

Einzelne molekulare Drähte verbinden metallische und isolierende Oberflächenbereiche**

Christian Bombis, Francisco Ample, Leif Lafferentz, Hao Yu, Stefan Hecht, Christian Joachim und Leonhard Grill*

Molekulare Drähte sind zentrale Komponenten für zukünftige Schaltkreise der molekularen Elektronik.^[1,2] In einem solchen Bauteil muss der Draht auf einem nichtleitenden Substrat adsorbiert sein. Darüber hinaus benötigen Bauteile der molekularen Elektronik ultradünne Isolatoren, die die verschiedenen Komponenten, insbesondere Drähte, elektrisch voneinander trennen. Die elektrische Charakterisierung einzelner molekularer Drähte auf isolierenden Filmen ist anspruchsvoll. In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass ultradünne Isolatorfilme, z. B. wenige Atomlagen dicke Metalloxide und Alkalimetallhalogenide, die auf Metallsubstraten aufgewachsen werden, ausreichend isolierend wirken.^[3,4] Zugleich sind diese Filme dünn genug, um ein effizientes Elektronentunneln und damit das Abbilden einzelner Atome und Moleküle durch Rastertunnelmikroskopie (STM) zu gewährleisten. NaCl hat sich als besonders günstiges Isolatormaterial erwiesen, das auf verschiedenen Metalloberflächen^[7–17] als flacher homogener Film mit einer geringen Zahl an Defekten aufwächst und bereits in einer Doppellage eine große Bandlücke aufweist.^[5,6] Die Untersuchung einzelner Moleküle auf solchen Filmen mit STM eröffnet die Möglichkeit einer räumlichen Abbildung der Orbitale eines einzelnen Moleküls durch die Tunnelresonanzen, da der darunter liegende NaCl-Film das Molekül vom Substrat entkoppelt.^[6,18]

In den letzten Jahren wurden Einzelmoleküle auf Metallen, Halbleitern oder Isolatoren, also in sehr unterschiedlichen Umgebungen untersucht. Die gleichzeitige Adsorption von ein und demselben Molekül auf einer Oberfläche mit

isolierenden und leitenden Bereichen konnte aber bisher nicht erreicht werden. Eine solche planare Konfiguration würde einen einzigartigen Einblick in die intramolekulare Kopplung geben sowie einen direkten Zugang zum molekularen Draht während Leitfähigkeitsmessungen ermöglichen. Die Herstellung einer solchen speziellen Konfiguration mit großen Adsorptionsbereichen auf beiden Materialien ist jedoch experimentell anspruchsvoll. Man benötigt dafür sehr lange Moleküle, die sich mit konventionellen Synthesemethoden nur schwer herstellen und wegen ihres großen Molekulargewichts kaum intakt unter sauberen Ultrahochvakuumbedingungen abscheiden lassen.^[19] Zur Lösung dieses Problems ist es notwendig, molekulare Bausteine direkt auf der Oberfläche kovalent zu verknüpfen, was wir mithilfe unserer thermisch aktivierten Synthese auf der Oberfläche (On-Surface-Synthese) erreichen.^[20,21]

Eine noch schwierigere Aufgabe ist es, ein und dasselbe Molekül simultan auf verschiedenen Oberflächenbereichen zu adsorbieren, da verschiedene Bereiche zu deutlich unterschiedlichen Diffusionseigenschaften des Moleküls führen. So sind z. B. Moleküle auf NaCl-Filmen wesentlich mobiler als auf Metalloberflächen,^[22] was dazu führt, dass sehr geringe Probentemperaturen benötigt werden, um eine Adsorption auf den NaCl-Bereichen zu ermöglichen.^[23] Diese Bedingung steht jedoch im Widerspruch zur Verwendung langer molekularer Drähte, die nur durch On-Surface-Synthese hergestellt werden können – diese Methode erfordert nämlich Temperaturen, die eine effiziente Diffusion der molekularen Bausteine ermöglichen, was typischerweise erst bei $> 500\text{ K}$ ^[20] der Fall ist. Die schwierige experimentelle Aufgabe besteht daher in der Kombination der beiden Prozesse – der organischen Synthese auf der Oberfläche und anorganischem Kristallwachstum –, die sich weder gegenseitig unterbinden noch die Qualität einer der beiden in situ hergestellten Komponenten verringern sollten.

