

Bottom-up zu molekularen Nanostrukturen

Marie Gille, Leonhard Grill, Stefan Hecht

Konventionelle Verfahren der Top-down-Nanofabrikation stoßen an ihre Grenzen – die Zeit ist reif für Alternativen. Durch Polymerisationen auf Oberflächen gelangt man bottom-up zu ein- und zweidimensionalen molekularen Nanostrukturen.

◆ Die bisher stetige Verkleinerung von Transistoren auf Siliciumbasis ist intrinsisch begrenzt. Deshalb beschäftigen sich Wissenschaftler unterschiedlicher Disziplinen mit alternativen Materialien. Die derzeit aussichtsreichste Alternative zu Silicium ist Kohlenstoff. Er besitzt in Systemen mit konjugierten Doppelbindungen leitende Eigenschaften und ist – nicht zu vernachlässigen – in ausreichender Menge einfach und günstig verfügbar.

Für elektronische Bauteile sind ausgedehnte ein- und zweidimensionale Nanostrukturen nötig. Klassische Syntheschemiker stehen deshalb vor einem großen Problem: Diese Strukturen sind in aller Regel hochgradig unlöslich in organischen Lösungsmitteln und somit nicht mit den üblichen Labormethoden zugänglich. Um dieses Problem zu umgehen, kann man sich kleinerer Monomerbausteine bedienen, die erst auf einer Oberflä-

che in situ und lösungsmittelfrei die gewünschte Nanostruktur bilden (Abbildung 1). Derartige Polymerisationen auf Oberflächen gehören zu den Bottom-up-Methoden. Sie stehen im Gegensatz zu den bisher für elektronische Bauteile verwendeten Top-down-Methoden, bei denen ausgehend von größeren Strukturen beispielsweise durch Lithografie Nanostrukturen aus dem Material herausgefräst werden. Der Bottom-up-Ansatz ermöglicht es hingegen, ausgehend von kleineren Monomeren molekular definierte Strukturen aufzubauen. Deren Funktion lässt sich sehr genau durch die Eigenschaften der kleinsten Bausteine steuern. Für elektronische Bauteile sind vor allem kovalent verknüpfte Nanostrukturen interessant. Die kovalente Verknüpfung bildet die Grundlage sowohl für hohe Stabilität als auch für die Leitfähigkeit durch elektronische Kommunikation entlang der Bindungen.

Die angestrebten Nanostrukturen sollen demzufolge modular aus molekularen Vorstufen aufgebaut werden können. Diese Vorstufen sollen bereits gewünschte optoelektronische Eigenschaften mitbringen, leicht prozessierbar sein und höchsten Reinheitsanforderungen entsprechen. Letzteres favorisiert die Abscheidung der Vorstufen auf der Oberfläche im (Ultra-)Hochvakuum. Variable Para-

meter sind neben der Reaktion und der dadurch bedingten Monomerstruktur, die Temperatur (eventuell auch das Licht) sowie das Substrat, d.h. die Oberfläche hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit und Topologie.

Moleküle auf Oberflächen kovalent verknüpfen

◆ Pionierarbeiten, in denen Moleküle auf Oberflächen kovalent verknüpft wurden, leistete die Arbeitsgruppe um Rieder an der FU Berlin. Ihr gelang die Ullmann-artige Homokupplung von Iodbenzol zu Biphenyl im Ultrahochvakuum auf einer Cu(111)-Oberfläche auf der Ebene einzelner Moleküle.¹⁾ Im ersten Schritt wird mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops (STM) die Kohlenstoff-Iod-Bindung als schwächste Bindung im Molekül gebrochen. Die dabei entstehenden Phenylradikale werden über π -Wechselwirkungen zur Oberfläche und über σ -Wechselwirkungen des Radikalzentrums mit einem Kupferatom an einer Stufenkante stabilisiert. Schiebt man zwei solcher Oberflächencuprate mit der STM-Spitze zusammen, induziert ein zweiter Spannungspuls die Verknüpfung der Phenylradikale, vermutlich durch Rotation in eine für die C-C-Bindungsknüpfung passende Orientierung. So entsteht schließlich das

