

# Organisch geordnet

Strategien zur Herstellung funktionaler Strukturen organischer Moleküle auf dielektrischen Oberflächen

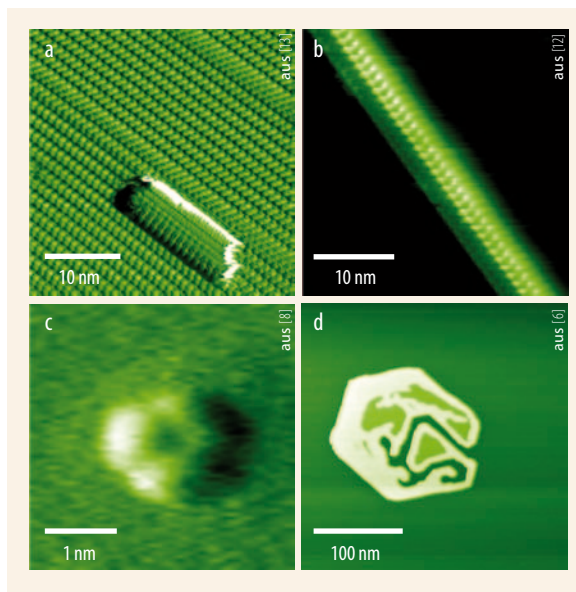
Markus Nimmrich, Philipp Rahe, Markus Kittelmann und Angelika Kühnle

Nanostrukturen, die aus einzelnen Molekülen aufgebaut sind und maßgeschneiderte Eigenschaften sowie wohldefinierte Funktionen aufweisen, versprechen atemberaubende Möglichkeiten für die Elektronik. Besonders vielversprechend dafür ist die Selbstorganisation organischer Moleküle auf nichtleitenden Oberflächen, die aber auch mit besonderen Herausforderungen einhergeht.

In seiner legendären Rede „There’s plenty of room at the bottom“ erläuterte Richard Feynman 1959, dass die gezielte, schrittweise Erschaffung von Objekten aus einzelnen Atomen keine physikalischen Gesetzmäßigkeiten verletzt und somit grundsätzlich möglich sein sollte. So wie ein Haus nach dem Plan eines Architekten aus einzelnen Ziegeln errichtet wird, müssten sich auch Nanostrukturen Schritt für Schritt aus einzelnen Atomen oder Molekülen aufbauen lassen.

Die Möglichkeiten, die eine solche Nanoarchitektur bereit hält, sind atemberaubend: Eine komplett neue Elektronik mit Bauteilen aus einzelnen Molekülen ist ebenso denkbar wie neue Materialien, welche die unterschiedlichsten Vorteile (Härte, Leichtigkeit, Festigkeit, Hitzebeständigkeit etc.) in sich vereinen. Ebenso weitreichend sind aber auch die experimentellen Hürden, die es zu überwinden gilt. Selbst wenn das gelingt, eignet sich der Aufbau Atom für Atom kaum dazu, Systeme in großtechnischem Maßstab herzustellen. Es bietet sich daher an, die Moleküle für sich arbeiten zu lassen. Hierbei hilft das selbstorganisierende Verhalten von Molekülen auf Oberflächen.

Einzelne Moleküle können sich auf einer Oberfläche zu komplexen Netzwerken anordnen. Die Strukturvielfalt lässt sich hierbei durch die Wechselwirkungen steuern, die einerseits zwischen individuellen Molekülen und andererseits zwischen den Molekülen und dem Substrat auftreten. Durch die geschickte Wahl von Molekülgruppen und Oberflächencharakteristika sind Strukturen mit maßgeschneiderten Eigenschaften möglich. Die molekulare Selbstorganisation erscheint daher vielversprechend, um funktionale Strukturen gezielt zu erschaffen. Die potenziellen Anwendungen für diese Strukturen reichen von der einfachen Oberflächenbeschichtung über die Entwicklung neuer Sensoren für optoelektronische Bauteile bis hin zu komplexen elektronischen Schaltkreisen auf



Mithilfe der molekularen Selbstorganisation lassen sich Strukturen vielfältiger Form und Funktion erzeugen. Die Bandbreite reicht von ausgedehnten zweidimensionalen Molekülfilmen (a) über molekulare Drähte (b) und kleine, kompakte Molekülverbände (c) bis hin zu komplexen, fein verzweigten Strukturen (d).

molekularer Skala. Dieser Artikel soll einen Überblick über die Bandbreite selbstorganisierter Strukturen auf nichtleitenden Oberflächen geben. Die vorgestellten Beispiele weisen die Machbarkeit nach und unterstreichen die vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten, die dieser Zweig der Oberflächenforschung mittlerweile eröffnet.

