

**Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

BACHELORARBEIT
im Studiengang Physik
vorgelegt von

Adriana Salazar Hammann

geboren in Malsch (Deutschland)

2018

Charakterisierung von neu synthetisierten selbstorganisierenden Monolagen auf Gold

Diese Bachelorarbeit wurde ausgeführt von Adriana Salazar Hammann am
Kirchhoff-Institut für Physik Institut in Heidelberg
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Annemarie Pucci

Charakterisierung von neu synthetisierten selbstorganisierenden Monolagen auf Gold

Selbstorganisierende Monolagen (SAMs) werden in der organischen Elektronik zur Effizienzsteigerung des Ladungstransfers an Grenzflächen zwischen Elektrode und organischem Halbleiter eingesetzt. Durch den Anteil des Moleküldipols senkrecht zur Oberfläche, der durch den Neigungswinkel der Moleküle zur Oberflächennormalen bestimmt wird, verringert die SAM die Energiebarrieren an der Grenzfläche und verbessern somit den Ladungstransfer. In dieser Arbeit wurde das Dithiol (S,S'-(Chinoxalin-2,3-diyl) di-Ethan-Thioacetat) untersucht, welches einen Neigungswinkel von $(36 \pm 5)^\circ$ auf Gold aufweist. Um eine senkrechtere Ausrichtung zu erreichen, soll ein plattformähnliches Molekül durch vier Thiolatbindungen an das Gold einen möglichst kleinen und konstant erhaltenen Neigungswinkel des Chinoxalins gewährleisten, sodass das resultierende Dipolmoment der SAM maximiert wird. Die Bestimmung der Neigungswinkel erfolgt in dieser Arbeit mit Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS). Zur weiteren Charakterisierung der SAMs wurden zudem Kontaktwinkelmessungen und Röntgenphotoelektronenspektroskopie durchgeführt. Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der neu synthetisierten SAMs sowie die Optimierung der SAM-Herstellung über einen neuen Entschützungsmechanismus der Thiolbindungen. Dabei wurde der Einfluss der Einlegzeiten der Goldsubstrate in der Moleküllösung, der Temperatureinfluss während der Einlegzeit sowie die Entfernung von Multilagen untersucht.

Characterisation of newly synthesized self-assembled monolayers on gold

In organic electronics, self-assembled monolayers (SAMs) are used to improve the efficiency of the charge transfer at interfaces between the electrode and the organic semiconductor. The proportion of the dipole moment of the molecule perpendicular to the surface, determined by the tilt angle of the molecule to the surface normal, reduces the energy barrier at the interface and thus improves the charge transfer. In this work, the dithiol quinoxaline (S,S'-(quinoxaline-2,3-diyl) di-ethan-thioacetate) has been investigated and showed a tilt angle of $(36 \pm 5)^\circ$ on gold. To reach a more perpendicular orientation, a molecule with four thiolate bindings on gold, similar to a platform should guarantee a preferably small and constantly maintained tilt angle of the quinoxaline, so that the resultant dipole moment is maximized. The determination of the tilt angles took place with help of infrared-reflexion-absorption-spectroscopy (IRRAS) and for further characterization of the SAMs, water contact angle measurements and x-ray photoelectron spectroscopy has been carried out. The aim of this work is as well the characterization of the newly synthesized SAMs as the optimization of the SAM-processing with help of a new mechanism of deprotection of the thiol bindings. In the course of this, the influence of the immersion time of gold substrates in the SAM-solution, the influence of the temperature while immersion as soon as the removal of multilayers has been studied.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Selbstorganisierende Monolagen	3
2.1.1	Bildung einer selbstorganisierenden Monolage	5
2.2	Elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter	7
2.3	Metall-Halbleiter-Kontakte und Anwendung von selbstorganisierenden Monolagen	9
2.4	IR-Spektroskopie	11
2.4.1	Wechselwirkung zwischen Licht und Materie	11
2.4.2	Abgeschwächte Totalreflexion	19
3	Messmethoden	23
3.1	FTIR-Spektroskopie	24
3.1.1	Das Michelson-Interferometer	24
3.1.2	Das Spektrometer Vertex 80v	26
3.2	Photoelektronenspektroskopie	27
3.3	Kontaktwinkelmessungen	28
4	Materialien	30
4.1	Untersuchte Moleküle und Entschützung	30
4.2	Probenherstellung	32
4.2.1	Herstellung der Goldsubstrate	32
4.2.2	Herstellung der Proben mit Acetyl-Schutzgruppe	33
4.2.3	Kaliumbromid Presslinge	35
4.2.4	ATR-Messungen	36
5	Ergebnisse	38
5.1	Chinoxalin	38
5.1.1	MIR-Messungen und Bandenzuordnung	40
5.1.2	Orientierung auf der Oberfläche	45
5.1.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	51

5.2	Plattform-Molekül	54
5.2.1	MIR-Messungen und Bandenzuordnung	55
5.2.2	Orientierung auf der Oberfläche	63
5.2.3	Vergleich ATR und KBr	67
5.2.4	Kontaktwinkel	69
5.2.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	70
5.3	Herstellungsoptimierung am InnovationLab und weitere Experimente	74
5.3.1	Einfluss der Goldsubstrate	74
5.3.2	Verunreinigungen	76
5.3.3	Multilagenn	78
5.3.4	Wärme	79
6	Zusammenfassung und Ausblick	81
	Literaturverzeichnis	85

1 Einleitung

Die Technik entwickelte sich in den vergangenen Jahren rasant, Bauteile werden kleiner und leistungsfähiger. Vor mehr als einem halben Jahrhundert wurde der erste organische Halbleiter entdeckt und schien eine Revolution in der Elektronik ins Rollen zu bringen [1]. Mittlerweile findet die organische Elektronik bereits in vielerlei Hinsicht Anwendung, die bekanntesten sind OLEDs (organic light-emitting diodes), in den Bildschirmen zahlreicher elektronischer Geräte zu finden. Aber auch OTFTs (organic thin-film transistors) und OPVs (organic photovoltaic modules) gehören zu den großen Anwendungen dieses Fachgebiets [2].

In jedem dieser Bauteile finden sich dabei Grenzflächen zwischen einer Elektrode, meist ein Metall und einem organischen Halbleiter. Als organische Halbleiter eignen sich Moleküle oder Polymere mit konjugierten π -Elektronensystemen mit einer Bandlücke, die als Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten noch unbesetzten Molekülorbital (LUMO) charakterisiert ist [3]. Zur Effizienzsteigerung von Bauteilen in der organischen Elektronik ist der Ladungstransfer zwischen Metall und Halbleiter entscheidend. Das heißt die Energieniveaus zwischen LUMO bzw. HOMO des Halbleiters sollten möglichst der Fermi-Energie der Elektrode angepasst werden [3]. Eine Realisierungsmöglichkeit bietet der das Aufbringen einer selbstorganisierenden Monolage (SAM) auf der Elektrode. Durch den Anteil des Moleküldipols senkrecht zur Oberfläche verringern die SAM-Moleküle die Energiebarrieren an der Grenzfläche und verbessern somit den Ladungstransfer an der Grenzfläche [3].

In dieser Arbeit wurden die beiden von Frank Simon Benneckendorf¹ neu synthetisierten Moleküle S,S'-(Chinoxalin-2,3-diyl) di-Ethan-Thioacetat (Chinoxalin)

¹F.S.Benneckendorf, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

1 Einleitung

und S,S',S'',S'''-((6s,11s)-6,11-Dimethyl-6,11-dihydro-6,11-[1,2]benzeno-benzo[b]phenazin-8,9,16,17-tetrayl)tetraethanthioat (Plattform-Molekül) in Bezug auf ihre Oberflächeneigenschaften auf Gold mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Die Änderung der Energiebarrieren ist abhängig vom senkrechten Anteil des Dipols der Monolage. Durch die vier Thiolatbindungen der Plattform an das Gold soll für die auf ihr befindliche Chinoxalin-Gruppe eine senkrechte Ausrichtung und optimale Orientierung erreicht werden. Die Charakterisierung des Chinoxalins dient daher als Voruntersuchung des Plattform-Moleküls. Ziel dieser Arbeit ist es die Orientierung der SAMs mithilfe der Infrarotspektroskopie zu bestimmen. Zur weiteren Charakterisierung wurden XPS- und Kontaktwinkelmessungen durchgeführt.

Die im Rahmen dieser Bachelorarbeit durchgeführten Untersuchungen werden wie folgt gegliedert sein: Zu Beginn werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen zu selbstorganisierenden Monolagen, der organischen Elektronik und der Infrarotspektroskopie beleuchtet. Im Anschluss soll in Kapitel 3 ein Überblick über die verwendeten Messmethoden gegeben werden und in Kapitel 4 die verwendeten Materialien beschrieben werden. Für die Ergebnisse der Untersuchungen an den selbstorganisierenden Monolagen sei in dieser Arbeit auf Kapitel 5 verwiesen. Kapitel 6 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

2 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel geht auf die zum Verständnis der Untersuchungen benötigten theoretischen Grundlagen ein.

Zu Anfang soll der Fokus auf den selbstorganisierenden Monolagen liegen. Daraufhin wird auf die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter im Allgemeinen eingegangen, um schlussendlich auf Metall-Halbleiter-Kontakte zu kommen und somit die beiden Themenfelder zu verknüpfen.

Im zweiten Abschnitt werden die Hintergründe der Infrarotspektroskopie dargestellt und erläutert.

2.1 Selbstorganisierende Monolagen

Adsorbieren Moleküle in einer einzigen Schicht aus einer Lösung (oder aus Gasphase) auf einer Oberfläche und richten sich spontan und geordnet aus, so spricht man von selbstorganisierenden Monolagen oder SAMs (engl.: **S**elf-**A**ssembled **M**onolayers) [4]. Sie werden in der organischen Elektronik zur Modifikation von Oberflächeneigenschaften oder Metall-Halbleiter-Grenzflächen eingesetzt. Ihr Aufbau kann in drei Teile aufgegliedert werden, bestehend aus einer Kopf- bzw. Ankergruppe, einem Rückgrat und einer funktionellen bzw. End-Gruppe [5].

2 Theoretische Grundlagen

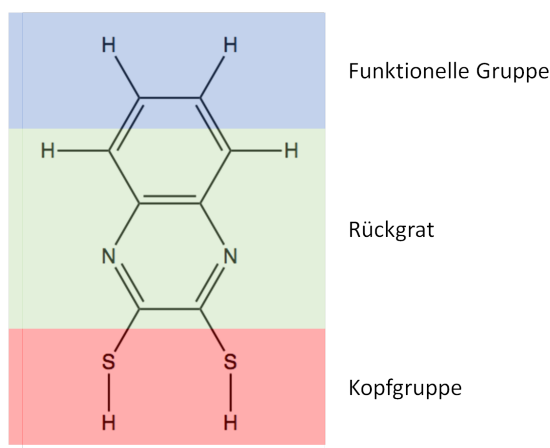


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines SAM-Moleküls, dargestellt anhand des in dieser Arbeit untersuchten Chinoxalin-Dithiols. Es ist eingeteilt in eine funktionelle Gruppe, ein Rückgrat und eine Kopfgruppe.

Die Kopfgruppe besteht im Falle der hier untersuchten SAMs aus einer Thiolgruppe, welche mit den Goldatomen der Substratoberfläche eine Thiolatbindung eingeht (siehe Abbildung 2.1). Das Rückgrat ist grün markiert und dient zur Stabilisierung der selbstorganisierenden Monolage durch Van-der-Waals-Wechselwirkung untereinander [6].

Die Wahl der funktionellen Gruppe steht in direktem Zusammenhang mit den Oberflächeneigenschaften der Monolage. Durch den Einfluss auf das resultierende Dipolmoment des Moleküls kann die Oberflächenenergie verändert werden, was durch hydrophile bzw. hydrophobe Reaktionen auf Wasser qualitativ beobachtet werden kann [7]. Werden als funktionelle Gruppen beispielsweise Methylgruppen eingesetzt ($-\text{CH}_3$), so entsteht eine hydrophobe Oberfläche, während Aminogruppen ($-\text{NH}_2$) zu einer hydrophilen Oberseite führen [6]. Darüber hinaus kann eine Änderung der Austrittsarbeit erzielt werden. Die Variation der Endgruppe ermöglicht also die Energiebarrieren an Metall-Halbleiter-Grenzflächen gezielt zu manipulieren und optimieren [8]. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle (in Abbildung 4.1 in Kapitel 4 dargestellt) können je nach gewünschten Oberflächeneigenschaften bestimmte funktionelle Gruppen eingefügt werden.

2.1.1 Bildung einer selbstorganisierenden Monolage

Die Bildung einer selbstorganisierenden Monolage aus einer Lösung lässt sich in mehrere Phasen unterteilen.

Befindet sich das Goldsubstrat in der SAM-Lösung, so findet der erste Schritt, die Physisorption der Moleküle durch Van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Substrat statt. Auf diese erste schwache Bindung folgt die Chemisorption der Ankergruppe auf der Oberfläche. Hierbei spaltet sich die Thiolbindung auf und der Schwefel bindet unter Bildung einer starken kovalenten Thiolatbindung an das Gold. Dieser Schritt der SAM-Bildung benötigt eine Energie in der Größenordnung von 200 kJ mol^{-1} [6]. Dies geschieht zufällig und vollkommen ungeordnet. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Affinität der Thiole auf Gold so hoch ist, dass sie selbst unerwünschte Adsorbate verdrängen können [4].

Die Geschwindigkeit dieses Prozesses, lässt sich durch die Veränderung äußerer Faktoren stark beeinflussen. Die wichtigsten Veränderlichen sind die Konzentration der Moleküllösung bzw. die Dichte der Moleküle in der Lösung und die Einwirkzeit der Substrate in dieser. Durch Konzentrationen von ca. 1 mM und Änderung der Einlegzeit kann die Bedeckungsdichte der Oberfläche erhöht und die Anzahl an Defektstellen reduziert werden [9] [4, 10]. Die Temperatur ist nur in den ersten Minuten der SAM-Bildung ein ausschlaggebender Parameter und beeinflusst die Anlagerung und Umorientierung der Moleküle [4].

Wie in Abbildung 2.2a schematisch dargestellt ist, liegen die Moleküle zu Beginn noch flach mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche. Im darauffolgenden Prozess richtet sich das Rückgrat der ersten SAMs unter Formung einzelner Inselgruppen auf. Die Van-der-Waals-Kräfte zwischen dem Rückgrat der einzelnen Moleküle ist hierbei die vorherrschende Wechselwirkung, weshalb die Länge des Rückgrats und die Größe des Moleküls entscheidende Parameter zur Beeinflussung der Prozessgeschwindigkeit darstellen. Bis zur vollständigen Bedeckung des Substrates können Stunden vergehen [6].

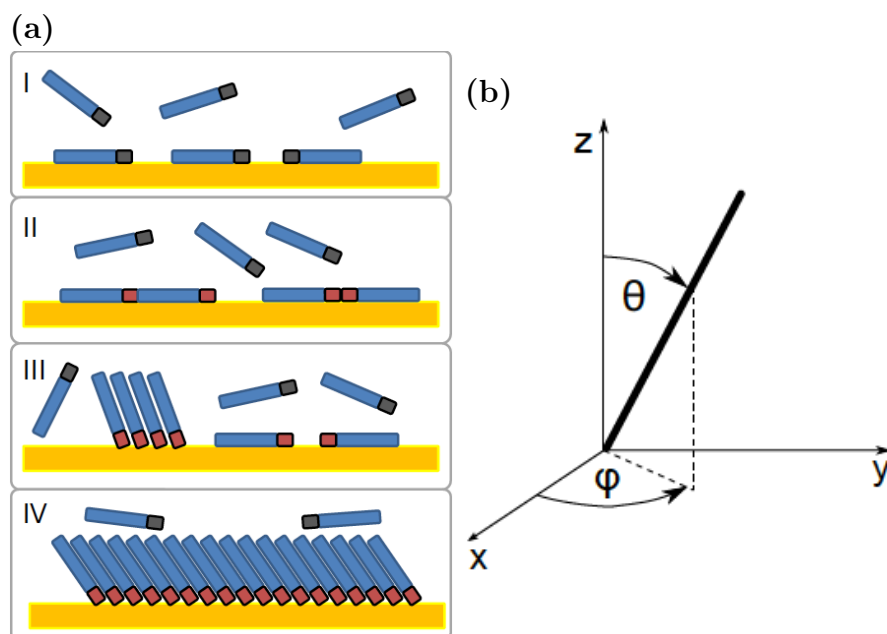


Abbildung 2.2: (a) Darstellung des Bildungsprozesses einer selbstorganisierenden Monolage. **I** Die Moleküle legen sich, aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Substrat, zu Beginn ungeordnet auf die Oberfläche (Physisorption). **II** Daraufhin chemisorbieren sie unter Bildung einer Thiolatbindung des Schwefels an das Gold. **III** Aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem Rückgrat der Moleküle richten sich diese unter Bildung einzelner Inselgruppen auf. **IV** Zuletzt richtet sich die funktionelle Gruppe aus, sodass eine dicht bepackte und gleichmäßig orientierte Monolage entsteht. Entnommen aus [11]. (b) Orientierungsrichtungen der SAM-Moleküle auf der Goldoberfläche in Zylinderkoordinaten. Entnommen aus [5].

Zuletzt richtet sich die funktionelle Gruppe aus, wobei sich der Neigungswinkel θ und der Azimithwinkel φ (siehe Abbildung 2.2b) mit dem die Molekülschicht auf dem Gold steht, noch einmal anpassen kann. Während der Bildung einer SAM herrscht ein Kräftegleichgewicht zwischen der zwischenmolekularen Kraft und der Kraft zwischen Molekül und Substrat [6]. Erst jetzt ist eine dicht bepackte und gleichmäßig orientierte Monolage entstanden. Mit zunehmender Anzahl adsorbierter Moleküle steigt also auch die Ordnung des zu untersuchenden Films und die Bedeckungsdichte nimmt zu [4, 5, 8–10].

2.2 Elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter

Halbleiter

Basierend auf dem Modell der Hybridisierung und der Molekülorbitaltheorie lassen sich die elektrischen Eigenschaften organischer Halbleiter verstehen. Moleküle mit einem konjugierten π -Elektronensystem eignen sich aufgrund der delokalisierten Elektronen und der damit einhergehenden Leitfähigkeit als organische Halbleiter. Ein π -Elektronensystem wird gebildet, sobald zwischen Kohlenstoffatomen Mehrfachbindungen vorkommen [1].

Betrachtet man zunächst ein einzelnes Kohlenstoffatom im Grundzustand, so besitzt es einen Heliumrumpf und vier Valenzelektronen. Die Elektronenkonfiguration lautet demnach wie folgt: $[\text{He}]2s^22p^2$. Geht ein solches Atom eine Bindung mit einem weiteren Kohlenstoffatom ein, so bilden sich Hybridorbitale.

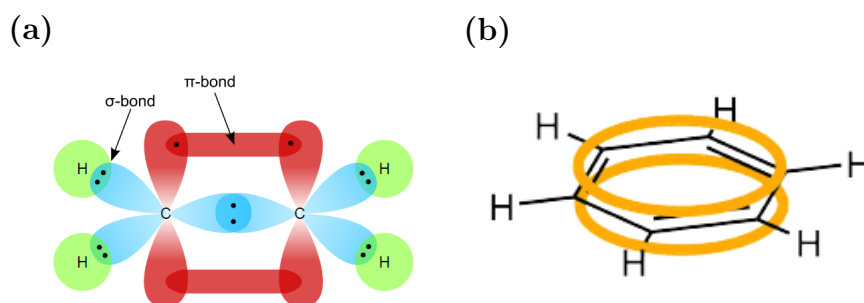


Abbildung 2.3: (a) Darstellung der verschiedenen Bindungstypen am Beispiel des Ethenmoleküls (entnommen aus [12]). In grün sind die $1s$ -Orbitale des Wasserstoff gekennzeichnet, in blau sind die $2sp^2$ -Hybridorbitale und in rot die $2p_z$ -Orbitale dargestellt. (b) Delokalisierung der Elektronen in den $2p_z$ -Orbitalen des Benzolrings (entnommen aus [13]).

Ein einfaches Beispiel für eine solche Doppelbindung liefert Ethen (C_2H_4). Hierbei werden aus den $2s^2$ - und $2p^2$ -Orbitalen der beiden Atome drei $2sp^2$ -Hybridorbitale, die jeweils mit einem Elektron besetzt sind und planar zueinander ausgerichtet sind. Das unbeteiligte dritte $2p_z$ -Orbital steht senkrecht zu den neu entstandenen Hybridorbitalen. In Abbildung 2.3a sind die beiden Kohlenstoffatome mit deren Orbitalen dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Bindung zwischen den

2 Theoretische Grundlagen

beiden Kohlenstoffatomen durch den Überlapp der Orbitale zustande kommt. Ein solcher Überlapp von $2sp^2$ -Orbitalen wird auch σ -Bindung genannt. Auch im Falle der $2p_z$ -Orbitale kommt es zu einem Überlapp, der jedoch schwächer ist als der zwischen den Hybridorbitalen. Eine rein auf p-Orbitalen basierende Bindung heißt π -Bindung. Diese π -Bindungen bilden die Grundlage der elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter. Treten Doppel- und Einfachbindungen alternierend auf, so entstehen eben diese konjugierten π -Elektronensysteme und die Elektronen delokalisieren, d.h. die beteiligten π -Elektronen der p-Orbitale verteilen sich über alle Kohlenstoffatome entlang der Kette von konjugierten Einzel- und Doppelbindungen [2, 12].

Ein weiteres, in der organischen Elektronik häufig auftretendes Beispiel für konjugierte π -Elektronensysteme liefert das Benzolmolekül. Dabei handelt es sich um einen mesomeren Grenzfall, bei dem sich die genaue Position der Einzel- und Doppelbindung nicht festlegen lässt. Dies führt zu einer Delokalisierung der Elektronen in den $2p_z$ -Orbitalen, die sich wie in Abbildung 2.3b dargestellt über den gesamten Ring verteilen.

Im organischen Halbleiter kommt die Bandlücke nicht durch die Ausbildung von Bandstrukturen zustande, sondern lässt sich mithilfe der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) erklären. Diese besagt, dass durch den Überlapp von Atomorbitalen neue Orbitale, sogenannte Molekülorbitale entstehen, welche bindend und antibindend sein können. Die Besetzung dieser Molekülorbitale mit Elektronen erfolgt nun in energetischer Reihenfolge, unter Beachtung der Hund'schen Regel und des Pauli Prinzips. Der höchste besetzte bindende Zustand trägt den Namen HOMO (engl.: **H**ighest **O**ccupied **M**olecule **O**rbital). Dieses kommt dem Valenzband in klassischen Halbleitern nahe. Da im Grundzustand alle bindenden Molekülorbitale voll besetzt sind, wird das energetisch niedrigste, noch unbesetzte antibindende Orbital, als LUMO (engl.: **L**owest **U**noccupied **M**olecule **O**rbital) bezeichnet. Das LUMO ähnelt dem Leitungsband in anorganischen Halbleitern. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist mit der Bandlücke des klassischen Halbleiters vergleichbar [14].

2.3 Metall-Halbleiter-Kontakte und Anwendung von selbstorganisierenden Monolagen

Um einen effizienten Ladungstransport in Bauteilen zu garantieren ist das Anpassen der Energiebarrieren Φ_e und Φ_h an den Grenzflächen zwischen organischem Halbleiter und Metall entscheidend. Ladungstransport steht für die Extraktion und Injektion von Ladung an den Grenzflächen. Ladungsträgerextraktion findet beispielsweise in organischen Leuchtdioden Anwendung, wobei die durch energiereiches Licht im organischen Halbleiter entstandenen Elektronen-Loch-Paare aus dem Halbleiter über Anode und Kathode abgeführt werden sollen. Ladungsträgerinjektion beinhaltet einerseits die Elektroneninjektion, d.h. den Übergang von Elektronen aus der Kathode in das LUMO des Halbleiters und andererseits die Lochinjektion, die als Transfer von Elektronen aus dem HOMO in die Anode des Metalls zu verstehen ist [15].

Entscheidene Größen sind hierbei, wie in Abbildung 2.4a dargestellt, die Austrittsarbeit des Metalls Φ_M , das Vakuumniveau E_{vac} , und die Ionisationsenergie I_E und Elektronenaffinität E_A des Halbleiters. Wie aus Abbildung 2.4a zu entnehmen ist stellt E_A die Energiedifferenz zwischen Vakuumlevel E_{vac} und LUMO des Halbleiters dar, I_E ist die Differenz zwischen E_{vac} und HOMO [14].

Durch Aufbringen einer molekularen Zwischenschicht zwischen Metall und Halbleiter kann die Austrittsarbeit des Metalls an die des organischen Halbleiters angepasst werden und somit Elektronen- und Löcherbarrieren verschoben werden (siehe Abbildung 2.4b). Wie in Abbildung 2.4c veranschaulicht besitzen auf einer Substratoberfläche orientierte SAM-Moleküle einen Dipol μ_{SAM} senkrecht zum Substrat, für welchen $\mu_{\text{SAM}} = \mu_{\text{Molekül}} \cdot \cos(\theta)$ gilt. Hierbei beschreibt θ den charakteristischen Neigungswinkel gegenüber der Oberflächennormalen, mit welchem die Moleküle auf der Oberfläche ausgerichtet sind.

Aus

$$\Delta\Phi = -N \left[\frac{\mu_{\text{SAM}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SAM}}} + \frac{\mu_{\text{Thiolat}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{Thiolat}}} \right] \approx -N \frac{\mu_{\text{Molekül}} \cdot \cos(\theta)}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SAM}}} \quad (2.1)$$

wird ersichtlich, dass θ die Austrittsarbetsänderung $\Delta\Phi$ festlegt [16]. Weitere wichtige Größen sind die Dipoldichte N auf dem Substrat und der Dipol des Thio-

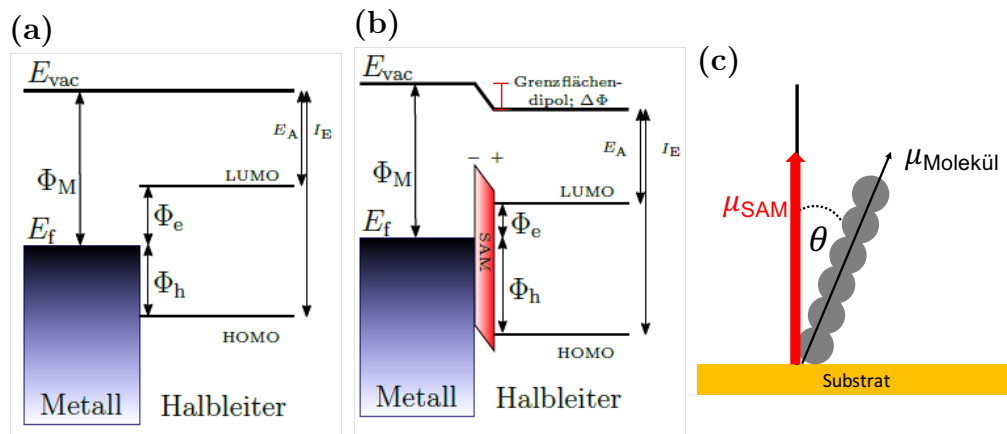


Abbildung 2.4: (a) Grenzfläche zwischen Metall und organischem Halbleiter. Das Metall ist durch seine Austrittsarbeit des Φ_M charakterisiert. E_{vac} beschreibt das Vakuumniveau. Die Elektronenaffinität E_A des Halbleiters ist die Energiedifferenz zwischen Vakuumlevel E_{vac} und LUMO des Halbleiters dar, I_E ist die Differenz zwischen E_{vac} und HOMO. Φ_e und Φ_h stehen für die Energiebarrieren zwischen LUMO/HOMO und der Austrittsarbeit des Metalls. Entnommen aus [11]. (b) Durch Aufbringen einer SAM können die Energiebarrieren Φ_e und Φ_h an die Austrittsarbeit des Metalls angeglichen werden. In dem hier abgebildeten Fall wird der Elektronentransfer begünstigt. Entscheidend ist hierbei der Dipol des Moleküls senkrecht zur Oberfläche. Entnommen aus [11]. (c) Die Moleküle in der SAM mit Dipol $\mu_{Molekül}$ stehen in einem Winkel θ zur Oberflächennormalen. μ_{SAM} stellt den Anteil des Dipols senkrecht zur Oberfläche dar.

lats, also der Schwefel-Gold-Bindung μ_{Thiolat} . Für diesen gilt allerdings $\mu_{\text{Thiolat}} \approx 0$ [16], weshalb dieser Term vernachlässigt werden kann. Des Weiteren beeinflussen die elektrische Feldkonstante im Vakuum $\epsilon_0 \approx 8,854 \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ und die elektrischen Feldkonstanten des SAMs $\epsilon_{\text{SAM}} \sim 3$ [17] die Austrittsarbeitsänderung [5].

