

Oberflächenanalytische Charakterisierung von
auf Koordinations- und Klickchemie
basierenden organischen Schichtemitteln

XPS, NEXAFS und TOFMS

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
ERIK DARLATT
(geb. in Sofia)

Januar 2013

Die vorliegende Dissertation basiert auf der Forschung, die unter Anleitung von Herrn Dr. Wolfgang E. S. Unger an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und in enger Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Christoph A. Schalley (Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin) in der Zeit von November 2010 bis Januar 2013 angefertigt wurde.

1. Gutachter Dr. W. E. S. Unger
2. Gutachter Prof. Dr. C. A. Schalley

Disputation am 06.03.2013

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die oberflächenanalytische Charakterisierung von organischen Monolagen und Multischichten auf Goldsubstraten, welche a. aus Makrocyclen oder Rotaxanen aufgebaut sind bzw. dafür entwickelt wurden, solche Moleküle zu binden. Zwei Verfahren zur Fixierung dieser organischen Moleküle an den Endgruppen verschiedener konstituierter ThioSAMs (selbstassoziierte Monolagen) auf Goldsubstraten wurden realisiert: Durch Komplexbildung mit Pd(II), Fe(II) oder Zn(II) Ionen wurden die Terpyridyl bzw. Pyridyl-Endgruppen an den SAMs an den makrocyclischen Liganden miteinander verbrückt. Beim zweiten Verfahren erfolgte die Fixierung verschieden substituierter makrocyclischer Alkylketten an eine Azidterminierte SAM durch eine Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) sind diese organischen Schichtsysteme charakterisiert und die folgenden Teilergebnisse erzielt worden:

- ◀ Die erfolgreiche Bildung der SAM-Metall(II)-Komplexe bzw. der SAM-Metall(II)-Makrocyclenkomplexe wurde sowohl durch die Spektroskopie der Liganden-Donoratome (XPS, NEXAFS) als auch der Metallzentralionen (XPS) verifiziert. Die ToF-SIMS-Analyse an SAM-Pd(II)-Komplexen konnte diese Ergebnisse bestätigen.
- ◀ Mittels N-K-NEXAFS-Spektroskopie gelang gestützt durch ein DFT-simuliertes N-NEXAFS-Spektrum der Nachweis des 1,2,3-Diazolheterocyclus als Reaktionsprodukt der 1,3-dipolaren Cycloaddition.
- ◀ Die auf den SAMs fixierten makrocyclischen Moleküle waren anhand von Ether-, Amid-, Aromat- und Iod-Markerguppen qualitativ sehr gut durch NEXAFS identifizierbar.
- ◀ Die SAMs sowie die auf ihnen fixierten Moleküle lagen vorzugsorientiert in Schichtverband vor, was durch winkelaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.
- ◀ Die Degradationseffekte auf das Au-S-Interface und das Kohlenstoffgerüst der SAMs, gerufen durch die Koordinationsreaktion und die Cycloaddition, waren gering.
- ◀ Mit einem Layer-by-Layer-Verfahren gelang unter Ausnutzung der Koordinationschemie kontrollierte Herstellung eines Multischichtsystems, welches alternierend aus Fe(II) und makrocyclischen Liganden aufgebaut wurde. Der Schichtdickenzuwachs pro Makrocyclenabscheidungsschritt war konstante Makrocyclenlagen vorzugsorientiert in Multischichtverband vor.
- ◀ Das komplexe N-NEXAFS-Spektrum eines organischen Azids konnte erstmalig Hilfe eines DFT-simulierten Spektrums interpretiert werden. Die Hauptresonanzen eindeutig den drei N-Atomen innerhalb der Azidgruppe zugeordnet werden.

Abstract

This thesis is focused on the surface analytical characterization of organic multilayers on gold substrates composed of macrocycles or rotaxanes layers developed to immobilize those molecules. Two procedures for molecule immobilization with different terminal functionalities of differently constituted thiolate SAMs (assembled monolayers) were realized successfully. Terminal terpyridyl or pyridyl groups of SAMs and macrocyclic ligands were linked by complex formation using Pd(II), Fe(II) or Zn(II) ions. The second procedure applied for covalent fixation (of macrocyclic) alkynes on an azide terminated SAM via Cu(I) catalyzed 1,3-bipolar cycloaddition. The organic layer systems were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS spectroscopy) and time secondary ion mass spectrometry. The following results were obtained:

- ◁ The structure of metal(II) macrocycle complexes immobilized on SAMs was achieved by the spectroscopy of N atoms (XPS, NEXAFS) and metal(II) XPS. SIMS measurements of SAM(II) complexes corroborated these results.
- ◁ Measurements and DFT-simulation of NK-NEXAFS spectra confirmed the presence of 1,2,3-triazole heterocycles as a product of 1,3-bipolar cycloadditions.
- ◁ The (macrocycle) molecules fixed on the SAMs were identified by aromatic amide, ether and iodine marker groups using NEXAFS and XPS spectroscopy.
- ◁ The SAMs and the immobilized molecules on the SAMs within the layer assembly were preferentially oriented as determined by angle resolved NEXAFS spectroscopy.
- ◁ Minor degradation effects towards surface and carbon backbone of the SAMs caused by coordination reaction and cycloaddition were observed.
- ◁ The controlled layer-layer assembly of alternating macrocycle and Fe(II) ion multilayer system was achieved by coordination chemistry. The growth of the layer thickness per macrocycle deposition steps was constant and preferential orientation of macrocyclic ligands within the layer stack was observed.
- ◁ DFT-simulation enabled an interpretation of the experimental NEXAFS spectra of an organic azide. The specific π -resonances were assigned to individual nitrogen atoms within the azide moiety.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	1
2	Theoretische Grundlagen I: Oberflächenanalytik.....	3
2.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	3
2.1.1	Photoelektrischer Effekt und Prinzip der XPS.....	3
2.1.2	XPSEXperiment.....	5
2.1.3	Spektrale Charakteristika.....	6
2.1.4	Bindungsenergie.....	9
2.1.5	Mittlere freie Weglänge und Schichtdickenabschätzung.....	12
2.1.6	Synchrotronstrahlung und ihre Bedeutung für die XPS.....	15
2.1.7	Quantifizierung von XPSen.....	18
2.2	NEXAFSSpektroskopie.....	21
2.2.1	Physikalischer Vorgang und spektrale Charakteristika.....	21
2.2.2	Linearer Dichroismus in der NEXAFS.....	26
2.3	ToF-SIMS.....	29
2.3.1	Prinzip der SIMS.....	29
2.3.2	Experimenteller Aufbau eines SIMSSpektrometers.....	30
3	Theoretische Grundlagen II: Gegenstand der oberflächenanalytischen Charakterisierung.....	33
3.1	Selbstassoziierte Monolagen auf Au.....	33
3.2	Auf Koordinationschemie basierende Multischichtsysteme.....	35
3.3	Mechanisch verknüpfte Moleküle.....	37
4	Messapparaturenparameter und Datenreduktion.....	39
4.1	XPS.....	39
4.1.1	Verwendete XPSapparaturen und Messparameter.....	39
4.1.2	XP-Spektrenauswertung und Kurvenanpassung.....	40
4.2	NEXAFS.....	43
4.2.1	NEXAFSEXperimente.....	43
4.2.2	Datenreduktionsverfahren.....	43
4.3	ToF-SIMS.....	44
5	Palladium(II)-Komplexe selbstassoziierter Monolagen.....	45
5.1	XPS des Palladium(II).....	45
5.2	Charakterisierung der Stickstoffatome mit XPS und NEXAFS.....	50
5.3	ToF-SIMS-Analyse der SAMs und ihrer Komplexe.....	56
5.4	Qualität der SAMs vor und nach der Koordinationsreaktion via XPS.....	60
5.5	Der Einfluss von Pd(II)- und H ⁺ -Ionen auf die Vorzugsorientierung der PDDTSAM.....	65
5.6	Zusammenfassung.....	71
6	Koordinative Immobilisation makrocyclischer Liganden auf SAMs.....	73
6.1	Koordination des <i>tert</i> -Butylterminierten Makrocyclus und seines Derivates.....	74
6.1.1	Qualitative Nachweise für die Koordination der makrocyclischen Liganden.....	75
6.1.2	Lineardichroismuseffekte der SAMs und der immobilisierten Tetralactame.....	81
6.2	Charakterisierung von multimakrocyclischen Systemen.....	88
6.2.1	Qualitative Nachweise für das Schichtwachstum.....	89

6.2.2	Schichtdickenabschätzung und Vorzugsorientierung der Multimakrocyclen	90
6.3	Zusammenfassung	95
7	Immobilisation durch 1,3-dipolare Cycloaddition	97
7.1	Spektrale Charakteristika der Azidgruppe	99
7.1.1	N 1s-XPS	100
7.1.2	N K-NEXAFS	101
7.2	Spektroskopie des Stickstoffs der Cycloadditionsprodukte	104
7.2.1	Simulierte und experimentelle NEXAFS-Spektren der Hexin- und EP-Probe	104
7.2.2	Stickstoffspektren der Cycloadditionsprodukte	105
7.2.3	Einfluss des Reaktionsmediums auf die SAM	109
7.3	Spektroskopie des Kohlenstoffs XPS und C-NEXAFS	112
7.3.1	Charakteristika in den XPS-Spektren	112
7.3.2	C K-NEXAFS-Spektren und Vorzugsorientierung der Cycloadditionsprodukte	113
7.4	Immobilisation von Urea- und Harnstoff-Probemolekülen	118
7.5	Zusammenfassung	121
8	Zusammenfassung und Ausblick	123
8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse	123
8.2	Ausblick	126
9	Anhang Präparationen der Oberflächen und DFT-Simulationen	129
9.1	Präparation der Oberflächen	129
9.1.1	Au-Oberflächen und ihre Reinigung	129
9.1.2	SAM-Präparation	129
9.1.3	Koordinationsreaktion und Layer-Selbstassoziation	129
9.1.4	1,3-Dipolare Huisgen-Cycloaddition	130
9.2	DFT-Simulation der NEXAFS-Spektren	130
10	Literatur und Quellenverzeichnis	131
11	Abkürzungsverzeichnis	141
12	Publikationsliste	143
12.1	Artikel in Fachzeitschriften	143
12.2	Vortrag	144
12.3	Posterpräsentationen	144
13	Danksagung	147
14	Erklärung	148

1 Einleitung und Motivation

Die Entwicklung von molekularen Maschinen hat sich als interdisziplinäre Nanotechnologie etabliert. Die Herausforderung für dieses Forschungsgebiet besteht darin, die Merkmale auf denen die Funktionen der Maschine beruhen, die wir in unserer makroskopischen Welt täglich im Leben verwenden, auf den mikroskopischen Maßstab zu übertragen. Diese Merkmale liegen der durch Energiezufuhr gezielt herbeiführbaren mechanischen Bewegung der arbeit verrichtenden Maschine-komponenten [1]. Bewegungseffekte auf der Nanometerskala, die molekulare Maschinen bzw. von deren Prototypen ausgehen, wurden bereits in der Literatur beschrieben [2]. Viele dieser Studien waren an Systeme adressiert, die die Maschinenmoleküle in einer gelösten Phase zeigen. Es ist jedoch unstrittig, dass in den meisten Anwendungen bei denen künstlich hergestellte nanometergroße Objekte einen makroskopischen Effekt erzielen sollen, Ensembles erforderlich werden, welche aus einer großen Anzahl räumlich orientierter Maschinenmoleküle bestehen. Für die Schaffung dieser Ensembles haben sich in den letzten Jahren verschiedene Ansätze herauskristallisiert. Studien wurden die Polymerisation [3] von Prototypen molekularer Maschinen oder deren Fixierung in MOF-ähnlichen Gitterstrukturen [4, 5] beschrieben. Ein weiterer Ansatz der für die Herstellung der dieser Arbeit untersuchten Systeme Anwendung findet, liegt in der Immobilisierung der Maschinenmoleküle auf einer Oberfläche [6-9].

Mechanisch verknüpfte Supramoleküle wie Rotaxane und Catenane gelten aufgrund der Beweglichkeit ihrer Baueinheiten als vielversprechende Prototypen für molekulare Maschinen. Bei der Konstitution dieser Baueinheiten und unter passenden Bedingungen ist es in der molekularen Bewegung durch externe Reize, wie elektromagnetische Strahlung [10] oder chemische Signale [11, 13], kontrolliert herbeizuführen. Organische Makrocyclen stellen dabei die wichtigsten Bausteine für die Bildung von Rotaxanen und Catenanen dar und können deshalb als Vorläufermoleküle für diese supramolekularen Architekturen betrachtet werden.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung von Substraten immobilisierter organischer Schichten, welche Makrocyclen oder Rotaxane beherbergen bzw. dafür entwickelt wurden diese Supramoleküle bzw. ihre Vorläufer zu fixieren. Die organischen Moleküle (U 1.1) werden zu diesem Zweck an die Endgruppen von Thiolat-SAMs (selbstasoziierte Monolagen) auf Gold gebunden. Die Fixierung der Moleküle erfolgt nach den beiden in Abbildung 1.1 aufgeführten Strategien. Bei der ersten Methode werden die Makrocyclen bzw. das Rotaxan zusammen mit Metall(II)-Ionen unter Bildung eines Komplexes koordinativ an die SAM-Moleküle durch geeignete Liganden terminiert und singelgebunden. Die kovalente Verknüpfung einer durch Azidgruppen terminierten SAM mit Alkinen, die u. a. durch Makrocyclen (M-Gruppe) substituiert sind, wird durch eine Cu(I)-katalysierte Variante der 1,3-dipolaren Cycloaddition als zweite Immobilisierungsstrategie realisiert [14].