QUERGELESEN

- » Polymerisationen auf Oberflächen zum Aufbau von Nanostrukturen stehen als Bottom-up-Methoden im Gegensatz zu den bisher für elektronische Bauteile verwendeten Top-down-Methoden, beispielsweise der Lithografie.
- » Das Ziel ist, konjugierte Polymere als leitende und halbleitende Materialien an Stelle der heutigen siliciumbasierten Elektronik einzusetzen.

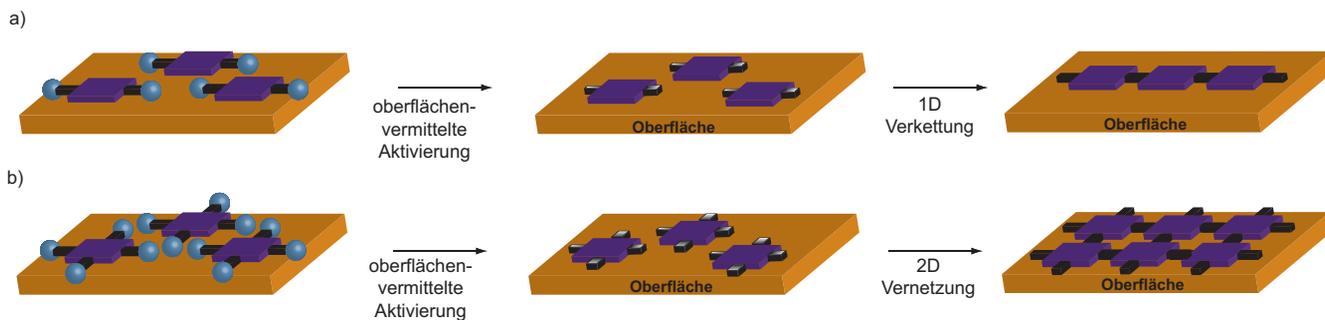


Abb. 1. Darstellung der a) ein- und b) zweidimensionalen Polymerisation auf Oberflächen.³⁾

Biphenylmolekül.¹⁾ Es wäre denkbar, mit Rieders Vision der „molekularen Chirurgie“ sowie der „Single-Molecule-Chemistry“ von Wilson Ho²⁾ ausgedehnte Nanostrukturen aufzubauen; da es sich dabei immer um Einzelmoleküle handelt, ist dieser Prozess jedoch extrem zeitaufwendig.

Beim Versuch, komplexere Nanostrukturen auf Basis von bromsubstituierten Porphyrinen mit dieser Methode zu erzeugen, fanden wir, dass sich kovalente Verknüpfungen auch thermisch induzieren lassen.³⁾ So entsteht durch Homolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung an der Stelle des Halogens ein Phenylradikal. Tatsächlich ergibt die Variation der Zahl der Halogenatome sowie deren Position systematisch entweder eindimensionale Ketten (im Fall von *trans*-Dibromporphyrin) oder zweidimensionale Netzwerke (im Fall von Tetrabromporphyrin).³⁾ In der Folgezeit entstanden mit unserer Methode der dehalogenierenden reduktiven Kuppelung viele weitere Beispiele für eindimensionale Polyaryle und Polyhetaryle, wie Poly(*para*-phenylene),⁴⁾ Polyfluorene⁵⁾ und Polythiophene⁶⁾ sowie zweidimensionale Polyaryle wie löchrige Graphen-^{7,8)} und Triarylamin-Netze.⁹⁾ Die Ullmann-Reaktion lässt sich auch mit einer Scholl-Reaktion im nachfolgenden Schritt koppeln. Dies ermöglicht den Zugang zu schmalen Graphenstreifen ausgehend von Bianthrylderivaten.¹⁰⁾ Neben Radikalen an sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen können auch Benzylradikale verknüpft werden, wie das Beispiel von mesitylsubstituierten Porphyrinen zeigt.¹¹⁾

