

Selen als Schlüsselkomponente für hochgeordnete aromatische selbstorganisierte Monoschichten**

Asif Bashir, Daniel Käfer, Jan Müller, Christof Wöll, Andreas Terfort und Gregor Witte*

Die enormen Entwicklungen im Bereich der organischen Elektronik haben zu einem steigenden Interesse an selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) aromatischer Moleküle geführt. SAMs ermöglichen detaillierte Studien zum Ladungstransport an Metall-Organik-Grenzflächen^[1] und können als Kontaktvermittler zur besseren elektronischen Kopplung von Metallelektroden verwendet werden.^[2–5] Damit der Übergang von bloßen Modellsystemen hin zu echten Anwendungen gelingt, ist mehr erforderlich als nur eine lokale Ordnung.^[1,6] Es braucht einen systematischen Ansatz zur Herstellung von dünnen Filmen mit langreichweitiger Ordnung. Insbesondere müssen Inhomogenitäten, die die elektronischen Eigenschaften eines Films maßgeblich bestimmen, verhindert werden. Damit ist eine präzise Steuerung der Defektdichte und molekularen Orientierung in diesen ultradünnen organischen Schichten von wesentlicher Bedeutung. Dies wiederum erfordert ein genaues Verständnis der Molekül-Substrat-Wechselwirkungen einerseits und der intermolekularen Wechselwirkungen andererseits. Im Falle aromatischer SAMs sind insbesondere die Beiträge intermolekularen Wechselwirkungen nicht zu vernachlässigen.

Unter den aromatischen SAMs wurden besonders Oligophenylthiole intensiv untersucht, da sie gemeinhin als Modellsysteme gelten und ihre langreichweitige Ordnung recht einfach durch Einbau flexibler aliphatischer Kohlenstoffketten zwischen die Ankergruppe und den aromatischen Rest entscheidend verbessert werden kann.^[7,8] Weil jedoch die Verwendung eines isolierenden Zwischengliedes den Ladungstransport zwischen dem aromatischen Strukturteil und einem Metallsubstrat signifikant erschwert,^[9] bietet diese Strategie keine geeignete Lösung für Anwendungen in der organischen Elektronik oder auch der Molekularelektronik. Es hat sich ferner gezeigt, dass die Torsion zwischen einzelnen


Phenylgruppen einen zusätzlichen konformativen Freiheitsgrad einbringt und die Packungsdichte in solchen Filmen beeinflusst.^[10] Im Hinblick auf die erfolgreiche Verwendung von Acenen, z. B. Pentacen, in elektronischen Bauteilen^[11] ist die Klasse der Acenthirole vielversprechend, um hieraus SAMs für den Einsatz als Injektionsschicht herzustellen. Während die Bandlücke ΔE (HOMO-LUMO-Differenz) der Acene zwar mit steigender Zahl an Ringen abnimmt, sinkt gleichzeitig deren Löslichkeit derart, dass für die praktische Verwendung nur wenige Moleküle in Frage kommen. Im Fall des Anthracen-2-thiols (AntS) ergibt sich eine Bandlücke von $\Delta E = 3.45$ eV, die bereits deutlich kleiner ist als bei Oligophenyl-SAMs ($\Delta E = 4.3\text{--}4.5$ eV; Hintergrundinformationen). Dabei ist anzumerken, dass die Bandlücke bei Oligophenyl-SAMs von der Zahl der Phenylgruppen fast unabhängig ist, da diese durch C-C-Einfachbindungen getrennt sind und es sich bei Oligophenylthiolen somit um teilkonjugierte Systeme handelt. Unsere bisherigen Untersuchungen zeigen jedoch, dass AntS-SAMs trotz hervorragender elektronischer Eigenschaften nur eine begrenzte strukturelle Qualität aufweisen, sodass keine langreichweitige Ordnung erhalten wird.^[12] Die Ursache hierfür ist eine Fehlanpassung zwischen der Anordnung der aromatischen Grundgerüste, die sich wie in einem Anthracenkristall anordnen wollen, und dem darunterliegenden Au(111)-Gitter, wodurch im Film eine mechanische Verspannung erzeugt wird. Diese Verspannung wird durch eine hohe Defektdichte an Domängrenzen, Stapelfehlern oder Punktdefekten, die alle eine langreichweitige Ordnung stören, abgebaut.