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der oberflächenanalytischen Charakterisierung der aus den beiden beschriebenen Verfahren resultierenden organischen Mono- und Multischichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie (NEXAFS-Spektroskopie) und Flugzeitspektrometrie (ToF-SIMS). Es sollen dabei die folgenden Schwerpunkte betrachtet werden:

- (I) Charakterisierung der ThioSAMs und ggf. ihrer Metallkomplexe mittels XPS, NEXAFS und ToF-SIMS
- (II) Identifikation der auf den SAMs koordinativ fixierten Makrocyclen oder Rotaxane (in Abb. 1.)
- (III) Vorzugsorientierung der immobilisierten Moleküle in den Mono- und Multischichten durch winkelaufgelöste NEXAFS-Spektroskopie
- (IV) Untersuchung des schrittweisen Aufbaus eines multimeren Systems

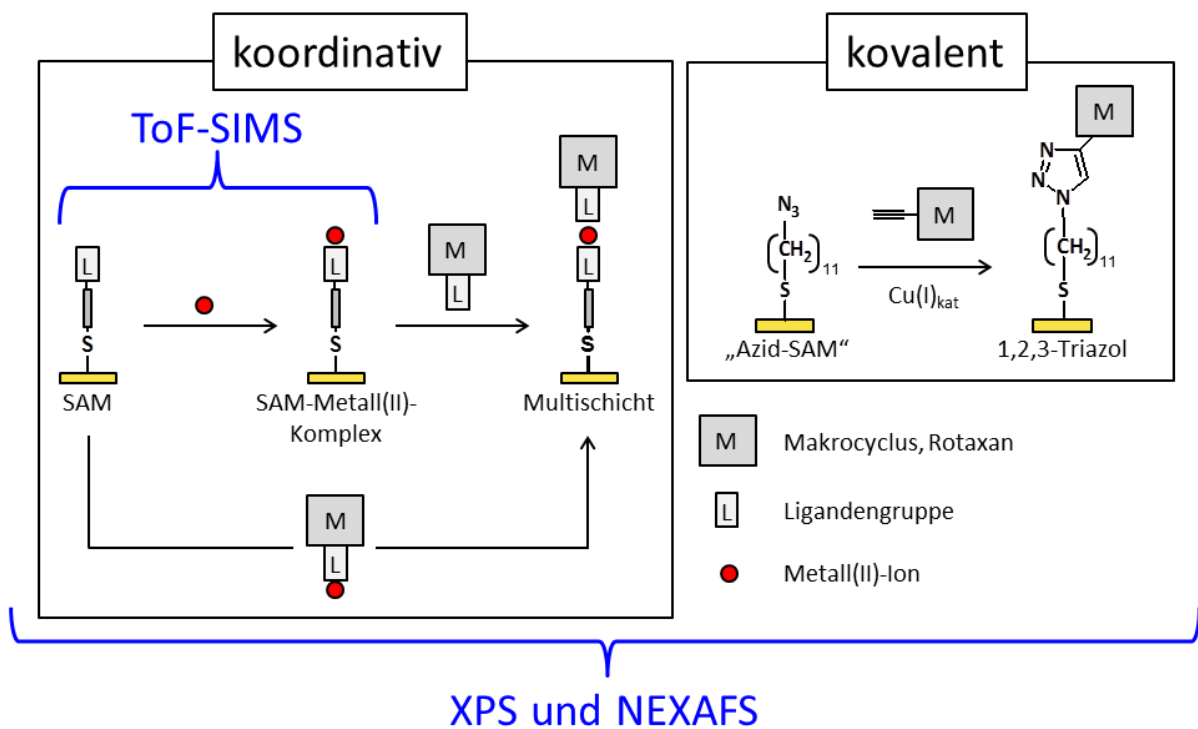


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der verschiedenen immobilisierungsstrategien für die verschiedenen Oberflächen und für deren Charakterisierung benutzten oberflächenanalytischen Methoden.

2 Theoretische Grundlagen Oberflächenanalytik

2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die durch Röntgenstrahlung induzierte Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, kurz XPS) ist eine der vielseitigsten spektroskopischen Methoden auf dem Gebiet der Oberflächenanalytik. Die Stärke der XPS liegt in ihrem Vermögen, die elementare Zusammensetzung einer Oberfläche sowohl qualitativ als auch quantitativ (mit Ausnahme von H und He) zu bestimmen. Sie ist aus diesem Grund auch Elektronenspektroskopie für chemische Analyse (ESCA) bekannt. Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Grundverfahren der XPS erläutert.

2.1.1 Photoelektrischer Effekt und Prinzip der XPS

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem durch Heinrich Hertz im Jahre 1887 erstmalig erklärten [5] und später im Jahre 1905 durch Albert Einstein quantenmechanisch beschriebenen photoelektrischen Effekt. [6] Nach dieser Beschreibung sind Photonen mit hinreichend großer Energie $h\nu$ in der Lage, Elektronen aus einem Atom bzw. aus einem Atomverband herauszulösen. Die Anzahl der emittierten Photoelektronen wird durch die Menge der Photonen, die Lichtintensität, bestimmt. Die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen ist dabei linear von der Frequenz des eingestrahlichten Lichts abhängig [7] (Gl. (2.1)).

$$E_{kin} = h\nu - \phi \quad (2.1)$$

In der Gleichung 2.1 ist m die Masse des Elektrons, v die Geschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz des Lichts, ϕ die Austrittsarbeit des Festkörpers bzw. die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper. [7]

Festkörper benötigt wird [7].

Wenn ein Körper Photonen konstanter Energie bestrahlt wird, werden Elektronen in einer Verteilung kinetischer Energie emittiert, die für den bestrahlten Körper bzw. für die Elemente, aus denen er besteht, charakteristisch ist. Dies bildet die Basis für die Anwendung des photoelektrischen Effekts zur Analyse von Oberflächen. Je nach Wellenlänge des verwendeten Lichts haben sich im Laufe der Zeit diverse Analysetechniken herauskristallisiert, die sich zum Nutzen des photoelektrischen Effekts zu Nutze machen. Die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) verwendet Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 250 - 25\text{nm}$ bzw. $5 - 50\text{eV}$. Durch entsprechende Lampen bzw. Laser angeregt, reicht die eingestrahelte Energie gerade aus, um Elektronen der höchsten energetischen Niveaus eines Atoms herauszulösen. Mit dies-

Methode werden deshalb Informationen über die Natur der Valenzelektronen (chemische Bindungen, Molekülorbitale) erhalten.

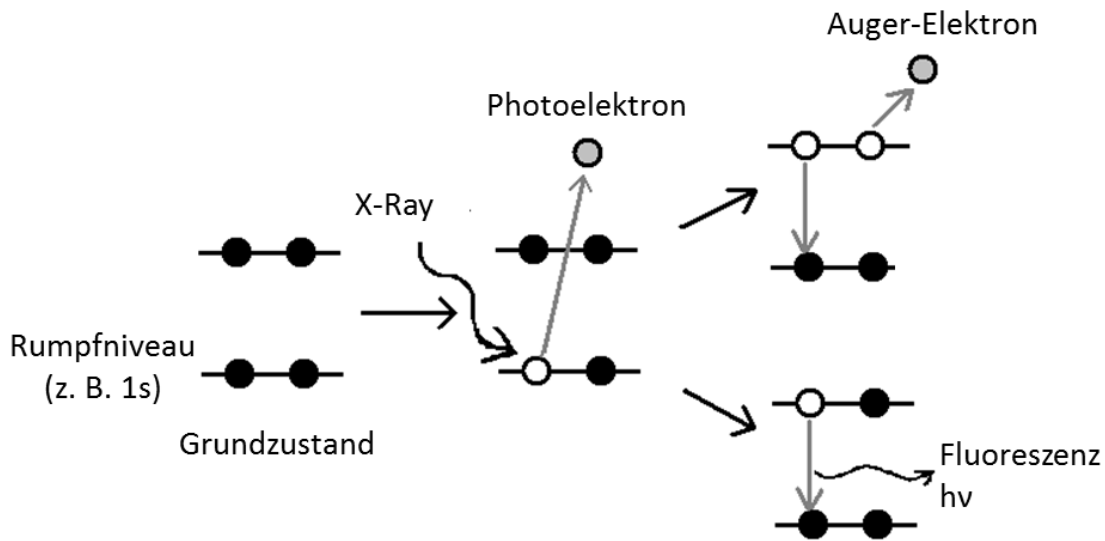


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der durch Röntgenstrahlung angeregten Photoionisation als primärer Prozess, gefolgt von den sekundären Emissionsprozessen (

Bei der XPS wird eine anregende Strahlung im Energiebereich der Röntgenstrahlung (≈ 10 bis 1000 eV) auf ein Atom einwirken lassen, um Elektronen aus der Hülle eines Atoms herauszulösen. Gleichung 2.1 besagt, dass sich bei der Energievariation des ionisierenden Lichts keine konstanten kinetischen Energien für die untersuchten Photoelektronen ergeben. In der Praxis der Photoelektronenspektroskopie wird deshalb der Betrag der kinetischen Energie zusammen mit dem Betrag von der Energie des Röntgenlichts subtrahiert. Daraus ergibt sich die Bindungsenergie, welche charakteristisch für jedes ionisierbare Niveau in der Elektronenhülle eines Atoms ist.

$$(2.2)$$

Die Bindungsenergie E_B ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron im Verband eines Atoms zu entfernen. Mit der Kenntnis dieser Größe ist demnach auch die Information über die Atomsorte, das chemische Element, gegeben. Aus diesem Grund wird die XPS auch als

Wird ein Elektron aus einem Atom herausgelöst, bleibt ein energetisch sehr ungünstiger Lochzustand im entsprechenden Rumpfniveau zurück (Abb. 2.1). Dieser Zustand wird durch das Auffüllen eines Elektrons einer energetisch höheren Schale kompensiert. Die dabei freigesetzte Energie kann in Form eines Photons abgegeben werden, welches genau wie das Photoelektron eine definierte Energie, nämlich den Betrag aus der Differenz zwischen dem aufgeführten und dem

füllenden Niveau, besitzt. Die Untersuchung solcher fluoreszenten Photonen ist Gegenstand der Röntgen-Emissionsspektroskopie (X-ray Emission Spectroscopy, XES; Abb. rechts unten).

Bei dem alternativen Kompensationsprozess die Energie, die beim Auffüllen des Lochs frei wird, ein weiteres Elektron derselben oder einer energetisch höher liegenden Elektronenschale an, welches ebenfalls aus dem Atomverband emittiert wird. Dieser strahlungslose Kompensationsprozess wurde erstmalig in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts durch Lise Meitner [18] und Pierre Auger [19] beobachtet und beschrieben. Die direkte Erfassung der nach P. Auger benannten Auger-Elektronen ist Gegenstand der Auger-Elektronenspektroskopie (AES; Abb. rechts oben) [2]. Da Auger-Elektronen aus einem Sekundärprozess innerhalb der Elektronenhülle eines Atoms hervorgehen, ist die kinetische Energie dieser Elektronen nicht von der Energie der regenden Strahlung abhängig, sondern konstant und charakteristisch für den Auger-Übergang.

2.1.2 XPS-Experiment

Abbildung 2.2 skizziert die wesentlichen Komponenten, aus denen eine XPS aufgebaut ist. In der Praxis erfordert ein XPS-Experiment typischerweise eine Ultrahochvakuum (UHV), in der niedrigen Drucke von zwischen 10^{-8} und 10^{-10} mbar herrschen. Der Hintergrund dieses Vorgangs ist, dass ein Großteil der freien Elektronen andernfalls mit den Luftmolekülen wechselwirken und nicht mehr detektiert werden könnte. Der Ausschluss von Atmosphärendampf aus der UHV-Kammer ist auch die Kontamination der Probenoberfläche.

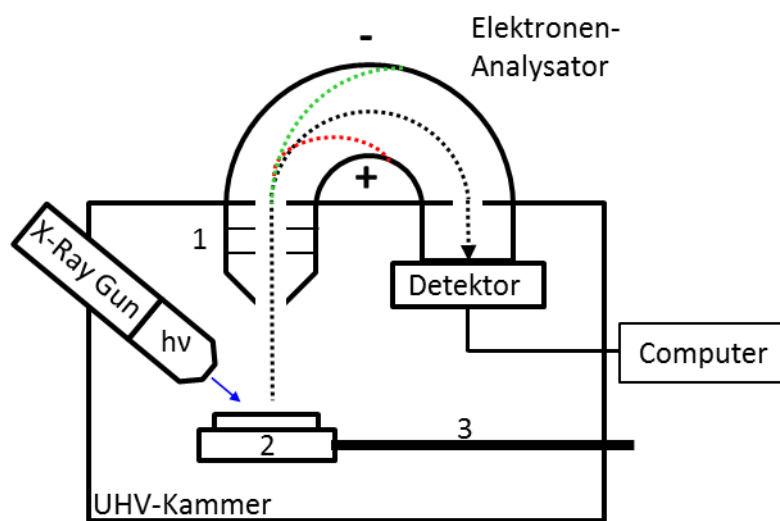


Abb. 2.2: Schematische Darstellung für den Aufbau eines XPS-Experiments. 1 = Linsensystem, 2 = Probenhalter mit Probe, Manipulator Arm; gepunktete Linien: Flugbahnen eines Photoelektrons (schwarz K_{kin} liegt im Bereich der Passenergie, rot K_{kin} zu niedrig).

Das XPS-Experiment [1] beginnt mit der Bestrahlung eines Probenkörpers durch eine Röntgenquelle. Die aus dem Probenkörper emittierenden Elektronen werden über die Eintrittsöffnung des Linsensystems aufgenommen. Das Linsensystem besteht in Abhängigkeit vom Gerät bzw. Gerätebauweise in der Anordnung nacheinander angebrachter magnetischer und elektrostatischer Linsen. In der Passage treten die Elektronen verschiedener Energie in den Elektronenanalysator ein. Im Laufe der Jahre hat sich die Bauweise des Halbkugelanalysators im Bereich der XPS-Analytik durchgesetzt. Dieser besteht aus zwei konzentrisch angebrachten Hemisphären. An diese wird ein elektrisches Potential angelegt, wobei die äußere Hemisphäre den negativen und die innere den positiven Pol trägt. In Abhängigkeit der angelegten Potentialdifferenz können nur die Elektronen eines bestimmten Energiefensters die Halbkugel passieren. Die energetische Mitte dieses Fensters wird als Passenergie bezeichnet und kann je nach experimenteller Fragestellung variiert werden. Im Constant Analyzer Energy (CAE) Modus mit konstanter Passenergie werden schnelle Elektronen, d. h. Elektronen mit hoher kinetischer Energie oberhalb dieses Energiefensters liegen (grüne Trajektorie in Abb. 2.2), an der äußeren Hemisphäre aufschlagen. Elektronen mit niedriger kinetischer Energie werden an der inneren, positiv geladenen, inneren Halbkugel aufschlagen (rote Trajektorie in Abb. 2.2). Zu schnelle und zu langsame Elektronen werden auf diese Weise aussortiert und nicht zum Detektor durchgelassen. Im Verlauf einer XPS-Messung wird durch das sukzessive Durchstellen des an die Hemisphären angelegten Potentials die energetische Lage des Energiefensters variiert. Dadurch wird nach jedem Variationschritt ein neuer Energiebereich der Elektronen erfasst. In diesem Wege nacheinander jede Energie des zu messenden Spektrums abgefahren. Am Ende eines Halbkugelanalysators steht ein Detektor, wo die aufschlagenden Elektronen aufschlagen. Die Menge der registrierten Aufschlagereignisse ist dabei proportional zur Zahl bzw. Intensität in den Spektren. Die Detektion basiert bei älteren Geräten auf Channeltrons bzw. Sekundärelektronenvervielfachern. Bei modernen Geräten kommen Multichannelplattendetektoren zum Einsatz, die u. a. die Möglichkeit bieten, die Informationen einer Probe zu erhalten (sogenanntes Imaging).