2.4 IR-Spektroskopie

Im Spektrum elektromagnetischer Strahlung ist infrarotes Licht im Anschluss an den sichtbaren Bereich hin zu größeren Wellenlängen λ bzw. kleineren Wellenzahlen $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ vorzufinden [18]. Es erstreckt sich über einen Wellenzahlenbereich von 10 cm^{-1} bis $12\,800 \text{ cm}^{-1}$. Dabei lässt es sich in mehrere Bereiche unterteilen. Das mittlere Infrarote (MIR) befindet sich zwischen 200 cm^{-1} und 3300 cm^{-1} [19]. Diesem Bereich können Schwingungen der funktionellen Gruppen zugeordnet werden. Der Wellenzahlbereich von 600 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} kann noch weiter spezifiziert werden. Es werden für jedes Molekül charakteristische Molekülschwingungen angeregt, wodurch direkte Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und den Aufbau der Moleküle gezogen werden können [20]. Folglich wird dieser Bereich auch als Fingerabdruckbereich bezeichnet.

Auf die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie wird im weiteren Verlauf eingegangen.

2.4.1 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Trifft beispielsweise Licht auf SAM-Moleküle, die auf der Substratoberfläche befinden, so kann die darauffolgende Wechselwirkung klassisch mit der Absorption eines Photons und im Fall einer daraus resultierenden Änderung des Dipols mit der Anregung einer Molekülschwingung erklärt werden [21]. Die bei der darauffolgenden Dipolabstrahlung emittierten Photonen können detektiert und analysiert werden. Andererseits können auch die Maxwell'schen Gleichungen eine Basis zur Erklärung der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Festkörpern bieten [5].

Wird diesem Ansatz gefolgt, so ergibt sich für eine ebene Welle

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\vec{K} \vec{r} - \omega t \right) \right] \quad (2.2)$$

2 Theoretische Grundlagen

unter Annahme homogener, isotroper und ungeladener Materie. \vec{E} beschreibt hierbei das elektrische Feld mit der Amplitude \vec{E}_0 und \vec{K} und ω stehen für den Wellenvektor und die Kreisfrequenz einer ebenen Welle. c bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit.

Der Wellenvektor \vec{K} steht dabei parallel zu \vec{r} und steht im Zuge der Dispersionsrelation

$$|\vec{K}|^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) \quad (2.3)$$

mit der dielektrischen Funktion

$$\epsilon(\omega) = \left(\epsilon_1 + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right) \quad (2.4)$$

in Verbindung, welche die optischen Eigenschaften des Festkörpers beschreibt. Darüber hinaus stellt die Permittivität $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ (ϵ_r ist die relative Permittivität) im Zusammenhang

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.5)$$

einen Proportionalitätsfaktor dar, der die elektrische Flussdichte \vec{D} in einem homogenen, linearen und isotropen Dielektrikum mit dem elektrischen Feld \vec{E} verknüpft. Für isotrope Festkörper lässt sich ϵ wie folgt

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (2.6)$$

als Summe eines Realteils ϵ' und eines Imaginärteils ϵ'' schreiben. σ ist die Leitfähigkeit des Mediums und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante im Vakuum. Eine Verbindung zur komplexen Brechzahl $N(\omega)$ lässt sich über

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (2.7)$$

herstellen, wobei n für den Brechungsindex und k für den aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz $-\log(\frac{I}{I_0}) = -d \cdot k(\omega) \cdot c$ stammenden Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Kreisfrequenz stehen. I steht in diesem Zusammenhang für

die Intensität des Lichtes, das durch das Medium der Schichtdicke d und Konzentration c strahlt [12, 21].

Um einen finalen Ausdruck für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Festkörper zu erhalten werden Gleichungen 2.3 und 2.7 in Gleichung 2.2 eingesetzt, wodurch sich

$$\vec{E}(\omega) = \left[i \left(\frac{n(\omega)}{c} \omega r - \omega t \right) \right] \exp \left[-k(\omega) \frac{\omega}{c} r \right] \quad (2.8)$$

ergibt.

Reflexion an dünnen Schichten

Auch im Fall von SAMs trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie und es findet eine Wechselwirkung statt. SAMs sind dabei als dünner Molekülfilm auf einem Goldsubstrat zu verstehen. Während der Messung wird in der Probenkammer ein Vakuum erzeugt. So entsteht das Dreischichtsystem Vakuum-SAM-Goldsubstrat.

Die Wechselwirkung mit dem Licht soll jedoch zunächst anhand eines Zweischichtsystems erläutert werden. Im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen kann dies als das Zweischichtsystem Vakuum-Goldsubstrat veranschaulicht werden. Im Anschluss wird dann die dritte Schicht eingeführt.

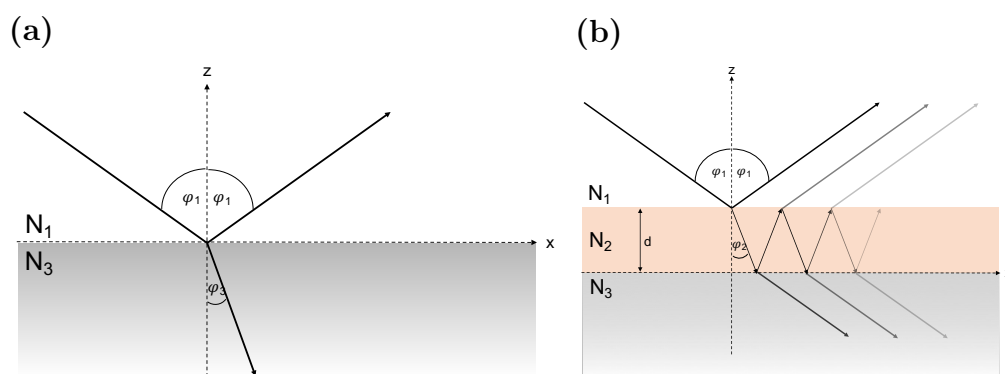


Abbildung 2.5: (a) Reflexion an einem Zweischichtsystem mit den Brechungsindizes N_1 und N_3 . (b) Reflexion an einem Dreischichtsystem. Die zusätzliche dritte dünne Schicht hat den Brechungsindex N_2

2 Theoretische Grundlagen

In Abbildung 2.5a ist ein solches Zweischichtsystem zu sehen. Trifft Licht im Winkel φ_1 zur Oberflächennormalen auf die Grenzfläche zweier Medien mit imaginären Brechzahlen N_1 und N_3 , so wird ein Teil des Strahls unter eben diesem Winkel φ_1 erneut reflektiert. Ein weiterer Anteil kann in das zweite Medium eindringen. Unter welchem Winkel dies geschieht kann dem Snelliusschen Brechungsgesetz entnommen werden, demzufolge

$$N_1 \sin(\varphi_1) = N_3 \sin(\varphi_3) \quad (2.9)$$

gilt. Darüber hinaus kann ein Teil der elektromagnetischen Strahlung mit der anfänglichen Intensität I_0 absorbiert und ein Teil gestreut werden. Beschreibt $R = \frac{I_R}{I_0}$ den reflektierten Anteil des ankommenden Lichtstrahls, $T = \frac{I_T}{I_0}$ den reflektierten, $A = \frac{I_A}{I_0}$ den absorbierten und $S = \frac{I_S}{I_0}$ den gestreuten, so gilt insgesamt stets: $R + T + A + S = 1$.

Die Fresnelschen Gleichungen geben die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten für ein solches Mehrschichtsystem an und lassen sich unter Beachtung der Stetigkeitsbedingungen an Grenzflächen aus den Maxwell'schen Gleichungen herleiten:

$$r_p = \left[\frac{E_r}{E_0} \right]_s = \frac{N_3 \cos(\varphi_1) - N_1 \cos(\varphi_3)}{N_3 \cos(\varphi_1) + N_1 \cos(\varphi_3)} \quad (2.10)$$

$$r_s = \left[\frac{E_r}{E_0} \right]_s = \frac{N_1 \cos(\varphi_1) - N_3 \cos(\varphi_3)}{N_1 \cos(\varphi_1) + N_3 \cos(\varphi_3)} \quad (2.11)$$

$$t_p = \left[\frac{E_t}{E_0} \right]_p = \frac{2N_1 \cos(\varphi_1)}{N_3 \cos(\varphi_1) + N_1 \cos(\varphi_3)} \quad (2.12)$$

$$t_s = \left[\frac{E_t}{E_0} \right]_s = \frac{2N_1 \cos(\varphi_1)}{N_1 \cos(\varphi_1) + N_3 \cos(\varphi_3)} \quad (2.13)$$

Die Indizes s und p implizieren die Polarisationsrichtung des Lichtes. Wenn der einfallende und reflektierte Lichtstrahl die Einfallsebene (senkrecht zur Grenzfläche) bestimmen, so handelt es sich bei s-polarisiertem Licht, um eine elektromagnetische Welle mit Polarisationsrichtung senkrecht zur Einfallsebene. P-polarisiertes Licht hingegen ist parallel zur Einfallsebene polarisiert [5, 12, 22].

Wird nun ein Molekülfilm der Dicke d und imaginärer Brechzahl N_2 auf das Gold, also Medium 3 aufgebracht, so ergibt sich ein Dreischichtsystem, wie in Abbildung 2.5b schematisch zu sehen ist. Trifft in diesem Fall Licht auf das System, so wird es an der Oberfläche von Medium 2 reflektiert, ein weiterer Anteil tritt in die Schicht ein, wo er wiederum an der Grenzfläche zu Medium 3 reflektiert wird oder transmittiert. Der reflektierte Anteil kann andererseits wieder an die Schichtgrenzen zwischen Medium 1 und 2 gelangen, wo er erneut zurückgestrahlt wird oder in Medium 1 übergeht.

In diesem Fall gilt für den Reflexionskoeffizienten

$$\begin{aligned} r_{123} &= r_{12} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + t_{12}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}r_{21}e^{i\beta}r_{23}e^{i\beta}t_{21} + \dots \\ &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{2i\beta}(1 + r_{21}r_{23}e^{2i\beta} + \dots) \end{aligned} \quad (2.14)$$

des elektrischen Feldes, unabhängig von der Polarisierung des Lichtes.

Die hier enthaltene geometrische Reihe kann zu

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\beta}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\beta}} \quad (2.15)$$

zusammengefasst werden, wobei die Identität $t_{12}t_{21} = 1 - r_{12}^2$ ausgenutzt wird.

Die hierin enthaltenen Reflexions- und Transmissionskoeffizienten an den entsprechenden Grenzflächen sind den Fresnelschen Gleichungen 2.10 - 2.13 zu entnehmen. Der dadurch an jeder Mediumsgrenze zwischen der eintreffenden und dort reflektierten und transmittierten elektromagnetischen Welle entstandene Phasenunterschied

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{\epsilon_2 - \epsilon_1 \sin^2(\varphi_1)} \quad (2.16)$$

wird durch den Ausdruck $e^{i\beta}$ einbezogen.

Für das Reflexionsvermögen eines Dreischichtsystem ergibt sich $R_{123} = |r_{123}|^2$. Hierbei stehen ϵ_1 und ϵ_2 für die Permittivitäten der Medien 1 und 2 [5, 11, 12, 22].

IRRAS und Oberflächenauswahlregel

Um dünne Molekülschichten, d.h. Schichten mit einer Dicke von bis zu 100 nm [22] auf einer Metalloberfläche zerstörungsfrei untersuchen zu können findet die IRRAS (**I**nfra**R**ot-**R**eflexions-**A**bsorptions-**S**pektroskopie) Anwendung. Durch die geringe Schichtdicke und der daraus folgenden geringen Phasenverschiebung β kann eine Dünnschichtnäherung angenommen werden, aufgrund welcher die Exponentialfunktion des Reflexionskoeffizienten r_{123} , $e^{i\beta}$ linearisiert werden kann: $e^{i\beta} \approx 1 + i\beta$. Für das in den IRRAS-Messungen untersuchte Relativspektrum gilt demnach

$$\frac{R_{123,p}}{R_{13,p}} \approx 1 - \frac{8\pi d \sin^2(\varphi_1)}{\lambda \cos(\varphi_1)} \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon_2} \right) = 1 - \frac{8\pi d \sin^2(\varphi_1)}{\lambda \cos(\varphi_1)} \frac{\epsilon_2''}{|\epsilon_2|} \quad (2.17)$$

unter den Annahmen, dass die Messungen in Vakuum durchgeführt werden ($\epsilon_1 = 1$), $|\epsilon_3| \gg |\epsilon_2|$ gilt und großem Einfallswinkel ($\cos(\varphi_1) > |\epsilon_3|^{-1}$) [5].

ϵ_2'' steht für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion des zweiten Mediums. Dies wird nur im Falle von p-polarisiertem Licht betrachtet. Trifft s-polarisiertes Licht auf die mit SAM bedeckte Goldoberfläche, so wird das Licht für alle Einfallswinkel mit einer Phasenverschiebung von 180° reflektiert. Dabei löschen sich die Vektoren des elektrischen Feldes fast vollständig aus, was keine bzw. eine nur geringe Absorption zur Folge hat. Für große Einfallswinkel ändert sich die Phasenverschiebung wird eine Lichtquelle mit p-polarisiertem Licht gewählt. Das reflektierte Licht weist nun eine Phasenverschiebung von 90° gegenüber der einfallenden elektromagnetischen Welle auf. Die senkrecht zur Metalloberfläche stehenden Komponenten E_p^z von einfallender und $E_p^{z'}$ von reflektierter elektromagnetischer Welle (siehe Abbildung 2.6) addieren sich, was nahe der Oberfläche zu einer Verstärkung des elektrischen Feldes und folglich auch der Intensität des Lichtes führt. Dies wird als optische Verstärkung bezeichnet. Die durch den hohen Einfallswinkel und die Geometrie vergrößerte Weglänge des Lichtes durch die Probe hat an dieser Stelle keinen Einfluss auf die Absorption [23]. Detaillierte Herleitungsschritte können in [5] nachgelesen werden.

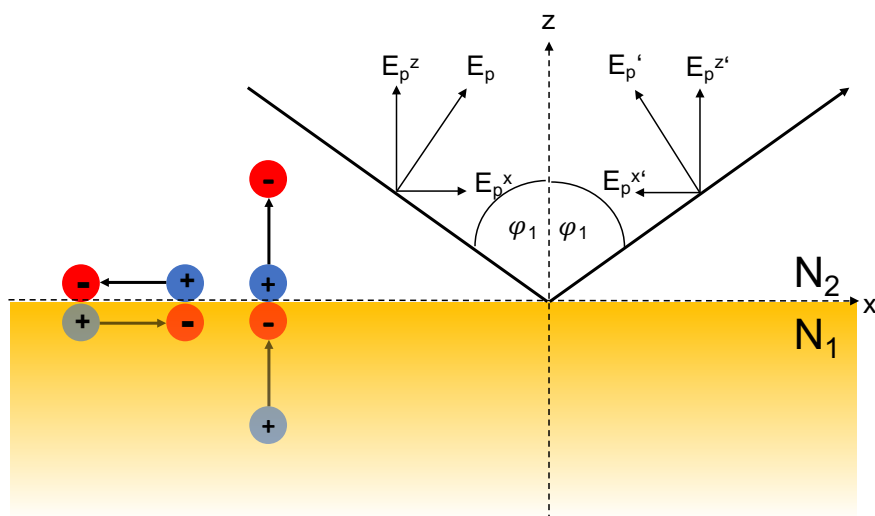


Abbildung 2.6: Oberflächen-Auswahlregel für auf einer Goldoberfläche befindliche Schwingungsdipole und elektrisches Feld der einkommenden und reflektierten Strahlung für p-polarisiertes Licht.

Metallsubstrate bieten darüber hinaus einen weiteren Vorteil. In Metallen sind die Elektronen frei beweglich. Befindet sich auf einer Metalloberfläche ein durch eine Schwingung erzeugter Dipol, kann dieser Dipol durch das Auftreten von Spiegelladungen im Metall entweder verstärkt oder ausgelöscht werden. In Abbildung 2.6 ist der Effekt für einen Dipol senkrecht und einen parallel zur Substratoberfläche veranschaulicht. Der senkrecht zur Oberfläche stehende Dipol wird durch die Spiegelladung verstärkt, der auf dem Metall liegende Dipol wird dagegen ausgelöscht.

Bestimmung des Neigungswinkels der SAMs

Aus den IRRA-Spektren kann auf Grundlage der Oberflächen-Auswahlregel somit auf den Neigungswinkel θ der SAM-Moleküle zur Oberflächennormalen geschlossen werden. Durch das Licht werden nur dann Molekülschwingungen angeregt, wenn sich der Dipol des Moleküls ändert. Steht das Molekül in einem Neigungswinkel θ zur Oberflächennormalen auf dem Substrat, so werden durch das p-polarisierte Licht die Molekülschwingungen angeregt, die einen möglichst großen Anteil an einem Dipolmoment parallel zur Oberflächennormalen besitzen. Je kleiner der

2 Theoretische Grundlagen

Winkel θ wird, desto stärker sollten jene Absorptionsbanden mit Dipolmoment parallel zur Molekülebene werden, während jene mit Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene schwächer werden, oder für den Idealfall eines senkrecht auf der Oberfläche stehenden Moleküls verschwinden.

Die Intensität einer Schwingungsbande ist also abhängig von der Orientierung des Dipolmoments relativ zum einfallenden E-Feld und lässt sich durch

$$I \sim |\vec{M} \cdot \vec{E}|^2 = \cos^2(\alpha) \quad (2.18)$$

ausdrücken. Da für die IRRAS allein die z-Komponente des einfallenden E-Feldes entscheidend ist kann Gleichung 2.18 zu

$$I \sim |\vec{M} \cdot \vec{E}_z|^2 = \cos^2(\theta) \quad (2.19)$$

vereinfacht werden, wobei θ nun den Neigungswinkel der SAM gemessen zur Oberflächennormalen beschreibt.

Zur Berechnung des Neigungswinkels wird neben dem Spektrum der geordneten Monolage das Spektrum des isotrop verteilten Moleküls (Bulkspektrum, aus dem Englischen *bulk*: Masse, Menge) benötigt. Hierfür wurde das Spektrum eines Kaliumbromid-(KBr)-Presslings in Transmission gemessen (Details zur Herstellung finden sich in Kapitel 4.2.3).

Die Intensität des Lichtes beim Eindringen in ein Medium kann mithilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes beschrieben werden. Dieses beschreibt die Intensität des Lichtes in Abhängigkeit der Dicke des entsprechenden Mediums. Aufgrund dessen wird zur Winkelbestimmung, wie Gleichung

$$\frac{A_m}{A_b} \cdot \frac{d_b}{d_m} \cdot \frac{1}{E_{\text{opt}}} = 3 \cos^2(\theta) \quad (2.20)$$

zeigt, das Verhältnis der Absorbanzen gebildet [24]. Somit wird der Zusammenhang mit der Probendicke linear und kann durch den Term $\frac{d_b}{d_m}$, von den Dicken d der SAM und des KBr-Presslings unabhängig gemacht werden. Die Absorbanz ist der negative dekadische Logarithmus der relativen Reflektivität: $\text{abs} = -\log\left(\frac{I_{\text{SAM}}}{I_0}\right)$. E_{opt} ist die durch die Reflexion von p-polarisiertem Licht entstehende optische Verstärkung.

Im weiteren Verlauf wird das Verhältnis der Absorbanzen von Schwingungen mit Dipolmoment orthogonal und parallel zur Molekülebene betrachtet, woraus sich der Zusammenhang

$$\frac{A_{m,p}}{A_{m,o}} = \frac{\cos^2(\theta_p) \cdot A_{b,p}}{\cos^2(\theta_o) \cdot A_{b,o}} \quad (2.21)$$

ergibt [24].

Unter Verwendung der trigonometrischen Relationen $\theta_p = 90^\circ - \theta_o$ und $\sin(\theta_p) = \cos(90^\circ - \theta_p) = \cos(\theta_o)$, kann dann der Neigungswinkel der SAMs mithilfe von

$$\theta = \arctan \left(\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{A_{m,o}}{A_{m,p}} \cdot \frac{A_{b,p}}{A_{b,o}}} \right) \quad (2.22)$$

bestimmt werden. Diese Gleichung gilt, wenn zur Berechnung ein in Transmission gemessenes Kaliumbromid(KBr)-Spektrum vermessen wird. Auf die Änderungen in Formel 2.22 mit ATR-Bulkspektren wird im Abschnitt 2.4.2 eingegangen.

Der Faktor $\frac{1}{2}$ in Gleichung 2.22 ist auf die vorgegebene Geometrie des Moleküls durch die Dithiol-Substratbindung zurückzuführen. Die Moleküle können sich um die x-Achse, aufgrund der Dithiolbindung aber nicht um die y-Achse drehen (siehe Abbildung 2.2b). Für eine detaillierte Herleitung von Gleichung 2.22 und die im Zuge dessen getroffenen Annahmen wird auf [13] verwiesen.

2.4.2 Abgeschwächte Totalreflexion

Totalreflexion tritt beim Übergang von Licht von einem optisch dichteren Medium mit Brechungsindex n_1 in ein optisch weniger dichtes Medium mit Brechungsindex n_2 auf, sobald der Einfallswinkel φ den kritischen Winkel $\varphi_{\text{krit}} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ überschreitet. Folglich kann der Einfallswinkel, je nach verwendeten Materialien zwischen 0° und 90° variieren [25].

Die **Abgeschwächte TotalReflexion** (ATR) wird vor allen Dingen zur Aufnahme von Massenspektren von stark absorbierenden Stoffen eingesetzt [26]. Des Weiteren stellt sie eine schnelle Möglichkeit dar, an ein Absorptionsspektrum eines nicht-orientierten Moleküls zu gelangen.

2 Theoretische Grundlagen

Obwohl von nicht-absorbierenden Elementen ausgegangen wird besteht hinter der Grenzfläche der beiden Schichten ein elektrisches Feld, das als evaneszente Welle bezeichnet wird. Dieses fällt gemäß

$$E_t = E_{0,t} e^{-i(k_1 x \sin(\varphi_1 - \omega t))} e^{-k_2 \beta z} \quad (2.23)$$

nach Eindringen in das weniger dichte Medium ab [27]. $E_{0,t}$ steht für das elektrische Feld des Lichts an der Grenzfläche zwischen den beiden Medien, $k_2 = \frac{2\pi n_2}{\lambda_0}$ für den Wellenvektor der evaneszenten Welle in Medium 2 und k_1 für den Wellenvektor des Lichtstrahls in Medium 1.

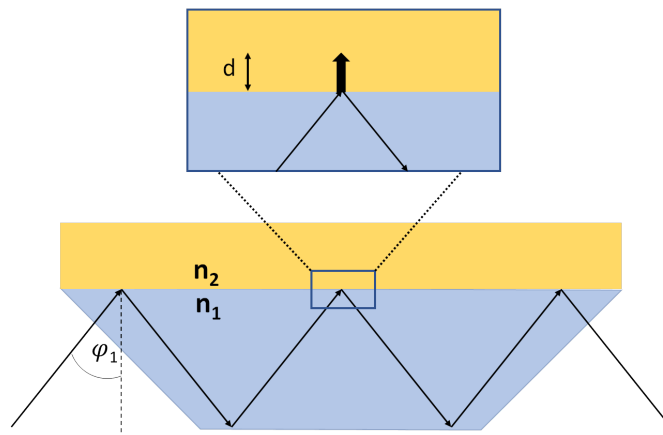


Abbildung 2.7: Totalreflexion am Übergang zwischen einem optisch dichteren Medium mit Brechungsindex n_1 und einem zweiten optisch weniger dichten Medium n_2 . Licht dringt bis zu einer Eindringtiefe d in das zweite Medium ein. Verdeutlicht wird diese evaneszente Welle durch den schwarzen Pfeil.

Die Eindringtiefe lässt sich dann mithilfe von

$$d = (k_2 \beta)^{-1} \quad (2.24)$$

aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnen, wobei für β

$$\beta = \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2(\varphi_1) - 1} \quad (2.25)$$

gilt [27]. Die Messgeometrie ist in Abbildung 2.7 zu sehen, bestehend aus einem ATR-Kristall und der darauf befindlichen Probe. Beim Eintreten in die Probe

wird ein Teil des Lichtes absorbiert. Die Absorptionsbanden sind dann im Relativspektrum zu erkennen. Dafür wird zusätzlich ein Spektrum ohne Probe an Luft aufgenommen. Genauere Angaben zur Messapparatur finden sich in Kapitel 4.2.4.

Energiereiches Licht dringt tiefer in das zweite Medium ein. Die Eindringtiefe der evaneszenten Welle steht mit der Energie des totalreflektierten Lichts in linearem Zusammenhang. Daher muss zur Bestimmung des Neigungswinkels der SAMs der Korrekturfaktor $\frac{\nu_p}{\nu_o}$ Gleichung 2.22 beigefügt werden, sodass

$$\theta = \arctan \left(\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{A_{m,o}}{A_{m,p}} \cdot \frac{A_{b,p}}{A_{b,o}} \cdot \frac{\nu_p}{\nu_o}} \right) \quad (2.26)$$

folgt. Darüber hinaus ist d abhängig vom Einfallswinkel des Lichtes. Wird ein großer Einfallswinkel gewählt, so ist die Eindringtiefe in Medium 2 geringer, wodurch die Absorptionsbanden geringere Intensitäten aufweisen [28]. Für die Aufnahme von Massenspektren werden kleinere Einfallswinkel von etwa 45° gewählt [29].

Die quantitativen Intensitäten der Absorptionsbanden in ATR- und KBR-Bulk-spektren stellt die Grundlage zur Berechnung der Neigungswinkel der SAMs dar. Ein Vergleich der beiden relativen Bandenintensitäten innerhalb der beiden Spektren zeigte jedoch, dass diese aufgrund der anormalen Dispersion, bei der sich der Extinktionskoeffizient in Gleichung 2.7 innerhalb einer Absorptionsbande ändert, nicht exakt übereinstimmen. Dementsprechend unterscheidet sich die Brechzahl n_2 des optisch weniger dichten Mediums bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ des Minimums einer Absorptionsbande von den Brechzahlen, die Wellenlängen größer und kleiner $\tilde{\nu}_0$ zuzuordnen sind. Die zu erwartende Eindringtiefe ist dadurch für den Fall $\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_0$ kleiner als die in Gleichung 2.24 berechnete. Andererseits wird die Eindringtiefe bei Wellenzahlen $\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_0$ größer als zu erwarten sein. Dies führt zu einer Asymmetrie in der Form der Absorptionsbande und hat somit Einfluss auf deren Höhe [29].

Darüber hinaus sollte bedacht werden, dass zum Erhalt eines Relativspektrums immer eine Referenz benötigt wird. Im Fall des KBr-Massenspektrums wird das gemessene Spektrum mit Molekül durch das Spektrum des reinen KBr geteilt. Für das ATR-Bulkpektrum wird die Referenz gegen Luft gemessen. Luft besteht

2 Theoretische Grundlagen

zum größten Teil aus Stickstoff und Sauerstoff, Moleküle, die infrarot-inaktiv sind, wobei der Anteil an Kohlenstoffdioxid und Wasser variieren kann. Auch die Eindringtiefe der evaneszenten Welle ist von der im Molekül verschieden, was eine weitere Fehlerquelle darstellen kann.

