

Skabeloner til fremtidens elektronik

Hvad er, og hvordan laver man molekylær elektronik: Overfladers atomare struktur påvirker molekylers interne vekselvirkninger.

Af Isaac Appelquist Løge^{1,2}, Sigmund Jensen¹, Jesper Bendix³ og Lars Diekhöner¹

¹ Institut for Materialer og Produktion, Aalborg Universitet

² DTU Kemiteknik

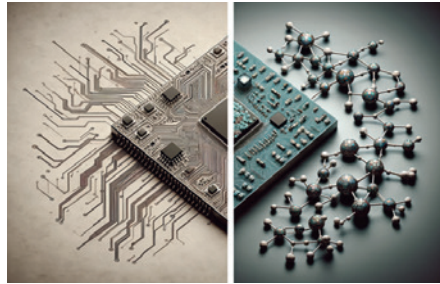
³ Kemisk Institut, Københavns Universitet

En smartphones teknologiske muligheder var umulige at forestille sig for 20 år siden. Denne turborevolution har kun været mulig, fordi vi kan pakke information på et mindre og mindre område, og derved have en meget højere *informationstæthed*. Hvis fremskridtet i teknologiske muligheder skal forøges med samme rate som hidtil, skal *informationstætheden* derfor blive endnu højere. Måden vi laver elektronik på nu, møder allerede begrænsninger på kvantemekanisk niveau. Derfor skal fremtidens elektronik have et gennembrud.

Moore's lov

Hastigheden af teknologiske fremskridt har længe været uændret. Det forudså Gordon Moore i 1965, da han blev bedt om at finde på et bidrag til et magasin. Han havde været i branchen i nogle år og gjort den observation, at elektronik blev billigere, mens det samtidig blev bedre. Han forudså, at dette ville fortsætte, hvilket er kendt som Moore's lov, som siger, at antallet af transistorer per integreret kredsløb fordobles hvert andet år. Moore's forudsigelse viste sig at være en selvpfyldende profeti. I skrivende stund, 2024, arbejdes der stadig på, at Moore's lov skal opretholdes [1]. Moore's lov har drevet teknologiske fremskridt, og gjort, at *informationstætheden* blev større og større, mens elektroniske komponenter blev mindre og mindre. Disse fremskridt har i stor grad været drevet af bedre fabriktionsmetoder og større forståelse for materialers egenskaber. Vi står nu med elektroniske komponenter på nanoniveau, hvilket er meget småt.

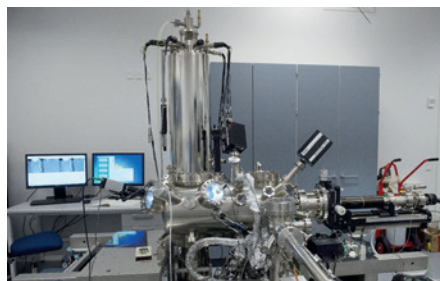
Men der vil komme et tidspunkt, hvor der ikke kan komme flere transistorer på et integreret kredsløb. Man vil nå en græn-



Figur 1. Illustration af traditionel elektronik versus molekylær elektronik. Til højre ses en normal chip, hvor elektriske komponenter er placeret i et netværk. Til venstre ses en illustration af molekylær elektronik. (Billedet er genereret DALL-E).

se, hvor kvantemekaniske effekter vil blive for store, og modstanden i traditionelle materialer vil give for stor varmeudvikling. For at forstå disse begrænsninger er det nødvendigt at se på, hvordan komponenter typisk bliver fremstillet.

Fabrikation af nanokomponenter tager udgangspunkt i enten en "top-down" eller "bottom-up" tilgang. I "top-down" vil man som udgangspunkt forme sit slutprodukt, hvor man ved "bottom-up" fabrikation vil udnytte en iboende materialestruktur, som gør, at produktet selv danner en bestemt form. For at Moore's lov kan opretholdes, skal man derfor



Figur 2. Skannende tunnelmikroskop, som forskerne brugte til at lægge molekyler på forskellige typer af overflader. Her kan overfladerne laves under kontrollerede betingelser, molekylerne fordampes på overfladerne og højopløselige billeder kan tages. Mikroskopet opereres ved ultrahøjt vakuum for at sikre renheden og ved lave temperaturer for at stabilisere molekylerne på overfladen under målinger og minimere termisk støj under målingerne.

finde nye metoder til at fabrikere vores nanokomponenter, og her kan der være noget at vinde ved "bottom-up" metoder.

