
**Elektrochemische und oberflächenanalytische
Untersuchungen zum Verhalten Selbst-Organisierter
Monoschichten von Thiolen mit intramolekularem Redox-
System**

Inaugural Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Norman Krings
aus Neuss

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. H.-H. Strehblow

Ko-Referent: Prof. Dr. C. Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2007

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H.-H. Strehblow für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Bereitstellung der notwendigen Geräte sowie für seine Bereitschaft zur kritischen wissenschaftlichen Diskussion in angenehmer Atmosphäre, ohne die die vielseitigen Experimente und die geschlossene Interpretation der Ergebnisse nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Prof. Dr. C. Seidel danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Der Volkswagen Stiftung danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung meiner Dissertation.

Der Arbeitsgruppe, insbesondere Petra Keller, für die moralische Unterstützung und die Einführung in die Arbeiten an der ESCA während der Zeit in Düsseldorf sowie die unkomplizierte Hilfe nach meinem Wegzug nach Stuttgart. Für die Einführung in die Geheimnisse des STM danke ich Julia Kunze und Annette Foelske. Der gesamten Truppe danke ich für das gute Arbeitsklima und die vielen gemeinsamen Gespräche und Diskussionen.

Ich danke meiner Familie dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht und mir in dieser Zeit immer uneingeschränkt zur Seite gestanden hat.

Das Leben ist wert, gelebt zu werden,
sagt die Kunst, die schönste Verführerin;
das Leben ist wert, erkannt zu werden,
sagt die Wissenschaft.

Friedrich Nietzsche

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht und auf Tagungen als Vortrag oder Posterbeitrag präsentiert:

Veröffentlichungen:

N. Krings, H.-H. Strehblow, J. Kohnert, H.-D. Martin

„Investigations on the monolayer structure of thiol SAMs and the influence of conjugated π -bonds on the electronic molecular conductivity”

Electrochimica Acta, 49, (2003), 167

K. Raiber, A. Terfort, C. Benndorf, N. Krings, H.-H. Strehblow

„Removal of self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold by plasma cleaning”

Surface Science, 595, (2005), 56

Vorträge:

N. Krings, H.-H. Strehblow, B. Zeysing, A. Terfort

“Investigations on the Oxidation and Reduction of Ferrocenethiols”

203rd Meeting of the ECS, Paris, 2003

N. Krings, H.-H. Strehblow, B. Zeysing, A. Terfort

“Investigations on the Oxidation and Reduction of Ferrocenethiols in Mixed and Pure Self-Assembled Monolayers (SAM)”

54th Meeting of the ISE, São Pedro, 2003

N. Krings, H.-H. Strehblow, B. Zeysing, A. Terfort

“XPS and STM Investigations on Pure and Mixed Self-Assembled Monolayers of Thiols”

207th Meeting of the ECS, Quebec City, 2005

Poster:

J. Kohnert, H.-D. Martin, J. Jaumann, N. Krings, H.-H. Strehblow

„Selbstorganisierende Monoschichten von Thiolen - Inhibierung, molekulare Leitfähigkeit und Oberflächenfunktionalisierung“

Kolloidalchemie Tage, Düsseldorf, 2001

N. Krings, H.-H. Strehblow, J. Kohnert, H.-D. Martin

„Structure of thiol monolayers and influence of conjugated p-bindings on the monolayer conductivity”

2nd Gerischer Symposium, Berlin, 2002

N. Krings, H.-H. Strehblow, J. Kohnert, H.-D. Martin

„Examination of in-situ modified self assembled monolayers of thiols on Au(111) surfaces”

53rd Meeting of the ISE, Düsseldorf, 2002

N. Krings, H.-H. Strehblow, J. Oslovitch, B. Zeysing, A. Terfort

“Investigations on the Oxidation and Reduction of Ferrocenethiols in Mixed Self-Assembled Monolayers”

AGEF – Euregio Workshop, Kerkrade, 2004

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Stand der Forschung	2
1.3	Ziele und Motivation dieser Arbeit	4
2	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Untersuchungsmethoden	8
2.1.1	Photoelektronenspektroskopie	8
2.1.2	Rastertunnelmikroskopie (STM)	16
2.1.3	Elektrochemie	21
2.2	Dünne organische Schichten	26
2.2.1	Spin-Coating	26
2.2.2	Langmuir-Blodgett	27
2.2.3	Selbstorganisierte Monoschichten (SAM)	27
2.3	Gold	32
3	Experimentalteil	35
3.1	Verwendete Thiole	35
3.2	Probenpräparation	37
3.2.1	Verwendete Lösungen und Lösungsmittel	38
3.2.2	Bedampfte Goldfilme	38
3.2.3	Gold – Einkristalle	40
3.2.4	Präparation der SAM	41
3.3	Elektrochemische Messungen	42
3.3.1	Elektrochemische Versuchsanordnung	42
3.3.2	Verwendete Geräte	43
3.4	Oberflächenanalytische Messungen im Ultrahochvakuum	43
3.4.1	Aufbau des Spektrometers	43
3.4.2	Probenpräparation in der elektrochemischen Präparationskammer	46
3.4.3	Aufnahme der XP – Spektren	47
3.4.4	Auswertung der XP – Spektren	48
3.5	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen	49
3.5.1	Aufbau des STM - Gerätes	49
3.5.2	Spitzenpräparation	51
4	Ergebnisse und Diskussion	54
4.1	Elektrochemische Untersuchungen	54
4.1.1	Allgemeines	54
4.1.2	Elektrochemische Untersuchungen an Goldoberflächen	54
4.1.3	Thiole der TAM und TNM Klasse	62
4.1.4	Ferrocen terminierte Thiole	69
4.1.5	Perfluorierte Thiole und Mischschichten	87
4.1.6	Zusammenfassung des Kapitels 4.1	95
4.2	Röntgenspektroskopische Untersuchungen (XPS)	99
4.2.1	Allgemeines	99
4.2.2	Untersuchungen an Goldproben	99
4.2.3	Thiole der TAM und TNM Klasse	103
4.2.4	Ferrocen terminierte Thiole	106
4.2.5	Perfluorierte Thiole und Mischschichten	121
4.2.6	Zusammenfassung des Kapitels 4.2	132

4.3	Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen (STM)	135
4.3.1	Allgemeines	135
4.3.2	Untersuchungen an Goldproben	136
4.3.3	Thiole der TAM und TNM Klasse	138
4.3.4	Ferrocen terminierte Thiole	139
4.3.5	Perfluorierte Thiole und Mischschichten	144
4.3.6	Zusammenfassung des Kapitels 4.3	149
5	<i>Abschließende Interpretation und Diskussion</i>	152
5.1	Molekülstruktur und elektronische Leitfähigkeit	152
5.1.1	Einfluss der Kette	152
5.1.2	Einfluss der Kopfgruppe	154
5.2	Gemischte SAMs	155
6	<i>Anhang</i>	158
6.1	Zusammenfassung	158
6.2	Literaturverzeichnis	163

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Untersuchung selbstorganisierter Monoschichten (SAM) ist seit einigen Jahren zu einem intensiv untersuchten und von vielen Fachrichtungen vorangetriebenen Forschungsgebiet geworden. Erstmals von Zisman in den 40er Jahren des vergangenen Jahrhunderts beschrieben^{1, 2, 3}, intensivierte sich die die Forschungen vor allem nach den Arbeiten der Gruppen von Nuzzo und Allara^{4, 5}, Whitesides^{6, 7, 8, 9}, Ulman^{10, 11, 12} und anderer Gruppen^{13, 14} aus den 80er und 90er Jahren. War die Bildung von SAMs zunächst auf einfache Alkohole auf Glasplatten beschränkt führte die Entdeckung und Entwicklung neuer zur Selbstorganisation fähiger Stoffklassen, leistungsfähiger Ankergruppen zur Erzeugung stabiler Schichten und die Ausdehnung der Methode auf Metallsubstrate zu neuen Ideen über die praktische, technische Anwendung dieser Monoschichten. Die Kombination der Einfachheit der Schichterzeugung, durch pure Exposition des Substrats in einer Lösung der schichtbildenden Substanz, und die zum Teil sehr hohen Schichtbildungsgeschwindigkeiten bei der Bildung von dennoch hoch geordneten Schichten stellt dabei einen großen Vorteil gegenüber der Erzeugung von dünnen Schichten mittels anderer Methoden, wie beispielsweise Spin – Coating oder dem Langmuir – Blodgett Verfahren dar. Die Ansätze, Ideen und Ergebnisse sind so vielseitig, dass sie an dieser Stelle nur exemplarisch genannt werden können. Als mögliche Anwendungsgebiete für SAMs werden heute viele Bereiche, angefangen vom Oberflächen- und Korrosionsschutz über die Sensorik bis hin zu nanotechnologischen Anwendungen gesehen^{15, 16, 17}.

Die, zum gleichen Zeitpunkt wie die Arbeiten von Nuzzo und Allara, von G. Binnig und H. Rohrer in den 80er Jahren^{18, 19} entwickelten Methoden der Rastersondenmikroskopie leisteten auch für die Untersuchung der selbstorganisierten Monoschichten wichtige Beiträge und sind heute neben den anderen Methoden zur Strukturaufklärung und Analyse an Oberflächen ein elementarer Bestandteil der Beschreibung und Entwicklung auf SAMs basierender Systeme.

1.2 **Stand der Forschung**

Die Untersuchung der von selbstorganisierten Monoschichten ist, wie bereits erwähnt, ein aktuell sehr intensiv bearbeitetes Gebiet. Die grundlegenden Mechanismen der Bildung und Selbstorganisation einer Monoschicht sind inzwischen ausführlich untersucht und werden gut verstanden. Dies trifft insbesondere für die selbstorganisierten Monoschichten von Thiolen auf Goldsubstraten zu. Während Thiole auch auf anderen Metallen als Gold und auf halbleitenden Materialien SAMs bilden können^{20, 21, 22}, so hat das System Gold / Thiol dennoch einige Vorteile die zu seiner intensiven Erforschung als Modellsystem für die Selbstorganisation von organischen Molekülen geführt hat. Dies sind zum einen die starken Wechselwirkungen zwischen Gold und Schwefel welche zur Bildung einer kovalenten Bindung führen und zum anderen der edle Charakter der Goldes wodurch die Bildung von Oxiden, welche der Entstehung der Monoschicht zuwiderlaufen würden, unter normalen Bedingungen auf einfache Weise vermieden wird. Außerdem lassen sich Thiole relativ einfach synthetisch darstellen und eine Vielzahl von Thiolen ist kommerziell erhältlich.

In den Jahren seit Nuzzos und Allaras Arbeiten ist der Mechanismus der Schichtbildung durch vielfältige Methoden wie STM, AFM, XP-, IR- und UV-Spektroskopie, etc. inzwischen ausreichend aufgeklärt und verstanden. Die Anordnung der Thiolmoleküle auf der Goldoberfläche wurde ebenso untersucht^{23, 24, 25} wie die Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle in der Schicht untereinander^{26, 27}. So sind verschiedene Überstrukturen von Thiolen auf Goldoberflächen, abhängig von der chemischen Struktur der aufgetragenen Thiole ebenso bekannt, beispielsweise die bei kleinen Thiolen auf einer Au(111)-Fläche auftretende $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}R30^\circ$ Überstruktur mit einer relativ zum Goldsubstrat um den Faktor $\sqrt{3}$ gestreckten Einheitszelle mit einer Verdrehung von 30° ebenfalls relativ zum Goldsubstrat, wie verschiedene Arten der Arrangierung der Molekülketten. Die aus diesen Arbeiten entwickelten Modelle der Schichtbildung und Schichtstrukturierung liefern schlüssige Erklärungen für die bekannten Modelle und erlauben Vorhersagen über die Struktur von bisher noch nicht detailliert untersuchten, oder neuen Stoffen. Dennoch bleiben auch heute noch einige elementare Fragen über die Bildung der Schichten ungeklärt.

Neuere Untersuchungen konzentrieren sich eher auf die Entwicklung von funktionalisierten Monoschichten. So gibt es Bestrebungen Thiole als Modell eines molekularen Drahtes zu verwenden, dabei soll der Stromfluss zwischen zwei Elektroden mittels eines einzigen Thiolmoleküls als Verbindung zwischen diesen beiden Elektroden Aufschlüsse über die Mechanismen der Elektronenübertragung innerhalb eines einzelnen Moleküls geben²⁸. Das

Prinzip einer solchen Messung ist in Abbildung 1-1 schematisch dargestellt. Zur Lösung des Problems der selektiven Verbindung eines einzigen Moleküls zwischen zwei Elektroden wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen, die das Problem bisher aber noch nicht zufrieden stellend zu lösen vermochten. Die im Arbeitskreis entwickelte Methode, ein Thiol mit zwei SH – Gruppen direkt auf der Oberfläche zu synthetisieren und durch Einführung der zweiten Thiofunktion erst nach Bildung einer dichten SAM das so genannte Bridging, die Bindung beider Thiofunktion auf einer Elektrode, zu vermeiden ist dabei als ein viel versprechender Ansatz anzusehen.

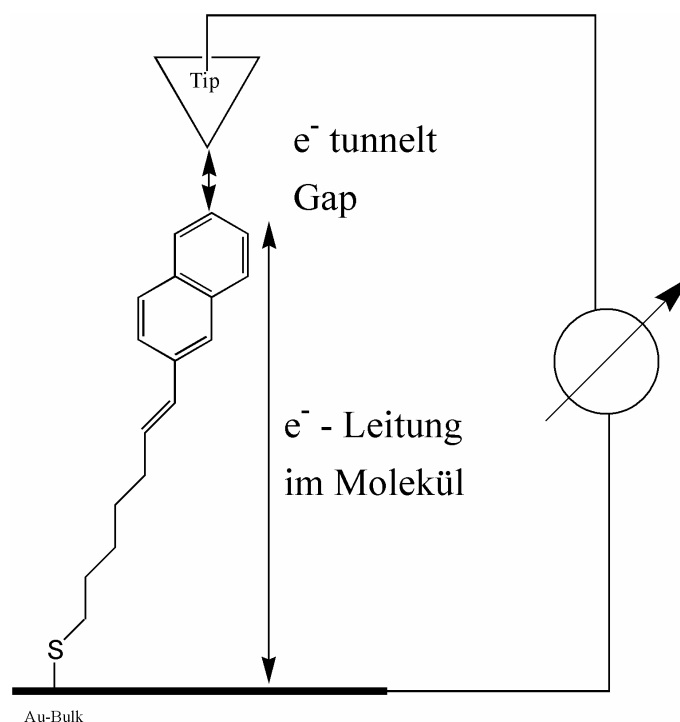


Abb. 1-1: Modell der Vermessung der Leitfähigkeit eines Moleküls mittels in – situ STM

Für die Herstellung von Sensoren ist die Funktionalisierung von Molekülen unerlässlich um eine selektive Reaktion des Sensors zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang werden vor allem Anwendungen im Bereich der Biosensorik diskutiert, von Vorteil ist hier die Ähnlichkeit der künstlich erzeugten SAMs mit natürlichen SAMs, als welche zum Beispiel Zellmembranen betrachtet werden können. Schließlich sind Monoschichten auch im Hinblick auf die Modifizierung von Oberflächeneigenschaften interessant, wobei sich durch die große Vielfalt der verfügbaren Thiole sowie der Möglichkeit, diese auf der Oberfläche chemisch oder elektrisch zu modifizieren, neue Möglichkeiten der Funktionalisierung von Oberflächen, praktisch ohne Beschränkung der Größe der Oberfläche, ergeben ^{29, 30, 31, 32, 33, 34, 35}.

1.3 ***Ziele und Motivation dieser Arbeit***

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Modifizierung von Goldoberflächen mittels speziell funktionalisierter Thiole untersucht werden. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines mikrofluidischen Systems zur Beförderung kleinster Volumina ohne die Einwirkung mechanischer Komponenten. Die bisher existierenden Systeme sind lediglich Verkleinerungen mechanischer Pumpen, hierdurch kommt es allerdings zu Problemen da bereits geringe Verunreinigungen der zu transportierenden Flüssigkeiten die mechanischen Teile beschädigen können und im mikro- sowie nano-Bereich zum Teil andere Gesetzmäßigkeiten gelten als im makroskopischen Bereich für den dies Pumpen ursprünglich entwickelt wurden. So haben Effekte wie die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten oder die Wechselwirkung mit den Flüssigkeitsleitungen im mikro-Bereich eine nicht zu unterschätzende Auswirkung während sie im makroskopischen Bereich vielfach ignoriert werden können. Um diese Probleme zu lösen wurden Thiole dargestellt, die durch das Anlegen eines entsprechenden Elektrodenpotenzials in der Lage sind den Oxidationszustand einer redoxaktiven Gruppe zu ändern. Durch die Änderung des Oxidationszustandes wird eine Änderung der Oberflächeneigenschaften hervorgerufen, so ist das bei den verwendeten Thiolen als Redoxgruppe eingesetzte Ferrocen im reduzierten Zustand hydrophob, im oxidierten Zustand dagegen ist das Ferroceniumion hydrophil. Mit der Änderung der Oberflächeneigenschaften geht die Änderung des Kontaktwinkels zwischen Elektrodenoberfläche und einem darauf befindlichen Flüssigkeitstropfen einher, diese Kontaktwinkeländerung kann wiederum dazu genutzt werden um den Tropfen aus einem hydrophoben in einen hydrophilen Bereich des Systems hinein zu bewegen. So haben Whitesides et al. bereits 1994 gezeigt, dass es durch die Verwendung von Ferrocen terminierten Thiolen möglich ist einen Flüssigkeitstropfen am Abfließen zu hindern, nach Oxidation des Ferrocens der Tropfen dann aber abfließen kann und die Ferrocen Monoschicht praktisch als Ventil wirkt, das Experiment ist in Abb. 1-2 gezeigt ²⁸.

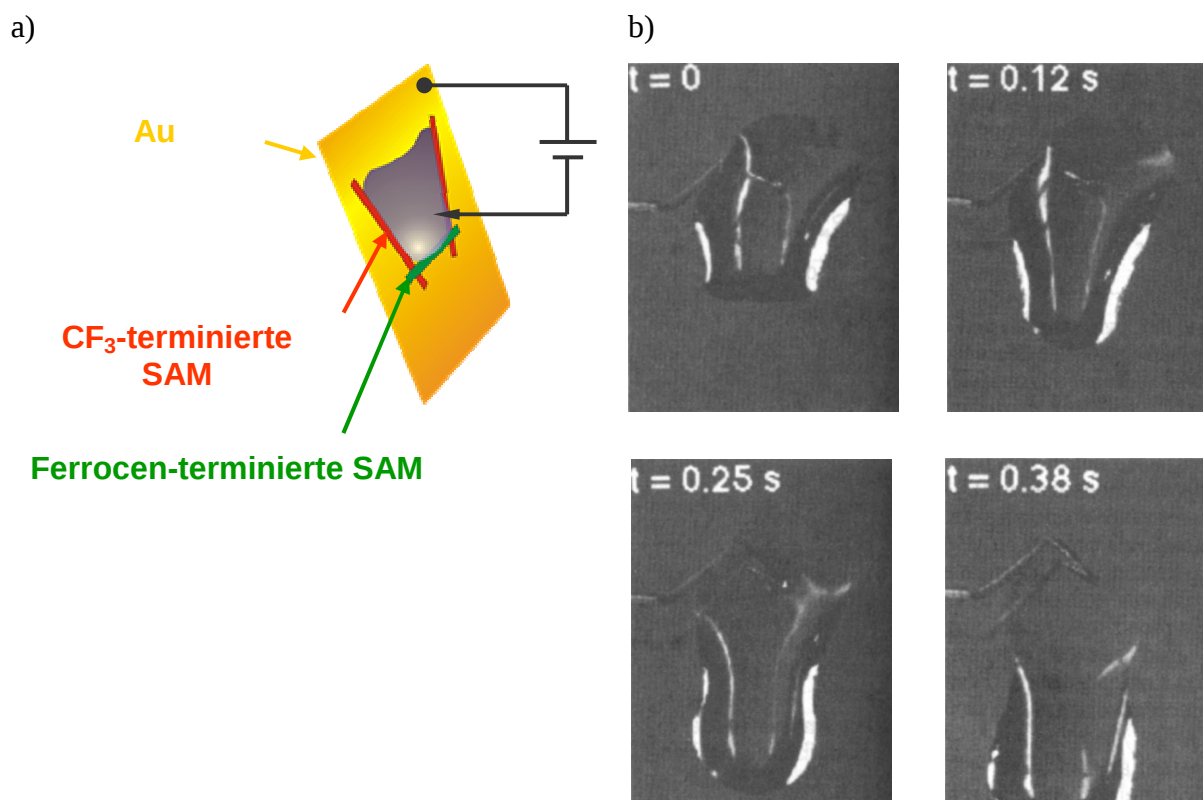


Abb. 1-2: Whitesides Ventil – Experiment, a) Schematischer Aufbau; b) Abfluss des Tropfens nach Oxidation der Ferrocen terminierten SAM.

Der von Whitesides verwendete Aufbau ist noch relativ primitiv und erforderte eine umfangreiche Vorbereitung jedes Versuches, außerdem ist die Bewegung des Tropfens auf die Einwirkung der Schwerkraft als treibende Kraft angewiesen. Basierend auf Whitesides Erkenntnissen wurden nun diverse Ferrocen terminierte Thiole synthetisiert und diese auf ihre elektrochemischen und oberflächenchemischen Eigenschaften hin untersucht. Aus der geplanten Anwendung ergeben sich diverse Anforderungen an das System. So muss die eingesetzte SAM stabil sein, das System muss in der Lage sein eine ausreichende Anzahl von Oxidations- und Reduktionszyklen zu durchlaufen um praktisch einsetzbar zu sein und der Transport des Tropfens muss mit einer angemessenen Geschwindigkeit erfolgen, also die Schaltvorgänge der SAM schnell genug durchführbar sein und die Kontaktwinkeländerung hinreichend groß sein um eine schnelle Bewegung zu gewährleisten.

In Abb. 1-3 ist die Grundidee der geplanten mikrofluidischen Pumpe in Form eines Schemas gezeigt. Hierbei werden mehrere mit Ferrocen thiol beschichtete Goldelektroden in einer Reihe angeordnet und voneinander durch eine isolierende Barriere getrennt. Durch Veränderung der Potenziale der einzelnen Elektroden kann nun die Oberflächenenergie der einzelnen Elektroden selektiv gesteuert werden und somit eine Bewegung des Tropfens ausgelöst werden.

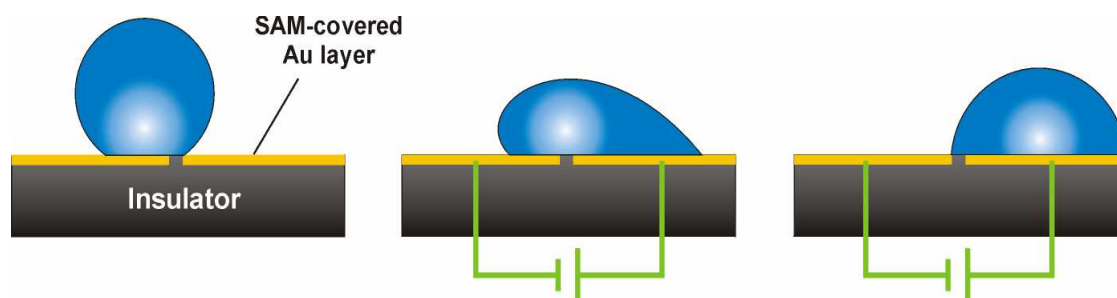


Abb. 1-3: Schema des geplanten Transportmechanismus

Somit ergibt sich also im einfachsten Fall das in Abb. 1-4 gezeigte System mit zwei Reservoirs und einem Kanal. Zunächst befindet sich die Flüssigkeit dabei in Reservoir 1 in welchem die SAM im oxidierten und somit hydrophilen Zustand vorliegt. Die Ferrocen-Kopfgruppen im Kanal und im zweiten Reservoir sind dagegen reduziert und somit hydrophob um ein Auslaufen des ersten Reservoirs zu vermeiden. Durch Oxidation der SAM im Kanal kann sich die Flüssigkeit im zweiten Schritt nun in den Kanal ausdehnen. Im nächsten Schritt wird die SAM im Reservoir 1 reduziert und somit hydrophob, der Tropfen zieht sich in den Kanal zurück. Anschließend wird die Monoschicht des zweiten Reservoirs oxidiert und die Flüssigkeit strömt in das Reservoir ein. Nach Reduktion der Ferrocen SAM im Kanal zieht sich die Flüssigkeit vollständig in das zweite Reservoir zurück und der Transportprozess ist abgeschlossen.

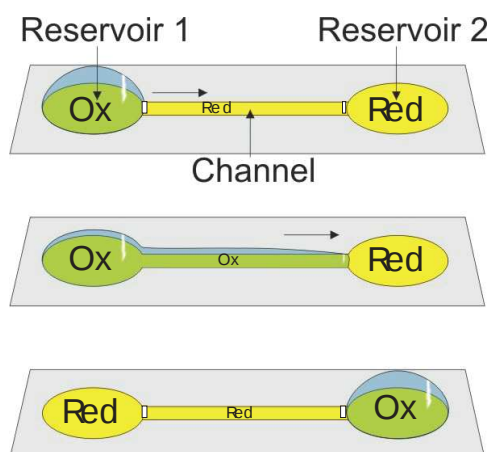


Abb. 1-4: Einfaches Pumpenmodell für den Transport von Flüssigkeit zwischen zwei Reservoirs mittels Änderung der Oberflächenenergie der Segmente.

Die genaue Charakterisierung der verfügbaren Thiole und ihrer SAMs mit dem Ziel ihr Verhalten zu verstehen und damit ein für die gestellt Aufgabe optimales System zu entwickeln war das Ziel für diese Arbeit.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden (XPS, ARXPS, ex situ STM und in situ STM) gegeben. Weiterhin werden die grundlegenden Aspekte der Elektrochemie des Goldes im Hinblick auf unterschiedliche pH-Werte und Elektrolyte erörtert. Abschließend wird der aktuelle Stand der Forschung in Bezug auf selbstorganisierende Monoschichten im Allgemeinen und auf Gold im Besonderen erläutert.

2.1 *Untersuchungsmethoden*

Die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden wurden in der Literatur bereits ausführlich diskutiert. Aus diesem Grund werden im Folgenden die eingesetzten Methoden und Verfahren nur so weit diskutiert, wie dies zum Verständnis dieser Arbeit als notwendig erscheint. Für tiefer gehende Informationen sind in den einzelnen Kapiteln Literaturverweise angegeben.

2.1.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem Prinzip der Anregung von Photoelektronen der Probe durch Photonen der Energie $h\nu$. Gemessen werden sowohl die kinetische Energie der von der Probe emittierten Photoelektronen sowie deren Intensität. Diese Daten geben Informationen über Zusammensetzung, sowie in gewissem Maße über die chemische Struktur der Probe. Je nach Wellenlänge der Anregungsphotonen und der detektierten Signale unterscheidet man zwischen der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS), der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS) und der Augerelektronen Spektroskopie (AES). Im Rahmen dieser Arbeit kam die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie zum Einsatz welche im Folgenden erklärt wird.

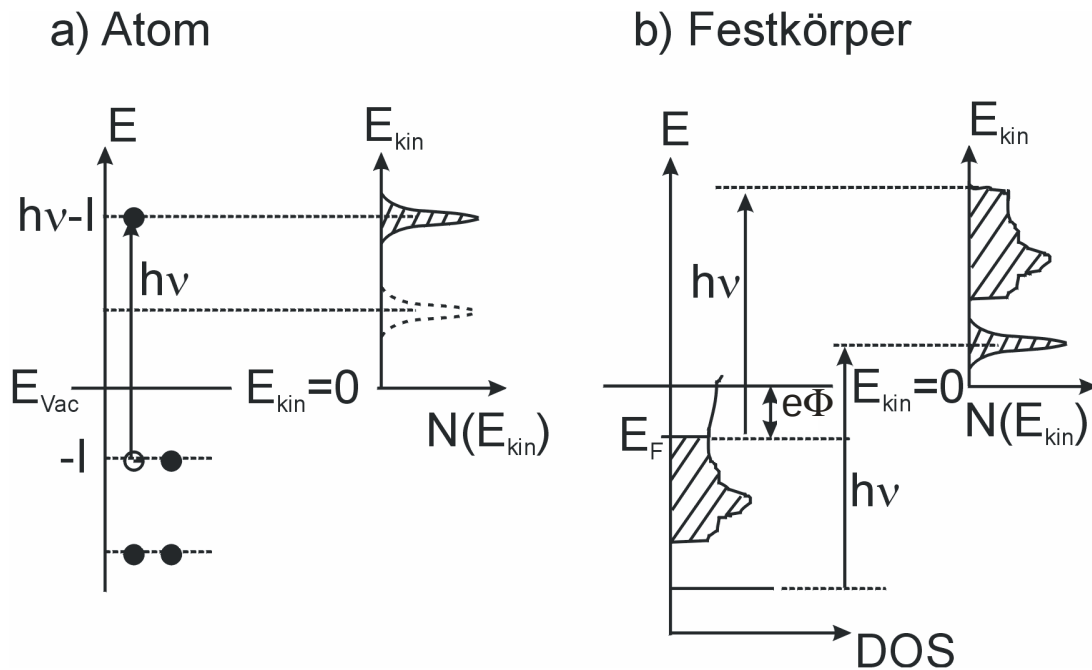


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie für a) ein einzelnes Atom und b) einen Festkörper.

Das Messprinzip der röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie ist in Abb. 2-1 dargestellt. In Abb. 2-1a wird der Fall eines einzelnen Atoms im Gaszustand dargestellt. Bei dieser einfachen Betrachtung der Photoelektronenspektroskopie ist die kinetische Energie (E_{kin}) des emittierten Photoelektrons ausschließlich von der Energie der anregenden Strahlung $h\nu$ und der Ionisationsenergie E_I des betrachteten Atoms abhängig. Die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons E_{kin} lässt sich gemäß Gleichung 2-1 berechnen.

$$E_{kin} = h\nu - E_I$$

Gleichung 2-1

Bei der Betrachtung des Falles für einen Festkörper (Abb. 2-1b) ist die Bindungsenergie nicht auf das Vakuumniveau E_{vac} sondern auf das Fermi-niveau E_F des Festkörpers bezogen. Die Bindungsenergie und die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons unterscheiden sich also um den Betrag der Austrittsarbeit der untersuchten Probe Φ_p . Die kinetische Energie lässt sich für diesen Fall gemäß Gleichung 2-2 berechnen.

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi_p$$

Gleichung 2-2

Da die Probe und der Analysator in einem Spektrometer in der Regel leitend mit einander verbunden sind gleichen sich ihre Fermi-niveaus an. Da die kinetische Energie der emittierten

Photoelektronen relativ zum Analysator gemessen wird ist die kinetische Energie der Photoelektronen nicht mehr wie in Gleichung 2-2 abhängig von der Austrittsarbeit aus der Probe. Stattdessen ist kinetische Energie nun abhängig von der Austrittsarbeit des Analysators, dieser Zusammenhang wird in Abb. 2-2 dargestellt.

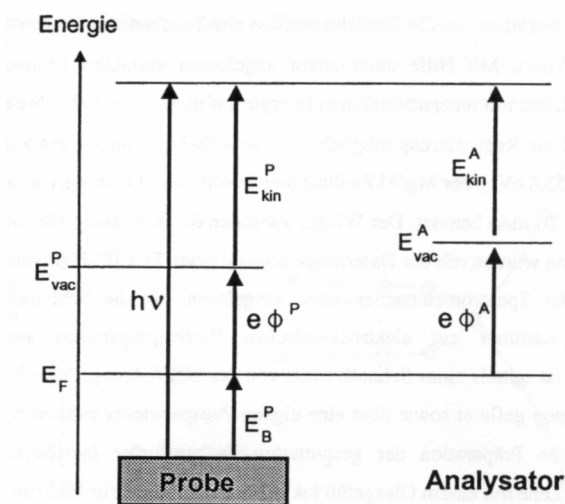


Abb. 2-2: Darstellung der energetischen Verhältnisse zwischen Probe und Analysator in einem Spektrometer während einer Messung.

Für die Berechnung der kinetischen Energie des detektierten Photoelektrons gilt demnach Gleichung 2-3.

$$E_{\text{kin},A} = h\nu - E_B - e\Phi_A \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Aufgrund der besseren Anschaulichkeit werden die gemessenen kinetischen Energien für gewöhnlich gemäß Gleichung 2-4 in die Bindungsenergieskala umgerechnet.

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin},A} - e\Phi_A \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Wie man in Abb. 2-1 sieht, spiegelt die Intensität der gemessenen Signale näherungsweise die Besetzung der Quantenzustände im Ausgangszustand wieder. Nimmt man an, dass sich die elektronische Struktur eines Festkörpers während des Emissionsprozesses nicht verändert (Koopman-Theorem) entspricht die nach Gleichung 2-4 berechnete Bindungsenergie E_B des emittierten Photoelektrons der negativen Orbitalenergie des Systems vor dem Ionisierungsprozess. Nach der Ionisierung befindet sich das System allerdings in einem angeregten Zustand, die bei der Relaxation frei werdende Energie kann sich auf das emittierte Photoelektron übertragen und somit dessen kinetische Energie erhöhen. Da sich diese Effekte

hauptsächlich auf Valenzelektronen auswirken, bei der XPS aber hauptsächlich Rumpfelektronen mit einer hohen Bindungsenergie emittiert werden habe diese Relaxationseffekte meist keinen signifikanten Einfluss auf die Energielage des gemessenen Signals.

Die Intensität des gemessenen Signals ist weiterhin vom Photoionisationsquerschnitt des angeregten Atoms abhängig. Der Photoionisationsquerschnitt repräsentiert dabei den, von der Größe des Atoms abhängigen, Durchmesser des Atoms mit dem die anregende Strahlung eingefangen wird. Normalerweise werden die Photoionisationsquerschnitte nach Scofield³⁶ empirisch bestimmt und auf das Signal des Kohlenstoffs normiert, dem Kohlenstoff wurde dabei ein Photoionisationsquerschnitt von 1 zugewiesen.

Die tatsächliche gemessene Bindungsenergie eines Photoelektrons ist aber noch von weiteren Faktoren abhängig und setzt aus den Termen in Gleichung 2-5 zusammen.

$$E_{B,eff} = E_B + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_{r,int} + \Delta E_{r,ext} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Die chemische Verschiebung ΔE_{chem} umfasst sterische Effekte sowie den Einfluss der chemische Umgebung des betreffenden Atoms. Es kommt durch die unterschiedlich starke Bindung der Elektronen zum Atomkern je nach dessen Bindungszustand zustande. Befindet sich beispielsweise ein elektronegativeres Atom oder ein elektronenziehender Ligand in der Nähe des Atoms so bewegen sich die Valenzelektronen des untersuchten Atoms in Richtung des elektronenziehenden Nachbarn. Um diesen Verlust an negativer Ladung auszugleichen nähern sich die Rumpfelektronen dem Kern an und werden somit stärker gebunden und ihre effektive Bindungsenergie $E_{B,eff}$ erhöht sich. Umgekehrt führt eine Elektronenabstoßung oder die Annäherung von Elektronen eines Nachbaratoms zu einer Erhöhung der negativen Ladung im Bereich der äußeren Elektronen und folglich zu einer Entfernung der kernnahen Elektronen vom Kern. Da diese hierdurch schwächer gebunden sind erniedrigt sich ihre effektive Bindungsenergie $E_{B,eff}$. Ein weiterer Faktor welcher seine Berücksichtigung in der chemischen Verschiebung findet ist die Oxidationsstufe des Atoms. Wie stark die resultierende Verschiebung ist variiert von Verbindung zu Verbindung und nur bei einer hinreichenden Energiedifferenz ist eine Aussage über die chemische Struktur des untersuchten Atoms möglich. Die Signale von Cu(I)- und Cu(II)-Oxiden lassen sich beispielsweise anhand des Cu $2p_{3/2}$ – Signals gut unterscheiden da ihre effektiven Bindungsenergien einen Unterschied von > 1 eV aufweisen. Dahingegen ist es nicht möglich

Cu(0) und Cu(I) auf diese Art zu unterscheiden, hier ist es nötig weitere Signale zur Identifikation der vorliegenden Spezies hinzuzuziehen³⁷³⁸.

Die Relaxationseffekte $\Delta E_{r,int}$ und $\Delta E_{r,ext}$ rühren daher, dass das angeregte System eben nicht allein durch die Verwendung der Wellenfunktion des Systems im Grundzustand beschrieben werden kann. Stattdessen ist das angeregte System, wie bereits weiter oben erläutert, bestrebt durch Abgabe von Energie auf den energetisch günstigeren Grundzustand zurück zu kehren. Geschieht dies durch Abgabe von Energie an das emittierte Photoelektron so verschiebt sich dessen effektive Bindungsenergie zu niedrigeren Energien.

Insbesondere bei Übergangsmetalloxiden und -komplexen treten aufgrund der Spin-Spin – Wechselwirkungen weitere Verschiebungen der effektiven Bindungsenergie sowie zusätzliche Signale auf. Im Fall von Eisen führt die Aufspaltung der d-Orbitale in high- bzw. low-spin Komplexen zu einer größeren Linienbreite der Fe 2p-Signale³⁹. Satellitensignale mit höherer effektiver Bindungsenergie als das Primärsignal können durch Zweielektronenprozesse entstehen. Dabei gibt das von der Röntgenstrahlung angeregte Elektron bei Emission einen Teil seiner Energie an andere Rumpfelektronen ab. Hierbei unterscheidet man zwischen dem „Shake Up“, bei der das vom emittierten Photoelektron angeregte zweite Elektron in ein leeres Orbital angeregt aber gebunden bleibt, und dem „Shake Off“, bei der das zweite Elektron in einen ungebundenen Zustand angeregt und somit also ebenfalls emittiert wird. Die energetische Lage und Intensität eines „Shake Up“-Satelliten lässt Rückschlüsse auf den chemischen Zustand des emittierenden Atoms zu da der Energieübertrag orbitalspezifisch ist. Als Konkurrenzprozess zur Röntgenemission kann es auch zu einer Augerelektronen Emission kommen. Da die Augersignale mit den Signalen der XP-Spektroskopie überlappen, können sie unter Umständen die Auswertung stören aber. Allerdings ist es durch die Auger Signale auch möglich Aussagen über das untersuchte System zu treffen die nicht über die Röntgenemission zugänglich sind, als Beispiel sei hier die Unterscheidung der Oxidationszustände von Kupfer genannt. Die Vorgänge bei beiden Prozessen werden in Abb. 2-3 schematisch gezeigt.

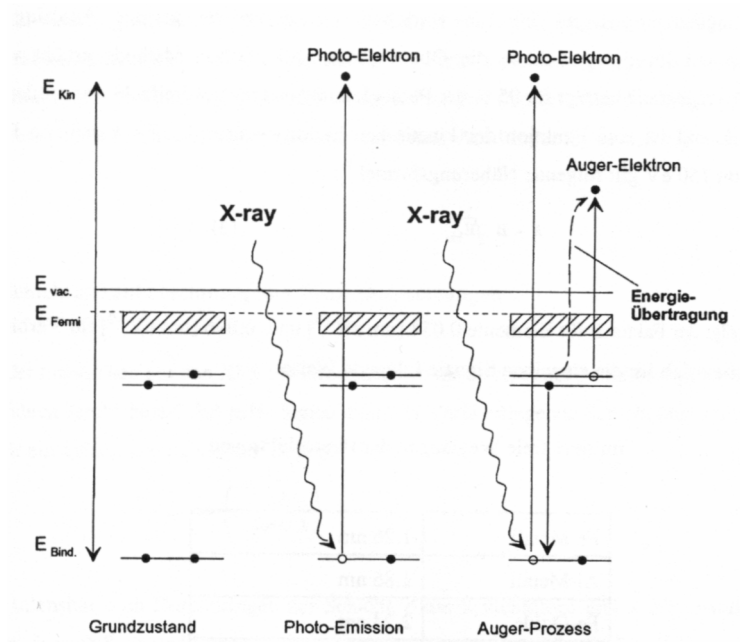


Abb. 2-3: Vergleich der Photoelektronen Emission und des Auger Prozesses

Die durch die Emission des Photoelektrons entstandene Lücke in den kernnahen Orbitalen wird entweder durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau aufgefüllt, welches seine überschüssige Energie in Form von Strahlung abgibt, oder strahlungslos durch die Abgabe der überschüssigen Energie an ein drittes Elektron aus einem nochmals höher liegenden Niveau, dieses angeregte Elektron wird nun ebenfalls emittiert. Da außerdem durch die Emission eines zweiten Elektrons ein zweifach positiv geladenes Rumpfatomb entstanden ist, ist die kinetische Energie des Augerelektrons also geringer als die des emittierten Photoelektrons. Im Gegensatz zur Photoemission ist die kinetische Energie der Augerelektronen unabhängig von der Anregungsenergie, da sie nur durch die Energieunterschiede der am Prozess beteiligten Elektronen bestimmt wird. Die Nomenklatur der Augerprozesse trägt dem Rechnung, indem sie mit drei Buchstaben die ursprünglichen Niveaus der beteiligten Elektronen (z.B. KLL) beschreibt. Der Augerprozess tritt bevorzugt bei leichteren Atomen auf während die Röntgenemission der bevorzugte Prozess bei schwereren Atomen ist.

Die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie liefert, obwohl die Röntgenstrahlen mehrere μm tief in die Probe eindringen, lediglich Signale aus den obersten Schichten der Oberfläche und bleibt auf den nm-Bereich beschränkt. Dies liegt an der geringen Informationstiefe c der Photoelektronen, welche durch die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen bestimmt wird. Als ungefähres Maß für die Informationstiefe kann der dreifache Wert der mittleren freien Weglänge λ angesetzt werden. Für die Bestimmung der mittleren freien Weglänge gelten die folgenden semi-empirischen Beziehungen.⁴⁰

$$\lambda = B \cdot \sqrt{E_{kin}} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

mit:

$$B_{Element} = 0,054 \text{ nm} \cdot \text{eV}^{1/2} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

$$B_{Verbindung} = 0,096 \text{ nm} \cdot \text{eV}^{1/2} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Die Informationstiefe ist weiterhin vom Winkel Θ der Probenoberfläche relativ zum Analysator abhängig. Abhängig vom Winkel Θ werden unterschiedliche Tiefenbereiche der Probe verstärkt detektiert, hierdurch können Aussagen über die Position der detektierten Spezies in der untersuchten Schicht getroffen werden. Allgemein ist die Intensität der gemessenen Signale auch von proben- und gerätespezifischen Parametern abhängig, Diese Abhängigkeit lässt sich mittels Gleichung 2-9 berechnen.

$$I_A(X) = K \sigma T \int_0^\infty N_A(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos \Theta}\right) dz \quad \text{Gleichung 2-9}$$

mit:

$I_A(X)$: Intensität der Photoelektronen des Elementes A aus dem Niveau X

K: Gerätespezifische Konstante

σ : Photoionisationsquerschnitt

$N_A(z)$: Verteilung des Elementes A in der Tiefe z

λ : Mittlere freie Weglänge

Θ : Emissionswinkel relativ zur Oberflächennormalen

Ist die Verteilung des Elementes A homogen in der Tiefe mit einer mittleren Atomdichte $\overline{N}_A$, so vereinfacht sich die oben stehende Gleichung zu:

$$I_A(X) = K \sigma T \overline{N}_A \lambda \cos \Theta \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Diese Intensität wird durch die Aufbringung von Decksichten erniedrigt, die Intensität der n-ten Schicht lässt sich wie folgt beschreiben:

$$I_n = I_n^0 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot A_3 \dots A_{n+1} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

mit:

$$I_n^0 = K \sigma_n T_n N_n \lambda_n \cos \Theta \left[1 - \exp \left(- \frac{d_n}{\lambda_n \cos \Theta} \right) \right] \quad \text{Gleichung 2-12}$$

und den Abschwächungskoeffizienten:

$$A_i = \exp \left(- \frac{d_i}{\lambda_i \cos \Theta} \right) \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Nach Carlson ⁴¹ kann das Verhältnis der Intensitäten von Metall zu Oxid dazu genutzt werden, die Dicke der Oxidschicht zu bestimmen.

$$\frac{I_{Metall}}{I_{Oxid}} = \frac{N_{Metall} \cdot \lambda_{Metall}}{N_{Oxid} \cdot \lambda_{Oxid}} \cdot \frac{\exp \left[- \left(\frac{d}{\lambda_{Oxid}} \right) \right]}{1 - \exp \left[- \left(\frac{d}{\lambda_{Oxid}} \right) \right]} \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Die bereits angesprochene Abhängigkeit der Informationstiefe vom Winkel Θ zwischen Probenoberfläche und Analysator kann für die Erstellung zerstörungsfreier Oberflächenprofile verwendet werden. Ist c die Informationstiefe bei einem Winkel von $\Theta = 0^\circ$, so verringert sich die Informationstiefe um den Faktor $\cos \Theta$ bei einer Veränderung des Winkels. Das Intensitätsverhältnis der Deckschicht zum darunter liegenden Substrat in Abhängigkeit vom Winkel Θ ist in Abb. 2-4 qualitativ dargestellt. Dieses Vorgehen zur Untersuchung der Struktur einer Deckschicht wird auch als winkelaufgelöste röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie ARXPS (Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy) bezeichnet.

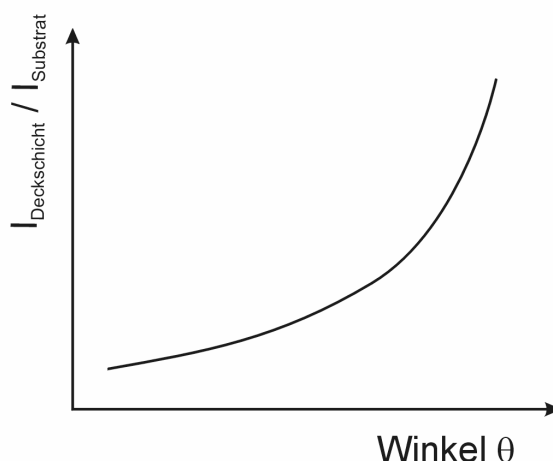


Abb. 2-4: Auftragung des Intensitätsverhältnisses Deckschicht / Substrat in Abhängigkeit vom Winkel θ

2.1.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (STM, Scanning Tunneling Microscopy) gehört zur Gruppe der Rastersondenmikroskopien, wie zum Beispiel auch die Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy). Bei diesen Untersuchungsmethoden wird im Allgemeinen die Oberfläche einer Probe mittels einer Sonde abgerastert, je nach Art der Sonde können dabei verschiedene Eigenschaften der Probenoberfläche untersucht werden.

Das STM ist eine direkt abbildende Methode und ermöglicht es, Abbildungen der Oberfläche in atomarer Auflösung zu erstellen. Die Interpretation dieser Abbildungen erweist sich häufig als schwierig, da das STM keine direkte Zuordnung einer Oberflächenstruktur zu einer chemischen Information zulässt. Daher muss zu einer Absicherung der Interpretation auf weitere Daten aus beispielsweise spektroskopischen oder kristallographischen Untersuchungen oder auf theoretische quantenmechanische Berechnungen der Oberflächenstruktur zurückgegriffen werden. Entwickelt wurde die Rastertunnelmikroskopie 1982 von G. Binnig und H. Rohrer^{42,43} und war ursprünglich für Ultrahochvakuumuntersuchungen vorgesehen. Inzwischen hat sich die Methode aber auch in anderen Medien wie Luft oder auch in Elektrolyten bewährt und wird sowohl in der Forschung als auch in der Industrie für die Untersuchung fein strukturierter Oberflächen eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass sich auf leitenden Substraten adsorbierte, isolierende organische Moleküle durch das STM sichtbar gemacht werden können^{44,45}. Es wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass der quantenmechanische Tunneleffekt für die Bildgebung verantwortlich ist. Allerdings sind die Elektronentransfer Prozesse, vor allem im

atomaren Auflösungsbereich, noch nicht endgültig geklärt. Ebenfalls kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Elektronentransferprozess unter ambienten Bedingungen anders verläuft als bisher für den Tunnelmechanismus diskutiert. Die hierfür gefundenen Strom – Potenzial Abhängigkeiten stimmen mit der Schottky Emission überein ⁴⁶. Dies legt nahe, dass der Elektronentransfer durch wesentlich niedrigere Potentialbarrieren, wie sie in Luft im Vergleich zum Vakuum vorliegen, vereinfacht wird. Theoretische Berechnungen und Untersuchungen legen nahe, dass sich zwischen Spitze und Probe in einer „kontaminierten Zone“ lokalisierte Zustände in der verbotenen Zone bilden oder aber die Wellenfunktionen von Spitze und Substrat miteinander interagieren und einen Übergangszustand bilden in dem das Tunneln der Elektronen zwischen Spitze und Probe stattfindet ^{47,48}.

Das Messprinzip des STM beruht, wie bereits erwähnt, auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, welcher der Methode auch ihren Namen gegeben hat. Die Messgröße ist der Tunnelstrom, welcher in einer Größenordnung von wenigen nA liegt. Dieser Tunnelstrom wird dadurch erzeugt, dass eine Metallspitze bis auf eine Entfernung von wenigen Atomdurchmessern, für gewöhnlich näher als 1 nm, an die Probenoberfläche heran geführt und eine Spannung (Bias) zwischen Probe und Metallspitze angelegt wird. Hieraus ergibt sich auch die Beschränkung der Methode auf leitende bzw. halbleitende Proben. Das Abrastern der Oberfläche erfolgt mittels piezo-keramischer Stellglieder welche zum einen die Bewegungen der Spitze in x-y – Richtung über die Oberfläche steuern und zum anderen die vertikalen Bewegungen der Tunnelspitze in z – Richtung kontrolliert.

Prinzipiell stehen bei einem STM zwei unterschiedliche Messmethoden zur Verfügung. Im so genannten „constant current modus“, welcher üblicherweise verwendet wird, wird der Tunnelstrom als Regelgröße verwendet und konstant gehalten, während die Spitze die Oberfläche abrastert und die Bewegung der Spitze in z – Richtung vom Gerät als Meßgröße registriert wird. Diese Daten werden dann für die Berechnung des topographischen Abbildes der Oberfläche verwendet. Im „constant distance modus“ wird dagegen der Abstand der Spitze von der Oberfläche auf einen konstanten Wert eingestellt und die Veränderungen des Tunnelstroms während des Rasterns zur Erstellung der Oberflächenabbildes verwendet. Die angelegten Spannungen an die Piezostellglieder und die bekannten Piezoempfindlichkeiten dieser werden dabei verwendet um die zu den topographischen Daten korrespondierenden x,y – Daten errechnet.

Gemäß dem quantenmechanischen Tunneleffekt existiert eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen, welches sich in einem Potenzialkasten der Breite d mit einer endlichen hohen Potenzialbarriere befindet, auch außerhalb dieses Kastens aufhält. In Abb. 2-5 wird der

Tunneleffekt schematisch gezeigt. Mittels der stationären Schrödingergleichung lässt sich der einfachste Fall für die Berechnung der Durchtrittswahrscheinlichkeit im eindimensionalen Fall wie folgt beschreiben:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x) = E\Psi \quad \text{Gleichung 2-15}$$

Setzt man die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an den Rändern der Potentialbarriere zueinander ins Verhältnis, so ergibt sich der Transmissionskoeffizient T für die Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$T = \frac{\Psi_{III}^2}{\Psi_I^2} = e^{\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m_e(V_0 - E)}} = e^{-2\kappa d} \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Im Fall der Rastertunnelmikroskopie sind die betrachteten Teilchen Elektronen welche von der Metallspitze über eine Potenzialbarriere (Vakuum, Luft, Elektrolyt) in die Metall- oder Halbleiterprobe tunneln. Die Teilchenwelle kann somit über ihr Betragsquadrat als Tunnelstrom gemessen werden ⁴⁹.

$$I_{Tunnel} \propto |\Psi(x)|^2 \propto e^{-2\kappa d} \quad \text{Gleichung 2-17}$$

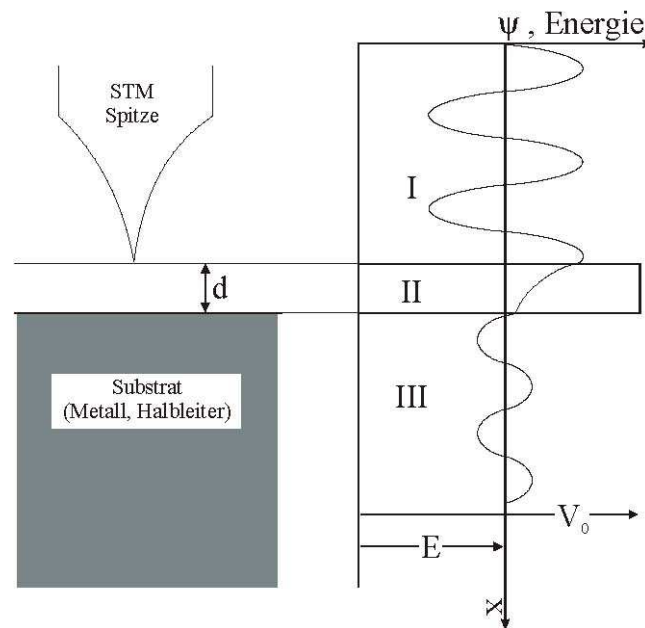


Abb. 2-5: Schematische Darstellung des Tunneleffektes durch eine Potenzialbarriere (II) zwischen zwei Potentialtöpfen (I und III). Die Wellenfunktion Ψ des tunnelnden Teilchens fällt in der Potenzialbarriere exponentiell ab. Die Breite d der Potenzialbarriere ist bei der Rastertunnelmikroskopie durch den Abstand zwischen Tunnelspitze und Substrat gegeben.

Da der Tunnelvorgang ein isoenergetischer Vorgang ist und sich die Fermi-niveaus von Probe und Spitze nach Kontaktierung zunächst ausgleichen muss eine Vorspannung (Bias) angelegt werden. Diese Vorspannung führt zu einer Verschiebung der Fermi – Niveaus der beiden Potentialtöpfe (Spitze und Probe) gegeneinander; dieser Unterschied ist notwendig, damit ein Tunnelstrom überhaupt fließen kann. Abb. 2-6 zeigt schematisch die elektronischen Zustände von Tunnelspitze und Probe während dieser Vorgänge.

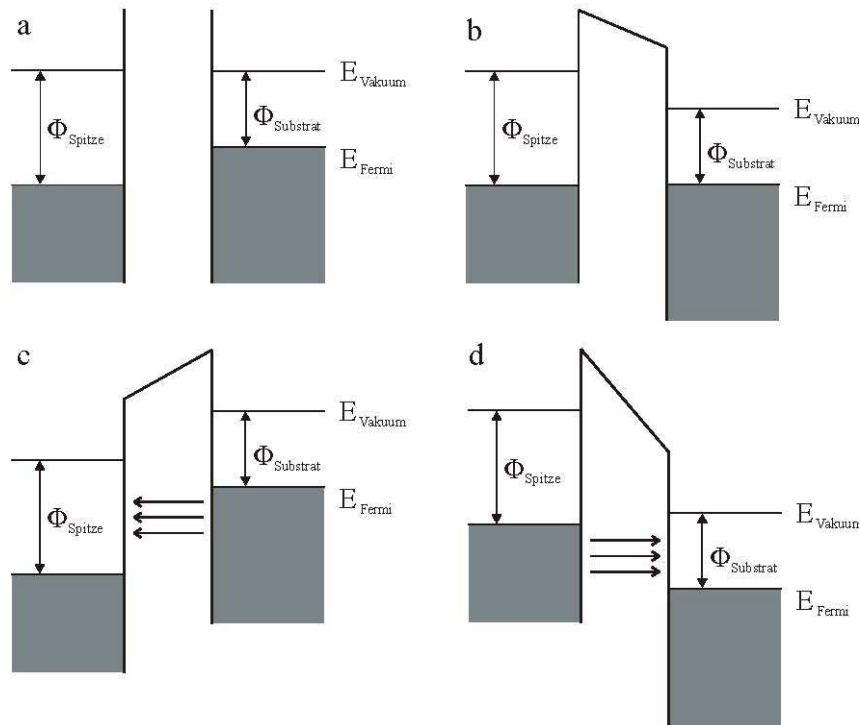


Abb. 2-6: Schematische Darstellung der energetischen Zustände zwischen Probe und Spitze a) vor der Kontaktierung, b) nach der Kontaktierung, c) nach dem Anlegen einer positiven und d) nach dem Anlegen einer negativen Vorspannung.

Gemäß Tersoff und Hamann ⁴³ lässt sich der Tunnelstrom durch die in Gleichung 2-18 gegebene Beziehung genau beschreiben:

$$I_{\text{Tunnel}} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i(T,S)} f(E_i^T) [1 - f(E_i^S + eU)] |M^{T,S}|^2 \delta(E_i^T(k) - E_i^S(k)) \quad \text{Gleichung 2-18}$$

Die Bestimmung des Tunnelstroms beschränkt sich im Wesentlichen auf die Bestimmung des Matrixelements der Energieübertragungsmatrix ⁵⁰. Die Theorie von Tersoff und Hamann basiert auf den Störungsrechnungen nach Bardeen ⁴⁴, in welcher das Tunneln von Elektronen zwischen zwei Metallen als eine Überlappung der beiden Wellenfunktionen beschrieben wird. Dieser Beschreibung liegen 3 Vereinfachungen zugrunde:

- Das Atom an der Spitze der Spitze kann durch ein s-Orbital beschrieben werden
- Die Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze können vernachlässigt werden
- Die angelegte Spannung zwischen Probe und Spitze (Bias) ist gering

Mittels dieser Vereinfachungen lässt sich die Spitze mathematisch nun als Punkt beschreiben. Die möglichen Modifikationen von Strukturen und Wellenfunktionen beider Elektroden (Probe und Spitze) sind vernachlässigbar und ausschließlich elektronische Zustände in der Nähe des Fermi – Niveaus E_F werden für den Tunnelprozess in Betracht gezogen. So ist nach ⁴⁴ der Tunnelstrom proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe an der Position r_T der Spitze.

$$M^{T,S} = \int dk |\Psi_i^S(r_T, k)|^2 \quad \text{Gleichung 2-19}$$

Bei dieser Betrachtung ist $\Psi_i^S(r, k)$ das i-te elektronische Bandorbital der Probe. Zur betrachteten lokalen Zustandsdichte tragen nur Bandorbitale der Probe bei, welche nahe am Fermi-Niveau liegen. Die Näherung durch die Annahme, die STM-Spitze sei als ein s-Orbital zu betrachten führt nach ^{51,52} bei der Beschreibung der atomaren Auflösung dicht gepackter Metalloberflächen zu Fehlern. Dennoch konnten, trotz der stark vereinfachenden Annahmen, mit der Theorie von Tersoff und Hamann zahlreiche Bilder anorganischer und auch organischer Substrate interpretiert werden ⁵³.

2.1.3 Elektrochemie

Wird eine Metallelektrode in einen Elektrolyten getaucht bildet sich durch die einsetzende Gleichgewichtsreaktion eine elektrochemische Doppelschicht aus.



Für die Beschreibung dieser Doppelschicht gibt es eine Vielzahl verschiedener Modelle.

Da sich die elektrochemischen Potenziale im Inneren der Lösung und im Inneren der Elektrode unterscheiden kommt es durch Oxidation der Teilchen aus der Elektrode beziehungsweise durch Reduktion von Teilchen aus dem Elektrolyten zu einer Ladungsverschiebung bis der elektrochemische Gleichgewichtszustand eingestellt ist. Die Lage dieses Gleichgewichtszustandes ist abhängig von der Art und der Aktivität der beteiligten Teilchen. Ist der Gleichgewichtszustand erreicht gilt:

$$\tilde{\mu}_i(Me) = \tilde{\mu}_i(E) \quad \text{Gleichung 2-21}$$

$$\mu_i(Me) + z_i F \varphi(Me) = \mu_i(E) + z_i F \varphi(E) \quad \text{Gleichung 2-22}$$

$$\mu_i^0(Me) + RT \ln(a_i(Me)) + z_i F \varphi(Me) = \mu_i^0(E) + RT \ln(a_i(E)) + z_i F \varphi(E) \quad \text{Gleichung 2-23}$$

mit:

$\tilde{\mu}_i(Me, E)$: Elektrochemisches Potenzial der Metallelektrode bzw. des Elektrolyten

$\mu_i(Me, E)$: Chemisches Potenzial der Metallelektrode bzw. des Elektrolyten

μ_i^0 : Chemisches Potenzial von Metallelektrode bzw. Elektrolyt unter Standardbedingungen

z_i : Zahl der ausgetauschten Elektronen

F: Faradaykonstante

φ : Galvanipotenzial

a_i : Aktivität

Zwischen Elektrode und Elektrolyten baut sich im Zuge der Gleichgewichtseinstellung eine Potenzialdifferenz auf, welche als Galvanipotenzial φ bezeichnet wird.

$$\Delta\varphi = \varphi(Me) - \varphi(E) = \frac{\mu_i^0(E) - \mu_i^0(Me)}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(E)}{a_i(Me)} \quad \text{Gleichung 2-24}$$

Gleichung 2-24 wird als Nernst'sche Gleichung bezeichnet und ermöglicht die Berechnung des Potenzials einer Elektrode. Der erste Term der Gleichung gibt dabei das Potenzial der Elektrode unter Standardbedingungen an und wird als Standardpotenzial bezeichnet. Das Standardpotenzial wird dabei auf die so genannte Standardwasserstoffelektrode (SHE: Standard Hydrogen Elektrode) bezogen.