3 Messmethoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden zur Untersuchung der selbstorganisierenden Monolagen vorgestellt. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf der Infrarot-Spektroskopie liegen.

Zur weiteren Charakterisierung der Oberflächen wurde die Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Diese Messungen wurden von Maybritt Kühn¹ und Patrick Reiser² durchgeführt und ausgewertet. Zuletzt soll noch die Methode der Kontaktwinkelmessung dargestellt werden.

¹M.Kühn, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

²P.Reiser, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

3.1 FTIR-Spektroskopie

3.1.1 Das Michelson-Interferometer

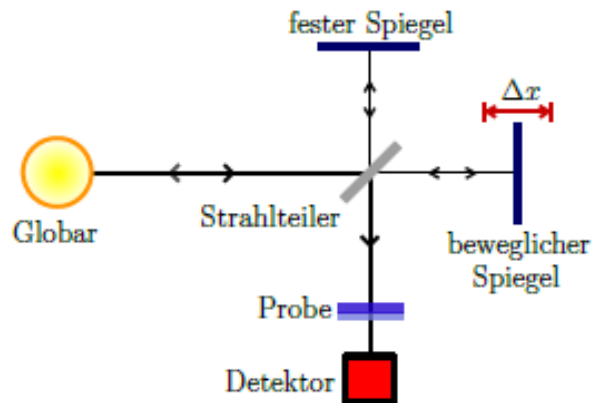


Abbildung 3.1: Aufbau eines Michelson-Interferometers mit Probe im Strahlengang (entnommen aus [11]). Licht trifft auf einen Strahlteiler, wird es in zwei Richtungen aufgeteilt, wo es an Spiegeln reflektiert wird. Nach erneutem Passieren des Strahlteilers interferieren beide Lichtbündel und der so entstehende Strahl wird nach der Reflexion oder Transmission an der Probe auf den Detektor.

Das Prinzip der Fourier-Transform-Infrarot- (FTIR-) Spektroskopie beruht auf dem eines Michelson-Interferometers [30]. In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau eines herkömmlichen Interferometers zu sehen. Das verwendete Licht wird in zwei getrennte Lichtstrahlen aufgetrennt. Dies geschieht durch einen Strahlteiler, wie zum Beispiel einen halbdurchlässigen Spiegel. Beide Teilstrahlen werden an Spiegeln reflektiert und anschließend an einem weiteren Strahlteiler vereinigt. Durch einen Aufbau mit einem festen und einem beweglichen Spiegel, kann der Gangunterschied der beiden Teilstrahlen variiert werden. In den Bereichen nach dem Strahlteiler interferieren die beiden Teilstrahlen und werden im Anschluss in einem Detektor analysiert. Um den Gangunterschied Δx quantifizieren zu können, durchläuft parallel zum infraroten Licht ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 633 nm das Michelson-Interferometer und wird dahinter mithilfe einer Photodiode detektiert. Interferiert dieser Laserstrahl nun destruktiv, wird auch die Intensität des infraroten Lichtstrahls gemessen. So kann einem bestimmten Gangunterschied

eine Intensität $I(\Delta x)$ im Infraroten zugeordnet werden und es entsteht ein Interferogramm [5, 31].

Zunächst soll von einer monochromatischen Lichtquelle mit einer Wellenlänge λ , bzw. einer Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ ausgegangen werden. Des Weiteren wird der Strahlteiler als ideal angenommen, d.h. er teilt das Lichtbündel in zwei exakt gleiche Teilstrahlen auf. Aus diesen Annahmen kann das elektrische Feld am Detektor $E_D(\Delta x, t, \tilde{\nu})$ in Abhängigkeit der Intensität der zusammengeführten Teilstrahlen $E(\tilde{\nu})$ wie folgt beschrieben werden:

$$\begin{aligned} E_D(\Delta x, t, \tilde{\nu}) &= E(\tilde{\nu})e^{i(2\pi\tilde{\nu}x-\omega t)} + E(\tilde{\nu})e^{i(2\pi\tilde{\nu}(x+\Delta x)-\omega t)} \\ &= E(\tilde{\nu})e^{i(2\pi\tilde{\nu}x-\omega t)}(1 + e^{i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

[30]. Für die Intensität am Detektor $I_D(\Delta x, \tilde{\nu})$ kann daraus

$$\begin{aligned} I_D(\Delta x, \tilde{\nu}) &= |E_D(\Delta x, t, \tilde{\nu})|^2 \\ &= E^2(\tilde{\nu})(1 + e^{i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)})(1 + e^{-i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)}) \\ &= I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)) \end{aligned} \quad (3.2)$$

gefolgert werden. Diese Betrachtung basiert auf einer monochromatischen Lichtquelle. Diese soll im Folgenden auf polychromatisches Licht erweitert werden.

$$\begin{aligned} I_D(\Delta x) &= \int_0^\infty I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x))d\tilde{\nu} \\ &= \text{const} + \int_0^\infty I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Wendet man im Anschluss die inverse Fouriertransformation auf $I_D(\Delta x) - \text{const}$ an, so erhält man das Frequenzspektrum $I(\tilde{\nu})$ [30]:

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty I_D(\Delta x) \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)d\Delta x. \quad (3.4)$$

3.1.2 Das Spektrometer Vertex 80v

Am InnovationLab steht für Infrarot (IR)-Messungen das Spektrometer VERTEX 80v der Firma BRUKER zur Verfügung. Die Messung der Proben findet in einer separat belüft- und evakuierbaren Probenkammer statt. Zur Reduktion störender Umgebungseinflüsse wie zum Beispiel Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid wird diese im Normalfall mithilfe einer Walzkolbenpumpe auf etwa 3 mbar evakuiert. Vorherige Messungen zeigten, dass nach einer Evakuierungszeit der Probenkammer von etwa 45 min keine signifikant störenden Einflüsse im Spektrum erkennbar sind und die Messung somit gestartet werden kann [8].

Je nach Einsatzgebiet stehen zwei Detektoren mit verschiedenen Funktionsweisen zur Verfügung. Der größte Teil der in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurden mit dem MCT (**M**ercury-**C**admium-**T**elluride)-D316-Detektor von BRUKER aufgenommen. Dieser Detektor gehört zu der Klasse der Halbleiterdetektoren. Sie zeichnen sich durch ihre Scangeschwindigkeit und Empfindlichkeit aus. Ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist wegen der geringen Absorptionsbanden ($<0,5\%$) entscheidend. Dies erfordert eine Kühlung des Detektor mit flüssigem Stickstoff, wodurch thermisches Rauschen verringert wird.

Bei der Aufnahme der Spektren des isotrop verteilten Moleküls (Bulkspektren) kam ein **D**euteriertes **T**ri**G**lycerin**S**ulfat - Detektor zum Einsatz. Da verglichen zu den SAMs Absorptionsbanden große Intensitäten registriert werden, macht man sich den Vorteil der hohen Linearität dieses Detektors zu Nutze, was für die spätere Berechnung der Orientierung der Moleküle essentiell ist. Der DTGS kann im Gegensatz zum MCT bei Raumtemperatur betrieben werden, ist allerdings langsamer und besitzt ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis [7, 8]. Zur Reduktion des Rauschens konnte so über eine längere Zeitspanne gemessen und die Zahl der Messungen n erhöht werden. Durch Mittlung kann das Rauschsignal so proportional zu \sqrt{n} verkleinert werden [31]. Auch bei Betrachtung des ferninfraroten Spektralbereichs fand ein solcher Detektor Anwendung.

Zur Untersuchung der selbstorganisierenden Monolagen kamen Goldsubstrate zum Einsatz. Da diese für infrarote Strahlung undurchlässig sind, werden die Proben in Reflexionsgeometrie gemessen. Untersucht werden hierbei genau wie bei Trans-

missionsmessungen immer Relativspektren

$$R_{rel} = \frac{R_{Probe}}{R_{Referenz}} \quad (3.5)$$

Diese haben den Vorteil, dass weitere störende Umwelteinflüsse ausgeschlossen werden können und das Spektrum nur noch die von der Probe stammenden Absorptionsbanden aufweist. Für diese Untersuchungen wurde eine Reflexionseinheit verwendet, die den Proben Tisch mithilfe eines Motors horizontal verschiebt, wodurch auch bei mehreren Messdurchläufen über eine längere Zeit garantiert werden kann, dass immer dieselbe Position der Probe gemessen wird [5, 8]. Da Probe und Referenz unmittelbar hintereinander gemessen werden, kann somit sichergestellt werden, dass beide Substrate gleichen Bedingungen ausgesetzt sind.

Da KBr für Licht in diesem Wellenlängenbereich transparent ist, musste im Falle der untersuchten KBr-Presslinge in Transmission gemessen werden. Um ein Relativspektrum

$$T_{rel} = \frac{T_{Probe}}{T_{Referenz}} \quad (3.6)$$

aufnehmen zu können wurde hier die vertikale Position des Probenhalters mithilfe eines Handmanipulators variiert. Diese Spektren wurden am Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg mit dem Spektrometer IFS66v/S von BRUKER aufgenommen.

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Das Prinzip des Photoelektrischen Effekts bildet die Grundlage der Photoelektronen-Spektroskopie (PES). Trifft monochromatisches Licht einer bekannten Energie $E = h\nu$ mit der Frequenz ν auf ein Material, so kann das Photon von einem Elektron absorbiert werden und seine gesamte Energie an das Elektron abgeben. Ist die Energie des Photons groß genug, kann das Elektron aus dem bestrahlten Material austreten und detektiert werden. Dabei müssen sowohl die Bindungsenergie BE als auch die Austrittsarbeit ΔV der Probe überwunden werden.

$$E_{kin,max} = h\nu - BE - \Delta V \quad (3.7)$$

beschreibt nach [32, 33] die maximale kinetische Energie des emittierten Elektrons. Es stellt sich heraus, dass die Bindungsenergie des Elektrons und somit auch kinetische Energie eine charakteristische Eigenschaft jedes Atoms ist [33]. Diese Gegebenheit lässt sich nutzen, um Oberflächen genauer zu untersuchen. In dieser Arbeit fand die Röntgenphotoelektronenspektroskopie Verwendung, bei welcher XPS Röntgenstrahlung (engl.: X-rays) als Lichtquellen eingesetzt wird. Neben der Austrittsarbeit wurden mit XPS auch die Schichtdicke, die Menge der vorhandenen Elemente und die Bindungsverhältnisse des SAMs näher untersucht [8, 33].

Die Messungen fanden im Ultrahochvakuum bei $p \approx 10^{-9}$ mbar statt.

3.3 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessung stellt eine schnelle Möglichkeit dar, die Oberflächeneigenschaften einer Probe zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde ein Kontaktwinkelmessgerät des Herstellers KRÜSS verwendet. Es bietet die Möglichkeit die Benetzung der Oberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten zu untersuchen, wobei sich in dieser Arbeit die Untersuchungen auf Wasser beschränkt. Die Benetzung kann mithilfe des Kontaktwinkels θ quantifiziert werden.

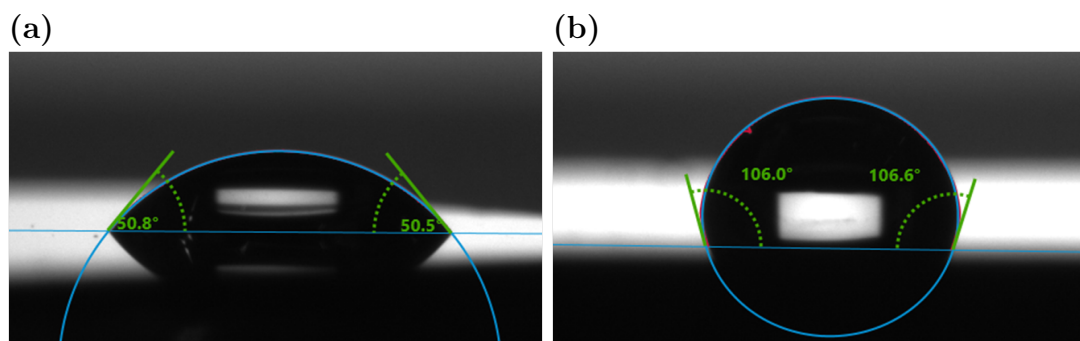


Abbildung 3.2: (a) Kontaktwinkel von sauberem Gold. Er zeigt eine definierte Benetzung. (b) Kontaktwinkel von einer mit Öl verunreinigten SAM auf Gold. Er zeigt keine Benetzung.

3.3 Kontaktwinkelmessungen

In Abbildung 3.2 sind Bilder von Kontaktwinkelmessungen mit verschiedenen Benetzungsarten zu sehen. Wird ein Winkel von $\theta = 0^\circ$ gemessen handelt es sich um eine vollständige Benetzung der Oberfläche mit der Flüssigkeit. Die auf die Oberfläche aufgebrachte selbstorganisierende Monolage (SAM) ändert die Oberflächenenergie, was sich in einer Änderung des Wasserkontaktwinkels bemerkbar macht [8]. Ist $\theta < 90^\circ$, ist von einer definierten Benetzung die Rede, bei $\theta > 90^\circ$ ist keine Benetzung mehr vorhanden. Mit zunehmendem Kontaktwinkel steigt die Hydrophobie. Ab einem Wasserkontaktwinkel von etwa 90° spricht man von einer hydrophoben Oberfläche.

Die Kontaktwinkelmessung kann somit Aufschlüsse über die auf der Oberfläche vorhandenen Stoffe geben [7].

4 Materialien

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten Materialien beleuchtet werden. Zu Beginn werden die beiden untersuchten Moleküle vorgestellt und im Anschluss die Herstellung der selbstorganisierenden Monolagen (SAMs) beschrieben. Außerdem wird auf den Prozess der Entschützung eingegangen, welcher eine wichtige Rolle bei der Herstellung der SAM Proben spielt. Zuletzt wird die Herstellung der Kaliumbromid-Presslinge und die Messmethode der abgeschwächten Totalreflexion beschrieben.

4.1 Untersuchte Moleküle und Entschützung

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene, von Frank Simon Benneckendorf¹ synthetisierte SAM-Moleküle analysiert, beide mit einer Thioacetat-Ankergruppe. Die an das Schwefel gebundene Acetylgruppe soll dabei als Schutzgruppe fungieren und im Rahmen der SAM-Bildung abgespaltet werden. Auf den Verlauf der Entschützung soll im Folgenden detaillierter eingegangen werden.

Um die Stabilität der Moleküle, nicht nur über einen längeren Zeitraum, sondern auch während der Prozessierung der selbstorganisierenden Monolagen zu gewährleisten, werden bei der Synthese der Moleküle Schutzgruppen an die Kopfgruppe der SAM-Moleküle angebracht. Aus der ursprünglichen Thiol-Ankergruppe wird so eine Thioacetat-Ankergruppe. Sie soll die Polymerisation durch zwischenmolekulare Wechselwirkung der Schwefelatome an den Thiolgruppen verhindern [34]. Die im weiteren Verlauf vorgestellten Thiol-SAMs weisen zwei bzw. vier dieser zu schützenden Thiolbindungen auf, wodurch sie ohne Schutzgruppe an Stabilität verlieren.

¹F.S.Benneckendorf, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

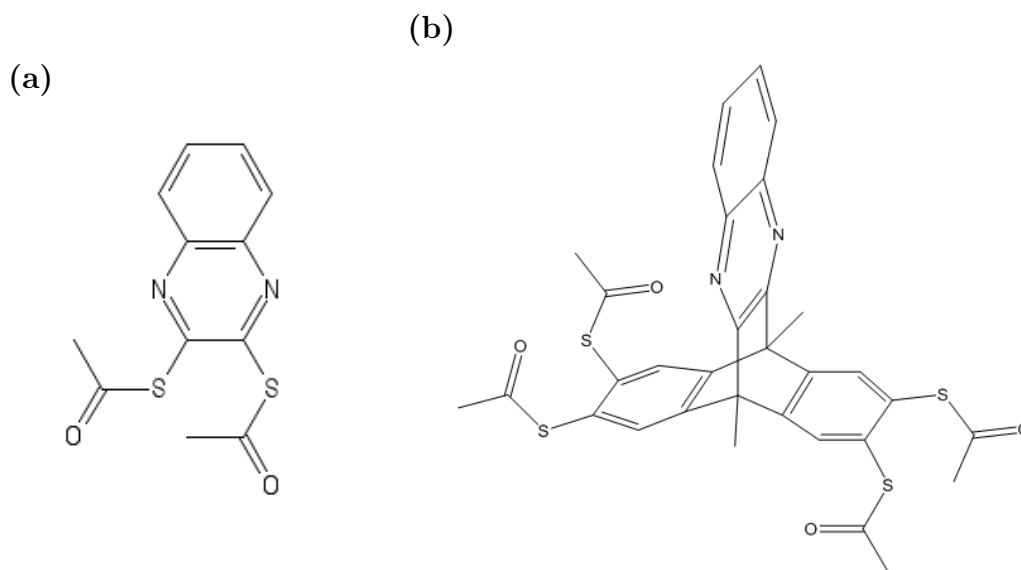


Abbildung 4.1: (a) Strukturformel des S,S'-(Chinoxalin-2,3-diyl) di-Ethan Thioacetat. (b) Strukturformel des plattformähnlichen Tetrathiols B-4SAc-Q2H.

Die Strukturformel des SAM-Moleküls S,S'-(Chinoxalin-2,3-diyl) di-Ethan Thioacetat, mit der Summenformel $C_{12}H_{10}N_2S_2O_2$, ist in Abbildung 4.1a zu sehen. Es besitzt eine molare Masse von 278 g mol^{-1} . Nach Abspaltung der Schutzgruppe wird es zu Chinoxalin-2,3-Dithiol. Der Trivialname Chinoxalin beschreibt in dieser Arbeit das SAM-Molekül je nach Zusammenhang mit bzw. ohne Schutzgruppe. Die Untersuchung und Charakterisierung dieses Moleküls sollte als Vorversuch zum darauffolgenden Molekül dienen und zu dessen Verständnis beitragen.

Abbildung 5.11a zeigt das Tetrathiol S,S',S'',S'''-((6s,11s)-6,11-Dimethyl-6,11-dihydro-6,11-[1,2]benzenobenzo[b]phenazin-8,9,16,17-tetrayl)tetraethanthioat ($C_{81}H_{99}N_2O_4S_4$). Im weiteren soll es aufgrund seiner Struktur als Plattform-Molekül bezeichnet werden. Seine molare Masse beträgt 630 g mol^{-1} . Die Plattform wird von zwei Phenylringen gebildet, an deren Enden jeweils zwei Schwefelatome gebunden sind. Somit kann das Molekül an mehreren Stellen gleichzeitig eine Thiolatbindung zwischen dem Gold des Substrates und dem Schwefel bilden. Auf dieser Plattform bindet wiederum eine Chinoxalingruppe, die aufgrund der Tetrathiolat-Bindung an das Gold in einem definierten, einen möglichst kleinen Neigungswinkel zur Oberflächennormalen begünstigt. Dieser Neigungswinkel soll auch bei einer

späteren Funktionalisierung erhalten bleiben.

Entschützung der Moleküle

Die Schutzgruppe soll mithilfe von Ammoniak vom Schwefel abgespalten werden. Die Abspaltung der Thioacetat Schutzgruppe mithilfe von Ammoniak (NH_3) vom Schwefel und die Bildung eines Thiols im Anschluss wird als Ammonolyse bezeichnet [35].

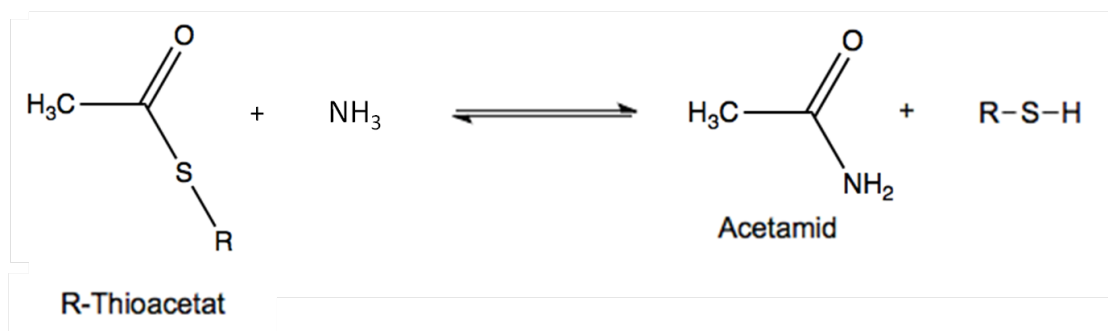


Abbildung 4.2: Reaktionsgleichung der Entschützung: die Schutzgruppe wird vom Molekül abgespalten, welches im Anschluss wieder unter der Bildung eines Thiols protoniert.

Die Entschützung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Ammoniak (NH_3) greift nukleophil am Carbonylkohlenstoff der Acetylgruppe ($[\text{R}-\text{C}=\text{O}]$) an, wobei das Thioacetat in Acetamid in seiner protonierten Form und ein Thiolat gespalten wird. Ein Proton der Lösung protoniert daraufhin das Thiolat unter Bildung eines Thiols. Dieser Vorgang wird auch als S_N2 -Substitution des Aminoanions (NH_2^-) am Carbonylkohlenstoff mit darauffolgender Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung bezeichnet [35]. Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion.

4.2 Probenherstellung

4.2.1 Herstellung der Goldsubstrate

Zur Herstellung der SAM-Proben wurden zunächst Goldsubstrate hergestellt. Dafür wurden zu Beginn aus einem einseitig polierten Silizium-Wafer Stücke von $10\text{ mm} \times$

20 mm Größe zurechtgeschnitten, im erwärmten Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol jeweils 10 min gereinigt und mit Stickstoff getrocknet. Die Herstellung der Goldschichten erfolgte mit einer Metallverdampfungsanlage von EDWARDS am InnovationLab in Heidelberg. Die gereinigten Siliziumsubstrate wurden zunächst mit einer 9 nm dicken Titanschicht bedampft. Diese Schicht dient als Haftschiicht, welche das Ablösen der 180 nm dicken Goldschicht, die im Anschluss auf die Probenträger gedampft wurde, verhindern soll. Der Druck in der Vakuumkammer lag während des Aufdampfvorgangs bei etwa 5×10^{-6} hPa.

Die Proben wurden an Luft im Reinraum direkt zur Handschuhbox gebracht und in die Stickstoffatmosphäre eingeschleust. Die für die SAM-Moleküle spezifischen Herstellungsschritte werden im Folgenden beschrieben.

4.2.2 Herstellung der Proben mit Acetyl-Schutzgruppe

Die Herstellung der Molekülproben mit Thioacetat-Schutzgruppe wurde unter Reinraumbedingungen in einer Handschuhbox durchgeführt. Die hier beschriebenen Mengen wurden für die Herstellung von 6 Proben verwendet. Jede befand sich dabei in einer 10 ml umfassenden Glasflasche mit Schraubverschluss. Für ein 2 cm langes Goldsubstrat wurden 4 ml Flüssigkeit benötigt, um es in diesen Flaschen vollständig zu bedecken. Die Herstellung entstammt [34] und wurde entsprechend angepasst. Alle verwendeten Chemikalien stammen vom Hersteller und Anbieter SIGMA-ALDRICH.

Da die Goldsubstrate in einer Moleküllösung eingelegt werden, musste diese zu Beginn hergestellt werden. Die Basis der Moleküllösung bildet ein Methanol-THF²-Gemisch, das im Verhältnis 3:1 vorliegt. Für 20 ml Moleküllösung wurden entsprechend 15 ml Methanol (MeOH) und 5 ml THF verwendet. Da sich das kristalline Molekül besser in THF löst³, wurden 3,15 mg des Plattform-Moleküls oder entsprechend 1,39 mg des Chinoxalin-Dithiols zunächst in einer kleinen, 5 ml umfassenden Flasche in THF auf der Rührplatte vorgelöst und im Anschluss mit dem Methanol in einer größeren 30 ml umfassenden Flasche mit Schraubverschluss

²Tetrahydrofuran

³Das Lösungsmittel für das gelöste Molekül ist Methanol.

4 Materialien

gemischt. Um eine homogene Lösung zu erhalten wird das Gemisch noch einmal für kurze Zeit auf die Rührplatte gestellt. Es entsteht eine 0,25 mmol SAM-Lösung. Vor und nach Verwendung der Lösung wird der Deckel mit Parafilm abgedichtet. Nachfolgend wird die zur Entschützung des Moleküls benötigte Spaltungsreagenz angesetzt. Diese besteht aus einer 1-Molaren Ammoniaklösung (NH_3). Da im hier beschriebenen Fall nur eine 4-Molare Lösung erhältlich war, wurden, um 6 ml Lösung zu erhalten, 1,5 ml Ammoniak mit 4,5 ml Methanol verdünnt. Die Spaltungsreagenz wurde in einer 10 ml Glasflasche hergestellt. Da Ammoniak der Handschuhbox schadet, wird sowohl die Spaltungsreagenz, als auch die reine Ammoniaklösung vor und nach dem Gebrauch mit Parafilm luftdicht verschlossen. Die Goldsubstrate werden in die bereits beschriebenen kleinen Glasflaschen gelegt, in welche pro Probe 3 ml Moleküllösung hinzugegeben wird. Im Anschluss wird je 1 ml der Spaltungsreagenz hinzugefügt, um die Entschützung der Moleküle zu beschleunigen und somit die Thiolatbindung des Schwefels mit der Goldoberfläche zu begünstigen. Moleküllösung und Spaltungsreagenz liegen hierbei im Volumenverhältnis 3:1 vor. Auch diese Flaschen werden bis zum Herausnehmen des Substrates mit Parafilm verschlossen.

Um die Moleküllösung und die Spaltungsreagenz auf die Probengläser zu verteilen wurde die Pipette entsprechend oft mit 1 ml Flüssigkeit befüllt. Um zu vermeiden, dass sich Substanzen aus dem Kunststoff lösen, sollte möglichst schnell gearbeitet werden. Vor Wechsel der zu pipettierenden Lösung wird die gebrauchte Pipettenspitze durch eine noch unbenutzte ersetzt. Falls wie zu Beginn größere Mengen an Lösungen benötigt werden, kamen 5 ml Spitzen von BBRAUN mit spitzer Kanüle zum Einsatz. Auch hier sollten sich die Lösungen nicht über längere Zeit in den Spritzen befinden. Die in den Spritzen befindlichen Stoffe können sich lösen, wodurch es zu den in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Effekten kommt.

Vor der Untersuchung der SAM-Proben wurden die Substrate aus der Lösung genommen und im kalten Ultraschallbad eine Minute in Methanol und zwei Minuten in THF gereinigt. So wurde ein Auftreten von Multilagen auf dem Goldsubstrat verhindert. Es erwies sich als bewährtes Vorgehen, die Molekülproben in einem mit Methanol gefüllten Becherglas auf einem Probenhalter aus der Handschuhbox auszuschleusen und sofort ins Ultraschallbad zu stellen.

Um den Verlauf der Entschützung des Moleküls und den Prozess der Anlagerung

beobachten zu können wurden die Einlegzeiten der Goldsubstrate in der SAM-Lösung variiert.

4.2.3 Kaliumbromid Presslinge

Zur Aufnahme von Spektren der isotrop verteilten Moleküle (Bulkspektren) wurden Kaliumbromid Presslinge am Kirchhoff-Institut für Physik in Heidelberg hergestellt. Da Kaliumbromid (KBr) für infrarotes Licht transparent ist und selbst wenige charakteristische Banden im Fingerabdruckbereich aufweist, eignet es sich gut als Grundsubstanz für die Molekülpresslinge.

Um ein Bulkspektrum aufnehmen zu können, wird neben dem Pressling, der das Molekül enthält, immer auch ein Referenzpressling benötigt, um ein Relativspektrum zu erhalten.