## KOMPAKT

- Strukturen, die Molekül für Molekül aufgebaut sind, eröffnen ein vielfältiges Spektrum von Anwendungen.
- Dielektrische Oberflächen spielen dabei für Anwendungen eine große Rolle.
- Damit sich Moleküle zu funktionalen Strukturen anordnen, arbeitet man mit der Balance der Wechselwirkung zwischen Molekül und Molekül bzw. zwischen Molekül und Substrat.
- Um besonders stabile Strukturen zu erhalten, ist es von großem Vorteil, Moleküle direkt auf der Oberfläche kovalent zu verknüpfen.

Dr. Markus Nimmrich, Dipl.-Phys. Markus Kittelmann, Prof. Dr. Angelika Kühnle, Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Duesbergweg 10-14, 55099 Mainz; Dr. Philipp Rahe, Department of Physics and Astronomy, University of Utah, 115 South 1400 East, Salt Lake City, UT 84112, USA

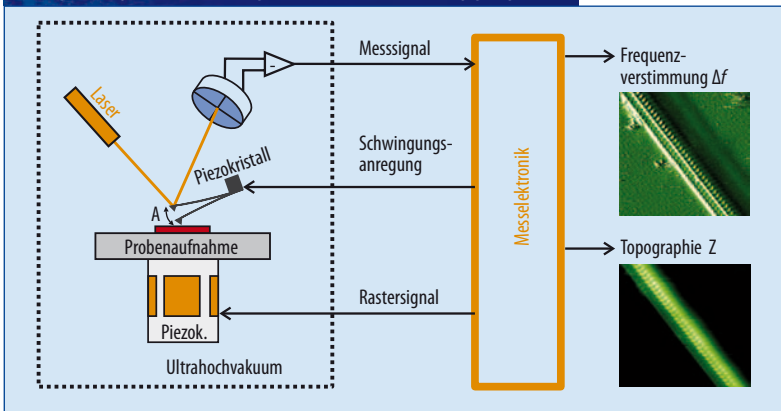
## Warum dielektrische Oberflächen?

Während die molekulare Selbstorganisation auf metallischen Oberflächen bereits sehr intensiv untersucht wurde [1], ist weit weniger darüber bekannt, wie sich Moleküle auf dielektrischen Oberflächen anordnen. Das liegt nicht zuletzt daran, dass die fehlende Leitfähigkeit die experimentellen Untersuchungsmöglichkeiten einschränkt. Für viele Einsatzgebiete ist es jedoch entscheidend, dass das Substrat isolierend ist, beispielsweise bei der molekularen Elektronik: Das Substrat bildet hier die Platine, auf der funktionsfähige Moleküle als elektrisch leitende Bauteile dienen sollen. Ein elektrischer Schaltkreis ist auf einer leitenden Oberfläche aber nicht funktionsfähig. Auf dielektrischen Oberflächen dagegen ist die molekulare Struktur elektronisch weitgehend vom Substrat entkoppelt. Hier bestimmen die Moleküle auf der Oberfläche maßgeblich die elektronische Struktur. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die gezielte Funktionalisierung von isolierenden Oberflächen. Viele Oberflächen des täglichen Lebens, wie Fensterscheiben oder Arbeitsflächen, bestehen aus dielektrischen Materialien. Auch ihre Funktionalität ließe sich zukünftig durch eine selbstorganisierte Molekülschicht dem jeweiligen Aufgabengebiet maßgeschneidert anpassen.

Die Eigenschaften von Dielektrika bieten daher einen besonderen Anreiz für die Forschung zur molekularen Selbstorganisation, limitieren aber gleicher-

maßen die experimentelle Untersuchung, speziell auf atomarer Skala. Viele der klassischen Ultrahochvakuum-Methoden der Oberflächenphysik, wie Photoelektronen-Emissionsspektroskopie, Beugung niederenergetischer Elektronen oder Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM), basieren auf der Wechselwirkung von Elektronen mit der zu untersuchenden Materie. Speziell um metallische und halbleitende Oberflächen bis in den atomaren Bereich direkt abzubilden, hat sich das STM als zuverlässiges und vielseitiges Instrument etabliert. Mit dem STM lässt sich die Adsorption einzelner Moleküle auf eine leitende Oberfläche im Detail untersuchen, was grundlegende Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat ermöglicht. Da nichtleitende Oberflächen für das STM jedoch nicht zugänglich sind, wurden in den vergangenen Jahren zunehmend dünne Isolatorschichten auf einem metallischen Substrat untersucht, was entscheidend zum Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen beigetragen hat [2]. Für die Analyse eines isolierenden Volumenfestkörpers kommt das STM allerdings nicht mehr infrage. An seiner Stelle bietet sich eine verwandte Rastersondenmethode an, die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM). Zur hochauflösenden Abbildung auf atomarer Skala im Ultrahochvakuum hat sich speziell die Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie (Non-Contact Atomic Force Microscopy, NC-AFM) bewährt (**Infokasten**). Sämtliche hier vorgestellten Beispiele selbstorganisierter Systeme wurden mit dem NC-AFM abgebildet und untersucht.