Hier präsentieren wir eine Strategie, mit der sich ein Teil eines langen molekularen Drahtes auf einer NaCl-Insel adsorbieren lässt, während sich der andere Teil desselben Drahtes auf dem metallischen Bereich der Oberfläche befindet. Wir zeigen, wie die elektronischen Eigenschaften des Drahtes von der lokalen Umgebung auf atomarer Ebene abhängen.

Im Prinzip benötigt man zwei Präparationsschritte: 1) Kovalent gebundene Molekülketten werden aus Dibromterfluoren(DBTF)-Monomeren hergestellt, die aus drei Fluoreneinheiten mit lateralen Methylgruppen und jeweils einem Bromatom am Ende bestehen. Aus diesen Bausteinen lassen sich bei 520 K sehr lange molekulare Drähte mit mehr als 100 nm Länge auf Au(111) aufwachsen (Schema 1).^[21]

[*] Dr. C. Bombis, L. Lafferentz, Dr. L. Grill
Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin und
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-1355
E-Mail: leonhard.grill@physik.fu-berlin.de
Homepage: www.fhi-berlin.mpg.de/pc

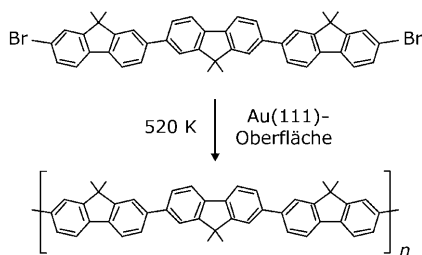
Dr. F. Ample, Dr. C. Joachim
Nanosciences Group, CEMES-CNRS
31055 Toulouse (Frankreich)

H. Yu, Prof. Dr. S. Hecht
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
12489 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom EU-Projekt „pico inside“, dem Förderprogramm „Functional materials at the nanoscale“ (FU Berlin) und der DFG (SFB 658) finanziell gefördert. Wir danken Christian Roth für die technische Unterstützung, und L.G. dankt Gerhard Meyer für hilfreiche Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904645> zu finden.



Schema 1. Thermische Polymerisierung (On-Surface-Synthese) von DBTF-Monomeren zur Herstellung von Poly(9,9-dimethylfluoren).

2) Thermisches Aufdampfen von NaCl auf sauberes Au(111) bei Probertemperaturen zwischen 270 und 350 K führt zum Wachstum kristalliner NaCl-Inseln mit (001)-Orientierung und (wegen der bevorzugten Bildung nichtpolarer Kanten) zu rechteckigen Konturen.^[16,17]

Wir haben zwei Methoden untersucht, die sich in der Reihenfolge der Präparationsschritte unterscheiden und signifikant unterschiedliche Resultate ergeben; beide führen jedoch zu intakten Molekülen und kristallinen NaCl-Inseln (Abbildung 1). Bei Methode I wird zuerst NaCl auf der bei Raumtemperatur gehaltenen Au(111)-Probe aufgewachsen. Anschließend werden zuerst DBTF-Moleküle auf die teilweise mit NaCl-Inseln bedeckte Oberfläche aufgedampft, woraufhin die Probe auf 525 K geheizt wird, um die DBTF-Monomere zu aktivieren und zu verknüpfen. Bemerkenswert

