

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Svetlana Stoycheva
aus Sofia

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 2006

**Selbstaggregierende
Multischichten: Alkyl-Siloxane
auf Biphenylthiol-Modelloberflächen**

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Grunze
Prof. Ph.D. Motomu Tanaka

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden selbstaggregierende Multischichten aus Alkyl-Siloxanen auf einer Biphenylthiol-Modelloberfläche auf Gold mit Hilfe verschiedener Meßmethoden wie Infrarot-Reflexions-Adsorptionsspektroskopie (IRRAS), Summenfrequenz-Spektroskopie (SFG), Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Ellipsometrie, Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) und Kontaktwinkelmessung charakterisiert.

ω -Mercaptobiphenyle wurden benutzt, um stabile, auf Molekülebene manipulierbare OH-Oberflächen herzustellen, die man als Substrat für die Untersuchung des Selbstaggregationsmechanismus der Alkyltrichlorsilane verwenden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde als Vertreter der n-Alkyltrichlorsilane n-Octadecyltrichlorsilan (OTS) herangezogen.

Für die ω -Mercaptobiphenyl-Filme (4'-Hydroxy-4-Mercaptobiphenyl, HMBP; 4'Methyl-4-Mercaptobiphenyl, MMBP; Mercaptobiphenyl, MBP) auf Gold wurde gezeigt, dass sie eine vollständig ausgebildete, dichtgepackte Monolage auf Gold (111) bilden, in der die Moleküle nah zur Oberflächennormalen orientiert sind.

Die gemischten HMBP/MMBP-Monoschichten haben sich als ein geeignetes System zur präzisen Modifizierung der Hydrophobizität einer Goldoberfläche erwiesen. Für die Qualität der darauf adsorbierten OTS-Schicht scheint der geschlossene Wasserfilm auf der Modelloberfläche verantwortlich zu sein.

Die HMBP-Modelloberfläche auf Gold ermöglicht einen Zugang zur direkten spektroskopischen Untersuchung von OTS, da sie keine signifikanten Peaks im CH-Bereich der IRRAS- und SFG-Spektren zeigt. Als ein weiterer Vorteil erweist sich bei der Übertragung der OTS-Adsorption auf ein Goldsubstrat, dass dieses ein großes Signal/Rausch-Verhältnis bietet und dadurch die Verfolgung der Adsorption nicht nur im CH-Bereich sondern auch im „Fingerprint“-Bereich der IRRAS-Spektren ermöglicht.

Wir haben die CO-Valenzschwingung der IRRAS-Spektren benutzt um zu zeigen, dass im Durchschnitt ca. 26 % der OTS-Moleküle an den OH-Oberflächengruppen chemisch gebunden sind. Da das zweidimensionale Siloxan-Netzwerk angeblich aus Trimeren besteht^a, zeigt dieses Ergebnis, dass nur ein Molekül pro Trimer an der Oberfläche gebunden ist, während die Restlichen frei sind, um an die Nachbartrimere zu binden und so ein Siloxan-Netzwerk auszubauen. Das breite Doppelsignal bei 1105 cm^{-1} und 1205 cm^{-1} ist ein Zeichen für OTS-Polymerisation auf der Oberfläche und kann benutzt werden um sie nachzuweisen.

^a A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, 1991

AFM-Aufnahmen haben gezeigt, dass die Bildung der OTS-Monoschicht sowohl auf einem Siliziumoxyd-Substrat als auch auf unserer HMBP/Au-Oberfläche mit Inselwachstum beginnt.

Eine Nachbehandlung der OTS/HMBP/Au-Filme mit Ethanol/Toluol verdichtet den Film und führt zur Bildung von hochgeordneten OTS-Monolagen, in denen die Moleküle um 23° im Verhältnis zur Normalen verkippt sind.

Die gewonnene Erfahrung mit den Mercaptobiphenyl-Filmen wurde weiter genutzt, um dünne Phenothiazin-Filme auf Gold spektroskopisch zu untersuchen (Kapitel 4). Alle drei untersuchten Moleküle (CSK 320c, CSK 320b, CSK 325) bilden Monolagen auf Gold und sind nah zur Normalen orientiert. Ein hoher Bedeckungsgrad wurde bei den CSK 320c- und -320b-Filmen festgestellt. Die schlechtere Ordnung und der niedrige Bedeckungsgrad bei CSK 325 wurde mit der störenden sterischen Wirkung der Hexankette erklärt.

Abstract

In this thesis self-assembling multilayers consistent of alkylsiloxanes on a biphenylthiol-model-surface on gold were characterised by various techniques like Infrared Reflection Adsorption Spectroscopy (IRRAS), Sum Frequency Generation Spectroscopy (SFG), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Ellipsometry, Atomic Force Microscopy, and Contact Angle Measurement.

ω -mercaptobiphenyles were used to produce OH-surfaces that are stable and can be manipulated on molecular level. These can be employed as substrates for the investigation of the mechanism of self-assembly of alkyltrichlorosilanes. Here, as representative for the n-alkyltrichlorosilanes n-octadecyltrichlorosilane (OTS) was taken.

For the ω -mercaptobiphenyle-films (4'-hydroxy-4-mercaptobiphenyle, HMBP; 4'-methyl-4-mercaptobiphenyle, MMBP; mercaptobiphenyle, MBP) on gold it was shown that they form a fully developed, densely packed monolayer on gold (111), in which the molecules are oriented close to the surface normal.

The mixed HMBP/MMBP monolayers proved to be a suitable system for precisely modifying the hydrophobicity of a gold surface. A closed water film on the model surface seems to be responsible for the quality of the adsorbed OTS-layer.

The HMBP-model-surface on gold provides access to the direct spectroscopic investigation of OTS, since it shows no significant peaks in the CH-range of IRRAS- and SFG-spectra. As a further advantage of transferring the OTS-adsorption on a gold substrate, the latter has a high signal-to-noise-ratio and therefore enables the tracking of the adsorption not only in the CH-range but also in the fingerprint-area of the IRRAS-spectra.

We used the CO stretching vibration in the IRRAS-spectra to show that in average about 26 % of the OTS molecules are involved in the chemisorption. Since the siloxane network is said to consist of trimers^b, this result indicates that only one molecule per trimer binds to the surface, while the remaining two are free to bind to neighbouring trimers, thus supporting the formation of an interconnected two-dimensional network. The broad double signal at 1105 cm⁻¹ and 1205 cm⁻¹ is a feature for OTS polymerization on the surface and serves as an indicator.

AFM-images make clear that formation of OTS monolayers on a silicon oxide substrate as well as on our HMBP/Au surface starts with island growth.

After-treatment of the OTS/HMBP/Au-films with ethanol/toluene densifies the film and causes the formation of highly ordered OTS monolayers, in which the molecules are tilted 23° to the surface normal.

^b A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, 1991

This gain in experience with mercaptobiphenyle films was exploited for the spectroscopic examination of thin phenothiazine films on gold (see Chapter 4). The three assayed molecules (CSK 320c, CSK 320b, CSK 325) form monolayers and are oriented close to the surface normal. A high coverage was found for the CSK 320c and -320b films. For CSK 325, lesser order and poorer coverage were explained by the disturbing steric effect of the hexane chain.

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	15
1	Theoretische Grundlagen	19
1.1	Allgemeine Eigenschaften selbstaggregierender Monolagen	19
1.2	Siloxan-Adsorption auf Modelloberflächen aus 4'-funktionalisierten-4-Mercaptobiphenylen auf Gold; Motivation	21
1.3.	Analytische Methoden	29
1.3.1	Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS)	29
1.3.1.1	Grundlagen der Infrarotspektroskopie	29
1.3.1.2	IR-Spektroskopie an einer Metalloberfläche	31
1.3.1.3	CH-Streckvalenzschwingungen	32
1.3.1.4	Experimentelles	34
1.3.2	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	35
1.3.2.1	Einführung	35
1.3.2.2	Das Prinzip	36
1.3.2.3	Multiplettaufspaltung	38
1.3.2.4	Endzustandseffekte	39
1.3.2.5	Analyse und Auswertung eines XPS-Spektrums	40
1.3.2.6	Experimentelles	44
1.3.3	Ellipsometrie	45
1.3.3.1	Das Prinzip	45
1.3.3.2	Experimentelles	50
1.3.4	Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM)	51
1.3.5	Kontaktwinkelmessungen	52
1.3.5.1	Das Prinzip	52
1.3.5.2	Experimentelles	53
1.3.6	Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie (SFG)	54
1.3.6.1	Das Prinzip	54
1.3.6.2	Experimentelles	55

2	Experimenteller Teil	57
2.1	Präparation der Proben	57
2.1.1	Präparation der Substrate	57
2.1.2	Präparation der selbstaggregierenden Monolagen	57
3	Ergebnisse und Diskussion	59
3.1	Herstellung und Charakterisierung von 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenyl-Oberflächen	59
3.1.1	Allgemeine Eigenschaften der 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenyl-Oberflächen	59
3.1.2	Optimierung der Filmbildung der 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenyle. Oberflächenuntersuchung mit Hilfe von Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS	63
3.1.3	Detaillierte spektroskopische Untersuchung der 4'-Mercaptobiphenyl-Modelloberfläche	69
3.1.3.1	Einleitung	69
3.1.3.2	<i>Ab Initio</i> Frequenzanalyse	69
3.1.3.3	Oberflächenanalyse mit Hilfe von Ellipsometrie, Kontaktwinkel-messungen und XPS	70
3.1.3.4	Spektroskopische Analyse mittels IRRAS und SFG; Frequenzanalyse	72
3.1.3.5	Untersuchung der Monoschichten aus starren Mercaptobiphenylen auf Gold; Zusammenfassung	78
3.2	Adsorption von Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf einer 4'-Hydroxy-Mercaptobiphenyl (HMBP) Modelloberfläche	81
3.2.1	Untersuchung der OTS-Doppelschichten auf der HMBP-Modelloberfläche mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS	81
3.2.1.1	Zusammenfassung	85
3.2.2	Untersuchung zur Rolle der Lösungskonzentration auf die Struktur der OTS-Filme	87
3.2.2.1	Diskussion	91
3.2.2.2	Zusammenfassung	93

3. 2. 3	Kinetische Messungen; OTS-Adsorption auf HMBP-Modelloberfläche	94
3. 2. 3. 1	Oberflächenanalyse der OTS/HMBP-Doppelschichten in Abhängigkeit von der Einlegezeit mit Hilfe von Ellipsometrie, XPS, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS	94
3. 2. 3. 2	AFM- Untersuchung des OTS-Adsorptionsverhaltens auf der Si-Oberfläche	97
3. 2. 3. 3	AFM-Untersuchung des OTS-Adsorptionverhaltens auf der Modelloberfläche HMBP/Au	101
3. 2. 3. 4	Zusammenfassung	103
3. 2. 4	Siloxanbildung auf einer Modelloberfläche mit variierender OH-Konzentration	104
3. 2. 4. 1	Präparation und Untersuchung von Monoschichten aus gemischten OH- und CH ₃ -terminierten Mercaptobiphenylen (HMBP, MMBP) auf Gold	104
3. 2. 4. 2	Untersuchung der OTS-Filme auf einer Oberfläche mit variierender OH-Konzentration	106
3. 2. 4. 3	Zusammenfassung	110
3. 2. 5	Untersuchung der Siloxan-Adsorption auf einer Modelloberfläche an einem ähnlichen Biphenylsystem; Hydroxybiphenylmethanthiol (HBPMT)	112
3. 2. 5. 1	Motivation	112
3. 2. 5. 2	Präparation und Untersuchung der Hydroxybiphenylmethanthiol (HBPMT)-Monoschichten auf Gold	113
3. 2. 5. 3	OTS-Adsorption auf HBPMT-Oberfläche	116
3. 2. 6	Untersuchung der Rolle des Lösungsmittels und der Nachbehandlung auf die Bildung von OTS-Filmen auf Modelloberflächen von HMBP	119
3. 2. 6. 1	Untersuchung der Doppelschichten mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS	119
3. 2. 6. 2	Untersuchung der Doppelschichten mittels Summenfrequenz-Spektroskopie	126
3. 2. 6. 3	Kippwinkelsimulation	127
3. 2. 6. 4	Zusammenfassung	130
4	Selbstaggregation von Phenothiazinen auf Gold	133
4. 1	Motivation	133

4. 2	Präparation der Phenothiazin-Filme auf Gold	134
4. 3	Charakterisierung der Phenothiazin-Filme mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkel, XPS und IRRAS	135
4. 3. 1	Kinetische Messungen	135
4. 3. 2	Untersuchung der Dichte der Phenothiazin-Filme durch eine Nachadsorption von Trifluoroethanthiol (TFET).	144
4. 4	Phenothiazin-Filme auf Gold; Zusammenfassung	147
5	Zusammenfassung	149
6	Literaturverzeichnis	155

Einleitung

Metall- und Metalloxid-Oberflächen neigen dazu organische Moleküle zu adsorbieren, da sie auf diese Weise die freie Energie der Grenzfläche zwischen ihrer Oberfläche und der Umgebung reduzieren¹.

Selbstaggregierende Monolagen (self-assembled monolayers, SAMs) bilden eine bequeme, flexible und einfache Möglichkeit, Metallen, Metalloxiden und Halbleitern neue Grenzflächeneigenschaften zu verleihen und Oberflächen bestimmten Anforderungen anzupassen. Bei ihnen handelt es sich um organische dünne Schichten, die sich bei Eintauchen eines geeigneten Substrats in die Lösung eines oberflächenaktiven organischen Moleküls *spontan* ausbilden. Diese monomolekularen Schichten haben eine kristalline oder semikristalline Struktur, bei der die funktionalen Endgruppen in Richtung auf die Oberfläche hin ausgerichtet sind. Deshalb können durch Variation dieser Gruppen Oberflächen mit ganz unterschiedlichen Eigenschaften erzeugt werden, an die beispielsweise auch weitere Moleküle ankoppeln können. Die meiststudierten selbstaggregierenden Schichten sind SAMs aus Silanen bzw. Siloxanen auf Metalloxid- und Halbleiteroxid-Oberflächen sowie Alkanthiole auf Gold^{2,3,4}, Silber^{5,6} und Kupfer⁷. Die hohe Affinität der Thiole zur Oberfläche der Edelmetalle ermöglicht die Herstellung von gut definierten organischen Oberflächen mit nützlichen und veränderbaren chemischen Eigenschaften^{8,4}.

Selbstaggregierende Monolagen aus Alkylsilanen auf oxidischen Oberflächen werden häufig in der Technologie verwendet, wie sich zum Beispiel in der zunehmenden Verwendung in MEMS (Mikroelektromechanische Systeme, Micro-Electro-Mechanical Systems) zeigt⁹. Letztere sind eine Kombination aus mechanischen Elementen, Sensoren und elektronischen Schaltungen integriert auf einem Substrat bzw. Chip. Ihre Herstellung basiert auf den Verfahren der Halbleiter-Elektronik und das Grundmaterial ist in der Regel Silizium oder Galliumarsenid. Die mikroskopische Größe der MEMS verbietet die Verwendung von multimolekularen flüssigen Schichten als Schmierstoffe zur Reduktion von Reibung und Abnutzung der Strukturen. Eine gute Alternative bieten hier selbstaggregierende monomolekulare Schichten, die kovalent an das Substrat gebunden sind und einen Film dünner als 100 Å bilden^{10,11}.

Siloxan-Filme auf Siliziumoxid finden außerdem großes Interesse wegen ihrer chemischen und strukturellen Ähnlichkeit mit biologischen Membranen. Sie finden deshalb Anwendung als Substrate bei der Herstellung von Hybrid-Membranen, die aus einer äußeren Lipid-Schicht und einer inneren Silanschicht auf SiO₂ bestehen¹². Auf diese Weise werden sie in fundamentalen biophysikalischen Studien zu Membranen¹³ eingesetzt.

Siloxan-Filme können als Biosensoren verwendet werden. Mit Hilfe von Aminosiloxan-SAMs, die mit Proteinen reagieren, kann die Ankopplung, Verteilung und Orientierung von Proteinen auf Silizium-, Glas-, und Metalloxid-Oberflächen kontrolliert werden¹⁴.

Außerdem wurden Alkylsilane zur Modifizierung der Oberflächen-Hydrophobie verwendet¹⁵ und als Mittel, um aromatische funktionelle Gruppen in eine Monolage einzubauen, um diese der Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften zugänglich zu machen¹⁶.

Um Selbstaggregation zu zeigen, benötigen Organosilane ($X_3Si(CH_2)_nY$) ein hydroxylterminiertes Substrat. Das meistgebrauchte Organosilan zur Herstellung selbstaggregierender Monoschichten (SAMs) ist das n-Octadecyltrichlorsilan (OTS, $CH_3-(CH_2)_{17}-SiCl_3$), da seine 17 Methyleneinheiten für einen optimalen Ordnungsgrad sorgen. Deswegen wurde es in der vorliegenden Arbeit als Vertreter der Organosilane ausgewählt. Während der Adsorption reagieren die Si-Cl Bindungen mit den OH-Oberflächengruppen und mit dem Wasserfilm, der auf der hydrophilen Oberfläche adsorbiert ist. Es bildet sich ein Siloxan-Netzwerk, in dem die Moleküle sowohl untereinander als auch mit der Oberfläche durch starke chemische Bindungen verbunden sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Alternative zum normalerweise für Alkylsilane benutzten Si/SiO₂-Substrat eine Modelloberfläche aus 4'-funktionalisierten-4-Mercaptobiphenylen auf Gold verwendet. Die Idee dabei ist, die Vorteile der 4'-Mercaptobiphenyle zu nutzen, um stabile, auf Molekülebene manipulierbare Oberflächen herzustellen, die man als Substrat für die Untersuchung des Selbstaggregationsmechanismus der Alkyltrichlorsilane benutzen kann. Das Ziel lag darin, SAM-Doppelschichten aus 4'-funktionalisierten-4-Mercaptobiphenylen und Alkylsilanen herzustellen und die Bildung hochgeordneter Alkylsilan-SAMs in Abhängigkeit von der Dichte und Verteilung der OH-Gruppen auf der Oberfläche zu untersuchen.

Dazu wurden sowohl Monoschichten aus 4'-Hydroxy-4-Mercaptobiphenyl (HMBP), 4'-Methyl-4-Mercaptobiphenyl (MMBP), Hydroxybiphenylmethanthiol (HBPMT) und Mercaptobiphenyl (MBP) als auch gemischte Monoschichten aus HMBP und MMBP auf Gold (111) hergestellt und detailliert spektroskopisch untersucht. Im nächsten Schritt wurde OTS auf HMBP-, HBPMT- und gemischten HMBP/MMBP-Modelloberflächen adsorbiert. Der Einfluss des Lösungsmittels, der Lösungskonzentration, der Einlegezeit, der Konzentration der OH-Gruppen auf der Modelloberfläche und der Spülprozedur nach dem Entnehmen der Doppelschichten aus der Lösung auf die Struktur der OTS-Schicht wurde studiert. Ellipsometrie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wurden benutzt, um die Schichtdicke bzw. den Bedeckungsgrad der Mono- und Doppelschichten zu bestimmen. Die XPS-Spektren wurden außerdem dazu verwendet, um einen Einblick in den chemischen Aufbau der Filme zu erhalten. Die Hydrophobizität der

Oberflächen wurde mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Mittels Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) wurde das Wachstumsverhalten von OTS auf den verschiedenen Oberflächen verfolgt. Information über die Orientierung der Moleküle in den organischen Filmen wurde durch Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS)- und Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie (SFG)-Spektren gewonnen. Die experimentellen Untersuchungen wurden durch eine Frequenzanalyse ergänzt, die eine Zuordnung der verschiedenen Schwingungsbanden in optisch linearen und nichtlinearen Schwingungsspektren erlaubt. Ein Programm zur Spektrensimulation wurde benutzt, um die mittlere Orientierung bzw. den Kippwinkel der OTS-Moleküle quantitativ zu ermitteln.

Die gewonnenen Erfahrungen mit den spektroskopischen Eigenschaften von Mercaptobiphenylen haben wir bei der Charakterisierung ähnlicher, jedoch komplexerer Phenothiazin-Systeme benutzt, um dünne Phenothiazin-Filme auf Gold spektroskopisch zu untersuchen (Kapitel 4). Sie sind von Interesse wegen ihrer Anwendung als molekulare Schalter und werden in der Gruppe von Prof. T. J. J. Müller synthetisiert und untersucht. Da sie Thioacetat-Gruppen enthalten, die nach Zugabe von Ammoniaklösung entschützt werden können, sind sie darüberhinaus wegen ihrer schaltbaren Ankergruppe interessant.

1.: Theoretische Grundlagen

1. 1.: Allgemeine Eigenschaften selbstaggregierender Monolagen

Die Struktur der Moleküle, die selbstaggregierende Schichten bilden, kann man in drei Teile unterteilen: Kopfgruppe, Volumengruppe (Spacer) und Endgruppe. Kopfgruppe nennt man die Gruppe, die mit dem Substrat wechselwirkt und eine bestimmte Affinität zum Substrat aufweist. In vielen Fällen hat sie eine so hohe Affinität zum Substrat, dass sie andere organische Stoffe, wie Kontaminationen, von der Oberfläche verdrängt. Durch eine exotherme Reaktion chemisorbiert sie an die Oberfläche. Dabei folgen die möglichen Kombinationen von Kopfgruppe und Substrat dem HSAB-Prinzip (principle of hard and soft acids and bases)¹⁷. Diesem Prinzip nach führen Reaktionen von „harten Säuren“ mit „harten Basen“ und von „weichen Säuren“ mit „weichen Basen“ zu stabileren Verbindungen als die Kombination „weich-hart“. Als „hart“ werden kleine, schwer polarisierbare und als „weich“ große, leicht polarisierbare Ionen und Atome bezeichnet. Beispiel für ein weiches HSAB-Paar sind Thiole (R-SH) auf Gold¹⁸. Die Triebkraft für die Chemisorption ist die freiwerdende Reaktionsenthalpie, die im Fall der Thiole auf Gold etwa 40-45 kcal/mol beträgt^{19,20}. Es ist noch nicht eindeutig klar, was genau mit dem Wasserstoff der S-H Gruppe passiert^{21,22,23}. Bei einer Adsorption in Vakuum ist es möglich, dass jeweils zwei Wasserstoffatome als H₂ von der Oberfläche desorbieren, da die Reduktion von Au (111) ein leicht aktivierbarer Prozess ist. In Lösung besteht auch die Möglichkeit, dass die Anwesenheit von Sauerstoff im Reaktionsmedium zur Wasserbildung führt.

Der zweite Abschnitt eines selbstaggregierenden Moleküls ist die sogenannte Volumengruppe oder auch "Spacer", die normalerweise aus einer Alkylkette, Phenylringen oder einer Kombination dieser Gruppen besteht. Bei unpolaren Volumengruppen (Alkylketten, Phenylringe) sind die van-der-Waals-Wechselwirkungen die wichtigsten intermolekularen Kräfte, die die Moleküle dazu bringen, sich aneinander auszurichten. Die exothermen Energien, die mit den van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten einhergehen, betragen pro Methyleinheit ca. 1 kcal/mol²⁴. So wurde bei Alkylketten mit wachsender Kettenlänge eine Zunahme der Geschwindigkeit des Selbstorganisationsprozesses beobachtet²⁵. Wenn sich in den Molekülen auch funktionelle Gruppen (OH, COOH, NH₂) befinden, können auch stärkere elektrostatische Kräfte und Wasserstoffbrücken²⁶ an dem Ordnungsprozess beteiligt sein.

In Abhängigkeit von der Oberfläche und dem Adsorbatmolekül beansprucht jedes Molekül einer Monolage eine bestimmte Fläche auf dem Substrat. Die

Orientierung der Moleküle bzw. der Kipp- und Twistwinkel hängt von dem Substrat, den intermolekularen und Adsorbat/Substrat-Wechselwirkungen ab. Untersuchungen an biphenylsubstituierten Alkanthiolen mit verschiedener Zahl von Methylenheiten auf Gold und Silber zeigen (odd-even-Effekt), dass die Struktur der selbstaggregierenden Filme hauptsächlich durch die Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung bestimmt ist²⁷.

Die dritte Komponente eines Adsorbatmoleküls ist die Endgruppe. Sie bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften der Monolage und damit die Eigenschaften der beschichteten Oberfläche.

In dieser Arbeit wurde als Substrat für die Untersuchung der selbstaggregierenden Filme Gold ausgewählt. Gold hat sich als sehr wichtiges Substrat durchgesetzt, da es mehrere wichtige Vorteile hat. Erstens ist ein Goldsubstrat leicht herzustellen, sowohl als dünner Film als auch als Kolloid. Ein dünner Gold-Film kann leicht durch Bedampfung, Sputtern oder elektrochemische Abscheidung präpariert werden. Zweitens ist Gold ein relativ inertes Metall, das unter seiner Schmelztemperatur kaum oxidiert und weder mit Atmosphärensauerstoff noch mit den meisten anderen Chemikalien reagiert²⁸. Diese Eigenschaften erlauben eine Behandlung der Proben unter Atmosphärenbedingungen. Gold bindet Thiole mit einer sehr großen Affinität, was dazu führt, dass Thiole leicht andere Nebenstoffe von der Goldoberfläche ablösen können. Dünne Goldfilme werden auch häufig als Substrat bei verschiedenen spektroskopischen Techniken, wie IRRAS und Ellipsometrie, verwendet. Außerdem ist Gold kompatibel mit biologischen Zellen, was bedeutet, dass die Zellen auf einer Goldoberfläche lebens- und funktionsfähig sind, ohne einen Hinweis auf Toxizität²⁸.

Silber ist neben Gold das meistgebrauchte Substrat für Alkanthiole, aber Silber oxidiert leicht an Luft und ist toxisch für Zellen.

1. 2.: Siloxan-Adsorption auf Modelloberflächen aus 4'-funktionalisierten-4-Mercaptobiphenylen auf Gold; Motivation

Mit Hilfe von gut geordneten Siloxan-Filmen können die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Substratoberfläche modifiziert werden.

Trotz der umfangreichen Untersuchungen und der in der Literatur dargestellten Fortschritte bei der Herstellung gut geordneter Siloxan-SAMs, ist das fundamentale Verständnis der Rolle der kritischen Präparationsparameter auf den Wachstumsmechanismus immer noch unzureichend.

Das meistgebrauchte Alkyltrichlorsilan zur Herstellung von selbstaggregierenden Monoschichten (SAMs) ist Octadecyltrichlorsilan ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-SiCl}_3$, OTS). Um Selbstaggregation aufzuweisen benötigt OTS ein hydroxylterminiertes Substrat. Die treibende Kraft für diese Selbstaggregation ist die Bildung von Polysiloxan, das über Si-O-Si-Bindungen an die Silanol-Gruppen (-SiOH) des Substrats gebunden ist. Während der Adsorption reagiert die Si-Cl Bindung mit den OH-Oberflächengruppen und mit dem Wasserfilm, der auf der hydrophilen Oberfläche adsorbiert ist. Es bildet sich ein Siloxan-Netzwerk, wo die Moleküle sowohl untereinander als auch an der Oberfläche durch starke chemische Bindungen verbunden sind. Dank dieses Netzwerks sind die Siloxan-SAMs chemisch²⁹ und thermisch³⁰ besonders stabil.

Die ersten OTS-selbstaggregierenden Monolagen wurden von Sagiv im Jahr 1980 berichtet mit dem Hintergrund, gemischte oleophobe (nicht von Kohlenwasserstoffen benetzbar) Monoschichten auf Glas herzustellen³¹.

Es ist schwierig, gut geordnete OTS-Schichten reproduzierbar herzustellen. Das Hauptproblem stellt die Wassermenge in der Lösung dar, die einen großen Einfluss auf die Filmqualität hat. Unter Abwesenheit von Wasser bilden sich unvollständige Filme^{32,33,34}, während Wasserüberschuss zur Polymerisation der Moleküle in Lösung und zur Ablagerung der sich dabei bildenden Polysiloxane auf der Oberfläche führt^{35,32,36}. Silberzan und Mitarbeiter³² untersuchten die OTS-Filmbildung bei kontrolliertem Wassergehalt und zeigten, dass eine kleine Wassermenge in der Lösung (6 mM) notwendig ist, um gut geordnete OTS-SAMs herzustellen. McGovern und Mitarbeiter berichten, dass eine Wasserkonzentration in der Lösung von 0.15 mg/100 ml (8 μM) zur Bildung von dichtgepackten Monoschichten führt³⁵.

In der Literatur werden unterschiedliche OTS-Adsorptionsmechanismen diskutiert. McGovern und Mitarbeiter³⁵ haben beobachtet, dass die OTS-Adsorption aus Toluol und Benzol, also aus zwei Lösungsmitteln, die fähig sind, signifikante Wassermengen aus der Oberfläche zu extrahieren, zu den am dichtest gepackten Filmen führt, und schlagen deshalb den folgenden Mechanismus vor: Der erste Schritt ist die Extraktion einer gewissen Menge des Oberflächenwassers, die eine

Hydrolyse der OTS-Moleküle in der Lösung verursacht. Darauf folgt Polymerisation auf der Oberfläche. Ein zweiter möglicher Mechanismus³² beginnt mit einer schnellen und starken Physisorption der OTS-Moleküle auf dem Wasserfilm, der auf dem Si/SiO₂ Substrat vorhanden ist. Der Physisorption folgt die Ausbildung von Bindungen zwischen den Silanen und die Verankerung des Netzwerks auf dem Wasserfilm. Der Wasserfilm auf dem Substrat gibt den Molekülen die notwendige laterale Mobilität, die Reorganisationsprozesse erlaubt und so zu einer höheren Packungsdichte im Film führt. Allara und Mitarbeiter³⁷ haben OTS-Filme auf oxidierten Silizium- und Gold- Substraten untersucht und gezeigt, dass die Oberflächenhydratation für die Ausbildung hochgeordneter Filme verantwortlich ist.

Le Grange und Mitarbeiter³³ haben den Effekt der Dehydratation des Si-Substrates auf die OTS-Filmbildung untersucht. Bei einer Dehydratation bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre reduziert sich die Zahl der Hydroxyl-Gruppen von 5 OH/100Å auf weniger als 1 OH/100Å, was in einer deutlichen Verschlechterung der Filmqualität auswirkt.

Eine hohe Mobilität der adsorbierten OTS-Moleküle konnte mit Hilfe von AFM-Studien, mit denen die lokale Struktur und das Wachstumsverhalten der Alkyltrichlorsilanfilme untersucht wurden, nachgewiesen werden^{38,39}. Sie zeigten, dass nach wenigen Sekunden Eintauchdauer OTS-Inseln auf der Oberfläche entstehen und zu wachsen beginnen. Sekundärnukleation von kleineren runden Inseln setzt zwischen den ursprünglichen Primärinseln ein. Mit steigender Eintauchdauer wachsen die Sekundärinseln und füllen die freien Substratstellen auf. Gleichzeitig reduziert sich die Größe der Primärinsel, was auf Austauschprozesse zwischen den Inseln und somit auf eine hohe Mobilität der adsorbierten Moleküle hindeutet.

Es stellt sich natürlich die Frage nach der optimalen OH-Oberflächenkonzentration, die zu einem geschlossenen Wasserfilm auf dem Substrat führt, der für gut geordnete OTS-Monoschichten notwendig zu sein scheint.

Allara und Mitarbeiter haben die ausführlichste Studie zu dieser Fragestellung veröffentlicht. Sie haben OTS-SAMs auf Serien gemischter OH/CH₃-Oberflächen bestehend aus HO(CH₂)₁₆SH und CH₃(CH₂)₁₅SH auf Gold präpariert⁴⁰. Die Bedeckung, die Kettenstruktur und die Oberflächenbenetzung der daraus resultierenden OTS-Filme wurde als Funktion der OH-Anteile, $f_{OH} = [OH]/[CH_3+OH]$, in den gemischten Alkanthiolfilmen bestimmt. Es wurden drei verschiedene Adsorptionsregime beobachtet. Auf CH₃-terminierten Oberflächen bilden sich keine stabilen adsorbierten Schichten. Bei f_{OH} 0.1 bis 0.8 ist die Bedeckung unvollständig und nimmt monoton mit der OH-Oberflächenkonzentration zu. Die OTS-Strukturen bestehen in diesem Fall aus nebeneinander liegenden Domänen, wo Ketten mit all-trans-Konformation

zusammen mit ungeordneten flüssigkeitsähnlichen Komponenten mit maximalem Unordnungsgrad bei $f_{\text{OH}}=0.5$ koexistieren. Für $f_{\text{OH}}>0.8$ bilden sich dicht gepackte Monoschichten, vorwiegend mit Ketten in all-trans-Konformation, die unter $9-13^\circ$ zur Normalen gekippt sind.

Diese Abhängigkeit der Filmstruktur von der OH-Oberflächenkonzentration stimmt mit früheren Publikationen überein und zeigt noch einmal, dass ein gleichmäßiger, voradsorbierter Wasserfilm verantwortlich für das Erreichen der maximalen Ordnung der OTS-SAMs ist.

Zwei Parameter dominieren den Selbstaggregationsprozess der Trichlorsilane: einerseits die Zahl der aktiven Plätze auf der Oberfläche und andererseits die Anwesenheit des Wasserfilms auf der Oberfläche des Substrates.

Ulman und Mitarbeiter⁴¹ stellten auf Grund von Kontaktwinkelmessungen an gemischten aliphatischen OH/CH₃-SAMs fest, dass sich noch bei $f_{\text{OH}}\sim 0.4$ ein geschlossener Wasserfilm bildet. Sanssary und Evans⁴² bestätigten dieses Resultat. Sie berichteten, dass der Kontaktwinkel noch bei Oberflächen mit $f_{\text{OH}}>0.35$ 20° erreicht. Andererseits berichten Allara und Mitarbeiter von einem vollständigen Wasserfilm erst bei $f_{\text{OH}}\sim 0.8$. Diese unterschiedlichen Beobachtungen können durch Unterschiede in der Oberflächenreorganisation bei den gemischten Alkanthiol-SAMs erklärt werden, die nach der Adsorption mit der Zeit stattfindet. Eine OH-Monoschicht besitzt eine hohe freie Oberflächenenergie, die sie durch „Vergraben“ der OH-Gruppen zu reduzieren versucht, was zur Veränderung der Benetzbarkeit der Oberfläche führt. Ulman und Mitarbeiter⁴³ haben eine Kontaktwinkel-Studie an gemischten OH/CH₃-Alkanthiolen durchgeführt, die bei unterschiedlichen Bedingungen (Luftfeuchtigkeit, Temperatur) und unterschiedlich lang gelagert wurden. Es wurde berichtet, dass diese Oberflächen, die eine hohe freie Oberflächenenergie aufweisen, auf Dauer keinen stabilen Wasserkontaktwinkel zeigen. Der Wasserkontaktwinkel der Monoschichten aus Hydroxyundecanthiol steigt von 25° bis auf 55° über 60 min hinweg an und erreicht so den Kontaktwinkel einer frisch präparierten OH/CH₃-Oberfläche mit dem OH/CH₃ Verhältnis 1:1. Das entspricht einer Senkung der freien Oberflächenenergie um 30 mJ/m^2 . Die Kontaktwinkelvariationen hängen von der freien Oberflächenenergie ab und werden stärker mit steigender OH-Oberflächenkonzentration. Aufbewahrungsbedingungen scheinen keine Rolle dabei zu spielen. Um die Möglichkeit auszuschließen, dass die Erhöhung des Kontaktwinkels von der Anlagerung von Kontaminationen herrührt, wurden die Proben mit Essigsäure (CH₃COOH) bedeckt und so vor Luftkontamination geschützt. Nach dem Abspülen mit Millipore-Wasser wurden genau so hohe Kontaktwinkel gemessen wie bei den nichtbehandelten Proben. Man kann daraus schließen, dass der Grund für die beobachteten Variationen des Kontaktwinkels die Reorganisationsprozesse in den Alkanketten und nicht die Ablagerung von Kontaminationen sind.

Eine SFG-Studie zeigte⁴⁴, dass die Struktur der aus flexiblen Alkanthiolderivaten bestehenden SAMs gestört ist, wenn sie in den Kontakt mit einer flüssigen Phase treten.

Diese trans-gauche-Konformationsänderungen können beträchtlich sein, wenn die Oberfläche in Kontakt mit einem unpolaren Lösungsmittel mit niedriger dielektrischer Konstante gebracht wird, wie beispielsweise Toluol, das häufig als Lösungsmittel für Trichlorsilane verwendet wird. In diesem Fall ändert sich die Zahl der OH-Gruppen und ihre Verfügbarkeit für chemische Reaktionen während des Selbstaggregationsprozesses. Deswegen spielt die Untersuchung der Adsorption auf einer stabilen Modell-Oberfläche eine kritische Rolle für das detaillierte Verständnis des OTS-Aggregationsmechanismus.

Die OH-Oberflächenkonzentration auf den für Alkylsilane üblicherweise verwendeten anorganischen Substraten zu kontrollieren ist nicht leicht, und die quantitative Analyse ist begrenzt. SiO₂-Oberflächen haben beispielsweise mehr Silanol-Gruppen als andere gebräuchliche Oberflächen, wie z. B. Glimmer, der eine geringere und dabei variierende OH-Gruppendichte an der Oberfläche aufweist⁴⁵. Auch andere anorganische Oxidoberflächen erlauben keine systematische Einstellung der OH-Oberflächenkonzentration. Eine interessante Alternative bieten deshalb gemischte SAMs auf Gold, die eine exzellente Kontrolle der OH-Oberflächenkonzentration erlauben und als Modelloberfläche für die Untersuchung der SAM-Bildung aus Trichlorsilanen benutzt werden können.

Die Bedeutung der OH-Konzentration für die Qualität der resultierenden OTS-SAMs zeigt sich auch aus dem Vergleich der OTS-Filme auf Silizium und Glimmer. Hoffman⁴⁵ und Mitarbeiter berichten, dass die Ordnung der Filme und der Adsorptionsgrad auf Glimmer höher ist als auf Silizium. Die bessere Ordnung wurde als Konsequenz der niedrigeren OH-Konzentration und dem daraus folgenden erhöhten Diffusionsgrad der schwach gebundenen Moleküle auf Glimmer interpretiert. Andererseits deutet der höhere Adsorptionsgrad auf eine zusätzliche Aktivierung der Glimmeroberfläche hin, die an den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der negativ geladenen Glimmeroberfläche und den polaren Kopfgruppen liegen könnte. (Es ist bekannt, dass Glimmer K⁺-Ionen enthält, die normalerweise durch das Wasser der Atmosphäre hydratisiert und im Kontakt mit dem Lösungsmittel gelöst werden und daraufhin eine negativ geladene Oberfläche hinterlassen. Das könnte die zusätzliche elektrostatische Anziehungskraft für die hydrolisierten Silanol-Kopfgruppen erklären.)

Um die Rolle des Substrates auf quantitativer Basis zu beleuchten, ist es erforderlich, das gleiche Substrat zu benutzen und dabei nur die Zahl der OH-Gruppen systematisch zu variieren. Das ist möglich, wenn man SAMs aus unflexiblen Biphenylthiolen verwendet.

Ulman et al. haben in den letzten Jahren SAMs aus starren 4-Mercaptobiphenylen auf Gold und Silber hergestellt und systematisch untersucht⁴⁶. Um als

Modelloberfläche verwendet zu werden, müssen die SAMs folgende Anforderungen erfüllen: Sie sollten erstens eine starke Bindung an die Oberfläche aufweisen, zweitens homogen und dicht gepackt sein, so dass die Modelloberfläche eine bestimmte, gut definierte Struktur aufweist, und drittens eine große Auswahl an möglichen funktionellen Endgruppen besitzen. SAMs aus 4-Mercaptobiphenyl bieten mehrere Vorteile im Vergleich zu den entsprechenden Alkanthiol-SAMs. Durch verschiedene Substituenten in der 4'-Position des Biphenyl-Moleküls können die Adsorptionseigenschaften der Thiophenolgruppe geändert werden. Die Konjugation des Substituenten in der 4'-Position mit dem absorbierenden Thiolat durch das starre Biphenyl- π -System resultiert in einem molekularen Dipolmoment, das die Adsorptionskinetik und die Gleichgewichtsstruktur der gemischten SAMs beeinflusst^{47,48}. Eine genauere Beschreibung dieser Wechselwirkungen ist im Kapitel 3. 1. 1. zu finden.

Wegen des fast kompletten Ausschlusses konformativer Freiheitsgrade, mit Ausnahme der Rotation um die Bindung der C-C Brücke, liefern diese SAMs eine stabile Oberfläche, die auf Molekülebene manipuliert werden kann. Kontaktwinkelstudien zeigten, dass Oberflächen bestehend aus solchen SAMs für Monate stabil bleiben⁴⁷.

Die Idee des Projektes ist, die Vorteile der 4'-Mercaptobiphenyle zu nutzen, um stabile, auf Molekülebene manipulierbare Oberflächen herzustellen, die man als Substrat für die Untersuchung des Selbstaggregationsmechanismus von Alkyltrichlorsilanen benutzen kann. Dabei soll OTS als Modelladsorbat benutzt werden.

Kontaktwinkelmessungen⁴⁹ von gemischten Monoschichten aus 4'-Methyl- und 4'-Hydroxy-4-Mercaptobiphenyl auf Gold zeigten eine lineare Abhängigkeit der OH-Oberflächenkonzentration von der Konzentration der 4'-Hydroxy-4-Mercaptobiphenyle in der Lösung. Die Kontaktwinkel bleiben für länger als einen Monat unverändert, was auf eine hohe Stabilität der gemischten Filme hindeutet⁵⁰. Dichtgepackte und geordnete OTS-Monoschichten wurden bereits auf OH-Oberflächen bestehend aus 11-Hydroxyundecanthiol auf Gold hergestellt⁵¹. Dies unterstützt die Idee, dass organische Oberflächen eine vorzügliche Alternative zu den Si/SiO₂-Oberflächen bieten.

Mittels gemischter Monoschichten auf Gold mit kontrollierbarer OH-Oberflächenkonzentration ist es zum ersten Mal möglich, Fragen zum Adsorptionprozess von Alkylsilanen quantitativ zu beantworten: Wie beeinflusst die OH-Konzentration die Reaktionskinetik, die finale Struktur, die Defekthäufigkeit und die Inselbildung? Es ist auch interessant, den Einfluß kritischer Parameter, die die OTS-Adsorption steuern, auf die OTS-Struktur zu studieren.

Normalerweise wird für OTS-Monoschichten eine Konzentration um 10^{-3} M verwendet, aber im Fall zweier nacheinander folgender Adsorptionen von zwei verschiedenen Molekülen könnte die Variation der Lösungskonzentration dazu

benutzt werden, um die Struktur der Monoschicht zu manipulieren und zu optimieren.

Während die Abhängigkeit der Filmbildung von der Wassermenge in der Lösung gut bekannt ist, ist wenig Information über den Einfluss des Lösungsmittels an sich vorhanden. Es ist bekannt, dass die Adsorption aus einem starken Donor-Lösungsmittel wie Aceton, THF oder Acetonitril wegen der starken Solvatation, die das Zwischenprodukt und die Bindungsstellen auf der Oberfläche blockieren kann, nicht möglich ist. Normalerweise wird Toluol als OTS-Lösungsmittel verwendet^{52,53,54}. McGovern und Mitarbeiter⁵² haben acht Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit unterschiedlicher Kettenlänge und Polarität und zwei chlorierte Lösungsmittel (CCl_4 und CH_2Cl_2) getestet, um den Einfluss des Lösungsmittels (in Bezug auf seine Polarität) auf die OTS-Filmqualität zu untersuchen. Die aromatischen Lösungsmittel wie Toluol und Benzol, die fähig sind, signifikante Wassermengen von der Substrat-Oberfläche zu extrahieren, ergaben die dichtgepacktesten OTS-Filme. Die Polarität der Lösungsmittel scheint keinen großen Einfluss zu haben. Sagiv und Mitarbeiter⁵⁵ zeigen, dass dicht gepackte Filme auf Silizium mit Toluol und Bicyclohexyl als Lösungsmittel erreicht werden können und dagegen Hexadecan zur Verschlechterung der Filmqualität führt. Der Grund dafür könnte die physikochemische Ähnlichkeit zwischen Hexadecan und der C18-Kette des OTS-Moleküls sein, die das Einbauen der Lösungsmittel-Moleküle in die OTS-Monoschicht ermöglicht. Eine andere Studie⁵⁶ untersucht Heptan und Dodecan als repräsentative Lösungsmittel, die im Vergleich zu Toluol eine geringere Wasserlöslichkeit aufweisen, wobei Dodecan die kleinste Löslichkeit zeigt. Während die OTS-Moleküle aus Heptan Monoschichten bilden, führt Dodecan zur Bildung von Multilagenn mit kontinuierlich steigender Schichtdicke.

Damit die 4'-Mercaptobiphenyle als Modell-Oberfläche für die Alkyltrichlorsilane benutzt werden können, muss auch ihre Überstruktur auf Gold (111) zu der lateralen Struktur des Siloxan-Netzwerks passen.

Die 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenyle bilden auf Gold (111) eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur⁴⁷, in der der Abstand zwischen zwei Molekülen ca. 5 Å beträgt. Sie bilden also eine OH-Oberfläche, bei der die Dichte der OH-Gruppen 1 pro 21.6 Å² beträgt. Diese Dichte ist vergleichbar mit der OH-Dichte auf einer SiO_2 -Oberfläche^{57,58}.

Es ist bekannt, dass OTS auf Halbleiteroxiden ein zweidimensionales Siloxan-Netzwerk bildet. Die Elementarzelle dieses Netzwerks besteht aus Trimeren⁵⁹, deren mögliche Struktur in Abb. 1. 1. dargestellt ist. Bei dem ersten (links) sind die Alkylketten in äquatorialer Position und bei dem zweiten (rechts) in axialer Position angeordnet. Die beiden Isomere unterscheiden sich im Abstand zwischen den Methylengruppen, die an das Silizium-Atom (blau) gebunden sind.

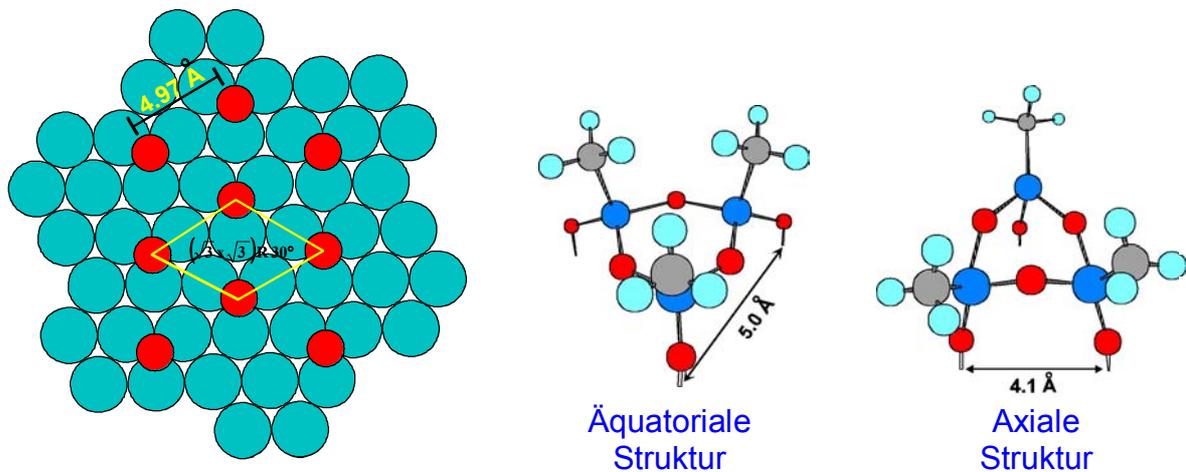


Abbildung 1. 1.: Überstruktur von 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenylen auf Gold (111) (links) und die zwei Isomere der OTS-Cyclotrimere

Dieser Abstand ist ein wichtiger Parameter, da durch ihn das freie Volumen zwischen den Alkylketten definiert wird. Bei der axialen Struktur beträgt er 4.25-4.35 Å, was einem Kippwinkel von $\leq 15^\circ$ entspricht. Bei der äquatorialen Struktur dagegen beträgt er 4.90-5.00 Å, was einen Kippwinkel von $\geq 30^\circ$ erfordert. In Wirklichkeit liegt vermutlich in der Lösung eine Mischung beider möglicher Isomere vor.

In der äquatorialen Struktur des Trimers beträgt der intermolekulare Abstand 5 Å und die Fläche pro RSi-Gruppe in einer Monolage auf SiO₂ ist $(21 \pm 3) \text{ \AA}^2$. Also liefert HMBP eine für OTS kompatible Überstruktur und OTS sollte im Stande sein, dichtgepackte, chemisorbierte Monolagen auf HMBP-SAMs durch Chemisorption der Siloxan-Ankergruppen an die OH-Gruppen von HMBP zu bilden.

1. 3.: Analytische Methoden

1. 3. 1.: Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS)

1. 3. 1. 1.: Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Ein Molekül kann durch Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung zu Rotationen, Schwingungen und Elektronenübergängen angeregt werden. Wenn man mit Licht aus dem mittleren Infrarot (IR)-Bereich ein Molekül bestrahlt, beginnt es zu rotieren und zu schwingen. Die damit verbundenen Energien liegen zwischen 400 und 4000 cm^{-1} . Die angeregten Resonanzen sind molekülgruppenspezifisch und hängen von der chemischen Umgebung ab. Deswegen lassen sich aus den IRRAS-Spektren Informationen sowohl über den Aufbau von Molekülen als auch über ihre intermolekularen Wechselwirkungen gewinnen.

Schwingungen eines Teilchens werden durch ein einfaches mechanisches Modell (Modell des harmonischen Oszillators) beschrieben. Der Oszillator besteht aus einem Massepunkt, der am Ende einer Spiralfeder fixiert ist. Die Spiralfeder ist an einer Wand befestigt und die Bewegungsmöglichkeit des Massepunktes ist auf die x -Richtung beschränkt (Abb. 1. 1.).

Bringt man den Massepunkt durch Dehnung der Feder um die Strecke x aus der Ruhelage, so wird der Massepunkt mit der Federkraft $F=-kx$ (Hooke'sches Gesetz) in Richtung der Ruhelage zurückgezogen. F ist die Kraft, x die Auslenkung aus der Ruhelage und k die Kraftkonstante, die in unserem Fall ein Maß für die Stärke der chemischen Bindung ist. Um den Massepunkt um die Strecke x aus der Ruhelage auszulenken, benötigt man die Energie $V=1/2kx^2$.

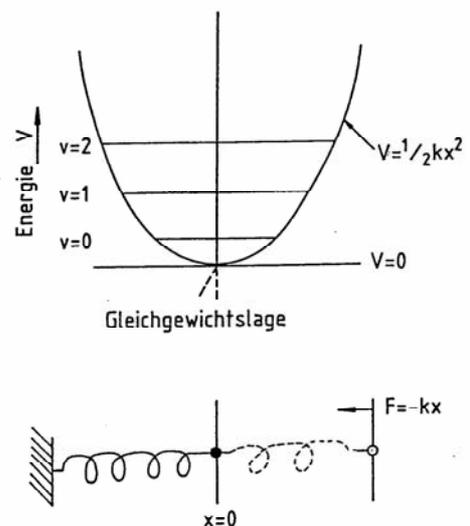


Abbildung 1. 2: Schematische Darstellung des harmonischen Oszillators

Der Massepunkt besitzt am Ort x die potentielle Energie $V=1/2kx^2$. Am Ort der Gleichgewichtslage ($x=0$) ist sie natürlich Null ($V=0$).

Da die gesamte Energie als Summe aus potentieller und kinetischer Energie konstant bleibt ($E=V+T$), besitzt der Massepunkt in der Gleichgewichtslage maximale kinetische Energie ($T=E$), die ihn zum Schwingen bringt, wenn sie nicht durch Reibung an die Umgebung abgeführt wird.

Für den einfachen Fall eines zweiatomigen Moleküls ergibt sich für die Schwingungsfrequenz:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ [Hz]} \text{ oder } \nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

μ ist die reduzierte Masse, für die gilt: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Diese Gleichung zeigt, dass stärkere chemische Bindungen und Atome kleinerer Masse im IR-Spektrum ein Absorptionssignal bei großen Wellenzahlen (hohe Energie) verursachen und große Massen hingegen IR-Absorptionssignale bei kleinen Wellenzahlen (niedrige Energie) erzeugen.

Aus der Quantenmechanik weiß man, dass nur diskrete Werte für die Energie des harmonischen Oszillators möglich sind und zwar:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad v=0, 1, 2, \dots$$

$h=6.626 \cdot 10^{-34}$ Js ist die *Planck'sche Konstante*, ν ist die Frequenz der Molekülschwingung und v ist die Schwingungsquantenzahl. Bei $v=0$ gilt $E_v = \frac{1}{2} h\nu$,

was bedeutet, dass immer eine Grundschiwingung vorhanden ist und das Molekül nie wirklich ruht.

Die Zahl der möglichen Schwingungen nimmt mit der Zahl der Atome zu. Bei linearen Molekülen treten $3N-6$ und bei gewinkelten Molekülen $3N-5$ Normalschwingungen auf (N ist die Zahl der Atome). Sie lassen sich in zwei Gruppen teilen: Valenzschwingungen, bei denen sich die Länge der Bindungen verändert und Deformationsschwingungen, die mit einer Änderung der Bindungswinkel verbunden sind.

Eine Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und dem Molekül kann nur dann auftreten, wenn im Molekül bewegte elektrische Ladung zur Verfügung steht. Das ist immer dann der Fall, wenn das Molekül entweder ein permanentes oder ein induziertes Dipolmoment aufweist ("IR aktiv").

In Molekülen mit Schwingungen symmetrisch zum Symmetriezentrum treten keine Änderungen des Dipolmoments auf, also sind sie IR inaktiv.

1. 3. 1. 2.: IR-Spektroskopie an einer Metalloberfläche

IRRAS ist ein Spezialfall der Infrarotspektroskopie, bei der die IR-Strahlung an einer Oberfläche reflektiert wird und mit den auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen wechselwirkt. Das Signal stammt dann nur aus einem Bereich der Oberfläche, das der Eindringtiefe der IR Strahlung in die Oberfläche entspricht. Bei geeigneter Substratwahl, z. B. bei Metalloberflächen, wird die Methode daher oberflächensensitiv.

Die Intensität I_z einer Schwingung eines Adsorbatmoleküls, welches sich auf einer Metall-Oberfläche befindet, ist proportional zu dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments μ und dem Kosinus des Winkels θ zwischen der Richtung des Übergangsdipolmoments und der Oberflächennormalen:

$$I_z \sim |\mu \cdot \cos \theta|^2$$

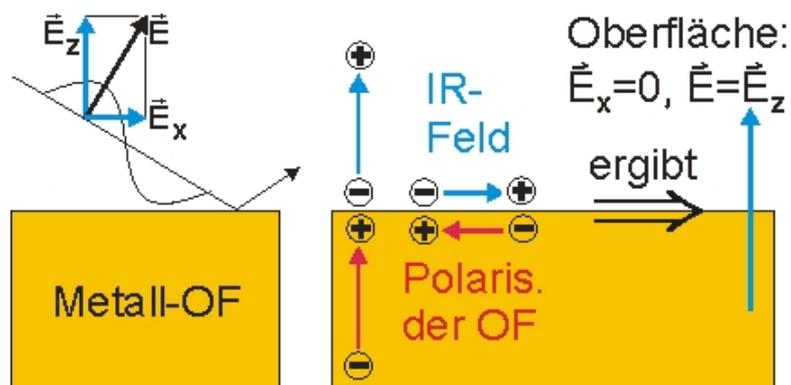


Abbildung 1. 3.: Schematische Darstellung der Auswahlregel an Metalloberflächen

Wenn das IR-Licht mit der Metalloberfläche wechselwirkt, verschieben sich die frei beweglichen Elektronen und das Metall wird an der Oberfläche polarisiert. Wie in Abb. 1. 3. dargestellt ist, kann man das E-Feld der Welle an der Oberfläche in zwei Komponenten, nämlich senkrecht und parallel zur Oberfläche, zerlegen. Die parallel zur Oberfläche gerichtete Komponente verursacht eine Verschiebung von Elektronen parallel zur Oberfläche. Es entsteht eine entgegengerichtete Polarisation. Die Ladungsverschiebung erfolgt genau so lange, bis das äußere und das durch Polarisation erzeugte Feld gleich stark sind. Dann addieren sich beide Felder zu Null und heben sich auf. Die senkrecht der Oberfläche gerichtete Feldkomponente erzeugt ein Polarisationsfeld, das dem äußeren Feld gleichgerichtet ist und sich zu diesem addiert. Es kommt zu einer Verstärkung der Normalkomponente des einfallenden Feldes.

Das ist die so genannte Oberflächen-Auswahlregel. Schwingungen, die nur ein Dipolmoment mit Komponenten in der x, y-Richtung besitzen, werden aufgrund mangelnder Feldintensität nicht angeregt und jene, die eine μ -Komponente in Richtung der Oberflächennormalen (z-Richtung) besitzen, werden bevorzugt angeregt. Auf diese Weise kann man Informationen über die Ordnung und Orientierung der auf der Metalloberfläche adsorbierten Moleküle erhalten.

1. 3. 1. 3.: CH-Streckvalenzschwingungen

Die aliphatischen CH-Streckschwingungen erscheinen im IR-Spektrum als starke Banden zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} . Da in diesem Bereich keine anderen funktionellen Gruppen absorbieren, eignen sich die CH-Banden gut zur quantitativen Analyse und Bestimmung der Orientierung und des Bedeckungsgrads von organischen Monoschichten.