Hier beschreiben wir einen anderen Ansatz, der nicht auf der Einführung von Abstandhaltern oder anderen Modifikationen des Grundgerüsts beruht, sondern an der Ankergruppe selbst ansetzt. Der Austausch von Schwefel gegen Selen^[13] führt zu einer drastischen Abnahme der mechanischen Filmverspannung und einer deutlich höheren langreichweitigen Ordnung aromatischer SAMs. Darüber hinaus wird durch Austausch von Schwefel durch Selen eine bessere elektronische Kopplung zum Goldsubstrat erwartet.^[14,15] Die Eignung von Selenolaten als Ankergruppen für SAMs wurde bereits nachgewiesen,^[16,17] ihre Fähigkeit zur Verbesserung der Filmordnung wurde aber noch nicht erkannt, ebenso wenig wie die zugrundeliegenden Mechanismen.

Um die Bildung unlöslicher aromatischer Diselenide und die mögliche Oxidation von Selen zu verhindern, wurde eine Acetatschutzgruppe eingesetzt, sodass eine einfache Probenpräparation der SAMs durch Einlegen in Lösung möglich ist (Einzelheiten zur Synthese und den Experimenten siehe Hintergrundinformationen). Die Stabilisierung einer flach auf der Oberfläche liegenden Zwischenphase, wie sie bei den acetatgeschützten aliphatischen Organothiolen^[18] beobachtet

[*] A. Bashir, D. Käfer, Prof. C. Wöll, Priv.-Doz. Dr. G. Witte
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4182
E-Mail: witte@pc.ruhr-uni-bochum.de
Homepage: <http://www.pc.rub.de>
J. Müller, Prof. A. Terfort
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
35032 Marburg (Deutschland)

[**] Diese Studie wurde durch das OFET-Schwerpunktprogramm der DFG und durch Stipendien der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung (A.T.) und der Studienstiftung des Deutschen Volkes (D.K.) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

wurde, tritt bei den hier verwendeten SAMs nicht auf, was vermutlich an der verminderten Flexibilität des aromatischen Grundgerüsts liegt. In Abbildung 1 a,c sind typische Raster-

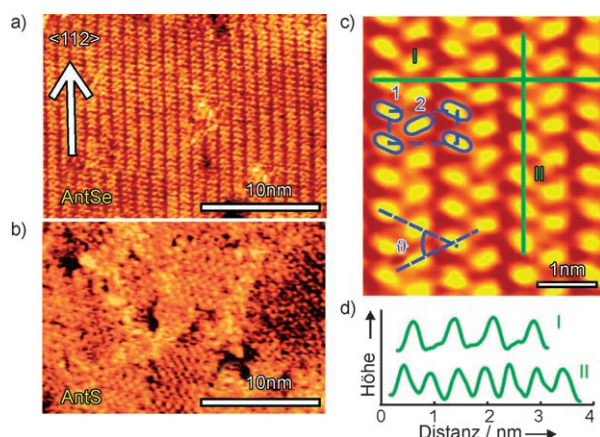


Abbildung 1. STM-Daten ($U_t = -200$ mV und $I_t = 150$ pA) für AntSe-SAMs auf Au(111): a) Ansicht einer typischen Einzeldomäne von AntSe/Au(111) und b) Vergleich mit der zuvor untersuchten AntS-SAMs.^[12] c) Hochaufgelöstes STM-Bild, das die Anordnung der AntSe-Moleküle zu einem Fischgrätenmuster verdeutlicht; d) Höhenlinienprofil von (c) zur Bestimmung der Elementarzellparameter.