Zu Beginn werden zweimal 200 mg KBr in Teflonschalen abgewogen. Bei dem hier verwendeten KBr UVASOL des Herstellers MERCK handelt es sich um speziell für Infrarotspektroskopie aufbereitetes KBr. In eine der beiden Schalen wird zusätzlich 0,2 mg des jeweiligen Moleküls gegeben. Das KBr (ohne und mit Molekül) wird daraufhin für etwa 20 min unter Stickstoffatmosphäre in einem Achat-Mörser zerrieben, bis es eine schmierige Paste ergibt. Da KBr sehr hygrophil ist, kann durch die Stickstoffatmosphäre vermieden werden, dass das Spektrum durch Feuchtigkeit, enthalten in Luft beeinflusst wird. Die so entstandene Substanz wird in die Pressform gegeben und für 2 min evakuiert. Im Anschluss wird unter einer Last von etwa 14 t für 15 min ein Pressling hergestellt. Hierbei kommt eine Hydraulikpumpe des Herstellers PIKE zum Einsatz. Nach dieser Zeitspanne wird der Druck langsam reduziert und der Pressling entnommen.

Abbildung 4.3 zeigt das Bild eines im Zuge dieser Arbeit hergestellten KBr-Presslings. Dieser sollte möglichst klar sein. Seine Trübung ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen.

Zum einen ist die Korngröße der Kaliumbromidkristalle entscheidend. Allgemein zusammengefasst kann gesagt werden, dass die Lichtdurchlässigkeit mit Abnahme der Korngröße steigt [36]. Zum anderen ist der mit der Korngröße in Zusammenhang stehende Wassergehalt des Presslings ein weiterer wichtiger Aspekt. Je feiner



Abbildung 4.3: Foto eines während dieser Arbeit entstandenen KBr-Presslings. Er zeigt klare und trübe Stellen. 0,2 mg des farbigen Chinoxalin-Moleküls genügen, um das weiße KBr zu verfärben.

das KBr zermahlen wurde, desto geringer ist der in ihm aufzufindende Wassergehalt [36]. Das im Pressling enthaltene Wasser ist eine weitere Ursache für die Trübung der Presslinge. Demnach bewirkt schon eine Wasserabnahme um $3 \cdot 10^{-2}$ Gewichtsprozent einen Durchlässigkeitsanstieg auf etwa 90% [36].

Zuletzt soll noch die Tatsache erwähnt werden, dass auch unzureichender Druck beim Pressen des Pellets für eine Trübung verantwortlich sein kann. Hierbei werden die KBr-Körner unzureichend dicht gepresst, sodass Gas mit eingeschlossen wird.

In unserem Fall ist die Trübung mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Alter des verwendeten KBr (Öffnungsdatum: Februar 2014) und dem mit dem Kontakt mit Luft einhergehenden Wassergehalt zu erklären [36].

Das Bulkspektrum wird in Transmission und ohne Polarisator gemessen.

4.2.4 ATR-Messungen

Die ATR Spektren wurden von Frank Simon Benneckendorf⁴ gemessen. Hierfür steht am Organisch-Chemischen Institut in Heidelberg eine ATR-Einheit des Herstellers PIKE TECHNOLOGIES zur Verfügung. Das optisch dichte Medium ist ein Diamantkristall mit einem Brechungsindex von $N_1 \approx 2,4$ [5]. Den meisten or-

⁴F.S.Benneckendorf, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

ganischen Substanzen ist ein Brechungsindex von $N_2 \approx 1,5$ zuzuordnen [29]. Das Spektrum wurde mithilfe eines FTIR-Spektrometers von Jasco, mit 50 Scans bei einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen. Da Totalreflexion in Fall der beiden oben genannten Brechungsindices ab einem Einfallswinkel von $\varphi_{\text{krit}} \approx 39^\circ$ eintritt, wird mit einem größeren Einfallswinkel von 45° gemessen.

5 Ergebnisse

Zu Beginn dieses Kapitel soll auf das in Kapitel 4.1 beschriebene SAM-Molekül S,S'-(Chinoxalin-2,3-diyl) di-Ethan-Thioacetat eingegangen werden. Dieses wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Chinoxalin bezeichnet.

Die Untersuchungen des S,S',S'',S'''-((6s,11s)-6,11-Dimethyl-6,11-dihydro-6,11-[1,2]-benzenobenzo[b]phenazin-8,9,16,17-tetrayl)tetraethanthioat (Plattform-Molekül) werden im zweiten Teil dieses Kapitels dargelegt und diskutiert. Zur Berechnung des Neigungswinkels wurde hierbei das Spektrum des isotrop verteilten Moleküls in ATR-Geometrie und in Transmission mithilfe eines Kaliumbromid-Presslings gemessen und verglichen.

Um die Absorptionsbanden in den Infrarotspektren den jeweiligen Banden im Spektrum des isotrop verteilten Moleküls zuordnen zu können, wurden für beide Moleküle mit Schutzgruppen dichtefunktionaltheoretische (DFT) Rechnungen von Valentina Rohnacher¹ durchgeführt und im Anschluss mithilfe der Software SCOUT Absorptionsspektren simuliert. Analog zu den Reflexionsmessungen wurde ein Einfallswinkel von 75° und p-polarisiertes Licht gewählt.

Im letzten Abschnitt soll auf die Erkenntnisse zur Optimierung des Herstellungsprozesses der neuartigen selbstorganisierenden während der Prozessierung der selbstorganisierenden Monolagen eingegangen werden.

5.1 Chinoxalin

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen des Chinoxalin-Moleküls als selbstorganisierende Monolage (SAM) auf Gold stehen zu Beginn dieses Abschnitts im Mittelpunkt. Eine Übersicht über das Molekül ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Die

¹V.Rohnacher, Kichhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg und InnovationLab GmbH

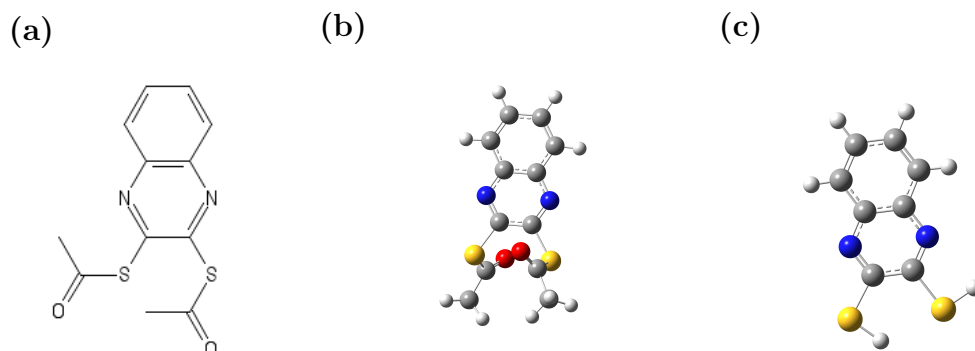


Abbildung 5.1: (a) Strukturformel des Chinoxalins mit Thioacetat Ankergruppe. (b) Simuliertes Chinoxalin mit Thioacetat-Ankergruppe. (c) Simuliertes Chinoxalin nach der Entschützung, mit Thiol-Ankergruppe.

Chinoxalin-Moleküle wurden wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben auf Goldsubstrate prozessiert. Dafür wurden die Substrate in eine SAM-Lösung eingelegt. Um den Einfluss der Einlegzeit zu untersuchen, wurden SAM-Proben mit zwei unterschiedlichen Einlegzeiten hergestellt. In orange sind in diesem Kapitel alle Spektren der IR-Messungen des für 10 min eingelegten Goldsubstrates dargestellt, in braun die Messung der Probe, die für 24 h in SAM-Lösung eingelegt wurde. Die Messungen wurden alle, falls nicht anders ausgewiesen, mit p-polarisiertem Licht, unter einem Einfallswinkel von 75° , mit 600 Scans pro Probe und einer Auflösung von 1 cm^{-1} durchgeführt und mit dem MCT Detektor gemessen. In Abschnitt 5.1.2 wird die Orientierung der Monolage abgeschätzt, wofür zunächst eine Bandenzuordnung notwendig ist, die in folgendem Abschnitt mit dem Transmissionsspektrum eines Kaliumbromid (KBr)-Presslings erfolgt. Die KBr-Transmissionmessungen erfolgten mit einem DTGS Detektor und mit jeweils 200 Scans pro Probe.

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopiemessungen werden zum Schluss mit denen von Maybritt Kühn² und Patrick Reiser³ durchgeführten und ausgewerteten Röntgen-Photoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen, verglichen und diskutiert.

²TU Darmstadt

³TU Darmstadt

5.1.1 MIR-Messungen und Bandenzuordnung

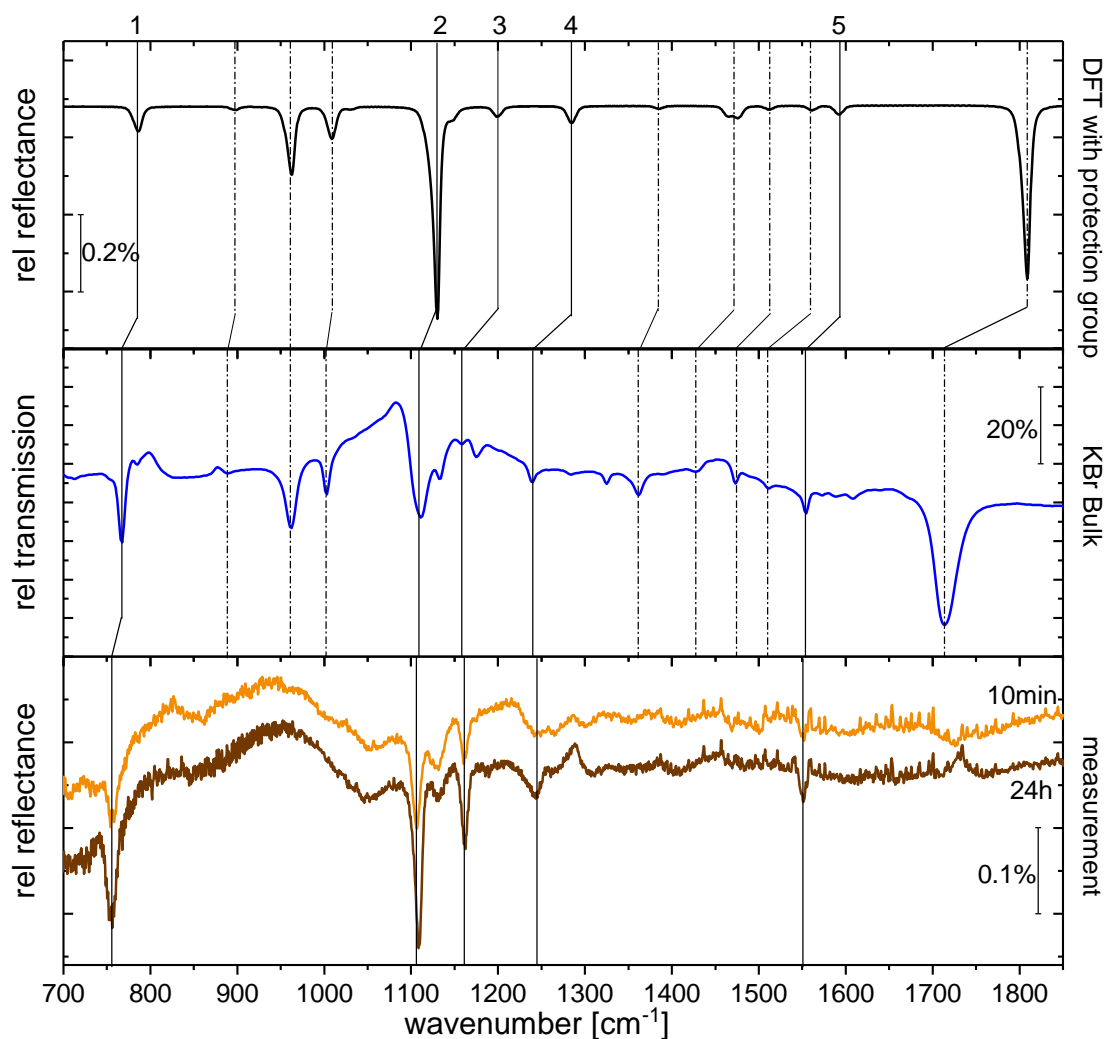


Abbildung 5.2: Übersicht über das mithilfe der DFT-Rechnung simulierte Absorptionsspektrum des Chinoxalin mit Schutzgruppe, der Transmissionsmessung eines KBr-Presslings und der IRRA-Spektren des Chinoxalin auf Gold für 10 min und 24 h Einlegzeit. Die entsprechenden Banden in jedem Spektrum wurden einander zugeordnet. Dabei zeigen die durchgezogenen Linien Absorptionen die in allen Spektren vorzufinden sind. Die gestrichelten Linien zeigen Schwingungen, die hauptsächlich der Schutzgruppe zuzuordnen sind.

Die Spektren der IR-Messungen der SAMs für die beiden Einlegzeiten 10 min und 24 h sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Dabei ist nur der Bereich von $700\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ dargestellt, da dieser Ausschnitt den Fingerabdruckbereich beinhaltet, in dem für jedes Molekül charakteristische Absorptionsbanden auftreten. Diese können wie in Abbildung 5.2 dargestellt den Absorptionsbanden des Spektrum des isotrop verteilten Moleküls (Bulkspektrum) zugeordnet werden. Des Weiteren ist im Bulkspektrum eine sehr starke Bande bei 1714 cm^{-1} erkennbar, auf die im weiteren Verlauf genauer eingegangen wird.

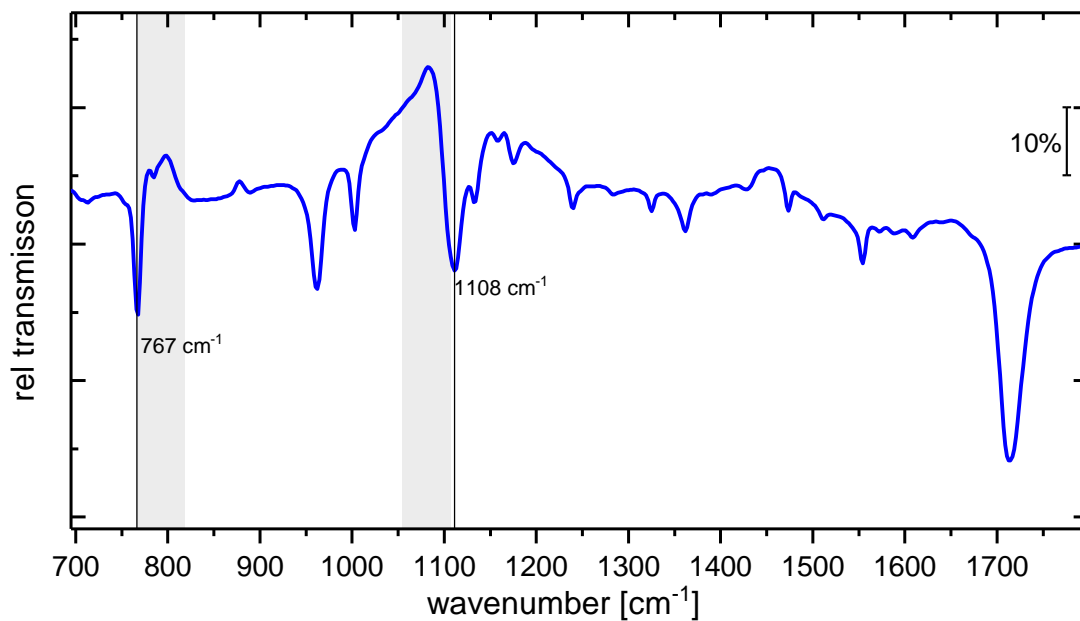


Abbildung 5.3: In Transmission gemessenes Spektrum des isotrop verteilten Moleküls eingebettet in einem KBr-Pressling. Es zeigt auffällige Verzerrungen in den Bereichen um 800 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} , die auf den Christiansen Effekt zurückzuführen sind.

Bevor die Banden der drei Spektren einander zugeordnet werden, soll explizit auf das KBr-Bulkspektrum in Abbildung 5.2 eingegangen werden. Dieses zeigt in den Bereichen um 800 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} Verzerrungen im Spektrum, welche in Abbildung 5.3 hervorgehoben wurden.

Bei beiden Absorptionsbanden ist auf einer Seite eine Flanke mit sehr steilem Verlauf zu erkennen, während die andere Seite flach abfällt. Diese Beobachtung

lässt sich auf den *Christiansen Effekt* zurückführen, welcher bei der Herstellung von KBr-Presslingen beachtet werden muss [29]. Die Molekülkristalle haben eine bestimmte Korngröße mit entsprechendem Brechungsindex, ebenso wie das KBr. Stimmen beide Brechungsindizes überein, so kann dies zur Verzerrung von Absorptionsbanden oder ganzen Bereichen im Spektrum führen. Die Ursache hierfür ist eine Anomalie in der Dispersionsrelation. Bei bestimmten Wellenlängen λ_{Chr} wechselwirkt die Dispersionskurve von Molekül und KBr miteinander, wodurch es zu einer größeren Durchlässigkeit für elektromagnetischer Strahlung kommt. Der entstehende Hochpunkt wird *Christiansen Peak* genannt. Diese Wechselwirkung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt die Dispersionskurve des Materials und die gestrichelte Linie die des Einbettungsmaterials. Zeigen die Dispersionskurven zwei Schnittpunkte, kommt es zu zwei Christiansen-Peaks, was um die Absorptionsbande bei 767 cm^{-1} zu erkennen ist [29, 37].

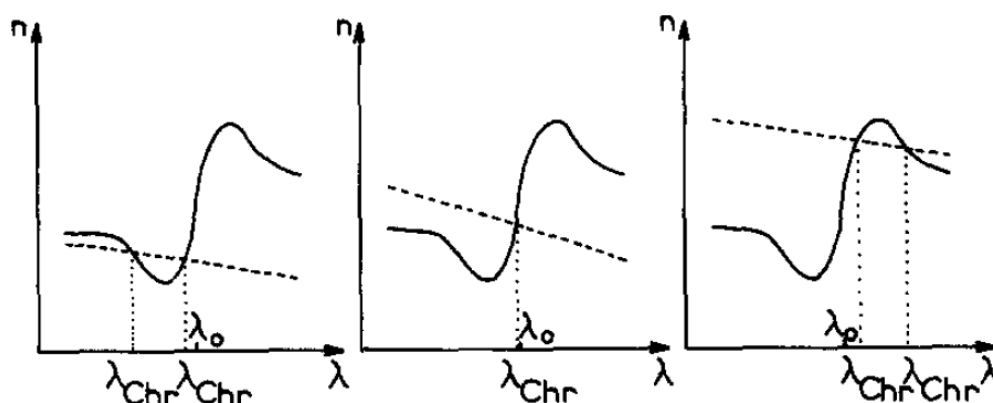


Abbildung 5.4: Wechselwirkung der Dispersionsrelationen des KBr-Einbettungsmaterials und des Moleküls. Die durchgezogene Linie beschreibt die Dispersionsrelation eines organischen Moleküls, die gestrichelte die des KBr. Der Schnittpunkt beider Funktionen veranschaulicht die Wechselwirkung beider, wodurch es zur Ausbildung eines Christiansen-Peaks kommt. Findet die Wechselwirkung der Dispersionsrelation an zwei Stellen statt, so sind zwei Christiansen-Peaks im Spektrum erkennbar. Entnommen aus [37]

Die Auswirkungen dieses Effekts auf das KBr-Spektrum äußern sich hauptsächlich in einer Verfälschung der Basislinie, sodass quantitative Aussagen mithilfe

dieses Spektrums erschwert werden. Der Christiansen-Effekt kann die Position der Absorptionsbanden vor allem im Fall von breiten Banden beeinflussen. In [37] wurde eine Absorptionsbande einer Hydroxylgruppe in Talk untersucht. Wurde als Grundmaterial KBr verwendet, so wurde trotz des auftretenden Effekts für eine schmale Bande bei 3678 cm^{-1} keine Verschiebung der Position der Absorptionsbande festgestellt. Da es sich bei der Absorptionsbande bei 767 cm^{-1} im KBr-Spektrum um eine schmale Bande handelt kann somit von einer geringen Beeinflussung der Position ausgegangen werden. Die folgende Bandenzuordnung muss in der Position der Bande bei 1108 cm^{-1} als Konsequenz ihrer Breite quantitativ unter Vorbehalt gesehen werden, eine qualitative Aussage ist dennoch möglich.

Um diesen Effekt zu vermeiden muss die Mahlzeit des KBr mit Molekül an dessen Korngrößen angepasst werden. In dieser Arbeit wurden beide KBr-Messungen für das Chinoxalin und das Plattform-Molekül unter gleichen Bedingungen über dieselbe Zeitspanne gemahlen, wobei das KBr-Massenspektrum des Plattform-Moleküls diesen Effekt nicht aufweist. Dies lässt darauf schließen, dass die Kristalle des Chinoxalins größer sind und folglich länger hätten gemahlen werden müssen.

Für die Bandenzuordnung im Spektrum des isotrop verteilten Moleküls (Bulkspektrum) wurde das Absorptionsspektrum des Chinoxalin mit der Schutzgruppe simuliert. Das simulierte und gemessene Bulkspektrum sind in Abbildung 5.2 zusammen mit den IR-Messungen der Monolage dargestellt.

Ein erster Vergleich von Simulation und KBr-Spektrum zeigt, dass alle charakteristischen Absorptionsbanden einander zugeordnet werden konnten. Dabei ist die Position der Banden in der KBr-Messung gegenüber der theoretischen Berechnung hin zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Durch die Form und die relative Position der Banden untereinander konnten diese jedoch gut zugeordnet werden.

Ein Vergleich der gemessenen Absorptionsspektren der SAM zeigt keine Abweichung der Position der Schwingungsbanden zwischen der Probe mit 10 min Einlegzeit und jener mit 24 h Einlegzeit. Somit ist die in Tabelle 5.1 folgende Bandenzuordnung repräsentativ für beide Messungen. Die Gegenüberstellung von KBr-Bulkspektrum und den IRRAS-Messungen zeigt, dass die Positionen der Absorptionsbanden für beide Spektren kaum voneinander abweichen. In Tabelle 5.1 kann dies quantitativ nachvollzogen werden. Außerdem sind die Banden mit dazuge-

hörigen Wellenzahlen und der Art der entsprechenden Schwingung dargestellt.

Tabelle 5.1: Übersicht und Beschreibung der Schwingungsmoden des Chinoxalins. Die aufgezeigten Schwingungen sind in allen drei Spektren vorfindbar. Die Position der Bande 2 für das KBr-Spektrum ist aufgrund des Christiansen Effekts unter Vorbehalt zu sehen.

#	Simulation [cm ⁻¹]	Schwingung in der Simulation	KBr [cm ⁻¹]	IRRAS [cm ⁻¹]
1	784	$\delta(\text{C-H})$	767	755
2	1131	$\nu(\text{Phenyl})$	1108	1107
3	1200	$\nu(\text{Phenyl})$	1059	1061
4	1284	$\nu(\text{Phenyl})+\nu(\text{C-N})+\delta(\text{C-H})$	1240	1242
5	1592	$\nu(\text{Phenyl})$	1554	1550

Im direkten Vergleich der IRRA-Spektren für die zwei verschiedenen Einlegzeiten sind Unterschiede zu erwähnen. An den Absorptionen bei 755 und 1107 cm⁻¹ ist eine Zunahme der Bandenintensität mit zunehmender Einlegzeit besonders gut erkennbar. Dies lässt auf eine Zunahme der Molekülbedeckung auf dem Goldsubstrat schließen. Zudem wird die Schwingungsbande 4 schmaler, was auf eine erhöhte Ordnung innerhalb der SAM deuten kann [38].

Die Schwingungsbande 6 konnte der C=O Doppelschwingung der Schutzgruppe zugeordnet werden [31]. Wie in der Probenherstellung in Kapitel 4.2.2 beschrieben besitzt das Molekül zu Beginn eine Schutzgruppe, die mithilfe einer Spaltungsreaktion vom Molekül abgetrennt werden soll. Da diese Absorptionsbande in keinem der beiden IRRA-Spektren erkennbar ist, deutet das auf eine erfolgreiche Entschützung hin. Weitere hauptsächlich von der Schutzgruppe erzeugte Schwingungen sind die Schwingungen bei 958 cm⁻¹, 1386 cm⁻¹ und bei 1476 cm⁻¹. In den gemessenen Spektren sind auch diese Banden nicht mehr zu sehen, sodass man auf eine erfolgreiche Entschützung des Moleküls schließen kann.

Zusammenfassend konnte im Vergleich der drei Spektren gezeigt werden, dass das Chinoxalin als SAM auf der Oberfläche vorzufinden ist. Die Entschützung war aufgrund der in den Messungen fehlenden Absorptionsbanden der Schutzgruppe erfolgreich. Im folgenden soll die Orientierung der Monolage genauer untersucht

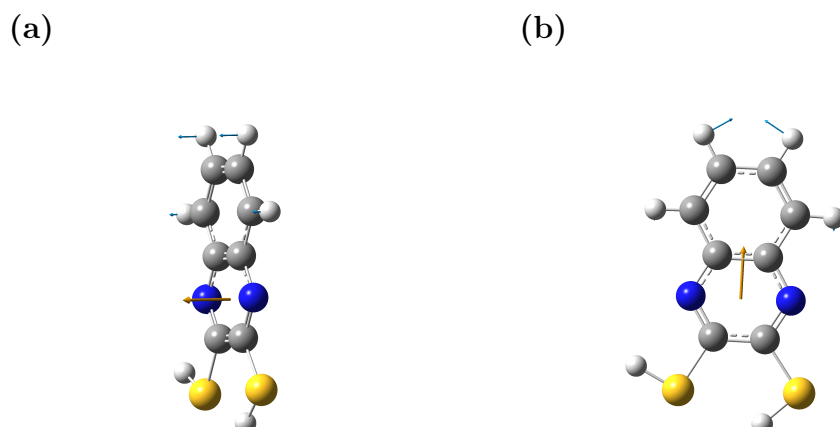


Abbildung 5.5: Standbild aus der Simulation, der zur Abschätzung des Neigungswinkel verwendeten Molekülschwingungen. Die Richtung des resultierenden Dipolmoments ist durch den orangenen Pfeil gekennzeichnet. **(a)** Molekülschwingung des Chinoxalin mit Thiolankergruppe mit Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene. **(b)** Molekülschwingung des Chinoxalin mit Thiolankergruppe mit Dipolmoment parallel zur Molekülebene.

werden.

5.1.2 Orientierung auf der Oberfläche

Mithilfe der simulierten Spektren konnte die Richtung der Dipoländerung jeder Schwingung bestimmt werden. Zur Orientierungsbestimmung werden wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben die Intensitätsverhältnisse der Absorbanzen einer Schwingung mit Dipolmoment orthogonal und einer Schwingung mit Dipolmoment parallel zur Molekülebene verglichen. Die Molekülschwingungen mit entsprechendem resultierendem Dipolmoment werden in Abbildung 5.5 gezeigt. Die Richtung des Dipolmoments ist mithilfe des orangenen Pfeils dargestellt. Wird von einem ideal senkrecht zur Oberfläche stehenden Molekül ausgegangen, so sollte aufgrund der Oberflächenauswahlregel die orthogonale Absorptionsbande verschwinden und jene mit parallelem Dipolmoment verstärkt werden.

Abbildung 5.6 zeigt noch einmal die Übersicht der drei bereits diskutierten Spektren des Chinoxalins. Hierbei wurde die Schwingung mit Dipolmoment orthogonal

Tabelle 5.2: Bestimmung der Orientierung der Monolage des Chinoxalins auf Gold. Der Winkel θ gibt den Neigungswinkel bezüglich der Oberflächennormalen an.

