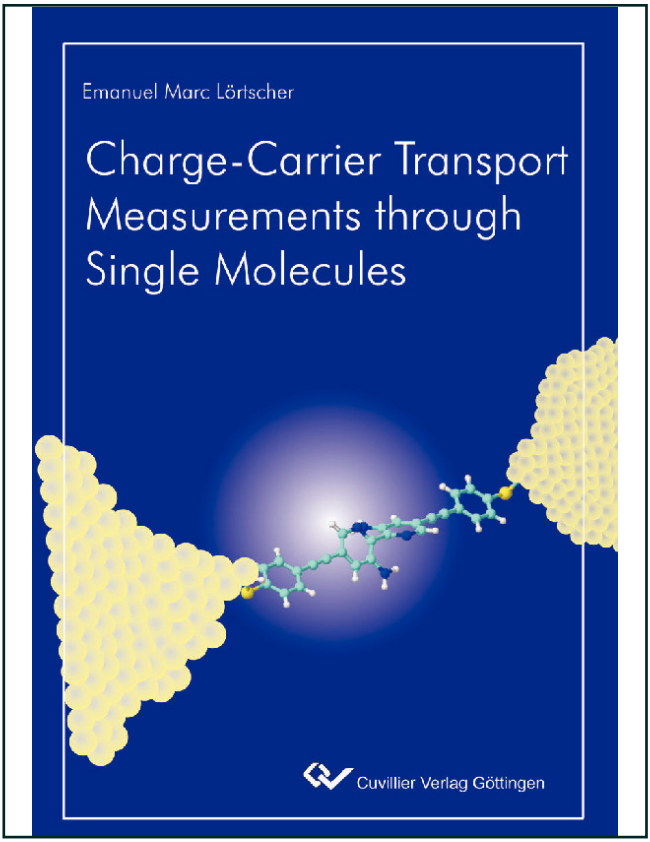
Emanuel Lörtscher (Autor)

Charge-Carrier Transport Measurements through Single Molecules



https://cuvillier.de/de/shop/publications/1674

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Kontaktierung und die elektrische Charakterisierung von einzelnen Molekülen mittels der Methode der mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakte (*engl.* "mechanically controllable break-junction" (MCBJ)). Dieser experimentelle Ansatz erlaubt es, atomarfeine, sich gegenüberstehende Elektroden zu erzeugen, deren Abstand mit Pikometer-Auflösung kontrolliert werden kann. Diese Technik, welche von Moreland *et al.* 1985 entwickelt und von Müller *et al.* in den darauffolgenden Jahren weiter verbessert wurde um Quantenphänomene in Supraleitern zu studieren, zeichnet sich unter anderem durch eine hervorragende Stabilität der beiden Elektroden gegenüber externen Vibrationen aus. Dies wird durch eine rein mechanische Bewegungsausführung in einer Dreipunkt-Biegemechanik mit einem sehr kleinen Übersetzungsverhältnis zwischen der Stempelbewegung und der daraus resultierenden Separation der Elektroden in der Grössenordnung von 1×10^{-5} erzielt. Aufgrund der lateralen Stabilität und der sub-atomaren Spitzenpositionierbarkeit eignet sich das Elektrodenpaar ausgezeichnet für die Kontaktierung einzelner Moleküle.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ultrahochvakuum-Messplatz mit einer Bruchkontaktmechanik konzipiert, aufgebaut, charakterisiert und kontinuierlich verbessert. Dieser Messplatz erlaubt es, ein einzelnes Molekül zu kontaktieren, und den Ladungstransport durch dieses molekulare System unter kontrollierten Bedingungen temperaturabhängig zu untersuchen. Die thermische Ankopplung zwischen dem Kryostaten und der Probe wurde dabei in mehreren Schritten verbessert, um schlussendlich einen Messbereich von 8 K bis 300 K zu erreichen. Ebenso wurde die Methode der Bruchkontakte in verschiedener Hinsicht massgeblich verbessert. Beispielsweise stellen zusätzliche Halterungsbolzen und ein dem Stempel gegenüberliegender elektrischer Messkopf sicher, dass das Substrat auch wieder zurückgebogen werden kann, sollte es einmal über den elastischen Bereich hinaus gedehnt worden sein (Biegeradius kleiner als 18 mm). Da-

