist zu erwarten, da die Annahme der 1:1-Substitution zumindest bei höheren BHQ1-Anteilen nicht mehr richtig sein kann. Da keine BHQ1-Aggregate vorgebildet sind, schließen wir auf beträchtliche laterale Diffusion von Silberatomen oder sehr kleinen Silberclustern während der Reduktion. Die Wechselwirkung von Silber mit endständigen Methylgruppen von SAMs ist sehr schwach.^[10] Wir haben, um die Oberflächenbeweglichkeit des Silbers einzuschränken, auch 1- ω -Sulfanylalkohole als Wirtmatrizes verwendet. Allerdings wurde nur eine unbedeutende Verringerung des mittleren Clusterdurchmessers festgestellt.

Drei Arten von Strom/Spannungs-Kurven wurden ermittelt, wie Abbildung 5 zeigt. Wenn sich die Spitze über einer clusterfreien Stelle befand, wurden sigmoide Kurven erhalten, die niemals stufenförmig waren. Die meisten Cluster

Abb. 5. Strom/Spannungs-Kurven, registriert an einer clusterfreien Stelle einer SAM (---, $\times 10$) und an einem Silbercluster, der die SAM durchdringt (-.-.-, $\times 10$; beide im Ultrahochvakuum (UHV) bei Raumtemperatur), sowie von einem Silbercluster mit der STM-Spitze über einem isoliertem Cluster (\circ ; UHV, 100 K , $I = 40 \text{ pA}$, $U = -1.0 \text{ V}$).

ergeben annähernd lineare Kurven mit mehr oder weniger sigmoider Verzerrung, was Ohm-Verhalten anzeigt. Wie Czanderna et al. gezeigt haben,^[11] kann aus dem Vakuum aufgedampftes Silber SAMs aus Octadecanthiol rasch durchdringen. Es ist auch möglich, daß Cluster beim Ausheizen der Schichten bei Temperaturen bis zu 150°C in direkten Kontakt zum Substrat kommen infolge Desorption organischer Moleküle und Diffusion zu Defektstellen. Die eindeutige Detektion der typischen XPS-Signale ($\text{S}(2p_{3/2})$: $E = 162.1 \text{ eV}$, $\text{S}(2p_{1/2})$: $E = 163.7 \text{ eV}$ für Thiolat-SAMs und $\text{S}(2p_{3/2})$: $E = 169.5 \text{ eV}$ für RSCH_3 -SAMs^[12]) beweist, daß Desorption des organischen Materials im ungünstigsten Fall nur zum Teil stattfindet. Vor allem, wenn die Cluster durch physikalische Verstärkung^[4] hinreichend vergrößert werden, herrscht Ohm-Verhalten vor. Offenbar steigt mit zunehmender Clustergröße

die Wahrscheinlichkeit für einen direkten elektrischen Kontakt an einer beliebigen Defektstelle.

Andererseits stellen wir eindeutig fest, daß tatsächlich Cluster existieren, die sehr wohl vom Substrat isoliert sind. Die stufenförmige Kurve in Abbildung 5 ist mit SET-Coulomb-Blockaden zu interpretieren (SET=single electron tunnelling). Die Kurve kann mit den Parametern C_i und R_i beschrieben werden, Kapazität und Widerstand des i -ten Tunnelkontaktes und einer Teilladung Q_0 in einem halb-klassischen Modell für einen doppelten Tunnelkontakt (Abb. 6).^[13] Q_0 resultiert aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Spitze und Probe. Regressionsanalyse nach der

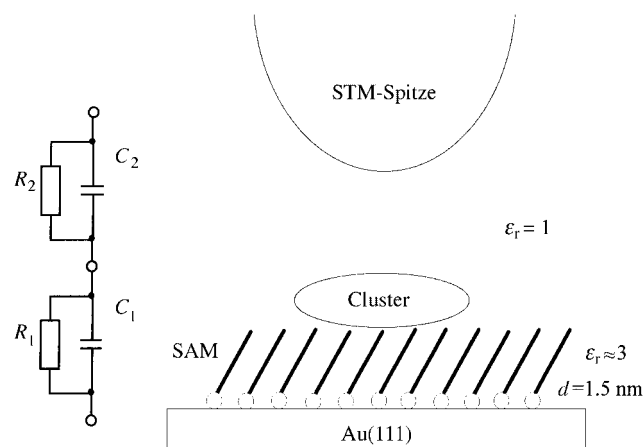


Abb. 6. Geometrische Modellordnung für die Abschätzung der elektrischen Eigenschaften des doppelten Tunnelkontaktes.

Methode der kleinsten Quadrate ergibt $R_1 = 13.0 \text{ M}\Omega$, $C_1 = 1.01 \times 10^{-19} \text{ F}$, $R_2 = 643.5 \text{ M}\Omega$, $C_2 = 0.93 \times 10^{-19} \text{ F}$ und $Q_0/e = 0.051$. Mit dem Ausdruck $C = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r$ ($C \approx 1 \times 10^{-19} \text{ F}$, $\epsilon_r = 3$) konnte die Clusterhöhe in erster Näherung zu 0.6 nm bestimmt werden, was sehr gut mit den durch STM ermittelten Werten übereinstimmt.