Wenn es nun aufgrund einer Differenz zwischen den Galvanipotenzialen von Metallelektrode und Elektrolyten gemäß Gleichung 2-20 zu einem Stoffaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt kommt, wird die Elektroneutralität lokal aufgehoben und die Ladung der beiden beteiligten Phasen gegensinnig geändert. Die unterschiedlich geladenen Teilchen üben elektrostatische Anziehungskräfte aufeinander aus, wodurch sich eine Doppelschicht an der Phasengrenze aufbaut.

Das Galvanipotenzial φ kann in das, auch als Volta – Potenzial bezeichnete, äußere elektrische Potenzial Ψ und das Oberflächenpotenzial χ unterteilt werden⁵⁴.

$$\varphi = \Psi + \chi$$

Gleichung 2-25

Die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Potenzialen sind in Abb. 2-7 am Beispiel einer kugelförmigen, elektrisch leitenden festen Phase dargestellt. Als Bezugspunkt für die elektrischen, chemischen und elektrochemischen Potenziale wird das wechselwirkungsfreie Vakuum angewandt.

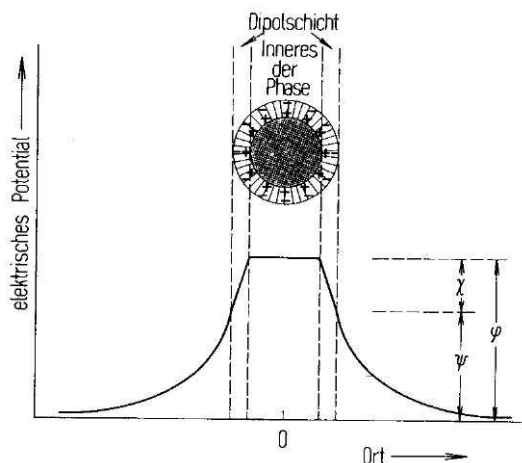


Abb. 2-7 Schematische Darstellung der Potenziale Ψ , φ und χ gemäß 48.

Das äußere elektrische Potenzial Ψ wird durch Träger von Überschussladungen wie zum Beispiel Elektronen oder Ionen als elektrisches Feld in der Umgebung der Phase erzeugt. Es ist durch die Arbeit $e\Psi$ definiert, welche aufgebracht werden muss um eine Einheitsladung aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen bis so nahe an die Oberfläche heran zu bringen, dass Ψ bereits seinen Maximalwert erreicht hat, chemische Kräfte oder Bildkräfte und eine mögliche Dipolschicht aber noch nicht von merklichem Einfluss sind. Diese Bedingungen sind allgemein bei einem Abstand von etwa 10 nm von der Oberfläche gegeben. Das äußere elektrische Potenzial repräsentiert eine Potenzialdifferenz zwischen zwei Punkten im gleichen Medium und ist deshalb prinzipiell messbar. Selbst bei der Abwesenheit möglicher Adsorbate liegt auf der Festkörperoberfläche eine Dipolschicht vor, weil phaseneigene Bausteine, also Atome, Ionen oder Moleküle, an der Phasengrenze unsymmetrisch wirkenden Kräften ausgesetzt sind. Durch das elektrische Feld kommt es dann zur gezielten Ausrichtung der Dipole. Bei Metallen kommt es durch das Herausragen des Elektronengases aus der Metalloberfläche, welche durch die positiv geladenen Atomrümpfe definiert wird, zur Ausbildung der genannten Dipolschicht. Die Dipolschicht ist Ursache für das Auftreten den Oberflächenpotenzials χ , dieses ist eine stoffspezifische Größe und von der Anordnung der

Elemente der Gitterzelle abhängig. Daraus ergibt sich, dass sich das Oberflächenpotenzial für unterschiedlich indizierte Kristallflächen unterscheidet.

Das Oberflächenpotenzial χ und das innere elektrische Potenzial ϕ sind im Gegensatz zum äußeren elektrischen Potenzial Ψ nicht direkt messbar, da sie Potenzialdifferenzen zwischen zwei Punkten in unterschiedliche Medien repräsentieren. Ein Ladungstransport zur Verrichtung der elektrischen Arbeiten $e\chi$ und $e\phi$ ist mit dem Transport von Materie oder Elektronen durch eine Phasengrenze verbunden, für diesen muss zusätzlich zur elektrischen Arbeit auch chemische Arbeit verrichtet werden. Da sich diese beiden Vorgänge experimentell nicht voneinander trennen lassen, kann nur ihre Summe gemessen werden.

Bei der Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht entsteht eine Ausrichtung der Raumladungen in zwei zueinander parallelen Schichten, die Elektrodenoberfläche als elektrodenseitige Schicht und die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Überschussionen als elektrolytseitige Schicht. Diese, so genannte, „starre Doppelschicht“ oder auch „äußere Helmholtzschicht“ ist mit einem geladenen Plattenkondensator mit einem Plattenabstand von $a/2$ (mit a = Durchmesser der solvatisierten Überschussionen) vergleichbar. Zwischen der durch die solvatisierten Überschussionen gebildeten Helmholtzfläche auf der einen und der Elektrode auf der anderen Seite, besteht ein ladungsfreier Raum. Hierbei werden die ionischen Überschussladungen als punktförmig betrachtet. Setzt man zur Berechnung des Potenzialverlaufs in diesem Raum die Poisson'sche Gleichung an, so erhält man nach Gouy – Chapman zusätzlich eine mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenoberfläche schwächer werdende diffuse ionische Raumladung, diese wird als „diffuse Doppelschicht“ bezeichnet. In der diffusen Doppelschicht fällt oder steigt das Potenzial exponentiell ab oder an. Die Galvanispannung setzt sich als wie folgt zusammen:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{starr} + \Delta\phi_{diffus}$$

Gleichung 2-26

Die Potenzialdifferenz zwischen äußerer Helmholtzfläche und dem Lösungsinnen wird auch als „Zeta-Potenzial“ ζ bezeichnet. Als Maß für die Dicke der diffusen Doppelschicht gilt die Entfernung von der äußeren Helmholtzfläche, bei der die Potenzialdifferenz auf den 1/e-ten Teil ihres Gesamtbetrages gesunken ist. Die Ausdehnung nimmt mit sinkender Ionenstärke der Elektrolytlösung zu⁵⁵.

Bei der Adsorption von Lösungsanteilen an der Metallelektrodenoberfläche kommt es zu van-der-Waals'schen oder Coulomb'schen Wechselwirkungen zwischen den Spezies und dem Metall. Coulomb'sche Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und den über das Metallgitter

hinausreichenden Elektronen aus dem Elektronengas sind durch Tunneln der Elektronen durch den Potenzialwall an der Phasengrenze erklärbar. Die Elektronen werden zwar durch die zurückbleibende Raumladung wieder in das Metall zurückgezogen, es besteht aber dennoch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen unmittelbar vor der Elektrode in Richtung des Elektrolyten. Die Ebene durch die Schwerpunkte der spezifisch adsorbierten Ladungen in der starren Doppelschicht wird als „innere Helmholtzschicht“ bezeichnet. Das Potenzial der Elektrode, bei dem sich keine Überschussladungen auf der Oberfläche befinden und die Elektrode keine Ladung trägt wird als Nullladungspotenzial ϕ_0 bezeichnet. In Abb. 2-8a ist der Aufbau der Doppelschicht gemäß ⁵⁶ gezeigt, die Abb. 2-8b zeigt den Potenzialverlauf in Abwesenheit und Abb. 2-8c den Potenzialverlauf in Anwesenheit von spezifisch adsorbierten Anionen.

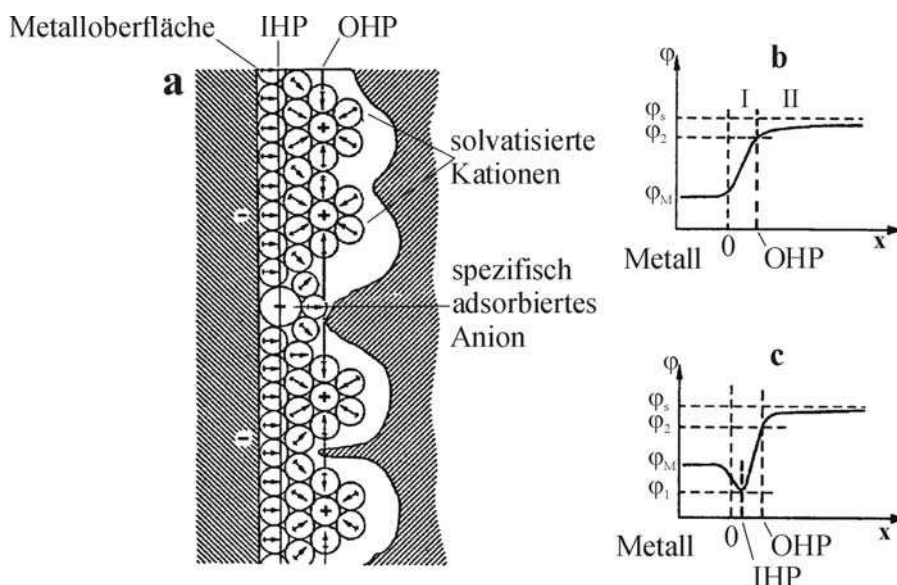


Abb. 2-8 a) Modell der elektrochemischen Doppelschicht gemäß 50. In der inneren Helmholtzschicht (IHP) befinden sich adsorbierte Wassermoleküle und spezifisch adsorbierte Anionen direkt vor der Elektrode. Die äußere Helmholtzschicht (OHP) wird durch solvatisierte Kationen gebildet. Die davon ausgehend elektrolytseitig gelegene diffuse Doppelschicht zeigt keine geordnete Struktur. b) Potenzial in der Doppelschicht ohne spezifische Adsorption. c) Potenzialverlauf in der Doppelschicht bei spezifischer Adsorption; Mit ϕ_m = Potenzial im Inneren des Metalls, ϕ_s = Potenzial im Elektrolyten, ϕ_1 = Potenzial in der IHP und ϕ_2 = Potenzial in der OHP.

Die einfachste Modellvorstellung der elektrolytischen Doppelschicht ist die eines Plattenkondensators, dessen Ladevorgang durch die differentielle Doppelschichtkapazität

$$C_d = \frac{dQ}{d\phi}$$

Gleichung 2-27

beschrieben wird.

Die inverse Doppelschichtkapazität kann unter Vernachlässigung spezifischer Adsorption beschrieben werden durch:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{starr}} + \frac{1}{C_{diffus}} \quad \text{Gleichung 2-28}$$

2.2 *Dünne organische Schichten*

Die Herstellung dünner Filme auf Proben oder Werkstücken ist von großer Bedeutung sowohl für die Forschung als auch für industrielle Anwendungen. Anwendungsgebiete für solche Filme reichen von der Funktion als Haftvermittler über die Benetzung von Oberflächen oder deren Verhinderung, Schmierung, optische Anwendungen, Sensortechnologie bis hin zu molekularelektronischen Anwendungen. Von Interesse sind hierbei Filme von einer Dicke von nur einer einzigen Monolage bis hin zu einigen hundert Moleküllagen, also einem Schichtdickenbereich von weniger als einem nm bis hin zu 100 nm. Dünne organische Filme mit definierter Struktur lassen sich prinzipiell durch zwei Methoden erzeugen, zum einen durch die Langmuir – Blodgett Technik, zum anderen durch Adsorption und nachfolgende Selbstordnung auf ein Substrat. Andere Methoden zur Schichterzeugung, wie beispielsweise die Spin – Coating Technik, erzeugen zwar dünne organische Filme, diese führen aber üblicherweise nicht zu einer definierten Struktur der erzeugten Schicht.

2.2.1 *Spin-Coating*

Das Spin-Coating Verfahren stellt hierbei keine Methode zur Herstellung von selbst-organisierten Filmen dar, da die filmbildende Substanz lediglich auf eine mit hoher Geschwindigkeit rotierende Probe aufgebracht wird und dort adsorbiert wird bzw. erstarrt. Aufgrund der Einfachheit des Verfahrens und der recht hohen Arbeitsgeschwindigkeit ist dieses Verfahren in der Industrie relativ verbreitet, allerdings ist die Anwendung durch die Limitierung der Werkstückgröße beschränkt.

2.2.2 Langmuir-Blodgett

Wie I. Langmuir bereits 1919 zeigte, bilden sich beim Herausziehen von festen Substraten aus mit einer Ölschicht bedecktem Wasser eine monomolekulare Schicht des Öls auf dem Substrat. In der folgenden Zeit beschäftigte sich die Gruppe um Langmuir bei General Electrics weiter sehr intensiv mit der Erforschung der Chemie und Physik der Oberflächen. Die dabei erzielten Ergebnisse, wie beispielsweise die Herleitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme ⁵⁷, wurden 1932 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt. 1934 beschrieb K. B. Blodgett, eine Mitarbeiterin Langmuirs, die Herstellung molekularer Fettsäure-Schichten auf Glasoberflächen ⁵⁸. Dabei konnte sie je nach Häufigkeit des Herausziehens der Glasplatte aus der Lösung gezielt Schichten mit einer, zwei, oder auch beliebig vielen Moleküllagen anfertigen. Da die Langmuir-Blodgett Technik eine einfache Methode zur Herstellung von hochgeordneten molekularen Schichten darstellt hat sie sich in der Forschung weit verbreitet, einer industriellen Anwendung steht jedoch die stark begrenzte Substratgröße sowie die geringe Arbeitsgeschwindigkeit der Methode entgegen.

2.2.3 Selbstorganisierte Monoschichten (SAM)

Eine weitere Methode zur Bildung von organischen Schichten ist die Selbstorganisation der Schicht direkt auf der Substratoberfläche. Die Entwicklung dieser Technik geht auf Untersuchungen der Gruppe um Zisman aus dem Jahr 1946 zurück ^{1, 2}. In diesen Arbeiten wurden erstmals selbstorganisierte Monoschichten durch das einlegen von Glasplatten in verdünnte Lösungen von langkettigen Alkoholen erzeugt. In den folgenden Jahren gelang die Übertragung der Methode auf eine Vielzahl von Substraten, wie Metallen und Metalloxiden, sowie die Verwendung verschiedenster Stoffklassen, wie Aminen, Carbonsäuren, Amiden, als schichtbildende Substanz ⁵⁹.

Ein entscheidender Durchbruch in der Entwicklung der SAMs gelang den Gruppen um Nuzzo und Allara ab 1983. Dabei wurden organische Moleküle auf Goldsubstraten unter Verwendung von Schwefelatomen als Ankergruppe, also in Form von Thiolen, Sulfiden und Disulfiden, abgeschieden ^{60, 61}. Später wurde gezeigt, dass Thiole auch auf anderen Metallen wie Silber, Kupfer und Quecksilber sowie auf vielen halbleitenden Materialien selbstorganisierte Monoschichten ausbilden ^{8, 9, 10, 13, 14, 62}, einzig limitierender Faktor scheint hier die konkurrierende Oxidbildung auf der Substratoberfläche zu sein ^{63, 64}.

Da Gold durch seinen edlen Charakter unter normalen Bedingungen an Luft keinen Oxidfilm bildet stellt es ein optimales Substrat für die Untersuchung von Thiolen dar. Aufgrund der

weiten Verbreitung des Systems Thiol/Gold und seiner Anwendung in dieser Arbeit wird es hier exemplarisch für die Schichtbildungsmechanismen von selbstorganisierten Monoschichten diskutiert.

Die Wechselwirkung des Schwefels mit dem Gold lässt sich dabei gemäß des HSAB-Konzepts als „weich-weiße“ Säure-Base-Komplexbildung zwischen dem „weichen“ Liganden Schwefel und dem „weichen“ Übergangsmetall Gold auffassen⁶⁵.

Xu et al. untersuchten die Kinetik der Bildung von selbstorganisierten Thiol-Monoschichten auf Goldsubstraten mittels AFM^{66, 67}. Für die im Allgemeinen verwendeten Konzentrationen von Thiollösungen im millimolaren Bereich geht man von einem zweistufigen Adsorptionsmechanismus aus. Der erste Schritt ist dabei innerhalb weniger Minuten abgeschlossen, die tatsächlich benötigte Zeit ist dabei von der Konzentration der Thiollösung und der chemischen Struktur der Thiole abhängig. Der zweite, sich anschließende Schritt, benötigt dagegen wesentlich mehr Zeit und kann von einigen Stunden bis hin zu mehreren Tagen beanspruchen.

Der erste Schritt der Schichtbildung unterteilt sich dabei nach Xu in 4 Phasen. In der ersten, so genannten „mobilen Phase“, kommt es zunächst zu einer Physisorption der Thiolmoleküle auf dem Substrat. Die Oberflächenbedeckung ist noch gering und die Moleküle können sich auf der Oberfläche bewegen.

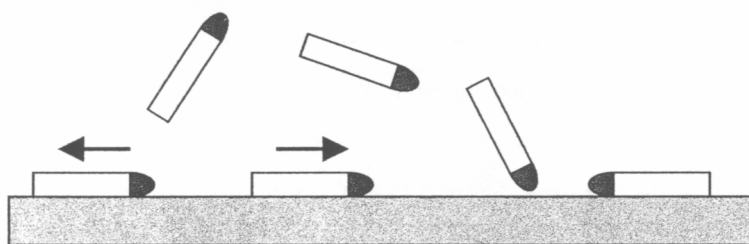


Abb. 2-9: Mobile Phase nach Physisorption der ersten Thiolmoleküle

An die mobile Phase schließt sich die „lying down“ Phase an. Die Oberfläche ist nun soweit von Thiolmolekülen bedeckt, dass die Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche stark verringert wird. Durch die Immobilität der Moleküle besteht nun Zeit die chemische Bindung zwischen Gold und Schwefel aufzubauen. Die Thiole sind nunmehr also chemisorbiert und nicht mehr physisorbiert.

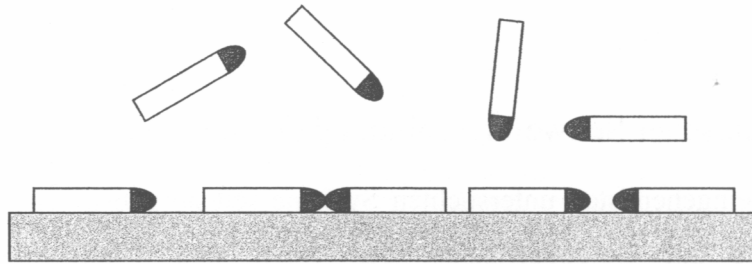


Abb. 2-10: „lying down“ - Phase

Durch die Chemisorption und die damit verbundene Existenz eines Gold/Schwefel – Bindungswinkels einerseits und den van-der-Waals – Wechselwirkungen zwischen den Ketten der Thiole andererseits kommt es nun zu einem Aufrichten der Thiole. Da die aufgerichteten Thiole weniger Platz auf der Oberfläche beanspruchen als liegende Moleküle werden wieder Adsorptionsplätze frei welche direkt wieder von Thiolmolekülen aus der Lösung besetzt werden.

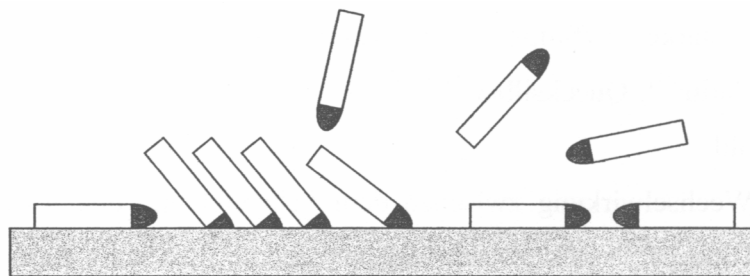


Abb. 2-11: Aufrichten der Moleküle aus der „lying down“ - Phase

Nach einigen Minuten sind diese Prozesse abgeschlossen und man erhält eine intakte Monoschicht wie in Abb. 2-12 gezeigt. Diese „standing up“ – Phase ist die letzte Phase des ersten Schichtbildungsschritts und der finalen SAM bereits sehr ähnlich. Allerdings weisen die Thiole noch einen größeren Winkel zur Oberflächennormalen auf als in der finalen SAM, dadurch liegt auch die Schichtdicke nur bei etwa 80 bis 90% der finalen SAM.

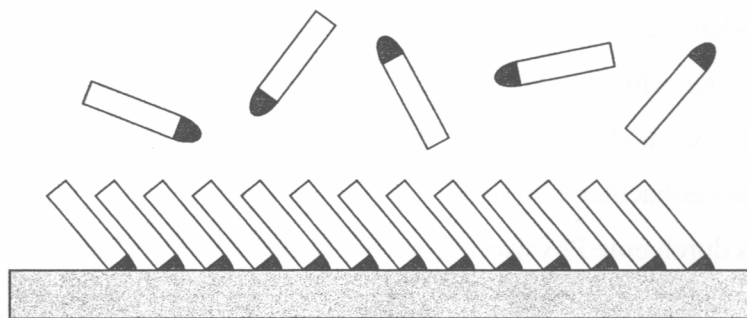


Abb. 2-12: Monoschicht in der „standing up“- Phase

Der zweite Schritt der Schichtbildung lässt sich als zweidimensionaler Kristallisationsprozess an der Oberfläche auffassen. Hierbei kommt es durch Desorption und Adsorption von Thiolmolekülen zu einer Reorganisation der Schicht und die Bildung einer höheren Ordnung in der Schicht. Weiterhin kommt es, bedingt durch die Adsorption der Thiole, zu einer Veränderung in der Gitterparametern der Goldatome an der Oberfläche was zu einem Transport überschüssiger Goldatome an die Stufenkanten und einer geringen lateralen Ausdehnung der Terrassen führt^{68, 69}.

Auf einer Au(111) – Oberfläche besetzen die Schwefelatome sterisch anspruchsloser Thiole jeweils jede sechste Tetraederlücke zwischen drei Goldatomen und bilden dabei eine $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3} R 30^\circ$ Überstruktur mit hexagonaler Symmetrie aus. Der Abstand zwischen Goldatomen auf der Oberfläche beträgt 2,586 Å und zwischen den Schwefelatomen das $\sqrt{3}$ -fache des Gold – Gold Abstandes, nämlich 4,97 Å⁷⁰. Die von den Thiolen gebildete Überstruktur ist dabei um 30 Grad gegen das Gitter des Goldes verdreht.

Die Gruppe um Ulman führte theoretische Berechnungen bezüglich der Adsorption von Thiolen auf Gold aus und fand dabei, dass die beschriebenen Bindungsstellen eine besonders günstige Wechselwirkung von etwa -185 kJ mol^{-1} aufweisen. Die Bindungsenergie genau über einem Goldatom liegt bei etwa -168 kJ mol^{-1} und ist somit um etwa 17 kJ mol^{-1} ungünstiger als die Bindung in der Tetraederlücke. Abb. 2-13 zeigt das Ergebnis einer solchen ab – initio Berechnung für die Adsorption von SH und SCH₃ auf einem Goldcluster, bei der diskutierten Geometrie steht jedem einzelnen Thiolmolekül eine Fläche von $21,4 \text{ Å}^2$ ^{71, 72} zur Verfügung.

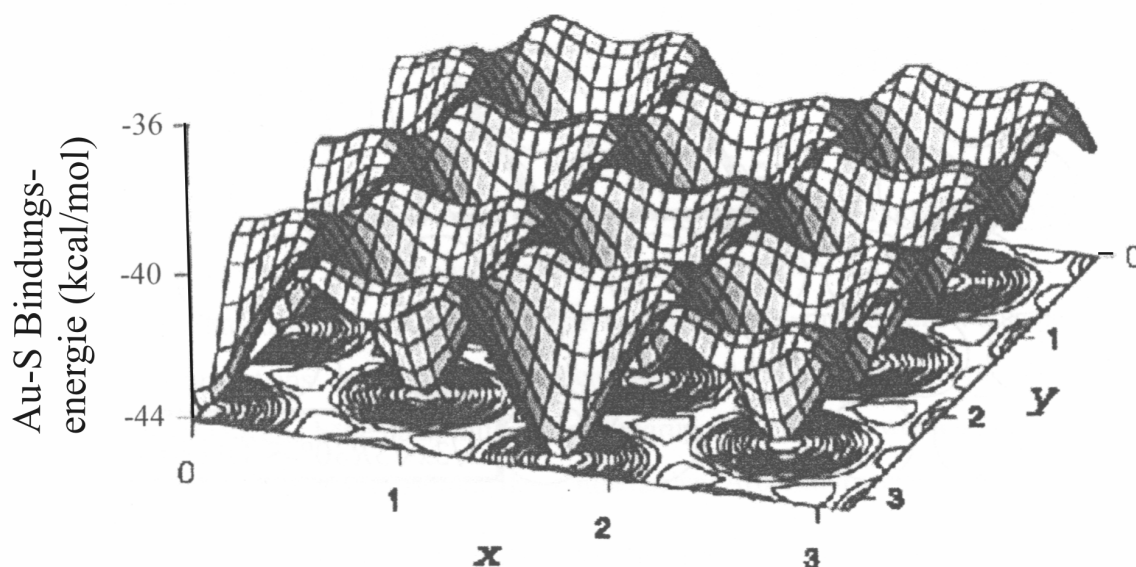


Abb. 2-13: Ab – initio Berechnung der energetischen Verhältnisse für Thiolbindungen auf einer Au(111)-Oberfläche nach Ulman et al.

Ein weiterer Faktor ist die Hybridisierung des Schwefelatoms, hierbei kann prinzipiell der sp – Hybrid sowie der sp^3 – Hybrid auftreten. Der lineare sp – Hybrid weist dabei einen Bindungswinkel von 180° und der tetraedrische sp^3 – Hybrid den typischen Tetraederwinkel von 104° auf. Berechnungen zeigten hier, dass der sp^3 – Hybrid energetisch nur um etwa $1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ günstiger ist als der sp – Hybrid. Der Bindungswinkel ist demnach nicht durch energetische Bedingungen fest vorgegeben sondern kann aufgrund geometrischer Anforderungen in der Monoschicht zwischen 104° und 180° variieren. In einer Monoschicht aus Alkanthiolen beträgt der Winkel der Alkanketten zur Oberflächennormalen zwischen 26° und 28° wobei die Kette selbst um 52° bis 55° in der Molekülachse verdreht ist ⁷³.

Bei sterisch anspruchsvolleren Thiolen wie zum Beispiel langkettigen Alkanthiolen konnte die Gruppe um Camillone ⁷⁰ mittels He – Diffraktionsmessungen an einer Monoschicht von n-Octadecanthiol eine rechtwinkling primitive Einheitszelle nachweisen. Diese Zelle weist die Dimensionen $8,68 \text{ \AA} \times 10,02 \text{ \AA}$ auf und beinhaltet vier Moleküle. Die Ergebnisse von Camillone et al wurden inzwischen von mehreren Gruppen durch STM – Untersuchungen bestätigt. Von ihren Entdeckern wurde diese Struktur zunächst als $c(4 \cdot 2)$ – Struktur (centered $4 \cdot 2$) beschrieben, inzwischen hat sich aber eher die Beschreibung als $2\sqrt{3} \cdot 3$ aufgrund der besseren Vergleichbarkeit zur $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ durchgesetzt. In Abb. 2-14 werden die beiden Strukturen vergleichend gezeigt.

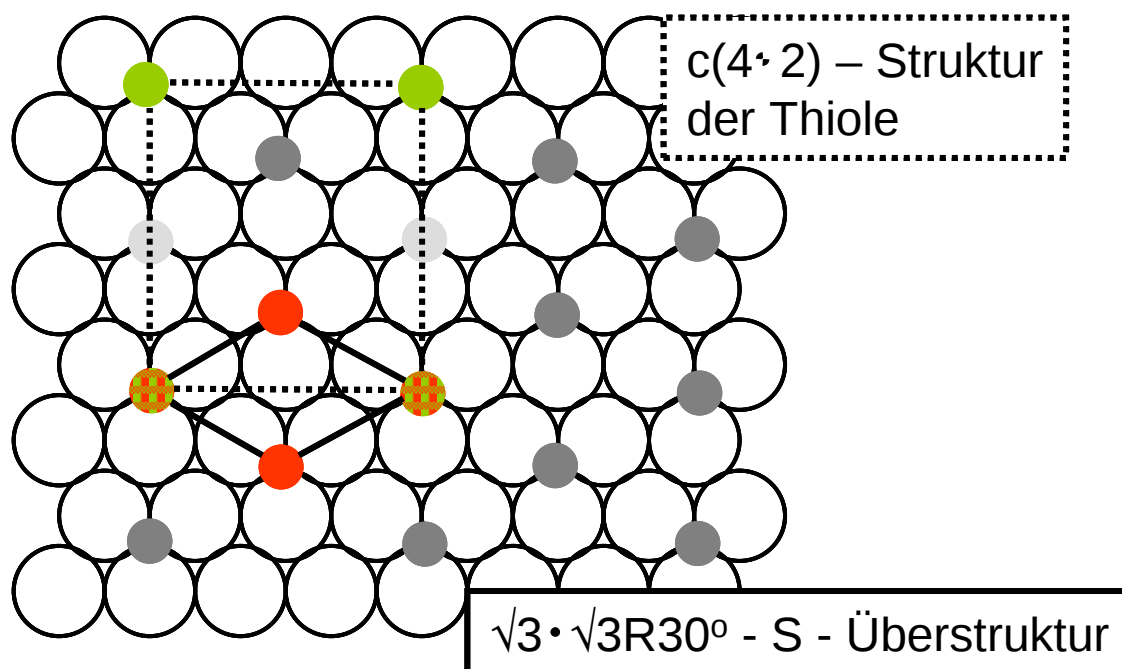


Abb. 2-14: Vergleich der beiden Thiol – Überstrukturen auf Au(111), bei der Betrachtung der $2\sqrt{3} \cdot 3$ Struktur sind die vollständig rot eingefärbten Thiole wegzudenken

2.3 Gold

Bei Gold handelt es sich um ein weiches und stark dehnbares Edelmetall, neben Kupfer ist es das einzige farbige Metall und gehört zu den seltensten Elementen auf der Erde. Da es aufgrund seines edlen Charakters üblicherweise gediegen in der Natur vorkommt ist Gold eines der ersten Metalle welchen von Menschen bearbeitet und verwendet wurden. Geschichtlich ist die Verwendung von Gold durch den Menschen ab etwa 4000 v. Christus belegt, die frühesten Funde von Goldarbeiten werden auf etwa 2500 v. Christus datiert. Neben der Verwendung in Schmuckstücken und zu zeremoniellen Zwecken wurde Gold ab etwa 650 v. Christus auch als Münzmetall verwendet. Auch heute noch wird Gold hauptsächlich als Schmuck und Münzmetall verwendet, die technischen Anwendungen von Gold, beispielsweise als Leiterbahn auf Platinen oder in der Dentaltechnik, sind eher unbedeutend

74.

Gold hat die Ordnungszahl 79 und steht in der 11. Gruppe der 6. Periode, gehört somit also zu den späten Übergangsmetallen. Seine molare Masse beträgt $M = 196,97 \text{ g mol}^{-1}$, die Dichte beläuft sich auf $\rho = 19,3 \text{ g cm}^{-3}$, Gold schmilzt bei $T_m = 1064^\circ\text{C}$ und siedet bei $T_b = 2856^\circ\text{C}$.

Es kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstante von $a = 0,4070 \text{ nm}$, die Raumgruppe ist $Fm\bar{3}m$ (Pearson: $cF4$), der kürzeste Abstand zwischen zwei Goldatomen im Gitter beträgt $0,288 \text{ nm}$ ⁷⁵.

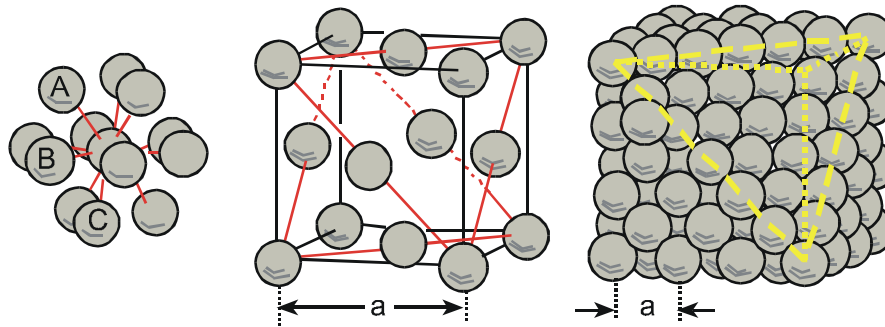


Abb. 2-15: Darstellung der Verhältnisse in einer kubisch flächenzentrierten Kugelpackung ,

Pourbaix⁷⁶ berechnete aus thermodynamischen Daten die pH- und potenzialabhängigen Zustandsdiagramme von Metallen in wässrigen Elektrolyten. Ein solches, nach ihrem Erschaffer als Pourbaix – Diagramm bezeichnetes, Diagramm ermöglicht es die während einer elektrochemischen Untersuchungen auftretenden Ströme zu interpretieren und Prozessen an der Elektrode zuzuordnen. Das Pourbaix – Diagramm von Gold ist in Abb. 2-16 gezeigt, Tabelle 2-1 fasst die wichtigen elektrochemischen Prozesse von Gold mit ihren Standardreaktionspotenzialen in übersichtlicher Form zusammen.

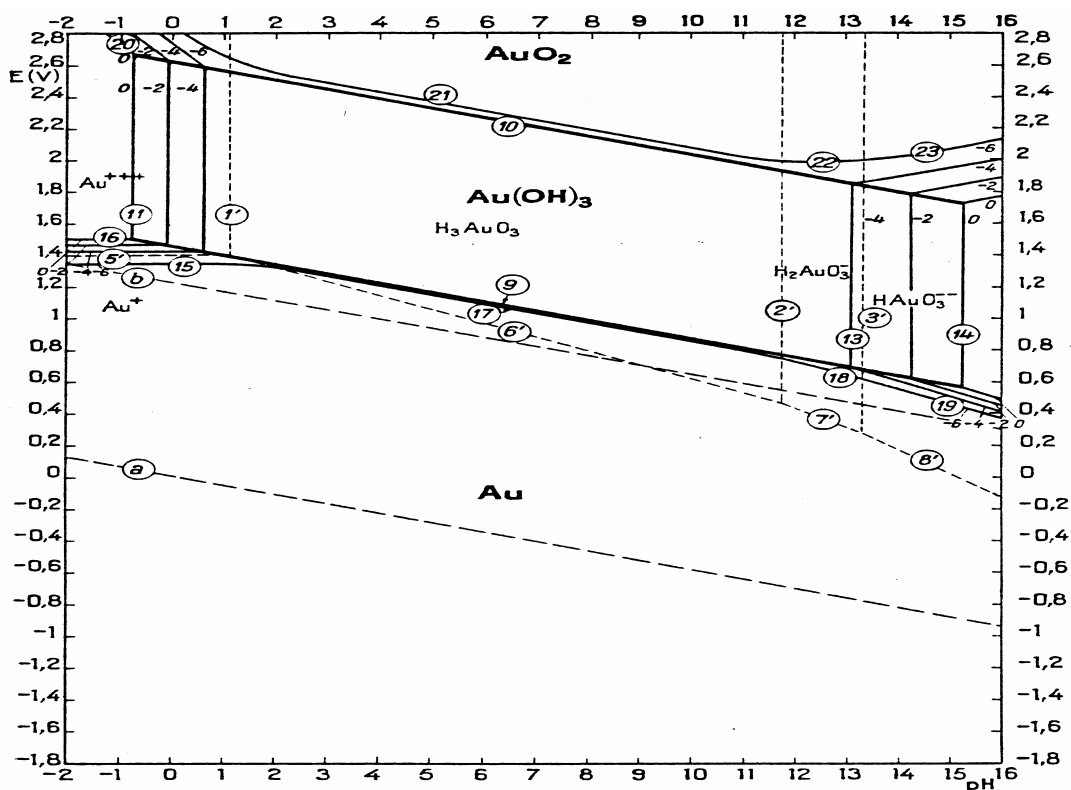


Abb. 2-16: Pourbaix – Diagramm von Gold in einem wässrigen Elektrolyten bei 25 °C

Tabelle 2-1: Zusammenstellung der wichtige elektrochemische Prozesse und deren Standardreaktionspotenziale an Goldelektroden gemäß Pourbaix

Reaktion	Standardreaktionspotenzial / V
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$	$E = 1,692 + 0,059 \log (a_{\text{Au}^+} / a_{\text{Au}})$
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^-$	$E = 1,498 + 0,0197 \log (a_{\text{Au}^{3+}} / a_{\text{Au}})$
$\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+} + 2 \text{e}^-$	$E = 1,401 + 0,0295 \log (A_{\text{Au}^{3+}} / a_{\text{Au}^+})$
$2 \text{Au} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 6 \text{e}^- + 6 \text{H}^+$	$E = 1,457 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Au}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E = 1,32 - 0,059 \text{ pH}$
$\text{Au} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$	$E = 1,45 - 0,059 \text{ pH}$
$2 \text{AuO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$E = 2,630 - 0,059 \text{ pH}$

Da sich die Berechnungen von Pourbaix lediglich auf thermodynamische Daten stützen und die Kinetik außer Acht lassen, kommt es immer wieder zu Abweichungen zwischen den aus einem Pourbaix – Diagramm ermittelten Reaktionspotenzialen und den tatsächlich im Experiment beobachteten Potenzialen. An der grundsätzlichen Richtigkeit und der Bedeutung von Pourbaix Arbeit in der Elektrochemie ändert dies jedoch nichts.

3 Experimentaltteil

In diesem Kapitel werden die verwendeten Thiole besprochen sowie die Präparation der Probenträger und der Proben beschrieben. Weiterhin werden die apparativen Details der angewandten Messmethoden und die damit verbundenen Auswerteverfahren beschrieben.

3.1 Verwendete Thiole

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anzahl von Thiolen synthetisiert um Untersuchungen über die elektronische Leitfähigkeit von SAMs zu untersuchen und ein mikrofluides Pumpsystem zu entwickeln.

Die in Abb. 3-1 gezeigten Thiole wurden für die Untersuchung der Leitfähigkeit von Thiol – SAMs verwendet, von Interesse war hier insbesondere der Einfluss der Länge des konjugierten π - Elektronensystems auf die Leitfähigkeit der Monoschicht. Die Kurzbezeichnung der Thiole bezieht sich hierbei auf die verwendete Kopfgruppe und Anzahl der konjugierten Doppelbindungen in der Kette. **TAM 1** steht somit für einen Thiol Anthrachinon Monodraht mit 1 Doppelbindung, **TNM 2** für einen Thiol Naphthalin Monodraht mit 2 Doppelbindungen, die übrigen Bezeichnungen ergeben sich analog. Die Synthese von Thiolen mit noch mehr konjugierten Doppelbindungen in der Kette scheiterte an der hohen Oxidationsempfindlichkeit dieser Stoffe.

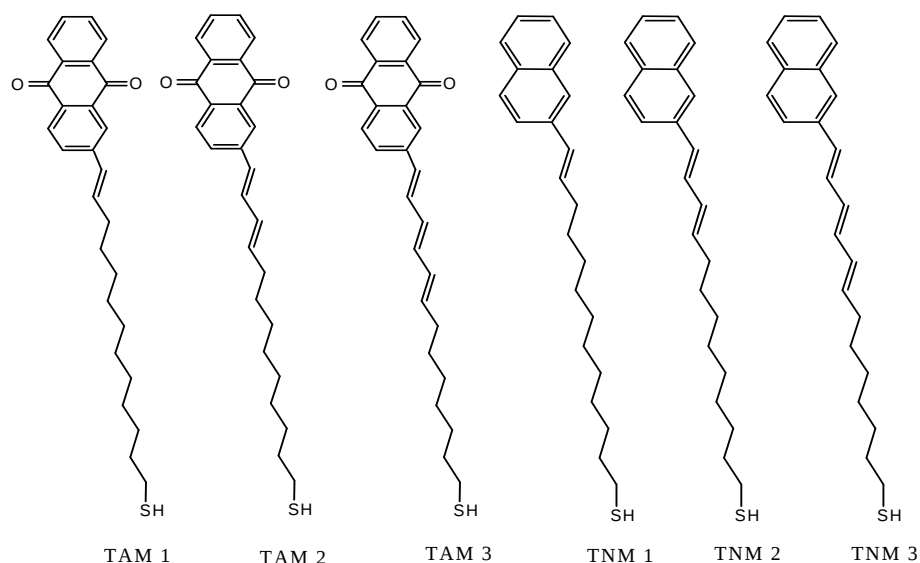


Abb. 3-1: Thiole der a) TAM und b) TNM Klasse zur Untersuchung der Leitfähigkeit der Monoschichten

Für die Entwicklung des mikrofluidischen Pumpsystems im Rahmen des von der VW Stiftung geförderten Projektes wurden die in Abb. 3-2 gezeigten Thiole mit Ferrocen - Kopfgruppe synthetisiert. Auch in diesem Fall wurden unterschiedliche Molekülketten verwendet um den Einfluss der Kettenlänge und Kettenstruktur auf die Leitfähigkeit der Thiole bzw. der SAM zu untersuchen und ein geeignetes Molekül für das geplante Gerät zu finden. Ebenfalls wurde der Einfluss unterschiedlich modifizierter Kopfgruppen untersucht, wie in Abb. 3-2a und b gezeigt.

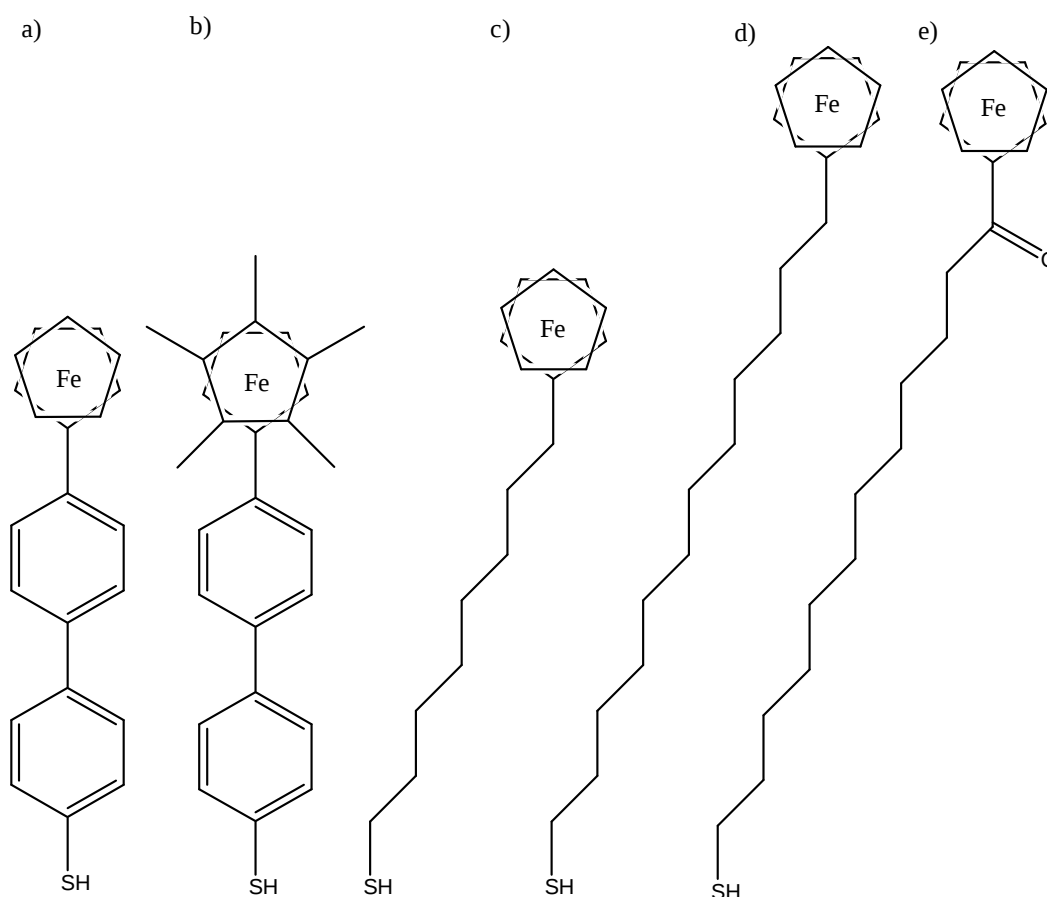


Abb. 3-2: Thiole mit Ferrocen – Kopfgruppe

Um die Kontaktwinkeländerung der Wassertropfen auf der SAM zu erhöhen wurden schließlich die in Abb. 3-3 gezeigten perfluorierten Thiole dargestellt. Für Untersuchungen bezüglich der Domänenstruktur wurde weiterhin das in Abb. 3-3c abgebildete bifunktionelle Thiol hergestellt, bei dem sowohl das redoxaktive Ferrocen – Thiol als auch die korrespondierenden perfluorierten Thiole in einem einzigen Disulfid – Molekül vereint sind.

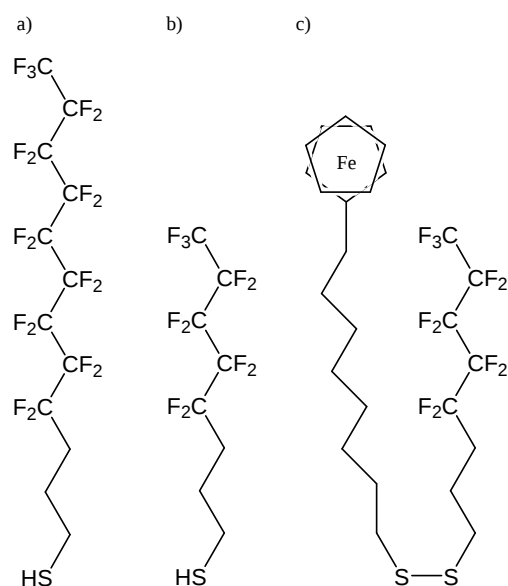


Abb. 3-3: a und b) Perfluorierte Thiole und c) bifunktionelles Disulfid

3.2 Probenpräparation

Für die verwendeten Untersuchungsmethoden wurden jeweils eigene Probenträger verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen der Messapparaturen hinsichtlich der Probengeometrie war es hierdurch möglich, die für die jeweilige Methode optimalen Probenträger zu verwenden.

Tabelle 3-1: Übersicht über bei den jeweiligen Meßmethoden verwendeten Probenträger

Meßmethode	Probenträger
Elektrochemie	Bedampfte Glasscheiben
	Au(111) - Einkristalle
XPS	Bedampfte Stahlscheiben
STM	Au(111) – Einkristalle
	Bedampfte MICA - Scheiben

Sämtliche Präparationsgefäße wurden vor Verwendung mit heißer Caro'scher Säure, einer 1 zu 2 Mischung aus 30%iger Wasserstoffperoxidlösung und konzentrierter Schwefelsäure, gereinigt und anschließend mit Wasser gründlich ausgekocht. Keramische Pinzetten wurden vor jeder Verwendung auf die gleiche Weise wie die Präparationsgefäße gereinigt. Metallpinzetten, bei denen dieses Verfahren nicht möglich ist, wurden entweder mit Ethanol gereinigt oder mit frischem Teflonband umwickelt.

3.2.1 Verwendete Lösungen und Lösungsmittel

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel und anderen Chemikalien entsprachen der Reinheitsstufe „pro Analysis“ (p.A.). Das verwendete Wasser wurde mittels einer Ionenaustauschanlage Milli-Q der Firma Millipore hergestellt, es entspricht in etwa der Reinheit von tridestilliertem Wasser und hat einen Widerstand von ca. 18M Ω . Die verwendeten Gase der Firma Linde hatten eine Reinheit von 99,99+%.

3.2.2 Bedampfte Goldfilme

Gold lässt sich auf verschiedensten Substraten mittels unterschiedlicher Methoden abscheiden. Für diese Arbeit wurden Borosilikatglasscheiben, MICA-Scheiben (hochorientiertes Silikat) und polierte Stahlscheiben verwendet, auf welche Gold mittels thermischer Verdampfung im Vakuum aufgebracht wurde. Die verwendeten Bedampfungsmasken wurden vor jeder Verwendung gründlich mit Ethanol gereinigt.

Glasscheiben:

Die Glasscheiben aus Borosilikatglas der Firma GLS Glas GmbH wurden zunächst auf die Maße 2 x 5 cm geschnitten darauf kontrolliert, dass sich keine Kratzer auf der Oberfläche befanden. Die geschnittenen Scheiben wurden daraufhin mit absolutem Ethanol im Ultraschallbad vorgereinigt und anschließend für ca. 30 Minuten in heißer Caro'sche Säure von anhaftenden organischen Verunreinigungen gereinigt. Danach wurden die Scheiben gründlich mit Wasser gespült und ausgekocht. Abschließend wurden die frisch gereinigten Scheiben mit Ethanol gespült, im Argonstrom getrocknet und direkt auf die Bedampfungsmaske aufgelegt.

MICA:

Die verwendeten MICA Plättchen der Firma Conrad wurden vor Verwendung frisch gespalten und direkt auf die Bedampfungsmaske aufgelegt.

Stahlscheiben:

Aus einem V2A - Stahlstab mit einem Durchmesser von 10 mm wurden Scheiben mit einer Höhe von 5 mm gedreht. Auf einer Seite der Scheiben wurde ein M3 Gewinde eingeschnitten und eine entsprechende Gewindestange eingeschraubt, mit dem so angefügten Gewinde war

später eine Verschraubung der Stahlscheiben auf diversen Trägern möglich. Um eine glatte Oberfläche zu erhalten wurden die Stahlscheiben mittels Nassschleifpapier bis zur Körnung 4000 geschliffen und anschließend mit Diamantspray der Firma Struers schrittweise bis hinunter zu 1 µm poliert. Zwischen den einzelnen Schleif- und Polierschritten wurden die Scheiben mit Wasser und Ethanol gespült sowie im Ultraschallbad gereinigt. Nach dem letzten Polierschritt wurden die Scheiben im Stickstoffstrom getrocknet, mit einem Halter verschraubt und in die Bedampfungsmaske eingehängt.

Bedampfung:

Für die Bedampfung wurde eine Laborbedampfungsanlage UNIVEX 300 der Firma Leybold verwendet. Diese Anlage verfügt über 2 getrennt regelbare Bedampfungsquellen und lässt sich mittels einer Molekulturbopumpe mit vorgeschalteter Drehschieberölpumpe in kurzer Zeit auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ hPa evakuieren. Zur Kontrolle der Dicke der aufgedampften Filme wurde eine Quarzmikrowaage des Typs MTM10 der Firma tectra GmbH verwendet. Der Aufbau der Anlage ist schematisch in Abb. 3-4 gezeigt.

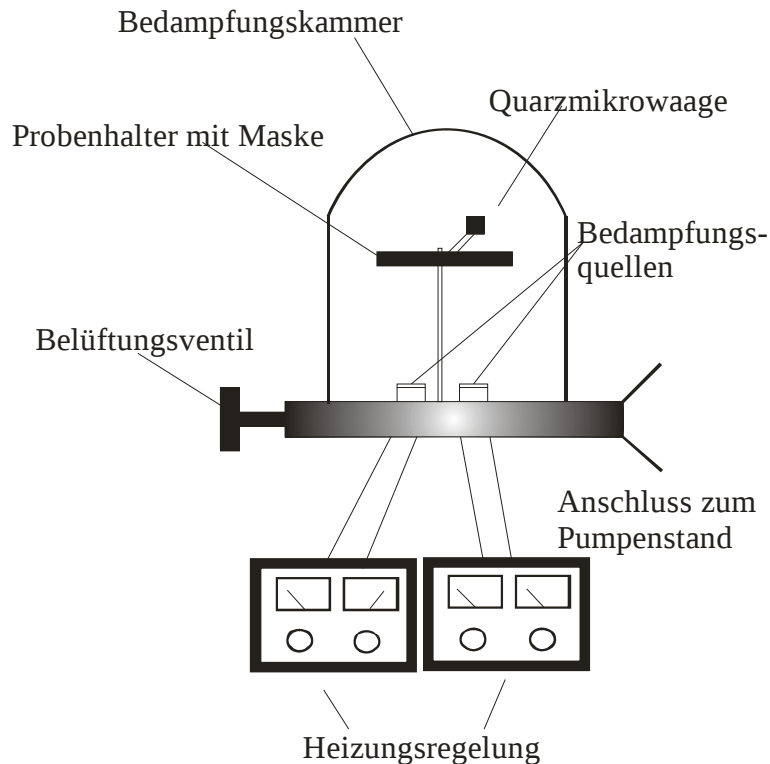


Abb. 3-4: Schematischer Aufbau der verwendeten Bedampfungsanlage

Nach Erreichen des für die Bedampfung benötigten Vakuums wurde zunächst ca. 1 nm Chrom mit einer Bedampfungsgeschwindigkeit von etwa $0,2 \text{ nm s}^{-1}$ auf den Träger aufgedampft. Das Chrom dient hierbei als Haftvermittler mit dem Goldfilm. Direkt nach Ende der Chrombedampfung wurde eine 60 bis 80 nm dicke Goldschicht mit einer Geschwindigkeit von etwa $0,1 \text{ nm s}^{-1}$ bis $0,2 \text{ nm s}^{-1}$ aufgedampft. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Bedampfung der Goldschicht unmittelbar an das Ende der Chrombedampfung anschließt. Vergeht zu viel Zeit (> 10 Sekunden), so kommt es zu einer Oxidation des Chroms und der Goldfilm ist nicht stabil. Ein solcher, nicht stabiler, Film löst sich bereits bei geringer mechanischer Beanspruchung oder bei elektrochemischen Versuchen vom Träger ab. Stabile Filme dagegen können auch kurzzeitig in Caro'sche Säure getaucht werden oder einer Wasserstoffentwicklung an der Elektrode widerstehen, ohne dass sich der Film vom Träger löst.

Die auf diese Weise erhaltenen Filme auf Glassubstraten und MICA weisen mit einer durchschnittlichen Größe von 85 nm bereits relativ große Kristallite mit einer bevorzugten (111) – Orientierung auf. Um noch größere Kristallite und größere Terrassen zu erhalten sowie um die Oberfläche zu reinigen wurden die Filme auf den Glassubstraten und Stahlscheiben vor der Beschichtung oder der Verwendung im unbeschichteten Zustand noch mit einem Butangasbrenner bis zur Rotglut flammengetempert. Bei MICA Proben war dieses Vorgehen nicht möglich, da die MICA Platten bei den zum Tempern notwendigen Temperaturen verglühen.

3.2.3 Gold – Einkristalle

Neben den bedampften Goldfilmen wurden noch Au(111) – Einkristalle verwendet. Die Kristalle wurden von der Firma Mateck erworben. Vor jeder Verwendung wurden die Einkristalle über Nacht in Caro'scher Säure gereinigt und anschließend gründlich mit Wasser gespült. Anschließend wurden die Kristalle einzeln im Ultraschallbad gereinigt, mit Wasser und abschließend mit Ethanol gespült und im Argon – Strom getrocknet. Nach dieser Reinigung wurden die Kristalle in mehreren Schritten für insgesamt mindestens 30 Minuten bei Rotglut flammengetempert. Durch dieses Verfahren kann sichergestellt werden, dass sich keine organischen Moleküle mehr auf der Oberfläche befinden, weiterhin werden durch das Tempern Oberflächendefekte entfernt und die bevorzugte (111) – Orientierung der Oberfläche an Defektstellen wieder hergestellt.

3.2.4 Präparation der SAM

Für die Beschichtung mit selbstorganisierten Monoschichten wurden mit den vorliegenden Thiolen Lösungen mit einer Konzentration von 1 mM l^{-1} in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel angesetzt. Die Beschichtung erfolgte in speziell angefertigten Beschichtungsgefäße (Abb. 3-5) welche zu an einen Gasrechen angeschlossen und zunächst mit einer Membranpumpe evakuiert und anschließend mit Argon geflutet wurden. Die vorbereiteten Lösungen wurden dann im Argon – Gegenstrom eingefüllt, durch weiteres Einleiten von Argon in das Beschichtungsgefäß wurde sichergestellt, dass auch die Thiollösungen von gelöstem Sauerstoff gereinigt wurden.



Abb. 3-5: Für die Präparation der SAMs verwendetes Beschichtungsgefäß

Die wie oben beschrieben vorbereiteten Goldsubstrate wurden nach dem Tempern in einem Glasgefäß aufbewahrt um sie vor dem Einbringen in das Beschichtungsgefäß abzukühlen und eine erneute Verunreinigung zu vermeiden. Nachdem die Substrate auf Raumtemperatur abgekühlt waren wurden sie im Argon – Gegenstrom in das Beschichtungsgefäß eingebracht. Die Substrate wurden mindestens über Nacht in der Lösung belassen um eine dichte und gereifte Monoschicht zu erhalten. Die Entnahme der beschichteten Proben erfolgte wiederum im Argon – Gegenstrom um eine erneute Verunreinigung der Thiollösung mit Sauerstoff zu vermeiden. Nach Entnahme wurden die Proben gründlich mit dem verwendeten Lösungsmittel gespült um anhaftende Reste der Thiollösung zu entfernen.

3.3 Elektrochemische Messungen

Durch die Aufnahme von potenziodynamischen Strom-Spannungskurven wurde die Qualität der hergestellten selbstorganisierten Monoschichten bestimmt sowie die Potentiale interessanter Prozesse ermittelt, welche dann genauer untersucht wurden. Mehrfachscans der gleichen Probe sowie die Variation der Start- und Endpotentiale und der Messparameter beinhalten weitere Informationen über das untersuchte System.

Alle Potentiale wurden auf das Potenzial der Standardwasserstoffelektrode (SHE) umgerechnet.

3.3.1 Elektrochemische Versuchsanordnung

Die potenziodynamischen Messungen erfolgten in einer klassischen elektrochemischen Zelle mit einer 3 – Elektrodenanordnung und angeschlossenem Potenziostaten. Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt mit Argon gespült um gelösten Sauerstoff zu entfernen. Als Gegenelektrode diente ein Goldblech. Die Bezugselektroden wurden mittels einer Haber-Luggin - Kapillare mit dem Elektrolyten kontaktiert. Dem pH – Wert des Elektrolyten entsprechend wurden die jeweiligen Bezugssysteme ausgewählt. Eine Aufstellung der verwendeten Elektrolyte, ihrer pH – Werte, der jeweils eingesetzten Bezugselektroden und deren Standardpotenzial gegen die Normalwasserstoffelektrode ist in Tabelle 3-2 aufgeführt. Alle elektrochemischen Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Tabelle 3-2: Übersicht über die verwendeten Elektrolyte und der jeweiligen Bezugssysteme

Elektrolyt	pH – Wert	Bezugselektrode	Standardpotenzial
0,001 M HClO ₄	3,0	Hg/HgSO ₄ /0,5M-H ₂ SO ₄	680 mV (SHE)
Phthalatpuffer	5,5	Hg/HgSO ₄ /0,5M-NaSO ₄	680 mV (SHE)
0,1 M NaSO ₄	7,0	Hg/HgSO ₄ /0,5M-NaSO ₄	680 mV (SHE)
0,5 M NaOH	13,7	Hg/HgO/1M-NaOH	140 mV (SHE)

Im Laufe dieser Arbeit wurde durch den Ersatz der Haber-Luggin – Kapillaren durch Stromschlüssel der direkte Kontakt des Messelektrolyten mit dem Elektrolyten unterbunden. Dies war vor allem für die Messungen an den Einkristallen wichtig, da es durch die Adsorption von aus der Bezugselektrode in den Messelektrolyten eindiffundierende SO₄²⁻ -

Anionen zu unerwünschten Effekten bei der Aufnahme der Strom – Spannungskurven kommt.

3.3.2 Verwendete Geräte

Für die elektrochemischen Messungen wurde ein Potenziostat von Dipl. – Ing. M. Schramm verwendet. Dieser war über eine 12bit – Analog / Digital – Wandlerkarte der Firma Meilhaus mit einem Messrechner verbunden. Die Aufnahme der Daten erfolgte mittels des im Arbeitskreis selbst entwickelten Programm ADXY.