durch kann der Bruchkontakt mehrere hundert Male geöffnet und geschlossen werden, ohne dass Ermüdungserscheinungen am Substrat auftreten. Des Weiteren wurde eine dauerhafte elektrische Kontaktierung der Probe mittels Federkontaktstiften realisiert, welche durch den Biegevorgang nicht beeinträchtigt wird. Mit Hilfe von Photo- und Elektronenstrahllithographie wurden mikrostrukturierte Proben mit einer 1 μm kurzen, zwischen 75 nm und 120 nm schmalen, freitragenden Brücke, hergestellt. In dieser Geometrie wird ein sehr grosser dynamischer Bewegungsbereich für das Öffnen und Schliessen des Kontaktes erreicht.

Im einführenden experimentellen Teil wurden die mittels der Bruchkontaktmethode hergestellten Metall-Metall-Kontakte bezüglich ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Das Augenmerk wurde hier speziell auf diejenigen Untersuchungen gelegt, welche nachträglich die Handhabung der separierten Elektroden für die Kontaktierung von Molekülen erlauben. Dabei waren neben der Spitzengeometrie auch Positionierbarkeit und Stabilität wichtige Parameter. Als Elektrodenmaterial wurde ausschliesslich Gold (Au) verwendet, welches sich aufgrund der hohen Duktilität hervorragend eignet. Durch eine relative Abstandskalibrierung mittels Tunnelstrommessung zwischen den Elektroden wurde gezeigt, dass das theoretische Verhältnis zwischen der Stempelbewegung und der daraus resultierenden Elektrodenseparation (2.1×10^{-5}) gut mit dem experimentell gemessenen Wert (1.8×10^{-5}) übereinstimmt. Die Stabilität bei konstanter, tiefer Temperatur (z.B. T = 30 K) zwischen den Spitzen ist ausserordentlich gut, so kann beispielsweise ein Tunnelwiderstand von (15 $\pm$ 3) MΩ bei kleinen Messspannungen von 10 mV über mehrere Minuten konstant gehalten werden. Dies bedeutet, dass der Abstand zwischen den Elektroden innerhalb von weniger als 5 - 10 Pikometern variiert. Beim weiteren Zusammenfahren der Elektroden zeigte sich, dass der Abstand zwischen den Spitzen nicht beliebig klein eingestellt werden kann. So wurde für Tunnelwiderstände von weniger als 1 MΩ ein Einrastverhalten auf das Leitwertquant G_0 festgestellt. Die hervorragende Stabilität zwischen den Elektroden ändert sich grundlegend, wenn bei höheren Temperaturen (T $>$ 150 K) gemessen wird. Dies lässt sich primär auf die erhöhte Beweglichkeit der Au-Atome zurückführen. Unabhängig von der Temperatur wurde bei langsamen Öffnungs- und Schliesszyklen (Geschwindigkeit $<$ 1 Pikometer/Sekunde) eine Quantisierung des Leitwertes in Einheiten des Leitwertquants G_0 beobachtet. Diese Quanteneffekte werden dann ersichtlich, wenn die Dimensionen des Punktkontaktes kleiner als die Fermi-Wellenlänge der Metallelektronen (λ_F = 0.52 nm) werden. Im Falle von Au bedeutet ein Leitwert von G_0 aufgrund des von

der chemischen Valenz (s-Orbitale) beeinflussten Transportkanals, dass ein Einzelatomkontakt erzeugt wurde. Nach dem Auseinanderreissen eines solchen Kontaktes verfügen die separierten Elektroden über atomar-feine Spitzen. Da ein solch feines Elektrodenpaar für die Kontaktierung von Molekülen eine wichtige Voraussetzung darstellt, wurde eine Konditionierungsprozedur beschrieben, welche eine reproduzierbare, automatische Herstellung solcher Elektroden erlaubt.