### NICHTKONTAKT-RASTERKRAFTMIKROSKOPIE



Bei der Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) nutzt man eine Messspitze, die sich im Idealfall auf ein einzelnes Atom verjüngt. Sie ist am Ende einer Blattfeder, dem Cantilever, befestigt. Dieser wird in Schwingung versetzt und bis auf Bruchteile von Nanometern an die Oberfläche angelehnt, sodass die äußersten Spitzenatome mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten. Durch diese Kraftwechselwirkung verschiebt sich die Resonanzfrequenz  $f_0$  des Cantilevers abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Rastert man die Messspitze über die Oberfläche und bestimmt die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  in jedem Rasterpunkt, zum Beispiel

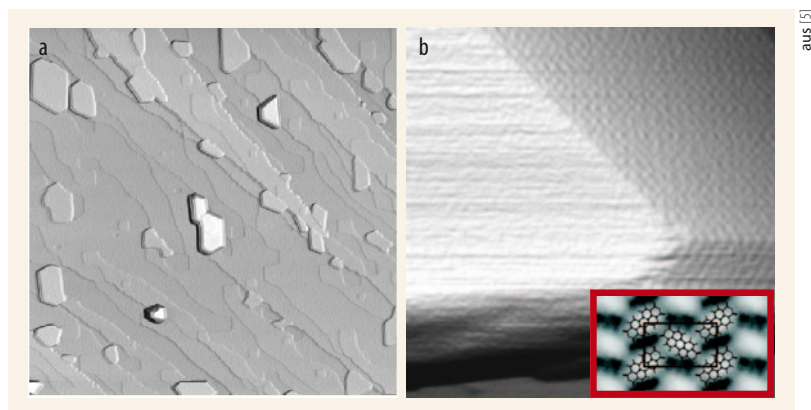
mithilfe eines Lasers und eines Photodetektors, so resultiert eine Wechselwirkungskarte der Oberfläche. Bei konstant gehaltener Frequenzverschiebung lässt sich die Abstandsänderung  $z$  des Cantilevers aufzeichnen. Auf diese Weise entsteht eine Topographie der Oberfläche.

Die Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie ist universell einsetzbar, da die Kraftwechselwirkung nicht auf leitende Proben beschränkt ist. Zudem ist sie so sensitiv, dass atomare Auflösung inzwischen auf vielen Substraten möglich ist [3]. Neben der reinen Abbildung von Oberflächen erlaubt die NC-AFM es, adsorbierte Moleküle und die Oberfläche zu manipulieren.

### 3D-Inseln statt Benetzung

Interessanterweise kann bereits die Betrachtung eines einzigen makroskopischen Parameters, der Oberflächenenergie helfen, die Selbstorganisation von Molekülen auf mikroskopischer Skala vorauszusagen [4]. So haben dielektrische Substrate durchgehend eine vielfach niedrigere Oberflächenenergie als metallische Substrate. Daher tritt bei vielen bisher untersuchten dielektrischen Oberflächen die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat gegenüber derjenigen zwischen den Molekülen derart in den Hintergrund, dass das Substrat die selbstorganisierte Anordnung der Moleküle nicht signifikant beeinflusst. In diesem Fall nehmen die Moleküle häufig ihre Kristallstruktur ein. Anstatt die Oberfläche zu benetzen, schichten sie sich zu dreidimensionalen Inseln auf (**Abb. 1**) [5]. Um das zu verhindern, sollte die Oberflächenenergie der Moleküle möglichst gering sein, die des Dielektrikums aber so hoch wie möglich. In letzter Zeit hat sich vor allem die Calcit-(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche als vielversprechend erwiesen. Ihre Oberflächenenergie von etwa 590 mJ/m<sup>2</sup> liegt zwar weit unterhalb der von Metallen (etwa 1000 bis 2000 mJ/m<sup>2</sup>), übertrifft aber die der häufig verwendeten Alkalihalogenide (100 bis 300 mJ/m<sup>2</sup>) deutlich.

Die Bildung von mehrlagigen Inseln ist im Hinblick auf die Erzeugung funktionaler Nanostrukturen we-



**Abb. 1** Bringt man PTCDA (Perylentetracarbonsäuredianhydrid) auf die (001)-Oberfläche von Kaliumbromid auf, schichten sich die Moleküle bei Zimmertemperatur zu mehrlagigen Inseln auf, in denen sie ihre Festkörperstruktur einnehmen. Die Übersicht ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) zeigt viele Molekülinseln verschiedener Höhe (a). Die Nahaufnahme einer solchen Insel ( $60 \times 60 \text{nm}^2$ ) hat molekulare Auflösung (b). Der Ausschnittvergrößerung (Inset) ist das Modell der Moleküle überlagert.