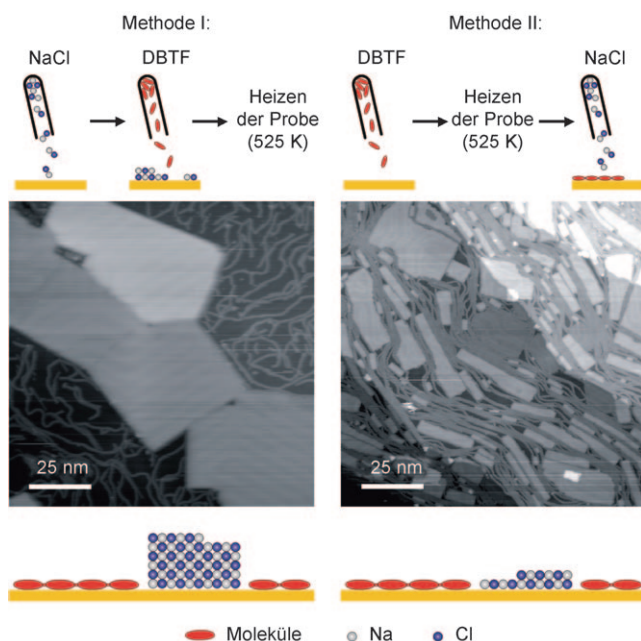


Abbildung 1. Methoden I und II zur Präparation der koexistierenden molekularen Drähte und kristallinen NaCl-Inseln. Oben: Reihenfolge der Präparationsschritte; Mitte: STM-Bilder [$I_t = 79$ pA (links) und 10 pA (rechts); $U_t = -1.0$ V]; unten: Skizzen der Oberflächenstrukturen. Unterschiedliche Terrassen der Au(111)-Oberfläche, durch Stufenkanten getrennt, erscheinen in unterschiedlichen Höhen (d. h. Helligkeiten). Die scheinbare Höhe der NaCl-Inseln beträgt bei Methode I (6.3 ± 0.1 Å), was größer als die geometrische Höhe einer NaCl-Doppellage ist; d. h., in diesem Fall sind mindestens drei NaCl-Lagen vorhanden.

ist, dass trotz des mobilen NaCl ein ungestörtes Wachstum kovalent gebundener molekularer Ketten aus den aktivierten TF-Monomeren stattfindet. Hochkristalline NaCl-Inseln trennen dabei flache Au(111)-Terrassen, die mit langen, homogenen Ketten bedeckt sind (STM-Bild in Abbildung 1, links). Diese Inseln sind jedoch relativ hoch (mindestens drei bis fünf ionische Lagen). Das abschließende Heizen der Probe führt also zu NaCl-Multilagen, wobei die Polymere in den Bereichen zwischen diesen Nanokristalliten gefunden werden und niemals, auch nicht bei sehr hohen Molekülbedeckungen, auf den Inseln adsorbieren.

Bei Methode II (Abbildung 1, rechts) werden zuerst die Polyfluorenketten synthetisiert, und anschließend wird NaCl auf die leicht gekühlte Au(111)-Probe (270 K) aufgedampft. Die verringerte Probertemperatur begrenzt die NaCl-Mobilität während des Inselwachstums, und zwischen den Polymeren bilden sich vorwiegend Mono- und Doppellagen von NaCl. Die NaCl-Inseln sind auffällig klein und langgestreckt, anders als beim Wachstum auf sauberem Au(111),^[16,17] da sich während des Wachstums Molekülketten auf der Oberfläche befinden. Dennoch sind diese Inseln kristallin und haben gerade, nichtpolare Kanten. Wichtig ist, dass die flexiblen Polymere nur schwach mit dem Goldsubstrat wechselwirken^[21] und daher sowohl ihre Form als auch den Adsorptionsplatz an die wachsenden anorganischen Kristallite anpassen können. Anders als bei Methode I bleibt die Inselhöhe limitiert. Eine Koadsorption der molekularen Drähte auf dem Metall und den NaCl-Inseln ist jedoch damit noch immer nicht erreicht.

Bei Verwendung von Methode II konnten wir feststellen, dass sich die lateralen Abmessungen der NaCl-Inseln unter Beibehaltung ihrer kristallinen Struktur^[24] vergrößern lassen, bis die molekularen Drähte gezwungen sind, auf dem isolierenden Film zu adsorbieren. Abbildung 2a–c zeigt die Strukturentwicklung bei schrittweiser Erhöhung der NaCl-Bedeckung. Zum einen steigt die Dicke der NaCl-Inseln (wie in der Abbildung gekennzeichnet) von vorwiegend 1–2 auf 2–3 Atomlagen. Zum anderen verdrängen die NaCl-Inseln, wie beabsichtigt, dabei die Polymerketten, was durch die Mobilität und Flexibilität der molekularen Drähte ermöglicht wird. Dabei ist bemerkenswert, dass die NaCl-Inseln eine hohe kristalline Ordnung und bei Doppellagen bevorzugt gerade Konturen aufweisen (Abbildung 2a), obwohl die NaCl-Bedeckung relativ gering und die Oberfläche dicht mit molekularen Drähten bedeckt ist. Die Gesamtfläche an sauberem Au(111) wird dementsprechend während der NaCl-Abscheidung kontinuierlich verringert.