2.1.3 Spektrale Charakteristika

In Gleichung 2.2 wurde bereits der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Bindungsenergie der Photoelektronen beschrieben. Die Bindungsenergie und die kinetische Energie sind danach gegenläufig. In der Praxis der Photoelektronenspektroskopie hat es sich durchgesetzt, die Intensität der Spektren in Abhängigkeit der Bindungsenergie aufzutragen. In einem auf diese Weise aufgetragenen Spektrum nimmt die kinetische Energie Richtung zunehmender Bindungsenergie ab. In Abb. 2.3 ist dies in Form eines Übersichtsspektrums einer Goldoberfläche demonstriert, welches mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt wurde.

matischer Al -Strahlung gemessen wurde. Die Photoemissions-Photoelektronenpeaks stammen aus dem in Abbildung 2.1 (Mitte) skizzierten Prozess. Aus der Reihenfolge der Photoemissionslinien erschließt sich der energetische Schenaufbau Atoms Au der Aufbau der Elektronenhüllen für jedes chemische Element anders und damit charakteristisch. Signale in XPSpektren chemische Elemente zuordnen. Mittels XPS sind auf diesem Wege alle Elemente des Periodensystems bis auf Wasserstoff und Helium nachweisbar.

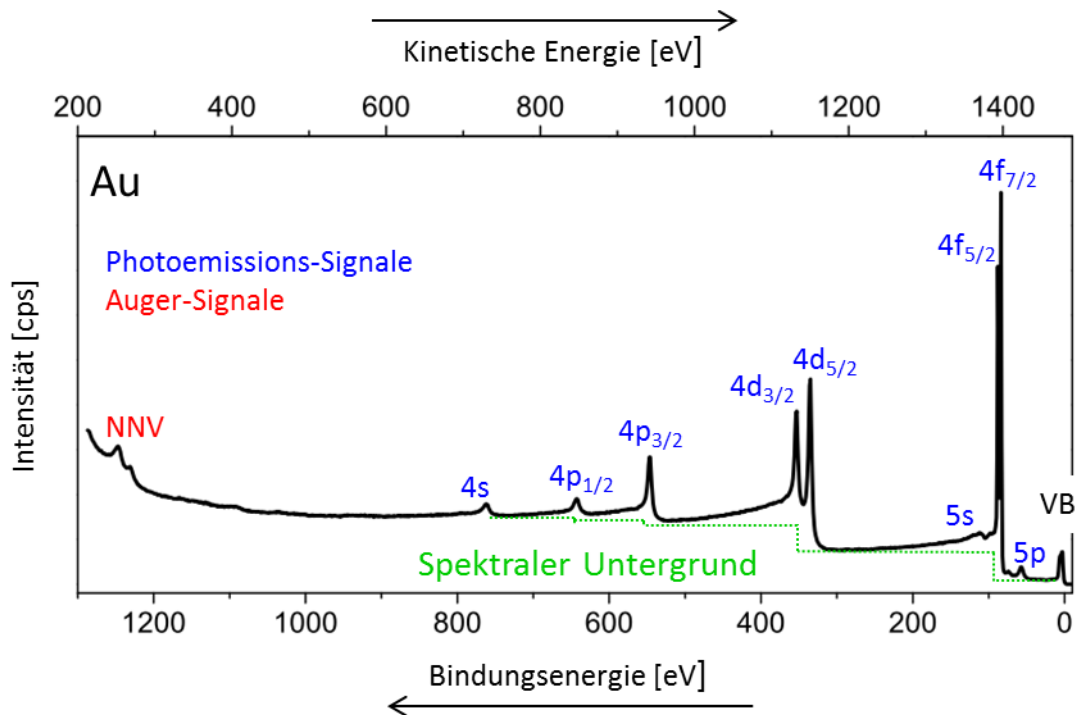


Abb. 2.3: Übersichtsspektrum einer Goldprobe (Au), Passenergie 80 eV , $\theta = 0^\circ$. VB = Valenzbandstruktur.

Im Au -Spektrum (Abb. 2.3) fällt auf, dass alle np -artigen Photoemissionslinien (n = Nebenquantenzahl) als Dubletts im XPSpektrum auftreten. Diese Aufspaltung ist auf den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen. Bei diesem Vorgang treten die magnetischen Momente des Elektronenspins (Eigendrehimpuls des Elektrons) und des Bahndrehimpulses des Elektrons miteinander in Wechselwirkung [7b, 21b]. Der Elektronenspin kann bezüglich der Orientierung des Magnetmoments des Bahndrehimpulses parallel ($+\frac{1}{2}$) oder antiparallel ($-\frac{1}{2}$) ausgerichtet sein. Bei paralleler Ausrichtung ist eine geringere Energie erforderlich, um das Elektron aus dem Atom zu lösen, im antiparallelen Fall. Im XPSpektrum äußert sich dies durch eine größere Bindungsenergie für ein antiparallel wechelndes Elektron und entsprechend eine kleinere für den parallelen Fall. Da Orbitale kugelsymmetrisch sind, besitzen sie keinen Bahndrehimpuls und erzeugen folglich auch nur Singulett-Signale (z. B. $Au4s$). Die Indizes der beiden Einzelsignale innerhalb eines Dubletts ergeben sich aus dem Gesamtdrehimpuls

$$(2.3)$$

Die Bezeichnung für die parallele Wechselwirkung des Au 4d ergibt sich beispielsweise aus der Nebenquantenzahl $l = 2$ addiert mit der Spinquantenzahl $s = 1/2$ ($4d_{5/2}$ und $4d_{3/2}$). Die Aufspaltung ΔE ist für jede Dublett-Photoemission charakteristisch und kann aus diesem Grund zusätzlich zur Identifikation eines Elementes herangezogen werden. Es gibt auch Treppchen-Au-Spektrum in Abb. 2.3. Dass die Dublettaufspaltung mit ansteigender Nebenquantenzahl einer Periode kleiner wird ($p > d > f$). Das theoretische Intensitätsverhältnis beider Peaks eines Dubletts ergibt sich aus der Multiplizität

$$(2.4)$$

Neben den Photoemissionen treten die Peaks als weitere Signalgruppe in Spektren auf. Sie gehen aus dem in Kapitel 2.1.1 (Abb. 2.1, rechts) beschriebenen Prozess hervor, der sich durch das Auffüllen der durch die Photoemissionen entstandenen Zustände ergibt. Ausgelenkte Signale sind sehr einfach durch die Variation der Anregungsenergie durch den Wechsel von Alu Mg K als solche identifizierbar. Da die kinetische Energie für diese Elektronen konstant ist, ergibt sich bei einem Wechsel der Anregungsenergie Gleichung 2.2 eine definierte Verschiebung der Signale auf der E -Achse, die der Differenz beider entspricht.

Die stufenförmige Struktur des spektralen Untergrunds (grüne gepunktete Linie in Abb. 2.3) ist ein weiteres typisches Merkmal eines Spektroms. Die Intensität des spektralen Untergrunds nimmt nach einem Signal, d. h. auf der Seite hoher Bindungsenergie zu und im weiteren Verlauf allmählich wieder ab. Der Grund für dieses Phänomen ist die inelastische Streuung der Elektronen, die aus der vorhergehenden Photo-Auge-Emission stammen. Ein Teil der Elektronen verliert durch eine diskrete Niveauinversion auf dem Weg durch den Festkörper bzw. zum Analysator abgebremst, wodurch diese Elektronen mit einer geringeren kinetischen Energie am Detektor ankommen [21].

Die Photoemissionen von metallischen Proben zeigen eine zu höheren Bindungsenergien gewandte asymmetrische Peakform. Dies ist in Abbildung 2.3 besonders gut an den Au 4d-Signalen zu erkennen. Ein Au 4d-Photoelektron kann bei Verlassen der Atomschale ein weiteres Elektron in ein höheres Niveau innerhalb desselben Schalen von Anregen. Durch die für die Anregung aufgebrauchte Energie hat ein Teil der Photoelektronen eine verringerte kinetische Energie. Da dieser Energieverlust an eine Bandstruktur und nicht an diskrete Übergänge gebunden ist, manifestiert sich dieser Effekt als asymmetrisches Linienprofil und nicht als diskretes Signal. Die asymmetrische Form des Linienprofils wurde durch Doniach und undj mathematisch beschrieben [22].

Ein anderer Verlusteffekt wird typischerweise für ungesättigte Kohlenwasserstoffe beobachtet. Dabei können Elektronen beim Photoemissionsprozess in unbesetzte π^* -Molekülorbitale angeregt werden. In XPS-Spektren werden diese Elektronenübergänge als sog. π^* -Satellitensignale sichtbar. Im Falle von Polymeren (z. B. Poly(2-Vinylnaphthalen)),

Polystyrol werden die shakeup-Signale in einem XPSpektrum bei einer etwa 5 höheren Bindungsenergie entfernt vom und mit einer Intensität von ca. 10% des Hauptkohlenstoffsignals beobachtet [24].

2.1.4 Bindungsenergie

Die Bindungsenergie und damit die Position eines Photoemissionssignals im XPSpektrum ergibt sich formal aus der Differenz der beiden Zustandsenergien, die ein Atom nach und vor der Erzeugung des Lochzustands (s. Kap. 2.1.1) der Elektronenhitze hat (Gl. 2.5) [21]:

$$(2.5)$$

gibt dabei die Energie des Anfangszustands (initial state) und die Energie des Endzustands E_f an. Beide Werte können in Abhängigkeit von Atomsorte und Probenart zu einer Änderung der Peakposition und Form in den XPSpektren beitragen.

Phänomenologisch gesehen entspricht die Bindungsenergie nach Koopmans Theorem von 1934 der negativen Energie des Orbitals, aus dem das Elektron herausgelöst wurde [25]. Koopmans wies bereits damals darauf hin, dass diese Approximation nur gültig wäre, wenn die verbleibenden Elektronen sich nicht verschieben würden. Mit der Entwicklung der XPS wurde deutlich, dass die hohen Beträge für Orbitalenergien nur schlecht mit den Photoemissionen in den Spektren korrespondieren. Typischerweise werden die Photoemissionen im Vergleich zu den durch die Hartree-Fock-Methode berechneten Orbitalenergien bei um 10 bis 30 eV niedrigeren Werten auf der -Skala beobachtet.

Während der Ionisation verschieben sich die verbleibende Elektronendichte im Emitteratom und in den umgebenden Atomen um die Energie des ionisierten Atoms zu minimieren. Der dabei frei werdende Energiebetrag wird als Relaxationsenergie bezeichnet. Durch die Relaxationsprozesse werden die Lochzustände in den Rumpforbitalen der Emitteratome abgeschirmt, was nach Gleichung 2.6 [21] zu einer Absenkung der Bindungsenergie führt. Im Gegensatz dazu werden bei einer schlechten Abschirmung der Lochzustände größere Werte beobachtet, weil der Betrag der Relaxationsenergie in diesen Fällen kleiner ist.

$$(2.6)$$

Es wird zwischen intratomaren extraatomaren Relaxationsprozessen unterschieden. Durch die Erzeugung des Lochzustands wird die effektive Kernladung größer, was zu einer Kontraktion der verbleibe-

den Elektronenhülle zum Atom führt. Der Beitrag der Elektronen in den äußeren Schalen eines Emitteratoms zur intramolekularen Relaxation ist dabei größer als der der Elektronen in den inneren Schalen [21]. Die extraatomare Abschirmung des Lochzustands geschieht durch Ladungsverschiebungen in den Nachbaratomen. Das Ausmaß dieses extraatomaren Relaxationsbeitrags ist dabei stark von der Polarisierbarkeit der chemischen Umgebung des Emitteratoms abhängig. In elektrisch leitfähigen Proben, wie z. B. Metallen, können Elektronen benachbarter Atome wesentlich stärker zur Abschirmung des Lochzustands beitragen als die Elektronen in einem isolierten Atomverband [21]. Der Einfluss der extraatomaren Relaxation wird Spektroskopie von Atomen deutlich, die koordinative Vakanzen aufweisen. In der Praxis sieht man dies in der Bindungsenergie ν von Metallo-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe. Für die Photoemission eines kleinen Metallo-Nanopartikels werden höhere ν -Werte beobachtet als für die Photoemission einer Probe, deren Metallo-Nanopartikel eine größere räumliche Ausdehnung aufweisen [26, 29]. Bei kleinen Partikeln überwiegt der Anteil koordinativ ungesättigter Oberflächentome, deren Rumpfbitallochzustände im Falle einer Photoionisation nur schwach abgeschirmt werden. Der Beitrag der extraatomaren Relaxation zum ν -Wert in Gleichung 26 ist deshalb für diese Oberflächenatome vergleichsweise gering.

Da diese oben beschriebenen Effekte eine Energieänderung des emittierten Elektrons beschreiben, die sich nach der bzw. durch die Erzeugung des Lochzustandes manifestiert, werden sie auch Endzustandseffekte bezeichnet.