nig erstrebenswert. Sie lässt sich in vielen Fällen zwar verhindern, indem die Diffusionsrate der Moleküle durch Abkühlung des Substrats verringert wird. Vor dem Hintergrund der zukünftigen Anwendbarkeit der Strukturen ist das jedoch nicht praktikabel. Eine zentrale Herausforderung besteht deshalb darin, Molekül-Substrat-Systeme zu finden, die auch bei Zimmertemperatur eine strukturelle Vielfalt erlauben. Dies ist zum einen durch die Wahl von Molekülen mit geeigneten funktionalen Gruppen zu erreichen. Zum anderen muss die Oberfläche einen formgebenden Einfluss auf die Moleküle ausüben. Im letzteren Fall spricht man von „Templating“ durch die Oberfläche. Für dielektrische Substrate ist es deutlich schwieriger als für Metalle, Systeme zu finden, die diese Voraussetzungen erfüllen. Mittlerweile gibt es allerdings vielversprechende Strategien, deren Ergebnisse wir hier vorstellen.

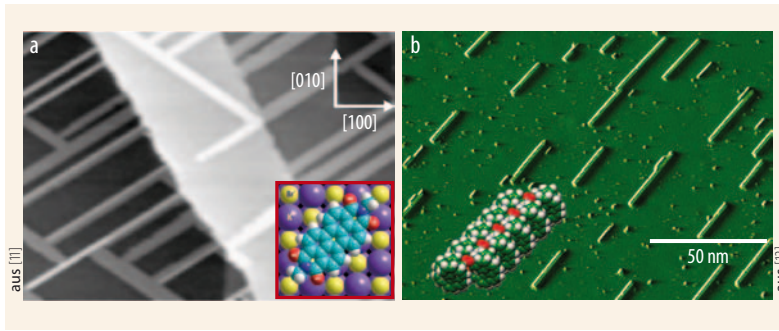
Abhängig davon, ob die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat oder zwischen den Molekülen überwiegt, spiegelt sich die Oberflächenstruktur mehr oder weniger stark in der Anordnung der Moleküle wider. Eine geringe Diffusionsbarriere der Moleküle und eine schwache Bindung an das Substrat führen zu einer hohen Diffusionsrate und einem geringen Einfluss des Substrats auf die resultierende Molekülstruktur (geringes Templating). Bevorzugte Aggregationsorte sind in diesem Fall häufig Stufenkanten der Oberfläche, die als Nukleationskeim des dreidimensionalen Molekülkristalls dienen (Abb. 1).

Möchte man die molekulare Selbstorganisation bei Zimmertemperatur auch auf nichtleitenden Oberflächen gezielt steuern, ist es daher notwendig, die Moleküldiffusion genau zu verstehen. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung ist die Quantifizierung der Diffusionsbarriere. Da diese auf Nichtleitern gering ist, lassen sich unabhängige Sprünge von einzelnen Molekülen nur schwer beobachten. Alternativ kann man die sich ausbildende Inseldichte bei verschiedenen Substrattemperaturen analysieren. Im Allgemeinen nimmt die Inseldichte mit steigender Temperatur aufgrund der zunehmenden Diffusion ab. Aus der kritischen Inselgröße leitet sich folglich die Diffusionsbarriere ab. So war es beispielsweise möglich, die Diffusionsbarriere von  $\text{C}_{60}$ -Fullerenen auf der Calciumfluorid (111)-Oberfläche mit 0,21 eV anzugeben [6].

## Strategisch verankert

Dielektrische Festkörper können im Gegensatz zu Metallen von sehr unterschiedlicher chemischer und physikalischer Natur sein. Die Stoffklasse der Dielektrika reicht von kovalent gebundenen Festkörpern wie Diamant über Ionenkristalle wie Kaliumbromid (KBr) bis hin zu Polymeren wie Polyethylen. Durch diese Breite ist es oft schwierig, die Wechselwirkung zwischen Molekül und dielektrischem Substrat theoretisch zu beschreiben oder zu verallgemeinern. Bisher dienten meist Ionenkristalle als Substrat für die molekulare Selbstorganisation. Sie bieten den großen Vorteil, dass sich die Oberflächenionen gezielt nutzen lassen, um polare Moleküle auf der Oberfläche zu verankern. Eines der ersten Beispiele hierfür ist die Verankerung von Cyanoporphyrinen an Stufenkanten von KBr(001) [7]. Auf einer planaren Terrasse wurde dieser Effekt mit der Nukleobase Cytosin auf der (111)-Oberfläche von Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) gezeigt. Cytosin bildet auf dieser Oberfläche bevorzugt Trimere, wobei Wasserstoffbrückenbindungen die drei Cytosinmoleküle stabilisieren. Bei der Bindung zum Substrat nutzt man die ionische Natur der  $\text{CaF}_2$ -Oberfläche, auf der das stark polare Cytosinmolekül (Dipolmoment ca. 7 Debye) über elektrostatische Wechselwirkung gebunden wird. Dies führt zu einer beträchtlichen Bindungsenergie des Trimers von 0,6 bis 1,0 eV [8].