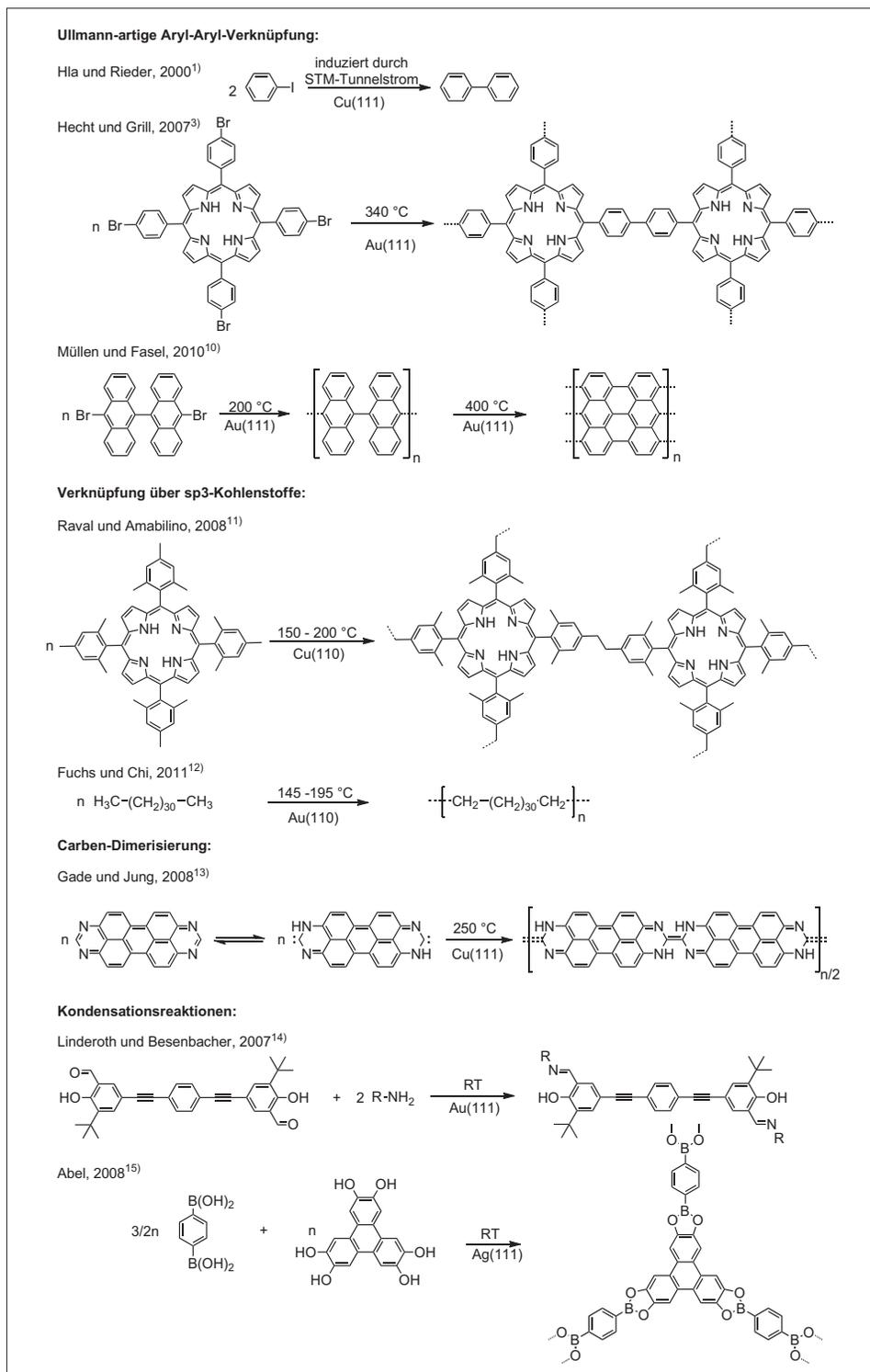


Abb. 2. Auswahl von Reaktionstypen auf Oberflächen.