Det næste trin: Molekylær elektronik

"Bottom-up" fabriktionsmetoder er inspireret af naturen. Dette kan være i proteiner, der bliver lavet i kroppens celler, som på forunderligvis samler sig selv til en kompleks form. Derfor kaldes "bottom-up" også *selvsamling*. Selvsamlende strukturer har potentialet til at styre enkelte atomer eller molekyler til at danne komplekse mønstre. Disse mønstre kan designes til at lave elektroniske kredsløb, hvor molekyler indgår som byggesten. Nu sætter kun fantasien grænser, da tusindvis af funktionelle molekyler eksisterer. Her har forskere eksempelvis foreslået:

o Ledninger:

- Polymerer, hvor ledningsevnen kan tunes ud fra de enkelte dele.

o Kontakter:

- Lyssensitive molekyler, for eksempel azobenzen, der kan skifte tilstand, hvis det bliver udsat for lys [2].
- Elektrokemiske kontakter: Redox-sensitive molekyler, som skifter form alt efter, hvilket potentiale de bliver udsat for [3].

o Logiske operatører:

- Ion- og pH-sensitive molekyler, som ændrer form, når visse ioner er til stede, kan bruges til at styre elektrisk flow [4].

o Hukommelse:

- Magnetiske molekyler som kan sættes i en bestemt spintilstand gennem et eksternt magnetisk felt.
- Rotaxaner kan roteres eller translateres i bestemte konfigurationer til at efterligne bit-tilstande, og bruges som datalagring [5].

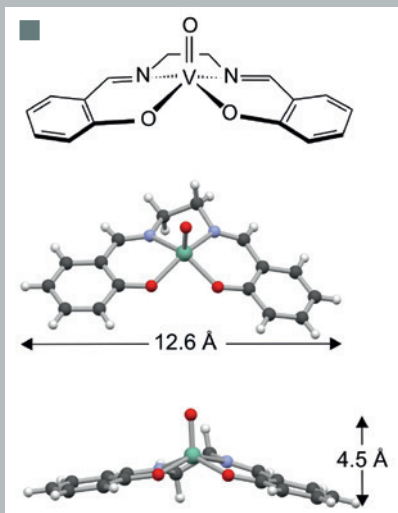
Fabrikation af molekylær elektronik er svært

Selvom mulighederne ved molekylær elektronik er store, så er fabriktionen

besværlig. Molekyler kan være skrøbelige eller flygtige, og det er udfordrende at arrangere dem i robuste netværk. Elektroniske komponenter er ofte arrangeret på overflader, med forbindelser iblandt, som giver dem mulighed for at udføre de udregninger, vi har brug for. På samme måde kan molekyler arrangeres i netværk, som giver komplekse funktioner. Men hvis vi husker på fabriktionsmetoden "top-down", hvor man med pincetter og præcisionsudstyr, placerer traditionelle transistorer, så er det svært at "skubbe" rundt på molekyler.