3.4 *Oberflächenanalytische Messungen im Ultrahochvakuum*

3.4.1 Aufbau des Spektrometers

Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein ESCALAB 200x der Firma VG. Der kommerziell erhältliche Teil besteht aus einem 3 – Kammersystem (Schleusenkammer, Präparationskammer und Analysekommer) welches durch eine weitere Kammer für elektrochemische Untersuchungen und Präparationen ergänzt wurde⁷⁷. Diese im Arbeitskreis entwickelte Elektrochemiekammer ist direkt an die Schleusenkammer angeflanscht.

Für den Nachweis der Photoelektronen kommt ein Kugelsektoranalysator des Typs Mark II mit einem fünffachen Channeltron-Array der Firma VG Scientific zum Einsatz. Die Anregung der Photoelektronen erfolgt durch Al K_{α} - Strahlung, diese wird mittels einer Al/Mg – Zwillingsanode (Leistung 300W, Beschleunigungsspannung 15 kV, Filamentstromstärke 20 mA) erzeugt. Der Aufbau der Anlage und die einzelnen Baugruppen werden in Abb. 3-6 gezeigt.

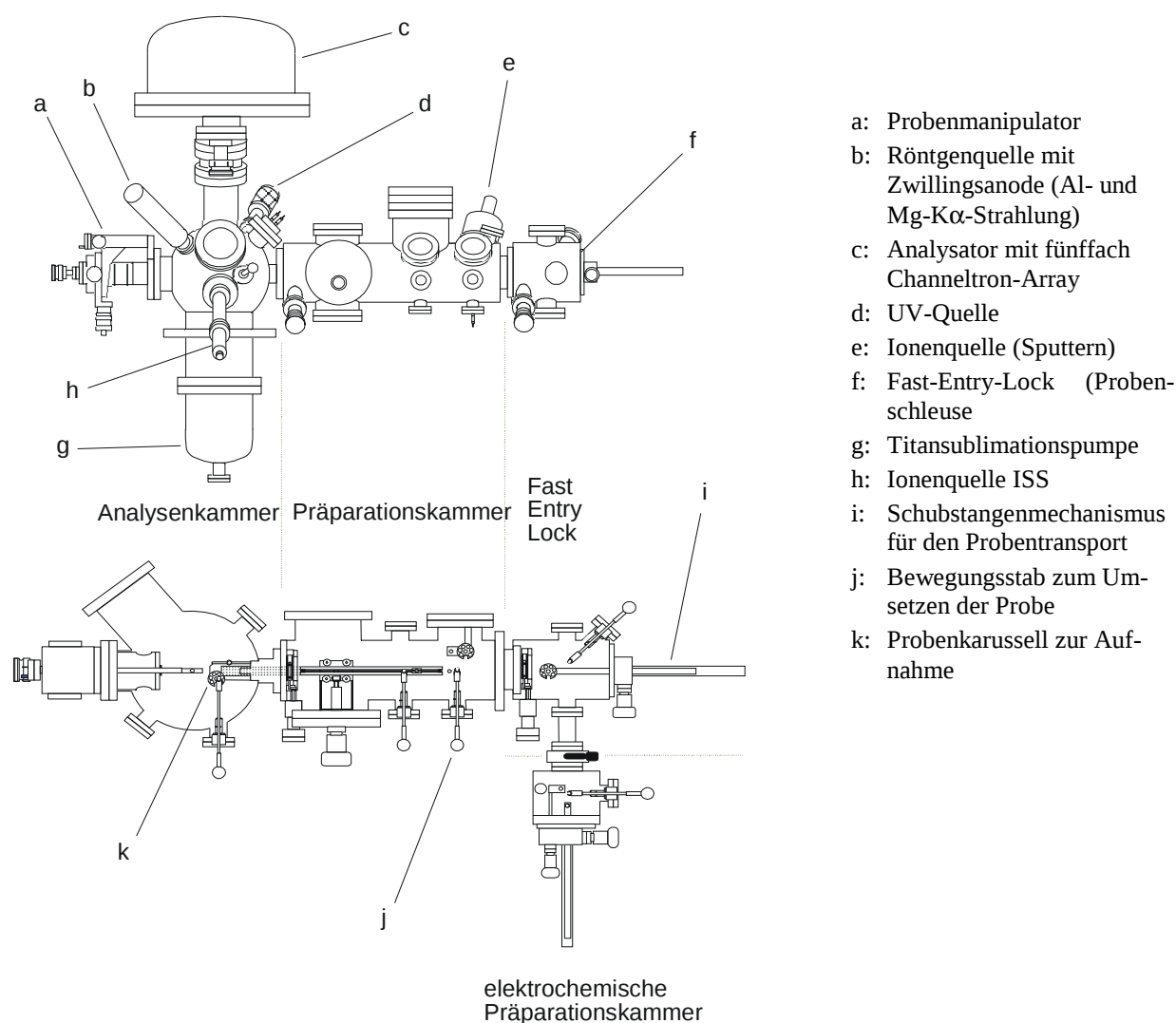


Abb. 3-6: Schematischer Aufbau des verwendeten UHV – Spektrometers⁷⁷

Die Besonderheit dieser Anlage ist die bereits erwähnte elektrochemische Präparationskammer. Durch den Aufbau des Systems mit verschiedenen UHV - Kammern ist es insgesamt möglich, definierte und reproduzierbare Präparationsbedingungen für jede Probe zu gewährleisten. Die Ergänzung der kommerziellen Anlage durch die elektrochemische Präparationskammer müssen die Proben das UHV nach dem Einschleusen in die Schleusen-kammer nicht mehr verlassen und kommen nicht mehr mit atmosphärischem Sauerstoff in Kontakt, welcher die Ergebnisse durch Oxidation der Probe verfälschen könnte. Da eine elektrochemische Präparation mit Elektrolyten im UHV nicht möglich ist, kommen die Proben während Arbeiten in der elektrochemischen Präparationskammer nur mit nachgereinigtem Argon in Berührung, diese inerte Atmosphäre verhindert einen Kontakt mit Sauerstoff. Die Nachreinigung des verwendeten Argons erfolgt mittels eines Oxisorb – Gasreinigungssystems der Firma Messer-Griesheim welches eine Entfernung von Sauerstoffspuren sicherstellt.

Die Proben durchlaufen die einzelnen Kammern des Spektrometers in der folgenden Weise:

- 1.) Schleusenkammer (Fast – Entry – Lock) mit Turbomolekularpumpe und vorgeschalteter Drehschieberölpumpe. Diese Kammer ermöglicht das schnelle Einschleusen auch mehrerer Proben gleichzeitig, die Pumpenkonfiguration garantiert ein schnelles Erreichen des benötigten Vakuums.
- 2.) Elektrochemische Präparationskammer mit Drehschieberölpumpe. Nach der Präparation kann durch die Pumpe schnell ein ausreichendes Vorvakuum erzeugt werden um die Probe wieder in die Schleusenkammer überführen zu können.
- 3.) In der Schleusenkammer wird wieder ein Ultrahochvakuum erzeugt um die präparierte Probe von dort aus in den UHV Teil der Anlage überführen zu können.
- 4.) Die Probe wird durch die Präparationskammer geführt, hier stehen diverse Möglichkeiten wie beispielsweise eine Sputterquelle zur Behandlung von Proben bereit welche in dieser Arbeit aber nicht verwendet wurde. Das UHV der Präparationskammer wird durch eine Öldiffusionspumpe mit vorgeschalteter Drehschieberölpumpe erzeugt.
- 5.) In der Analysenkammer besteht neben der Möglichkeit für die Durchführung der XP – Spektroskopie auch die Ausstattung für Ultraviolett Photonen Spektroskopie (UPS) und Ionen Streu Spektroskopie (ISS) bereit. Neben Öldiffusionspumpe / Öldrehschieberpumpe steht hier noch eine Titansublimationspumpe zur Verfügung um ein verbessertes UHV für die Messungen zu erzeugen.
- 6.) Nach der Messung wird die Probe wieder in die Schleusenkammer überführt und von dort aus entweder wieder für weitere Präparationsschritte in die Elektrochemiekammer überführt oder aus der Anlage ausgeschleust.

3.4.2 Probenpräparation in der elektrochemischen Präparationskammer

Die elektrochemische Präparationskammer ist über ein Schnellventil mit der Schleusenkammer des Spektrometers verbunden und kann für die Präparation mit Argon geflutet werden. Der Aufbau der Kammer ist in Abb. 3-7 dargestellt.

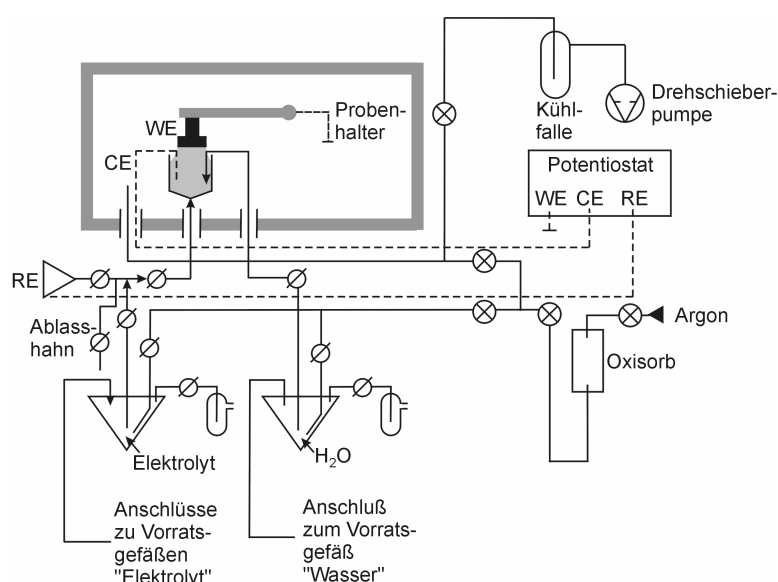


Abb. 3-7: Aufbauskinne der elektrochemischen Präparationskammer

In der Präparationskammer befindet sich ein Glasgefäß in welches mittels Überdruck durch eine Leitung von außen der Elektrolyt gepresst wird. Die Probe wird mittels eines Probenmanipulators „über Kopf“ mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht (hängender Meniskus) und dient als Arbeitselektrode. Im Gefäß befindet sich weiterhin ein Platindraht welcher als Gegenelektrode dient. Die Bezugslektrode befindet sich, zum einfachen Wechsel der verwendeten Elektrode, außerhalb der Präparationskammer und steht mit dem Glasgefäß über eine Elektrolytsäule in Verbindung. Die Steuerung erfolgt über einen Potenziostaten von Dipl. – Ing. M. Schramm wie er auch bei den klassischen elektrochemischen Messungen zur Verwendung kam. Nach der Präparation wird der Elektrolyt durch die Erzeugung eines Argon – Überdrucks in der Kammer abgelassen und die Probe sowie das Glasgefäß anschließend gründlich mit Wasser aus einer getrennten Zuleitung von anhaftenden Elektrolytresten befreit. Neben der Glaskammer zur Elektrochemischen Präparation befindet sich noch ein Glasrohr in der Kammer, welches zum Abblasen der Probe verwendet wird. Nach Reinigung und Trocknung der Proben wird dann mittels der Drehschieberölpumpe ein Vorvakuum erzeugt und die Probe wieder in die Schleusenkammer überführt.

Von den so präparierten Proben wurden anschließend XP-Spektren sowie winkelaufgelöste XP-Spektren aufgenommen.

3.4.3 Aufnahme der XP – Spektren

Von jeder Probe wurde zunächst ein Übersichtsspektrum aufgenommen, um zu kontrollieren ob neben den zu erwartenden Elementen noch andere Signale detektiert wurden. Weitere Ionen können beispielsweise durch die Präparation in der elektrochemischen Zelle auf die Probe oder in die SAM gelangen. Außerdem ermöglicht das Übersichtsspektrum eine erste Beurteilung der Qualität der untersuchten SAM. Ein Übersichtsspektrum einer SAM – Mischschicht aus C8 und F8 ist in Abb. 3-8 gezeigt. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zeigt, dass sich neben den für eine solche SAM zu erwartenden Elementen nur noch ein kleines Sauerstoffsignal detektiert wird. Die für die Auswertung verwendeten Signale sind in Abb. 3-8 grün hinterlegt.

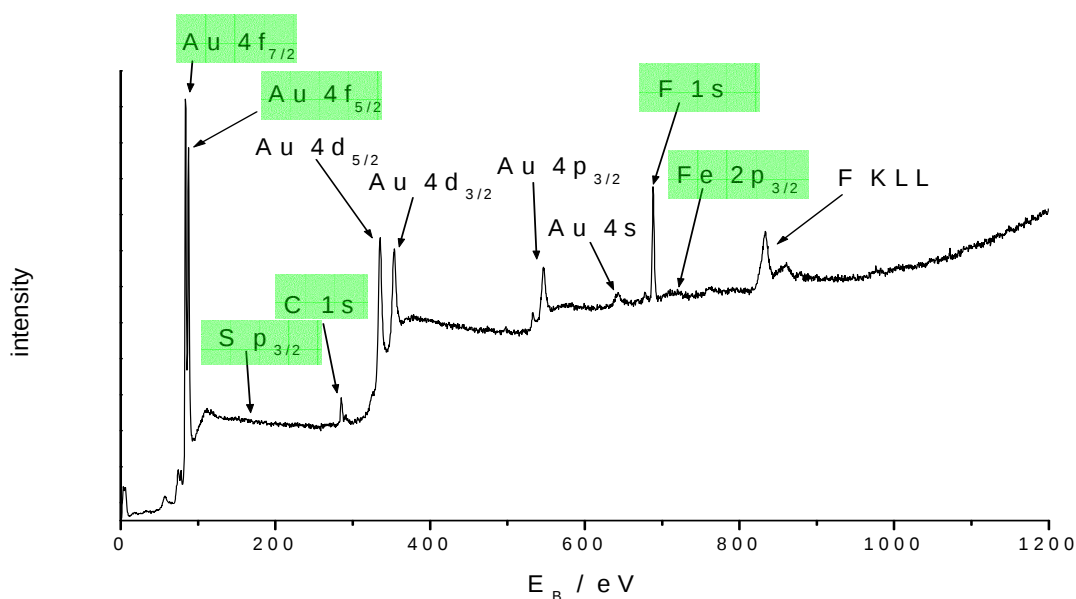


Abb. 3-8: Übersichtsspektrum einer C8 / F8 – Mischschicht

Ist die so untersuchte Probe frei von fremden Elementen so dass die SAM gut detektiert werden kann, so werden die für die Auswertung relevanten Regionen mit erhöhter Auflösung gemessen. Die Anzahl der Scans wurde so gewählt, dass sich für jede Region ein möglichst rauscharmes Spektrum ergibt. Dies ist insbesondere für die Schwefel- und Eisensignale wichtig, da sich nur wenig Stoffmenge dieser Elemente in der SAM befindet und die

Detektion somit schwierig ist. In Tabelle 3-3 sind die Messparameter für das Übersichtsspektrum sowie die untersuchten Einzelregionen aufgelistet.

Tabelle 3-3: Messparameter der XPS – Messungen

Region	Energiebereich / eV	Region	Integrationszeit / ms	Anzahl der Scans
Übersicht	0 – 1200	-	50	1
Au	75 – 95	Au 4f _{7/2} & Au 4f _{5/2}	100	2
S	155 – 175	S 2p _{3/2}	100	25
C	275 – 290	C 1s	100	10
F	680 – 705	F 1s	100	15
Fe	700 – 725	Fe 2p _{3/2}	100	30

Nach Abschluss der Einzelregionenmessungen wurde im Anschluss der Winkel der Probe relativ geändert und wiederum die Einzelregionen vermessen um Informationen über den Schichtaufbau zu erhalten (ARXPS Messungen).

3.4.4 Auswertung der XP – Spektren

Die gemessenen Spektren wurden zunächst nach der Methode von Shirley untergrundkorrigiert, um aus unterschiedlichen Messungen untereinander normierte Spektren zu erhalten. Anschließend werden die untergrundkorrigierten Spektren numerisch integriert. Die auf diese Weise erhaltenen Daten der Signalintensität wurden daraufhin nach Scofield⁷⁸ korrigiert. Nach dieser Normierung erhält man Signalintensitätsverhältnisse, die direkt der atomaren Zusammensetzung der Probeoberfläche entsprechen. Die Photoionisationsquerschnitte der untersuchten Elemente und Regionen sind in Tabelle 3-4 aufgeführt.

Tabelle 3-4: Photoionisationsquerschnitte nach Scofield

Element	Region	Photoionisationsquerschnitt σ
Au	Au 4f	17,120
S	2p _{3/2}	1,677
C	1s	1,000
F	1s	4,430
Fe	2p _{3/2}	10,820

Die so erhaltenen Daten lassen sich nun auf die Intensität des Gold – Signals normieren um untereinander vergleichbare Spektren zu erhalten. Schwankungen in der Intensität des Gold –

Signals werden durch das gerätebedingte An- und Abschalten der Kathode und damit verbundene Intensitätsschwankungen in der Anregungsstrahlung, durch leicht unterschiedliche Winkeleinstellungen und durch Unregelmäßigkeiten in den Goldfilmen hervorgerufen. So aufgearbeiteten Daten können anschließend zur Analyse der Monoschichtstruktur, der Monoschichtzusammensetzung und der Reaktionskinetik verwendet werden.

3.5 ***Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen***

3.5.1 **Aufbau des STM - Gerätes**

Für die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurde ein Picostat – Gerät der Firma Molecular Imaging (MI) mit einem Nanoscope E Controller der Firma Digital Imaging (DI) verwendet. Für die hier hauptsächlich durchgeführten in situ Untersuchungen, also STM Messungen in einem Elektrolyten, kann nicht der klassische elektrochemische 3 - Elektrodenaufbau eingesetzt werden. Grund hierfür ist, dass neben den drei üblichen Elektroden auch noch die Spitze unter Potenzialkontrolle gehalten werden muss und somit ein 4 – Elektrodenaufbau notwendig ist ⁷⁹. Die Probe dient hier als eine der Arbeitselektroden (WE1), deren Potenzial wie üblich mit einer 3 – Elektrodenanordnung über einen Potenziostaten geregelt wird. Das Potenzial der Spitze des STM als zweite Arbeitselektrode (WE2) wird nun über einen zusätzlichen Potenziostaten kontrolliert was zu einem weiteren Regelkreis führt. Dabei wird das Potenzial der Spitze ebenso wie das der Probe relativ zum Potenzial der Referenzelektrode geregelt, ein schematisches Schaltbild dieser Anordnung ist in Abb. 3-9 gezeigt. Die Wahl der Vorspannung (Bias) der Spitze kann nun entweder indirekt durch Einstellen von $E(\text{Tip})$ relativ zur Referenzelektrode erfolgen oder aber relativ zur Probe (WE1), letzteres entspricht dann einer direkten Änderung der $E(\text{Bias})$ Einstellungen. Der resultierende Strom wird nun jeweils an der Probe, als auch an der Spitze gemessen. Da sich durch elektrochemische Reaktionen des Elektrolyten mit dem Metall der Spitze zusätzliche Faradaysche Ströme bilden, muss daher bei den in situ Untersuchungen auf eine gute Isolation der Spitze geachtet werden.

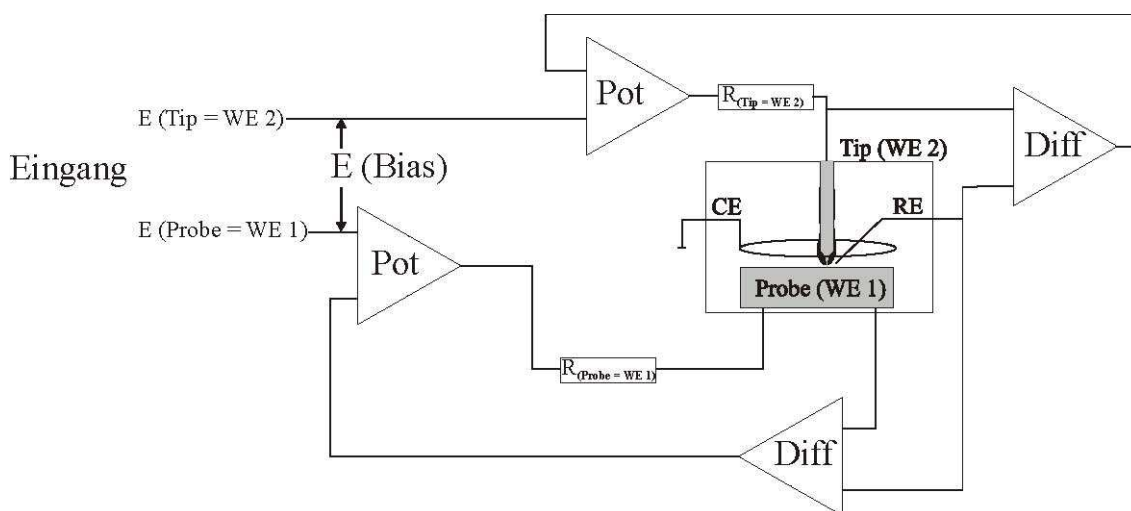


Abb. 3-9: Vereinfachter Schaltplan der bei in situ STM Messungen verwendeten 4 – Elektrodenanordnung WE1: erste Arbeitselektrode (Probe); WE2: zweite Arbeitselektrode (Spitze); RE: Referenzelektrode; CE: Gegenelektrode; Pot: Potenziostatensaltung mit Operationsverstärker und Leistungsstufe; R: Verstärker zur Strommessung, bestehend aus Widerstand und Differenzverstärker; Diff: Differenzverstärker zur hochohmigen Messung von Spannungsunterschieden; E(Probe): vorgegebener Wert für das Potenzial der Probe relativ zur Referenzelektrode; E(Tip): vorgegebener Wert des Potentials der Spitze relativ zur Bezugslektrode; E(Bias): Tunnelvorspannung ($E(\text{Bias}) = E(\text{Tip}) - E(\text{Probe})$)

Für die ex-situ Untersuchungen wurde eine Standardmesszelle der Firma Molecular Imaging verwendet. Hierbei handelt es sich um ein halbrundes Teflonformteil welches lediglich der Fixierung der Probe auf dem Probentisch dient.

Die in situ Messungen wurden in einer kleinen elektrochemischen Zelle durchgeführt, diese wurden im eigenen Hause aus PCTFE – Kunststoff (kel – F) hergestellt. Diese Zellen werden von oben auf die Probe aufgelegt und mittels eines O – Dichtrings aus Viton abgedichtet. Die Zellgeometrie dieser Zellen wurden am LCPS in Paris von Frau Lorena H. Klein, Ing. de Recherche, entworfen und für Konstruktion der STM - Zellen für die Zwecke im Arbeitskreis modifiziert übernommen. Als Gegenelektrode dient ein ringförmig in der Zelle eingelegter Pt – Draht, als Pseudo - Referenzelektrode dient ebenfalls ein Pt – Draht. Die Probenoberfläche beträgt bei dieser Anordnung $0,16 \text{ cm}^2$. Abb. 3-10a zeigt ein Foto der EC – STM Zelle vor dem Einbau in das STM, Abb. 3-10b zeigt den gleichen Aufbau zur besseren Übersicht nochmals als Schemazeichnung mit der STM Spitze.

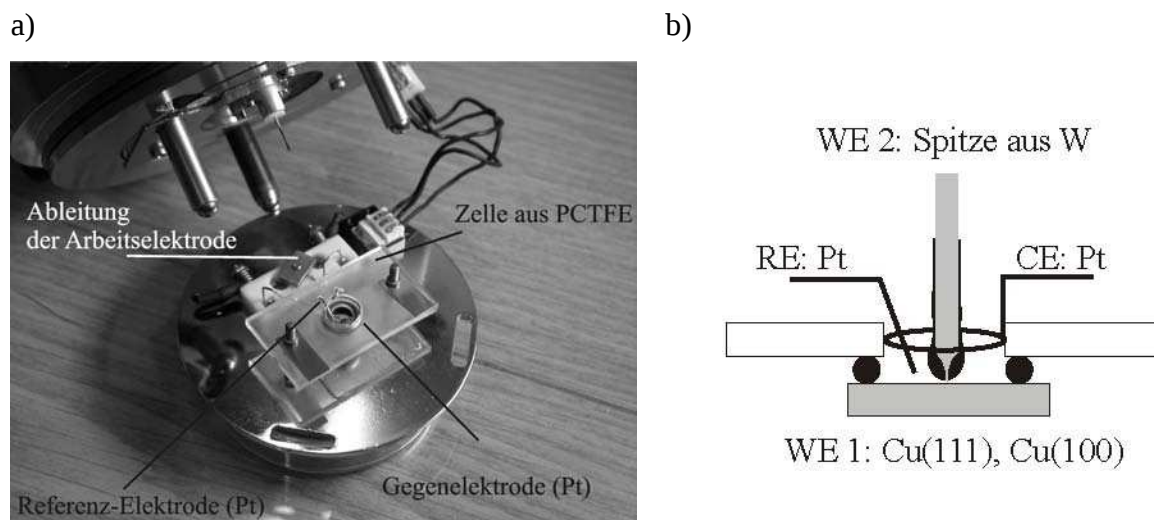


Abb. 3-10: a) Foto der elektrochemischen STM Messzelle mit ringförmiger Gegenelektrode (CE), Referenzelektrode (RE) und Probe (WE1); b) Schemazeichnung des Aufbaus mit isolierter STM Spitze (WE2) (Spitze stark vergrößert)

Vor jeder Messung wurde die elektrochemische Zelle gründlich gereinigt. Dazu wurden die Zellen zunächst in heißer Caro'scher Säure ausgekocht, anschließend mit Millipore Wasser gründlich gespült und anschließend noch fünf Mal mit Millipore Wasser ausgekocht. Nach dem letzten Auskochen wurde das nach dem Abschütten noch verbleibende Wasser vorsichtig auf der heißen Heizplatte abgedampft und die noch heißen Zellen mit Argon trocken geblasen.

3.5.2 Spitzenpräparation

Die STM Spitzen wurden aus Wolframdraht der Reinheit 99,9+ % der Firma Goodfellow mit einem Durchmesser von 0,5 mm angefertigt. Für die Herstellung der Spitzen empfiehlt es sich geraden Draht und keinen gewickelten Draht zu verwenden um eine Verbiegung der Spitze zu vermeiden. Die auf etwa 4 bis 5 cm Länge geschnittenen Drahtstücke wurden anschließend an einem Ende mit Schleifpapier leicht verjüngt, diese Seite wird später in den Scanner eingeführt. Nach dem Schleifen wird der Draht gründlich mit abs. Ethanol gereinigt um Verunreinigungen durch das Schleifen und anhaftende Fett- und Ölreste zu entfernen. Um eine optimale Spitzengeometrie zu erreichen wurden die Drähte anschließend mit einer Spannungsdifferenz von etwa 5V in 3 M NaOH geätzt. Nach der Ätzung wird die frische Spitze umgehend für ca. 1 Minute in frischem Millipore Wasser gespült um anhaftende Lauge zu entfernen. Da eine gute Form der Spitzen für die Messungen von großer Wichtigkeit ist

wurden die Spitzen anschließend mittels einer Lupe kontrolliert. Die so erzeugten Spitzen können direkt für ex situ Messungen verwendet werden.

Um unerwünschte Ströme durch die Reaktionen des Wolframdrahtes mit dem Elektrolyten in der EC – STM Zelle zu verhindern wurden die Spitzen anschließend mit Apiezon – Wachs isoliert. Für die EC-STM Messungen ist es wichtig, dass keine unerwünschten Faradayschen Ströme auftreten, andererseits aber dennoch ein Tunneln der Elektronen möglich ist. Um eine optimale Isolation der Elektrode, d.h. eine möglichst kleinen, freiliegenden Spitzenbereich zu erzielen, wurde die in Abb. 3-11 gezeigte Apparatur eingesetzt, mit der eine gleichmäßige und schonende Isolierung auf die Spitzen aufgebracht werden kann ⁸⁰.

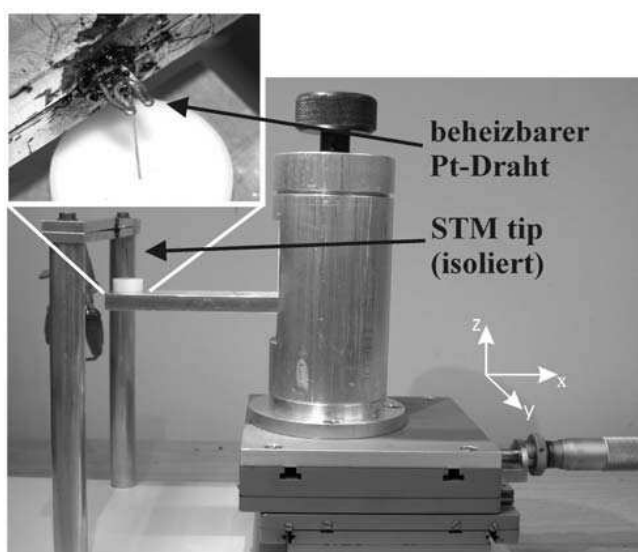


Abb. 3-11: Apparatur zur Spitzenisolierung. Der x,y – Tisch trägt einen Aufsatz mit Mikromanipulator um den Arm mit der Aufnahme für die Spitze in z – Richtung auf- und ab zu bewegen.

Der beheizbarer U – förmig gebogener Pt – Draht wird dabei zunächst durch Ausglühen gereinigt, dann bei niedrigerer Temperatur mit Apiezon – Wachs benetzt und die Temperatur dann so eingeregelt, dass das Wachs geschmolzen ist. Anschließend wird die Spitze so positioniert, dass die Spitze etwa 0,5 cm über dem Wachsfilm steht und dann durch die Öffnung des U – förmigen Drahtes in der Mitte des Wachses platziert. Die Beschichtung der Spitze erfolgt nun durch eine Abwärtsbewegung mit dem Wachs überzogen und somit isoliert. Da es wichtig ist einen intakten Wachsfilm zu erzeugen wird die Qualität der Isolation mittels einer Lupe kontrolliert. Um ein Tunneln zu ermöglichen ist es nun nötig den obersten Ende der Spitze wieder frei zulegen, hierzu wird die Spitze nun von unten vorsichtig an den heißen Pt – Draht geführt und so das Wachs geschmolzen. Während dieses Vorgangs wird die Spitze ständig durch eine Lupe beobachtet um den freigelegten Wolframteil so gering wie möglich

zu halten. Um durch das Isolieren entstandene Verunreinigungen zu entfernen wurden die Spitzen nochmals für ca. 1 Minute in frischem Millipore Wasser gespült. Die Temperatur des Pt – Drahtes ist durch die Variation der Spannung einer niederohmigen Spannungsquelle kontrollierbar, so dass für jeden Präparationsschritt eine exakte Wachstemperatur und Viskosität einregelbar ist. In Abb. 3-12 werden sowohl eine frisch geätzte Spitze (a) und eine isolierte Spitze (b) gezeigt, der freigelegte Teil ist deutlich zu erkennen.

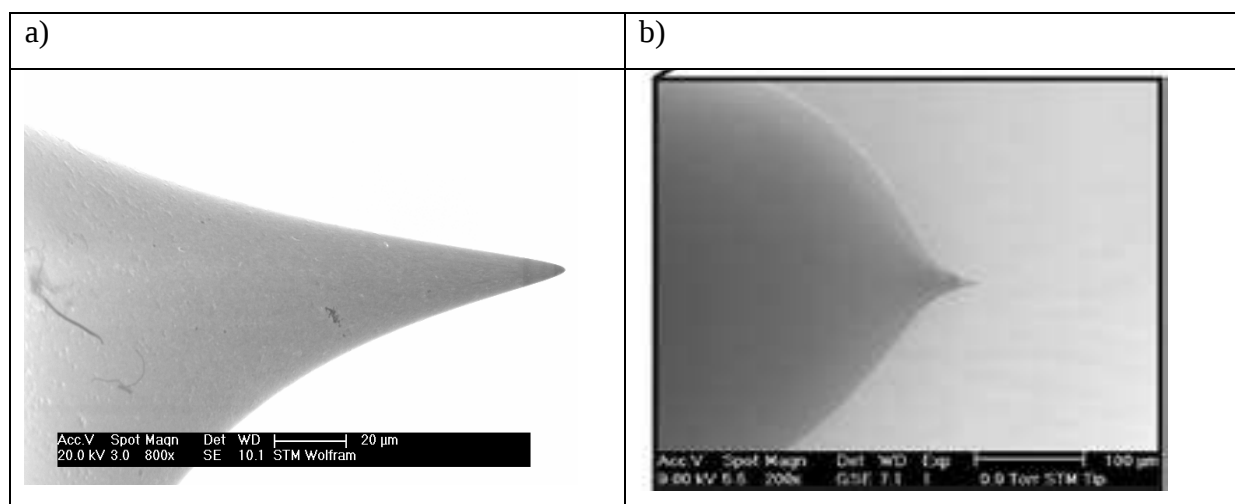


Abb. 3-12: REM Aufnahme einer STM Spitze a) nach dem Ätzen und b) nach der Isolation mit Apiezon – Wachs, der Übergang zwischen Wachs und Metall ist gut erkennbar

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 *Elektrochemische Untersuchungen*

4.1.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elektrochemische Methoden und Messungen angewendet um erste und allgemeine Informationen über die präparierten selbstorganisierten Monoschichten zu erhalten.

Im Vergleich zu unbeschichteten Goldoberflächen zeigen mit Thiolen beschichtete Goldoberflächen eine deutlich reduzierte Stromdichte und eine Verschiebung der Potenziale der Goldoxidation zu positiveren beziehungsweise der Goldreduktion zu negativeren Potenzialen. Auf diese Weise ist es möglich erste Aussagen darüber zu treffen, ob eine selbstorganisierte Monoschicht auf der Goldoberfläche präsent ist und ob diese Schicht defektfrei, also qualitativ hochwertig ist. Weiterhin lässt sich durch die Zugabe eines Redox – Systems zum Elektrolyten die elektronische Leitfähigkeit der SAMs testen, durch Variation des pH – Wertes das Verhalten der SAMs in unterschiedlichen Milieus untersuchen und der Einfluss von Ionen aus dem Elektrolyten auf die SAM bestimmen.

Im Fall der Ferrocen terminierten Thiole ist es darüber hinaus mittels elektrochemischer Untersuchungen möglich die Oxidations- und Reduktionspotenziale der Ferrocengruppen zu bestimmen, welche für die weiteren Untersuchungen mittels XPS und STM von Interesse sind.

4.1.2 Elektrochemische Untersuchungen an Goldoberflächen

Die Kenntnis über das Verhalten der verwendeten Goldproben in den einzelnen Elektrolyten ist für die Untersuchungen der mit Thiolen beschichteten Proben von großer Bedeutung. Weiterhin erlaubt ein Vergleich der potenziodynamischen Strom – Spannungskurven von bedampften Goldfilmen und den einkristallinen Goldproben eine Aussage über die Qualität der bedampften Goldfilme. Einkristalline Au(111) Proben zeigen abhängig vom verwendeten Elektrolyten ein charakteristisches CV welches sich nur bei einer einwandfrei präparierten Oberfläche messen lässt. Die Reproduzierbarkeit dieser charakteristischen Merkmale mit den

bedampften Goldfilmen ist daher eine einfache und verlässliche Methode Aussagen über die Güte der Orientierung der Oberfläche auf den bedampften Filmen zu treffen.

Weiterhin kann durch die elektrochemischen Untersuchungen an den bedampften Goldfilmen kontrolliert werden, ob diese Filme geschlossen sind und das unter den Filmen liegende Material nicht exponiert ist. Dies ist sowohl bei den auf Glas aufgedampften Filmen von Interesse, da hier Chrom als Haftvermittler zwischen Glas und Gold verwendet wurde und das Chrom sich durch Oxidation an der Luft störend auf die Bildung einer geschlossenen Monoschicht auswirken kann und außerdem zusätzliche Peaks in den Strom – Spannungskurven hervorrufen würde. Auch bei den auf die Stahlscheiben aufgedampften Goldfilmen ist diese Kontrolle angebracht, da eine Exposition des Stahls die gleichen unerwünschten Effekte auf die SAM Bildung als auch das Verhalten der Proben bei den elektrochemischen Untersuchungen hätte.

Perchlorsäure:

Perchlorat – Anionen sind für elektrochemische Untersuchungen von großem Interesse, da sie eine sehr stabile Solvathülle aufweisen. Aufgrund dieser Stabilität kommt es nicht zu einer spezifischen Adsorption der Ionen an der Elektrodenoberfläche und die Anionen verbleiben in der äußeren Helmholtzschicht. Diese unspezifische Adsorption ist sonst nur von wenigen anderen Ionen, wie beispielsweise Fluorid bekannt.

In Abb. 4-1 ist das Zyklovoltammogramm eines Au(111) – Einkristalls in 0,1 M Perchlorsäure (pH = 1) gezeigt. Für einkristalline und gut orientierte Proben typisch ist eine Aufspaltung des anodischen Oxidationspeaks in die Peaks A2 und A3⁸¹ und das Auftreten des der Oxidation vorgelagerten Adsorptionspeaks A1. Im Bereich von A1, bei $E = 1,3 \text{ V}$, kommt es zunächst zu einer Adsorption von OH^- - Ionen aus der Lösung, diese Adsorption dient der Vorbereitung der eigentlichen Oxidation und ist auch von zahlreichen anderen Metallen bekannt. Nachfolgend kommt es im Bereich von $E = 1,3 \text{ V}$ bis $E = 1,5 \text{ V}$ (Peak A2) zur Oxidation des Goldes und der Bildung des zweiwertigen Oxides AuO . Daran schließt sich im Potenzialbereich von $E = 1,6 \text{ V}$ bis $E = 1,8 \text{ V}$ (Peak A3) die Weiteroxidation des zweiwertigen Oxides zum stabileren dreiwertigen Oxid Au_2O_3 an. Bei Potenzialen $E > 1,9 \text{ V}$ startet die Sauerstoffentwicklung an der Elektrode. Im Rücklauf wird das gebildete Goldoxid bei einem Potenzial von etwa $E = 1,2 \text{ V}$ wieder reduziert (Peak C).

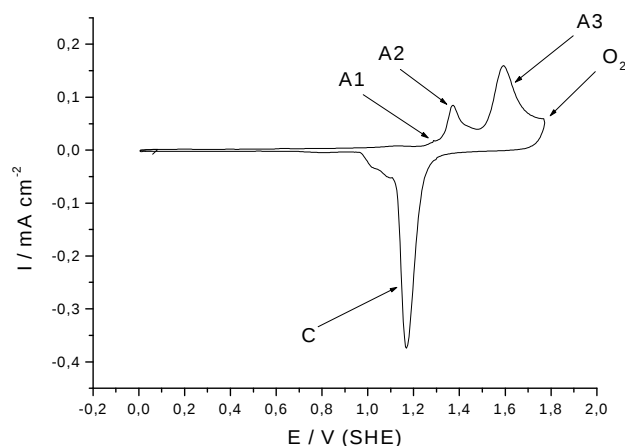


Abb. 4-1: Au(111) – Einkristall in 0,1 M HClO₄, Vorschub 50 mV/s

Im Vergleich hierzu zeigt Abb. 4-2 die potenziodynamische Strom-Spannungskurve einer frisch bedampften Goldprobe im gleichen Elektrolyten. Deutlich ist hier zu sehen, dass sich zwar die Lage des Oxidations- und des Reduktionspeaks im Vergleich zur einkristallinen Probe nicht signifikant verschoben haben, allerdings ist die Aufspaltung der Oxidationspeaks in klar unterscheidbare Peaks nicht mehr gegeben.

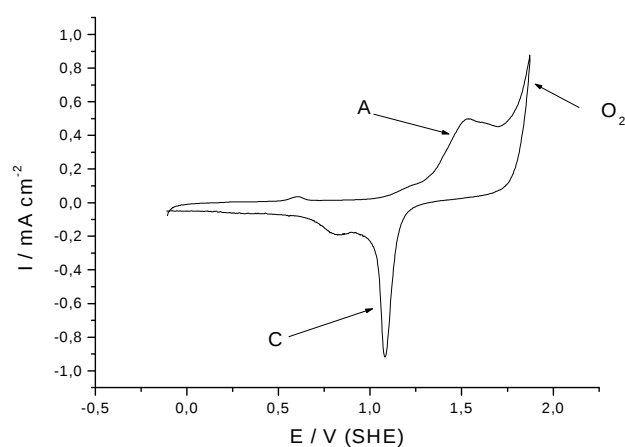


Abb. 4-2: Bedampfter Goldfilm vor dem Tempern in 0,1 M HClO₄, Vorschub 50 mV/s

Der Oxidationspeak A im Bereich von $E = 1,3 \text{ V}$ bis $E = 1,8 \text{ V}$ entspricht dabei den Peaks A1, A2 und A3 aus Abb. 4-1, also der Adsorption von OH^- und der Oxidation von Au zu Au_2O_3 . Im Anschluss daran sieht man wiederum die Sauerstoffentwicklung bei Potentialen $E > 1,9 \text{ V}$. Der Reduktionspeak C liegt wie zuvor bei etwa $E = 1,2 \text{ V}$. Die im Vergleich zur

einkristallinen Probe höhere Stromdichte ist auf die größere Rauigkeit der bedampften Probe zurückzuführen.

In Abb. 4-3 schließlich ist das Zyklovoltammogramm einer getemperten, bedampften Goldprobe zu sehen. Bei dieser Probe kommt es nun wieder zu einer Aufspaltung der anodischen Oxidationspeaks in die einzelnen Oxidationsschritte, lediglich der Adsorptionspeak A1 ist nicht so deutlich wie bei der einkristallinen Probe ausgeprägt. Ebenfalls ist die Stromdichte wieder in den Bereich der einkristallinen Probe zurückgekehrt. Dies entspricht den Erwartungen an den Tempervorgang, bei dem die Oberflächen zum einen orientiert und zum anderen Oberflächen entfernt, also die Rauigkeit reduziert werden soll.

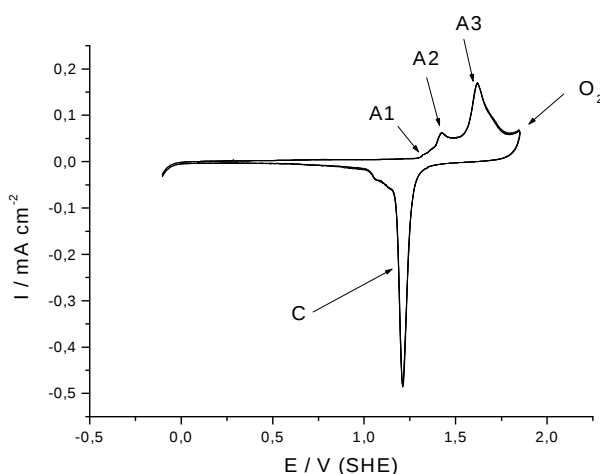


Abb. 4-3: Bedampfter Goldfilm nach dem Tempern in 0,1 M HClO₄, Vorschub 50 mV/s

Wie von A. Laaboudi gezeigt wurde hat die höhere Qualität getemperter Goldfilem aber keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität der erzeugten SAMs⁸². Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit, vor allem Kontaktwinkelmessungen bei verschiedenen Oberflächenrauigkeiten legen dies ebenfalls nahe.

Phthalatpuffer:

Der Phthalatpuffer ist einer der am weitesten verbreiteten Puffer und kommt auch bei analytisch chemischen Anwendungen zum Einsatz, ist also ein mögliches Milieu für den Einsatz des zu entwickelnden mikrofluidischen Gerätes.

Im Gegensatz zum Perchlorsäure – Elektrolyten zeigt sich im Phthalatpuffer auch bei einkristallinen Au(111) Proben keine Aufspaltung des Gold – Oxidationspeaks in mehrere

Einzelpeaks. In Abb. 4-4 ist das CV einer einkristallinen Au(111) Probe in einem Phthalatpuffer mit einem pH – Wert von 5,5 gezeigt. Die Oxidation des Goldes beginnt unter diesen Bedingungen bei einem Potenzial von $E = 1,4 \text{ V}$ und ist bei etwa $E = 1,7 \text{ V}$ abgeschlossen (Peak A) und geht unmittelbar in die Sauerstoffentwicklung über. Die Reduktion des gebildeten Goldoxides findet bei einem Potenzial von ca. $E = 1,0 \text{ V}$ statt. Dies entspricht im Vergleich zum Perchlorat – Elektrolyten ungefähr der zu erwartenden Verschiebung der Potenziale um -236 mV gemäß der Nernst'sche Gleichung und des Pourbaix – Diagramms.

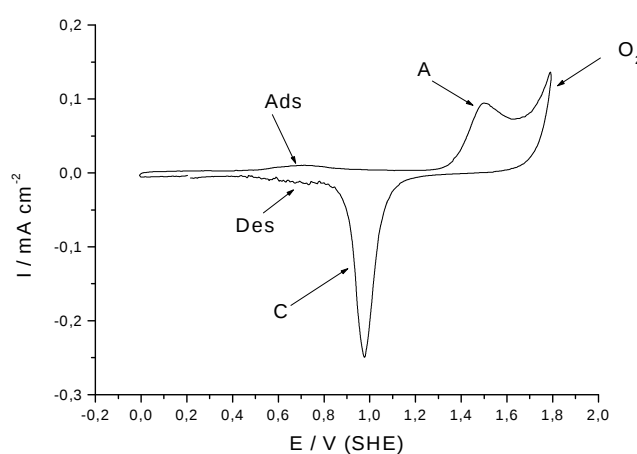


Abb. 4-4: Au(111) - Einkristall in Phthalatpuffer (pH = 5,5), Vorschub 50 mV/s

Da Phthalat – Anionen im Gegensatz zu Perchloratanion spezifisch auf der Elektrodenoberfläche adsorbieren zeigt sich im CV über die bereits diskutierten Peaks hinaus noch ein relativ breiter Adsorptionspeak mit geringer Stromdichte. Die spezifische Adsorption findet im Bereich zwischen $E = 0,4 \text{ V}$ und $E = 1,0 \text{ V}$ statt (Ads), die Desorption findet im gleichen Potenzialbereich beim Rücklauf statt (Des). In Abb. 4-5 ist der Potenzialbereich der Adsorption und Desorption zur besseren Übersicht getrennt dargestellt.

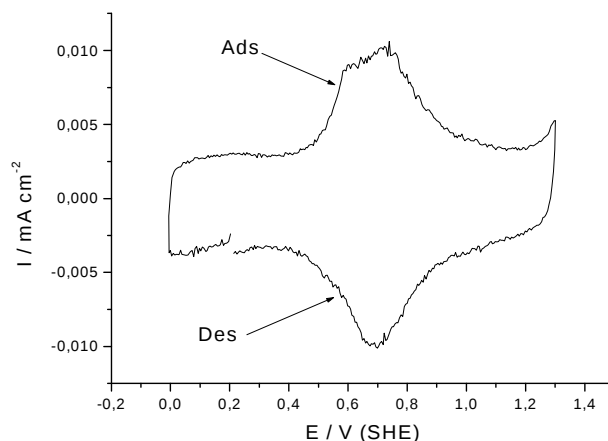


Abb. 4-5: Spezifische Adsorption von Phthalat – Anionen auf einer Au(111) – Einkristalloberfläche; am rechten Bildrand ist die beginnende Goldoxidation für den Stromdichteanstieg verantwortlich

Die potenziodynamischen Stromspannungskurven von getemperten und ungetemperten, bedampften Goldfilmen unterscheiden sich untereinander kaum und sind auch nicht signifikant von den Stromspannungskurven der einkristallinen Proben unterschiedlich. Die Stromspannungskurve eines getemperten, bedampften Goldfilmes ist in Abb. 4-6 gezeigt.

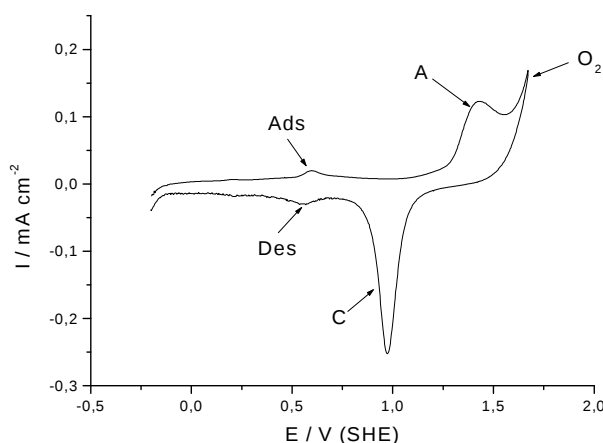


Abb. 4-6: CV einer getemperten, bedampften Goldprobe in Phthalatpuffer (pH = 5,5); Vorschub 50 mV/s

Natriumsulfat – Elektrolyt:

Da für die Kontaktwinkelmessungen eine Natriumsulfatlösung als Elektrolyt angewandt wurde und um den Bereich der physiologischen pH – Werte abzurunden, wurden ebenfalls potenziodynamische Stromspannungskurven in diesem Milieu angefertigt. Abb. 4-7 zeigt die Stromspannungskurve einer einkristallinen Au(111) Probe, auch hier ist deutlich die spezifische Adsorption der Sulfat – Anionen im Potenzialbereich von $E = 0,4 \text{ V}$ bis $E = 1,0 \text{ V}$

zu erkennen (Ads). Die Goldoxidbildung beginnt bei etwa $E = 1,2 \text{ V}$ und endet bei ca. $E = 1,4 \text{ V}$ (Peak A), bei etwa $E = 1,5 \text{ V}$ schließt sich die Sauerstoffentwicklung an. Auch diese Potenziale stimmen relativ zu den Daten von Perchlorsäure und Phthalatpuffer gut mit den Erwartungen überein. Im Rücklauf kommt es bei einem Potenzial von $E = 0,95 \text{ V}$ zur Reduktion des gebildeten Goldoxides (Peak C) und anschließend im Bereich von $E = 0,6 \text{ V}$ bis $E = 0,4 \text{ V}$ wieder zu einer Desorption der Sulfat – Anionen von der Elektrodenoberfläche.

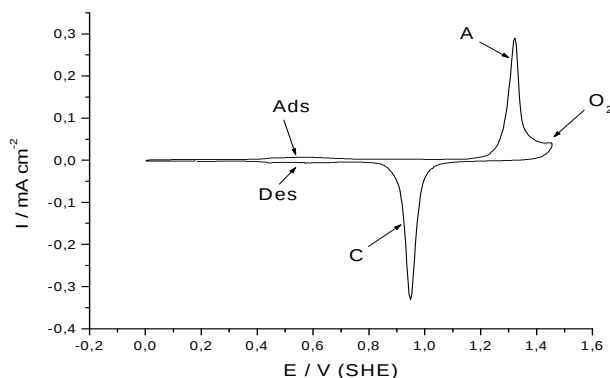


Abb. 4-7: Strom – Spannungskurve eine einkristallinen Goldprobe in NaSO_4 ($\text{pH} = 7$) – Elektrolyt; Vorschub 50 mV/s

Die bedampften Goldfilme zeigen im Gegensatz zu den Einkristallproben leicht verschobene und weniger deutlich ausgeprägte Peaks, die Adsorption ist ebenfalls nicht klar erkennbar. Das Zyklovoltammogramm einer ungetemperten, bedampften Goldprobe ist zum Vergleich mit der einkristallinen Probe in Abb. 4-8 gezeigt.

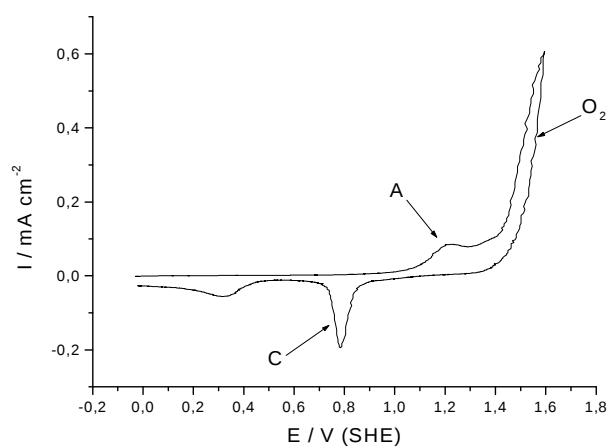


Abb. 4-8: CV eines ungetemperten, bedampften Goldfilmes in NaSO_4 ($\text{pH} = 7$); Vorschub 10 mV/s

NaOH:

NaOH wurde ausschließlich für die Untersuchungen der Thiole der TAM und TNM Klasse verwendet. Zum Einsatz kam eine 0,5 molare NaOH mit einem pH – Wert von 13,7. Das CV einer Einkristallinen Goldprobe in diesem Milieu ist in Abb. 4-9 gezeigt.

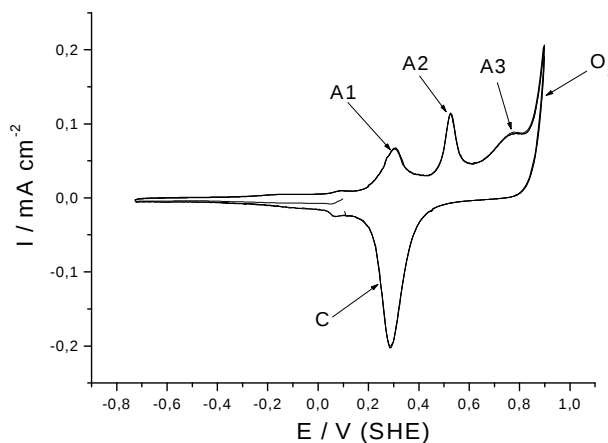


Abb. 4-9: Einkristalline Goldprobe in 0,5 m NaOH (pH = 13,7); Vorschub 50 mV/s

In NaOH ist eine sehr deutliche Trennung der einzelnen Oxidationsschritte im Zyklovoltammogramm erkennbar. Peak A1 bei einem Potenzial von $E = 0,3 \text{ V}$ entspricht der spezifischen Adsorption von OH^- - Ionen und somit dem ersten Schritt der Goldoxid Bildung. Bei einem Potenzial von ca. $E = 0,55 \text{ V}$ schließt sich die Bildung von Au(II)-Oxid an (Peak A2), welches schließlich beim Erreichen eines Potenzials von $E = 0,8 \text{ V}$ in das stabilere Au(III)-Oxid weiteroxidiert wird (Peak A3). Direkt an die Bildung des Au_2O_3 schließt sich bei Potenzialen $E > 0,85 \text{ V}$ die Bildung von gasförmigem Sauerstoff an. Wie schon in den anderen Elektrolyten findet die Reduktion des Goldoxids zurück zu metallischem Gold im Rücklauf in einem konzertierten Schritt bei einem Potenzial von $E = 0,3 \text{ V}$ statt (Peak C).

Die bedampften Goldproben zeigen weniger deutlich ausgeprägte und etwas verbreitete Peaks als die einkristalline Probe, dennoch sind die einzelnen Schritte der Goldoxidation trennbar. Die potenziodynamische Strom-Spannungskurve eines bedampften Goldfilmes ist in Abb. 4-10 gezeigt, die einzelnen Peaks und deren Zuordnung zu den Elektrodenprozessen entsprechen denen aus Abb. 4-9.

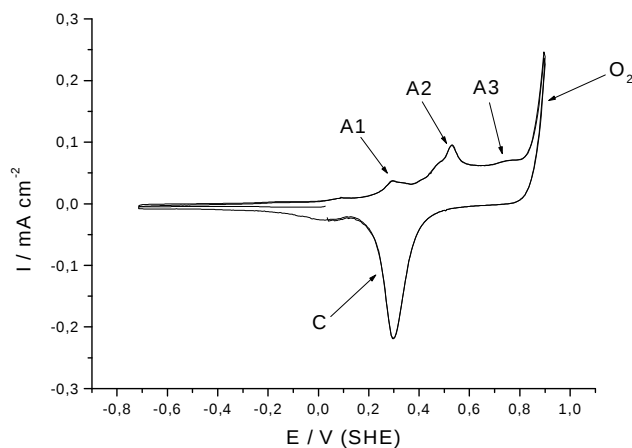


Abb. 4-10: CV eines bedampften Goldfilmes in 0,5 m NaOH, Vorschub 50 mV/s

4.1.3 Thiole der TAM und TNM Klasse

Die Thiole der TAM und TNM Klasse wurden verwendet um den Einfluss von konjugierten π - Elektronensystemen in der Molekülkette auf die elektronische Leitfähigkeit der selbstorganisierten Monoschichten zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst die Qualität der Monoschicht überprüft und anschließend durch Zugabe eines Redox-Systems zum Elektrolyten die Leitfähigkeit der SAMs untersucht. Abschließend wurde wieder die Qualität der SAM kontrolliert.

Als Indikator für die Präsenz und die Qualität einer selbstorganisierten Monoschicht auf einer Goldprobe wurden die Unterdrückung der Oxidationsreaktion und die Verschiebung der Potenziale der Goldoxidation sowie der Sauerstoffentwicklung an der Elektrode herangezogen.

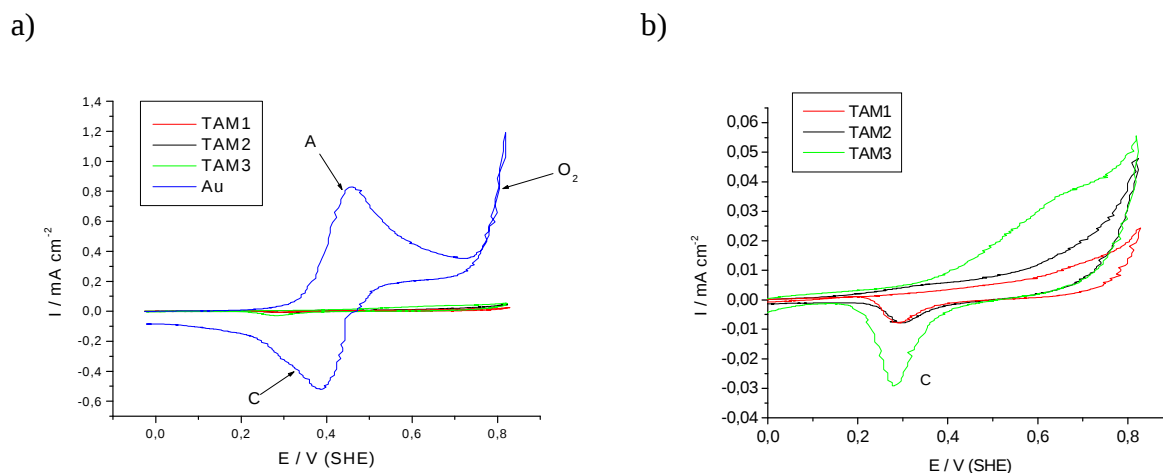


Abb. 4-11: TAM 1, 2, 3 in 0,5 M NaOH ohne Redox-System, a) Vergleich mit der Goldreferenz, b) ohne Goldreferenz; Vorschub 10 mV/s

Die Stromspannungskurven der drei untersuchten Antrachinon terminierten Thiolmonodrähte sind in Abb. 4-11 gezeigt. In Abb. 4-11a ist im Vergleich zur Goldreferenz deutlich die Reduzierung der Stromdichte durch die Thiole erkennbar. Die Bildung des Goldoxides von $E = 0,3 \text{ V}$ bis $E = 0,7 \text{ V}$ (Peak A) wird durch die Thiole wirkungsvoll verhindert, ebenfalls ist die Sauerstoffentwicklung unterdrückt. Erst in Abb. 4-11b wird deutlich, dass sich geringe Mengen an Goldoxid bilden, die Integrationen der geflossenen Ladungsmengen für Peak C der mit Thiol bedeckten Elektroden sind in

Tabelle 4-1 aufgeführt. Ebenfalls ist eine geringe Sauerstoffentwicklung erkennbar. Ursache für diese Ströme sind Defektstellen in der SAM, welche beispielsweise an Stufenkanten, Versetzungen oder Defekten in der Goldoberfläche entstehen.