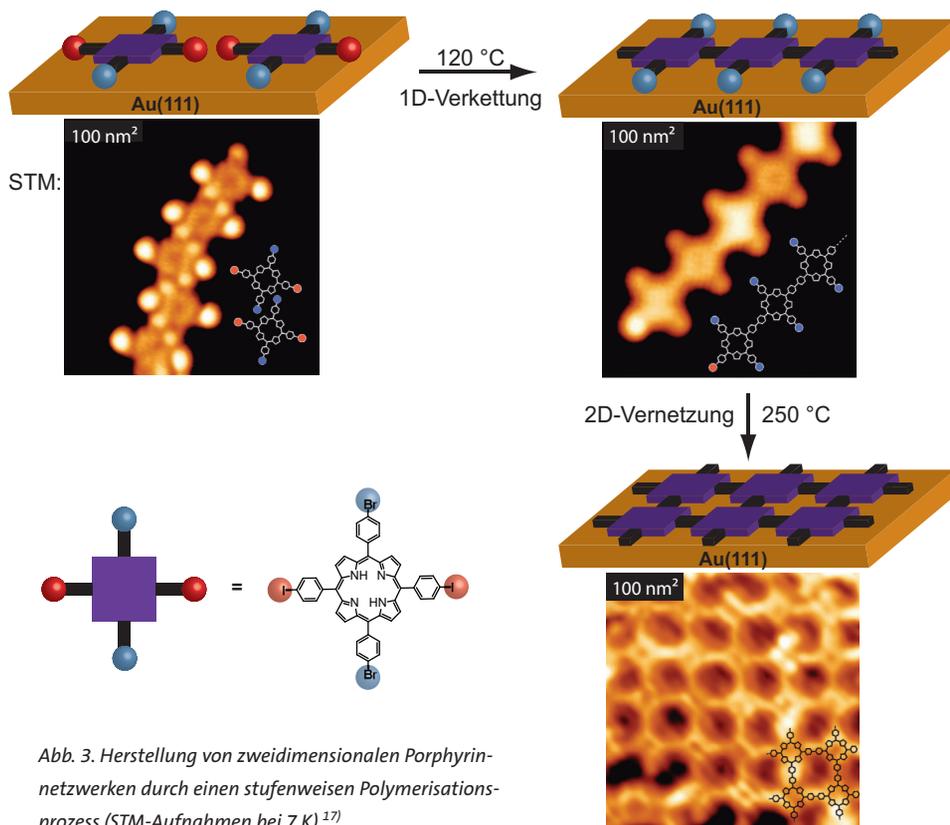


Abb. 3. Herstellung von zweidimensionalen Porphyrinnetzwerken durch einen stufenweisen Polymerisationsprozess (STM-Aufnahmen bei 7 K).¹⁷⁾

◆ Polymerisationen auf Oberflächen

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition CVD) wird aufgrund einer chemischen Reaktion an der erhitzten Oberfläche eine Substanz aus der Gasphase abgeschieden. Hochqualitative Beschichtungen auch schwer zugänglicher Bereiche sind so möglich. Typische Beispiele sind der Mond-Prozess zur Darstellung von hochreinem Nickel aus $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und die Darstellung von polykristallinem Silicium aus SiH_4 . Polymerisation von auf einer Oberfläche abgeschiedenen Monomeren ist eine spezielle Variante, denn die chemische Reaktion ist nicht Teil des Abscheidens der Moleküle. Vielmehr erfolgt zunächst eine Physisorption, erst anschließend werden die Moleküle an vordefinierten Positionen kovalent miteinander verknüpft. Die Physisorption an der Oberfläche bedingt monolagige Schichten.