Experimentelles

Charakterisierung von BHQ1. Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_r = 569.76$): C 73.78, H 6.90, N 2.46, S 5.63; gef.: C 73.50, H 6.98, N 2.48, S 5.55. MS (DCI mit H_2O): m/z (%): 93 (100), 404 (94.5), 343 (93.7), 570 (70.2), 153 (67.2), 228 (57.1), 253 (23.5), 325 (19.3), 285 (16.8), 514 (12.6); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.29$ (s, 18 H), 2.48 (s, 3 H), 5.83 (s, 1 H), 6.25 (s, 2 H), 6.61 (s, 2 H), 7.00 (d, $J = 8.38 \text{ Hz}$, 2 H), 7.17 (d, $J = 8.38 \text{ Hz}$, 2 H), 7.35 (d, $J = 8.47 \text{ Hz}$, 2 H), 7.84 (d, $J = 8.46 \text{ Hz}$, 2 H), 8.30 (s, 2 H), 8.40 (s, 2 H), 8.55 (s, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 14.16$, 29.43, 33.91, 41.66, 113.37, 117.60, 120.54, 125.38, 127.83, 128.89, 129.73, 132.67, 133.07, 142.49, 142.60, 146.61, 147.54, 148.75, 158.79.

Probenpräparation: Für die Mehrheit der Experimente wurden die Au(111)-Oberflächen durch Hochvakuumbeschichtung von ca. 250 nm Gold (99.99%, Edelmetalle Freiberg) auf frisch gespaltenem Glimmer bei 300 °C hergestellt.^[14] Darüber hinaus wurden durch flame annealing^[15] von 200 nm Au/8 nm Cr auf Tempax-Glasscheiben (SQ1 und BQ3, Sico Jena GmbH) erhaltene Au(111)-Oberflächen als Substrate verwendet. STM-Untersuchungen lassen die erwartete hexagonale Facettenstruktur atomar ebener Plateaus mit einer Stufenhöhe von 0.24 nm erkennen. In den meisten Fällen weisen sie auch die charakteristische weitreichende $23 \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion auf. SAMs wurden durch Adsorption über mindestens 10 h bei Raumtemperatur aus 1 mM Lösungen von Mischungen aus nDT (Aldrich) mit BHQ1 in Ethanol erhalten. Die Proben wurden mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Geräte: STM-Bilder wurden mit einem Nanoscope-2-Gerät (Digital Instruments) und Pt/Ir-Spitzen aufgenommen. Für Tieftemperatur-STS-Untersuchungen wurde ein UHV-STM-Gerät (Eigenbau) vom Beetle-Typ verwendet (für Details siehe Lit. [16]). Strom/Spannungs-Kurven wurden mit einem kombinierten Omikron-AFM/STM-Mikroskop aufgenommen, nachdem die Proben 1 h im UHV bei 150 °C ausgeheizt worden waren. Massenspektren wurden mit einem SSQ-710-Spektrometer (Finnigan) registriert. Elementaranalysen wurden mit einem Leco-CHNS-932-Analysator durchgeführt. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem AC-250-Spektrometer (Bruker) aufgenommen. XPS-Experimente wurden mit einem Specs-EA-200-Gerät mit hemisphärischem Vielkanalanalysator ausgeführt.

Eingegangen am 29. Mai 1998 [Z11915]

Stichwörter: Monoschichten • Nanostrukturen • Rastertunnelmikroskopie • Silber

- [1] K. Matsumoto, M. Ishi, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian, J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 34–36.
- [2] M. Dilger, R. J. Haug, K. Eberl, K. von Klitzing, *Semicond. Sci. Technol.* **1996**, 11, 1493–1497.
- [3] A. Dhiorani, P.-H. Lin, P. Guyot-Sionnest, R. W. Zehner, L. R. Sita, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5249–5253.
- [4] U.-W. Grummt, M. Geißler, T. Schmitz-Hübsch, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 263, 581–584.
- [5] R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin, R. Reifenberger, *Science* **1996**, 272, 1323–1325.
- [6] C. M. Fischer, M. Burghard, S. Roth, K. von Klitzing, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66, 3331–3333.
- [7] C. A. Widrig, C. A. Alves, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2805–2810.
- [8] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 719–729.
- [9] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1985**, S. 352–353.
- [10] D. R. Jung, A. W. Czanderna, G. C. Herdt in *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Application* (Hrsg.: K. L. Mittal, K.-W. Lee), VSP, **1996**, S. 189–221.
- [11] G. C. Herdt, A. W. Czanderna, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1994**, 12, 2410–2414.
- [12] M. Walczak, C. A. Alves, B. D. Lamp, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 396, 103–114.
- [13] A. E. Hanna, M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 5919–5922.
- [14] J. A. DeRose, T. Thundat, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay, *Surf. Sci.* **1991**, 256, 102–108.
- [15] H. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, K. H. Besocke, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2193–2196.
- [16] T. Drechsler, L. F. Chi, H. Fuchs, *Scanning* **1998**, 4, 297–301.