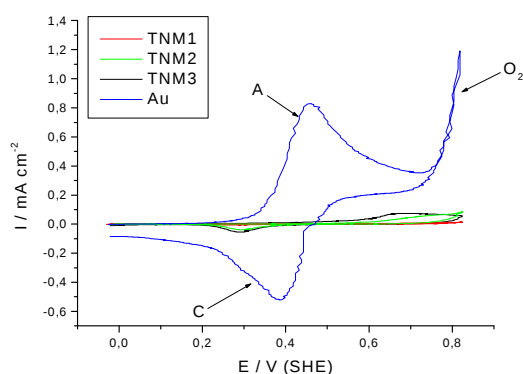
Tabelle 4-1: Integrationen der Ladungsmengen von Peak C aus Abb. 4-11

System	Ladung / $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$
Goldprobe	8,196
TAM1	0,016
TAM2	0,021
TAM3	0,066

Auf die gleiche Weise wurden die Thiolmonodrähte mit Naphthalin – Terminierung (TNM 1 bis TNM 3) untersucht. Die Stromspannungskurven dieser Thiole sind in Abb. 4-12 gezeigt. Wie schon bei den TAM Thiolen zeigt sich auch bei den TNM Monoschichten eine deutliche Unterdrückung der bei einer ungeschützten Goldelektrode auftretenden Elektrodenreaktionen. So ist die Goldoxidation fast vollständig unterdrückt da keine Anionen oder Wassermoleküle

die Goldoberfläche erreichen können. Die Sauerstoffentwicklung ist im Vergleich zur unbedeckten Probe ebenfalls behindert.

a)



b)

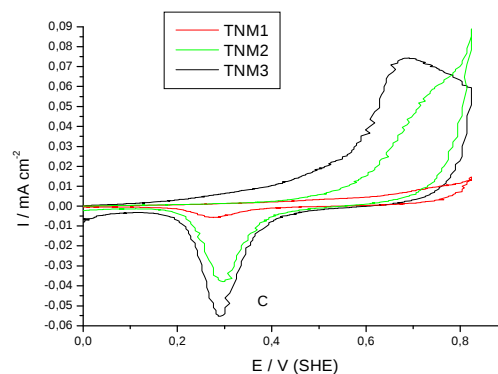


Abb. 4-12: TNM 1, 2, 3 in 0,5 M NaOH ohne Redoxsystem, a) Vergleich mit der Goldreferenz, b) ohne Goldreferenz; Vorschub 10 mV/s

Die integrierten Ladungsmengen für Peak C aus Abb. 4-12 sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Integrationen der Ladungsmenge des Reduktionspeaks C aus Abb. 4-12

System	Ladung / $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$
Goldprobe	8,196
TNM1	0,019
TNM2	0,086
TNM3	0,148

Dieses Verhalten ist wie bei den TAM Schichten durch die Erhöhung der Anzahl der Doppelbindungen erklärbar wodurch die Flexibilität der einzelnen Moleküle sinkt. Daher steigt die Wahrscheinlichkeit von Defekten in der SAM, an solchen Defektstellen ist ein Eindringen von Wassermolekülen in die SAM und somit die Bildung von Sauerstoff und die Goldoxidation direkt an der Goldoberfläche ermöglicht.

Durch die Zugabe eines Redoxsystems zum Elektrolyten kann nun die Leitfähigkeit der einzelnen Monoschichten untersucht werden. Da für die Oxidation und Reduktion des Redoxsystems lediglich eine Übertragung von Elektronen aus der Elektrode, nicht aber notwendigerweise ein direkter Kontakt zwischen Metall und Redoxmolekül bestehen muss ist dies ein optimaler Weg die Leitfähigkeit einer Schicht zu bestimmen. Für diese Untersuchungen wurde das Hexacyanoferratsystem gewählt, da dies zum einen gut bekannt ist und zum anderen dessen Redoxpotenziale unterhalb der Potenziale der Goldoxidation

liegen. Somit ist es also möglich die Redoxreaktion gemäß Gleichung 4-1 zu untersuchen ohne die SAM selbst zu schädigen.



In Abb. 4-13 sind die potenziodynamischen Strom – Spannungskurven von TAM1, TAM2 und TAM3 in 0,5 M Natronlauge gezeigt in welche $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit einer Konzentration von jeweils 1 mmol l^{-1} zugegeben wurde.

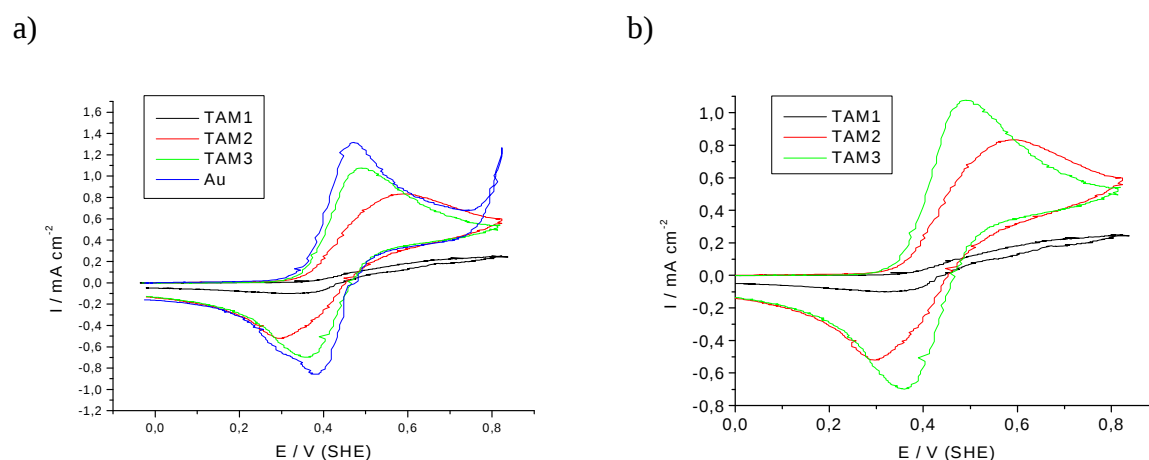


Abb. 4-13: TAM 1, 2, 3 in 0,5 M NaOH mit Redox-System, a) Vergleich mit der Goldreferenz, b) ohne Goldreferenz; Vorschub 10 mV/s

Im Vergleich zur einer nicht mit einer Thiolschicht bedeckten Goldprobe (blaue Kurve in Abb. 4-13a) wird ersichtlich, dass die Stromdichte und somit die Stoffumsätze an den mit einer SAM bedeckten Elektrode geringer sind. Die Integrationen der geflossenen Ladungsmengen sind in Tabelle 4-3 aufgeführt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen ohne Redoxsystem im Elektrolyten ist hier sowohl eine wesentlich größere Ladungsmenge bei den Thiol beschichteten Goldproben gemessen worden, auch steigt die geflossene Ladungsmenge mit steigender Anzahl der Doppelbindungen stark an und erreicht im Fall von TAM3 sogar fast die Ladungsmenge einer unbedeckten Goldprobe. Ebenfalls ist eine Verschiebung der Potenziale der Redoxreaktion zu niedrigeren Potenzialen, in Richtung des Potentials der unbeschichteten Goldelektrode hin, erkennbar. Aus den CVs wird bereits ersichtlich, dass die SAM präsent und intakt ist, da die Sauerstoffentwicklung bei den beschichteten Proben auch bei einem Potenzial von 0,8 V noch nicht eingesetzt hat, bei der unbedeckten Goldprobe aber bereits deutlich erkennbar ist. Die SAM ist also auf der Probe präsent und schützt die

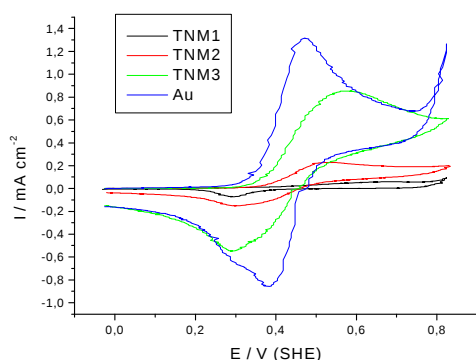
Metalloberfläche effektiv vor der Oxidation und Sauerstoffentwicklung, ermöglicht aber dennoch eine Oxidation und Reduktion der Hexacyanoferrat – Anionen.

Tabelle 4-3: Integrationen der Ladungsmengen zu Abb. 4-13, Potentialbereich von 0,3 bis 0,7 V

System	Ladung / $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$
Goldprobe	5,9730
TAM1	0,8233
TAM2	3,7217
TAM3	4,8259

Die gleichen Versuche wurden ebenfalls mit TNM1, TNM2 und TNM3 beschichteten Goldfilmen durchgeführt. Die Stromspannungskurven für diese Systeme sind in Abb. 4-14 abgebildet.

a)



b)

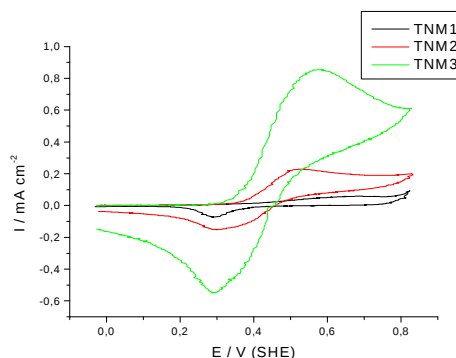


Abb. 4-14: TNM 1, 2, 3 in 0,5 M NaOH mit Redox-System, a) Vergleich mit der Goldreferenz, b) ohne Goldreferenz; Vorschub 10 mV/s

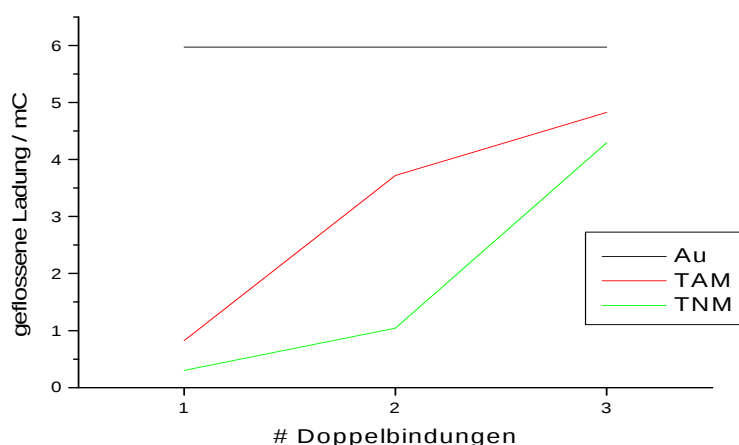
Analog zu den Antrachinon terminierten Thiolen zeigen auch die SAMs der Naphthalin terminierten Thiole eine steigende Stromdichte mit steigender Doppelbindungsanzahl in der Molekülkette. Auch hier ist zwar eine deutliche Stromdichte für die Redoxreaktion messbar ohne dass es zu einer messbaren Sauerstoffentwicklung kommt, die SAMs sind also offenbar intakt und schützen die Metalloberfläche erlauben aber dennoch die Oxidation und Reduktion der Hexacyanoferrat – Anionen an der Grenzfläche SAM / Elektrolyt. Die Integrationen zu diesen Messungen im Potenzialbereich von $E = 0,45 \text{ V}$ bis $E = 0,1 \text{ V}$ sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Integrationen der Ladungsmengen zu Abb. 4-14, Potenzialbereich 0,3 bis 0,75V

System	Ladung / $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$
Goldprobe	5,9730
TNM1	0,3007
TNM2	1,0400
TNM3	4,2906

Allgemein sind die Ladungsmengen bei den TNM Monoschichten etwas geringer als bei den TAM SAMs und der starke Anstieg der geflossenen Ladungsmenge geschieht erst bei drei Doppelbindungen und nicht bei zwei Doppelbindungen wie bei den TAM Schichten. Grund hierfür dürfte in unterschiedlichen Strukturen der beiden Monoschichten liegen, dies kann aber nicht mittels elektrochemischer Methoden geklärt werden sondern bedarf einer Untersuchung mittels oberflächenanalytischer Methoden. Wie schon bei den TAM Monoschichten, so ist auch hier eine Verschiebung der Potenziale in Richtung der Potenziale der unbedeckten Goldelektrode zu beobachten. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die Leitfähigkeit der Monoschicht mit steigender Doppelbindungszahl steigt, das System also weniger Anregungsenergie benötigt um eine Übertragung der Elektronen durchzuführen.

Betrachtet man die geflossene Ladungsmenge und die Anzahl der Doppelbindungen in der Molekülkette so erhält man das in Abb. 4-15 gezeigte Diagramm. Da es aufgrund der Instabilität der TAM und TNM Thiole mit vier und mehr Doppelbindungen in der Molekülkette nicht möglich war diese zu untersuchen lässt sich keine Aussage über den weiteren Verlauf treffen. Eine weitere Annäherung an die Ladung der unbeschichteten Goldprobe ist aber anzunehmen.

**Abb. 4-15: Geflossene Ladungsmenge in Abhängigkeit der Doppelbindungszahl**

Um auszuschließen, dass die SAMs während der Redoxreaktion beschädigt wurden, wurden die in den Redoxexperimenten eingesetzten SAMs nach Abschluss der Messungen gründlich gespült und abschließend noch in Redoxsystem – freier NaOH daraufhin untersucht, ob die SAM immer noch die Goldelektrode vor einer Oxidation schützt. In Abb. 4-16 ist die Strom – Spannungskurve einer solchen TAM1 SAM exemplarisch gezeigt. Wie schon das Fehlen der Peaks für die Sauerstoffentwicklung in den CVs der Redoxexperimente nahe legte so zeigt diese Untersuchung klar, dass die SAM durch die Redoxreaktion nicht beschädigt wird und immer noch einen sehr guten Schutz bietet. Die im Vergleich zu einer frisch beschichteten SAM etwas höheren Stromdichten sind durch eine leichte Beschädigung der SAM an Defektstellen durch die dort einsetzende Goldoxidbildung während der Redoxexperimente erklärbar.

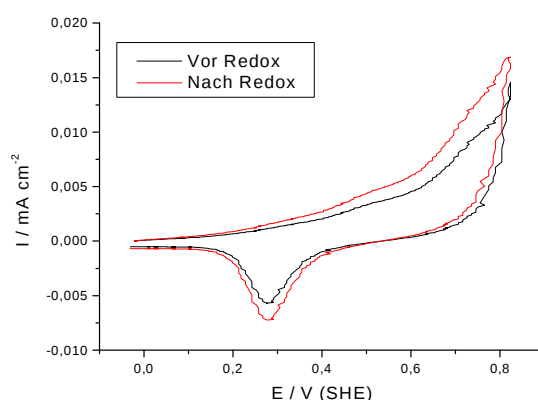


Abb. 4-16: Vergleich der Strom – Spannungskurven von TAM1 in 0,5 M NaOH vor und nach Verwendung der SAM in den Redoxexperimenten

Abschließend lässt sich also sagen, dass die Struktur der Molekülkette einen deutlichen Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit eines Thiolmoleküls und der von ihm gebildeten Monoschicht hat. Wie schon von leitfähigen Polymeren bekannt spielen hierbei konjugierte Doppelbindungen eine entscheidende Rolle. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die verwendeten Thiole trotz ihrer sterisch anspruchsvollen Kopfgruppen in der Lage sind stabile SAMs zu bilden, welche die Goldoberfläche wirksam vor einer Oxidation zu schützen vermögen. Der deutliche Anstieg der Stromdichte und der geflossenen Ladung mit steigender Doppelbindungszahl, obwohl die Kette nicht vollständig durchkonjugiert ist, kann durch die quadratische Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit vom Abstand zwischen Elektronendonator und Elektronenakzeptor erklärt werden. So fällt es dem System also wesentlich leichter ein Elektron über die Potenzialbarriere zwischen Metalloberfläche und dem π - System zu transportieren wenn sich der Anfang des π - Systems näher an der

Oberfläche befindet, was bei mehr Doppelbindungen durch die Struktur des Moleküls automatisch gegeben ist. Die Verschiebung der Redoxpotenziale mit Thiol bedeckter Proben hin zu den Potenzialen der unbedeckten Goldproben stützt diese These zusätzlich. Im Modellbild in Abb. 4-17 sind diese Zusammenhänge schematisch gezeigt.

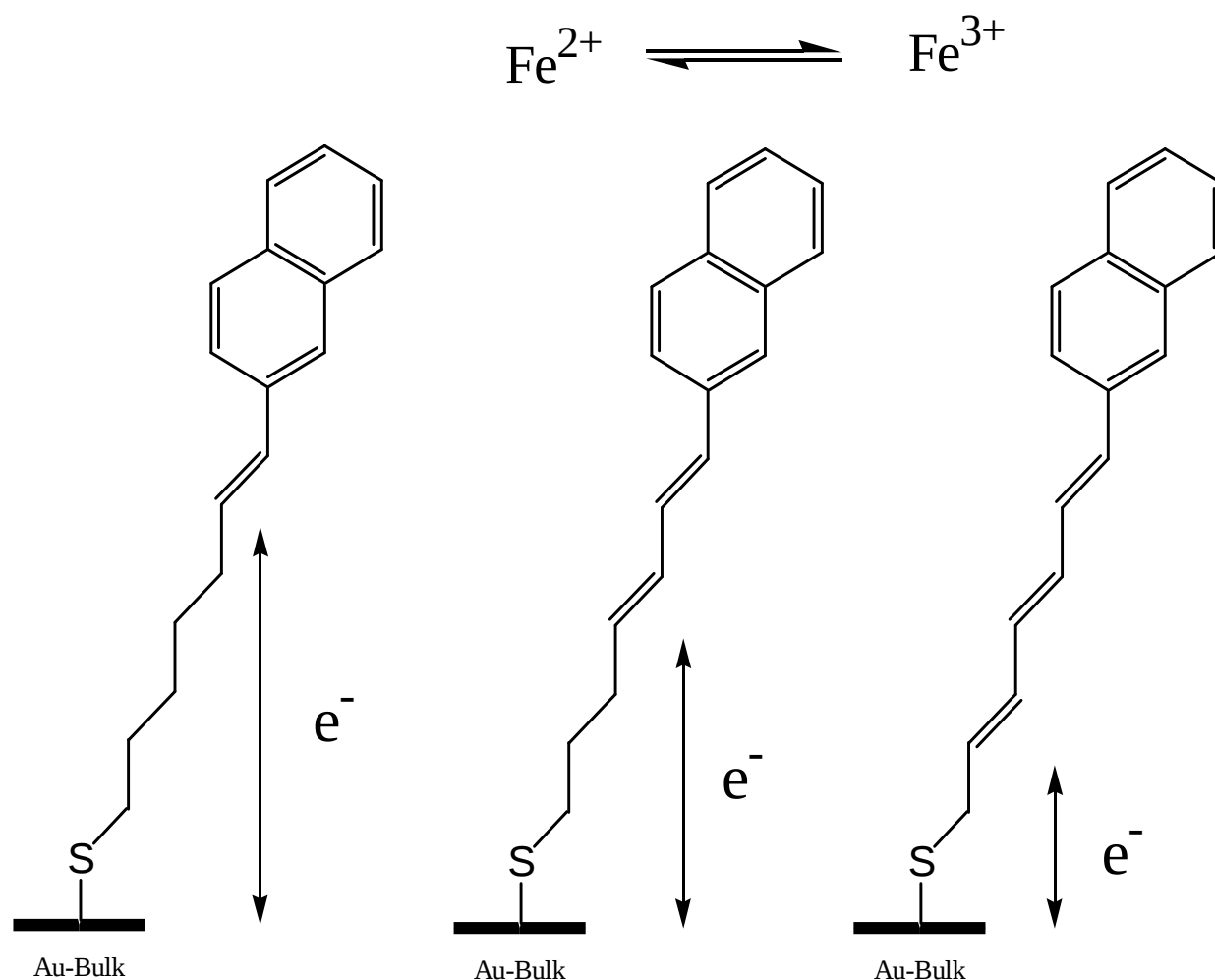


Abb. 4-17: Modellbild zur verbesserten Leitfähigkeit von Thiomolekülen mit größerer Doppelbindungszahl in der Molekülkette.

4.1.4 Ferrocen terminierte Thiole

Die für die Entwicklung der mikrofluidischen Pumpe wichtigen Ferrocen terminierten Thiole wurden in den Elektrolyten HClO_4 , Phthalatpuffer und Na_2SO_4 auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Eine Untersuchung der Systeme auch in NaOH wurde nach der Auswertung der Ergebnisse der oben genannten Elektrolyte nicht mehr durchgeführt, da die relevanten Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppen in NaOH im Potentialbereich der

Goldoxidbildung liegt und somit eine Beschädigung der Schicht unumgänglich wäre, da eine intakte Schicht für die Entwicklung der mikrofluidischen Pumpe aber unumgänglich ist wurde daher von der Verwendung von NaOH als Elektrolyt abgesehen. Von besonderem Interesse war hier das Potenzial, bei der die Oxidation des Ferrocen - Thiols zum Ferrocenium - Thiol und die korrespondierende Reduktion vom Ferrocenium - Thiol zum Ferrocen – Thiol abhängig von verwendeten Thiol und vom Elektrolyten erfolgt. Weiterhin sollten die elektrochemischen Daten Aufschluss über die Schutzwirkung der Monoschicht und somit über deren Qualität ergeben. Um den Einfluss von Chlorid-Anion auf die Schichtstabilität zu untersuchen wurden Versuche mit Chloridionen haltigem Phthalatpuffer durchgeführt. Die so erhaltenen Daten sind für die Auswahl geeigneter Elektrolyte für die weiteren Untersuchungen mit XPS und STM relevant und wurden darüber hinaus für die Entwicklung der Testgeräte für die Pumpe verwendet.

Zur besseren Übersicht sind die verwendeten Thiole nochmals in Abb. 4-18 gezeigt, die Benennung (A - E) wird zur Unterscheidung der Thiole im weiteren Verlauf dieser Arbeit beibehalten.

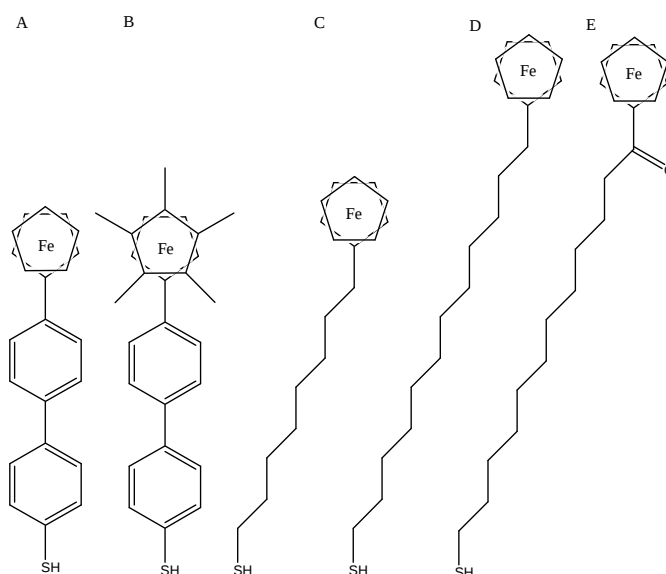


Abb. 4-18: Übersicht über die untersuchten, Ferrocen terminierten Thiole

Untersuchungen in HClO_4 :

Die einzelnen Thiole wurden in 1 mM HClO_4 untersucht und das elektrochemische Verhalten, vor allem im Hinblick auf die Redoxpotenziale des intramolekularen Redoxsystems betrachtet. Im Nachfolgenden werden die potenziodynamischen Strom – Spannungskurven der einzelnen selbstorganisierten Monoschichten im Vergleich mit einer unbeschichteten Goldprobe gezeigt und diskutiert.

Das CV einer SAM von Thiol A, mit Biphenylkette und unmodifizierter Ferrocenkopffgruppe, ist in Abb. 4-19a gezeigt. Wie schon bei den TAM und TNM SAMs sind auch hier deutlich eine Reduzierung der Stromdichte und die Unterdrückung der Elektrodenreaktionen erkennbar. Die Bildung von Au_2O_3 ist fast vollständig eliminiert und die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff an der Elektrode setzt erst bei höheren Potenzialen ($E = 1,8 \text{ V}$) als bei einer ungeschützten Goldelektrode ($E = 1,6 \text{ V}$) ein. Bei näherer Betrachtung lässt sich bei einem Potenzial von etwa $E = 0,3 \text{ V}$ sowohl im Hin- als auch im Rücklauf ein weiterer, kleiner Peak erkennen. Dieser Peak, welcher bei den vorherigen Messungen nicht auftrat wurde daher der Oxidation bzw. der Reduktion der Ferrocenkopffgruppe zugeordnet. Die entsprechende Region ist in Vergrößerung in Abb. 4-19b gezeigt, die Peaks sind schraffiert hervorgehoben.

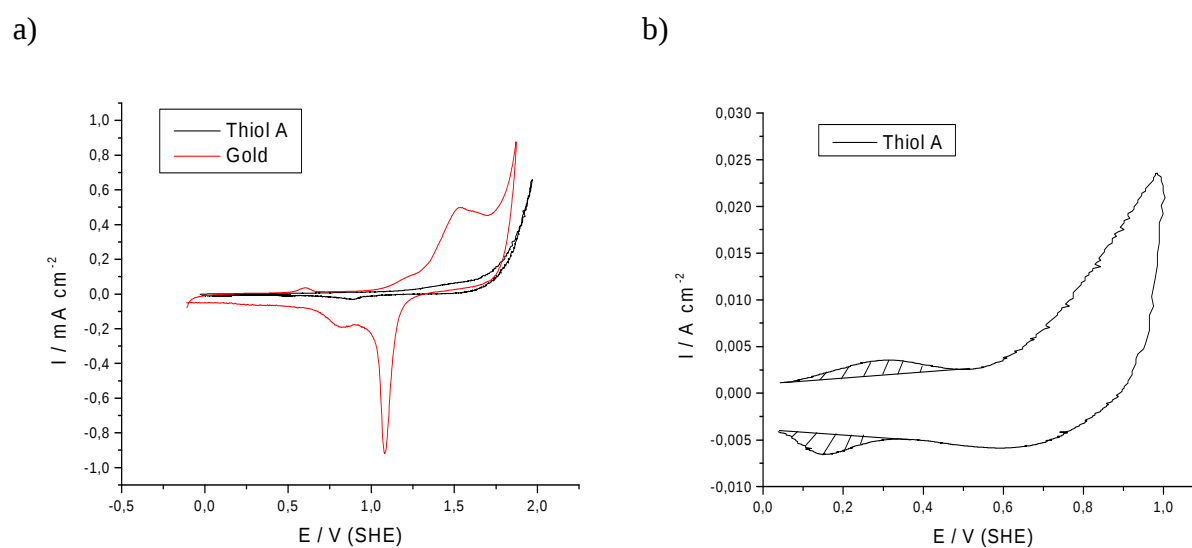


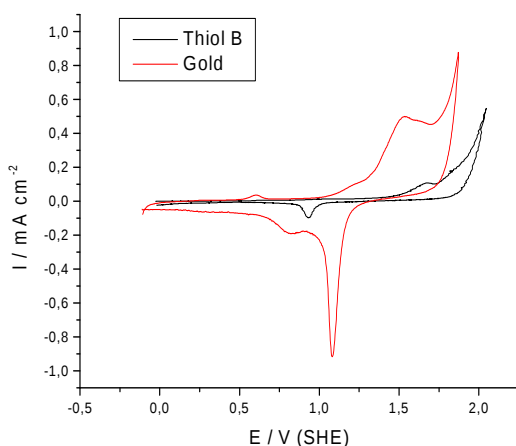
Abb. 4-19: a) Strom – Spannungskurven von Thiol A und Gold in 1 mM HClO_4 ; b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

Die Integrationen aus Abb. 4-19b liefert sowohl für die Oxidation als auch für die Reduktion eine geflossene Ladungsmenge von ca. $55 \mu\text{C cm}^{-2}$, die genauen Daten sind in Tabelle 4-1Tabelle 4-5 aufgeführt. Berechnet man basierend auf den geometrischen Verhältnissen der Au(111) – Oberfläche und der Größe eines Au – Atoms die theoretische Ladungsmenge für einen 1 – Elektronenprozess einer Monolage auf dieser Oberfläche, so erhält man eine Ladungsmenge von $205 \mu\text{C cm}^{-2}$. Da die Thiole aber nur jeden vierten der möglichen

Adsorptionsplätze auf der Oberfläche besetzen, stimmen die experimentell bestimmte und die theoretisch erwartete Ladungsmenge gut überein.

In der nächsten Abbildung ist sowohl die Strom – Spannungskurve einer SAM des Ferrocen-thiols mit modifizierter, permethylierter, Kopfgruppe im Vergleich mit unbeschichtetem Gold sowie die Redoxsignale einer solchen SAM gezeigt. Es fällt auf, dass es im Vergleich zur unmodifizierten Kopfgruppe zu einer deutlicher ausgeprägten Bildung von Au_2O_3 kommt. Der Grund hierfür ist im höheren Raumbedarf der permethylierten Kopfgruppe und der dadurch verursachten Störung der Schicht zu sehen. Wie schon im Fall der unmodifizierten Ferrocengruppe ergibt sich auch für eine solche SAM eine Ladungsmenge von etwa $55 \mu\text{C cm}^{-2}$, eine Abnahme der Anzahl der Thiole pro cm^2 Probenoberfläche ist also nicht anzunehmen und somit als Ursache für die erhöhte Stromdichte im Bereich der Goldoxidation auszuschließen.

a)



b)

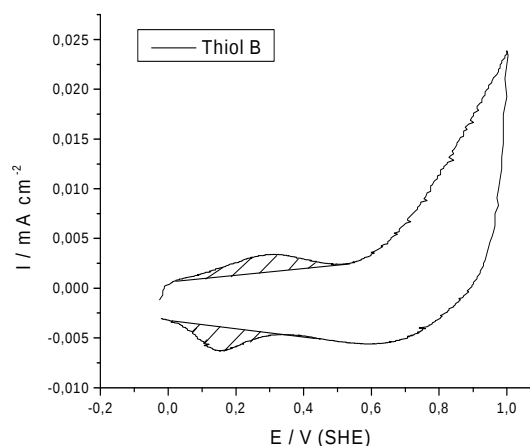


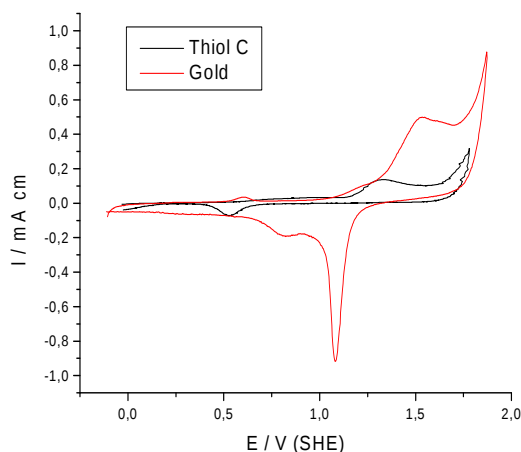
Abb. 4-20: a) Strom – Spannungskurve von Thiol B und Gold in 1 mM HClO_4 ; b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der modifizierten Ferrocenkopfgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

Ein CV der SAM des Ferrocen-thiols mit C_8 – Alkankette (Thiol C) im Vergleich zu einer nicht mit einer SAM beschichteten Goldprobe ist ebenso wie eine genauere Betrachtung der Redoxpotenziale dieser SAM in Abb. 4-21 gezeigt. Da eine Alkankette im Vergleich zu einer Biphenylkette wesentlich schlechter für den Transport von Elektronen geeignet ist, kann hier eine deutliche Verschiebung der Redoxpotenziale und Verbreiterung der beiden Peaks, im Vergleich zu den beiden Ferrocen-thiolen mit Biphenylkette (Thiole A und B), beobachtet

werden. Die Ladungsmenge der beiden Peaks stimmt mit jeweils ca. $54 \mu\text{C cm}^{-2}$ aber wieder gut mit den zu erwartenden Werten und den anderen Thiolen überein.

Das CV selbst zeigt wieder einen guten Schutz der Goldoberfläche vor Oxidation und eine deutliche Unterdrückung der Sauerstoffentwicklung an der Elektrode. Die SAM ist also ebenso wie die der Thiole mit Biphenylkette von guter Qualität.

a)



b)

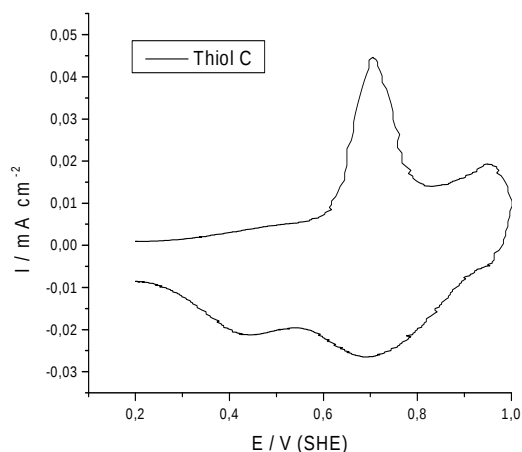


Abb. 4-21: a) Strom – Spannungskurve von Thiol C und Gold in 1 mM HClO_4 ; b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopfgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

Die in Abb. 4-22 gezeigten CVs für SAMs des Ferrocen-thiols mit C_{12} – Alkankette im Vergleich mit reinem Gold und die nähere Betrachtung der Redoxpeaks entsprechen der Erwartung und den bisherigen Erkenntnissen, dass die Leitfähigkeit einer SAM abnimmt, je größer die zu überbrückende Strecke von leitender Metalloberfläche zu Elektrolyt bzw. konjugiertem π - Elektronensystem ist. Die Lage der Redoxpeaks ist im Vergleich zum C_8 – Alkanthiol (Thiol C) und insbesondere den beiden Thiolen mit Biphenylkette (Thiol A und B) deutlich verschoben. Dies deutet auf eine wesentlich langsamere und deutlich gehemmte Reaktion des Redoxsystems aufgrund der großen Lücke hin. Die beiden geflossene Ladung ist aber auch im Fall des C_{12} – Alkanthiols im Bereich der theoretisch errechneten Werte.

Die Schutzwirkung für die Goldoberfläche ist im Fall des C_{12} – Ferrocen-thiols sogar besser als die der bisher betrachteten Ferrocen terminierten Thiole. Die Ursache für den besseren Schutz ist durch eine höhere Flexibilität der Alkankette verglichen mit der Biphenylkette der Thiole A und B erklärbar. Durch diese höhere Flexibilität kann das Thiol sich im Verbund mit den anderen Thiolen in der SAM besser ausrichten und mit der sterisch sehr anspruchsvollen Ferrocengruppe den Kopfgruppen der Nachbarthiole ausweichen. Diese Flexibilität ist zwar

prinzipiell auch beim C_8 – Alkankettenthiole (Thiol C) gegeben, allerdings ist dessen Kette kürzer als die des C_{12} – Thiols und bietet somit weniger Drehmöglichkeiten zur Strukturoptimierung und durch die geringere Kettenlänge und der damit verbundenen geringeren Dicke der SAM schon prinzipiell einen schlechteren Schutz.

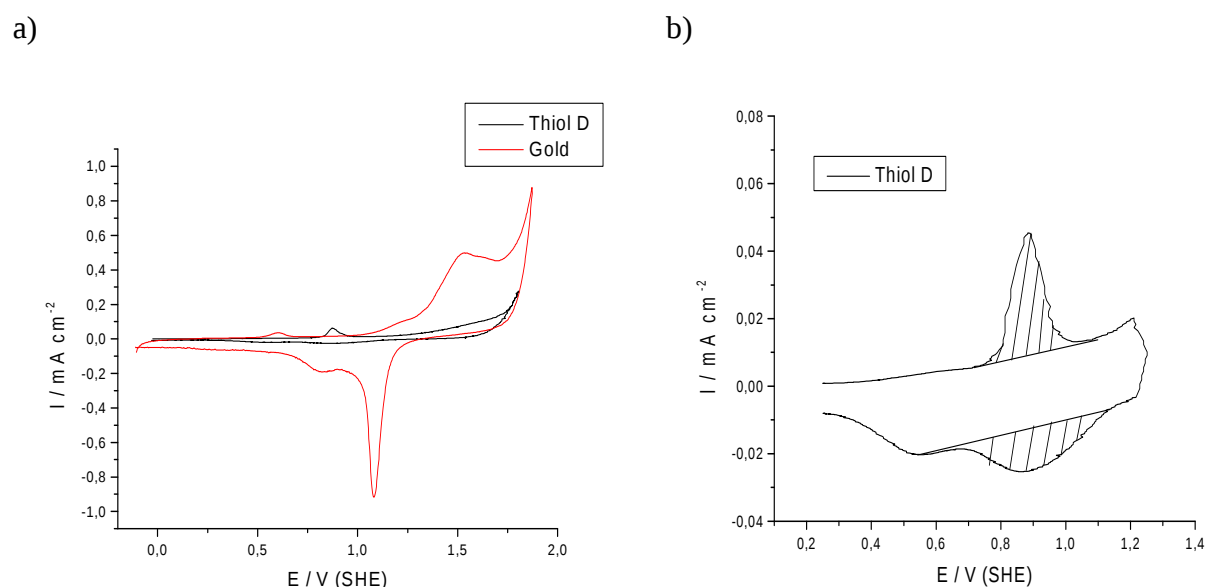


Abb. 4-22: a) Strom – Spannungskurve von Thiol D und Gold in 1 mM $HClO_4$; b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

Das letzte verfügbare Ferrocen terminierte Thiol ist das C_{12} – Carbonylalkanthiol (Thiol E). Dieses unterscheidet sich vom vorher besprochenen Thiol D lediglich durch die Einfügung einer Carbonylfunktion am kopfgruppenseitigen Ende der Alkankette, also in direkter Nachbarschaft zur Ferrocengruppe. Hierdurch reicht nun das delokalisierte π – Elektronensystem der aromatischen Ferrocengruppe um genau eine C – Bindung weit in die Kette hinein. Daraus resultiert, verglichen mit der unmodifizierten Kette des Thiols D, eine geringe Verschiebung der Redoxpotenziale der Ferrocengruppe zu niedrigeren Potenzialen. Verglichen mit den Potenziallagen bei den Thiolen A, B und C sind die Potenziale aber deutlich positiv verschoben. Die Schutzwirkung und Schichtqualität der SAM unterscheidet sich nicht von der des Thiols D, ein negativer Einfluss der Carbonylgruppe ist also nicht erkennbar.

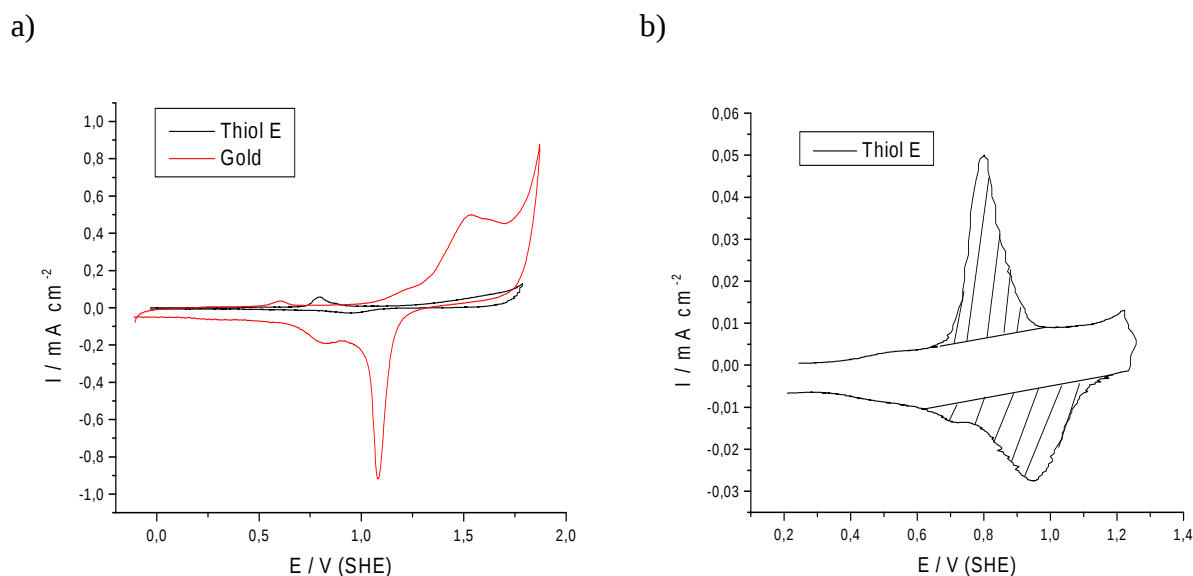


Abb. 4-23: a) Strom – Spannungskurve von Thiol E und Gold in 1 mM HClO_4 ; b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Integrationen der einzelnen Peaks sowie deren Potenziallagen für die Oxidation bzw. Reduktion der Ferrocengruppen der Thiole A bis E zusammengefasst. Wie bereits diskutiert bewegt sich die gemessene Ladungsmenge im Bereich von etwa 55 μC was dem theoretisch ermittelten Wert für eine Thiolmonolage auf der Goldoberfläche entspricht.

Tabelle 4-5: Integration der in den Redoxpeaks der Ferrocengruppen geflossenen Ladung und Lage der Peaks

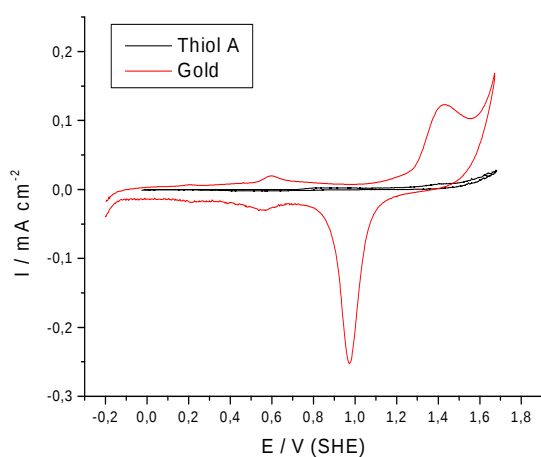
Thiol	Ladung / μC Oxidation	Potenzial / V Oxidation	Ladung / μC Reduktion	Potenzial / V Reduktion
A	56,1	0,25	54,3	0,15
B	53,6	0,25	55,8	0,15
C	57,4	0,70	53,4	0,70
D	51,3	0,90	50,9	0,90
E	55,8	0,80	54,6	0,95

Untersuchungen in Phthalatpuffer:

Die verwendeten Thiole wurden ebenfalls in Phthalatpuffer untersucht, da dessen pH – Wert den Bedingungen eines physiologischen Systems recht ähnlich ist, außerdem ist das Systems aufgrund seiner Puffereigenschaften und des damit einhergehenden stabilen pH – Wertes sehr gut für elektrochemische Untersuchungen geeignet. Wie schon bei den Untersuchungen im Perchlorsäure Elektrolyten werden im Folgenden die Strom – Spannungskurven der einzelnen Thiole in Phthalatpuffer im Vergleich mit einer unbeschichteten Goldprobe gezeigt und die Redoxpeaks der Ferrocen - Oxidation bzw. Reduktion näher betrachtet. Die Integrationen und Peaklagen sind am Ende dieses Abschnittes in Tabelle 4-5 aufgeführt.

Wie schon im Perchlorsäure Elektrolyten so zeigt das Ferrocen terminierte Thiol mit Biphenylkette und unmodifizierter Kopfgruppe auch im Phthalatpuffer einen gute Schutz der Goldoberfläche vor der Oxidation und unterbindet wirksam die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff an der Elektrode. Ebenso wie bei den Untersuchungen in der Perchlorsäure zeigen sich auch im Phthalatpuffer die Peaks der Oxidation und Reduktion der Ferrocenkopfgruppe, eine Verschiebung der Potenziale dieser Elektrodenreaktion wurde nicht beobachtet. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als dass die intramolekulare Redoxreaktion nicht vom pH – Wert des Elektrolyten abhängig ist. Die entsprechenden CVs sind in Abb. 4-24 gezeigt.

a)



b)

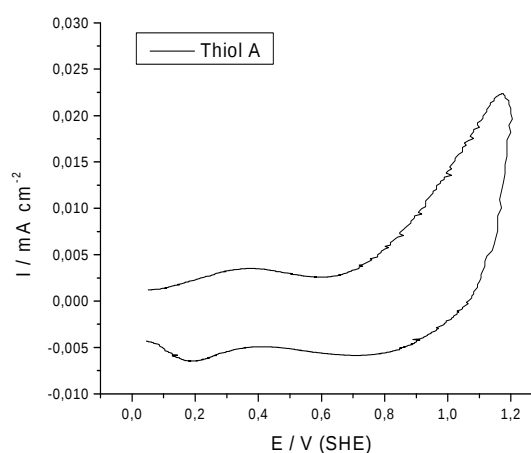
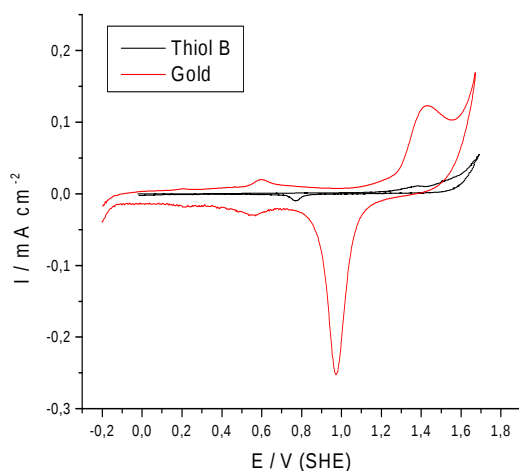


Abb. 4-24: a) Strom – Spannungskurve von Thiol A und Gold in Phthalatpuffer (pH = 5); b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopfgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

Die in Abb. 4-25 abgebildeten potenziodynamischen Strom – Spannungskurven des modifizierten Thiols mit Biphenylkette (Thiol B) verhalten sich analog zu denen des Thiols A. So kommt es zu einer durch die Veränderung des pH – Wertes verursachte Verschiebung der Potenziale von Goldoxidation und Sauerstoffentwicklung. Die nicht pH – Wert abhängigen Potenziale des intramolekularen Redoxsystems befinden sich dagegen im selben Potenzialbereich wie im saureren Perchlorsäure – Elektrolyten.

a)



b)

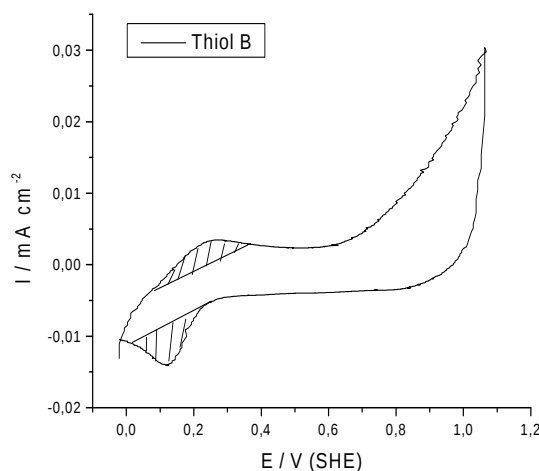
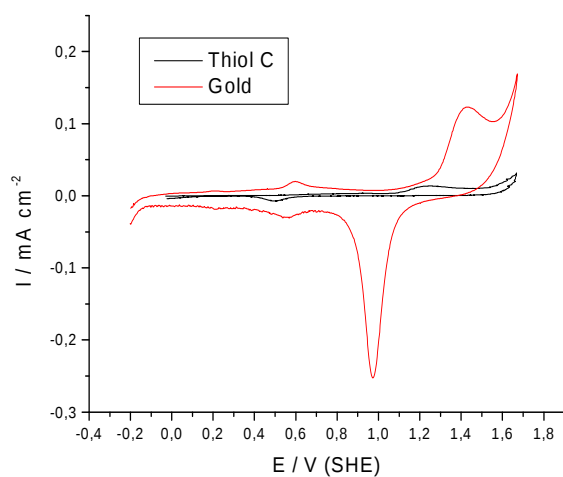


Abb. 4-25: a) Strom – Spannungskurve von Thiol B und Gold in Phthalatpuffer (pH = 5); b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

Ebenso wie bei den beiden Thiolen mit aromatischer Biphenylkette so verhalten sich auch die SAMs der Thiole mit Alkankette erwartungsgemäß. So schützen die Monoschichten die Goldelektrode effektiv vor einer Oxidation und unterbinden die Sauerstoffentwicklung an der Elektrodenoberfläche. Die Potenziale für diese beiden Elektrodenreaktionen sind vom pH – Wert abhängig und erfahren eine entsprechende Verschiebung von etwa 120 mV zu niedrigeren Potenzialen. Im Gegensatz dazu verbleiben die Potenziale der Oxidation und der Reduktion der Ferrocenkopffgruppe, welche nicht pH abhängig sind, auf den gleichen Werten wie schon in der Perchlorsäure. Analog zu den Ergebnissen in der Perchlorsäure schützt das kürzere C₈ – Alkanthiol (Thiol C, Abb. 4-26) die Oberfläche nicht so gut wie die C₁₂ – Alkanthiol Homologen mit längerer Kette (Thiol D, Abb. 4-27 und Thiol E, Abb. 4-28).

a)



b)

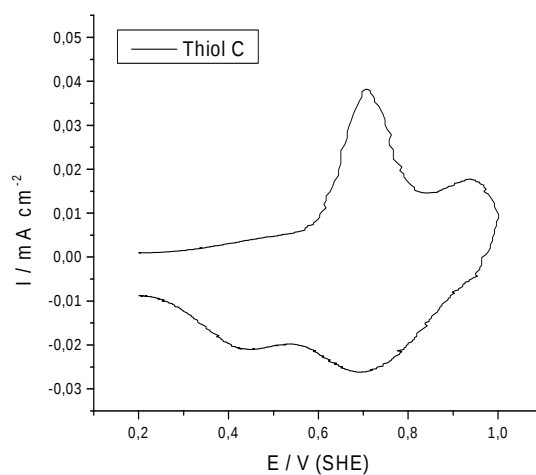
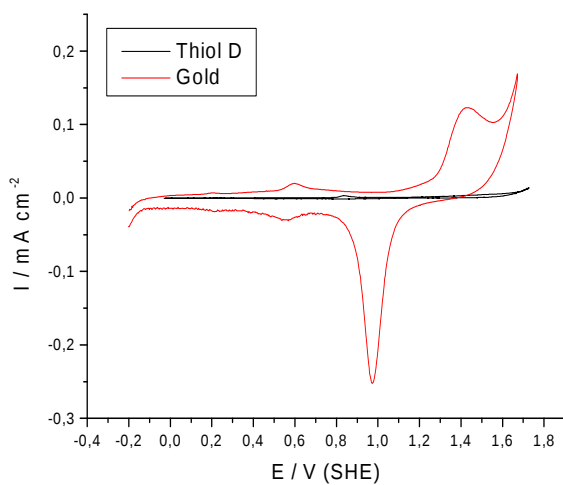


Abb. 4-26: a) Strom – Spannungskurve von Thiol C und Gold in Phthalatpuffer (pH = 5); b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

a)



b)

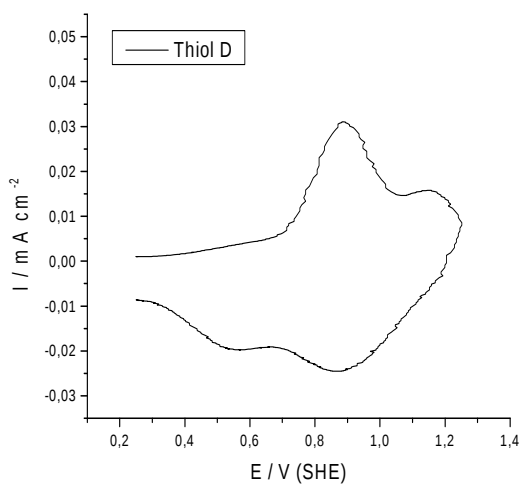


Abb. 4-27: a) Strom – Spannungskurve von Thiol D und Gold in Phthalatpuffer (pH = 5); b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

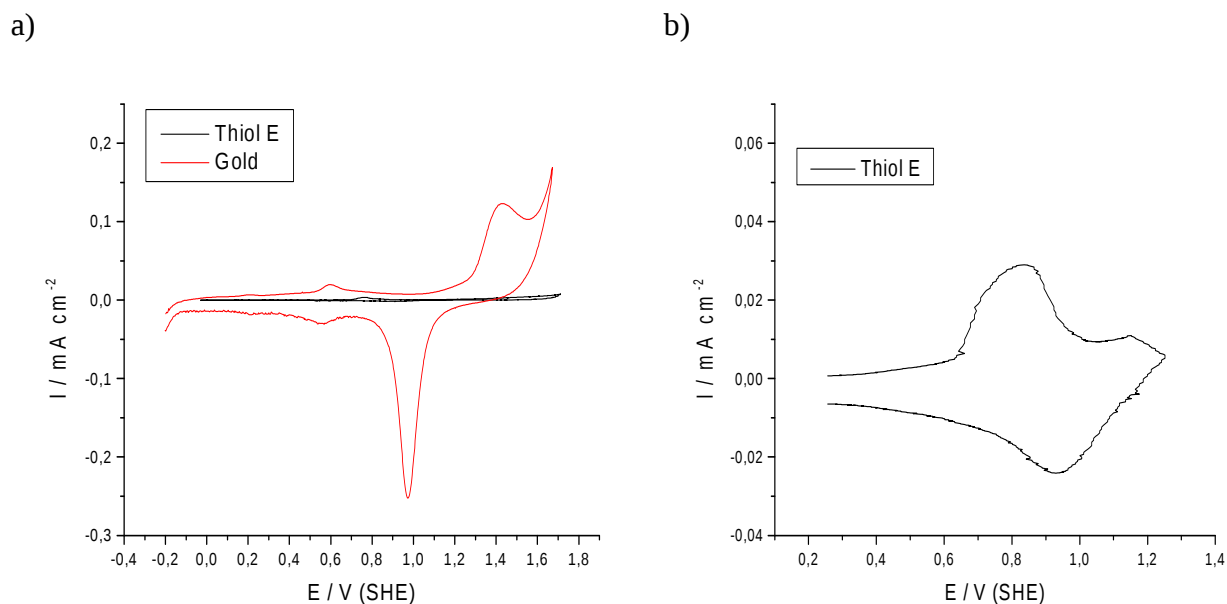


Abb. 4-28: a) Strom – Spannungskurve von Thiol E und Gold in Phthalatpuffer (pH = 5); b) Vergrößerung der Peaks der Redoxreaktion der Ferrocenkopffgruppe; Vorschub jeweils 10 mV/s

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Peakintegrationen für die SAMs der verschiedenen Thiole aufgeführt. Wie schon im perchlorsaureren Elektrolyten findet man auch im Phthalatpuffer eine Ladungsmenge von ungefähr $55 \mu\text{C cm}^{-2}$ für alle SAMs und die beiden Reaktionen. Das Potenzial, bei dem die Peaks auftreten ändert sich, wie bereits besprochen, aufgrund seiner pH – Unabhängigkeit ebenfalls nicht. Der Elektrolyt selbst scheint also keinen Einfluss auf die Elektronenübertragung in der Schicht zu haben.

Tabelle 4-6: Integration der in den Redoxpeaks der Ferrocengruppen geflossenen Ladung und Lage der Peaks

Thiol	Ladung / $\mu\text{C cm}^{-2}$ Oxidation	Potenzial / V Oxidation	Ladung / $\mu\text{C cm}^{-2}$ Reduktion	Potenzial / V Reduktion
A	55,2	0,25	56,0	0,15
B	52,9	0,25	52,4	0,15
C	55,9	0,70	54,2	0,70
D	58,3	0,90	52,7	0,90
E	53,7	0,80	54,6	0,95

Chloridanionen im Phthalatpuffer:

Um den Einfluss von Chlorid – Anionen zu testen wurde, wie bereits erwähnt, zum Elektrolyten Chlorid in Form von NaCl zugefügt, die Konzentration des Chlorids wurde auf 1 mmol l^{-1} eingestellt. In der Literatur ist von Chlorid bekannt, dass es mit Gold elektrochemisch zum Tetrachloroaurat – Anion $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$ reagieren kann⁸³. Da es durch die Auflösung des Goldes in Form des Chloroaurats zu einer Beschädigung der Oberfläche kommt wurden diese Experimente nicht mit Au(111) – Einkristallen durchgeführt um diese nicht zu beschädigen oder mit Chlorid zu kontaminieren.

In Abb. 4-29 ist eine aufeinander folgende Reihe von Scans mit einer unbeschichteten, bedampften Goldprobe gezeigt. Deutlich ist die Auflösung des Goldes als $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$ zu sehen, mit steigender Anzahl der Durchläufe erhöht sich die Stromdichte des Auflösungspeaks durch die Aufräumung und der damit verbunden Vergrößerung der Elektrodenoberfläche. Im Vergleich zu einer Goldelektrode in Chlorid – freiem Elektrolyten ist die Stromstärke bei diesen Untersuchungen wesentlich höher. So ist die maximale Stromdichte bei Chlorid - freiem Elektrolyten bei etwa $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht, im chloridhaltigen Elektrolyten erreicht die Stromdichte dagegen über 3 mA cm^{-2} , was einer Erhöhung um den Faktor 15 entspricht. Nach einigen Durchläufen kommt es zu Ablösungen des aufgedampften Goldfilmes vom Glasträger und zu einer mit der Zahl der Durchläufe zunehmenden rötlichen Verfärbung des Elektrolyten.

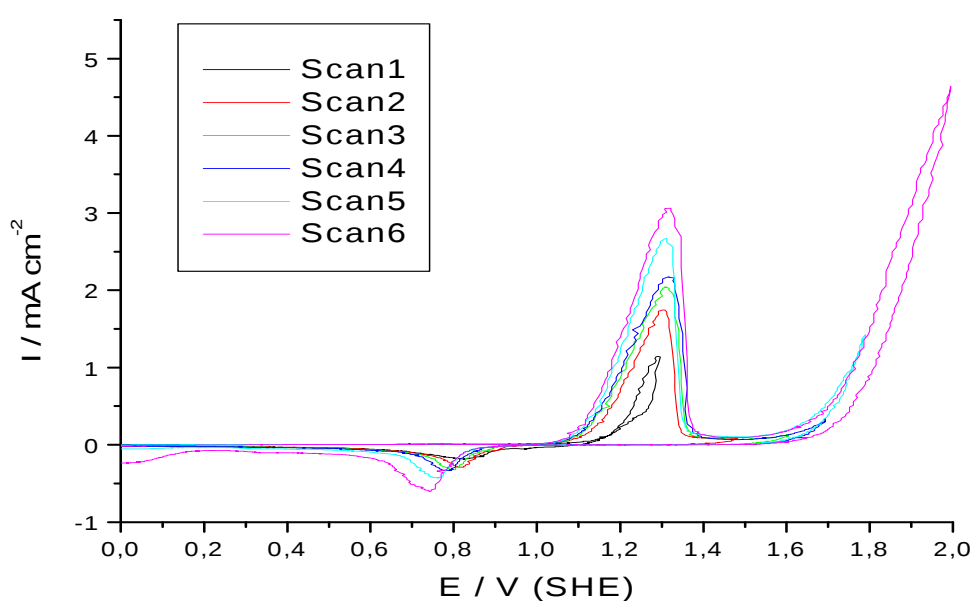


Abb. 4-29: Unbeschichtete Goldprobe in Phthalatpuffer (pH = 5) mit 1 mM Cl^-

Das rasche Absinken der Stromdichte bei einem Potential von etwa $E = 1,4 \text{ V}$ lässt sich mit der Bildung einer, durch die rasche Auflösung des Substrats bedingte, Fällungsschicht und die beginnende Goldoxid Au_2O_3 Bildung ab einem Potential von $E = 1,3 \text{ V}$ erklären. Der Großteil des gebildeten Tetrachloraurats verbleibt bei Rücklauf in Lösung und wird nicht mehr reduziert. Dies ist am, im Vergleich zum Oxidationspeak, wesentlich schwächer ausgeprägten Reduktionspeak ersichtlich. Die zunehmende Verfärbung des Elektrolyten deutet ebenfalls auf den Verbleib von nicht reduziertem Reaktionsprodukt im Elektrolyten hin.

Zur Überprüfung der Schichtstabilität im Hinblick auf Chloridanion wurden selbstorganisierte Monoschichten der beiden Thiole mit Biphenylkette (A und B) angefertigt und auf die gleiche Weise wie vorher die unbeschichtete Goldprobe getestet. Abb. 4-30 zeigt eine Reihe von Strom – Spannungskurven von mit Thiol A beschichtetem Gold. Deutlich ist zu sehen, dass die Schicht nicht in der Lage ist das Gold vor einer Auflösung durch die Bildung von Tetrachloraurat zu schützen. Im ersten Durchlauf bleibt die Stromdichte zwar noch auf sehr niedrigem Niveau, steigt aber mit den nächsten beiden Scans stark auf die Stromdichte der unbeschichteten Goldprobe an.