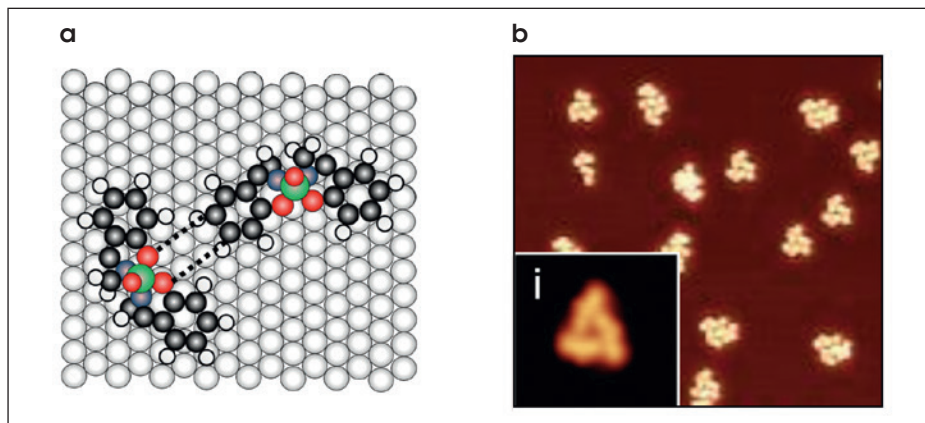
Her bliver "bottom-up"-tilgangen relevant. Hvis vi bare kunne sætte molekyler på en overflade og de derefter selv samler sig i det netværk, vi gerne vil, vil det muliggøre fabrikationen af fremtidens molekulære elektronik.

Forskere fra Aalborg Universitet og



V(O)salen-molekylet består af en VO^{2+} , hvor vanadyl-ionen er dobbeltbundet til et apikalt oxygen. Denne VO^{2+} enhed er inkorporeret i salens planære bindingsmotiv, hvilket betyder, at VO^{2+} koordinerer til to oxygenatomer og to nitrogenatomer, alle i den ækvatoriale plan. Dette resulterer i en samlet kvadratisk-pyramidal femfoldig koordinering af V(IV)-ionen. Den stærke dobbeltbinding til det apikale oxygen er ansvarlig for en spaltning af d-orbitalen, hvor d_{xy} -orbitalen er lavest i energi og enkeltbesat, hvilket resulterer i en d^1 -konfiguration.

Salenstrukturen er uladet, meget stabil og dets planære geometri gør det velegnet til overfladedeposering. Ved at introducere en metal-ion kan man designe de magnetiske egenskaber af molekylet for at lave komponenter, der potentielt kan bruges til molekulærelektronik.



Figur 3. Illustration af molekyler pålagt på en flad sølvoverflade. a) Illustration af molekylernes interne vekselvirkninger. b) STM-billede af molekyleklynger, tilfældigt fordelt på en flad sølvoverflade. Illustrationerne er taget fra den originale artikel [5].

Københavns Universitet er kommet et trin nærmere på at lave disse netværk [6].

Oxo-vanadium(IV) ionen har vist potentiale for at benyttes som molekulær elektronik i kvantecomputere, da den har et magnetisk center, der kan blive kvantemekanisk koblet til andre molekyler i sin nærhed.

Vanadylkomplekser er blevet undersøgt, og har udvist stabilitet ved stuetemperatur, hvilket ofte er en begrænsning. For at kunne få lagt molekylet på en overflade søgte Jesper Bendix fra Københavns Universitet en organisk ramme med passende geometri og fysiske egenskaber for oxo-vanadium-ionen. Valget faldt på V(O)salen molekylet, der blev fremstillet, oprenset og sendt til kollegaer fra Aalborg Universitet, som derefter undersøgte de selvamlende mønstre af vanadium-salen komplekset på forskellige overflader.

Svaret ligger måske i overfladen. Men hvordan?

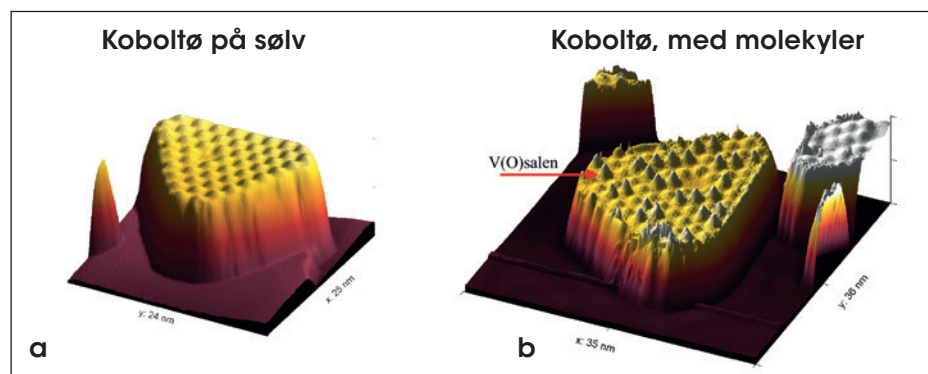
Sigmund Jensen, Isaac Løge og Lars Diekhöner fra Aalborg Universitet brugte et skannende tunnelmikroskop til at afbilde de molekulære netværk, som