Molekulares Wachstum mit Methode II führt nicht nur zu sauberen NaCl- und Polymer/Au(111)-Bereichen, sondern auch zu einer speziellen Konfiguration, bei der einzelne molekulare Drähte auf beiden Materialien koadsorbiert sind. Ab einer kritischen NaCl-Bedeckung bewegen sich manche Ketten auf den wachsenden NaCl-Film und werden dadurch von der Au(111)-Oberfläche angehoben, was durch das laterale Wachstum der Inseln und die dadurch kontinuierliche Verkleinerung der freien Flächen zwischen den Inseln verursacht wird. In Abbildung 2c,d sieht man je eine lange Polymerkette, die über einen großen Bereich auf dem isolierenden Film und mit beiden Enden auf sauberem Au(111)

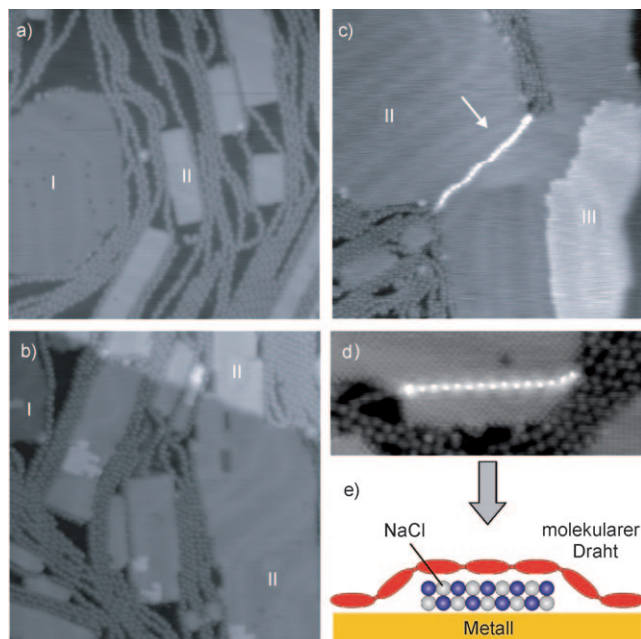


Abbildung 2. a–c) Serie von STM-Bildern ($I_t = 10$ pA; $U_t = -1.0$ V, alle 31×31 nm²) bei schrittweiser Erhöhung der NaCl-Bedeckung von a) 0.4 auf b) 0.8 und c) 1.2 ML (1 ML bezieht sich auf eine Oberfläche, die zur Gänze mit einer NaCl-Lage oder zur Hälfte mit einer Doppellage bedeckt ist). Verschiedene NaCl-Dicken sind mit I (Monolage), II (Doppellage) und III (drei Lagen) gekennzeichnet. In (c) ist eine einzelne Molekülkette teilweise auf dem Metall und teilweise auf der NaCl-Doppellage adsorbiert (mit einem Pfeil markiert). d) STM-Bild ($I_t = 10$ pA; $U_t = -1.0$ V, 15.4×6.1 nm²) eines kleineren Bereichs mit dieser speziellen Adsorptionskonfiguration (auf einer atomar aufgelösten NaCl-Doppellage) mit der entsprechenden Skizze in (e).

adsorbiert ist (Abbildung 2e). Mit Methode II und durch sorgfältige Wahl der NaCl-Bedeckung lassen sich also einzelne Molekülketten mit einem Teil auf dem Isolatorfilm^[25] und mit einem anderen Teil derselben Kette auf einem metallischen Bereich des Substrats adsorbieren. Dabei hat sich gezeigt, dass die NaCl-Inseln auch direkt unter der Molekülkette kristallin geordnet sind. Außerdem haben wir die teilweise Adsorption molekularer Ketten auf NaCl-Monolagen durch Manipulation mit einer STM-Spitze erreicht, wobei eine einzelne Kette mit der STM-Spitze vom Au(111)-Substrat auf das NaCl gehoben wird.^[24] Die Erfolgsrate dieser Manipulation und die Länge des dadurch auf dem NaCl adsorbierten Teils der Molekülkette sind jedoch limitiert.