Dass Moleküle bei Zimmertemperatur an Stufenkanten aggregieren, wurde in der Vergangenheit ausgenutzt, um dem ausschließlichen Wachstum von Molekülkristallen entgegenzuwirken. Durch die künstliche Erzeugung zusätzlicher Stufenkanten („Grating“ der Oberfläche) ist es möglich, die Moleküle in vorgegebene Strukturen zu lenken. Erfolgreich demonstriert wurde diese Strategie unter anderem auf der KBr-(001)-Oberfläche. Durch Elektronenbeschuss wurden zunächst nanometergroße, rechteckige Vertiefungen in der Oberfläche erzeugt, die nur eine Atomlage tief sind [9]. Diese rechtwinklig angeordneten, monoatomaren Stufenkanten dienen als „Molekülfallen“. So sammeln sich PTCDA-Moleküle in den Vertiefungen und bilden gezwungenermaßen rechteckige, ortsfeste Molekülinseln [10]. Dagegen formen Porphyrine, die mit einer Cyanophenylgruppe modifiziert wurden, auf der gleichen Oberfläche eine komplett andere Struktur [7]. Das



**Abb. 2** Lineare Molekülstrukturen ohne vorheriges Grating der Oberfläche (Die Bildgröße beträgt  $300 \times 220 \text{ nm}^2$ ): DiMe-PTCDI wächst auf Kaliumbromid von Stufenkanten ausgehend zu langen Ketten mit variierender Breite (a). Das eingefügte Modell zeigt ein DiMe-PTCDI-Molekül in seiner Adsorptionsposition. 7HCA-Moleküle bilden frei stehende Dimerketten entlang einer Richtung auf der Calcitoberfläche (b).

liegt daran, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Cyanophenylgruppe und der ionischen KBr-Oberfläche stark genug ist, um die Porphyrine an Stufenkanten zu binden. Folglich dekorieren die Porphyrine die Ränder der künstlich erzeugten Vertiefungen und bilden so rechtwinklig zueinander angeordnete molekulare Drähte auf der Oberfläche.

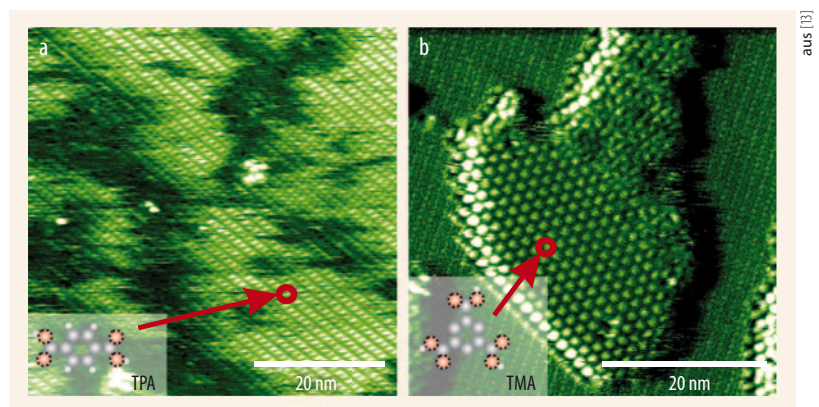
### Substrat bringt Moleküle in Form

Für die Anwendung ist es allerdings wichtig, dass es auch ohne aufwändige Oberflächenstrukturierung möglich ist, funktionale Strukturen herzustellen. Eine der wichtigsten Grundstrukturen, die eindimensionale Anordnung von Molekülen zu molekularen „Drähten“, wurde an Stufenkanten gezeigt. Die Assemblierung solcher Drähte auf einer planaren Terrasse wäre im Hinblick auf zukünftige Anwendungen allerdings noch wünschenswerter. Ein interessantes Beispiel ist die Adsorption des Perylenderivats DiMe-PTCDI auf der KBr(001)-Oberfläche (Abb. 2a). Hier traten von Stufenkanten ausgehende, bis zu 600 nm lange und etwa 10 nm breite Ketten entlang zweier senkrecht zueinander verlaufender Kristallrichtungen auf [11]. Mit der Adsorption von Heptahelicencarboxylsäure (7HCA) auf der Calcit-(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche bildeten sich molekulare Ketten wohldefinierter Breite (Abb. 2b). Die Moleküle schließen sich bei Raumtemperatur selbstorganisiert zu freistehenden Drähten auf der atomar flachen Oberfläche zusammen. Dies wird möglich durch Wasserstoffbrücken, die sich zwischen jeweils zwei Molekülen bilden. Auf diese Weise entsteht also ein molekulares Dimer. Diese Dimere wiederum reihen sich aufgrund von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung

zu Ketten auf [12]. Die 7HCA-Ketten benötigen keine Stufenkanten als Nukleationszentren und haben aufgrund der Dimerisierung stets eine wohldefinierte Breite (molekulare Doppelreihen). Sie erreichen eine Länge von über 100 nm und sind allesamt entlang derselben Kristallrichtung, der (010)-Richtung, ausgerichtet [12].