Moleküle als funktionelle Bausteine stellen ein vielversprechendes Konzept für die Post-CMOS Epoche dar. Anfängliche euphorische Vorhersagen über den Einsatz von molekularen Bausteinen in der Informationstechnologie konnten bisher nicht eingehalten werden, bedingt vor allem durch die auftretenden Herstellungsvarianzen auf der Nanometerskala. Obwohl Moleküle durch chemische Synthese identisch hergestellt werden können, kann die variable Ankopplung der Moleküle an den Elektroden zu grossen Streuungen in den gemessenen Transporteigenschaften führen. Um diese Einflüsse zu quantifizieren, wurde in dieser Arbeit ein spezielles Augenmerk auf die Statistik gelegt. Hierfür wurde ein statistischer Mess- und Analyseansatz für die Bruchkontaktmethode entwickelt und implementiert, welcher es erlaubt, die Transporteigenschaften - allen voran Strom–Spannungs-Kennlinien - während der kontrollierten Manipulation des Molekül–Metall-Kontaktes von dessen Formierung bis zum Aufbrechen zu beobachten. Da dieser Messansatz aufgrund der Wahl der Kontrollparameter unabhängig vom Elektrodenabstand funktioniert, können damit auch temperaturabhängige Messungen durch Kompensation der thermischen Ausdehnung der Elektroden durchgeführt werden. Bei der Analyse mittels selbst entwickelter Software ist es nicht nur möglich, innerhalb grosser Datensätze die am häufigsten vorkommenden Transportkurven zu bestimmen, sondern auch die davon auftretenden Variationen. Unter anderem konnten beispielsweise die typischen stochastischen Fluktuationen in der Thiol-Au-Kopplung beobachtet und quantifiziert werden.

Für die Untersuchung des Ladungsträgertransportes durch einzelne Moleküle wurden gezielt molekulare Modellsysteme ausgewählt, die eine getrennte Untersuchung verschiedener Teilaspekte des Ladungsträgertransportes durch das System Metall–Molekül–Metall erlauben. Die Systeme wurden mittels des oben erwähnten statistischen Ansatzes elektrisch charakterisiert.

Ein erstes Ziel war es, den für das Leitverhalten äusserst wichtigen Molekül–Metall-Kontakt zu untersuchen. Dafür wurden speziell synthetisierte Moleküle eingesetzt, welche sich lediglich durch die funktionelle Endgruppe, nicht aber durch die eigentliche Molekülstruktur unterscheiden. Die gewählten Thiol- und Isocyanid-Endgruppen koppeln unterschiedlich stark an die Metallelektroden an. Eine stärkere Ankopplung vergrössert die Injektionsrate der Elektronen, wodurch sich deren Verweildauer auf dem entsprechenden Molekülorbital verkürzt und das entsprechende Niveau energetisch verbreitert wird. Durch die spektroskopische Analyse bei tiefen Temperaturen (T = 50 K), wo der Anteil der thermischen Linienverbreiterung an der Gesamtbreit vernachlässigbar wird, wurden thiol-gekoppelte Molekülsysteme (PDT, BPDT) mit isocyanid-gekoppelten Molekülsystemen (PDI, BPDI) verglichen. Beim PDT Molekül wurde eine Verbreiterung der Linie um rund 50% (oder 25 mV) im Vergleich zum PDI Molekül gemessen, wohingegen die Leitwertmaxima von 70 nS (PDT) respektive 95 nS (PDI) nahezu unverändert vorgefunden wurden. Die Isocyanid-Ankopplungsgruppe zeigte sich nicht nur in Bezug auf die Linienschärfe als vorteilhafter, es konnten auch Transporteigenschaften in der HOMO–LUMO-Lücke gemessen werden, die bei stärkerer Ankopplung nicht zu Tage traten. Des Weiteren erlaubt die Isocyanid-Ankopplung temperaturabhängige Messungen ohne dass dabei das kontaktierte Molekül verloren geht. Daraus ist zu folgern, dass die Isocyanid-Endgruppe eine grössere Oberflächenmobilität aufweist, welche es erlaubt, die thermisch-induzierten Abstandsänderungen im Elektrodenabstand zu kompensieren.