Einlegzeit	θ mit KBr[°]	Fehler $\Delta\theta$ KBr[°]
10 min	31	4
24 h	36	5

zur Molekülebene rot und jene mit Dipolmoment parallel zur Molekülebene blau hinterlegt. Zu beachten ist, dass auch im Bulkspektrum die Schutzgruppe keinen Einfluss auf die Molekülschwingung hat.

Zur Berechnung des Neigungswinkels θ der SAM wurden Banden 1 und 4 herangezogen. Bande 1 ist in Abbildung 5.6 rot hinterlegt, Bande 4 blau.

Im Falle der parallelen Bande hätte auch Bande 5 zur Neigungswinkelberechnung verwendet werden können. Bei näherer Betrachtung des Spektrums um den Wellenzahlenbereich von 1450 bis etwa 1700 cm^{-1} herum, fallen jedoch die Wasserabsorptionsbanden auf, die auf gasförmiges Wasser in der Probenkammer zurückzuführen sind [31]. Da es zu einer Überlagerung von Schwingungsbanden kommt, wurde Bande 5 für die Bestimmung der Orientierung ausgeschlossen.

Daraufhin wurden für das KBr-Spektrum und beide Messungen die Absorbanzen über $A = -\log\left(\frac{I_{\text{SAM}}}{I_0}\right)$ bestimmt. Um die Höhe der Absorbanz der jeweiligen Bande abschätzen zu können, wurde eine Basislinie an das Spektrum angelegt. Durch Variation der Basislinien kann ein Fehler in der Berechnung des Neigungswinkels $\Delta\theta$ abgeschätzt werden. In Tabelle 5.2 sind die mithilfe von Gleichung 2.22 berechneten Neigungswinkel für beide Einlegzeiten zu finden.

Im Fall von Bande 1 wurde trotz der Verzerrung durch den Christiansen Effekt versucht eine Basislinie anzulegen. Die Unsicherheit wurde entsprechend hoch angesetzt.

Der Neigungswinkel für die 24 h eingelegte Probe liegt bei $(36 \pm 5)^\circ$. Für die Probe, die 10min eingelegt wurde konnte eine Winkel von $(31 \pm 4)^\circ$ abgeschätzt werden. Somit lässt sich folgern, dass sich die Moleküle nach 24 h flacher auf der Oberfläche ausrichten. Hierbei muss allerdings die große Unsicherheit berücksichtigt werden. Der Neigungswinkel der 10 min eingelegten Probe liegt im Fehlerbereich der 24 h

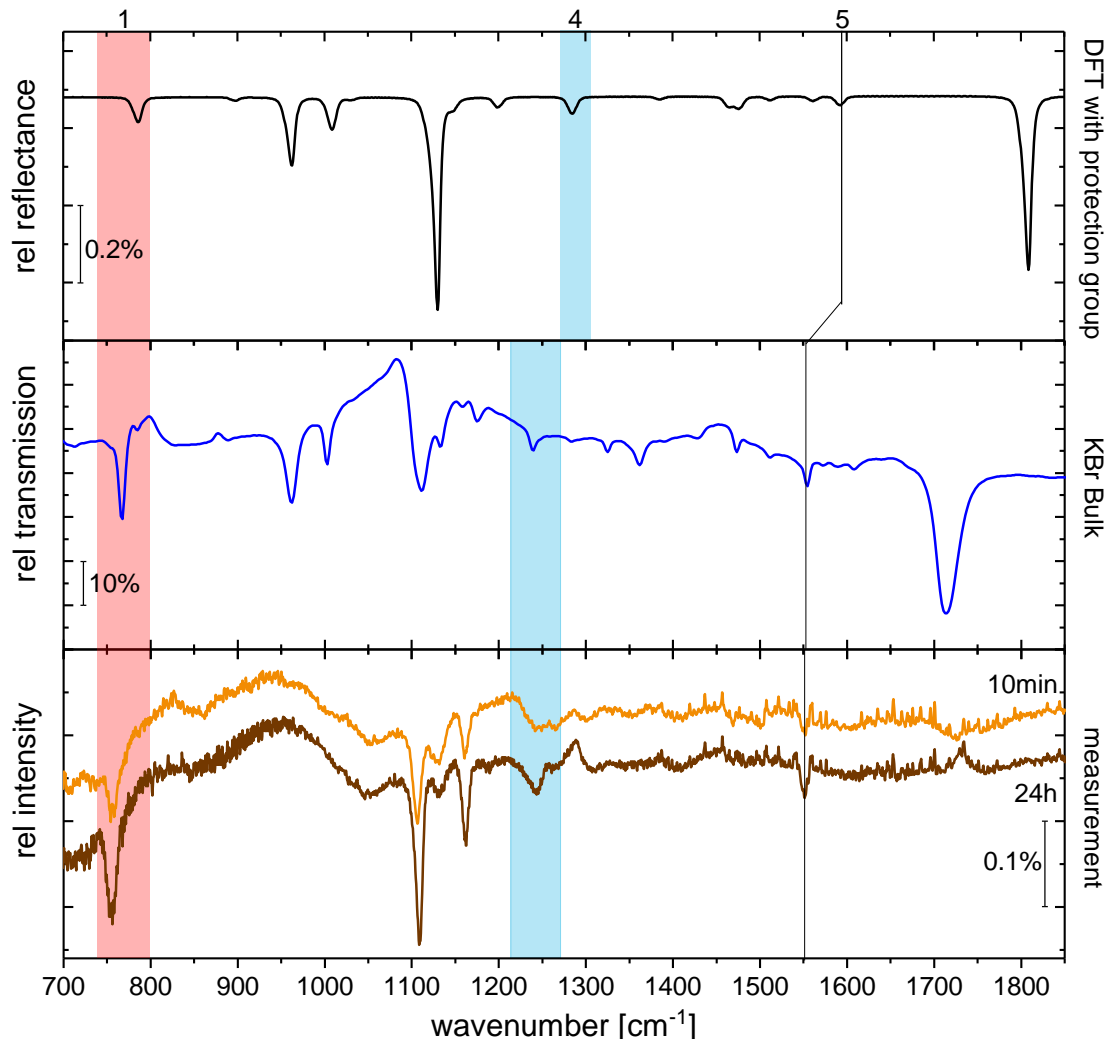


Abbildung 5.6: Übersicht über das mithilfe der DFT-Rechnung simulierte Absorptionsspektrum des Chinoxalin mit Schutzgruppe, der Transmissionsmessung eines KBr-Presslings und der IRRA-Spektren des Chinoxalin auf Gold für 10 min und 24 h Einlegzeit. Die Schwingungsbande mit Dipolmoment orthogonal zur Molekülebene sind rot hinterlegt, jene mit Dipolmoment parallel zur Molekülebene blau.

eingelegeten Probe, weshalb allein durch diese Messung keine endgültige Aussage über einen Unterschied in der Orientierung für verschiedene Einlegzeiten getroffen werden kann. Des Weiteren liegen beide ermittelten Winkel nahe dem Winkel, der sich im Fall einer unorientierten SAM aus den IRRA-Spektren folgern lässt. Dieser beträgt im Fall des Chinoxalins 26° . Um in einem solchen Fall Aussagen über die Orientierung treffen zu können müssen weiterführende Messungen durchgeführt werden.

Vergleich der Orientierung mit einer in der Literatur untersuchten SAM und mithilfe der nominellen Schichtdicke

Das Molekül 1,2-Benzendithiol ($C_6H_6S_2$) ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Es besteht aus einem Phenylring mit zwei Thiolbindungen an den unteren beiden C-Atomen des Ringes und ähnelt in seiner Struktur der des Chinoxalin-Dithiols. Zur Bestimmung der Bedeckung dieses Moleküls auf Gold wurde in [39] ein mit Gold bedeckter Quarzkristall in einer 1-Molaren 1,2-Benzendithiol-Lösung eingelegt und die Massenzunahme gemessen. Nachdem Sättigung eintrat, konnte die Anzahl der auf der Oberfläche befindlichen Moleküle berechnet werden, die in guter Übereinstimmung zu theoretischen Annahmen über die Bedeckung stand. Somit konnte von einer vollständigen Bedeckung ausgegangen werden [39]. Desweiteren wurden Ellipsometriemessungen zur Bestimmung der Schichtdicke und IRRAS-Messungen zur Abschätzung der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse der Orientierungsbestimmung sollen im weiteren Verlauf mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen verglichen werden.

Das in [39] mithilfe von IRRAS untersuchte Molekül zeigte einen Neigungswinkel θ von 51° zur Oberflächennormalen. In Analogie zu dieser Arbeit wurde die Winkelabschätzung mithilfe von Gleichung 2.22 in Kapitel 2.4.1 durchgeführt, allerdings unter Vernachlässigung des Faktor $\frac{1}{2}$. Dieser Faktor muss aufgrund der Dithiolatbindung des Moleküls an das Gold und des daraus resultierenden Verlustes eines Freiheitsgrades berücksichtigt werden [13]. Wird der Neigungswinkel ein weiteres Mal unter Berücksichtigung dieses Faktors berechnet, so ergibt sich ein Neigungswinkel von $\theta = 37^\circ$, welcher in guter Übereinstimmung mit den mithilfe der IRRAS-Messungen abgeschätzten Neigungswinkel des Chinoxalins von $(36 \pm 5)^\circ$

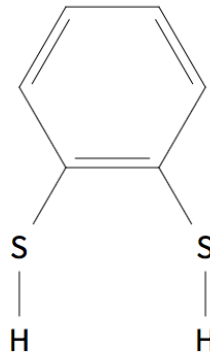


Abbildung 5.7: Strukturformel des 1,2-Benzendithiol

Tabelle 5.3: Die mithilfe der XPS über die Dämpfung der Au4f Emissionslinie ermittelte nominelle Schichtdicke. Hierbei wird von einer vollständigen Bedeckung ausgegangen.

Einlegzeit	Schichtdicke d [Å]
10 min	3,4
24 h	3,9

für die 24 h Einlegzeit und $(31 \pm 4)^\circ$ für die 10 min in SAM-Lösung befindlichen Probe steht.

Die nominelle Schichtdicke, die über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt werden kann, kann Aufschluss über die Bedeckung des Chinoxalins auf dem Gold geben. Hierfür eignet sich die 4f Emissionslinie des Goldes. Dazu wird das Verhältnis der Intensitäten der Gold 4f Emissionslinien des mit SAM bedeckten Substrats $I_{\text{Gold+SAM}}$ und der des reinen Goldes I_{Gold} gebildet (siehe Abbildung 5.8). Über die Dämpfung des Signals ergeben sich dann für die beiden Proben mit verschiedenen Einlegzeiten in Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Elektronen und des Winkels zwischen Analysator und Probenoberfläche die in Tabelle 5.3 befindlichen Schichtdicken.

Unter der Annahme einer vollständigen Bedeckung kam die XPS für die 10 min und 24 h Einlegzeit zu einer nominellen Schichtdicke von 3,4 Å bzw. 3,9 Å.

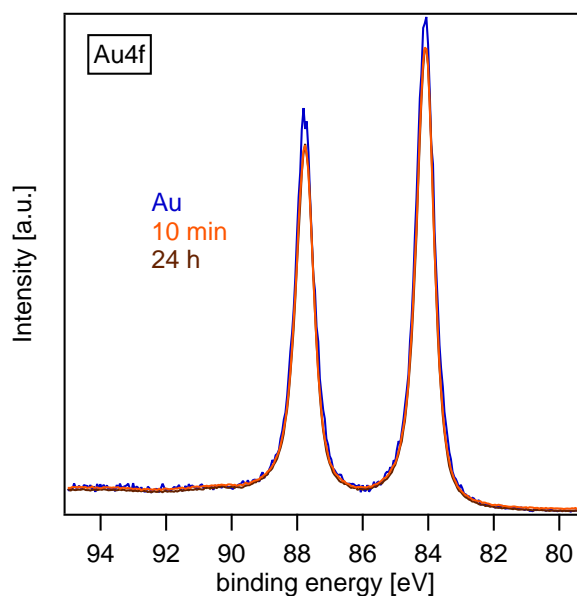


Abbildung 5.8: Mit XPS gemessene Intensität der Gold 4f Emissionslinie ohne und mit SAM. Durch die SAM wird das Goldsignal gedämpft. Wieder sind beide SAM-Proben mit 10 min und 24 h Einlegzeit dargestellt.

Der Neigungswinkel θ kann mithilfe der gemessenen nominellen Schichtdicke d und der von Shuanying Ma⁴ und Wenlan Liu⁵ theoretisch berechneten Länge des auf Gold gebundenen Chinoxalins L von $\approx 8 \text{ \AA}$ über $\theta = \arccos(\frac{d}{L})$ bestimmt werden. Diese Herangehensweise führt zu einem theoretischen Neigungswinkel von $\theta = 61^\circ$ für die 24 h Einlegzeit und zu $\theta = 65^\circ$ für die 10 min eingelegte Probe. Dieser Winkel stellt jedoch einen maximalen Neigungswinkel dar, der im Falle einer vollständigen Bedeckung anzunehmen ist. Die signifikante Abweichung der über die IRRA-Spektren bestimmten Neigungswinkel von $(36 \pm 5)^\circ$ für die 24 h Einlegzeit und $(31 \pm 4)^\circ$ für die 10 min in SAM-Lösung befindliche Probe von den maximalen, über die nominelle Schichtdicke bestimmten Winkeln lässt sich darauf schließen, dass die hier untersuchten Proben nicht vollständig mit der SAM bedeckt sind.

⁴S.Ma, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

⁵W.Liu, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

5.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Neben den IRRAS-Messungen wurden für das Chinoxalin Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen von Maybritt Kühn⁶ und Patrick Reiser⁷ durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Proben zur gleichen Zeit, unter gleichen Bedingungen hergestellt und im Anschluss parallel zueinander gemessen. Durch ihre Oberflächensensitivität bietet die XPS die Möglichkeit, einen Überblick über alle auf der Oberfläche befindlichen Elemente und deren Bindungszustand zu bekommen.

Das Chinoxalin-Molekül besteht wie in Abbildung 5.1c zu erkennen hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen. Darüber hinaus bindet es mit zwei Schwefelatomen an das Gold und Stickstoff befindet sich im unteren Phenylring des Moleküls. Folglich sollten C1s und S2p Emissionslinien in den Spektren der beiden SAM-Proben, jedoch nicht in dem der Goldreferenz, zu erkennen sein.

Während die C1s Emissionslinie auf der Proben beider Einlegzeiten deutlich zu erkennen war, mussten im Fall der 2Sp und N1s Emissionslinien des Schwefels und des Stickstoffs detaillierte Spektren aufgenommen werden. Abbildung 5.9a zeigt eine detaillierte Aufnahme des Spektrums zwischen 396 eV und 404 eV. Im Spektrum der 10 min Probe ist die Emissionslinie des Stickstoffs kaum vom Rauschen der Messung zu unterscheiden. Der Vergleich mit der längere Zeit eingelegten Probe zeigt, dass die Intensität der Spektrallinie deutlich zunimmt. Dies spricht für eine Zunahme der auf der Goldoberfläche befindlichen Moleküle, was die Bandenzunahme in den IRRA-Spektren bereits zeigte.

In Abbildung 5.9b ist die S2p Emissionslinie dargestellt. Anhand der S2p Linie können aufgrund ihrer charakteristischen Duplettstruktur Rückschlüsse auf die Ordnung der Bindungen des Schwefels ans Gold und die Bedeckung der auf der Oberfläche befindlichen SAM-Schicht gezogen werden [40]. Auf beiden Proben ist die Emissionslinie gut sichtbar. Der Vergleich der Spektren der beiden Einlegzeiten zeigt wie auch die Emissionslinie des Stickstoffs zuvor eine Zunahme der Bedeckung mit längerer Einlegzeit.

⁶M.Kühn, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

⁷P.Reiser, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

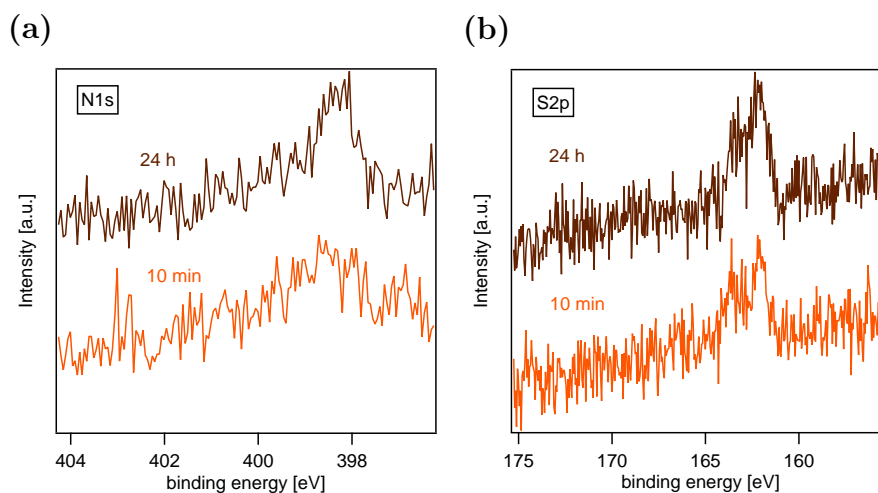


Abbildung 5.9: Detaillierte Ausschnitte des XPS-Übersichtsspektrums. **(a)** N1s Emissionslinie des Chinoxalins auf Gold gebunden. **(b)** 2p Emissionslinie des Chinoxalins auf Gold gebunden. Im Fall der 24 h Probe ist die Duplettstruktur des Schwefels gut zu erkennen.

Austrittsarbeit

Mithilfe von XPS-Messungen kann die Austrittsarbeit Φ_A , also die Energie, die zum Herauslösen eines Elektrons aus dem Fermi-niveau benötigt wird, bestimmt werden. Abbildung 5.10 zeigt die Sekundärelektronenkante E_{SEK} der Goldreferenz und der beiden SAM-Proben. Über $\Phi_A = h\nu - E_{\text{SEK}}$ kann dann die Austrittsarbeit bestimmt werden. Angeregt wurde mit Röntgenstrahlung einer Energie $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$.

Im Zuge der Untersuchung von selbstorganisierenden Monolagen ist nicht die absolute Austrittsarbeit der Probe von Interesse, sondern die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_A = \Phi_{A,\text{SAM}} - \Phi_{A,\text{Gold}}$ gegenüber dem Substrat.

Hierfür wurde zunächst die Austrittsarbeit des reinen Goldes mit $\Phi_{A,\text{Gold}} = 5,22 \text{ eV}$ bestimmt. In Tabelle 5.4 ist eine Übersicht der Austrittsarbeitsänderungen der SAM-Proben zu sehen.

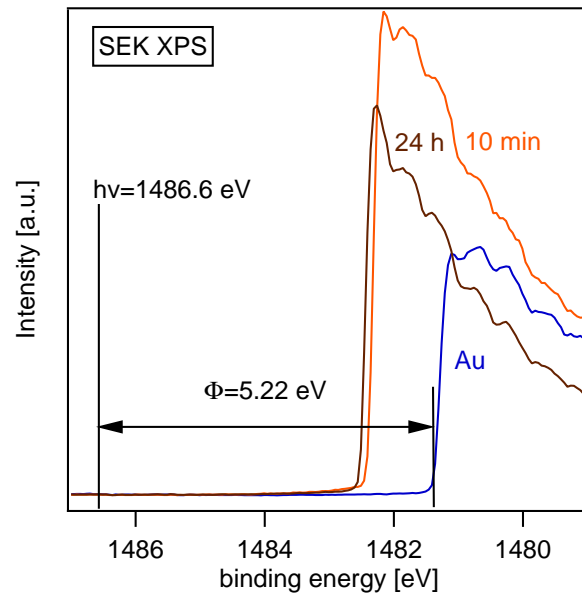


Abbildung 5.10: Sekundärelektronenkante der Goldreferenzprobe und der beiden SAM-Proben mit 10 min und 24 h Einlegzeit.

Tabelle 5.4: Mithilfe der XPS gemessene Austrittsarbeiten des Chinoxalins auf Gold.

Einlegzeit	Austrittsarbeit $\Phi_{A,SAM}[eV]$	Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{A,SAM}[eV]$
10 min	4,18	1,04
24 h	4,08	1,14

Die Austrittsarbeitsänderung nimmt mit zunehmender Einlegzeit zu. Dieses Ergebnis bestätigt die in Abschnitt 5.1.2 beschriebene geringere Bedeckung der nur 10 min eingelegten Probe.

5.2 Plattform-Molekül

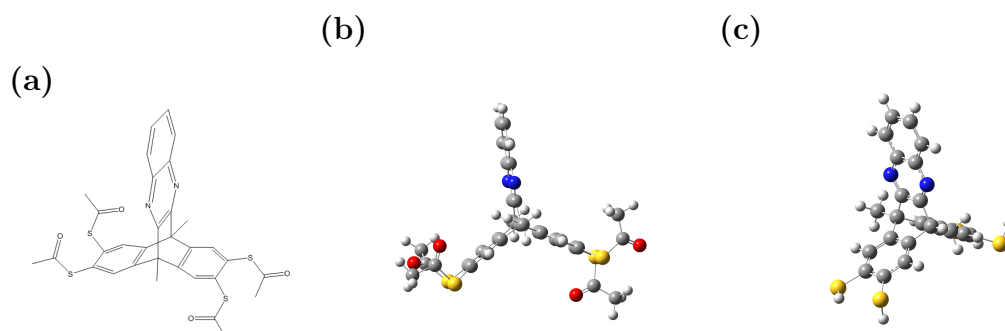


Abbildung 5.11: (a) Strukturformel des Plattform-Moleküls mit Thioacetat Ankergruppe. (b) Simuliertes Plattform-Molekül mit Thioacetat-Ankergruppe. (c) Simuliertes Plattform-Molekül nach der Entschüttung, mit Thiol-Ankergruppe.

Im zweiten Teil dieses Kapitels sollen die Ergebnisse der Untersuchungen des S,S',S'',S'''-((6s,11s)-6,11-Dimethyl-6,11-dihydro-6,11-[1,2]benzenobenzo[b]phenazin-8,9,16,17-tetrayl)tetraethanthioat (Plattform-Molekül) vorgestellt werden. Das Molekül ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Im Falle dieser SAM wurden die Einlegzeiten weiter variiert. Zunächst soll jedoch, wie im vorherigen Abschnitt, hauptsächlich auf die beiden Einlegzeiten 10 min und 24 h eingegangen werden. Auch hier wurden die Reflexionsmessungen zur besseren Vergleichbarkeit mit 600 Scans pro Probe und einer Auflösung von 1 cm^{-1} gemessen. Es wurde p-polarisiertem Licht unter einem Einfallswinkel von 75° verwendet. Das Spektrum eines Kaliumbromid-Presslings wurde in Transmission mit einem DTGS-Detektor, mit 200 Scans und einer Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen. Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse der Infrarot-Untersuchungen aufgezeigt werden. Im Anschluss werden die Erkenntnisse aus weiteren Messungen, darunter Kontaktwinkelmessungen und Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen dargelegt. Die Messungen mithilfe der XPS wurden von Maybritt Kühn⁸ und Patrick Reiser⁹ durchgeführt und aus-

⁸M.Kühn, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

⁹P.Reiser, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

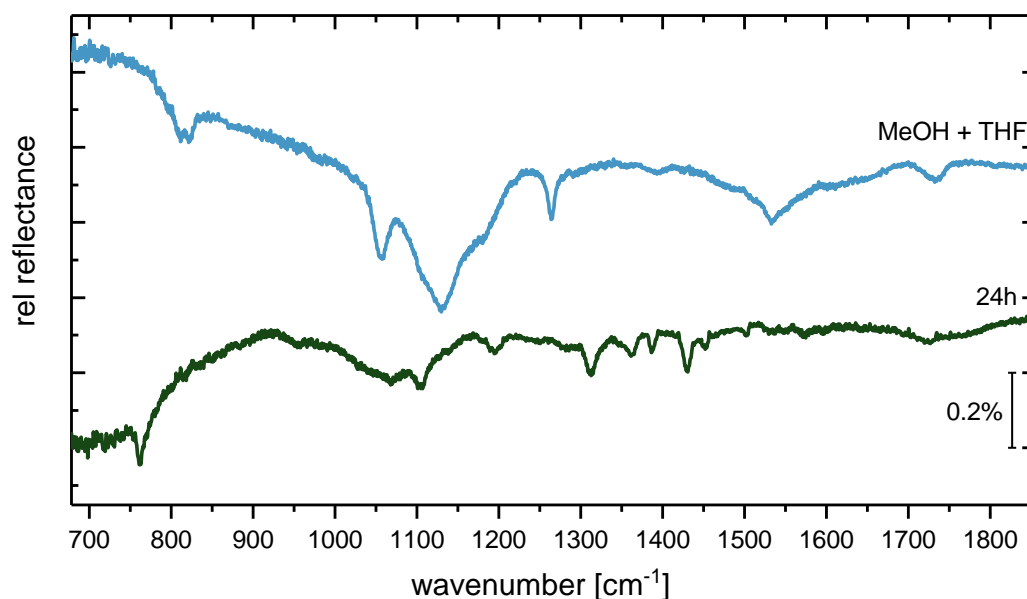


Abbildung 5.12: Gegenüberstellung des Absorptionsspektrums des Goldsubstrates, eingelegt in das Lösungsmittel (blau) und in die Moleküllösung (grün). Keine für das Lösungsmittel charakteristische Absorptionsbande ist im SAM-Spektrum noch zu erkennen.

gewertet, um daraufhin mit den Erkenntnissen aus den Infrarot-Messungen verglichen zu werden.

Darüber hinaus wurden weitere Messungen zur Untersuchung und Herstellungsoptimierung der SAM durchgeführt, welche im letzten Teil dieser Arbeit, in Kapitel 5.3 vorgestellt werden.

5.2.1 MIR-Messungen und Bandenzuordnung

Aufgrund der Komplexität des Plattform-Moleküls waren viele Absorptionsbanden mit entsprechenden Schwingungen zu erwarten. Um sicherzustellen, dass alle diese Banden wirklich dem Molekül zuzuordnen waren und nicht etwa den Lösungsmitteln der Moleküllösung, wurde zu Beginn das Spektrum einer Goldprobe gemessen, welche sich 24 h in entsprechendem Methanol-THF-Gemisch befand. Dieses Spektrum ist in Abbildung 5.12 in direkter Gegenüberstellung der 24 h in Moleküllösung befindlichen SAM-Probe zu sehen.

5 Ergebnisse

Ein direkter qualitativer Vergleich zeigt sofort, dass keine Rückstände des Lösungsmittels mehr auf der Oberfläche zu erkennen sind. Keine der für das reine Lösungsmittel charakteristischen Absorptionsbanden kann dem SAM-Spektrum zugeordnet werden. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass alle in den Messungen zu sehenden Absorptionsbanden von der auf der Oberfläche befindlichen SAM stammen.

Um die Banden der gemessenen Spektren der entsprechenden Schwingung zuzuordnen wurde vorgegangen wie zuvor beim Chinoxalin (siehe Kapitel 5.1). Das simulierte Reflexionsspektrum des Plattform-Moleküls mit Acetyl-Schutzgruppe wurde mit dem in Transmission gemessenen Spektrum eines Kaliumbromid(KBr)-Presslings des unorientierten Moleküls (Bulkspektrum) verglichen. Abbildung 5.13 bietet eine Übersicht über das simulierte Spektrum, das Bulkspektrum und die beiden Messungen mit 10 min und 24 h Einlegzeit in der Moleküllösung. Auch in diesem Fall zeigt der Vergleich von Simulation und KBr-Spektrum eine Verschiebung des Bulkspektrums hin zu kleineren Wellenzahlen gegenüber der Simulation. Trotzdem konnten alle charakteristischen Banden einander zugeordnet werden.

In Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse der Zuordnung zusammengefasst. Da die Position der Banden für beide Einlegzeiten nicht signifikant voneinander abweichen ist die Zuordnung für beide Messungen repräsentativ.