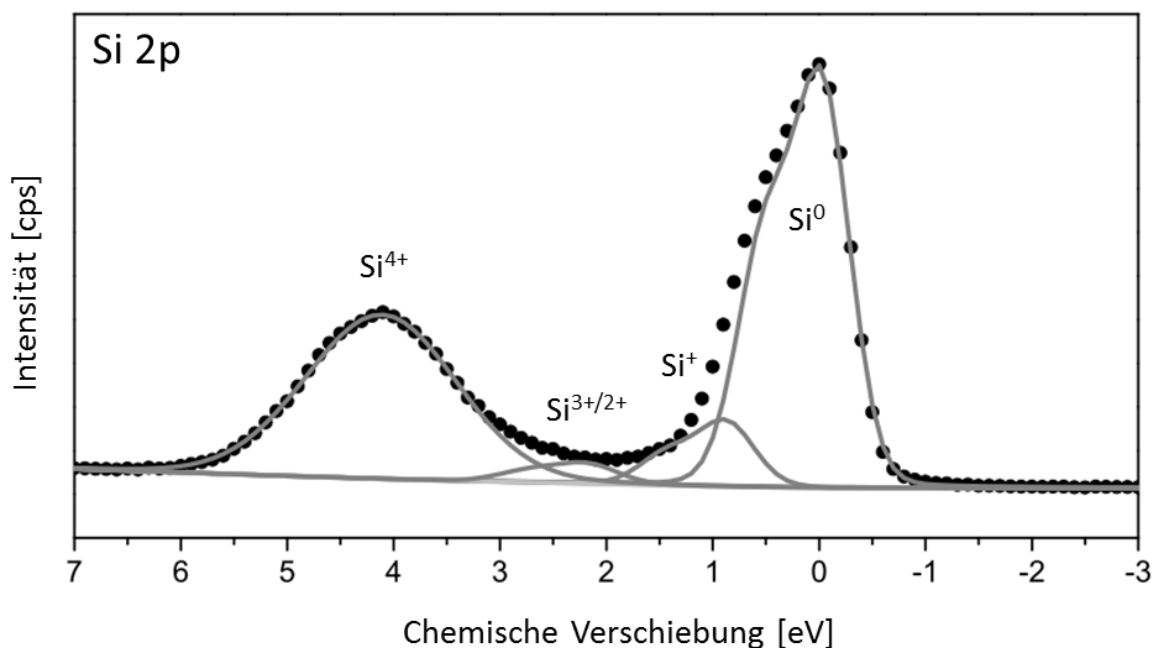


Abb. 2.4: Si 2p XPS-Spektrum einer oxidierten Oberfläche ($\nu = \text{Al K}\alpha$, PE = 40V, $\theta = 60^\circ$)

Aus der Gleichung 2.5 geht hervor, dass die Bindungsenergie der Photoemission im Allgemeinen nicht allein durch oben diskutierte Endzustandseffekte, sondern auch durch die Energie des Grundzustandes, in dem sich das Atom vor der Photoemission befindet, bestimmt wird. Die Einflüsse, die sich auf den Fermienergiewert auswirken werden als Anfangszustandseffekte bezeichnet. Diese beschreiben eine Energieverschiebung der Rumpforbitale, die durch Ladungsdichteveränderungen in der Valenzelektronenschale der entsprechenden Atome verursacht wird. Das energetische Ausmaß dieser Effekte wird durch die chemische Umgebung des Emitteratoms (i. d. R. durch die erste Koordinationssphäre) bestimmt. Dabei auftretende Differenz der gemessenen Bindungsenergiewerte

Dies soll am Beispiel einer Si 2p XPS-Analyse einer oxidierten Siliziumoberfläche erläutert werden (Abb. 2.4). Im aufgeführten Si 2p XPS-Spektrum werden neben dem Hauptsignal, welches dem metallischen Silizium entspricht, weitere zu höheren Bindungsenergien verschobene Signale beobachtet, die oxidierten Siliziumspezies (SiO) auf der Oberfläche zuzuordnen sind. Phänomenologisch betrachtet, erfahren diese zusätzlichen Spezies mit ansteigender Oxidationszahl eine Zunahme der Bindungsenergie bzgl. des Si^0 -Signals. Je größer die positive Ladung am entsprechenden Siliziumatom ist, desto größer ist die Bindungsenergie des $2p_{3/2}$ bzw. desto größer ist der Betrag der $2p_{3/2}$ -Orbitale (s. Gl. 2.6). Fehlen Valenzelektronen im betreffenden Zentrum, werden die verbleibenden Elektronen in der Elektronenhülle durch die höhere positive Nettoladung des Kerns an den Kern herangezogen. Demzufolge ist ein größerer Energiebetrag notwendig, ein Rumpfelektron aus diesem kationischen Zentrum herauszulösen. Die Tatsache, dass bei diesem Beispiel der Bindungsenergie mit der Zunahme der Oxidationszahl geht, spricht dafür, dass diese vorzugsweise Anfangszustandseffekte für die Bindungsenergieunterschiede zwischen den beobachteten Spezies verantwortlich sind. Dies suggeriert, dass das energetische Ausmaß der Endzustandseffekte für die verschiedenen oxidierten Zentren ähnlich stark ausgeprägt ist.

In der Praxis ist es noch häufig schwierig, das genaue Ausmaß der Anfangs- und Endzustandseffekten zu bestimmen. Allgemein muss daher im XPS-Experiment bestimmten Bindungsenergie mit der Wirkung beider Effekte gerechnet werden.

Kohlenstoff befassen. In Abbildung 2.5 wurden diese Funktionen gegeneinander abgetragen und die Resultate in dem für die XPS typischen Intervall von 500 bis 2000 eV gemittelt. Nach Seah und Dench (1979, [2.12]) durchläuft zwischen etwa 10 und 100 Å ein Minimum. In diesem Bereich ist die Oberflächenempfindlichkeit deshalb am größten. Mit ansteigender mittlerer freie Weglänge und damit die Tiefeninformation zu. Die sogenannte Informationstiefe (engl. information depth, ID) ist die Tiefe, aus der 95% der emittierten Elektronen eines Elements stammen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten organischen Schichtsystemen werden für den Fall einer mit $\text{Al K}\alpha$ angeregten $1s$ C Photoemission Informationen aus einer Tiefe von bis zu 10,3 nm gewonnen (Abb. 2.5, senkrechte gestrichelte Linie).

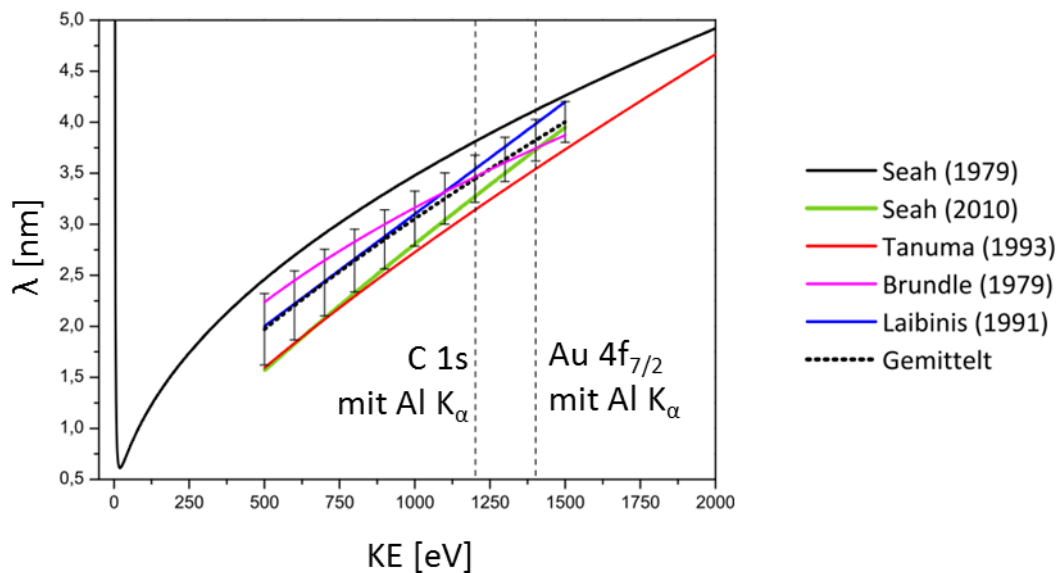


Abb. 2.5: Graphische Gegenüberstellung der in Tabelle 2.1 aufgeführten Funktionen λ zugeordnet zu den Autoren der Studien. In der gepunkteten dicken Linie wurden alle 5 Funktionen gemittelt, die dazugehörigen Fehlerbalken geben die Standardabweichung der gemittelten Werte an.

Neben der Abschätzung der Informationstiefe ist die wohl interessanteste Anwendung, die sich aus den Überlegungen zur mittleren freien Weglänge ergibt, die Abschätzung der Schichtdicke einer Adsorbatschicht auf einem Substrat. Im Falle der XPS Adsorbatanalytik bietet es sich an, Schichtdicken über die Abschwächung eines Substratsignals zu bestimmen (Abb. 2.7). Gleichung 2

$$\lambda = \frac{1}{\mu} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.7)$$

$$\lambda = \frac{1}{\mu} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.8)$$

gibt den mathematischen Zusammenhang an, der die Abschwächung der Photoemission gegenüber derselben Photoemission einer beschichteten Probe, wenn die Photoelektronen eine Adsorbatschicht der Dicke d einem Emissionswinkel θ durchqueren. Durch Umstellen nach d ergibt sich der mathematische Zusammenhang, der experimentell für die Schichtdickenabschätzung d bestimmt werden kann.

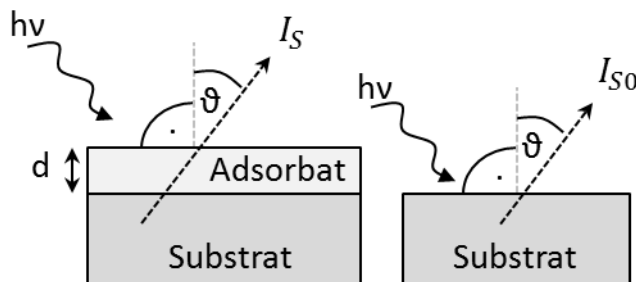


Abb. 2.6: Schema zur Schichtdickenabschätzung einer Adsorbatschicht auf einem Substrat. I_s - Intensität, I_{s0} - Intensität des freien Substrats.

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die aus diesen Experimenten ermittelten Ergebnisse mit einem nicht genau kalkulierbaren Fehler unterliegen. Aus diesem Grunde wird bei der Prozedur zur Erlangung von Zahlenwerten für die Schichtdicke in der XPS sehr oft von einer Schichtdickenabschätzung und nicht von einer Berechnung gesprochen. Dies hat mehrere Gründe: Generell gelten die Gleichungen 2 und 3 sowie alle Überlegungen, die zur Bestimmung der freien Weglänge führen, streng genommen nur für nichtkristalline Proben mit homogener Elementverteilung. Da in dieser Arbeit Schichtsysteme basierend auf selbstorganisierten organischen Monolagen untersucht werden, die modellhaft als Kristalle bezeichnet werden, kann dieser Bedingung nur begrenzt entsprochen werden. Ein weiterer Fehlereinfluss ist die Verwendung von Intensitätswerten, was im Idealfall einen konstanten Gerätezustand, gleichbleibende Messpositionen und Fokussierung über alle gemessenen θ - und ϕ -Werte erfordert. Ein weiterer großer Raum für Unbestimmtheit ist der Beitrag der mittleren freien Weglänge, die theoretisch für jede Schicht in Abhängigkeit ihrer Dichte, Struktur und elementaren Zusammensetzung bestimmt werden müsste. Die fünf gemittelten Funktionen für organische Systeme dürften der Wahrheit im energetischen Bereich des Au Levels, angeregt durch K α Strahlung (Abb. 2.5) nahekommen. Die Standardabweichung der fünf λ -Werte ist in diesem Bereich vergleichsweise gering, sodass die mittlere freie Weglänge für organische Stoffe auf dieser Datenbasis für ~ 1402 eV mit 3.802 nm angegeben werden kann.

2.1.6 Synchrotronstrahlung und ihre Bedeutung für die XPS

Sehr stark beschleunigte Elektronen, die im Ultrahochvakuum durch starke Magnetfelder in einer Kreisbahn bewegt werden, geben einen beträchtlichen Teil ihrer kinetischen Energie tangential nach außen als elektromagnetische Strahlung ab. Da die Elektronen praktisch in jedem Punkt dieser Kreisbahn beschleunigt werden, kann der Energieverlust vereinfacht als eine Form der Bremsstrahlung angesehen werden, die als Synchrotronstrahlung bezeichnet wird [39,40].

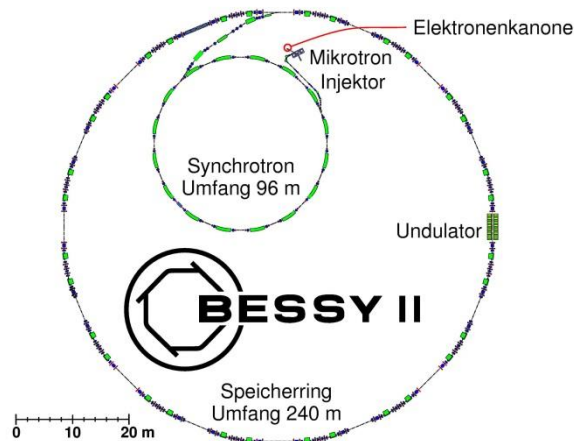


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II, entnommen aus [41].

Synchrotronstrahlenquellen sind Großforschungseinrichtungen mit einem erheblichen apparativen und finanziellen Aufwand verbunden sind. Die besonderen Eigenschaften des Synchrotronlichts macht sie jedoch für viele Gebiete der Naturwissenschaften wertvoll. Dies ist unter anderem darin begründet, dass die Strahlung aus diesen Großforschungseinrichtungen in einem sehr breiten energetischen Fenster, das vom infraroten Licht, über den sichtbaren Bereich bis hin zu harter Röntgenstrahlung, verfügbar ist. Die Synchrotronstrahlung, die sie vom Speicherring abgegeben wird, ist sehr intensiv und in der Ebene des Synchrotronrings (Abb. 2.7) linear, oberhalb der Ringebene elliptisch polarisiert. Vom Elektronenspeicherring kann sie in Abhängigkeit der experimentellen Fragestellung durch Monochromatoren gezielt auf einen bestimmten Bereich des Spektrums überführt werden.

Alle für diese Arbeit notwendigen Oberflächenanalysen, welche Synchrotronstrahlung erforderten, wurden an der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II (Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) durchgeführt. Der grundlegende Aufbau von BESSY II ist in Abbildung 2.7

wiedergegeben. Elektronenpakete werden ausgehend von einer Glühkathode (700 V Spannung) in einem Mikrotron vorbeschleunigt und in den Synchrotronring injiziert. Im Synchrotron werden sie weiter auf bis zu 7 GeV gebracht und dem eigentlichen Speicherring zugeführt, wo die Elektronenensembles eine Lebensdauer von ca. 8 Stunden erreichen. Die Elektronenmenge im Speicherring entspricht dabei einem Strom von ca. 300 mA. Durch die extrem hohe Beschleunigungsspannung erreichen die kleinen Elektronen nahezu Lichtgeschwindigkeit ($c = 299792458 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, zum Vergleich: $c_{\text{Licht}} = 299792458 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$). Sie werden deswegen in diesem Zusammenhang auch als relativistische Elektronen bezeichnet. Durch Dipole werden die Elektronen im Speicherring auf ihrer Kreisbahn gehalten, Quadrupole und Sextupole sorgen dafür, dass die Elektronen innerhalb der Pakete nicht auseinanderdriften bzw. dass der Elektronenstrahl über einen längeren Zeitraum stabil gehalten werden kann [4].