In den weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss der molekülinternen Struktur auf den Ladungstransport bei gleicher Ankopplung evaluiert. Es wurden Oligophenylene mit einer ansteigenden Sulphur–Sulphur-Länge von 0.62 nm bis 1.97 nm hergestellt, bei denen eine durch Methyl-Gruppen erzielte sterische Abstossung der Phenylringe die gezielte Reduzierung der Längskonjugation des Moleküls bewirkt. Bei der elektrischen Charakterisierung zeigte sich, dass der Einfluss der Länge auf die Transporteigenschaften ganz erheblich ist. Während beim Benzol-Dithiol, dem kürzesten Molekül mit einem Ring und einer daraus resultierenden Elektrodendistanz von ungefähr 0.846 nm, nur ein resonantes Molekülorbital im stabilen Spannungsfenster lag, zeigten sich bei den längeren Molekülen mit zwei und mehr Benzolringen weitere Leitwert-Maxima. Diese sind charakteristisch für das jeweilige untersuchte Molekül.

Gleichzeitig vergrösserte sich der Spannungsbereich, ab dem der eigentliche Stromfluss durch resonante Molekülorbitale einsetzt, mit zunehmender Länge des Moleküls von 250 mV auf 580 mV. Dies lässt darauf schliessen, dass die externe Spannung für die Ladungsträgerinjektion über den Molekül–Metall-Kontakt auf das Molekül erhöht werden muss, weil sich auch der Spannungsabfall über der Tunnelbarriere durch die längere Moleküllänge entsprechend verändert hat.

Aufgrund der vorangegangenen Messungen und den daraus gewonnenen Erkenntnissen über die Ankopplung und den Einfluss der intramolekularen Struktur auf den Transport wurde das Transportverhalten von Molekülen untersucht, welche ein funktionelles Verhalten in ihrer internen Struktur beinhalten. Die Fragestellung, ob diese intrinsische Funktionalität eines Moleküls extern gesteuert werden kann und ob deren Einfluss sich auf den Ladungsträgertransport auswirkt, wurde anhand zweier Molekülarten angegangen: Gleichrichtende und spannungsinduziert schaltende Moleküle. Beim sogenannten SB-Dioden-Molekül wurde ein klar asymmetrisches Leitverhalten beobachtet, welches sich zudem als temperaturunabhängig herausstellte. Ein Gleichrichtungsverhältnis mit einem Faktor 10 wurde bei einer Spannung von 1.0 V gemessen. Aufgrund des Verhaltens des Stroms als Funktion der Spannung liess sich ein noch viel grösseres Verhältnis für höhere Spannungen extrapolieren. Allerdings verhinderte die Elektrodeninstabilität bei diesen hohen elektrischen Feldern Messungen über einen grösseren Spannungsbereich. Ein maximales Gleichrichtungsverhältnis von 15 konnte im stabilen Spannungbereich (von – 1.8 V bis + 1.8 V) gemessen werden.

Das spannungsinduzierte Schalten wurde an einem funktionellen Molekül, dem sogenannten BPDN-DT-Molekül, untersucht und mit einem Referenzmolekül, dem BP-DT-Molekül, verglichen, welches nicht über die internen funktionellen Nitro-Gruppen verfügt. Dieses Referenzmolekül zeigte kein Schaltverhalten und es konnten auch keine für thiol-gebundene Moleküle typischen stochastische Kontaktfluktuationen bei tiefen Temperaturen festgestellt werden. Hingegen liess sich das funktionelle Molekül mit einem Spannungspuls kontrolliert von einem schlechter leitenden "off"-Zustand in einen besser leitenden "on"-Zustand schalten. Durch den Vergleich mit dem Referenzsystem konnte eindeutig gezeigt werden, dass die internen funktionellen Nitro-Gruppen Ursache für das Schaltverhalten sind. Durch zeitabhängige Messungen wurde nachgewiesen, dass ein bistabiler Energiebereich von ungefähr 120 mV vorliegt, in dem beide Zustände mit unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten vorherrschen.