Ein ausgeprägter Templating-Effekt der Oberfläche auf die selbstorganisierte Struktur der Moleküle ist nur bei einer starken Molekül-Substrat-Wechselwirkung möglich, die über reine van-der-Waals-Anziehung hinausgeht. Speziell bei dielektrischen Oberflächen ist es daher oft notwendig, Moleküle mit funktionalen Endgruppen auszuwählen oder gezielt mit solchen zu versehen. Häufig resultieren schon kleine Änderungen im Molekülaufbau in deutlich unterschiedlichen Selbstorganisationsmechanismen und -strukturen. Das veranschaulicht der Vergleich der Adsorption von Trimesinsäure (TMA) und Terephthalsäure (TPA) auf der Calcit-(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche (Abb. 3) [13]. Die beiden Moleküle unterscheiden sich lediglich darin, dass TMA über drei Carboxylgruppen verfügt, TPA hingegen über zwei in *para*-Konfiguration. Die Selbstorganisation von TPA auf der Oberfläche zeichnet sich, wie auch im Molekülkristall, primär durch Wasserstoffbrückenbindung der Moleküle untereinander aus. Die Bindung an die Oberfläche ist so schwach, dass sich bei Raumtemperatur immer wieder Moleküle aus der Struktur lösen und über die Oberfläche diffundieren. Allerdings bewirkt das Calcitsubstrat, dass die Abstände der Moleküle auf der Oberfläche der Periodizität des Substrats folgen und deshalb leicht größer sind als im kristallinen Festkörper.

Durch das Hinzufügen einer dritten Carboxylgruppe wie im Fall von TMA verschiebt sich das Gewicht



**Abb. 3** Funktionale Endgruppen beeinflussen die Anordnung auf der Oberfläche: Terephthalsäure (TPA) ordnet sich bei Raumtemperatur auf der Calcitoberfläche zu instabilen Inseln an (a). Die um eine Carboxylgruppe erweiterte Trimesinsäure (TMA) bildet im direkten Vergleich eine dicht gepackte und deutlich stabilere Struktur (b). Einzelne Moleküle sind exemplarisch mit einem roten Kreis gekennzeichnet.

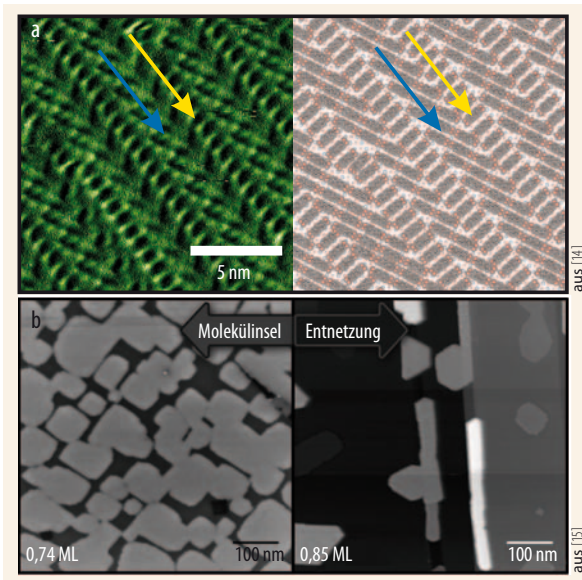


Abb. 4 BPDCA zeigt auf Calcit zwei alternierende Anordnungen: Ein gelber Pfeil markiert die oberflächengeprägte Struktur, ein blauer Pfeil die festkörperartige (a). Bei PTCDA auf Natriumchlorid findet bei Bedeckungen größer 85 % ein Übergang von flachen, ausgedehnten Molekülinseln (links) zu hohen Molekülnanokristallen (rechts) statt (b).

nun gezielt zu Gunsten der Molekül-Substrat-Wechselwirkung. TMA nimmt auf der Calcit-(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche nicht seine Kristallstruktur ein, sondern organisiert sich so, dass eine möglichst große Kommensurabilität mit dem Oberflächengitter erreicht wird. Die Addition von verstärkt zur Oberfläche bindenden Endgruppen bietet hier also die Möglichkeit, den strukturprägenden Einfluss der Oberfläche zu beeinflussen und damit die molekulare Struktur auf der Oberfläche nach den eigenen Vorstellungen zu steuern.