In Abb. 1. 4. ist der CH-Bereich von C18 auf Gold dargestellt und die Zuordnung der Banden ist Tabelle 1. 1. zu entnehmen. Im Spektrum sind sowohl die charakteristischen symmetrischen und antisymmetrischen Banden der CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingungen als auch zwei Fermi-Resonanzbanden zu sehen. Letztere entstehen, wenn Oberton- und Kombinationsbanden dieselbe Symmetrie und Frequenz wie eine Normalschwingung aufweisen.

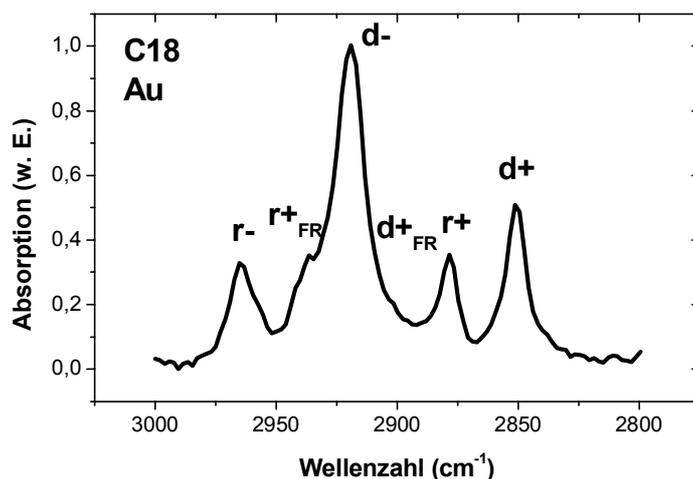


Abbildung 1. 4.: CH-Bereich des IRRAS-Spektrums von C18 auf Gold (eigenes Spektrum)

CH-Valenzschwingungen	Peak-Position (cm ⁻¹)
CH ₂ sym (d+)	2851
CH ₃ sym (r+)	2878
CH ₂ sym FR (d+ _{FR})	
CH ₂ asym (d-)	2919
CH ₃ sym FR (r+ _{FR})	2937
CH ₃ asym oop (r-)	2965
CH ₃ asym ip (r-)	2965

Tabelle 1. 1.: Zuordnung der CH-Valenzschwingungen von einem C18-Film auf Gold

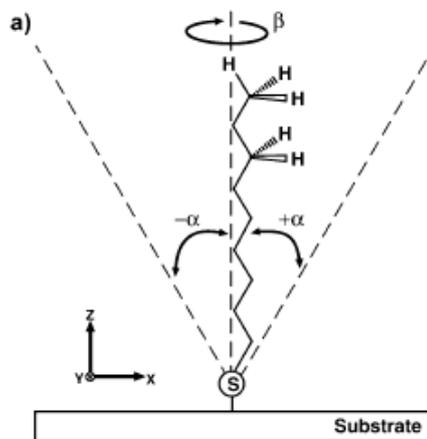


Abbildung 1. 5.: Schematische Darstellung eines Alkanthiols auf einem Substrat in all-trans Konformation⁶³

Es gibt zwei Parameter, die die Orientierung eines organischen Moleküls in einem SAM beschreiben: den Kippwinkel α (der Winkel zwischen der Normalen und der Molekülachse) und den Rotationswinkel β um die Molekülachse. Wie in der Abb. 1. 5. anhand eines auf einem Substrat adsorbierten Alkanthiols in all-trans Konformation schematisch dargestellt ist, kann α sowohl positive als auch negative Werte annehmen und β kann von 0° bis 90° variieren.

Auf Grund der Auswahlregel auf Metalloberflächen lässt sich die Orientierung der Alkylketten (der Kippwinkel und der Rotationswinkel) in einer Monolage durch die Intensitätsverhältnisse der CH-Banden bestimmen (Kapitel 3. 2. 6. 2.).

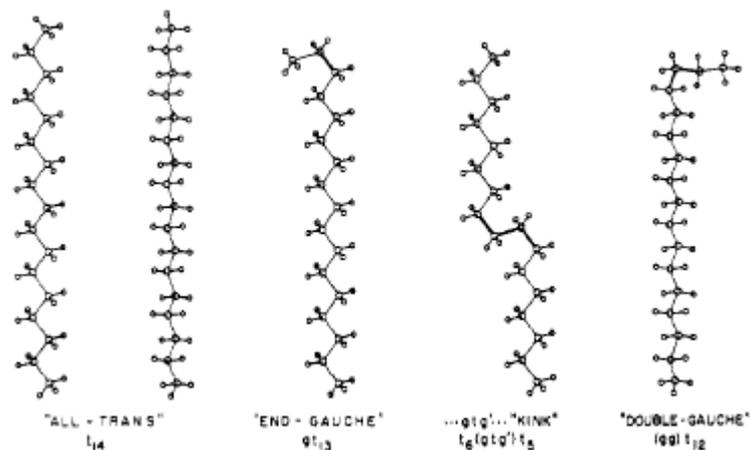


Abbildung. 1. 6.: Verschiedene Konformationen der Alkylkette, beobachtet bei *n*-Alkanen bei höheren Temperaturen (65°)⁶⁵

Einen anderen Hinweis auf die Orientierung der Alkylketten gibt die Lage der einzelnen Methylenschwingungen. Sie variiert in Abhängigkeit von der Anzahl der *gauche*-Defekte. In einem kristallinen Film (all-trans-Stellung der C-C-Bindung) liegen ihre Frequenzen bei 2851 cm⁻¹ für die symmetrische und 2918 cm⁻¹ für die asymmetrische CH₂-Valenzschwingung. Wenn eine Methylengruppe benachbart zu einem *gauche*-Defekt liegt, verschieben sich ihre Frequenzen um einige Wellenzahlen hin zu höheren Wellenzahlen ("Blau-Verschiebung")^{64,65}. Bei einer gemischten (*trans-gauche*) Kette verschieben sich die Banden mit steigendem *gauche*-Anteil zunehmend ins Blaue und verbreitern sich. Bei flüssigen Alkanen mit einem hohen *gauche*-Anteil liegen die Wellenzahlen bei 2856 cm⁻¹ und 2928 cm⁻¹.

In Abb. 1. 6. sind Beispiele für Alkylketten in all-trans Konformation und einige Beispiele für *gauche*-Defekte aufgezeigt.

1. 3. 1. 4.: Experimentelles

IRRAS-Spektren wurden mit einem Bio-Rad Spektrometer, Modell FTS 175c aufgenommen. Als IR-Quelle wird eine Siliziumcarbid-Glühwendel verwendet, die auf 1300 °C erhitzt wird und Licht im mittleren IR-Bereich (4000-200 cm⁻¹) emittiert. Das p-polarisierte Licht fällt in einem Winkel von 75° auf die Probe, wird an der Oberfläche reflektiert und trifft auf den Detektor. Die detektierte Intensität hängt vom Quadrat der elektrischen Feldstärke, dem Übergangsdipolmoment und der Anzahl der mit dem Licht wechselwirkenden Moleküle ab. Deswegen muss der Einfallswinkel so gewählt werden, dass das einfallende p-polarisierte Licht einen

möglichst großen Anteil senkrecht zur Metalloberfläche enthält (möglichst nahe an 90° im Verhältnis zur Normalen). Andererseits verlangt ein flacher Winkel eine größere Oberfläche. Deswegen wird in der Praxis als Kompromiss ein Einfallswinkel um 75° gewählt. Als Detektor dient ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Halbleiterdetektor (MCT-Detektor). Er wird während der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Kühlung ist erforderlich, um das thermische Rauschen aus der Wärmestrahlung der Umgebung zu unterdrücken. Die Messkammer wird mit getrockneter Luft gespült um die Luftfeuchtigkeit zu minimieren (Wasser absorbiert IR-Licht im Bereich von $3500-400\text{ cm}^{-1}$ und $2000-1300\text{ cm}^{-1}$). Als Referenz wurden perdeuterierte Hexadecanthiolat-SAMs auf Gold verwendet und in den Messungen jeweils der Quotient zwischen Proben- und Referenz-Einzelspektrum gebildet. Das Ziel dieser Normierung ist es, die durch Quelle, umgebende Atmosphäre, Substrat und Detektor verursachten störenden Effekte im Absorptionsspektrum zu minimieren.

1. 3. 2.: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

1. 3. 2. 1.: Einführung

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. X-ray-photoelectron-spectroscopy, XPS) ist eine oberflächenanalytische Methode, bei der das Energiespektrum von Valenzelektronen eines Materials bestimmt wird, indem sie durch Röntgenphotonen angeregt und emittiert werden. Die physikalische Grundlage für das Phänomen der Anregung und Emission von Elektronen durch Photonen stellt der so genannte Photoeffekt dar. Dieser wurde an Anfang des 19. Jahrhunderts entdeckt⁶⁶ und gründlich in der Arbeitsgruppe von K. Siegbahn in den sechziger Jahren studiert und zur chemischen Oberflächenanalyse eingesetzt⁶⁷.

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie arbeitet man mit Anregungsenergien zwischen 1.0 und 1.5 keV, so dass Elektronen aus den Rumpforbitalen (die Orbitale der inneren abgeschlossenen Schalen) angeregt werden, wodurch sich die Methode insbesondere zur Elementanalyse eignet. Die wesentlichen Informationen, die ein XPS-Spektrum enthält, sind: die Bindungsenergie, die es ermöglicht, die in der Probe vorhandenen Elemente nachzuweisen; die chemische Verschiebung des Signals, die Hinweise zur chemischen Umgebung der vorhandenen Atome liefert und die integrale Signalintensität (Peak-Fläche), die sich proportional zur Anzahl der detektierten Atome verhält.

Die XP-Spektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode, was aus der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in Festkörpern resultiert. Die mittlere freie Weglänge ist die Distanz im Festkörper, die Elektronen im Mittel durchlaufen können, bevor sie durch Stöße Energieverluste und Richtungsänderungen erfahren. Sie hängt von der Anregungsenergie und den Wirkungsquerschnitten der bei der Streuung stattfindenden Energieübertragungsprozesse ab. Bei den hier verwendeten Anregungsenergien beträgt die mittlere freie Weglänge zwischen 2 und 4 nm⁶⁸. Dieser Längenbereich entspricht einer Schichtdicke von wenigen Monolagen eines Adsorbates.

In Abb. 1. 7. ist die so genannte Fundamentalkurve gezeigt. Sie ist charakteristisch für eine Vielzahl von Materialien. Hier zeigt sich, dass die höchste Oberflächensensitivität bei einer Elektronenenergie von 40-100 eV auftritt, weil dort eine minimale Elektronenreichweite von ca. 0.5 nm zu beobachten ist.

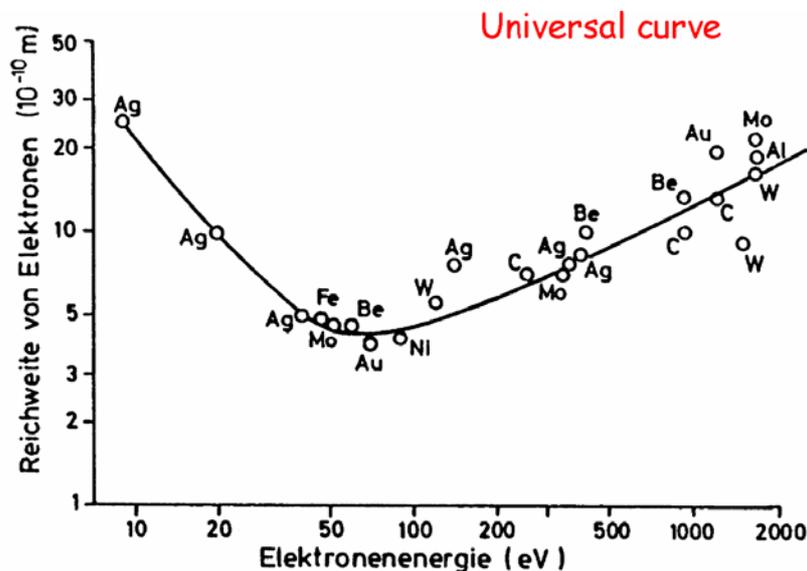


Abbildung 1. 7.: Fundamentalkurve: mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie⁶⁹

1. 3. 2. 2.: Das Prinzip

Bei der Bestrahlung einer Metalloberfläche mit kurzwelligem Licht mit einer bestimmten Mindestenergie treten Elektronen aus der Oberfläche aus, was als Photoeffekt bezeichnet wird. Dabei durchdringt ein Photon mit der Energie $h\nu$ die Oberfläche und wird absorbiert. Dadurch wird ein Elektron mit der Bindungsenergie E_b' unterhalb des Vakuumniveaus angeregt und verlässt den

Festkörper mit der Energie $h\nu - E_b'$. Voraussetzung ist, dass $h\nu > E_b'$ ist. Nach der Einstein'schen Gleichung (2. 1)

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b' \quad (1. 1.)$$

sollte die detektierte Elektronenverteilung der Verteilung der Energiezustände im Festkörper entsprechen und nur um die eingestrahlte Energie $h\nu$ verschoben sein. In Abb. 1. 8. ist das Energieniveauschema für eine Photoemission grafisch dargestellt.

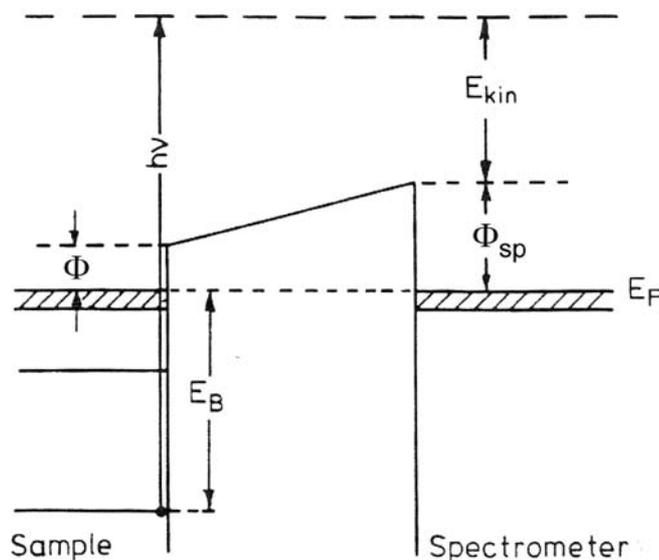


Abbildung 1. 8.: Energieschema für Probe und Spektrometer: Die Fermi-niveaus sind durch die Erdung von Probe und Spektrometer aneinander angeglichen⁷⁰.

Das mit einer Energie von $h\nu$ angeregte Photoelektron muss die elektrostatische Anziehungskraft seines Atoms überwinden. Diese Kraft wird gleich Null, wenn das Photoelektron das Vakuumniveau erreicht. Das Elektron hat nach der Überwindung der Austrittsarbeit des Spektrometers eine kinetische Energie, die bei konstanter Energie der Anregungsstrahlung und konstanter Spektrometerraustrittsarbeit nur von der Bindungsenergie des Elektrons abhängt und auf diese Weise elementspezifisch ist.

Die Anzahl der Photoelektronen ist abhängig von der Intensität der Strahlung und den Ionisations-Wirkungsquerschnitten. Ihre kinetische Energie beim Verlassen des Materials ist durch Gleichung 1. 2. gegeben.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \Phi_{\text{sp}} \quad (1. 2.)$$

- E_{kin} = Kinetische Energie des emittierten Elektrons (Messparameter) bezüglich des Spektrometervakuumniveaus
 h = Planksche Konstante ($6.62618 \cdot 10^{-34}$)
 ν = Frequenz der elektromagnetischen Strahlung
 E_b = Bindungsenergie des Elektrons bezüglich der Fermi-Energie E_f
 Φ_{sp} = Austrittsarbeit des Spektrometers

Die Probe und das Spektrometer müssen geerdet werden, um Aufladungseffekte zu vermeiden, die eine Signalverschiebung bewirken würden. Durch die Erdung befinden sich die Fermienergieebenen von Probe und Spektrometer auf gleicher energetischer Höhe. Sie besitzen aber unterschiedliche Austrittsarbeiten, was zu einem Kontaktpotenzial führt. Die Austrittsarbeit Φ ist die minimale Arbeit, mit der ein Elektron von Festkörpersinneren mit $E_{\text{kin}}=0$ ins Vakuum gebracht werden kann, $\Phi = E_{\text{vac}} - E_f$. Die Elektronen werden durch das Kontaktpotenzial auf dem Weg zum Analysator beschleunigt oder abgebremst. Da die kinetische Energie der Elektronen erst im Spektrometer gemessen wird, wird nur die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_{sp} berücksichtigt.

1. 3. 2. 3.: Multiplettaufspaltung

In XPS-Spektren liegen sowohl Singulett- als auch Multiplett-Signale vor. Sie werden durch Spin-Bahn-Kopplung und Spin-Spin-Kopplung hervorgerufen.

- **Spin-Bahn-Kopplung**

Ein ungepaartes Elektron mit Spin s wechselwirkt mit dem Bahndrehimpuls seines Orbitals l und daraus ergibt sich ein Gesamtbahndrehimpuls j nach der Gleichung:

$$j = l + s \quad (1. 3.)$$

Die Ausrichtung des Elektronenspins kann parallel ($s=1/2$) oder antiparallel ($s=-1/2$) sein. So ergeben sich zum Beispiel beim Au4f-Signal (4f-Orbital, $l=3$) zwei Energiezustände, die einmal der parallelen Ausrichtung des Elektronenspins ($j=7/2$) und einmal der antiparallelen ($j=5/2$) entsprechen. Diese zwei Energiezustände führen zu einer Dublettaufspaltung des Au4f-Signals. Der Energieunterschied zwischen diesen zwei Energiezuständen beträgt 3.67 eV. Die zwei Peaks im Dublett werden nach dem Betrag ihres Gesamtdrehimpulses als

Au4f_{7/2} und Au4f_{5/2} bezeichnet. Das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Peaks wird durch die Multiplizität M (auch Entartung genannt) bestimmt.

$$M=2j+1 \quad (1. 4.)$$

Wenn man ein äußeres magnetisches Feld anlegt, spaltet sich jeder Energiezustand in $2j+1$ Energiezustände auf. Die Zahl $2j+1$ kommt daher, dass die Komponenten des Drehimpulses nur bestimmte Werte ($j, j-1, \dots, 0, -1, -2, \dots -j$) annehmen können.

Im Falle des Au4f-Dubletts ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von $I(\text{Au4f}_{7/2})/I(\text{Au4f}_{5/2})=4:3$.

Im Fall des Schwefel S2p-Signals ergibt sich ein Dublett S2p_{3/2} und S2p_{1/2} mit einem Intensitätsverhältnis 2:1.

- **Spin-Spin-Kopplung**

Hierbei handelt es sich um eine Kopplung zwischen einem ungepaarten Elektron aus einem Valenzorbital und einem ungepaarten Rumpfelektron, das durch die Photoelektronemission entstanden ist. Sie führt wiederum zu mehr als einem Energiezustand und zur Peakaufspaltung. Die Spin-Spin-Kopplung findet nur bei Atomen statt, die im Grundzustand paramagnetisch sind (d.h. sie besitzen ungepaarte Elektronen in ihren Valenzorbitalen) und ist deswegen ein seltener Effekt, der im weiteren keine Rolle spielen wird.

1. 2. 2. 4.: Endzustandseffekte

Nachdem das Photoelektron emittiert wurde, finden Relaxationsprozesse statt, die oft zu zusätzlichen Peaks in XPS-Spektren führen. Man bezeichnet die zugrunde liegenden Vorgänge als Endzustandseffekte.

- **Shake-up- und Shake-off-Prozesse**

Die Linien, die durch diese Prozesse erzeugt werden, erscheinen als so genannte Satellitensignale bei niedrigerer kinetischer Energie als die Rumpfniveaulinien. Während ein Rumpfelektron emittiert wird, existiert eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass ein zweites Elektron angeregt wird. Dabei verliert das Photoelektron einen Teil seiner Energie, was der Grund dafür ist, dass die Satellitensignale bei niedrigerer kinetischen Energie bzw. höherer Bindungsenergie erscheinen. Wenn das zweite angeregte Elektron im Atom

gebunden bleibt, spricht man von einem „*Shake-up*“ Prozess. Bei „*Shake-off*“ Prozessen wird das zweite angeregte Elektron zusätzlich zu dem Photoelektron emittiert. Die Intensitäten der Satelliten sind gewöhnlich wegen ihrer geringen Anregungswahrscheinlichkeit sehr schwach.

- ***Augerprozesse***

Nach der Photoemission kann das Rumpfloch mit einem Elektron aus einer höher liegenden Schale aufgefüllt werden. Dabei wird Energie frei, die über zwei verschiedene Prozesse abgegeben werden kann:

Prozess 1: Die „überschüssige“ Energie wird in Form von charakteristischen Röntgenquanten abgestrahlt (Röntgenfluoreszenz).

Prozess 2: Die freiwerdende Energie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, das mit einer definierten kinetischen Energie emittiert wird. Diese Energie ist auf Grund des Prozesses unabhängig von der Anregungsstrahlung, aber abhängig von den atomaren Eigenschaften (Kernladung, Energie des Niveaus) und damit elementspezifisch. Bei einem KL_1L_2 -Übergang, wird ein Elektron aus der K-Schale herausgeschlagen. Diese Lücke wird durch ein Elektron aus L_1 aufgefüllt und mit der überschüssigen Energie wird dann ein Elektron aus dem L_2 -Niveau emittiert. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons entspricht: $E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2)$.

1. 3. 2. 5.: Analyse und Auswertung eines XPS-Spektrums

- ***Chemische Verschiebung und Quantitative Analyse***

Man kann mit Hilfe der XP-Spektroskopie die sich in einer Probe in Oberflächennähe befindenden Elemente durch die gemessene kinetische Energie oder die berechnete Bindungsenergie identifizieren. Das beruht auf der Tatsache, dass die Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons von der Kernladungszahl abhängt.

Die Position des Signals wird aber auch durch die chemische Umgebung beeinflusst. Wenn ein Atom mit einem anderen, elektronegativeren Atom wechselwirkt, werden von dem ersteren Elektronen abgezogen und seine Elektronendichte verringert. Als Folge werden die verbleibenden Elektronen stärker gebunden. Um ein solches Elektron zu emittieren, ist eine höhere Energie notwendig. Deshalb erscheint das Signal bei höheren Bindungsenergien bzw. bei kleinerer kinetischer Energie der Photoelektronen. Im Fall von elektropositiven

Nachbaratomen ist die Argumentation umgekehrt. Das Signal wird je weiter verschoben, desto größer der Elektronegativitätsunterschied zwischen den beiden Atomen ist.

Ein gutes Beispiel dafür ist der C1s-Detailbereich im XPS-Spektrum von Ethyltrifluoracetat (Abb. 1. 8.).

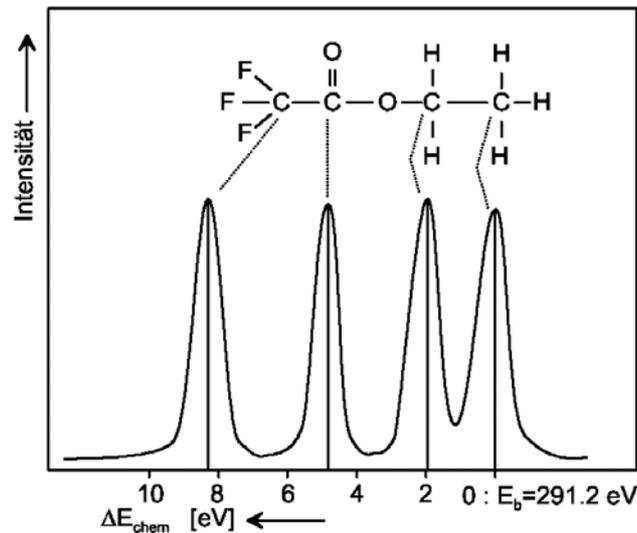


Abbildung 1. 8.: Chemische Verschiebung im C1s-Spektrum von Ethyltrifluoracetat: Den Kohlenstoffeinheiten sind die Signale im Spektrum zugeordnet⁶⁹.

Die Aufspaltung des Kohlenstoffsignals zeigt, dass das C-Atom der Trifluormethylgruppe bei der höchsten Bindungsenergie liegt. Das carboxylische C-Atom erscheint bei einer um ca. 3.4 eV niedrigeren Bindungsenergie. Dann folgt die Methylengruppe, die wegen ihrer Nähe zur Esterfunktion um 1.8 eV höher liegt als die Methylgruppe.

Je nach Auflösungsvermögen des Spektrometers kann es vorkommen, dass anstatt diskreter Signale für die einzelnen Kohlenstoffeinheiten Signalschultern oder Peakasymmetrien vorhanden sind. Deswegen soll bei der Anpassung der Signale beachtet werden, dass Atome in verschiedenen Bindungszuständen vorhanden und nachzuweisen sind.

In der Literatur sind umfangreiche Datensammlungen zur Identifikation von Signallagen und chemischen Verschiebungen zu finden^{71,72}.

- **Quantitative Analyse**

Die XP-Spektroskopie erlaubt nicht nur eine qualitative Analyse durch die Lage der Signale, sondern auch eine quantitative Auswertung der Messdaten. Das wird möglich durch die Annahme, dass der Wirkungsquerschnitt eines Rumpfelektrons

(ein Maß für die Ionisierungswahrscheinlichkeit) unabhängig vom Valenzzustand des Elementes ist (Koopman'sches Theorem). Damit ist die Peakintensität proportional zu der Anzahl der Atome in einer Probe.

In der Praxis rechnet man nur mit den relativen statt mit den absoluten Intensitäten. Durch die relative Betrachtung bekommt man eine vereinfachte Gleichung für die Signalintensitäten I_A (1. 5.).

$$I_A = \sigma_A \cdot N_A \cdot \lambda_A(E_A) \cdot T(E_A) \cdot \cos \theta \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-d_A}{\lambda_A \cdot \cos \theta}\right) \right) \quad (1. 5.)$$

σ_A - Wirkungsquerschnitt (Ionisierungswahrscheinlichkeit) der Atome

N_A - Teilchendichte

λ_A - Abschwächungslänge der Photoelektronen

$T(E_A)$ – Transmission des Energieanalysators

Θ – Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Analysatorachse

d_A – Dicke der vermessenen Schicht

Der Wirkungsquerschnitt σ_A und die Abschwächungslänge λ_A sind element- und energieabhängig. Der Wirkungsquerschnitt stellt die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Atome dar. Als Abschwächungslänge oder mittlere freie Weglänge bezeichnet man den Weg, den das Elektron zurücklegt, bevor es zu einem inelastischen Stoß kommt.

Wenn elektromagnetische Strahlung durch ein Medium tritt, nimmt ihre Intensität ab. Betrachtet man als Beispiel eine Lösung von einem absorbierenden Stoff, so hängt die Absorption von der durchstrahlten Schichtdicke, der Konzentration und der Absorptionskonstanten des gelösten Stoffes ab (*Lambert-Beer'sches Gesetz*).

$$I_A = I_A^0 \cdot \exp(-kcd) \quad (1. 6.)$$

I_A – Intensität nach der Transmission

I_A^0 – Intensität vor der Transmission

k – Absorptionskonstante des Mediums

c – Konzentration (bei Lösungen)

d – Schichtdicke des Mediums

Die Abschwächung der Photoelektronen auf ihrem Weg durch den Festkörper folgt ebenfalls einer exponentiellen Abhängigkeit. Deshalb läßt sich das *Lambert-Beer'sche* Gesetz auf die Photoelektronen-Abschwächung übertragen und man erhält den folgenden Ausdruck:

$$I_A = I_A^0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (1. 7.)$$

Wobei gilt

$$I_A^0 = \sigma_A \cdot N_A \cdot \lambda_A(E_A) \quad (1.8.)$$

I_A^0 steht hier für die Signalintensität einer „unendlich“ dicken Referenzprobe und d für die Dicke der abschwächenden Schicht. Bei allen gemessenen Spektren in dieser Arbeit betrug θ immer 0° und deshalb ist bei den folgenden Ausdrücken $\cos\theta=1$.

So ergibt sich für die Bestimmung der Schichtdicke einer organischen Schicht auf Gold folgende Gleichung:

$$d = \lambda \ln \frac{I_{ref}}{I_{pr}} \quad (1.9.)$$

Die Schichtdicke wurde über die Abschwächung des Gold-Signals bestimmt, wobei I_{ref} die Intensität des Au4f-Signals von einem reinen Goldsubstrat ist und I_{pr} die Intensität des Gold-Signals von der Probe, wo auf dem Substrat eine organische Schicht adsorbiert ist.

Es existieren zwei Modelle, die bei der Analyse von auf Oberflächen adsorbierten Filmen verwendet werden. Bei dem *Schichtmodell* geht man von einer streng geordneten Schicht mit festgelegter Anordnung der Moleküle aus. Für das stöchiometrische Verhältnis einer Schicht A zu einer darunter liegenden Schicht B gilt folgende Gleichung⁷³:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a}{I_b} \cdot \frac{\sigma_a}{\sigma_b} \cdot \frac{d_a}{\lambda_a} \cdot \frac{\exp(-d_a / \lambda_b)}{1 - \exp(-d_a / \lambda_a)} \quad (1.10.)$$

Diese Gleichung wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits für die Bestimmung der stöchiometrischen Verhältnisse in aromatischen Schichten verwendet.

Bei ungeordneten und unbekanntem Systemen wird das *statistische Modell* benutzt, bei dem von einer statistischen und homogenen Verteilung zweier Elemente auf einem Substrat ausgegangen wird:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{I_a}{I_b} \cdot \frac{\sigma_a}{\sigma_b} \cdot \frac{\lambda_b}{\lambda_a} \quad (1.11.)$$

1. 3. 2. 6.: Experimentelles

Die XPS-Spektren wurden an einem MAX 200-Spektrometer der Firma Leybold-Heraeus aufgenommen. Als Quelle für die Röntgenstrahlung diente eine Aluminiumanode. Die Energie der K_{α} -Linie beträgt 1486.6 eV⁷⁰.

Um vergleichbare Werte für die qualitative und quantitative Analyse zu erhalten, muss eine bestimmte Auswertungsprozedur durchgeführt werden.

Die XPS-Rohdaten müssen zuerst bezüglich der apparativen Gegebenheiten des Spektrometers normiert werden, damit sie auch mit Spektren von anderen Spektrometern verglichen werden können. Das erhaltene Spektrum wird durch ein Normspektrum geteilt⁷⁴. Daneben müssen die Peakpositionen korrigiert werden. Alle Spektren in dieser Arbeit wurden so verschoben, dass das Signal von $Au4f_{7/2}$ bei 84.0 eV erscheint⁷⁵.

Die Menge eines Elements auf einer Oberfläche wird durch das Flächenintegral seines Signals bestimmt. Die Signalanpassung in dieser Arbeit wurde mit Hilfe einer Voigt-Funktion durchgeführt, die einem Gauß- zu Lorentz-Verhältnis von 4:1 entspricht⁷⁶. An das $Au4f_{7/2}$ - und das $Au4f_{5/2}$ -Dublett wurden Funktionen so angepasst, dass die Intensitätsverhältnisse 4:3 und der Abstand zwischen den Peaks 3.67 eV betragen. An das $S2p_{1/2}$ und $S2p_{3/2}$ -Dublett wurden analog Funktionen mit zwei Peaks mit 1.18 eV Abstand und Intensitätsverhältnis 1:2 angepasst.

Die Signalintensitäten im XPS-Spektrum hängen von den Wirkungsquerschnitten σ und der Abschwächungslänge λ ab. (Gleichung 1. 10.) Die absoluten Intensitäten müssen durch die Wirkungsquerschnitte dividiert werden, damit man die so erhaltenen relativen Intensitäten direkt mit einander vergleichen kann. Für die Abschwächungslängen bei aliphatischen und aromatischen Systemen findet man in der Literatur unterschiedliche Werte^{77,78,79,80}. Außerdem werden an manchen Stellen auch für aromatische Systeme die aliphatischen Abschwächungslängen benutzt^{78,79}. Diese Unterschiede können damit erklärt werden, dass die Abschwächungslänge nicht nur von der Energie der Photoelektronen, sondern auch von apparativen Gegebenheiten abhängt. In unserer Arbeitsgruppe wurden die Abschwächungslängen von Alkanthiolen und aromatischen Thiolen von V. Stadler anhand von MC12, MC16, MC18, MC22 bzw. Anthrazen-2-thiol, Biphelyl-4-thiol, Thiophenol und Terphenylthiol bestimmt⁷³.

Orbital	O1s	N1s	C1s	S2p	Si2p	Au4f
σ (rel. E.)	0.040	0.025	0.013	0.022	0.011	0.2511
λ (Å) aliphatische Thiole	20.3	21.5	24.0	29.8	35.2	36.9
λ (Å) aromatische Thiole	19.3	21.2	23.8	27.7	30.3	31.1

Tabelle 1. 2.: Wirkungsquerschnitte⁸¹ σ und Abschwächungslängen⁷³ λ für die untersuchten Signale, gültig für eine Aluminiumanode

Wenn man als Abschwächungslänge $\lambda=31.1$ Å für die Berechnung der Schichtdicke durch XPS nimmt, erhält man bei allen aromatischen Monoschichten auf Gold (HMBP, MMBP, MBP) zu niedrige XPS-Schichtdicken im Vergleich zu den Soll-Schichtdicken und zu den mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken. Die gleiche Tendenz wurde auch von A. Liebich⁸² bei der Bestimmung der Schichtdicken von ω -(4'-Methyl-biphenyl-4-yl)-alkanthiolen beobachtet. Als optimale Abschwächungslänge bei BP-C1, dem Molekül mit dem kleinsten aliphatischen Teil von nur einer Methylengruppe, wurde 35.7 Å berechnet.

In dieser Arbeit wurde als Abschwächungslänge des Au4f-Signals bei den aromatische Filmen 35 Å angenommen.

1. 3. 3.: Ellipsometrie

1. 3. 3. 1.: Das Prinzip

Die Ellipsometrie ist eine optische Methode, mit deren Hilfe Schichtdicken von dünnen organischen Filmen im Bereich von 1-1000 nm bestimmt werden können^{83,84}. Man strahlt mit Licht bekannter Polarisation (üblicherweise linear polarisiertes Licht) auf die Oberfläche, das Licht wird reflektiert und dabei ändern sich die Polarisation und die Intensität des Strahls. Diese Änderung wird gemessen. Das reflektierte Licht ist im Allgemeinen elliptisch polarisiert, woher auch der Name der Methode kommt. Wenn die Brechungsindices der Oberfläche und der Schicht auf der Oberfläche bekannt sind, lassen sich daraus die Schichtdicken berechnen.

Elektromagnetische Strahlung besteht aus einem oszillierenden elektrischen und magnetischen Feld, wobei diese Komponenten senkrecht zueinander stehen. Bei linear polarisiertem Licht schwingen x- und y-Komponente des elektrischen Feldes in gleicher Phase und der sich daraus ergebende elektrische Feldvektor E liegt in einer festen Polarisationsebene. Im Fall von elliptischer Polarisation schwingen die x- und y-Komponente mit einer Phasenverschiebung. Daraus folgt, dass sich der Feldvektor auf einer elliptischen Bahn bewegt.

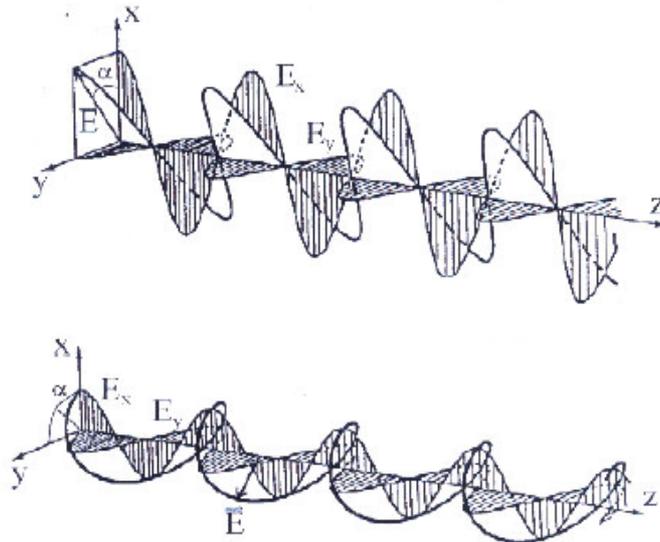


Abbildung 1. 9.: Linear und elliptisch polarisiertes Licht⁸⁵

Das Grundprinzip der Ellipsometrie funktioniert wie folgt: Linear polarisiertes Licht fällt unter einem Winkel auf die Probe. Dort wird es reflektiert und in der Regel elliptisch polarisiert. Der Grund dafür ist, dass die senkrechte Komponente (bezüglich der Einfallsebene) E_s und die parallele Komponente E_p des elektrischen Feldes verschieden stark in ihren Amplituden abgeschwächt werden und unterschiedliche Phasenverschiebung erfahren. Es entsteht eine Phasendifferenz und somit im Allgemeinen elliptisch polarisiertes Licht.

Das Verhalten von Licht an einer Grenzfläche kann man mit Hilfe der komplexen Brechungsindizes N (welche Materialkonstanten sind) der beiden Phasen an der Grenzfläche berechnen.

$$N = n + ik \quad (1. 12.)$$

n wird ebenfalls als Brechungsindex bezeichnet und gibt das Verhältnis zwischen den Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichts im Vakuum und im entsprechenden Medium an.

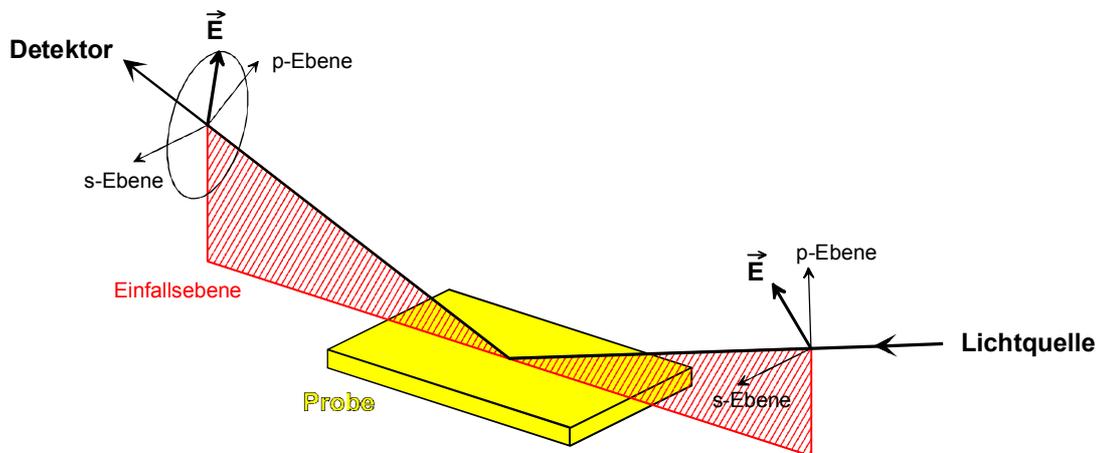


Abbildung 1. 10.: Elektrische Feldkomponenten E_s und E_p , die senkrecht beziehungsweise parallel zur Einfallsebene stehen

Für $i^2 = -1$ und k ist der Extinktionskoeffizient, der beschreibt, wie schnell die Intensität der elektrischen Welle im Material durch Absorption abnimmt (Lambert-Beer'sches Gesetz):

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi kz}{\lambda}\right) \quad (1. 13.)$$

$I(z)$ – Intensität nach
 I_0 – Intensität vor
 k – Extinktionskoeffizient
 z – Weglänge im Material
 λ – Wellenlänge

An einer Grenzfläche zweier Medien kann das Licht sowohl in dem ersten Medium reflektieren als auch in das zweite Medium eindringen. Es gilt dabei, dass der Einfallswinkel und der Ausfallwinkel gleich sind. Die Beziehung des Winkels des gebrochenen Strahls zum Einfallswinkel ist durch das Snellius'sche Gesetz gegeben:

$$N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 \quad (1.. 14.)$$

Das erste Medium ist in unserem Fall Luft, also der komplexe Brechungsindex $N=1$.

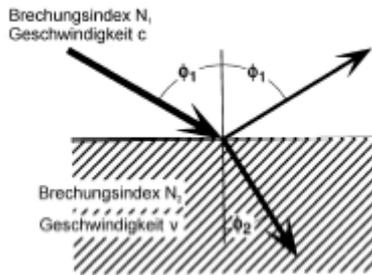


Abbildung 1. 12.: Reflexion und Brechung des Lichts an der Grenzfläche zweier Medien⁸⁶

Das Verhältnis der Amplituden aus reflektiertem und einfallendem Strahl an einer Grenzfläche kann man mit Hilfe der Fresnelreflektionskoeffizienten r_{12} berechnen. Sie ergeben sich aus den Grenzflächenbedingungen, die besagen, dass die Summen der magnetischen und der elektrischen Felder über und unter der Grenzfläche gleich sein müssen. Dabei müssen sich die s- und p-polarisierten Komponenten des elektrischen Felds ändern.

$$r_{12}^p = \frac{E_r^p}{E_0^p} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \quad \text{und} \quad r_{12}^s = \frac{E_r^s}{E_0^s} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2}. \quad (1. 15.)$$

E_0 ist die Amplitude der einfallenden und E_r der reflektierten Welle.

An einer Grenzfläche mit einer Zwischenschicht, wie in unserem Fall, muss man zusätzlich die Intensität berücksichtigen, die nach Mehrfachreflexionen zwischen den beiden Grenzflächen zurückreflektiert wird (Abb. 1. 13.).

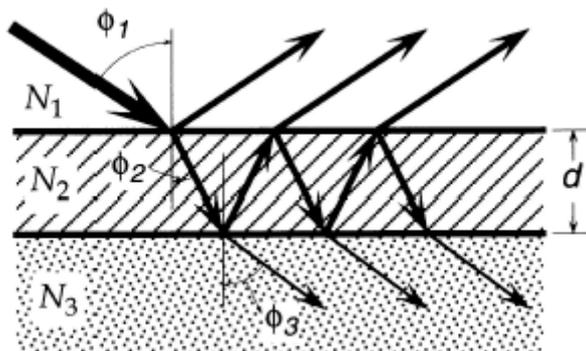


Abbildung 1. 13.: Reflexion und Transmission im Fall eines Systems mit drei optischen Medien⁸⁶

Für die totalen Reflexionskoeffizienten R , die das Verhältnis der Amplituden beschreiben, ergibt sich:

$$R^p = \frac{E_r^p}{E_0^p} = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-i2\beta}} \quad \text{und} \quad R^s = \frac{E_r^s}{E_0^s} = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-i2\beta}}$$

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) N_2 \cos \phi_2 \quad (1.16.)$$

2β ist der Phasenunterschied zwischen einer Welle, die den Film einmal von der oberen zur unteren Grenzfläche und wieder zurück durchlaufen hat, zu einer Welle, die direkt an der oberen Grenzfläche reflektiert wurde.

Um die Reflektivität \mathbb{R} (das Verhältnis von reflektierter und eingestrahelter Intensität) zu berechnen, muss man das Betragsquadrat der beiden elektrischen Felder bilden.

$$\mathbb{R}^p = |R^p|^2 \quad \mathbb{R}^s = |R^s|^2$$

Aus dem Verhältnis der Beträge lässt sich ein Wert Ψ definieren, der eine Meßgröße für die Ellipsometrie darstellt.

$$\tan \psi = \left| \frac{R^p}{R^s} \right| \quad (1.17.)$$

Die Phasenverschiebung Δ auf Grund der Reflexion beträgt $\Delta = \delta_1 - \delta_2$.

δ_1 ist die Phasenverschiebung zwischen der parallelen und der senkrechten Komponente der elektrischen Welle vor dem Einfall auf die Oberfläche. Da sie sich in einem isotropen Medium befindet, stehen sie in einer festen Phasenverschiebung δ_1 zueinander. Wegen den unterschiedlichen Kontinuitätsbedingungen für parallele und senkrechte Feldkomponenten (nach den Maxwell'schen Gleichungen) verschieben sie sich unterschiedlich stark bei der Reflexion, so dass es nach der Reflexion zu einem Phasenunterschied δ_2 kommt.

Ψ und Δ sind die Werte, die ein Ellipsometer misst.

Wenn man die komplexe Zahl ρ als $\rho = \frac{R^p}{R^s}$ definiert,

dann erhält man daraus die fundamentale Gleichung der Ellipsometrie:

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} \quad \text{oder} \quad \tan \psi e^{i\Delta} = \frac{R^p}{R^s}$$

Aus der ellipsometrischen Messung ergibt sich also das Verhältnis von R^p zu R^s . So bleiben als Unbekannte der Einfallswinkel des Lichts, die Brechungsindices der optischen Medien und die Schichtdicke des Films.

Um den Einfallswinkel zu bestimmen, misst man einen Film mit bekannten Brechungsindices bei verschiedenen Wellenlängen. Mit dem bekannten

Einfallswinkel benötigt man zur Bestimmung der Filmschichtdicke noch die Brechungsindices des Films und des Substrats. Die optischen Konstanten des Goldsubstrats kann man vor der Beschichtung messen. Da Gold stark absorbiert, lassen sich die darunter liegenden Schichten, wie der zur Adhäsionsverbesserung eingesetzte Titanfilm und das Siliziumsubstrat, vernachlässigen und man kann von einem einfachen Zweischichtmodell ausgehen. Um die Dicke einer Adsorbatschicht zu bestimmen, wird an den gemessenen Verlauf von Ψ und Δ mit Hilfe des Cauchy-Schicht-Modells (dünner, transparenter Film ohne Absorption der Strahlung im betrachteten Spektralbereich) eine Kurve angepasst⁸⁶. Der Brechungsindex n des Films, der von der Wellenlänge λ abhängt, lässt sich wie folgt berechnen:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}, \lambda [\text{m}] \quad (1. 18.)$$

Die optischen Konstanten A und B bezeichnet man als Cauchy-Parameter.

1. 3. 3. 2.: Experimentelles

Die Schichtdicken wurden an einem spektroskopischen Ellipsometer vom Typ M44 der Firma J. A. Woollam, Co. Inc, gemessen. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Bogenlampe, die polychromatisches Licht ausstrahlt. Der Einfallswinkel wurde durch eine Referenz-Messung an einem oxidierten Siliziumwafer bestimmt und betrug ca. 75° für alle Messungen. Es wurde ein Cauchy-Modell verwendet um die optischen Eigenschaften der organischen Schicht zu beschreiben.

In diesem Cauchy-Schicht-Modell ist $A=1.45$ und $B=0.01$. Daraus ergibt sich ein Brechungsindex von 1.475 bei $\lambda=632.8$ nm.

Die aus der Literatur bekannten Brechungsindices bei der gleichen Wellenlänge für Biphenylthiole⁸⁷ und Octadecyltrichlorsilanen^{88,89,90} sind 1.462 beziehungsweise 1.5. Um den Fehler bei der Schichtdicken-Bestimmung der Doppelschichten OTS/HMBP/Au, den man bei Verwenden des Brechungsindex von 1.475 macht, abzuschätzen, haben wir ein doppeltes Cauchy-Schicht-System ausprobiert (Au/Cauchy1/Chauchy2/Luft). Bei Cauchy1 wurde der Brechungsindex für Biphenylthiole eingegeben und die vor der OTS-Adsorption gemessene Schichtdicke festgelegt. Bei Cauchy2 wurde der Brechungsindex von OTS eingestellt. Die aus diesem Modell gegebene Schichtdicke unterscheidet sich nur um 0.6 Å von der Schichtdicke, die durch das Cauchy-Modell berechnet wurde. Dieser Wert ist kleiner als der experimentelle Fehler und kann vernachlässigt werden.

1. 3. 4.: Raster-Kraft-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM)

Die Rastkraftmikroskopie ist eine Methode zur Abbildung von Oberflächen, mit deren Hilfe es möglich ist, die Oberflächentopografie in atomarer Auflösung zu bestimmen⁹¹. Abbildung 1. 14. zeigt die Komponenten, aus denen ein Rasterkraftmikroskop aufgebaut ist. Die Oberfläche wird mit einer scharfen Spitze abgetastet, die einen Durchmesser von weniger als 100 Å aufweist. Die Spitze ist an einem Cantilever befestigt, der ca. 200 µm lang ist. Die Kräfte zwischen der Oberfläche und der Spitze bringen den Cantilever zum Verbiegen oder Auslenken. Diese Auslenkungen des Cantilevers werden vom Detektor als Funktion des Ortes, an dem die Spitze über die Probe gefahren wurde, gemessen. Mit Hilfe eines Computers werden die gemessenen Cantileverablenkungen in ein Bild umgewandelt, das die Oberflächentopographie der abgetasteten Fläche wiedergibt. Es können sowohl leitende als auch isolierende Proben und Halbleiter untersucht werden.

Die bedeutsamsten Kräfte, die zur Auslenkung des Cantilevers führen, sind die intermolekularen van der Waals-Kräfte zwischen den Atomen der Spitze und der Oberfläche sowie repulsive Kräfte aufgrund des Pauli'schen Ausschließungsprinzips. Zusammengefaßt können diese Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe mit einem Lennard-Jones-Potential beschrieben werden (Abb. 1. 15.). Eine sich annähernde Spitze wird zuerst von der Oberfläche angezogen und die Cantileverauslenkung erfolgt nach unten. Wenn aber die Spitze näher als der Gleichgewichtsabstand kommt, überwiegen die repulsiven Kräfte und die Spitze wird von der Oberfläche abgestoßen (anziehende Wechselwirkung $\sim 1/r^6$; abstoßende Wechselwirkung $\sim 1/r^{12}$). Der Cantilever verbiegt sich nach oben.

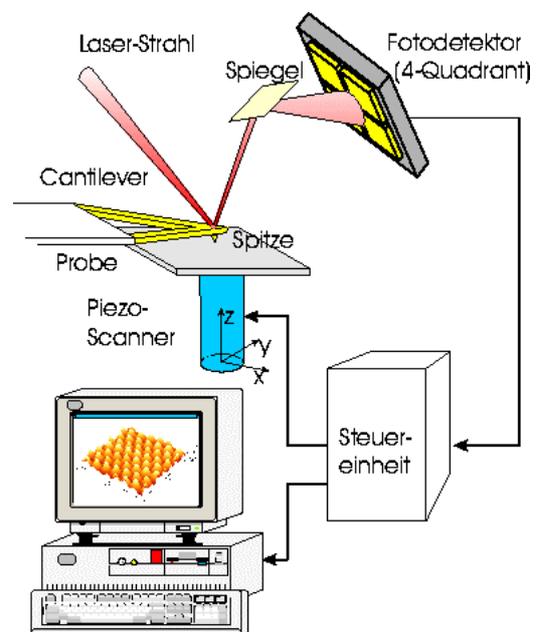


Abbildung 1. 14.: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops

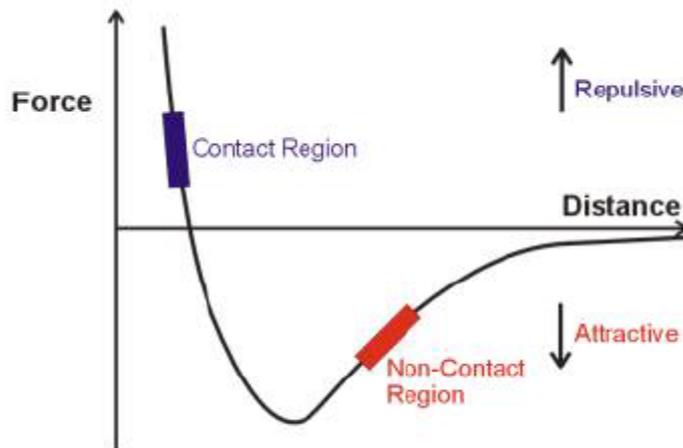


Abbildung:1. 15.: Van der Waals-Kräfte in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Spitze und Probe⁹²

Dieses unterschiedliche Verhalten benutzt man, um Proben in verschiedenen Messmodi zu untersuchen. Im so genannten Kontaktmodus (repulsiver Modus) berührt die Spitze die Probe. Die Spitze wird über der Oberfläche bewegt und es werden die repulsiven Kräfte gemessen. Der Nachteil ist, dass diese Messmode nur für feste Oberflächen geeignet ist, da sonst die Oberfläche und/oder die Spitze durch den Kontakt zerstört werden können. Im Non-Kontaktmodus (attraktiver Modus) „schwebt“ die Spitze in einem Abstand von 5-10 nm über der Probenoberfläche und registriert dort die attraktiven Kräfte. Die Vorteile sind, dass man auch weiche und empfindliche Oberflächen messen kann. Der Nachteil ist, dass die wirkenden Kräfte relativ schwach sind und damit die Auslenkung des Cantilevers nur gering ist. Das führt dazu, dass die Auflösung geringer ist als beim Kontaktmodus. Das macht diese Methode anfälliger für störende Wechselwirkungen wie Meniskuskräfte durch einen Flüssigkeitsfilm oder adsorbierte Gase, die die van der Waals-Kräfte der Oberfläche abschirmen.

1. 3. 5.: Kontaktwinkelmessungen

1. 2. 5. 1.: Das Prinzip

Als Kontaktwinkel wird der Winkel bezeichnet, den ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche eines Feststoffs zu dieser Oberfläche bildet (Abbildung (1. 16.)). Die Größe des Kontaktwinkels hängt von der Wechselwirkung zwischen den beiden

Stoffen ab. Je geringer diese Wechselwirkung ist desto größer wird der Kontaktwinkel.

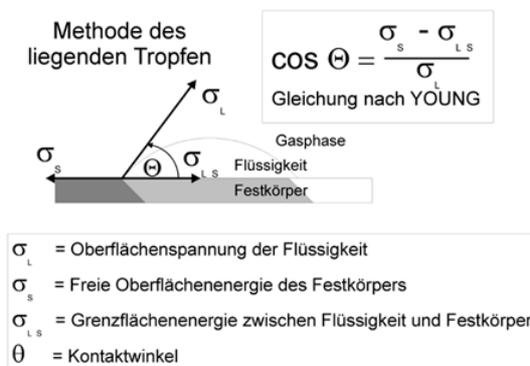


Abbildung 1. 16.: *Kontaktwinkel eines liegenden Tropfen* ⁹³

Quantitativ ergibt sich der Kontaktwinkel aus der Young'schen Gleichung, die die Oberflächenspannungen zwischen den drei Grenzflächen flüssig-fest, flüssig-gasförmig und gasförmig-fest:

Über die Messung des Kontaktwinkels kann man demzufolge bestimmte Eigenschaften der Oberfläche, wie z.B. die Benetzbarkeit und damit die chemische Zusammensetzung^{94,95}, bestimmen. Wenn Wasser als Flüssigkeit verwendet wird, bezeichnet man Oberflächen mit geringeren Kontaktwinkeln als hydrophil und solche mit einem Kontaktwinkel um 90° als hydrophob. Hydrophile Endgruppen wie Hydroxyl- Carboxyl- und Aminogruppen führen zu hydrophilen Oberflächen, die von Wasser benetzt werden, während hydrophobe Endgruppen wie Methyl- oder Trifluoromethylgruppen die polaren Flüssigkeiten abweisen.

1. 3. 5. 2.: Experimentelles

Die Kontaktwinkelmessungen in dieser Arbeit wurden mit einem Kontaktwinkelgerät der Firma Krüss bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wird einen Wassertropfen (destilliertes Wasser) mit konstantem Volumen auf eine horizontal liegende Oberfläche aufgebracht^{96,97}. Dafür wird eine Mikroliterspritze mit einer feinen Nadel verwendet. Man setzt einen Tropfen auf der Oberfläche ab und mit Hilfe einer beweglichen Skala wird eine Tangente an den Tropfen angelegt. Bei diesem Verfahren wird der Kontaktwinkel direkt abgelesen und die Messgenauigkeit liegt bei etwa ±(1-2)°.

1. 3. 6.: Vibrations-Summenfrequenzspektroskopie (SFG)

1. 3. 6. 1.: Das Prinzip

Bei der Summenfrequenzspektroskopie es handelt sich um einen Effekt, bei dem zwei Photonen eines Laserstrahls miteinander wechselwirken und ein Photon mit der halben Wellenlänge erzeugt wird. Auf diese Weise ist es möglich Laserlicht in Bereichen kurzer Wellenlängen zu erzeugen, die sonst nicht zugänglich wären.

Wenn das Licht mit der Materie wechselwirkt, verursachen die Photonen eine Ladungsverschiebung in den einzelnen Molekülen, deren Dipolmoment μ sich nach folgender Gleichung verändert:

$$\mu = \sigma E$$

α – Polarisierbarkeit des Moleküls

E – elektrische Feldstärke des Lichts

Es wird angenommen, dass sich die Elektronen in einem parabelförmigen Potential (harmonischer Oszillator) befinden. Dabei ist die Polarisation P der Materie in erster Näherung proportional zum elektrischen Feld E des eingestrahlt Licht (lineare Optik). Die Proportionalitätskonstante χ nennt man lineare Polarisierbarkeit.

$$P = \chi^{(1)} E$$

Wenn man aber Licht mit hoher Intensität benutzt, ist der Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem elektrischen Feld nicht mehr linear (nichtlineare Optik). Bei den hohen Feldstärken des Lasers können die Auslenkungen der Elektronen so groß werden, dass diese anharmonische Schwingungen vollführen. Die Polarisation P ist nicht mehr linear von dem elektrischen Feld abhängig. Sie lässt sich als Funktion des elektrischen Feldes nach folgender Gleichung beschreiben:

$$P(E) = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots$$

Die Elektronen emittieren nicht nur Lichtwelle mit der gleichen Wellenlänge, wie es im Fall des harmonischen Oszillators wäre, sondern auch Licht bei anderen Wellenlängen. Die emittierte Lichtwelle setzt sich aus einem statischen

elektrischen Feld, Licht der ursprünglichen Frequenz und Licht mit der doppelten Frequenz zusammen.