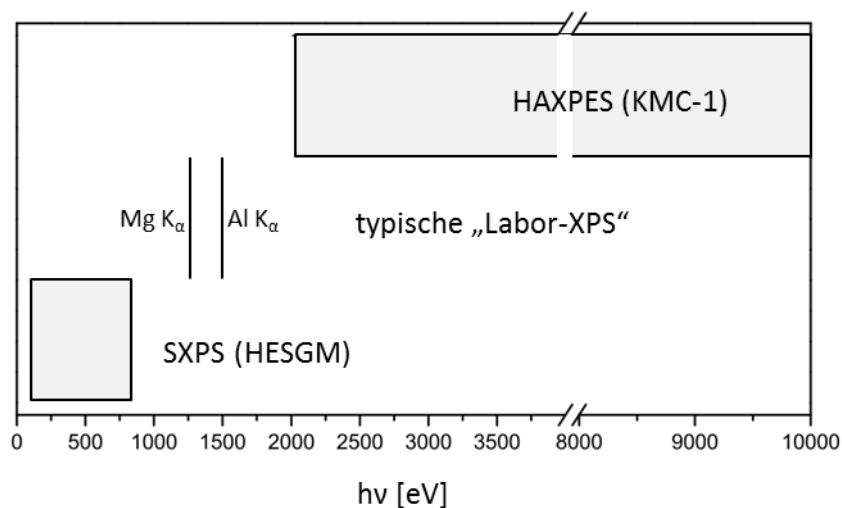


Abb. 2.8: Zugangsbereich der Anregungsenergie für diese Arbeit verwendeten Apparaturen für XPS. HESGM (High Energy Spherical Grating Monochromator) und KMC sind die Bezeichnung zweier Dipolstrahlrohre bei BESSY II (Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy = Hard X-ray Photoemission Spectroscopy).

Die Bedeutung der Synchrotronstrahlung im Bereich Analytischer XPS ist in erster Linie die Einstellung von Photonelektronenspektren. In der XPS-Analyse werden nur diskrete Anregungsenergien nichtmonochromatisierte Röntgenemissionsspektren verwendet werden können. Dem Nutzer von Synchrotronlichtgestützter XPS in Abhängigkeit von der Art des Monochromators ein kontinuierliches Röntgenspektrum monochromatischen Lichts zur Verfügung. In Abbildung 2.8 sind die Energiebereiche der beiden für diese Arbeit eingesetzten Strahlrohre mit den Möglichkeiten von Laborgeräten verglichen. Bei der SXPS (Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy) sind die Energien der Mg K α - und Al K α -Linien markiert.

ron Spectroscopy) an der HESGM-Beamline ist aufgrund ihres niedrigen Energiebereichs kleinerer λ -Werte eine hohe Oberflächenempfindlichkeit (s. Kap. 2.1.5). Ein weiterer Vorteil der sich aus diesen niedrigen Anregungsenergien ergibt, ist der vergrößerte Wechselwirkungsquerschnitt für viele Photoemissionen wie z. B. C1s, N1s, S2p, O1s u.v.m. [42]. Der praktische Nutzen aus diesem Effekt ist eine kürzere Aufnahmedauer für die Photoelektronenspektren gegenüber den konventionellen Laborgeräten.

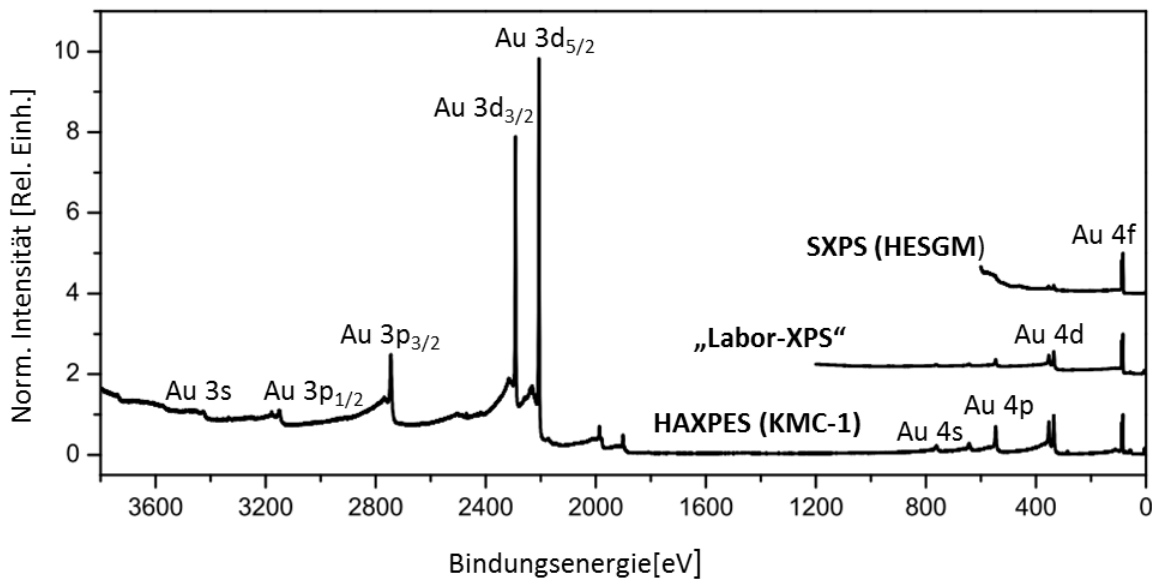


Abb. 29: Übersichtspektrum einer Goldoberfläche aufgenommen mit den unterschiedlichen XPS Methoden: HAXPES (4000 eV), Labor-XPS (1024 eV) und SXPS (700 eV).

An der KMC-Beamline wird ein kontinuierliches Spektrum großer Anregungsenergien (bis 2010 eV) bereitgestellt. Aus den größeren kinetischen Energien der Photoelektronen und deren λ -Werten (s. Kap. 2.1.5) können hier Informationen aus tieferen Schichten einer Probe gewonnen werden. Die HAXPES (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) ist eine noch relativ neue Methode der Photoelektronenspektroskopie und findet aufgrund ihrer Tiefenempfindlichkeit bereits bei der Aufklärung der Eigenschaften von Phasengrenzflächen in Festkörpern Anwendung [43, 44]. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Möglichkeit einer höheren auch der Zugang zu tiefer liegenden Rumpfniveaus.

2.1.7 Quantifizierung von XPS-Daten

Die Quantifizierbarkeit von XPS-Daten basiert darauf, dass die Intensität einer Photoemission auf die Konzentration eines Elementes in einer untersuchten oberflächennahen Schicht zurückführbar ist. Die Gleichung 2.9 beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen Intensität und der Konzentration [21d]:

$$I_i = k_i \cdot C_i \cdot T \cdot \cos^2 \theta \quad (2.9)$$

In der Praxis ist die Elementverteilung im Tiefenprofil häufig nicht bekannt. Um aus einer XPS-Analyse dennoch Konzentrationswerte für die in der oberflächennahen Schicht vorhandenen Elemente zu erhalten, wird die Näherung gemacht, dass alle Elemente bis in eine Probentiefe von λ homogen verteilt sind. Nach diesem Modell wird die Gleichung 2.9 unabhängig, woraus sich die Proportionalität der Intensität zur Konzentration ergibt:

$$I_i \propto C_i \quad (2.10a)$$

$$I_i \propto C_i \quad (2.10b)$$

Nach der Gleichung 2.9 setzt sich der Proportionalitätsfaktor aus der Gleichung 2.10b wie folgt zusammen [21e,45a]:

$$k_i = \frac{I_i}{C_i} \quad (2.11)$$

Die Größen in Gleichung 2.10 bzw. 2.11 bedeuten dabei [21e,45a]:

T : Analysatortransmissionsfunktion

σ_i : Wechselwirkungsquerschnitt der Photoemission aus dem Rumpforbital des Elements

Dieser Parameter beschreibt die Intensitätsänderung, die sich aus der Orientierung des Rumpforbitals des Elements ergibt. θ ist der Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und dem emittierten und detektierten Photoelektron. In der Praxis ist dieser Winkel der Regel durch die geometrische Anordnung der Röntgenstrahlenquelle zum Elektronenanalysator des Messapparats vorgegeben. Die meisten XPS-Apparaturen werden mit einem 55° konzipiert, da bei diesem Wert keinen Einfluss auf die Intensität hat. Bei diesem Winkel gilt $\cos^2 \theta = 1$.

λ : Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen (s. Kap. 2.1.5)

Der Term $\sum_i I_i$ beschreibt die Summe der normierten Intensitäten aller quantifizierbaren Elemente (ggf. ohne HHe).

Wenn die relative Mengenänderung eines Elements in einer Messreihe verschiedener Proben verfolgt werden soll, dann können nach einem Zusammenhang $I \propto A \cdot C$ die integrierten Peakflächen einer Photoemission miteinander verglichen werden. Dies setzt während der gesamten Messdauer aller Proben konstanten Gerätezustand (konstantes I_0 und θ) voraus, was mit der LAXPS gut realisierbar ist. Bei der synchrotronstrahlungsgestützten XPS sind die Intensitäten zeitlich nicht nah aufeinander folgenden Messungen sehr oft, und es erfolgt eine sukzessive abnehmende Intensität der anregenden Strahlung, schlecht reproduzierbar und damit nicht ohne weiteres quantifizierbar.

2.2 NEXAFS-Spektroskopie

Die NEXAFS-Spektroskopie (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) d. h. die kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Spektroskopie ist eine Methode, die im Vergleich zur XPS gänzlich an eine Synchrotronstrahlenquelle gebunden ist. Sie ist in der Oberflächenanalytik organischer Verbindungen komplementär zur XPS, da es durch sie ermöglicht wird, die elektronische Struktur gesättigter und ungesättigter Molekülbestandteile zu charakterisieren. Zusätzlich ermöglicht die NEXAFS-Spektroskopie aufgrund der linear polarisierten Natur des Synchrotronstrahls Rückschlüsse auf die Vorzugsorientierung immobilisierter Moleküle bzw. Substratbene zu ziehen.

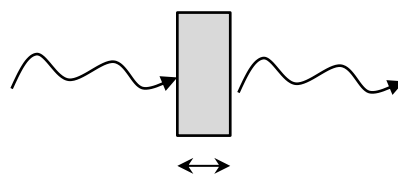
2.2.1 Physikalischer Vorgang und spektrale Charakteristika

Bei den Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. X-ray absorption spectroscopy, XAS) wird eine Probe mit monochromatisierter Röntgenstrahlung schrittweise ändernder Photonenenergie $h\nu$ bestrahlt. Das für diese Methode zur Anregung notwendige kontinuierliche und breite Röntgenspektrum wird optimal durch eine Synchrotronstrahlenquelle bereitgestellt. Wenn die Strahlung eine Energie erreicht, die der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus (z. B. C1s bei $h\nu = 285\text{eV}$) korrespondiert, wird ein sprunghafter Anstieg des Messsignals, die Absorptionskante registriert. Die Höhe des Kantensprungs ist dabei ein Maß für die Intensitätsabschwächung (Absorption) des einfallenden Röntgens. Die Abschwächung der Lichtintensität dabei mit dem Lambert

"

8

14, [21f):



$$(2.14)$$

Abb. 2.10: Skizze und Gleichung zum Lambert ein homogenes Medium zurücklegt;

† 8

Die Absorptionskante weist eine Feinstruktur auf, die Aussagen über die elektronischen sowie strukturellen Eigenschaften des bestrahlten Materials zulässt. In Abbildung 2.11 ist der generelle Verlauf einer Absorptionskante schematisch dargestellt. Darin steigt die Absorptionskoeffizient μ an der Stelle des Ionisationspotentials schlagartig zunimmt und danach sukzessive wieder abnimmt. Das Ionisationspotential entspricht der Mindestenergie, die notwendig ist, um ein Elektron ausgehend von dem der Absorptionskante zugehörigen Rumpfniveau, aus dem Atom(verband

zu entfernen. Das entspricht deshalb der Bindungsenergie, die auch mit XPS gemittelt werden kann. Die abnehmende Kurve wird von oszillierender Feinstruktur überlagert, die charakteristisch für das bestrahlte Material ist. Durch die genaue Analyse dieser Feinstruktur können Informationen sowohl über die elektronischen als auch die strukturellen Eigenschaften eines Probekörpers gewonnen werden.

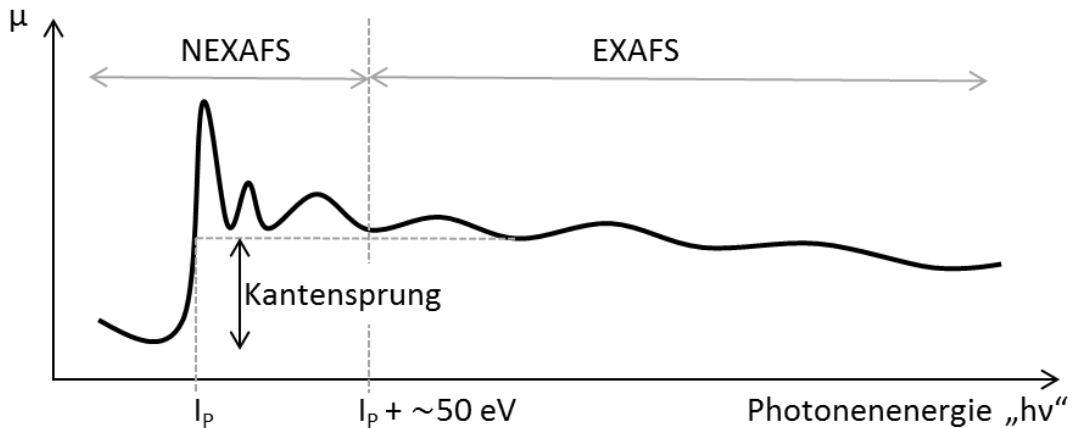


Abb. 2.11: Schematische Darstellung einer Röntgenabsorptionsextensionsfeinstruktur (EXAFS).

absorptionsextensionsfeinstruktur (EXAFS) unterschieden (Abb. 2.11). Die EXAFS schließt sich ausgehend von etwa 50 eV höherer Photonenergie unmittelbar an die-NEXAFS Region an. Da aus der Interpretation der spektralen Merkmale beider Regionen schon Erkenntnisse über den bestrahlten Probekörper gewinnbar sind, werden die Analysen von NEXAFS und EXAFS-Regionen in der Praxis häufig als unabhängige Methoden behandelt.

Da es ein Ziel dieser Arbeit ist, auf Oberflächen immobilisierte organische Arten nachzuweisen und zu charakterisieren, kann die spektroskopische Erfassung und Interpretation der Nahkantenregion zum Einsatz. Anhand des NEXAFS können wertvolle qualitative Informationen über die elektronische Struktur und die chemische Umgebung einzelner Atome im bestrahlten Körper gewonnen werden. Nahe der Photonenergie der Absorptionskante, werden die Elektronen zunächst nicht aus dem Atom herausgelöst, sondern können in unbesetzte Atomorbitale übergehen (Abb. 2.12, links). Die Lage dieser resonanten Absorptionen findet sich deshalb im Spektrum genau bei dem Energiebetrag wieder, der für diesen Elektronenübergang aufgebracht werden muss.