tunnelmikroskopie (STM)-Bilder einer Monoschicht von Anthracen-2-selenolat (AntSe) gezeigt, die die langreichweitige Ordnung in solchen Filmen belegen. Man beobachtet charakteristische Streifen von dicht-gepackten Molekülen entlang der $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Azimuthrichtungen des Au(111)-Substrats, die nicht durch Punktdefekte gestört werden. Die Anordnung ist robust und zeigt Domänen mit einer lateralen Ausdehnung von mehr als 50 nm, was eine deutlich höhere Strukturqualität gegenüber AntS-SAMs belegt (Abbildung 1 b). Anders als bei AntS-SAM und vielen weiteren SAMs beobachtet man keine Ätzgrübchen (etch pits) oder Inseln auf der Substratoberfläche, deren Bildung als ein Mechanismus zum Verspannungsabbau der Goldoberfläche gedeutet wurde.^[19] Hochauflösende STM-Bilder (Abbildung 1 c) verdeutlichen eine charakteristische Fischgrätenstruktur benachbarter Moleküle mit einem Winkel $\vartheta = 48 \pm 3^\circ$. Bisher wurde ein solches Packungsmotiv bei Monoschichten von aufrecht stehenden aromatischen Molekülen nur vermutet, während es hier zum ersten Mal direkt sichtbar gemacht werden konnte. Die Anordnung ähnelt sehr der Packung von Anthracenmolekülen im Einkristall, die eine Schichtstruktur aus (001)-Ebenen mit aufrecht stehenden Molekülen in charakteristischer Fischgrätenstruktur (jeweils Seite auf Kante, 50°) aufweisen.^[20] Im vorliegenden Fall wäre eine Vielzahl kommensurater Überstrukturen im Einklang mit den aus STM-Messungen erhaltenen Größen der Elementarzelle. Bezüglich der Strukturbestimmung molekularer Filme durch STM sollte betont werden, dass ohne Vorhandensein von intrinsischen Markern wie Substratatomene eine exakte Bestimmung der Elementarzelle der molekularen Überstruktur gewöhnlich durch thermische Drifts und/oder Hysterese der Piezoelemente beeinträchtigt wird und die Genauigkeit lateraler Längen auf 5 bis 10% begrenzt ist. Um die tatsächliche Überstruktur

genau zu bestimmen und gleichzeitig inkommensurate Überstrukturen auszuschließen, werden zusätzliche Beugungsmessungen, etwa durch LEED (Beugung niederenergetischer Elektronen) benötigt. Durch die Verwendung eines Niederstrom-Mikrokanalplatten (MCP)-LEED-Systems kann eine mögliche Beschädigung der SAM durch den Elektronenstrahl ausgeschlossen werden. Im Beugungsmuster haben einige Reflexe aufgrund von Phasenauslöschung nur geringe Intensitäten (Abbildung 2 a,b), können aber bei höherer Energie der einfallenden Strahlung sichtbar gemacht

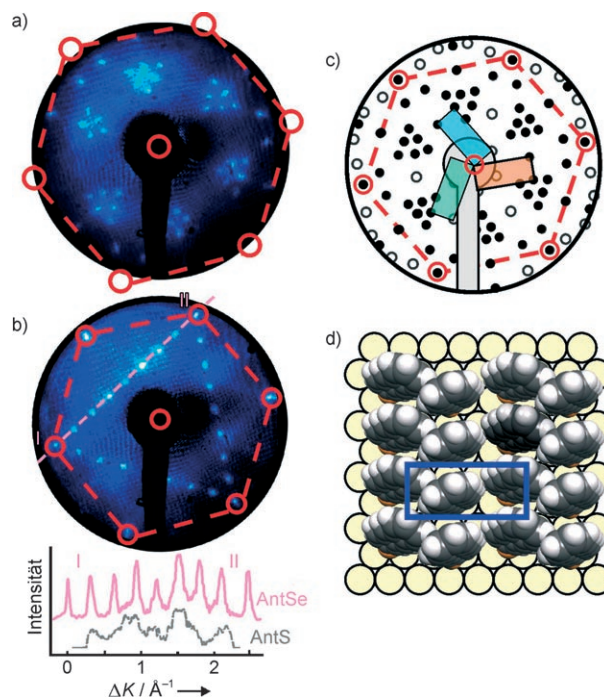


Abbildung 2. LEED-Muster, gemessen bei Strahlungsenergien von a) $E = 75$ eV und b) 99 eV und c) Vergleich mit dem reziproken Gitter einer $(\sqrt{3} \times 4)$ rect-Struktur mit Rotationsdomänen. Das Linienprofil in (b) belegt das Vorhandensein ausgeprägter Beugungsreflexe, die im Fall von AntS-SAMs (gestrichelte Linie) nicht aufgelöst werden konnten.^[12] Das gestrichelte Sechseck in (c) markiert die Beugungsreflexe 1. Ordnung des sauberen Au(111)-Substrats. d) Strukturmodell der AntSe-SAM.