Der für die SFG-Experimente wichtige zweite Term $\chi^{(2)}$ enthält die Proportionalitätskonstante und wird Suszeptibilität zweiter Ordnung genannt. Er ist dafür verantwortlich, dass zwei Photonen gleicher oder unterschiedlicher Wellenlänge miteinander wechselwirken können und ein Photon einer resultierenden, dritten Wellenlänge bei der Summe der beiden Einzelfrequenzen erzeugen (Summenfrequenzerzeugung, engl. sum frequency generation, SFG). Durch Mischen zweier Wellen (ω_1 und ω_2) bekommt man ein statistisches elektrisches Feld, zwei Wellen mit der doppelten Frequenz ($2\omega_1$ und $2\omega_2$) und die Wellen mit der Summenfrequenz ($\omega_1+\omega_2$) und der Differenzfrequenz ($\omega_1-\omega_2$).

Der Tensor $\chi^{(2)}$ ist eine Materialeigenschaft und verschwindet in inversionssymmetrischen Materialien. Dort kann keine Polarisation bei der Summenfrequenz und damit auch kein SFG-Signal erzeugt werden. Frequenzverdopplung im Volumen tritt bei Kristallen mit Inversionszentrum nicht auf, also auch nicht bei polykristallinen oder bei isotropen Medien (Glas).

An einer Grenzfläche zwischen zwei inversionssymmetrischen Medien ist die Inversionssymmetrie allerdings gebrochen, so daß im Grenzflächenbereich ein SFG-Signal entstehen kann. Dies bedeutet, dass SFG eine außerordentliche grenzflächensensitive Methode ist und sich daher insbesondere für die Untersuchung ultradünner Schichten eignet.

1. 3. 6. 2.: Experimentelles

In dieser Arbeit wurde die Summenfrequenzerzeugung (SFG) für die Untersuchung der Ordnung in selbstaggregierenden Monolagen verwendet.

Die Grenzfläche zwischen einem Adsorbat-Metallsystem und einer isotropen Umgebung weist drei Beiträge zum Spektrum auf. Der Substratbeitrag, der von dem Symmetriebruch an der Substratoberfläche hervorgerufen ist, erzeugt ein über weite Frequenzbereiche konstantes Signal. Der Wechselwirkungsbeitrag, der die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat beschreibt, hängt von der Bedeckung ab. Da in dieser Arbeit ausschließlich SFG-Messungen an dichtgepackten Filmen durchgeführt wurden, ist dieser Beitrag als konstant anzusehen. Im Fall der IR-vis SFG besteht der Adsorbatbeitrag aus Molekülvibrationen. In unserem Fall von Octadecyltrichlorsilan auf einer Modelloberfläche aus Hydroxymercaptobiphenylen sind dies die symmetrischen und asymmetrischen Methyl- und Methylenstrettschwingungen. Wenn die Ketten eine all-trans Konformation annehmen, bilden die CH_2 -Gruppen ein zentrosymmetrisches Medium, das kein Signal im Spektrum erzeugt. Im

Gegensatz dazu ist die Inversionssymmetrie bei den Methylgruppen an der Grenzfläche zur Luft gebrochen, was zur Erzeugung eines Signals führt. Im Spektrum eines gutgeordneten Octadecyltrichlorsilan-Films sind also nur die Endgruppenresonanzen zu beobachten.

2. Experimenteller Teil

2. 1. Präparation der Proben

2. 1. 2.: Präparation der Substrate

Die Silizium- und Glimmer-Substrate wurden von Georg Albert in einer Ultrahochvakuumanlage der Firma PVD-Beschichtungen bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bedampft. Die verwendeten Si(100)-Wafer wurden mit 5 nm Titan als Haftvermittler und direkt danach mit 100 nm Gold bedampft. Die auf diese Weise hergestellten Goldfilme weisen überwiegend eine (111)-Orientierung der polykristallinen Oberfläche auf⁹⁸ und bestehen aus ca. 5 nm großen Clustern.

Das zweite Substrat, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, ist Glimmer. Glimmer wurde von der Firma Structure Probe, Inc. and SPI Supplies bezogen. Die 25x25 mm großen Glimmer-Stücke wurden vor der Bedampfung gespalten, um eine saubere Oberfläche zu bekommen. Im Anschluss wurden sie mit 300 nm Gold bedampft und danach in einer Erdgasflamme aufgeschmolzen. So bekommt man eine Goldoberfläche mit großen flachen Terrassen im Mikrometerbereich. Der Nachteil ist, dass man keinen Haftvermittler benutzen darf, da sich dieser bei höheren Temperaturen mit Gold vermischen würde. Deswegen wurde bei diesem Verfahren ohne Haftvermittler gearbeitet. Dafür wurde aber ein dickerer Goldfilm aufgedampft, der auch ohne Haftvermittler an der Oberfläche hält.

Im Falle der Siliziumsubstrate sind keine Einflüsse weder vom Haftvermittler noch vom Siliziumträger zu erwarten, wenn der Goldfilm dicker als 30 nm ist.⁹⁹

Da bei Lagerung an Luft Verunreinigungen adsorbieren können, wurden die bedampften Substrate unter Argon gelagert. Um leichte Schwankungen in den physikalischen unterschiedlicher Wafer bei den quantitativen Auswertungen zu vermeiden, wurden für Experimente, die direkt miteinander verglichen wurden, Substrate aus einem einzigen Wafer benutzt.

2. 1. 2.: Präparation der selbstaggregierenden Monolagen

Die mit Gold bedampften Substrate wurden vor Einlegen in die Lösung mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Zur Herstellung der Mercaptobiphenyl-Monoschichten wurden die Goldoberflächen in eine 100 μ M frisch präparierte ethanolische Lösung 72 h unter Stickstoffatmosphäre eingelegt. Die Lösung wurde in einem 50 ml

Schraubdeckelglas angesetzt. Nach dem Herausholen wurden die Proben mit Ethanol abgespült und danach 20 min im Ultraschallbad gereinigt, um physisorbierte Moleküle von der Oberfläche zu lösen. Im Anschluss daran wurden die Proben nochmals mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Bis zu den Messungen wurden die Proben unter Argon gelagert.

Ein Präparationsschema für die Doppelschichten OTS/HMBP/Au ist in Abbildung 2. 1. dargestellt.

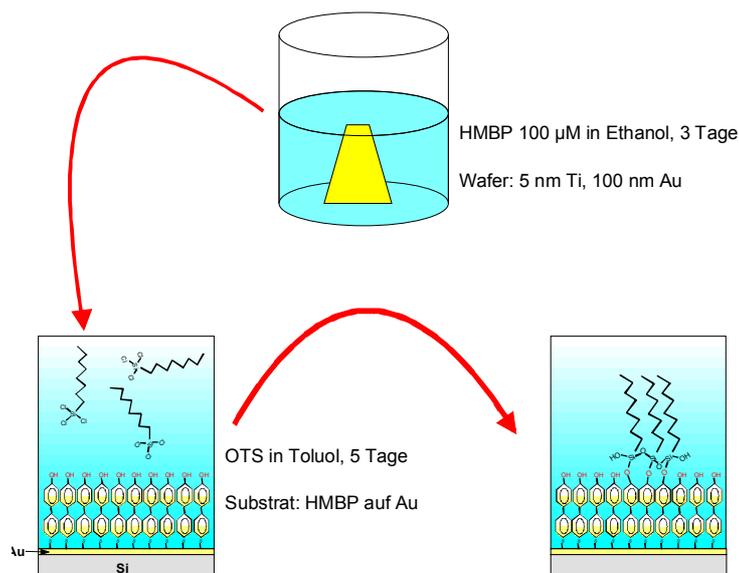


Abbildung 2. 1.: Präparationsschema für die Doppelschichten aus OTS/HMBP/Au

Für den zweiten Schritt, die OTS-Adsorption, wurden die Proben in zwei Teile zerlegt. Die eine Hälfte wurde benutzt, um den Biphenylfilm mit unterschiedlichen oberflächenanalytischen Methoden zu untersuchen. Die andere Hälfte wurde in einen Schlenk-Kolben gegeben, der als Reaktionsgefäß für die Adsorption des OTS diente. Der Schlenk-Kolben wurde 1 h unter einem Druck von 10^{-2} mbar evakuiert, um Luftkontaminationen bzw. Sauerstoff zu entfernen. Im Anschluß daran wurde der Kolben an Stickstoff angeschlossen, um wieder Atmosphärendruck im Reaktionsgefäß zu erreichen. Unter kontinuierlichem Stickstoffgegenstrom wurde zuerst das Lösungsmittel und dann OTS zugegeben. Es wurden immer dehydratisierte Lösungsmittel mit einem Wassergehalt kleiner als 0.005 % (<5 mg /100ml) benutzt, die über Molekularsieb eingelegt wurden. Es muss betont werden, dass dieser Wassergehalt in der Lösung ausreichend ist, um dichtgepackte OTS-Monoschichten zu erhalten³⁵.

Nach der Entnahme wurden die Wafer jeweils 20 min mit dem Lösungsmittel und mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Proben im Stickstoffstrom getrocknet und unter Argon gelagert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3. 1.: Herstellung und Charakterisierung von 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenyl-Oberflächen

3. 1. 1.: Allgemeine Eigenschaften der 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenyl-Oberflächen

In diesem Kapitel werden zunächst die aus der Literatur bekannten Eigenschaften der Monoschichten von 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenylen auf Au (111) zusammengefasst. Die ausführlichsten Untersuchungen solcher Monoschichten wurden von Ulman und Mitarbeitern veröffentlicht. Sie zeigen, dass diese Moleküle auf Au (111) gut geordnete SAMs bilden^{100,101,102,103}. Ihre Vorteile bestehen zum einen in der Rigidität ihrer Volumengruppe sowie der Konjugation des adsorbierenden Thiolats mit dem 4'-Substituenten über das starre Biphenyl- π -System. Diese Konjugation beeinflusst die Acidität des Thiol-Prottons und macht das Thiolat zu einem weichen oder harten Liganden. Der starre Charakter der Biphenyle resultiert in einem Dipolmoment, das sowohl die Adsorptionskinetik als auch die Gleichgewichtstruktur der gemischten SAMs beeinflusst.

In einer Studie über mehrere unterschiedlich substituierte Mercaptobiphenyl-Monoschichten wird berichtet¹⁰², dass die Adsorptionskinetik stark vom Dipolmoment des Moleküls abhängt. Die schnellste Adsorption weist das unpolare 1,4-Dimercaptobiphenyl auf. Wenn aber eine Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorgruppe angebracht wird (CH_3 oder CF_3), findet die Adsorption, vermutlich wegen der steigenden repulsiven Kräfte zwischen den Molekülen in der gebildeten Monoschicht, langsamer statt.

Infrarot-Studien deuten darauf hin, dass die Biphenylmoleküle in SAMs auf Gold einen nur kleinen Kippwinkel in Bezug auf die Oberfläche-Normale haben¹⁰⁴ ($\leq 15^\circ$). Ein Vergleich zwischen IR-Spektren von Mercaptobiphenylthiolen in KBr und von SAMs auf Gold zeigt eine deutliche Vereinfachung des SAM-Spektrums, die mit Hilfe der IR-Auswahlregeln auf Metall-Oberflächen durch eine senkrechte Orientierung der Biphenylmoleküle erklärt werden kann. Es wurde gezeigt¹⁰⁴, dass polare Mercaptobiphenyle (Elektronenakzeptor-Substituent), die aus einem polaren Lösungsmittel adsorbiert wurden, senkrecht zur Oberfläche orientiert sind und der Au-S-C-Winkel $\sim 180^\circ$ beträgt, was einer *sp*-Hybridisierung entspricht. Wenn ein unpolares Lösungsmittel wie Toluol verwendet wird, sind die Moleküle verkippt. Da man eine Monolage aus polaren Molekülen als eine

zweidimensionale Reihe von Dipolen ansehen kann, könnte die Abwesenheit der stabilisierenden Wechselwirkung des polaren Lösungsmittels zu einem zweiten Stabilisierungsmechanismus, nämlich zur Verkippung der Moleküle, führen. Durch diese Umorientierung reduziert sich die Polarität der Monoschicht. Theoretische Berechnungen zeigen¹⁰⁵, dass die Energiedifferenz zwischen sp - und sp^3 -Hybridisierung (der Winkel bei sp^3 -Hybridisierung des Schwefels auf Gold Au-S-C $\sim 104^\circ$) des Schwefelatoms sehr klein ist (1.72 kJ/mol)¹⁰⁶. Das bedeutet, dass das Lösungsmittel die Änderung der Hybridisierung und somit den Winkel beeinflussen und in die Packungs- und Ordnungsprozesse in den SAMs teilnehmen könnte¹⁰⁴.

Bei den gemischten Mercaptobiphenyl-Monoschichten hängt die Endstruktur der Monoschicht von der dielektrischen Konstanten des Lösungsmittels, dem permanenten Dipolmoment der Moleküle, ihrer Adsorptions- und Desorptionskinetik und von ihren intermolekularen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ab. Ulman et al.¹⁰⁴ haben gemischte SAMs aus 4'-Trifluormethyl-4-mercaptobiphenyl (FMBP) und 4'-Methyl-4-mercaptobiphenyl (MMBP) untersucht. Die beiden Moleküle sind polar und ihre permanenten Dipolmomente sind einander entgegengerichtet, wobei das von MMBP dem Betrage nach kleiner ist. Demzufolge können diese gemischten SAMs als eine Monoschicht aus entgegengesetzt gerichteten Dipolen betrachtet werden. Die treibende Kraft für die Bildung von solchen gemischten SAMs ist vermutlich die Reduzierung der Wechselwirkungsenergie zwischen den Dipolen der adsorbierten Moleküle. FMBP adsorbiert bevorzugt bei einer Konzentration in Lösung von kleiner als 50 % sowohl aus Ethanol als auch aus Toluol. Eigentlich würde man erwarten, dass die polaren FMBP-Moleküle in Ethanol besser stabilisiert sind. MMBP adsorbiert und desorbiert schneller als FMBP und die bevorzugte Adsorption von FMBP wurde mit der bevorzugten Desorption von MMBP erklärt. Dieses bevorzugte Adsorptionsverhalten von FMBP ist stärker ausgeprägt, wenn Toluol als Lösungsmittel verwendet wird, was an der schwächeren Stabilisierung der polaren FMBP-Moleküle in Toluol liegt. Mit steigender FMBP-Konzentration beginnt MMBP bevorzugt zu adsorbieren, was mit den dominanter werdenden abstoßenden Kräften zwischen den polaren FMBP-Molekülen in der Monolage erklärt werden kann. Wenn Toluol als Lösungsmittel verwendet wird, beobachtet man ein Plateau in der Abhängigkeit der CF_3 -Oberflächenkonzentration von der CF_3 -Lösungskonzentration. Das bedeutet, dass die CF_3 -Oberflächenkonzentration trotz steigender CF_3 -Lösungskonzentration ungefähr gleich bleibt und dass eine signifikante treibende Kraft vorhanden ist, die die zwei Komponenten mit entgegengesetzten Dipolen in einem nahezu konstanten Verhältnis zur Mischung bringt. Die Struktur der gemischten SAMs wird von der Balance zwischen der Stabilisierung der Moleküle in der Lösung, ihren Desorptionskonstanten und der Stabilisierung der entstehenden polaren SAMs bestimmt. Diese Schlussfolgerung

wurde in einer Untersuchung gemischter SAMs aus FMBP und 4'-Methylthio-4-mercaptobiphenyl (MTMBP) gezogen. MTMBP ist ein praktisch unpolares Molekül, das eine größere Adsorptionskonstante und eine ähnliche Desorptionskonstante wie FMBP hat. Wie erwartet adsorbiert MTMBP bevorzugt (größere Adsorptionskonstante) und die bevorzugte Adsorption ist in Ethanol wegen des polaren Charakter des Lösungsmittels stärker ausgeprägt (FMBP ist im polaren Lösungsmittel besser stabilisiert).

Die Adsorption der Mercaptobiphenyle unterscheidet sich wesentlich vom entsprechenden Prozess bei Alkanthiolen^{107,108}. Die meisten Studien zeigen, dass die Adsorption der Alkanthiole auf Gold ein Mehrstufen-Prozess ist. Der erste Schritt, der die Adsorption der Kopfgruppen auf der Goldoberfläche beschreibt, ist schnell (2500-3000 L/mol s) und resultiert in 80-90 %-iger Bedeckung. Der folgende Schritt ist 3-4-mal langsamer als der erste und kann als Oberflächenkristallisationsprozess beschrieben werden, bei dem die Alkanthiole von einem ungeordneten Zustand in einen im idealen Fall zweidimensionalen Kristall übergehen¹⁰⁹. Der letzte Schritt umfasst die Reorganisation der Methyl-Endgruppen¹¹⁰. Die Mercaptobiphenyle dagegen sind starre Moleküle, die fast keine Konformationsfreiheit haben (mit Ausnahme des Twistwinkels), was eine leichte laterale Migration bei Raumtemperatur erlaubt, bevor die unumkehrbare Chemisorption stattfindet. Außerdem wird die Adsorptionskinetik sowohl von der Konjugation zwischen dem 4'-Substituenten und der Thiol-Gruppe als auch dem Dipolmoment des Moleküls beeinflusst.

Ulman et al.^{104, 108} haben die Abhängigkeit der Adsorptionskinetik von MMBP von der Lösungskonzentration untersucht und berichten, dass die maximale Bedeckung (der erste Schritt) erst nach ein paar Minuten erreicht wurde, was deutlich langsamer als die bekannte Adsorptionskinetik für n-Alkanthiole ist¹¹¹. Sie vergleichen durch eine QCM-Studie¹⁰⁴ (Quartz Crystal Microbalance) zwei verschiedene Adsorptionsmodelle, die Langmuir-Adsorptionskinetik und ein neues „Lattice-Gas“ Adsorptionsmodell, das eine chemisorbierte Monolage von wechselwirkenden Mercaptobiphenylen beschreibt. Sie haben Biphenylthiol-SAMs mit verschiedenen Endgruppen (Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Endgruppen) auf Gold untersucht. Die größte Abweichung von der Langmuir-Adsorptionskinetik tritt auf, wenn die substituierte Gruppe ein Elektronenakzeptor ist, weil sie das molekulare Dipolmoment erhöht. Eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen Adsorptionskinetik beobachtet man, wenn das neue Adsorptionsmodell verwendet wird, bei dem auch die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierenden Molekülen berücksichtigt werden.

Es ist zu erwarten, dass die Mercaptobiphenyl-SAMs wegen der aromatischen Benzolringe eine höhere freie Oberflächenenergie als die entsprechenden Alkanthiol-SAMs haben. Eine wichtige Rolle für die Benetzbarkeit spielt dabei die Kopplung zwischen der Oberflächengruppe und ihrem Effekt auf die

darunterliegenden Molekulardipole. Ein Beispiel dafür sind CH_3 - und CF_3 -terminierte Biphenyl-SAMs, die trotz der verschiedenen Endgruppen Oberflächen bilden, die den gleichen Wasser-Kontaktwinkel von 85° aufweisen. Dieser überraschen niedrige Wasser-Kontaktwinkel der CF_3 -terminierten SAMs ist auf das Dipolmoment der CF_3 -Mercaptobiphenyle zurückzuführen¹⁰⁰. Außerdem könnte auf Grund der Unterschiede in der Querschnittsgeometrie zwischen dem Biphenyl-Teil und dem Substituenten die benetzende Flüssigkeit in die Oberfläche eindringen, den Benzol-Ring erreichen und so eine zusätzliche Wechselwirkung verursachen. Der Kontaktwinkel von 4'-Hydroxy-4-mercaptobiphenyl-SAMs auf Gold beträgt beispielsweise 30° , während er bei hydroxyterminierten Alkanthiolen auf Gold kleiner als 15° ist, obwohl in beiden Fällen die Oberfläche über OH-Gruppen terminiert ist.

Untersuchungen der lateralen Struktur, die 4'-Methyl-4-mercaptobiphenyle auf Gold (111) bilden, sind bereits aus der Literatur bekannt. In einer detaillierten STM-Studie¹¹² (Scanning Tunneling Microscopy) wird von einer Serie unterschiedlicher Strukturen berichtet, die mit steigendem Bedeckungsgrad (zunehmende Einlegezeiten) durchlaufen werden. Bei Proben, die weniger als 4 min in der Biphenyl-Lösung eingetaucht waren, ist eine so genannte gestreifte Phase zu beobachten, die einer $(8 \times 2\sqrt{3})$ Struktur entspricht. Diese Anordnung ergibt eine durchschnittliche Fläche pro Molekül von 115 \AA^2 , die deutlich größer ist als die van der Waals Querschnittsfläche der Moleküle von 65 \AA^2 (der Durchmesser des Ringes beträgt 6.4 \AA und die Länge des Mercaptobiphenyls vom Schwefel bis zum Methyl C-Atom misst 10.37 \AA). Nach 3 Stunden Einlegezeit ist eine zweite gestreifte Phase zu beobachten, die einer $(5\sqrt{3} \times 4)$ Struktur entspricht, bei der die Fläche pro Molekül 72 \AA^2 beträgt. Für längere Einlegezeiten ist eine neue Phase zu sehen. STM-Daten, die von dieser Phase aufgenommen wurden, zeigen eine hexagonale $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ Elementarzelle. Bei noch längeren Einlegezeiten zeigen die STM-Bilder eine $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ Struktur, bei der die Elementarzelle $4.8 \times 10 \text{ \AA}$ groß ist und eine Zelle zwei Moleküle enthält, was eine Fläche von 21.6 \AA^2 pro Molekül ergibt. Diese Fläche entspricht genau der van der Waals Querschnittsfläche für ein Biphenylmolekül, das senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Bei Proben, die mit einer Einlegezeit von 17 Stunden präpariert wurden, beträgt der Abstand zwischen zwei Schwefelatomen 5 \AA , was einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Struktur entspricht.

Eine andere Studie¹¹³ mit Hilfe der Röntgen und Atomstrahlbeugung (X-ray diffraction (XRD) und low-energy atomic beam diffraction) bestätigt dieses Ergebnis und berichtet über zwei verschiedene Phasen, die sich durch ihre Dichte unterscheiden. In der Phase mit der niedrigeren Dichte stimmen die XRD-Spektren mit der $(8 \times 2\sqrt{3})$ Struktur überein und zeigen eine head-to-head Orientierung der Moleküle mit ihren Achsen nah zur Oberfläche, die eine Maximierung der Molekül-Substrat Wechselwirkungen erlaubt. Die Phase mit der

höheren Dichte zeigt eine koinzidente ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° Struktur mit einem Kippwinkel, der höchstens 19° beträgt.

Der $\sqrt{3}$ -Abstand beträgt im Falle von Au (111) 4.995 Å. Die Fläche pro Molekül in einer ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° Struktur beträgt 21.6 Å². Die Phenylringe haben eine Querschnittsfläche von 21.1 Å², was einem Kippwinkel von ca. 12° ergibt (Kippwinkel= $\cos^{-1}(21.1/21.6)$). Im Vergleich dazu haben n-Alkane eine Querschnittsfläche von 18.6 Å², was auf einem Kippwinkel von 31° führt.

Der kleinere Kippwinkel von MMBP resultiert daraus, dass die Moleküle nicht zu kippen brauchen, um ihre van der Waals-Wechselwirkungen zu maximieren, wenn der Abstand 5 Å beträgt. Kleine Anpassungen des Twistwinkels sollten dafür ausreichend sein. Der Twistwinkel bei den Biphenyl-Molekülen hängt wegen der kleinen Rotationsenergiebarriere (6kJ/mol) stark von der Umgebung ab¹¹⁴. Deswegen könnte durch bloße Rotation um den Twistwinkel die minimale Packungsenergie bei sonst fester Struktur von Molekül und Substrat erreicht werden.

3. 1. 2.: Optimierung der Filmbildung der 4'-substituierten-4-Mercaptobiphenyle. Oberflächenuntersuchung mit Hilfe von Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS

Damit Mercaptobiphenyl-Monoschichten als Modelloberfläche benutzt werden können, wurde eine Reihe von Experimenten gemacht mit dem Ziel, gut geordnete, homogene, reproduzierbare Monoschichten mit wohldefinierter Komposition herzustellen.

Es wurden die für die weiteren Untersuchungen wichtigen hydroxyterminierten Mercaptobiphenyl-SAMs (HMBP) sowie – als Referenzsystem – reine Mercaptobiphenyl-SAMs (MBP) auf Gold hergestellt. Dabei wurden die Einlegezeit und das Lösungsmittel variiert.

In der Literatur wurden verschiedene Lösungsmittel (Ethanol, Toluol, THF) und Lösungskonzentrationen für die Adsorption von 4-Mercaptobiphenyl auf Gold getestet^{102,115}. Um den Einfluss der Polarität des Lösungsmittels zu untersuchen, wurden die meistgebrauchten Lösungsmittel Ethanol (25.3 C/Vm) und Toluol (2.4 C/Vm) als zwei mögliche Lösungsmittel für MBP verwendet. Die HMBP-Monoschichten wurden aus Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration und für unterschiedliche Einlegezeiten präpariert. Anschließend wurden die Proben jeweils 20 min mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, mit Stickstoff trockengeblasen und bis zur weiteren Charakterisierung unter Stickstoff gelagert.

Die so hergestellten SAMs wurden mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IR-Spektroskopie untersucht.

Unseren Experimenten zufolge brauchen Mercaptobiphenyl-SAMs ca. 72 h, bis die Monoschichten die erwarteten Schichtdicken und Kontaktwinkel erreichen. Die unten präsentierten Daten stammen allesamt von Proben, welchen 72 h Reaktionszeit gewährt wurde.

Aus den Messungen der Schichtdicken und Kontaktwinkel ergeben sich folgende Werte:

	Schichtdicke Ellipsometrie (Å)	Kontaktwinkel (°)
MBP/Toluol 14µM	12.4	85
HMBP/Toluol 2µM	9.4	81
HMBP/Toluol 10µM	9.74	66
HMBP/Toluol 50µM	13.1	68
HMBP/Toluol 100µM	13.9	68
MBP/Ethanol 14µM	11.6	85
HMBP/Ethanol 2µM	12.9	53
HMBP/Ethanol 10µM	13.7	52
HMBP/Ethanol 50µM	13.3	32
HMBP/Ethanol 100µM	13.4	30

Tabelle 3. 1.: Schichtdicken und Kontaktwinkel für HMBP-SAMs adsorbiert aus Toluol und Ethanol bei variierten Lösungskonzentrationen

Die aus der Literatur bekannten Schichtdicken betragen 13 Å für HMBP-SAMs auf Gold und 14 Å für MBP-SAMs. Die entsprechenden Kontaktwinkelwerte betragen 30° für HMBP-SAMs und 73° für MBP-SAMs auf Gold¹⁰⁰.

Die gemessenen Schichtdicken (Tabelle 3. 1.) der Ethanol-Proben bei Lösungskonzentration höher als 2 µM entsprechen den Literaturdaten und deuten auf eine fast senkrechte Orientierung der Moleküle hin. Bei den Proben aus Toluol sind die Schichtdicken stärker von der Lösungskonzentration abhängig. Außerdem sind die Schichtdicken der Toluol-Filme insgesamt etwas niedriger im Vergleich zu den Proben, die aus Ethanol adsorbiert wurden. Eine mögliche Erklärung dafür könnte der unterschiedliche Kippwinkel der Moleküle sein, der von der Polarität des Lösungsmittels abhängt.

Einen wichtigen Hinweis auf den Kippwinkel der HMBP-Moleküle liefern die Kontaktwinkelwerte. Der Wasser-Kontaktwinkel sollte ziemlich sensibel auf das Verkippen des HMBP-Molekül reagieren, deren OH-Termini eine stark hydrophile Oberfläche bilden. Die Ethanol-Schichten erreichen die aus der Literatur bekannten Kontaktwinkel^{100, 103} erst bei einer Lösungskonzentration größer als 50 μM . Bei den Toluol-Filmen bleibt der Kontaktwinkel bei derselben und sogar bei höheren Konzentrationen fast doppelt so groß in Vergleich zu den Filmen, die aus Ethanol adsorbiert wurden. Für diesen deutlichen Unterschied ist entweder das Verkippen der Moleküle, worauf bereits die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen hindeuteten, oder der Einbau von Toluol-Molekülen in die HMBP-Monoschicht verantwortlich.

Um mehr Information über die mittlere Orientierung der Moleküle zu bekommen, wurden IR Spektren von MBP- und HMBP-Monoschichten auf Gold aus Ethanol und Toluol aufgenommen. Die MBP-IRRAS Spektren sind in Abbildung 3. 1. dargestellt.

Im niedrigen Wellenzahlen-Bereich beobachtet man drei charakteristische Schwingungen, zwei Deformationsschwingungen und eine Valenzschwingung des aromatischen Systems. Im Bereich der CH-Streckschwingungen sind bei 3035 cm^{-1} und 3063 cm^{-1} zwei aromatische Valenzschwingungen zu sehen. Die Zuordnung, Position und Orientierung der Resonanzen sind in Tabelle 3. 2. angegeben. Die zwei Schwingungen bei 1005 cm^{-1} und 1475 cm^{-1} im „Fingerprint“ Bereich haben ein Dipolmoment, das parallel zur Molekülachse und senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Auf Grund der IR-Auswahlregeln auf Metalloberflächen sollten sie bei einer Orientierung der Moleküle nah zur Normalen deutlich zu sehen sein.

Diese zwei Schwingungen treten im Spektrum der Ethanol-Probe auf, fehlen jedoch im Spektrum der Toluol-Probe. Dies deutet auf eine eher senkrechte Orientierung der Moleküle hin, die aus Ethanol als Lösungsmittel adsorbiert wurden. Ihre Abwesenheit im Toluol-Spektrum zeigt, dass die Moleküle vermutlich stärker verkippt sind, was auch mit den Kontaktwinkel- und Ellipsometrie-Ergebnissen übereinstimmt.

In Abbildung 3. 2. sind die HMBP-Spektren der aus Ethanol und Toluol bei verschiedenen Lösungskonzentrationen präparierten Proben dargestellt. Im „Fingerprint“ Bereich der HMBP-Spektren sieht man mehrere Banden, die auf Grund der durch die OH-Gruppe gebrochenen Symmetrie des HMBP-Moleküls auftauchen. Der durch den +M-Effekt hervorgerufene Transfer des freien Elektronenpaars des Oxidatoms in das Phenyl- π -System führt zur Stabilisierung der OH-Gruppe in der Biphenylebene und bricht dadurch die C_{2v} Symmetrie.

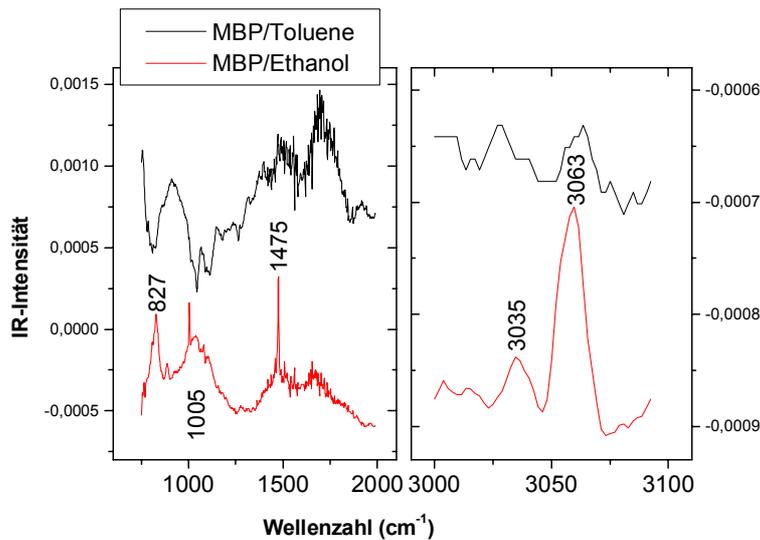


Abbildung 3. 1.: IR-Spektren von Mercaptobiphenylen (MBP) auf Gold adsorbiert aus Toluol und Ethanol

Peakposition	Orientierung des Dipolmoments	Schwingung
1175	4,4'- Achse	C-C aromatische Valenzschwingungen und C-H in- plane Deformationschwingungen
1282	4,4'- Achse	C-O Valenzschwingungen
1523	4,4'- Achse	C-C aromatische Deformationschwingungen
1615	4,4'- Achse	C-C aromatische Deformationschwingungen

Tabelle 3. 2.: Zuordnung der IR-Schwingungen in Spektrum von MBP auf Gold

Diese zusätzlichen Banden sind in Tabelle 3. 3. aufgelistet. Sie haben alle ein senkrecht zur Oberfläche orientiertes Dipolmoment und müssen bei Orientierung der Moleküle, die nah an der Normale liegen, stärker ausgeprägt sein.

Alle charakteristischen Banden sind in allen Spektren in Abb. 3. 3. präsent, aber man beobachtet wieder die Tendenz, dass die Peaks bei den Proben aus Ethanol sowie mit zunehmender Lösungskonzentration intensiver ausgeprägt sind.

Die Ellipsometrie-, Kontaktwinkel- und IRRAS-Ergebnisse stimmen gut miteinander überein und zeigen, dass dichtgepackte HMBP-Filme mit quasi normaler Orientierung der Moleküle hergestellt werden können, wenn Ethanol als Lösungsmittel verwendet wird. Die Konzentration der Lösung sollte dabei mindestens 100 μM betragen. Die Toluol-Proben zeigen IRRAS-Banden mit geringerer Intensität, was auf eine niedrigere Bedeckung und/oder größeren

Kippwinkel der Moleküle zurückzuführen ist. Das wurde auch von dem fast doppelt so großen Kontaktwinkel bestätigt. Die Schichtdicken von den HMBP-Monoschichten aus Ethanol und Toluol unterscheiden sich kaum, besonders bei einer Lösungskonzentration von 100 μM . Es muss dabei aber betont werden, dass eine Änderung des Kippwinkels von 0° auf 30° zu einem sehr geringeren Unterschied in der Schichtdicke von weniger als 2 \AA führt¹⁰².

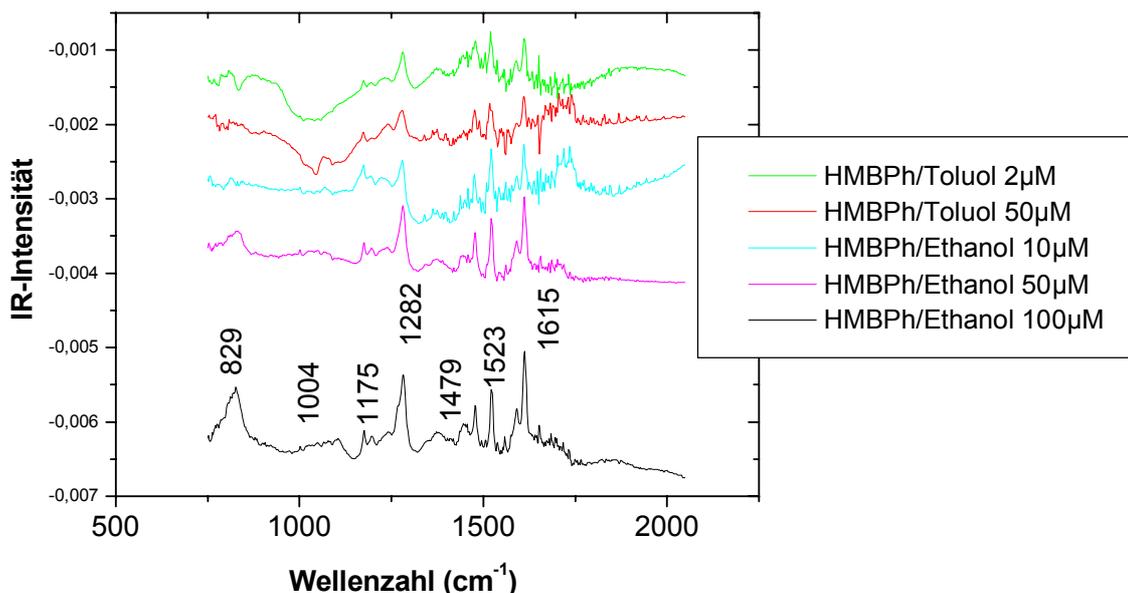


Abbildung 3. 2.: IR-Spektrum von HMBP auf Gold von Proben, die aus Ethanol und Toluol bei unterschiedlicher Lösungskonzentration adsorbiert wurden.

Peakposition	Orientierung des Dipolmoments	Schwingung
1175	4,4'- Achse	C-C aromatische Valenzschwingungen und C-H in- plane Deformationschwingungen
1282	4,4'- Achse	C-O Valenzschwingungen
1523	4,4'- Achse	C-C aromatische Deformationschwingungen
1615	4,4'- Achse	C-C aromatische Deformationschwingungen

Tabelle 3. 3.: Zuordnung der auf Grund der gebrochenen Molekülsymmetrie zusätzlich im Spektrum von HMBP/Au auftretenden IR-Banden

Diese quasi normale Orientierung der HMBP-Moleküle in der Monolage auf Gold bei Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel lässt sich durch die stabilisierende

Wechselwirkung mit dem polaren Lösungsmittel erklären. Es ist zu erwarten, dass ein polares Lösungsmittel eine polare Oberfläche mit einer hohen freien Oberflächenenergie stabilisieren sollte. In Abwesenheit der Stabilisierung durch das polare Lösungsmittel, wie im Falle von Toluol, bleibt den Molekülen nur, sich gegenseitig zu stabilisieren und auf diese Weise die freie Energie der Oberfläche zu reduzieren. Hiemit verbunden ist jedoch eine starke Verkippung der Moleküle zur Erhöhung des geometrischen Wechselwirkungsquerschnitts.

Anhand dieser Ergebnisse läßt sich eine Konzentration von 100 μM in Ethanol bei einer Reaktionsdauer von 72 Stunden als optimale Präparationsprozedur für ω -MBP-Monoschichten formulieren. Diese wurde im folgenden für alle Monoschichten auf Gold verwendet.

3. 1. 3.: Detaillierte spektroskopische Untersuchung der 4'-Mercaptobiphenyl-Modelloberfläche

3. 1. 3. 1.: Einleitung

Damit man 4'-Mercaptobiphenyl-Monoschichten als Modelloberfläche zur Untersuchung von Grenzflächenphänomenen verwenden kann, muss man ihre spektroskopischen Eigenschaften im Detail kennen. Dazu wurden HMBP-, MMBP- und MBP-Monoschichten mittels Ellipsometrie, Photoelektronenspektroskopie (XPS), Infrarotspektroskopie (IR) und „Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy“ (VSFG) analysiert. Diese experimentelle Untersuchung wurde durch eine Frequenzanalyse ergänzt, die auf *ab initio* Rechnungen basiert, welche die Zuordnung der verschiedenen Schwingungsbanden in optisch linearen und nichtlinearen Schwingungsspektren erlaubt.

3. 1. 3. 2.: Ab Initio Frequenzanalyse

Die Rechnungen, die in Zusammenarbeit mit Dr. Michael Himmelhaus erfolgten, wurden mit einem IBM RS/600 Prozessor und Programm Gaussian 98 durchgeführt¹¹⁶. Zur Visualisierung der Ergebnisse, die Zuordnung der Banden und die Bestimmung der dazugehörigen Übergangsdipolmomente wurde das Programm GaussView verwendet. Wir haben unterschiedliche Basissätze (6-31G, 6-31G(d), 6-31G+d, 6-31G(d, p), 6-311G(d, p)) verwendet und die Rechnungen auf verschiedenen Theorieebenen durchgeführt (Hartree-Fock (HF), Dichtefunktionalmethoden (BP86) und Möller-Plesset-Theorie (MP2)). Sehr wichtig für einen direkten Vergleich der Resultate ist die gleichartige Behandlung aller gerechneten Strukturen. Da die Rechnungen mancher Strukturen auf MP2 Ebene und anderer auf BP86 Ebene nicht durchführbar waren, haben wir uns auf die HF-Theorie zurückgezogen. Für eine Frequenzanalyse ist bei Verwendung der HF-Theorie der kritischste Punkt, den korrekten Skalierung-Faktor für die berechneten Frequenzen zu finden. Hier konnten wir jedoch auf die Ergebnisse von Scott und Radom¹¹⁷ zurückgreifen, die eine genaue Studie zu Bestimmung und Vergleich von Skalierungs-Faktoren verschiedener Theorieebenen und verschiedenen Basissätzen durchgeführt haben. Bei Verwendung der so bestimmten Skalierung-Faktoren stimmen die resultierenden Frequenzen für BP86 und HF-Ebene bis auf wenige Wellenzahlen miteinander überein und dies sogar für verschiedene

Basissätze. Wir haben deshalb auf HF-Ebene unter Verwendung des 6-31G(d, p) Basissatzes gearbeitet. Nur die Rechnungen zur Verschiebung der CO-Bindung in HMBP aufgrund der Siloxan-Adsorption wurde auf BP86 Ebene (6-31G(d)) durchgeführt, weil sie für das gewählte Modell konsistent gelang und in diesem Falle keine Reskalierung erforderlich ist. Für die Beschreibung der Moleküle wurden folgende Modelle verwendet: $D_3CSC_6H_4C_6H_5$ (MBP); $D_3CS(C_6H_4)_2CH_3$ (MMBP); $D_3CS(C_6H_4)_2OH$ (HMBP). In diesen Modellen wurde die an das Schwefelatom gebundene CD_3 -Gruppe dazu benutzt, um die Bindung mit dem Substrat zu simulieren. Für die Siloxan-Adsorption auf HMBP wurden die folgenden Modelle verwendet: $D_3CC_6H_4OH$ (vor der Adsorption) und $D_3CC_6H_4OSi(OCD_3)_2CD_3$ (nach der Adsorption).

3. 1. 3. 3.: Oberflächenanalyse mit Hilfe von Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und XPS

Die Analyse der 4'-Mercaptobiphenyl-Monoschichten beginnt mit der Untersuchung der Schichtdicke durch Ellipsometrie und XPS. Die XPS-Schichtdicken wurden über die Abschwächung des Goldsignals nach Gleichung 1. 9. (Kapitel 1. 3. 2. 5.) mit der für aromatische Systeme bestimmten Abschwächungslänge von $\lambda=35 \text{ \AA}$ berechnet. Für die Bestimmung der stöchiometrischen Verhältnisse von C/O bzw. C/S wurde Gleichung 1. 10. verwendet. Wie in Tabelle 3. 4. gezeigt wird, stimmen die durch die zwei voneinander unabhängigen Methoden bestimmten Schichtdicken sehr gut miteinander überein und stehen im Einklang mit den Theoriewerten für senkrecht zur Oberflächennormale orientierte ω -MBP-Moleküle. Die Kontaktwinkel stimmen auch mit den Literaturwerten überein. Besonders bei HMBP/Au ist der Kontaktwinkel ziemlich aussagekräftig, da kleine Änderungen im Kippwinkel der Moleküle zu einer starken Zunahme des Kontaktwinkels führen. Der Wert von ca. 30° entspricht einer dichtgepackten Oberfläche aus OH-terminierten Mercaptobiphenylen, deren Hauptachse nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert ist^{118,119}.

Aus den XPS-Daten bekommt man zusätzlich einen Einblick in den chemischen Aufbau der Filme. In Abbildung 3. 3. sind die Detailspektren von Au4f, C1s, O1s und S2p zu sehen. Die Au4f Peaks von HMBP und MMBP zeigen die gleiche Intensität, beim unsubstituierten MBP ist die Intensität etwas höher. Dieser Unterschied resultiert aus einer verminderten Abschwächung der Photoelektronen wegen der geringeren Länge des Moleküls und nicht aus einer kleineren Packungsdichte. Dafür sprechen die höheren C1s und S2p Intensitäten des MBP,

die sogar auf eine höhere Packungsdichte im Vergleich zu den 4'-substituierten MBP hindeuten.

	Schichtdicke Ellipsometrie ^a (Å)	Schichtdicke ^a XPS (Å)	Kontakt winkel ^a	C1s/O1s ^b	C1s/S2p ^b
MBP	12.0±1.03 (12.2)	10.9±1.75	83±2.65 (71)		15.1±0.57±3.87 (12)
MMBP	14.0±1.52 (13.0)	13.3±1.65	86±2.58 (85)		14.3±0.28±3.07 (12)
HMBP	13.5±1.05 (12.7)	12.6±1.29	25±4.28 (30)	11.7±0.64± 2.54 (12)	14.3±0.71±4.38 (12)

Tabelle 3. 4.: Schichtdicken, Kontaktwinkel und stöchiometrische Verhältnisse der 4'-Mercaptobiphenyl-Monoschichten. Die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie und XPS bestimmt. In Klammer sind die Theoriewerte bei einer senkrechten Orientierung der Moleküle und einer S-Au Bindungslänge von 2.1 Å dargestellt¹²⁰. ^aDer Fehler wurde aus den statistischen Schwankungen der einzelnen Proben berechnet. ^bDer erste Fehlerwert entspricht dem statistischen Probenfehler und der zweite dem statistischen Fehler der Auswerteprozedur.

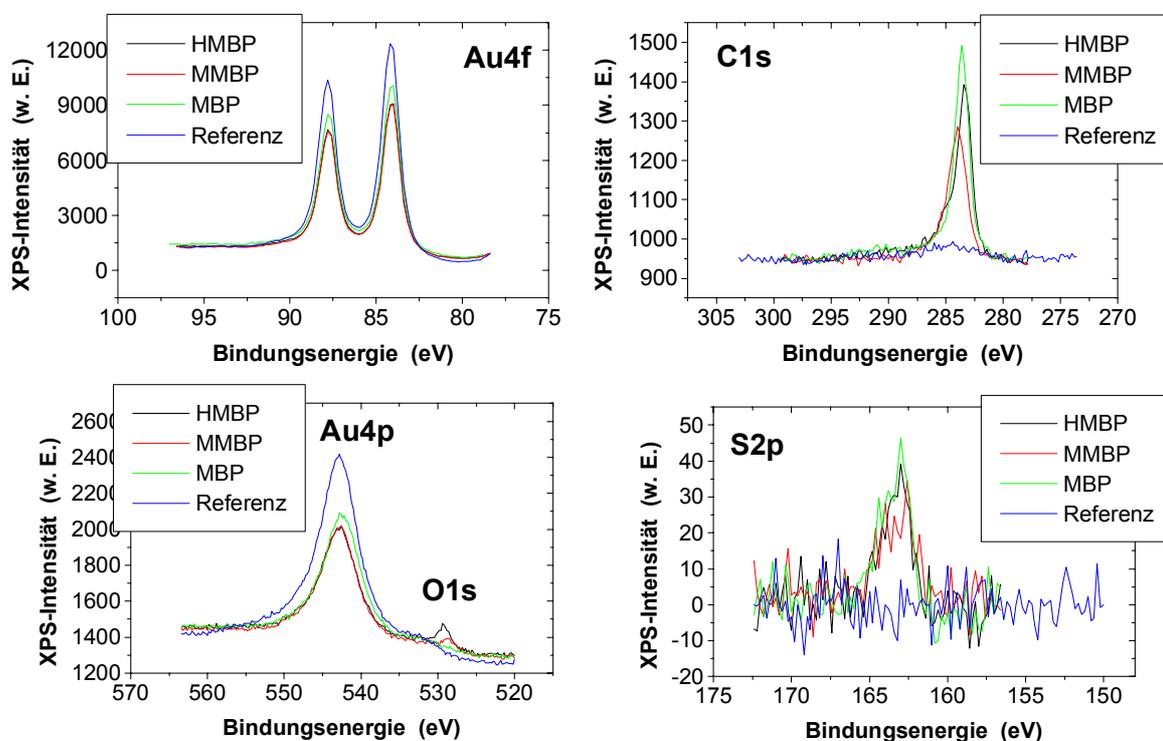


Abbildung 3. 3.: XPS- Detailspektren der HMBP-, MBP- und MMBP- Monoschichten auf Gold

Die C1s-Bereiche aller drei Moleküle zeigen eine gewisse Verschiebung der Peakposition. Der rein aromatische Ring befindet sich bei 284,2 eV, während der HMBP-Peak mit 283.9 eV etwas zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben ist. Das Sauerstoffatom ist zwar elektronegativer als Kohlenstoff, aber durch den positiven mesomeren Effekt der OH-Gruppe wird die Elektronendichte im dem aromatischen Ringsystem erhöht (+M>>-I). Das führt zur Verschiebung des C1s-Signals zu niedrigeren Bindungsenergien. Bei den hydroxyterminierten aliphatischen SAMs besitzt die OH-Gruppe einen negativen induktiven Effekt. Demzufolge vermindert sie die Elektronendichte des benachbarten Kohlenstoffatoms und führt zu einer Verschiebung des C1s-Peaks von 284.7 eV auf 286.6 eV¹²¹. Im Fall von MMBP hat die Methylgruppe einen positiven induktiven sowie mesomeren Effekt. Demzufolge sollte der C1s-Peak von MMBP auch zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben werden. Jedoch ist das C1s-Signal im Spektrum im Gegenteil sogar zu höheren Bindungsenergien verschoben (284.5 eV). Dieser Effekt resultiert vermutlich aus der Überlagerung der C1s-Emission der Methylgruppe mit dem aromatischen Peak, wodurch sich in der Summe eine Verschiebung des Gesamtpeaks zu höheren Bindungsenergien hin ergibt. Seine niedrigere Intensität (84 % der MBP-Intensität und 86 % der HMBP-Intensität) deutet auf eine geringere Packungsdichte hin, die auch von der niedrigeren Intensität des S2p-Peaks bestätigt wird.

Die Anwesenheit der OH-Gruppen in der HMBP-Monoschicht wird vom O1s-Bereich quantitativ bestätigt. Er zeigt einen deutlichen Peak bei 533.1 eV. Um Aufschluss über den chemischen Aufbau der Monoschichten zu erhalten, wurden die stöchiometrischen Verhältnisse mit Hilfe der C1s-, O1s- und S2p-Detailspektren berechnet (Tabelle 3. 4.). Der signifikante Fehler der Auswertungsprozedur wird durch die niedrige S2p- und O1s-Intensität verursacht, die zu einer Ungenauigkeit bei der Spektrenanpassung führt. Deswegen können die berechneten stöchiometrischen Verhältnisse nur einen allgemeinen Hinweis auf eine kontaminationsfreie Bildung der SAMs geben.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Ellipsometrie- und XPS-Ergebnisse auf vollständig ausgebildete 4'-Mercaptobiphenyl-SAMs hinweisen. Lediglich im Falle von MMBP zeigt sich eine etwas niedrigere Packungsdichte.

3. 1. 3. 4.: Spektroskopische Analyse mittels IRRAS und SFG; Frequenzanalyse

Um Informationen über die Orientierung der Moleküle in der Monoschicht zu erhalten, wurden IRRAS und SFG-Spektren der Mercaptobiphenyle auf Gold aufgenommen. In Abb. 3. 4a ist der „Fingerprint“-Bereich der IRRAS Spektren der

drei Mercaptobiphenylfilme zu sehen. Während in den Spektren von MBP und MMBP nur zwei Banden bei 1474 cm^{-1} und 1005 cm^{-1} auftreten, zeigt der „Fingerprint“-Bereich von HMBP mehrere Banden. Dieser Unterschied resultiert hauptsächlich aus der unterschiedlichen Symmetrie des Moleküls, die eine größere Anzahl von Ringschwingungen erlaubt. Der +M-Transfer des freien Elektronenpaars des Oxidatoms in das Phenyl- π -System führt zur Stabilisierung der OH-Gruppe in der Biphenylebene und bricht dadurch die C_{2v} -Symmetrie des Moleküls. Im Gegensatz dazu befindet sich die CH_3 -Gruppe des MMBP bei Raumtemperatur in einer Rotatorphase, so dass die C_{2v} Symmetrie des reinen MBP trotz der Endgruppensubstitution erhalten bleibt.

Im „Fingerprint“-Bereich des HMBP-Spektrums ist bei 1281 cm^{-1} auch die CO-Valenzschwingung zu sehen. Ihre Position ist ca. um 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben als aus der Literatur zu erwarten wäre.

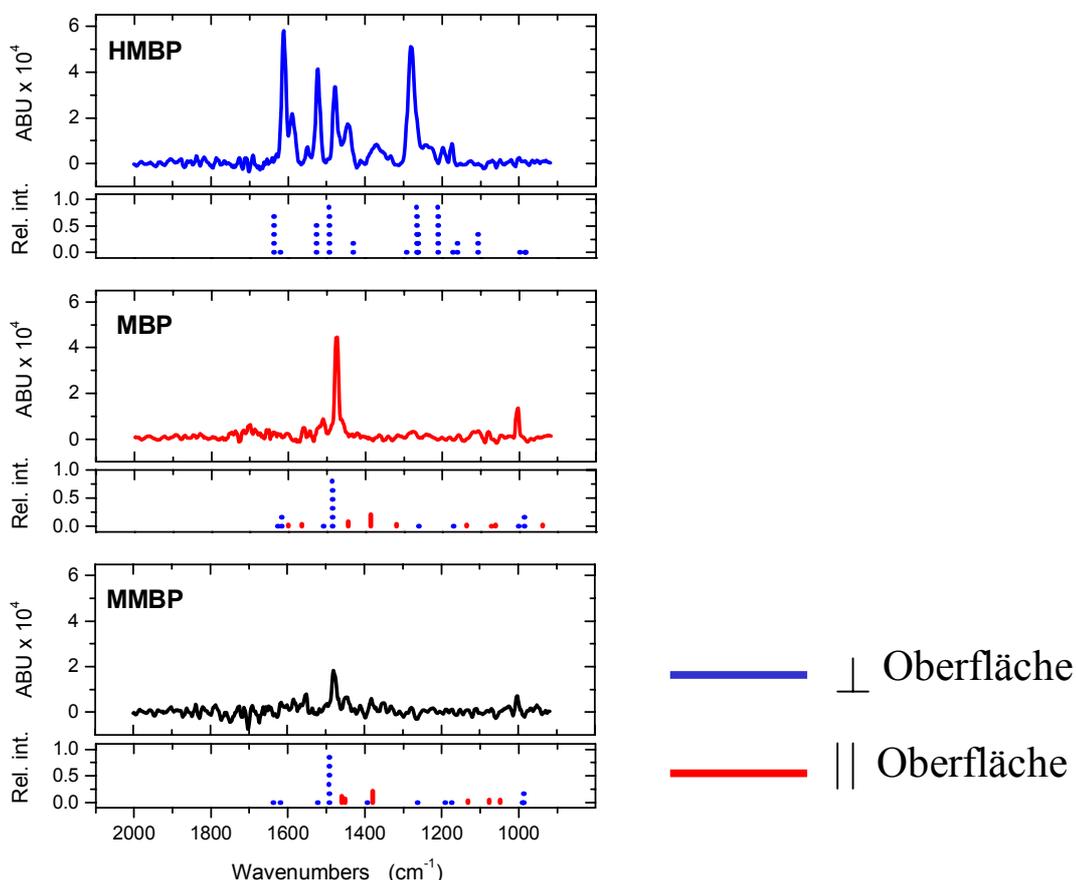


Abbildung 3. 4a: IR-Spektren von HMBP, MBP und MMBP im „Fingerprint“- Bereich und die durch die Frequenzanalyse berechneten Peakpositionen und Intensitäten. Die gepunkteten Linien entsprechen den berechneten Moden, die ein zur Molekülachse paralleles Übergangsdipolmoment besitzen die durchgezogenen Linien entsprechen den senkrecht orientierten.

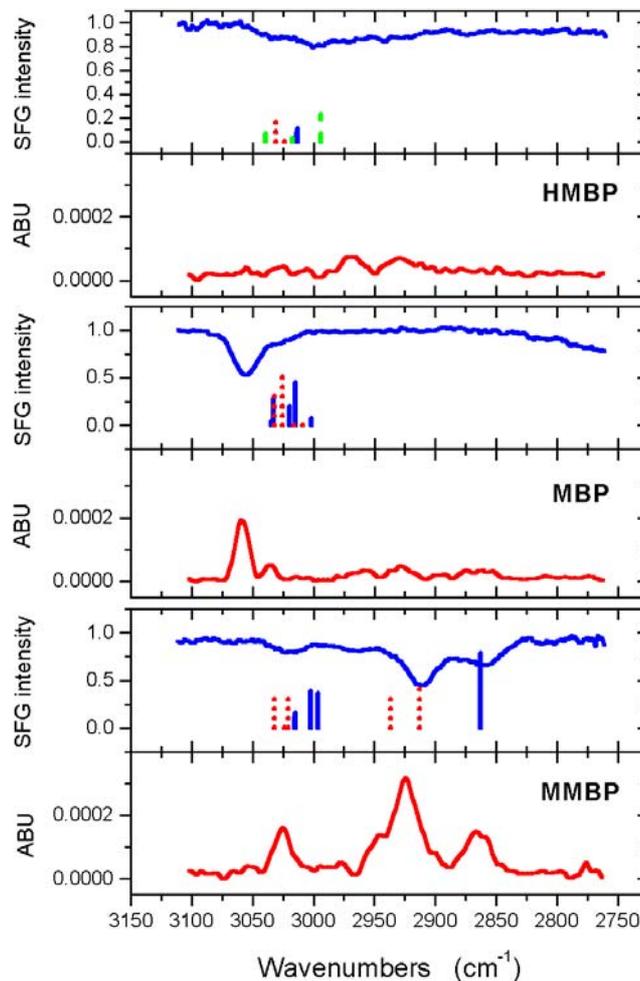


Abbildung 3. 4b: IR und SFG- Spektren von HMBP, MBP und MMBP im CH-Vibrationsbereich. In der Abbildung sind auch die durch die Frequenzanalyse berechneten Peakpositionen und relativen Intensitäten dargestellt.