### Ein Frage der Balance

Anhand von Biphenyl-4,4-Dicarboxylsäure (BPDCA) ließ sich zeigen, dass eine festkörperartige Struktur sowie eine stark oberflächengeprägte parallele Anordnung nebeneinander existieren können (Abb. 4a) [14]. Da BPDCA in seinen Abmessungen hervorragend an das Oberflächengitter von Calcit (10 $\bar{1}$ 4) angepasst ist, können beide Carboxylgruppen des BPDCA-Moleküls an Carbonatgruppen der Oberfläche binden. Diese Bindungen sind allerdings nur dann gleichzeitig

möglich, wenn die Moleküle parallel zur Oberfläche angeordnet sind und an wohldefinierte Adsorptionsplätze binden. Die Moleküldichte auf der Oberfläche ist hierbei sehr gering, die Raumausnutzung also schlecht. Daher existieren zeitgleich Moleküle in der Festkörperphase auf der Oberfläche. In dieser Phase sind die Moleküle hintereinander aufgereiht und durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die Koexistenz beider Strukturen bewirkt also eine bessere Raumausnutzung. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, welchen großen Einfluss die Balance zwischen einer durch intermolekulare Kräfte hervorgerufenen und einer durch die Oberfläche geprägten Struktur haben kann.

Allein der Grad der Bedeckung einer Oberfläche mit Molekülen kann die sich ausbildenden Strukturen beeinflussen. PTCDA ordnet sich beispielsweise auf der NaCl(001)-Oberfläche bei niedrigen Bedeckungen zu einlagigen Molekülinseln an [15]. Ist die Bedeckung größer als 85 %, entstehen zusätzlich kleine Molekülkristalle (Abb. 4b). Die Struktur der flachen Molekülinseln erlaubt keine höheren Lagen. Bei fortschreitender Moleküldeposition erzwingt daher die Bildung von Multilageneine andere Bindungsgeometrie.

### Molekülsynthese auf der Oberfläche

All diese Beispiele zeigen, dass mittlerweile eine große Bandbreite an Strategien zur Verfügung steht, um die molekulare Selbstorganisation auch auf nichtleitenden Oberflächen zu steuern. Viele Strukturen sind bei Zimmertemperatur und unter Vakuumbedingungen stabil, allerdings zu empfindlich für Anwendungen. Um stabile Netzwerke herzustellen, ist es daher unerlässlich, die einzelnen Bauteile nach der Selbstorganisation durch chemische Reaktionen fest zu binden, also Molekülsynthese auf der Oberfläche zu betreiben. Feynmans Gedanken folgend, lassen sich mit dieser Strategie kleine, einfach strukturierte Moleküle als elementare Bauteile nutzen, um daraus auf dem Substrat funktionale, kovalent gebundene Strukturen zu erzeugen. Die Vorteile kovalent gebundener Moleküle liegen auf der Hand: Durch die deutlich größere Stabilität sollten die Moleküle auch unter realen Bedingungen in ihrer Struktur fixiert bleiben. Darüber hinaus ermöglicht die kovalente Bindung effizienten Elektronentransport zwischen den Molekülen, was

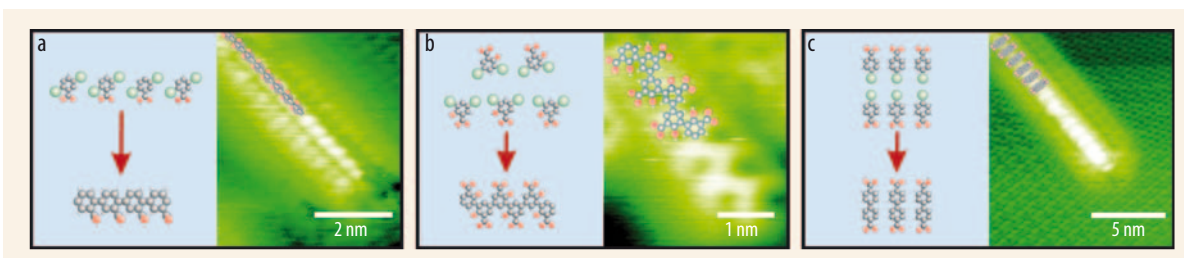


Abb. 5 Molekülsynthese auf Calcit (10 $\bar{1}$ 4): Jeweils links ist die Reaktion schematisch dargestellt, rechts das Bild des Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskops nach erfolgreicher Synthese. Ab-

hängig von der Position der Halogenide entstehen kovalent gebundene lineare (a), gezackte (b) oder dimerisierte (c) Strukturen.

gerade in der molekularen Elektronik von entscheidender Bedeutung ist. Aus diesen Gründen wurde die kovalente Verknüpfung selbstorganisierter Vorläufermoleküle in den letzten Jahren intensiv verfolgt und wiederum zunächst auf Metalloberflächen erfolgreich demonstriert [16]. Für nichtleitende Substrate stellt die kontrollierte Molekülsynthese allerdings deutlich höhere Anforderungen an das Molekül-Substrat-System. Das Hauptproblem ist auch hier die im Vergleich zu Metallen schwache Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat. Beim Versuch einer thermischen Aktivierung der Kopplungsreaktion führt die schwache Bindung häufig zur Desorption der Moleküle statt zur Aktivierung der Reaktion. Zudem können metallische Oberflächen eine katalytische Funktion bei der Reaktion übernehmen.