Wegen der speziellen Hybrid-Adsorptionskonfiguration (Abbildung 2c–e) kann man erwarten, dass die auf NaCl adsorbierten Einheiten der Molekülkette elektronisch vom Metallsubstrat darunter entkoppelt sind, im Unterschied zu den direkt auf Au(111) physisorbierten Einheiten. Um den Einfluss der unterschiedlichen Umgebungen auf den molekularen Draht zu untersuchen, wurden STM-Bilder von beiden Bereichen, d.h. von NaCl und Au(111), bei verschiedenen Tunnelspannungen aufgenommen, um die elektronische Struktur des Polymers zu studieren. Dabei gilt es zu beachten, dass die experimentell bestimmte, scheinbare Höhe (im Konstantstrombetrieb) durch die Leitfähigkeit des Spitze-Vakuum-Molekül-Oberfläche-Übergangs bei der ge-

wählten Tunnelspannung festgelegt wird, die sich wiederum direkt aus der Elektronentransmission durch das Molekül und damit aus seiner elektronischen Struktur ergibt.^[28,29]

Abbildung 3b–d zeigt, wie die scheinbare Höhe einer teilweise auf einer NaCl-Doppellage adsorbierten Kette mit der Tunnelspannung variiert. Die Höhe steigt mit zunehmender negativer Tunnelspannung deutlich an, was auf einen elektronischen (und nicht topographischen) Effekt und einen resonanten Tunnelprozess durch den molekularen Draht bei diesen Elektronenenergien schließen lässt. Dabei ist wichtig,

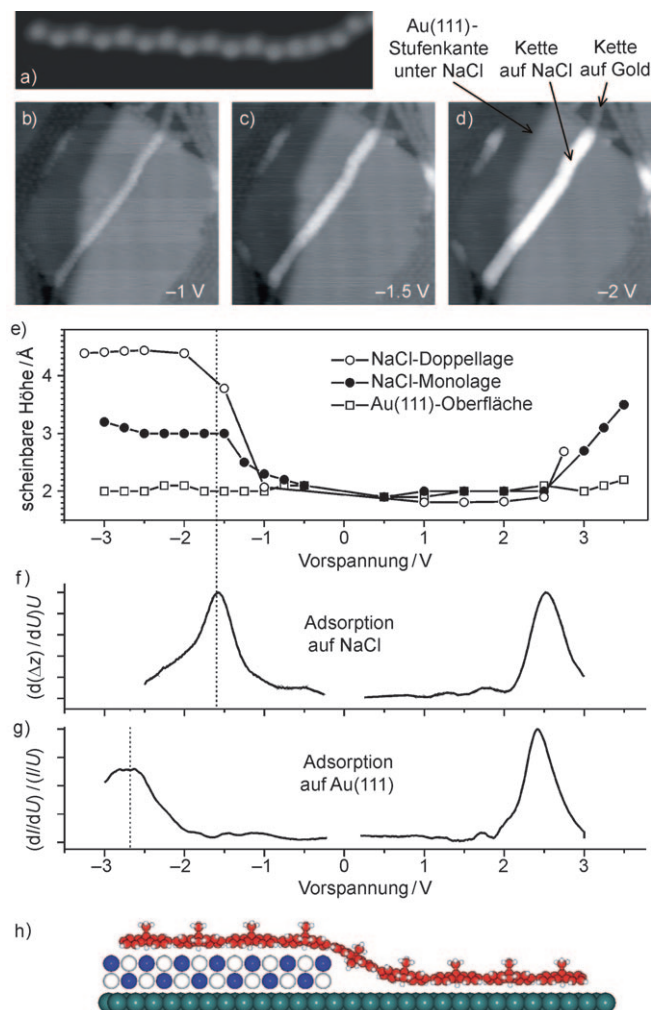


Abbildung 3. a) STM-Bild ($I_t = 0.1$ nA; $U_t = 1$ V; 14.4×3.2 nm²) einer Polyfluorenkette auf Au(111) (Präparation ohne NaCl). b–d) Spannungsabhängige Abbildung einer molekularen Polyfluorenkette auf einer NaCl-Doppellage auf Au(111) ($I_t = 10$ pA, 15.4×15.4 nm²). e) Scheinbare Höhe (über der jeweiligen angegebenen Oberfläche) der Ketten (auf NaCl und Au(111) koadsorbiert) bei verschiedenen Tunnelspannungen. f) $d(\Delta z)/dU$ -Spektren des auf einer NaCl-Doppellage adsorbierten Polymers (wegen der geringen Diffusionsbarriere der Polymerketten auf NaCl konnte kein dI/dU -Spektrum im Bereich von Interesse aufgenommen werden). $d(\Delta z)/dU$ -Spektroskopie ermöglicht die Verwendung höherer Spannungen, während der Tunnelstrom bei Werten zwischen 0.01 und 0.1 nA konstant gehalten wird.^[26,27] g) $d(I/dU)/(I/U)$ -Spektrum einer Polyfluorenkette auf Au(111). h) Berechnete Konfiguration einer Molekülkette bei gleichzeitiger Adsorption auf einer NaCl-Doppellage (links) und auf Au(111) (rechts). Alle gezeigten Spektren befinden sich innerhalb der NaCl-Bandlücke.