Diese Verschiebung ist auf den Doppelbindungscharakter der CO-Bindung zurückzuführen, welcher durch den +M-Effekt der OH-Gruppe erzeugt wird.

Um den „Fingerprint“-Bereich besser zu verstehen, wurde eine *ab initio* Frequenzanalyse durchgeführt, die nicht nur Informationen über die Positionen und Intensitäten der Vibrationsschwingungen liefert, sondern auch über die Orientierung der Übergangsdipolmomente.

Demgemäß können die Symmetrie und die Orientierung der Resonanzen auf Basis dieser Kalkulationen bestimmt werden. Die Modenzuordnungen, berechneten Peakpositionen, Orientierungen der Dipolmomente und relativen Intensitäten sind in den Tabellen 3. 5. und 3. 6. dargestellt und mit den experimentellen Werten verglichen.

Um den Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten Banden zu ermöglichen, wurden die verschiedenen Peakpositionen sowie deren relative

Intensitäten miteinander verglichen und nach der besten Übereinstimmung gesucht. Im Durchschnitt unterscheiden sich die kalkulierten und experimentellen Peakpositionen dabei um $\pm 16\text{cm}^{-1}$ voneinander. Das scheint ein gutes Ergebnis zu sein, wenn man berücksichtigt, dass bei den Rechnungen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche sowie die der Moleküle untereinander vernachlässigt wurden. Im Falle von MBP und HMBP sind hauptsächlich die Schwingungen experimentell sichtbar, die ein zur Molekülachse paralleles Dipolmoment besitzen. Auf Grund der IR-Auswahlregeln an Metalloberflächen spricht dies für eine senkrechte Orientierung der Moleküle. Im MMBP-Spektrum sieht man zusätzlich auch einige der Banden, die ein zur Molekülhauptachse senkrecht Dipolmoment besitzen. Dies weist auf eine niedrigere Packungsdichte, wie sie schon mittels XPS gefunden wurde, und auf einen höheren Kippwinkel der MMBP-Moleküle hin.

Der CH-Bereich zeigt signifikante Unterschiede in den Spektren der drei Moleküle. Abbildung 3. 4b zeigt sowohl IRRAS und SFG Spektren von MBP, MMBP und HMBP als auch die entsprechenden Resultate der Frequenzanalyse. Der CH-Bereich kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Der eine unter 3000cm^{-1} enthält hauptsächlich aliphatische Resonanzen. Der andere Teil über 3000cm^{-1} ist der Bereich der aromatischen CH-Vibrationsschwingungen. Da nur bei MMBP eine Methylgruppe vorhanden ist, werden dementsprechend nur in diesem Spektrum Resonanzen unter 3000cm^{-1} erwartet. In den IRRAS- und SFG-Spektren von MBP sind keine Resonanzen unter 3000cm^{-1} sichtbar. Einige weniger ausgeprägte Peaks im IR-Spektrum resultieren vermutlich aus Verunreinigungen der Oberfläche, die bei Proben, welche der Luft ausgesetzt waren, nicht zu vermeiden sind. Diese Schlussfolgerung wird auch durch das SFG-Spektrum bestätigt, das in diesem Bereich keine Peaks aufweist. Da SFG sehr sensitiv auf den Bruch der Inversionssymmetrie ist, kann man im Spektrum nur Molekülgruppen sehen, die nicht zentrosymmetrisch orientiert sind. Dies ist für amorphe organische Kontaminationen jedoch in der Regel der Fall, so daß sie im SFG-Spektrum in der Regel nicht beobachtbar sind.

Das Fehlen von Signalen im Bereich unter 3000cm^{-1} beweist daher, dass das für die IR-Peaks verantwortliche Material entweder zentrosymmetrisch oder zufällig verteilt ist. Das gleiche beobachtet man auch im HMBP-Spektrum, bei dem die IR-Peaks sogar etwas intensiver sind, vermutlich wegen der polaren OH-Gruppe, welche leicht Verunreinigungen aus der Luft bindet. Das HMBP-Spektrum zeigt im aromatischen Bereich über 3000cm^{-1} Banden mit geringer Intensität, die auch von der Frequenzanalyse bestätigt wurden. Die berechneten Resonanzen in diesem Bereich sind ziemlich schwach und bewirken nur geringere und breite Strukturen im SFG-Spektrum. Im Gegenteil dazu zeigt das nicht-substituierte MBP im IR-Spektrum zwei deutliche Peaks bei 3059 und 3036cm^{-1} . Entsprechend ist auch eine starke Resonanz bei 3056cm^{-1} im SFG Spektrum zu sehen.

	Mode assignment	Orientation of transition dipole moment ^a	Calculated		Experimental	
			peak position (cm ⁻¹)	Relative intensity	peak position (cm ⁻¹)	Relative intensity
MBP	in-plane CH bending (Ph ring)	, ⊥	860.5	0.42		
	Ph ring breathing		988.6	0.24	1004	0.31
	in-plane CH bending (Ph ring)	⊥	1385.7	0.21		
			1486.4	0.89	1475	1.00
			1510.4	0.02	1511	0.19
	Ph ring stretching	⊥	1565.8	0.04	1560	0.16
			1619.0	0.22		
MMBP	out-of-plane CH wagging (Ph ring) + CH ₃ deformation	⊥	828.8	0.9		
		, ⊥	867.2	0.21		
	out-of-plane CH twist + CH ₃ deformation		988.7	0.3	1003	0.40
	in-plane CH bending (Ph ring) + CH ₃ deformation	⊥	1380.0	0.22	1382	0.33
	CH ₃ deformation	⊥	1460.0	0.12	1447	0.38
	in-plane CH bending (Ph ring)		1493.1	1	1480	1.00
			1524.2	0.12	1551	0.43
	Ph ring stretching	, ⊥	1562.4	0.03	1584	0.32
		1621.4	0.13			
HMBP	out-of-plane CH wagging (Ph ring)	⊥	826.3	0.22		
		⊥	844.1	0.51		
	Ph ring breathing	, ⊥	1076.0	0.13		
	Ph ring breathing + CO deformation		1107.9	0.46		
		, ⊥	1138.7	0.15		
	in-plane CH bending (Ph ring)		1161.7	0.27	1174	0.15
	out-of-phase Ph ring stretching + CO deformation		1211.7	0.87	1197	0.12
	Ph ring breathing		1263.6	0.36	1237	0.14
	in-plane CH bending (Ph ring) + CO stretching		1266.7	1	1281	0.89
	in-plane CH bending (Ph ring) + CO deformation	, ⊥	1318.3	0.33	1334	0.06
		, ⊥	1384.0	0.11	1371	0.15
			1431.6	0.22	1444	0.30
			1493.8	0.89	1479	0.59
	out-of-phase Ph ring stretching		1527.5	0.66	1523	0.72
	out-of-phase Ph ring stretching + CO deformation	, ⊥	1605.3	0.17	1590	0.38
		1637.5	0.74	1612	1.00	

^a Orientierung bezüglich der Symmetrieachse des Biphenylsystems

Tabelle 3. 5.: Experimentell ermittelte und berechnete Peakpositionen und relative Intensitäten der Schwingungen der ω -MBP im „Fingerprint“-Bereich. Die Zuordnung der Banden und die Orientierung der Übergangsdipolmomente bezüglich der Symmetrieachse des Biphenylsystems basieren auf den Ergebnissen der ab initio Frequenzanalyse.

	Mode assignment	Orientation of transition dipole moment ^a	Calculated		IRRAS		SFG		
			peak position (cm ⁻¹)	Relative intensity	peak position (cm ⁻¹)	Relative intensity	peak position (cm ⁻¹)	Relative intensity	
MBP	CH stretching Ph ring		3014.8	0.45					
			3019.4	0.2					
		⊥	3025.4	0.52			3024	0.26	
		⊥	3032.3	0.39					
			3032.8	0.28	3036	0.25			
						3059	1.00	3056	1.00
MMBP	CH ₃ symmetric stretching		2862.4	0.78	2866	0.45	2860	0.64	
	CH ₃ asymmetric stretching, out-of-plane ^b	⊥	2912.4	0.47	2925	1.00	2912	1.00	
	CH ₃ asymmetric stretching, in-plane ^b	⊥	2936.4	0.38	2946	0.41			
	CH stretching Ph ring	, ⊥	2996.4	0.36					
		, ⊥	3001.8	0.38					
		, ⊥	3014.6	0.16					
		, ⊥	3015.0	0.12					
		⊥	3020.8	0.37	3026	0.49	3021	0.39	
		⊥	3031.9	0.37					
HMBP	CH asymmetric stretching	, ⊥	2993.8	0.23			2999	1	
			3012.9	0.11					
		⊥	3031.1	0.17					
	OH stretching	, ⊥	3775.6	0.85					

^b Orientierung bezüglich der benachbarten Ringebe

Tabelle 3. 6.: Experimentell ermittelte und berechnete Peakpositionen und relative Intensitäten der Schwingungen der ω -MBP im CH-Bereich. Orientierung bezüglich der Symmetrieachse des Biphenylsystems.

Der zweite Peak aus dem IR-Spektrum ist im SFG Spektrum als Schulter bei 3025 cm⁻¹ erkennbar. Die Frequenzanalyse bestätigt die Existenz mehrerer Resonanzen im Bereich um 3030 cm⁻¹, jedoch wurden keine Peaks um 3056 cm⁻¹ gefunden. Vermutlich zeigt das nicht-substituierte Molekül stärkere Wechselwirkungen mit dem Substrat als die substituierten Moleküle, was größere Veränderungen in der Elektronenstruktur verursacht, die in den *ab initio* Rechnungen nicht berücksichtigt wurden.

Die beste Übereinstimmung zwischen IR, SFG und der Frequenzanalyse beobachtet man bei MMBP. Die aliphatische Terminierung des Moleküls wird offensichtlich nicht nur am wenigsten von Substrateffekten und intermolekularen

Wechselwirkungen beeinflusst, sondern scheint auch das Phenylsystem zu stabilisieren. Sogar die feinen Strukturen des SFG-Spektrums stimmen sehr genau mit denen der Rechnung überein. Die Gruppe der aromatischen Banden wird durch eine einzige, breite Resonanz bei 3020 cm^{-1} im SFG-Spektrum repräsentiert. Eine Schulter bei 2936 cm^{-1} ist von einer entsprechenden Resonanz in den Rechnungen bestätigt. Diese Schulter kann man der asymmetrischen *in-plane* CH_3 -Schwingung zuordnen, die ein Übergangsdipolmoment parallel zur Ringebene des benachbarten Phenylrings hat. Die entsprechende Struktur erscheint im IR-Spektrum bei 2946 cm^{-1} . Der Grund für diese Blauverschiebung ist nicht klar, besonders, da die asymmetrische out-of-plane CH_3 -Schwingung bei 2926 cm^{-1} und die CH_3 sym-Schwingung bei 2866 cm^{-1} ganz genau mit den jeweiligen Literaturwerten übereinstimmen¹²².

Es muss betont werden, dass sowohl die parallel als auch die senkrecht orientierten Methylresonanzen signifikante Intensität aufweisen, was – in Übereinstimmung mit den bisherigen Resultaten – auf einen signifikanten Kippwinkel der MMBP-Moleküle hindeutet.

3. 1. 3. 5.: Untersuchung der Monoschichten aus starren Mercaptobiphenylen auf Gold; Zusammenfassung

Es hat sich gezeigt, dass eine Präparation aus $100\text{ }\mu\text{M}$ ethanolischer Lösung bei einer Einlegezeit von 72 h für ω -MBP SAMs auf Gold die ideale Herstellungsprozedur darstellt.

Das polare Lösungsmittel hilft den Molekülen, dicht zu packen, sich nahezu senkrecht zur Oberfläche zu orientieren und - im Falle von HMBP - eine geordnete OH-Oberfläche zu bilden. Eine Einlegezeit von ca. 3 Tage ist erforderlich, um einen Kontaktwinkel von weniger als 30° zu erreichen. Die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie und XPS bestimmt und stimmen sehr gut miteinander und den Literaturwerten überein. Gemeinsam mit den Kontaktwinkelmessungen geben sie einen Hinweis auf vollständig ausgebildete 4'-Mercaptobiphenyl-SAMs auf Gold. Um die Ordnung der Moleküle im Film zu bestimmen, wurden IRRAS- und SFG-Spektren von HMBP, MMBP und MBP aufgenommen. Während die Schwingungen im „Fingerprint“ Bereich von 4'-Mercaptobiphenyl-SAMs in der Literatur bereits untersucht wurden, gibt es kaum Arbeiten, die den CH-Bereich analysieren. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, dass die Resonanzen in diesem Bereich schwer zu interpretieren sind. Die symmetrische und asymmetrische Methylschwingung zeigen zum Beispiel eine signifikante Verschiebung im Vergleich zur Methylgruppe in aliphatischen SAMs, was eine

Zuordnung schwierig macht. Die asymmetrische out-of-plane Methylschwingung befindet sich in einem Bereich, in dem normalerweise die asymmetrische Methylschwingung von aliphatischen Systemen liegt¹²³. Deshalb könnte diese Bande, die im Spektrum von MMBP festgestellt wurde, von Kontaminationen verursacht worden sein. Wir haben diese Möglichkeit nicht nur durch die Frequenzanalyse ausgeschlossen, die die Position der Methylschwingung bestätigt, sondern auch durch ihre Anwesenheit im SFG-Spektrum. Kontaminationen auf der Oberfläche, wie beispielsweise Fettsäuren, sollten zufällig orientiert, also unsichtbar in der nichtlinearen Technik sein. Das konnte im Falle des HMBP IR-Spektrums beobachtet werden. Dort erscheinen einige kleine Peaks im 2968-2929 cm^{-1} Bereich, welche im SFG-Spektrum fehlen. Daraus lässt sich schließen, dass die polare Oberfläche einige Luftkontaminationen anzieht, aber ansonsten im gesamten CH-Bereich keine Banden aufweist. In den IRRAS- und SFG-Spektren von MBP und HMBP sind ausschließlich die Banden zu sehen, die ein senkrecht orientiertes Übergangsdipolmoment besitzen. Auf Grund der IR-Auswahlregeln auf Metalloberflächen liefern sie einen Beweis dafür, dass diese Moleküle nah zur Oberflächennormale orientiert sind. Im Falle von MMBP sind auch manche Banden mit einem parallel zur Oberfläche orientierten Übergangsdipolmoment zu sehen. Dies spricht für eine Verkippung der Moleküle, die auch mit der leicht niedrigeren Packungsdichte, wie sie mittels XPS gefunden wurde, in Einklang ist. Da die HMBP-Monoschicht auf Gold keine signifikanten Peaks im CH-Bereich der IRRAS- und SFG-Spektren zeigt, bietet sie eine gute Möglichkeit, als Modelloberfläche für die Untersuchung der OTS-Adsorption verwendet zu werden.

Ein anderes interessantes Ergebnis, das aus den Rechnungen erhalten wurde, bezieht sich auf die Orientierung der zwei Phenylringe im Verhältnis zueinander. In der Literatur wird normalerweise angenommen, dass die zwei Ringe in einer Ebene orientiert sind, so dass sie die Wechselwirkungen im π -System optimieren. Die Rechnungen haben dagegen gezeigt, dass die zwei Ringe um 40.5° im Verhältnis zueinander gedreht sind und dieser Rotationswinkel unabhängig vom 4'-Substituenten ist. Diese Verdrehung ist vermutlich das Ergebnis zweier miteinander konkurrierender Prozesse, einerseits der Optimierung der Wechselwirkungen im π -System und andererseits der Minimierung der sterisch repulsiven Kräfte zwischen den H-Liganden. Da die Rotations-Energiebarriere bei Mercaptobiphenylen nur 6 kJ/mol beträgt¹²⁴, ist es sehr wahrscheinlich, dass der Rotationswinkel zwischen den Phenylringen stark von der Umgebung, dem Molekül-Substrat-System und den intermolekularen Wechselwirkungen abhängt und so zur Minimierung der Packungsenergie der Moleküle beiträgt.

3. 2.: Adsorption von Octadecyltrichlorsilan (OTS) auf einer 4'-Hydroxy-Mercaptobiphenyl (HMBP) Modelloberfläche

3. 2. 1.: Untersuchung der OTS-Doppelschichten auf der HMBP-Modelloberfläche mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS

Für die OTS-Adsorption auf dem HMBP-Substrat wurden die HMBP-Proben sofort nach Entnehmen aus der Lösung in einem 50 ml Rundkolben für 1 Stunde unter Vakuum gesetzt. Unter kontinuierlichem Stickstoff-Strom wurde das Lösungsmittel (wasserfreies Toluol, absolut, unter Molekularsieb, $H_2O < 0.005\%$) und OTS zugegeben. Die OTS-Adsorption wurde aus einer 25 μM Lösung durchgeführt. Nach einer Einlegezeit von 5 Tagen wurden die Proben mit Toluol und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt.

Da die HMBP-Monoschichten im Gegensatz zu OTS fast keine Strukturen im Bereich der aliphatischen CH-Streckschwingungen zeigen, erlauben die HMBP-Monoschichten einen Zugang zu einer direkten spektroskopischen Analyse von OTS auf HMBP/Au. Außerdem bilden die OH-Gruppen des HMBP-SAMs die wohlbekannte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur auf Au(111) aus¹²⁵, bei der der intermolekulare Abstand 5 Å beträgt¹²⁶. Es ist bekannt, dass OTS ein zweidimensionales Siloxan-Netzwerk auf Halbleiteroxiden bildet. Die Elementarzelle dieses Netzwerks besteht aus Trimeren mit einem intermolekularen Abstand von ca. 5 Å¹²⁷. Bei einer dichtgepackten Monolage von HMBP beträgt die OH-Dichte eine Gruppe pro 21.6 Å². Die Fläche pro RSi-Gruppe in einer Monolage auf SiO₂ beträgt 21±3 Å²¹²⁸. HMBP liefert also eine zu OTS kompatible Überstruktur und OTS sollte imstande sein, dichtgepackte Monolagen auf HMBP-SAMs durch Chemisorption der Siloxan-Ankergruppen an den OH-Gruppen von HMBP zu bilden.

Nach der OTS-Adsorption beträgt die mittels Ellipsometrie gemessene Schichtdicke der Doppelschichten 39±2.5 Å, während der Kontaktwinkel von 25° auf 110° zunimmt. Diese Werte deuten auf Bildung einer dichtgepackten Monolage hin. Da die Ergebnisse, insbesondere die IR-Spektren, keine Störungen in der HMBP-Unterschicht aufweisen, wurde die OTS-Schichtdicke aus den Ellipsometrieergebnissen unter der Annahme bestimmt, dass die Schichtdicke der HMBP-Unterschicht nach OTS-Adsorption gleich der Schichtdicke vor der OTS-Adsorption ist. Da die HMBP-SAMs eine Schichtdicke von ca. 13 Å haben, ergibt sich für den OTS-Film eine Schichtdicke von ca. 26 Å. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der erwarteten Schichtdicke von 26.2 Å überein. Letztere wurde unter der

Annahme berechnet, dass die Ketten in einer *all-trans* Konformation senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. In diesem Fall trägt jede Methylengruppe 1.26 Å (für eine Bindungslänge C-C von 1.5 Å und einen Bindungswinkel von 109.5°), die Si-C Bindung 1.52 Å, die Si-O Bindung 1.33 Å und die Methylgruppe 1.5 Å zur Schichtdicke bei¹²⁷. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Alkylketten in den OTS-Monoschichten auf SiO₂ um ca. 14° verkippt sind. Diese Verkipfung reduziert die Schichtdicke um ca. 0.8 Å im Vergleich zur senkrechten Anordnung¹²⁹. Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte AFM-Studie von auf diese Weise hergestellten OTS/HMBP Doppelschichten hat weder Inseln noch Multilagenbildung nachweisen können. Deswegen lässt sich insgesamt schließen, dass sich dichtgepackte OTS-Monolagen mit fast senkrechter Orientierung der Moleküle auf der HMBP-Oberfläche bilden.

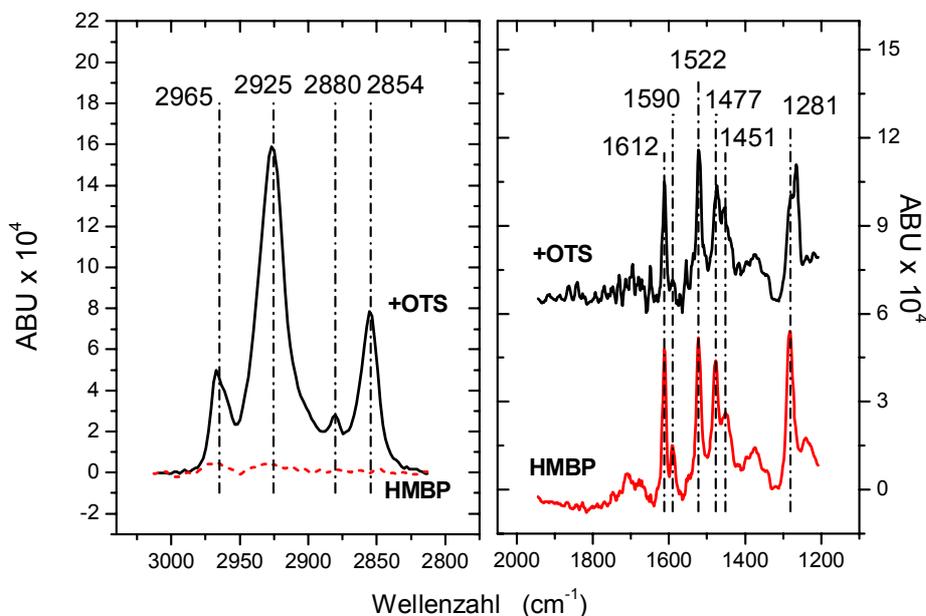


Abbildung 3. 5.: IR-Spektren des CH-Streckschwingungs- (links) und „Fingerprint“-Bereichs (rechts) vor und nach der OTS-Adsorption auf einem HMBP-SAM auf Gold

Abbildung 3. 5. zeigt IR-Spektren eines HMBP-SAM auf Gold vor und nach der OTS-Adsorption. Da die HMBP-Schicht keine signifikanten Peaks im CH-Bereich zeigt, lässt sich die OTS-Adsorption an dieser Modelloberfläche leicht studieren. Die erwarteten aliphatischen Resonanzen, wie die symmetrischen und asymmetrischen Methylenschwingungen bei 2854 cm⁻¹ und 2925 cm⁻¹, die Methylschwingungen bei 2880 cm⁻¹ und 2965 cm⁻¹, sind alle deutlich erkennbar. Während die Bandbreite auf Bildung eines homogenen Films hindeutet, zeigen die

Peakpositionen eine gewisse Blauverschiebung im Vergleich zu den Literaturdaten. Die asymmetrische Methylenschwingung ist im Vergleich zum Literaturwert von 2918 cm^{-1} für einen kristallinen Film signifikant blau verschoben, d.h. in Richtung höherer Wellenzahlen. Der erhaltene Wert von 2925 cm^{-1} ist typisch für flüssige, aliphatische Systeme, was eher auf eine amorphe als auf eine kristalline Struktur der OTS-Filmes hindeutet^{130,131}.

Im „Fingerprint“-Bereich (Abb. 3. 5.) wurden durch die OTS-Adsorption keine großen Änderungen verursacht, was darauf hindeutet, dass sich die Struktur des HMBP-Films kaum von der OTS- Adsorption beeinflussen lässt. Die einzigen Banden, die leichte Änderungen ihrer Positionen und/oder Intensitäten zeigen, sind die CO-Valenzschwingung bei 1281 cm^{-1} und die zwei CO-Deformationsschwingungen bei 1477 und 1590 cm^{-1} . Während letztere eine reduzierte Intensität nach der OTS-Adsorption zeigt, verschiebt sich die Valenzschwingung signifikant um ca. 20 cm^{-1} hin zu kleineren Wellenzahlen (Abb. 3. 6.).

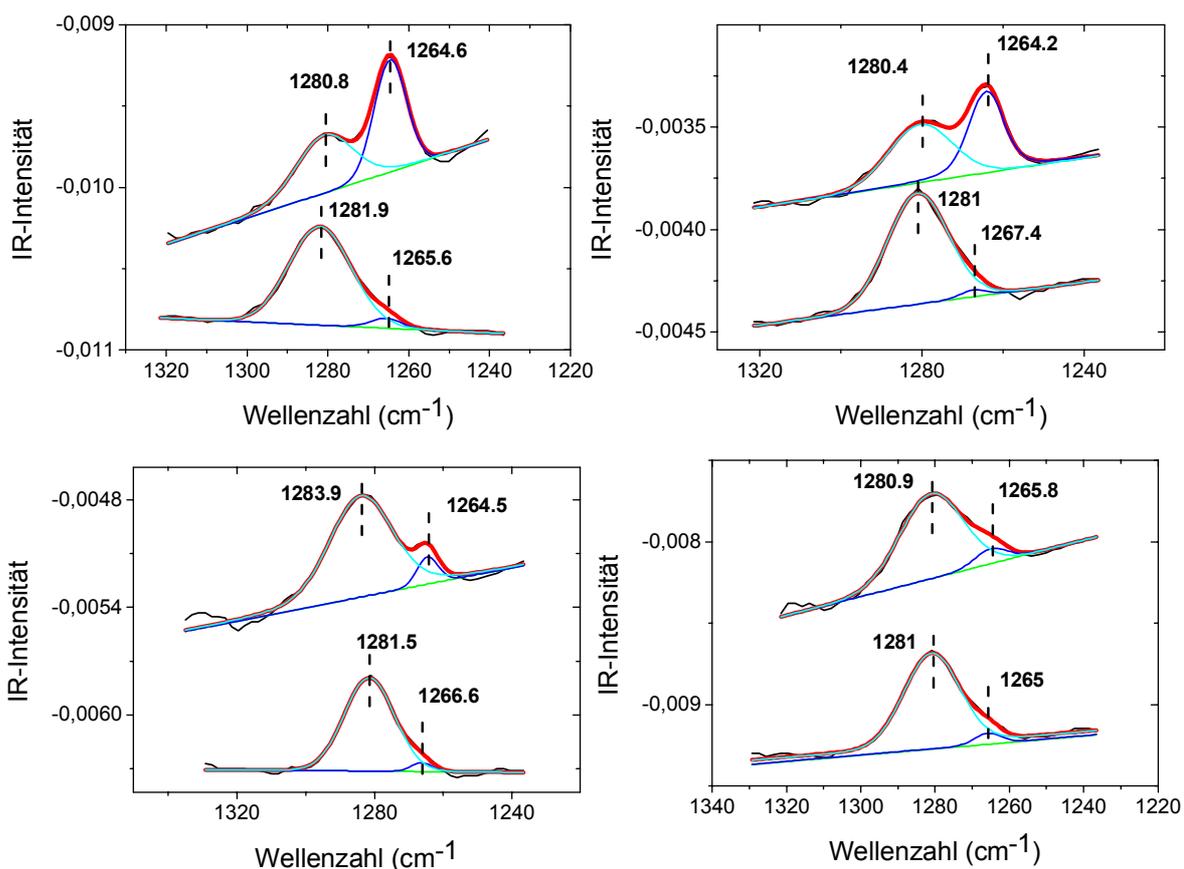


Abbildung 3. 6.: Die Blauverschiebung der CO- Valenzschwingung vor (unten) und nach (oben) der OTS-Adsorption. In der Abbildung sind Spektren von verschiedenen Proben dargestellt, wobei die erste und die vierte Grafik zwei Grenzfälle präsentieren. Um die Menge der OH-Gruppen quantitativ zu bestimmen, die an der OTS-Chemisorption teilnimmt, wurden die Signale mit Voigt Funktionen angepasst.

Diese drastische Änderung wird durch die OTS-Adsorption verursacht, welche die Elektronendichte der CO-Bindung verändert. Durch die Bindung mit einem elektronegativen Si-Atom verringert sich die Sauerstoff-Elektronendichte, was wiederum die Stärke der C-O-Bindung reduziert und zu einer Verschiebung in Richtung kleinerer Wellenzahlen führen sollte. Die Frequenzanalyse ergibt für die C-OH-Valenzschwingung einen Wert von 1266.7 cm^{-1} (Tabelle 3. 5.). Es wurde eine zweite Kalkulation durchgeführt, bei der das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch eine $-\text{Si}(\text{CD}_3)_3$ - Gruppe ersetzt wurde. In diesem Fall wurde die CO-Schwingung zu 1241.3 cm^{-1} verschoben. Das ergibt eine Rotverschiebung von ca. 25 cm^{-1} . Trotz der Unterschiede in den absoluten Werten, die auf Molekül/Substrat und/oder intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sein könnten, zeigen die theoretischen und experimentellen Werte eine signifikante Rotverschiebung von ca. 20 cm^{-1} , die von der OTS-Adsorption verursacht wird.

Da sich diese Valenzschwingung in einem spektralen Bereich befindet, der auch in der flüssigen Phase zugänglich ist, d. h. für den viele Lösungsmittel transparent sind, könnte man sie verwenden, um die Bildung der Si-O Bindung *in-situ* während fortschreitender OTS-Adsorption zu verfolgen.

Abbildung 3. 6. stellt die CO-Valenzschwingung vor und nach der OTS- Adsorption dar. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Peak bei 1281 cm^{-1} teilweise auf 1264 cm^{-1} verschiebt. Dass der Hauptpeak auch nach der OTS- Adsorption an der vorherigen Position bleibt, zeigt, dass die HMBP-Moleküle nur teilweise an der Chemisorption des OTS-Films teilnehmen. Die kleine Schulter bei 1264 cm^{-1} im Hauptpeak bei 1281 cm^{-1} vor der OTS-Adsorption stammt vermutlich aus der „breathing“-Schwingung des Phenylsystems bei 1263.6 cm^{-1} (Tabelle 3. 5.). In der folgenden Quantifizierung der OTS-Chemisorption wurde diese Schulter immer von der Intensität des Peaks bei 1264.3 cm^{-1} abgezogen. Um die relative Menge der an der OTS-Chemisorption beteiligten HMBP-Moleküle abschätzen zu können, wurden die Peakflächen mit Hilfe von Voigtprofilen gefittet (Abb. 3. 6.). Die totale Intensität der Peaks vor und nach der OTS- Adsorption blieb innerhalb von 5 % konstant, was darauf hindeutet, dass der HMBP-Film nicht von der Chemisorption des OTS, beispielsweise durch Desorption oder bedeutende Veränderungen im Kippwinkel der Moleküle, betroffen ist. Letzteres würde die Orientierung des Dipolmoments der CO-Schwingung ändern, was zu einer Veränderung der Intensität führen sollte. Die OTS-Adsorption wurde bei mehr als 15 Proben untersucht und eine gewisse Schwankung in der absoluten Menge der HMBP-Moleküle, die an der OTS-Chemisorption teilnehmen, festgestellt. In der ersten und vierten Grafik von Abbildung 3. 6. sind zwei Grenzfälle für besonders starke und besonders geringe Anbindung dargestellt. Laut dieser Untersuchung nehmen 5 bis 53 % der HMBP-Moleküle, oder im Durchschnitt (26 ± 18) %, an der OTS-Chemisorption teil.

3. 2. 1. 1.: Zusammenfassung

Aus der durch Ellipsometrie bestimmten Schichtdicke und den Kontaktwinkelmessungen kann man schließen, dass OTS eine vollständig ausgebildete Monolage auf der Modelloberfläche aus HMBP bei einer Einlegezeit von 120 h bildet. Die Übertragung der OTS-Adsorption auf das Goldsubstrat, das eine hohe Reflexion und dadurch ein großes Signal/Rausch-Verhältnis bietet, ermöglicht ihre Beobachtung nicht nur im CH-Streckschwingungsbereich, sondern auch im „Fingerprint“- Bereich der IRRAS-Spektren. Da die HMBP-Unterschicht keine signifikanten Resonanzen im CH-Bereich der IRRAS-Spektren aufweist, kann die OTS-Adsorption leicht studiert werden. Die aliphatischen Methyl- und Methylen-Schwingungen der OTS-Kette sind in diesem Bereich deutlich zu sehen. Ihre Positionen im Spektrum, insbesondere die Blauverschiebung der asymmetrischen Methylenschwingungen, zeigen allerdings, dass die OTS-Schicht eine eher amorphe Struktur aufweist. Die einzig signifikante Änderung im IRRAS-Spektrum nach der OTS-Adsorption ist die Spaltung der CO-Bande bei 1281 cm^{-1} . Nach der OTS-Adsorption verschiebt sich ein Teil der Bande um 20 cm^{-1} in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Diese Verschiebung wird der neuen CO-Si Bindung zugeordnet, die die Elektronendichte der CO-Bindung reduziert und so zu einer Rotverschiebung im IRRAS-Spektrum führt. Diese Verschiebung wurde auch durch die Frequenzanalyse bestätigt. Zwischen verschiedenen Proben konnten allerdings große Schwankungen in der Intensität des neuen Signals bei 1264 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Intensität beträgt in den einzelnen Fällen zwischen 5 und 53 % der Bandenintensität vor der OTS-Adsorption. Das würde bedeuten, dass im Durchschnitt ca. 26 % der OH-Gruppen an der OTS-Chemisorption teilnehmen. Das heißt, dass die Trimere, die angeblich das zweidimensionale Siloxannetzwerk bilden¹²⁷, nicht mit allen drei verfügbaren Bindungen an die Oberfläche anbinden, sondern auch untereinander verbunden sind. Da den Ergebnissen zufolge im Durchschnitt ca. 26 % der HMBP-Moleküle an der OTS-Chemisorption teilnehmen, heißt das, dass bestenfalls nur ein OTS-Molekül eines Trimers an die Oberfläche gebunden ist, während die restlichen an die Nachbartrimere binden und so zur Ausbildung eines zweidimensionalen Siloxannetzwerks führen.

Die ausführlichste IRRAS-Studie von OTS auf Silizium wurde von Tripp und Hair veröffentlicht^{132,133,134}. Sie berichten, dass weniger als 5 % der OTS-Moleküle an der Oberfläche gebunden sind. Sie zeigten außerdem, dass der Großteil der Moleküle zur Stabilisierung an der Bildung des Siloxannetzwerks teilnimmt, und das Netzwerk somit nur lose an die Oberfläche gebunden ist.

Im Gegensatz zur Siloxanadsorption auf amorphen Siliziumoxid, bei dem die SAMs kaum chemisorbieren, bildet im Mittel ein Molekül pro OTS-Trimer eine

kovalente Bindung mit der HMBP-Modelloberfläche aus, was die Stabilität des zweidimensionalen Siloxannetzwerks signifikant steigert.

3. 2. 2.: Untersuchung zur Rolle der Lösungskonzentration auf die Struktur der OTS-Filme

Normalerweise wird für OTS- Monoschichten auf Si-Substraten eine Lösungskonzentration um 10^{-3} M verwendet. Dennoch ist es interessant zu untersuchen, wie die Lösungskonzentration die Struktur der OTS-Monoschicht, in unserem Fall der HMBP/OTS-Doppelschicht, beeinflusst. Die Variation in der Lösungskonzentration könnte die Kinetik der OTS-Adsorption beeinflussen und eventuell die Einlegezeiten verkürzen, die für eine vollständige Monoschicht benötigt wird. Außerdem kann die Lösungskonzentration einen Einfluss auf die Schichtstruktur und auf die Qualität des Films ausüben. Um diese Möglichkeiten zu untersuchen, wurden OTS-Lösungskonzentrationen zwischen $2.5 \mu\text{M}$ und 2 mM getestet. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.

Die Kinetik wurde für Lösungskonzentrationen von $25 \mu\text{M}$, 0.3 mM und 2 mM untersucht. Die Ellipsometrie-Schichtdicken haben gezeigt, dass höhere Konzentrationen zu keiner Beschleunigung der Adsorption führen. Eine Einlegezeit von 120 h wurde benötigt, um Ellipsometrie-Schichtdicken mit dem Soll-Wert von $39 \pm 2 \text{ \AA}$ zu erreichen. Eine Ausnahme war die $2.5 \mu\text{M}$ -Probe, die sogar nach 120 h Einlegezeit eine Schichtdicke von nur 23 \AA erzielte.

Um die Struktur des Films in seiner Endbedeckung zu untersuchen, wurden IRRAS-Spektren vor und nach der OTS-Adsorption aufgenommen (Abb. 3. 7.). Im CH-Streckschwingungsbereich sind fast keine Unterschiede in den Spektren der verschiedenen Konzentrationen zu sehen. Die Peakpositionen der aliphatischen Schwingungen bleiben fast unverändert trotz der unterschiedlichen Lösungskonzentrationen, was auf eine ähnliche Filmstruktur hindeutet. Im „Fingerprint“-Bereich (Abb. 3. 7., rechts) entsteht nach der Siloxanadsorption eine neue Struktur um 1200 cm^{-1} , die von der Konzentration abhängt.

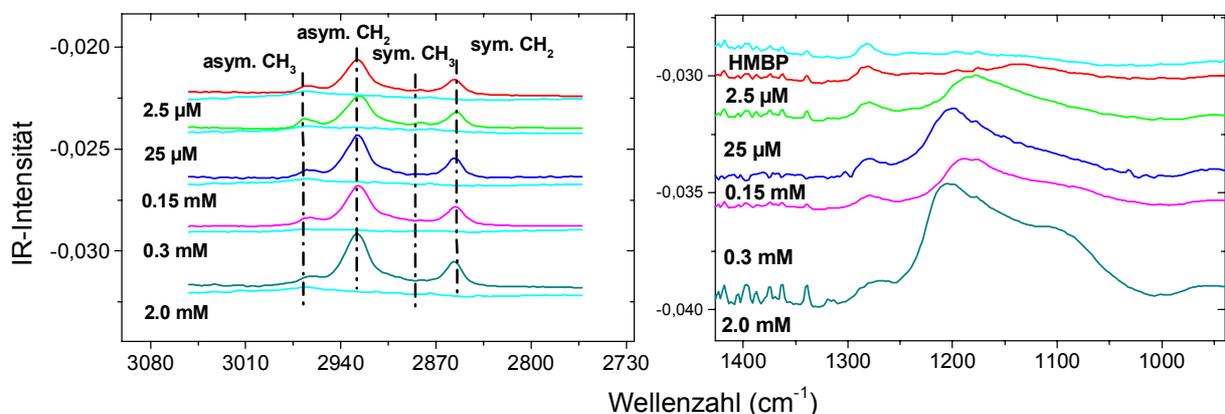


Abbildung 3. 7.: CH- (links) und „Fingerprint“-Bereich (rechts) der OTS/HMBP/Au Doppelschichten bei variierender Lösungskonzentration

Um diese neuen Peaks zuordnen zu können, wurde eine weitere Frequenzanalyse durchgeführt. Dabei wurden zwei Modelle verwendet. Das erste Modell, welches schon in Kapitel 2. 4. 1. Anwendung fand, beschreibt die Anbindung des Siloxans an die OH-Gruppen des Mercaptobiphenyls (Abb. 3. 8., links). Mit Hilfe dieses Modells können die Positionen der Banden bestimmt werden, die von der Ankopplung des Siloxans herrühren. Das zweite Modell (Abb. 3. 8., rechts) stellt einen Polysiloxankäfig dar, der die Bildung von Polysiloxan beschreibt. Die Banden, die aus diesem Modell stammen, sollten auf eine Polymerisation an der Oberfläche hindeuten.

In Abbildung 3. 9. ist ein Ausschnitt des „Fingerprint“-Bereichs um 1200 cm^{-1} vor und nach der OTS-Adsorption für die 2 mM- und 25 μM -Proben. Die Ergebnisse der Frequenzanalyse, die Positionen der Banden und die relativen Intensitäten sind in Abb. 3. 9. als verschiedenfarbige Linien eingetragen, wobei deren Intensität der relativen Intensität der Banden entspricht. Die blauen Linien stellen die Schwingungen dar, die von der Ankopplung des Siloxans herrühren, die roten und grünen Linien stehen für die Schwingungen im Siloxankäfig. Rot steht für die Schwingungen, die ein Übergangsdipolmoment senkrecht zu den Siloxan-Trimeren besitzen und grün für die Schwingungen, deren Dipolmoment parallel dazu, also in der Ebene der Siloxan-Trimere, orientiert ist.

Laut der Ergebnisse der Frequenzanalyse liegen alle Banden, die von dem Polysiloxan-Käfig stammen, unter 1100 cm^{-1} . Diese treten jedoch insbesondere Proben auf, die bei höheren Lösungskonzentrationen präpariert wurden. Somit wäre bei höheren Lösungskonzentrationen ein höherer Polymerisationsgrad zu erwarten. Zur Bestätigung dieser Überlegung wurden die Proben mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

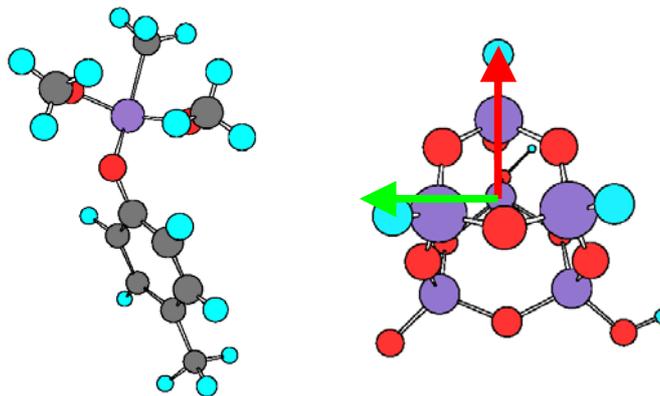


Abbildung 3. 8.: Die zwei Modelle, die bei der Frequenzanalyse verwendet wurden, um die Anbindung des Siloxans an die OH-Gruppen des MBP (links) und die Bildung von Polysiloxan (rechts) zu beschreiben. Die roten Punkte kennzeichnen die Sauerstoffatome, die Siliziumatome werden durch violette Punkte dargestellt.

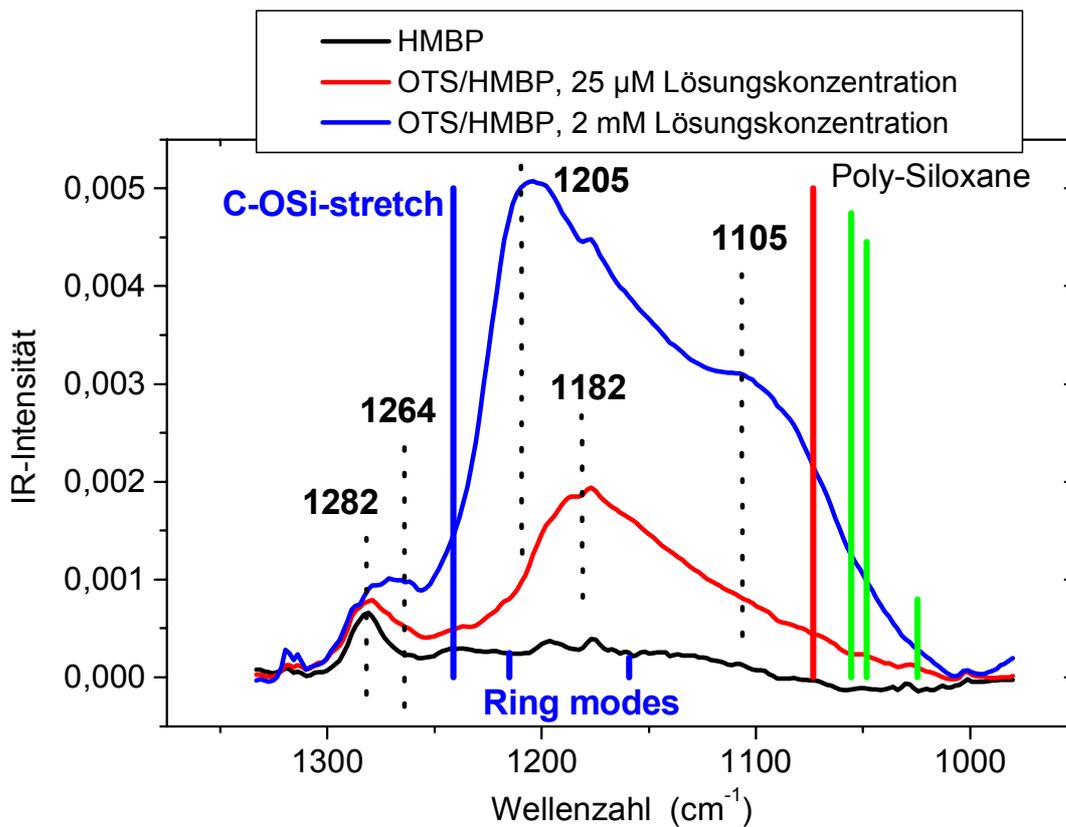


Abbildung 3. 9.: Der „Fingerprint“-Bereich vor und nach der Siloxan-Adsorption und die Zuordnung der Banden aus den zwei Modellen in Abb. 3. 8., die mit Hilfe einer Frequenzanalyse durchgeführt wurde. Die Positionen der Banden und die relativen Intensitäten sind als verschiedenfarbige Linien eingetragen. Die blauen Linien stehen für die Banden, die von der Ankopplung des Siloxans kommen, die roten und grünen Linien stellen die Banden aus dem Polysiloxan-Käfig dar. Rot steht für die Schwingungen, die ein Übergangsdipolmoment senkrecht zu den Siloxan-Trimeren besitzen und grün für die Schwingungen, deren Dipolmoment parallel dazu, also in der Ebene der Siloxan-Trimere, orientiert ist.

Um das Einsetzen der Polymerisation auf der Oberfläche zu bestimmen, wurden AFM-Aufnahmen von drei Proben aufgenommen, die bei unterschiedlichen Lösungskonzentrationen hergestellt wurden. In der Aufnahme des OTS-Films, der aus einer 0.25 μM Toluol-Lösung adsorbiert wurde, ist keine Polymerisation zu sehen (Abb. 3. 10.). Kleine Polymerisationsstellen findet man beim 25μM OTS-Film (Abb. 3. 11.). Mit zunehmender Lösungskonzentration wächst der Anteil an Polymerisaten auf der Oberfläche immer weiter (Abb. 3. 12.).

Probe 1: Si + Ti/Au + HMBP1 + 2.5 μM OTS , Messung im Tapping Mode

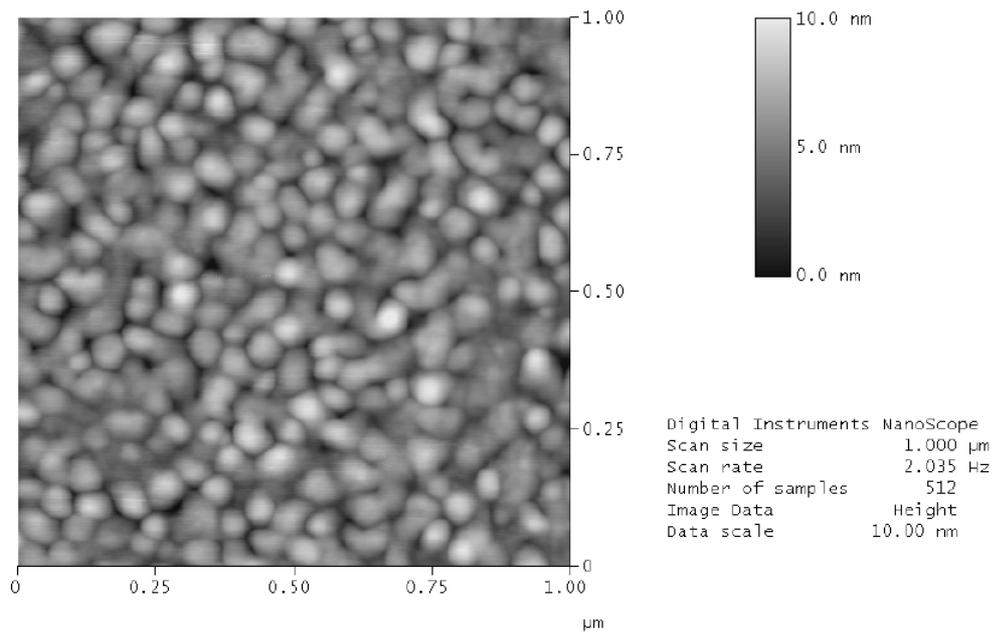


Abbildung 3. 10.: AFM-Aufnahme von OTS/HMBP/Au. OTS wurde aus einer **2.5 μM** Toluol-Lösung adsorbiert, Bildausschnitt $1\mu\text{m}$; keine OTS-Polymerisation auf der HMBP-Oberfläche erkennbar.

Probe 2: Si + Ti/Au + HMBP2 + 25 μM OTS , Messung im Tapping Mode

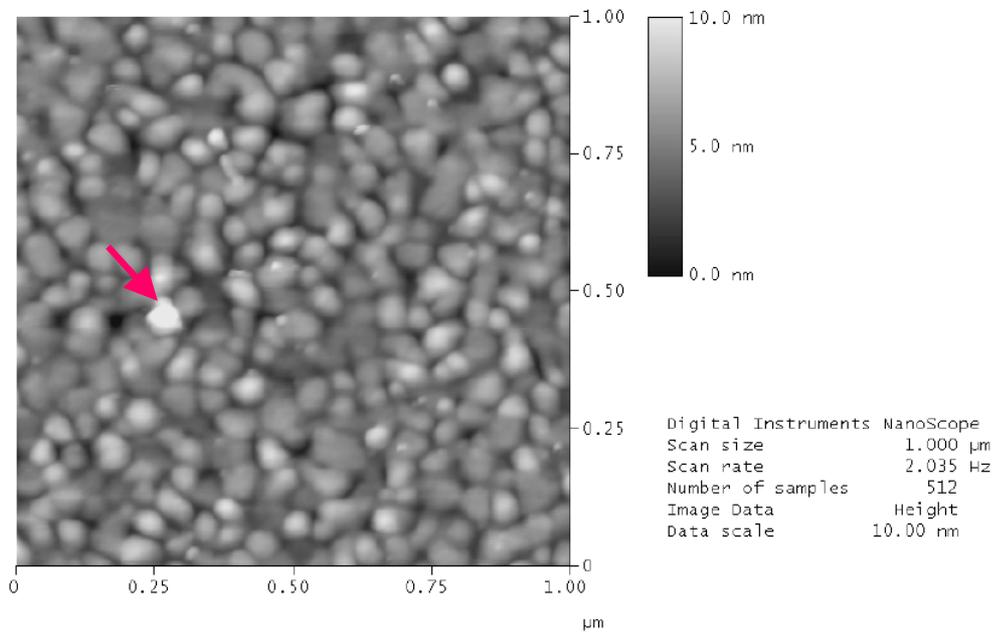


Abbildung 3. 11.: AFM-Aufnahme von OTS/HMBP/Au. OTS wurde aus einer **25 μM** Toluol-Lösung adsorbiert, Bildausschnitt $1\mu\text{m}$; leichte Polymerisationsspuren auf der HMBP-Oberfläche erkennbar.

Probe 3: Si + Ti/Au + HMBP5 + 2 mM OTS , Messung im Tapping Mode

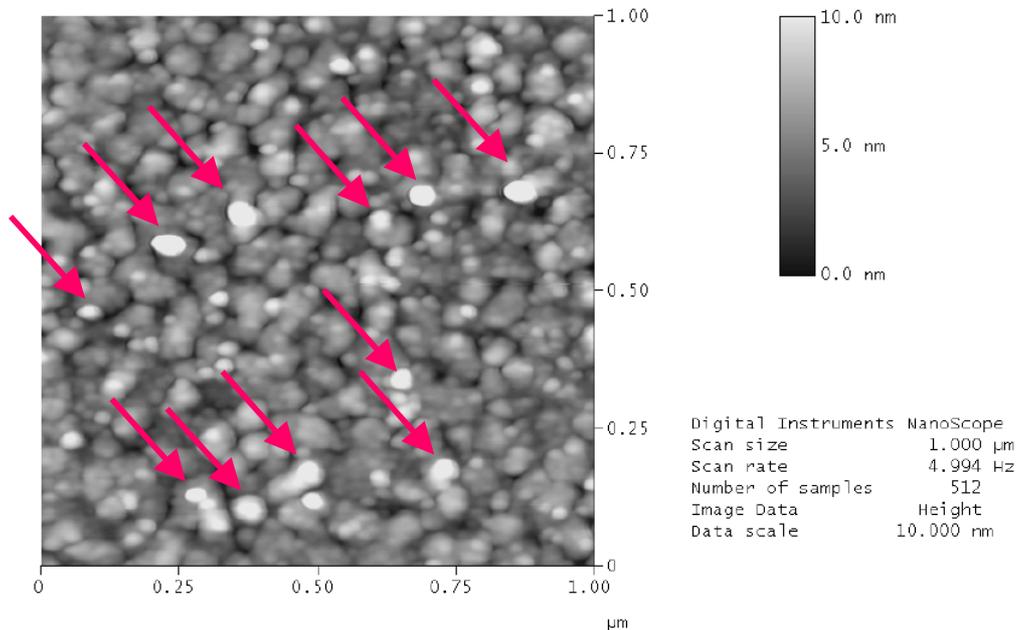


Abbildung 3. 12.: AFM-Aufnahme von OTS/HMBP/Au. OTS wurde aus einer 2 mM Toluol-Lösung adsorbiert, Bildausschnitt 1 μm ; signifikante Polymerisation auf der HMBP-Oberfläche.

Die AFM-Bilder haben die aus den IRRAS-Spektren und der Frequenzanalyse gezogene Annahme bestätigt, dass die Polymerisation auf der Oberfläche mit steigender Lösungskonzentration anwächst. Der intensive Doppelpeak um 1100-1200 cm^{-1} ist ein Zeichen für eine Polymerisation an der Oberfläche. Ein kleinerer Peak bei 1182 cm^{-1} sollte dagegen dem Cross-Linking zwischen den OTS-Molekülen entsprechen (Si-O-Si-Bindung), das zum Aufbau des zweidimensionalen Netzwerks führt.

3. 2. 2. 1.: Diskussion

Die Si-O-Si Valenzschwingung des Siloxans liegt laut Literatur bei 1100-1000 cm^{-1} ¹²². Die Position der Si-O-Si Valenzschwingung in den zyklischen Siloxanen hängt von der Größe des Rings ab. Bei den Cyclodtrisiloxanen liegt diese Schwingung bei 1020-1010 cm^{-1} , während die Cyclotetrasiloxanen Banden bei 1080 cm^{-1} haben. Die Si-O-Si Valenzschwingung von Cyclopentasiloxanen, die bei 1100 cm^{-1} liegt, ist die am höchsten liegende Frequenz, die für die Cyclosiloxane gefunden wurde. Ab fünfgliedrigen Ringen wurde über eine abgestufte Reduzierung der Si-O-Si Valenzschwingung berichtet. Für Cyclodecasiloxan liegt sie bei 1050 cm^{-1} .

Die durchgeführte Frequenzanalyse stimmt sehr gut mit der Literaturwerten überein und zeigt deutlich, dass alle Schwingungen, die aus dem Cyclosiloxan stammen unter 1100 cm^{-1} liegen.

Parikh et al. untersuchten Polyoctadecyltrisiloxan, das durch Zugabe von Wasser hergestellt und in einen KBr-Pressling eingebracht wurde, mittels IR-Spektroskopie und berichteten von einer breiten Struktur im „Fingerprint“-Bereich, die zwei Peaks bei 1026 und 1103 cm^{-1} zeigt¹³⁵. Diese Struktur sollte im Einklang mit einer Bildung von sehr langen Alkylpolysiloxan-Ketten und/oder einer Mischung aus einem hohen Anteil zyklischer Tetramere und einem geringen Anteil aus Trimeren stehen. Die von Parikh et al. durchgeführten IR-Messungen von OTS-Filmen auf 11-Hydroxyundecanthiol/Au zeigen dagegen lediglich einen breiten Peak bei ca. 1100 cm^{-1} .

Infrarot-Studien über Siliziumdioxid im Volumen und auf der Oberfläche zeigten¹³⁶, dass die Verschmälerung der Si-O-Si Valenzschwingung ein Zeichen für eine erhöhte Strukturordnung ist. Das würde in unserem Fall bedeuten, dass die Filme aus den niedrigeren Lösungskonzentrationen eine geordnetere Struktur des Siloxannetzes aufweisen.

Tripp und Hair¹³⁷ haben IR-Messungen von Trichlormethylsilan auf Silizium durchgeführt. Das Polysiloxan (Wasser-ausgesetztem Trichlormethylsilan) zeigt im „Fingerprint“-Bereich Si-O-Si Polymerbanden, die sich bei 1120 und 1035 cm^{-1} befinden. Bei Raumtemperatur scheinen die Trichlormethylsilan-Moleküle nicht mit der OH-Oberfläche zu reagieren und im Spektrum ist nur ein Peak bei 1007 cm^{-1} zu sehen, der den Si-O-Si Bindungen aus der Selbstkondensation zuzuordnen ist. Erst bei einer Temperatur von 300 °C reagieren 80% der Moleküle mit den OH-Gruppen der Oberfläche. In diesem Fall ist im IR-Spektrum ein Peak bei ca. 1060 cm^{-1} zu sehen. Also schließen sie daraus, dass die Si-O-Si Bindungen im Bereich um 1000 - 1200 cm^{-1} liegen, wobei die Bindungen mit der Oberfläche einen Peak bei ca. 1060 cm^{-1} verursachen und die aus der Selbstkondensation bei 1007 cm^{-1} erscheinen.