werden. Die vorliegende Filmstruktur kann anhand der Position aller beobachteten Beugungspunkte relativ zum Beugungsbild erster Ordnung des Goldsubstrats (Sechseck in Abbildung 2 a–c) eindeutig als kommensurate $(\sqrt{3} \times 4)$ rect-Struktur identifiziert werden. Die ausgeprägte langreichweitige Ordnung der AntSe-SAM wird auch anhand der Schärfe der Beugungsreflexe sichtbar (Linienprofil in Abbildung 2 b), die im Falle der AntS-SAMs (gestrichelte Linie in Abbildung 2 b) deutlich geringer ist. Unter Verwendung der aus den Beugungsdaten erhaltenen Ausmaße der Elementarzelle von 11.54×5.0 Å und unter Berücksichtigung, dass zwei Moleküle in der Elementarzelle vorliegen (Abbildung 1 c), wird eine Molekülfläche von 28.8 Å² errechnet, die der Packung einer (001)-Ebene im Anthracenkristall (25.6 Å²) sehr ähnlich ist.^[20]

Durch Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) wurden zusätzliche Informationen über die molekulare Orientierung gewonnen. Eine Analyse des Linear-dichroismus der π^* -Resonanzen, die eine charakteristische Signatur des aromatischen Grundgerüsts beinhalten, liefert den Verkipfungswinkel ϕ des Moleküls bezüglich der Oberflächennormalen (siehe Hintergrundinformationen). Eine solche Analyse wird im Allgemeinen durch das Vorhandensein unterschiedlich ausgerichteter Moleküle innerhalb einer Elementarzelle erschwert, zumal nur gemittelte Werte bestimmt werden, aber im Fall einer Fischgrätenanordnung kann der Neigungswinkel des Einzelmoleküls bestimmt werden.^[12] Mithilfe des aus STM-Daten separat gewonnenen Winkels der Fischgrätenstruktur ergibt sich ein Kippwinkel von $\phi = 33^\circ$, der dem der Anthracenmoleküle im Einkristall von 34.8° relativ zur Normalen der (001)-Ebenen entspricht. Ein Vergleich der Mikrostruktur von AntS- und AntSe-SAMs zeigt in beiden Fällen eine starke Ähnlichkeit mit der Molekülanordnung im Einkristall vom Anthracen. Dies verdeutlicht, dass die Struktur der Acen-SAMs im Wesentlichen vom jeweiligen aromatischen Grundgerüst bestimmt wird. Dennoch finden sich hinsichtlich der Reichweite der Ordnung im Film deutliche Unterschiede (Abbildung 1 a,b). Vor allem das Fehlen von Ätzgrübchen im Gold im Fall der AntSe-SAMs lässt vermuten, dass die Selenolate die Fehlanpassung zwischen den Selen-Ankeratomen und dem Goldgitter auf eine andere Weise zu kompensieren vermögen, was die wichtige Rolle der Ankergruppe erneut hervorhebt. Es sei angemerkt, dass auch bei SAMs aus Benzolselenol (BSe) eine gewisse Ordnung beobachtet wurde, während das entsprechende Benzolthiol (BS) nur recht ungeordnete Filme ausbildete.^[21] In diesem Fall konnte aber kein Beugungsmuster gemessen werden, und der tatsächliche Grund für die verbesserte Ordnung ließ sich wegen der recht unterschiedlichen molekularen Adsorptionsgeometrien beider SAMs nicht ausmachen. Zum Beispiel bildet BS eine nur wenig dicht gepackte Monoschicht, bei der die Moleküle zudem stark zum Substrat hin verkippt sind, was eine zusätzliche Wechselwirkung des Rings mit dem Metall ermöglicht.^[21]