Die gemessenen Schaltzeiten des Einzelmolekülsystems von weniger als 250 μs waren einzig durch den elektronischen Messaufbau limitiert. Des Weiteren zeigte die gemessene Hysterese in den Transportkurven ein anormales Verhalten, wenn auch der negative Spannungsbereich in die Betrachtungen einbezogen wurde. Es zeigte sich, dass der besser leitende Zustand für den positiven Spannungsbereich zum schlechter leitenden Zustand für den negativen Spannungsbereich (und umgekehrt) wird. Durch diese Erkenntnis liess sich das Molekül gezielt zwischen den zwei Zuständen hin- und herschalten. Dies wiederum erlaubte es, das Einzelmolekülsystem als reale Speicherzelle einzusetzen. Es wurde durch wiederholte Schreib-Lese-Lösch-Lese-Zyklen die grundsätzliche Speichermöglichkeit demonstriert und dabei eine Bit-Separation (Verhältnis zwischen "on" und "off" Zustand) zwischen 7 und 70 erzielt. Die Schaltpulse betrugen wenige Millisekunden und während der Auslesezeiten von mehreren Sekunden zeigte sich keine Zustandsänderung, wodurch ein zerstörungsfreies Auslesen des Speicherzustandes erreicht wurde. Über eine mehr als eineinhalbstündige Messzeit konnte keine Degradation des "on" Zustands festgestellt werden. Dies lässt auf eine hervorragende Stabilität des molekularen Systems schliessen. Ebenso wurden mehr als 1500 aufeinanderfolgende Schaltzyklen gemessen, ohne dass sich dabei das Schaltverhalten des Einzelmolekülschalters veränderte.

Summary

The goal of this thesis was to establish and to characterize single-molecule junctions by means of the mechanically controllable break-junction (MCBJ) technique. Using this method, an electrode pair with atomic-sized tips can be created. These tips are located exactly opposite to each other and their distance can be adjusted with picometer accuracy. This technique was developed by Moreland *et al.* in 1985 and further improved by Muller *et al.* in the subsequent years to study quantum phenomena in superconductors. Mechanically controllable break-junctions are distinguished by an excellent stability of the two electrodes against external vibrations. The stability is achieved by a purely mechanical transaction in a three-point bending mechanism with a very low transmission ratio between the pushing-rod travel distance, and the electrode separation resulting therefrom (ratio of approximately 1×10^{-5}). This lateral stability combined with a sub-atomic spatial electrode positioning accuracy allow single molecules to be contacted.

In the framework of this thesis, an ultra-high vacuum system equipped with a MCBJ bending mechanism was designed, fabricated, characterized, and continuously improved. This experimental system can be used to establish a contact with a single molecule and to perform temperature-dependent investigations of its charge-carrier transport properties. The thermal coupling between the cryostat and the sample holder was improved in several ways to achieve a temperature range of 8 to 300 K. The bending mechanism of the break-junction was also modified considerably. For instance, additional supporting bolts and a proper head opposite to the pushing-rod ensure the back bending of the substrate should the bending force might have exceeded the elastic range of the metal (bending radii larger than 18 mm). As a result, the junction can be opened and closed several hundred times without any sign of fatigue. Moreover, a reliable electrical contact to the sample was implemented by means of spring-loaded contact pins. They provide a stable electrical connection between the measurement instrument and the

sample, which is not influenced by the bending procedure. The MCBJ samples were fabricated using a combination of optical and electron-beam lithography. These fabrication techniques allow 1 μm short, between 75 nm and 120 nm narrow, free-standing bridges to be manufactured. As a result of this geometry, the dynamic range for the opening and closing of the junction is excellent.

In the introductory experimental part, the metal–metal contacts as created via the MCBJ approach were characterized in terms of their mechanical and electrical properties. The attention was focussed especially on those investigations that are important for handling separated electrodes for contacting single molecules. The microscopic geometry of the electrode tips, their positioning accuracy, and the stability were found to be the essential parameters. Gold was used as an electrode material as it is very well suited because of its ductile response to deformation, therefore enabling the formation of atomic-sized tips. A relative distance calibration by means of tunnelling current measurements between the two electrodes revealed that the theoretical ratio between pushing-rod translation and the resulting electrode separation (2.1×10^{-5}) corresponds very well to the experimentally measured value (1.8×10^{-5}).