Eine weitere Studie gibt Informationen über den „Fingerprint“-Bereich von OTS auf trockenem, hydratisiertem, superhydratisiertem Silizium sowie polymerisiertem OTS auf Silizium¹³⁷. Die Spektren der Proben auf hydratisiertem und superhydratisiertem Silizium sind von einer Bande bei 1020 cm^{-1} dominiert, die dem Si-O-Si Netzwerk entspricht. Die Si-O-Si Bande im Spektrum des polymerisierten OTS hat zwei Komponenten, die bei 1120 und 1020 cm^{-1} liegen^{137,138}. Die Abwesenheit einer starken Bande bei 1060 cm^{-1} zeigt, dass sich nur wenige Si_s-O-Si Bindungen mit der Oberfläche ausbilden.

Laut Literatur und der selbst gewonnenen Ergebnisse deutet das Erscheinen eines Doppelpeaks mit einem Abstand zwischen den beiden Peakpositionen von ca. 100 cm^{-1} auf eine OTS-Polymerisation hin. In unserem Fall, bei dem OTS an eine OH-Oberfläche aus HMBP adsorbiert, sind die zwei Peaks gegenüber den gleichen Peaks auf einer SiO₂-Oberfläche genau um 85 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Auch die Si-O-Si Schwingung, die als eine breite Bande bei 1182 cm^{-1} im Spektrum von OTS/C11OH/Au erscheint, ist um ca. 82 cm^{-1} verschoben. Ein

Grund für diese Blauverschiebung könnten die Wechselwirkungen mit dem Substrat und/oder mit der darunter liegenden Hydroxybiphenylschicht sein. Eine mögliche Erklärung für die Blauverschiebung sowohl der Doppelbande als auch der Bande bei 1281 cm^{-1} um ca. 85 cm^{-1} könnte die Wechselwirkung mit der OH-Gruppe des Mercaptobiphenyls sein. Da sie einen positiven mesomeren Effekt besitzt, wird die Elektronendichte des Sauerstoffs durch die Biphenylringe reduziert. Bei einer Bindung mit dem Silizium würde das Sauerstoffatom stärker als bei den OH-terminierten aliphatischen SAMs Elektronen ziehen, was die Polarität der Si-O-Bindung steigern würde, wodurch die entsprechende Bande bei höheren Wellenzahlen erscheinen muss.

Der Vergleich der IR- und AFM-Ergebnisse zeigt, dass es erst bei einer OTS-Lösungskonzentration über $25\mu\text{M}$ zu einer Polymerisation der OTS-Moleküle kommt. Im „Fingerprint“-Bereich der IR-Spektren ist diese Polymerisation durch einen Doppelpeak bei 1205 und 1105 cm^{-1} zu erkennen, der im Vergleich zu OTS-Filmen auf Silizium um 85 cm^{-1} blau-verschoben ist.

3. 2. 2. 2.: Zusammenfassung

Zusammengefasst befinden sich laut Literatur alle Schwingungen der zyklischen Siloxan-Trimere zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} . Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Resultat aus unserer Frequenzanalyse, die genau dieselben Werte ergeben hat, überein. Verschiedene IRRAS-Messungen an Polysiloxanen bestätigen ein Doppelsignal bei 1020 und 1120 cm^{-1} . Die Si-O-Si Bindung, die bei der Selbstkondensation entsteht, sollte eine Bande bei 1007 cm^{-1} zeigen. Die Bindungen mit der Oberfläche Si-O-Si_s besitzen eine Resonanz bei ca. 1060 cm^{-1} . IR-Messungen von OTS-Filmen auf 11-Hydroxyundecanthiol/Au zeigen nur einen breiten Peak bei ca. 1100 cm^{-1} .

Diese Literaturdaten stimmen grundsätzlich mit unseren Ergebnissen überein und zeigen, dass ein breites, intensives Doppelsignal ein Zeichen für Polymerisation zwischen den OTS-Molekülen ist und dass dies einem einzelnen, nicht so intensiven, schmalen Peak der Si-O-Si Bindung entspricht. In unserem Fall sind die beiden Peaks um ca. 85 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, was mit der Wechselwirkung mit der darunter liegenden HMBP-Schicht erklärt werden kann.

Der Vergleich von IR- und AFM-Ergebnissen zeigt, dass es erst bei einer OTS-Lösungskonzentration über $25\mu\text{M}$ zu einer Polymerisation der OTS-Moleküle kommt.

3. 2. 3.: Kinetische Messungen; OTS-Adsorption auf HMBP-Modelloberfläche

3. 2. 3. 1.: Oberflächenanalyse der OTS/HMBP-Doppelschichten in Abhängigkeit von der Einlegezeit mit Hilfe von Ellipsometrie, XPS, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS

Bis jetzt wurde gezeigt, dass man bei einer Lösungskonzentration von unter 25 μM arbeiten muss, um die unerwünschte OTS-Polymerisation auf der HMBP-Oberfläche zu vermeiden. Im nächsten Schritt wurde die Adsorptionskinetik von OTS auf dieser Modelloberfläche untersucht. Das Ziel bei diesen kinetischen Messungen ist, das Wachstumsverhalten und die Struktur des Films mit wachsender Einlegezeit zu verfolgen.

Um die Adsorptionskinetik von OTS an der HMBP-Modelloberfläche zu untersuchen, wurde die HMBP/Au Modelloberfläche bei unterschiedlichen Einlegezeiten (10 min-120 h) in eine 25 μM OTS-Lösung gegeben. Die auf diese Weise hergestellten Doppelschichten wurden mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen, IR und XPS untersucht.

Die Schichtdicken der OTS/HMBP-Doppelschichten wurden mittels Ellipsometrie und XPS berechnet (Abb. 3. 13.). Die zwei Methoden zeigen eine ziemlich gute Übereinstimmung, wobei XPS etwas niedrigere Schichtdicken liefert. Diesen Ergebnissen zufolge braucht OTS 120 h um eine komplette Monolage auf der HMBP-Modelloberfläche zu bilden. Die Schichtdicken steigen linear an und nach 120 h erreichen sie einen Wert von $39 \pm 2 \text{ \AA}$, die mit der berechneten Schichtdicke von 39.5 \AA sehr gut übereinstimmt (Abb. 3. 14.). Die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Einlegezeit ist in Abb. 3. 13. dargestellt.

Der Kontaktwinkel nimmt mit der Einlegezeit entsprechend von 21° bis auf 112° zu. Erst nach 48 h erreicht er 94° , was immer noch niedriger ist als der Wert für eine reine CH_2 -Oberfläche (102°)¹³⁹. Zusammen mit dem Bedeckungsgrad von ca. 55 % zeigt dieses Ergebnis, dass auch nach 48 h nur ca. 50 % der Adsorptionsplätze besetzt sind. Das führt zu einem starken Kippen der Moleküle, deren ungeordnete Ketten eine unvollständige Monolage bildet, wobei auf der Oberfläche CH_2 - und CH_3 -Gruppen koexistieren. Vermutlich gibt es auch manche unbedeckte Substratstellen (Kontaktwinkel von Au 85°), die dazu führen, dass der Kontaktwinkel sogar niedriger als für eine reine CH_2 -Oberfläche ist. Nach 120 h erreicht der Kontaktwinkel 112° , was ziemlich genau dem Wert für eine reine CH_3 -Oberfläche entspricht.

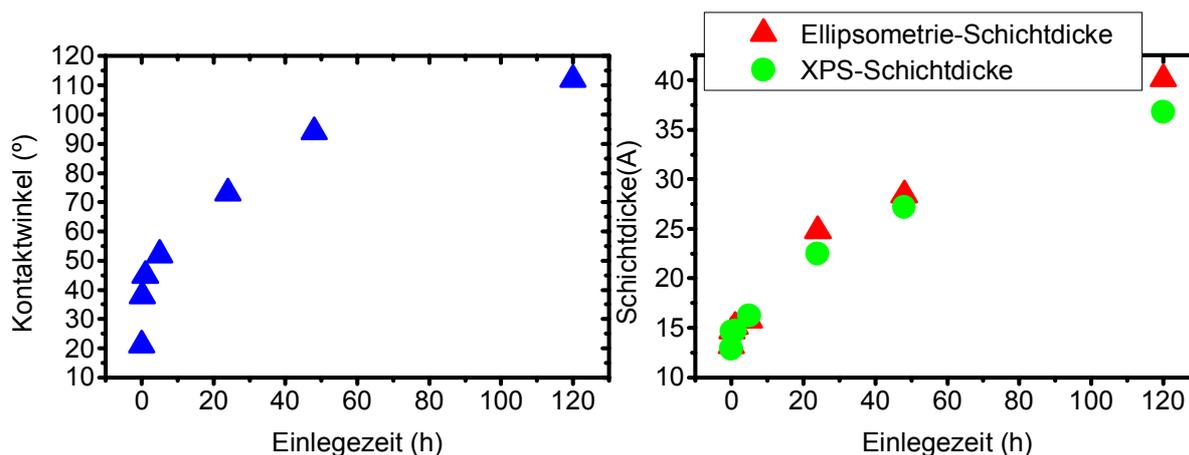


Abbildung 3. 13.: Ellipsometrieschichtdicken und Kontaktwinkelwerte der OTS/HMBP Doppelschichten bei verschiedenen Einlegezeiten in eine 20 μ M-molare Lösung

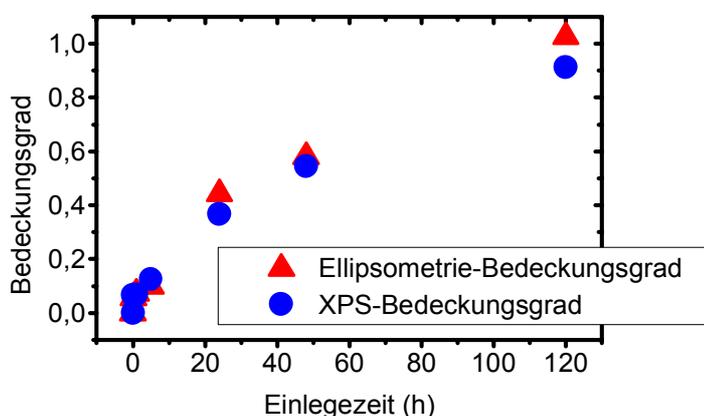


Abbildung 3. 14.: Der Bedeckungsgrad als Funktion von der Einlegezeit. Er wurde nach der Gleichung $\Theta = d_e/d_o$ berechnet, wobei $d_o = 26.2 \text{ \AA}$ die theoretische Länge einer all-trans OTS-Kette ist und d_e die experimentell mittels Ellipsometrie und XPS bestimmte OTS-Schichtdicke.

Die Schichtdickenergebnisse, die durch zwei unterschiedlichen Methoden erzielt wurden und gut mit einander übereinstimmen, zeigen nach 120 h einen Bedeckungsgrad von > 91 %. In Übereinstimmung dazu ergeben die Kontaktwinkelmessungen einen Wert an, der einer reinen CH₃-Oberfläche entspricht. Diesen Ergebnissen zufolge kann man schließen, dass sich nach einer Einlegezeit von 120 h in eine 25 μ M Lösung eine geschlossene OTS-Monolage auf der Modelloberfläche von HMBP gebildet hat.

Um Aussagen über die mittlere Orientierung der Moleküle und die Struktur des OTS-Films im Verlauf der Monolagenbildung zu bekommen, wurden IRRAS-Spektren von den Doppelschichten bei verschiedenen Einlegezeiten aufgenommen.

Insbesondere der CH-Bereich um 2700-3000cm⁻¹ kann dazu benutzt werden, um die mittlere Orientierung der OTS-Alkylketten zu bestimmen. Die Spektren der CH-

Valenzresonanzen vor und nach der OTS-Adsorption sind in Abb. 3. 15. zu sehen. Da in diesem Bereich keine signifikanten Peaks vor der Adsorption auftauchen, kann man davon ausgehen, dass alle Peaks in diesem Bereich von den OTS-Alkylketten stammen.

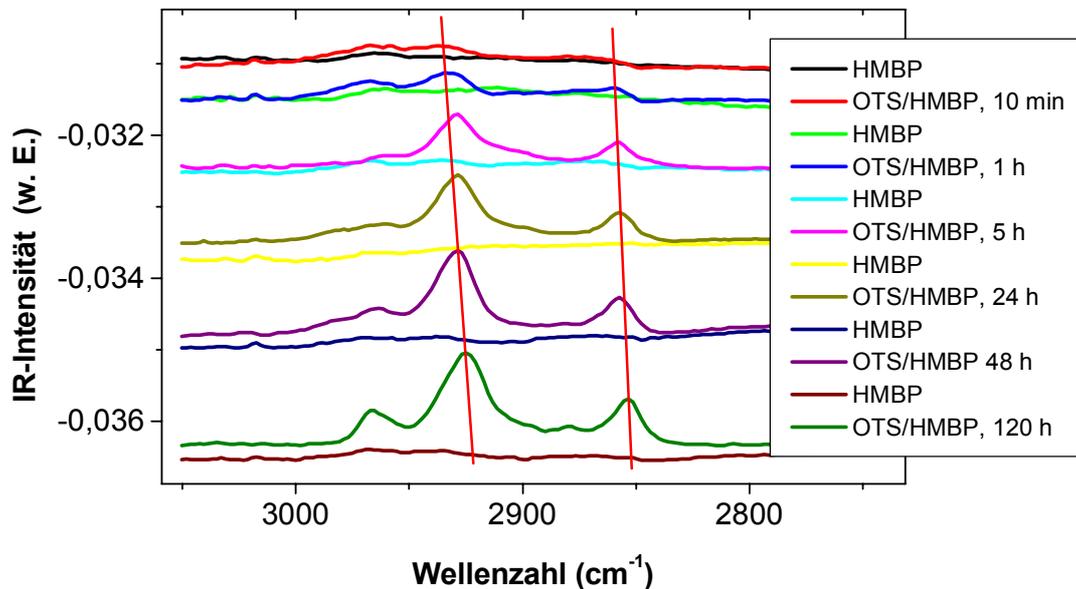


Abbildung 3. 15.: CH-Bereich der IR-Spektren von OTS/HMBP Doppelschichten bei verschiedenen Einlegezeiten in eine 25 μM Lösung

Mit steigender Einlegezeit prägen sich die CH-Resonanzen immer stärker aus, was auf die zunehmende adsorbierte OTS-Menge zurückzuführen ist. Die Positionen der CH_2 -Resonanzen verschieben sich in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Das deutet darauf hin, dass die Konzentration der *gauche*-Defekte mit zunehmender Einlegezeit abnimmt. Die symmetrischen und asymmetrischen Methylen-Schwingungen verschieben sich von 2856 zu 2852 cm^{-1} bzw. von 2931 zu 2924 cm^{-1} . Wenn man diese Werte mit den für Alkylketten ähnlicher Länge typischen Werten aus der Literatur vergleicht (2850 bzw. 2917 cm^{-1} für kristalline Filme und 2854-2856 cm^{-1} bzw. 2924-2928 cm^{-1} für amorphe Filme) sieht man, wie sich die Struktur der Filme ändert. Am Anfang lagern sich die Moleküle an der OH-Oberfläche an und bilden einen liquid-ähnlichen Film. Erst später mit einem Anstieg des Bedeckungsgrades ordnen sich die Alkylketten. Nach 120h Einlegezeit zeigen sie Resonanzen, die für eine höhere mittlere Konformationsordnung sprechen. Die asymmetrischen Methylen-Schwingungen erreichen einen Wert von 2924 cm^{-1} , der vermuten lässt, dass im Film gut geordnete kristallähnliche mit amorphen Arealen koexistieren. Auch die CH_3 -Resonanzen entwickeln sich mit zunehmender Einlegezeit. Die symmetrische CH_3 -Schwingung ist erst für Einlegezeiten über 24 h zu sehen. Laut Kippwinkel-Analyse (vgl. Kap. 3. 2. 6. 2.) deutet ihre geringe Intensität auf einen

Kippwinkel der OTS-Moleküle im Verhältnis zur Oberflächennormalen von über 45° hin.

Den Ellipsometrie- und XPS- Ergebnissen zufolge brauchen die OTS-Moleküle länger als 48 Stunden Zeit, um eine geschlossene Schicht auf der HMBP-Modelloberfläche zu bilden. Dieses Ergebnis wird auch von den Kontaktwinkelwerten bestätigt. Erst bei den 120 Stunden-Proben erreicht der Kontaktwinkel 120°, was genau dem Wert für eine reine CH₃-Oberfläche entspricht. Der CH-Bereich der IRRAS-Spektren zeigt deutliche Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen und Peakpositionen, die darauf hindeuten, dass die Alkylketten zunächst flacher liegen und sich dann mit steigender Einlegezeit bis zu einem Kippwinkel von 45° aufrichten.

3. 2. 3. 2.: AFM-Untersuchung des OTS-Adsorptionsverhaltens auf der Si-Oberfläche

Um den Verlauf der Kinetik von OTS auf Silizium mit der Kinetik der HMBP-Modelloberfläche vergleichen zu können, wurden OTS-Filme auf Silizium für verschiedene Einlegezeiten (1 min, 5 min, 35 min, 1 h) aus einer 1 mM Cyclohexanlösung präpariert. Zur Reinigung der Oberfläche wurden die Si (100)-Probenstücke in eine Mischung aus Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Schwefelsäure (H₂SO₄) im Verhältnis 1:3 gelegt. Dabei findet eine Oxidation der Kohlenstoffverunreinigungen auf der Oberfläche statt und es werden Hydroxylgruppen erzeugt. Die Hydroxylgruppendichte dieser so behandelten Substratstücke beträgt ca. $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$, was einer Dichte von einer OH-Gruppe auf 20 Å² entspricht^{140,141}. Im Anschluss daran wurden die Proben mit Millipore-Wasser abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Nach dem Entnehmen aus der OTS-Lösung wurden die Proben mit Wasser und Ethanol gespült und mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und AFM untersucht.

In Tabelle 3. 7. sind die Schichtdicken und Kontaktwinkel zu sehen. Laut diesen Werten erreicht der Film die Sollschichtdicke in einer Stunde. Jetzt bleibt die Frage, wie genau der OTS-Film auf Silizium wächst und welche Endstruktur der Film nach einer Stunde aufweist.

	Schichtdicke (Å)	Kontaktwinkel
OTS/Si 1min	10.8	39°
OTS/Si 5min	7.0	41°
OTS/Si 35min	16.6	78°
OTS/Si 1h	27.6	106°

Tabelle 3. 7.: Schichtdicken und Kontaktwinkel von den OTS/Si Monoschichten für verschiedene Einlegezeiten in eine 1mM Lösung

Es ist bekannt, dass OTS bei der Bildung von selbstaggregierenden Monolagen auf Si-Substraten Inselwachstum zeigt^{142,143,144}. Um das Inselwachstum von OTS auf Silizium zu untersuchen, wurden AFM-Aufnahmen von den Proben bei verschiedenen Einlegezeiten gemacht.

Abb. 3. 16., 3. 17. und 3. 18. zeigen AFM-Aufnahmen von Siliziumproben, die 1 min in die OTS-Lösung eingelegt wurden. Auf diesen Aufnahmen ist zu sehen, dass bereits nach einer Minute ein großer Teil der Oberfläche bedeckt ist. Es entstehen 0.7-0.9 μm große und ca. 21 \AA hohe OTS-Inseln, die von kleineren Inseln umgeben sind. Da die theoretische Länge eines kovalent gebundenen OTS-Moleküls in all-trans Konformation 26.2 \AA beträgt, bestehen die Inseln aus einer OTS-Monolage.

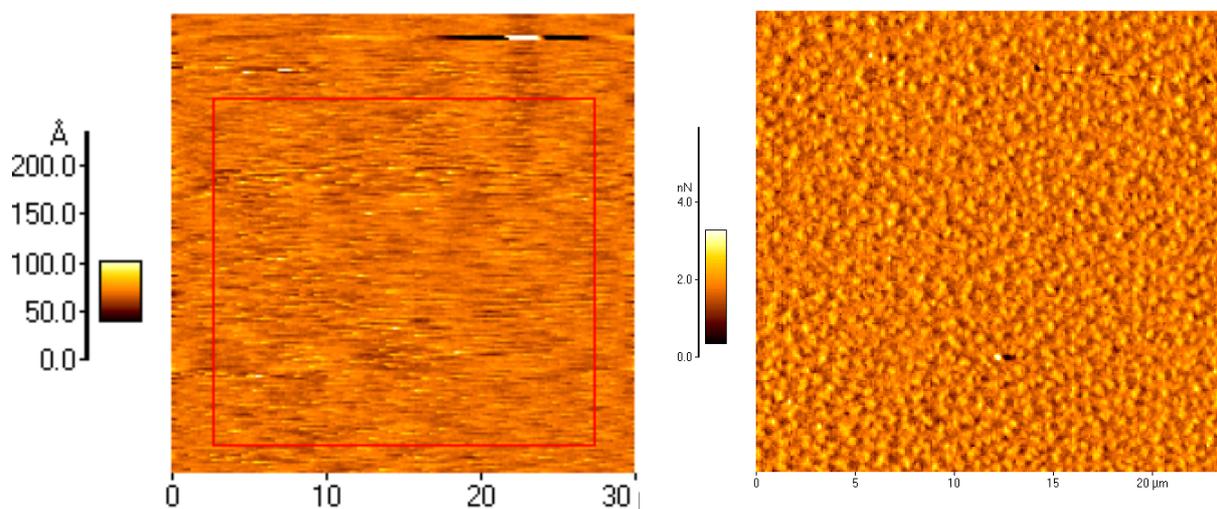


Abbildung 3. 16.: AFM-Aufnahme von OTS/Si, Bildausschnitt 30 μm , Einlegezeit 1 min (rechts). Eine AFM-Aufnahme einer SiO_2 -Oberfläche ist zum Vergleich links dargestellt.

Nach 5 min Einlegezeit (Abb. 3. 19.) wachsen die Sekundärinseln und füllen die Substratstellen zwischen den Primärinseln auf. Die Größe der Primärinseln reduziert sich auf 150 nm, die Abstände zwischen den Inseln verkleinern sich auf 100nm. Das deutet auf eine hohe Mobilität der adsorbierten OTS-Moleküle auf der Oberfläche hin. Die AFM-Aufnahme nach 35 min Einlegezeit (Abb. 3. 20.) zeigt eine vollständige Monolage mit einer geringen Oberflächenrauigkeit.

Ein sehr ähnliches Wachstumsverhalten wurde von der ehemaligen Mitarbeiterin des Arbeitskreises, Frau Dr. Bierbaum, beobachtet¹⁴⁶.

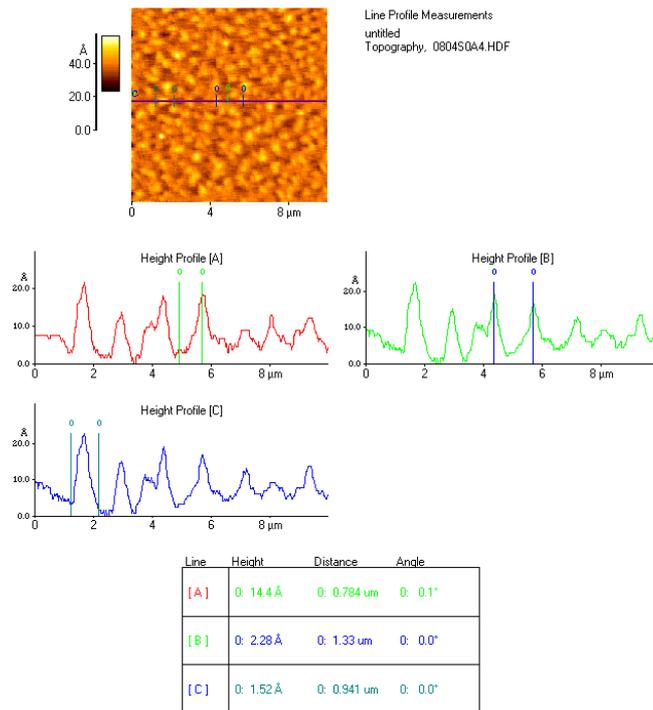


Abbildung 3. 17.: AFM-Aufnahme von OTS/Si, Bildausschnitt 10 μ , Einlegezeit 1min

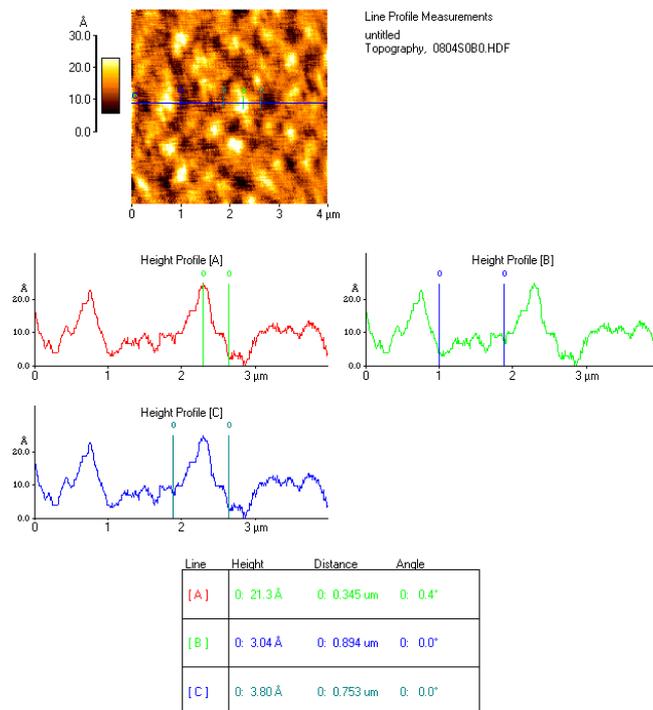


Abbildung 3. 18.: AFM-Aufnahme von OTS/Si, Bildausschnitt 4 μ ; nach 1min Einlegezeit werden 0.7 μ m große Inseln beobachtet, die 21,3 Å hoch sind, der Abstand zwischen den Inseln beträgt 0.9 μ m.

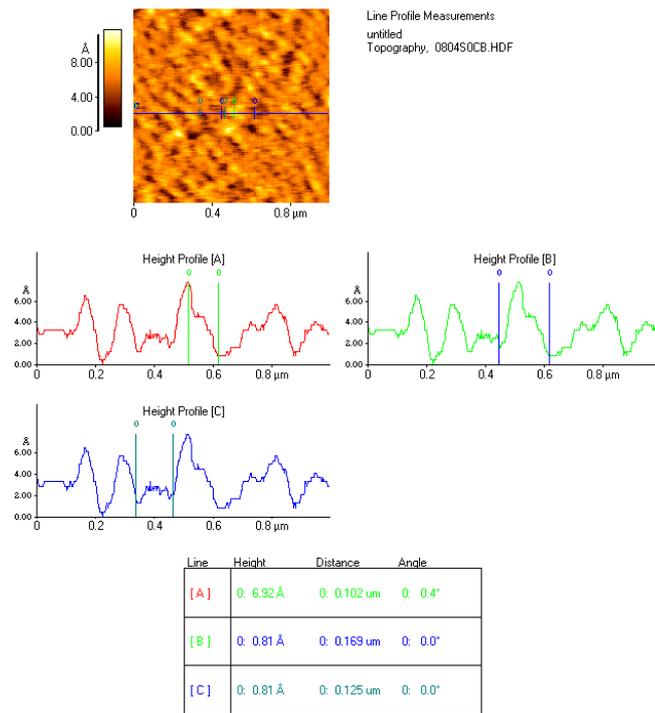


Abbildung 3. 19.: AFM-Aufnahme von OTS/Si, Bildausschnitt 1μ; Nach 5min Einlegezeit reduzieren die Primärinseln ihre Größe auf 150 nm, die Abstände verkleinern sich auf 100nm.

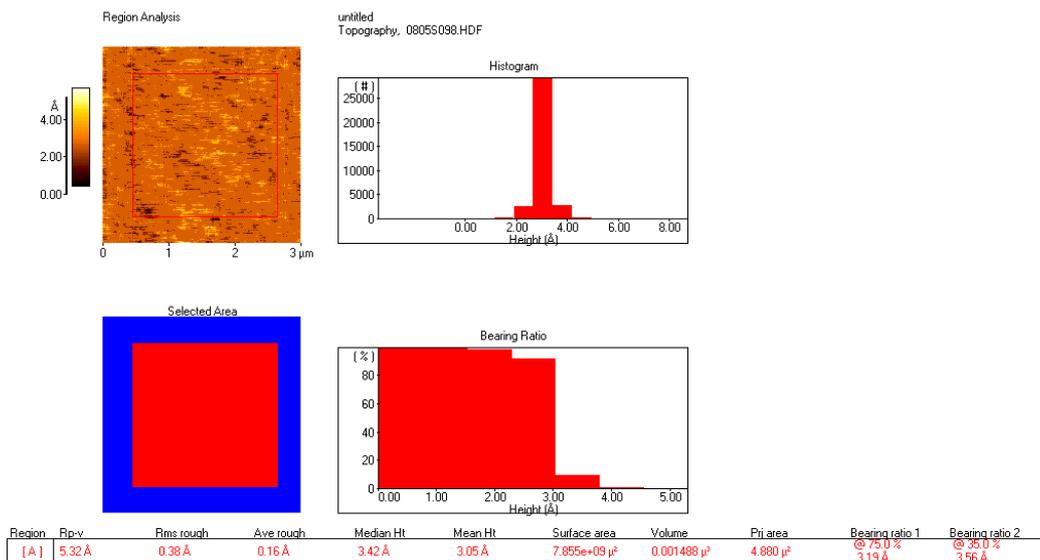


Abbildung 3. 20.: AFM-Aufnahme von OTS/Si, Bildausschnitt 3μ; Nach 35 min Einlegezeit sind keine Insel mehr zu erkennen und die mittlere Rauhhigkeit beträgt 0.2 Å.

Aus den Kontaktwinkel-, Ellipsometrie- und AFM- Ergebnissen lässt sich schließen, dass OTS auf Silizium nach einer Stunde Einlegezeit eine vollständige Monolage bildet. Das Wachstum beginnt mit der Bildung von 0.7-0.9 nm großen Primärinseln, die von kleineren Sekundärinseln umgeben sind. Mit zunehmender Einlegezeit wachsen diese kleineren Sekundärinseln zwischen den Primärinseln an, bis der Film ganzflächig vorliegt. Gleichzeitig reduzieren die Primärinseln ihre Größe, was auf eine hohe Mobilität der OTS-Moleküle auf der Si-Oberfläche hindeutet.

3. 2. 3. 3.: AFM-Untersuchung des OTS-Adsorptionsverhaltens auf der Modelloberfläche HMBP/Au

Die nächste Frage wäre, ob die OTS-Moleküle auf der Modelloberfläche HMBP/Au ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie auf Si aufweisen. Um diese Frage zu beantworten, wurden zwei Serien von OTS-Proben mit Einlegezeiten von 20 s, 2 min, 1 h, 24 h und 120 h hergestellt. Bei der ersten Serie wurde Toluol und bei der zweiten Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet. Da die Goldschicht des normalerweise verwendeten Wafers (Au/Ti/Si-Wafer) aus ca. 5 nm großen Polykristalliten besteht, ist es schwierig, eventuell auftretende OTS-Inseln zu beobachten. Aus diesem Grund wurde Glimmer als alternatives Substrat ausprobiert. Es wurden 300 nm Gold auf Glimmer gedampft und im Anschluss in einer Erdgasflamme verschmolzen.

Auf diese Weise bekommt man flache Terrassen mit lateralen Ausdehnungen im Mikrometerbereich. Der Nachteil ist, dass wegen der hohen Temperatur kein Haftvermittler verwendet werden darf. Demzufolge ist der Goldfilm nicht gut auf dem Glimmer verhaftet und kann somit nicht im Ultraschallbad behandelt werden.

Die AFM-Bilder wurden in der Gruppe „Dynamik der Chemie an Oberflächen“ an der Universität Duisburg-Essen gemacht (Abb. 3. 21.).

Insgesamt zeigen die AFM-Aufnahmen ein sehr ähnliches OTS-Adsorptionsverhalten in Toluol und Cyclohexan.

Nach 20 s bis 2 min zeigen sich vereinzelt punktförmige Strukturen mit Höhen zwischen 2 und 10 nm. Einiger dieser Strukturen lassen andeutungsweise ein Plateau erkennen, was auf eine geordnete innere Struktur (z. B. Multischichten) hinweist.

Nach 2 min bzw. 1 h sind diese punktförmigen Strukturen ganz oder größtenteils verschwunden. Möglicherweise ordnen sie sich nach einer gewissen Zeit um. So entstehen Inselstrukturen mit einer Höhe zwischen 1.5 und 2.5 nm, die typisch für Octadecylsiloxaninseln sind.

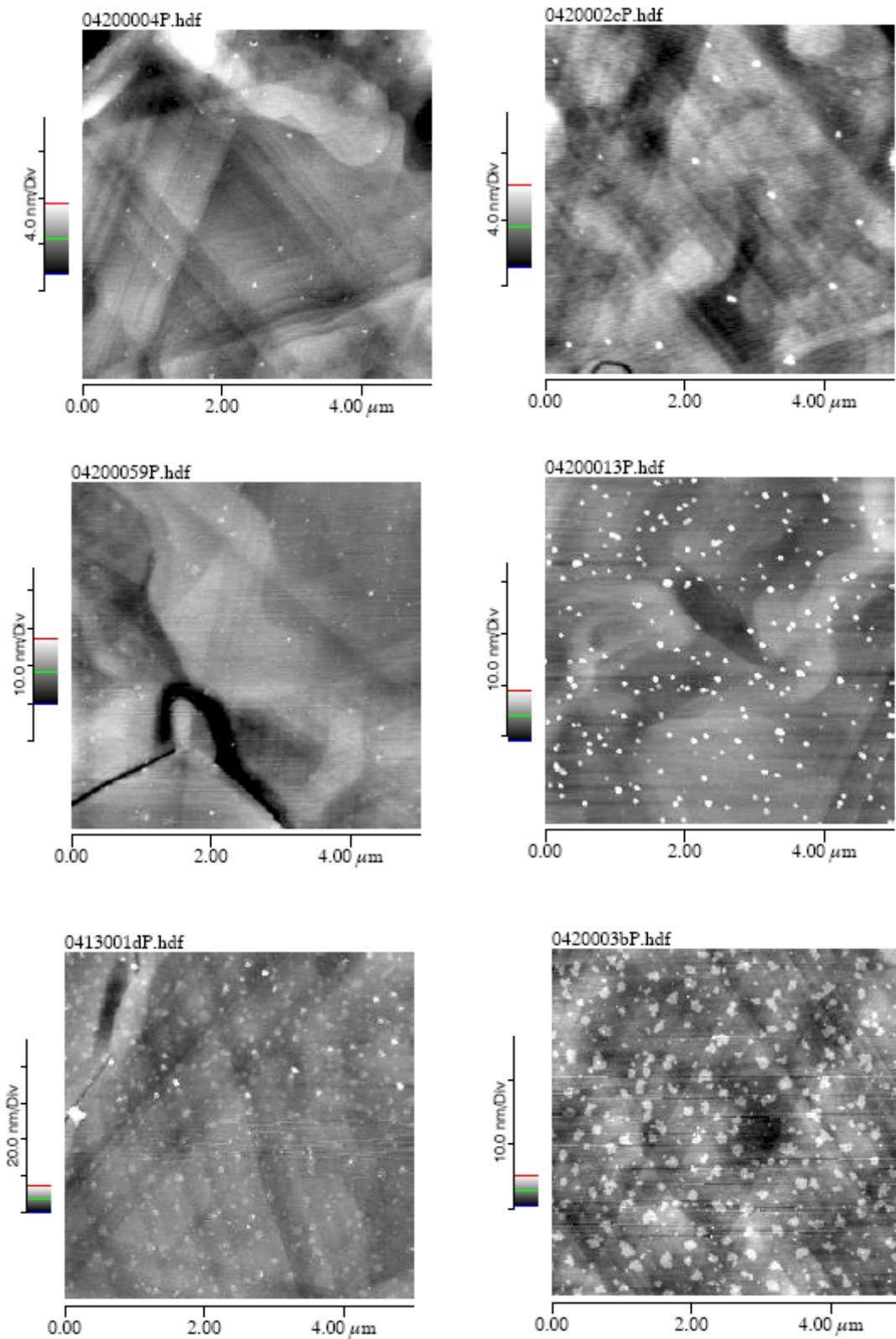


Abbildung 3. 21.: AFM-Aufnahmen der Toluol-Proben (linke Reihe) nach 20 s, 2 min und 1 h und der Cyclohexan-Proben (rechte Reihe) nach 20 s, 2 min und 1 h Einlegezeit

Erst nach 24 h lassen sich keine Inseln mehr erkennen, was auf eine geschlossene Schicht hindeutet. Auf den 120 h-Proben sind allerdings vereinzelte punktförmige und größere fleckenförmige Bereiche (bei den Toluol-Proben stärker ausgeprägt) zu sehen. Der Grund dafür ist möglicherweise die fehlende Spülbehandlung im Ultraschallbad. Ohne sie können die großen Aggregate nur schwer von der Oberfläche entfernt werden.

Durch Verwendung von goldbedampftem Glimmer ist es aber gelungen, das Adsorptionsverhalten von OTS an der Modelloberfläche HMBP/Au zu beobachten. Die AFM-Bilder zeigen deutlich, dass OTS auch auf der HMBP-Oberfläche zuerst Inseln bildet, die aus einer Monolage bestehen. Erst nach 24 h füllen sich die Substratstellen zwischen den Inseln und ein vollständiger Film entsteht.

3. 2. 3. 4.: Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung der Struktur des OTS-Films auf der HMBP-Oberfläche in Abhängigkeit von der Einlegezeit untersucht.

AFM-Aufnahmen zeigen, dass sich nach 2 min vereinzelte punktförmige OTS-Strukturen auf der HMBP-Oberfläche bilden. Nach 1 h ordnen sie sich um und bilden Inselstrukturen, deren Höhe auf eine Monolage hindeutet. Die Substratstellen zwischen den Inseln füllen sich nach 24 h und es bildet sich ein geschlossener Film. Da der Bedeckungsgrad nach 48 h bei 55 % liegt, sind die OTS-Moleküle im Film vermutlich unter einem großen Winkel verkippt. Zur gleichen Schlussfolgerung führt der Kontaktwinkelwert, der auf eine gemischte CH_2/CH_3 -Oberfläche aus ungeordneten Alkylketten hindeutet. Da der Kontaktwinkel kleiner als der Wert für eine reine CH_2 -Oberfläche ist, ist es zu erwarten, dass im Film Defekte vorhanden und manche Substratstellen unbeschichtet sind. Laut der Positionen der CH-Valenzschwingungen bilden die OTS-Moleküle am Anfang einen liquid-ähnlichen Film, der mit steigender Einlegezeit geordneter wird. Die niedrige Intensität der symmetrischen CH_3 -Schwingung deutet immer noch auf einen hohen Kippwinkel der Moleküle hin, auch nach 48 h Einlegezeit. Nach 120 h zeigen Ellipsometrie und XPS einen Bedeckungsgrad größer als 91 %, der Kontaktwinkel entspricht genau dem Wert für eine reine CH_3 -Oberfläche. Die AFM-Bilder unterstützen diese Annahmen insofern, dass sich nach 120 h ein vollständiger OTS-Film bildet, in welchem die OTS-Moleküle nach der Kippwinkel-Analyse um ca. 45° verkippt sind.

Um das Adsorptionsverhalten von OTS auf HMBP/Au und auf Silizium zu vergleichen, wurde auch die OTS-Kinetik auf Silizium untersucht. Die AFM-Aufnahmen zeigen nach 1 min 0.7-0.9 μm große Inseln. Nach 5 min reduziert sich ihre Größe und die Substratstellen zwischen den Primärinseln füllen sich. Schon nach 35 min sind keine Inseln mehr zu erkennen.

3. 2. 4.: Siloxanbildung auf einer Modelloberfläche mit variierender OH-Konzentration

3. 2. 4. 1.: Präparation und Untersuchung von Monoschichten aus gemischten OH- und CH₃-terminierten Mercaptobiphenylen (HMBP, MMBP) auf Gold.

Die Mischfilme aus 4'-Hydroxy-4-Mercaptobiphenyl (HMBP) und 4'-Methyl-4-Mercaptobiphenyl (MMBP) auf Gold wurden unter Variation der HMBP-Lösungskonzentration von 0 bis 100 % hergestellt. Die gemischten SAMs wurden aus einer Ethanol-Lösung mit einer Gesamtkonzentration von 100 µM präpariert. Auf den so vorbereiteten Mischfilmen wurde OTS aus einer 25µM Toluollösung bei 5 Tagen Einlegezeit adsorbiert. Sowohl die Mischfilme als auch die Doppelschichten wurden mittels Ellipsometrie, XPS, Kontaktwinkelmessungen und IR-Spektroskopie untersucht. Die mittels Ellipsometrie und XPS bestimmten Schichtdicken der Mischfilme sind in der Tabelle 3. 8. dargestellt.

	mix0	mix25	mix50	mix75	mix100
Schichtdicke Ellipsometrie (Å)	14.7	13.4	12.5	12.4	13.0
Schichtdicke XPS (Å)	13.5	12.5	13.2	12.6	12.3
Stöchiometrische Verhältnisse C1s/S2p	14.5 (12)	12.4	12.1	12.1	13.8
Stöchiometrische Verhältnisse C1s/O1s		4 (3)	6.2 (6)	8.9 (9)	12.0 (12)

Tabelle 3. 8.: Schichtdicken, stöchiometrische Verhältnisse und ihre Soll-Werte (in Klammer) der gemischten MBP-SAMs auf Gold bestimmt über Ellipsometrie bzw. XPS. Für die Schichtdickenbestimmung mittels XPS wurde die Abschwächung des Goldsignals verwendet. Die stöchiometrischen Verhältnisse wurden aus den XPS-Daten mittels Schichtmodell berechnet.

Die XPS-Schichtdicken wurden über Abschwächung des Goldsignals bestimmt. Wie in der Tabelle 3. 8. zu sehen ist, stimmen die durch die zwei unterschiedlichen Methoden berechneten Schichtdicken sehr gut überein. Alle Mischfilme zeigen fast die gleiche Schichtdicke von ca. 13 Å, die sehr gut mit dem Theoriewert für senkrecht zur Oberfläche orientierte ω-MBP-Moleküle übereinstimmt. Zusätzlich liefert XPS Informationen über den chemischen Aufbau der Filme. Die stöchiometrischen Verhältnisse von C1s/O1s und C1s/S2p wurden mittels Schichtmodell berechnet. Bei diesem Modell wird angenommen, dass die Filme vertikal zur Oberfläche strukturiert sind. Die Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Soll-Werten.

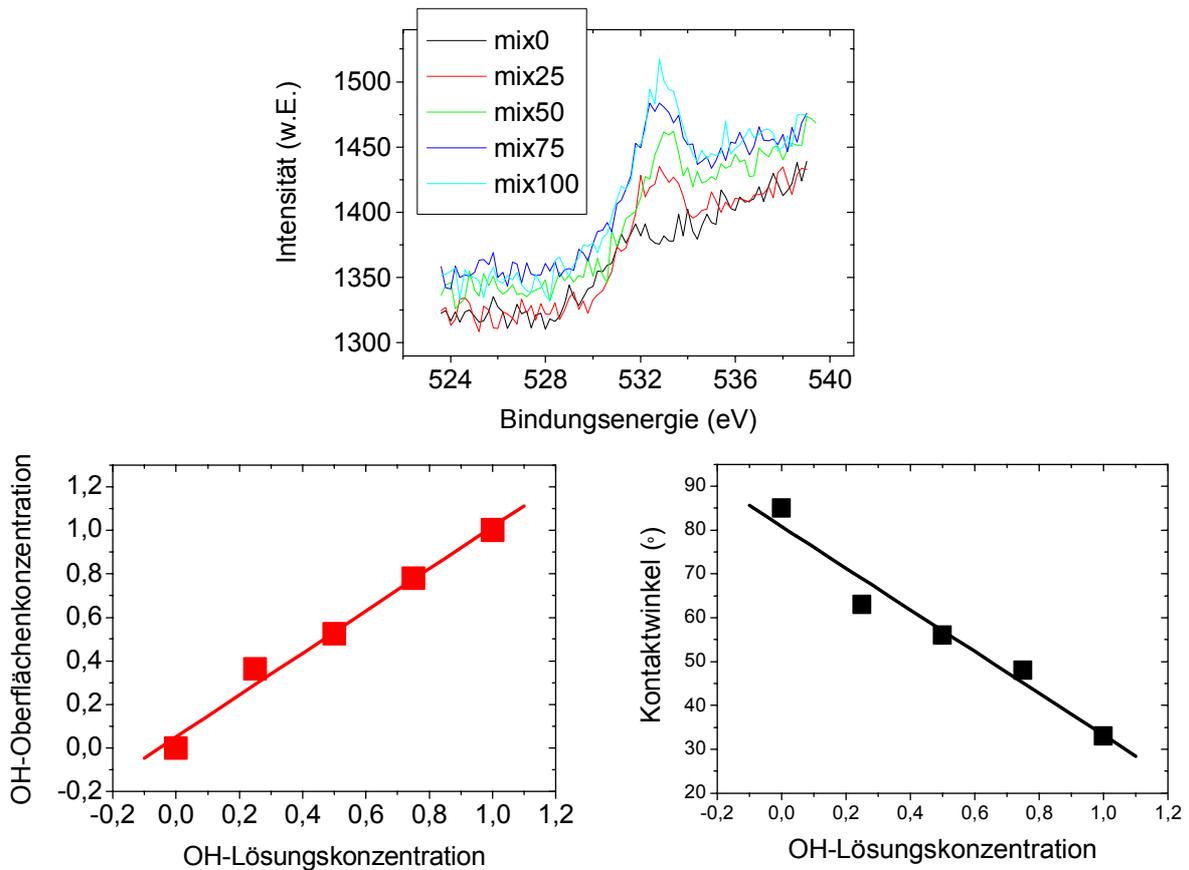


Abbildung 3. 22. (oben): O1s-Detailspektrum gemischter SAMs auf Gold.

Abbildung 3. 23. (links): Abhängigkeit der OH-Oberflächenkonzentration von der OH-Lösungskonzentration. Die OH-Oberflächenkonzentration wurde von der Fläche des O 1s-Signals bestimmt.

Abbildung 3. 24. (rechts): Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der OH-Oberflächenkonzentration

Die Anwesenheit der OH-Gruppen in den gemischten MMBP/HMBP Monoschichten kann durch den O1s-Peak qualitativ und quantitativ bestätigt werden. Die O1s Peaks der Filme mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis sind in Abb. 3. 22. zu sehen. Die Positionen liegen bei 533.1 eV. Die Entwicklung der O1s Detailspektren zeigt deutlich die steigende OH-Oberflächenkonzentration. In Abb. 3. 23. ist die Abhängigkeit der OH-Oberflächenkonzentration, die aus der O1s Peak-Fläche bestimmt wurde, von der OH-Lösungskonzentration zu sehen. Den XPS-Ergebnissen zufolge zeigt sich für diesen Zusammenhang eine lineare Abhängigkeit.

Hier muss die Anmerkung gemacht werden, dass im O1s Spektrum von MMBP eine geringe Menge an Sauerstoff zu sehen ist (Abb. 3. 22.). Sie kommt vermutlich von Luftkontaminationen, die leider bei Proben, die kurzzeitig der Luft ausgesetzt sind, nicht ganz zu vermeiden sind. Für die Auswertung der stöchiometrischen Verhältnisse wurde diese Menge von jedem O1s Peak abgezogen

Die Modeloberfläche aus HMBP/MMBP-Mischfilmen bietet ein stabiles, zuverlässiges System, bei dem sowohl die OH-Oberflächenkonzentration (Abb. 3. 23.) als auch der Kontaktwinkel (Abb. 3. 24.) linear von der OH-Lösungskonzentration abhängen. Sie stellt sich als eine gute Alternative zu den Alkanthiol-SAMs dar, wobei ihr Hauptvorteil ihre Rigidität ist. Da die Alkynthiofilme eine gewisse Konformationsfreiheit haben, finden nach der Adsorption Reorganisationsprozesse statt, die zur Vergrabung der OH-Gruppen im Inneren des SAM führen.

3. 2. 4. 2.: Untersuchung der OTS-Filme auf einer Oberfläche mit variierender OH-Konzentration

Die Doppelschichten wurden auf ähnliche Weise mittels Ellipsometrie und XPS untersucht. Die berechneten Schichtdicken sind in Tabelle 3. 9. zu sehen.

	OTS/mix0	OTS/mix25	OTS/mix50	OTS/mix75	OTS/mix100
Schichtdicke Ellipsometrie (Å)	11.6	30.3	33.8	38.8	40.1
Schichtdicke XPS (Å)	11.0	21.1	25.6	31.7	37.6

Tabelle 3. 9.: Schichtdicken der Doppelschichten OTS/gemischte BPh SAMs berechnet mittels Ellipsometrie und XPS

Die mit den zwei Methoden berechneten Schichtdicken zeigen, dass die absorbierte OTS-Menge mit steigender OH-Oberflächenkonzentration zunimmt. Das Maximum wird bei einer reinen HMBP Probe erreicht, bei der die Doppelschicht die theoretische Schichtdicke erreicht. Die XPS-Schichtdicke wurde durch die Abschwächung des Gold-Signals berechnet, bei einer Abschwächungslänge von 36.9 Å, die für die aliphatischen Monoschichten benutzt wird. Hier sind die XPS-Schichtdicken wieder etwas niedriger als die Schichtdicken, die mittels Ellipsometrie bestimmt wurden. Dieser Unterschied könnte von Abweichungen bei der Bestimmung des Brechungsindex sowie der Abschwächungslänge kommen.

Der Bedeckungsgrad der OTS-Oberschicht auf den OH-Oberflächen mit verschiedener OH-Konzentration wurde aus den Ellipsometrie- und XPS-Werten berechnet (Abb. 3. 25.). Der Bedeckungsgrad ist gleich d_e/d_o , wobei $d_o=26.2$ Å der theoretischen Länge einer *all-trans* OTS-Kette entspricht¹⁴⁷. Die durch die zwei unterschiedlichen Methoden berechnete Endbedeckung beträgt >86 %, was gut mit dem Wert von 86-93 % übereinstimmt, der für dichtgepackte OTS-Filme auf SiO₂ bestimmt wurde¹⁴⁸.

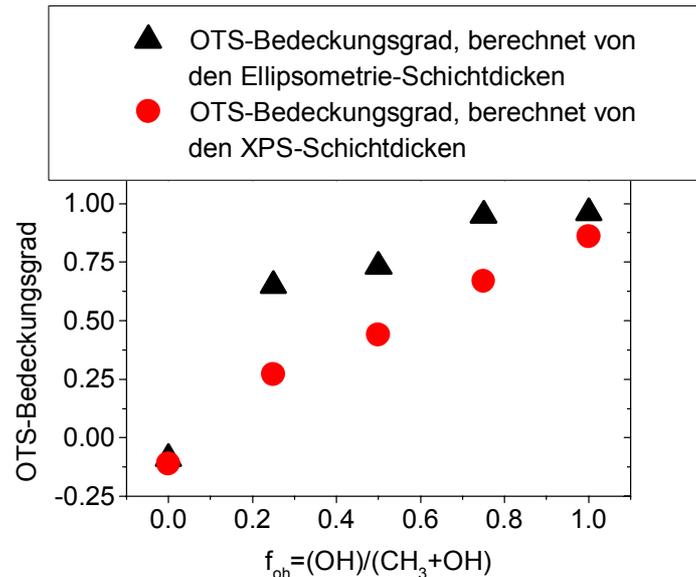


Abbildung 3. 25.: Der durch Ellipsometrie- und XPS-Schichtdicken berechnete OTS-Bedeckungsgrad auf gemischten HMBP/MMBP Monoschichten auf Gold als Funktion von f_{OH} .

In Abb. 3. 26. sind noch einmal die Ellipsometrie-Schichtdicken der gemischten SAMs und der Doppelschichten grafisch dargestellt sowie die Kontaktwinkelwerte vor und nach der OTS-Adsorption.

Der Kontaktwinkel für die gemischten Monoschichten sinkt in Abhängigkeit von der OH-Oberflächenkonzentration linear ab bis er einen minimalen Wert von 21° bei $[OH]=100\%$ erreicht. Nach der OTS-Adsorption wird die Oberfläche bei allen OH-Konzentrationen hydrophob mit einem Kontaktwinkel von $\theta_w > 85^\circ$. Bei $[OH]=100\%$ erreicht der Kontaktwinkel 112° , was ziemlich genau einer reinen, dichtgepackten Methyl-Oberfläche entspricht. Der Kontaktwinkel bei $[OH]=50\%$ beträgt 100° . Dieser Wert liegt ziemlich nah am Wert für eine reine CH_2 - (Polyethylen) Oberfläche. Das zeigt, dass bei niedrigerer OH-Konzentration CH_2 Gruppen auf der Oberfläche auftauchen, was ein Anzeichen dafür ist, dass die Alkylketten ungeordnet sind. Bei einer OH-Konzentration gleich oder größer als 75% erreichen die Doppelschichten einen Kontaktwinkel von $111-112^\circ$ und eine Schichtdicke von $> 38.8 \text{ \AA}$, die auf eine vollständige OTS-Monoschicht hindeuten.

Die Schichtdicke, die durch Ellipsometrie und XPS bestimmt wurde, der Kontaktwinkel und die durch XPS berechneten stöchiometrischen Verhältnisse zeigen, dass mit steigender OH-Lösungskonzentration die OH-Oberflächenkonzentration linear zunimmt und in Folge dessen immer mehr OTS adsorbiert wird, bis sich schließlich ab einer OH-Oberflächenkonzentration von 75% ein vollständig geschlossener OTS-Film ausbildet.

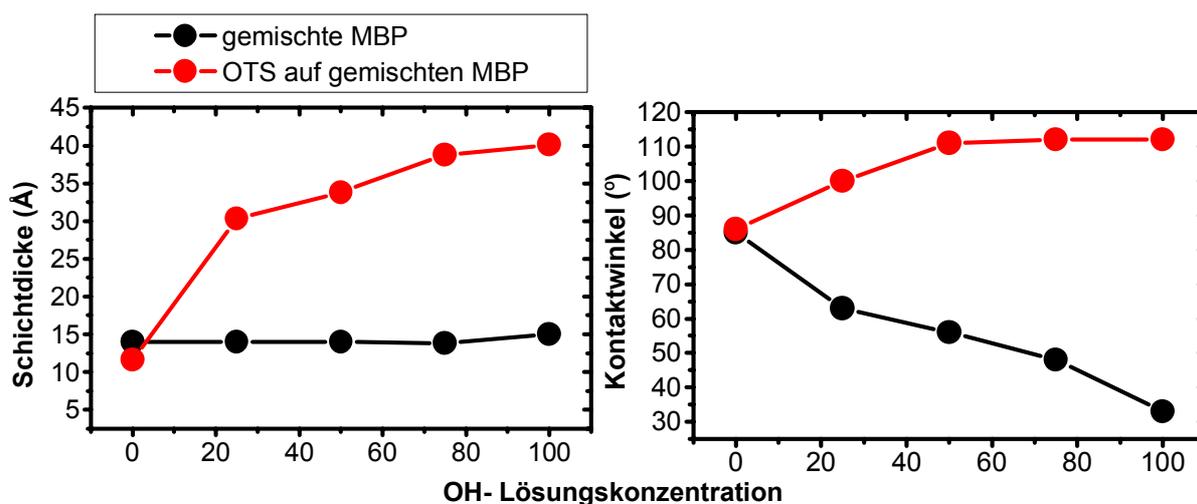


Abbildung 3. 26.: Schichtdicken (links) und Kontaktwinkel (rechts) der gemischten Monoschichten (schwarz) und OTS-Doppelschichten (rot)

Um Informationen über die mittlere Ordnung der OTS-Moleküle in Abhängigkeit von der OH-Oberflächenkonzentration zu bekommen, wurden IRRAS Spektren vor und nach der OTS-Adsorption aufgenommen. In Abb. 3. 27. sind der CH-Bereich und die CO-Valenzbande im „Fingerprint“- Bereich der IR-Spektren zu sehen. Der CH-Bereich gibt Informationen über die Orientierung und die Ordnung der OTS-Ketten, die CO-Valenzschwingung zeigt die OH-Menge in den gemischten HMBP/MMBP Monolagen, ihre Verschiebung nach der OTS-Adsorption ist ein Maß für die darauf adsorbierte OTS-Menge. Wie erwartet sind im CH-Bereich vor der OTS-Adsorption keine Resonanzen präsent. Nach der OTS-Adsorption sind die erwarteten aliphatischen Resonanzen, die symmetrischen und asymmetrischen Methyl- und Methylenschwingungen deutlich zu sehen. Mit steigender OH-Konzentration nimmt die Intensität der Methylenschwingungen zu, bis sie ein Maximum bei der Probe mit einem OH-Anteil von 75 % erreichen. Die Intensitäten der Methylenschwingungen nehmen mit der steigender OH-Oberflächenkonzentration zu, was an der zunehmenden OTS-Menge auf den gemischten Oberflächen liegt. Dies wird von den Ellipsometrie-Ergebnissen bestätigt. Die Schichtdicke der Doppelschichten hört erst bei einer OH-Oberflächenkonzentration von ≥ 75 % auf drastisch zuzunehmen. Der Bedeckungsgrad ist also auf den zwei Oberflächen mit einem OH-Gruppenanteil von 75 % bzw. 100 % fast gleich. Allerdings lässt sich zwischen diesen zwei Proben die größte Änderung in den Intensitätsverhältnissen der Resonanzen beobachten, was ein Zeichen für eine Änderung des Kippwinkels der Moleküle ist.