Für die Analyse organischer Systeme bietet sich im Vergleich zur XPS die Möglichkeit, gesättigte Moleküleinheiten unabhängig von gesättigten Funktionen zu charakterisieren. Bindungen werden in der C-K-Absorptionskante durch Elektronenübergänge, angeregt aus dem C 1s Niveau in die besetzten und leeren MO () * - k Photonenergie von etwa 285 eV beobachtet werden. Da die antibindenden Orbitale energetisch über dem Ionisationspotential liegen, treten diese Übergänge oberhalb der Absorptionskante (ab 293 eV) auf. Zwischen den π und π^* -Resonanzen kommt eine weitere Signalgruppe vor, die die Übergänge in die R^* repräsentiert. Die antibindenden Orbitale von kovalenten Bindungen, an denen ein Atom involviert ist, haben häufig dieselbe Symmetrie bzw. Energie wie die Rydberg-Orbitale [52]. Deshalb ist eine derartige Resonanz im Falle der Präsenz einer H-Bindung eher als eine Mischung aus π und R^* -Resonanzen (X = z. B. C-, N-, O-Atom) anzusehen. Bei einem aliphatischen Kohlenwasserstoff wird diese Resonanz typischerweise bei 288 eV beobachtet [53, 54]. Es fällt auf, dass die π und R^* -Resonanzen in den Spektren im Vergleich zu den π^* -Resonanzen wesentlich geringere Peakbreite zeigen. Die angeregten Zustände haben unterhalb des π^* eine deutlich längere Lebensdauer, als R^* -Resonanz oberhalb des π^* (Abb. 2.12, rechts).

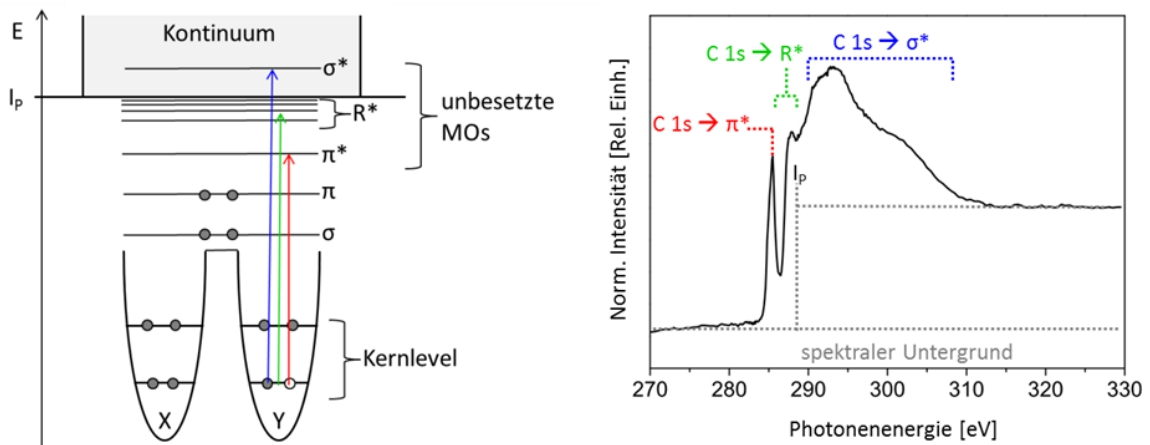


Abb. 2.12, links: Termschema für die Elektronenübergänge in der NEXAFS anhand zweier gebundener Atomzentren X und Y. Rechts: Spektrale Merkmale einer NEXAFS-Messung aufgenommen an der HESGA-Beamline bei BESSY (http://www.bessy.de) Beispiel einer C-Absorptionskante einer organischen Adsorbatschicht auf einem Au-Substrat.

Bei der Bestrahlung durch das Röntgenlicht verlassen Elektronen aus kernnahen Niveaus und Augereifte Elektronen (s. Kap. 2.1.1) das Atom und werden von umgebenden Atomen im Probenkörper z. B. durch inelastisch gestreut. Die einfache Elektronenstreuung kann die umgebenden Atome zur

Rückstreuung von Elektronen an den rückgestreuten Elektronen können wiederum weitere Atomzentren ionisieren. Die Tendenz dieser multiplen Streuprozesse nimmt mit ansteigender Photonenenergie allmählich ab, sodass in der EXAFS-Region (Abb. 2.11) die Einfachstreuung dominiert. Da das Ausmaß der Elektronenstreuung von der unmittelbaren atomaren Umgebung der einstrahlenden Atome abhängt, beinhaltet die EXAFS-Struktur daher Informationen über Bindungslängen bis hin zur geometrischen Anordnung der Atome innerhalb eines untersuchten Stoffes. Während in erster Linie die einfache Elektronenstreuung innerhalb des Probenkörpers in der EXAFS-Region zur gewünschten Information führt, können aufgrund der multiplen Streuelektronenanregung in unbesetzte Orbitale im EXAFS keine sinnvollen Strukturinformationen aus den Streuungsfinestrukturen herausgefiltert werden. Die Streustrahlung deshalb in der kantennahen Region lediglich zum Anstieg des Absorptionskoeffizienten bei.

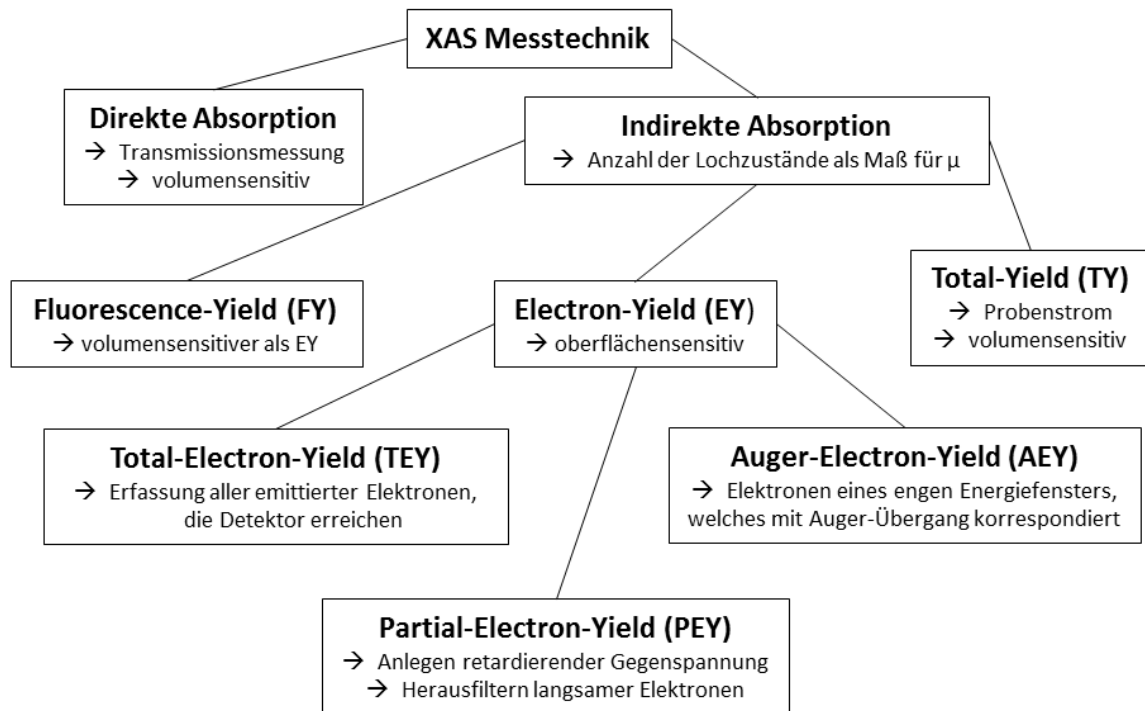


Abb. 2.13: Übersicht über die gängigen Messtechniken in der Röntgenabsorptionsspektroskopie

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie haben sich verschiedene Messmethoden etabliert, um ein experimentell bestimmtes Maß für den Absorptionskoeffizienten μ zu erhalten (Abb. 2.13). Welche Detektionsmethode angewandt wird, ist stark von der experimentellen Fragestellung abhängig. Dabei gibt es zwei grundlegende Methoden: Bei der ersten Variante wird die Absorption direkt ermittelt, indem der Synchrotronstrahl (analog der Skizze in Abb. 2.10) eine hin-

chend dünne Probe durchstrahlt und vor sowie hinter der Probe mittels Ionisationskammern () n-
 Strömedie proportional zu bzw.) n-
 vorzugsweise Informationen über das Volumen einer Probe e
 halten.

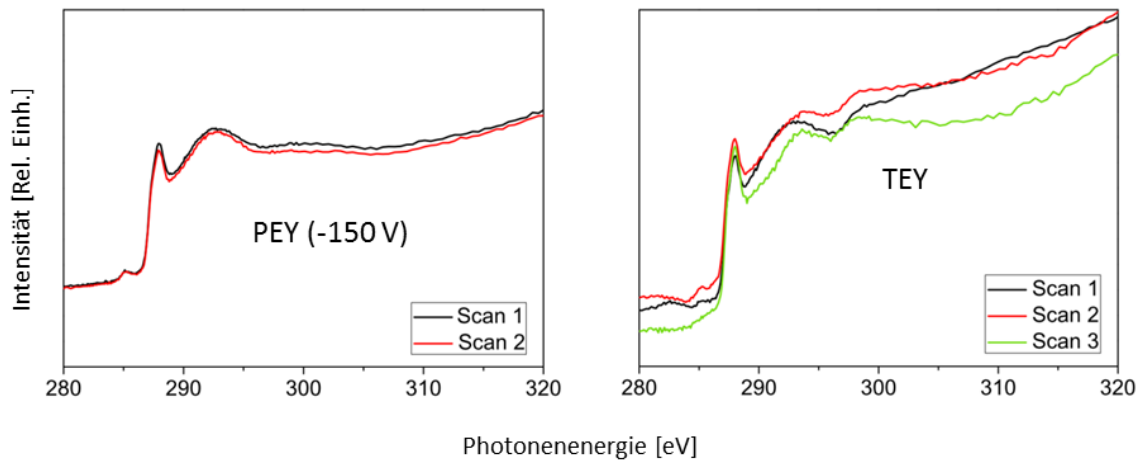


Abb. 2.14: Vergleich zweier XAFS Experimente im PEY-Modus (links) und im TEY-Modus (rechts) anhand einer Dekanthes SAM auf Au. Der Winkel zwischen einfallendem Synchrotronstrahl und Substratoberfläche betrug 55°. Die Beträge der gezeigten Achsenabschnitte sind in beiden Spektren vergleichbar. Gezeigt sind die nichtreduzierten Rohspektren des XAFS

Der zweite große Vorteil macht sich den Umstand zu Nutze, dass durch die Röntgenstrahlung Rumpfniveaus in den Atomen ionisiert werden. Die Menge der zurückbleibenden Lochzustände in den Atomrümpfen korrespondiert dabei mit dem Absorptionskoeffizienten. Bei den in Kapitel 2.1.1. beschriebenen Prozessen der Photoelektronenemission sowie der Fluoreszenz (Abb. 2.1) werden detektierbare Teilchen (Elektronen, Photonen) freigesetzt. Ihre Menge ihrerseits ein Maß für die Anzahl der Lochzustände in den Rumpfniveaus und damit auch für den Absorptionskoeffizienten darstellt. Bei der Wahl zwischen Fluoreszenz (FY) und Elektronenyield (EY) sollte generell beachtet werden, dass mit FY Tiefeninformationen gewonnen werden, während die EY oberflächensensitiv ist. Neben der Erfassung aller aus dem Probenkörper emittierten Elektronen, die es bis zum Detektor schaffen, gibt es zwei Varianten: Bei der PEY wird am Detektoreingang eine retardierende Gegenspannung angelegt, wodurch langsame (in erster Linie inelastisch gestreute) Elektronen soweit abgebremst werden, dass sie nicht zum Detektor vordringen können. Es hat sich gezeigt, dass die PEY-Messungen gegenüber dem TEY-Modus reproduzierbarere Messungen liefern (Abb. 2.14). Für die XAFS-Messungen in dieser Arbeit wurde die PEY mit einer retardierenden Gegenspannung von 150V eingesetzt. Zharnikov et al. haben speziell für diesen PEY-Modus anhand der XAFS-Analyse aliphatischer SAMs auf Gold eine effektive mittlere freie Weglänge von $\lambda_{eff} = 1.9 \text{ nm}$ ermitteln können [53]. Daraus ergibt sich eine Informationstiefe

nm für die NEXAFS-Spektren. Bei der AE werden nur Elektronen in einem definierten Energiebereich detektiert. Dieser korrespondiert mit einer bestimmten Auger-Emission.

2.2.2 Linearer Dichroismus in der NEXAFS-Spektroskopie

Der Lineare Dichroismus in der NEXAFS-Spektroskopie ist die anisotrope (richtungsabhängige) Absorption des linear polarisierten Synchrotronlichts. Die Intensität eines NEXAFS-Spektrums hängt dabei von dem Winkel α , der den elektrischen Feldvektor \vec{E} und den Vektor des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ (transition dipole moment) eines antibindenden Orbitals aufspannt

$$(2.15)$$

Der elektrische Feldvektor des Synchrotronlichts liegt in der Ebene des Speicherrings (Abb. 2.15). Der Betrag des \vec{E} ist ein Maß für die Ladungsumverteilung während des Elektronenübergangs [17c]. Die Intensität ist maximal, wenn beide Vektoren parallel zueinander ausgerichtet sind ($\alpha = 0^\circ$), ist $= 0$, wenn beide Vektoren orthogonal zueinander stehen. In der Praxis wird die relative Orientierung beider Vektoren durch die Änderung des Polarwinkels bzw. des Einstrahlwinkels realisiert, indem die Probe gegen den einfallenden Synchrotronstrahl rotiert wird (Abb. 2.15).

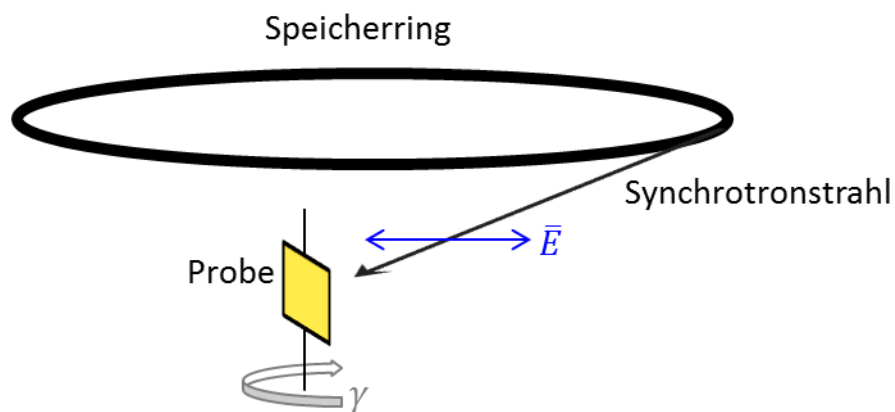


Abb. 2.15 Schematische Darstellung zur Orientierung des elektrischen Feldvektors des Synchrotronstrahls zur Probenposition.