The stability of the electrodes at fixed, low temperature (e.g., T = 30 K) is extraordinary. For instance, a constant tunnelling resistance of (15 $\pm$3) MΩ can be maintained over many minutes. This means that the distance between the separated electrodes varies only within 5-10 picometers. Upon further closing of the junction, it was found that the electrodes cannot be approached arbitrarily close to each other. A "jump-to-contact" to the conductance quantum G_0 was observed for tunnelling resistances below 1 MΩ. The excellent stability between the electrodes changes fundamentally at higher temperatures (T $>$ 150 K). Both resolution and the stability worsen at elevated temperatures, which is primarily due to the enhanced mobility of the gold atoms. In slow opening and closing cycles (velocity $<$ 1 picometer/second), conductance quantization in units of G_0 was observed, independent of the temperature. These quantum effects become evident at the moment at which all dimensions of the point contact are smaller than the Fermi wavelength of the metal electrons (λ_F = 0.52 nm).

In the case of gold, a conductance value of G_0 signifies, by reason of the transmission which is influenced by the chemical valance of the atom (s-orbital), that a single-atom contact has been created. After the breaking of this point contact, the two electrodes possess atomic-sized tips. Such electrodes enable the contacting of single molecules. Hence, a conditioning procedure is described which allows electrode tips of this type to be fabricated automatically.

Molecules as functional building blocks are a promising concept for the post-CMOS era. Early prognoses about the use of molecular components were euphoric. In the meantime, these forecast had to be adjusted considerably, mainly because of the variances in manufacturing at the nanometer scale. Although molecules can be produced identical thanks to their chemical synthesis, their variable coupling to the electrodes causes large fluctuations in the measurement of the transport properties. To take this into account, special attention was paid to statistics in the experiments. For these reasons, a novel statistical measurement and analysis approach was developed. It facilitates the observation of transport properties, namely, the current-voltage curves, during the controlled manipulation from the formation to the breaking of the molecular junction. Because of the choice of the control parameters made, the measurement approach works independently of the distance of electrodes. Hence temperature ramps can be performed, while the influence of the thermal expansion of the electrode is being compensated. In the subsequent statistical analysis using the software tools developed, it was not only possible to determine the most probable transport characteristics occurring in huge data sets, but also to quantify the variations in the process. For instance, the stochastic fluctuations in the molecule–metal contact, an inherent feature of the thiol-metal bond, can be observed and quantified.

Based on this statistical approach, molecular model systems which allow a independent investigation of the different aspects of molecular transport were studied systematically. In the first part, the molecule–metal contact, which is an eminently important factor for the transport behavior, was studied. Various molecules were investigated, that differ only in their end groups but not in the molecular backbone. The functional end groups chosen, thiol and isocyanide termination, bond to the metal electrode in varying strengths.

In the case of strong coupling, the electron injection rate from the metal to the molecule increases; thus, the dwell time of the electrons on the molecular orbitals shortens. This causes the corresponding energy levels to broaden energetically. By the spectroscopic analysis at low temperatures (T = 50 K), where the influence of the thermal line broadening is negligible, thiol-coupled molecular systems (PDT and BPDT molecules) have been compared with isocyanide-coupled molecular systems (PDI and BPDI molecules). The line broadening caused by the coupling was found to be 50% larger (or 25 mV) in PDT than in PDI. In return, the conductance maxima were found to be slightly higher (95 nS) for PDI than for PDT (70 nS). The isocyanide end group turned out to be a better option, not only concerning the line sharpness, but also concerning the transport properties within the HOMO–LUMO gap, which could be measured in contrast to that in the corresponding thiol-coupled systems. Furthermore, the isocyanide-coupling allows temperature-dependent experiments because the molecule does not lose contact to the electrodes upon cooling. The results indicate that this type of end group possesses an enhanced surface mobility.