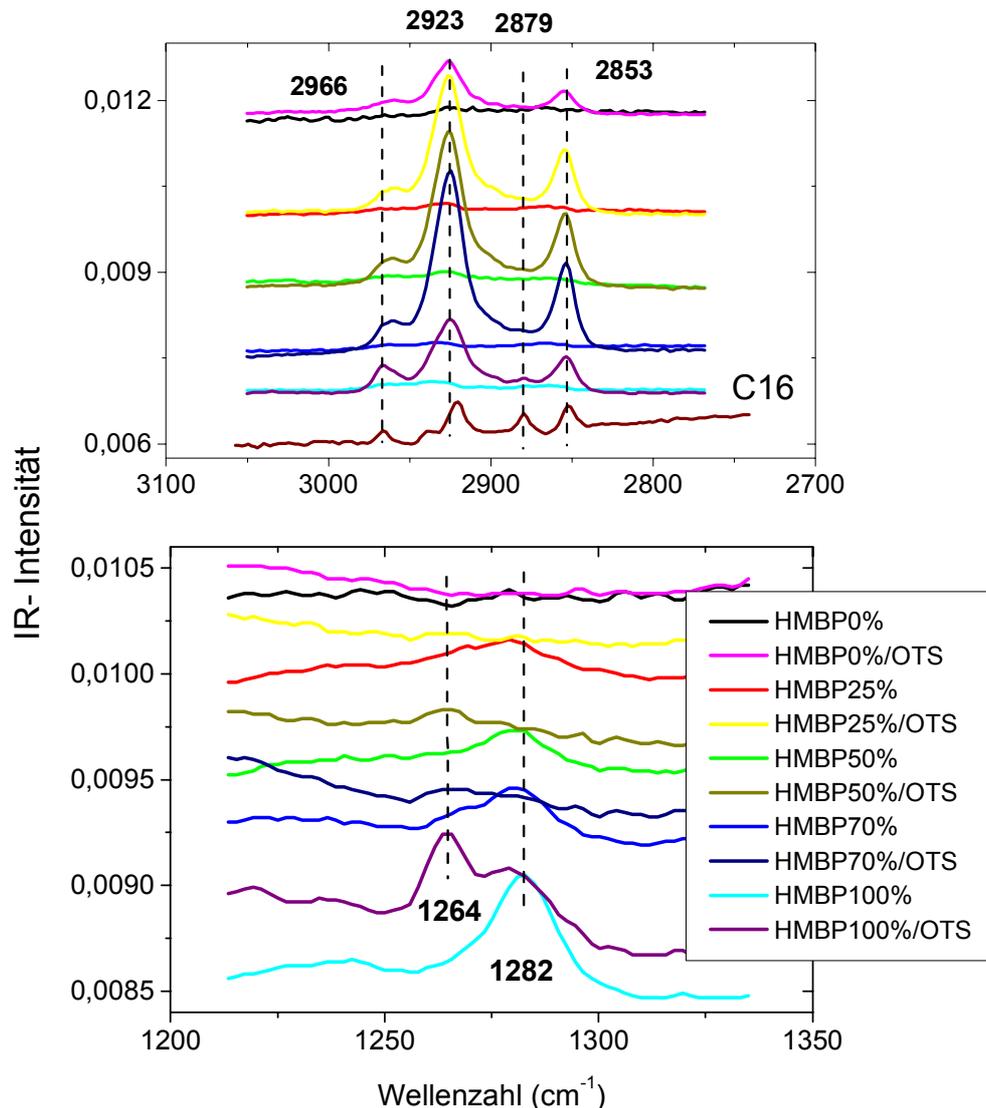


Abbildung 3. 27.: CH- (oben) und „Fingerprint“-Bereich (unten) der IR-Spektren der gemischten Filme vor und nach der OTS- Adsorption

Der Kipp- und Twistwinkel der OTS-Moleküle wurde mit Hilfe eines Simulationsprogramms nach dem Vorbild der Spektrensimulationen von Parikh und Allara vorgenommen. Die Intensitätsverhältnisse der aliphatischen Schwingungen ergeben für die OTS-Moleküle auf einer reinen HMBP-Oberfläche einen Twistwinkel von 46° und einen Kippwinkel von 45° . Eine Bestimmung der Orientierung der OTS-Moleküle auf den gemischten Oberflächen ist nicht möglich, da in diesen Spektren die symmetrischen CH_3 -Valenzschwingung kaum zu sehen ist. Da diese Schwingung ein senkrecht zur Oberfläche orientiertes Übergangsdipolmoment besitzt, die asymmetrische CH_3 -Valenzschwingung jedoch ein parallel zur Oberfläche ausgerichtetes, sollte die symmetrische Schwingung bei einer Orientierung der Moleküle nah zur Normalen im Spektrum zu sehen sein. Bei einer eher horizontalen

Orientierung der Moleküle muss die asymmetrische Schwingung im Spektrum anwesend sein. Da in allen IR-Spektren von OTS auf OH-Oberflächen mit OH-Konzentration kleiner als 75 % die symmetrische Schwingung kaum oder nicht zu sehen ist, liegen die OTS-Ketten vermutlich flach auf der Oberfläche und ihr Kippwinkel ist größer als 45° . Erst bei OTS auf 100 % HMBP lässt sich aufgrund ihrer Intensität auf einen Kippwinkel von 45° schließen.

Vor der OTS-Adsorption nimmt die Intensität der CO-Valenzschwingung im „Fingerprint“-Bereich mit steigender OH-Oberflächenkonzentration zu. Wie bereits in Abschnitt 3. 2. 1. diskutiert wurde, ändert sich nach der OTS-Adsorption die CO-Valenzschwingung bei 1281 cm^{-1} , die sich teilweise in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschiebt, zum anderen entsteht ein neuer Peak bei ca. 1180 cm^{-1} , der der Si-O-Si-Bindung zuzuordnen ist. Anhand der steigenden Intensität der CO-Valenzbande kann man auch deutlich sehen, dass die OH-Oberflächenkonzentration mit der OH-Lösungskonzentration zunimmt. Außerdem ist die Rotverschiebung der Bande, die durch die OTS-Adsorption verursacht wurde, immer stärker ausgeprägt.

3. 2. 4. 3.: Zusammenfassung

Die HMBP/MMBP Mischfilme erreichen nach 72 h eine Schichtdicke und einen Kontaktwinkel, die auf vollständig ausgebildete Monoschichten hindeuten. Durch Anpassen des O1s-Detailpektrums der XPS-Spektren wurde die OH-Konzentration in den Monoschichten bestimmt. Dabei wurde eine lineare Abhängigkeit sowohl der OH-Oberflächenkonzentration als auch des Kontaktwinkels von der OH-Lösungskonzentration festgestellt. Damit erweisen sich die starren CH_3 - und OH-terminierten Mercaptobiphenyle als zuverlässiges System zur Modifizierung der Hydrophobizität einer Goldoberfläche.

Die OTS-Menge, die auf diesen gemischten Monoschichten adsorbiert, steigt auch linear mit der OH-Oberflächenkonzentration. Mit steigender OH-Oberflächenkonzentration nimmt auch die Zahl der OTS-Moleküle zu, die an die OH-Gruppen gebunden sind. Die Intensitätsverhältnisse der CH-Schwingungen der OTS-Moleküle deuten auf einen Kippwinkel auf der gemischten Oberfläche hin, der größer als 45° ist, wenn die $[\text{OH}] \leq 75\%$ ist. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die OH-Oberflächenkonzentration einen wichtigen Einfluss auf die Struktur der OTS-Schicht hat. Der OTS-Bedeckungsgrad hängt linear von der OH-Oberflächenkonzentration ab. Er ist fast gleich für die beiden gemischten Oberflächen, welche 75 % bzw. 100 % OH-Gruppen enthalten. Es ist interessant, dass die größte Änderung in den Intensitätsverhältnissen der CH-Schwingungen genau bei diesen gemischten Oberflächen beobachtet wurde. Zusammengefasst nimmt der OTS-Bedeckungsgrad mit der OH-Oberflächenkonzentration zu, bis er fast 100 % auf der 75 %-gemischten Oberfläche erreicht. Erst auf einer reinen HMBP-Oberfläche, bei der die OH-

Gruppendichte ca. 20 \AA^2 beträgt, erreichen die OTS-Moleküle einen Kippwinkel von ca. 45° .

Die beste Ordnung, die erst auf einer reinen OH-Oberfläche erreicht wurde, kann mit der Anwesenheit eines Wasserfilms auf dieser Oberfläche erklärt werden. Die Hydroxybiphenylthiole bilden eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf Gold (111), wo der Abstand zwischen zwei OH-Gruppen ca. 5 \AA beträgt. Der Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen in der dichtgepacktesten Struktur des Wassernetzwerkes auf einer hydrophilen Oberfläche beträgt 4.43 \AA ¹⁴⁹. Das heißt, dass der Abstand von 5 \AA zwischen zwei OH-Gruppen gerade noch ausreichend ist, um die Bildung eines Wasserfilms zu erlauben. Auf den verdünnten OH-Oberflächen (OH-Konzentration $\leq 75 \%$) sind die Abstände größer, was vermutlich zu einem unvollständigen Wasserfilm führt. Da auf der 75 %-igen OH-Oberfläche der Bedeckungsgrad zwar sehr hoch ist, aber die Filmordnung schlecht bleibt, kann man schließen, dass der Wasserfilm für die gute Ordnung im OTS-Film verantwortlich ist. Dies bestätigt den von Silberzan et al.³² vorgeschlagenen Mechanismus der OTS-Adsorption, die zuerst mit einer schnellen Physisorption der Moleküle auf dem Wasserfilm beginnt. Dieser Wasserfilm scheint den Molekülen eine laterale Mobilität zu geben, so dass sie über die Oberfläche gleiten können, was zu einer dichteren Packung der OTS-Ketten führt.

3. 2. 5.: Untersuchung der Siloxan-Adsorption auf einer Modelloberfläche an einem ähnlichen Biphenylsystem; Hydroxybiphenylmethanthiol (HBPMT)

3. 2. 5. 1.: Motivation

Monolagen bestehend aus biphenylsubstituierten Alkanthiolen $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ auf Gold sind aus der Literatur schon bekannt. STM- und XPS-Untersuchungen^{150,151,152} haben gezeigt, dass die Orientierung der Phenylringe stark von der Zahl der Methylenheiten abhängt (odd-even Effekt). Das ist auf den orientierenden Einfluss der sp^3 Bindungsgeometrie des Schwefels zurückzuführen. Infolgedessen wechseln die intermolekularen Abstände und demzufolge die Filmstruktur zwischen gerader und ungerader Anzahl der Methylenheiten ab. Bei einer geraden Zahl n können die intermolekularen Wechselwirkungen nicht maximiert werden und es wird keine dichte Packung erreicht. Dagegen führt das Einfügen von einer oder mehreren ungeradzahligem Methylenheiten zwischen dem Schwefelatom und dem aromatischen Ring zur Optimierung der Qualität und Stabilität der Monoschicht.

Es wurden nur zwei Hauptstrukturen beim Abwechseln zwischen einer geraden und ungeraden Zahl n beobachtet¹⁵¹. Die Elementarzelle der ungeradzahligem SAMs zeigt eine $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Struktur und besteht aus zwei Molekülen. Die Moleküle bilden eine Fischgrätenstruktur mit einer Dichte von 21.6 \AA^2 pro Molekül, was der Packungsdichte von Alkanthiol- SAMs entspricht. Der Abstand zwischen zwei Methylengruppen beträgt ca. 5 \AA , was genau mit dem Abstand zweier Oxidatome übereinstimmt, den die Sauerstoffatome in der äquatorialen Struktur des OTS einnehmen. Diese Eigenschaft macht die ungeradzahligem Biphenylalkanthiolen zu einem geeigneten Kandidaten zur Untersuchung der Adsorptionseigenschaften von OTS. Im Gegensatz dazu sind die geradzahligem SAMs durch eine viel größere $(5\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ Struktur mit acht Molekülen pro Elementarzelle dargestellt, bei der die Fläche pro Molekül 25 % größer als bei den ungeradzahligem SAMs ist. Die Struktur ist somit mit keiner Siloxan-Struktur kompatibel.

In einer detaillierten Studie über biphenylsubstituierte Alkanthiolen $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, $n=1-6$ auf Gold¹⁵³ wird von demselben „odd-even“ Effekt berichtet, der auch bei den n -Alkanthiolen beobachtet wurde. Die durch Kombination der IRRAS- und NEXAFS- Ergebnisse bestimmte Orientierung des Biphenylteils zeigt wieder eine signifikante Abhängigkeit von der Anzahl der Methylenheiten. Bei einer ungeraden Anzahl n stimmt die Orientierung der aromatischen Ringe sehr gut mit der Volumen-Struktur des Biphenyls überein und der Winkel zwischen der Normalen und der Biphenylebene beträgt 23° . Bei einer geraden Zahl n nehmen die Ringe eine wesentlich stärker verkippte Orientierung an (45°), die in einem niedrigeren Bedeckungsgrad resultiert.

Um den Einfluss des Einschubs von Methyleneinheiten zwischen dem aromatischen Ring und dem Schwefel auf die Qualität der OH-Modelloberfläche zu untersuchen, wurde Hydroxybiphenylmethanthiol $\text{OH}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2\text{SH}$ (HBPMT) synthetisiert. Die Synthese wurde von Karin Memminger im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Müller vom Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Es ist zu erwarten, dass die Methylengruppe dem starren Mercaptobiphenyl eine gewisse Konformationsfreiheit gibt und auf diese Weise die Packungsdichte des Biphenylfilms (die OH-Oberflächenkonzentration) erhöht. Auf Grund des „odd-even“ Effektes wurde ein hydroxyterminiertes Molekül mit einer Methyleneinheit ausgewählt. Laut der Publikationen, bei denen ähnliche Systeme (Methylbiphenylterminierte Alkanthiole) untersucht wurden, sollte dieses Molekül eine zu OTS passende $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur auf Gold bilden, bei welcher der Abstand zwischen den Endgruppen ca. 5 Å beträgt.

3. 2. 5. 2.: Präparation und Untersuchung der Hydroxybiphenylmethanthiol (HBPMT) Monoschichten auf Gold

Die HBPMT-Monoschichten auf Gold wurden nach der für Mercaptobiphenyle verwendeten Präparationsprozedur hergestellt. Die Herstellung dieser Monoschichten bei kürzeren Einlegezeiten (24 Stunden) und höheren Temperaturen (60°C) zeigte die Bildung von Multischichten, die in einer hydrophoben Oberfläche resultieren.

Die nach der HMBP-Präparationsprozedur hergestellten HBPMT-Monoschichten auf Gold haben eine Schichtdicke von 15 ± 1 Å, die sehr gut mit den gemessenen Schichtdicken von Methylbiphenylmethanthiol auf Gold bei Rong et al.¹⁵³ übereinstimmt. Der Kontaktwinkel nach 72 Stunden erreicht $48\pm 3^\circ$ und ist deutlich größer im Vergleich zu dem für die OH-Oberfläche aus HMBP gemessenen Kontaktwinkel (20-30°). Das ist der erste Hinweis darauf, dass mit diesen Molekülen keine sehr hydrophilen Oberflächen hergestellt werden können.

Die XP-spektroskopische Untersuchung der HBPMT-Monoschichten ergab folgende Resultate (Tabelle 3. 10., Abbildung 3. 28.):

Die stöchiometrischen Verhältnisse, die mittels Schichtmodell berechnet wurden, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

Die C1s-Spektren wurden mit fünf Einzelsignalen bei 283.9 eV, 285.3 eV, 286.6 eV, 288.8 eV und 291.1 eV angepasst. Die C1s-Peaks bei höheren Bindungsenergien sind auf so genannte Shake-Up-Signale, die aus Energieverlusten durch elektronische Anregungen im Aromaten resultieren, zurückzuführen¹⁵⁴. Die S2p- und Au4f-Spektren wurden aufgrund der Peakmultiplizität ($\text{S}2p_{3/2}$, $\text{S}2p_{1/2}$ und $\text{Au}4f_{7/2}$, $\text{Au}4f_{5/2}$) mit zwei Einzelsignalen angepasst.

	C1s	O1s	S2p	Schichtdicke (Å)
stöchiometrische Verhältnisse	C1s/S2p 12.9 (13)	C1s/O1s 13.8 (13)	–	12.1
Signallage (eV)	283.9, 285.3, 286.6, 288.8, 291.1	532.3	161.7, 162.9	
Halbwertbreite (eV)	1.2	0.02	1.5	

Tabelle 3. 10.: XPS-Ergebnisse einer HBPMT-Monoschicht auf Gold: gemessene und erwartete (in Klammer) stöchiometrische Verhältnisse, Schichtdicken, Peakpositionen und Halbwertsbreiten

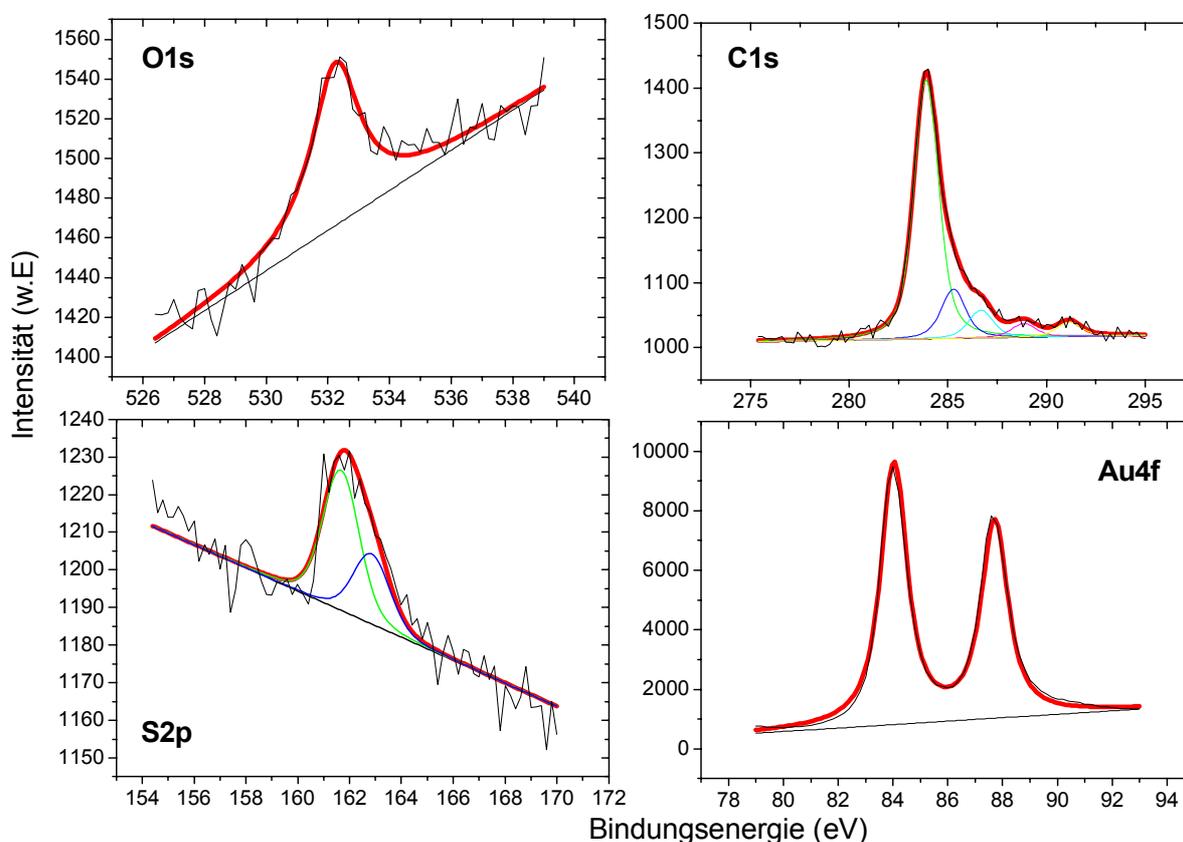


Abbildung 3. 28.: XPS-Detailspektren von HBPMT auf Gold

In Abbildung 3. 29. ist das IRRAS-Spektrum von HBPMT zu sehen. Den Bereich der CH-Valenzschwingungen kann man in zwei Sektoren aufteilen. Unter 3000 cm^{-1} erscheinen hauptsächlich aliphatische Resonanzen und über 3000 cm^{-1} die aromatischen CH-Valenzschwingungen.

Bei 3024 cm^{-1} ist die aus dem HMBP-Spektrum bekannte CH-Valenzschwingung des aromatischen Rings zu sehen. Da sie ein Übergangsdipolmoment besitzt, das senkrecht zur Molekülachse orientiert ist, deutet sie darauf hin, dass die

Biphenyleinheit im Verhältnis zur Normalen gekippt ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den IRRAS und NEXAFS-Studien¹⁵³, die einen Kippwinkel von 23° ergaben, überein.

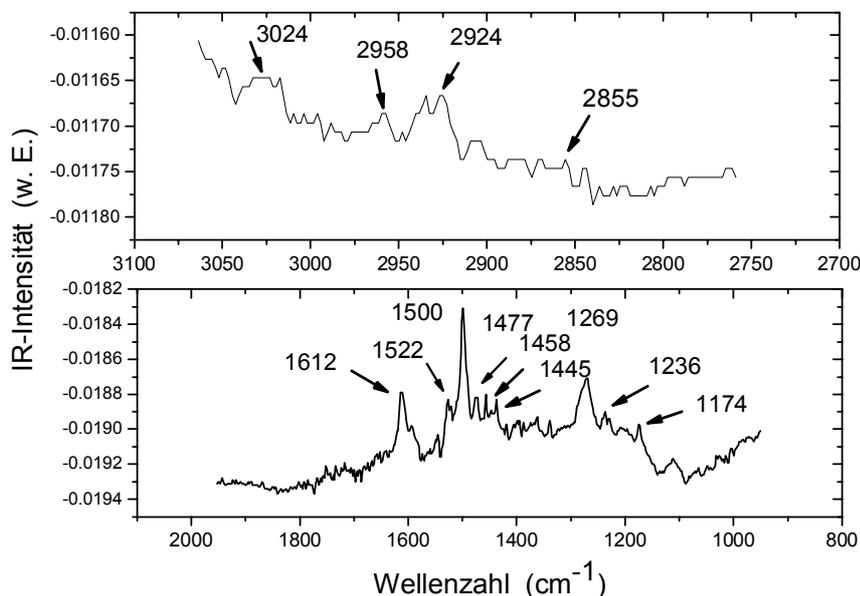


Abbildung 3. 29.: IRRAS-Spektrum von HBPMT auf Gold

Die erwarteten symmetrischen und asymmetrischen CH₂ Valenzschwingungen sind bei 2855 cm⁻¹ beziehungsweise bei 2924 cm⁻¹ zu erkennen. Der kleine Peak bei 2958 cm⁻¹ ist der asymmetrischen CH₃ Valenzschwingung zuzuordnen, die vermutlich in kleiner Menge als Oberflächenkontaminationen vorliegt und unvermeidlich für der Luft ausgesetzte Proben ist.

Im „Fingerprint“- Bereich dominieren die drei Peaks bei 1612 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ und 1269 cm⁻¹. Die Position des ersten Peaks entspricht einer Kombination der out-of-phase Ring-Valenzschwingung und der CO-Deformationsschwingung, die auch im Spektrum von HMBP zu sehen ist. Der zweite Peak ist der CC-Valenzschwingung des aromatischen Ringes zuzuordnen. Der Peak bei 1269 cm⁻¹ kommt aus der CO-Valenzschwingung und CH-Biegeschwingung des aromatischen Rings und ist im Vergleich zu demselben Peak im HMBP-Spektrum leicht rot verschoben. Alle drei Banden haben ein parallel zur Achse orientiertes Übergangsdipolmoment und ihre Anwesenheit im Spektrum deutet auf eine Orientierung der HBPMT-Moleküle nah zur Oberflächennormalen hin. Dabei sind die Intensitäten der zwei Banden, die auch im HMBP-Spektrum erscheinen, jedoch niedriger, was einen größeren Kippwinkel als bei HMBP indiziert.

Die restlichen nicht so intensiv ausgeprägten Banden im Spektrum sind eine Kombination aus Ring- und CO-Schwingungen, die bereits im Abschnitt zur Frequenzanalyse der ω-MBP diskutiert wurden.

Die Ellipsometrie- und XPS-Ergebnisse deuten auf einen hohen Bedeckungsgrad der HBPM-T-Monoschichten auf Gold hin, wobei die Moleküle laut Kontaktwinkelmessungen und IRRAS jedoch etwas stärker gekippt sind als die HMBP-Moleküle auf Gold.

3. 2. 7. 3.: OTS-Adsorption auf HBPM-T-Oberfläche

Als nächster Schritt wurde OTS aus drei verschiedenen Lösungsmitteln, Toluol, Cyclohexan sowie Dichlormethan, auf die HBPM-T-Oberfläche adsorbiert. Die Proben aus Toluol wurden nach einer Einlegezeit von 120 Stunden mit Toluol und Ethanol gespült. Die Cyclohexan- und Dichlormethan-Proben wurden zuerst mit Ethanol, danach mit Toluol gespült. Diese Behandlung führt zur Hydrolyse der nicht reagierten Moleküle, die anschließend durch Abspülen mit einem für OTS besseren Lösungsmittel wie Toluol, von der Oberfläche entfernt werden können. Dieses Spülverfahren kann zu einer erhöhten OTS-Ordnung führen, wie bei der HMBP-Oberfläche beobachtet wurde (siehe Kapitel 3. 2. 6.).

Die Schichtdicken der OTS-Filme auf HBPM-T (Tabelle 3. 11.) variieren ziemlich stark und zeigen Werte zwischen 12.4 und 33.2 Å. Solche signifikante Abweichungen wurden auch bei verschiedenen Proben aus dem gleichen Lösungsmittel festgestellt.

+OTS	Lösungsmittel	Nachbehandlung	Schichtdicke OTS/HBPM-T(Å)	Schicht dicke OTS (Å)	Kontakt winkel (°)
HBPM-T				15	48
0,15mM	Dichlormethan	Ethanol/Toluol	34.6	19.6	109
0,15mM	Cyclohexan	Ethanol/Toluol	44.2	33.2	114
25µM	Toluol	Toluol/Ethanol	27.4	12.4	114

Tabelle 3. 11.: Schichtdicken und Kontaktwinkel der HBPM-T-Monoschichten und OTS/HBPM-T Doppelschichten

Die Doppelschichten zeigen Kontaktwinkel, die für eine Methyloberfläche charakteristisch sind.

Die IR-Spektren sind in Abb. 3. 30. dargestellt. Im CH-Bereich sind die aliphatischen Schwingungen nach der OTS-Adsorption zu sehen. Die Intensitäten der CH₂-Valenzschwingungen bei den Cyclohexan- und Dichlormethan- Proben sind größer als bei der Toluol-Probe, was auf die größere Menge adsorbierten OTS zurückzuführen ist.

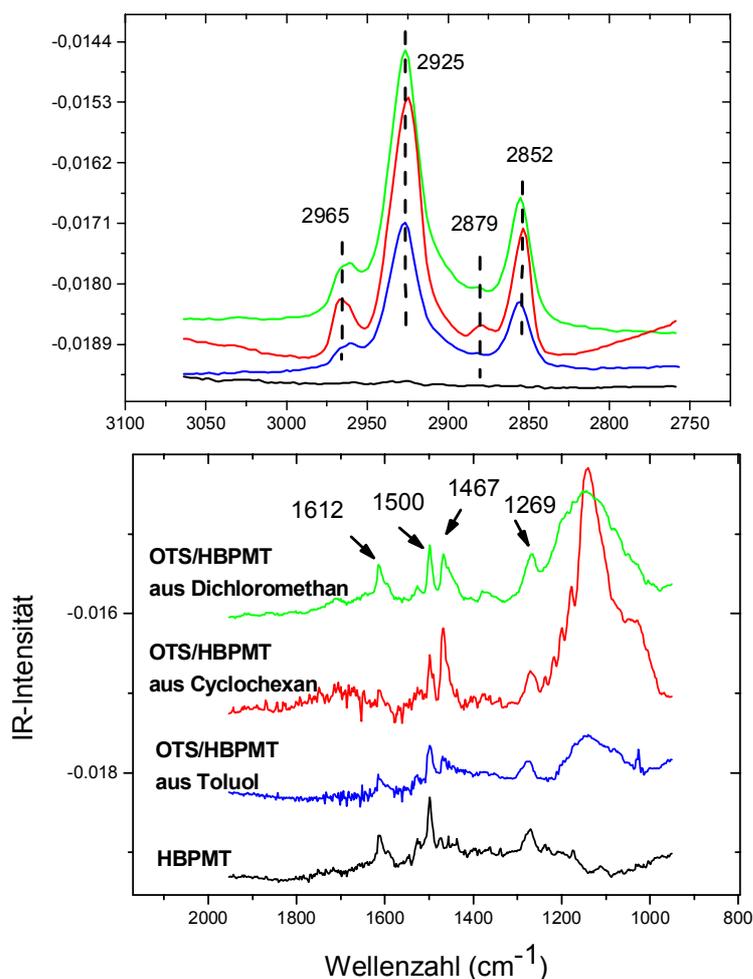


Abbildung 3. 30.: IR-Spektren von HBPMT vor und nach der OTS-Adsorption

Nach der OTS-Adsorption wird die CO-Valenzschwingung im „Fingerprint“- Bereich bei 1268 cm^{-1} breiter und es entsteht ein neuer Peak bei ca. 1140 cm^{-1} , der einer Si-O-Si Bindung entspricht, was schon nach der OTS-Adsorption auf HMBP beobachtet wurde. Bei der sich in ihrer Intensität stark ändernden Schwingung bei 1467 cm^{-1} handelt es sich um eine Kombination aus CH-Ringschwingung und CO-Deformationsschwingung. Obwohl die zwei Schwingungen bei 1500 und 1467 cm^{-1} laut Frequenzanalyse die gleiche Zuordnung und ein Übergangsdipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen, bleibt die Intensität der Schwingung bei 1500 cm^{-1} vor und nach der OTS-Adsorption, sowie die Intensität der Schwingung bei 1467 cm^{-1} , signifikant erhöht. Anscheinend lässt sich letztere stärker von der Anbindung des Silans beeinflussen.

Laut der Ergebnisse bilden sich auf HBPMT OTS-Filme, deren Eigenschaften sehr stark von Probe zu Probe variieren. Eine Erklärung dafür wäre die ungenügende Zahl der OH-Oberflächengruppen der HBPMT-Schicht und/oder der größere Kippwinkel der Moleküle im Film, der zu einer partiellen Verdeckung der OH-Gruppen führt. So

bilden sich ungeordnete OTS-Filme, die keine wohldefinierte Schichtdicke sowie schwer interpretierbare spektroskopische Eigenschaften aufweisen.

3. 2. 6.: Untersuchung der Rolle des Lösungsmittels und der Nachbehandlung auf die Bildung von OTS-Filmen auf Modelloberflächen von HMBP

3. 2. 6. 1.: Untersuchung der Doppelschichten mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkelmessungen und IRRAS

Bis jetzt wurde festgestellt, dass man mit einer Lösungskonzentration von 25 μM oder kleiner arbeiten muss, um unerwünschte Polymerisation zu vermeiden. Die OTS-Moleküle benötigen eine Einlegezeit von 120 h, um sich auf der Modelloberfläche zu ordnen und die Soll-Schichtdicke von etwa 26 Å zu erreichen. Am Anfang bilden sich Inseln auf der Oberfläche, deren Höhe einer Monolage entspricht. Mit der Zeit füllen sich die Substratstellen auf und es bildet sich eine komplette Monoschicht. Die OH-Oberflächenkonzentration beeinflusst die Endstruktur der OTS-Monoschicht stark. Der OTS-Bedeckungsgrad hängt linear von der OH-Oberflächenkonzentration ab, der Kippwinkel der OTS-Ketten nimmt mit der steigenden OH-Oberflächenkonzentration ab. Im nächsten Schritt sollte der Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die OTS-Filmqualität untersucht werden mit dem Ziel eine bessere Ordnung des OTS-Filmes zu erreichen. Dafür wurden als Lösungsmittel neben dem häufig gebrauchten und in dieser Arbeit bisher verwendeten Toluol (aromatischer Kohlenwasserstoff mit dielektrischer Konstante 2.4 C/Vm) auch Cyclohexan (aliphatischer Kohlenwasserstoff, 2.0 C/Vm) und Dichlormethan (chlorierter Kohlenwasserstoff, 9.1 C/Vm) getestet. Die drei verwendeten Lösungsmittel hatten einen ähnlichen Wassergehalt von $< 0.005\%$ (Molekularsiebe). Es wurde außerdem eine neue Nachbehandlung getestet: nach der OTS-Adsorption wurden die Proben zuerst mit Wasser bzw. Ethanol und danach mit Chloroform bzw. Toluol gespült. Diese Behandlung sollte zunächst zur Hydrolyse überschüssiger, auf der Oberfläche physisorbierter Moleküle führen, die anschließend durch Abspülen mit einem für OTS besser geeigneten Lösungsmittel, wie Toluol oder Chloroform, von der Oberfläche entfernt werden sollten.

Die Schichtdicken und die Kontaktwinkel der auf diese Weise präparierten Proben sind in den Tabellen 3. 12., 3. 13. und 3. 14. nach den verwendeten Lösungsmitteln geordnet, aufgelistet.

Diesen Ergebnissen zu Folge beobachtet man eine optimale Schichtdicke bei den Proben, für die als Nachbehandlung erst Spülen mit Ethanol und dann mit Toluol gewählt wurde. Bisher wurde festgestellt, dass bei OTS-Adsorption auf HMBP/Au in Toluol (Nachbehandlung Toluol/Ethanol) eine Konzentration größer als 25 μM zu einer Polymerisation der OTS-Moleküle führt. Sie wurde mit Hilfe von AFM und IRRAS nachgewiesen (Kapitel 3. 2. 2.).

	+OTS	Lösungsmittel	Nachbehandlung	Schichtdicke Ellipsometrie(Å)	Schichtdicke OTS (Å)	Kontakt winkel (°)
HMBP	25µM	Toluol	Toluol/Ethanol	38,0	25,0	110
	0,15mM		Ethanol/Toluol	41.6	28.8	114
			Wasser/Chloroform	42.3	29.5	115

Tabelle 3. 12.: Schichtdicken und Kontaktwinkel der OTS-Doppelschichten, die aus **Toluol** adsorbiert wurden. Die OTS-Schichtdicken wurden aus der Differenz der Gesamt- und der HMBP-Schichtdicke berechnet.

	+OTS	Lösungsmittel	Nachbehandlung	Schichtdicke Ellipsometrie(Å)	Schichtdicke OTS (Å)	Kontakt winkel (°)
HMBP	0,15mM	Cyclohexan	Toluol/Ethanol	43.4	30.8	115
			Ethanol/Toluol	41.9	27.9	112
			Wasser/Chloroform	63.2	50.6	112

Tabelle 3. 13.: Schichtdicken und Kontaktwinkel der OTS-Doppelschichten aus **Cyclohexan**

	+OTS	Lösungsmittel	Nachbehandlung	Schichtdicke Ellipsometrie (Å)	Schichtdicke OTS (Å)	Kontakt winkel (°)
HMBP	0,15mM	Dichlormethan	Ethanol/Toluol	38,9	25.5	112
			Wasser/Chloroform	47.7	30.0	117

Tabelle 3. 14.: Schichtdicken und Kontaktwinkel der OTS-Doppelschichten aus **Dichlormethan**

Wenn man aber die Nachbehandlung wechselt (Wasser/Chloroform; Ethanol/Toluol) scheint auch eine Konzentration von 0.15 mM noch zu keiner Polymerisation zu führen oder zumindest zu keiner Erhöhung der Schichtdicke. Das würde bedeuten, dass die Hydrolyse der überschüssigen OTS-Moleküle in OH-haltigen Lösungsmitteln besser abläuft, so dass die dadurch entstandenen Agglomerate dann durch Abspülen mit einem für sie guten Lösungsmittel, wie Toluol oder Chloroform, von der Oberfläche leichter entfernt werden können.

Insgesamt beobachtet man etwas höhere Schichtdicken (nicht entfernte OTS-Agglomerate), wenn die Proben abschließend mit Wasser und Chloroform statt mit Ethanol und Toluol gespült wurden. Diese etwas höheren Schichtdicken kommen vermutlich durch stark polymerisierte Stellen, die nicht vollständig durch die nachfolgende Spülprozedur mit Chloroform entfernt werden konnten, zustande.

Das Lösungsmittel an sich scheint keine große Rolle zu spielen, da die OTS-Filme aus allen drei Lösungsmitteln nach Abspülen mit Ethanol und Toluol sehr ähnliche

Schichtdicken aufweisen. Die Schichtdicke des OTS-Films beträgt ca. 27 Å, was bei einem Theoriewert von 26.6 Å auf eine vollständig ausgebildete Monoschicht hindeutet.

Um Informationen über die Struktur der OTS-Schicht zu bekommen, wurden IR-Spektren aufgenommen (Abb. 3. 31.; 3. 32.; 3. 33.). Die CH-Valenzresonanzen im Bereich 2700-3100 cm^{-1} wurden dazu benutzt, um die mittlere Konformationsordnung, den mittleren Kippwinkel der Ketten und den Aufbau der Filme zu charakterisieren. Die Spektren des niedrigen Frequenzbereichs von 750-1500 cm^{-1} , die Beiträge zum Siloxannetzwerk enthalten, wurden verwendet, um die Struktur des Siloxan-Netzwerks zu charakterisieren.

Nach dieser neuen Spülprozedur beobachtet man zwei signifikante Unterschiede in den IRRAS-Spektren. Als erstes verändern sich die Intensitätsverhältnisse der aliphatischen Schwingungen. Dies ist deutlich bei den Toluol-Proben zu sehen, die auch mit einem C16-Film auf Gold verglichen sind (Abb. 3. 31.).

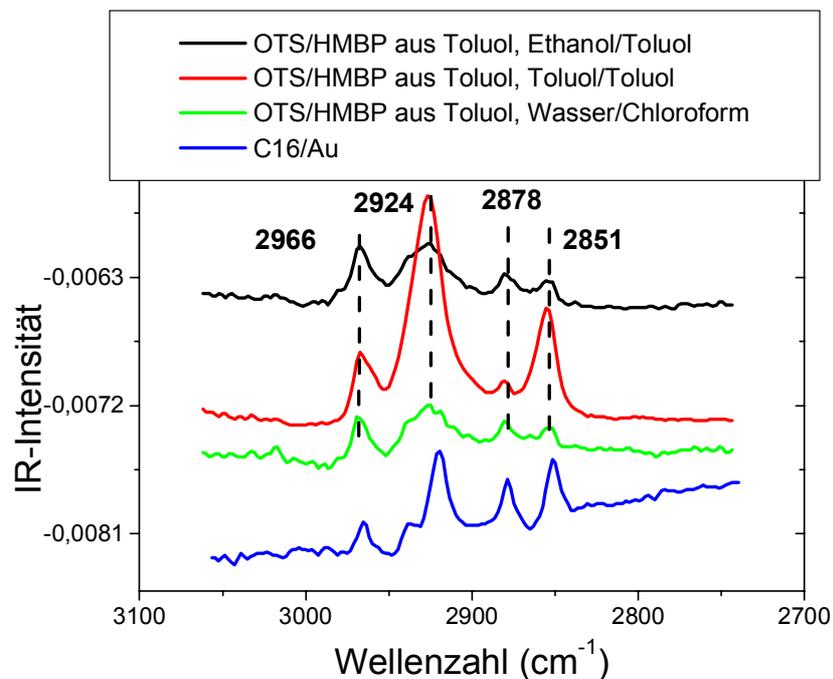


Abbildung 3. 31.: CH-Bereich der Doppelschichten aus Toluol

Da die Intensitätsverhältnisse von der Orientierung der Moleküle bzw. von Kipp- und Twistwinkel abhängen, wurde eine Kippwinkelsimulation durchgeführt, um den Einfluss der Spülprozedur auf die Orientierung der OTS-Moleküle im Film zu charakterisieren (Kapitel 3. 2. 6. 2.).

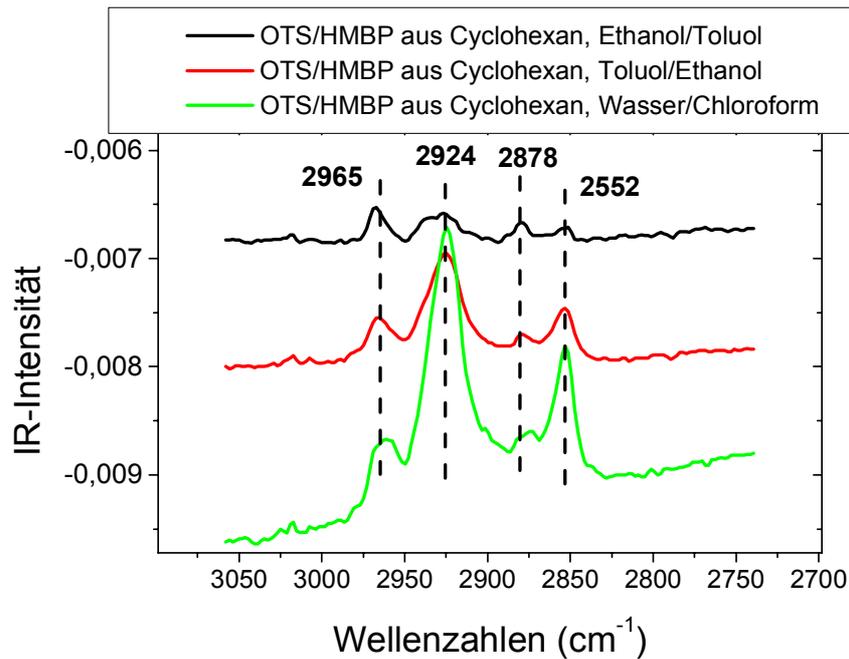


Abbildung 3. 32.: CH-Bereich der Doppelschichten aus Cyclohexan.

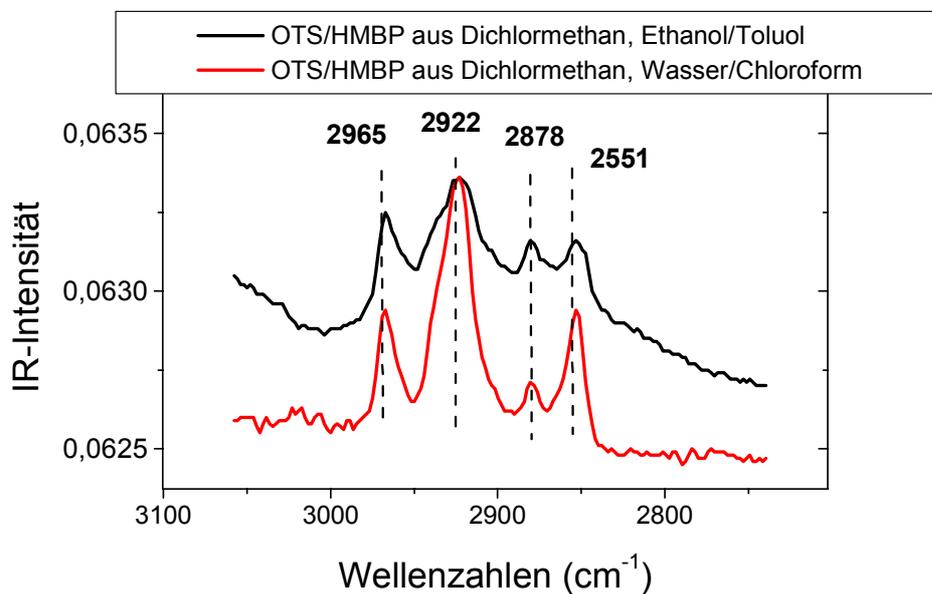


Abbildung 3. 33.: CH-Bereich der Doppelschichten aus Dichlormethan.

Die Spektren der Cyclohexan-Proben (Abb. 3. 32.) zeigen dagegen höhere Methylen-Intensitäten für die Probe, die zuerst mit Wasser und dann mit Chloroform gespült wurde. Unter Berücksichtigung der Ellipsometrie-Daten, die eine fast doppelt so hohe Schichtdicke im Vergleich zu den anderen Filmen ergaben, kann man

schließen, dass die höheren Intensitäten von der größeren adsorbierten Menge kommen und nicht unbedingt von einem unterschiedlichen Kippwinkel der OTS-Moleküle. Die Dichlormethan-Proben (Abb. 3. 33.) zeigen den gleichen Trend, dass die Spülprozedur Wasser/Chloroform zu etwas dickeren OTS-Schichten führt. Als erfolgreichere Spülprozedur erweist sich das Spülen zuerst mit Ethanol, was zur Hydrolyse der nicht abreagierten Moleküle führt und erst danach mit Toluol, das die OTS-Aggregate effektiv von der Oberfläche entfernt. Frau Dr. Bierbaum hatte für ihre Spülprozedur Wasser/Chloroform benutzt und ebenfalls OTS-Schichten mit etwas größerer Schichtdicke bekommen, die sie anschließend mit einem Baumwolltuch und Chloroform gerieben hat. Eine derartige mechanische Nachbehandlung der Monolage ist bei Benutzung der Kombination aus Ethanol und Toluol für die Spülprozedur nicht erforderlich.

Die Bandenpositionen der CH-Resonanzen bleiben bei allen verwendeten Lösungsmitteln und Spülprozeduren gleich, was auf eine ähnliche Struktur der Filme hindeutet. Nur bei den Proben aus Dichlormethan ist eine Rot-Verschiebung um 2 cm^{-1} bei der CH_2 -asymmetrischen Valenzschwingung festzustellen, was auf eine etwas geordnetere Struktur hindeutet.

Der zweite Unterschied nach der neuen Spülprozedur ist im niedrigen Frequenz-Bereich („Fingerprint“-Bereich) der Doppelschichten zu sehen (Abb. 3. 34.; 3. 35. und 3. 36.). Wie bereits gezeigt wurde, ändert sich nach der OTS-Adsorption in diesem Teil des Spektrums nur die CO-Valenzschwingung und es entsteht ein breiter Peak bei 1180 cm^{-1} , welcher der $(\text{Si-O-Si})_x$ Bindung entspricht. In keinem der Spektren ist ein Signal um 900 cm^{-1} zu sehen, das der Si-OH-Schwingung entspricht¹⁴⁸, was darauf hindeutet, dass die OTS-Moleküle untereinander eine Quervernetzung eingegangen sind. Im Bereich zwischen 1180 und 1250 cm^{-1} ist zum ersten Mal eine Serie von Peaks zu sehen, die man als gekoppelte CH_2 „wagging progression modes“ der Alkylketten bezeichnet. Es ist bekannt, dass sie nur dann erscheinen, wenn die Alkylkette in der *all-trans* Konformation vorliegt¹⁵⁶¹⁵⁷.

Es ist bekannt, dass Zahl und Abstände dieser Resonanzen direkt mit der Länge der *all-trans* Sequenzen des Alkylteils des Films zusammenhängen¹⁵⁸. So ist im Falle substituierter Alkane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-m}(\text{CH}_2)_m\text{X}$, wobei n der Zahl der CH_2 Gruppen im Molekül und m der Zahl der Einheiten, die in *all-trans* Konformation vorliegen, entspricht, der Abstand zwischen den Banden $\Delta\nu$ mit m über die folgende Gleichung verknüpft¹⁵⁹.

$$\Delta\nu=326/(m+1)$$

Die Zahl der wag-twist Schwingungen ist gleich m und sollte 17 für eine voll ausgebaute OTS-Kette betragen.

Die „wagging progression modes“ sind in den Spektren zu sehen, bei denen die Probe nach der Prozedur Ethanol/Toluol oder Wasser/Chloroform gespült wurde.

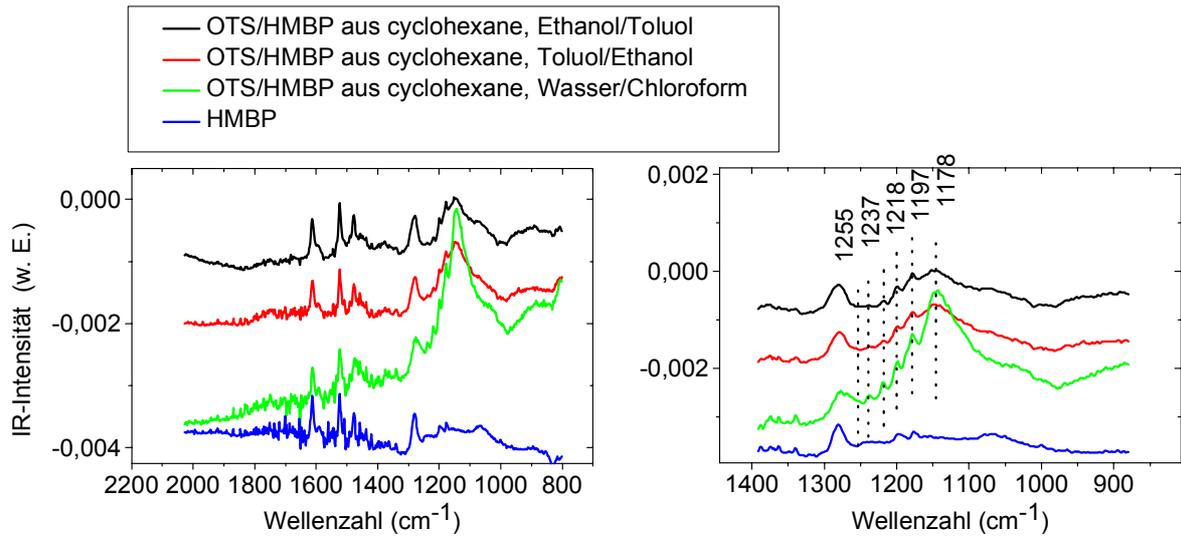


Abbildung 3. 34.: „Fingerprint“- Bereich der Doppelschichten aus Cyclohexan

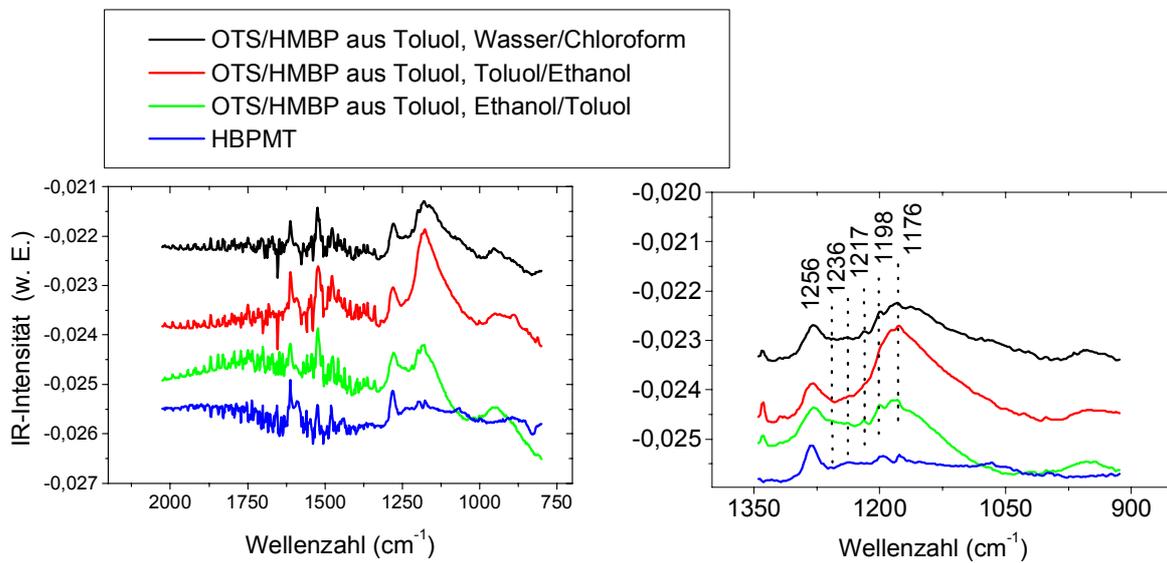


Abbildung 3. 35.: „Fingerprint“- Bereich der Doppelschichten aus Toluol

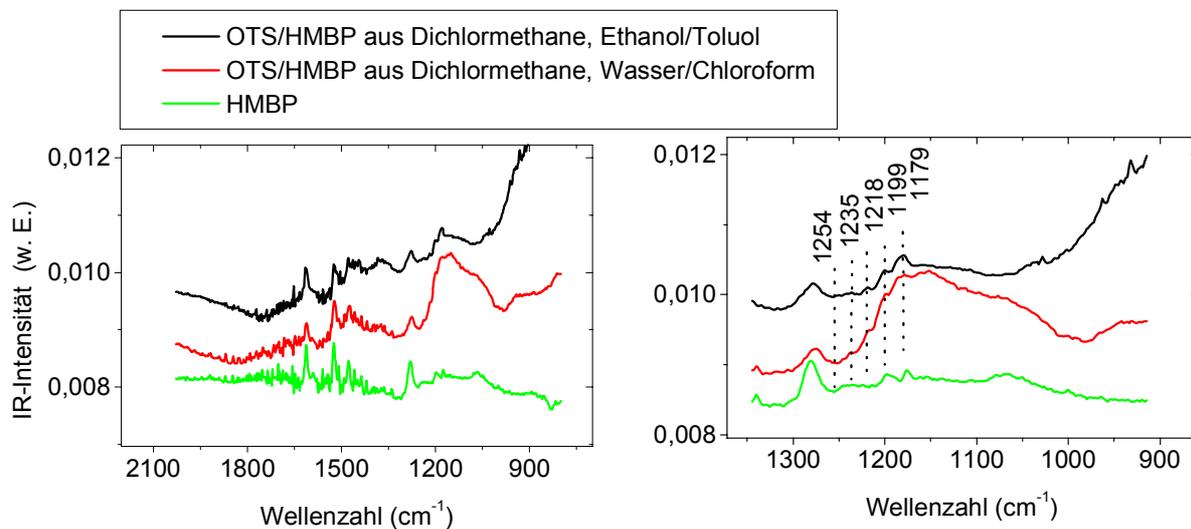


Abbildung 3. 36.: „Fingerprint“- Bereich der Doppelschichten aus Dichlormethan

Am stärksten sind sie bei den Doppelschichten aus Cyclohexan ausgeprägt und liefern für $\Delta\nu$ einen Wert von 19.25, was zu $m=16$ führt. Das bedeutet, dass sich im Durchschnitt nur eine CH_2 -Gruppe pro Kette (5.9 %, $100 \cdot (1/17) = 5.9$) im *gauche* Zustand befindet. In den Spektren der Proben aus Dichlormethan und Toluol sind die gleichen Resonanzen zu sehen, allerdings etwas weniger ausgeprägt. Für die Doppelschichten aus Toluol findet man, dass im Mittel 15.3 der CH_2 Gruppen in *all-trans* Konformation vorliegen. Im Falle Dichlormethan sind es 16.4.

Weil man solche „wagging progressions modes“ nur dann beobachtet, wenn die Proben zuerst mit einem OH-haltigen Lösungsmittel gespült wurden, kann man daraus schließen, dass diese Spülprozedur zu einer OTS-Schicht führt, bei der sich mehr als 94 % der CH_2 Gruppen in einer *all-trans* Konformation befinden.

Es ist interessant, dass bei den OTS-Filmen, die zuerst mit Ethanol gespült wurden, zwei sich widersprechende Beobachtungen zu machen sind. Einerseits ist die symmetrische CH_2 -asymmetrische Schwingung um 5 cm^{-1} blau verschoben was, wie bereits diskutiert wurde, auf Anwesenheit von *gauche* Defekten zurückzuführen ist. Andererseits zeigt die Anwesenheit der „wagging progression modes“ im „Fingerprint“-Bereich, dass die Ketten hauptsächlich *all-trans* orientiert sind. Einen ähnlichen Fall haben Allara et al. bei der Adsorption von DTT-Hexadecanthiolat (Dithiodipropansäure) auf Gold beobachtet¹⁶⁰. Sie erklären die Verschiebung im CH-Bereich mit einer im Vergleich zur kristallinen Volumenphase reduzierten intermolekularen Ketten-Ketten-Wechselwirkung, die von einer im Verhältnis zur Volumenphase größeren Amplitude der thermischen Bewegungen der Ketten einhergeht. Das kann man sich als ein Kristall vorstellen, das man leicht auseinander zieht und zwar so viel, dass die Ketten noch keinen Platz zum Umkippen haben. Dann nimmt die Dichte ab, was die Resonanzen blau verschieben, aber die Ketten sind noch in *all-trans* Konformation, weil der Platz für den ersten *Gauche*-Defekt noch nicht ausreicht.

In allen Spektren ist die CO-Valenzschwingung nach der OTS-Adsorption teilweise zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Wie es schon in Kapitel 2. 4. diskutiert wurde, bedeutet dies, dass im Durchschnitt 30 % der OTS-Moleküle an der Oberfläche gebunden sind. Der breite Peak bei 1180 cm^{-1} zeigt, dass sie quervernetzt sind und die Abwesenheit des Signals bei ca. 900 cm^{-1} (Si-OH-Schwingung), bestätigt dieses Ergebnis.