Oberflächen können auch Ausgangspunkt für eine Polymerisation senkrecht zur Oberfläche sein. Dabei ist die Abscheidung der Moleküle direkt mit der Reaktion funktioneller Gruppen auf der Oberfläche verknüpft. Durch ein System aus zwei Komponenten, mit denen die Oberfläche abwechselnd behandelt wird, lässt sich die Zahl der Polymerlagen auf der Oberfläche über die Zahl der Zyklen sehr genau einstellen.

Selbst unsubstituierte langkettige Alkane können auf Au(110)-Oberflächen an ihren Enden zu Polyalkylenen miteinander verknüpft werden.¹²⁾ Neben Radikalen eignen sich auch Carbene als Verknüpfungsstellen für Wanzlickartige Carbendimerisierungen. So lässt sich 1,3,8,10-Tetraazaperopyren aufgrund seiner tautomeren Dicarbenstruktur auf Cu(111)-Oberflächen polymerisieren.¹³⁾

Polykondensationen und Kupplungen

◆ Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind jedoch nicht die einzigen Bindungen, die bisher auf Oberflächen erfolgreich für Polymerisationen genutzt wurden. Auch erste Polykondensationsreaktionen ausgehend von Aminen und Aldehyden¹⁴⁾ sowie von Boronsäuren und Diolen (Abbildung 2, S. 987) sind beschrieben.¹⁵⁾

Polykondensationen haben zum einen den Vorteil, unterschiedliche Partner zu alternierenden Copolymeren zu verknüpfen, zum anderen ermöglichen sie das Arbeiten

im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese dynamisch kovalente Chemie kann entstandene Defekte auch nachträglich noch heilen.¹⁶⁾

Im Gegensatz dazu stehen die kinetisch kontrollierten irreversiblen Kupplungsreaktionen, deren Reaktionsführung so gewählt werden muss, dass von vornherein keine Defekte entstehen. Erst kürzlich entwickelten wir ein System, das sich zweierlei zu Nutze macht: Die Defektrate in eindimensionalen Ketten ist deutlich niedriger als in zweidimensionalen Netzwerken, und die Aktivierungsbarrieren für Kohlenstoff-Halogenbindungen sind in der Ullmann-artigen Verknüpfung für unterschiedliche Halogene unterschiedlich hoch. Unser System geht von *trans*-Dibromdiiodsubstituierten Porphyrinen aus, in denen selektiv zunächst nur die Kohlenstoff-Iod-Bindungen bei einer Temperatur von 120 °C aktiviert werden, entlang derer die Porphyrine eindimensional verketteten. Erst in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur von 250 °C brechen auch die Kohlenstoff-Brom-Bindungen, so dass die einzelnen Stränge miteinander zu größeren defektfreien Strukturen vernetzen (Abbildung 3).¹⁷⁾ Dieser sequenzielle Ansatz ermöglicht auch die Copolymerisation mit einem weiteren Monomer im zweiten Schritt, das gleichzeitig mit der ersten Spezies aufgedampft wird. Obwohl also beide Moleküle während des gesamten Wachstumsprozesses auf der Oberfläche anwesend sind, werden nur die ausgewählten Spezies selektiv thermisch aktiviert.