In further investigations, the influence of the intramolecular structure on transport at equal coupling was evaluated. Oligophenylenes of increasing length were studied. In the molecular backbone of these oligophenylenes, the electronic overlap of the conjugated subsystems, namely the phenyl rings, is reduced by means of steric hindrance between adjacent methyl groups attached to the phenyl rings. Thus, a selective breaking of the conjugation across the molecules was introduced. According to this idea, molecules with up to four phenyl rings were synthesized (sulphur–sulphur distances of 0.62 nm to 1.97 nm), individually addressed, and electrically characterized. The measurements revealed that the influence of the length of the molecular backbone on the transport properties is significant: For the phenyl-1,4-dithiol, the shortest molecule with one ring and a electrode gap distance of approximately 0.846 nm, only one resonant molecular orbital was lying within the voltage window available. For longer molecules possessing two or more phenyl rings, additional conductance peaks appeared and were found to be characteristic for the particular molecule under investigation. The so-called conductance gap increases from 250 to 580 mV with increasing length of the molecule. This means that the bias for charge-carrier injection has to be increased because the voltage drop across the molecule–metal tunnelling barrier changed according to the increased length of the molecule.

On the basis of the measurements addressing the coupling and the influence of the intramolecular structure on the transport, an attempt to investigate the transport behavior of molecules, which possess an intrinsic functionality, was made. The question of whether single molecules possess an intramolecular function that influences the electrical transport and could eventually be controlled externally was approached by investigating two types of functional molecules: rectifying and voltage-induced switching molecules. A clear diode behavior has been observed for the so-called SB-diode molecule. The behavior turned out to be temperature-independent, and a current rectification ratio of 10 was measured at a voltage of 1.0 V. On the basis of the functional behavior of the current as a function of voltage, even higher ratios could be expected. However, the instability inherent to the electrodes prevented investigations at higher electric-field strengths. Therefore, the maximum rectification ratio was determined to be 15 within the stable voltage window available (− 1.8 to + 1.8 V).

A voltage-induced switching was examined at a functional molecule, the so-called BPDN-DT molecule, and compared with a reference molecule which did not possess a functional internal structure. The reference molecule did not exhibit a switching behavior at low temperatures; in particular no stochastic contact fluctuations were found at low temperatures. In contrast, it was possible to switch the functional molecule in a controlled and reproducible way from a so-called "off" state to a higher conductive "on" state by applying a voltage pulse. By the comparison with the reference system it was proven that the internal functional nitro groups are truly the origin of the switching behavior. Through time-dependent experiments it was further demonstrated that a bistable energy range of approximately 120 mV exists, in which different switching times between the corresponding states occur. The switching times measured for the single-molecule system of 250 μs were only limited by the electronic instrumentation.

Furthermore, an anomalous hysteresis was found in the transport curves, if also the negative voltage branch was included in the inspections. It turned out that the higher conductive state for the positive voltage branch becomes the lower conductive state for the negative voltage branch. Exploring this knowledge, the molecule could be switched back and forth between the two distinct states in a very controlled and reproducible way.

This again enables the single-molecule system to be employed as a real memory cell. The potential to use single molecules as storage devices was demonstrated by repeated write–read–erase–read cycles and by achieving a bit-separation (ratio between "on" and "off" currents) between 7 and 70. The switching pulses used were in the range of milliseconds and during the readout times of several seconds, no change in both states were revealed. Hence, the bit read-out was found to occur non-destructively. Within the measurement time of more than one hour, no degradation of the "on" state was observed, which is an indication for an excellent stability of the molecular system. More than 1500 successive switching cycles were performed without any appearance of an altered switching behavior of the single-molecule switch.

Introduction

Small is beautiful. This is not a meaningless phrase in contemporary microelectronics. All electronic devices used in our daily life such as cellular phones, notebooks, digital cameras, digital assistants, and many more are getting smaller and smaller every year. The consumers of the entertainment and communication industry seem to have an insatiable desire for buying smaller, faster and more powerful devices. The semiconductor industry has made and still makes this performance possible by the continuous miniaturization process affecting all the different parts of electronic devices, from the core components, namely the transistors, to the user interfaces such as the display.