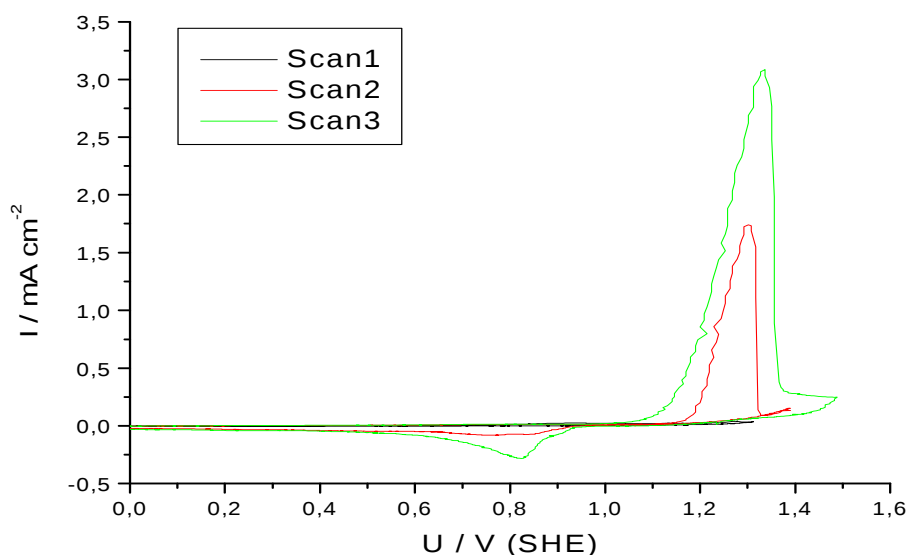


Abb. 4-30: Mit Thiol A beschichtete Goldprobe in Phthalatpuffer (pH = 5) mit 1 mM Cl^-

Ein analoges Bild ergibt sich, wie in Abb. 4-31 zu sehen, für eine mit einer Thiol B SAM beschichtete Goldprobe. Auch in diesem Fall zeigt die Schicht im ersten Durchlauf noch eine gute Schutzwirkung der Goldoberfläche. Im zweiten Durchlauf ist schon ein deutlicher

Angriff der Goldoberfläche mit Komplexbildung erkennbar. Im dritten Durchlauf folgt dann der Zusammenbruch der SAM und die Probe verhält sich wie eine unbeschichtete Goldelektrode.

Bei beiden SAMs kommt es, ebenso wie bei unbeschichteten Goldprobe, nach einigen Durchläufen zu einer Ablösung des Goldfilmes vom Glasträger und zu einer mit der Zahl der Durchläufe zunehmenden rötlichen Verfärbung des Elektrolyten und des Goldfilmes.

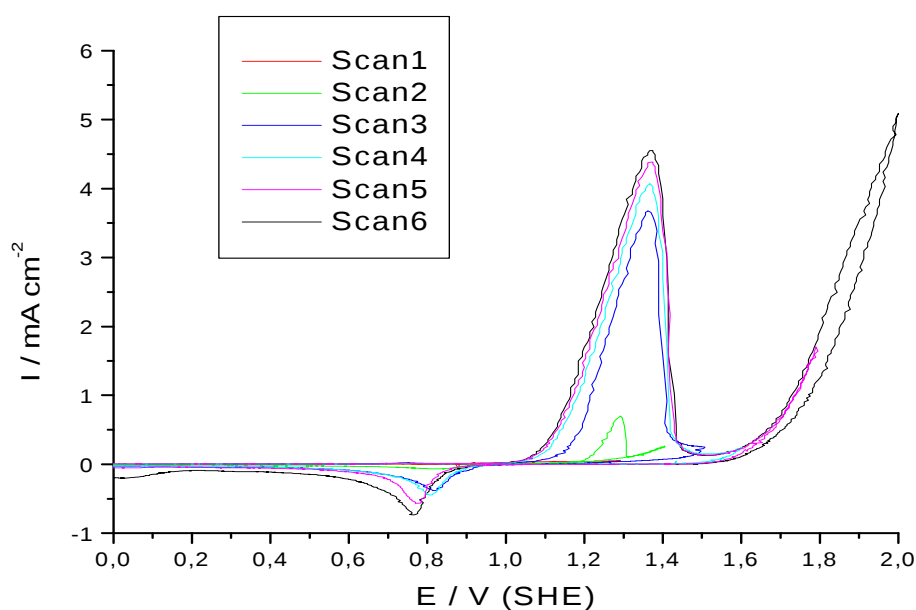


Abb. 4-31: Mit Thiol B beschichtete Goldprobe in Phthalatpuffer (pH = 5) mit 1 mM Cl⁻

Interessant ist die Tatsache, dass der sprunghafte Rückgang der Stromstärke, bei der unbedeckten Probe in Abb. 4-29 bzw. den quasi – unbedeckten Proben in Abb. 4-30 und Abb. 4-31 jeweils ab dem dritten Durchlauf, bei einem konstanten Potenzial von $E = 1,4 \text{ V}$ geschieht. Die zweiten Durchläufe der SAM bedeckten Goldproben zeigen dagegen bereits bei einem etwas geringeren Potential von $E = 1,3 \text{ V}$ diesen Rückgang der Stromdichte. Diese Tatsache, unter Berücksichtigung der allgemein geringeren Stromdichte, deutet darauf hin, dass die Oberfläche noch teilweise mit Thiol bedeckt ist und somit weniger Stellen für die Chloraurat – Bildung vorhanden sind. Der Qualitätsverlust der SAM mit zunehmender Durchlaufzahl lässt sich auf die Auflösung der Goldoberfläche an Defektstellen zurückführen. Ähnlich der Schädigung der SAM durch sich bildendes Au_2O_3 wird durch die Bildung von $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$ die Goldoberfläche ausgehend von Oberflächendefekten aufgelöst und die SAM dadurch irreparabel geschädigt. Im Gegensatz zur Au_2O_3 Bildung, bei welcher der sich

bildende Oxidfilm die Reaktion selbst wieder hemmt, kommt es bei einem Angriff von Chloridanionen aber zu einer Lösung von Au-Atomen aus der Kristallmatrix und einer nachfolgenden Fortdiffusion der $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$ - Anionen. Durch die fehlende Selbstinhibition und der damit verbundenen fortschreitenden Vergrößerung der unbedeckten Goldoberfläche verläuft die Zerstörung der SAM und des Goldfilmes wesentlich schneller als eine Zerstörung durch Goldoxidbildung. Weiterhin dürfte auch die geringere Größe der Chlorid - Anionen im Vergleich zu den Hydroxid – Anionen, wodurch die Chlorid - Anionen wesentlich einfach in die Schicht eindringen und dort das Gold direkt angreifen können, die schnelle Zerstörung der SAM begünstigen.

Man muss also sagen, dass die SAMs nicht in der Lage sind eine Goldoberfläche wirksam vor einer Zerstörung durch die Chloridanionen zu schützen. Eine Kontaminierung der Elektrolyten mit diesen Ionen sollte also vermieden werden.

Untersuchungen in Na_2SO_4 :

Die Thiole wurden auch in 10 mM Na_2SO_4 untersucht, die entsprechenden Strom – Spannungskurven der SAMs im Vergleich zur unbedeckten Goldprobe sowie die das Redoxverhalten der Ferrocenkopfguppe werden in diesem Abschnitt diskutiert.

Bei den beiden Thiolen mit Biphenylkette (Thiol A, Abb. 4-32 und Thiol B, Abb. 4-33) zeigt sich ebenso wie bei dem Ferrocen terminierten Octanthiol (Thiol C, Abb. 4-34) und den beiden redoxaktiven Dodecanthiolen (Thiol D, Abb. 4-35 und Thiol E, Abb. 4-36) ein analoges Verhalten wie in den beiden anderen bereits untersuchten Elektrolyten. So schützen die SAMs aller verwendeten Thiole die Goldelektrode vor einem Angriff durch Hydroxid – Anionen und der damit verbundenen Goldoxidbildung sowie einer Sauerstoffentwicklung an der Elektrode. Ebenfalls ist auch hier ein Zusammenhang zwischen steigender Kettenlänge und Steigerung der Schutzwirkung der SAM erkennbar. Die Potenziale dieser beiden Elektrodenreaktionen sind abhängig vom pH – Wert des Elektrolyten, die damit verbundene Verschiebung der Potenziale relativ zu den Potenziallagen im Phthalatpuffer um $\Delta E = 120$ mV und zur Perchlorsäure um $\Delta E = 240$ mV kann sehr gut an den Potenzialen der Sauerstoffentwicklung abgelesen werden. Diese beginnt in der Perchlorsäure mit pH 3 bei einem Potenzial von $E = 1,75$ V, im Phthalatpuffer bei einem Potenzial von ca. $E = 1,50$ V und in der 0,01 M Na_2SO_4 bei etwa $E = 1,40$ V.

An der Potenziallage der Oxidation bzw. Reduktion der Ferrocenkopfguppen in der SAM ändert sich nichts, da diese Redoxreaktion pH unabhängig ist.

Nachfolgend sind die CVs der fünf Ferrocen terminierten Thiole in 0,01 M Na_2SO_4 abgebildet.

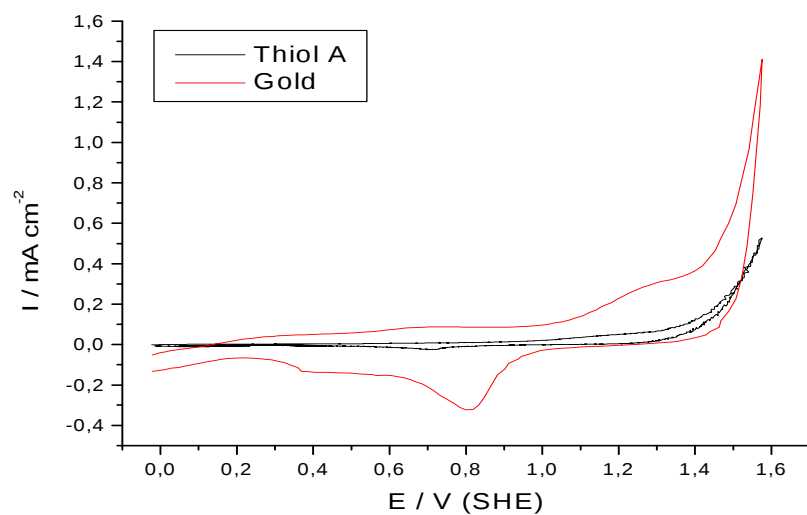


Abb. 4-32: Strom – Spannungskurve von Thiol A und Gold in 10 mM Na_2SO_4 (pH = 7); Vorschub 10 mV/s

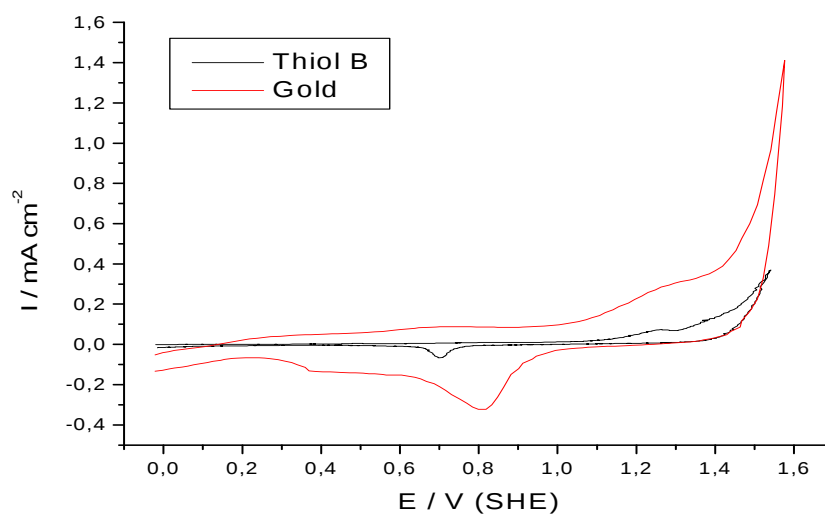


Abb. 4-33: Strom – Spannungskurve von Thiol B und Gold in 10 mM Na_2SO_4 (pH = 7); Vorschub 10 mV/s

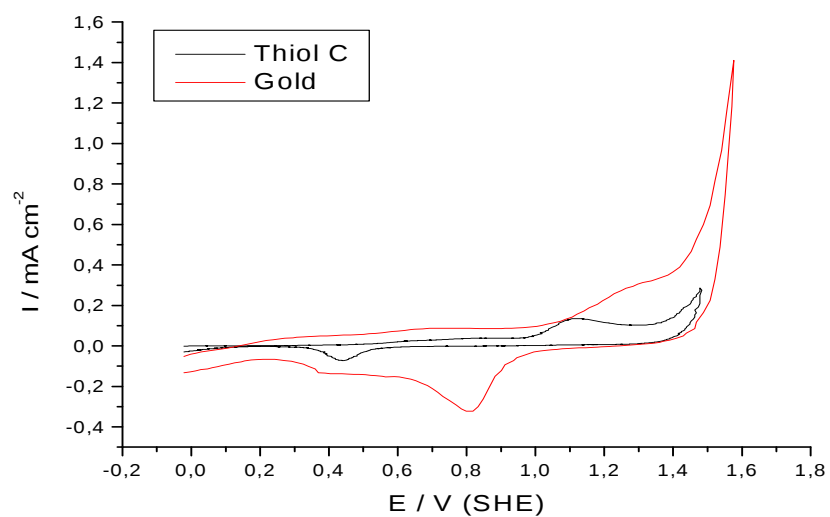


Abb. 4-34: Strom – Spannungskurve von Thiol C und Gold in 10 mM Na₂SO₄ (pH = 7); Vorschub 10 mV/s

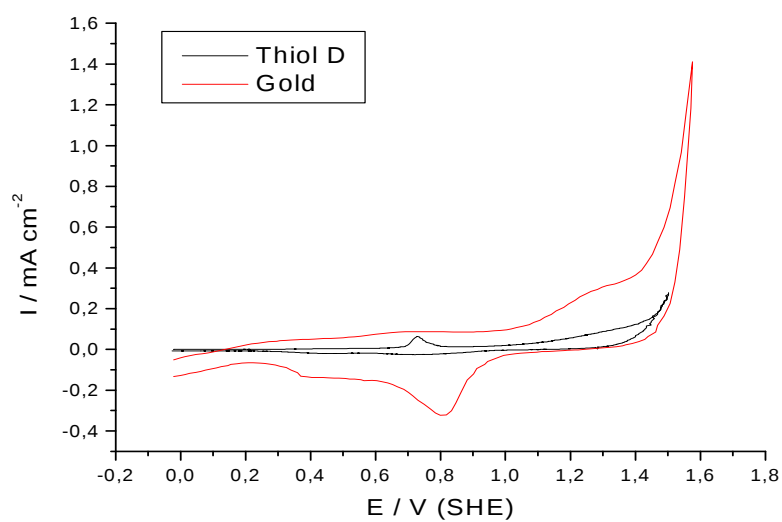


Abb. 4-35: Strom – Spannungskurve von Thiol D und Gold in 10 mM Na₂SO₄ (pH = 7); Vorschub 10 mV/s

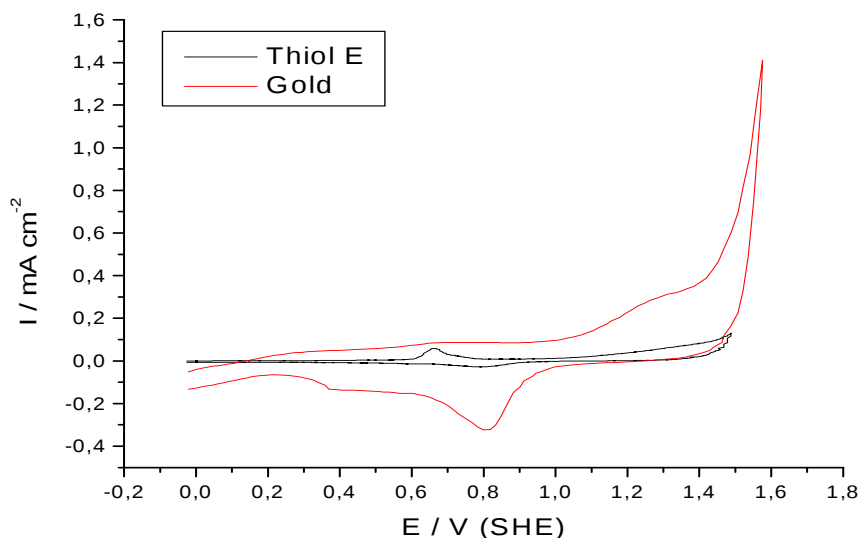


Abb. 4-36: Strom – Spannungskurve von Thiol E und Gold in 10 mM Na₂SO₄ (pH = 7); Vorschub 10 mV/s

Die Integrationen der Peaks der Oxidation und Reduktion des in den Ferrocenkopffgruppen der Thiole enthaltenen Eisens und die Potenziallage der einzelnen Peaks sind in Tabelle 4-7 aufgeführt. Die Integration der Ladungsmengen liefert wie schon zuvor in den anderen untersuchten Elektrolyten einen Ladungstransport von ungefähr $55 \mu\text{C cm}^{-2}$. Es ist also eine Monolage von Thiol auf der Oberfläche präsent.

Tabelle 4-7: Integration der in den Redoxpeaks der Ferrocengruppen geflossenen Ladung und Lage der Peaks

Thiol	Ladung / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ Oxidation	Potenzial / V Oxidation	Ladung / $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ Reduktion	Potenzial / V Reduktion
A	54,5	0,25	52,7	0,15
B	53,9	0,25	49,8	0,15
C	55,2	0,70	55,9	0,70
D	52,1	0,90	54,7	0,90
E	54,4	0,80	53,8	0,95

Die Verschiebung des Potenzials der Goldoxidation durch den pH – Werte im Natriumsulfat Elektrolyten macht sich allerdings bereits störend für die Oxidation und Reduktion der

Ferrocengruppen bemerkbar. So steigt die Stromstärke für die Goldoxidation ab einem Potenzial von etwa 0,95 V bereits deutlich an und liegt somit in unmittelbarer Nähe der Redoxpotenziale für die Dodecathiole (Thiol D und Thiol E). Da sich die Potenziale der Goldoxidation in der 0,5 M NaOH mit einem pH – Wert von 13,5 nochmals deutlich zu niedrigeren Potenzialen verschieben würde scheidet die Natronlauge als Elektrolyt für die Versuche mit der Ferrocen terminierten Thiolen somit aus.

4.1.5 Perfluorierte Thiole und Mischschichten

Um die Kontaktwinkeländerungen des Systems zu vergrößern und somit einen schnelleren Transport des Flüssigkeitstropfens auf der Oberfläche zu ermöglichen wurden die perfluorierten Thiole dargestellt. Die perfluorierten Thiole wurden ebenso wie die Ferrocen terminierten Thiole auf ihr elektrochemisches Verhalten und die Schutzwirkung der SAMs hin untersucht. Zur besseren Übersicht sind diese Thiole in Abb. 4-37 gezeigt.

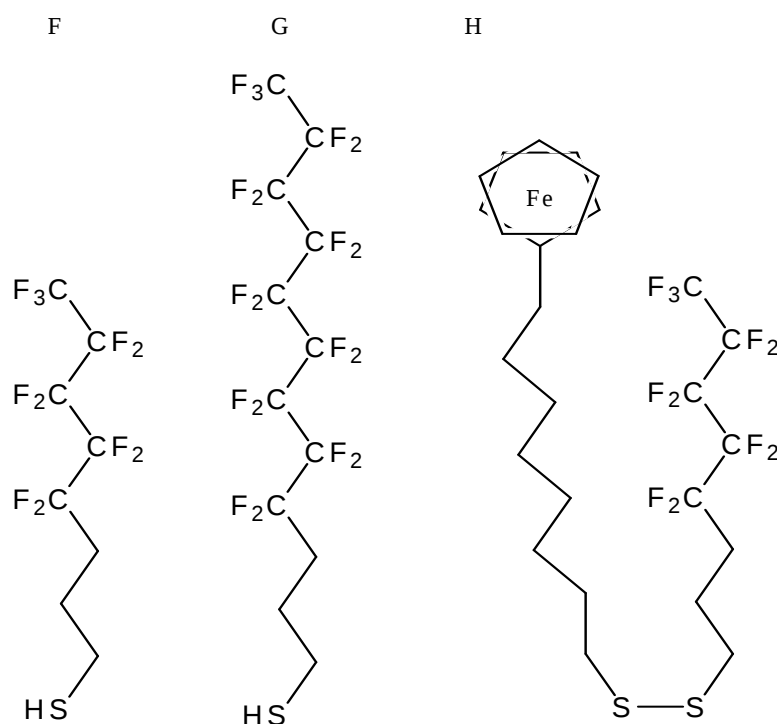


Abb. 4-37: Übersicht über die verwendeten Thiole zur Darstellung von gemischten Monoschichten, die Benennung (F – H) wird im weiteren Verlauf der Arbeit beibehalten

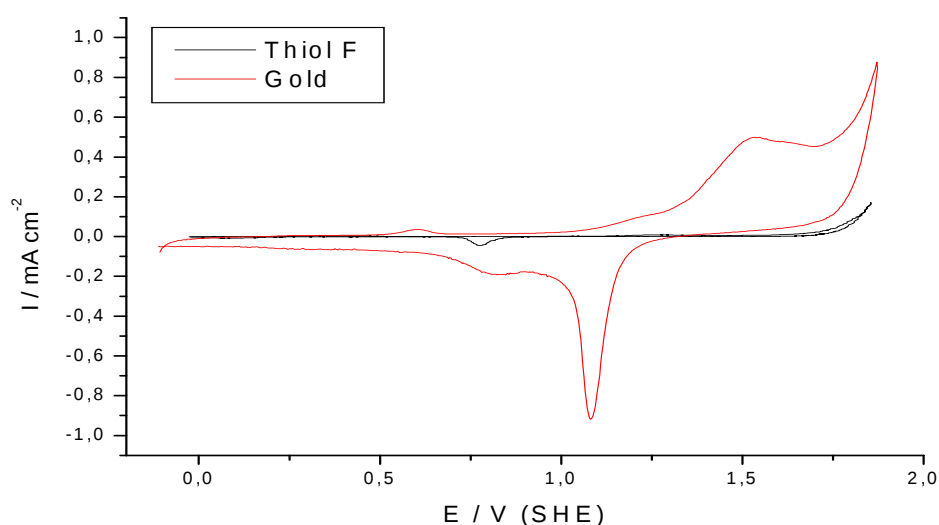
Weiterhin wurden Mischschichten der perfluorierten Thiole mit den Ferrocen terminierten Thiolen und SAMs des bifunktionellen Disulfides angefertigt und diese ebenfalls

elektrochemisch charakterisiert. Von Interesse war hier auch die Untersuchung möglicher Einflüsse der unterschiedlichen Thiolspezies auf die Schutzwirkung und Qualität der resultierenden gemischten SAM. Aufgrund der schon bei reinen Thiol – SAMs geringen Stoffmenge von redoxaktivem Material auf der Oberfläche, ca. $0,5 \text{ nmol cm}^{-2}$, wurden lediglich 1 : 1 Mischungen der perfluorierten und Ferrocenthiole zur Bildung von Misch – SAMs eingesetzt um noch auswertbare Daten zu erhalten.

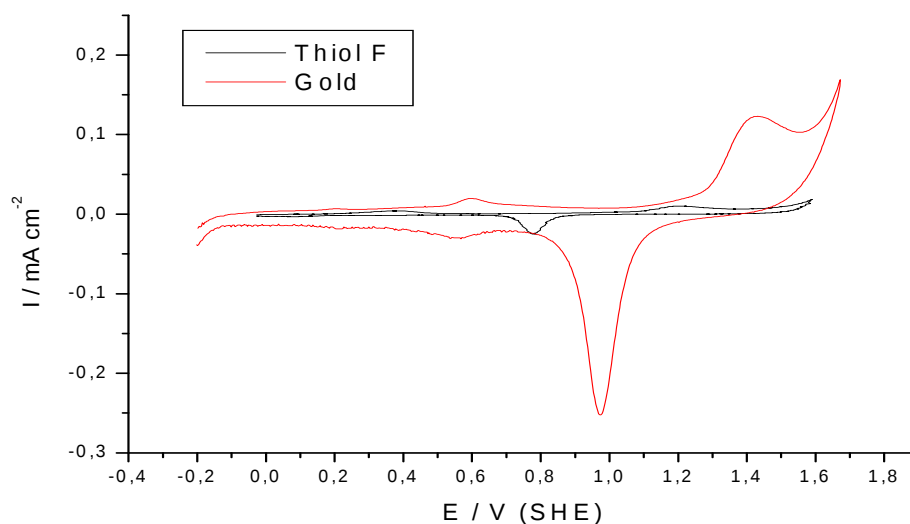
Da, wie im vorangegangenen Kapitel bereits diskutiert, der Elektrolyt und der pH – Wert keinen Einfluss auf die Schutzwirkung der SAM haben und sich auch nicht auf die Redoxreaktion der Ferrocengruppe auswirken wurden die Mischschichten nur noch in Phthalatpuffer untersucht. Der Phthalatpuffer wurde gewählt, da in diesem aufgrund seiner pH Stabilität mögliche Probleme durch eine Goldoxidation minimiert werden können. Die beiden perfluorierten Thiole (Thiol F und Thiol G aus Abb. 4-37) wurde der Vollständigkeit halber noch zusätzlich in HClO_4 und Na_2SO_4 untersucht.

In Abb. 4-38 sind zunächst die Strom – Spannungskurven des perfluorierten C_8 – Thiols in den drei verwendeten Elektrolyten gezeigt. Deutlich ist auch bei diesem Thiol die Schutzwirkung für die Goldelektrodenoberfläche zu sehen. So wird sowohl die Goldoxidbildung effektiv verhindert als auch die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche unterdrückt. Das Thiol F und seine SAMs sind selbst elektrochemisch nicht aktiv, so dass keine zusätzlichen Peaks mehr auftreten.

a)



b)



c)

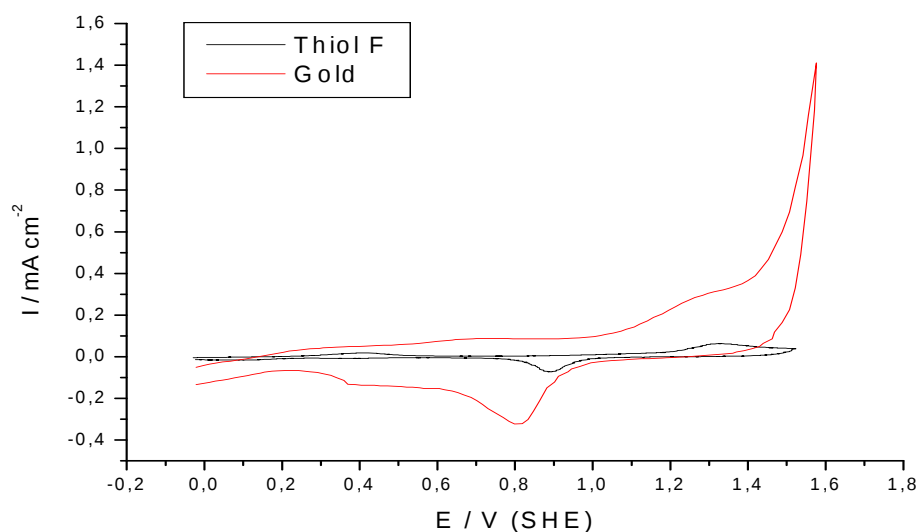
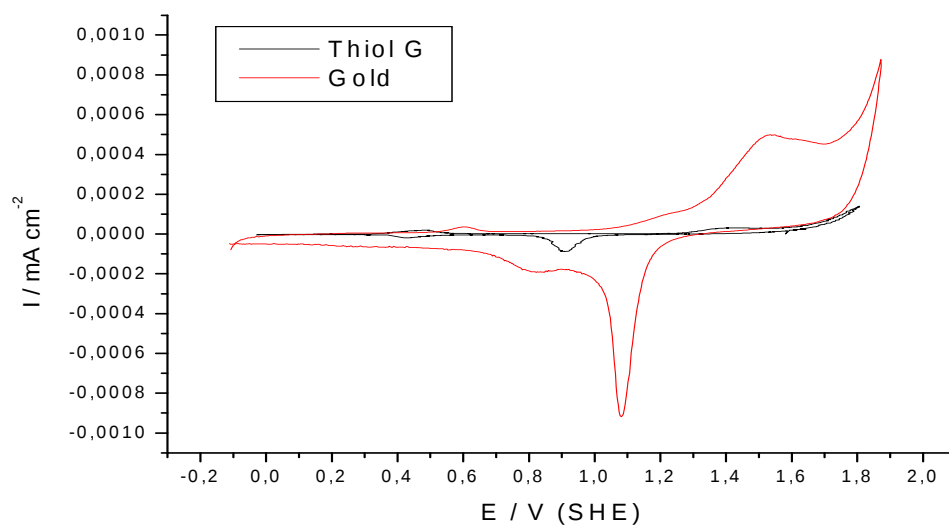


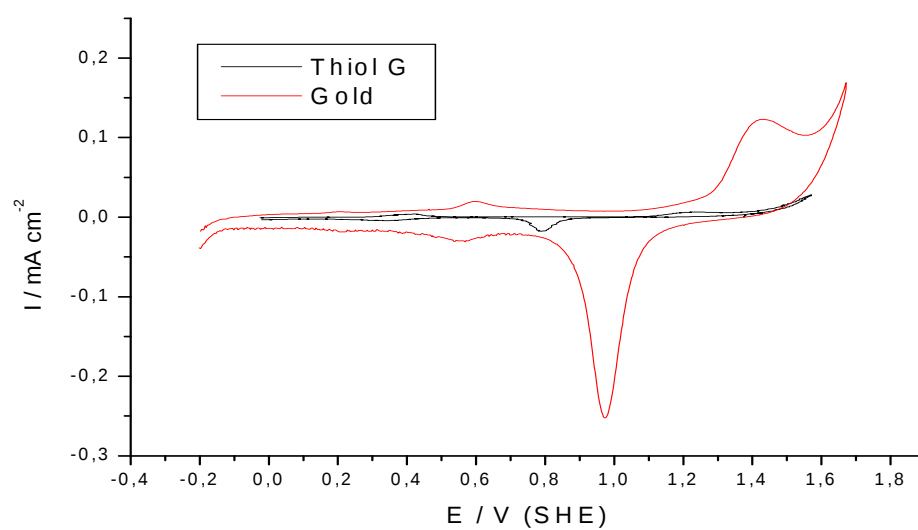
Abb. 4-38: Thiol F SAM auf Gold im Vergleich zu einer unbedeckten Goldprobe in a) 1 mM HClO_4 , b) Phthalatpuffer und c) Na_2SO_4

Die CVs des perfluorierten Dodecathiols (Thiol G), welches als Mischpartner für Thiol D vorgesehen ist, sind in Abb. 4-39 gezeigt. Auch hier zeigt sich die gute Schutzwirkung des Thiols auf der Goldoberfläche, wie zu erwarten schützt das länger-kettige Thiol die Oberfläche etwas besser als sein kürzeres Homologes, das Octanthiol (Thiol F). Davon abgesehen sind die CVs dieser beiden Thiole identisch.

a)



b)



c)

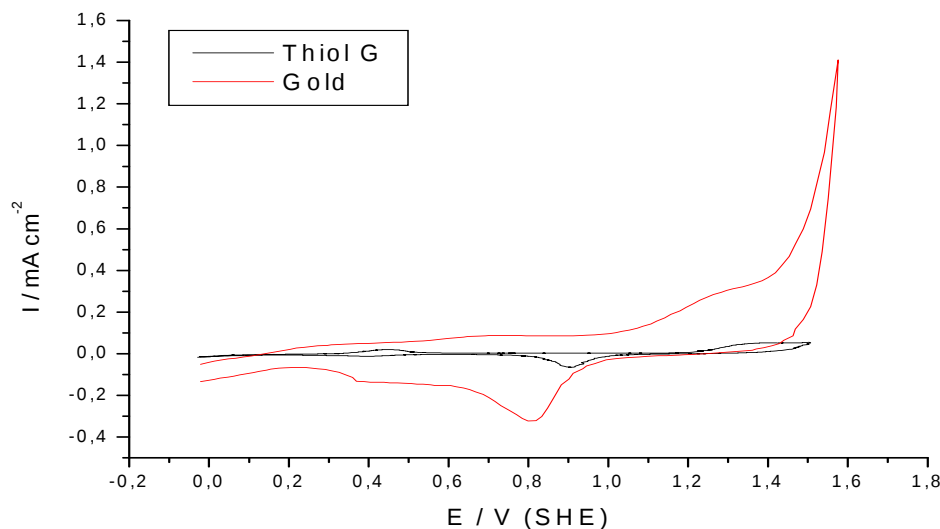


Abb. 4-39: Thiol G SAM auf Gold im Vergleich zu einer unbedeckten Goldprobe in a) 1 mM HClO_4 , b) Phthalatpuffer und c) Na_2SO_4

Die Mischschicht der beiden verschiedenen Octanthiole, des redoxaktiven Ferrocen terminierten Thiols C und des entsprechenden perfluorierten Thiols F, stellt sich als Mittelwert zwischen den beiden jeweils reinen SAMs dar. So zeigt das CV der SAM (Abb. 4-40) zwar die Redoxpeaks des Ferrocen terminierten Thiols, diese sind aber wesentlich schwächer ausgeprägt als in der reinen Thiol C SAM. Offensichtlich haben sich also beide Thiole auf der Oberfläche abgeschieden und wie geplant eine gemischte SAM gebildet. Da die geflossene Ladungsmenge in den Oxidations- und Reduktionspeaks der Ferrocengruppe direkt und linear mit der Stoffmenge der redoxaktiven Spezies auf der Goldoberfläche verknüpft ist kann hierdurch der Anteil der jeweiligen Thiolspezies an der SAM bestimmt werden.

Davon abgesehen schützt auch die Mischschicht die Goldoberfläche wirkungsvoll vor einer Bildung von Goldoxid und unterdrückt die Entwicklung von Sauerstoff. Die Bildung der gemischten SAM wirkt sich also nicht negativ auf die Qualität der gesamt SAM aus. Dies hätte durchaus, durch zum Beispiel vermehrte Defektbildung in der SAM durch die unterschiedlichen Thiole der Fall sein können.

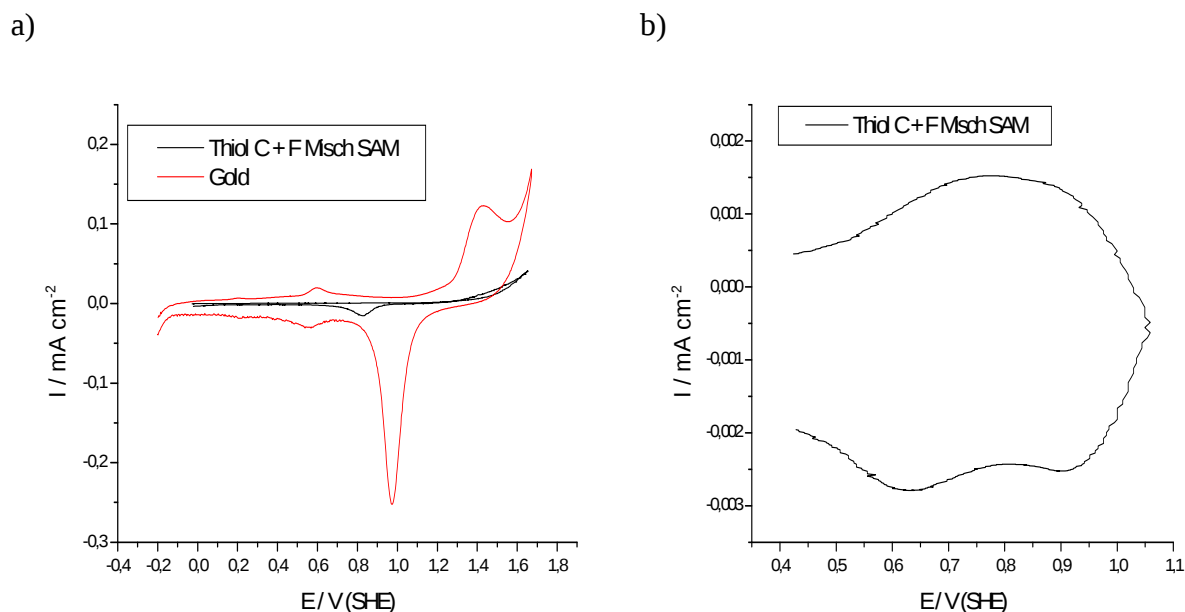


Abb. 4-40: 1:1 Misch SAM aus Thiol C und Thiol F auf Gold in Phthalatpuffer (pH = 5); a) Im Vergleich mit einer unbedeckten Goldprobe; b) Redoxpeaks der Ferrocenkopffgruppe

Ähnlich der 1 : 1 Misch SAM der beiden C_8 – Thiole zeigt sich auch die 1 : 1 gemischte Monoschicht der beiden korrespondierenden C_{12} Thiole, des redoxaktiven Thiols D und des nicht aktiven, perfluorierten Thiols G einen wirksamen Schutz der Goldoberfläche vor einem Angriff durch Hydroxidionen und der damit verbundenen Goldoxidation beim Erreichen der entsprechenden Potenziale. Also wirkt sich die Mischung der beiden Thiolspezies auch in diesem Fall nicht negativ auf die Schichtqualität aus.

Analog zur zuvor besprochenen C_8 - Misch SAM zeigt sich auch bei der C_{12} – Misch SAM eine deutliche Reduzierung der Stromdichte der beiden Peaks für die Oxidation und die Reduktion der Ferrocenkopffgruppe des Dodecanferrocen-thiols. Es hat sich demnach auch in diesem Fall eine intakte und aus beiden eingesetzten Thiolen aufgebaute selbstorganisierte Monoschicht auf der Elektrode gebildet. Über den genauen Anteil der beiden Thiole an der gesamten SAM kann wiederum durch Auswertung der Ladungsmengen in diesen Redoxpeaks Aufschluss gewonnen werden.

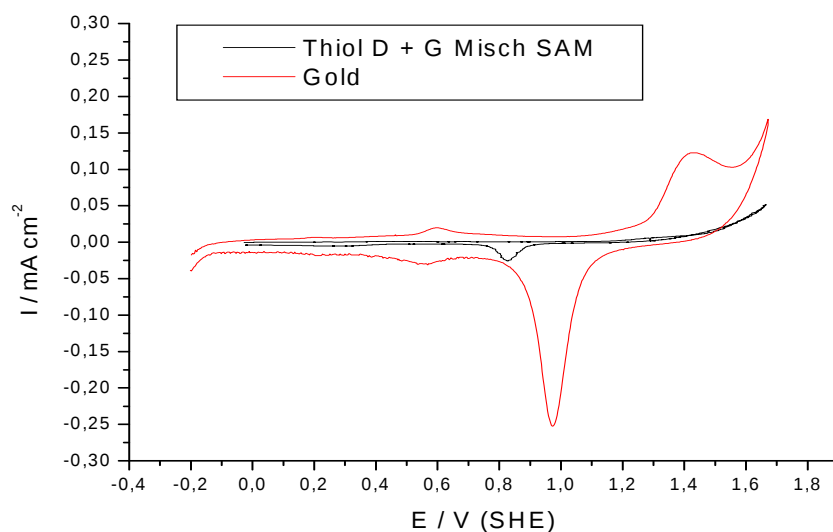


Abb. 4-41: 1:1 Misch SAM aus Thiol D und Thiol G auf Gold in Phthalatpuffer (pH = 5) im Vergleich mit einer unbedeckten Goldprobe

Als letzte untersuchte Monoschicht wird nun die Monoschicht des bifunktionellen Disulfides (Thiol H) behandelt. Dieses Molekül vereint die Funktionalität der Thiole C und F in einem einzigen Molekül. Dadurch sollte es möglich sein eine 1 : 1 Verteilung der beiden Funktionalitäten - redoxaktiv und perfluoriert – sicherzustellen, sowie eine optimale Mischung der beiden Funktionalitäten zu gewährleisten. Die potenziodynamische Strom – Spannungskurve dieses Systems (Abb. 4-42) zeigt erwartungsgemäß eine große Ähnlichkeit mit dem CV der durch Mischung der beiden C₈ – Thiole dargestellten SAM. Die Schutzwirkung ist auch für die, durch das Disulfid erzeugte, SAM von hoher Qualität und unterdrückt die unerwünschten Elektrodenreaktionen effektiv. Die Redoxpeaks der Oxidation und Reduktion der Ferrocengruppen in der SAM sind auch hier nicht gut ausgeprägt. Durch eine Bestimmung der Ladungsmengen in diesen Peaks kann auch für dieses System eine Aussage über die Zusammensetzung der SAM und den prozentualen Anteil der beiden eingeführten Funktionalitäten in der SAM getroffen werden.

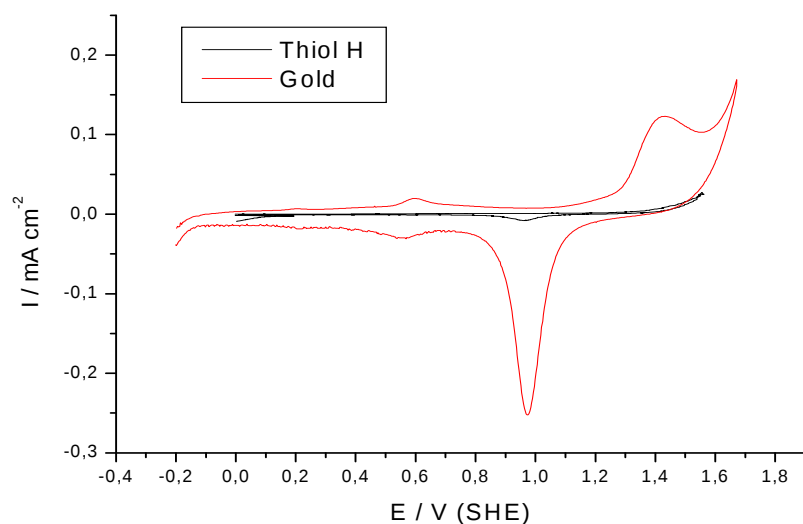


Abb. 4-42: SAM des bifunktionellen Disulfides (Thiol H) in Phthalatpuffer (pH = 5) im Vergleich mit einer unbedeckten Goldprobe

In Tabelle 4-8 sind die Potenziallagen der Redoxpeaks und die aus ihnen bestimmten Ladungsmengen für die beiden 1:1 Mischschichten und die SAM des Disulfids aufgeführt. Wie zu erwarten ist die Ladungsmenge im Vergleich zu den reinen Ferrocen-thiol SAMs um circa den Faktor 2 reduziert und beträgt noch etwa $27 \mu\text{C cm}^{-2}$. Die gebildeten gemischten Monoschichten bestehen also wie geplant zu jeweils etwa der Hälfte aus den Ferrocen-terminierten und den perfluorierten Alkanthiolen.

Tabelle 4-8: Integration der in den Redoxpeaks der Ferrocengruppen geflossenen Ladung und Lage der Peaks

Thiol	Ladung / $\mu\text{C cm}^{-2}$ Oxidation	Potenzial / V Oxidation	Ladung / $\mu\text{C cm}^{-2}$ Reduktion	Potenzial / V Reduktion
C + F	27,6	0,7	25,9	0,6
D + G	26,4	0,9	27,3	0,9
H	28,1	0,7	27,4	0,7

4.1.6 Zusammenfassung des Kapitels 4.1

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass alle für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Thiolmoleküle in der Lage sind selbstorganisierte Monoschichten zu bilden. Diese Monoschichten sind qualitativ hochwertig und schützen die Goldoberfläche, auf die sie aufgebracht wurden, effektiv vor einer Bildung von Goldoxid. Weiterhin wird die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff an der Goldelektrode durch die Aufbringung einer Thiol SAM deutlich behindert. Die Wirksamkeit des Schutzes ist dabei von einigen Faktoren abhängig:

- **Kopfgruppe:** Die Kopfgruppe des Thiols ist hier von Bedeutung, da sie bei den meisten verwendeten Thiolen vom sterischen Anspruch her deutlich größer als die Kette ist. Dies trifft auf die TAM und TNM Thiole zu, bei denen der sterisch anspruchslosen Alkankette mit der Kopfgruppe eine große aromatische Gruppe angehängt wurde. Bei der Betrachtung des Raumbedarfes eines solchen Moleküls bedarf die Kopfgruppe demnach besonderer Beachtung. Bei den Ferrocen terminierten Thiolen ist der Raumbedarf der Kopfgruppe nochmals größer als bei den TAM und TNM Molekülen. Grund hierfür ist die wesentlich stärker ausgeprägte 3 – dimensionale Struktur des Ferrocenkomplexes, während die Antrachinon und Naphthalin Gruppe nur eine geringe Ausdehnung in z – Richtung besitzen und diese hauptsächlich von den eher flexiblen π – Elektronenwolken gebildet wird. Die Modifikation der Ferrocenkopfgruppe durch Permethylierung bei Thiol B hat aber keinen entscheidenden Einfluss auf die Schutzwirkung der SAM mehr. Im Gegensatz zu den TAM, TNM und Ferrocen terminierten Thiolen weisen die beiden perfluorierten Thiole als Kopfgruppe lediglich eine CF_3 – Gruppe auf welche nicht wesentlich größer als der Rest des Moleküls ist.
- **Kette:** Die Struktur der Kette ist ebenfalls wichtig für die Betrachtung der Schutzwirkung einer SAM. Bei den untersuchten Thiolen stehen sich sehr unflexible Ketten, bei den Thiolen A und B mit der Biphenylkette, und sehr flexible Ketten, bei den Thiolen C, D, E, F, und G mit Alkankette, gegenüber. Die TAM und TNM Thiole erlauben, durch die unterschiedlich hohe Zahl von konjugierten π – Bindungen in der Kette, Aussagen über die Auswirkung einer solchen Versteifung der Molekülkette auf

die Schutzwirkung der SAM eines Thiols. Einhergehend hiermit steht auch der sterische Anspruch der Molekülkette selbst. So können die sterisch per se schon anspruchslosen Alkanketten um die σ - Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen rotieren, durch diese Flexibilität der Ketten kommt es zu der bekannten Verdrillung der Thiole ineinander⁷⁰ was die Dichtigkeit der SAM positiv beeinflusst. Diese Möglichkeit der Verdrillung der Moleküle in der SAM sinkt mit steigender Zahl der Doppelbindungen in der Thiolkette und senkt so deren Dichtigkeit und Schutzwirkung. Dieses Verhalten kann bei den TAM und TNM Thiolen gut beobachtet werden. Den Thiolen A und B mit ihren aromatischen Biphenylketten ist die Möglichkeit der Verdrillung ihrer Ketten vollständig genommen, allerdings sind die Ketten selbst schon wesentlich voluminöser wodurch sie dieses Manko offensichtlich ausgleichen können.

- Sonstige Faktoren: Zu den sonstigen Faktoren, welche die Schutzwirkung einer SAM beeinflussen gehören der verwendete Elektrolyt, insbesondere dessen pH – Wert und die Qualität der verwendeten Goldoberfläche selbst. So führt ein niedriger pH – Wert zu einer Verschiebung der Potenziale für die Bildung von Goldoxid sowie die Sauerstoffentwicklung zu positiveren Potenzialen hin. Somit steht ein breiterer Potenzialbereich zur Verfügung in dem keine Elektrodenreaktionen auftreten, da diese in jedem Fall zu einer Belastung und einer Schädigung der SAM führen wirkt sich ein breites Potenzialfenster als positiv auf die Schichtstabilität aus. Ebenso ist eine raue Oberfläche nachteilig für die Qualität einer Monoschicht. Durch die vielen Oberflächendefekte auf einer schlecht präparierten und rauen Probe stehen viele Angriffsstellen für Molekel aus dem Elektrolyten zur Verfügung, was die Wahrscheinlichkeit eines Angriffs und der Beschädigung der SAM erhöht.

Neben dem effektiven Schutz der Goldoberfläche und der damit verbundenen Stabilität der selbstorganisierten Monoschicht ist weiterhin die Oxidation und Reduktion der Ferrocenkopfguppe von großer Bedeutung für die Entwicklung der mikrofluidischen Pumpe. Wie gezeigt wurde hängen die Potenziale, bei denen eine Oxidation bzw. Reduktion der Kopfguppe stattfindet stark von der Kette der verwendeten Thiole ab. So steigen die nötigen Potenziale zur Durchführung der Redoxreaktionen mit einer Vergrößerung des Abstandes zwischen Metallelektrodenoberfläche und der Ferrocengruppe. Die Potentiale sind bei dem Ferrocen terminierten C_8 – Alkanthiol geringer als bei den beiden Alkanthiolen mit einer C_{12}

– Kette. Die niedrigsten Potenziale sind bei den Thiolen A und B mit Biphenylkette gemessen worden, hier existiert keine Lücke zwischen Metall und Ferrocen da die Elektronen direkt in das π – System der aromatischen Kette tunneln können. Für die Stabilität der SAM ist auch dies ein wichtiger Aspekt, da bei niedrigeren Potenzialen für den Schaltvorgang zwischen hydrophilem (oxidiert) und hydrophobem (reduziert) Zustand die Möglichkeit einer Zerstörung der SAM durch die Bildung von Goldoxid effektiv ausgeschlossen werden kann. Der direkte Zusammenhang zwischen der Größe der Lücke und den möglichen Redoxströmen ist auch bei den Untersuchungen mit den TAM und TNM Molekülen gefunden worden.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für ein funktionierendes System wie die mikrofluidische Pumpe die einzelnen Aspekte gegeneinander abgewogen werden müssen. Problematisch ist, dass die Implementierung aller für eine stabile Monoschicht relevanten Eigenschaften in ein System nicht möglich ist, da hier einander entgegengesetzte Tendenzen auftreten. So wirkt sich die Verwendung einer möglichst langen Alkankette positiv auf die Schutzwirkung der SAM aus, andererseits erschwert eine lange Kette durch die sinkende Tunnelwahrscheinlichkeit die Schaltvorgänge oder macht sie sogar unmöglich. Auf der anderen Seite wirkt sich eine möglichst kurze und mit konjugierten π – Bindungen versehene oder aromatische Kette durch die nur kleinen zu überwindenden Tunneldistanzen positiv auf die Schaltbarkeit des Systems aus, dies geht aber mit einem Verlust der Schutzwirkung einher und macht das gesamte System anfällig für die oxidative Zerstörung der Schicht.

Die Suche nach einer optimalen Kombination aus Schichtstabilität (längere Ketten, Flexibilität durch wenige oder keine π – Bindungen) und Schaltbarkeit (kürzere Ketten, einfaches Tunneln durch viele möglichst konjugierte π – Bindungen) stellt somit für die Anwendung eines mikrofluidischen Systems auf Basis organischer Monoschichten einen elementaren und wichtigen Aspekt dar. Im Fall der vorliegenden Thiole ist der Kompromiss zwischen diesen beiden Faktoren beim C_8 – Ferrocen-thiol am Besten gegeben. Das Thiol schützt die Oberfläche und ermöglicht dennoch ohne größere Probleme die Redoxreaktion.

Ein weiterer Aspekt ist die Einführung einer zweiten Thiolspezies zur Verbesserung der Schichteigenschaften. Wie mit der Erzeugung der 1 : 1 Mischschichten von Ferrocen-thiol und korrespondierendem perfluoriertem Thiol gezeigt wurde ist eine solche Misch SAM Bildung mit den verwendeten Thiolen durch einfaches Mischen der Lösungen der beiden Thiolarten problemlos möglich. Die erzeugten Mischschichten zeigen sich in ihren elektrochemischen Eigenschaften als Mittel zwischen den beiden miteinander gemischten Thiolen. So

verkleinern sich die Redoxpeaks für die Reaktionen der Ferrocengruppe aufgrund der geringeren Stoffmenge redoxaktiver Spezies in der gemischten SAM.

4.2 Röntgenspektroskopische Untersuchungen (XPS)

4.2.1 Allgemeines

Basierend auf den elektrochemischen Untersuchungen dienten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenspektroskopischen Experimente vor allem zwei Zielen. Zum einen einer genaueren Untersuchung der Oxidations- und Reduktionsprozesse der Ferrocen terminierten Thiole und der Bestimmung der Schichtzusammensetzung und der Schichtstruktur. Für die elektrochemischen Präparationen in der elektrochemischen Zelle des XP – Spektrometers wurde der Phthalat – Puffer als Elektrolyt ausgewählt, da durch die Puffereigenschaften des Systems einheitliche Bedingungen sichergestellt werden können. Eine mögliche spezifische Adsorption der Phthalat – Anionen stellt nach der Beschichtung der Goldproben mit einer SAM kein Problem dar und die Oxidations- bzw. Reduktionspotenziale der Ferrocengruppen sind ausreichend weit von den Potenzialen der Goldoxidation entfernt, so dass eine Beschädigung der SAM durch Goldoxidbildung ausgeschlossen werden kann.

Neben den Untersuchungen zum Redox – Verhalten der Ferrocenthiole wurden noch winkelaufgelöste XP – Spektren der selbstorganisierten Monoschichten erstellt um Informationen über die Orientierung der Moleküle auf der Goldoberfläche zu erhalten. Weiterhin erlauben die durch die Messungen erhaltenen Daten Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Monoschicht und so im Falle von gemischten Schichten auch Aussagen über Verteilung der Thiolspezies in der Schicht.

4.2.2 Untersuchungen an Goldproben

Die verwendeten Goldproben wurden vor allem in Hinblick auf mögliche Kontaminationen der Probenoberfläche untersucht. Dies ist insbesondere bei den bedampften Goldfilmen von Interesse, da hier die Möglichkeit besteht, dass sich das als Haftungsvermittler eingesetzte Chrom auch in den oberen Bereichen des Filmes zeigen könnte und dann dort die Bildung einer geordneten Monoschicht behindert. Auch könnte bei nicht geschlossenen Aufdampffilmen der Probenträger exponiert sein was insbesondere bei den verwendeten Stahlträgern problematisch ist da zum einen die Oxidation des Stahls die Monoschicht während der Redoxexperimente schädigen würde und zum anderen das im Stahl enthaltene

Eisen die Signalen des in der Ferrocenkopfggruppe enthaltenen Eisens überlagern und somit eine Auswertung der Daten unmöglich machen würde.

Einkristalline Goldproben:

Die verwendeten Au(111)-Einkristalle wurden nach dem oben beschriebenen Reinigungsvorgang mit Caro'scher Säure und Flammentempen mittels XPS auf eventuelle Verunreinigungen hin untersucht. Das Übersichtsspektrum einer solchen Probe sowie die detaillierteren Spektren der Sauerstoff- und der Kohlenstoffregionen sind in Abb. 4-43 gezeigt.

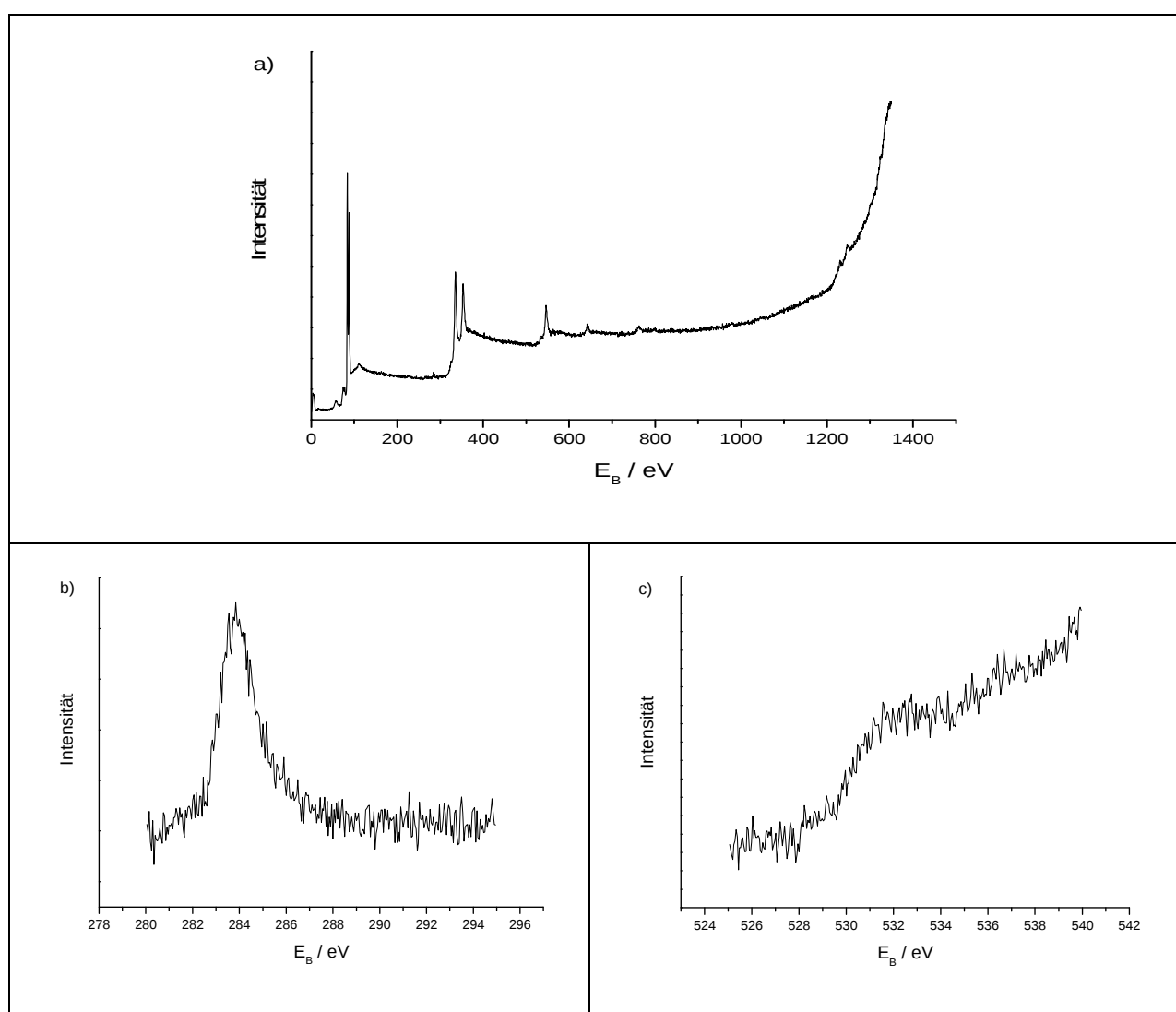


Abb. 4-43: a) XPS Übersichtsspektrum eines Au(111)-Einkristalls; b) C 1s Region der Probe; c) O 1s Region der Probe

Erwartungsgemäß treten fast ausschließlich Signale des Goldes auf. Die Signale mit geringer Intensität die für Kohlenstoff auftreten lassen sich auf eine minimale Kontamination der

Oberfläche durch Pumpenöle bzw. eine Kontamination durch die Laborluft erklären. Diese Verunreinigung mit Pumpenöl aus den Diffusionspumpen tritt bei der Anlage Bauart bedingt auf und stellt bei der Untersuchung der selbstorganisierten Monoschichten, aufgrund der geringen Stoffmenge der Verunreinigung, kein Problem dar.

Bedampfte Glasplatten:

Die Ergebnisse der XPS Untersuchungen an einer mit Gold bedampften und getemperten Glasplatte sind in Abb. 4-44 zu sehen.

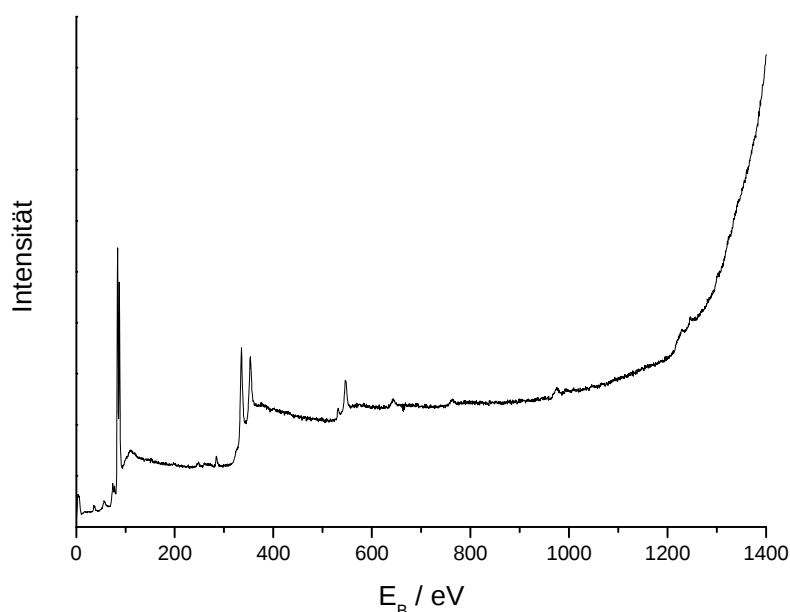


Abb. 4-44: a) XPS Übersichtsspektrum einer mit Gold bedampften Glasscheibe; b) C 1s Region der Probe; c) O 1s Region der Probe; d) Cr 2p_{3/2} Region der Probe

Auch bei dieser Probe dominieren erwartungsgemäß dem Gold zuzuordnende Signale das Spektrum. Wie schon im Fall des der einkristallinen Goldprobe wurde auch hier marginale Verunreinigungen der Probenoberfläche durch Kohlenstoff beobachtet. Aus der Betrachtung der Chrom-Region geht hervor, dass es an der Probenoberfläche kein metallisches Chrom und keine Chromoxide vorhanden sind. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den elektrochemischen Untersuchungen, bei welchen ebenfalls keine Exposition von Chrom an der Filmoberfläche gefunden wurde.