Durch Messung der thermischen Desorption (Hintergrundinformationen) konnten weitere Hinweise zur Wechselwirkung zwischen Substrat und Ankergruppe erhalten werden. Bei der AntSe-SAM tritt nur ein Desorptionspeak auf, was auf einen einzigen Adsorptionsplatz hindeutet. Dagegen finden sich beim AntS-SAM zwei Peaks, die das Vorhandensein von zwei Arten von Adsorptionsplätzen vermuten lassen.^[12] Berücksichtigt man außerdem den unterschiedlichen Kovalenzradius der Ankeratome (Se 1.16 Å, S 1.02 Å), so wird man für das System Au-Se eine größere Bindungslänge erwarten, was mit bisherigen Berechnungen übereinstimmt.^[22] Da bei AntSe- und AntS-SAMs die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den aromatischen Grundgerüsten gleich ist und die Steifigkeit beider Moleküle außerdem Konformationsänderungen unmöglich macht (was bei Oligophenyleneen möglich ist), können die gefundenen Unterschiede in der Reichweite der Ordnung nur mit Unterschieden in der lateralen Korrugation des Wechselwirkungspotentials mit dem Substrat erklärt werden. Wegen der größeren Bindungslänge ist beim Selenolat eine geringere

Korrugation zu beobachten; eine (kleine) Auslenkung des Selenolats aus dem bevorzugten Adsorptionsbereich kostet daher weniger Energie als beim Thiolat. So kann die AntSe-SAM die Fehlanpassung zum Substratgitter leichter kompensieren und eine mechanische Verspannung im Film vermeiden bzw. abbauen. Dieser Mechanismus wurde zuvor schon für die Adsorption von (Sub)Monoschichten von Alkalimetallen auf Metalloberflächen gefunden. Mit zunehmender Größe der Alkalimetallatome wird auch die Substrat-Alkalimetall-Bindung länger, und es wird eine Verringerung der lateralen Korrugation des Substrathaltepentials erwartet, welches durch Messung der frustrierten Translationsmode parallel zur Oberfläche direkt abgetastet werden konnte.^[23] Zudem erklärt dies, weshalb große Alkalimetallatome quasi-epitaktische Schichten mit hexagonaler Symmetrie auf Cu(100) bilden, während kleine Alkalimetalle eine Monoschichtstruktur mit einer vom Substrat vermittelten zweizähligen Symmetrie annehmen.

Wir haben in dieser Studie einen genauen Einblick in die Bildung selbstorganisierter Monoschichten auf mikroskopischer Ebene gewonnen und nachgewiesen, dass eine Selenolatverankerung ein vielversprechender Ansatz zur Erzeugung von hochgeordneten SAMs aus steifen und voll konjugierten aromatischen Molekülen ist. Materialien mit diesen Eigenschaften haben eine besondere Bedeutung für Anwendungen in der organischen Elektronik.

Eingegangen am 23. Februar 2008

Online veröffentlicht am 2. Juni 2008

Stichwörter: Elektronenbeugung · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren · Selbstorganisation · Selenolate

- [1] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791.
- [2] D. J. Gundlach, L. L. Jia, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **2001**, 22, 571.
- [3] G. S. Tulevski, Q. Miao, A. Afzali, T. O. Graham, C. R. Kagan, C. Nuckolis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1788.
- [4] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, C. Wöll, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 114517.
- [5] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, A. Terfort, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 052110.
- [6] J. M. Seminario, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 111.
- [7] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4989.
- [8] P. Cyganik, M. Buck, T. Strunskus, A. Shaporenko, J. D. E. T. Wilton-Ely, M. Zharnikov, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13868.
- [9] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **2006**, 442, 904.
- [10] G. Heimel, L. Romaner, J. L. Bredas, E. Zojer, *Langmuir* **2008**, 24, 474.
- [11] J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452.
- [12] D. Käfer, G. Witte, P. Cyganik, A. Terfort, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1723.
- [13] J. Müller, A. Terfort, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4821.
- [14] S. N. Yaliraki, M. Kemp, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3428.
- [15] L. Patrone, S. Palacin, J. Charlier, F. Armand, J. P. Bourgoin, H. Tang, S. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 096802.

- [16] M. H. Dishner, J. C. Hemminger, F. J. Feher, *Langmuir* **1997**, *13*, 4788.
 - [17] J. D. Monnell, J. J. Stapleton, S. M. Dirk, W. A. Reinerth, J. M. Tour, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20343.
 - [18] M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3762.
 - [19] G. Yang, G.-Y. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8746.
 - [20] C. Pratt, J. D. Brock, W. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, *46*, 795.
 - [21] D. Käfer, A. Bashir, G. Witte, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10546.
 - [22] J. M. Standard, B. W. Gregory, B. K. Clark, *THEOCHEM* **2007**, *803*, 103.
 - [23] P. Senet, J. P. Toennies, G. Witte, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 389.
-