3. 2. 6. 2.: Untersuchung der Doppelschichten mittels Summenfrequenz-Spektroskopie

Ein weiterer Hinweis für die Ordnung der OTS-Filme auf der HMBP-Modelloberfläche geben die Summenfrequenz-Spektren (SFG). Das SFG-Signal zweier aneinander grenzender isotroper Medien entsteht hauptsächlich am Ort der Symmetriebruchs. Deswegen ist es möglich die Schwingungen an der Grenze zweier Medien zu messen, nur wenn die zugehörigen Molekülgruppen eine Vorzugsorientierung aufweisen. Auf diese Weise kann auf die Ordnung der Moleküle im Film geschlossen werden. Wenn die Alkylketten in *all-trans* Konformation sind bilden die CH₂-Gruppen ein zentrosymmetrisches Medium, das kein Signal im Spektrum erzeugt. Bei den Methylengruppen an der Grenzfläche ist die Inversionssymmetrie gebrochen, was zur Erzeugung eines Signals führt.

Wir haben SFG-Spektren von OTS/HMBP/Au-Proben aufgenommen (Abb. 3. 37.), die aus Cyclohexan und Dichlormethan adsorbiert und nach dem Entnehmen aus der Lösung mit Ethanol abgespült wurden. Bei diesen Proben wurde schon eine gute Ordnung der Ketten durch die Anwesenheit von „wagging modes“ im FP-Bereich der IRRAS-Spektren nachgewiesen. Außerdem ergab die Kippwinkelsimulation einen Kippwinkel der Moleküle im Film von 23°.

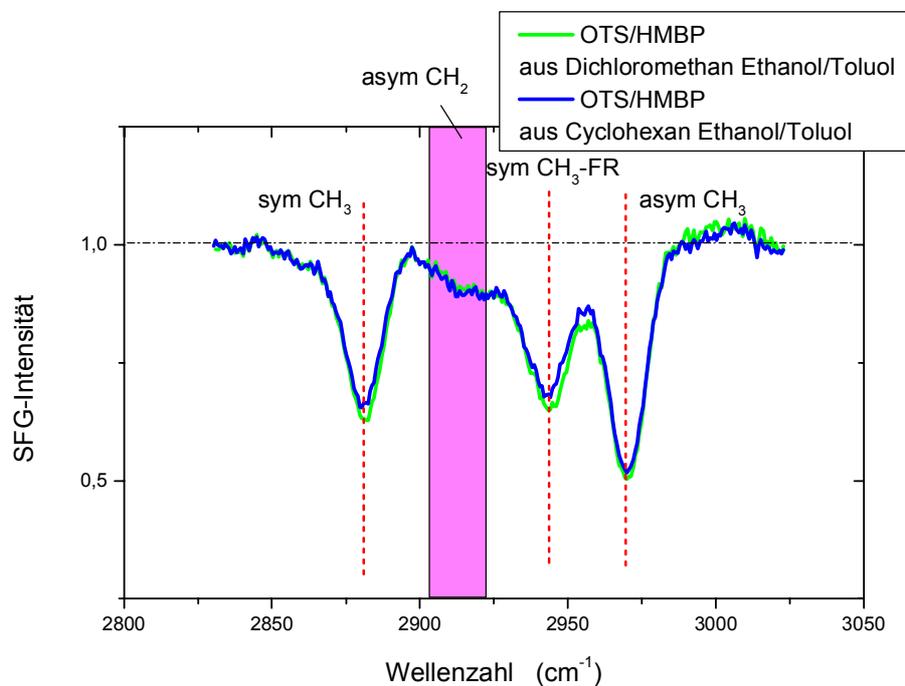


Abbildung 3. 37.: SFG-Spektren von OTS/HMBP/Au aus Cyclohexan und Dichlormethan

In den SFG-Spektren sind deutlich die drei Endgruppen-Resonanzen zu sehen, wo die Inversionssymmetrie gebrochen ist. Gleichzeitig sind fast keine Methylenbanden in den Spektren präsent, was darauf hindeutet, dass die Alkylketten vorzüglich in all trans Konformation sind und ein zentrosymmetrisches Medium ausbauen, das kein SFG-Signal erzeugt. Die SFG-Spektren bestätigen die IRRAS-Ergebnisse und deuten auf einen hochgeordneten OTS-Film auf der Modelloberfläche.

3. 2. 6. 3.: Kippwinkelsimulation

Eine quantitative Bestimmung des mittleren Kippwinkels wurde bisher mit den IR-Spektren von Hexadecanthiolat¹⁶¹ auf Gold und Octadecanthiolat¹⁶² auf Gold und Silber durchgeführt. Allara und Parikh haben ein Programm für Spektrensimulationen entwickelt¹⁶³, das in unserer Gruppe von Dr. Philipp Harder von Fortran 77 auf Mathematica umgeschrieben und verwendet wurde¹⁶⁴. Mit seiner Hilfe kann man IR-Spektren dazu benutzen, um die mittlere Orientierung von dünnen organischen Filmen quantitativ zu ermitteln. Dies geschieht durch den Vergleich der experimentellen Spektren mit einer Reihe von Spektrensimulationen für unterschiedlich orientierte Filme, bis eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt wird.

Um absolute Werte für die Kippwinkel liefern zu können, muss sie von bestimmten Filmdicken (z.B. ellipsometrisch bestimmt) und einem Referenzspektrum für einen isotropen Film ausgehen.

Als Referenz für die Bestimmung der Kippwinkel von Octadecanthiol auf Gold und Silber wurde polykristallines Octadecyldisulfid verwendet, da das reine Thiol bei Raumtemperatur flüssig ist. Volumenspektren von flüssigen Thiolen können keine Referenz für Spektren einer geordneten Monolage sein, weil die Positionen und Halbwertsbreiten der CH-Banden nicht den von kompletten Monolagen entsprechen. Die Simulationen von Dr. Ph. Harder ergaben eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell bestimmten Bandenintensitäten von C18 bei einem Kippwinkel von 27° auf Gold und 18° auf Silber.

Die asymmetrische CH₃-Bande erscheint in der Simulation viel zu schwach, da das Programm nur die Spektren von verkippten Thiolaten mit all-trans-Konformation simulieren kann und nicht wie das von Allara et al. verwendete, das auch einen 30 %-igen Anteil an gauche-Konformationen um die terminale CH₂-CH₃-Bindung zulässt^{164,165}.

In Abb. 3. 37. ist ein Vergleich des C18-IR-Spektrums auf Gold mit einer Spektrensimulation zu sehen. Das Verhältnis zwischen den relativen Intensitäten der asymmetrischen und symmetrischen CH₂-Resonanzen liegt bei 3.3, was einem Twistwinkel von 46° entspricht. Als zweites wurde das Verhältnis CH₂ zu CH₃-sym

angepasst. Die Simulation ergibt eine bestmögliche Übereinstimmung bei einem Kippwinkel von 30° .

Als nächstes wurde versucht, den Kippwinkel der OTS-Moleküle auf der HMBP-Modelloberfläche zu bestimmen. In Abb. 3. 38. wird ein Spektrum von OTS auf HMBP mit einem simulierten Spektrum verglichen. Die bestmögliche Übereinstimmung in diesem Fall ergibt sich bei demselben Twistwinkel von 46° und einem Kippwinkel von 45° . Der in diesem Fall größere Kippwinkel resultiert aus der niedrigeren Intensität der symmetrischen CH_3 -Bande.

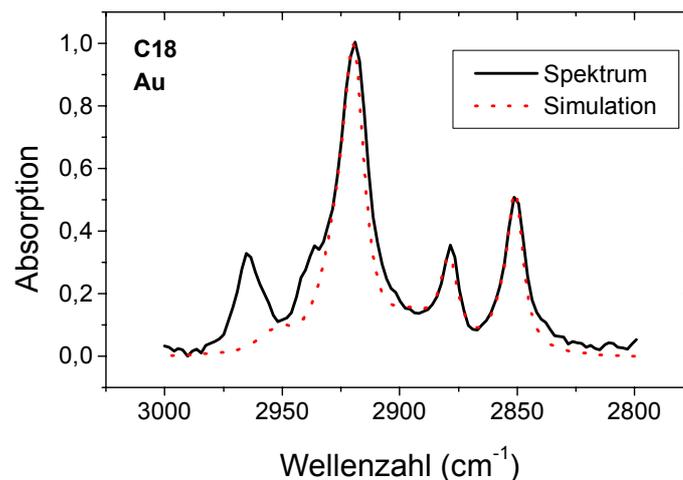


Abbildung 3. 38.: Vergleich des IR-Spektrums von Octadecanthiol auf Gold mit einer Simulation, die vom Referenzspektrum für polykristallines Octadecyldisulfid mit isotroper mittlerer Orientierung ausgeht. Aus dem Vergleich ergibt sich ein Kippwinkel von 30° und ein Twistwinkel von 46° .

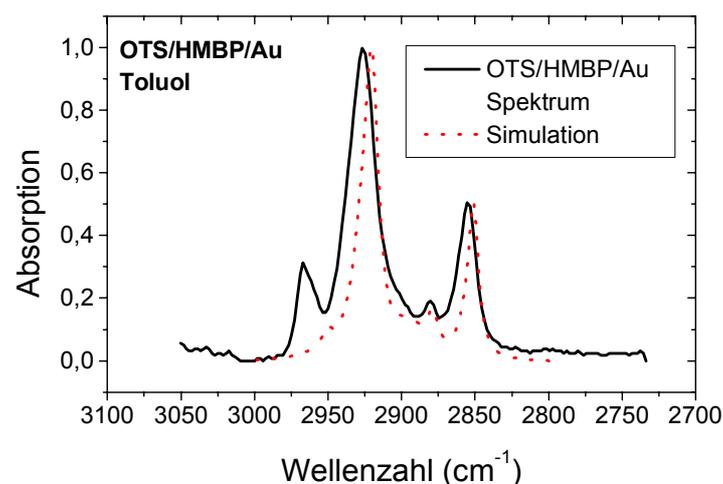


Abbildung 3. 39.: Vergleich des IR-Spektrums von Octadecyltrichlorsilan auf einer Modelloberfläche aus HMBP auf Gold mit einer Simulation. In diesem Fall ergibt sich ein Kippwinkel von 45° und ein Twistwinkel von 46° .

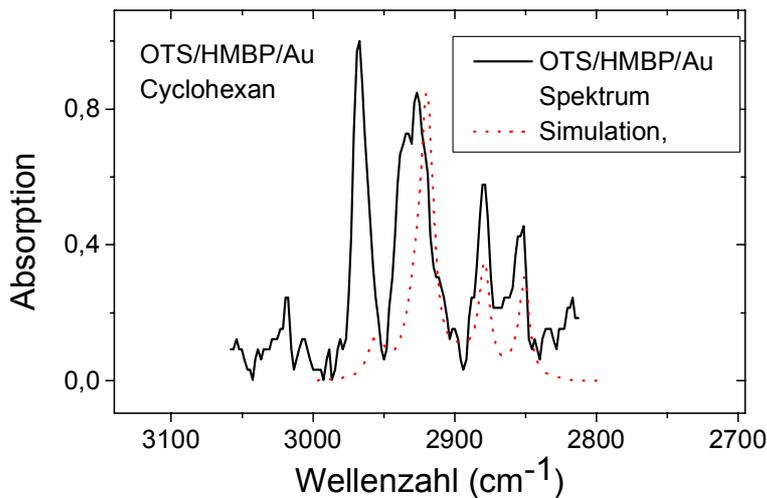


Abbildung 3. 40.: Vergleich des IR-Spektrums von Octadecyltrichlorsilan auf einer Modelloberfläche aus HMBP auf Gold mit einer Simulation. OTS wurde aus Cyclohexan adsorbiert und nach 120h Einlegezeit mit Ethanol und Toluol gespült.

In Abb. 3. 39. ist das IR-Spektrum von OTS/HMBP/Au zu sehen. Der OTS-Film wurde dieses Mal nach dem Entnehmen zuerst mit Ethanol und dann mit Toluol gespült. Dieses Spektrum unterscheidet sich von dem anderen (Abb. 3. 38.) durch die sehr stark ausgeprägten CH_3 -Schwingungen und die niedrigere CH_2 -Intensität. Das Spektrum sieht einem Spektrum von C18 auf Silber sehr ähnlich¹⁶⁵, bei welchem Allara et al. einen Tiltwinkel von 13° und einen Twistwinkel von 42° bestimmt haben. Im Vergleich dazu haben sie für ein Spektrum von C18 auf Gold einen Kippwinkel von 26° und einen Twistwinkel von 52° gefunden.

In unserem Fall ergibt das Intensitätsverhältnis der asymmetrischen und symmetrischen CH_2 -Resonanzen einen Twistwinkel von 51° . Durch die stärkere symmetrische CH_3 -Schwingung ergibt sich ein Kippwinkel von 23° , der wie erwartet kleiner als der Kippwinkel der OTS-Moleküle ist, die aus Toluol adsorbiert und zuerst mit Toluol gespült wurden.

Die Unterschiede in den CH_3 -Bandenintensitäten zwischen den zwei Spülprozeduren kann nicht durch den unterschiedlichen Bedeckungsgrad erklärt werden. Die Ellipsometrie und XPS-Schichtdicken geben eine ähnliche Bedeckung für beide OTS/HMBP/Au Filme an. Die symmetrische CH_3 -Streckschwingung ist senkrecht zur zweifach entarteten asymmetrischen CH_3 -Schwingung orientiert. Das bedeutet, dass je kleiner der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der symmetrischen CH_3 -Schwingung ist, desto größer muss er für die asymmetrischen CH_3 -Resonanzen werden. Gemäß der Oberflächenauswahlregeln kann die eine Bande nur auf Kosten der anderen wachsen und die Summe aller drei Banden sollte für alle Orientierungen der CH_3 -Gruppe den gleichen Wert haben. Überstarke CH_3 -Banden wurden schon bei C18-Filmen auf Ag beobachtet¹⁶⁵ und durch unterschiedliche Beweglichkeiten

(Zahl der *gauche*-Defekte) erklärt. Eine höhere Beweglichkeit reduziert die Kopplung der CH₂- und CH₃- Schwingungen untereinander. Deswegen haben ungeordnete Alkylketten nicht nur breitere, sondern auch schwächere IR-Peaks als kristalline Alkane¹⁶⁶ (Vergleich zwischen den IR-Spektren von Dodecanthiol bei 300 K und 120 K). Zweitens führt eine größere Beweglichkeit der Kettenenden zu einer stärkeren Abschirmung der terminalen Methylgruppen. Wenn der Film mit einem Dielektrikum wie Wasser oder Methanol statt mit Luft überschichtet ist oder im Film Thiole mit längeren Alkylketten verteilt sind, wird die Adsorption der darunterliegenden CH₃-Gruppen reduziert¹⁶⁷. Die überstarken CH₃-Banden bei C18 auf Ag wurden durch eine besonders niedrige Zahl an *gauche*-Defekten erklärt.

Ein zusätzlicher Hinweis für die Ordnung der Alkylketten ist die Bandenposition der CH₂-Streckschwingung. Jede C-C *gauche*-Bindung entlang der Alkylkette verschiebt die Adsorption der beiden daran beteiligten Methyleinheiten zu höheren Wellenzahlen. Bei einer ungeordneten Monolage sind die CH₂-Banden nicht mehr symmetrisch und das Bandenmaximum verschiebt sich von einer für all-trans-Ketten, wie kristallinen Alkanen, typischen Wellenzahl von 2918 cm⁻¹ zu 2926 cm⁻¹, was typisch für flüssige Alkane ist.

In den Spektren von OTS/HMBP/Au (Abb. 3. 38; 3. 39.) liegt das Maximum der asymmetrischen CH₂ Resonanz bei 2924 cm⁻¹. Es fällt auf, dass die CH₂-Banden etwas breiter sind als bei C18/Au, was auch darauf hindeutet, dass im Film sowohl hoch geordnete kristallähnliche als auch amorphe Bereiche existieren.

3. 2. 6. 4.: Zusammenfassung

Es konnte festgestellt werden, dass, wenn man die Doppelschichten nach der OTS-Adsorption zuerst mit Ethanol bzw. Wasser abspült, sogar eine größere Lösungskonzentration als 25 µM zu keiner Polymerisation auf der Oberfläche führt. Diese Nachbehandlung hatte das Ziel, die nicht chemisorbierten Moleküle zu hydrolysieren und anschließend durch Spülen mit einem für OTS gut geeigneten Lösungsmittel, wie Toluol oder Chloroform, von der Oberfläche zu entfernen. Im „Fingerprint“-Bereich der IRRAS-Spektren ist wie erwartet die Si-O-Si-Schwingung und die CO-Valenzschwingung zu sehen. Es ist kein Signal um 900 cm⁻¹ in den Spektren präsent, das der Si-OH-Schwingung entspricht. Dies deutet darauf hin, dass alle OTS-Moleküle untereinander quervernetzt sind. Eine neue Serie von Peaks zwischen 1180 und 1250 cm⁻¹ ist nur deutlich bei den Proben zu erkennen, die nach der neuen Spülprozedur behandelt wurden. Sie sind als so genannte „wagging progression modes“ bekannt und erscheinen nur, wenn sich die Alkylketten in der all-trans Konformation befinden. Durch die Abstände zwischen diesen Banden kann man die Zahl der Methyleinheiten ausrechnen, die sich in all-trans Konformation befinden. Bei einer maximalen Zahl von 17 Einheiten wurden für die Proben aus

Cyclohexan im Mittel 16, für die Toluol-Proben 15.3 und für die Dichlormethan-Proben 16.4 Gruppen in all-trans Konformation bestimmt.

Die Bandenpositionen im CH-Bereich bleiben auch nach der neuen Behandlung unverändert. Nur bei den Dichlormethan-Proben ist eine Rotverschiebung um 2 cm^{-1} festzustellen, was auf eine geordnetere Struktur des OTS-Films hindeutet.

Der signifikante Unterschied liegt bei den Intensitätsverhältnissen der aliphatischen Schwingungen, die Information über die mittlere Orientierung der OTS-Moleküle im Film liefern. Deswegen wurde eine Kippwinkelsimulation durchgeführt, mit deren Hilfe ein Vergleich der experimentellen Spektren mit einer Reihe von Spektrensimulationen durchgeführt werden konnte. Die bestmögliche Übereinstimmung führte zur Ermittlung der Kipp- sowie Twistwinkel. Auf diese Weise wurden für Octadecanhiol-Filme auf Gold (als Standard) ein Kippwinkel von 30° und ein Twistwinkel von 46° berechnet, was gut mit den Literaturdaten übereinstimmt¹⁶⁸. Für OTS-Filme, die zuerst mit Toluol gespült wurden, wurde ein Kippwinkel von 45° und ein Twistwinkel von 46° erhalten. Nach der neuen Behandlung sinkt der Kippwinkel auf 23° und der Twistwinkel beträgt 51° .

Die SFG-Spektren bestätigen die IRRAS-Ergebnisse und deuten auf einen hochgeordneten OTS-Film auf der Modelloberfläche.

Durch die Spülprozedur mit Ethanol/Toluol gelingt es vermutlich eine Nachverdichtung der Filme zu erreichen. Dies wurde von der Anwesenheit der „progression modes“, der geringeren Kippwinkel der Moleküle und den SFG-Spektren bestätigt. Durch das Spülen mit Ethanol, dass nicht nur die OTS-Moleküle hydrolysiert, sondern auch die Ketten löst, werden mobile Moleküle in der Nähe der Oberfläche in den Film eingebracht und verdichten diesen nach. Diese Verdichtung ist vermutlich verantwortlich für den Unterschied in der Ordnung der OTS-Filme. Es ist bekannt¹⁶⁹, dass die Ordnung in einem Bereich entsteht, in dem die Bedeckung kaum noch wächst, das heißt, die zuletzt hinzugekommenen Moleküle sind für den Ordnungseffekt zuständig.

Die überschüssigen Moleküle polymerisieren in der Volumenphase des Ethanols und sind durch Toluol leicht zu abzuspülen. Wasser hydrolysiert zwar die OTS-Moleküle, aber da die Ketten im Wasser nicht löslich sind, kleben sie auf der Oberfläche und sind immobil. Möglicherweise führt dies zu einer starken Physisorption, so dass es später schwierig ist, die Polymerisate mit Chloroform von der Oberfläche zu entfernen.

Die zwei sich auf ersten Blick widersprechenden Beobachtungen - einerseits die Anwesenheit von „wagging progression modes“, die die *all-trans*-Orientierung der Ketten beweisen und andererseits die Blau-Verschiebung der aliphatischen Resonanzen, die auf *gauche*-Defekte zurückzuführen ist - können mit der Dichte des OTS-Films erklärt werden. Durch das Abspülen mit Ethanol wird die Dichte des Films so lange erhöht, bis die Defekte nicht mehr entstehen können bzw. ausgeheilt sind und die Ketten sich in *all-trans*-Konformation befinden. Diese Dichte ist aber immer noch geringer als in einem Kristall, was zu einer Blau-Verschiebung der aliphatischen Resonanzen führt. Das kann man sich als einen Kristall vorstellen, den man leicht

auseinander zieht und zwar nur so viel, dass die Ketten noch keinen Platz zum Umkippen haben. Dann nimmt die Dichte ab, was die Resonanzen blau verschiebt, aber die Ketten sind noch in *all-trans*-Konformation, weil der Platz für den ersten *gauche*-Defekt noch nicht ausreicht.

4.: Selbstaggregation von Phenothiazinen auf Gold

4. 1.: Motivation

In der Gruppe von Prof. Dr. T. J. J. Müller wird das elektronenreiche heretozyklische Phenothiazin als ein vielversprechendes funktionelles Molekül für die Entwicklung von molekularen Drähten und Schaltern untersucht. Im elektronisch neutralen Zustand ist das Molekül mit einem Winkel von 158.5° gefaltet¹⁷⁰. Durch Oxidation können Phenothiazine in stabile Radikalkationen überführt werden, deren Stabilität auf die gute Delokalisierung des Radikalkations und der daraus resultierenden nahezu planaren Struktur basiert¹⁷¹.

Durch diese Möglichkeit, die gefaltete, nicht leitende und die planare, leitende Struktur reversibel ineinander überzuführen, können die Phenothiazine als molekulare Schalter benutzt werden.

Im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Müller wurde das Adsorptionsverhalten und Selbstaggregationspotential von drei von Dr. Christa Krämer synthetisierten Phenothiazin-Molekülen, die sämtlich Thioacetat-Gruppen enthalten, untersucht¹⁷². Die Thioacetatgruppen dienen dem Zweck, die Verkettung der Moleküle über Disulfidbildung zu verhindern. Nach Zugabe von Ammoniaklösung kann jedoch eine Entschützung des Thioesters und darauffolgend die Chemisorption der Moleküle auf einer Goldoberfläche erfolgen. Diese Tatsache macht die Phenothiazin-Moleküle als schaltbare Adsorbate interessant.

Nach der in dieser Arbeit bereits gewonnenen Erfahrung in der Spektroskopie an Mercaptobiphenylen bietet sich hier nun die Möglichkeit, ein ähnliches, jedoch wesentlich komplexeres aromatisches System zu studieren. Dabei ist insbesondere zu klären, welches Potential die Moleküle bezüglich der Ausbildung ultradünner, selbstaggregierender Filme besitzen und welche Strukturen dabei entstehen.

4. 2.: Präparation der Phenothiazin-Filme auf Gold

Die Phenothiazin-Filme wurden aus einer 0.1 mM THF-Lösung adsorbiert (Abb. 4. 1.). Die frisch präparierten Lösungen (10 ml) wurden 10 Minuten lang mit Hilfe einer dünnen Nadel mit Argon gespült. Anschließend wurden die Goldwafer und 0.4 ml verdünnte NH_4OH -Lösung zugegeben. Es wurde weitere 10 min mit Argon gespült, so dass sich die wässrige Phase mit dem Lösungsmittel vermischte. Die Substrate wurden für verschiedene Einlegezeiten in die so vorbereiteten Lösungen unter Argon eingesetzt. Anschließend wurden die Substrate mit THF und Ethanol im Ultraschallbad gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

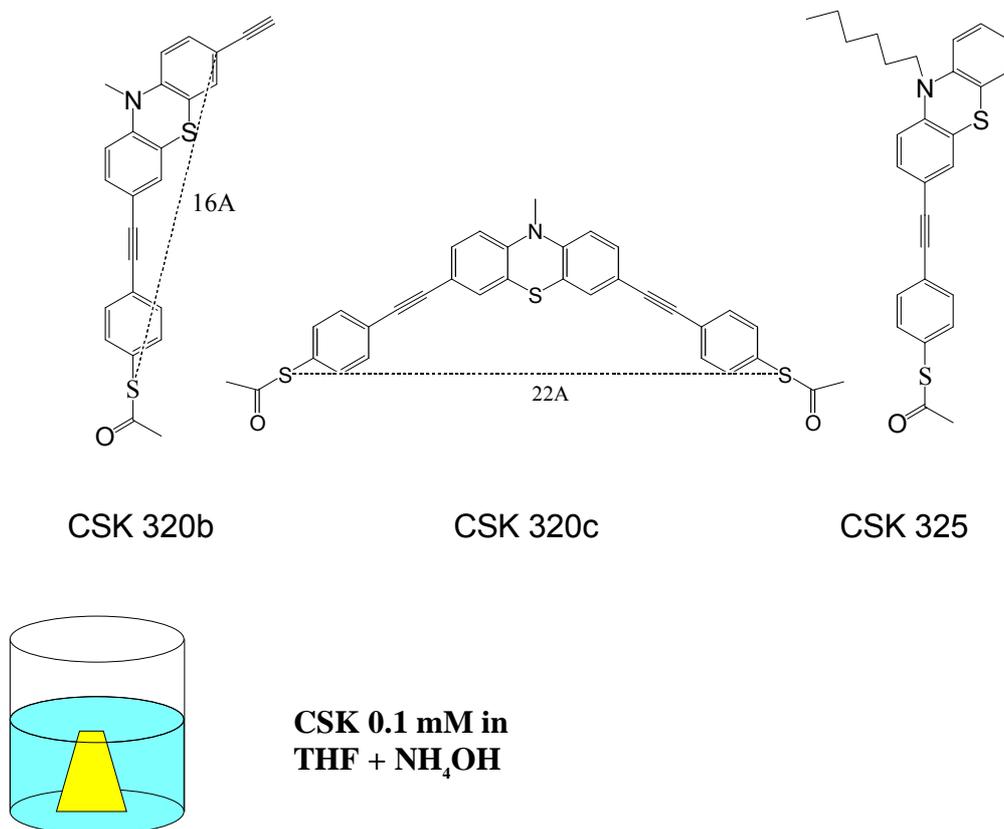


Abbildung 4. 1.: Phenothiazin-Moleküle, deren Adsorptionsverhalten und Filmstruktur auf Au untersucht wird.

CSK 320b: Thioessigsäure-S-[4-(7-ethinyl-10methyl-10H-phenothiazin-3-ylethinyl)-phenyl]ester

CSK 320c: Thioessigsäure-S-[4-[7-(4-acetylsulfanylphenylethinyl)-10-methyl-10H-phenothiazin-3-ylethinyl]-phenyl]ester

CSK 325: Thioessigsäure-S-[4-(10-hexyl-10H-phenothiazin-3-ylethinyl)-phenyl]ester

4. 3.: Charakterisierung der Phenothiazin-Filme mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkel, XPS und IRRAS

4. 3. 1.: Kinetische Messungen

Es wurden Schichten aus CSK320b, CSK320c und CSK325 bei verschiedenen Einlegezeiten (10 min, 30min, 1h, 5h, 24h, 120h) auf Gold hergestellt. Um einen ersten Eindruck von der kinetischen Entwicklung der gebildeten Filme zu bekommen, wurden die Schichtdicke und der Kontaktwinkel sofort nach dem Entnehmen aus der Lösung gemessen (Tabelle 4. 1.).

	Schichtdicke Ellipsometrie (Å)	Kontaktwinkel (°)
320b 10min	11.9	74
30min	11.9	73
1h	14.6	76
5h	17.8	75
24h	18.3	73
120h	19.2	73
320c 10min	18.5	69
30min	18.2	77
1h	20.8	76
5h	23.5	76
24h	24.3	74
120h	27.1	75
325 10min	12.7	79
30min	12.2	87
1h	15.2	84
5h	15.4	90
24h	13.6	88
120h	15.6	89

Tabelle 4. 1.: Ellipsometrie-Schichtdicken und Kontaktwinkel für Phenothiozin-Filme auf Gold für verschiedene Einlegezeiten

Bei CSK 320b und 325 beträgt der Abstand zwischen dem Schwefel und dem letzten Ring-Kohlenstoffatom 16 Å. Wenn man die Au-S Bindungslänge von ca. 2 Å, die Ethyleneinheit und die Hexankette (C-C Bindungslänge 1.5 Å C≡C Bindungslänge 1.2 Å)¹⁷³ berücksichtigt, sollte die Schichtdicke einer Monolage aus senkrecht orientierten Molekülen ca. 20 Å sein. Bei CSK 320c ist der Abstand zwischen den beiden Schwefelatomen 22 Å, und wenn man wieder die Au-S und die Si-H Bindungen berücksichtigt, ergibt sich eine Soll-Schichtdicke von ca. 26 Å. Diese Soll-Schichtdicken müssen bei einer Orientierung der CSK- Moleküle senkrecht zur Oberfläche erreicht werden. Aus den Ellipsometrie-Ergebnissen (Abb. 4. 2.) ist deutlich zu sehen, dass die drei Moleküle relativ schnell einen vollständigen Film bilden (5 h), der sich mit der Zeit (120 h) nur leicht umordnet. Die CSK 320b- und 320c-Schichtdicken entsprechen ziemlich genau den Soll-Schichtdicken für eine senkrechte Orientierung der Moleküle. Die größte Abweichung von fast 5 Å zeigen die CSK 325-Filme. Das könnte damit erklärt werden, dass diese Moleküle wegen der Hexan-Kette einen nicht so gut gepackten Film bilden. Insgesamt zeigen die Ellipsometriewerte, dass alle drei Moleküle eine Monoschicht bilden und für keine der Einlegezeiten Multilagenbildung festzustellen ist.

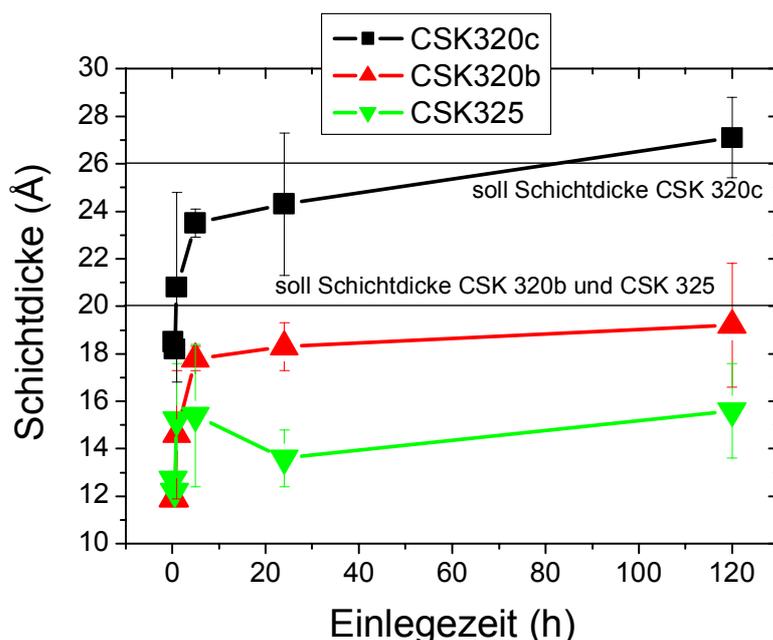


Abbildung 4. 2.: Ellipsometrie-Schichtdicken der Phenothiazin-Filme auf Gold verglichen mit den Soll-Schichtdicken

In Tabelle 4. 1. sind die Wasser-Kontaktwinkel dargestellt. Es ist fast keine Änderung der Kontaktwinkel mit der Einlegezeit zu beobachten. Für CSK 320c und 320b erhält man 71° und 73°, und diese Werte entsprechen den Literatur-Werten für aromatische SAMs auf Gold^{174, 175, 176}. Für CSK 325 bekommt man den etwas höheren Wert von 90°, der mit dem hydrophoben Einfluss der Alkylkette zu erklären ist.

Um weitere Information über den Bedeckungsgrad und den chemischen Aufbau der Filme zu erhalten, wurden XPS-Spektren von den 120-Stunden-Proben aufgenommen. Wie erwartet wurden Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff nachgewiesen. In den Spektren wurde kein Sauerstoff festgestellt, was darauf hindeutet, dass die Entschützung des Thioester erfolgreich stattgefunden hat. Die entsprechenden Detailspektren sind in Abb. 4. 3. und ihre Positionen im Spektrum in Tabelle 4. 2. dargestellt. Die Bindungsenergien wurden auf Au 4f_{7/2} bei 84.0 eV normiert. Die Peakpositionen bei allen drei Molekülen sind wegen ihrer ähnlichen chemischen Struktur fast identisch. Aus den Au4f- und C1s-Intensitäten ist zu erkennen, dass die Schichtdicken in der Reihe CSK 320c, 320b, 325 sinken. Die genauen Schichtdicken wurden durch die Abschwächung des Goldsignals bestimmt ($\lambda=35$) und sind zusammen mit den stöchiometrischen Verhältnissen C1s/S2p und C1s/N1s in Tabelle 4. 3. zu sehen.

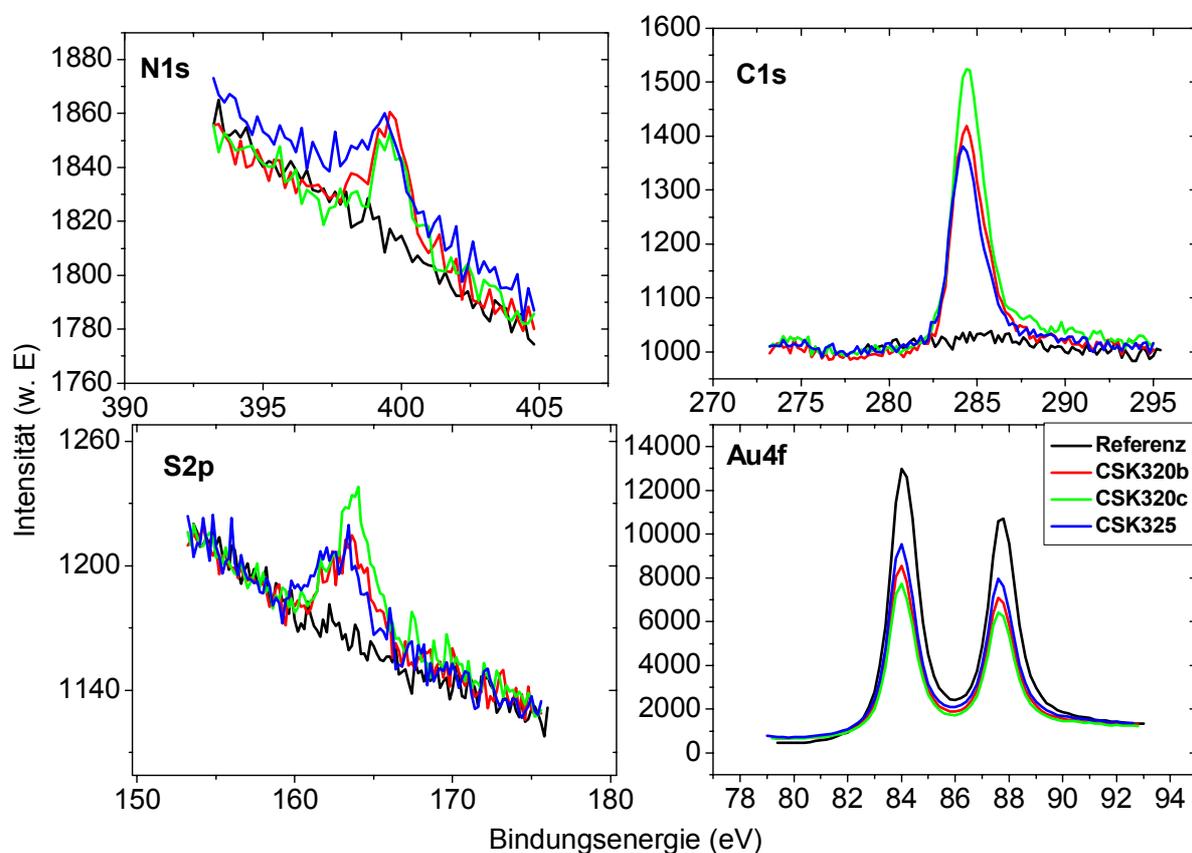


Abbildung 4. 3.: Detailspektren von N1s, C1s, S2p und Au4f der drei Phenothiazin-Schichten auf Gold

	N1s	C1s	S2p _{3/2}	Au4f _{7/2}
CSK320b	399.6	284.2	163.1	84.0
CSK320c	399.6	284.3	163.4	84.0
CSK325	399.3	284.2	162.5	84.0

Tabelle 4. 2.: Peakpositionen der Detailspektren

	Schichtdicke XPS (Å)	C1s/S2p Statistisches Modell	C1s/S2p Schichtmodell	C1s/N1s Statistisches Modell	C1s/N1s Schichtmodell
CSK320b	16.9 (20)	19 (11.5)	12.6	17.9 (23)	16
CSK320c	20.8 (26)	12.6 (9.3)	9	32 (29)	26.6
CSK325	13.5 (20)	13.3 (13)	9.3	18.5 (26)	20

Tabelle 4. 3.: Die durch die Abschwächung des Goldsignals berechnete Schichtdicken und die stöchiometrischen Verhältnisse von C1s/N1s und C1s/S2p, bestimmt mittels der zwei Modelle statistisches Modell und Schichtmodell. Die Soll-Werte sind in Klammern angegeben.

Die stöchiometrischen Verhältnisse wurden mit Hilfe zweier Modelle berechnet, statistisches Modell und Schichtmodell. Im statistischen Modell nimmt man an, dass die Moleküle sich nicht definiert ausrichten, sondern in einer ungeordneten (statistischen) Verteilung in der Schicht vorliegen. Beim Schichtmodell hingegen geht man von einer streng geordneten Schicht mit festgelegter Ausrichtung und Anordnung der Moleküle aus.

An die Peaks wurde eine Gauss-Lorenz-Mischfunktion, die sogenannte *Voigt*-Funktion, angepasst. Da die Spektren bei allen drei Molekülen sehr ähnlich aussehen, wird in Abb. 4. 4. nur die Anpassung der Detailspektren von CSK320c gezeigt.

Der C1s-Peak wurde, ebenso wie bei den Mercaptobiphenyl-Spektren, mit fünf Einzelsignalen angepasst. Die Ursachen für die Asymmetrie des C1s-Peaks sind die Struktur der Hauptemission, die sich aus verschiedenen chemischen Verschiebungen zusammensetzt, sowie Abschirmungen der Photoemission für die verschiedenen Kohlenstoffatome entlang der Moleküle und das Auftreten von sogenannten Shake-Up-Signalen in der aromatischen Matrix¹⁷⁷.

Die durch die Abschwächung des Goldsignals bestimmten Schichtdicken sind etwas niedriger sowohl als die Soll-Schichtdicken als auch als die mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken (Tabelle 4. 3.). Diese Abweichung könnte ihre Ursache in der Unsicherheit bei der Bestimmung der Ellipsometrie-Brechungsindizes und/oder im Fehler der mittleren freien Weglänge λ , die bei der XPS- Analyse verwendet wird, haben. Die stöchiometrischen Verhältnisse C1s/S2p, insbesondere bei CSK320b und SCK 320c (Tabelle 4. 3.), die durch das Schichtmodell bestimmt wurden, stimmen sehr gut mit den Soll-Werten überein. Im Gegensatz dazu ist die Abweichung größer, wenn das statistische Modell benutzt wird. Man erhält demnach ein besseres Verhältnis, wenn die Abschwächung des Schwefelsignals durch die darüber liegende Schicht berücksichtigt wird, was auf eine geordnete Schicht mit festgelegter Ausrichtung und Anordnung der Moleküle hindeutet. Bei CSK 325 hingegen scheint das statistische Modell besser geeignet zu sein, was eher auf eine statistische Verteilung in der Schicht hindeutet. Bei den C1s/N1s Verhältnissen wurde das am besten übereinstimmende Ergebnis für CSK 320c beobachtet.

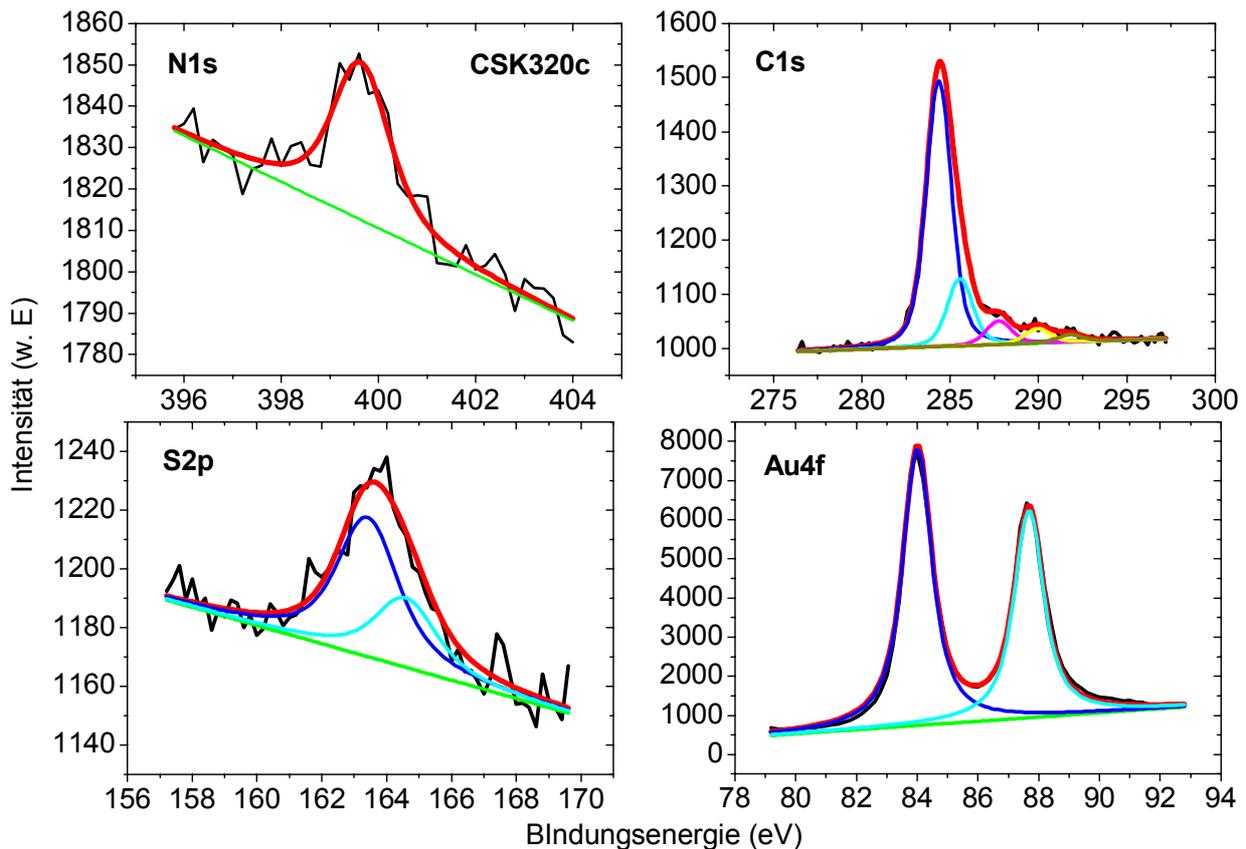


Abbildung 4. 4.: Detailspektren von CSK 320c auf Gold und Anpassung mittels Voigt-Funktionen

Hier muss die Anmerkung gemacht werden, dass wegen der niedrigen Intensitäten der S2p- und N1s-Signale, die zu Ungenauigkeiten beim Anpassen führen, ein signifikanter Fehler bei der Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse entsteht. Deswegen sollten sie eher als eine allgemeine Bestätigung für die Filmbildung denn als Mittel zur Bestimmung der genauen Packungsdichte der verschiedenen Moleküle gesehen werden.

Laut Ellipsometrie-, Kontaktwinkel- und XPS-Ergebnissen bilden alle drei Moleküle relativ schnell (5 h) eine Monoschicht auf Gold. CSK 325 zeigt sogar noch nach 120 h eine etwas niedrigere Schichtdicke, was auf einen niedrigeren Bedeckungsgrad hindeutet. Das wurde auch von dem XPS C1s/S2p Verhältnis bestätigt, das besser zum statistischen Modell passt, das von einer undefinierten Schicht ausgeht. Der niedrigere Bedeckungsgrad lässt sich mit der störenden Wirkung der Hexan-Kette erklären, die sich für die Ausbildung einer geordneten Monolage sterisch hinderlich auswirken könnte.

Um die mittlere Orientierung der Moleküle im Film bestimmen zu können, wurden IRRAS-Spektren von den Schichten auf Gold aufgenommen.

Die Banden, die in den Spektren von den unterschiedlich lang eingelegten CSK 320b-Proben auftreten, sind in Abb. 4. 5. dargestellt.

Bei 3330 und 2114 cm^{-1} sind die CH-Schwingung des aromatischen Rings sowie die Ethin-Valenzschwingung zu sehen. Beide haben ein parallel zur Molekülachse und senkrecht zur Oberfläche orientiertes Übergangsdipolmoment, und ihre Anwesenheit im Spektrum deutet auf eine eher vertikale Orientierung der Moleküle hin. Im CH-Bereich sind die zwei CH-Ring-Valenzschwingungen bei 3030 und 3003 cm^{-1} präsent. Sie besitzen ein eher parallel zur Oberfläche orientiertes Dipolmoment, und ihre Intensität sinkt mit der Einlegezeit, was auf ein Aufrichten der Moleküle hindeutet. In diesem Bereich sind weiterhin die charakteristischen symmetrischen und asymmetrischen CH_3 -Valenzschwingungen bei 2878 und 2961 cm^{-1} zu sehen, wobei die asymmetrische Schwingung stärker ausgeprägt ist. Sie sollte im Spektrum zu sehen sein, wenn die Moleküle vertikal orientiert sind. Die zwei Schwingungen bei 2927 und 1853 cm^{-1} gehören normalerweise zu den symmetrischen und asymmetrischen CH_2 -Valenzschwingungen.

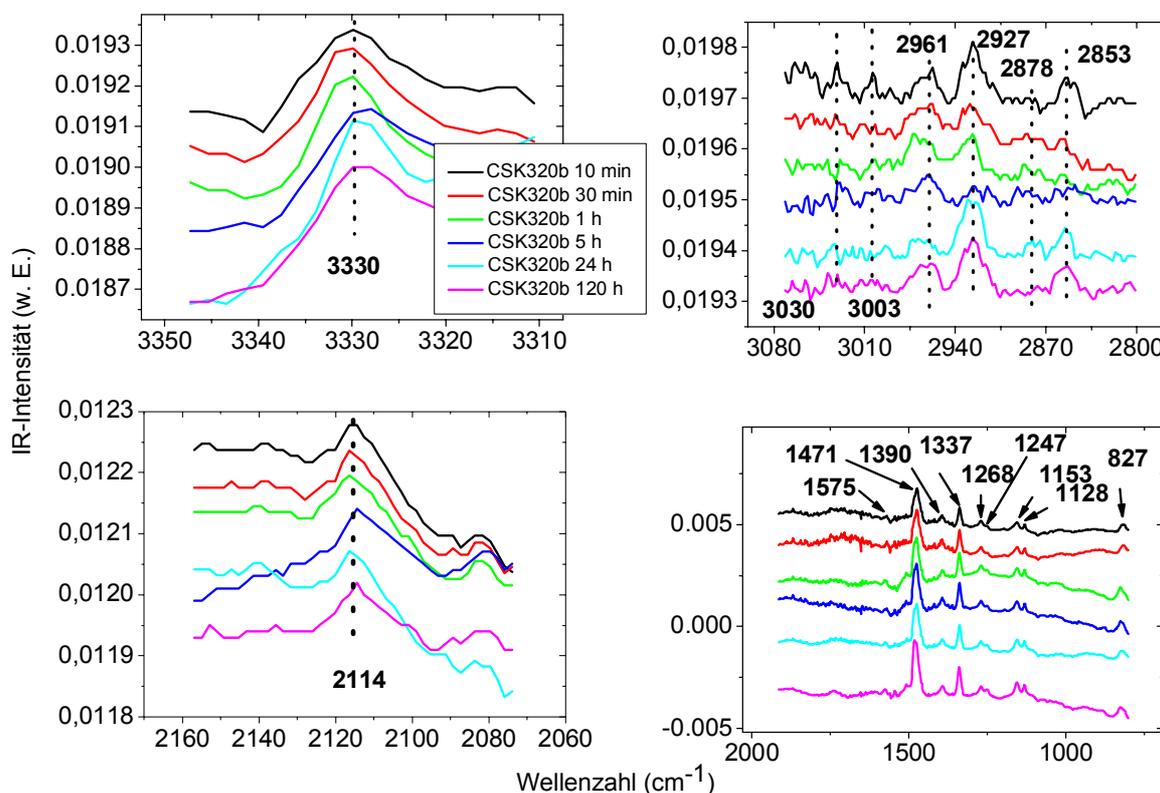


Abbildung 4. 5.: IR-Banden im Spektrum von CSK 320b

Da in diesem Molekül keine Methylengruppen vorhanden sind, kommen diese Banden vermutlich von physisorbierten Kontaminationen, die bei Proben, die der Luft eingesetzt waren, schwer zu vermeiden sind. Die Valenzschwingung bei 2927 cm^{-1} wurde von der Frequenzanalyse im Spektrum von MMBP der asymmetrischen Out-of-plane-Methylschwingung zugeordnet. Die Möglichkeit, dass sie durch Kontamination verursacht werden könnte, wurde außerdem experimentell durch ihre

Anwesenheit im SFG-Spektrum ausgeschlossen. Die Kontamination auf der Oberfläche, wie Fettsäuren, sollte zufällig orientiert und demnach unsichtbar in der nicht linearen Technik sein. Somit scheint in diesem Fall die Bande bei 2927 cm^{-1} eine Mischung aus der Out-of-plane-Methylschwingung und der asymmetrischen Methylschwingung zu sein.

Im „Fingerprint“-Bereich ändert sich das Spektrum kaum mit der Einlegezeit. Es sind mehrere Ringschwingungen präsent, die teilweise auch ein Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche besitzen (Tabelle 4. 4.). Da die am intensivsten ausgeprägten Schwingungen im „Fingerprint“-Bereich ein senkrechtes Übergangsdipolmoment haben und insbesondere die zwei Dreifach-Bindungen zu sehen sind, lässt sich insgesamt schließen, dass die CSK 320b-Moleküle nah zur Oberflächennormalen orientiert sind.

Peak-Position (cm^{-1})	Orientierung des Übergangsdipolmoments	Zuordnung
3330		\equiv CH Valenzschw.
3030	\perp	CH-Valenzschw. Ring
3003	, \perp	
2961		CH ₃ -asym. Valenzschw
2927	\perp	CH ₃ -asym. Valenzschw.out-of-plane./CH ₂ -asym.
2878	\perp	CH ₃ -sym. Valenzschw
2853		CH ₂ -sym. Valenzschw
2114		C \equiv C Valenzschw.
1575	\perp	Ring-Valenzschwingung
1471		CH-Ring-Biegung
1390	, \perp	CH-Ring-Biegung+CH ₃ Deformation
1337		
1268		Ring „breathing“
1247		
1153		
1128		
827	\perp	Ring-Valenzschw.

Tabelle 4. 4.: Zuordnung der IR-Banden von Phenothiazin-Filmen (CSK320b, 320c, 325) auf Gold

Die Zuordnung wurde mit Hilfe der Frequenzanalyse für 4'-substituierte Biphenylthiole und aus der Literatur¹⁷⁹ bekannte IR-Banden zuordnungen durchgeführt.

Im „Fingerprint“-Bereich von CSK 320c sind beinahe identische Ring-Schwingungen und im CH-Bereich eine ähnliche Tendenz zu sehen (Abb. 4. 6.) wie in Spektren von 320b. Mit steigender Einlegezeit ist allerdings eine größere Entwicklung als in den Spektren von CSK320b erkennbar. Laut der Ellipsometrie-Schichtdicken bildet sich

ziemlich schnell (10 min) ein 18 Å dicker Film, der innerhalb von 120 Stunden die optimale Schichtdicke von 27 Å bei senkrecht orientierten Molekülen erreicht. Diese wachsende Adsorptionsmenge und das Aufrichten der Moleküle mit der Einlegezeit kann durch die steigende Intensität der Banden im „Fingerprint“-Bereich bestätigt werden.

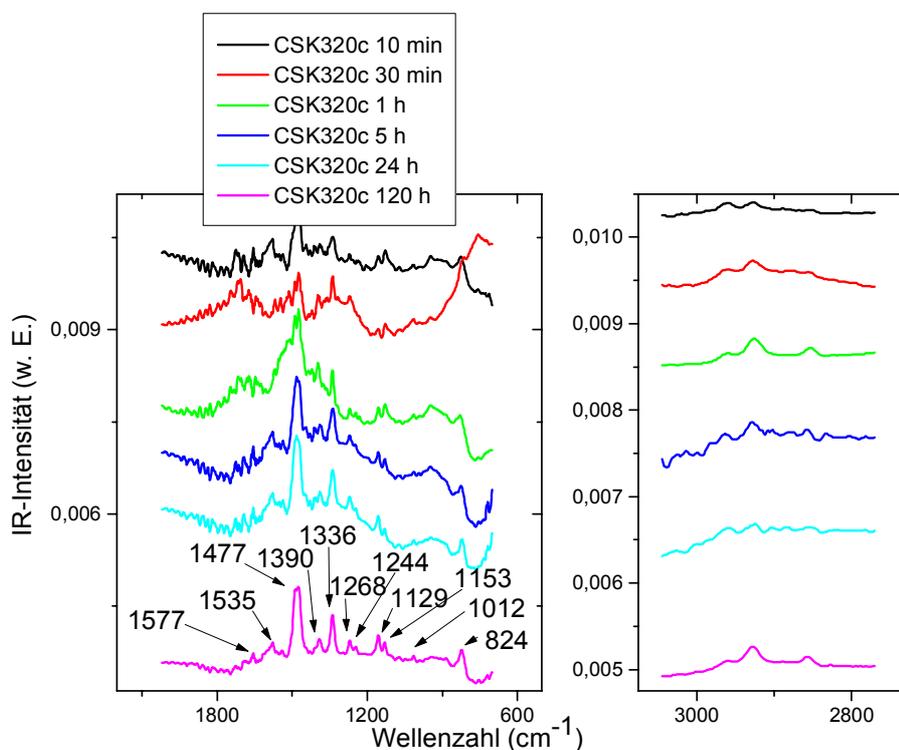


Abbildung 4. 6.: IR-Banden im Spektrum von CSK320c

Der Fakt, dass die gleichen Banden wie bei CSK320b im Spektrum zu sehen sind, beweist, dass dieses Molekül nur mit einem Schwefelatom an Gold bindet und senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Dieses Ergebnis stimmt auch sehr gut mit den mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken überein.

Die Anwesenheit der Hexan-Kette bei CSK325 beeinflusst den „Fingerprint“-Bereich so, dass deutlich weniger Banden erscheinen (Abb. 4. 7.). Zusammen mit den aus den Spektren der anderen zwei Phenothiazin-Moleküle schon bekannten Ring-Valenzschwingungen tritt noch eine Bande bei 745 cm^{-1} auf, die der S-C-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Die Banden im „Fingerprint“-Bereich bleiben mit steigender Einlegezeit fast unverändert. Allein die Ring-Valenzschwingung bei 820 cm^{-1} reduziert ihre Intensität merklich. Da sie ein parallel zur Oberfläche orientiertes Übergangsdipolmoment besitzt, deutet ihre verringerte Intensität auf ein Aufrichten der Moleküle mit wachsender Einwirkzeit hin. Im CH-Bereich ist die Alkankette durch die vier aliphatischen CH-Schwingungen deutlich zu erkennen. Ihre Positionen sprechen für

einen ungeordneten aliphatischen Film, und die Intensitätsverhältnisse, besonders die der kurz eingelegten Proben, ähneln einem Alkanthiolfilm auf Gold, in dem die Ketten ca. 30° zur Normalen verkippt sind.

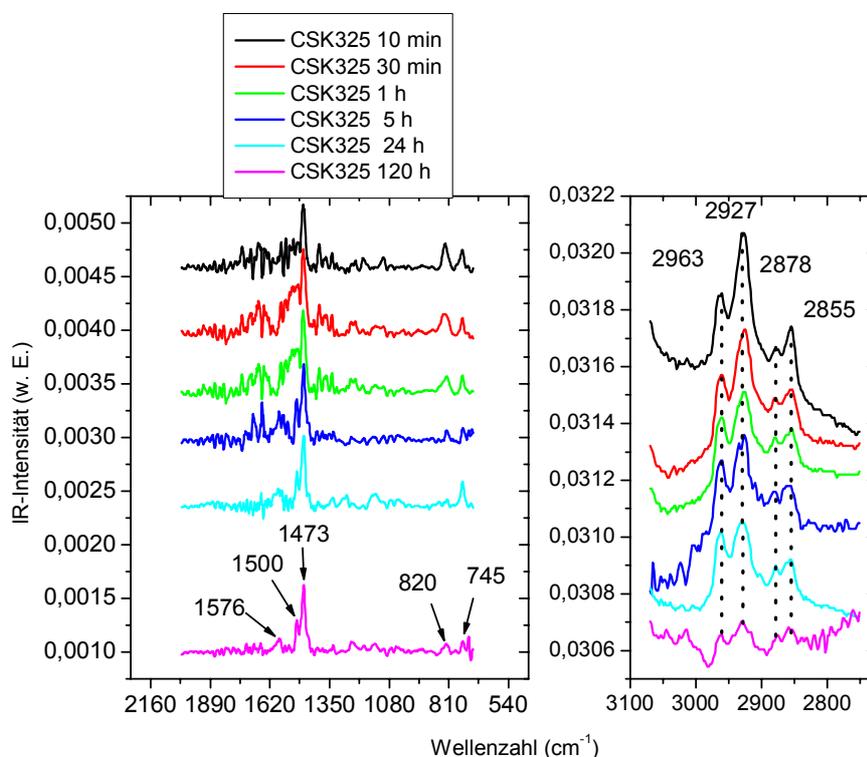


Abbildung 4. 7.: IR-Banden im Spektrum von CSK325. Die Basislinie der Spektren im „Fingerprint“-Bereich wurde korrigiert.