Bei der Bandenzuordnung des Plattform-Moleküls musste beachtet werden, dass einige Absorptionsbanden durch Überlagerung vieler im Spektrum nahe beieinander liegender Schwingungen erzeugt werden. Im Bulkspektrum sind diese Banden meist durch ihre breite Absorption zu erkennen. Wegen der vier Thioacetatgruppen ist der Anteil der von der Schutzgruppe erzeugten Schwingungen sehr groß. Schwingung 2 im Bulkspektrum zeigt den zuvor beschriebenen Fall. Die Absorptionsbande entsteht aus einer Überlagerung vieler Schwingungen im Wellenzahlenbereich zwischen 952 cm^{-1} und 982 cm^{-1} . Die Schutzgruppe schwingt hierbei mit und absorbiert den größten Anteil des ursprünglichen Infrarotlichts. Die Schwingung sollte nach erfolgreicher Entschützung im gemessenen Spektrum kaum noch zu sehen sein. Vergleicht man die Intensitäten von Schwingung 1 und 2 im Bulkspektrum, so zeigt sich, dass Absorptionsbande 1 schwächer ist als Bande 2. Ein

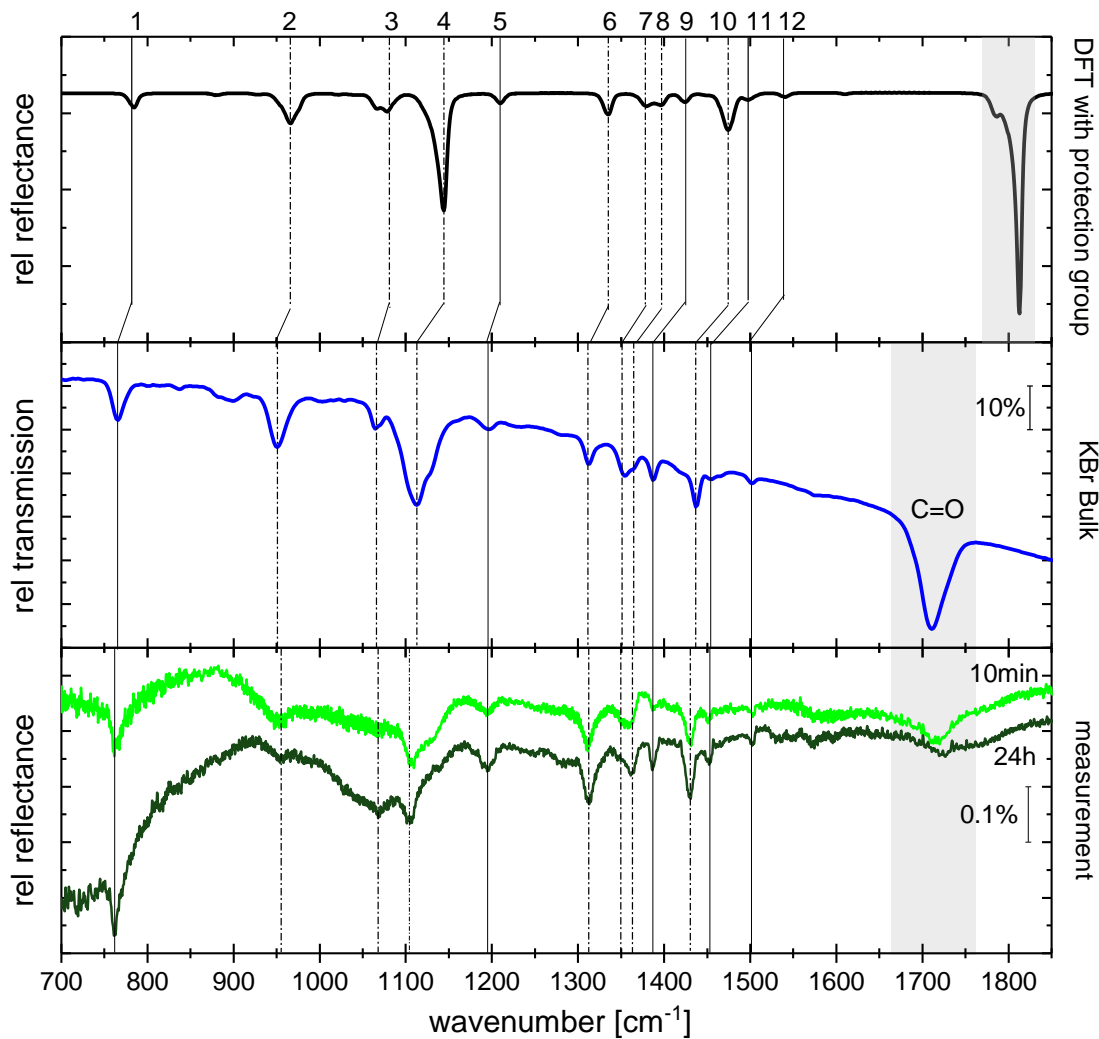


Abbildung 5.13: Übersicht der Schwingungen im Fingerabdruckbereich mit entsprechender Zuordnung von Simulation, Massenspektrum und Messung. Handelt es sich bei einer Schwingung um eine Überlagerung aus mehreren Molekülschwingungen, so wurde die Position und Art der Absorptionsbande anhand einer Schwingung mit möglichst geringem Anteil der Schutzgruppe abgeschätzt. Die durchgezogenen Linien zeigen Molekülschwingungen unabhängig von der Schutzgruppe. Die gestrichelten Linien deuten auf eine Schwingung mit Einfluss der Schutzgruppe.

Tabelle 5.5: Übersicht und Beschreibung der Schwingungsmoden des Plattform-Moleküls. Die aufgezeigten Schwingungen sind in allen Spektren vorfindbar. Stellt die Schwingung eine Überlagerung mehrerer Schwingungen dar, so wurde die Position und Art der Absorptionsbande anhand einer Schwingung mit möglichst geringem Anteil der Schutzgruppe abgeschätzt.

#	Simulation [cm ⁻¹]	Schwingung in der Simulation	KBr [cm ⁻¹]	IRRAS [cm ⁻¹]
1	784	$\delta(\text{C-H})$	765	762
2	964	$\delta(\text{C-H})+\delta(\text{C-H}_3)+\delta(\text{Schutzgruppe})$	950	955
3	1078	$\delta(\text{Phenyl})+\delta(\text{C-H}_3)$	1071	1065
4	1129	$\nu(\text{Phenyl})+\delta(\text{C-H}_3)+\nu(\text{Schutzgruppe})$	1112	1104
5	1209	$\nu(\text{Phenyl})$	1195	1195
6	1333	$\nu(\text{Phenyl})$	1313	1312
7	1377	$\nu(\text{Phenyl})+\delta(\text{C-H}_3)+\delta(\text{Schutzgruppe})$	1353	1348
8	1395	$\nu(\text{Phenyl})+\delta(\text{Schutzgruppe})$	1364	1362
9	1424	$\delta(\text{C-H}_3)$	1386	1386
10	1471	$\nu(\text{Phenyl})+\delta(\text{C-H}_3)+\nu(\text{Schutzgruppe})$	1436	1429
11	1497	$\nu(\text{Phenyl})+\delta(\text{C-H}_3)$	1454	1452
12	1539	$\nu(\text{Phenyl})$	1501	1500

Vergleich mit der Messung zeigt, dass die relative Intensität der Absorptionsbande gegenüber der im Bulkspektrum deutlich abgenommen hat. Die verbleibende Schwingung könnte auf den Anteil an Molekülschwingungen unabhängig von der Schutzgruppe zurückgeführt werden. Betrachtet man gleichzeitig jedoch die Absorptionsbande der C=O Schwingung bei 1725 cm^{-1} [31], so ist auch diese Bande in beiden Messungen im Vergleich zum Bulkspektrum schwächer geworden, aber trotz allem im Spektrum erkennbar. Bei einer vollständigen Entschützung sollte im Infrarotspektrum keine Absorptionsbande der C=O Schwingung mehr zu sehen sein. Das lässt darauf schließen, dass entweder noch immer Acetylgruppen an der Plattform gebunden sind, was auf eine unvollständige Entschützung hindeutet, oder, dass sich Acetylgruppen zwischen den SAM-Molekülen auf der Goldoberfläche angelagert haben. Genaueren Aufschluss darüber sollte daraufhin die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Kapitel 5.2.5) liefern.

Das Spektrum der 10 min in Lösung eingelegten Probe zeigt für beide Banden eine höhere Intensität als die 24 h Probe. Dies deutet zunächst darauf hin, dass der Prozess der Entschützung für die vier Thioacetate mehr als 10 min in Anspruch nimmt. Darüber hinaus können durch die Zunahme der Bedeckung auf der Oberfläche befindliche Schutzgruppenreste verdrängt werden.

Neben dem Vergleich der drei Spektren untereinander soll noch auf den direkten Vergleich der beiden durchgeführten Messungen für verschiedene Einlegzeiten eingegangen werden.

Im Allgemeinen nehmen die Intensitäten aller Banden von 10 min zu einer Einlegzeit von 24 h zu. Dies spricht wie im Fall des Chinoxalins für eine Zunahme der Bedeckung. Der direkte Vergleich der Absorptionsbande 4 für beide Messungen zeigt zudem ein Schmalwerden der Bande. Dies spricht für eine größere Ordnung innerhalb des Molekülfilms [38]. Um den Einfluss der Einlegzeiten genauer zu analysieren, werden im Folgenden die Relativspektren von verschiedenen Einlegzeiten betrachtet.

Relativspektren und weitere Einlegzeiten

Zur besseren Beobachtung und Verbesserung des Verständnisses des Entschützungsprozesses und der Anlagerung der Moleküle auf dem Goldsubstrat wurden für

das Plattform-Molekül neben der 10 min und 24 h Einlegzeit in der Moleküllösung Proben mit weiteren Einlegzeiten untersucht. Abbildung 5.14 zeigt eine Übersicht aller Infrarotspektren der entsprechenden Einlegzeiten im Bereich von 650 cm^{-1} bis 1850 cm^{-1} .

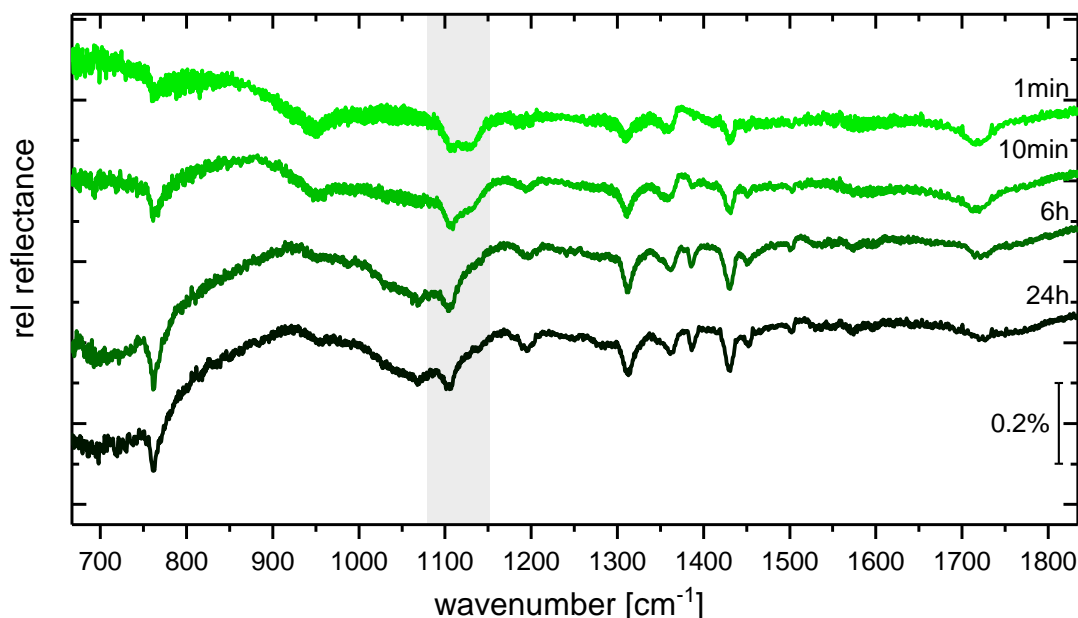


Abbildung 5.14: Übersicht über alle untersuchten Einlegzeiten des Plattform-Moleküls auf Gold. Die Einlegzeit nimmt mit dunkler werdender Farbe zu.

Zu den bereits gezeigten Spektren werden in Abbildung 5.14 zwei weitere Spektren von 1 min und 6 h Einlegzeit dargestellt. Ein erster Vergleich der Spektren in dieser Übersicht zeigt bereits bei der grau hinterlegten Absorptionsbande ein Schmälerwerden der Absorptionsbande. Im Allgemeinen scheinen die Intensitäten der Absorptionsbanden mit zunehmender Zeit in der Moleküllösung zuzunehmen. Vor allem die nur 1 min eingelegte Probe weist sehr schwache Absorptionsbanden auf. Darüber hinaus ist die Bande der C=O Schwingung stark erkennbar. Wie bereits im vorausgehenden Abschnitt diskutiert deutet dies auf eine unvollständige Entschützung hin.

Um die Intensitätsänderungen besser vergleichen zu können wurden für die Bereiche von 650 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} Relativspektren gebildet, welche in Abbildung 5.15 veranschaulicht sind. Dabei wurden die Ergeb-

nisse für die längere Einlegzeit durch die Ergebnisse für die kürzere Zeit geteilt, um so eine Intensitätszunahme mit der Zeit weiterhin als Bande mit negativem Ausschlag darzustellen. Zeigt das Relativspektrum einen positiven Ausschlag, so bedeutet das, dass die Intensität der Absorptionsbande mit zunehmender Zeit in Lösung abnimmt.

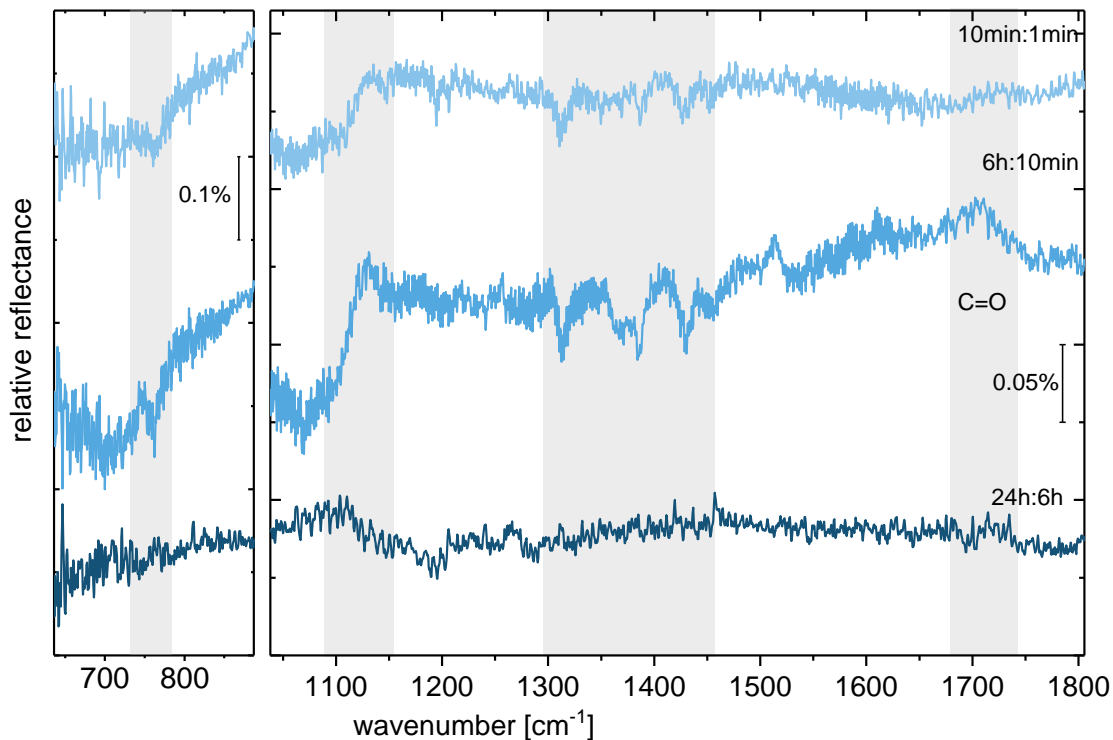


Abbildung 5.15: Relativspektren zu vorherigen Messungen. Es wurden die Ergebnisse für die längere Einlegzeit durch die Ergebnisse für die kürzere Zeit geteilt. So ist eine Zunahme der Bandenintensität auch als negative Absorptionsbande im Spektrum zu erkennen. Eine positive Bande deutet auf eine Abnahme der Bandenintensität mit längerer Einlegzeit hin.

Das Verhältnis der 1 min und 10 min eingelegten Proben zeigt bei allen Absorptionsbanden eine Zunahme der Intensität, was einer Zunahme der Bedeckung entspricht. Die schmälerwerdende Absorptionsbande bei 1100 cm^{-1} ist auch in diesem Spektrum gut anhand der positiven Absorptionsbande zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass bereits in den ersten 10 min die Ordnung des Molekülfilms steigt. Vergleicht man die Intensitäten der C=O Absorptionsbande, so ändert sich

5 Ergebnisse

diese nicht, was darauf hindeutet, dass anders als zuvor erwartet bereits 1 min nach Hinzugeben der Spaltungsreagenz eine Entschüttung der Plattform-Moleküle eintritt, die in den darauffolgenden 9 min jedoch nicht weiter fortschreitet.

Um den weiteren zeitlichen Verlauf der Entschüttung zu untersuchen wird das Relativspektrum der 10 min und 6 h berechnet. Dieses zeigt für die C=O Schwingung bei 1725 cm^{-1} eine positive Veränderung, was bedeutet, dass sich der Anteil der Thioacetatgruppen verringert hat. Alle weiteren Absorptionsbanden weisen darüber hinaus einen starken Intensitätszuwachs auf. Somit nimmt die Anzahl der an das Gold gebundenen Plattform-Moleküle weiter zu. Des Weiteren ist auch zwischen 10 min und 6 h eine weitere Verschmälerung von Bande 4 zu erkennen. Die positive Bande bei 1513 cm^{-1} ist auf einen Basislinieneffekt zurückzuführen und soll nicht weiter beachtet werden.

Das Relativspektrum der 6 h und 24 h Proben zeigt im Gegensatz zu vorherigen Spektren keine Veränderungen mehr. Die Schwankungen der Intensität sind in diesem Fall allein auf Unterschiede in der Basislinie zurückzuführen. Daraus lässt sich schließen, dass sich nach 6 h in der Moleküllösung keine weiteren Moleküle auf dem Gold binden. Dies zeigt, dass die Einlegzeit von 24 h auf ein viertel reduziert werden könnte um eine SAM zu erhalten.

5.2.2 Orientierung auf der Oberfläche

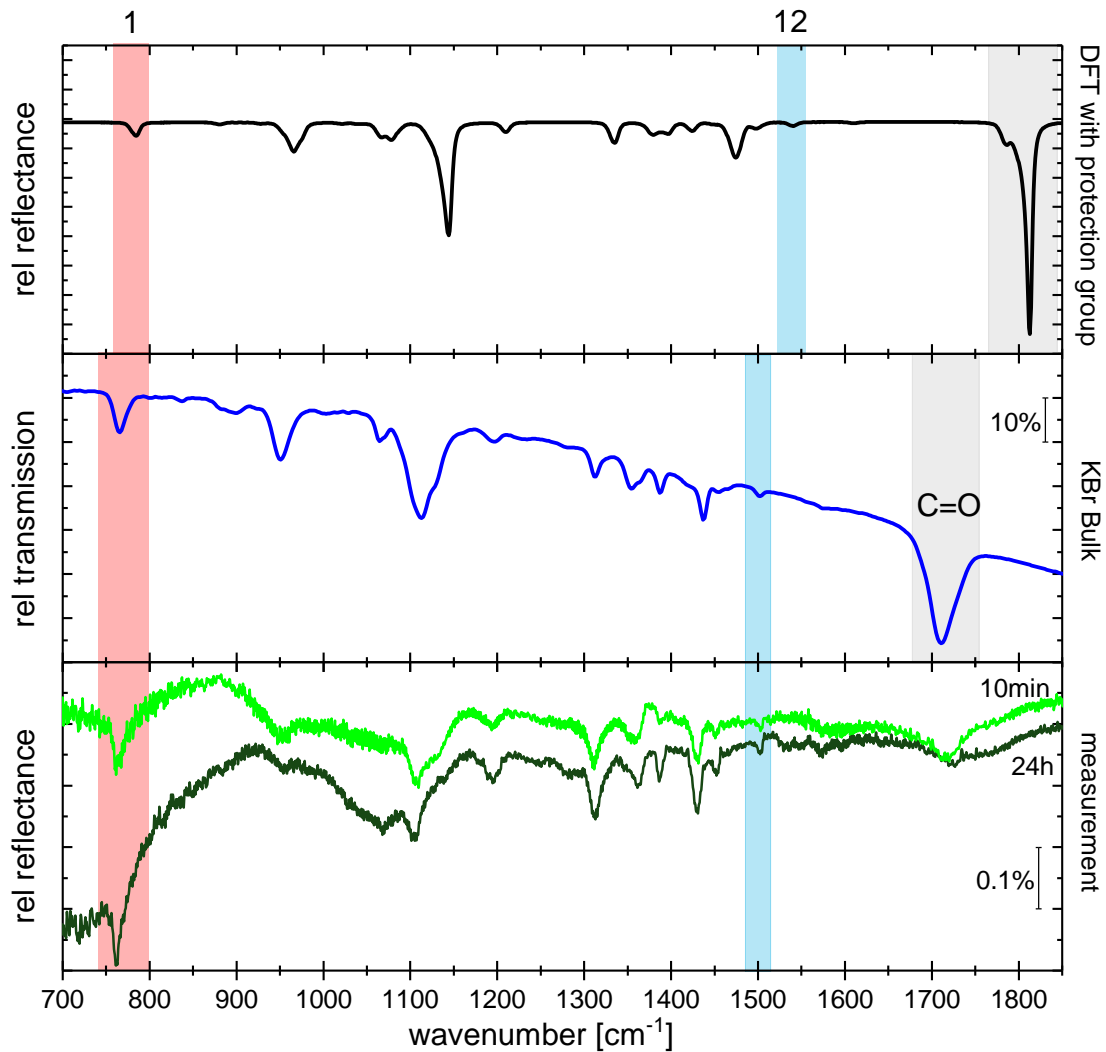


Abbildung 5.16: Übersicht über das mithilfe der DFT simulierte Absorptionsspektrum des Plattform-Moleküls mit Schutzgruppe, der KBr-Messung des isotrop verteilten Moleküls und der IRRA-Spektren der Plattform auf Gold für 10 min und 24 h Einlegzeit in Lösung. Die Schwingungsbande mit resultierendem Dipolmoment orthogonal zur Molekülebene sind rot hinterlegt, jene mit Dipolmoment parallel zur Molekülebene blau.

Für den besseren Vergleich mit den im Anschluss diskutierten Ergebnissen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Kapitel 5.2.5) werden die analog zum Chi-

5 Ergebnisse

noxalin berechneten Neigungswinkel des Plattformmoleküls nur für die 10 min und 24 h Einlegzeit diskutiert. Der Winkel, gemessen zur Oberflächennormalen, wurde mithilfe von Gleichung 2.22 in Kapitel 2.4.1 berechnet. Abbildung 5.16 zeigt die zur Berechnung verwendeten Absorptionsbanden. Die Bande mit Änderung des Dipols orthogonal zur Oberflächennormalen ist in rot, jene mit Dipolmoment parallel zur Oberflächennormalen blau hinterlegt.

Bande 12 stellt eine der wenigen Schwingungen mit parallelem Dipolmoment dar, die auch im Bulkspektrum unabhängig von der Schutzgruppe ist. Es ist eine Schwingung der oberen Phenylgruppen, dementsprechend weit vom Substrat entfernt, wodurch die Wechselwirkung mit dem Gold möglichst gering gehalten werden kann. Darüberhinaus ist die Schwingung isoliert von weiteren Schwingungen, was sicherstellt, dass sie aus keiner Überlagerung mehrerer Molekülschwingungen entsteht.

Die zur Berechnung benötigte Absorbanz wurde für beide Banden in beiden Spektren über $A = -\log\left(\frac{I_{SAM}}{I_0}\right)$ berechnet und mithilfe einer Basislinie abgeschätzt. Die hierbei entstandene Unsicherheit im Winkel ist auf die Variation der Position der Basislinie zurückzuführen.

Tabelle 5.6 zeigt die für beide Einlegzeiten berechneten Winkel. Dieser nimmt mit Zunahme der Einlegzeit ab, was zu der Beobachtung der zunehmenden Ordnung und Bedeckung der Monolage passt. Jedoch zeigt er anders als erwartet eine große Abweichung von der Oberflächennormalen. In den Spektren der IR-Messungen konnten Reste der Schutzgruppe festgestellt werden, die auf eine unvollständige Entschützung hinweisen. Der große Winkel bestätigt diese Beobachtung. So kann davon ausgegangen werden, dass die Plattform nicht mit allen vier Schwefelatomen eine Thiolatbindung mit dem Gold eingeht und Schutzgruppen erhalten bleiben. Die Plattform steht folglich nicht eben auf dem Substrat, sondern befindet sich in Schiefelage.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Berechnung des Neigungswinkels θ des Plattform-Moleküls zur Oberflächennormalen mithilfe eines KBr-Presslings, für 10 min und 24 h Einlegzeit.

Einlegzeit	θ mit KBr[°]	Fehler $\Delta\theta$ KBr[°]
10 min	38	2
24 h	34	2

Theoretische Berechnungen

Darüber hinaus wurden von Shuanying Ma¹⁰ und Wenlan Liu¹¹ theoretische Berechnungen bezüglich der Orientierung des Moleküls auf dem Gold durchgeführt. In Abbildung 5.17 ist das Plattform-Molekül, gebunden auf der Goldoberfläche zu sehen.

In beiden Abbildungen 5.17a und 5.17b ist zu erkennen, dass nur drei der vier Schwefelatome eine feste Thiolatbindung mit dem Gold eingehen. Das vierte Schwefelatom befindet sich in einem Zwischenzustand, in dem es an zwei Goldatome gleichzeitig bindet. Dies liegt an der Geometrie des Goldgitters und dem Abstand der Schwefelatome an der Plattform. Beide Größen stimmen nicht vollständig überein, sodass es zu keiner Bindung aller vier Schwefelatome an das Gold kommen kann. Dadurch führt die Plattform nicht zu einer perfekt orthogonalen Ausrichtung und es konnte ein theoretischer Neigungswinkel von $\approx 5^\circ$ festgestellt werden. Da der mithilfe der IRRAS-Messungen abgeschätzte Winkel stark von den theoretischen Berechnungen abweicht, wird die Vermutung der unvollständigen Bindung des Moleküls an das Gold bekräftigt.