At dawn of information technology, computers were large, heavy objects filling entire rooms. Nowadays, portable computers have the size of one's hand, but possess thousand times higher processor power and memory capacity than the first models. Still, the basic building block of every electronic device is the integrated circuit (IC). In 1965, the very early days of ICs, only about 60 components were integrated on one chip. At this early stage, Gordon Moore, the later co-founder of Intel Corp., predicted that the number of transistors on one IC will double every year. Although Moore's empirical observation had to be re-formulated slightly after a few years (to become a doubling every 18 months), this rule has retained its validity up to now and is known as "Moore's Law". Today, one single processor has up to 55 million transistors (Intel Pentium IV generation). The increasing density of integration comes with a shrinking size of the fundamental building blocks. The miniaturization has reached today a minimal feature size of 90 nm (Intel Pentium IV generation) in mass-fabrication and is expected to shrink further to 30 nm within the next decade.

At the level of 30 nm, which corresponds to the length of approximately 100 atoms in one row, the entire semiconductor industry is supposed to encounter fundamental limitations because the physical concepts underlying the complementary metal–oxide–semiconductor (CMOS) devices will no longer work as quantum effects start to play an important role. Despite this, one should bear in mind that several limitations in CMOS scaling had been anticipated much earlier - and surpassed by sophisticated techniques. The technological skills the semiconductor industry had harnessed over the last 40 years to tackle and finally overcome various issues are numerous, e.g. gate oxides without pin holes, strained silicon, silicon on insulator and many more. There is and will continue to be in future a tremendous effort to push CMOS further and further. However, the ultimate limit of scaling lies on the order of molecules or even atoms. In these dimensions, interesting new physical phenomena appear. This field is called mesoscopic physics, and studies effects of quantum coherence in the properties of materials that are larger than the atomic scale but small compared with macroscopic dimensions. Conceptionally novel approaches are required for future nano-electronic devices tailored to the molecular or even atomic level. Possible candidates for this so-called post-CMOS era are carbon nanotubes, semiconducting nanowires, molecular electronics and, on a long-term perspective, also spintronics.

The first concepts of unimolecular electronics originated in the late 1960s when H. Kuhn introduced his vision of molecular engineering [36; 37]. Since then, it was often referred to as *Molecular Electronics*. H. Kuhn had the vision of performing electronic and logic operations based on molecular structures. Today, the field of molecular electronics is aimed at the use of small ensembles or even individual molecules as functional building blocks in electronic circuitry. The size of a single molecule lies in the range of 0.5 - 3 nm, and therefore as basic building block, it is at least one order of magnitude smaller than current transistors. Thus, single-molecule devices seem to be ideal candidates for future nano-electronics, as they possess the potential for creating high-density devices with low power consumption. Moreover, molecules are well-defined building blocks. Thanks to the chemical synthesis, they are identical and amenable for low-cost production. Molecular mechanisms are very fast and may provide novel intrinsic functionality not known in today's silicon-based technology. If molecular devices took advantage of self-assembly processes, however, they could also achieve low manufacturing costs.

While on the one hand, molecular electronics has been referred to as a way to uphold the on-going miniaturization, it also possesses a significant challenge, namely, to establish contact to single molecules in a reliable and reproducible way. Understanding the underlying physical concepts of transport through single molecules is the basis for designing and creating molecular electronic devices and circuits. In chemistry, intramolecular functionality is mostly performed in liquids. Therefore, one major challenge is to demonstrate functionality on the single-molecule level in vacuum or another well-defined environment. Accordingly, the research effort was focused on the investigation of charge-carrier transport through single-molecule junctions in order to correlate chemical structure and device functionality.

The experimental investigations of these phenomena require tools for manipulation and characterization at the atomic scale. The mechanically-controllable break-junction technique provides a reliable test geometry for probing the electrical properties of an individual or a small ensemble of molecules. Using this technique, the distance between two electrodes can be controlled in a very precise way, down to picometer resolution to match the length of a single molecule, which can then be placed in between these electrodes, and characterized. This method enables for a reliable and resilient electrical contacting of various molecules, such as molecular insulators, wires, diodes, and molecular switches.