Da bei einem Elektronenübergang von einem besetzten in ein unbesetztes Molekülorbital der Vektor an die räumliche Ausrichtung des unbesetzten Molekülorbitals gebunden ist, lassen sich durch die Variation des Einstrahlwinkels Rückschlüsse auf die Orientierung des Moleküls in einem Gedankenexperiment der Abbildung 2.16 ist dies anhand eines Benzolmoleküls, welches auf einer Substratoberfläche liegt, demonstriert. Die Resonanz nimmt mit abnehmendem Einstrahlwinkel ab, da der elektrische Feldvektor und das zugehörige Übergangsdipolmoment zunehmend tendieren zur

Die π -Bindungsebene steht senkrecht zu den σ -Bindungen. Deshalb sind auch die π^* -MOs, die dem $C 1s \rightarrow \pi^*$ Übergang entsprechen, senkrecht zu ihren Gegenstücken in der σ -Bindungsebene ausgerichtet. Dies führt zu einem gegenläufigen Verhalten der Resonanzintensität. Angenommen, der Aromat würde um 90° senkrecht auf die Substratfläche aufgestellt werden

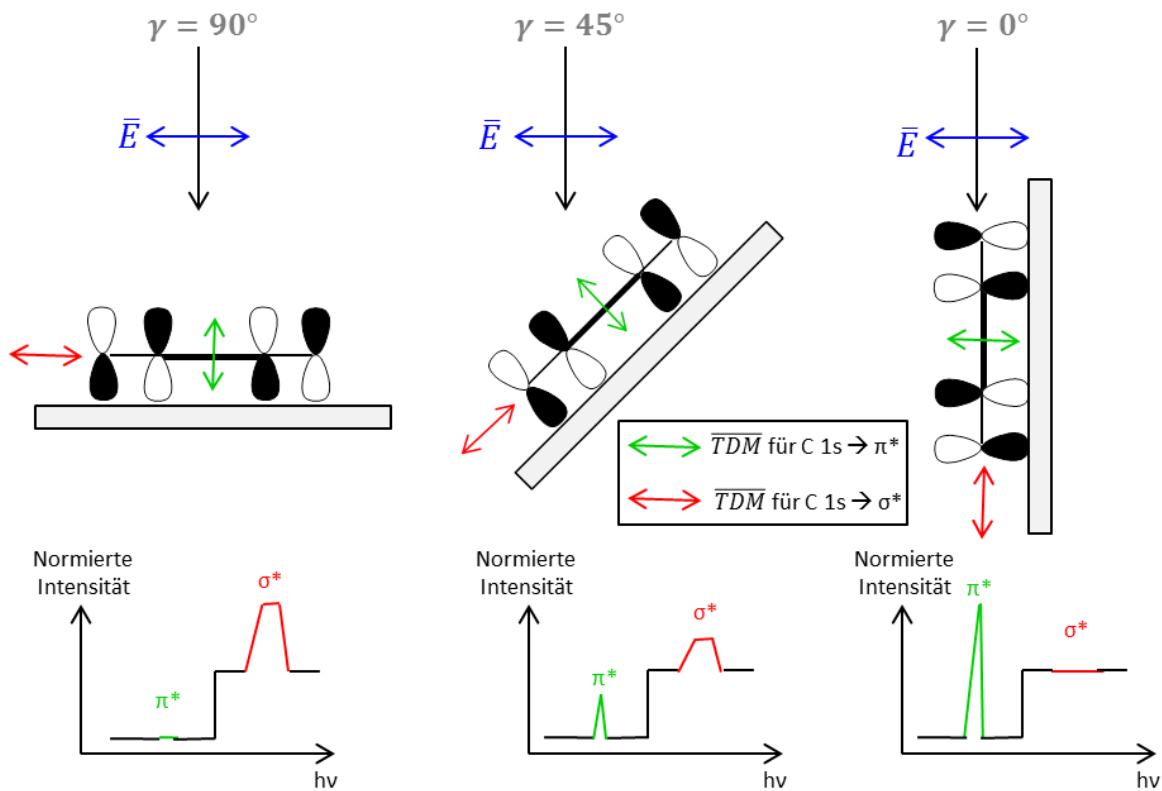


Abb. 216 Demonstration des Lineardichroismus anhand eines hypothetischen winkelaufgelösten CK-NEXAFS-Experiments eines auf der Oberfläche liegenden Aromaten (Seitenansicht). Orientierung bei einem Übergang von $C 1s$ -MOs (rote Pfeile) und π^* -MOs. Blaue Pfeile zeigen die Orientierung des Vektors \vec{E} bei einem Einfallswinkel zwischen Synchrotronstrahl- und Oberfläche. Darunter schematische CK-NEXAFS-Spektren, die mit den Skizzen darüber korrespondieren.

dann würde sich bei gleichem Einfallswinkel ein genau umgekehrtes Intensitätsverhalten der Resonanzen ergeben. Ein Ergebnis, das tendenziell sehr gut mit dem hier aufgeführten Gedankenexperiment übereinstimmt, wurde durch Rosenbergsches NEXAFS-Experiment an HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) erzielt. Auch hier verschwand die Resonanz bei einem Einfallswinkel von 90° (parallel zu den Graphitebenen) nahezu vollständig und war entsprechend bei einem streifenden Lichteinfall am größten. Es sei angemerkt, dass in der Praxis eine Messung unter einem Winkel 0° nicht realisierbar ist. Diesem Extrem kann sich nur begrenzt

durch die Wahl eines kleinen Einstrahlwinkels angenähert werden. Der streifende Einstrahlwinkel betrug für alle Messungen dieser Arbeit 30° .

Die im Kapitel 2.11 beschriebenen CH^* - bzw. R^* -Resonanzen nahe des Kantensprungs in den C-NEXAFS-Spektren sind spektrale Charakteristika immobilisierten langkettigen Aliphaten. CH^* - R^* -Resonanzen zeigen wie die Resonanzen ein zu den σ_{C-C}^* -Resonanzen gegenläufiges Intensitätsverhalten. Nach Fu und Urquhart erstreckt sich das σ_{C-C}^* -Übergangsband unabhängig vom Zickzackverlauf einer Kette entlang der Längsachse des Moleküls (C- σ_{C-C}^* -Bindungen und folglich auch das σ_{C-H}^* -Übergangsband sind orthogonal zu den Bindungen orientiert). In Abbildung 2.17 ist dies anhand einer NEXAFS-Messung eines ODT-SAM auf Gold demonstriert: Die Intensität der R^* -Resonanz nimmt mit einem Einstrahlwinkel von 30° nach 90° zu. Die σ_{C-C}^* -Resonanz der C- σ_{C-C}^* -Bindungen nimmt hingegen bei 293.4 eV in gleicher Richtung ab. Daraus kann aufgrund der bekannten Molekülstruktur des Oktadecanthiolats geschlossen werden, dass die adsorbierten Ketten vorzugsweise aufrecht auf der Oberfläche stehen und nicht parallel zur Oberflächenebene orientiert sind. Zum selben Ergebnis kommt eine Studie von Bagus et al., die besagt, dass die für Aliphaten charakteristischen Resonanzen nahe des Kantensprungs den Charakter von σ_{C-C}^* - R^* -Übergängen ($R^* = \text{Rydbergorbitale}$) besitzen [57]. Danach setzt sich das σ_{C-C}^* -Übergangsband orthogonal zur Längsachse der Kette ausgerichtete σ_{C-C}^* -Übergänge parallel zur aliphatischen Kette orientiert ist, zusammen (Abb. 2.17, rechts).

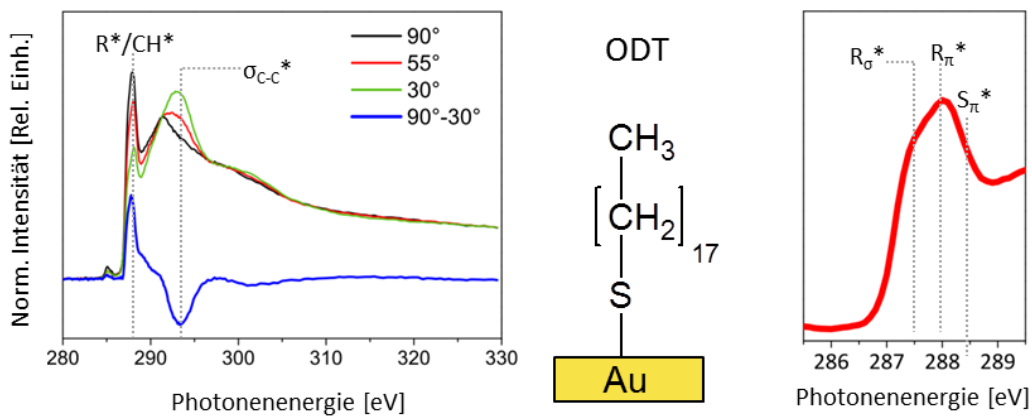


Abb. 2.17: Lineardichroismus am Beispiel ODT-SAM (Oktadecanthiolat) auf Gold bei Einstrahlwinkeln des Synchrotronstrahls zur Oberfläche von 30° , 55° und 90° . Die NEXAFS-Spektren wurden an der HESG-Beamline bei BESSY aufgenommen und nach dem Standardnormierungsverfahren aus Kap. 4.2 ausgewertet. Rechts: Aufschlüsselung der R^*/CH^* -Resonanz in die von Bagus et al. [57] vorgeschlagene Komponente am 55° -Spektrum desselben NEXAFS-Experiments

2.3 ToF-SIMS

Die ToFSIMS (Time-of-Flight-Secondary-Ion-Mass-Spectrometry, Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie) ist eine weitere Methode der Oberflächenanalytik, mit der anhand der charakteristischen Element- und Fragmentmassen bzw. Isotopenmuster qualitativ die elementare Zusammensetzung einer Festkörperoberfläche bestimmt werden kann. Die Charakterisierung von schwerer löslicher (organischer) Moleküle ähnlich wie bei der massenspektrometrischen Analyse gelöster Stoffe über den Nachweis von Molekülsignalen oder charakteristischen Fragmentensignalen erfolgen

2.3.1 Prinzip der SIMS

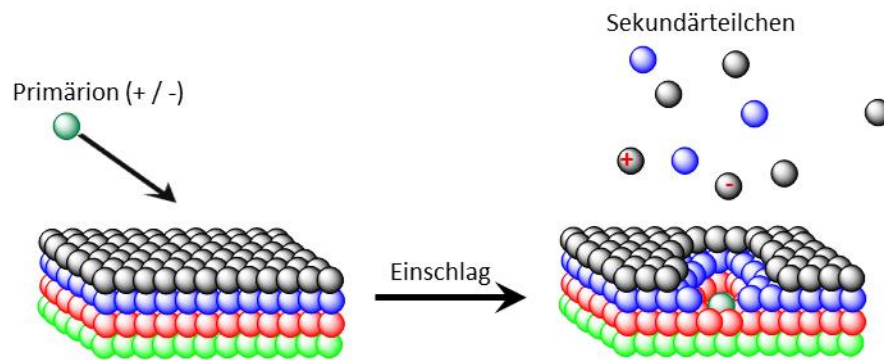


Abb. 2.18 Schematische Darstellung für den Ionisationsprozess in der SIMS

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie erfolgt die Ionisation der Probe bzw. der Probenoberfläche durch den Beschuss mit Primärionen (Abb. 2.18). Die Energie der beschleunigten Primärteilchen liegt dabei typischerweise zwischen 10 kV und wird beim Aufprall auf die Atome des Probenfestkörpers übertragen. Der Impuls beim Einschlag auf die Atome übertragen wird, pflanzt sich in Form von Stoßwellen in den Festkörper fort. Wenn die Energie hinreichend groß ist, um einzelne Atome bzw. Atomcluster aus dem Festkörperverband herauszulösen, werden diese als Sekundärteilchen in die Vakuumphase emittiert. Etwa 90% der emittierten Sekundärteilchen sind neutrale Partikel. Die geladenen Sekundärteilchen können sowohl anionischer als auch kationischer Natur sein und sind damit massenspektrometrisch erfassbar [1]. Die emittierten Teilchen besitzen eine relativ geringe kinetische Energie im Bereich bis 20 eV. Im Falle einer Festkörperoberfläche, so wie sie im Bild dargestellt ist, stammen 95% der emittierten Sekundärpartikel eines Primärioneneinschlages aus den ersten beiden Atomlagen, wodurch eine hohe Oberflächenempfindlichkeit gegeben ist [1]. Im Falle der Analyse von organischen Adsorbaten werden häufig ganze Moleküle bzw. Molekülfragmente als Sekundärionen nachgewiesen. Das Ausmaß der Fragmentierung hängt dabei stark vom eingesetzten Primärion und von der Probenmatrix

Die ursprüngliche Anwendung der SIMS in den 1960er Jahren bestand darin, während des Ionenbeschusses die Probe ausgehend von der Oberfläche sukzessive abzutragen. Im Verlauf eines solchen Experiments werden elementspezifische Informationen aus den abgetragenen Schichten erhalten, wodurch sich ein Tiefenprofil ergibt. Diese Methode wird auch als dynamische SIMS bezeichnet. Erst 1970 wurde durch eine Studie von Benninghoven [60] die SIMS auch für die Oberflächenanalytik nutzbar gemacht. Die Zielstellung dieser Arbeit war es, die Abbaugeschwindigkeit für die Monolage eines Festkörpers durch den Einsatz extrem niedriger Primärionendichten stark zu verlängern. Es wurde herausgefunden, dass bei einer hinreichend niedrigen Flussdichte von $< 10^{11}$ Primärionen/cm² statistisch gesehen kein Einschlagspunkt auf der Oberfläche durch ein primäres Teilchen wird. Da das resultierende SIMS-Spektrum auf diesem Wege immer die unbeschädigte Oberfläche repräsentiert, ist die Methode zerstörungsfrei und erlaubt eine testgehenerstörungsfreie Oberflächenanalytik.

2.3.2 Experimenteller Aufbau eines SIMS-Spektrometers

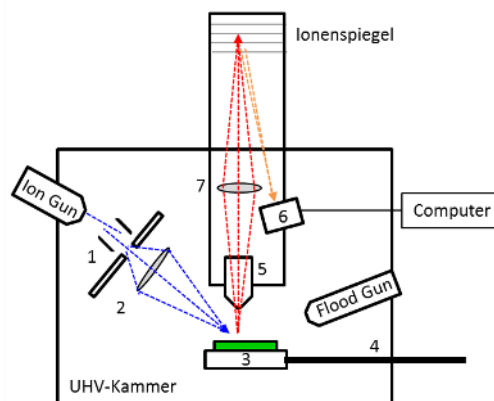


Abb. 2.19. Schematischer Aufbau eines SIMS-Gerätes. Blaue gestrichelte Linie: Flugbahn der Primärionen, rote/orangene gestrichelte Linie: Flugbahn der Sekundärionen. 1 = Pulsgeber, 2 = Fokus für Primärionen, 3 = Probenhalter mit Probe (g4), 4 = Manipulatorarm, 5 = Extraktor/Sekundären-Beschleuniger, 6 = Detektor, 7 = Fokus für Sekundärionen.