Trotz dieser Schwierigkeiten ist es gelungen, eine thermisch aktivierte Kopplungsreaktion auf einer dielektrischen Oberfläche, nämlich Calcit ( $10\bar{1}4$ ), mit verschiedenen halogenierten Benzoesäuren zu zeigen [17]. Hierfür wurde die starke Bindung der Carboxylgruppe an die Calcitoberfläche ausgenutzt, die neben der Verankerung der Moleküle auf der Oberfläche vermutlich auch die Bindung zum Halogenatom schwächt und die Kopplungsreaktion begünstigt. Die Struktur des synthetisierten Netzwerkes lässt sich durch die Position und Anzahl der Substituenten beeinflussen (Abb. 5).

### Auf dem Weg zum Schaltkreis

Diese Beispiele verdeutlichen, dass das junge Forschungsgebiet der molekularen Selbstorganisation sehr dynamisch ist. Vor allem im Hinblick auf die Realisierung einer molekularen Elektronik gelangen in jüngster Vergangenheit große Fortschritte. So ist es mittlerweile möglich, einfache leitende Strukturen, z. B. molekulare Drähte, selbstorganisiert zu erzeugen. Der nächste Schritt ist nun, komplexe Bauteile wie Schalter oder Speicher, deren Funktion sich einzeln bereits demonstrieren ließ [18], durch Selbstorganisation zu verknüpfen und komplette Schaltkreise zu erstellen. Auch wenn eine industrielle Anwendung noch ein gutes Stück entfernt ist, bietet die Grundlagenforschung großes Entdeckungspotenzial. Das gilt besonders für nichtleitende Substrate, die trotz ihrer großen Anwendungsrelevanz in der Vergangenheit häufig vernachlässigt worden sind.

### Literatur

- [1] J. V. Barth, *Ann. Rev. of Phys. Chem.* **58**, 375 (2007)
- [2] J. Repp und G. Meyer, *Chimia* **64**, 370 (2010)
- [3] C. Barth et al., *Adv. Mat.* **23**, 477 (2011)
- [4] P. Rahe, R. Lindner, M. Kittelmann, M. Nimmrich und A. Kühnle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6544 (2012)
- [5] T. Kunstmann et al., *Phys. Rev. B* **71**, 121403 (2005)
- [6] F. Loske, J. Lübke, J. Schütte, M. Reichling und A. Kühnle, *Phys. Rev. B* **82**, 155428 (2010)
- [7] S. Maier et al., *Small* **4**, 1115 (2008)
- [8] J. Schütte, R. Bechstein, M. Rohlfing, M. Reichling und A. Kühnle, *Phys. Rev. B* **80**, 205421 (2009)
- [9] J. M. Mativetsky et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233121 (2006)
- [10] J. M. Mativetsky et al., *Nanotechnology* **18**, 105303 (2007)
- [11] M. Fendrich und T. Kunstmann, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 023101 (2007)
- [12] P. Rahe et al., *J. of Phys. Chem. C* **114**, 1547 (2010)
- [13] P. Rahe, M. Nimmrich und A. Kühnle, *Small* **8**, 2969 (2012)
- [14] M. Kittelmann, P. Rahe und A. Kühnle, *J. of Phys. Cond. Matt.* **24**, 354007 (2012)
- [15] S. A. Burke et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186104 (2008)
- [16] L. Grill et al., *Nat. Nanotech.* **2**, 687 (2007)
- [17] M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimmrich, C. M. Hauke, A. Gourdon und A. Kühnle, *ACS Nano* **5**, 8420 (2011)
- [18] R. L. Carroll und C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4378 (2002)

### DIE AUTOREN

**Angelika Kühnle** (FV Oberflächenphysik, Dielektrische Festkörper) studierte Physik an der FU Berlin. Nach der Promotion in Aarhus (Dänemark) arbeitete sie als Laborleiterin bei der BASF SE. 2005 etablierte sie eine Emmy Noether-Nachwuchsgruppe an der Universität Osnabrück. 2009 folgte sie einem Ruf an die Universität Mainz.



**Markus Nimmrich** ist seit Juli 2012 Post-Doc in der Gruppe von Angelika Kühnle. Er beschäftigt sich insbesondere mit der Untersuchung von Diamantoberflächen auf atomarer Skala.

**Markus Kittelmann** studierte Physik in Osnabrück und ist seit 2010 Doktorand in der Gruppe von Angelika Kühnle. Er untersucht die direkte Synthese von Molekülen auf nichtleitenden Oberflächen.



**Philipp Rahe** (FV Oberflächenphysik) promovierte 2011 in Mainz und ist seitdem Feodor-Lynen-Stipendiat an der University of Utah (USA). Er untersucht die elektronischen Eigenschaften von Molekülen auf nichtleitenden Oberflächen.