Bedampfte Stahlträger:

Das in Abb. 4-45 abgebildeten XP – Spektrum einer mit Gold bedampften Stahlscheibe zeigt ebenso wie die zuvor beschriebenen bedampften Glasscheiben keine Exposition des unter der

Goldschicht liegenden Trägermaterials. Weder in der Chrom- noch in der Eisenregion ist ein Signal erkennbar, zum Vergleich ist in Abb. 4-46 das Übersichtsspektrum einer unbedampften Stahlscheibe gezeigt. Wie zuvor zeigen aber auch diese Proben eine marginale Verunreinigung durch Pumpenöle der ESCA – Anlage.

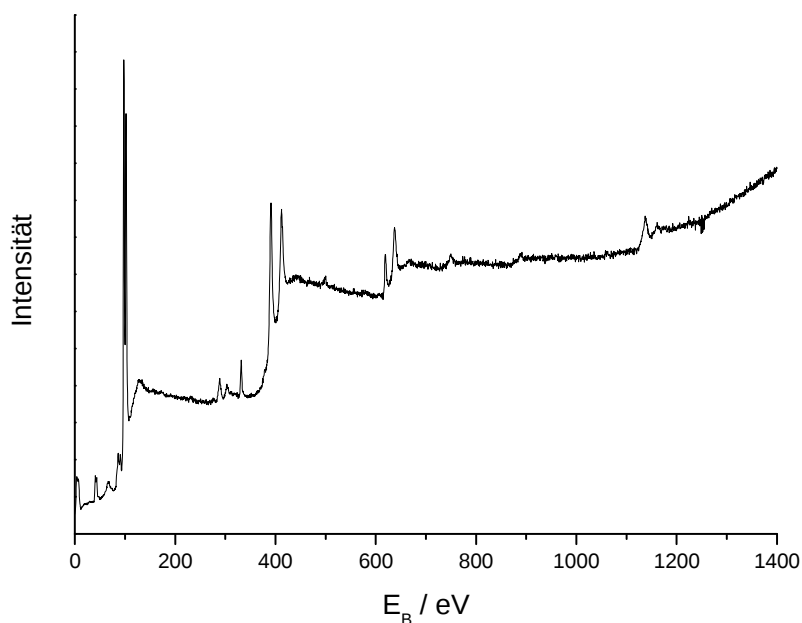


Abb. 4-45: XPS Übersichtsspektrum einer mit Gold bedampften Stahlscheibe

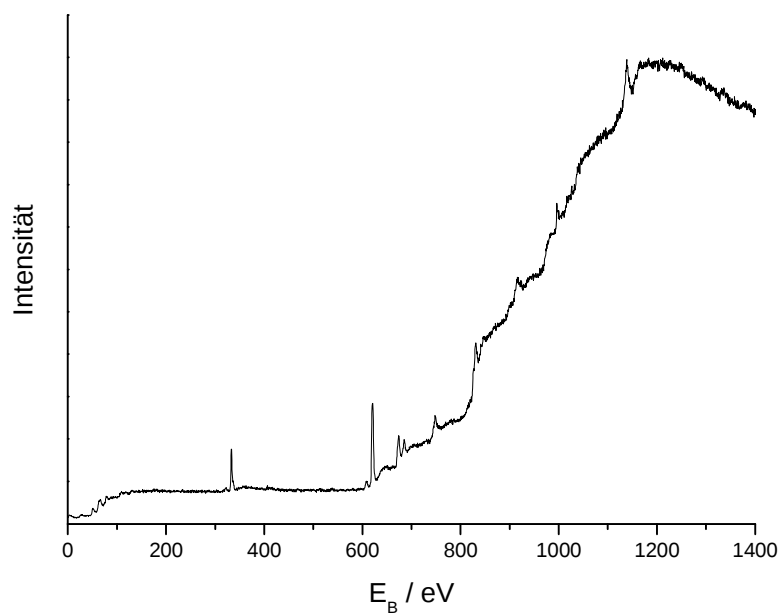


Abb. 4-46: XPS Übersichtsspektrum einer unbedampften Stahlscheibe

4.2.3 Thiole der TAM und TNM Klasse

XPS Untersuchungen an SAMs von Thiolen der TAM und TNM Reihe ermöglichen eine weitere Kontrolle der Schicht auf dem Goldsubstrat, darüber hinaus kann durch winkelaufgelöste röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie der Aufbau der SAM und die Orientierung der einzelnen Moleküle in der Monoschicht untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurden mit Gold bedampften Stahlträger verwendet.

TAM:

Das in Abb. 4-47 gezeigte Spektrum einer mit TAM1 beschichteten Goldprobe zeigen deutlich, dass eine SAM gebildet wurde. Die energetische Lage des Schwefelsignals stimmt mit bereits in der Literatur bekannten Werten für Schwefel in organischen Systemen und einer Bindung mit Gold überein^{84, 85}. Auch die energetische Lage des Kohlenstoffsignals stimmt mit der einer organischen Verbindung überein^{86, 87, 88}, gleiches gilt für das Signal des Sauerstoffs^{89, 90, 91}.

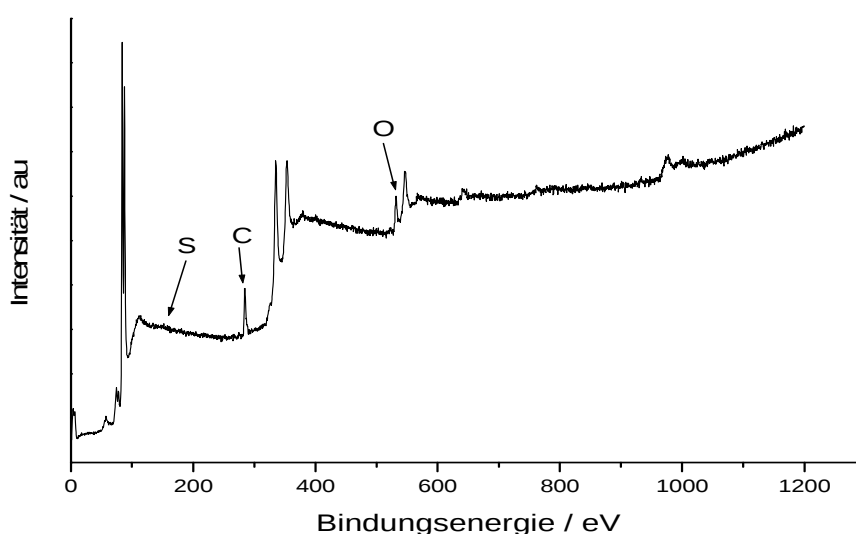


Abb. 4-47: XPS Übersichtsspektrum einer mit TAM1 beschichteten Goldprobe

Der Vergleich der Signalintensitäten des Kohlenstoffsignals, des Sauerstoffsignals und des Schwefelsignals ergibt nach Korrektur mit den Photoionisationsquerschnitten die in Tabelle 4-9 aufgeführten Verhältnisse im Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Verhältnissen der einzelnen Spezies. Wie zu erkennen stimmen die experimentell bestimmten Werte gut mit

den theoretischen Werten überein. Die geringen Abweichungen werden von Ungenauigkeiten bei der Signalintegration, der nicht berücksichtigten Abschirmung tiefer in der Schicht liegender Atome und durch die bereits erwähnte geringe Kontamination der Proben mit Kohlenstoff durch das Messgerät selbst verursacht. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Oberfläche mit einer Schicht von TNM1 bedeckt ist.

Tabelle 4-9: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	27,4 : 1	27 : 1
C : O	26,8 : 2	27 : 2
O : S	2,2 : 1	2 : 1

Die winkelaufgelöste XP Spektroskopie zur Untersuchung des Schichtaufbaus liefert die in Abb. 4-48 gezeigten Verläufe der Signalverhältnisse. Das C / S – Verhältnis nimmt mit steigendem Winkel zu, dies bedeutet, dass der Schwefel tiefer in der Schicht liegt als der Kohlenstoff. Weil das Schwefelsignal mit steigendem Winkel stärker abgeschirmt wird und das Kohlenstoffsignal im Gegenzug verstärkt detektiert wird kommt es zu dem gezeigten Anstieg des C / S – Verhältnisses.

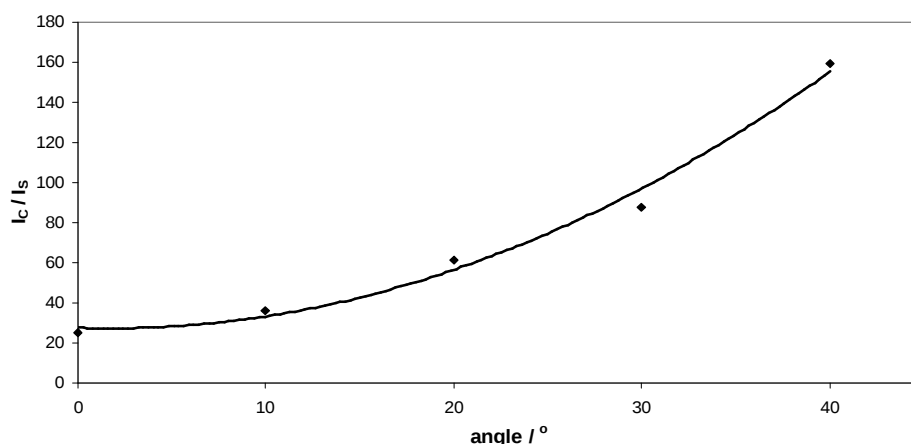


Abb. 4-48: Auftragung der Signalintensitätsverhältnisses C/S in Abhängigkeit vom Winkel Θ

Da sich die beiden anderen TAM Thiole (TAM2 und TAM3) lediglich durch die Anzahl der Doppelbindungen in der Kette und somit nur durch die Anzahl der Wasserstoffatome im Molekül von TAM1 unterscheiden, sind die Ergebnisse der Untersuchungen für diese mit den oben diskutierten Daten identisch und werden nicht gesondert gezeigt.

TNM:

Die in Abb. 4-49 gezeigten Spektren einer mit TNM1 beschichteten Goldprobe zeigen, wie schon im Falle des TAM1, deutlich die Bildung einer Schicht des Thiols auf dem Goldsubstrat. Sowohl die Lage des Schwefelsignals als auch die der Kohlenstoffsignals entsprechen den zu erwartenden Werten für ein organisches Molekül mit einer Au – S Bindung. In der O 1s Region ist in diesem Fall nur ein deutliches schwächeres Signal detektierbar, da die TNM Moleküle keine oxidischen Gruppen besitzen, die verbliebene Restintensität ist auf Verunreinigungen zurückzuführen.

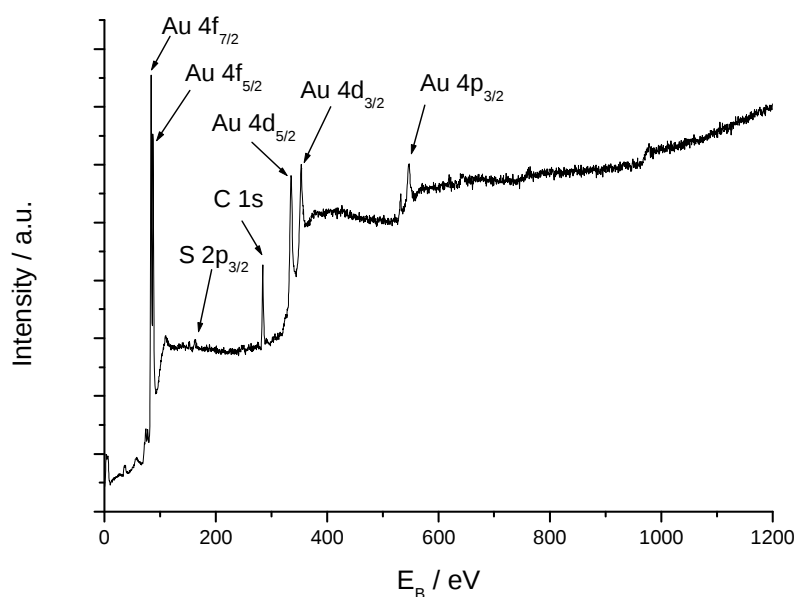


Abb. 4-49: XP Übersichtsspektrum einer mit TNM1 beschichteten Goldprobe

Ein Vergleich der Signalintensität des Kohlenstoffsignals mit der des Schwefelsignals ergibt in diesem Falle einen Wert von 23,6 : 1, dies entspricht dem zu erwartenden Wert von 23 : 1 aus der Summenformel sehr gut. Die leichte Erhöhung der Kohlenstoffzahl ist auch in diesem Fall auf eine Schwächung des Schwefelsignals durch eine Abschirmung in der Schicht zurückzuführen. Auch im Fall des TNM1 Thiols hat sich also eine Schicht auf der Oberfläche gebildet, eine Kontamination der Oberfläche mit anderen organischen Substanzen ist

auszuschließen, da in diesem Fall das C : S – Verhältnis nicht mit den erwarteten Werten übereinstimmen würde.

Um die Orientierung der Thiole auf der Oberfläche zu kontrollieren wurden für das TNM1 System ebenfalls winkelaufgelöste XP Untersuchungen durchgeführt. Wie schon bei den TAM Thiolen konnte auch hier nachgewiesen werden, dass sich eine Schicht auf der Goldoberfläche gebildet hat und sich eine Au-S Bindung gebildet hat.

4.2.4 Ferrocen terminierte Thiole

Bei den selbstorganisierten Monoschichten der Ferrocen terminierten Thiole stand neben der bereits bei den TAM und TNM Monoschichten angewandeten Untersuchungen zur Schichtcharakterisierung vor allem die Untersuchung des Redoxvorganges im Vordergrund. Mittels XPS ist es möglich das Signal des im Ferrocenkomplex enthaltenen Eisens hinsichtlich des Oxidationszustandes des Eisens zu differenzieren und somit Aussagen über das Verhältnis von oxidiertem und reduziertem Spezies zu treffen. Um Informationen über den Einfluss der Kette sowie der Kopfgruppe auf das Redox - Verhalten der Thiole zu erhalten wurden alle elektrochemisch untersuchten Ferrocenthiole auch mittels XPS untersucht.

Thiol A (Biphenylkette, unmodifizierte Kopfgruppe):

Um Informationen über die Schichtzusammensetzung des Thiols A und die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche zu erhalten wurden zunächst XP Spektren und winkelaufgelöste Untersuchungen an frisch beschichteten, also nicht elektrochemisch behandelten, Proben durchgeführt. Das Übersichtsspektrum sowie die Spektren der relevanten Einzelregionen (S, C, Fe) sind in Abb. 4-50 gezeigt.

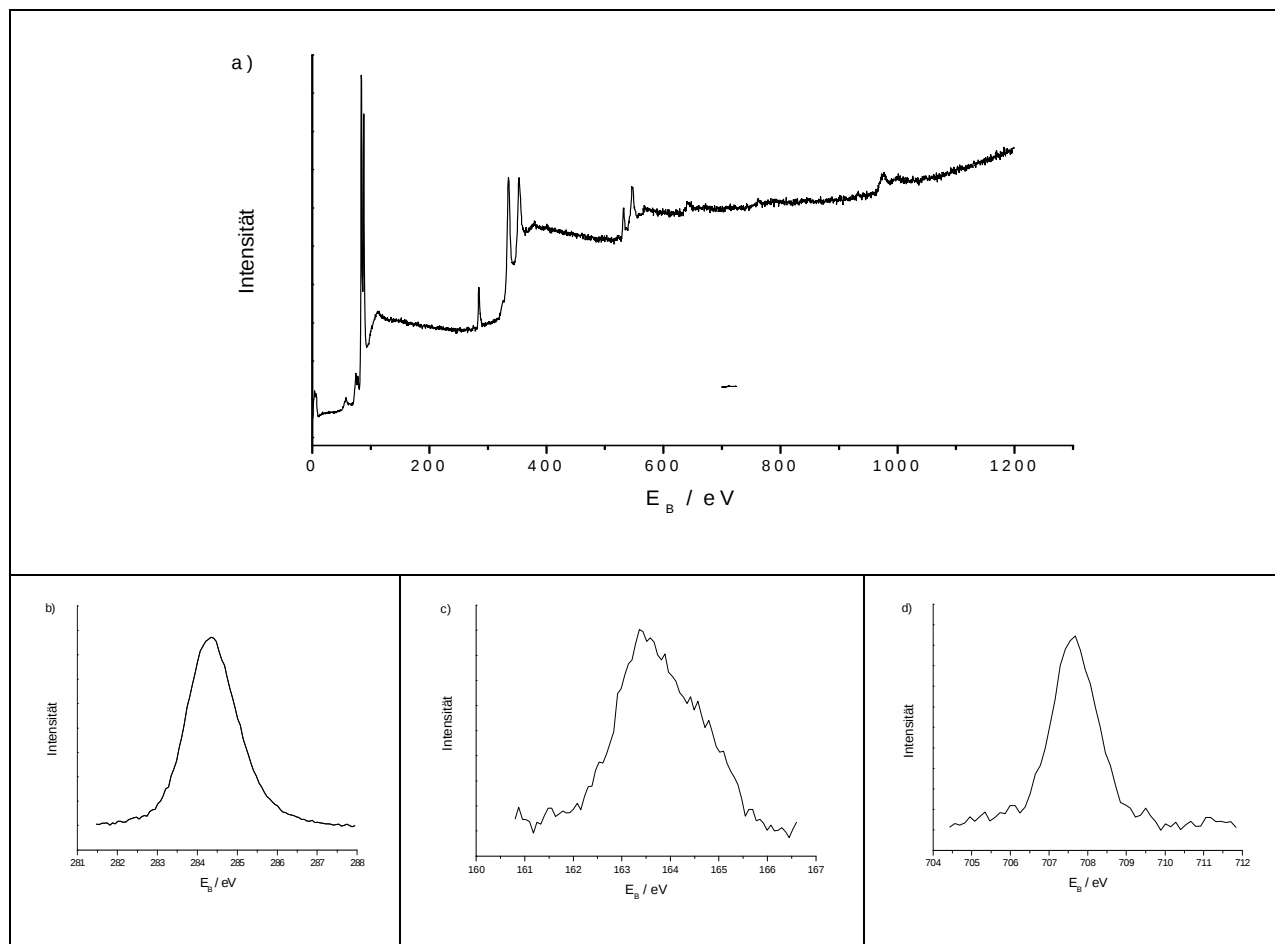


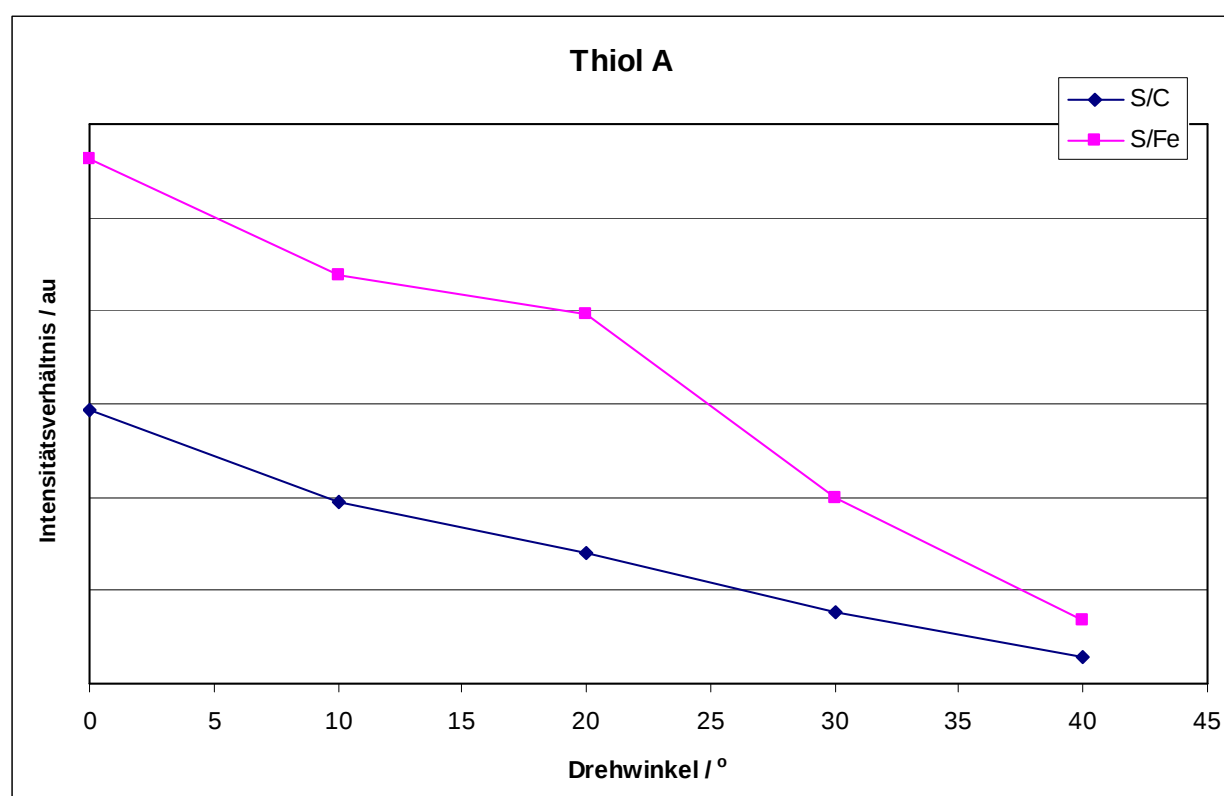
Abb. 4-50: a) XP Übersichtsspektrum einer mit Thiol A beschichteten Goldprobe; b) C 1s Region; c) S 2p Region; d) Fe 3f Region

Die energetische Lage des Schwefelsignals bei $E_B = 165$ eV entspricht dem Wert einer Au – S – Bindung und deutet somit auf die Bildung einer Thiolmonoschicht hin. Die Signallage des C 1s – Signals entspricht erwartungsgemäß der von Kohlenstoff in einer organischen Matrix. Das Signal des Eisens ist insbesondere im Hinblick auf die Untersuchungen des Redox – Verhaltens von Interesse, die gefundene Energielage bei $E_B = 710$ eV entspricht der von Fe^{2+} in Komplexen⁹². Dieses Ergebnis bestätigt somit das Vorhandensein einer Thiolschicht auf der Goldoberfläche und das Vorliegen des Ferrocenithiols in seiner reduzierten Form. Um Informationen über die elementare Zusammensetzung der gefundenen Schicht zu erhalten wurden die korrigierten Signalintensitäten zueinander ins Verhältnis gesetzt, die Ergebnisse sind in Tabelle 4-10 aufgeführt.

Tabelle 4-10: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten von Thiol A

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	22,2 : 1	22 : 1
C : Fe	22,1 : 1	22 : 1
Fe : S	1 : 1	1 : 1

Die aus der Summenformel des Thiols erhaltenen theoretischen Werte und die experimentell bestimmten Werte stimmen, wie schon bei den Thiolen der TAM und TNM Klasse, gut überein. Betrachtet man den Verlauf dieser Verhältnisse in Abhängigkeit des Drehwinkels Θ , so ergeben sich die in Abb. 4-51 gezeigten Kurven.

**Abb. 4-51: Auftragung der Signalintensitätsverhältnisse in Abhängigkeit vom Winkel Θ**

Davon ausgehend, dass sich der Schwefel eine Bindung mit dem Goldsubstrat gebildet hat müsste sich dieser im untersten Bereich der Schicht befinden. Mit zunehmendem Drehwinkel würde also die Abschirmung des Schwefels durch die darüber liegenden Kohlenstoffatome stärker werden und somit die Intensität des S 2p Signals sinken während zeitgleich das Kohlenstoffsignal stärker wird. Dies resultiert in einem starken Absinken des Zahlenwertes

für das S : C – Verhältnis wie er auch in Abb. 4-51 zu sehen ist. Ein analoges Verhalten ist auch für das S : Fe – Verhältnis zu beobachten, da sich aber weniger Eisenatome in der Schicht befinden fällt der Abfall weniger stark aus als beim C : S – Verhältnis beobachtet.. Betrachtet man die Struktur des Thiols und setzt eine aufrechte Position des Thiols auf der Oberfläche und eine Au – S Bindung voraus so wird auch dieses Verhalten deutlich, das Eisen ist im Ferrocenkomplex gebunden und zumindest 17 der 22 Kohlenstoffatome befinden sich unterhalb des Eisens während sich die restlichen Kohlenstoffatome oberhalb des Eisens befinden müssen. Da sich demnach der Großteil der Kohlenstoffatome unterhalb des Eisens in der Schicht befindet, beobachtet man den gezeigten Verlauf des Intensitätsverhältnisses mit dem Drehwinkel Θ .

Aus der Betrachtung der Intensitätsverhältnisse geht demnach hervor, dass sich nur Thiol A auf der Oberfläche befindet, wäre dem nicht so würden die Intensitätsverhältnisse bei einem Drehwinkel von $\Theta = 0^\circ$ nicht mit den theoretischen, berechneten Werten aus Tabelle 4-10 übereinstimmen. Die Ergebnisse der ARXP Spektroskopie bestätigen darüber hinaus die Erwartung, dass sich eine geordnete Schicht bildet in der sich die Schwefelatome im unteren Bereich der Schicht in Kontakt mit dem Goldsubstrat befinden und die Ferrocengruppe die Schicht nach oben hin abschließt.

Da die Thiole nach der Präparation, wie oben gezeigt, in ihrem reduzierten Zustand vorliegen wurden nun zunächst Untersuchungen bezüglich der Oxidation der Ferrocenkopfguppe durchgeführt. Wie aus den elektrochemischen Untersuchungen bereits bekannt findet die Oxidation der Kopfguppe bei diesem Thiol bei einem Potenzial von etwa $E_{ox} = 0,3 \text{ V}$ statt. Da es für die geplante mikrofluidische Pumpe aber wichtig ist einen möglichst schnellen Wechsel zwischen einer hydrophilen und hydrophoben Oberfläche zu ermöglichen, wurde das Schaltpotenzial für die XPS Untersuchungen auf $E_{ox} = 0,5 \text{ V}$ erhöht um die Triebkraft der Reaktion zu steigern. Die Eisensignale in Abhängigkeit von der Oxidationszeit sind in 2 gezeigt. Bereits nach 1 s Oxidationszeit ist das Signal des Eisens bei $E_B = 710 \text{ eV}$ verschwunden und stattdessen ein Eisensignal bei $E_B = 712 \text{ eV}$ aufgetreten, eine längere Reaktionszeit ändert hieran nichts mehr.

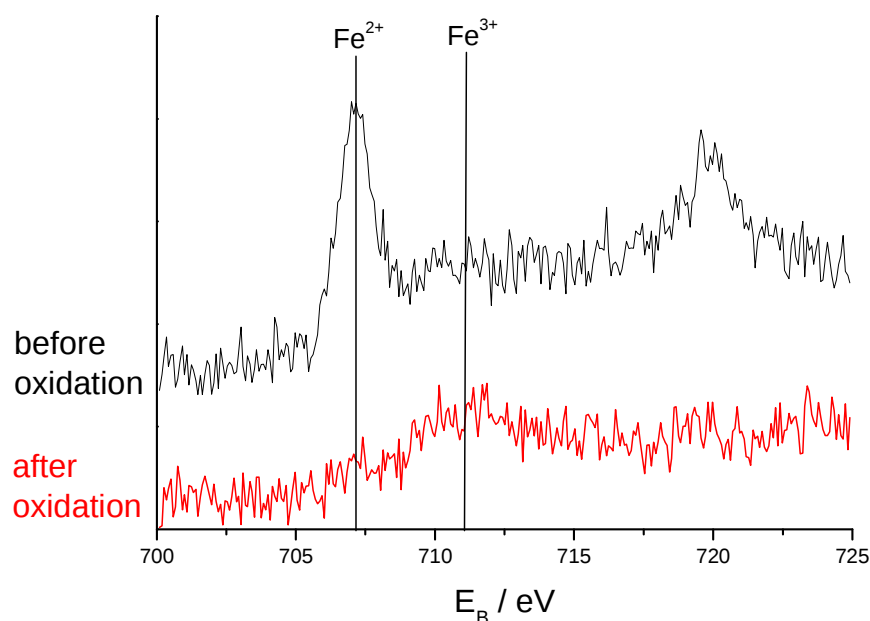


Abb. 4-52: Fe 2d Signale von Thiol A nach Oxidation bei $E = 0,5$ V

Die Lage des neuen Eisensignals bei $E_B = 712$ eV wird in der Literatur für organisch komplexiertes Fe^{3+} beschrieben⁹³. Es hat demnach also innerhalb einer Sekunde eine Oxidation des Eisens in der Ferrocenkopffgruppe stattgefunden, ohne dass die Gruppe dabei zerstört worden wäre. Die Verbreiterung des Signals für Fe^{3+} im Vergleich zum scharfen Peak des Fe^{2+} - Signals lässt sich auf eine Spin – Spin – Wechselwirkung und Aufspaltung der 2p – Orbitale des Eisens im neu entstandenen, oxidierten, high-spin Komplex erklären⁹⁴.

Um die Reduktion der oxidierten SAM zu untersuchen wurden die zu untersuchenden Proben nach der Präparation zunächst bei einem Potenzial von $E_{\text{ox}} = 0,5$ V für 2 s oxidiert um eine vollständige Oxidation der SAM sicherzustellen. Direkt im Anschluss an die Oxidation erfolgte dann die Reduktion bei einem Potenzial von $E_{\text{red}} = -0,3$ V. Wie schon im Falle der Oxidation, bei der das Oxidationspotenzial höher als durch die elektrochemischen Untersuchungen gefunden eingestellt wurde, so wurde das Potenzial für die Reduktion niedriger als bei den elektrochemischen Untersuchungen gefunden ($E_{\text{red}} = 0,2$ V) gewählt um die Triebkraft der Reaktion zu steigern und somit die Reduktion schneller abzuschließen. Um den Verlauf der Reduktion zu untersuchen wurde das Verhältnis von oxidiertem und reduziertem Spezies nach unterschiedlichen Zeiten zwischen 0 und 10 Sekunden Reduktionszeit gemessen. Die Einzelregionspektren für Eisen sind in Abb. 4-552 Abbildung 4-53 gezeigt, die integrierten Verhältnisse der beiden Peaks sind in Tabelle 4-11 aufgeführt.

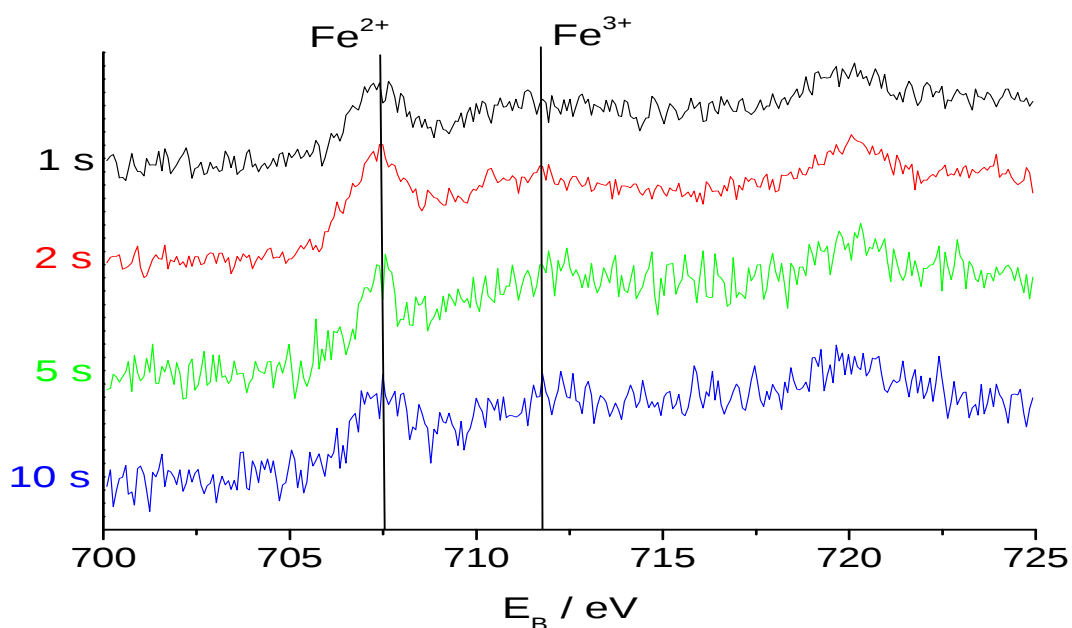


Abb. 4-5523: Fe 2d Signale von Thiol A nach 2s Oxidation bei $E = 0,5$ V und anschließender Reduktion bei $E = -0,3$ V

Tabelle 4-11: Zeitabhängige Verhältnisse von oxidiert und reduzierter Thiolpezies

Zeit	1	2	5	10	30	60
$Fe_{ox} : Fe_{red}$	1	0,390	0,107	0,101	0,099	0,099

Wie aus Tabelle 4-11 hervorgeht, ist die Reduktion auch nach 60 Sekunden noch nicht vollständig abgeschlossen. Trägt man die Daten aus Tabelle 4-11 auf so erhält man den in Abbildung 4-54 gezeigten Verlauf. Offensichtlich strebt diese Funktion einem Grenzwert zu und Thiol A lässt sich nach vollständiger Oxidation nicht mehr vollständig reduzieren. Dies bedeutet, dass bei jedem Redox – Zyklus ein gewisser Teil des Thiols für später folgende Zyklen nicht mehr zur Verfügung stünde. Eine Pumpe wäre damit also nur für einen begrenzten Zeitraum bzw. eine begrenzte Anzahl von Pumpzyklen nutzbar.

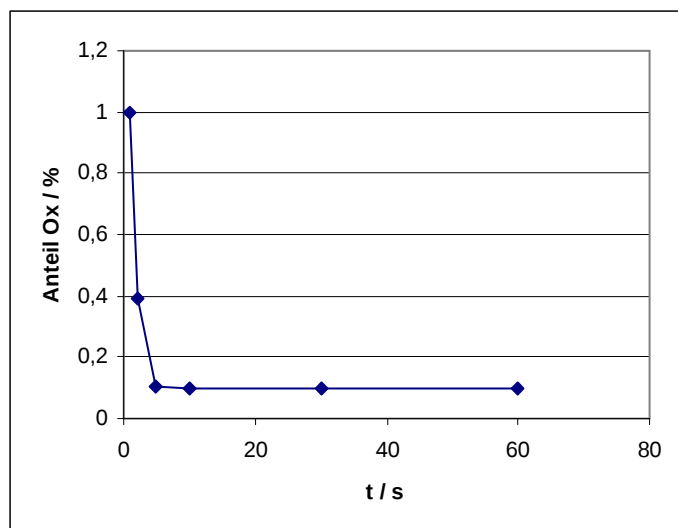


Abb. 4-54: Zeitabhängiger Verlauf der Reduktion von Thiol A

Der Grund für den Verlust an redoxaktiven Thiolen ist in einer Zersetzung der Ferrocenkopfguppe im oxidierten Zustand zu sehen. Hierbei wird das oxidierte Ferrocenium – Kation von Anionen aus dem Elektrolyten angegriffen und der nicht mit der Thiolkette verbundene Cyclopentadienylring des Ferrocenkomplexes durch das Anion ausgetauscht. Nach diesem Austausch ist das Eisenkation aber nicht mehr im Sandwich des Ferrocens eingeschlossen und geht in Lösung bzw. verbleibt als Einschluss in der SAM^{95,96}.

Thiol B (Biphenylkette, modifizierte Kopfgruppe):

Die SAM von Thiol B wurde ebenso wie Thiol A SAM zunächst mittels XPS und ARXPS auf ihre elementare Zusammensetzung und die Orientierung der Thiolmoleküle in der Schicht hin untersucht. In Abbildung 4-55 ist das Übersichtsspektrum sowie die Einzeregionspektren der Fe, S und C Regionen abgebildet.

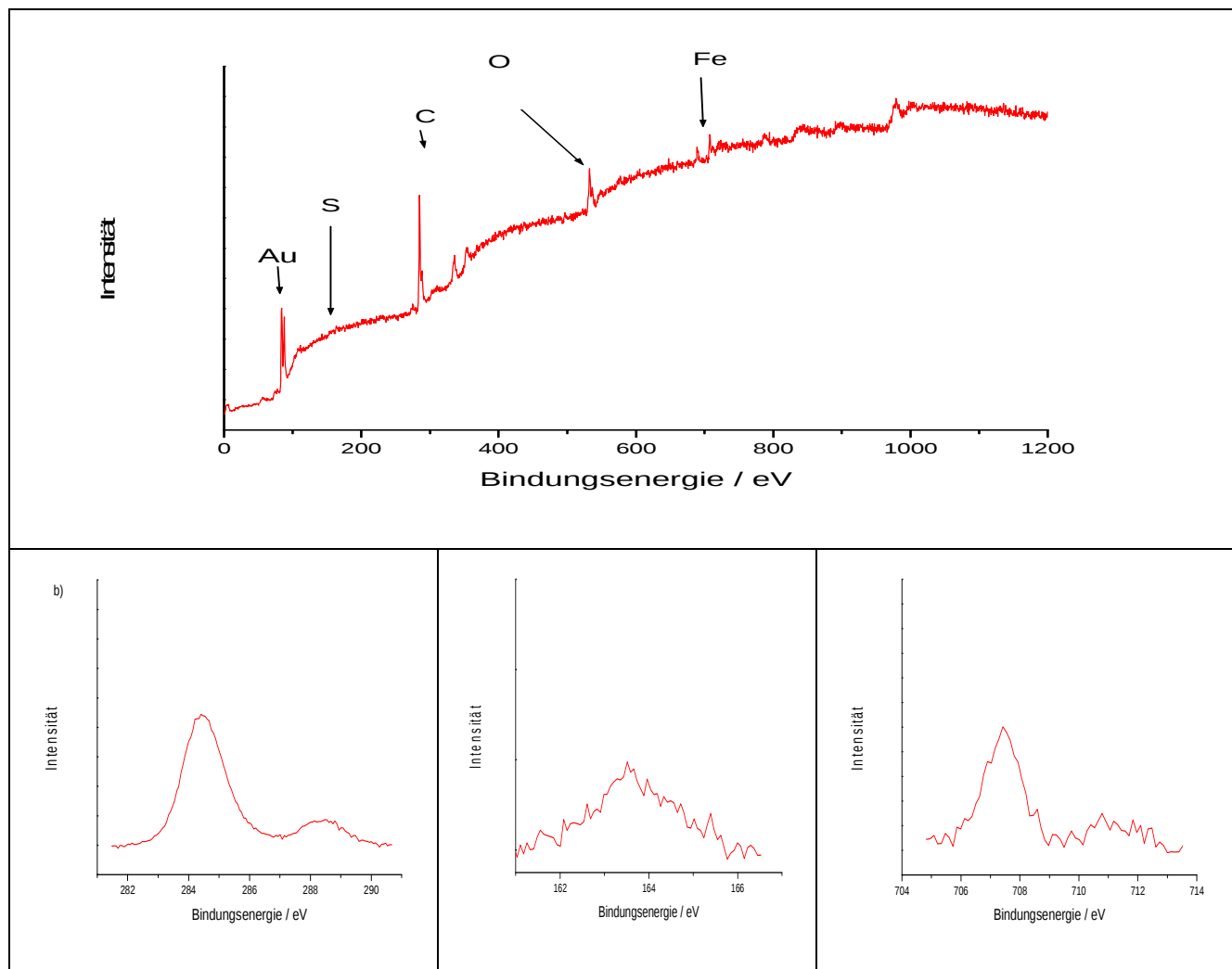


Abb. 4-55: a) XP Übersichtsspektrum einer mit Thiol B beschichteten Goldprobe; b) C 1s Region; c) S 2p Region; d) Fe 3f Region

Analog zu den Ergebnissen der SAM von Thiol A, so weisen auch hier die energetischen Lagen der wichtigen Spezies darauf hin, dass sich das Thiol an die Goldoberfläche angebunden hat. Aus der Betrachtung der mit dem Photoionisationsquerschnitt korrigierten Intensitätsverhältnisse, wie in Tabelle 4-12 aufgeführt, geht auch für dieses System hervor, dass die theoretischen und experimentell bestimmten Werte für die Elementverteilung auf der Oberfläche sehr gut übereinstimmen.

Tabelle 4-12: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten von Thiol B

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	27,6 : 1	27 : 1
C : Fe	27,3 : 1	27 : 1
Fe : S	1,1 : 1	1 : 1

Auch die Betrachtung der Kurvenverläufe der winkelaufgelösten Intensitätsverhältnisse in Tabelle 4-12 gestaltet sich analog den Ergebnissen, die bereits für die Schicht von Thiol A diskutiert wurden.

Die Untersuchungen zur Oxidation der selbstorganisierten Monoschichten erfolgten wie bereits beschrieben mit frisch präparierten Proben. Als Oxidationspotenzial wurde auch hier ein Potenzial von $E_{\text{ox}} = 0,5 \text{ V}$ gewählt und die Proben nach Oxidationszeiten von $t_{\text{ox}} = 1, 2, 5$ und 10 Sekunden untersucht. Für dieses Thiol zeigt sich aus den XPS-Untersuchungen, dass die Oxidation ebenfalls nach 1 Sekunde abgeschlossen ist und eine Erhöhung der Reaktionszeit zu keiner weiteren Veränderung mehr führt. Die Modifikation der Kopfgruppe hat demnach also keinen Einfluss auf die Oxidierbarkeit des Thiols.

Für die Reduktionsuntersuchungen wurden wie schon im Fall von Thiol A frisch präparierte Thiol B SAMs zunächst für 2 Sekunden bei $E_{\text{ox}} = 0,5 \text{ V}$ oxidiert und anschließend bei einem Potenzial von $E_{\text{red}} = -0,3 \text{ V}$ in unterschiedlich langen Zeitintervallen wieder reduziert, die untersuchten Reduktionszeiten lagen auch in diesem Fall zwischen 1 und 60 Sekunden. Der zeitliche Verlauf des Verhältnisses von oxidiertem und reduziertem Thiolspezies ist in Abbildung 4-56 gezeigt.

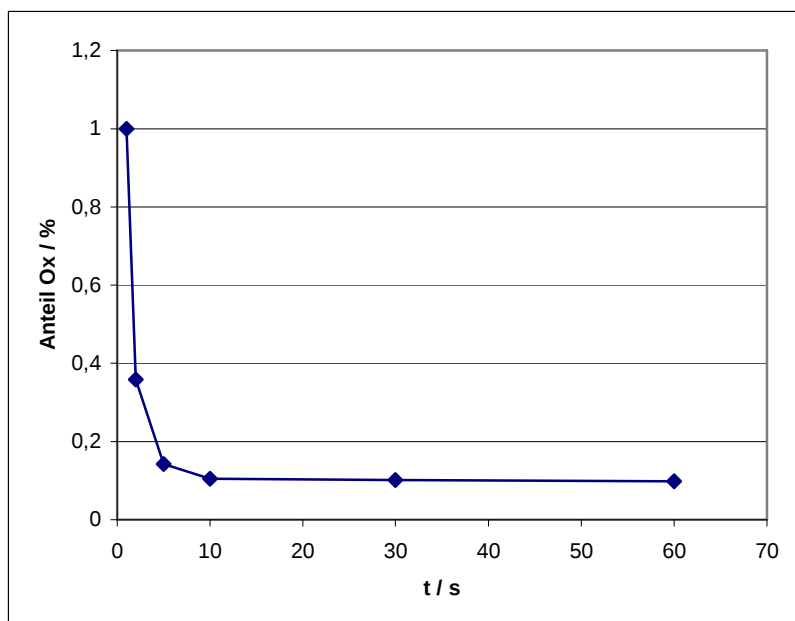


Abbildung 4-56: Zeitabhängiger Verlauf der Reduktion von Thiol B

Wie bereits bei den SAMs von Thiol A zeigt sich auch hier eine unvollständige Reduktion der Monoschicht mit einem Anteil von etwa 10% nicht reduzierten Thiol. Die Modifikation der Kopfgruppe hat also offenbar keinen Einfluss auf die Stabilität der Ferrocengruppe gegenüber eines durch Ligandentausch verursachten Zerfalls.

Thiol C (C_8 – Alkankette, Ferrocenkopfgruppe):

Die Charakterisierung der Monoschicht von Thiol C begann ebenso wie bei den bereits diskutierten Thiolen zunächst mit der Aufnahme und Interpretation von XP und ARXP Spektren von frisch präparierten Proben. Das Übersichtsspektren ist in Abbildung 4-57 gezeigt. Wie schon bei den anderen Thiolen, so geht aus den energetischen Lagen der einzelnen Peaks hervor, dass sich das Thiol an der Substratoberfläche abgeschieden hat.

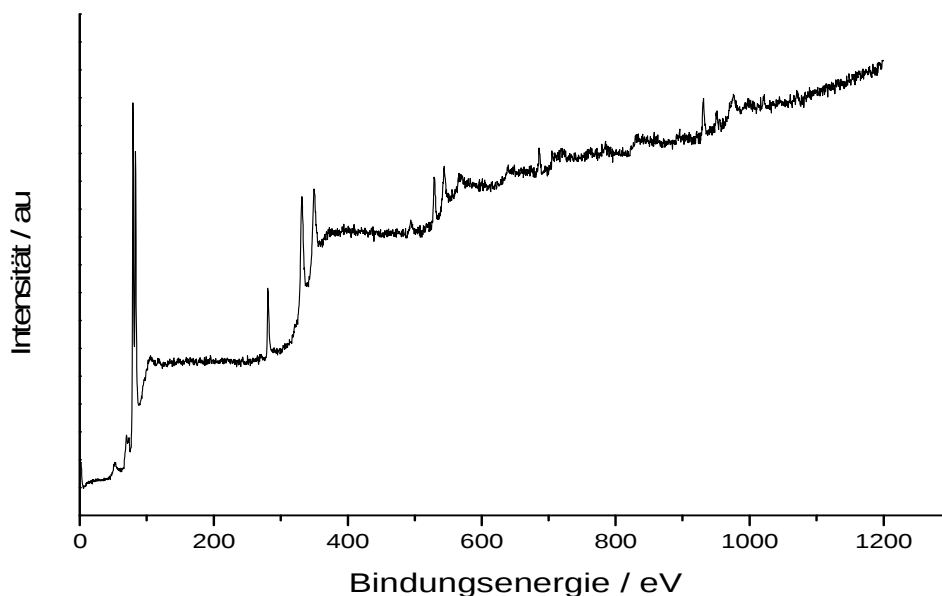


Abb. 4-57: XP Übersichtsspektrum einer mit Thiol C beschichteten Goldprobe

Die elementare Zusammensetzung der Schicht wie in Tabelle 4-13 aufgeführt zeigt, dass diese nur aus Thiol C und nicht auch aus anderen organischen Molekülen besteht.

Tabelle 4-13: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten von Thiol C

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	18,4 : 1	18 : 1
C : Fe	17,9 : 1	18 : 1
Fe : S	1 : 1	1 : 1

Die ARXPS Untersuchung der gebildeten Schichten ergab, wie bei den vorangehend diskutierten Thiolen, auch hier die erwartete Schichtstruktur mit Schwefel im Inneren der Schicht, also an Gold gebunden, und der Ferrocengruppe an der Außenseite der Schicht.

Um das Oxidationsverhalten von Thiol C zu untersuchen wurden, analog der beiden Thiole mit Biphenylkette, frisch präparierte SAMs des Thiols bei einem Oxidationspotenzial von $E_{\text{ox}} = 0,75 \text{ V}$ im Zeitrahmen von $t_{\text{ox}} = 1 - 10 \text{ s}$ oxidiert. Die XPS-Untersuchungen ergaben in diesem Fall jedoch, dass die Oxidation erst nach 5 und nicht wie zuvor schon nach 1 Sekunde

abgeschlossen war. Die Modifikation der Molekül-Kette hin zu einer schlechter leitfähigen Alkankette hat demnach einen verlangsamen Einfluss auf die Reaktion.

Zum besseren Vergleich der beiden Kettenarten ist in Abb. 4- der Verlauf der Oxidation von Thiol C und Thiol A, als Vertreter der Thiole mit aromatischer Kette, gezeigt.

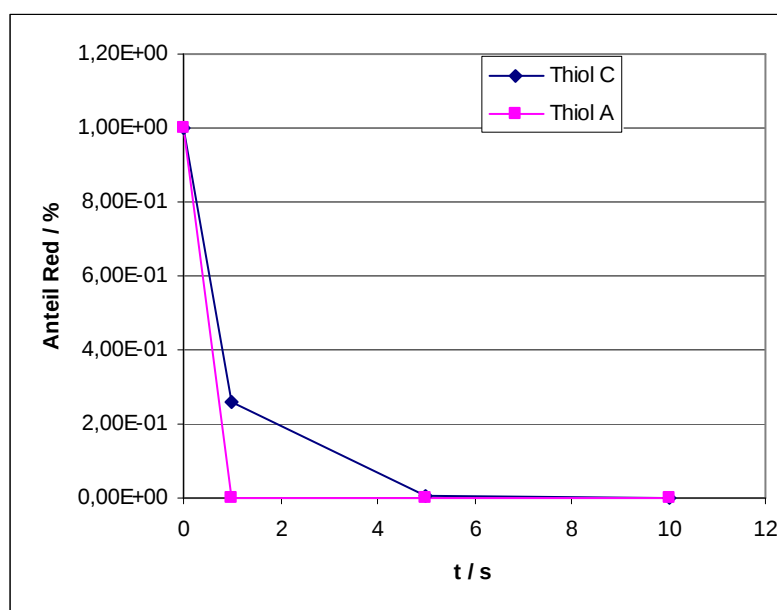


Abb. 4-58: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Oxidation von Thiol A und Thiol C

Mit frisch präparierten und für 6 s bei $E_{\text{ox}} = 0,75 \text{ V}$ oxidierten Proben wurde nun das Reduktionsverhalten von Thiol C überprüft. Als Potential für die Reduktion wurde $E_{\text{red}} = -0,45 \text{ V}$ gewählt, die Reduktionszeiten lagen wieder zwischen $t_{\text{red}} = 1 \text{ s}$ und $t_{\text{red}} = 60 \text{ s}$.

Wie aus Abbildung 4-59 hervorgeht ist die Reduktion auch für die selbstorganisierte Monoschicht des Thiols C mit ebenfalls etwa 10% Rest an oxidierten Spezies nicht vollständig und ein Teil des Eisens verbleibt im oxidierten Zustand. Offenbar hat die Modifizierung der Ketten von einer aromatischen zu einer aliphatischen Struktur demnach keinen Einfluss auf die Stabilität der Ferrocenkopffgruppe.

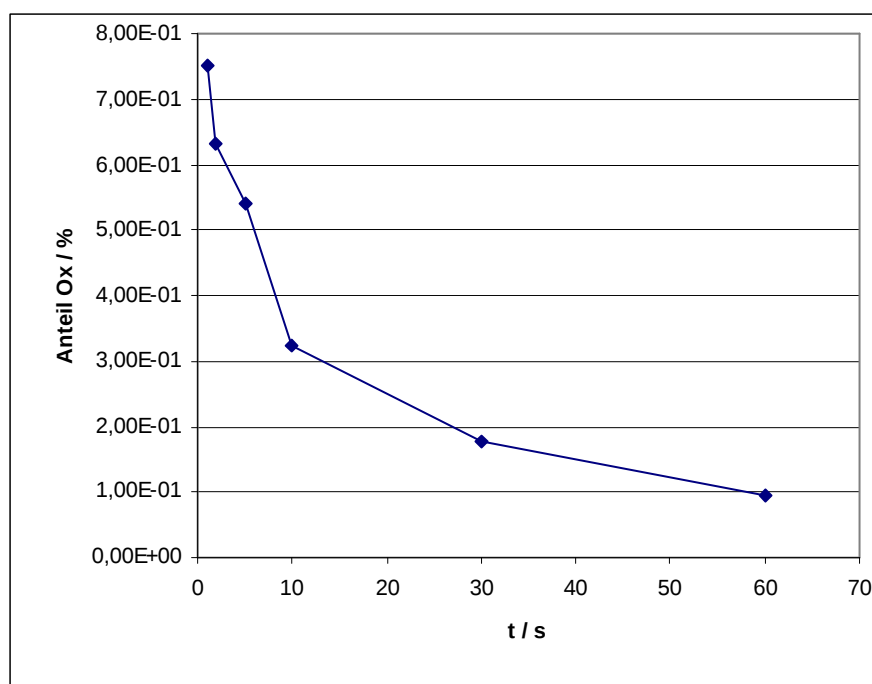


Abb. 4-59: Zeitabhängiger Verlauf der Reduktion von Thiol C

Thiol D (C₁₂ – Alkankette, Ferrocenkopfgruppe):

Auch Thiol D wurde zunächst mittels XPS und ARXPS hinsichtlich der Schichtzusammensetzung der von ihm gebildeten SAM und der Orientierung der einzelnen Thiole in dieser SAM hin untersucht.

Die mit dem Photoionisationsquerschnitt korrigierten Intensitätsverhältnisse belegen auch für die SAM des Thiols D, das sich nur das Thiol und keine weitere organische Substanz auf der Oberfläche der Probe befindet.

Tabelle 4-144: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten von Thiol D

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	22,5 : 1	22 : 1
C : Fe	22,3 : 1	22 : 1
Fe : S	1,1 : 1	1 : 1

Eine Betrachtung der Kurvenverläufe in Abb. 4-60 zeigt ebenfalls die erwartungsgemäße Orientierung der Thiolmoleküle mit nach innen gerichtetem Schwefel und nach außen gerichteter Ferrocenkopfgruppe.

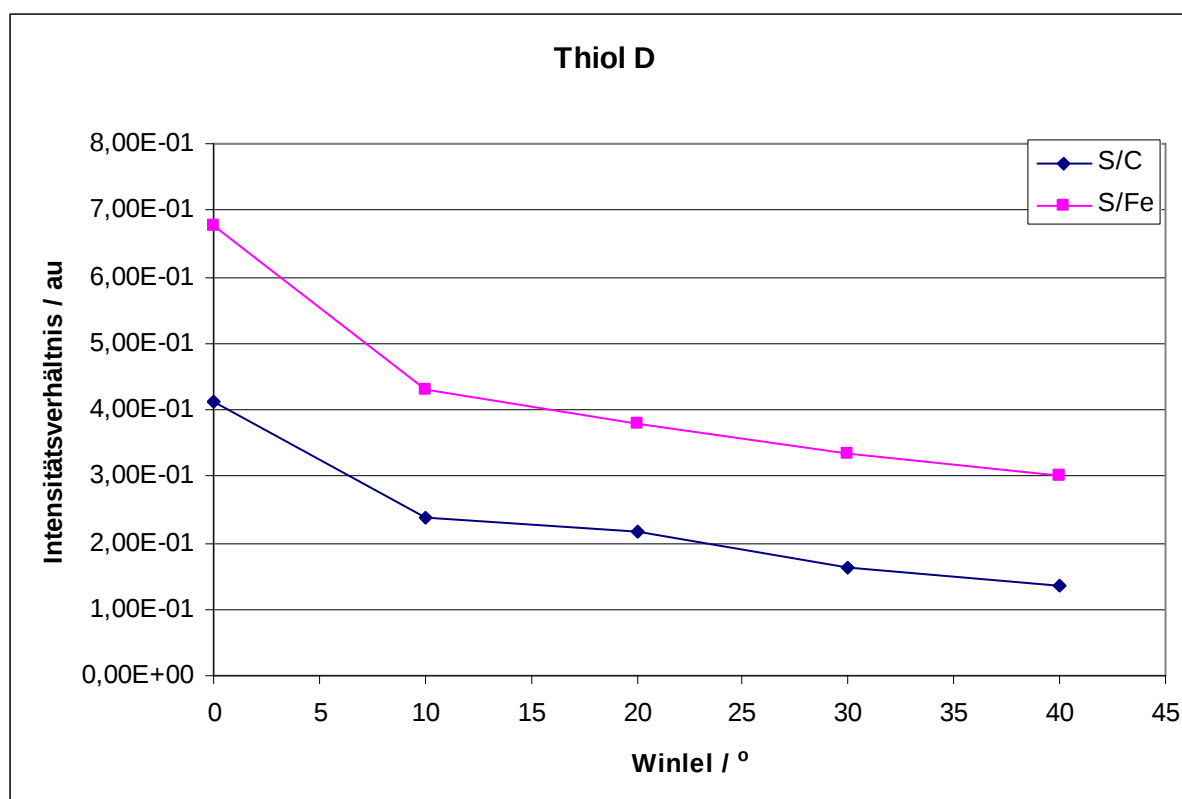


Abb. 4-60: Auftragung der Signalintensitätsverhältnisse einer SAM von Thiol D in Abhängigkeit vom Winkel Θ

Ebenso wie die Thiole A bis C zuvor wurde auch Thiol D hinsichtlich seines Oxidations- und Reduktionsverhaltens untersucht. Als Oxidationspotenzial wurde auch in diesem Fall ein Potenzial von $E_{\text{ox}} = 0,75 \text{ V}$ gewählt. Prinzipiell wäre es hier zwar vorzuziehen das Potenzial höher zu wählen, in diesem Fall könnte es aber zu einer Zerstörung der Monoschicht durch sich bildendes Goldoxid kommen. Der zeitliche Verlauf der Oxidation im Zeitraum von 0 bis 10 Sekunden ist in Abb. 4-1 gezeigt. Im Vergleich mit Thiol A und Thiol C wird deutlich, dass die Verlängerung der Kette erwartungsgemäß wiederum zu einer deutlichen Abnahme der Reaktivität des Systems führt und die Oxidation erst nach etwa 10 Sekunden abgeschlossen ist.

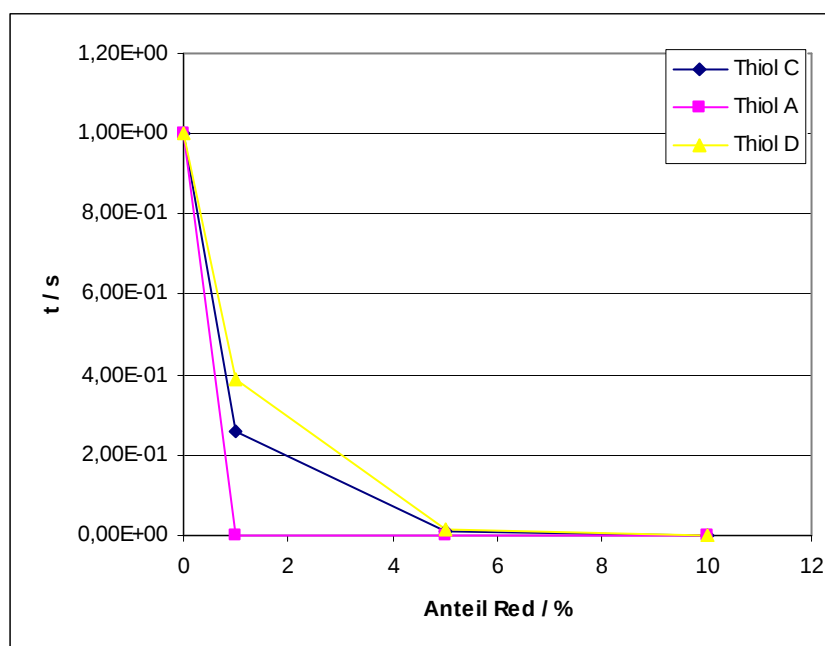


Abb. 4-61: Zeitlicher Verlauf der Oxidation von Thiol D im Vergleich mit Thiol A und Thiol C

Die in Abbildung 4-62 abgebildete zeitabhängige Reduktion der SAM von Thiol D bestätigt die zuvor bereits beobachteten Ergebnisse. So ist die Reduktion ebenso wie die Oxidation im Vergleich zu den Thiolen A bis C verlangsamt und ebenso wie bei den bereits untersuchten Thiolen unvollständig. Die Reduktion selbst wurde an Proben durchgeführt, die zuvor für 10 s bei $E_{ox} = 0,75$ V oxidiert worden waren, das Reduktionspotenzial betrug $E_{red} = -0,55$ V.