vanadium-salen har dannet. De undersøgte en flad og en tekstureret overflade, nemlig en ren flad sølvoverflade og en med tekstur. Den teksturerede overflade var øer af kobolt på en sølvoverflade.

Da gitterkonstanten for sølv er større end for kobolt, vil en koboltø dannet på sølv rekonstruere sit overfladelag og give anledning til en tekstureret overflade, se figur 4. Dette fører til en struktur med en periodicitet på nanoskala, der kan fungere som skabelon for molekyler, når de efter adsorption diffunderer rundt på overfladen og ordner sig i periodiske mønstre styret af overfladens periodicitet.

Forskerne så, at molekylernes arrangement var meget afhængig af, hvilken overflade de var på. På de ikke-teksturerede sølvoverflader var molekylernes interne vekselvirkninger afgørende for, hvilke mønstre de dannede. Især hydrogenbindinger sås at dominere, hvor de centrale oxygen interagerer med hydrogenatomerne, der er bundet til salenmolekylet, se figur 3a. Derfor er molekylerne fordelt tilfældigt på overfladen, men har arrangeret sig i molekyleklynger, hvor de sidder sammen, se figur 3b.

Dette var i kontrast til de teksturerede



Figur 4. Teksturerede overflader med og uden molekyler. Modulationen skyldes forskelle i gitterkonstanter for sølvsubstratet og koboltøen. Dette fører til en periodisk rekonstruktion af overfladelaget, der kan fungere som skabelon for molekulær adsorption. a) Her ses en koboltø på en sølvoverflade uden molekyler, b) her ses en tekstureret overflade med molekyler, som følger tekturen af koboltøen.

overflader. Figur 4a viser en koboltø uden molekyler på. Her ses den modulerede overflade, hvor toppe og dale eksisterer med en nanoskopisk periodicitet. Da forskerne fra Aalborg Universitet lagde salenmolekylerne på koboltøerne, lagde de sig efter overfladens mønster. Forskerne kunne måle, at de rekonstruerede overflader har en kompleks intern fordeling af reaktivitet, hvor toppe er mere reaktive end de lavere liggende områder. Derfor giver det anledning til, at toppene er de mest favorable steder at sætte sig fast, og at molekylerne nu er enkeltvis fordelt, se figur 4b. Da molekylerne nu hellere sætter sig individuelt fordelt på øerne, end op ad hinanden, viser det, at molekyllernes vekselvirkning med overfladen er blevet mere afgørende end de interne molekyllære vekselvirkninger.

■ Selvsamling

Hvad er selvsamling?

Molekyllær selvsamling er en proces, hvor individuelle molekyler spontant organiserer sig i veldefinerede, stabile strukturer uden ekstern vejledning, og er en grundsten i supramolekyllær kemi. Selvsamling kan udnyttes i teknologiske applikationer, da det kan skabe komplekse systemer fra simple komponenter.

Mekanismen bag selvsamling

Selvsamling styres oftest af non-kovalente intermolekyllære kræfter (hydrogenbindinger, van der Waals kræfter, og elektrostatiske interaktioner). Balancen mellem disse kræfter er, hvad der bringer de involverede molekyler i den mest energetisk favorable konfiguration gennem selvsamling.