dass die Intensitätsveränderung im STM-Bild nur für den auf dem NaCl-Film adsorbierten Teil beobachtet wird, während sich die Erscheinung des anderen, auf Au(111) adsorbierten Teils nicht verändert (was auf die fehlende elektronische Entkopplung zurückzuführen ist) und das typische Aussehen für eine Adsorption auf Au(111) hat (siehe Abbildung 3a zum Vergleich^[21]).

Um das spannungsabhängige Aussehen der Molekülkette im STM-Bild zu quantifizieren, haben wir die scheinbare Höhe (Δz) von Polymerketten auf verschiedenen Oberflächen (Au(111), NaCl Mono- und Doppellage) in Abhängigkeit von der Tunnelspannung aufgenommen (Abbildung 3e). Dabei zeigte sich, dass die scheinbare Höhe des auf Au(111) adsorbierten Teils der Molekülkette über den gesamten Spannungsbereich konstant bleibt $[(2.03 \pm 0.10) \text{ \AA}]$. Dieselbe Höhe misst man für Molekülketten auf ultradünnen NaCl-Filmen (Mono- und Doppellage) bei Spannungen zwischen -1.5 und $+2.5$ V. Bei darüber hinaus gehenden Spannungen jedoch misst man größere scheinbare Höhen: Bei positiven Spannungen werden ansteigende Werte beobachtet (die stabile Abbildung der Ketten auf einer NaCl-Doppellage ist bei hohen Spannungen nicht möglich), während bei negativen Spannungen unterhalb von -1.5 V eine Sättigung der scheinbaren Höhe zu erkennen ist. Das Aussehen der Molekülketten auf dem NaCl-Film ist bei hohen Spannungen typischerweise sehr homogen und weist keine intramolekularen Strukturen auf. Dies könnte von lokaler Bewegung der Monomereinheiten der Polymerkette herrühren, die durch resonantes Tunneln durch das Molekül^[30] oder attraktive Kräfte von der STM-Spitze verursacht wird. Da die molekulare Bewegung sehr viel schneller abläuft als die Rastergeschwindigkeit, kann sie in den STM-Bildern nicht aufgelöst werden.

Lokale Spektroskopie an unterschiedlichen Positionen der Molekülkette auf Au(111) oder NaCl bestätigt diese Befunde. Die Molekülorbitale der Kette auf der Au(111)-Oberfläche (Abbildung 3g) befinden sich bei (-2.71 ± 0.10) V (besetztes Orbital) und $(+2.58 \pm 0.10)$ V (unbesetztes Orbital). Dagegen weisen die auf einer NaCl-Doppellage adsorbierten Ketten eine Tunnelresonanz bei (-1.60 ± 0.10) V auf, sowohl in $d(\Delta z)/dU$ - (Abbildung 3f) als auch in dI/dU -Spektren.^[24] Bei positiven Spannungen wird eine Resonanz bei $(+2.41 \pm 0.10)$ V und damit bei etwa derselben Energie wie auf reinem Au(111) detektiert. Die spektroskopischen Resultate auf reinem Au(111) sind dabei äquivalent zu jenen der Koadsorption (d.h., ein Teil der Kette ist auf Au(111) und ein anderer Teil derselben Kette auf NaCl adsorbiert).