Der wesentliche Aufbau einer SIMS-Experimentierstation ist in Abbildung 2.19 aufgeführt. Da eine Streuung der freien Primär- und Sekundärionen durch Gasmoleküle der Atmosphäre verhindert werden muss, ist die SIMS an eine UHV-Umgebung gebunden.

Das Prinzip des Flugmassenanalysators beruht auf der Tatsache, dass sich unterschiedlich schwere Sekundärionen unterschiedlich schnell bewegen, wenn sie auf die gleiche kinetische Energie beschleunigt wurden. Je größer die Masse eines beschleunigten Fragmentes ist, desto langsamer

Die Massentrennung erfolgt beim TOF-Prinzip nicht kontinuierlich. Bei einer kontinuierlichen Massentrennung wie z. B. bei einem Sektorfeld-Massenspektrometer wird die m/z -Skala sukzessive durchgescannt. In jedem Messpunkt des Massenspektrums werden auf diesem Wege Ionen eines m/z -Verhältnisses detektiert. Im Fall der nichtkontinuierlichen TOF-Massentrennung sind pro Ionisationsevent die Ionen aller Massen erfassbar.

Im Gegensatz zu den kontinuierlichen Massentrennmethoden erfordert die nichtkontinuierliche TOF-Massentrennung wie einen nichtkontinuierlichen, zeitlich sehr eng begrenzten Ionisationspuls ($< 1\text{ ns}$). Bei jedem Primäronenpuls wird nur eine begrenzte Zahl an Sekundärionen erzeugt und dem TOF-Analysator zugeführt. Um Überlappungen zwischen den Sekundärionen ausbeuten zweier aufeinander folgender Ionisationsevents zu vermeiden, darf der folgende Primäronenpuls erst gestartet werden, wenn das langsamste Fragment am Detektor registriert wurde. In der Praxis wird die Dauer eines Ionisationszyklus in Abhängigkeit vom schwersten erwarteten Sekundärion als wichtiger Parameter in eine Messesequenz eingegeben.

Die Sekundärionen einer Polarität werden vom elektrischen Feld des Extraktionsganges unabhängig von ihrer Masse durch ein angelegtes Potential gleich stark beschleunigt. Die Energie der beschleunigten Sekundärionen liegt dabei typischerweise zwischen 2 und 10 keV. Wenn die beschleunigten und unterschiedlich schweren Sekundärionen Ladungszahl eine feldfreie Strecke definierter Länge (den Flugweg, rote bzw. gestrichelte Linien in Abb. 1.19) durchfliegen, kommen die schnellen (leichten) Ionen zu einem früheren Zeitpunkt beim Detektor an als die langsamen und schweren. Auf diese Weise werden die Sekundärionen nach ihrem m/z -Verhältnis sortiert. Gleichung (2.16) gibt den mathematischen Zusammenhang für die Flugzeit

$$t = \sqrt{\frac{m}{2qU}} \quad (2.16)$$

Fast alle Ionen, die in den Analysator gelangen, erreichen auch den Detektor, worin die hohe Empfindlichkeit der SIMS begründet ist. Die Nachweisgrenze der SIMS liegt dabei im ppm-Bereich. Die Auflösung eines Massenspektrums hängt stark von der konstanten Flugzeit aller Sekundärionen eines m/z -Verhältnisses ab. Neben ionenfokussierenden Elementen werden im Flugweg auch sogenannte Ionenspiegel verwendet, in denen Ionen in einem elektrostatischen Feldgradienten umgelenkt werden. Die schnelleren Ionen legen damit einen etwas längeren Umlenkweg zurück als die langsameren, wodurch die Flugzeitverteilung nach dem Richtungswechsel deutlich enger wird. Der Ionisationszyklus endet mit der Detektion, die bei modernen Geräten an Multichannel-plate-Detektorflächen erfolgt. Diese erlauben neben der konventionellen Messung von Masse

spektren auch 2D-Aufnahmen (sogenanntes Imaging) von Sekundärelektronen in Abhängigkeit ihres lateralen Auftretens auf der Probenoberfläche.

3 Theoretische Grundlagen Gegenstand der oberflächenanalytischen Charakterisierung

3.1 Selbstasoziierte Monolagen auf Au

Beim Prozess der Selbstassoziatio - o Kräfte eine große Anzahl von für gewöhnlich mikroskopischen Einheiten durch kollektive Wechselwirkungen zu einem strukturierten Verband zusammenfügen. Die Selbstassoziation ist ein reversibler Vorgang. Das heißt, die Bausteine innerhalb des selbstasoziierten Verbandes befinden sich in einem Gleichgewicht mit ihren nichtaggregierten Pendanten und liegen innerhalb dieses Verbandes in einer energetischen Senke vor. Ein analoger Prozess, der ebenfalls durch kollektive Wechselwirkungen der Systemkomponenten ein strukturierter Verband aufgebaut wird, ist unter dem Terminus selbstasoziierte Monolagen bekannt. Dieser Vorgang jedoch im Nichtgleichgewichtsprozess Whitesides und Grzybowski unterschieden ebenfalls zwischen diesen beiden Selbstagglomerationsprozessen. Sie benutzten dafür jedoch o u sblen Vorgang der Selbstorganisation [

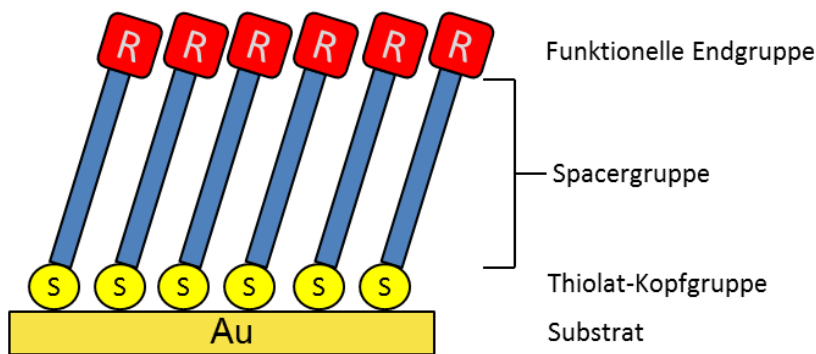


Abb. 3.1: Schematische Darstellung selbstasoziierten Monolage (SAM) auf Gold.

Auf dem Gebiet der Oberflächenwissenschaften findet das Selbstassoziationsprinzip unter anderem bei der Herstellung organischer monomultimolekularer Schichten Anwendung. Bereits in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelten K. Blodgett und I. Langmuir eine Methode, die es erlaubt eine monomolekulare Schicht auf einem Substrat abzuscheiden. Dies geschah durch vertikale Eintauchen und anschließendes Herausziehen (des Substrates in eine wässrige

ge Lösung grenzflächenaktiver Moleküle (Tenside). Der monomolekulare Tensidfilm an der Grenzfläche zwischen Luft und Flüssigphase wird durch die kontrollierte Bewegung des Substrats durch die Lösung mitgezogen, wo er als Monolage auf der Substratoberfläche physisorbiert [67]. Auf diese Weise hergestellte Filme werden heute als Langzeit-Filme (bzw. LB-Filme) bezeichnet.

Im Laufe der Zeit wurden Techniken zur Herstellung von Monolagen entwickelt, die nicht auf die Übertragung eines bereits vorhandenen auf einer Flüssigphase schwimmenden Films angewiesen sind und die die Moleküle kovalent mit der Oberfläche eines Substrats verbinden. Eine der am besten erforschten Methoden zur Bildung von selbstassemblierten Monolagen (SAMs, engl. self-assembled monolayers) ist die Abscheidung von organischen Monolagen auf sauerstofffreien Metalloberflächen. Aufgrund der geringen Oxidationsanfälligkeit und der großen Affinität für Schwefel an Metalloberflächen sind diese Oberflächen zum Einsatz für SAMs auf weiteren Metalloberflächen wie Ag, Cu, Pd, Pt, Ni, Fe sowie auf Halbleitern wie GaAs und InP in diversen Arbeiten beschrieben [69]. Die Herstellung einer Thiolat-SAM erfolgt in der Praxis meist aus einer Lösung, welche geeignete Vorläufermoleküle enthält. Dabei können Thiole (SH), Disulfide (SS-R), Thioether (SR) oder auch Thioacetate (S(=O)CH₃) als Ausgangsstoffe für eine SAM dienen [69, 75]. Die Thiolat-SAM-Bildung mittels Gasphasenabscheidung ist ebenfalls in einigen Studien beschrieben worden [76, 77].

Eine Thiolat-SAM ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die Moleküle innerhalb der SAM sind bei hinreichend großer Molekülmenge aufrecht stehend (nicht liegend) und dicht gepackt auf der Metalloberfläche angeordnet. Die schwefelhaltigen Kopfgruppen binden dabei mit einer Au-S-Bindungsstärke von 2 eV (Vgl.: C-C-Bindung 3.5 eV) kovalent an die Goldatome [68]. An das Schwefelatom ist bei den meisten SAMs eine Spacergruppe substituiert, die bei hinreichend großer Molekülmenge durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität zur Fernordnung und zur Packungsdichte der SAMs leistet. Aliphatische Spacergruppen stabilisieren die SAMs sowohl durch intermolekulare Van-der-Waals- als auch durch hydrophobe Wechselwirkungen. Der zwischenmolekulare Abstand d einer Alkylthiolat-SAM auf Gold beträgt dabei 0,5 nm und liegt mit sehr hoher Genauigkeit bei einem festen Alkanolmolekül. Mittels Röntgendiffraktometrie beobachtet werden [68]. Bei aromatischen Spacergruppen kann die SAM durch π - π -Stapelwechselwirkungen zusätzliche Stabilität gewinnen [78]. Aufgrund der regelmäßigen Anordnung der Moleküle in der SAM werden diese auch als 2D-Kristalle bezeichnet.

Einige Forschungsarbeiten führen die Triebkraft für den SAM-Bildungsprozess auf die Bindungsbildung zwischen der oberflächenaffinen Kopfgruppe des Moleküls mit den Substratmetallen zurück [79, 80]. In anderen Studien wird berichtet, dass der SAM-Bildungsprozess durch mehrere Stufen gekennzeichnet ist, der mit der Bindungsbildung einsetzt, wodurch sich jedoch noch kein SAM-2D-Kristall ausbildet [69]. Erst bei hinreichend großer Molekülmenge stellen sich die Moleküle

auf und schließen sich zum dicht gepackten Molekülverband einer SAM zusammen. Dieser Prozess wird vorrangig durch die bereits weiter oben beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den SAM-Molekülen bzw. ihren Spacergruppen angetrieben [18]

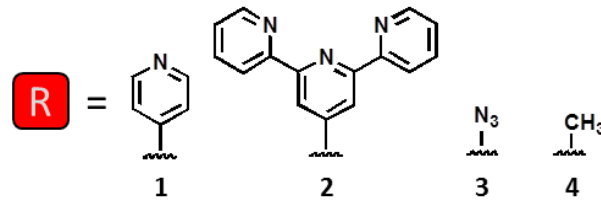


Abb. 3.2: Funktionelle Endgruppen der in dieser Arbeit benutzten SAMs. 1 = Pyridyl, 2 = Terpyridyl, 3 = Azid und 4 = Methylgruppe

Die der Oberfläche abgewandte Gruppe (Abb. 3.1) bestimmt in hohem Maße Eigenschaften der Oberfläche und ermöglicht die gezielte Derivatisierung der SAM-Moleküle bzw. die Abscheidung weiterer Schichten auf die SAM. Die in dieser Arbeit verwendeten funktionellen Gruppen sind in Abbildung 3.2 aufgeführt. Die Pyridyl- und Terpyridylgruppen erlauben durch ihre Donoratome die koordinative Anbindung verschiedener Metallionen. Der schrittweise Aufbau eines Multischichtsystems basierend auf diesen Koordinationsverbindungen wird im nächsten Kapitel 3.2 erläutert. Die Azidgruppe ermöglicht den Zugang zur Derivatisierung mit Alkinen durch 1,3-dipolare Cycloaddition (s. Kapitel 7) mit einer terminierten SAMs dienten für diese Arbeit als Referenzsystem und tragen eine Schlüsselrolle bei Ausbildung von bimolekularen SAMs (s. Kap. 6).

3.2 Auf Koordinationschemie basierende Multischichtsysteme

Neben der Untersuchung von Monolagen und ihren Koordinationsverbindungen ist ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit die Charakterisierung von Multilagen. Die einfachste Strategie für die Ausbildung von Multischichtsystemen unter Ausnutzung des Selbstassoziationsprinzips ist die Schicht einzeln übereinander zu stapeln. Der Schicht-für-Schicht-Ansatz (engl. Layer-by-Layer-Approach, LbL) fand bereits bei dem Verfahren der Langmuir-Blodgett-Filmabscheidung (s. Kap. 3.1) Anwendung, indem mehrere Einzelschichten nacheinander wiederholt wurden [66, 67]. Hier gelang später auf ähnlichem Wege die alternierende Abscheidung unterschiedlich geladener Kolloidpartikel aus der Flüssigphase [83].

Abb. 3.3: Schematische Darstellung des LbL-Verfahrens (layer-by-layer) unter Ausnutzung von Koordinationschemie. Organische Liganden kommen hier Makrocyclen zum Einsatz

In zahlreichen Studien wurde der Aufbau von Multilagersystemen unter der Ausnutzung von Koordinationschemie beschrieben [84-95]. Diese Multilagen sind dabei alternierend aus organischen Liganden und Metallionen aufgebaut. Die Immobilisation von vergleichsweise einfachen organischen Molekülen [492] und makromolekulare Systeme wie Carbon Nanotubes (CNTs) [93], Proteine [94] und von organischen Liganden umschlossene Nanopartikel [95] wurde auf diesem Wege bereits realisiert. Dieses LbL-Verfahren erlaubt sowohl die Variation der Metallionen als auch die der organischen Liganden. Die Anwendung dieses schrittweisen Aufbaus eines organisierten Systems, welches in Abhängigkeit der immobilisierten Liganden verschiedene Funktionalitäten aufweisen kann.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, auf Koordinationchemie basierende makrocyclische Multilagen zu charakterisieren (Abb. 3.3). Ausgehend von einer SAM mit Gold mit geeigneter Liganden-Endgruppe wurden die Oberflächen hierbei abwechselnd mit einer Metallionenlösung, gefolgt von einer Lösung organischer makrocyclischer Liganden behandelt. Dabei wurden zwei verschiedene Bindungsmotive, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, benutzt. Da die Geometrie der Koordinations-