Faktor Oberfläche

◆ Neben dem Reaktionstyp ist die Oberfläche ein entscheidender Faktor. Zu ihren Aufgaben zählt einerseits die Begrenzung der Monomere in zwei Dimensionen sowie andererseits im Fall von Metalloberflächen häufig die Katalyse der Reaktion. Die kristalline Oberflächenorientierung spielt dabei eine

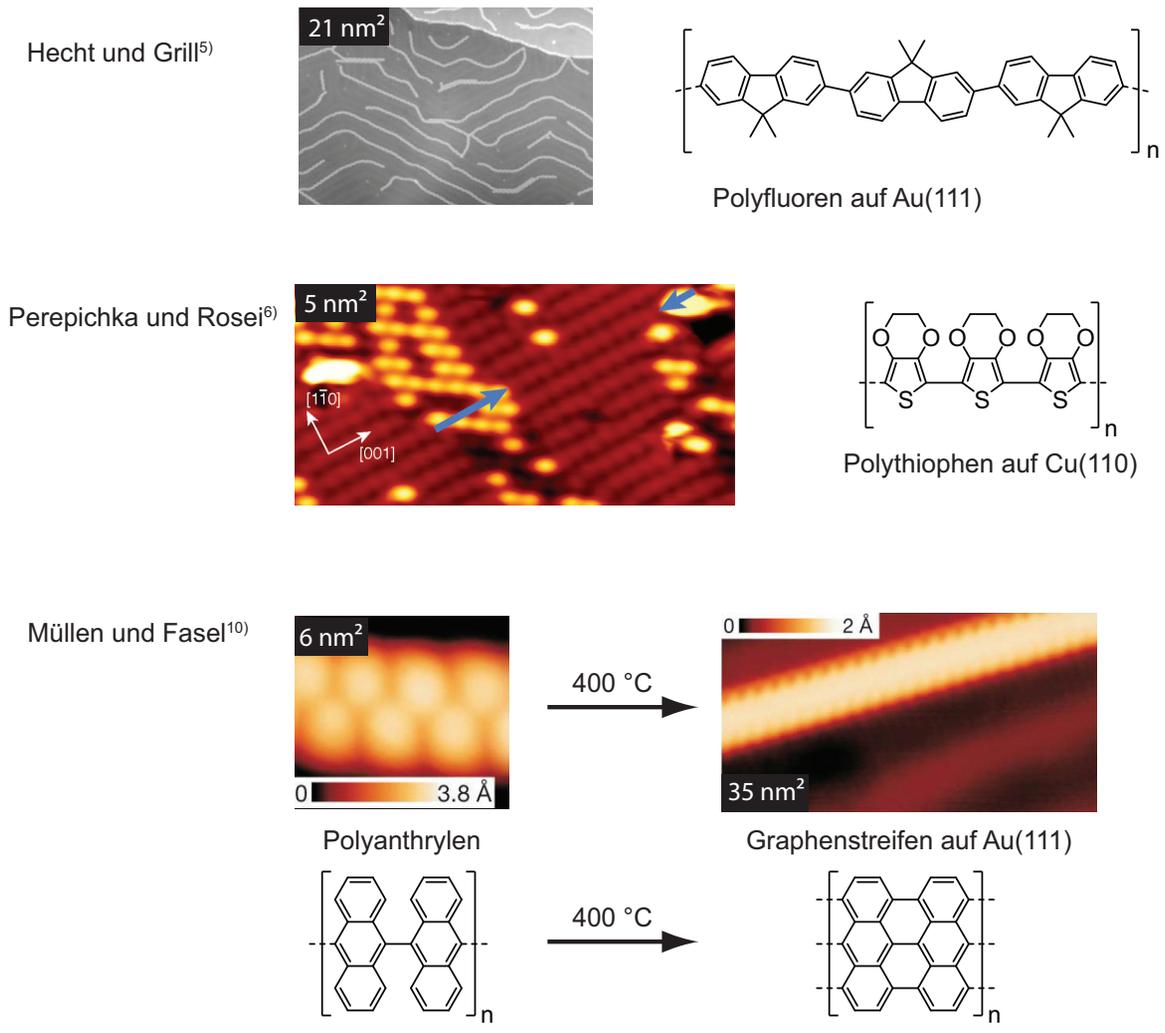


Abb. 4. STM-Bilder eindimensionaler konjugierter Polymere wie Polyfluoren, Polythiophen und Graphenstreifen durch Polymerisationen der entsprechenden Dibrommonomere auf Oberflächen.