Anvendelser

Selvsamling er afgørende i mange biokemiske processer, såsom cellemembranformation og enzym-substrat interaktioner. Selvsamling kan teknologisk udnyttes ved for eksempel:

1. **Nanoelektronik:** Brug af selvsamling til at skabe nanoskalastrukturer og enheder.
2. **Medicin:** Udvikling af selvsamlende systemer til målrettet medicinlevering.
3. **Materialevidenskab:** Skabelse af nye materialer med unikke egenskaber gennem kontrolleret selvsamling.

Eksempler på selvsamlingsprocesser

1. **Krystallisering:** Molekyler organiserer sig i en gitterstruktur og danner faste krystaller. For eksempel ved dannelsen af sukkerkrystaller, snefnug eller saltaflejringer.
2. **Faseadskillelse i opløsninger:** Ved blanding af ukompatible væsker (olier og vand) vil der naturligt ske en faseopdeling på grund af forskelle i molekyllær interaktion.
3. **Proteiner:** Proteiner i levende organismer foldes spontant til deres funktionelle tredimensionelle strukturer ud fra en kæde af aminosyrer. Her defineres proteiners struktur ud fra deres selvsamlende form; proteinets primære struktur er rækken af aminosyrer. Den sekundære, tertiære er afgjort af de intramolekyllære kræfter, altså hvordan proteinerne folder sig om sig selv. Den kvartære struktur er bestemt af intermolekyllære kræfter, og er afgjort af, hvordan proteinerne pakker med andre proteiner.
4. **DNA:** Komplementære DNA-strengene vil spontant binde til hinanden og danne en dobbelt-helix struktur.
5. **Selvorganiserede monolag:** Molekyler med en specifik funktionel gruppe kan selvorganisere på en overflade og danne et velordnet monolag.

Således har forskerne fra Aalborg Universitet altså udnyttet en naturlig overflade til at skabe et depositionsmønster til at lave en styret selvsamling. På den måde blev de nanoteksturerede øer til skabeloner, bestemmende for molekyllernes placering. Og dermed potentielt skabeloner for fremtidens elektronik.

Hvis oxo-vanadium-ionen viser sig som en succesfuld kandidat til molekyllære datalagringsystemer, kan disse resultater bruges i forståelse af, hvordan et stabilt system kan designes. Derved kan *informationstæthed* nå nye højder og Moores lov vil holde år endnu.

E-mail:

Isaac Appelquist Løge: isacl@kt.dtu.dk

Referencer

1. Rotman, D. We're not prepared for the end of Moore's Law. <https://www.technologyreview.com/2020/02/24/905789/were-not-prepared-for-the-end-of-moores-law/> (2020).
2. Jia, C. *et al.* Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity. *Science*. **352**, 1443-1445 (2016).
3. Fitzmaurice, O., Bartkowski, M. & Giordani, S. Molecular Switches-Tools for Imparting Control in Drug Delivery Systems. *Front. Chem.* **10**, (2022).
4. Li, N., Huang, X. & Shao, H. Exploring the pH Sensitivity of Ion-Pair Interactions on a Self-Assembled Monolayer by Scanning Electrochemical Microscopy. *Langmuir* **39**, 6529-6538 (2023).
5. Wu, P., Dharmadhikari, B., Patra, P. & Xiong, X. Rotaxane nanomachines in future molecular electronics. *Nanoscale Adv.* **4**, 3418-3461 (2022).
6. Jensen, S., Løge, I. A., Bendix, J. & Diekhöner, L. An approach for patterned molecular adsorption on ferromagnets, achieved via Moiré superstructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2024), **26**, 13710-13718, doi:10.1039/D4CP00809J.

ET CENTRALT VAKUUMSYSTEM. UTALLIGE FORDELE.

Afhængig af applikationen kan energibesparelser på op til 70 % opnås med et centralt vakuumssystem. Dette er ikke den eneste fordel.

Med en VakuuAudit kan vi identificere mange andre fordele, du kan opnå baseret på din proces.

Lad vores eksperter rådgive dig!

Busch VakuuMteknik A/S
87 88 07 77
info@busch.dk
www.buschvacuum.com


VACUUM SOLUTIONS