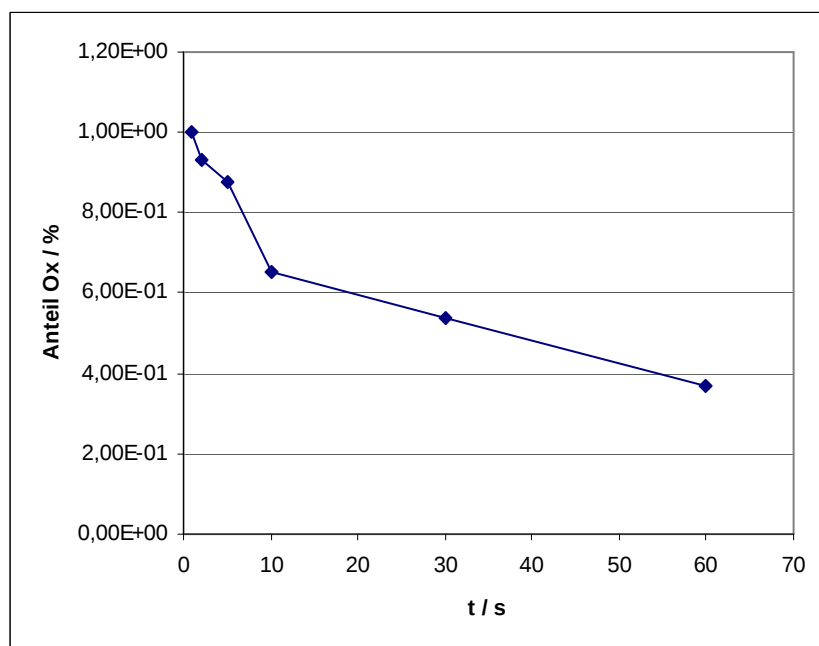


Abb. 4-62: Zeitlicher Verlauf der Reduktion von Thiol D nach einer vorhergehenden Oxidation von $t_{ox} = 10$ s bei $E_{ox} = 0,75$ V

4.2.5 Perfluorierte Thiole und Mischschichten

Die selbstorganisierten Monoschichten der nicht redoxaktiven, perfluorierten Thiole wurden ebenso wie die SAMs der TAM und TNM Thiole mittels XPS und ARXPS hinsichtlich ihrer Schichtstruktur und der Molekülorientierung in der SAM untersucht. Bei den SAMs des bifunktionellen Disulfides sowie den Mischschichten aus perfluorierten und Ferrocen terminierten Thiolen, welche auch redoxaktive Spezies enthalten, wurden darüber hinaus wieder zeitabhängige Untersuchungen hinsichtlich des Oxidationszustandes des Eisens durchgeführt.

Thiol F (C_8 – perfluorierte Alkankette):

Zur Kontrolle der von Thiol F gebildeten Schicht wurden die Proben zunächst mittels XPS untersucht, das Übersichtsspektrum einer solchen Probe ist in Abb. 4- gezeigt. Das Signal des Fluors bei ca. 688 eV ist deutlich zu erkennen.

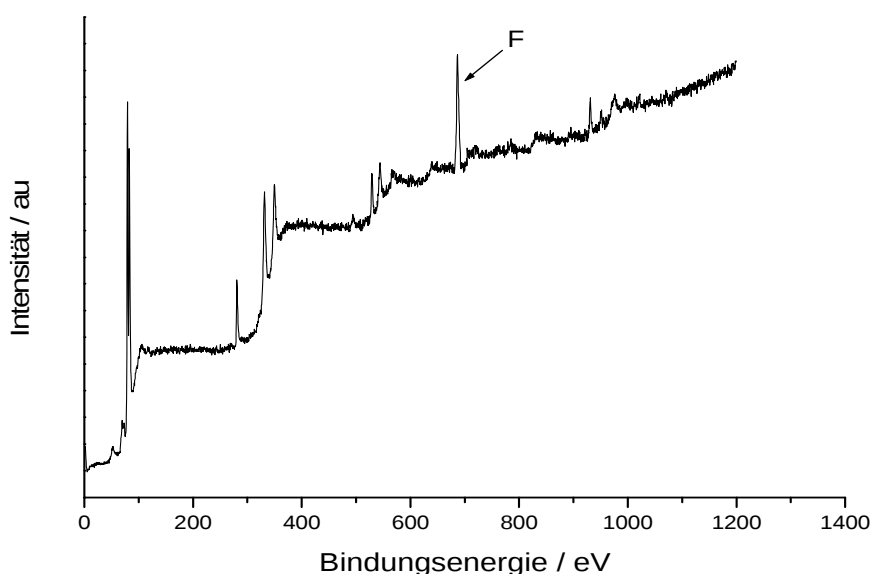


Abb. 4-63: XP Übersichtsspektrum einer mit Thiol F beschichteten Goldprobe

Auch bei diesem Thiol wird deutlich, dass es zu einer Abscheidung auf der Goldoberfläche gekommen ist. Aus der Signallage des Schwefels geht hervor, dass eine Au – S – Bindung gebildet wurde. Die Signallagen des Kohlenstoffs und des Fluors entsprechen denen zu erwartenden Werten für organische Verbindungen dieser Elemente. Eine Integration der

Signalintensitäten und Betrachtung der mit dem Photoionisationsquerschnitt korrigierten Werte liefert die in Tabelle 4-15 aufgeführten Verhältnisse.

Tabelle 4-15: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten von Thiol F

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	8,2 : 1	8 : 1
C : F	1 : 1,5	1 : 1,375
F : S	11,7 : 1	11 : 1

Wie schon bei den anderen untersuchten Thiol SAMs, so stimmen auch hier die experimentell bestimmten Werte sehr gut mit den aus der Summenformel des Moleküls erhaltenen theoretischen Werten überein.

Um die Orientierung der einzelnen Thiole in der Monoschicht zu untersuchen wurden winkelaufgelöste XPS Untersuchungen angestellt. Die Verläufe der einzelnen Intensitätsverhältnisse, sind in Tabelle 4-15 angegeben und in Abhängigkeit vom Drehwinkel nachfolgend in Abb. 4-64 gezeigt.

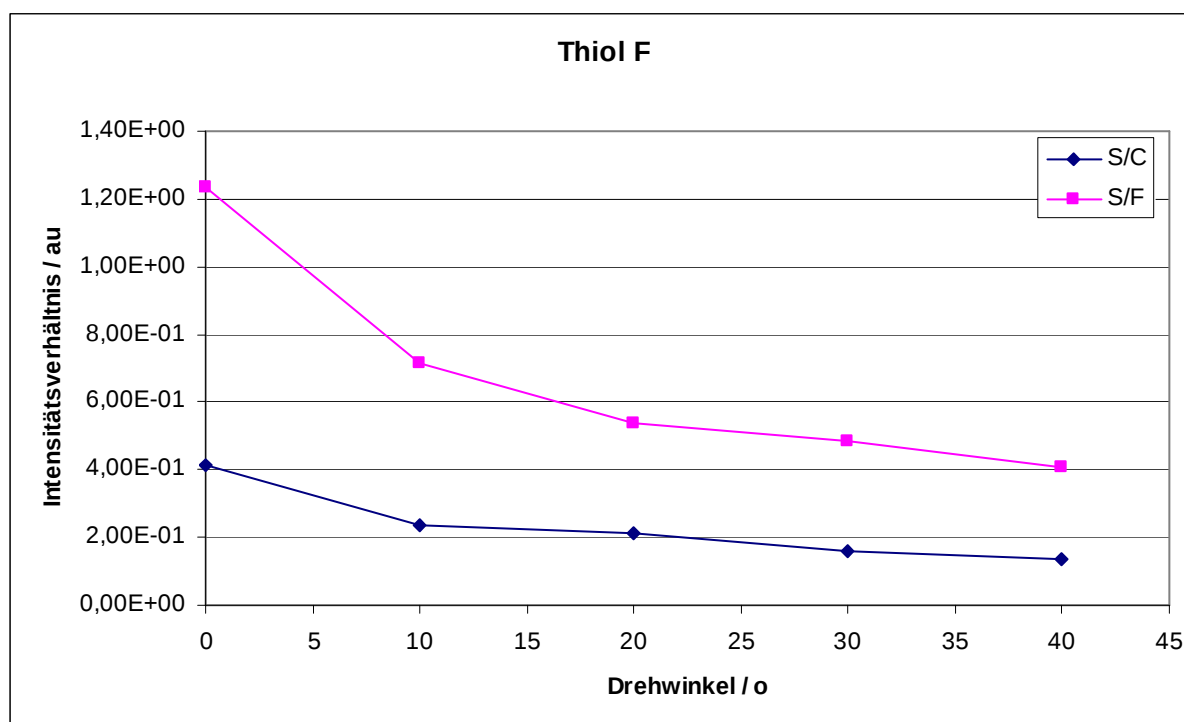


Abb. 4-64: Auftragung der Signalintensitätsverhältnisse einer SAM von Thiol F in Abhängigkeit vom Winkel Θ

Sowohl das S : C, als auch das S : F – Verhältnis zeigen mit sich vergrößerndem Drehwinkel eine fallende Tendenz. Somit befinden sich sowohl die Kohlenstoffatome als auch die Fluoratome weiter außen in der Schicht als die Schwefelatome. In Verbindung mit der für Schwefel gefundenen Bindungsenergie beweist dies die Bildung einer Au – S – Bindung an der Grenzfläche Gold / SAM.

Thiol G (C_{12} – perfluorierte Alkankette):

Für Thiol G, das längerkettige Homologe von Thiol F, wurden die soeben beschriebenen Untersuchungen ebenfalls durchgeführt. Die Spektren einer Thiol G Probe zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu den Spektren einer Thiol F Probe.

Die Lage der Peaks ändert sich nicht und deuten somit auf Bildung einer Thiol SAM mit Au – S – Bindungen hin. Aus dem Vergleich der Intensitätsverhältnisse in Tabelle 4-16 geht wiederum hervor, dass sich auf der Oberfläche der Probe nur Thiol G und kein anderer Stoff befindet.

Tabelle 4-16: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten von Thiol G

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	12,4 : 1	12 : 1
C : F	1 : 1,6	1 : 1,583
F : S	19,4 : 1	19 : 1

Die ARXPS Untersuchung der Schicht liefert auch in diesem Fall die zu erwartende Orientierung der Thiole auf der Goldoberfläche.

Thiol C + F (C_8 – perfluorierte Alkankette und C_8 – Alkankette mit Ferrocenkopfgruppe):

Nach erfolgter Charakterisierung der einzelnen reinen, also nur aus einer einzigen Thiolespezies bestehenden, SAMs erfolgten anschließend die Untersuchungen an den gemischten SAMs. Zunächst wurden die gemischten SAMs aus den beiden Thiolen mit einer C_8 – Alkankette (Thiol C und Thiol F) untersucht. Für den Fall, dass sich eine gemischt SAM durch Mischen der beiden Thiolstammlösungen herstellen lässt, sollten sich mittels XPS sowohl die für das ferrocenhaltige Thiol charakteristische Eisensignal, als auch das nur beim

perfluorierte Thiol auftretende Fluorsignal detektieren lassen. Wie aus den in Abb. 4-gezeigten Spektren einer solchen Probe hervorgeht ist dem auch der Fall, es hat sich folglich eine Monoschicht gebildet, welche aus beiden Thiolspezies besteht.

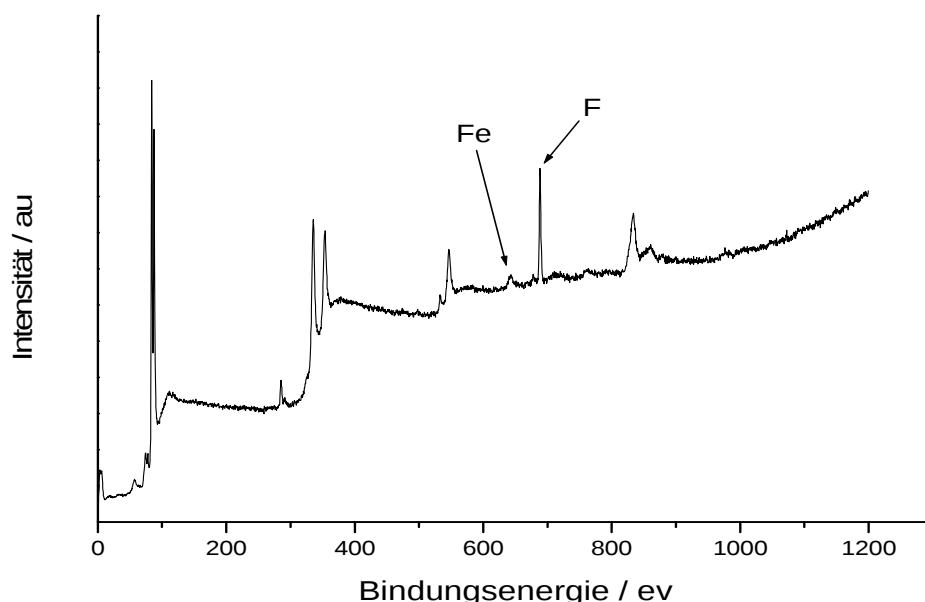


Abb. 4-65: XP Übersichtsspektrum einer mit Thiol C und Thiol F beschichteten Goldprobe

Da die Fe und F Signale jeweils ausschließlich bei einer der beiden verwendeten Thiole auftreten kann ihr mit dem Photoionisationsquerschnitt korrigiertes Intensitätsverhältnis für die Bestimmung des Anteils der beiden Spezies an der gesamt – SAM herangezogen werden. Da sich sowohl das Eisen als auch die Fluoratome in den oberen Regionen der Schicht befinden sollten Schwächungseffekte durch Abschirmung keinen störenden Einfluss haben. Sollte sich, ausgehend von der 1 : 1 Mischung der beiden Stammlösungen, auch eine Monoschicht mit einem Anteil der beiden Thiole von jeweils 50% gebildet haben sollte das F : Fe – Verhältnis folglich 11 : 1 betragen. Wie aus Tabelle 4-17 hervorgeht beträgt das experimentell bestimmte Verhältnis 11,4 : 1 was eine Schichtzusammensetzung von etwa 52% perfluoriertem und 48% Ferrocen-thiol bedeutet.

Tabelle 4-17: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten einer Mischschicht von Thiol C und Thiol F, das theoretische Verhältnis bezieht sich auf eine 1 : 1 Mischschicht

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	13,2	13 : 1
C : F	2,4 : 1	2,36 : 1
F : S	5,7 : 1	5,5 : 1
C : Fe	13,1 : 1	13 : 1
Fe : S	1 : 2	1 : 2
F : Fe	11,4 : 1	11 : 1

Auch die anderen Intensitätsverhältnisse zeigen eine leichte Überbetonung des Anteils des perfluoriertem Thiols bestätigen aber die Annahme, dass sich aus einer 1 : 1 Mischung der Thiollösungen eine 1 : 1 Misch - SAM bildet.

Auch in diesem Fall konnte mittels ARXP Spektroskopie nachgewiesen werden, dass sich die Ausrichtung der Thiole erwartungsgemäß und analog der reinen Schichten verhält.

Um Informationen über das Redox - Verhalten der Ferrocenthiole in der gemischten SAM zu erhalten wurden frisch präparierte SAMs zunächst oxidiert und der Fortschritt der Oxidation mit der Zeit beobachtet. Wie schon bei den reinen Ferrocenthiole SAMs wurden Oxidationszeiten von $t_{ox} = 1$ s bis 10 s untersucht. Als Oxidationspotenzial wurde, wie bei der reinen Thiol C SAM, eine Spannung von $E_{ox} = 0,75$ V gegen die Standardwasserstoffelektrode angelegt. Der zeitliche Verlauf der Oxidation ist in Abb. 4-gezeigt.

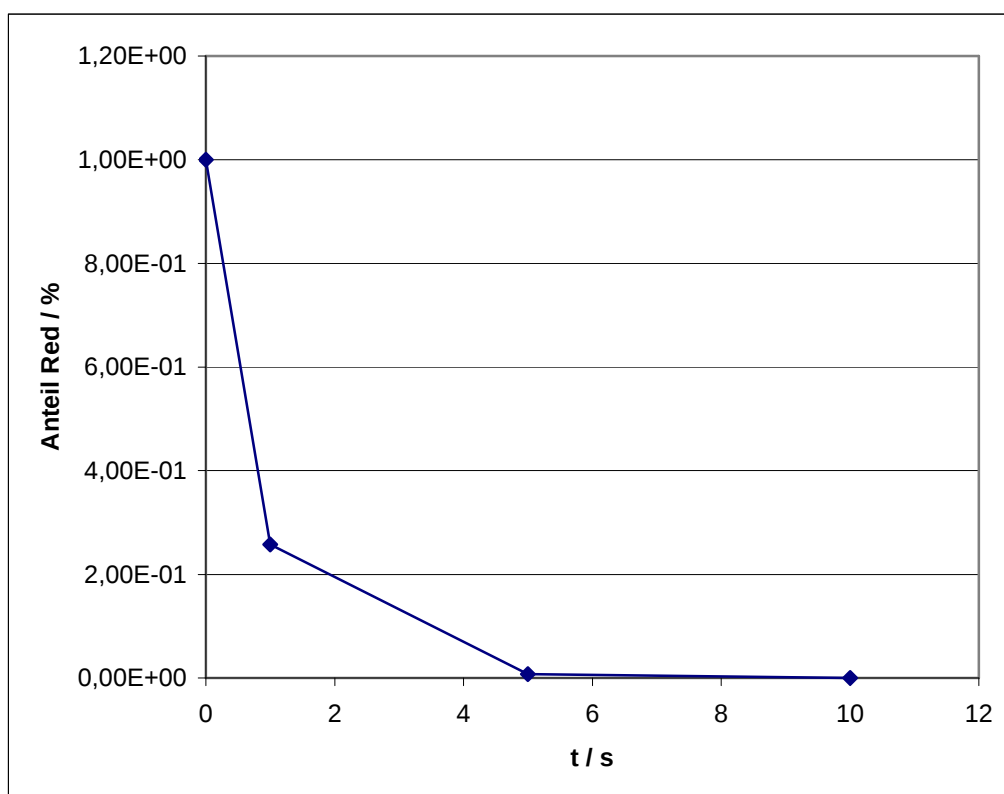


Abb. 4-66: Fe 2d Signale der Thiol C + Thiol F Misch – SAM nach Oxidation bei $E = 0,75 \text{ V}$

Im Vergleich zu den Spektren der reinen Thiol C SAM zeigen sich hier deutlich die Effekte der geringen Stoffmenge auf der Probenoberfläche. Die Peaks selbst sind schwächer ausgeprägt als zuvor und es zeigt sich ein deutliches Rauschen, wie bereits erwähnt bewegen sich die hier untersuchten Stoffmengen an der unteren Grenze der Auflösung des verwendeten Spektrometers. Analog zur reinen SAM des C_8 – Ferrocen-thiols ist nach 5 Sekunden Oxidationszeit keine Fe^{2+} - Signal bei einer Bindungsenergie von $E_B = 710 \text{ eV}$ und nur noch ein Fe^{3+} - Signal bei $E_B = 712 \text{ eV}$ detektierbar. Die Einmischung der perfluorierten Thiole in die SAM hatte also keinen Effekt auf die Oxidierbarkeit der Ferrocen-thiole.

Das Reduktionsverhalten wurde anschließend mit frischen Proben, die für jeweils $t_{\text{ox}} = 6$ Sekunden bei $E_{\text{ox}} = 0,75 \text{ V}$ oxidiert wurden, untersucht. Wie bei der Oxidation wurden auch bei den Versuchen zur Reduktion die gleichen Bedingungen wie bei der reinen Thiol C SAM gewählt. Das Reduktionspotenzial betrug $E_{\text{red}} = -0,45 \text{ V}$ mit Reduktionszeiten von $t_{\text{red}} = 1 \text{ s}$ bis $t_{\text{red}} = 60 \text{ s}$. Wie in Abb. 4-67 gezeigt, verhält sich die gemischte SAM analog der reinen SAM, weder ist eine Verlangsamung noch eine Beschleunigung der Reaktion zu beobachten.

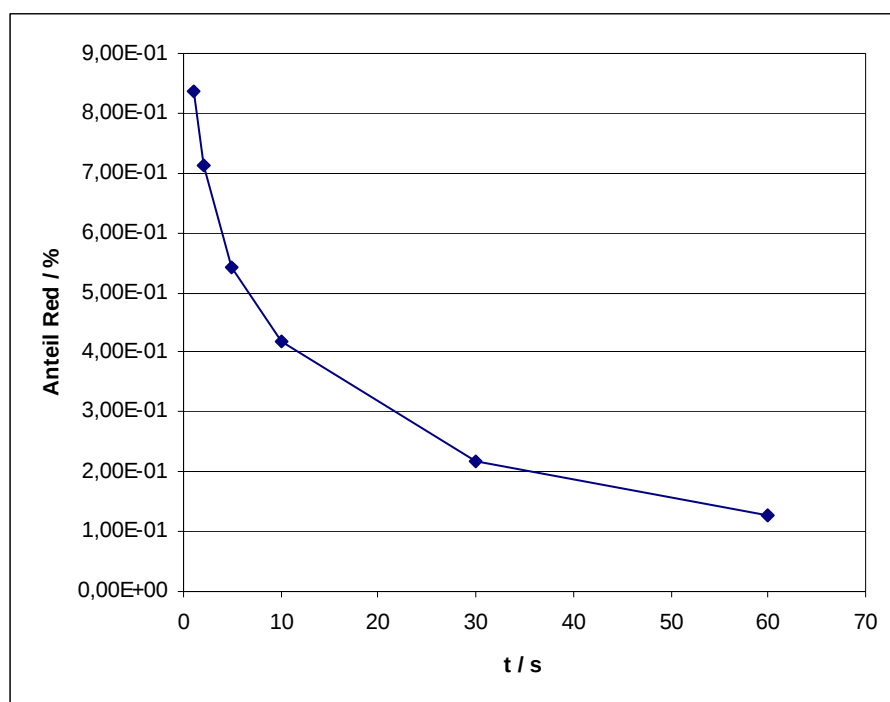


Abb. 4-67: Zeitlicher Verlauf der Reduktion einer Thiol C + F gemischten SAM

Thiol D + G (C₁₂ – perfluorierte Alkankette und C₁₂ – Alkankette mit Ferrocenkopfgruppe):

Von den beiden längeren C₁₂ - Alkankettenthiole D und G wurden ebenfalls 1 : 1 gemischte Lösungen angesetzt und aus diesen SAMs auf den Goldproben gebildet. Wie schon beim zuvor diskutierten Thiol C + F System zeigt sich die gemischte SAM der Thiole D und G als die Summe der Spektren der reinen Monoschichten. Sowohl das Kohlenstoff- als auch das Fluorsignal sind aufgrund der größeren Stoffmenge intensiver, die Lage der Peaks aber identisch. Somit kann auch hier davon ausgegangen werden, dass sich eine gemischte SAM gebildet hat und die Thiole mittels einer Au – S – Bindung mit dem Gold verbunden sind.

Um den Anteil der beiden verwendeten Thiole an der gebildeten SAM zu bestimmen kann auch hier ein Vergleich der Intensität der F und Fe Signale herangezogen werden. Ausgehend von einer 1 : 1 Mischung der Thiole in der SAM sollte das F : Fe – Verhältnis für dieses System 19 : 1 betragen. Wie aus Tabelle 4-18 hervorgeht ist auch im Fall der C₁₂ – Thiole ein leichter Überschuss an perfluoriertem Thiol zu beobachten. Das experimentell bestimmte F : Fe – Verhältnis beträgt 19,7 : 1, was wie schon im Fall der C₈ – Thiole einen Anteil der perfluorierten Thiole von etwa 52% und der Ferrocenthiole von 48% an der SAM bedeutet.

Tabelle 4-18: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten einer Mischschicht von Thiol D und Thiol G, das theoretische Verhältnis bezieht sich auf eine 1 : 1 Mischschicht

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	17,4	17 : 1
C : F	1,8 : 1	1,79 : 1
F : S	10,3 : 1	9,5 : 1
C : Fe	17,2 : 1	17 : 1
Fe : S	1,3 : 2	1 : 2
F : Fe	19,7	19 : 1

Die übrigen Intensitätsverhältnisse entsprechen wie schon bei den anderen untersuchten Systemen den theoretischen Werten.

Die Oxidation der gemischten SAM wurde mit den gleichen Parametern wie die Untersuchungen der reinen Thiol D SAM, bei einem Oxidationspotenzial von $E_{\text{ox}} = 0,75 \text{ V}$ im Zeitrahmen von $t_{\text{ox}} = 1 - 10 \text{ s}$, durchgeführt. Der Verlauf der Oxidation ist in Abb. 4- gezeigt.

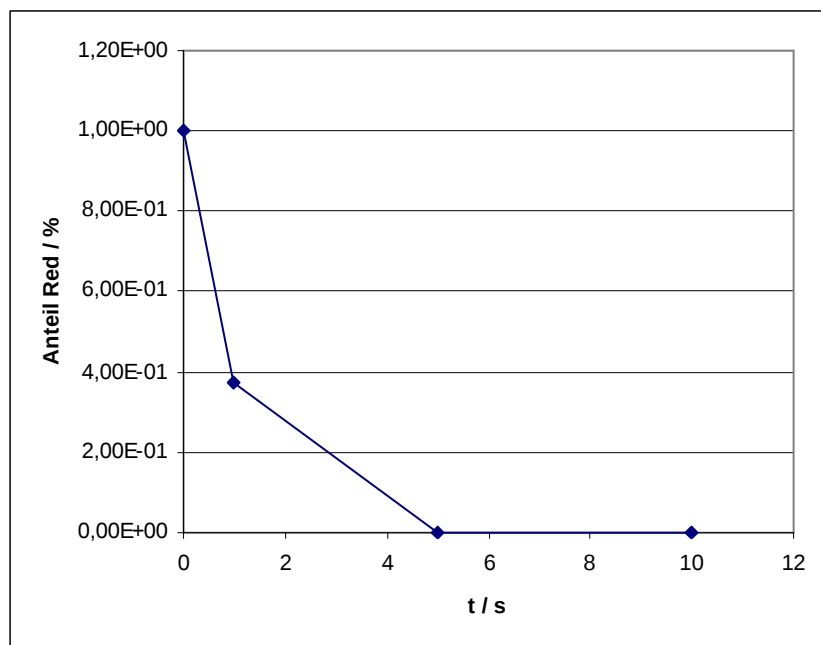


Abb. 4-68: Zeitlicher Verlauf der Oxidation einer Thiol D + G gemischten SAM bei $E_{\text{ox}} = 0,75 \text{ V}$

Die Oxidation ist nach etwa 5 Sekunden abgeschlossen und somit langsamer als die der kürzerkettigen C_8 – Thiole. Auch hier ist kein Einfluss der perfluorierten Thiole auf das Oxidationsverhalten der Ferrocenthiole erkennbar.

Die Reduktionsexperimente wurden nach 10 sekündiger Oxidation der Proben bei $E_{ox} = 0,75V$ durchgeführt. Das Reduktionspotenzial betrug $E_{red} = -0,55 V$ und wurde im Zeitraum zwischen 1 und 60 s durchgeführt. Aus Abb. 4- geht auch für dieses System hervor, dass die Reduktion nicht vollständig verläuft. Im direkten Vergleich mit der reinen Thiol D SAM zeigen sich allerdings keine Unterschiede im Reduktionsverlauf der gemischten SAM und der hindernde Einfluss der längeren Kette ist deutlich ersichtlich.

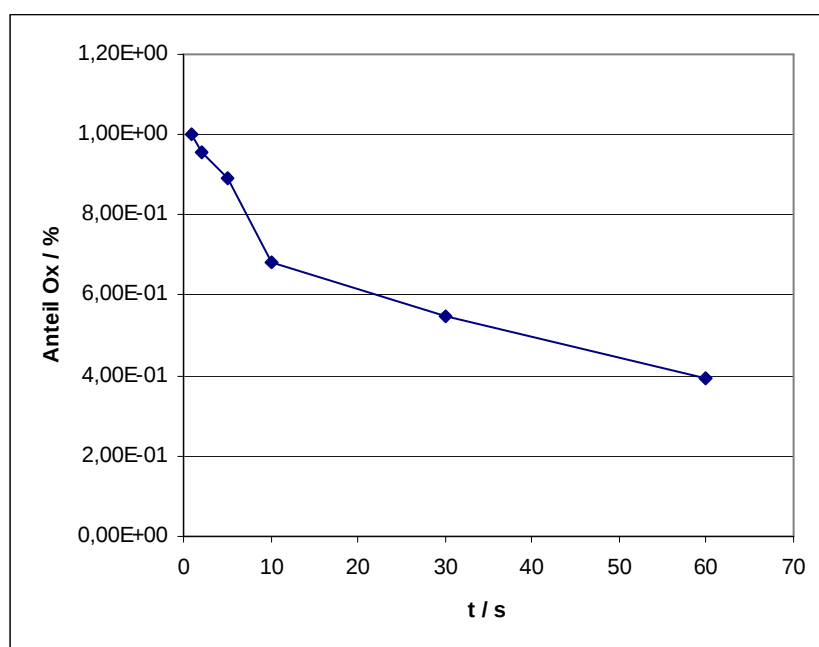


Abb. 4-69: Zeitlicher Verlauf der Reduktion der Thiol D + G gemischten SAM nach einer vorhergehenden Oxidation von $t_{ox} = 6 s$ bei $E_{ox} = 0,75 V$

Disulfid H (C_8 – perfluorierte Alkankette und C_8 – Alkankette mit Ferrocenkopffgruppe):

Das Disulfid H trägt vereint die funktionellen Gruppen der Thiole C und F in einem Molekül, daher sollten sich die Ergebnisse der XP Spektroskopie nicht, oder nur unwesentlich, von den Untersuchungen an der 1 : 1 Mischung der beiden Thiole unterscheiden. Allerdings sollte es im Fall des Disulfides H sicher zu einer 1 : 1 Mischung der beiden Funktionen in der Schicht kommen da diese Verteilung bereits durch das Molekül selbst vorgegeben ist. Die Spektren

für das System H verhalten sich analog der Spektren des Systems C + F, wie aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit der resultierenden Thiolsschicht zu erwarten ist.

Wesentlich aussagekräftiger als die Spektren selbst sind die in Tabelle 4- aufgeführten Intensitätsverhältnisse der einzelnen Elemente. Sollte sich eine 1 : 1 Misch – SAM bilden müsste das F : Fe – Verhältnis bei 11 : 1 liegen, experimentell wurde ein Verhältnis von 11,1 : 1 ermittelt. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann demnach davon ausgegangen werden, dass sich wirklich eine 1 : 1 Misch – SAM mit jeweils 50% Ferrocen- bzw. perfluoriertem Thiol bildet. Auch die anderen Intensitätsverhältnisse entsprechen den berechneten Werten für eine 1 : 1 gemischte SAM auf der Probenoberfläche.

Tabelle 4-19: Vergleich der korrigierten Signalintensitäten einer SAM des Disulfides H, das theoretische Verhältnis bezieht sich auf eine 1 : 1 Mischschicht

Signale	Exp. Verhältnis	Theor. Verhältnis
C : S	13,3 : 1	13 : 1
C : F	2,3 : 1	2,36 : 1
F : S	5,7 : 1	5,5 : 1
C : Fe	12,8 : 1	13 : 1
Fe : S	1,1 : 1	1 : 2
F : Fe	11,1 : 1	11 : 1

Für die Redoxexperimente wurden die gleichen Parameter wie bei der C + F Mischung und der reinen Thiol C SAM gewählt. Die Oxidation wurden bei $E_{ox} = 0,75 \text{ V}$ mit Oxidationszeiten von 1 bis 10 Sekunden durchgeführt, der zeitliche Verlauf der Oxidation ist in Abb. 4- gezeigt.

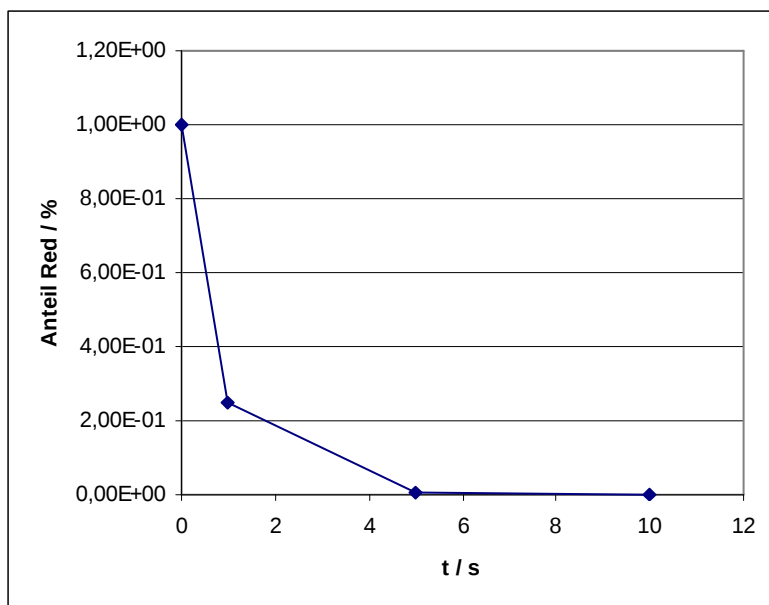


Abb. 4-70: Zeitlicher Verlauf der Oxidation einer Disulfid H erstellten, gemischten SAM bei $E_{ox} = 0,75$ V

Die Reduktion erfolgte bei einem Potenzial von $E_{red} = -0,45$ V mit Reduktionszeiten von 1 s bis 60 s, der zeitliche Verlauf ist in Abb. 4-71 wiedergegeben. Auch bei diesem System verläuft die Reduktion nicht vollständig, so dass ein Rest von wiederum etwa 10% an oxidiertem Eisen auf der Probenoberfläche verbleibt.

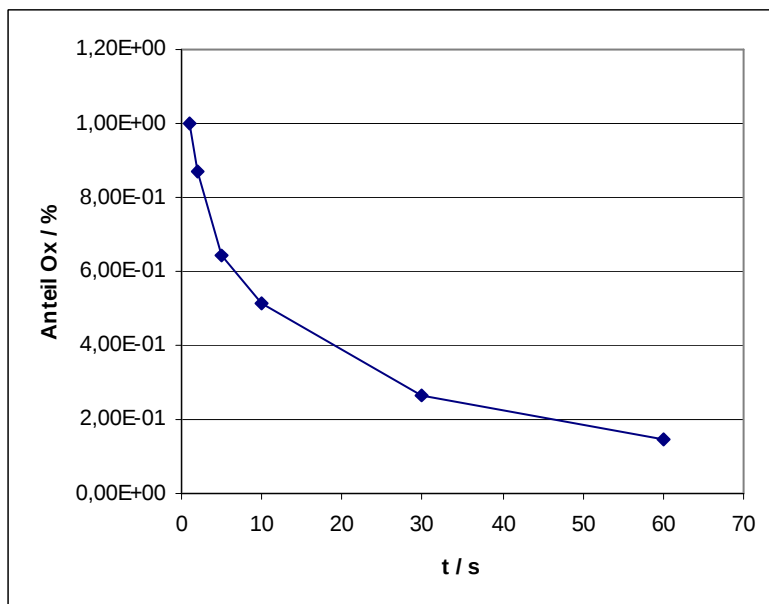


Abb. 4-71: Zeitlicher Verlauf der Reduktion einer von Disulfid H gebildeten, gemischten SAM nach einer vorhergehenden Oxidation von $t_{ox} = 6$ s bei $E_{ox} = 0,75$ V

Auch in diesem Fall zeigt sich ein identischer Verlauf der Kurven mit den bereits für die aus der Mischung von Thiol C und F hergestellten SAMs und der reinen Thiol C Monoschicht erhaltenen Daten. Wie gewünscht löst das Disulfid die S – S – Bindung und bildet analog zu den Thiolen eine selbstorganisierte Monoschicht. Ein Unterschied zwischen einer aus dem Disulfid und aus den einzelnen Thiolen hergestellten SAM ist, mit Ausnahme der geringfügig unterschiedlichen Schichtzusammensetzung, nicht erkennbar.

4.2.6 Zusammenfassung des Kapitels 4.2

Die XP Spektroskopie hat sich bei den angestellten Untersuchungen als äußerst nützlich erwiesen. So konnte nachgewiesen werden, dass alle verwendete Thiolen eine Monoschicht auf der Oberfläche bilden und in dieser die Thiolen erwartungsgemäß mit der Thiofunktion an die Goldoberfläche angebunden sind. Die Betrachtung der Elementverhältnisse in der Schicht stimmt in allen Fällen äußerst genau mit den theoretischen Werten für eine SAM überein und eine störende Präsenz anderer organischer Stoffe, wie Pumpenöle oder Lösemittelmoleküle, in oder auf der SAM ausgeschlossen werden kann.

Bei den redoxaktiven Monoschichten konnte mittels XPS darüber hinaus auch der Verlauf der Oxidations- und Reduktionsreaktionen verfolgt werden. Hierdurch ließen sich die bereits mittels der elektrochemischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Redoxverhaltens der Thiolen verifizieren und nähere Informationen bezüglich der Geschwindigkeit der Prozesse bei den unterschiedlichen Thiolen erhalten. So zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Redoxverhaltens von der Struktur und Länge der Kette. Die Ferrocen terminierten Thiol mit Biphenylkette (Thiol A und B) lassen sich bei niedrigeren Potenzialen oxidieren und wieder reduzieren als die Thiolen mit Alkankette (Thiol C, D und H). Darüber hinaus verlaufen die Reaktionen bei den Biphenylthiolen wesentlich schneller als bei den Alkanthiolen. Ein Einfluss der modifizierten Kopfgruppe von Thiol B auf das Redoxverhalten der SAM konnte nicht beobachtet werden. Bei den Alkanthiolen zeigt sich darüber hinaus eine Abhängigkeit der Oxidierbarkeit und Reduzierbarkeit von der Länge der Kette, so ist das kürzerkettige Octanthiol C wesentlich schneller oxidiert als das längerkettige Dodecanthiol D. Dieses Verhalten wurde bereits bei den elektrochemischen Untersuchungen beobachtet. Die XPS Untersuchungen zeigten aber auch, dass die Reduktion im gegebenen Zeitrahmen von 60 s bei allen untersuchten Thiolen nicht vollständig abläuft. Es ist davon auszugehen, dass es sich hier um ein systembedingtes Problem mit der Ferrocengruppe handelt, da diese im oxidierten Zustand anfällig gegenüber einem Angriff durch Anionen aus

dem Elektrolyten ist und durch Ligandentausch zerfallen kann. Allerdings ist diese unerwünschte Nebenreaktion nicht besonders schnell und von den vorhandenen Anionen abhängig so dass man hier bei einem technischen Gerät einen gewissen Spielraum hat, das System zu optimieren. Prinzipiell ist das geplante System aber auch mit Ferrocengruppen funktionsfähig, wenn auch die Lebensdauer durch den Zerfall der SAM limitiert ist. Eine Modifikation der Ferrocengruppe wie bei Thiol B erfolgt zeigt keinen Einfluss auf die Stabilität der Ferrocengruppe und die Reduktion verläuft identisch zur unmodifizierten Kopfgruppe bei Thiol A.

Bei den dargestellten gemischten SAMs konnte mittels XPS die Bildung einer gemischten Monoschicht aus beiden verwendeten Thiolspezies nachgewiesen werden. Neben dem qualitativen Beweis war es darüber hinaus auch möglich die quantitative Zusammensetzung der gemischten Schicht und den Anteil der beteiligten Thiolspezies an der gesamt SAM bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, dass die SAM im Falle einer Mischung der Thiolstammlösungen annähernd eine 1 : 1 Zusammensetzung, mit einem leichten Überschuss an perfluoriertem Thiol, hat. Bei der Verwendung des Disulfides, durch seine chemische Struktur und den Adsorptionsmechanismus bedingt, bildet sich dagegen eine Mischschicht mit einer 1 : 1 Zusammensetzung und keine der beiden Funktionen liegt in einem Überschuss vor.

Vergleicht man alle untersuchten redoxaktiven Systeme hinsichtlich ihres Oxidationsverhaltens so zeigt sich, dass eine deutlich höhere Oxidationsgeschwindigkeit der Thiole mit aromatischer Kette (Thiol A und B). Auch die Abnahme der Reaktivität mit Verlängerung der Kette (Thiol C und H gegenüber Thiol D) ist ersichtlich. Bei allen untersuchten Systemen verläuft die Reaktion aber dennoch innerhalb des gegebenen Zeitrahmens von 10 Sekunden vollständig. Es folgt hieraus, dass die Bildung einer gemischten SAM keinen Einfluss auf das Redoxverhalten der redoxaktiven Spezies hat.

Ein analoges Bild erhält man bei der Betrachtung des Reduktionsfortschrittes. Auch hier zeigt sich die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Thiole mit Biphenylkette und der kurzkettigen Thiole gegenüber den längerkettigen. Im untersuchten Zeitraum von 60 Sekunden zeigt sich darüber hinaus auch ein abnehmender Anteil von reduzierter Spezies mit abnehmender Leitfähigkeit der Thiole. Dies könnte entweder daran liegen, dass die Stabilität der Ferrocengruppe auch von der Struktur der Molekülkette abhängt oder aber dass die Reaktion bei den Alkanthiolen so langsam abläuft, dass sich eine Deckung mit dem Kurven der Biphenylthiole erst bei noch wesentlich höheren Reduktionszeiten einstellt. Da die

Modifikation der Ferrocengruppe durch Permethylierung bei Thiol B aber keinen Einfluss auf die Reduzierbarkeit zeigt und die Reduktion von Thiol A und B im Rahmen der Messgenauigkeit identisch verlaufen ist eher von letzterer Annahme auszugehen. Geht man davon aus, dass die Reduktion analog der Oxidation verläuft und die Oxidation bei den Biphenylthiolen in weniger als 1 Sekunde und beim Ocatanthiol innerhalb von 5 Sekunden verläuft müsste demnach die Reduktion im Falle des Thiols C für mindestens 300 Sekunden durchgeführt werden um hierüber Aussagen treffen zu können. Eine so lange Reduktionszeit ist für das geplante System einer mikrofluidischen Pumpe allerdings nicht akzeptabel. Wie bei der Oxidation bereits gesehen, liegen auch bei der Reduktion die Verläufe für die reinen und ihre korrespondierenden gemischten SAMs annähernd deckungsgleich übereinander. Somit ist also auch hier kein Einfluss der nicht redoxaktiven Thiole auf das Verhalten der redoxaktiven Spezies nachweisbar.

4.3 *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen (STM)*

4.3.1 Allgemeines

Mittels rastertunnelmikroskopischer Untersuchungen wurden die Monoschichten einer ausgewählter Systeme auf ihre tatsächliche Struktur auf der Oberfläche hin untersucht. Von besonderem Interesse waren in diesem Zusammenhang die Orientierung der Thiole auf der Oberfläche, die Bildung von Domänen, die Mischung unterschiedlicher Thiolarten und die Untersuchung der Schichtstrukturänderung bei einer Variation des Elektrodenpotenzials.

Im Fall der TNM und TAM Moleküle wurden auch theoretisch – chemische Berechnung über die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche angefertigt, deren Überprüfung mittels STM von besonderem Interesse war.

Die untersuchten Ferrocen-thiol Systeme wurden aufgrund der bereits durch die elektrochemischen und XPS Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse ausgewählt. Da die Rastertunnelmikroskopie methodisch bedingt auf möglichst gut leitende Substrate angewiesen ist und insbesondere langkettige Thiole eine in sich mobile Schicht bilden, welche von der Spitze verschoben werden kann, wurden die untersuchten Thiole auch in Hinblick auf diese Faktoren ausgewählt.

Als Elektrolyt für die STM Untersuchungen wurde der bereits in den elektrochemischen Untersuchungen eingesetzte 1 mM HClO_4 Elektrolyt verwendet. Dieser Elektrolyt hat gegenüber den anderen Elektrolyten einige Vorteile, so adsorbiert das Perchlorat – Anion nicht spezifisch auf der Metalloberfläche und führt damit auch nicht zu Adsorbatstrukturen welche vom STM gemessen würden und die Interpretation der Daten erschweren würde. Aus diesem Grund wurde die Verwendung von $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ und von Phthalat – Puffer ausgeschlossen. Als ebenfalls ungeeignet kann die NaOH betrachtet werden, da hier die Potenziale für die Goldoxidation teilweise niedriger liegen als die Schaltpotenziale der Thiole, somit also die SAM schon beschädigt würde bevor eine Messung vorgenommen werden könnte.

4.3.2 Untersuchungen an Goldproben

Da die Kenntnis des verwendeten Substrates von großer Bedeutung ist wurden zunächst in – situ STM Untersuchungen an unbeschichteten Gold – Einkristallen durchgeführt. Für die Thiol Monodrähte wurden ex – situ STM Untersuchungen an mit Gold bedampften Glasproben und auf MICA gedampfte Goldfilme untersucht.

In Abb. 4-72 sind die STM Aufnahmen verschiedener Goldoberflächen vergleichend gezeigt. Bei der Aufnahme des auf Glas bedampften Goldfilmes wird deutlich, dass sich diese Proben nicht für STM Untersuchungen eignen. Die Oberfläche zeigt eine große Rauigkeit mit vielen ineinander übergehenden Wellungen. Diese Struktur ist für auf kalte Substrate aufgedampfte Goldfilme üblich und wird auch als „Rolling - Hill“ – Struktur bezeichnet ⁹⁷. Sowohl die MICA Proben als auch der Goldeinkristall dagegen sind sehr eben mit großen Terrassen und somit gut für die STM Untersuchungen geeignet. Da sich die MICA Filme aber aufgrund ihrer thermischen Empfindlichkeit nicht tempern lassen und außerdem durch den Vitonring der STM – Messzelle zerstört werden eignen sie sich nur bedingt für Reihenuntersuchungen und nicht für in – situ Experimente.

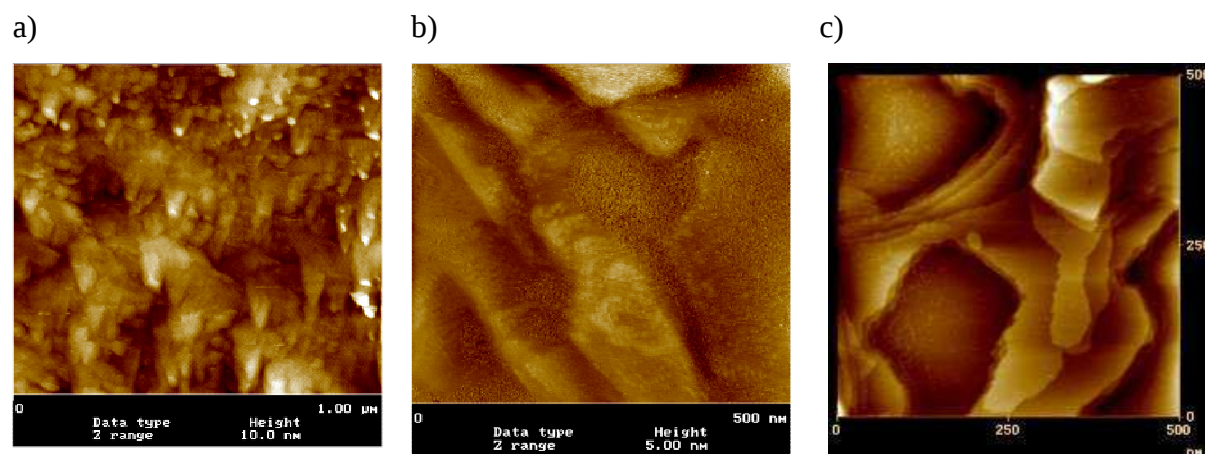


Abb. 4-72: STM Aufnahmen eines bedampften Goldfilmes auf a) Glas und b) MICA sowie c) einer Au(111) – Einkristalloberfläche

Das STM Bild einer Au(111) – Einkristalloberfläche in atomarer Auflösung ist nebenstehend in Abb. 4-73 gezeigt.

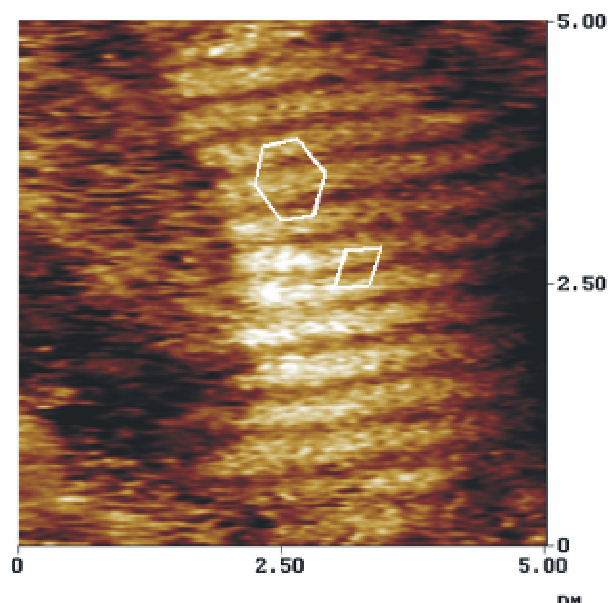


Abb. 4-73: Au(111)-Einkristall Oberfläche in atomarer Auflösung, z – range = 0,3 nm

Die einkristallinen Goldproben wurden auch mittels in – situ EC-STM in 1 mM HClO_4 Elektrolyt untersucht und elektrochemische Versuche durchgeführt. Ein mit dem STM Gerät aufgezeichnetes CV ist in vergleichend mit dem CV einer einkristallinen Probe im klassischen Aufbau in Abb. 4-74 gezeigt.

a)



b)

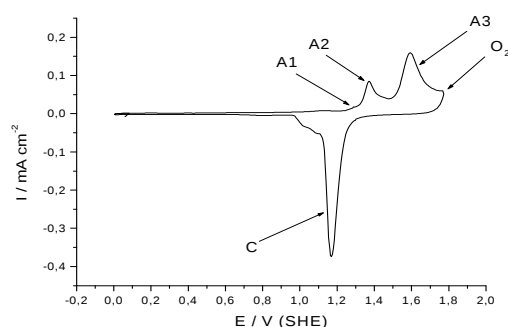


Abb. 4-74: Vergleich der CVs einer Au(111) – Probe, die mittels a) EC-STM und b) klassischem Aufbau aufgenommen wurden

Bei der Oxidation des Goldes kommt es, hervorgerufen durch den Mechanismus des Prozesses, zu einer Bildung von Löchern und Inseln auf der Oberfläche⁹⁸. Diese

Oberflächendefekte lösen sich nach Reduktion des Goldoxides langsam wieder auf, verschwinden aber nicht vollständig.

4.3.3 Thiole der TAM und TNM Klasse

Die SAM des TNM1 Thiols wurden mittels ex – situ STM auf MICA Trägern untersucht. Besonderer Wert wurde hierbei auf die Überprüfung der, von J. Kohnert angefertigten⁹³⁹⁹, theoretischen Berechnungen zur Schichtstruktur gelegt.

Grundsätzlich können bei den TNM Thiolen zwei verschiedene Anordnungen für die aromatischen Kopfgruppen auftreten. Dies ist zum einen die parallele Anordnung der Kopfgruppen, hierbei kommt es nur zu einer minimalen sterischen Behinderung der einzelnen Gruppen, andererseits kommt es aber durch die räumliche Nähe der negativ polarisierten π – Elektronenwolken zu einer Abstoßung der Gruppen voneinander. Die andere mögliche Anordnung ist die „Herringbone“ – Struktur bei der die Kopfgruppen gegeneinander verdreht sind. Hierbei kommt es zwar zu einer größeren räumlichen Beanspruchung andererseits aber treten anziehende Wechselwirkungen zwischen den positiv polarisierten H – Atomen des einen Aromaten mit den negativ polarisierten π – Elektronenwolken des benachbarten Aromaten auf.

Die Frage welche der beiden Strukturen für das betrachtete System die günstigste energetische sind wurden von Kohnert⁹⁹ AM1 und molekulardynamische Berechnungen angefertigt welche im Fall des TNM1 auf eine Präferenzierung der Herringbone Anordnung hindeuteten.

Die mittels STM ermittelte Struktur und die berechnete Struktur sind in Abb. 4-75 einander gegenübergestellt, im STM Bild sind Linien zur einfacheren Erkennung der zugrunde liegenden Struktur eingezeichnet. Bei beiden Bildern ist zu erkennen, dass die Naphthalinringe in einem ungefähr 45° Winkel gegeneinander verkippt sind. Hierdurch entsteht das charakteristische Zick – Zack eines Fischgrätmusters nach dem die Herringbone Struktur benannt ist.

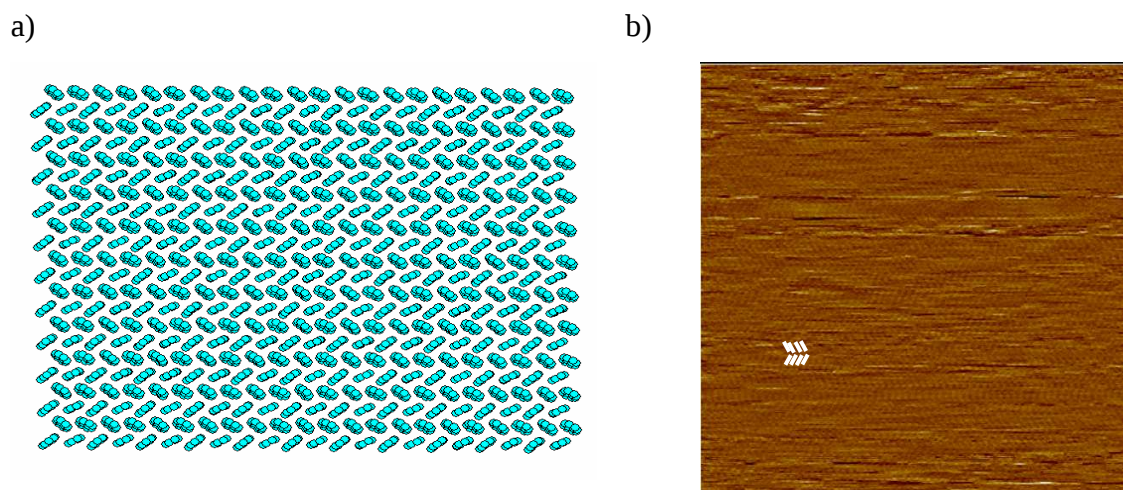


Abb. 4-75: a) Berechnete Anordnung der einzelnen Thiolmoleküle in der SAM bei Herringbone Konfiguration; b) STM Aufnahme einer TNM1 SAM, z-range = 2,0 nm. Die beiden Abbildungen sind nicht im gleichen Maßstab.

Die Ergebnisse der Berechnungen konnten somit durch die STM Messungen bestätigt werden.

4.3.4 Ferrocen terminierte Thiole

Die Ferrocen terminierten Thiole wurden mittels in – situ STM in 1 mM HClO_4 untersucht. Aufgrund des großen zeitlichen Aufwandes der STM Untersuchungen wurde basierend auf den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen einige Thiole für eine nähere Untersuchung mittels STM ausgewählt. Das Thiol A mit Biphenylkette wurde aufgrund der hohen Leitfähigkeit des konjugierten π - Systems in der Kette und der damit vermutlich einhergehenden guten Abbildbarkeit mittels STM ausgewählt. Das Thiol mit acht Kohlenstoffatomen in der Kette (Thiol C) wurde als Repräsentant der Alkanthiole ausgewählt, da dieses nach den XPS Untersuchungen als besser geeignet für die geplante Anwendung erscheint und das Disulfid H ebenfalls C_8 – Funktionen trägt.

Thiol mit Biphenylkette (Thiol A):

Bei STM Aufnahmen einer mit Thiol beschichteten Goldprobe im in – situ Verfahren fällt zunächst auf, dass die Aufnahmen im Vergleich zu unbeschichteten Goldproben einen verschwommenen und unscharfen Eindruck machen. Dies wird durch die Präsenz der Thiole auf der Goldoberfläche hervorgerufen, da die einzelnen Thiole in der SAM nicht starr eingebunden sondern immer noch beweglich sind ist die Monoschicht in Bewegung was zu einem

„Verschwimmen“ der Strukturen führt und den Eindruck einer unscharfen Abbildung macht. Die STM Aufnahme einer mit Thiol A beschichteten Probe ist in Abb. 4-76 gezeigt, deutlich

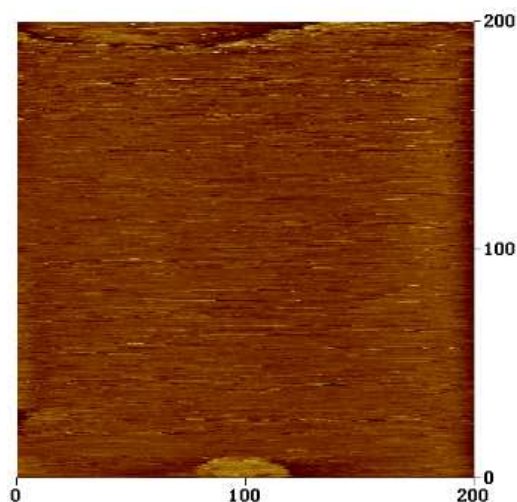


Abb. 4-76: STM Aufnahme einer mit Thiol A beschichteten Au(111) – Oberfläche, z-range = 5,0 nm

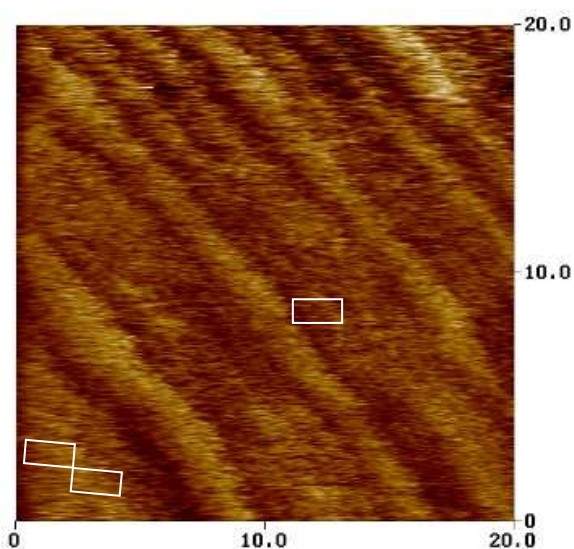


Abb. 4-77: Struktur von Thiol A auf Au(111)-Einkristall; z-range = 0,7 nm

ist die verschwommene Abbildung zu sehen unter der man aber noch die Struktur der Goldoberfläche erkennen kann. Ebenfalls erkennbar ist eine streifige Musterung der Oberfläche welche durch die Thiole hervorgerufen wird und auch von vielen anderen Thiolen bekannt ist ^{100, 101, 102, 103}. Führt man einen Zoom in die SAM durch so erkennt man ab einer Scangröße von etwa 100 nm einzelne Thiole in der SAM. Diese werden vom STM als punktförmige Objekte abgebildet, bestimmt man die Abstände der einzelnen Thiole voneinander so erhält man einen Abstand von etwa 1 nm x 0,9 nm was relativ genau den Abmessungen der $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur entspricht, eine Aufnahme mit eingezeichneter Einheitszelle ist in Abb. 4-77 gezeigt. Allerdings ist die Einnahme dieser recht offenen

ist die verschwommene Abbildung zu sehen unter der man aber noch die Struktur der Goldoberfläche erkennen kann. Ebenfalls erkennbar ist eine streifige Musterung der Oberfläche welche durch die Thiole hervorgerufen wird und auch von vielen anderen Thiolen bekannt ist ^{100, 101, 102, 103}. Führt man einen Zoom in die SAM durch so erkennt man ab einer Scangröße von etwa 100 nm einzelne Thiole in der SAM. Diese werden vom STM als

Struktur hauptsächlich von langkettigen und somit sterisch relativ anspruchsvollen Thiolen bekannt. Nimmt nun also auch das relativ kurze Thiol A diese Struktur ein deutet dies auf die einen hohen sterischen Anspruch hin, vermutlich wird dieser durch die Ferrocenkopfggruppe verursacht da die Biphenylkette selbst bisher nicht als Grund für die Einnahme der $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur beschrieben wurde.

Mit Thiol A SAMs wurden weiterhin auch Versuche angestellt, ob sich eine Strukturänderung der SAM durch eine Oxidation der Kopfgruppen mittels STM nachweisen lässt. Hierzu wurde das Potenzial der Probe entsprechend erhöht und wieder STM Aufnahmen der nun oxidierten Probe angefertigt. Es konnte aber keine Änderung der Struktur nachgewiesen werden. Wie aus den Untersuchungen von ¹⁰⁴ hervorgeht, ändert sich bei einer Oxidation der Ferrocengruppen lediglich der Bindungswinkel des mit der Kette verbundenen Cyclopentadienlyrings. Die hierdurch erfolgende Änderung an der Struktur ist so gering, dass sie nicht nachgewiesen werden konnte, die Struktur erscheint analog der in Abb. 4-77 gezeigten.