zentrale Rolle, da die Stufenkanten katalytisch aktiv sind.¹⁸⁾ Damit einher geht ein Templateffekt der Oberfläche. So kann eine gestufte Oberfläche die Ausrichtung der Nanostrukturen beeinflussen.¹⁸⁾ Auch die Anisotropie der Oberfläche kann diese Rolle übernehmen, so gibt es häufig von den Molekülen aufgrund ihrer Adsorptionsenergetik bevorzugte Raumrichtungen entlang derer sie sich anordnen.¹⁷⁾

Die erwähnte Koordination der Moleküle an die Oberfläche muss genau abgestimmt sein: Einerseits müssen die Moleküle fest genug an die Oberfläche binden, damit sie durch die zur Aktivierung zugeführte Wärme nicht wieder desorbieren anstatt zu reagieren, andererseits darf die laterale Bewegung auf der Oberfläche nicht verhindert

werden, da sonst die Reaktionspartner nicht mehr aufeinandertreffen.

Darüber hinaus gibt es ein grundsätzliches Problem mit Metalloberflächen. Die angestrebten Nanomaterialien sollen leitende oder halbleitende Eigenschaften haben, die in Konkurrenz mit der elektronischen Kopplung der Moleküle an die Metalloberflächen stehen. Es wäre daher anwendungsorientierter, die Reaktionen auf nicht- oder halbleitenden Oberflächen durchzuführen. Dieser Transfer ist jedoch nicht unproblematisch, da diese Oberflächen deutlich andere koordinierende und katalytische Eigenschaften haben.

In Einzelfällen ist es gelungen, auf Au(111)-Oberflächen gebildete Polyfluorenketten durch nach-

trägliche Coadsorption von kristallinem NaCl in hoher Bedeckung auf diese isolierenden Oberflächenbereiche zu drängen¹⁹⁾ oder die Polymerisation direkt auf isolierendem Calcit ablaufen zu lassen, indem die Monomere mit Carbonsäureankern versehen werden und somit besser an die polare Oberfläche binden.²⁰⁾ Die ionischen Wechselwirkungen verhindern die Desorption der Monomere, erhalten jedoch ihre laterale Beweglichkeit. Um nicht auf alle Vorteile der Metalloberflächen verzichten zu müssen, arbeitet man derzeit intensiv und mit ersten Erfolgen an Stempelverfahren.^{10,21)} Diese übertragen die auf Metalloberflächen gebildeten Nanostrukturen nach der Reaktion auf Oberflächen, die sich für die Anwendung besser eignen. →

Ausblick

◆ Die beschriebenen Methoden und Ansätze werden hoffentlich dabei helfen, organische molekulare Elektronik eines Tages technisch herzustellen. Konjugierte Polymere könnten dann als leitende und halbleitende Materialien (Loch- oder Elektronenleiter, Emitter) an Stelle der heutigen siliciumbasierten Elektronik eingesetzt werden. Wichtige Klassen solcher konjugierten Polymere, wie Polyfluoren, Polythiophen und schmale Graphenstreifen, wurden so bereits direkt auf Metalloberflächen im Vakuum erzeugt (Abbildung 4, S. 989).

Die vorgestellten Methoden sind relevant für molekulare Drähte, die fundamentale Einsichten in den Ladungstransport durch Einzelmoleküle in Abhängigkeit von der Drahtlänge gewähren,⁵⁾ sowie für die Weiterentwicklung der Chemical Vapor Deposition (CVD) zur Beschichtung von Oberflächen mit funktionalen Polymeren. Diese müssen keine löslichkeitsvermittelnden Gruppen tragen und ermöglichen somit eine viel höhere Dichte an Funktionalität. Außerdem sind derartige Polymerschichten nachträglich nicht mehr ablösbar, so dass ein Multischichtaufbau durch eine nachfolgende Prozessierung aus einem beliebigen Lösungsmittel denkbar ist.