Diese Beobachtungen sind durch die lokale Adsorptionsumgebung der Polymerkette zu erklären und zeigen, dass es möglich ist, einen Teil einer Molekülkette von der Metalloberfläche zu entkoppeln und damit die elektronische Struktur ein und desselben Moleküls in Abhängigkeit von seiner atomaren Umgebung abzubilden (Abbildung 3h). Dementsprechend ist die Resonanz bei -1.6 V bei Adsorption auf Metall unterdrückt, auf NaCl jedoch durch die elektronische Entkopplung des ultradünnen Films sichtbar. Dabei ist es wichtig, dass diese Resonanz auch bei Polyfluorenketten zu sehen ist, die auf einer Moleküllage adsorbieren,

und daher eindeutig vom molekularen Draht (und nicht vom NaCl-Film) stammt.^[24] Darüber hinaus befindet sich der Anstieg der scheinbaren Höhe für NaCl-Monolagen und Doppellagen an derselben Stelle (Abbildung 3e), was bedeutet, dass er vermutlich der Tunnelresonanz durch das HOMO der Polyfluorenkette, die auf der reinen Au(111) Oberfläche unterdrückt wird, entspricht. Die Position dieser Resonanz in unseren Spektren ist in Übereinstimmung mit spektroskopischen Messungen von Poly(9,9'-dioctylfluoren)-Filmen, die ein Maximum im selben Bereich zeigen.^[31] Die größere HOMO-LUMO-Energielücke in unseren Spektren (4 gegenüber 3 eV) stammt wahrscheinlich von der Abweichung von einer planaren Adsorptionsgeometrie.^[24]

Wenn die STM-Spitze über dem auf NaCl adsorbierten Teil des molekularen Drahtes positioniert wird, gibt es im Prinzip zwei Wege für den Ladungstransport von der Spitze zum Substrat: lateral entlang der Molekülkette bis zur Au(111)-Oberfläche oder vertikal durch das Molekül und den NaCl-Film (siehe Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen). Der endgültige Weg wird dabei durch folgende Parameter festgelegt: den inversen Abklingfaktor des elektronischen Tunnelprozesses und die Längen der beiden Wege. Der inverse Abklingfaktor des Tunnelns durch den molekularen Draht beträgt nur $0.3 \text{ \AA}^{-1}$,^[21] jedoch $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ durch einige NaCl-Lagen.^[24] Auf der anderen Seite ist eine Moleküleinheit $9 \text{ \AA}$ lang, während eine NaCl-Lage nur $2.82 \text{ \AA}$ dick ist.

In einer ersten Näherung lässt sich nun mithilfe eines einfachen Vergleichs der beiden Ladungstransportkanäle abschätzen, dass der Verluststrom durch die NaCl-Doppellage im Hinblick auf das Abklingen des Stroms durch den molekularen Draht zu groß ist. Der exponentielle Faktor der Leitfähigkeit ist durch das Produkt aus inversem Abklingfaktor und der dazugehörigen geometrischen Länge für den Ladungstransport gegeben. Da etwa vier Fluoreneinheiten (jede mit $9 \text{ \AA}$ Länge) benötigt werden, um einen Kontakt zwischen der Metalloberfläche und planarer Adsorption auf dem NaCl-Film herzustellen, beträgt dieser Faktor in erster Näherung mindestens $(4 \times 9 \text{ \AA}) \times 0.3 \text{ \AA}^{-1} = 10.8$ für den molekularen Draht. Fast derselbe Wert wird erreicht, wenn man drei NaCl-Lagen für den NaCl-Tunnelkanal annimmt $(3 \times 2.82 \text{ \AA}) \times 1.2 \text{ \AA}^{-1} = 10.15$. Daraus folgt in Übereinstimmung mit Rechnungen,^[24] dass mindestens drei bis vier NaCl-Lagen benötigt werden, um einen Tunnelstrom entlang des molekularen Drahtes zur Au(111)-Oberfläche zu erreichen, der mit dem vertikalen Verluststrom durch den NaCl-Film vergleichbar ist (ohne Berücksichtigung von Kontakteffekten). Aus diesem Grund wird der Tunnelstrom im Fall der untersuchten NaCl-Dicken von vertikalem Tunneln durch den NaCl-Film dominiert, und der größte Teil des Stromes fließt daher nicht entlang des molekularen Drahtes, wie man intuitiv aus der speziellen Konfiguration annehmen könnte. Es gilt zu beachten, dass die Erscheinung der Molekülkette im STM-Bild an der NaCl-Stufenkante ausschmieren würde, falls der Ladungstransfer entlang des Drahtes dominieren würde.^[24] Dagegen wird im Experiment ein scharfer Übergang (in Helligkeit und Kontrast des Moleküls im STM-Bild) zwischen den beiden Bereichen an der NaCl-Stufenkante

beobachtet, was mit den oben angeführten Betrachtungen übereinstimmt.