Es ist interessant, dass alle vier Banden mit der Einlegezeit immer schwächer werden. Dabei sollte eine eventuelle Umorientierung der Ketten nur die Banden-Intensitätsverhältnisse verändern. Eventuell führt das Aufrichten der Moleküle mit der steigenden Einwirkzeit zum Vergraben der Alkylketten, und das wird durch die reduzierten Intensitäten im Spektrum sichtbar.

Insgesamt stimmen die IRRAS-Ergebnisse sehr gut mit den Ellipsometrie- und XPS-Ergebnissen überein und bestätigen, dass alle drei Moleküle ziemlich schnell (5 h) einen Film auf Gold bilden, der sich mit der Einlegezeit nur wenig verändert. Die Spektren zeigen, dass die Moleküle schon von Anfang an ziemlich senkrecht zur Oberfläche orientiert sind und sich mit der steigenden Einlegezeit etwas weiter aufrichten. Die Intensitäten aller Banden steigen auch leicht mit der Einlegezeit, was auf den wachsenden Bedeckungsgrad zurückzuführen ist.

4. 3. 2.: Untersuchung der Dichte der Phenothiazin-Filme durch eine Nachadsorption von Trifluoroethanthiol (TFET).

Um die Dichte der CSK- Filme zu untersuchen, wurde eine Nachadsorption mit Trifluorethanthiol (TFET) durchgeführt. Die CSK Proben wurden für 24h in eine 1mM TFET/Ethanol-Lösung eingelegt. Im Anschluss daran wurden sie mit Ethanol gespült und mittels Ellipsometrie, Kontaktwinkel und XPS untersucht. Das TFET wurde wegen der CF_3 -Gruppe ausgewählt, da Fluor sehr leicht in den XPS-Spektren festzustellen und zu quantifizieren ist.

Die Schichtdicken der CSK 320b und 320c-Filme bei kürzeren Einlegezeiten steigen leicht nach der Nachadsorption von Trifluoroethanthiol (Abb. 4. 8.), was darauf hindeutet, dass die Filme noch Defekte aufwiesen und die Trifluoroethanthiol-Moleküle einen Adsorptionsplatz gefunden haben. Das führt zu einer zunehmenden mittleren Schichtdicke des Films, die durch Ellipsometrie festgestellt wurde. Erst bei den 120h-Filmen zeigt die Ellipsometrie keine Zunahme in den Schichtdicken, die durch zusätzliche Adsorption von Trifluoroethanthiol verursacht wird. Bei den CSK 325-Filmen hingegen beobachtet man eine vollkommen andere Tendenz. Hier werden die Phenothiazin-Filme nach der Trifluoroethanthiol-Adsorption sogar etwas dünner.

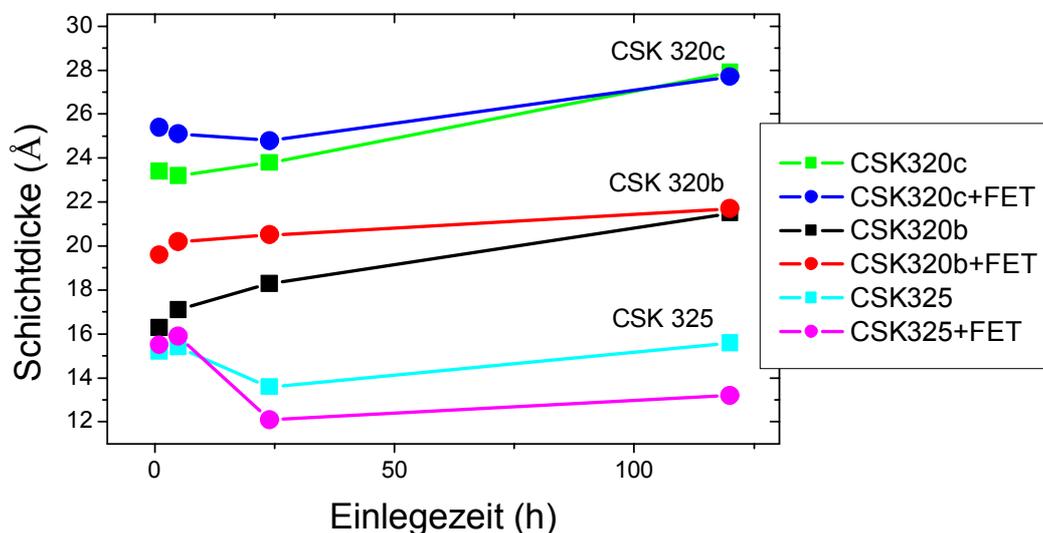


Abbildung 4. 8.: Veränderung der Schichtdicken von CSK 320b, 320c und 325-Filme mit der Einlegezeit vor und nach der Nachadsorption von Trifluoroethanthiol

Diese abnehmende Schichtdicke könnte damit erklärt werden, dass CSK 325 aufgrund der störenden Wirkung der Hexan-Kette einen Film mit erhöhter Defektzahl bildet, sodass die Moleküle mehr Freiraum haben und mit der Zeit verkippen. Somit

zeigen sie sogar nach der Trifluoroethanthiol-Adsorption eine reduzierte statt erhöhte Ellipsometrie-Schichtdicke. Eine andere Erklärung wäre, dass das TFET die CSK 325-Moleküle verdrängt und zur Desorbierung bringt.

Die Nachadsorption verursacht keine signifikante Änderung in den Kontaktwinkeln.

Die genaue Menge des adsorbierten Trifluoroethanthiols wurde durch den F1s-Peak im XPS-Spektrum bestimmt (Abb. 4. 9.). Als Referenz wurde ein reiner Trifluoroethanthiol-Film auf Gold adsorbiert. Sowohl im Referenz-Spektrum als auch in den CSK-Spektren wurde nach der Adsorption von Trifluoroethanthiol Fluor nachgewiesen. Der F1s-Peak befindet sich wie erwartet bei 686.8 eV.

In Abb. 4. 9. sind die F1s-Signale von den CSK-Proben dargestellt, die 120 Stunden in die Phenothiazin-Lösung eingelegt wurden und einen hohen Bedeckungsgrad aufwiesen.

Im Spektrum von CSK 320c ist fast kein F1s-Signal zu sehen (6.9 %). Danach folgt der CSK 320b Film, worauf etwas mehr TFET absorbiert hat (18.5 %) und schließlich CSK 320b, welches eine signifikante F- Menge aufweist (48.2 %).

Die Peakfläche von F1s für die drei CSK-Filme ist in Abb. 4. 10. als Funktion der Einlegezeit dargestellt. Bei CSK 320c ändert sich die Fluor-Menge wie erwartet mit der Einlegezeit.

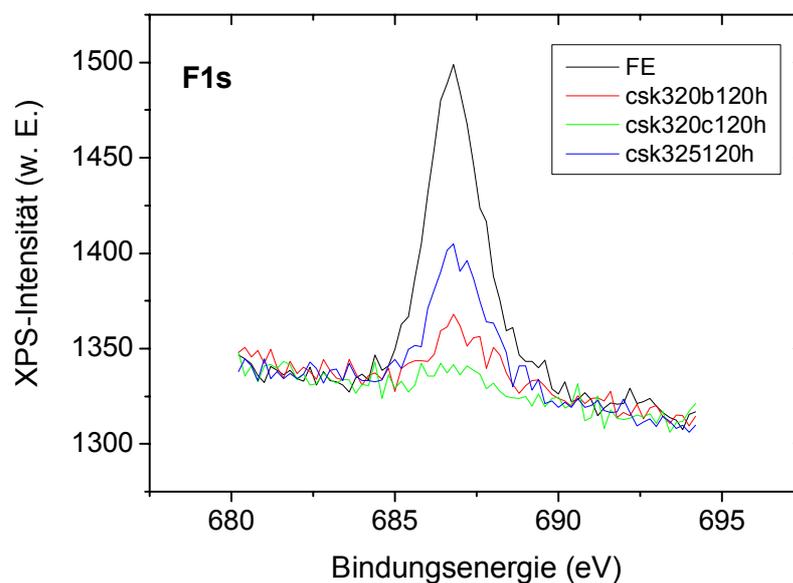


Abbildung 4. 9.: F1s-Signal in den XPS-Spektren von CSK 320b, 320c und 325 nach der Adsorption von Trifluoroethanthiol

Bei den kurz eingelegten Proben, bei denen der Bedeckungsgrad noch nicht genug hoch ist, adsorbiert mehr TFET, und mit steigender Einlegezeit nimmt diese Menge zu. Insgesamt ist die durch XPS detektierte Fluor-Menge auf den CSK 320c Filmen, auch verglichen mit den anderen Molekülen, sehr gering.

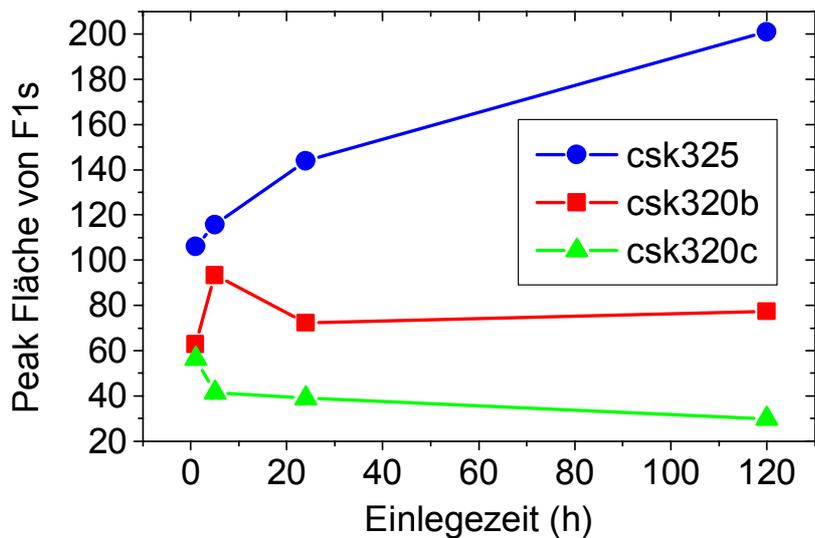


Abbildung 4. 10.: Peakfläche des F1s-Signals in Abhängigkeit von der Einlegezeit

Auf den CSK320b-Filmen auf Gold adsorbiert etwas mehr TFET, wobei die Fluor-Menge für alle Einlegezeiten fast konstant bleibt. Als Ausreißer tritt die 5 h-Probe auf, bei der eine deutlich größere Fluor-Menge festzustellen ist. Obwohl die Schichtdicke der CSK 325-Filme nach der TFET-Adsorption etwas abnimmt (Abb. 4. 8.), ist eine signifikante Fluor-Menge bei allen Einlegezeiten festzustellen, wobei diese Menge mit der Einlegezeit sogar zunimmt. Vermutlich ordnen die CSK 325-Moleküle mit der Einlegezeit in der Lösung so um, dass sie statt weniger mehr Adsorptionsplätze für TFET schaffen. Diese Umordnung war auch in den IRRAS-Spektren besonders im CH-Bereich zu sehen.

4. 4.: Phenothiazin-Filme auf Gold; Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Adsorptionskinetik von drei Phenothiazin-Molekülen auf Gold und die Struktur der gebildeten Monoschichten untersucht. Die Ellipsometrie-Ergebnisse zeigen, dass alle drei Moleküle ziemlich schnell (innerhalb von 5 h) einen Film auf Gold bilden und für keine der Einlegezeiten Multilagenaufbildung festzustellen ist. Die Endbedeckung der CSK 320b- und CSK 320c-Filme erreicht ziemlich genau die Soll-Werte für eine senkrechte Orientierung der Moleküle. Eine größere Abweichung von fast 5 Å zeigt der CSK 325-Film auf Gold.

Die Wasser-Kontaktwinkel der CSK 320b und CSK 320c-Schichten entsprechen den Literaturwerten. Für CSK 325 war der Kontaktwinkel etwas höher (90°), was auf den hydrophoben Einfluss der Hexan-Kette zurückzuführen ist.

Die durch XPS bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse C1s/S2p zeigen bei CSK 320b und CSK 320c eine sehr gute Übereinstimmung mit den Soll-Werten, wenn das Schichtmodell für die Rechnung benutzt wird. Das deutet auf eine geordnete Schicht mit fester Ausrichtung und Anordnung der Moleküle hin. Bei CSK 325 dagegen scheint das statistische Modell besser geeignet zu sein, was auf eine eher statistische Molekülverteilung in der Schicht hindeutet.

Die Banden in den IRRAS-Spektren von CSK 320b zeigen sehr deutlich, dass die Moleküle auf der Gold-Oberfläche nah der Normalen orientiert sind. Die gleichen Banden sind auch im Spektrum von CSK 320c zu sehen, was zusammen mit den Schichtdicken einen Beweis dafür liefert, dass dieses Molekül nur mit einem Schwefelatom an die Gold-Oberfläche bindet und senkrecht orientiert ist. Im CH-Bereich von CSK 325 ist die Kette deutlich durch die vier aliphatischen CH-Schwingungen zu erkennen. Diese Banden werden aber mit der Einlegezeit immer schwächer, was vermutlich an der Umorientierung der Moleküle liegt, die zum Vergraben der Alkylkette führt oder/und an Desorption der CSK 325-Moleküle.

Der Nachadsorptionstest mit Trifluoroethanthiol zeigt, dass CSK 320c den dichtesten Film auf Gold bildet, auf dem nur 6.9 % TFET nachadsorbiert. Danach folgt der CSK 320b Film mit 18.5 %. Eine signifikante Fluor-Menge (48.2 %) wurde im Film von CSK 325 festgestellt. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den bis hier gemachten Schlussfolgerungen überein und bestätigen, dass CSK 325 aufgrund der störenden Wirkung der Hexan-Kette keine dichtgepackten Filme auf Gold bildet. Dagegen bilden CSK 320b und besonders CSK 320c sehr dichte Filme, auf denen die Moleküle senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Die höhere Qualität der CSK 320c-Filme auf Gold ist vermutlich durch die zwei Thiolgruppen bedingt, die eine Adsorption von beiden Molekülen her ermöglichen.

5. Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit untersuchten dünnen Organosilanfilme finden vielfältige Anwendung in der Technologie, da sie sich auf oxidischen Substraten ausbilden und deswegen besonders für die Beschichtung technologisch wichtiger Substrate wie Silizium und Glas geeignet sind. Sie werden als Schmierstoffe in MEMS-Geräten^{65,66}, zur Modifizierung der Hydrophobizität von Oberflächen⁶², als Substrat in biologischen Studien von Membranen⁶⁸ und in funktionalisierter Form (Aminosilane) zur Immobilisierung von Proteinen¹⁸⁰ eingesetzt.

Um Selbstaggregation aufzuweisen, benötigen die n-Alkyltrichlorsilane ein hydroxyterminiertes Substrat. Die Si-Cl Bindungen reagieren mit den OH-Oberflächengruppen und mit dem Wasserfilm, der auf hydrophilen Oberflächen adsorbiert ist. In der Folge bildet sich ein zweidimensionales Siloxan-Netzwerk, in dem die Moleküle sowohl untereinander als auch an der Oberfläche durch starke chemische Bindungen verbunden sind. Als ein Vertreter der n-Alkyltrichlorsilane wurde in der vorliegenden Arbeit n-Octadecyltrichlorsilan (OTS) benutzt, da seine 17 Methylenheiten für einen optimalen Ordnungsgrad im dünnen Film sorgen.

Obwohl Organosilanfilme umfangreich untersucht wurden, ist das fundamentale Verständnis des Wachstumsmechanismus und der Rolle der kritischen Präparationsparameter immer noch mangelhaft. Es ist immer noch nicht klar, ob das Lösungsmittel eine bestimmte Wassermenge aus der Oberfläche extrahiert und die Siloxan-Moleküle schon in der Lösung hydrolysieren und Polymeraggregate bilden, die sich anschließend auf der Oberfläche quervernetzen^{35,26}, oder ob die Moleküle erst auf dem Wasserfilm physisorbieren, wo sie sich untereinander verbinden und anschließend als Gesamtsystem auf der Oberfläche chemisorbieren. Im Selbstaggregationsprozess der Trichlorsilane spielt der Wasserfilm auf dem Substrat also eine dominante Rolle, da er den Molekülen die notwendige laterale Mobilität gibt, um durch Reorganisationsprozesse eine hohe Packungsdichte sowie einen hohen Ordnungsgrad zu erzielen.

Da die normalerweise verwendeten Substrate amorph sind und keine regelmäßige OH-Gruppen-Verteilung bieten, haben wir die Vorteile der 4'-Mercaptobiphenyle genutzt, um stabile, auf Molekülebene manipulierbare OH-Oberfläche herzustellen, die man als Substrat für die Untersuchung des Selbstaggregationsmechanismus der Alkyltrichlorsilane benutzen kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, SAM-Doppelschichten aus 4'-funktionalisierten-4-Mercaptobiphenylen und Alkylsilanen herzustellen und die Bildung hochgeordneter Alkylsilan-SAMs in Abhängigkeit von der OH-Gruppendichte und -verteilung auf der Oberfläche zu untersuchen.

Zunächst wurden Filme aus 4'-Hydroxy-4-Mercaptobiphenylen (HMBP), 4'-Methyl-4-Mercaptobiphenylen (MMBP), und Mercaptobiphenylen (MBP) als Referenzsystem auf Gold (111) hergestellt und detailliert spektroskopisch untersucht. Als optimale

Präparationsprozedur stellte sich die Adsorption aus Ethanol bei einer Lösungskonzentration von 100 μM und einer Einlegezeit von 72 h heraus. Die Schichtdicken, die mittels Ellipsometrie und XPS bestimmt wurden, und der Kontaktwinkel sprechen für eine vollständig ausgebildete Monolage auf Gold, die im Falle von MMBP eine leicht niedrigere Packungsdichte aufweist. Die IRRAS- und SFG-Spektren bieten Information über die Orientierung der Moleküle im Film. Zusätzlich wurde eine Frequenzanalyse gemacht, die sowohl Informationen über die Banden-Positionen und -Intensitäten als auch über die Orientierung der Übergangsdipolmomente liefert. Die experimentellen und berechneten Banden-Positionen unterscheiden sich um 16 cm^{-1} , was eine gute Übereinstimmung ist, wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass bei den Rechnungen die Molekül/Oberfläche- und die intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden.

Der „Fingerprint“-Bereich der IRRAS-Spektren von HMBP zeigt deutlich mehr Schwingungen als die MBP- und MMBP-Spektren. Auf Grund des +M-Transfers stabilisiert sich die OH-Gruppe in der Biphenylebene und bricht dadurch die C_{2v} -Symmetrie des Moleküls, was eine größere Anzahl von Ringschwingungen erlaubt. In den IRRAS- und SFG-Spektren von MBP und HMBP sind ausschließlich die Banden zu sehen, die ein senkrecht orientiertes Übergangsdipolmoment besitzen. Aufgrund der IR-Auswahlregeln auf Metalloberflächen liefern sie einen Beweis dafür, dass diese Moleküle nah zur Oberflächennormalen orientiert sind. Im Fall von MMBP sind auch Banden mit einem parallel zur Oberfläche orientierten Übergangsdipolmoment zu sehen. Dies spricht für eine Verkipfung der Moleküle, die auch mit der durch XPS bestätigten leicht niedrigeren Packungsdichte übereinstimmt.

Da die HMBP-Monoschicht auf Gold keine signifikanten Peaks im CH-Bereich der IRRAS- und SFG-Spektren zeigt, während OTS hier die stärksten Banden aufweist, ermöglichen die HMBP-Monoschichten einen Zugang zur direkten spektroskopischen Untersuchung von OTS auf HMBP/Au. Des Weiteren ermöglicht die Übertragung der OTS-Adsorption auf unsere Modelloberfläche bzw. auf ein Goldsubstrat, das eine hohe Reflexion und dadurch ein großes Signal/Rausch-Verhältnis bietet, ihre Verfolgung nicht nur im CH-Bereich sondern auch im „Fingerprint“-Bereich der IRRAS-Spektren.

Die Frequenzanalyse liefert außerdem ein interessantes Ergebnis, das die Orientierung der zwei Phenylringe im Verhältnis zueinander betrifft. Sie ergibt einen Twistwinkel von 40.5° , der vermutlich das Resultat zweier miteinander konkurrierender Prozesse ist, nämlich einerseits der Optimierung der Wechselwirkungen im π -System und andererseits der Minimierung der sterischen repulsiven Kräfte zwischen den H-Liganden. Wegen der kleineren Rotationsenergiebarriere von 6 kJ/mol ¹²⁴ ist es sehr wahrscheinlich, dass der Twistwinkel stark von der Umgebung und dem Molekül-Substrat sowie von intermolekularen Wechselwirkungen abhängt und zur Minimierung der Packungsenergie der Moleküle beiträgt.

Weiterhin wurde auf der Modell-Oberfläche von HMBP OTS als zweite Schicht adsorbiert. Die 4'-substituierte-4-Mercaptobiphenyle bilden eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur auf Gold (111), bei der der intermolekulare Abstand 5 Å beträgt^{112,113,125,126}. Da die Trimere, die das zweidimensionale OTS-Netzwerk bilden, den gleichen intermolekularen Abstand von 5 Å besitzen¹²⁷, liefert HMBP eine zu OTS kompatible Überstruktur. Auf dieser Modelloberfläche sollte OTS imstande sein, durch Chemisorption der Siloxan-Ankergruppen an die OH-Gruppen von HMBP dichtgepackte, chemisorbierte Monolagen zu bilden.

Unseren Ergebnissen zufolge bildet sich eine homogene, vollständig ausgebildete OTS-Monolage, die aber eine eher amorphe Struktur aufweist. Im „Fingerprint“-Bereich der IRRAS-Spektren wurden keine signifikanten Änderungen durch die OTS-Adsorption beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Struktur des HMBP-Films sich kaum von der OTS-Adsorption beeinflussen lässt. Die einzige Änderung in diesem Bereich ist die Rotverschiebung der C-O-Valenzschwingung. Ein Teil dieser Bande verschiebt sich nach der OTS-Adsorption um ca. 20 cm^{-1} . Diese Rotverschiebung wurde der neu entstandenen C-OSi-Bindung zugeordnet, die die Elektronendichte der C-O-Bindung reduziert. Sie wurde auch durch die Simulation bestätigt, bei der das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch eine $\text{Si}(\text{CD}_3)_3$ -Gruppe ersetzt wurde. Da die totale Intensität der beiden Peaks vor und nach der OTS-Adsorption innerhalb von 5 % konstant bleibt, kann man schließen, dass der darunter liegende HMBP-Film nicht von der OTS-Chemisorption durch Desorption oder bedeutende Veränderungen im Kippwinkel der Moleküle betroffen ist. Man kann die Intensität der neuen Bande dazu nutzen, die relative Menge der an der OTS-Adsorption beteiligten HMBP-Moleküle einzuschätzen. Diesen Ergebnissen zufolge nehmen zwischen 5 und 53 %, oder im Durchschnitt 26 %, der OH-Gruppen an der OTS-Chemisorption teil.

Das bedeutet, dass die Trimere, die angeblich das zweidimensionale Siloxannetzwerk bilden¹²⁷, nicht mit allen drei verfügbaren Bindungen an der Oberfläche, sondern auch untereinander verbunden sind. Da unseren Ergebnissen zufolge im Durchschnitt ca. 26 % der HMBP-Moleküle an der OTS-Chemisorption beteiligt sind, heißt das, dass im Mittel bestenfalls nur ein OTS-Molekül pro Trimer an der Oberfläche gebunden ist, während die restlichen frei sind, an die Nachbartrimere zu binden und so ein Siloxannetzwerk auszubilden.

Die ausführlichste IRRAS-Studie von OTS auf Silizium wurde von Tripp und Hair veröffentlicht^{181,182,183}. In ihr wird berichtet, dass weniger als 5 % der OTS-Moleküle an die Oberfläche gebunden sind. Das deutet darauf hin, dass der größte Teil der Moleküle an der Bildung des Siloxannetzwerks beteiligt ist und sich dadurch stabilisiert, während das Netzwerk nur lose an die Oberfläche gebunden ist.

Somit ist das Siloxan-Netzwerk auf der HMBP-Modelloberfläche wesentlich stärker fixiert, was seine Stabilität signifikant steigert.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Lösungskonzentration auf die OTS-Filmstruktur durch eine kombinierte IRRAS und AFM-Studie untersucht. Obwohl für OTS-Monoschichten auf Si-Substraten üblicherweise eine Konzentration um 10^{-3} M verwendet wird, haben unsere AFM-Aufnahmen polymerisierte Stellen auf der

Oberfläche auch noch bei Lösungskonzentrationen um 25 μM gezeigt. Aus der Kombination der AFM-Aufnahmen und den IRRAS-Spektren lässt sich schließen, dass ein breites starkes Doppelsignal bei 1105 und 1205 cm^{-1} auf eine Polymerisation des Siloxane hinweist. Da im Spektrum von polymerisiertem OTS ein ähnliches Doppelsignal zu sehen ist^{137,138}, kann diese Bande als Merkmal für eine Polymerisation der OTS-Filme verwendet werden. Dagegen entspricht ein einzelner, schwächerer, schmaler Peak um 1182 cm^{-1} der Si-O-Si Bindung zwischen den OTS-Molekülen im zweidimensionalen Netzwerk.

Um das Wachstumsverhalten von OTS auf unserer Modelloberfläche zu verfolgen, wurden kinetische Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein neues Substrat aus mit 300 nm Gold bedampftem Glimmer verwendet. Im Gegensatz zum normalerweise verwendeten Substrat, auf dem die polykristalline Goldschicht aus ca. 5 nm großen Kristalliten besteht, bietet das Glimmer-Substrat flache Terrassen mit lateralen Ausdehnungen im Mikrometerbereich. Dies hat ermöglicht, ein OTS-Inselwachstum auf unserer HMBP-Modelloberfläche festzustellen. Nach 1 h Einlegezeit sind Inselstrukturen der Höhe einer Monolage zu sehen, die nach 24 h nicht mehr zu erkennen sind, was auf eine geschlossene Schicht hindeutet. Auf Silizium entstehen schon nach 1 min Einlegezeit circa 0.9 μM große Monolagen-Primärinseln, die nach 5 min ihre Größe auf 150 nm reduzieren. Die Substratstellen zwischen den Inseln füllen sich gleichzeitig auf, was auf eine hohe Mobilität der adsorbierten OTS-Moleküle auf der Oberfläche hindeutet. Schon nach 35 min zeigen die AFM-Aufnahmen eine Monolage mit geringer Oberflächenrauigkeit.

Untersuchungen der gemischten HMBP/MMBP-Monoschichten haben gezeigt, dass sowohl der Kontaktwinkel als auch die OH-Oberflächenkonzentration linear von der OH-Lösungskonzentration abhängt. Dadurch erweisen sich die starren CH_3 - und OH-terminierten Mercaptobiphenyle als geeignetes System zur präzisen Modifizierung der Hydrophobizität einer Goldoberfläche. Die gemischten Alkanthiole, die bis jetzt für diese Ziele benutzt wurden, zeigen dagegen weder eine lineare Abhängigkeit für die OH-Oberflächenkonzentration von der OH-Lösungskonzentration¹⁸⁴ noch für den Kontaktwinkel von der OH-Oberflächenkonzentration^{40,41,184}. Außerdem variiert die OH-Oberflächenkonzentration, bei der der Kontaktwinkel ca. 20° erreicht bzw. bei der sich ein geschlossener Wasserfilm auf der Oberfläche bildet, in der Literatur zwischen 35 % und 80 %. Diese unterschiedlichen Beobachtungen lassen sich durch Unterschiede in der Oberflächenreorganisation bei den gemischten Alkanthiol-SAMs erklären, die nach der Adsorption im Laufe der Zeit stattfindet⁴³.

Mit steigender OH-Oberflächenkonzentration auf unseren Modelloberflächen nimmt die adsorbierte OTS-Menge entsprechend zu, wobei die Zahl der OTS-Moleküle, die an die OH-Gruppen gebunden sind, ebenfalls steigt. Erst auf einer Oberfläche mit einer OH-Konzentration ab 75 % erreicht der Bedeckungsgrad ca. 100 %, wobei die Intensitätsverhältnisse im CH-Bereich der IRRAS-Spektren erst auf einer reinen OH-Oberfläche einen Kippwinkel von circa 45° erreichen.

Als eine weitere mögliche OTS-Modelloberfläche wurden dünne Filme aus Hydroxybiphenylmethanthiol (HBPM) auf Gold untersucht. Das Ziel war, den

Einfluss des Einfügens einer Methylen­einheit zwischen dem aromatischen Ring und dem Schwefel auf die Qualität der OH-Oberfläche zu untersuchen. Den Erwartungen zufolge sollte die Methylengruppe den starren Biphenylmolekülen eine gewisse Konformationsfreiheit geben und auf diese Weise die Packungsdichte im Film bzw. die OH-Oberflächenkonzentration erhöhen. Die Ergebnisse und besonders der Kontaktwinkel zeigen allerdings, dass der Kippwinkel der HBPMT-Moleküle größer ist als der Kippwinkel der HMBP-Moleküle. Dieses Resultat stimmt mit den Ergebnissen von Rong et al. überein, die einen Kippwinkel von 23° bei ähnlichen Biphenyl-terminierten Alkanthiolen berechnet haben. Die HBPMT-Monoschichten auf Gold liefern also keine stark hydrophile Oberfläche bzw. genügend OH-Gruppen, und demzufolge bilden sich ungeordnete OTS-Filme, die keine gut definierten und reproduzierbaren Schichtdicken und spektroskopischen Eigenschaften aufweisen. Zuletzt wurde eine neue Form der Nachbehandlung der Doppelschichten ausprobiert. Durch Spülen der Doppelschichten zuerst mit einem OH-haltigen Lösungsmittel wie Ethanol oder Wasser können die nicht reagierten OTS-Moleküle zur Hydrolyse gebracht werden. Durch nachfolgendes Spülen mit einem für OTS vorteilhafteren Lösungsmittel wie Toluol können sie leicht von der Oberfläche entfernt werden. Nach dieser neuen Nachbehandlung wurden zum ersten Mal die so genannten „wagging progression modes“ im IRRAS-Spektrum beobachtet, die nur dann erscheinen, wenn die Alkylketten in all-trans Konformation sind^{156,157}. Durch die Abstände zwischen diesen Banden kann man die Zahl der Methylen­einheiten ausrechnen, die sich in all-trans Konformation befinden. Bei einer maximalen Zahl von 17 Methylen­einheiten wurden für die Cyclohexan-Proben 16, für Toluol-Proben 15.3 und für die Dichlormethan-Proben 16.4 Gruppen in all-trans Konformation bestimmt. Ein zweiter großer Unterschied nach der neuen Behandlung zeigt sich in den Intensitätsverhältnissen der aliphatischen Schwingungen, die Informationen über die mittlere Orientierung der OTS-Moleküle im Film liefern. Deswegen wurde eine Kippwinkelsimulation durchgeführt, mit deren Hilfe durch einen Vergleich der experimentellen Spektren mit einer Reihe von Spektrensimulationen der Kippwinkel und der Twistwinkel ermittelt werden konnte. Auf diese Weise wurden für Octadecylthiol-Filme auf Gold (als Standard) ein Kippwinkel von 30° und ein Twistwinkel von 46° ausgerechnet, was gut mit den Literaturdaten übereinstimmt¹⁸⁵. Für OTS-Filme, die zuerst mit Toluol gespült wurden, haben wir einen Kippwinkel von 45° und einen Twistwinkel von 46° erhalten. Nach der neuen Behandlung sinkt der Kippwinkel auf 23°, und der Twistwinkel beträgt 51°.

Zusammenfassend kann man sagen, dass auf einer OH-terminierten Oberfläche sich eine komplette OTS-Monolage bildet, für deren Qualität der geschlossene Wasserfilm auf dieser Oberfläche verantwortlich ist. Die OTS-Moleküle physisorbieren zuerst auf diesem Wasserfilm, so dass sie über die Oberfläche gleiten können, was zu einer dichten Packung im Film beiträgt. Wenn die Trichorsilan-Gruppen nah genug am Wasserfilm sind, hydrolysieren sie und die Ketten binden durch Wasserstoff-Bindungen sowohl an der Oberfläche als auch an den nächsten Nachbarn. Im Durchschnitt sind ca. 26 % der OTS-Moleküle an den OH-

Oberflächengruppen chemisch gebunden, die Restlichen sind frei, um an Nachbarn zu binden und so das Siloxan-Netzwerks auszubauen. Eine Nachbehandlung mit Ethanol/Toluol verdichtet der Film und führt zur Bildung von hochgeordneten OTS-Monolagen, wo die OTS-Moleküle um 23° verkippt sind.

Kapitel 4 beschreibt, wie die gewonnene Erfahrung mit den Mercaptobiphenylfilmen auf Gold dazu genutzt wird, dünne Phenothiazin-Filme auf Gold spektroskopisch zu untersuchen. Sie finden Anwendung als molekulare Schalter und wurden in der Gruppe von Prof. T. J. J. Müller synthetisiert und studiert. Die drei untersuchten Moleküle CSK 320c, CSK 320b und CSK 325 besitzen eine oder zwei Thioacetat-Gruppen, die nach Zugabe von Ammoniaklösung entschützt werden können und mit der Thiolgruppe spontan auf Gold adsorbieren. Den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zufolge bilden alle drei Moleküle vollständig ausgebildete Monoschichten auf Gold und sind nah zur Normalen orientiert. Ein hoher Bedeckungsgrad wurde bei den CSK 320b- und 320c-Filme festgestellt. Dagegen betrug der Bedeckungsgrad der CSK 325-Filme nur circa 78 %. Ein Test mit Nachadsorption von Trifluorethanthiol bestätigte dieses Resultat. Als dichtgepacktester Film, auf dem nur 6.9 % Trifluorethanthiol nachadsorbiert hat, zeigt sich die CSK 320c-Monolage, gefolgt von der CSK 320b. Die schlechte Ordnung und der niedrige Bedeckungsgrad bei CSK 325 liegen vermutlich an der störenden sterischen Wirkung der Hexankette. Die gute Qualität der CSK 320c-Filme kann man mit den zwei Thiolgruppen erklären, die eine Adsorption von beiden Molekülen her ermöglichen.

6. Literaturverzeichnis

-
- ¹ Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6-th ed.; Wiley-Interscience: New York, **1997**
- ² Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4481
- ³ Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559
- ⁴ Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7155
- ⁵ Walczak, M. M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2370
- ⁶ Fenter, P.; Eisenberger, P.; Li, J.; Camillone, N.; Bernasek, S.; Scoles, G.; Ramanarayanan, T. A.; Liang, K. S. *Langmuir* **1991**, 7, 2013
- ⁷ Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7152
- ⁸ Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1990
- ⁹ Jun, Y.; Zhu, X. Y. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, 17, 593
- ¹⁰ De Palma, V.; Tillman, N. *Langmuir*, **1989**, 5, 868
- ¹¹ Zhang, Q.; Archer, A. L.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13123
- ¹² Parikh, A. N.; Beers, J. D.; Shreve, A. P.; Swanson, B. I. *Langmuir* **1999**, 15, 5369
- ¹³ Spinke, J.; Liley, M.; Guder, H.-J.; Angermaier, L.; Knoll, W. *Langmuir* **1993**, 9, 1821
- ¹⁴ Lee, Y. W.; Reed-Mundell, J.; Sukenik, Ch. N.; Zull, J. E. *Langmuir* **1993**, 9, 3009
- ¹⁵ Hertl, W.; Heai, M. L.; *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 2181
- ¹⁶ Tillman, N.; Ulman, A. Schidlkraut, J. S. Penner, Th. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6136
- ¹⁷ Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R. *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**
- ¹⁸ Schlotter, N. E.; Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132, 93-8
- ¹⁹ Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Ann. Phys. Lett.* **1993**, 43, 437
- ²⁰ Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 570
- ²¹ Hasan, M.; Bethel, D.; Brust, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1132
- ²² Lee, J.G.; Lee, J. Yates, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 440
- ²³ Andreoni, W.; Curioni, A.; Gronbeck, H. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 80, 598
- ²⁴ Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 437
- ²⁵ Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Yao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321
- ²⁶ Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films. From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, CA, **1991**
- ²⁷ Zharnikov, M.; Frey, S.; Rong, H.; Yang, Y.-J.; Heister, K.; Buck, M.; Grunze, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3359

-
- ²⁸ Love, J. Ch.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103
- ²⁹ Wassermann, S. R.; Tao, Y-T; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, 5, 1074
- ³⁰ Cohen, S. R.; Naaman, R.; Sagiv, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3054
- ³¹ Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92
- ³² Silberzan, P.; Leger, L.; Aussere, D.; Banattar, J. J. *Langmuir* **1991**, 7, 1647
- ³³ Le Grange, J. D.; Markham, J. L.; Kurjian, C. R. *Langmuir* **1993**, 9, 1749
- ³⁴ Wasserman, S. R.; Tao Y. T.; Whitesides, J. M. *Langmuir* **1989**, 5, 1074
- ³⁵ McGovern, M. E.; Kallury M. R.; Thompson, M. *Langmuir* **1994**, 10, 3607
- ³⁶ Brandriss, S.; Margel, S. *Langmuir* **1993**, 9, 1232
- ³⁷ Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Rondelez, F. *Langmuir* **1995**, 11, 2357
- ³⁸ Balgar, T.; Bautista, R.; Hartmann N.; Hasselbrink, E. *Surface Science* **2003**, 532
- ³⁹ Bierbaum, K.; Grunze, M.; Baski, A. A.; Chi, L. F.; Schrepp, W.; Fuchs, H. *Langmuir* **1995**, 11, 2143
- ⁴⁰ Parikh, A. N.; Liedberg, B.; Atre, S. V.; Ho, M.; Allara, D. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9996
- ⁴¹ Ulman, A.; Evans, S. D.; Shnidman, Y.; Sharma, R.; Eilers, J. E.; Chang, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1499
- ⁴² Sanassy, P.; Evans, S. D.; *Langmuir* **1993**, 9, 1024
- ⁴³ Evans, S. D.; Sharma, R.; Ulman, A. *Langmuir* **1991**, 7, 156
- ⁴⁴ Ong, T. H.; Ward, R. N.; Davies, P. B.; Bain C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6243
- ⁴⁵ Vallant, T.; Brunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H.; Leitner, T.; Resch, R.; Friedbacher, G. *J Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7190
- ⁴⁶ Kang, J. F.; Ulman, A.; Liao, S.; Jordan, R.; Yab'ng, G.; Liu, G. *Langmuir* **2001**, 17, 95
- ⁴⁷ Ulman, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 34, 855
- ⁴⁸ Kang, J. F.; Liao, S.; Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9662
- ⁴⁹ Kang, J. F.; Jordan, R.; Ulman, A. *Langmuir* **1998**, 14, 3983
- ⁵⁰ Ulman, A.; Kang, J. F.; Shnidman, Y.; Liao, S.; Jordan, R.; Choi, G.; Zaccaro, J.; Myerson, A. S.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Fleischer, C. *Reviews in Molecular Biotechnology* **2000**, 74, 175
- ⁵¹ Ulman, A.; Tillman, N. *Langmuir*, **1989**, 6, 1418
- ⁵² Vallant, T.; Btunner, H.; Mayer, U.; Hoffmann, H.; Leitner, T.; Resch, R.; Friedbacher, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7190
- ⁵³ Banga, R.; Yarwood, J.; Morgan, A. M.; Evans, B.; Kells, J. *Langmuir* **1995**, 11, 4393
- ⁵⁴ Balgar, Th.; Franzka, S.; Hartmann, N.; Hasselbrink, E. *Langmuir* **2004**, 20, 3525
- ⁵⁵ Sagiv, G. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 112, 457
- ⁵⁶ Rozlosnik, N.; Gerstenberg, M. C.; Larsen, N. B. *Langmuir* **2003**, 19, 1182
- ⁵⁷ Zhuralev, L. T.; *Langmuir* **1987**, 3, 316
- ⁵⁸ Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92

-
- ⁵⁹ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991
- ⁶⁰ Zhuralev, L. T.; *Langmuir* **1987**, 3, 316
- ⁶¹ Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92
- ⁶² A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991
- ⁶³ Love, J. CH.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem Rev.* **2005**, 105, 1103
- ⁶⁴ Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elliger, C. A. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 5145
- ⁶⁵ Maroncelli, M.; Qi, S. P.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6237
- ⁶⁶ Hertz, H. *Wiedemann'sche Ann. Phys.* **1887**, 31, 982
- ⁶⁷ K. Siegbahn et al.; *ESKA-Anatomic, Molecular and Solid State Structur Studies by Means of Electron Spektroskopie*, Uppsala (1967)
- ⁶⁸ Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surf. Interface Anal.* **1979** 1, 2
- ⁶⁹ Göpel, W.; Ziegler, C. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Teubner VerlagLeipzig (1994)
- ⁷⁰ Ertl G.M.; Küppers, J. *Low energy electrons and surface chemistry*, Weinheim, Deerfield Beach, VCH-Verlag (1985)
- ⁷¹ Wagner, C. D.; Bickham, D. M. *X-ray Photoelectron Spektroskopie Database*, National Institute of Standarts and Technology (NIST), Gaithersburg (1989)
- ⁷² Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers*, The Scienta ESCA 300 Database, John Wiley & Sons, New York (1992)
- ⁷³ Stadler, V. Dissertation, Universität Heidelberg, 2001
- ⁷⁴ Christoph Jung, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1996
- ⁷⁵ Moulder, J. F.; Stickle, W. E.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, **1992**
- ⁷⁶ Felgenhauer, T. Diplomarbeit, 1997
- ⁷⁷ Hansen, H. S.; Tiugaard, S.; Biebuyck, H. *J. of Electron Spec. and Rel. Phenomena* **1992**, 58, 141.
- ⁷⁸ Zharnikov, M.; Küller, A.; Shaporenko, A; Schmidt, E.; Eck, W. *Langmuir* **2003**, 19, 4682
- ⁷⁹ Azzam, W.; Wehner, B. I.; Fischer, R. A.; Terfort, A.; Wöll, Ch. *Langmuir* **2002**, 18, 7766
- ⁸⁰ Laibinis, P. E.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7017
- ⁸¹ Yeh, J. J.; Lindau, I.; *At. Data Nucl. Data Tables* **1985**, 32, 1
- ⁸² Liebich, A. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **2000**
- ⁸³ McCrackin, F. L.; Passaglia, E.; Stromberg, R. R. ; Steinberg, H. L. *J. Res. Natl. Bur. Stand, Sect. A* **1963**, 67, 363
- ⁸⁴ Birzer, J. O.; Schulzer, H. J.; *J. Colloid. Polym. Sci.* **1986**, 264, 642
- ⁸⁵ <http://www.timkolbe.de/ellipsometrie.PDF>

-
- ⁸⁶ Tompkins, H. G.; McGahan, W. A. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectivity, A User's Guide*, John Wiley & Sons, Inc. **1999**
- ⁸⁷ Kang, J. F.; Ulman, A.; Liao, S.; Jordan, R.; Yang, G.; Liu, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 95
- ⁸⁸ Jeon, N. L.; Finnie, K.; Branshaw, K.; Nuzzo, R. C. *Langmuir* **1997**, *13*, 3382
- ⁸⁹ Bierbaum, K. Dissertation 1995 Universität Heidelberg
- ⁹⁰ Tillman, N.; Ulman, A.; Penner, T. L. *Langmuir* **1989**, *5*, 101
- ⁹¹ Hansma, P. K.; Elings, V. B.; Marti, O.; Becker, C. E.; *Science* **1988**, *242*, 209
- ⁹² <http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/fpraktikum/ss04/AFM.pdf>
- ⁹³ <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Kontaktwinkel.png>
- ⁹⁴ Zisman, W. A. *Adv. Chem. Ser.* **1964**, *43*, 1
- ⁹⁵ Good, R. G.; Girifalco, L. A.; *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 561
- ⁹⁶ Good, R. J. *J. of Adhesion Science and Technology* **1992**, *6*, 1269
- ⁹⁷ Staicopoulos, D. N. *J. of Colloid and Interface Science* **1967**, *23*, 453
- ⁹⁸ Georg Albert, Diplomarbeit 1996, Universität Heidelberg
- ⁹⁹ C. Dressler, Dissertation 1995, Universität Heidelberg
- ¹⁰⁰ Kang, J. F.; Ulman, A.; Liao, S.; Jordan, R. *Langmuir* **2001**, *17*, 95
- ¹⁰¹ Ulman, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *34*, 855
- ¹⁰² Kang, J. F.; Liao, S.; Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9662
- ¹⁰³ Kang, J. F.; Jordan, R.; Ulman, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 3983
- ¹⁰⁴ Ulman, A.; Kang, J. F.; Shnidman, Y.; Liao, S.; Jordan, R.; Choi, G.; Zaccaro, J.; Myerson, A. S.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Fleischer, C. *Reviews in Molecular Biotechnology* **2000**, *74*, 175
- ¹⁰⁵ Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389
- ¹⁰⁶ Rong, H.-T.; Frey, S.; Yang, Y.-J.; Zharnikov, M.; Buck, M.; Wühn, M.; Wöll, Ch.; Helmchen, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 1582
- ¹⁰⁷ Ulman, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *34*, 855
- ¹⁰⁸ Liao, Sh.; Shnidman, Y.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3688
- ¹⁰⁹ Hähner, G.; Wöll, Ch.; Buck, M.; Grunze, M. *Langmuir* **1993**, *9*, 1955
- ¹¹⁰ Himmelhaus, M.; Eisert, F.; Buck, M.; Grunze, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*(3), 576
- ¹¹¹ Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *Langmuir* **1994**, *10*, 3315
- ¹¹² Azzam, W.; Fuxen, C.; Birkner, A.; Rong, H.; Buck, M.; Wöll, Ch. *Langmuir* **2003**, *19*, 4958
- ¹¹³ Leung, T. Y. B.; Schwartz, P.; Scoles, G.; Schreiber, F.; Ulman, A. *Surf. Sci.* **2000**, *458*, 34
- ¹¹⁴ Brock, C. P.; Minton, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4586
- ¹¹⁵ Evans, S. D.; Sharma, R.; Ulman, A. *Langmuir* **1991**, *7*, 156
- ¹¹⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J.

-
- Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian 98 (Revision A.7), Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- ¹¹⁷ Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502 - 16513
- ¹¹⁸ Kang, J. F.; Jordan, R.; Ulman, A. *Langmuir* 1998, 14, 3983
- ¹¹⁹ Kang, J. F.; Ulman, A.; Liao, S.; Jordan, R.; Yab'ng, G.; Liu, G. *Langmuir* 2001, 17, 95
- ¹²⁰ Leung, T. Y. B.; Schwarz, P.; Scoles, G.; Schreiber, F.; Ulman, A. *Surf. Sci.* 2000, 458, 34
- ¹²¹ Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 321
- ¹²² D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, USA, 1991
- ¹²³ M. Himmelhaus, F. Eisert, M. Buck, M. Grunze, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 576
- ¹²⁴ Brock, C. P.; Minton, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4586
- ¹²⁵ (a) Fenter, P.; Eisenberger, P.; Liang, K. S. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 70, 2447. (b) Camillone, N.; Chidsey, C. E. D.; Liu, G-Y.; Scoles, G. J. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 3503
- ¹²⁶ Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 678
- ¹²⁷ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991
- ¹²⁸ Wasserman, S. R.; Whitesides, G. M.; Tidswell, I. M.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Axe, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5852
- ¹²⁹ Tillman, N.; Ulman, A.; Schidkraut, J. S.; Penner, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 11, 6136
- ¹³⁰ Bensebaa, F.; Voicu, R.; Huron, L.; Ellis, T. H. *Langmuir*, 1997, 13, 5335
- ¹³¹ Snyder, R. G.; Strauss, H. L.; Elligen, C. A. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 5145
- ¹³² Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* 1992, 8, 1120
- ¹³³ Tripp, C. P.; Hair, M. L.; *Langmuir* 1995, 11, 149
- ¹³⁴ Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir*, 1995, 11, 1215
- ¹³⁵ Parikh, A. N.; Schivley, M. A.; Koo, E.; Seshadri, K.; Aurentz, D.; Mueller, K.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3135
- ¹³⁶ Boyd, I. W.; Wilson, J. B. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 50, 320
- ¹³⁷ Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* 1992, 8, 1961
- ¹³⁸ Wang, R.; Baran, G.; Wunder, S. L. *Langmuir* 2000, 16, 6298

-
- ¹³⁹ Parikh, A. N.; Liedberg, B.; Atre, S. V.; Ho, M.; Allara, D. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9996
- ¹⁴⁰ Carim, A. H.; Dovek, M. M.; Quate, C. F.; Sinclair, R.; Vorst, C. *Science* **1987**, *237*, 1428
- ¹⁴¹ Zhuravlev, L. T. *Langmuir* **1987**, *3*, 316
- ¹⁴² Bierbaum, K. Dissertation **1995**, Universität Heidelberg
- ¹⁴³ Rill, C.; Glaser, A.; Foisner, J.; Hoffmann, H.; Friedbacher, G. *Langmuir* **2005**, *21*, 6289
- ¹⁴⁴ Balger, T.; Bautista, R.; Hartmann, N.; Hasselbrink, E. *Surf. Sci.* **2003**, 532-535, 963
- ¹⁴⁵ Bierbaum, K.; Grunze, M.; Baski, A. A.; Chi, L. F.; Schrepp, W.; Fuchs, H. *Langmuir* **1995**, *11*, 2143
- ¹⁴⁶ Bierbaum, K.; Grunze, M.; Baski, A. A.; Chi, L. F.; Schrepp, W.; Fuchs, H. *Langmuir* **1995**, *11*, 2143
- ¹⁴⁷ Ulman, A.; Tillman, N. *Langmuir* **1989**, *5*, 1418
- ¹⁴⁸ Parikh, A. N.; Liedberg, B.; Atre, S. V.; Ho, M.; Allara, D. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9996
- ¹⁴⁹ Ruan, Ch-Y.; Lobastov, V. A.; Vigliotti, F.; Chen, S.; Zewail, A. H. *Science* **2004**, *304* (5667), 80-84
- ¹⁵⁰ Heister, K.; Rong, H.; Buck, M.; Zharnikov, M.; Grunze, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6888
- ¹⁵¹ Cyganik, P.; Buck, M.; Azzam, W.; Wöll, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4989
- ¹⁵² Cyganik, P.; Buck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5960
- ¹⁵³ Rong, H.; Frey, S.; Yang, Y.; Zharnikov, M.; Buck, M.; Wühn, M.; Wöll, Ch.; Helmchen, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 1582
- ¹⁵⁴ Volker, S. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2001
- ¹⁵⁵ Volker, S. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2001
- ¹⁵⁶ Snyder, R. G. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1316
- ¹⁵⁷ Parikh, A. N.; Liedberg, B.; Atre, S. V.; Ho, M.; Allara, D. L. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9996
- ¹⁵⁸ Snyder, R. G.; Schichtschneider, J. H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1963**, *19*, 85
- ¹⁵⁹ Snyder, R. G.; Schichtschneider, J. H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1963**, *19*, 117
- ¹⁶⁰ Nuzzo, R. G.; Fusco, F. A.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2358
- ¹⁶¹ Nuzzo, R. G.; Dubois, L. H.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558
- ¹⁶² Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7017
- ¹⁶³ Parikh, A. N.; Allara, D. L.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 927
- ¹⁶⁴ Ph. Harder, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1995**
- ¹⁶⁵ Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152
- ¹⁶⁶ Nuzzo, R. G.; Korenic, E. M.; Dubois, L. H. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 767
- ¹⁶⁷ Laibinis, P. E.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *J. Phys. Chem* **1992**, *96*, 5097
- ¹⁶⁸ Ph. Harder, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1999**

-
- ¹⁶⁹ Himmelhaus, M.; Eisert, F.; Buck, M.; Grunze, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 576
- ¹⁷⁰ McDowell, J. J. H. *Acta Cryst.* **1976**, B32, 5
- ¹⁷¹ Uchida, T.; Ito, M.; Kozawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 577
- ¹⁷² Krämer, C. S. Dissertation, Universität Heidelberg **2003**
- ¹⁷³ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991
- ¹⁷⁴ de Boer, B.; Meng, H.; Perepichka, D. F.; Zheng, J.; Frank, M. M.; Chabal, Y. J.; Bao, Zh. *Langmuir* **2003**, 19(10), 4272
- ¹⁷⁵ Tai, Y.; Shaporenko, A.; Rong, H.-T.; Buck, M.; Eck, W.; Grunze, M.; Zharnikov, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108(43), 16806
- ¹⁷⁶ Kang, J. F.; Ulman, A.; Liao, S.; Jordan, R. *Langmuir* **2001**, 17, 95
- ¹⁷⁷ Shaporenko, A.; Heister, K.; Ulman, A.; Grunze, M.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4096
- ¹⁷⁸ Shaporenko, A.; Heister, K.; Ulman, A.; Grunze, M.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4096
- ¹⁷⁹ D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, USA, **1991**
- ¹⁸⁰ Dahint, R.; Grunze, M.; Josse, F.; Renken, J. *Anal. Chem.* 1994, 66, 2888
- ¹⁸¹ Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir* **1992**, 8, 1120
- ¹⁸² Tripp, C. P.; Hair, M. L.; *Langmuir* **1995**, 11, 149
- ¹⁸³ Tripp, C. P.; Hair, M. L. *Langmuir*, **1995**, 11, 1215
- ¹⁸⁴ Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6560
- ¹⁸⁵ Ph. Harder, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1999**

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Michael Grunze für die Möglichkeit, in dieser Arbeitsgruppe und in diesem spannenden Arbeitsgebiet tätig sein zu dürfen, und für die Begutachtung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Ph.D. Motomu Tanaka dafür, dass er sich für meine Arbeit Zeit genommen hat und bereit war, die Zweitbegutachtung zu übernehmen.

Priv. Doz. Dr. Michael Himmelhaus für die intensive Betreuung meiner Arbeit. Er ist zum größten Teil dafür verantwortlich, dass ich nach den ersten schwierigen Monaten in einem neuen Land nicht aufgegeben habe und Kräfte gefunden habe weiter zu machen. Ohne seinen wissenschaftlichen und menschlichen Beistand und seine unzählige Ideen wäre diese Arbeit nicht zu Stande gekommen. Ganz speziell möchte ich ihm für die Durchführung der Frequenzanalyse in dieser Arbeit danken. Micha, Du bist im Land des gesunden Essens immer herzlich willkommen!

Allen Kooperationspartnern, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:
I'd like to thank Prof. Avi Ulman for the idea of the project und Alexander Kornviakov for the synthesis of ω -substituted mercaptobiphenyles.

Karin Memminger von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas J. J. Müller für die Synthese der Hydroxybiphenylmethanthiol-Moleküle und Dr. Christa Krämer aus dem gleichen Arbeitskreis für die Bereitstellung der Phenothiazin-Moleküle, die sie im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert hat.

Die Gruppe der Universität Essen und speziell Steffen Franzka und Nils Hartmann für einen Teil der AFM-Aufnahmen in dieser Arbeit.

Allen meinen Kollegen, die mit Ihrer Hilfsbereitschaft meine Heidelberger Zeit versüßt haben.

Dem Sekretariatsteam Frau Bozcek und Herrn Läufer für die freundliche Erledigung aller bürokratischen Angelegenheiten.

Dr. Jörg Fick für die SFG-Spektren, die Hilfe bei ihrer Auswertung und für die angenehme Zusammenarbeit. Die Salsastunden werde ich nie vergessen.

Marco mit dem ich die ersten Präparationsstunden im Labor teilte und dass trotz unserer nonverbalen Kommunikation alles gut ausgegangen ist. Danke für die Jazzfestivalfotos in einer Zeit, in der ich hauptsächlich mit einer großen orangefarbenen (Laser-) Brille herumgelaufen bin.

Meinen Kollegen Sören, Martina und Ruth, die Tag und Nacht meine Arbeit deutschkorrigiert haben (eure Sklaventreiberin).

Meinen drei Lieblingsbürofrauen Eli, Tina und Ruth, die mich bei allen möglichen alltäglichen Problemen unterstützten (offizielle Briefe, Rechner-Probleme und einsame Pausen) und eine freundschaftliche Atmosphäre geschaffen haben, wo wir mit viel Lachen durch den Tag gekommen sind. Meine liebe Ruth, die einfach immer für mich da war („intelligent und gemein“ -gefährliche Kombination), Tina, deren ständig gute Laune sogar ich manchmal beneidet habe (Ah das Leben ist sooo schön) und Eli, die mein Schicksal teilte und eine von meinen engsten Seelenverwandten geworden ist. Danke Dir für die fast täglichen Diskussionen und dafür, dass Du in guten und schlechten Zeiten immer an meiner Seite warst. Ohne euch alle hätte die Arbeit im Büro nur halb so viel Spaß gemacht!

Und am Ende aber natürlich nicht an letzter Stelle meinen Eltern für die jahrelange finanzielle und moralische Unterstützung und dafür, dass sie immer an mich glaubten und meine Zukunftspläne unterstützten.

Специално благодаря на моите родители за тяхната финансова и морална подкрепа и за това, че винаги бяха на моя страна и вярваха в мен.