Aber jegliche Anwendung außen vor: Durch Restriktion der Monomere in zwei Dimensionen und die für den organischen Chemiker eher untypischen Reaktionsbedingungen im Ultrahochvakuum auf hochdefinierten Oberflächen ergeben sich neue Möglichkeiten, bislang unzugängliche Makromoleküle zu erzeugen und somit neue Chemie zu entdecken.

Literatur

- 1) S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 2777.
- 2) W. Ho, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 11033.
- 3) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, 687.
- 4) J. A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Small* 2009, 5, 592.
- 5) L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* 2009, 323, 1193.
- 6) J. A. Lipton-Duffin, J. A. Miwa, M. Kondratenko, F. Ciccoira, B. G. Sumpter, V. Meunier, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2010, 107, 11200.
- 7) M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Groning, P. Groning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* 2009, 6919.
- 8) R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Kloft, W. M. Heckl, M. Lackinger, *Chem. Commun.* 2009, 4456.
- 9) M. Bieri, S. Blankenburg, M. Kivala, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* 2011, 10239.
- 10) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* 2010, 466, 470.
- 11) M. In't Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* 2008, 1536.
- 12) D. Zhong, J.-H. Franke, S. K. Podiyanchari, T. Blömker, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* 2011, 334, 213.
- 13) M. Matena, T. Riehm, M. Stöhr, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* 2008, 120, 2448.
- 14) S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunskus, C. Wöll, M. Dahlbom, B. Hammer, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem.* 2007, 119, 9387.
- 15) N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6678.
- 16) J. F. Dienstmaier, A. M. Gligler, A. J. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichmaier, W. M. Heckl, M. Lackinger, *ACS Nano* 2011, 5, 9737.
- 17) L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Chem.* 2012, 4, 215.
- 18) S. Hecht, L. Grill, A. Saywell, J. Schwarz, *Angew. Chem.* 2012, 124, 5186.
- 19) C. Bombis, F. Ample, L. Lafferentz, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Angew. Chem.* 2009, 121, 10151.
- 20) M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimrich, C. M. Hauke, A. Gourdon, A. Kühnle, *ACS Nano* 2011, 5, 8420.
- 21) L. M. A. Perdigão, S. N. Sabki, J. M. Garfitt, P. Capiod, P. H. Beton, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 7472.

Marie Gille promovierte von 2009 bis 2012 in der Arbeitsgruppe von Stefan Hecht an der Humboldt-Universität zu Berlin. Sie studierte Chemie an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg. Ihr Forschungsschwerpunkt liegt in der Entwicklung und Synthese organischer Leitermaterialien.



Leonhard Grill ist Experimentalphysiker und seit 2009 Arbeitsgruppenleiter am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin und Privatdozent an der Freien Universität Berlin. Er studierte an der Universität Graz, ging anschließend für seine Doktorarbeit an das Laboratorio TASC/INFN in Trieste und kam im Jahr 2002 an die Freie Universität Berlin. Seine Interessen liegen auf der Untersuchung und Manipulation einzelner funktionaler Moleküle mit Raster-Sondentechniken sowie deren gezielter Verknüpfung zu Nanostrukturen auf Oberflächen.



Stefan Hecht ist seit dem Jahr 2006 Professor für organische Chemie und funktionale Materialien an der Humboldt-Universität zu Berlin. Er studierte an der HU Berlin und der University of California, Berkeley, wo er im Jahr 2001 promovierte. Im Anschluss war er an der FU Berlin und am MPI für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr als Gruppenleiter tätig. Seine Forschungsinteressen liegen an der Schnittstelle zwischen Chemie und Physik mit Fokus auf der Erzeugung funktionaler Nanostrukturen.



www.hechtlab.de; sh@chemie.hu-berlin.de

Spot your favorite content!



www.ChemistryViews.org