In zukünftigen Experimenten wird der Ladungstransport durch Molekülketten in dieser speziellen horizontalen Konfiguration von Interesse sein, da sie – anders als bei vertikalen Ladungstransportmessungen einzelner Drähte^[21] – gleichzeitig die Abbildung der Kette ermöglicht. Dickere Filme würden die Molekülkette effizienter entkoppeln und die Tunnelkanäle zugunsten des molekularen Drahtes verändern. Diese Tendenz ist bereits in Abbildung 3e sichtbar, wo eine Polyfluorenkette auf einer NaCl-Monolage mit einer Höhe von (3.04 ± 0.03) Å erscheint, während dieser Wert auf der Doppellage mit (4.39 ± 0.07) Å deutlich höher ist. Diese größere scheinbare Höhe belegt die steigende Entkopplungsstärke der NaCl-Doppellage gegenüber der Monolage. Zur Realisierung eines effizienten Ladungstransports auf der NaCl-Doppellage sind außerdem Polymerketten mit höherer intrinsischer Leitfähigkeit notwendig.

Eingegangen am 20. August 2009,
veränderte Fassung am 2. Oktober 2009
Online veröffentlicht am 26. November 2009

Stichwörter: Dünne Filme · Molekulare Elektronik · Polymere · Rastersondenverfahren · Übergangsmetalle

- [1] A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 681.
- [2] C. Joachim, M. A. Ratner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 8801.
- [3] S. Schintke, W.-D. Schneider, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, R49.
- [4] R. Bennewitz, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, 18, R417.
- [5] S. Fölsch, Dissertation, Universität Hannover **1991**.
- [6] J. Repp, G. Meyer, S. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 026803.
- [7] R. Bennewitz, V. Barwich, M. Bammerlin, C. Loppacher, M. Guggisberg, A. Baratoff, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Surf. Sci.* **1999**, 438, 289.
- [8] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, P. Varga, *Surf. Sci.* **1999**, 424, L321.
- [9] W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5376.
- [10] F. E. Olsson, M. Persson, *Surf. Sci.* **2003**, 540, 172.
- [11] I. Mauch, G. Kaindl, A. Bauer, *Surf. Sci.* **2003**, 522, 27.
- [12] J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 036803.
- [13] C. Loppacher, U. Zerweck, L. M. Eng, *Nanotechnology* **2004**, 15, S9.
- [14] M. Pivetta, F. Patthey, M. Stengel, A. Baldereschi, W.-D. Schneider, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 115404.
- [15] J. Repp, G. Meyer, *Appl. Phys. A* **2006**, 85, 399.
- [16] X. Sun, M. P. Felicissimo, P. Rudolf, F. Silly, *Nanotechnology* **2008**, 19, 495307.
- [17] C. Bombis, N. Kalashnyk, W. Xu, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Small* **2009**, 5, 2177.
- [18] C. J. Villagomez, T. Zambelli, S. Gauthier, A. Gourdon, C. Barthes, S. Stojkovic, C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 450, 107.
- [19] T. Zambelli, Y. Boutayeb, F. Gayral, J. Lagoute, N. K. Girdhar, A. Gourdon, S. Gauthier, M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Int. J. Nanosci.* **2004**, 3, 331.
- [20] L. Grill, M. Dyer, L. Laffrentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687.
- [21] L. Laffrentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* **2009**, 323, 1193.
- [22] L. Ramoino, M. v. Arx, S. Schintke, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, T. A. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 417, 22.
- [23] A. Scarfato, S.-H. Chang, S. Kuck, J. Brede, G. Hoffmann, R. Wiesendanger, *Surf. Sci.* **2008**, 602, 677.
- [24] Siehe Hintergrundinformationen.
- [25] Bisher haben wir die Adsorption von molekularen Drähten nur auf NaCl-Monolagen oder -Doppellagen beobachtet.
- [26] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, A. P. Fein, *Surf. Sci.* **1987**, 181, 295.
- [27] B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, *Surf. Sci.* **2004**, 557, 255.
- [28] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 213.
- [29] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 2102.
- [30] M. Lastapis, M. Martin, D. Riedel, L. Hellner, G. Comtet, G. Dujardin, *Science* **2005**, 308, 1000.
- [31] S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 1082.