¹⁰S.Ma, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

¹¹W.Liu, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

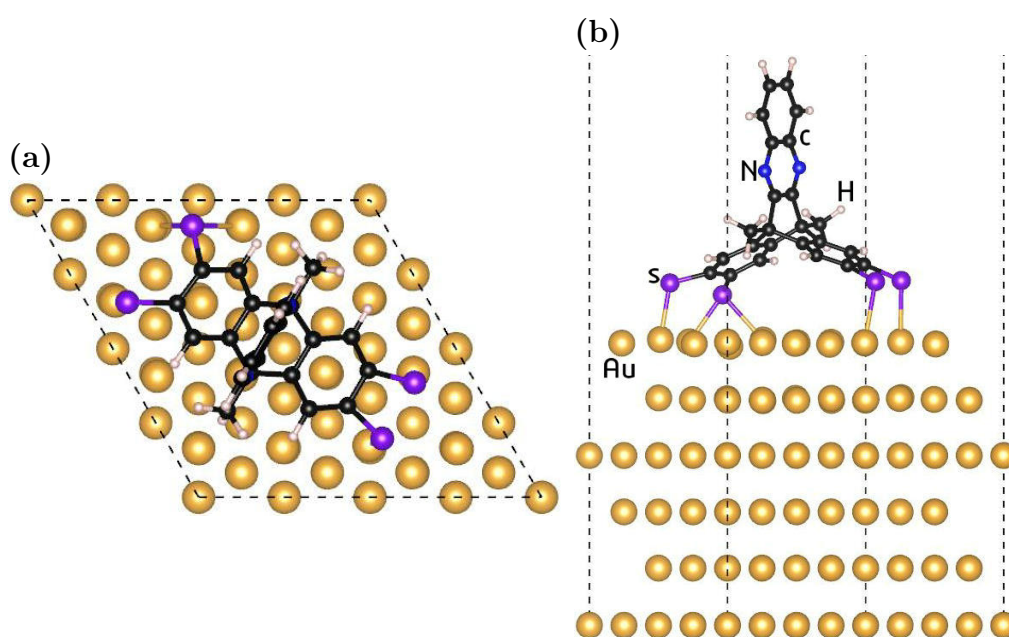


Abbildung 5.17: Theoretische Berechnungen zur Orientierung und zum Bindungszustand der Plattform auf einer (111)-Goldoberfläche. **(a)** Draufsicht auf die Plattform gebunden an Gold. **(b)** Seitensicht des Moleküls, gebunden auf Gold. Das vierte Schwefelatom bindet in einem Zwischenzustand zwischen zwei Goldatomen.

5.2.3 Vergleich ATR und KBr

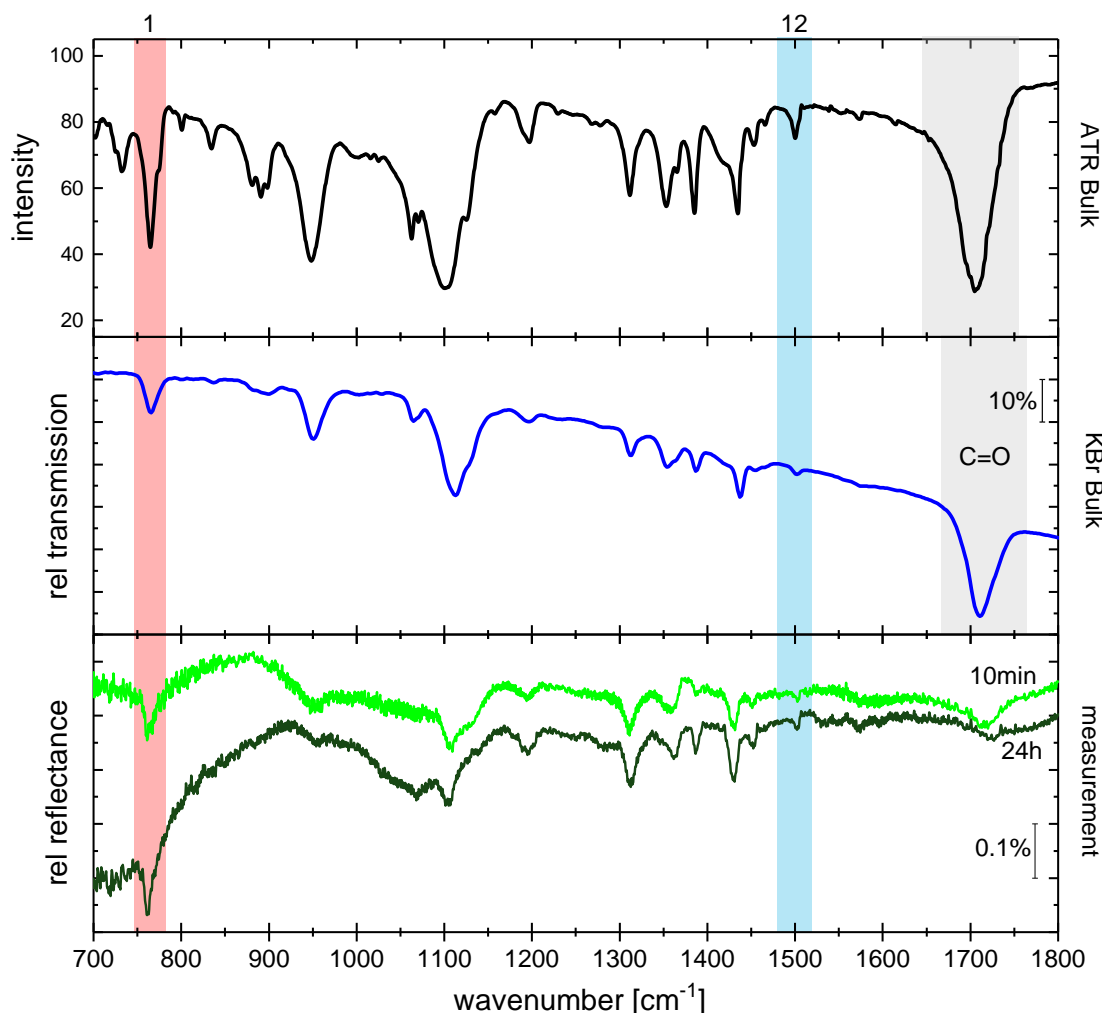


Abbildung 5.18: Übersicht über beide Spektren des unorientierten Plattform-Moleküls, gemessen mit ATR und in Transmission eines KBr-Presslings, und den beiden Messungen mit 10 min und 24 h Einlegzeit.

Die Transmissionsmessungen eines KBr-Presslings ist eine Möglichkeit ein Spektrum des unorientierten Moleküls zu erhalten. Eine weitere Messmethode ist die Abgeschwächte Totalreflexionsmessung (ATR). Die in dieser Arbeit gezeigten ATR-Bulksspektren wurden von Frank Simon Benneckendorf¹² an Organisch-Chemischen

¹²F.S.Benneckendorf, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Berechnung des Neigungswinkels θ des Plattform-Moleküls zur Oberflächennormalen mithilfe der ATR, für 10 min und 24 h Einlegzeit. Zum besseren Vergleich wurden zusätzlich die mithilfe des KBr-Presslings berechneten Ergebnisse der Neigungswinkel eingefügt.

Einlegzeit	θ mit KBr[°]	Fehler $\Delta\theta$ KBr[°]	θ mit ATR[°]	Fehler $\Delta\theta$ ATR[°]
10 min	38	2	45	2
24 h	34	2	41	2

Institut der Universität Heidelberg gemessen. Im Folgenden soll ein Vergleich zwischen beiden Spektren und deren Einfluss auf die quantitative Orientierungsbestimmung der Monolage gezeigt werden.

Das ATR-Spektrum ist zusammen mit dem KBr-Spektrum und beiden Messungen in Abbildung 5.18 dargestellt. Ein erster Vergleich der beiden Bulkspektren zeigt, dass alle markanten Absorptionsbanden in beiden Spektren vorhanden sind und in ihrer Position übereinstimmen. Ein Vergleich der Intensitäten der Absorptionsbanden zeigt aber auch, dass die Banden im ATR-Spektrum deutlich höhere Absorptionen aufzeigen. Besonders gut ist das für die C=O Schwingung bei 1725 cm^{-1} zu erkennen. Im ATR-Bulkspektrum zeigt sich eine Absorption von etwa 70%, während das KBr-Spektrum nur etwa 25% Absorption aufweist. Darüber hinaus sind im ATR-Spektrum viele sehr schwache Absorptionsbanden zu erkennen, die auch auf Messartefakte zurückzuführen sind.

Der Neigungswinkel θ wurde ein zweites Mal mithilfe des ATR-Bulkspektrums berechnet und in Tabelle 5.7 den mithilfe des KBr berechneten Winkeln gegenübergestellt.

Wie in Tabelle 5.7 ersichtlich, liegen die errechneten Winkel des ATR-Spektrums systematisch über denen des KBr-Spektrums. Für beide Einlegzeiten weichen die Winkel von KBr und ATR signifikant voneinander ab.

Wie in Kapitel 2.4.2 in den Theoretischen Grundlagen bereits angesprochen zeigen ATR-Spektren häufig eine Asymmetrie der Absorptionsbanden (siehe Abbildung 5.18), die aufgrund der anormalen Dispersion zustande kommt. Infolge dessen sind die relativen Intensitäten im ATR- und KBr-Bulkspektrum zwar noch ähnlich, aber nicht mehr identisch. Bei der Berechnung des Neigungswinkels werden eben

diese Bandenintensitäten miteinander verglichen, wodurch es zu Unterschieden des errechneten Winkels kommt [29]. Sowohl dieser Effekt als auch die gegen Luft gemessene Referenz im ATR-Spektrum stellen quantitative Analysen mithilfe eines in ATR gemessenen Bulkspektrums in Frage.

5.2.4 Kontaktwinkel

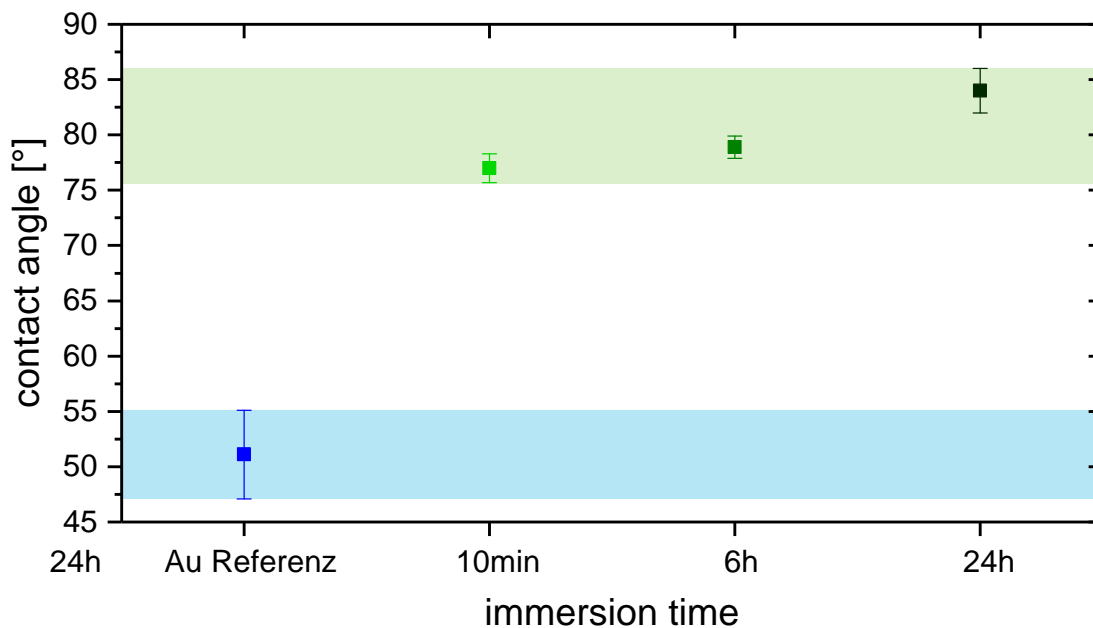


Abbildung 5.19: Übersicht über die Wasserkontaktwinkelmessungen der SAM-Proben mit verschiedenen Einlegzeiten. In blau ist der Kontaktwinkel der Goldreferenz zu erkennen. Die grünen Datenpunkte zeigen die Messungen der SAM-Proben.

Zusätzlich zu IR- und XPS-Messungen wurden für das Plattform-Molekül Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. SAMs haben die Eigenschaft die Oberflächenenergie gegenüber dem reinen Goldsubstrat zu verändern. Kontaktwinkelmessungen mit Wasser bieten eine schnelle Möglichkeit dies qualitativ zu beobachten. Eine Änderung der Oberflächenenergie bewirkt eine Änderung des Kontaktwinkels von Wasser auf der Probe.

Im Zuge dessen wurde zunächst der Kontaktwinkel des Goldsubstrates als Referenz gemessen. Es zeigte sich, dass dieser, wie in Abbildung 5.19 zu erkennen ist, bei

5 Ergebnisse

etwa 50° liegt.

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes erwähnt wurden für die Messungen des Plattform-Moleküls die Einlegzeiten und für jede Probe der Wasserkontaktwinkel gemessen. Wie in Abbildung 5.19 zu erkennen zeigen diese Messungen für alle Einlegzeiten einen gegenüber dem Gold um etwa 30° erhöhten Kontaktwinkel. Dieser liegt im Mittel bei etwa 80° .

Diese Messungen zeigen qualitativ, dass sich ein Adsorbat auf der Oberfläche befindet. Detaillierte Aussagen über die Art der auf der Oberfläche befindlichen Stoffen lassen sich jedoch nicht treffen. Um zu bestätigen, dass es sich bei diesem Adsorbat um die SAM-Moleküle handelt wurden zusätzlich photoelektronenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

5.2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die infrarotspektroskopisch untersuchen 10 min und 24 h in Lösung eingelegten Proben wurden zusätzlich mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) von Maybritt Kühn¹³ und Patrick Reiser¹⁴ untersucht. Dies sollte detaillierten Aufschluss über die auf der Oberfläche vorzufindenden Elemente geben.

In Abbildung 5.20 ist das Übersichtsspektrum über den gesamten untersuchen Energiebereich zu sehen.

¹³M.Kühn, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

¹⁴P.Reiser, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

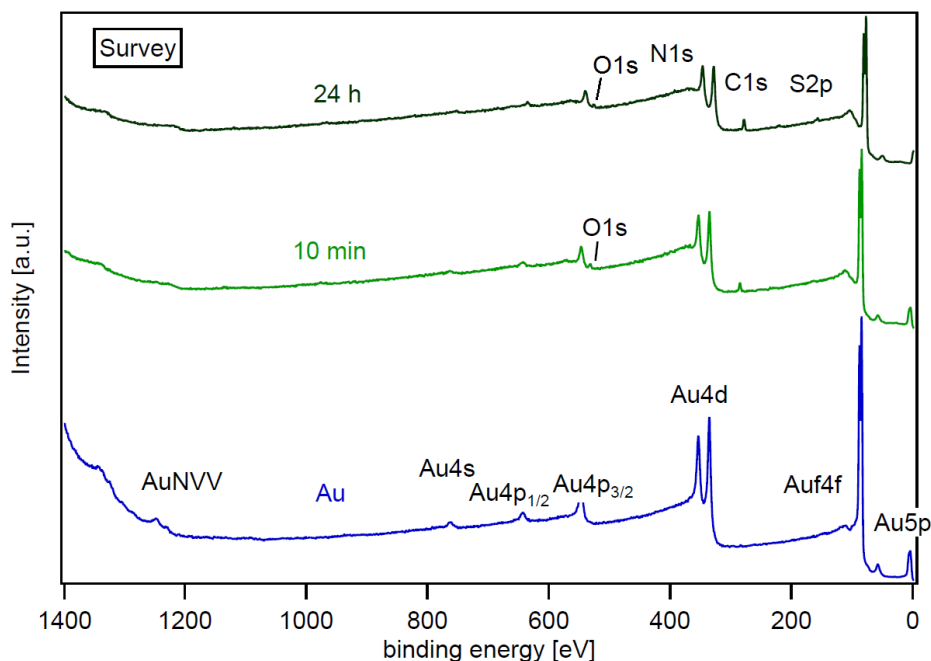


Abbildung 5.20: XP-Übersichtsspektrum des auf der Goldoberfläche befindlichen Plattform-Moleküls. Eine Goldreferenzmessung (blau) wird den SAM-Proben mit 10 min (hellgrün) und 24 h (dunkelgrün) Einlegzeit gegenübergestellt.

Da das Molekül aus Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Schwefel (S) besteht sollten eben diese Elemente Emissionslinien im Übersichtsspektrum (Abbildung 5.20) aufweisen. Die parallel dazu vermessene Goldreferenz im Gegensatz, sollte keines dieser Elemente zeigen. Die C1s Emissionslinie des Kohlenstoff ist für beide Proben gut zu erkennen, die S2p Emissionslinie des Schwefels nur im Spektrum der 24h Probe. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass sich auf der Goldoberfläche mehr Schwefel, folglich also auch mehr Moleküle befinden als auf dem Substrat der 10 min Probe. Detailliertere Messungen bestätigen eine Zunahme der Linienintensität sowohl für den Schwefel als auch für den Stickstoff bestätigen. Auf dem Gold ist keines der beiden Elemente zu sichtbar. Allerdings ist neben den zu erwartenden Emissionslinien auch die O1s Linie des Sauerstoffs erkennbar. Diese Messung bestätigt die von der Infrarotspektroskopie bereits lokalisierten Überreste der Schutzgruppe auf der Probe, welche auf eine unvollständige Entschützung hinweisen.

Austrittsarbeit

Ebenso wie für das Chinoxalin wurde die durch die Plattform verursachte Austrittsänderung $\Delta\Phi_A = \Phi_{\text{SAM}} - \Phi_{\text{Gold}}$ gegenüber dem reinen Gold mithilfe der XPS gemessen. Wieder wurde mit Röntgenstrahlung einer Energie von $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ angeregt.

Die Austrittsarbeit ergab für das Gold, berechnet mit $\Phi_A = h\nu - E_{\text{SEK}}$, mithilfe der in Abbildung 5.21 gemessenen Sekundärelektronenkante, einen Wert von $\Phi_{\text{A,Gold}} = 5,15 \text{ eV}$.

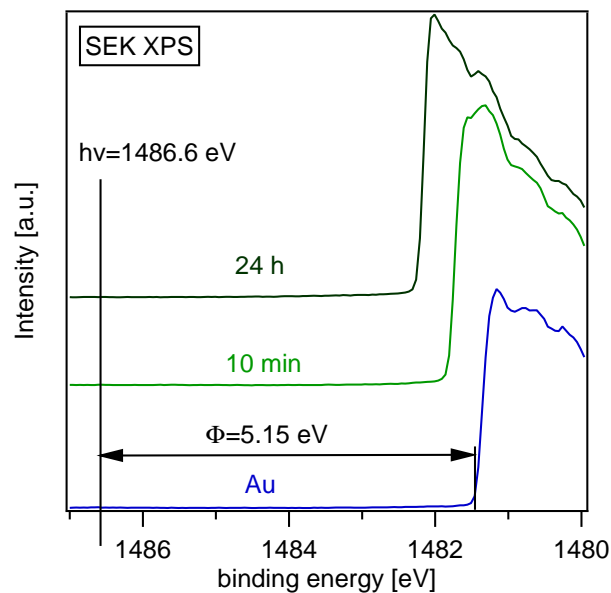


Abbildung 5.21: Sekundärelektronenkante der Goldreferenzprobe und der beiden SAM-Proben mit 10 min und 24 h Einlegzeit. Gemessen und ausgewertet von Maybritt Kühn¹⁵

Die Ergebnisse der Austrittsänderung gegenüber dem Goldsubstrat sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Mithilfe der XPS gemessene Austrittsarbeiten des Plattformmoleküls auf Gold.

Einlegzeit	Austrittsarbeit $\Phi_{A,SAM}[eV]$	Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{A,SAM}[eV]$
10 min	4,78	0,37
24 h	4,36	0,79

Die Austrittsarbeit des Goldes und die Änderung dieser, sobald die Plattform an das Gold bindet, wurden ebenfalls von Shuanying Ma¹⁶ und Wenlan Liu¹⁷ theoretisch berechnet. Die Austrittsarbeit des reinen Goldes beträgt demnach $\Phi_{A,Gold\ theo} = 5,16\ eV$. Dieser Wert passt sehr gut zu dem gemessenen Ergebnis von $5,15\ eV$. Mit dem SAM auf der Oberfläche konnte eine Austrittsarbeit von $\Phi_{A,SAM\ theo} = 4,31\ eV$ berechnet werden. Das bedeutet eine theoretische Austrittsarbeitsänderung $\Delta\Phi_{A,SAM,theo}$ von $0,85\ eV$.

Die gemessene Austrittsarbeit der 24 h Probe weicht lediglich um $0,05\ eV$ vom theoretischen Wert ab und passt daher sehr gut zu diesem. Für die 10 min Probe weichen die gemessenen und theoretischen Werte weiter voneinander ab. Die gemessene Austrittsarbeitsänderung von $\Delta\Phi_{A,SAM} = 0,37\ eV$ ist halb so groß wie der theoretisch zu erwartende. Dieses Ergebnis bestätigt jedoch die bereits diskutierten infrarotspektroskopischen Untersuchungen. Diese zeigten für die 10 min in Lösung eingelegte Probe eine geringere Bedeckung und einen geringeren Neigungswinkel gegenüber der 24 h eingelegten Probe, beides Faktoren, die die Austrittsarbeitsänderung beeinflussen.

¹⁶S.Ma, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

¹⁷W.Liu, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

5.3 Herstellungsoptimierung am InnovationLab und weitere Experimente

In diesem Teil der Arbeit soll auf einige Experimente zur Optimierung der SAM-Herstellung eingegangen werden. Darunter fällt der Einfluss der Qualität der Goldsubstrate, der Einfluss von Verunreinigungen, die während der Herstellung der SAM-Proben auftreten können, die Entfernung von Multilagen und der Einfluss von Wärme während der Prozessierung.

5.3.1 Einfluss der Goldsubstrate

Für die Herstellung der SAM-Proben wurden Goldsubstrate verwendet. Diese wurden durch thermisches Aufdampfen von Gold auf Silizium hergestellt. Um unerwünschte Adsorbate auf der frischen Goldoberfläche zu vermeiden sollten diese möglichst direkt nach dem Dampfen in die Moleküllösung eingelegt werden. Aus organisatorischen Gründen, wie zum Beispiel, dass immer nur zwei Proben gleichzeitig gemessen werden können, war dies jedoch des Öfteren nicht möglich, sodass sie erst am nächsten Tag eingelegt werden konnten. Diese Goldsubstrate wurden dann über Nacht in Stickstoffatmosphäre in der Handschuhbox gelagert.

Um sicherzustellen, dass dies keinen Einfluss auf das resultierende SAM-Spektrum hat, wurde das Infrarotspektrum zweier Proben gleicher Einlegzeit, aber mit unterschiedlich lang gelagertem Gold verglichen.

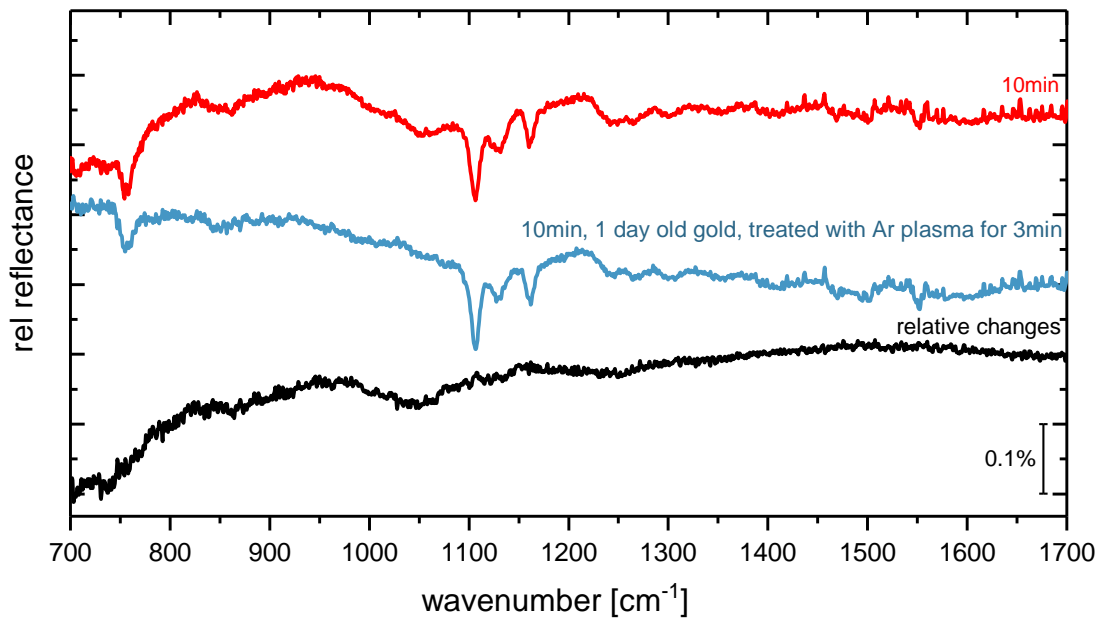


Abbildung 5.22: Vergleich zweier Absorptionsspektren der Plattform mit 10 min Einlegzeit. Das rote Spektrum zeigt die SAM auf frischem, direkt nach dem Dampfen eingelegtem Gold, in Fall des blauen Spektrums ist das aufgedampfte Gold einen Tag alt und wurde vor dem Einlegen 3min mit Argon-Plasma behandelt. Das schwarze Relativspektrum der beiden zeigt keinen Einfluss auf die SAM-Bildung.

Abbildung 5.22 zeigt die Infrarotspektren zweier 10 min eingelegter SAM-Proben im Fingerabdruckbereich. Das Goldsubstrat des roten Spektrums wurde direkt nach dem Dampfen eingelegt. Das Substrat des blauen Spektrums hingegen wurde einen Tag in der Handschuhbox gelagert und dann für 3 min mit Argon-Plasma behandelt und im Anschluss in die Moleküllösung gegeben. Um die beiden Proben besser vergleichen zu können wurde das Relativspektrum der beiden Messungen gebildet. Dieses ist in Abbildung 5.22 schwarz gekennzeichnet. Es zeigt eine 100%-Linie mit von den Basislinien stammenden Artefakten.

Mithilfe dieses Experimentes konnte somit sichergestellt werden, dass die Qualität von einem Tag alten, zuvor mit Argon-Plasma behandeltem Goldsubstraten vergleichbar mit der von frischem Gold ist und es zu keiner Beeinflussung der SAM-Bildung kommt.

5.3.2 Verunreinigungen

Bei den Kontaktwinkelmessungen der ersten am Organisch-Chemisches-Institut der Universität Heidelberg hergestellten SAM-Proben des Plattform-Moleküls zeigte sich bei einigen Proben überraschend ein um etwa 20° erhöhter Kontaktwinkel. In Abbildung 5.23 ist dieser orange gekennzeichnet. Zudem ist der Kontaktwinkel von einem sauberen Goldsubstrat (blau) und die Kontaktwinkel zu späterem Zeitpunkt vermessener SAM-Proben (grün) dargestellt.

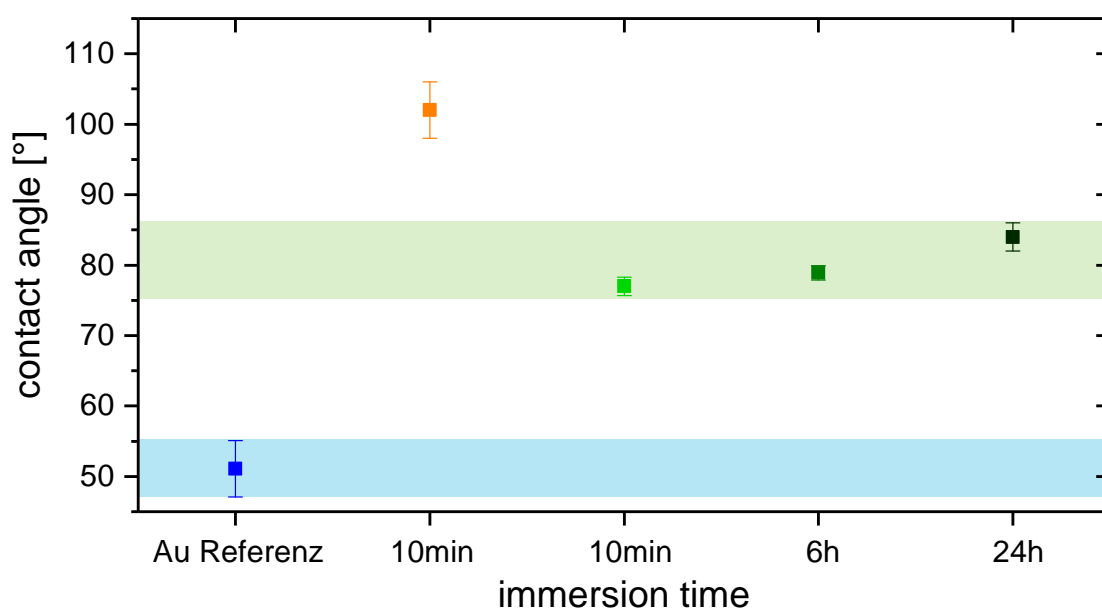


Abbildung 5.23: Übersicht der Kontaktwinkelmessungen. In blau ist der Kontaktwinkel der Goldreferenz zu erkennen. Die grünen Datenpunkte zeigen die Messungen der Plattform bei verschiedenen Einlegzeiten und in orange ist die verunreinigte Probe dargestellt. Sie zeigt einen um etwa 20° erhöhten Wasserkontaktwinkel gegenüber den sauberen Proben.