Thiol mit C₈-Alkankette (Thiol C):

Das STM Bild einer mit Thiol C beschichteten Au(111) - Probe ist in Abb. 4-78 gezeigt. Wie schon bei Thiol A ist auch hier ein Verschwimmen der Stufenkanten zu beobachten welches auf die Präsenz des Thiols auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Um nähere Details über die genaue Struktur der einzelnen Thiole in der SAM zu erhalten wurde der Scanbereich verkleinert um ein detaillierteres Bild zu erhalten. Ab einer Scangröße von etwa 100 nm kann man auch bei dieser SAM einzelne Thiole erkennen wie in Abb. 4-79a gezeigt. In Abb. 4-79b ist die Überstruktur des Thiols auf der Oberfläche zur besseren Übersicht eingezeichnet.

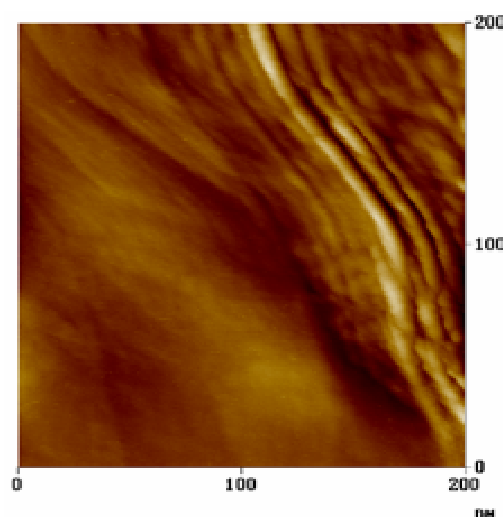


Abb. 4-78: Thiol C auf Au(111)-Einkristall; z-range = 5 nm

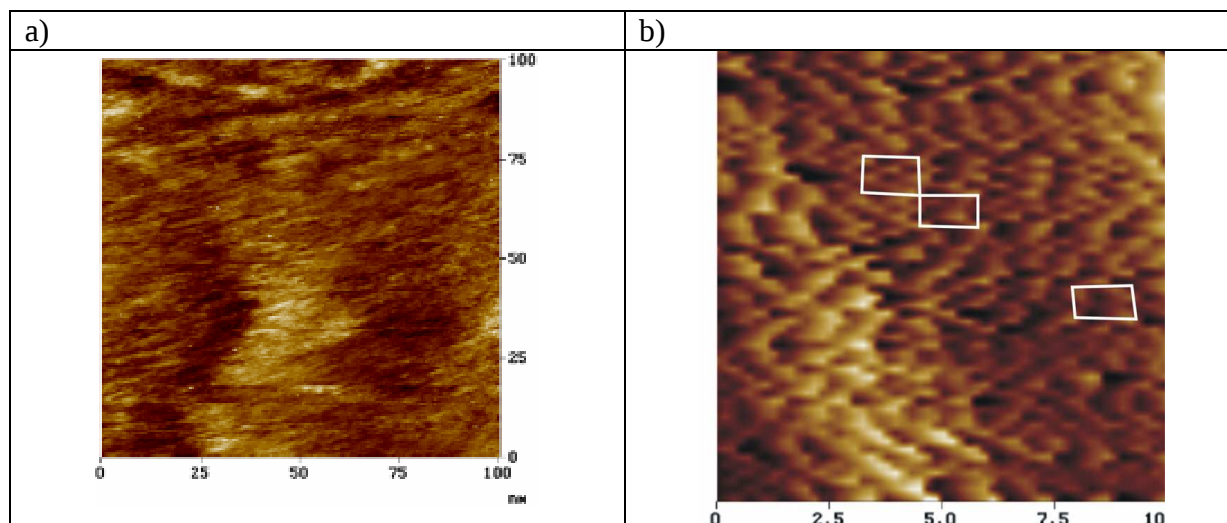


Abb. 4-79: a) STM Aufnahme einer mit Thiol C beschichteten Au(111) – Oberfläche, einzelne Thiole erkennbar, z-range = 5,0 nm; b) Thiol C auf Au(111) mit eingezeichneter Einheitszelle; z-range = 1,0 nm

Auch hier entsprechen die Parameter der gefundenen Überstruktur einer $2\sqrt{3} \cdot 3$ Struktur, also ebenfalls der für die Länge des Thiols an sich zu offenen Struktur. Da für Octanthiole bisher nur die $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ Struktur beschrieben wurde, ist wie bereits bei den Untersuchungen zu Thiol A vermutet, davon auszugehen, dass die Ferrocenkopfguppe durch ihren hohen sterischen Anspruch für die Einnahme der $2\sqrt{3} \cdot 3$ verantwortlich ist.

Erhöht man das Potenzial einer mit Thiol C beschichteten Probe bis über ein Potenzial von $E_{\text{ox}} = 1,0 \text{ V}$, so kommt es ausgehend von den Defektstellen der SAM zu einer Bildung von

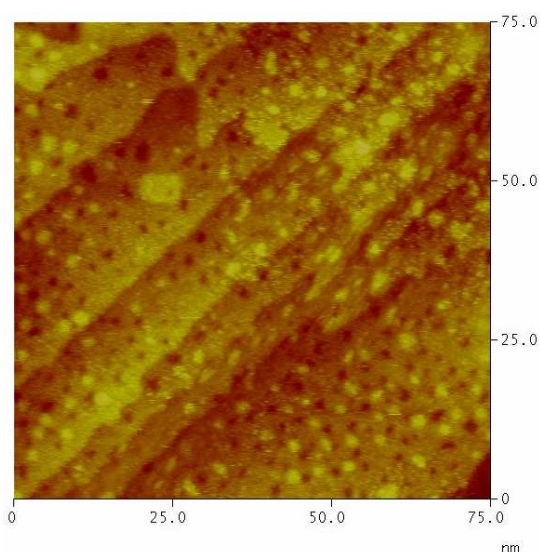


Abb. 4-80: STM Aufnahme einer mit Thiol C beschichteten Au(111) – Oberfläche nach Oxidation bei $E > 1,0 \text{ V}$, z-range = 1,0 nm

Au_2O_3 und einer Zerstörung der SAM. Betrachtet man eine so behandelte Probe erkennt man wieder eine scharfe Konturierung der Stufenkanten was mit einer Desorption der Thiolmoleküle von der Goldoberfläche interpretiert werden kann. Eine STM Aufnahme einer solchen Oberfläche ist in Abb. 4-80 gezeigt. Wie schon bei den Aufnahmen der reinen Goldproben gesehen, bildet sich auf der Oberfläche der Au(111) – Einkristalle eine Struktur von Löchern und Erhöhungen. Die Oberfläche der mit einer

Thiol SAM bedeckten Einkristalle wurde also ebenso wie die nicht mit Thiol bedeckten Kristalle oxidiert.

Hält man das Potenzial der Probe für einige Minuten unterhalb des Oxidationspotenzials des Goldes und beobachtet den Verlauf der Rückbildung der bei der Goldoxidation entstandenen Au – Inseln, so fällt auf, dass sich neue Strukturen auf der Oberfläche bilden. Diese neuen, länglichen Strukturen sind in Abb. 4-81 gezeigt, die Länge und der Durchmesser entsprechen denen eines Thiol C Moleküls. Offenbar readsorbieren also die bei der Oxidation der Goldoberfläche entfernten Thiole wieder an der Goldoberfläche, interessant ist hier auch die schon wieder erfolgende geordnete Strukturierung der frisch readsorbierten Thiolmoleküle. Die Thiole scheinen sich also noch in der „lying down“ Phase der SAM Bildung zu befinden. Würde die SAM aus einer Thiol Stammlösung gebildet wäre nach einigen Minuten aber schon eine vollständige Monoschicht gebildet worden, die beobachtete Verlangsamung der Schichtbildung ist vermutlich auf die extrem geringe Konzentration der Thiole zurückzuführen. Bei der Desorption wurden die auf der Oberfläche gebundenen Thiole in den Elektrolyten eingebracht und dort verteilt. Ausgehend von der dem Elektrolyten exponierten Oberfläche und der Oberflächenkonzentration der Thiole auf einer Au(111) Oberfläche befinden sich nur etwa 60 pmol des Thiols im Elektrolyten in der EC-STM Messzelle, dies entspricht einer Konzentration von etwa 60 nmol l^{-1} im Gegensatz zu 1 mmol l^{-1} bei den verwendeten Thiol Stammlösungen, also einer Verdünnung um etwa den Faktor $1,5 \cdot 10^5$. Aus dieser Betrachtung wird ersichtlich warum die Rückbildung der Schicht, unter den vorliegenden Bedingungen, nach einer oxidativen Desorption so langsam wie beobachtet abläuft.

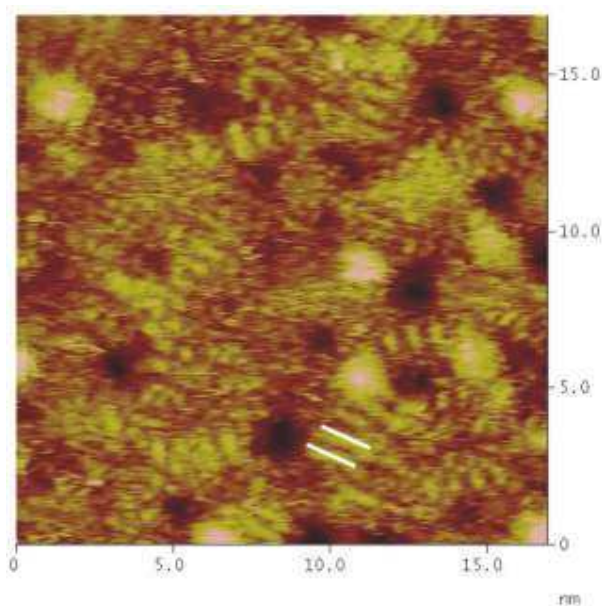


Abb. 4-81: Readsorbierte Thiole auf einer zuvor oxidierten Au(111) – Oberfläche, eine Thiole sind zur besseren Orientierung markiert, z-range = 1,0 nm

4.3.5 Perfluorierte Thiole und Mischschichten

Die SAMs des perfluorierten C₈ - Thiols F wurden ebenso wie zuvor die Monoschichten der Ferrocen terminierten Thiole mittels STM unter in – situ Bedingungen in 1 mM HClO₄ auf seine Schichtstruktur hin untersucht. Bei den Mischschichten aus perfluoriertem und Ferrocen thiol beziehungsweise der SAM des bifunktionellen Disulfides wurde insbesondere die Bildung von Domänen der unterschiedlichen Misch - SAMs untersucht.

C₈ – perfluoriertes Alkanthiol (Thiol F):

Auch bei den mit Thiol F beschichteten Au(111) – Goldoberflächen fällt zunächst das bei den anderen Thiol – SAMs beobachtete verschwimmen der Stufenkanten und Oberflächenstrukturen auf, wie in Abb. 4-82 deutlich zu sehen ist. Untersucht man die von Thiol F gebildete Überstruktur der SAM auf den Au(111) – Einkristallen näher, so stellt man fest, dass sich in diesem Fall eine andere Struktur bildet als bei den zuvor untersuchten Ferrocen terminierten Thiolen.

Die Abmessungen der in Abb. 4-83 zu sehenden Einheitszelle der Überstruktur mit

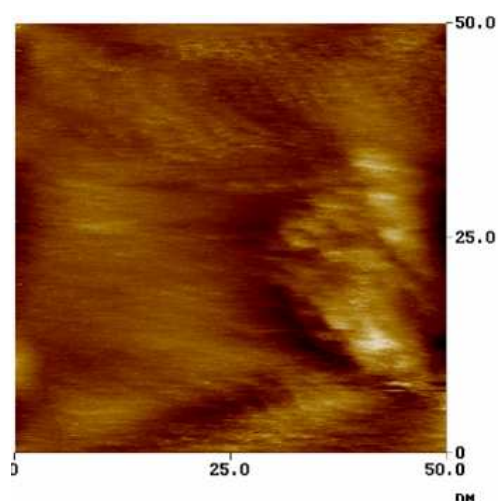


Abb. 4-82: STM Aufnahme einer mit Thiol F beschichteten Au(111) –Einkristalloberfläche, z-range = 1,0 nm, Au(111)-Einkristall

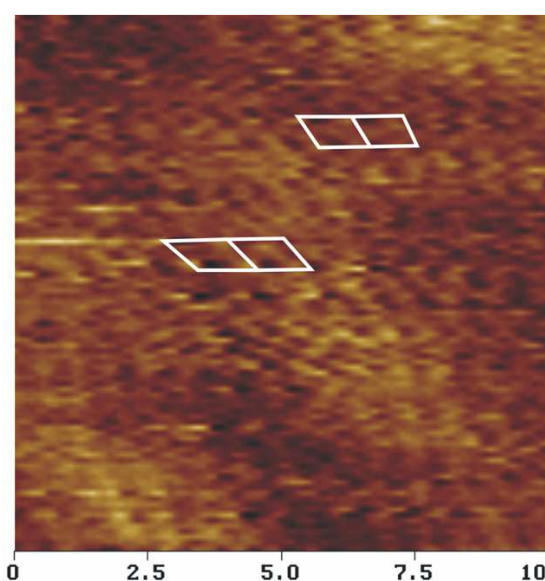


Abb. 4-83: STM Aufnahme der von Thiol F gebildeten Überstruktur auf Au(111), z-range = 0,7 nm, Au(111)-Einkristall

Abmessungen von ca. 0,5 nm * 0,5 nm entspricht in ihren Dimensionen der $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ Struktur. Das perfluorierte Thiol nimmt also im Gegensatz zu Thiol A und Thiol C die dichtere Packung auf der Oberfläche ein, wie dies von einem Thiol mit der gegebenen Kettenlänge nach der Literatur auch zu erwarten wäre. Im direkten Vergleich mit Thiol C ist demnach also sehr wahrscheinlich, dass die Ferrocenkopfgruppe einen entscheidenden Faktor in der Organisation der Thiole auf der Goldoberfläche spielt.

Mischschicht aus C₈ – Ferrocen-thiol und C₈ – perfluoriertem Thiol (Thiol C + Thiol F):

Bei der Betrachtung der Mischschichten aus den beiden korrespondierenden Thiolen sollte es aufgrund der bereits erhaltenen Ergebnisse für die reinen selbstorganisierten Monoschichten

der Thiole C und F nun möglich sein, die beiden Thiolspezies aufgrund der von ihnen eingenommenen Überstrukturen voneinander zu unterscheiden.

Die STM Aufnahme einer solchen gemischten Monoschicht der beiden Thiole zeigt zunächst das charakteristische Verschwimmen der Oberflächenstrukturen des unterliegenden Goldsubstrates. Auf dieser Aufnahme mit den gegebenen Parametern erscheint die Monoschicht selbst homogen zu sein, also keine erkennbare Domänenbildung aufzuweisen. Untersucht man kleinere Bildabschnitte aber genauer, so stellt man fest, dass sie doch unterschiedliche Strukturen erkennen lassen. In Abb. 4-84 sind die Grenzen einiger dieser Domänen eingezeichnet, man erkennt auf diesen Abbildungen die Thiole selbst wieder als punktförmig Objekte auf der Goldoberfläche. Bei näherem Hinsehen lässt sich ebenfalls eine sich unterscheidende Struktur der Thiole in den einzelnen Domänen erkennen. So weist die Domäne I in Abb. 4- eine unschärfere Struktur auf als die Domäne II. Vergleicht man diese Befunde mit den Ergebnissen der Untersuchungen an den reinen SAMs der beteiligten Thiole so spricht dies dafür, dass Domäne I aus dem Ferrocen-thiol und Domäne II aus dem perfluorierten Thiol gebildet ist. Eine Bestimmung der Parameter der von den Thiolen in den einzelnen SAMs gebildeten Einheitszellen bestätigt diese Vermutung. So ist in Domäne I die größere, den Ferrocen terminierten Thiolen zuzuordnende $2\sqrt{3} \cdot 3$ Struktur mit den Abmessungen 1 nm x 0,8 nm zu finden, in Domäne II dagegen die bisher nur bei der Untersuchung der reinen SAM des perfluorierten Thiols aufgetretene $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ Überstruktur mit den Gitterparametern 0,5 nm x 0,5 nm.

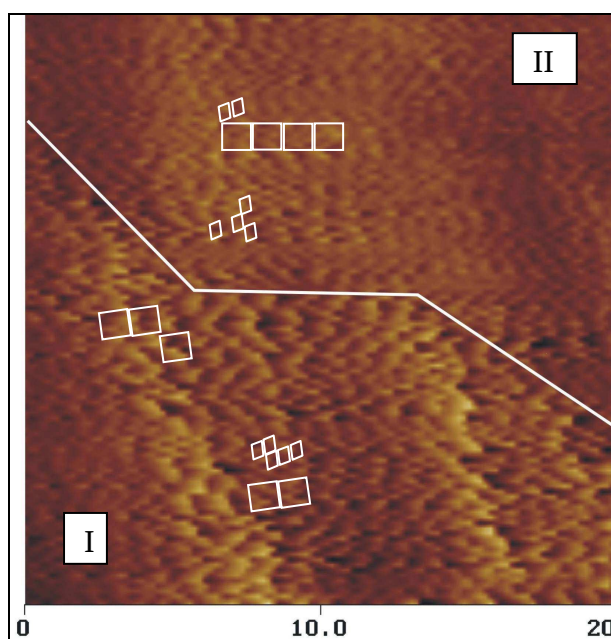


Abb. 4-84: Domänen der beiden verwendeten Thiole in der gemischten SAM, z-range = 0,8 nm, Au(111)-Einkristall

Die Domänen selbst sind relativ groß und weisen nur sehr wenige Einschlüsse des jeweils anderen Thiols auf, dies legt die Vermutung nahe, dass die Thiole eine Adsorption und SAM Bildung in der Umgebung ihrer eigenen Spezies bevorzugen. Also entweder nur bevorzugt an Stellen adsorbieren an denen sich bereits gleiche Thiolmoleküle befinden, oder aber sich während der mobilen Phase der Adsorption in einen solchen Bereich auf der Kristalloberfläche bewegen.

Gemischte SAM des Disulfides H:

Da die Möglichkeit der Domänenbildung für durch Mischung der einzelnen Thiolspezies erzeugten gemischten Monoschichten bereits zu Beginn der Untersuchungen in Betracht gezogen wurde, sollte durch das Disulfid H eine präferierte Adsorption in gleichem Milieu ausgeschlossen werden. Durch die Struktur des Disulfides ist nur eine alternierende Adsorption der einzelnen funktionellen Gruppen möglich. Lediglich in der Zeit zwischen der Spaltung der Schwefel – Schwefel – Bindung und der Bildung einer Gold – Schwefel – Bindung wäre es den einzelnen funktionellen Gruppen möglich sich frei zu bewegen. Da die Spaltung des Schwefel – Schwefel – Bindung aber in unmittelbarer Nähe der Goldoberfläche erfolgt wäre demnach eine frei Bewegung nur während der mobilen Phase, also nur eines zeitlich sehr begrenzten Zeitraumes, möglich.

Die Aufnahme einer, von Disulfid H gebildeten, gemischten selbstorganisierten Monoschicht zeigt wie schon die anderen SAMs zuvor die unscharfe Abbildung der Oberflächenstruktur, was auf die Präsenz der Thiole auf der Oberfläche hindeutet. Auch hier zeigt sich die Monoschicht unter den gegebenen Bedingungen, also eines relativ großen Scanbereiches, homogen. Führt man nun Untersuchungen in kleineren Bereichen der Probe durch, was eine höhere Auflösung ermöglicht so kann man auch bei diesem System die einzelnen Thiole abbilden und Aussagen über die gebildete Adsorptionsstruktur sowie eine Domänenbildung treffen.

Wie schon bei der Mischschicht aus den beiden Thiolen C und F, so ist auch bei der durch das Disulfid H gebildeten SAM eine Bildung von Domänen zu beobachten, wie in Abb. 4-85 gezeigt ist. Auch hier unterscheiden sich die beiden Domänenarten schon rein optisch voneinander. Domänen des Typs I zeigen auch hier eine unschärfere Abbildung wie bei den SAMs der reinen Ferrocen terminierten SAMs beobachtet, die Bestimmung der Parameter der

Einheitszelle in diesen Domänen liefert auch hier die typisch primitiv rechteckige Zelle der $2\sqrt{3} \cdot 3$ Struktur mit den Gitterparametern 1,0 nm x 0,8 nm. In den Domänen des Typs II hingegen sind die einzelnen Thiole wesentlich deutlicher von einander unterscheidbar und die gefundene Einheitszelle entspricht in ihrer Struktur einer hexagonalen Zelle mit den Gitterparametern 0,5 nm x 0,5 nm, wie sie für die $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ Überstruktur typisch ist. Somit kann auch hier davon ausgegangen werden, dass in Domänen des Typs I die Ferrocen-terminierten Thiole und in Domänen des Typs II die perfluorierten Thiole vorliegen.

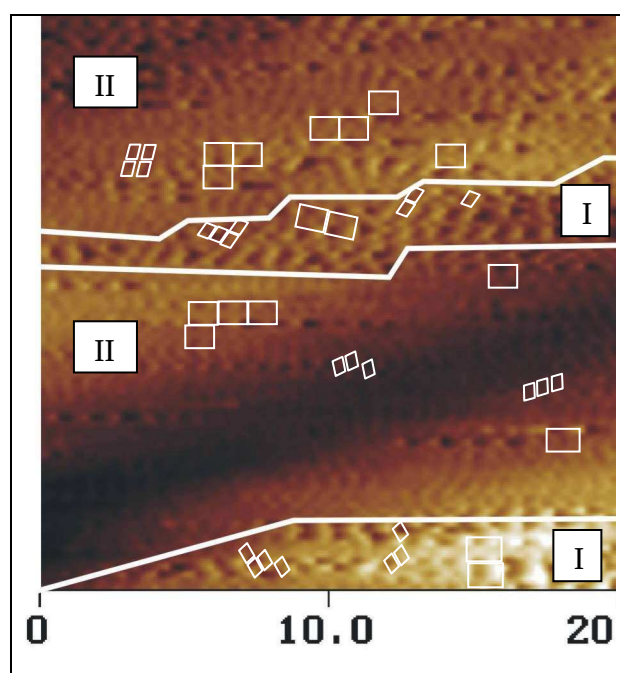


Abb. 4-85: Domänen der beiden funktionellen Gruppen in der gemischten SAM; Einheitszellen der Thiole in den Domänen sind eingezeichnet. Domänen I mit fluoriertem Thiol, Domänen vom Typ 2 mit Ferrocen-terminiertem Thiol. Z-range = 0,8 nm, Au(111)-Einkristall

Im Gegensatz zu den durch die Mischung der beiden Thiolstammlösungen erzeugten SAMs zeigt sich aber bei den durch das Disulfid H gebildeten Monoschichten eine wesentlich unterschiedliche Strukturierung der Oberfläche. So sind die Domänen im Fall des Disulfids kleiner als die der, durch Mischung der Thiole erzeugten, gemischten SAM. Weiterhin weisen die gemischten SAMs des Disulfids auch eine größere Zahl von Einmischungen der jeweils anderen Thiolspezies in den Domänen auf.

Diese Ergebnisse deuten lassen daher den Schluss zu, dass die einzelnen Thiole bzw. funktionelle Gruppen auch im Fall des Disulfids bestrebt sind, sich hauptsächlich in Bereichen der eigenen Spezies abzuscheiden. Da die beiden Spezies aber durch ihre Kombination im Disulfid aber zwangsläufig nebeneinander auf der Oberfläche adsorbieren bleibt ihnen nur wenig Zeit sich während der mobilen Phase der Adsorption aus diesem

Mischbereich in eine für sie günstigere Zone zu bewegen. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass die auswandernden Thiole von einer Barriere anderer Moleküle aufgehalten (getrapped) werden und in der Fremddomäne die feste Bindung mit dem Gold eingehen und so ihre Bewegungsfähigkeit auf der Oberfläche weitgehend verlieren.

4.3.6 Zusammenfassung des Kapitels 4.3

Mittels STM konnten die Strukturen der einzelnen untersuchten Thiole auf den Au(111) Oberflächen untersucht und die von den Thiolen gebildeten Überstrukturen und Domänen untersucht werden. Bei TNM1 war es darüber hinaus möglich die Ergebnisse theoretischer Berechnungen mittels der STM Untersuchungen zu stützen. Versuche eine Änderung der Oberflächenstruktur durch die Oxidation und Reduktion der Ferrocenkopfguppen zu bestimmen blieben dagegen erfolglos. Die Untersuchungen an den reinen Monoschichten der Ferrocen terminierten Thiole sowie der beiden gemischten SAMs lieferten einige interessante und unerwartete Ergebnisse.

Zum einen ist dies der nicht erwartete Übergang der Ferrocen terminierten Spezies in die, für Thiole dieser Kettenlänge an sich räumlich zu offene, $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur. Wie in Kapitel 2.2.3 diskutiert ist dieser Übergang bisher nur für Thiole mit einer Kettenlänge ab 18 Kohlenstoffatomen beschrieben. Zwar verlängert die Ferrocenkopfguppe das Molekül nochmals, jedoch nicht um mehr als den Faktor zwei wie dies bei den Biphenylketten und der Octankette nötig wäre. Die Untersuchungen am perfluorierten Octanthiol (Thiol F) zeigten dann auch, dass dieses Thiol erwartungsgemäß eine Monoschicht mit hexagonaler $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ Überstruktur bildet. Während man beim Thiol mit Biphenylkette (Thiol A) die Einnahme der ungünstigeren $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur noch mit dem erhöhten sterischen Anspruch und Steifheit der Kette erklären könnte, so fällt dieser Ansatz im direkten Vergleich zwischen Ferrocen terminiertem (Thiol C) und dem Disulfid (Thiol H) aus. Der Grund für die Einnahme der räumlich anspruchsvolleren $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur muss folglich in der Präsenz der Ferrocenkopfguppe gesehen werden. Offensichtlich ist dieser Komplex räumlich so anspruchsvoll, dass er auch die kurzkettigen Thiole in die offenere Struktur zwingt.

Die andere interessante Erkenntnis ist die Bildung der Domänenstruktur der Thiole auf der Au(111) Oberfläche. So zeigen die beiden untersuchten gemischten SAMs grundsätzlich die

Tendenz die beiden unterschiedlichen Thiolpezies nicht im gleichen Bereich auf der Oberfläche zu adsorbieren. Besonders deutlich wird dieses Verhalten bei der aus den individuellen Thiolen erzeugten gemischten SAM, hier wurden große Domänen mit nur sehr wenigen Einschlüssen des fremden Thiols gefunden. Bei den gemischten SAMs, die durch das Disulfid H gebildet wurden zeigen sich dagegen kleinere Domänen mit relativ vielen Einschlüssen des jeweils anderen Thiolsorte. Dieses Verhalten wirft dabei grundsätzlich zwei Fragen auf:

1) Warum mischen sich die Thiolpezies nicht?

Obwohl die beiden Spezies, also perfluoriertes und Ferrocen terminiertes Thiol beide in Hinblick auf die Kettenlänge und deren sterischen Anspruch sehr ähnlich sind, kommt es zu keiner Durchmischung der beiden Spezies in der SAM. Eine Bildung von gemischten Domänen könnte für das System auch von Vorteil sein, da die kleineren perfluorierten Thiole die Ferrocenkopfguppen auf Abstand halten und die Freibereiche, welche durch die offene $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur gebildet wurden besetzen könnten. Da die beiden Spezies unpolare Ketten besitzen ist ein Mischproblem aufgrund dessen eher unwahrscheinlich. Vermutlich ist der Grund in der von den beiden Spezies gebildeten Überstruktur auf der Goldoberfläche zu sehen. Die beiden Spezies nehmen jeweils unterschiedlich Gitter auf der Oberfläche ein, so dass es energetisch ungünstig ist viele Grenzflächen zwischen diese beiden Strukturen auf der Oberfläche vorliegen zu haben. Die Bildung möglichst großer Domänen ist hier eine Möglichkeit die Oberflächenenergie zu minimieren.

2) Wieso unterscheiden sich die Domänen der Thiol C + F Mischung von den Domänen des Disulfids H?

Wie bereits erwähnt ist der Grund hierfür vermutlich in der verringerten Mobilität der einzelnen Funktionen bei der SAM Bildung mittels des Disulfides verantwortlich. Während die adsorbierenden Thiole aus der Mischung der individuellen Thiole vermutlich eine Adsorption im Bereich des Fremdthiols vermeiden können und bevorzugt in freien Bereichen der Oberfläche oder an Domänen der eigenen Art adsorbieren, so fällt diese Möglichkeit im Fall des Disulfides aus. Beide Funktionen können nur gemeinsam adsorbiert werden und sich erst nach Spaltung der Schwefel – Schwefel – Bindung voneinander

entfernen. Zum Zeitpunkt der Bildung der Schwefel – Gold – Bindung wird das Molekül aber fest auf der Oberfläche gebunden und wird quasi immobil. Die einzige Möglichkeit einer Trennung der Spezies ist also nur während der mobilen Phase möglich, diese ist allerdings nur sehr kurz. Somit bilden sich kleinere Domänen und die Möglichkeit, dass fremde Thiole in einer Domäne getrapped werden ist wesentlich höher als bei der gemischten SAM aus den individuellen Thiolen.

Ein weiteres Interessantes Ergebnis ist die Beobachtung der Readsorption der Thiole nach zuvor erfolgter Zerstörung der SAM durch Oxidation der Goldoberfläche. Die Befunde ähneln den Ergebnissen von Xu et al.²⁰, wenn auch eine genauere Untersuchung unter den gegebenen zeitlichen Umständen nicht möglich war.

5 Abschließende Interpretation und Diskussion

5.1 *Molekülstruktur und elektronische Leitfähigkeit*

5.1.1 Einfluss der Kette

Betrachtet man die Ergebnisse der elektrochemischen, der röntgenspektroskopischen und auch der rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen so wird klar, dass die Kette des Thiols einen wichtigen Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit des einzelnen Thiolmoleküls wie auch der von ihm gebildeten SAM hat. Kurz gefasst lässt sich das Ergebnis auf die Aussage „Je vollständiger die Kette des Thiols von der Grenzfläche Gold / Thiol bis zur Phasengrenze Thiol / Elektrolyt bzw. Redoxsystem konjugiert ist, je kürzer also die zu überwindenden Tunneldistanzen sind, desto höher ist die Leitfähigkeit des Systems.“, zusammenfassen.

Besonders gut lässt sich dies am Beispiel der TAM und TNM Thiole beobachten, hier steigt mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen in der Kette auch die Leitfähigkeit des Gesamtsystems an und nähert sich dem Verhalten einer unbedeckten Goldprobe, also dem eines elektrischen Leiters, an. Auch bei den Ferrocen terminierten Thiolen kann man den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit der SAM und Kettenstruktur der Thiole beobachten. So findet man bei den Biphenylkettenthiole A und B eine gute elektronische Leitfähigkeit des Systems, bedingt durch das konjugierte π – Elektronensystems der aromatischen Kette, vor. Dies äußert sich dann in den elektrochemischen Untersuchungen durch niedrigere Oxidations- und Reduktionspotenziale der intramolekularen Redoxgruppe, in schnellen Reaktionsabläufen und hohen Umsätzen wie mittels XPS gezeigt werden konnte. Bei den C_8 – und C_{12} – Alkankettenthiole C, D und E findet man dagegen eine, relativ zu den Biphenylthiole, abnehmende Leitfähigkeit in der SAM. Offensichtlich wird dies in über das Octanthiol zum Dodecanthiol hin steigenden Oxidations- und Reduktionspotenzialen in den elektrochemischen Untersuchungen. Durch die röntgenspektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass analog zum steigenden Oxidation- bzw. Reduktionspotenzial auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Systems abnimmt und die Umsätze sinken.

Auf der anderen Seite bringt eine hoch konjugierte Kette aber auch Probleme mit sich. Bei den TAM und TNM Thiolen äußert sich dies zum einen in einer prinzipiellen Instabilität der

Thiole an sich. So sind die Thiole mit drei konjugierten Doppelbindungen (TAM3 und TNM3) bereits relativ empfindlich gegenüber einer oxidativen Zerstörung der Kette. Thiole mit vier (TAM4 und TNM4) und mehr konjugierten Doppelbindungen sind zwar synthetisiert worden, aber so anfällig gegenüber einer Oxidation, dass sie nur unter inerten Bedingungen gehandhabt werden können und somit praktisch kaum handhabbar sind. Diese Probleme sind auch von anderen hoch konjugierten organischen Systemen wie Carotinoiden oder auch leitfähigen Polymeren bekannt, wo sie aber durch Beimischung von Antioxidantien in die Polymermatrix oder den Einschluss der Wirk- bzw. Farbstoffe in inerte Verbindungen unterbunden oder zumindest stark verlangsamt werden können. Im Fall von selbstorganisierten Monoschichten ist dies aber nicht möglich ohne die SAM zu schädigen, was den Sinn einer solchen SAM aber konterkarieren würde. Einzige Möglichkeit wäre hier der Einsatz von radikaleinfangenden Thiolen, die die Radikale ohne Zerstörung der SAM und der radikalfangenden Thiole deaktivieren. Solche Thiole stehen aber (noch) nicht zur Verfügung.

An einem weiteren Problem der hoch konjugierten Systeme würde aber auch eine wie auch immer geartete Stabilisierung dieser Systeme nichts ändern, nämlich die Zunehmende Versteifung der einzelnen Thiole durch die Verringerung der Rotationsfreiheitsgrade im Molekül durch die Erhöhung der Anzahl der π - Bindungen. Diese Versteifung führt zu einer Abnahme der Schutzwirkung der SAM, Angriffe auf das Substrat werden also einfacher möglich als bei niedrig konjugierten Systemen. Dies äußert sich in früher und intensiver einsetzenden Elektrodenreaktion, die bei den elektrochemischen Untersuchungen beobachtet wurden. Ursache hierfür ist das mit steigender Doppelbindungszahl zunehmende Unvermögen der Thiole sich ineinander zu verdrillen und somit ihre optimal schützende Struktur auf der Oberfläche anzunehmen. Der Extremfall einer solchen Versteifung ist in aromatischen Ketten zu sehen, die zwar hoch konjugiert und sehr beständig gegen eine oxidative Zerstörung des Moleküls durch Radikalangriffe sind, andererseits aber große Probleme haben eine hochgeordnete Struktur zu erzeugen. Ausgeglichen werden kann dieses Problem durch die attraktive Wechselwirkung zwischen den negativ polarisierten Elektronenwolken der Aromaten und der positiv polarisierten Wasserstoffatome der Nachbararomaten, wie für den Fall des TNM1 Moleküls berechnet und auch gezeigt werden konnte. Ein Ausweichen auf sehr kurzkettinge Thiole ist ebenfalls problematisch, da diese zwar nur eine kurze Tunneldistanz aufweisen andererseits die Substratoberfläche aber nur sehr schlecht schützen. Grund ist hier die von den Thiolen eingenommene Überstruktur, welche relativ viel Platz für

ein einzelnes Thiol auf der Oberfläche lässt, so dass ein kurzketziges Thiol diese nicht hinreichend bedecken kann. Für sehr langkettige Thiole mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen in der Kette gilt prinzipiell das Gegenteil. Diese leiten sehr schlecht und sind somit Anwendungen, bei denen eine hohe Leitfähigkeit der SAM erforderlich ist wenig geeignet. Wollte man sie leitfähig machen wäre eine hohe Zahl von konjugierten Doppelbindungen notwendig, was das System aber sehr anfällig gegenüber Radikalangriffen macht. Die Schutzwirkung der SAM für das Substrat nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu, wenn auch bei einer Kettenlänge von mehr als 17 Kohlenstoffatomen der bereits erwähnte Übergang von der $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ Struktur in die noch offenere $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur stattfindet.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass man abhängig vom geplanten Einsatzzweck einer SAM die zu verwendende Thiolspezies auswählen muss. Als Kriterien sind hier die gewünschte Leitfähigkeit, die Stabilität und die gewünschte Schutzwirkung – bezogen auf das Substrat – der SAM ausschlaggebend. Da sich diese Faktoren mehr oder minder gegenläufig zu einander verhalten muss nach einem Kompromiss gesucht werden, der die Anforderungen am Besten erfüllt. Im Fall der vorliegenden Thiole für die mikrofluidische Pumpe ist dies meiner Meinung nach für das Octanthiol gegeben, da dies noch relativ gut leitet, die Goldoberfläche gut schützt und durch das perfluorierte Octanthiol eine interessante weitere Möglichkeit zur Oberflächenmodifikation und Systemoptimierung bietet. Das Dodecanferrocenanthiol bietet diese Möglichkeit zwar auch und schützt die Oberfläche durch die größere Kettenlänge besser, leitet aber so schlecht, dass ein Einsatz in einem technischen Gerät ausscheidet. Das Biphenylthiol weist dagegen eine optimale Leitfähigkeit und Reaktivität auf, die Oberfläche kann aber nicht durch die Beimischung des perfluorierten Thiols optimiert werden und weist zu geringe Kontaktwinkeländerungen auf.

5.1.2 Einfluss der Kopfgruppe

Die Kopfgruppe hat im Gegensatz zur Kette eines Thiols nur einen geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Systems. Ein Vergleich der TAM mit den TNM Thiolen zeigt, dass es zwar einen Unterschied im Verhalten der Monoschichten in Bezug auf das externe Redoxsystem gibt und die TAM Thiole unabhängig von der Anzahl der Doppelbindungen in der Kette einen größeren Stoffumsatz ermöglichen, also offenbar besser leitfähig sind als die korrespondierenden TNM Thiole. Bei den Ferrocen terminierten Thiolen ist dagegen kein

Unterschied zwischen den beiden verfügbaren Kopfgruppen erkennbar. So verhalten sich das Thiol mit der unmodifizierten Kopfgruppe (Thiol A) und das Thiol mit der modifizierten Kopfgruppe (Thiol B) sowohl in den elektrochemischen als auch in den röntgenspektroskopischen Untersuchungen identisch.

Einen wesentlichen Einfluss kann die Kopfgruppe aber auf die von den Thiolen eingenommene Überstruktur auf der Oberfläche haben. Wie die STM Untersuchungen gezeigt haben, nehmen die Ferrocen terminierten Thiole aufgrund ihrer großen Kopfgruppe die $2\sqrt{3} \cdot 3$ Überstruktur ein, obwohl ihnen mit ihrer eher kurzen Kettenlänge die Einnahme der wesentlich dichter gepackten $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ möglich sein sollte. Andererseits kann man bei den TAM und TNM Thiolen beobachten, dass die größere Antrachinongruppe die Goldoberfläche offenbar besser schützt als die Naphtalingruppe, was sich in den geringeren geflossenen Ladungsmengen im Fall der TAM Thiole in Redoxsystem freiem Elektrolyten zeigt. Die Untersuchungen der TNM Thiole zeigten auch, dass diese die berechnete Struktur einnehmen, welcher die Annahme der $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ Überstruktur zu Grunde lag, also auch die Thiole diese Überstruktur einnehmen. Ähnlich wie bei der Kettenlänge scheint es also auch bei den Kopfgruppen einen Schwellenwert zu geben bei dessen Erreichung ein Übergang von der $\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}$ in die $2\sqrt{3} \cdot 3$ Struktur stattfindet. Zu diesem Thema sind allerdings keine systematischen Untersuchungen bekannt, und die lediglich fünf vorhandenen, voneinander stark unterschiedlichen Kopfgruppen lassen hierzu auch keine genaueren Aussagen zu.

5.2 **Gemischte SAMs**

Wie sowohl durch die elektrochemischen als auch die XPS Untersuchungen gezeigt werden konnte, hat die Mischung der beiden korrespondierenden Thiolspezies keinen Einfluss auf das Verhalten der einzelnen Spezies. So kommt es bei den Ferrocen-thiolen weder zu einer Verschiebung der Oxidations- bzw. Reduktionspotenziale, noch unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der reinen und der gemischten SAMs voneinander, wie durch die XPS Untersuchungen gezeigt wurde.

Grund hierfür könnte natürlich auch sein, dass sich die unterschiedlichen Thiole in den erzeugten gemischten SAMs nicht mischen und es daher auch nicht zu Veränderungen im

Verhalten der einzelnen Spezies kommt. Wie durch die STM Untersuchungen gezeigt wurde, scheiden sich die Thiole bevorzugt in Domänen, welche nur aus jeweils einem der beiden verwendeten Thiole bestehen, ab. Wie bereits in Kapitel 4 diskutiert ist die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten in den unterschiedlichen Parametern der von den perfluorierten und Ferrocen terminierten Thiolen bevorzugten Überstrukturen zu sehen. Bei einer Mischung der beiden Spezies würde es für beide Thiole nicht möglich sein die jeweils optimale Struktur einzunehmen was als Konsequenz zu einer Erhöhung der Energie des Gesamtsystems führen würde. Allerdings weisen die gemischten Monoschichten der durch das Dithiol und durch eine Mischung der Stammlösungen erzeugten gemischten SAMs Unterschiede auf. Die aus den beiden Stammlösungen reiner Thiole erzeugten SAMs zeigen größere Domänen und auch weniger Fremdthiole in den Domänen. Der Grund hierfür ist vermutlich in einem unterschiedlichen Adsorptions- und Organisationsmechanismus der beiden gemischten Monoschichten zu sehen. Im Folgenden sollen daher hierfür Modelle vorgestellt werden, welche auf den STM Befunden und den Theorien von Xu²⁰ basieren.

Modell der SAM Bildung aus einer Mischung der beiden Thiolspezies:

Bei den aus einer Mischung der Lösung zweier verschiedener Thiole erzeugten gemischten Monoschichten kommt es gemäß des Schichtbildungsmodells von Xu in der ersten Phase zunächst zu einer zufälligen Adsorption der beiden Thiolspezies auf der Goldoberfläche (lying-down-Phase). Bei der nachfolgenden Aufrichtung der Thiole, verbunden mit der Einnahme der entsprechenden Überstrukturen (standing-up-Phase), kommt es dann aufgrund der unterschiedlichen Zellenparameter der beiden Thiole zu einer Entmischung der beiden Spezies und der Bildung der ersten Domänen. Weitere Thiolmoleküle, die sich nachfolgend auf den durch die Aufrichtung der Moleküle wieder frei gewordenen Adsorptionsplätzen abscheiden, werden bevorzugt in Domänen ihrer eigenen Spezies adsorbieren oder sich auf der Oberfläche in deren Richtung, weg von den ungünstigen Bedingungen der Fremdthiol-domänen, bewegen.

SAM Bildung mittels des Disulfids:

Bei Verwendung des Disulfides kommt es anfänglich zu einer Adsorption der Disulfid-Moleküle auf der Goldoberfläche. Im Zuge der Ausbildung einer festen Bindung zwischen Gold und Schwefel in der „standing-up“ Phase wird die S-S Bindung des Disulfides gelöst. Bis zu diesem Zeitpunkt ist nur eine alternierende -A-B-A-B-A-B- oder eine -B-A-A-B-B-A-A-B- Anordnung auf der Oberfläche möglich, da die beiden Äste des Moleküls sich nicht

voneinander wegbewegen konnten. Nach Auflösung der Bindung zwischen den beiden Schwefel-Atomen können die individuellen Äste des Disulfides nun auf der Oberfläche diffundieren. Die Diffusion wird aber dadurch behindert, dass die Oberfläche bereits zu annähernd 100% belegt ist und die Einzelthiole nur dann diffundieren können, wenn ein entsprechender Platz, zum Beispiel durch Desorption eines anderen Thiolmoleküls frei wird. Ebenfalls möglich ist eine Desorption von Thiolen, die dann Bereiche eines energetisch günstigeren Regimes wieder re-adsorbieren. Da diese Vorgänge aber im Vergleich zum oben diskutierten Modell einer freien Adsorption zu Beginn der Schichtbildung deutlich langsamer, da gehemmt sind, bilden sich in einem vergleichbaren Zeitraum nur kleinere und weniger organisierte Domänen auf der Oberfläche aus.

6 Anhang

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit waren grundlegende Untersuchungen zur Machbarkeit eines auf Änderung der Oberflächeneigenschaften basierenden Transportsystems für kleine Volumina. Es konnte gezeigt werden, dass sich ein solches System auf Basis von Thiolen mit einer internen Redox-Gruppe erreichen lässt. Die Oberflächeneigenschaften können durch Aufprägung eines entsprechenden Potentials geändert werden und ermöglichen es einen Tropfen auf der Oberfläche zu bewegen.

Im Zuge der Arbeit konnten Erkenntnisse zur Verbesserung des verwendeten Systems gewonnen werden. Weiterhin konnten grundlegende Konzepte über die elektrische Leitung innerhalb der Moleküle bestätigt werden. So wurde gezeigt, dass ein möglichst vollständig, von einem Ende bis zum anderen Ende des Molekül reichendes, konjugiertes π -Elektronensystem einen positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit hat. Einen weiteren entscheidenden Einfluss auf die Leitfähigkeit des Moleküls hat die Länge der Kette. Da bei einem nicht-konjugierten konjugiertes π -Elektronensystem die Leitfähigkeit mit steigender Kettenlänge deutlich abnimmt, andererseits auch die Oxidationsempfindlichkeit der Kette mit steigender Anzahl von konjugiertes π -Bindungen deutlich zunimmt, erscheint es ratsam, eine möglichst kurze Kette mit konjugiertem π -Elektronensystem zu verwenden. Bei der Untersuchung der Kopfgruppe auf die Leitfähigkeit des Systems konnte kein Einfluss auf die Fähigkeit des Systems nachgewiesen werden.

Als negativ erwies sich, dass das Redox-System Ferrocen unter den gegebenen Bedingungen dazu neigt, zu zerfallen bzw. nach erfolgter Oxidation nicht mehr komplett in den reduzierten Zustand zurück zu kehren. Hierdurch degeneriert die Fähigkeit der Schicht zum Transport, da die Änderung des Kontaktwinkels mit jedem Zyklus (Oxidation + Reduktion) abnimmt. Für weitere Arbeiten auf diesem Gebiet erscheint es also ratsam, der Entwicklung einer stabilen Kopfgruppe besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wie bereits erwähnt hat die Kopfgruppe an sich keinen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit des Systems, somit stehen für neue Entwicklungen mehr Freiheitsgrade offen.

Die Untersuchungen mit perfluorierten Thiolen als „Verdüner“ für die Monoschicht zeigten, dass diese einen positiven Einfluss auf die Änderung der Kontaktwinkel hatten, auch wenn die beiden Arten von Thiolen eher in unterschiedlichen Domänen als in einer echten

Mischung existieren. Hier sind für die Zukunft noch Möglichkeiten zur Optimierung zu sehen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Funktionalität des Konzepts belegt werden konnte. Für neue Entwicklungen ist die Verwendung von kurzkettigen Thiolen ratsam, Fokus sollte aber auf die Entwicklung einer stabilen Kopfgruppe gelegt werden, um eine hinreichende Langzeitstabilität des Systems zu gewährleisten. Weiterhin erscheint die Verwendung von gemischten Thiolschichten sinnvoll, da dies den Einsatz der Redox-aktiven Spezies reduziert, die grundlegende Bedeckung der Oberfläche verringert und somit einer Schädigung über Fehlstellen entgegenwirkt und einen positiven Einfluss auf die Änderung der Kontaktwinkel hat.

Summary

Aim of this work was a principal investigation of the feasibility of a transport system for small volumina based on the change of surface properties. It was shown that this goal can be achieved by the use of a system based on thiols with an intramolecular redox-system. In such a systems surface properties can be changed by alternating the electrochemical potential of the surface and thus droplets may be moved on the surface.

The work also yielded information about how to optimise the investigated system. Furthermore existing models about the intramolecular electron-conductivity could be verified. It was shown that a complete π -electron system, reaching from one end of the molecule to the other end, has a positive effect on the conductivity within the molecule. Another significant factor for conductivity is the length of the molecule's chain. As the conductivity of a molecule largely decreases with the length of an unconjugated π -system in the chain and the sensibility for an oxidative destruction of a molecule increases with the length of a conjugated π -system, the use of short molecule with a conjugated π -system is desirable. The investigation of the influence of different head-groups on the molecular conductivity showed no significant influence of the head-group for the system's ability.

A negative effect for the targeted use of such a system was the tendency of oxidative degeneration of the ferrocene system which caused a decrease in the amount of active thiols after each oxidation / reduction cycle of the surface. This also results in a decrease of the system's ability to transport droplet, as the change in surface energy decreases with each cycle. A primary goal of future studies should be in the development of a stable head-group. As mentioned before there is no major influence of the head-group on the system and conductivity which allows a variable construction of head-groups.

Investigations on the influence of fluorated thiols as "dilutor" for the thiol monolayer showed a positive effect on the change of the contact angle. However both thiol species rather tend to exist in separate domains than in a true mixed layer. Future investigation of this phenomenon may lead to additional ways to optimise the system.

It can be concluded that the concept was proven. For future development the use of thiols with short chains seems to be advisable, focus of future work should be on the development of a stable head-group which allows long term use of the system. Furthermore the use of mixed thiol layers is desirable as these layers allow the reduction of the amount of redox-active species on the surface and increase the covering of the surface which helps to minimize the effect of surface defects. Mixed layers also increase the change in surface energy and thus

lead to more different contact angles which results in a faster and more reliant transport of droplets.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder ähnlichen Form bisher noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, 19.02.2007

Norman Krings

6.2 Literaturverzeichnis

- ¹ W. C. Bigelkow, D. L. Pickett, W. A. Zisman., *J. Colloid Interface Sci.*, **1**, [1946], 513
- ² E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **4**, [1949], 571
- ³ F. Schulman, W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, [1952], 465
- ⁴ R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, [1983], 4481
- ⁵ R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, [1987], 2358
- ⁶ E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, [1989], 321
- ⁷ P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, [1992], 1990
- ⁸ P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, [1991], 7152
- ⁹ P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, [1992], 9022
- ¹⁰ A. Ulman, *J. Mater. Educ.*, **11**, [1989], 205
- ¹¹ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films- From Langmuir Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press Inc., Boston, [1991]
- ¹² A. Ulman, *Self-Assembled Monolayers of Thiols*, Academic Press Inc., Boston, [1998]
- ¹³ M. M. Walczak, C. Chung, S. M. Stole, C. A. Widrig, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, [1991], 2370
- ¹⁴ A. His, B. Liedberg, *Langmuir*, **10**, [1994], 734
- ¹⁵ N. K. Chaki, M. Aslam, J. Sharma, K. Vijayamohanan, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **113**, [2001], 659
- ¹⁶ M. A. Reed, *Proceedings of the IEEE*, **87**, [1999], 652
- ¹⁷ S. Ranganathan, I. Steidel, F. Anariba, R. L. McCreery, *Nano Lett.*, **1**, [2001], 491
- ¹⁸ G. Binnig, H. Rohrer, *Hel. Phys. Acta*, **55**, [1982], 726
- ¹⁹ G. Binnig, C. F. Quate. C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, [1986], 930
- ²⁰ Q. Liu, Z. Xu, *Langmuir*, **11**, [1995], 4617
- ²¹ C. W. Sheen, J. X. Shi, J. Martensen, A. N. Parikh, D. L. Allara, *J. Chem. Am. Soc.*, **114**, [1992], 1514
- ²² Y. Gu, B. Lin, V. Smentkowski, D. H. Waldeck, *Langmuir*, **11**, [1995], 1849
- ²³ M. Zwahlen, S. Herrwerth, W. Eck, M. Grunze, G. Hähner, *Langmuir*, **19**, [2003], 9305
- ²⁴ H. Hagenström, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb, *Langmuir*, **15**, [1999], 2435
- ²⁵ G.E. Poirer, M.J. Tarlov, *Langmuir*, **10**, [1994], 2853
- ²⁶ H.-T. Rong, S. Frey, Y.-J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wühn, C. Wöll, G. Helmchen, *Langmuir*, **17**, [2001], 1582
- ²⁷ L. Duan, S. J. Garrett, *J.Phys. Chem. B*, **105**, [2001], 9812
- ²⁸ G.K. Ramachandran, A.M. Rawlett, T.J. Hopson, L.A. Nagahara, R.K. Tsui, S.M. Lindsay, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.*, **728**, [2002], S10.1.1
- ²⁹ N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **10**, [1994], 1493
- ³⁰ Z.J. Donhauser, B.A. Mantooth, K.F. Kelly, L.A. Bumm, J.D. Monnell, J.J. Stapleton, D.W. Price, A.M. Rawlett, D.L. Allara, J.M. Tour, P.S. Weiss, *Science*, **292**, [2003], 5525
- ³¹ M. A. Reed, *Proceedings of the IEEE*, **87**, [1999], 652
- ³² A. Badia, R. Back, R.B. Lennox, *Angew. Chem.*, **106**, [1994], 2429

-
- ³³ R.L. Whetten, J.T. Khoury, M.M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z.L. Wang, P.W. Stephens, C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landmann, *Adv. Mater.*, **8**, [1996], 428
- ³⁴ R. Dagani, *Chem. Eng. News*, **7**, [1996], 25
- ³⁵ M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, **6**, [1995], 27
- ³⁶ J. H. Scofield, *J. Electron, Spectrosc.*, **8**, [1976], 129
- ³⁷ K. Wandelt, *Surf. Sci. Rep.*, **2**, [1982], 93
- ³⁸ P. Keller, Dissertation Universität Düsseldorf, [2006]
- ³⁹ Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, **Band 5**, Wiley VCH, [
- ⁴⁰ M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, **1**, [1979], 2
- ⁴¹ T.A. Carlson, *Surf. Interface Anal.*, **4**, [1982], 125
- ⁴² G. Binning, H. Rohrer, *Hel. Phys. Acta*, **55**, [1982], 726
- ⁴³ G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, [1986], 930
- ⁴⁴ H. Otani, R.J. Wilson, S. Chiang, C.M. Mate, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, [1988], 2398
- ⁴⁵ J.S. Foster, J. Frommer, *Nature*, **333**, [1988], 542
- ⁴⁶ J. Jahanmir, P.E. West, T.N. Rohdin, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, [1988], 2086
- ⁴⁷ R. Berthe, J. Halbritter, *Phys. Rev. B*, **43**, [1991], 6880
- ⁴⁸ G. Repphun, J. Halbritter, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, [1995], 1693
- ⁴⁹ J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, [1983], 1996
- ⁵⁰ J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.*, **6**(2), [1961], 57
- ⁵¹ V.M. Hallmark, S. Chiang, J.F. Rabolt, J.D. Swalen, R.J. Wilson, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, [1987], 2879
- ⁵² J. Witterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer, R.J. Behm, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, [1989], 59
- ⁵³ S.N. Magonov, M.-H. Wangbo, *Adv. Mater.*, **6**, [1994], 355 (Übersicht)
- ⁵⁴ G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- ⁵⁵ C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- ⁵⁶ J. O'M Bockris, M.A. Devanthan, K. Müller, *Proc. Royal, Soc.*, **A247**, [1963], 55
- ⁵⁷ G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Weinheim, [1987], 388
- ⁵⁸ K.A. Blodgett, *Phys. Rev.*, **51**, [1934], 495
- ⁵⁹ F. Schulman, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **4**, [1952], 465
- ⁶⁰ R.G. Nuzzo, F.A. Fusco, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, [1987], 2358
- ⁶¹ C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, [1989], 321
- ⁶² P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, [1992], 1990
- ⁶³ Q. Liu, S. Xu, *Langmuir*, **11**, [1995], 4617
- ⁶⁴ M. Volker, M. Stratmann, H. Viehhaus, *Surf. Interface, Anal.*, **16**, [1990], 278
- ⁶⁵ R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, [1963], 3533
- ⁶⁶ Q. Liu, S. Xu, S. Cruchon-Dupeyrat, *Atomic Force Microscopy Studies of Self-Assembled Monolayers of Thiols* aus: A. Ulman, *Self-Assembled Monolayers of Thiols*, Acedemic Press Inc., Boston, [1998], 82
- ⁶⁷ D.K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, [2001], 107
- ⁶⁸ G.E. Poirier, M.J. Tarlov, *Langmuir*, **10**, [1994], 2853
- ⁶⁹ J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, *Phys. Rev. B*, **15**, [1990], 9307

-
- ⁷⁰ M.A. Schneeweiss, H. Hagenström, M.K. Esplandiu, D.M. Kolb, *Appl. Phys. A*, **69**, [1999], 537
- ⁷¹ L. Strong, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **4**, [1988], 546
- ⁷² C.E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, *Langmuir*, **6**, [1990], 682
- ⁷³ N. Camillone, C.E.D. Chidsey, G.-Y. Liu, G. Scoles, *J. Chem. Phys.*, **98**, [1993], 3503
- ⁷⁴ Römpf, *Lexikon der Chemie*, Thieme Stuttgart, [2004]
- ⁷⁵ Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, [1995]
- ⁷⁶ M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, [1974]
- ⁷⁷ S. Haupt, C. Calinski, U. Collisi, H.W. Hoppe, H.D. Speckmann, H.-H. Strehblow, *Surf. Interface Anal.*, **9**, [1986], 357
- ⁷⁸ J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.*, **8**, [1976], 129
- ⁷⁹ A. Foelske, Dissertation Universität Düsseldorf, [2004]
- ⁸⁰ J. Kunze, Dissertation Universität Düsseldorf, [2002]
- ⁸¹ M.A. Schneeweiss, H. Hagenström, M.K. Esplandiu, D.M. Kolb, *Appl. Phys. A*, **69**, [1999], 537
- ⁸² A. Laaboudi, Diplomarbeit Universität Düsseldorf, [2004]
- ⁸³ R.J. Dilworth, A.J. Hutson, J. Zubietta, Q. Chen, *Transition Metal Chemistry*, **19**, [1994], 61
- ⁸⁴ W. Fabianowski, L.C. Coyle, B.A. Weber, R.D. Granata, D.G. Gastner, A. Sadownik, et al., *Langmuir*, **5**, [1989], 35
- ⁸⁵ J. Noh, I. Eisuke, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee, M. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **106**, [2002], 7139
- ⁸⁶ D.T. Clark, W.J. Feast, P.J. Tweedale, H.R. Thomas, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **18**, [1980], 1651
- ⁸⁷ D.T. Clark, D. Kilcast, D.B. Adams, W.K.R. Musgrave, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **6**, [1975], 117
- ⁸⁸ G. Barth, R. Linder, C. Bryson, *Surf. Interface Anal.*, **11**, [1988], 307
- ⁸⁹ S. Sivastava, S. Badrinarayanan, A.J. Mukhedkar, *Polyhedron*, **4**, [1985], 409
- ⁹⁰ J. Blomquist, U. Helgeson, L.C. Moberg, B. Folkesson, R. Larsson, *Inorg. Chim. Acta*, **69**, [1983], 17
- ⁹¹ M.M. Chehimi, M. Delamar, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **50**, [1990], c25
- ⁹² P. Brandt, R.D. Feltham, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **32**, [1983], 205
- ⁹³ V.P. Thomas, L. Beyer, K. Hennig, E. Hoyer, V.I. Nefedov, E.K. Zumadilov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **437**, [1977], 299
- ⁹⁴ C. Winter, U. Weckenmann, R.A. Fischer, J. Käshammer, V. Scheumann, S. Mittler, *Chemical Vapor Deposition*, **6**, [2000], 199
- ⁹⁵ H. Visser, A.E. Curtright, J.K. McCusker, K. Sauer, *Anal. Chem.*, **73**, [2001], 4374
- ⁹⁶ P. Kruse, E.R. Johnson, G.A. DiLabio, R.A. Wolkow, *Nano Letters*, **2**, [2002], 807
- ⁹⁷ M. Salmeron, B. Marchon, S. Ferrer, D.S. Kaufman, W. Siekhaus, *International Conference of Metallographic Coatings*, [1987]
- ⁹⁸ J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, *Phys. Rev. B*, **15**, [1990], 9307
- ⁹⁹ J. Kohnert, Dissertation Universität Düsseldorf, [2002]
- ¹⁰⁰ D.W. Wang, F. Tian, J.G. Lu, *J. Vac. Sci. B*, **20**, [2002], 60
- ¹⁰¹ R. Hiesgen, H. Schönherr, S. Kumar, H. Ringsdorf, D. Meissner, *Thin Solid Films*, **358**, [2000], 241
- ¹⁰² C. Schönberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag-Huethorst, L.G.J. Fokkink, *J. Phys. Chem.*, **99**, [1995], 3259
- ¹⁰³ L. Duan, S.J. Garrett, *J. Phys. Chem. B*, **105**, [2001], 9812

-
- ¹⁰⁴ S. Ye, T. Haba, Y. Sato, K. Shimazu, K. Uosaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, [1999], 3653