Wurde das entsprechende IRRA-Spektrum hinzugezogen, so zeigten sich drei starke Absorptionsbanden bei 810 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} und bei 1265 cm^{-1} . In Abbildung 5.24 sind diese grau hinterlegt.

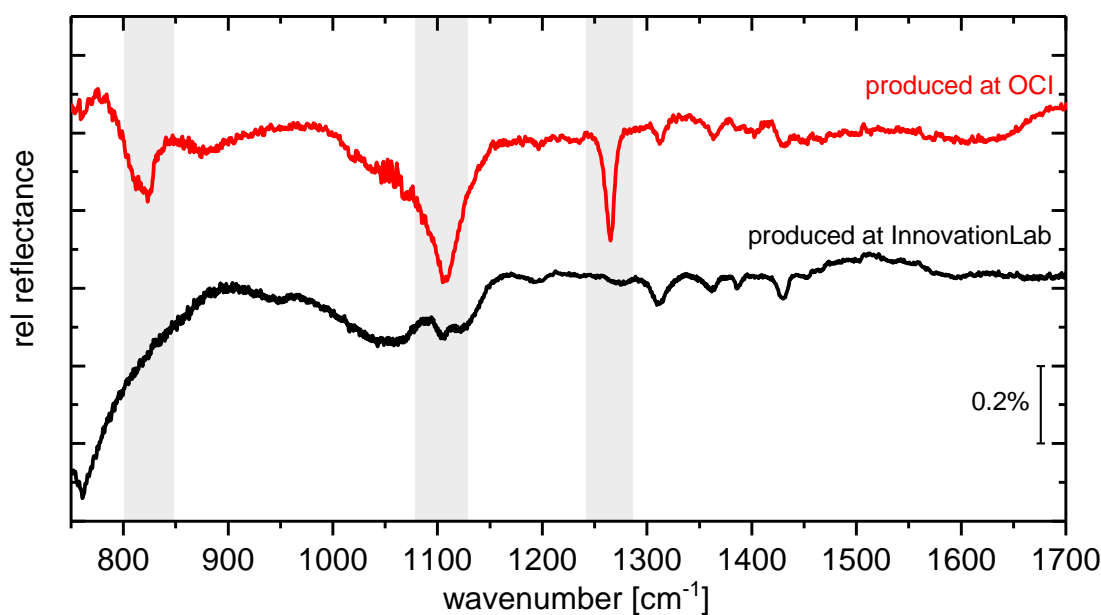


Abbildung 5.24: Zwei IRRA-Spektren des Plattform-Moleküls. Das rote Spektrum weist starke Absorptionsbanden bei 810 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} und bei 1265 cm^{-1} auf, die auf eine Verschmutzung zurückzuführen sind. Das schwarze Spektrum zeigt das zu erwartende Absorptionsspektrum des Plattform-Moleküls auf Gold.

Diese starken Absorptionsbanden können denen des auf Silizium basierenden Polymers Polymethylphenylsiloxan zugeordnet werden und können aus den während der Präparation verwendeten Plastik-Injektionspritzen [41] stammen. Wenn die während der Probenherstellung verwendeten Spritzen mit Lösungsmitteln, wie in diesem Fall Methanol und THF, aufgezogen werden und nicht sofort weiterverwendet werden, so können sich Substanzen aus dem Plastik lösen, die dann im Infrarotspektrum deutlich zu erkennen sind.

Um diese Verunreinigungen in den folgenden Messungen am Innovation Lab zu vermeiden, wurde darauf geachtet, Spritzen, die mit Lösungsmitteln in Kontakt waren, nur einmal und für eine möglichst kurze Zeitspanne zu verwenden (siehe Kapitel 4.2.2).

5.3.3 Multilagen

Bei der Messungen der Plattform zeigten sich Multilagen, wenn die Goldsubstrate nach Herausnehmen aus der Lösung nicht in Methanol und THF im Ultraschallbad behandelt.

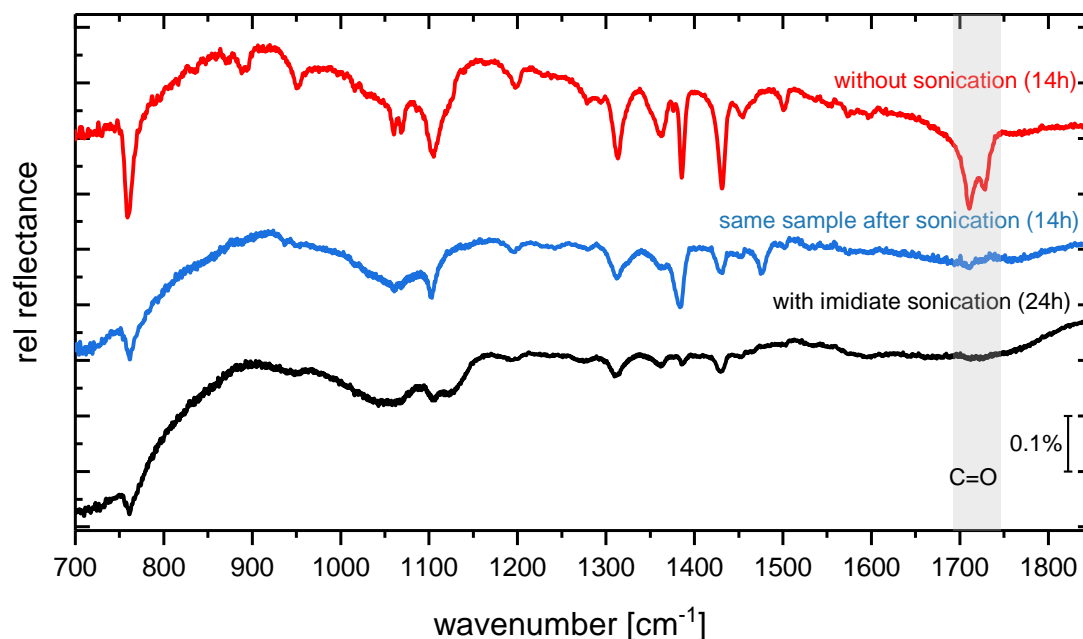


Abbildung 5.25: Das Spektrum zeigt den Einfluss von Multilagen. In rot, eine Probe ohne Ultraschallbehandlung, blau dieselbe Probe mit nachträglicher Ultraschallbehandlung und in schwarz eine weitere Probe mit sofortiger Ultraschallbehandlung in Methanol und THF.

In Abbildung 5.25 ist dies im roten Spektrum deutlich zu erkennen. Diese Probe wurde lediglich mit Methanol und THF abgespült. Sie weist sehr starke Absorptionsbanden auf. Auch die Absorptionsbande der C=O Schwingung bei 1725 cm^{-1} ist sehr stark ausgeprägt.

Nach der ersten Messung wurde selbige Probe für 1 min in Methanol und 2 min in THF im Ultraschallbad behandelt und erneut gemessen. Dieses Spektrum ist blau gekennzeichnet und zeigt, dass durch Behandlung im Ultraschallbad die Multilagen entfernt wurden. Zum einen ist die C=O Absorptionsbande im IR-Spektrum nicht mehr erkennbar, zum anderen wurde die Intensität aller Banden im Spektrum schwächer.

5.3 Herstellungsoptimierung am InnovationLab und weitere Experimente

Alle daraufhin hergestellten Proben wurden sofort nach Herausnehmen aus der Moleküllösung im Ultraschallbad behandelt, sodass bei diesen Proben von einer Monolage auf dem Goldsubstrat ausgegangen werden kann (siehe schwarzes Spektrum).

5.3.4 Wärme

Zuletzt soll der Einfluss von Wärme auf dem SAM-Bildungsprozess untersucht werden. Hierzu wurden zwei Proben des Plattformmoleküls mit jeweils 10 min Einlegzeit hergestellt. Eine der beiden Proben (in Abbildung 5.26 in schwarz gekennzeichnet) befand sich während der 10 min in der Moleküllösung auf der zuvor auf 50 °C vorgewärmten Heizplatte. Die in Abbildung 5.26 in grün zu erkennende Probe wurde bei Umgebungstemperatur hergestellt.

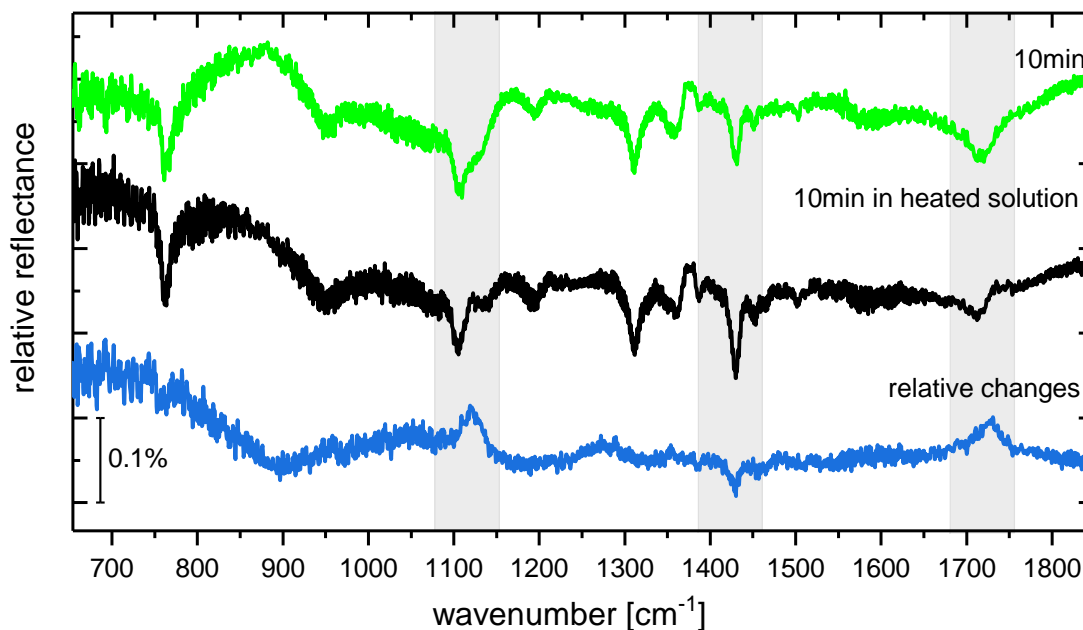


Abbildung 5.26: IRRRA-Spektren im Fingerabdruckbereich für zwei 10 min eingelegte SAM-Proben, wobei eine sich während der gesamten Zeit auf einer 50 °C erwärmten Heizplatte befand (schwarz).

Einen deutlichen Unterschied im Spektrum ist hauptsächlich an der grau hinterlegten Absorptionsbande bei 1104 cm^{-1} zu erkennen. Sie ist bei der Probe in erwärmter Moleküllösung schmaler. Das Relativspektrum, bei dem das Spektrum der

5 Ergebnisse

Probe in der 50° warmen Lösung durch jenes bei Raumtemperatur prozessierten Probe geteilt wurde, zeigt deutlich eine Abnahme der Molekülbandenintensität. Diese Absorptionsbande entsteht durch eine Überlagerung vieler Schwingungen, die auch von der Schutzgruppe kommen. Die zusätzliche Abnahme der Intensität der C=O Bande deutet darauf hin, dass beide Banden darauf hindeuten, dass die Wärmezufuhr zu einer Beschleunigung der Entschützung führt. Darüber hinaus fällt eine weitere Bande im Relativspektrum auf. Diese wurde durch die Erwärmung intensiviert. Diese Absorptionsbande stammt von einer Molekülschwingung mit Dipolmoment parallel zur Molekülebene, sollte aufgrund der Oberflächenauswahlregel also verstärkt werden. Dies spricht für eine Orientierung mit geringerem Neigungswinkel gegenüber der Oberflächennormalen. Um dies zu bestätigen wurde der Neigungswinkel θ auch für diese Probe berechnet. Es zeigt sich, dass dieser mit $(35 \pm 2)^\circ$ zwar innerhalb der Fehler mit dem Neigungswinkel der Probe ohne Hitzezufuhr von $(38 \pm 2)^\circ$ übereinstimmt, aber trotzdem eine Tendenz zur aufrechteren Ausrichtung zu erkennen ist.

Der Einfluss der Temperatur ist nach [4] vor allem in den ersten Minuten der SAM-Bildung zu beobachten. Eine erhöhte Temperatur kann die SAM-Bildung vereinfachen und die Anzahl an Defektstellen reduzieren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei selbstorganisierende Monolagen (SAMs) auf Gold infrarotspektroskopisch untersucht, welche in der organischen Elektronik durch Aufbringen an einer Grenzfläche eine Effizienzsteigerung von Bauteilen bewirken können. Um die Stabilität der Moleküle während der Lagerung und Probenherstellung zu garantieren, besitzen beide SAM-Moleküle zu Beginn eine Thioacetat-Ankergruppe. Die Acetyl-Schutzgruppe wird durch Zugabe einer Ammoniaklösung abgespalten, wodurch sich eine Thiol-Ankergruppe bildet. Beide SAM-Moleküle wurden auf Gold und aus Lösung präpariert. Um den Verlauf der Entschüttung des Moleküls und den Prozess der Anlagerung beobachten zu können wurden die Einlegzeiten der Goldsubstrate in der SAM-Lösung variiert, wobei für beide Moleküle zunächst von einer 10 min und einer 24 h eingelegten Probe ausgegangen wurde. Anschließend wurden darüber hinaus von Maybritt Kühn¹ und Patrick Reiser² Untersuchungen mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt.

Die SAM-Moleküle S,S'-(Chinoxalin-2,3-diyl) di-Ethan-Thioacetat (Chinoxalin) und S,S',S'',S'''-((6s,11s)-6,11-Dimethyl-6,11-dihydro-6,11-[1,2]benzeno-benzo[b]phenazin-8,9,16,17-tetrayl)tetraethanthioat (Plattform-Molekül) wurden von Frank Simon Benneckendorf³ synthetisiert. Letzteres solle aufgrund ihrer Geometrie eine orthogonale Ausrichtung des Moleküldipols garantieren. Die Unter-

¹M.Kühn, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

²P.Reiser, Institut für Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt und InnovationLab GmbH

³F.S.Benneckendorf, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

6 Zusammenfassung und Ausblick

suchung des Chinoxalins sollte hierbei als Voruntersuchung dienen, um zum Verständnis der darauffolgenden Untersuchungen des Plattform-Moleküls beizutragen und kann sich aufgrund der Dithiolatbindung mit einem flexiblen Neigungswinkel auf der Substratoberfläche ausrichten.

Aufgrund fehlender Schwingungen der Schutzgruppe in den IRRA-Spektren des Chinoxalins bei 10 min und 24 h Einlegzeit kann für beide Proben auf eine vollständige Entschützung geschlossen werden. Eine Zunahme der Intensität der Absorptionsbanden deutet zudem auf eine Zunahme der Bedeckung mit längerer Einlegzeit hin, was mithilfe von XPS-Messungen bestätigt werden konnte. Des Weiteren konnten aus den IRRAS-Messungen Aussagen zur Orientierung getroffen werden. Das Chinoxalin richtet sich in einem Neigungswinkel von $(31 \pm 4)^\circ$ für die 10 min eingelegte SAM-Probe aus und liegt nach 24 h in einem Winkel von $(36 \pm 5)^\circ$ vor. Da diese abgeschätzten Winkel jedoch nahe an dem Winkel von 26° liegen, welcher sich aus einem unorientierten Film ergibt, müssen weitere Messungen zur Orientierungsbestimmung der SAM auf dem Gold durchgeführt werden. Eine mögliche Messmethode für weiterführende Messungen stellt hierbei die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) dar. Messungen der XPS zeigten Austrittsverschiebungen von 1,04 eV und 1,14 eV für die 10 min bzw. 24 h in SAM-Lösung eingelegten Proben. Aufgrund der Messung der nominellen Schichtdicke kann für beide Proben von keiner vollständigen Bedeckung ausgegangen werden.

Das im zweiten Teil dieser Arbeit untersuchte SAM-Molekül geht an vier Schwefelatomen eine Thiolatbindung mit dem Gold ein und bildet so eine Plattform, auf der sich das bereits untersuchte Chinoxalin befindet. Diese Plattform soll zu einem möglichst kleinen Neigungswinkel zur Oberflächennormalen führen, der zudem konstant erhalten bleiben soll. Theoretische Simulationen, durchgeführt von Shuanying Ma⁴ und Wenlan Liu⁵ zeigten jedoch bereits einen von der Oberflächennormalen abweichenden Neigungswinkel. Aus den IRRA-Messungen konnte dieser, aufgrund der unvollständigen Entschützung auf $(38 \pm 2)^\circ$ für die 10 min bzw.

⁴S.Ma, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

⁵W.Liu, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart und InnovationLab GmbH

$(34 \pm 2)^\circ$ 24 h abgeschätzt werden konnte. Die Untersuchung verschiedener Einlegzeiten ergab außerdem, dass nach 6 h in der SAM-Lösung die Monolage keine weitere Veränderung zeigt.

Der quantitative Vergleich der Winkelabschätzung mithilfe eines in Abgeschwächter Totalreflexions-Geometrie gemessenen Spektrums des isotrop verteilten Moleküls und eines in Transmission gemessenen Kaliumbromid(KBr)-Presslings zeigte eine signifikante Abweichung der Neigungswinkel. Diese ist auf die anormalen Dispersion im Fall des in ATR gemessenen Moleküls zurückzuführen, welche die quantitative Analyse mithilfe eines solchen Spektrums verfälscht. Daher wurden die Neigungswinkel in dieser Arbeit mit dem Spektrum des KBr-Presslings abgeschätzt. Die durch die SAM hervorgerufene Änderung der Oberflächenenergie konnte qualitativ anhand eines um etwa 30° erhöhten Wasserkontaktwinkel gegenüber dem reinen Gold beobachtet werden.

Die Messungen der XPS zeigten eine Änderung der Austrittsarbeit von 0,79 eV im Fall der 24 h eingelegten SAM-Probe, die sehr gut mit der aus theoretischen Simulationen zu erwartenden Verschiebung der Austrittsarbeit von 0,85 eV übereinstimmt.

Der letzte Teil dieser Arbeit zeigte Experimente, die zur Optimierung der Herstellung der SAM-Proben dienten. So konnte gezeigt werden, dass ein Tag altes, in Stickstoffatmosphäre gelagertes und danach mit Argon-Plasma behandeltes Gold keinen Einfluss auf die Qualität der SAM hat. Die Behandlung der SAM-Proben im Ultraschallbad, nach dem Einlegen der Substrate, erwies sich als notwendig, um Multilagungen von der Oberfläche zu entfernen. Darüber hinaus wurde der Einfluss von Hitze während der ersten 10 min in Lösung untersucht. Dabei ergab sich im Fall der in erhitzter Lösung eingelegten Probe eine erhöhte Bedeckung und beschleunigte Entschüttung. Abschließend sollte außerdem auf die durch Injektionsspritzen hervorgerufene Verunreinigung durch Silikonöle hingewiesen werden, die im Zuge dieser Arbeit eliminiert wurden.

Weitere Optimierung in der SAM Herstellung ist im Fall des Plattform-Moleküls notwendig. Sowohl die IRRA-Spektren als auch die Messungen der XPS der Proben beider Einlegzeiten zeigten Überreste der Acetyl-Schutzgruppe, was auf eine un-

6 Zusammenfassung und Ausblick

vollständige Entschützung schließen lässt. Somit sollte in weiteren Arbeiten an der Plattform die Herstellung der SAM-Proben verbessert werden, damit eine vollständige Entschützung erreicht werden kann. Darüber hinaus soll die Plattform funktionalisiert werden, wodurch durch den modifizierten Dipol die Austrittsarbeit gezielt verändert und angepasst werden kann. Durch ihren geometrischen Aufbau sollte ihr Neigungswinkel dabei möglichst senkrecht bleiben, was durch weitere IRRAS-Messungen untersucht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] W.Rieß W.Brütting. „Grundlagen der organischen Halbleiter“. In: *Physik Journal* (2008).
- [2] T.Hasegawa. „Physics of Organic Field-Effect Transistors and the Materials“. In: *Organic Electronics Materials and Devices*. 2015.
- [3] M.M.Mandoc B.deBoer A.Hadipour. „Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers“. In: *Advanced Materials* (2005).
- [4] L.A.Estroff J.C.Love. „Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology“. In: *Chemical Review* (2005).
- [5] S.Hillebrandt. „Infrarot-Reflexions-Spektroskopie an selbstorganiesierenden Monolagen auf Gold“. Masterarbeit. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [6] M.E.Vela C.Vericat. „Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system“. In: *Chemical Society Reviews* (2010).
- [7] N.Salingue. „Chemie, Spektroskopie und Massenspektrometrie von silylierten, halogenierten und methylierten Siliziumoberflächen“. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009.
- [8] V.Rohnacher. „Infrarotspektroskopische Untersuchung zur Charakterisierung und Oberflächenmodifikation von Nickeloxid“. masterarbeit. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [9] F.Schreiber. „Structure and growth of self-assembling monolayers“. In: *Progress in Surface Science* (2000).
- [10] D.K.Schwartz. „Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayers Formation“. In: *Annual Review Physical Chemistry* (2001).

- [11] Peter Krebsbach. „Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Charakterisierung von Zinnoxid und Analyse einer neuen Prozessierungsrouten für selbstorganisierende Monolagen“. Bachelorarbeit. Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 2017.
- [12] S.Beck. „Untersuchung des Ladungstransfers in organischen Halbleitern mit in-situ Infrarotspektroskopie“. Dissertation. Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 2014.
- [13] Sabina Hillebrandt. „Infrarotspektroskopische Untersuchung von Elektrodenmodifikation und deren Auswirkung auf die angrenzenden organischen Halbleiter“. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [14] N.Koch. „Electronic Structure of Interfaces with Conjugated Organic Materials“. In: *Physics of Organic Semiconductors*. 2012.
- [15] O.M.Ottinger. „Modellierung der Ladungsträgerinjektion und des Raumladungsaufbaus in organischen Dioden“. Disserttation. Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [16] A.L.Graham D.M.Alloway. „Tuning the effective work function of gold and silver using ω -functionalized alkanethiols: Varying surface composition through dilution and choice of terminal groups“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* (2009).
- [17] L.Si-Ahmed L.Zuppiroli. „Self-assembled monolayers as interfaces for organic opto-electronic devices“. In: *The European Physical Journal B* (1999).
- [18] B.Zeeh M.Hesse H.Meier. „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“. In: 2016.
- [19] Christiph Gerhard. „Tutorium Optik“. In: 2016.
- [20] H.Günzler. „IR-Spektroskopie - eine Einführung“. In: 2003.
- [21] Markus Klevenz. „Infrarot-Spektroskopie und Dampfdruckmessungen an Siliziumoxid, Siliziummonoxid, Siliziumdioxid und Forsterit“. Dissertation. Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 2009.
- [22] O.Stenzel. „The Physics of Thin Film Optics“. In: 2016.

- [23] R.G.Greenler. „Infrared Study of Adsorbed Melcules on metal Surfaces by Reflection Techniques“. In: *Journal of Chemical Physics* (1966).
- [24] S.Hillebrandt M.Alt J.Schinke. „Processing Follows Function: Pushing the Formation of Self-Assembled Monolayers to High-Throughput Compatible Time Scales“. In: *Applied Materials and Interfaces* (2014).
- [25] Y.N.korolev Y.I.Malakhov A.L.kalabekov. „application of methods of Spektroskopy of Attenuated Internal Reflection for Ananysis of Biological Objects“. In: *Measurement Techniques* (2002).
- [26] B.Völker. „Spektroskopische Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen“. Dissertation. Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, 2012.
- [27] C.D.Bain D.A.Woods. „Total internal reflection spectroscopy for studying soft matter“. In: *Royal Society of Chemistry* (2014).
- [28] H.-U.Gremlich H.Günzler. „Abgeschwächte Totalreflexion“. In: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 2012.
- [29] J.A.de Haseth P.R.Griffiths. „Attenuated Total Reflection“. In: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2007.
- [30] T.Glaser. „Infrarotspektroskopische Untersuchung der p-Dotierung organischer Halbleiter mit Übergangsmetalloxiden“. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.
- [31] B.Stuart. „Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications“. In: 2004.
- [32] G.Mosca P.A.Tipler. „Physik - für Wissenschaftler und Ingenieure“. In: 2009.
- [33] M.Kühn. „Korrelation morphologischer und elektronischer Eigenschaften von dotierten organischen Halbleitersystemen“. Diplomarbeit. Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [34] J.Homberg M.Lindner M.Valasek. „Importance of the Anchor Group Position (Para versus Meta) in Tetraphenylmethane Tripods: Synthesis and Self-Assembly Features“. In: *Chemistry* (2016).
- [35] G.Jung E.Breitmaier. „Ammonolyse von Estern“. In: *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstrukturen; 129 Tabellen*. 2005.

- [36] H.J.Eichhoff K.Schwochnau. „Untersuchungen zur Trübungserscheinung von Kaliumbromid-Presslingen“. In: *Zeitung für Naturforschung* (1962).
- [37] R.Prost. „The Influence of the Christiansen Effect on I.R. Spectra of Powders“. In: *Clays and Minerals* (1973).
- [38] R.Colorado S.Lee Y.S.Shon. „The Influence of Packing Densities and Surface Order on the Frictional Properties of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold: A Comparison of SAMs Derived from Normal and Spiroalkanedithiols“. In: *Langmuir* (2000).
- [39] I.Cheol Y.J.Lee. „Self-Assembly of 1,2-Benzenedithiol on Gold and Silver: Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance Study“. In: *Langmuir* (1996).
- [40] K.C.N.Schwanitz. „The TiO₂/Dye/electrolyte Interface in the Dye Sensitized Solar Cell“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [41] Joshua Kreß. „Infrarotspektroskopie an selbstorganisierenden Monolagen auf Gold“. Bachelorarbeit. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben. Mein Dank gilt insbesondere...

Prof. Dr. Annemarie Pucci für die freundliche Aufnahme in ihrer Arbeitsgruppe und die Ermöglichung dieser Bachelorarbeit.

Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Valentina Rohnacher für die große Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und ausgezeichnete Betreuung meiner Bachelorarbeit ohne die die Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Außerdem möchte ich mich für die Korrekturlesungen bedanken.

Sabina Hillebrandt sowohl für die vielen hilfreichen Ratschläge und Anregungen, als auch für das Korrekturlesen der Arbeit.

Sebastian Beck für die hilfreichen Tipps, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frank Simon Benneckendorf für die Synthese der beiden untersuchten Moleküle und die Erstellung der ATR-Spektren.

Maybritt Kühn und **Patrick Reiser** für die Durchführung und Auswertung der XPS-Messungen und das Zurverfügungstellen für diese Arbeit.

Shuanying Ma und **Wenlan Liu** für ihre theoretischen Berechnungen zu den

Literaturverzeichnis

Molekülen und deren Bereitstellung.

der **AG Pucci** und dem **Team des InnovationLab** für eine angenehme, unterhaltsame Atmosphäre mit lehrreichen Einblicken in die Forschung.

David für die vielen hilfreichen Korrekturen meiner Arbeit.

meiner Familie für die Unterstützung in jeder Lebenslage und das Ermöglichen des Studiums in Heidelberg. Insbesondere möchte ich meiner Mutter für das Korrekturlesen und die vielen anregenden physikalischen Diskussionen der letzten Jahre danken.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift