

Universität Bielefeld

Über das Wachstum und die Struktur Selbstorganisierender Monolagen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Physik

vorgelegt von Dipl. Phys.

Heiko Kampmann, geb. Muzik

aus Ahlen

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. Armin Gölzhäuser

2. Prof. Dr. Dario Anselmetti

Datum der Einreichung: September 2014

„Wenn alle Experten sich einig sind, ist Vorsicht geboten.“

Bertrand Russel

Erklärung an Eides statt

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir bezeichneten Quellen und Hilfsmittel bedient habe. Ich habe an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Bielefeld,

Danksagung

Zuerst danke ich Prof. Dr. Armin Gölhäuser dafür, dass er mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und für das in mich gesetzte Vertrauen. Besonders möchte ich mich darüber hinaus bei Dr. Andrey Turchanin bedanken, der mich immer mit sehr viel Engagement betreut hat. Vielen Dank auch für die mir entgegengebrachte Geduld bezüglich der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ich danke auch Dr. Berthold Völkel für die Hilfe bei technischen Problemen jeglicher Art. Es gab fast kein benötigtes Ersatzteil, das sich nicht in einem seiner zahlreichen Schränke hat finden lassen.

Immer charmant und hilfsbereit war Frau Lorentzen, bei der ich mich dafür recht herzlich bedanken möchte. Sie hatte zur rechten Zeit stets ein paar aufmunternde Worte parat.

Ich danke Dr. Dan Matei für die sehr angenehme Zusammenarbeit. Es war stets kein Problem sich die Arbeitszeit an den Gerätschaften zu teilen.

Vielen Dank an Dr. Alexei Nefedov und Michael Naboka für die nette und ertragreiche Zusammenarbeit am BESSY II.

Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Daniel Rhinow für die gute Zusammenarbeit.

Für die vielen anregenden Diskussionen bei einer Tasse Kaffee und die permanente Hilfsbereitschaft danke ich allen Kollegen der gesamten Etage. Insbesondere danke ich Dr. Mark Schnietz und Henning Vieker, die sich mit mir das Büro geteilt haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Jasmin bedanken, die mir immer den nötigen Rückhalt gegeben hat.

Abstract

In this work the growth process of a self-assembled monolayer (SAM) was studied in detail by complementary microscopic and spectroscopic methods. Vapour deposited 4'-nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol (NBPT) SAMs on Au(111) were investigated by scanning tunneling microscopy (STM) and low energy electron diffraction (LEED) showing a complex polymorphic phase behaviour, which strongly correlates with the density of the NBPT molecules on the surface monitored by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) prior STM scanning in situ. In addition the molecular orientation was measured as a function of the NBPT surface coverage by near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS) in situ as well. In combination the experimental results provide a good insight into the formation process of a SAM from the very beginning, where the NBPT molecules adsorb selectively outside the bridging regions of the herringbone reconstructed gold surface in a down tilted orientation, the formation of molecular patches and the lifting of the herringbone reconstruction, the genesis of a closed molecular layer in an upward orientation, till the very end, where the intermolecular interactions of the NBPT molecules lead to a reorganization of the Au(111) substrate visible as surface islands of gold step edge height.

The influence of two different SAM preparation methods, namely the immersion into a solvent in the chemistry laboratory and the chemical vapour deposition under ultra-high vacuum conditions, was investigated by STM for the high coverage regime of NBPT-SAMs, leading to the result that the observed surface morphologies are predominantly independent of the preparation process, except of the formation of high coverage striped phases, which was only observed for solvent immersed samples.

Altogether the results show that the conventional picture of the morphology of a SAM-surface-interface, which is laterally dominated by the surface geometry and

its binding sites, must be reviewed for monolayers in the medium to high coverage regime. It also becomes clear that the observable surface height differences cannot be addressed completely to changes in the tilt angles of the molecular backbones. Instead of that it is rather likely that gold adatoms and reorganization processes in the substrate structure are dominantly responsible for the visible surface corrugations. This also reviews the perception of surface phenomena like gold islands on SAM surfaces as defect structures arisen during the SAM formation. This work points out that such effects are driven by the interplay of molecule-molecule and molecule-substrate interactions in the end of the assembly process minimizing the overall energy of the SAM-substrate complex.

Keywords:

Self-assembled monolayers, growth study, polymorphism, surface reconstruction, surface reorganization, gold adatoms, gold islands, etch pits

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Wachstumsprozess einer selbstorganisierenden Monolage (SAMs) detailliert mit komplementären mikroskopischen und spektroskopischen Methoden analysiert. Aus der Gasphase abgeschiedene SAMs aus 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiolen (NBPT) zeigten bei der Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) und niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) ein komplexes polymorphes Phasenverhalten, welches deutlich mit den vorher in situ mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) kontrollierten Bedeckungsgraden der NBPT-Moleküle auf der Oberfläche verknüpft ist. Zusätzlich wurde die Orientierung der NBPT-Moleküle mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) ebenfalls in situ in Abhängigkeit vom Molekülbedeckungsgrad bestimmt. In Kombination geben die experimentellen Ergebnisse eine gute Einsicht in den Entstehungsprozess eines SAMs, angefangen mit der selektiven Adsorption der Moleküle zwischen den Brückenlinien der Fischgrätenrekonstruktion der Goldoberfläche in einer nahezu liegenden Orientierung, über die Formierung molekularer Patches, einhergehend mit der Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion und der Entstehung einer geschlossenen Molekülschicht mit einer aufgerichteten Orientierung der molekularen Rückgrade, bis zu einer letztlich beobachtbaren Reorganisation des Gold-(111)-Substrats durch intermolekulare Wechselwirkungen, welche sich durch das Auftreten von Inseln von der Höhe einer Goldstufenkante bemerkbar machen.

Der Einfluss der Präparationsmethode auf die Monolagenbildung für hohe Molekülbedeckungsgrade wurde mittels STM untersucht, indem in einer Lösung präparierte NBPT-Proben mit unter Ultrahochvakuumbedingungen aus der Gasphase beschichteten Proben verglichen wurden. Es zeigte sich, dass die erkennbaren Oberflächenmorphologien im Wesentlichen von der Präparationsmethode unabhängig sind. Lediglich das Auftreten einer

dichtgepackten gestreiften Phase ließ sich nur für lösungspräparierte Proben beobachten.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass das gängige Bild von der Oberflächenstruktur einer Selbstorganisierenden Monolage, die durch die laterale Struktur der Oberflächengeometrie und ihren Bindungsplätzen vorgegeben wird, für Monolagen im mittleren bis oberen Bedeckungsgradregime überprüft werden muss. Es wird deutlich, dass sich die beobachtbaren Höhenunterschiede an der SAM-Oberfläche nicht vollständig auf unterschiedliche Kippwinkel der Orientierungen der molekularen Rückgrade zurückführen lassen. Stattdessen erscheint es viel wahrscheinlicher, dass hauptsächlich Goldatome und Reorganisationsprozesse in der Substratstruktur für die erkennbaren Oberflächenkorrugationen verantwortlich sind. Dadurch verändert sich auch die Wahrnehmung von Oberflächenphänomenen, wie den Goldinseln auf SAM-Oberflächen als Defektstrukturen, die während der Ausbildung der Monolage entstanden sind. Diese Arbeit legt nahe, dass solche Effekte auf einem Wechselspiel von Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen am Ende der SAM-Genese basieren, wodurch die Gesamtenergie des SAM-Substrat-Komplexes minimiert wird.

Schlagworte:

Selbstorganisierende Monolage, Wachstumsstudie, Polymorphismus, Oberflächenrekonstruktion, Oberflächenreorganisation, Goldatome, Goldinseln, Ätzgruben

Abkürzungsverzeichnis

DFT	Dichtefunktionaltheorie
fcc	Face centred cubic, kubisch flächenzentriert
GIXD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall
hcp	Hexagonal close packing, hexagonal dichtest gepackt
HRXPS	High resolution XPS
LEAD	Low energy atom diffraction, Niederenergetische Heliumatomstreuung
LEED	Low energy electron diffraction, Niederenergetische Elektronenbeugung
MEIS	Medium energy ion scattering, Mittelenergetische Ionenstreuung
NBPT	Nitrobiphenylthiol
NEXAFS	Near edge x-ray absorption fine structure, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
SAM	Self-assembled monolayer, Selbstorganisierende Monolage
SPM	Scanning probe microscopy, Rastersondenmikroskopie
STM	Scanning tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie

UHV	Ultra high vacuum, Ultrahochvaruum
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XSW	X-ray standing waves, stehende Röntgenwellen

Inhaltsverzeichnis

Erklärung an Eides statt	iii
Danksagung	iv
Abstract	v
Zusammenfassung	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Inhaltsverzeichnis	xi
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	4
2.1 Selbstorganisierende Monolagen	4
2.2 Struktur Selbstorganisierender Monolagen	6
2.2.1 Strukturuntersuchungen an Alkanthiolen auf Au(111)	6
2.2.2 Wachstumsprozess von Alkanthiolen auf Au(111)	18
2.2.3 Strukturuntersuchungen an Arylthiolen auf Au(111)	24
2.2.4 Wachstumsprozess von Arylthiolen auf Au(111)	34
2.2.5 Defekte in Selbstorganisierenden Monolagen	45
3 Methoden und Experimentelles	52
3.1 UHV-System im Nanostrukturlabor der Universität Bielefeld.....	52
3.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)	53
3.2.1 Der Tunneleffekt.....	54
3.2.2 Tunneln durch organische Moleküle.....	56
3.2.3 Multiscan STM VT	57
3.2.4 Bildkorrekturen	59
3.2.5 Crosstalk und Scannerkalibrierung	59
3.2.6 Thermische Drift.....	62
3.2.7 Nichtlineare Verzerrungen.....	62

3.2.8	STM-Spitzen und ihre Präparation.....	65
3.3	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	70
3.4	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie.....	76
3.5	Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED).....	83
3.6	Präparation der Goldsubstrate	87
3.7	Präparation von NBPT-SAMs aus der Gasphase.....	89
3.8	Präparation von NBPT-SAMs aus der Lösung	89
4	Nitrobiphenylthiol-SAMs auf Au(111)	90
4.1	Wachstumsstudie von Nitrobiphenylthiolen auf Au(111)	95
4.1.1	Kombinierte NEXAFS/XPS-Wachstumsstudie von NBPT auf Au(111).....	98
4.1.2	Kombinierte STM/XPS-Wachstumsstudie von NBPT auf Au(111)	108
4.2	Aus der Lösung präparierte NBPT-SAMs auf Au(111).....	161
4.3	Zusammenfassung des Wachstumsprozesses von NBPT auf Au(111).	175
	Abbildungsverzeichnis.....	i
	Literaturverzeichnis.....	xxvii

1 Einleitung

Das Prinzip der Selbstorganisation ist für viele in der Natur beobachtbare Prozesse von fundamentaler Bedeutung und reicht dabei von der atomaren Größenskala, z.B. bei der Ausbildung von Kristallstrukturen, bis hin zu astronomischen Skalen, in denen sich Galaxien zu Galaxiehaufen organisieren. Dabei ist unter Selbstorganisation die eigenständige Anordnung von beliebigen Komponenten zu definierten Strukturen und Mustern zu verstehen [1]. Besonders in der Biologie sind viele wichtige Prozesse, wie die Entstehung der Helixstruktur der DNA, die komplexe Faltung von Proteinen und den daraus resultierenden Tertiär- und Quartärstrukturen sowie die Bildung von Mizellen oder Vesikeln aus amphiphilen Lipiden, nicht nur essentiell wichtig für die Entstehung jeglichen Lebens, sondern auch selbstorganisierend [2-4].



Abbildung 1: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines dünnen Films einer nematischen Schicht eines Flüssigkristalls auf einem isotropen Substrat [1].

Neben der Ausbildung dreidimensionaler Strukturen kommt es auch zu zweidimensionalen Selbstorganisationsprozessen. So bilden beispielsweise Fettsäuren durch die bevorzugte Ausrichtung der hydrophilen Carboxygruppen in Richtung einer Wasseroberfläche eine molekulare Monolage. Dieser Effekt wurde bereits 1917 von *I. Langmuir* untersucht [5], wofür er 1932 den Chemie-Nobelpreis erhielt. Zusammen mit *K. B. Blodgett* entwickelte er 1935 ein Transfervverfahren mit dem sich die sogenannten Langmuir-Blodgett Filme auf Substrate übertragen lassen [6]. Das Konzept einer sich selbst organisierenden molekularen Monolage (SAM) aus auf einem Substrat in Lösung chemisorbierenden, also kovalent bindenden, Molekülen wurde erstmals 1946 von *W. A. Zisman* et al. demonstriert, erlangte damals allerdings kaum Aufmerksamkeit [7, 8]. Der Durchbruch gelang 1980 *J. Sagiv* mit der Herstellung von Selbstorganisierenden Monolagen aus organischen Silanen auf Siliziumdioxid sowie 1983 *R. G. Nuzzo* und *D. L. Allara*, die mit Dialkyldisulfiden auf Goldsubstraten experimentierten [9]. Dabei macht die Inertheit gegenüber Oxidation an Luft und die gute Leitfähigkeit des Golds ebenso wie die Unempfindlichkeit der Organodisulfide gegenüber der Luftfeuchtigkeit dieses System experimentell besonders attraktiv. 1989 zeigten *C. Bain*, *G. M. Whitesides* und *R.G. Nuzzo* dass sich vergleichbare molekulare Monolagen nicht nur aus disulfidischen Systemen, sondern auch aus Organothiolen, die sich unter der Abspaltung von Wasserstoff über den Schwefel an das Goldsubstrat binden, bilden und bereiteten damit den Weg für die wohl meist untersuchten SAM-Systeme, den Alkanthiolen auf Au-(111)-Oberflächen [8, 10]. Seitdem hat die Erforschung von SAMs in viele Gebiete der Physik und der Chemie Einzug gehalten. So zeigen SAMs viele interessante Eigenschaften, z.B. für Anwendungen in der chemischen Sensorik [11], der Katalyse [12], der Mikroelektronik [13], der nichtlinearen Optik [14] und zur Passivierung von Oberflächen [15]. Die große Stärke liegt dabei in der Einstellbarkeit verschiedenster physikalischer und chemischer Größen, wie der Reibung sowie der Adhäsion [16], der thermischen Stabilität [17] und der chemischen bzw. biologischen Kompatibilität mit anderen Molekülen [18]

über die Wahl der Struktur und der funktionellen Endgruppen des verwendeten SAMs. Zudem lassen sich SAMs bis in den Bereich von wenigen Nanometern mittels verschiedener lithographischer Verfahren, wie der Elektronenstrahl- [19] oder der UV-Lithographie [20] sowie durch mechanische Verfahren, wie das Micro-Contact-Printing [21] oder das Kratzen mit einer Spitze eines Raster-Kraft-Mikroskops [22], strukturieren.

Trotz einer Vielzahl an oberflächenanalytischen Untersuchungen innerhalb der letzten drei Jahrzehnte sind fundamentale Fragen bezüglich der genauen Struktur von SAMs, wie der Bindungsgeometrie zum Substrat oder der Entstehung von charakteristischen Strukturmerkmalen, wie z.B. den sogenannten Ätzgruben und Goldinseln, noch nicht zufriedenstellend beantwortet. Dies liegt vor allem daran, dass die Grenzfläche zwischen Substrat und Selbstordnender Monolage experimentell nur indirekt zugänglich ist [23]. Im folgenden Kapitel 2 wird daher, nach einer kurzen Vorstellung des Konzepts einer Selbstordnenden Monolage, besonders auf die verschiedenen Modelle eingegangen, die aus Strukturuntersuchungen und systematischen Wachstumsstudien an Alkan- und Arylthiolen auf Au-(111)-Oberflächen bisher entwickelt wurden. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Entstehung der oben genannten Defektstrukturen gerichtet. In Kapitel 3 werden die verwendeten Methoden kurz vorgestellt und experimentelle Details zu den verwendeten Apparaturen, den Präparationsmethoden und der Auswertung der Daten dargestellt. Im letzten Kapitel 4 wird die mit komplementären Methoden (STM, XPS, NEXAFS, LEED) durchgeführte strukturanalytische Wachstumsstudie von aus der Gasphase abgeschiedenen 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiolen auf Gold-(111)-Oberflächen vorgestellt und diskutiert. Außerdem wird für vollständig ausgebildete Monolagen die SAM-Struktur von aus der Gasphase abgeschiedenen NBPT-Monolagen mit der von aus der Lösung präparierten Proben verglichen. Es folgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und ihrer Schlussfolgerungen.

2 Grundlagen

2.1 Selbstorganisierende Monolagen

Die Struktur eines SAM-Moleküls wird im Allgemeinen in drei Komponenten gegliedert: Die Kopfgruppe, die für die chemische Ankopplung an das Substrat sorgt, das molekulare Rückgrat, das durch van-der-Waals-Kräfte, Dipolwechselwirkungen, π - π Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen sowie sterische Abstoßung die Ordnung und Packungsdichte der Moleküle zueinander mitbestimmt, und die Endgruppe, die für die chemische Funktionalität der Monolage verantwortlich ist und maßgeblich seine makroskopischen physikalischen Eigenschaften, wie Benetzbarkeit, Adhäsion oder Reibwiderstand, definiert.

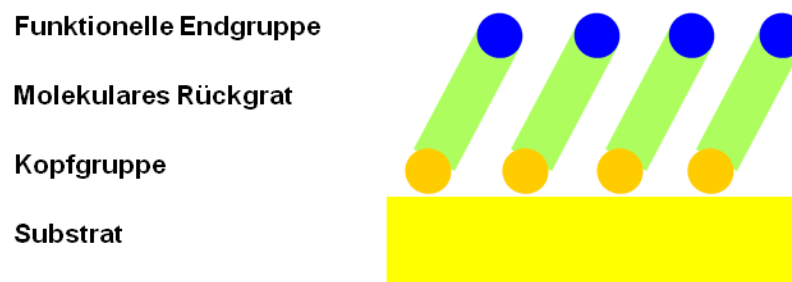


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer selbstorganisierenden Monolage (SAM)

Mittlerweile gibt es für vielerlei Substrate die passende Kopfgruppe zur Synthese geeigneter SAMs. So lassen sich die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Organothiole nicht nur auf Gold, sondern auch auf anderen Münzmetallen, wie Kupfer und Silber, oder auch auf Quecksilber, Eisen und Halbleitern, wie Galliumarsenid oder Indiumphosphid, ankoppeln [24]. Ebenso lassen sich statt Thiolen auch Dithiole oder Thioacetate verwenden [9, 25]. Auf Siliziumdioxid oder Glasoberflächen können SAMs z.B. über Trichlorsilyl- oder Trialkoxysilylgruppen chemisorbieren [26, 27]. Zu metalloxidischen Oberflächen,

wie z.B. Aluminiumoxid, können Säuregruppen, wie die der Carbon- oder Phosphonsäure, binden [28-30].

Als molekulares Rückgrat dienen meist Alkane oder Aryle, wie das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Biphenyl. Dabei wird den Alkanen eine höhere Flexibilität zugesprochen, was eine bessere Anpassung der SAM-Struktur an die Substratstruktur ermöglicht, wohingegen Aryle eine bessere Leitfähigkeit besitzen, was sie für Anwendungen in der molekularen Elektronik interessanter macht. Durch ihre rigide Struktur geben sie dem SAM-Molekül jedoch auch eine gewisse Stabilität, mit deren Hilfe sich beispielsweise ein Abklappen der funktionellen Endgruppe in Richtung des Substrats oder eine Agglomeration der Endgruppen untereinander verhindern lässt. So können in Alkanthiol-SAMs beispielsweise Carboxygruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und so eine geordnete Monolagenbildung unterdrücken [31]. Ein Ansatz zur Optimierung des Moleküldesigns kann es somit sein das molekulare Rückgrat aus Alkan- und Arylkomponenten zu kombinieren. Dadurch kann man den SAM mit der optimalen Flexibilität zur Ausbildung von langreichweitig geordneten Strukturen versehen [32].

Bei der Wahl einer geeigneten funktionellen Endgruppe für einen SAM steht je nach Anwendung eine Vielzahl funktioneller Gruppen der organischen Chemie zur Verfügung. Beispielsweise lässt sich durch den Austausch einer Methylendgruppe ($-\text{CH}_3$) durch eine Hydroxyendgruppe ($-\text{OH}$) eine hydrophobe Oberfläche in eine hydrophile umwandeln [24] oder durch den Austausch einer Oligoethylenglycolgruppe ($(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$) durch eine Carboxygruppe ($-\text{COOH}$) eine proteinabweisende Oberfläche in eine proteinaffine umfunktionalisieren [33, 34]. Für eine detailliertere Aufzählung von Funktionalisierungsmöglichkeiten und weiteren Anwendungsbeispielen sei der Leser an die Übersichtsartikel von *A. Ulman* [8], *F. Schreiber* [24] und *J. C. Love* [35] verwiesen.

2.2 Struktur Selbstorganisierender Monolagen

Neben den bereits erwähnten physikalischen Eigenschaften, die SAMs für eine Vielzahl von Anwendungen interessant machen, haben die technischen Fortschritte in der Oberflächenanalytik in den 80er Jahren, beispielsweise durch die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie (SPM) und der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXD), erstmals auch die Erforschung der Struktur und Ordnung von Selbstorganisierenden Monolagen zugänglich gemacht [8, 36-38]. Die Möglichkeit die makroskopischen Eigenschaften mit den mikroskopischen Beobachtungen verknüpfen zu können macht die SAMs für die Forschung als zweidimensionale Modellsysteme außerordentlich interessant. Dabei bilden Alkanthiole auf Au-(111)-Substraten, wegen der einfachen SAM-Präparation, der Stabilität gegenüber Sauerstoff, der einfach zu präparierenden Substratoberfläche und deren Leitfähigkeit, das bei weitem am häufigsten untersuchte und bestverstandene SAM-System [8].

2.2.1 Strukturuntersuchungen an Alkanthiolen auf Au(111)

Untersuchungen an Alkanthiolen mit unterschiedlich langen Alkanketten ($\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{n-1}-\text{SH}$) haben gezeigt, dass diese hochgeordnete Selbstorganisierende Monolagen auf Au-(111)-Substraten ausbilden. Dabei ist eine Kettenlänge von $n \geq 8$ vorteilhaft, da ansonsten je nach Präparationsmethode die attraktiven intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen von ca. 4 kJ/mol pro Methylengruppe für eine vollständige Filmbildung eventuell nicht ausreichen [35]. Bereits 1989 zeigten *C. E. D. Chidsey, G. Scoles et al.* mittels niederenergetischer Beugung von Heliumatomen (LEAD), dass die Moleküle eines Docosanthiols ($n=22$) eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur zum Au-(111)-Substrat bilden. Diese Überstruktur ergibt einen intermolekularen Abstand von 5 Å und eine Fläche pro Molekül von 21,6 Å². Verglichen mit der Projektionsfläche für eine Kohlenwasserstoffkette von 18,4 Å² [39] lässt sich unter der Annahme einer maximal dichten Anordnung der Kohlenstoffketten ein

Kippwinkel von ca. 32° vermuten, was 1990 mittels Infrarotspektroskopie von *R. G. Nuzzo et al.* bestätigt werden konnte [40]. Noch im selben Jahr beobachteten ebenfalls *R. G. Nuzzo et al.* beim Kühlen von Docosanthiolen eine deutliche Aufspaltung der Scherschwingungsmode der Methylengruppen in zwei Peaks (s. Abbildung 3) woraus sie schlussfolgerten, dass nicht alle Molekülketten gleich orientiert sind, sondern sich vermutlich in zwei nicht äquivalent orientierte Molekülgruppen aufteilen [41].

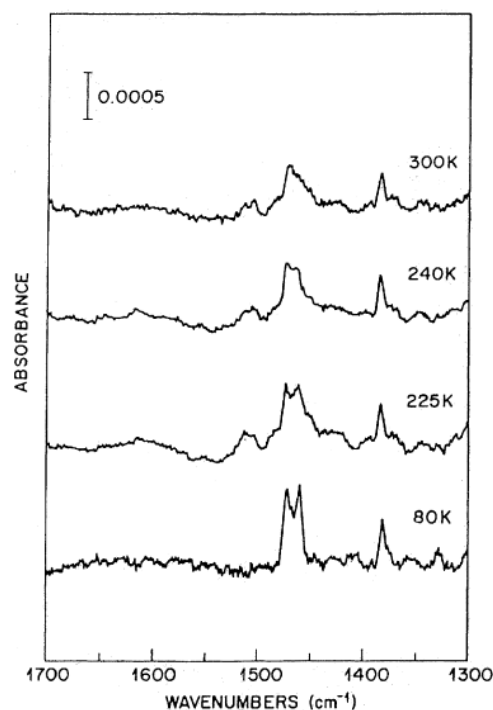


Abbildung 3: Die erkennbare Aufspaltung der Methylenscherschwingungsmode eines Docosanthiol-SAMs bei der Wellenzahl 1467 cm^{-1} deutet auf zwei Gruppen nicht äquivalent orientierter Alkanketten hin [41].

Das Auftreten von unterscheidbaren Molekülen konnte sowohl durch LEAD-Messungen [42], GIXD-Messungen [36] und STM-Messungen (s. Abbildung 4) [43-45] bestätigt werden.

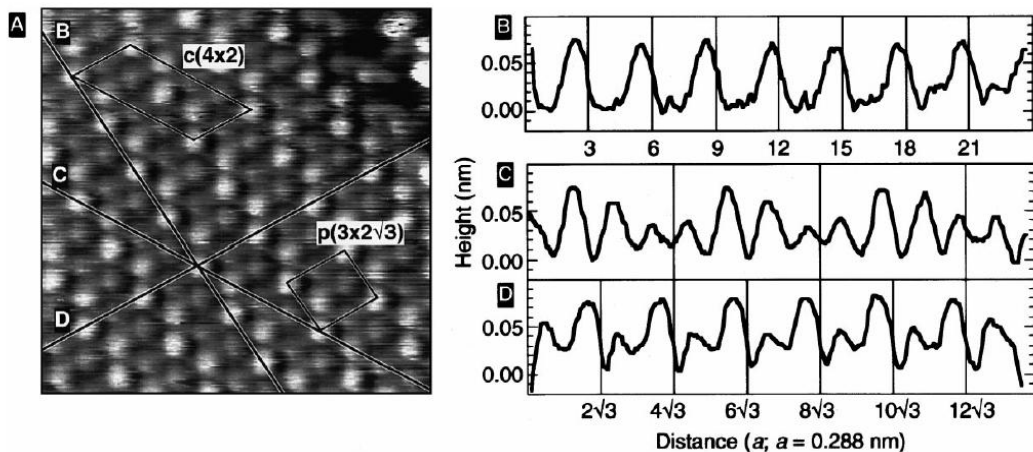


Abbildung 4: a) STM-Aufnahme (6 nm x 6 nm) eines Octanthiol-SAMs. Die Linienprofile in b), c), d) zeigen deutlich die Variationen im Tunnelstrom und legen das Auftreten zweier nicht äquivalent adsorbierter Molekülgruppen nahe. Die eingezeichneten Einheitszellen zeigen zwei unterschiedliche Möglichkeiten diese zu benennen: einmal als $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Substruktur der Moleküle oder als $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur bezogen auf das Au(111)-Substrat [43].

Ein mögliches Modell für die Struktur von Alkanthiol-SAMs wird in Abbildung 5 gezeigt [24]. Hierbei ist die unterschiedliche Einfärbung der Schwefelatome dem Auftreten der $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur in den oben aufgeführten Messungen geschuldet. Aus fehlenden Beugungspunkten im GIXD Muster lässt sich die Äquivalenz von den mit 1 und 2 sowie mit 3 und 4 benannten Molekülen ableiten.

Es ist an dieser Stelle wichtig zu erwähnen, dass die Ursache für die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur bis zum heutigen Tage eine kontrovers diskutierte Fragestellung geblieben ist. So ist das mittels Infrarotspektroskopie bestimmte Auftreten unterschiedlicher Drehwinkel der Moleküle eine mögliche Erklärung für die beobachtbare Überstruktur mittels LEAD, da es sich hierbei um eine außerordentlich oberflächensensitive Methode handelt. Die GIXD Messungen zeigen jedoch, dass die Überstruktur in einem deutlich kleineren räumlichen Bereich in Richtung der Oberflächennormalen lokalisiert ist als die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur

nicht allein Variationen in der Ausrichtung der Alkanketten geschuldet sein kann. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass Unterschiede im Drehwinkel der Moleküle nur einen schwachen Kontrast bei Untersuchungen mittels Röntgenbeugung ergeben sollten [24].

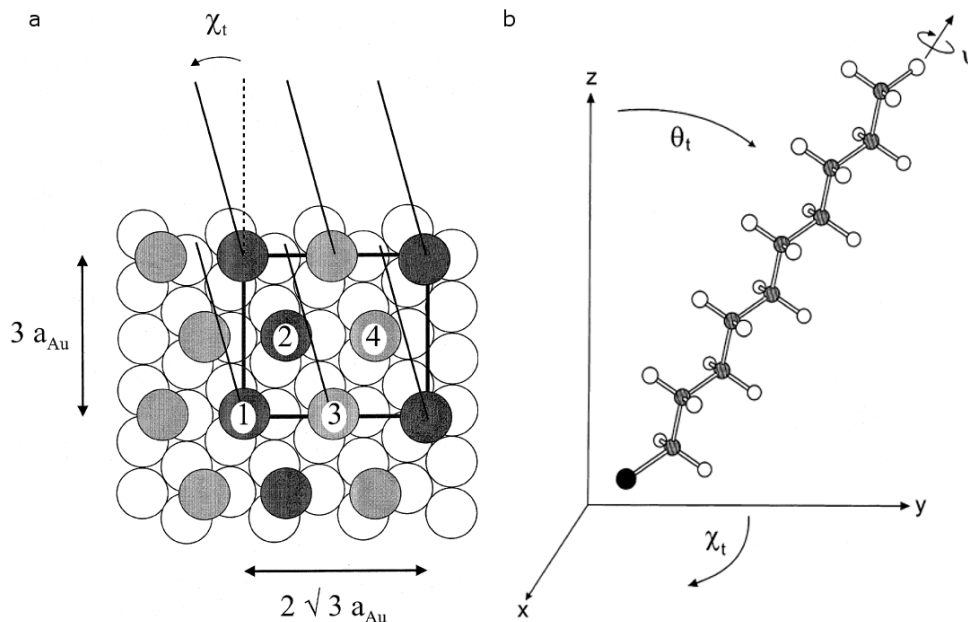


Abbildung 5: a) Modell einer Selbstorganisierenden Monolage aus Decanthiol auf Au(111). Die offenen Kreise sind Goldatome, die dunklen Kreise symbolisieren Schwefelatome. Dabei repräsentieren jeweils die schwarzen sowie die grauen Kreise äquivalente Spezies. Die Einheitszelle wird als $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur bezeichnet. b) Die Unterscheidbarkeit zwischen den beiden Spezies könnte durch unterschiedliche Drehwinkel Ψ verursacht werden. Der Kippwinkel θ_t wird mit ca. 30° , die Kipprichtung χ_t mit ca. 15° zum übernächsten Nachbarn angegeben [24].

Folgerichtig liegt die Vermutung nahe, dass auch die Anbindung der Schwefelatome an die Goldoberfläche nicht der einfachen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur genügen kann, sondern die Grundlage für die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur bereits an der Grenzschicht zwischen Substrat und SAM gebildet wird. Ein Modell, das dieser Anforderung an die Struktur der Schwefelatome genügt, schlugen erstmals *P. Fenter, P. Eisenberger et al.* basierend auf Simulationen ihrer GIXD Daten vor.

Dabei sollen die Schwefelatome sich in Form von Disulfiden mit einem Abstand von $2,2 \text{ \AA}$ jeweils in einer Vertiefung mit Dreifachkoordination und einer Brückenposition auf der Goldoberfläche befinden. Die aufrechte Position der Alkanketten mit einem Kippwinkel von 37° wird hierbei durch das Einfügen eines Abknickens, eines sogenannten Gauche-Defekts, nach der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung erzeugt, was wiederum zu einer nahezu hexagonalen Anordnung der Alkanketten führt und somit die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Grundstruktur erklärt [46]. Das Modell ist in Abbildung 6 dargestellt.

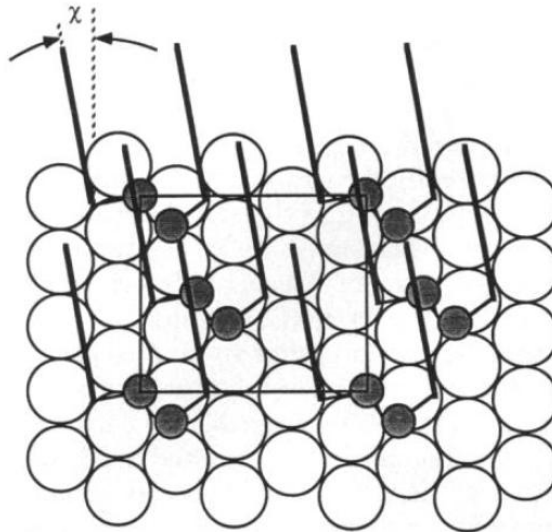


Abbildung 6: Das Disulfidmodell nach dem sich die hier schwarz dargestellten Schwefelatome auf der Au-(111)-Oberfläche zu Dimeren mit einem Abstand von $2,2 \text{ \AA}$ ansiedeln. Die Alkanketten sind mittels eines Gauche-Defekts aufgerichtet und haben einen Kippwinkel von 37° . Die Kipprichtung χ beträgt $\sim 22^\circ$ [46].

Aber auch dieses Modell ist nicht unstrittig. So sollte die Bildung von Disulfiden beispielsweise anhand einer chemischen Verschiebung im Schwefelsignal mittels XPS erkennbar sein [47]. Desweiteren zeigten kurz nach der Jahrtausendwende verschiedene theoretische Simulationen der Adsorption vom einfachsten aller Alkanthiole, dem Methylthiol, auf der Au-(111)-Oberfläche mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT), dass eine Bindungsgeometrie, in der der Schwefel

zu zwei Goldatomen bindet und dabei eine Position zwischen einer Vertiefung mit Dreifachkoordination und einer Brückenposition einnimmt, energetisch zu bevorzugen ist, was einer zusätzlichen Bindung zwischen den Schwefelatomen aufgrund der Valenzelektronenstruktur des Schwefels widerspricht [24, 48]. Diese in Abbildung 7 gezeigte Anordnung hat allerdings den Makel, dass sie keine Überstruktur erzeugt.

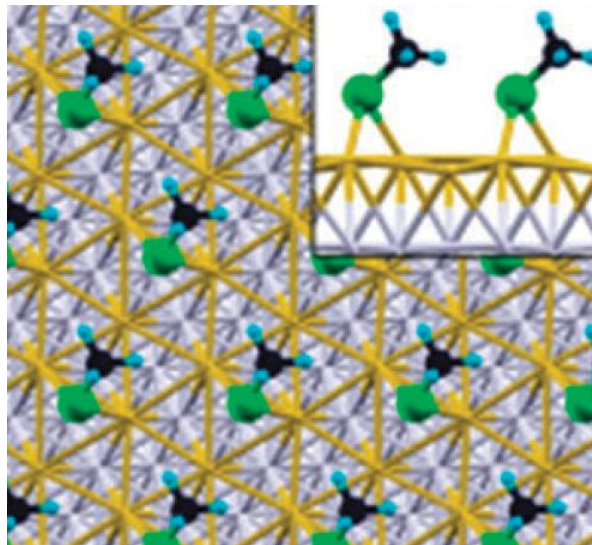


Abbildung 7: Aus Simulationen mittels Dichtefunktionaltheorie bestimmte Adsorptionsgeometrie von Methylthiol auf Au(111). Die Schwefelatome befinden sich dabei zwischen einer Vertiefung mit Dreifachkoordination und einer Brückenposition. Dabei bindet der Schwefel jeweils zu zwei benachbarten Goldatomen. Diese Adsorptionsgeometrie steht jedoch nicht nur im Widerspruch zum Disulfidmodell, sondern beinhaltet außerdem keine Erklärung für die beobachtete $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur [48].

Umso überraschender ist es, dass 2004 Messungen von *M. G. Roper, D. P. Woodruff et al.* an Alkanthiolen verschiedener Kettenlängen mittels Röntgenfluoreszenzmessungen in stehenden Wellenfeldern (XSW) eine Adsorption der Schwefelatome direkt oberhalb von Goldatomen nahelegten [49], da es sich dabei um die, aus theoretischer Sicht, energetisch ungünstigste Bindungsgeometrie auf einer Au-(111)-Oberfläche handelt. Als möglichen Grund für diese Diskrepanz gaben die Autoren eine einfache, aber allen bisherigen

Modellen widersprechende Erklärung: Das Gold-(111)-Substrat bildet unter der Ankoppelung der SAM Moleküle eine rekonstruierte Grenzschicht aus, die eben nicht einer hexagonalen dichtesten Kugelpackung eines (111) orientierten kubisch flächenzentrierten Gitters entspricht, wie bis dahin im Allgemeinen vermutet wurde. In einer 2009 von A. Chaudhuri, D. P. Woodruff et al. veröffentlichten Untersuchung von Buthylthiol auf Au(111) mittels niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) und Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXD) konnte diese Annahme bekräftigt werden [50]. Die Autoren konnten sowohl in den Röntgenbeugungsbildern als auch in den Elektronenbeugungsbildern fehlende Beugungsreflexe identifizieren. Dabei lässt sich aus den fehlenden Röntgenreflexen über den Strukturfaktor die Relativposition der jeweils zueinander äquivalenten Moleküle innerhalb der Einheitszelle bestimmen. Sie wird in Einheiten der Einheitszelle mit (0,25x0,5) angegeben und entspricht somit einer Konfiguration, wie sie z.B. bereits in Abbildung 5 a) gezeigt wurde. Die fehlenden Reflexe im Elektronenbeugungsbild lassen jedoch auf eine vorhandene Gleitspiegelachse parallel zur $\langle 11\bar{0} \rangle$ -Richtung des Gold-(111)-Substrats schließen. Man kann allerdings recht leicht erkennen, dass weder die in Abbildung 5 a), in Abbildung 6 oder in Abbildung 7 gezeigten Strukturen diese Gleitspiegelachse enthalten. Mittels einer Verschiebung von einer der beiden äquivalenten Molekülgruppen aus Abbildung 5 a), so dass nun eine Gruppe auf hcp-Positionen und eine Gruppe auf fcc-Positionen sitzt, lässt sich allerdings eine Struktur auf einer nicht rekonstruierten Au-(111)-Oberfläche erzeugen, die sowohl dem Röntgen- als auch dem Elektronenbeugungsmuster genügt (s. Abbildung 8). Mit den gewählten Bindungsplätzen steht das Modell allerdings im Widerspruch zu den mittels XSW bestimmten Bindungsplätzen oberhalb der Goldatome [49]. Eine weitere Anpassung des Modells auf diese Bindungsplätze ist den Autoren zufolge jedoch nicht möglich, da entweder eine einfache $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur oder eine physikalisch wenig plausible Konfiguration mit jeweils einem Schwefelatom über benachbarten Goldatomen entstehen würde.

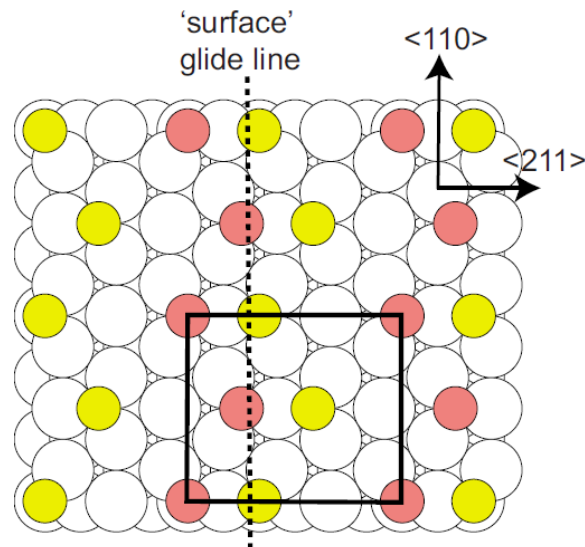


Abbildung 8: Strukturmodell von adsorbierten Alkanthiolen auf einer nicht rekonstruierten Au-(111)-Oberfläche, das sowohl den Strukturanforderungen der GIXD- als auch der LEED-Messungen gerecht wird [50]. Mit den gewählten Bindungsplätzen steht das Modell allerdings im Widerspruch zu den mittels XSW bestimmten Bindungsplätzen oberhalb der Goldatome [49].

Unter der Annahme, dass sich die Goldoberfläche unter der Adsorption der Moleküle rekonstruiert, lassen sich jedoch Modellvorschläge erzeugen, die sowohl mit den GIXD- und LEED-Messungen als auch mit den XSW-Messungen konsistent sind. Zwei solche Modelle sind in Abbildung 9 gezeigt. Das erste Modell in Abbildung 9 a) ist dabei lediglich gegenüber dem Modell aus Abbildung 8 durch das Einfügen zusätzlicher Goldatome, sogenannter Adatome, unterhalb der Schwefelatome modifiziert. Dadurch erhält das Modell die aus den XSW-Messungen geforderte Konfiguration des Schwefels oberhalb der Goldatome. Eine zweite Variante, dargestellt in Abbildung 9 b), zeigt die Moleküle in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung oberhalb der Goldatome der Au-(111)-Oberfläche. Um die Symmetrie der Einheitszelle zu brechen und die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur zu erzeugen ist zwischen jeweils zwei Schwefelatomen ein Goldatom eingefügt. Die Bildung dieser sogenannten Goldatom-Dithiolate wird dabei durch Tieftemperatur-STM-Messungen von aus der Gasphase

abgeschiedenem Methylthiol auf Au(111) und DFT-Simulationen unterstützt [51]. Eine erst kürzlich veröffentlichte Studie von *D.C. Sheppard, D. P. Woodruff et al.*, in der die Streuung von mittlereenergetischen (100 keV) Wasserstoffionen (MEIS), ebenfalls an Methylthiol auf Au(111), untersucht wurde, zeigte, dass sich durch die Adsorption der Moleküle auf der Gold-(111)-Oberfläche der Streuquerschnitt der Ionen deutlich erhöht. Er ist sogar höher als der Streuquerschnitt einer sauberen Gold-(111)-Oberfläche, die noch die sogenannte Fischgrätenrekonstruktion [52] zeigt. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich in der Grenzschicht zwischen SAM und Substrat zusätzliche Goldatome verbergen. Monte-Carlo-Simulationen der Ionenstreuquerschnitte haben dabei ergeben, dass das in Abbildung 9 a) gezeigte Modell dem Goldatom-Dithiolat-Modell gegenüber leicht zu bevorzugen ist [53].

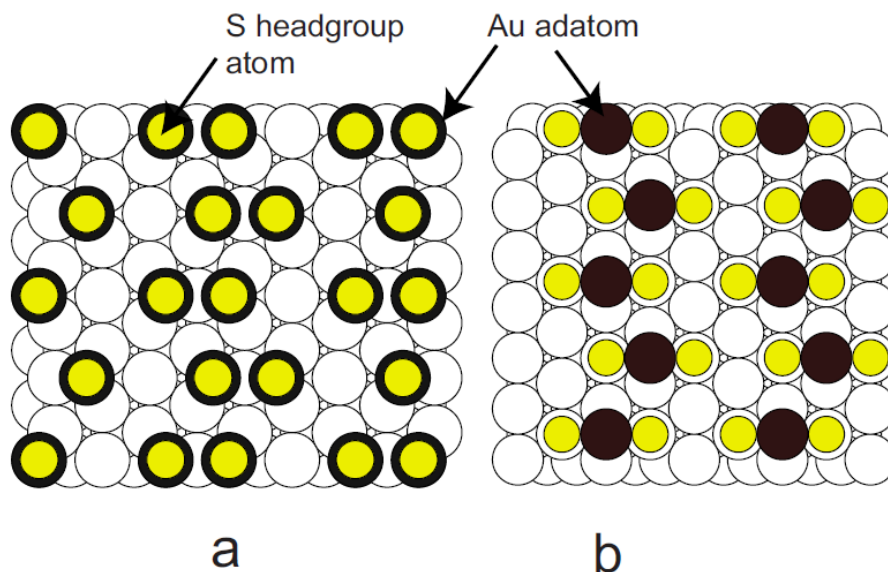


Abbildung 9: Durch das Hinzufügen sogenannter Goldatome lassen sich Strukturmodelle erzeugen, die sowohl den GIXD-, LEED- und LEAD-Messungen als auch den XSW- und MEIS-Messungen genügen. Dabei können die Moleküle entweder auf den Goldatomen ankoppeln (a) oder auf der (111)-Oberfläche mit jeweils einem zusätzlichen Goldatom zwischen zwei Molekülen (b) [50].

Dass die Inkorporation von Goldatomen in die SAM-Substrat-Grenzschicht bei der Ausbildung einer Selbstorganisierenden Monolage eine wichtige Rolle zu spielen scheint, konnten *N. A. Kautz* und *S. A. Kandel* 2008 in einer STM-Untersuchung an Octanthiolen auf Au(111) zeigen. Unter dem Einlass von atomarem Wasserstoff in das UHV System konnte die Bildung kleiner Inseln mit einer Höhe, die der von Goldterrassen entspricht, beobachtet werden. Es wurde vermutet, dass der atomare Wasserstoff in der Lage ist, die Schwefel-Gold-Bindung aufzubrechen und die so frei werdenden Goldatome sich zu kleinen Goldinseln agglomerieren. Das Verhältnis von Goldatomen zu Octanthiolen schätzen die Autoren mit 1:2 ab, was einer Struktur entsprechen würde, wie sie in Abbildung 9 b) gezeigt ist [54]. Ein ähnliches Ergebnis konnte durch das Scannen mit dem STM an Luft bei einer angelegten Spannung von -1,5 V erzielt werden. Hier wird Elektrolyse an der wegen der Luftfeuchtigkeit mit einem dünnen Wasserfilm überzogenen STM-Spitze für die Reduktion der Thiolate verantwortlich gemacht [55].

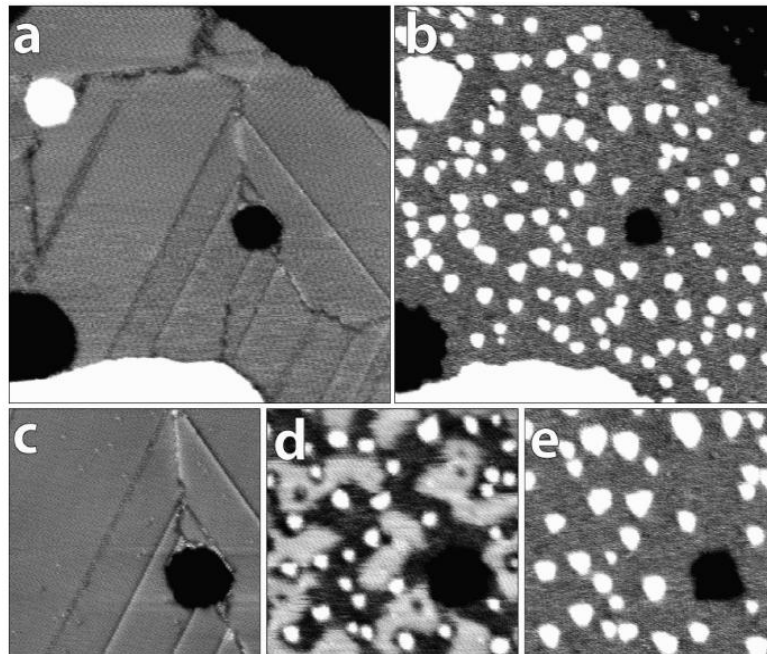


Abbildung 10: Unter dem Einlass von atomarem Wasserstoff in das UHV-System bilden sich auf einer Octanthiol-Probe kleine Inseln, die die Höhe von Goldterrassen besitzen. Es wird vermutet, dass der Wasserstoff die Schwefel-Gold-Bindung aufbricht und so in die SAM-Substrat-Grenzschicht inkorporierte Goldatome freigesetzt werden. a), b) zeigt den Prozess in der Übersicht (129 nm x 132 nm), c), d), e) als Vergrößerung mit einem Zwischenschritt (31 nm x 32 nm) [54].

Bereits im Jahr 2002 zeigten *L. M. Molina* und *B. Hammer* mittels DFT-Rechnungen, dass die Adsorption von Methylthiol auf einer rekonstruierten Goldoberfläche um energetisch um 0,8 eV günstiger als auf einer unrekonstruierten (111)-Oberfläche ist. Dabei entfernten sie einfach ein Drittel bzw. zwei Drittel der Goldatome aus der ersten Atomlage und erzeugten so ein Honigwabenmuster bzw. ein invertiertes Honigwabenmuster. Die dazu benötigte Energie schätzten sie mit ca. 0,6 eV ab [56].

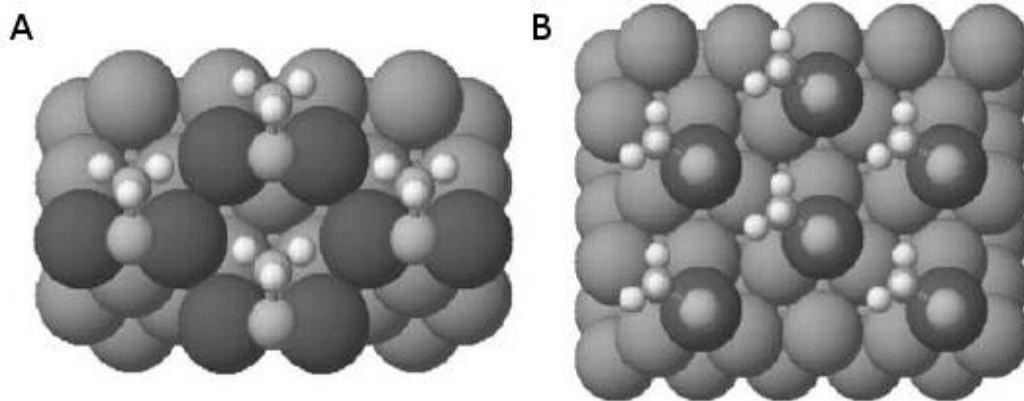


Abbildung 11: Goldatome in einer Honigwaben- (a) und einer invertierten Honigwabenstruktur (b). Mittels DFT-Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Energie, die nötig ist um die fehlenden Goldatome zu entfernen, durch den Energiegewinn bei der Adsorption der Methylthiole mehr als kompensiert wird [56].

Inspiziert von den experimentellen Ergebnissen der letzten Jahre, die eine solche Rekonstruktion der Goldoberfläche durch die Ankopplung von Alkanthiolen favorisieren, haben theoretische Arbeiten sich wieder vermehrt mit der Adsorptionsgeometrie von Alkanthiolen auf Au(111) befasst. So simulierten *V. Srinivasan, J. C. Grossman et al.* in einer DFT-Studie die auftretende Oberflächenspannung des Gold-(111)-Substrats unter der Einwirkung der Alkanthiole und kamen zu dem Schluss, dass dieser zu einer lokalen Deformation der Goldstruktur führen müsse [57]. *A. Cossaro, G. Scoles et al.* zeigten 2008 in einer kombinierten Studie aus DFT-Simulationen und der Simulation von GIXD-Spektren, dass unter der Ankopplung von Alkanthiolen Goldatome aus der (111)-Oberfläche herausgelöst und als Bindeglied zwischen zwei Schwefelatome eingeflochten werden können (s. Abbildung 12) [58]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch *Y. Wang, J. R. Reimers et al.* sowie *H. Grönbeck, H. Häkkinen et al.* in ihren DFT-Studien [59, 60].

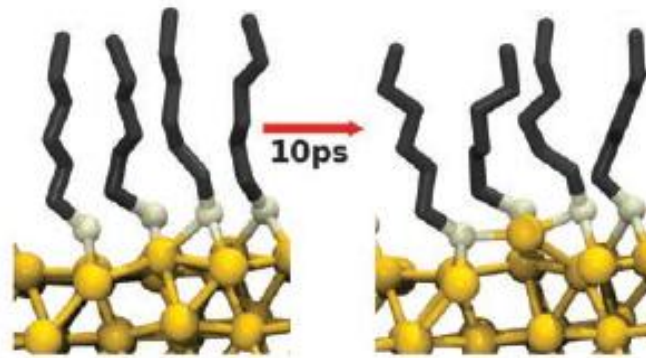


Abbildung 12: In einer dynamischen Simulation wird ein Goldatom aus der (111)-Oberfläche herausgerissen und dient fortan als Bindeglied zwischen zwei benachbarten Schwefelatome des Alkanthiol-SAMs [58].

Eins scheint jedenfalls gewiss zu sein: Obwohl in einer Vielzahl von Arbeiten seit nunmehr 30 Jahren Wissenschaftler mit den verschiedensten oberflächenanalytischen Methoden versuchen, die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ Struktur zu entschlüsseln, ist dieses bis dato nicht final gelungen.

2.2.2 Wachstumsprozess von Alkanthiolen auf Au(111)

Eine Möglichkeit ein fundementaleres Verständnis für selbstorganisierende Monolagen zu entwickeln bieten Wachstumsstudien, bei denen versucht wird in möglichst fein aufgelösten Schritten den kompletten Prozess der Organisation der Moleküle auf der Oberfläche nachzuvollziehen. Im Gegensatz zu der im vorigen Kapitel diskutierten Entschlüsselung einer bestimmten Struktur, bei der die Untersuchungen mittels STM nur einen verhältnismäßig geringen Beitrag leisten konnten, ist hier das Rastertunnelmikroskop ein unverzichtbares Werkzeug, da es wie keine andere Methode dazu in der Lage ist Strukturveränderungen auf der mikroskopischen Skala nachzuvollziehen. So lassen sich mittels STM verschiedene Molekülstrukturen, in diesem Zusammenhang oft einfach nur Phasen genannt, ihre Domänengrößen sowie ihre Ausrichtungen zum Substrat beobachten. Oft treten verschiedene Phasen gleichzeitig auf, was auch als Polymorphismus bezeichnet wird. Dabei können sich die Mischungsverhältnisse

der unterschiedlichen Phasen während des Formierungsprozesses des SAMs verändern und Phasenübergänge zu mehr oder weniger geordneten Strukturen, bzw. zu zweidimensional kristallinen oder flüssigen Phasen, stattfinden. Eine wichtige zusätzliche Informationsquelle kann bei solchen STM Untersuchungen das Auftreten von Oberflächendefekten sein. Beispiele hierfür sind Domänengrenzen, die sogenannten Ätzgruben oder Adstrukturen, die nur im Zusammenhang mit bestimmten Molekülstrukturen auftreten.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über solche Wachstumsstudien von Alkanthiolen und ihre Ergebnisse sowie Interpretationen gegeben. Als Pionierarbeit kann hier die Veröffentlichung von *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* von 1996 an Mercaptohexanol angesehen werden [61]. Darin zeigten die Autoren mit den in Abbildung 13 gezeigten STM-Bildern, wie sich zunächst zwischen dem Fischgrätenmuster der sauberen Gold-(111)-Oberfläche eine gestreifte Phase bildet, deren Ausrichtung parallel zur $\langle 121 \rangle$ -Richtung des Substrats verläuft und als auf der Oberfläche liegende Moleküle interpretiert wird. Diese Phase wird in der Regel als $(p \times \sqrt{3})$ -Struktur bezeichnet, wobei p den Abstand der Reihen in Einheiten des Abstands der Goldatome darstellt. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad kommt es neben der Ausbreitung der gestreiften Phase zur Ausbildung der sogenannten Ätzgruben. Dabei handelt es sich um kleine Vertiefungen von $2,5 \text{ \AA}$, die damit der Höhe von Goldterrassen auf der Gold-(111)-Oberfläche entsprechen, in dieser Veröffentlichung jedoch nicht weiter thematisiert werden. Letztlich kommt es unter der Abscheidung von weiteren Molekülen zur Bildung einer weiteren Phase, die sich durch einen Höhenunterschied von $0,8 \text{ \AA}$ gegenüber der gestreiften Phase deutlich hervorhebt. Dabei handelt es um die im vorherigen Abschnitt ausgiebig diskutierte $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Struktur, die mit ihrer Fläche von $21,6 \text{ \AA}^2$ pro Molekül als dichteste Molekülpackung angesehen wird.

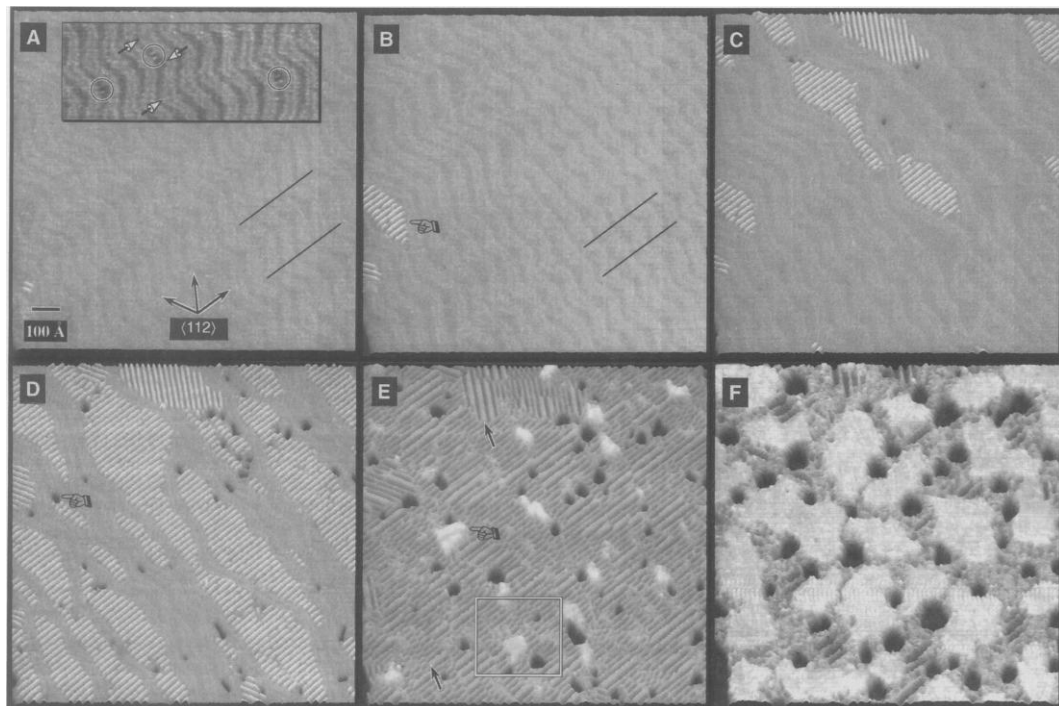


Abbildung 13: Reihe von STM-Bildern, die die Entwicklung eines aus der Gasphase präparierten Mercaptohexanol-SAMs auf Au(111) zeigen. a) Die saubere Goldoberfläche zeigt die Fischgrätenrekonstruktion. b) Durch die Adsorption der ersten Moleküle verkürzt sich der Abstand zwischen den Ellbogen (vgl. schwarze Linien in a) und b)). Es bilden sich die ersten Bereiche mit der gestreiften Phase. c) Die Streifenphase breitet sich aus und verdrängt das Fischgrätenmuster. d) Der Prozess setzt sich fort und es entstehen mehr und mehr Ätzgruben. e) Die ersten Bereiche, die die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase zeigen bilden sich in Form von hellen Inseln auf der Oberfläche. f) Letztlich wird die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase zur dominierenden Phase auf der Oberfläche [61].

Den Prozess der Selbstorganisation fassten *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* in dem in Abbildung 14 gezeigten Schema zusammen. Darin werden im Wesentlichen drei unterschiedliche Zustände beschrieben. Zunächst einmal lassen sich die ersten adsorbierten Moleküle, wie in Abbildung 14 A) gezeigt, nicht im STM auflösen, da sie eine zu hohe Mobilität besitzen und sich quasi wie eine Flüssigkeit verhalten. Ihre Anwesenheit macht sich nur über eine Verkürzung des Abstandes zwischen den Ellbogen des Fischgrätenmusters bemerkbar. Die sich dann bildende Streifenphase wird, wie schon erwähnt, als liegende Phase interpretiert (s. Abbildung 14 C)). Letztlich bildet sich die aufrechte

$p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase, schematisiert in Abbildung 14 E). Der gesamte Prozess kann somit als ein Wachstumsprozess in zwei Schritten angesehen werden, in dem die Moleküle entweder liegen oder stehen, wie er auch bei Langmuir-Blodgett-Filmen beobachtet wurde [62].

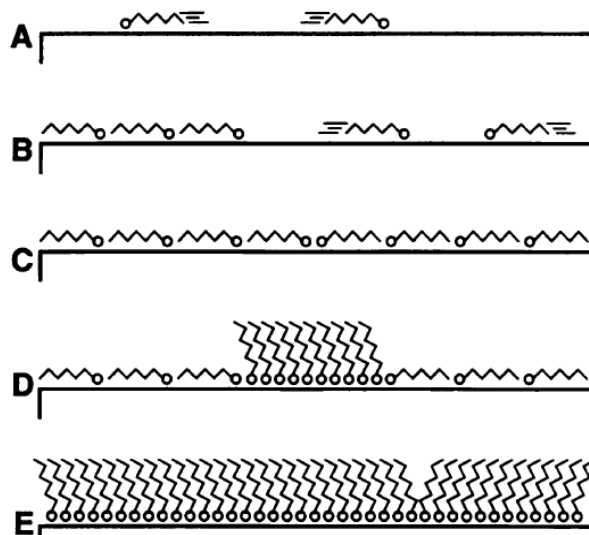


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses eines Mercaptohexanol-SAMs auf Au(111). a) Vereinzelt liegende Moleküle bilden einen quasi flüssigen Film, der sich mittels STM nicht auflösen lässt. b) Es bilden sich zusätzlich Bereiche, die ein Streifenmuster ausbilden und aus auf der Oberfläche liegenden Molekülen bestehen. c) Die Streifenphase bedeckt die Oberfläche vollständig. d) Die Adsorption von zusätzlichen Molekülen führt zum Aufrichten der Moleküle und lässt die Moleküle sich in der $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Struktur organisieren. e) Letztlich bedeckt die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase die komplette Oberfläche. Nur noch die Grenzen zwischen den einzelnen Domänen sind als Vertiefungen erkennbar [61].

In einer 2001 veröffentlichten Studie über das Wachstum von Hexanthiol auf Au(111) zeigten *J. Noh* und *M. Hara*, dass sich auch durch Variation der Immersionszeit bei der Molekülabscheidung in einer Lösung der Filmbildungsprozess nachvollziehen lässt [63]. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 gezeigt. Dabei können die von *Poirier* und *Pylant* beobachteten Entwicklungsstufen ebenso identifiziert werden. So bildet sich zunächst wieder eine nicht auflösbare quasi flüssige Phase (s. Abbildung 15 a)), allerdings ohne ein

erkennbares Fischgrätenmuster. Dies ist allerdings bei der Vorbereitung in einer Lösung und der Untersuchung an Luft auch so zu erwarten. In Abbildung 15 b) zeigt sich bei Verlängerung der Immersionszeit das typische Streifenmuster für eine flach orientierte Adsorptionsgeometrie sowie die Entstehung der ersten Ätzgruben. Die darauf folgenden Veränderungen werden von den Autoren, im Gegensatz zum von *Poirier* und *Pylant* angeführten Zweiphasenprozess, als Zwischenstufen beschrieben, in denen sich die Moleküle weder einheitlich in liegender noch in stehender Konformation befinden. Dabei konnten sowohl nicht weiter auflösbare ungeordnete Phasen (mit ‚B‘ gekennzeichnet) als auch Phasen mit einer erkennbaren Überstruktur (mit ‚I1‘ und ‚I2‘ gekennzeichnet) ausgemacht werden. Die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase (hier mit ‚C‘ gekennzeichnet) bildet sich innerhalb kleiner Domänen dabei genau wie bei *Poirier* und *Pylant* schon parallel zu den anderen Zwischenphasen (s. Abbildung 15 c) und Abbildung 15 d)). Eine hochaufgelöste STM-Aufnahme der ‚I2‘-Phase ist in Abbildung 15 e) zu sehen. Die Autoren interpretieren sie als Vorstufe der $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase, in der entweder einige Molekülreihen noch fehlen oder aber noch nicht vollständig aufgerichtet sind. Besonders bemerkenswert ist dabei das Auftreten einer streifenförmigen Überstruktur, die offensichtlich nicht als liegende Molekülphase zu interpretieren ist. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit von mikroskopischen Studien, da bis dato das Auftreten solcher Überstrukturen in Beugungsexperimenten als liegende molekulare Anordnung interpretiert wurde [24, 64]. In Abbildung 15 f) wird die letztlich flächendeckend ausgebildete $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase gezeigt. Interessanterweise zeigt die Probe, die in einer Lösung präpariert wurde, eine vollständigere Ausbildung der kompakten Phase als die von *Poirier* und *Pylant* aus der Gasphase abgeschiedenen Alkanthiol-SAMs (vgl. Abbildung 13 f)). Eine schematische Übersichtsdarstellung über den gesamten Prozess der SAM-Formierung ist in Abbildung 16 gezeigt.

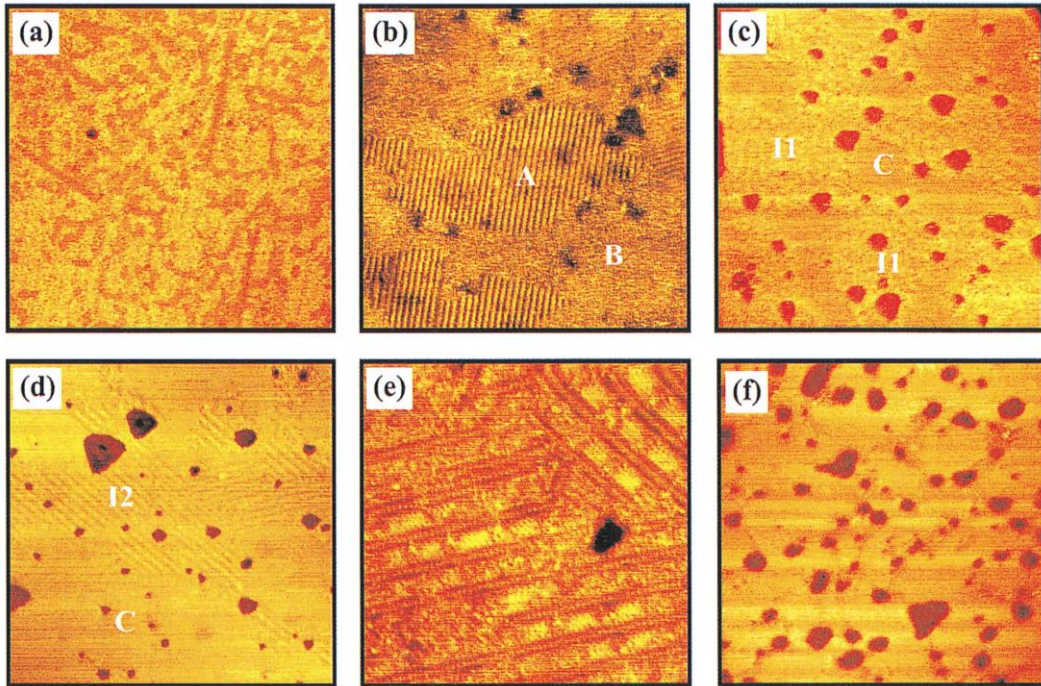


Abbildung 15: Wachstumsstudie von in Lösung präparierten Hexanthiolen auf Au(111). a) Ein quasiflüssiger Molekülfilm, durchzogen von molekülfreien Bereichen (160 nm x 160 nm). b) Ausbildung einer liegenden Streifenphase ‚A‘ sowie ungeordnete Bereiche ‚B‘ und Ätzgruben (107 nm x 107 nm). c) Zwischenphasen, die noch nicht vollständig aufgerichtet sind ‚I1‘ und die kompakte $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase ‚C‘ bilden sich (120 nm x 120 nm). d) Eine weitere Zwischenphase ‚I2‘ ist neben den schon großflächig ausgebildeten kompakten ‚C‘-Bereichen erkennbar (120 nm x 120 nm). e) 27 nm x 27 nm Aufnahme der ‚I2‘ Phase. Sie wird als Vorstufe der $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase interpretiert, in der entweder einige Molekülreihen noch fehlen oder aber noch nicht vollständig aufgerichtet sind. f) Vollständig ausgebildete $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase [63].

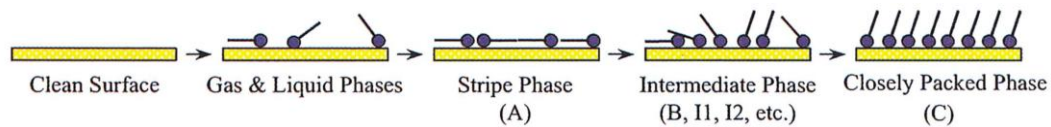


Abbildung 16: Schematische Darstellung der SAM-Formierung eines Hexanthiol-SAMs auf Au(111). Im Gegensatz zur Studie von *Poirier* und *Pylant* existieren zwischen den Stadien der liegenden und der stehenden Ausrichtungen auch Zwischenphasen, die aber trotzdem eine geordnete laterale Struktur ausbilden [63].

Betrachtet man die in diesem Kapitel dargestellten Wachstumsstudien im Zusammenhang mit der im vorangegangenen Kapitel diskutierten Fragestellung über die mögliche Struktur der SAM-Substrat Grenzfläche, so fällt auf, dass es zunächst einmal keine direkten Hinweise darauf gibt, dass nach dem Verschwinden der Fischgrätenrekonstruktion der Gold-(111)-Oberfläche eine weitere Umwandlung der Substratstruktur stattgefunden hat. Es sei allerdings auch darauf hingewiesen, dass die möglichen Ursachen für die in allen Studien auftretenden Strukturdefekte in Form der sogenannten Ätzgruben nicht näher beleuchtet wurden. Auf diesen Punkt soll in einem späteren Kapitel noch im Detail eingegangen werden.

2.2.3 Strukturuntersuchungen an Arylthiolen auf Au(111)

SAMs aus aromatischen Thiolen wurden deutlich seltener untersucht, da sie, anders als viele Alkanthiole, häufig nicht kommerziell vertrieben werden. Sie bieten allerdings auch einige Vorteile, die sie für spezielle Anwendungen in der Forschung besonders attraktiv machen. So bietet ihre höhere elektrische Leitfähigkeit beispielsweise Anwendungsmöglichkeiten in der Mikroelektronik [65]. Des Weiteren lässt sich ihre Rigidität ausnutzen, um eine bei Alkanthiolen möglicherweise auftretende Agglomeration von z. B. Carbonsäureendgruppen zu verhindern [66]. Besonders hervorzuheben ist außerdem das Verhalten unter Strahlenbeschuss. Während Alkanthiole unter der Einstrahlung von beispielsweise Elektronen oder extremem UV-Licht degradieren [67, 68], können sich aromatische SAMs durch die Ausbildung von Bindungen zwischen den Molekülen quervernetzen [69, 70] und so einen sehr stabilen zweidimensionalen Film bilden, der nach dem Entfernen des Substrats sogar als ultradünne Membran dienen kann [71-73].

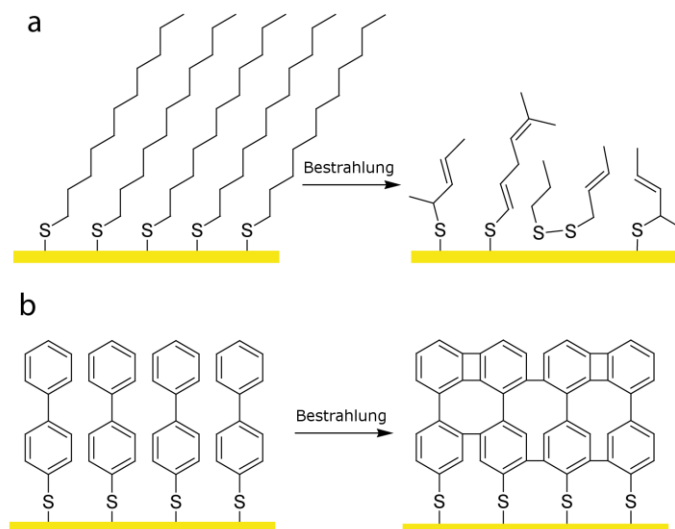


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Verhaltens von (a) Alkan- und (b) Arylthiolen unter Bestrahlung mit z. B. Elektronen oder extremem UV-Licht am Beispiel von Undecan- und Biphenylthiolen. Im Gegensatz zu den empfindlichen Alkanketten, die unter der Strahlung degradieren, bilden aromatische SAMs einen quervernetzten Film.

Die erfolgreiche Ausbildung von Selbstorganisierenden Monolagen aus aromatischen Thiolen auf Au(111) zeigten erstmals *E. Sabatani, I. Rubinstein et al.* in ihrer 1993 veröffentlichten Studie mittels Ellipsometriemessungen an Thiophenol-, Biphenylthiol- und Terphenylthiol-SAMs, also an aromatischen Thiolen mit einer von eins bis drei variierenden Anzahl von Phenylringen als molekularem Rückgrat [74]. Dabei konnten sie beobachten, dass eine plausible Filmdicke sich nur für SAMs aus Biphenyl- und Terphenylthiolen erzielen ließ. Diese Beobachtung konnten sie durch ein Austauschexperiment unterstützen, in dem sie die aromatischen SAMs in eine Lösung mit einem deutlich längeren Octadecanthiol einlegten. Beim Thiophenol änderte sich die Filmdicke drastisch, wohingegen die Biphenylthiol- und Terphenylthiolproben deutlich widerstandsfähiger gegen den Austausch waren, woraus sich auf eine unvollständige bzw. schlecht geordnete Formierung des Thiophenol-SAMs schließen lässt. In der ersten STM-Studie an aromatischen SAMs auf Au(111) von *A. A. Dhirani, R. W. Zehner et al.* konnte dieser Trend bestätigt werden [75]. So

zeigten die aromatischen Thiole, deren molekulares Rückgrat aus über Acetylengruppen verknüpften Phenylringen zusammengesetzt war, für eine und zwei Phenyleinheiten keine langreichweitige molekulare Ordnung, wohingegen für aus drei Phenyleinheiten bestehende SAMs eine hochgeordnete Monolage ausbildeten (s. Abbildung 18). Diese interpretierten die Autoren als dichtgepackte $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ Struktur, in der die Moleküle, wegen der attraktiven Wechselwirkung der Wasserstoffatome der Phenylringe mit den π -Orbitalen der Phenylringe der benachbarten Moleküle in einer Zickzack-Anordnung zueinander stehen sollen. Das deutlich erkennbare Streifenmuster innerhalb der Domänen soll auf einer Art Dimerisation so miteinander wechselwirkender Moleküle beruhen und eine Überstruktur erzeugen, die sich als $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beschreiben lässt (s. Abbildung 19).

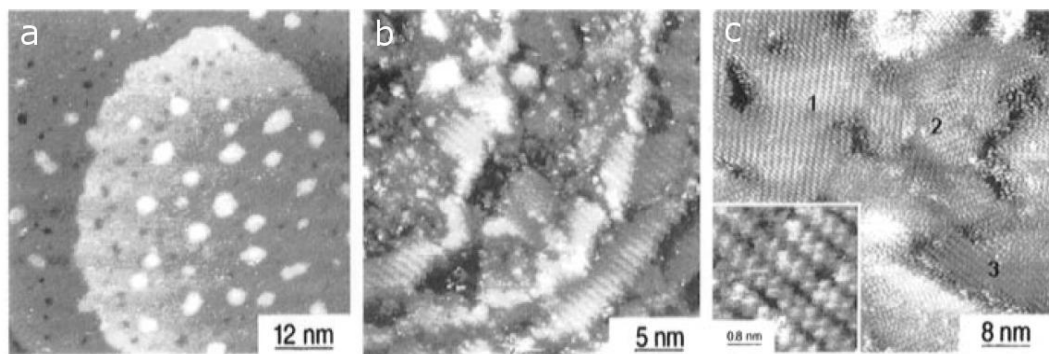


Abbildung 18: Für aromatische Thiole mit einer (a) bzw. zwei über eine Acetylengruppe verbundene Phenyleinheiten (b) bildet sich kein SAM mit einer langreichweitigen Ordnung aus. Verlängert man das molekulare Rückgrat um eine weitere Phenyleinheit (c), so bildet sich ein geordneter SAM aus, der von der Domänengröße und der Ausrichtung der Domänen entlang der Symmetrieachsen (die drei unterschiedlichen Orientierungen sind mit 1, 2, 3 gekennzeichnet) des Substrats mit einem Alkanthiol-SAM vergleichbar ist. Das eingebettete Bild zeigt die Moleküle innerhalb des Streifenmusters vergrößert [75].

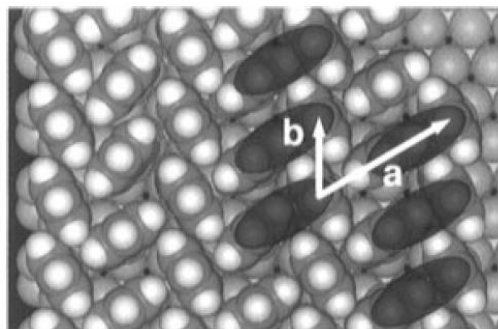


Abbildung 19: Strukturmodell nach A. A. Dhirani, R. W. Zehner *et al.* in dem eine attraktive Wechselwirkung der Wasserstoffatome der Phenylringe mit den π -Orbitalen der Phenylringe der benachbarten Moleküle zu einer Art Dimerisation innerhalb der $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur führt und so die in den STM-Aufnahmen erkennbare Überstruktur in Abbildung 18 c) entstehen lässt [75].

Trotz der sowohl von E. Sabatani, I. Rubinstein *et al.* als auch von A. A. Dhirani, R. W. Zehner *et al.* berichteten Schwierigkeiten, einen aromatischen SAM mit nur einer Phenyleinheit auf einer Gold-(111)-Oberfläche in einer dichten Monolage zu assemblieren, konnten Q. Jin, N. J. Tao *et al.* mittels STM in situ in einer Teflonzelle zeigen, dass sich für ein hydroxyterminiertes Thiophenol in wässriger Lösung zumindest einzelne Bereiche mit einer dichtgepackten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur abbilden lassen [76]. Die Qualität der Abbildungen liegt gegenüber den typischen Bildern von dichtgepackten Alkanthiolen allerdings deutlich zurück, was sich unter anderem an der Tatsache erkennen lässt, dass die Bilder fouriergefiltert sind (vgl. Abbildung 20).

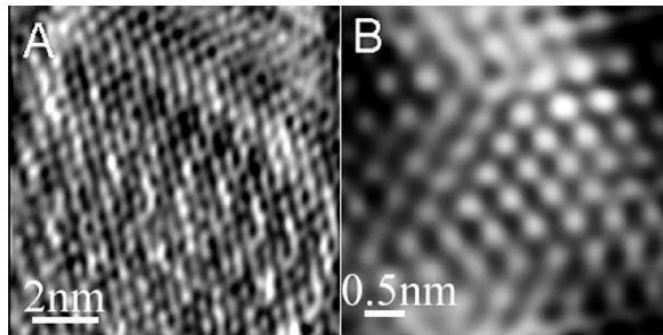


Abbildung 20: Molekular aufgelöste Bilder von hydroxyterminiertem Thiophenol auf Au(111) in wässriger Lösung. In den fouriergefilterten Bildern lässt sich eine hexagonale Struktur erkennen, die von *Q. Jin, N. J. Tao et al.* als $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur identifiziert wurde [76].

Die Ausbildung einer kommensurablen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur von methylterminierten Biphenylthiolen konnte auch in Beugungsexperimenten von *T. Y. B. Leung, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman et al.* beobachtet werden [77]. Dabei zeigten die GIXD- und LEAD-Messungen aus dem Jahre 2000, dass die Moleküle nur eine kleine Domänengröße von ca. 15 nm besitzen und gegen die Oberflächennormale um ca. 20° gekippt sind. Neben der dichtgepackten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur konnte durch kurzzeitiges Aufdampfen auch eine Streifenphase mit einer $(8\times 2\sqrt{3})$ -Einheitszelle identifiziert werden. Die Struktur wurde von den Autoren einer liegenden Molekülanordnung zugeschrieben (s. Abbildung 21). Interessanterweise ist die Einheitszelle jedoch unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien der Moleküle etwas zu klein für parallel zur Oberfläche ausgerichtete Moleküle, weshalb der Kippwinkel mit maximal 75° zur Oberflächennormalen angegeben wurde. Bei Alkanthiolen wird im Gegensatz dazu von einer Verkippung um 90° ausgegangen [24, 78].

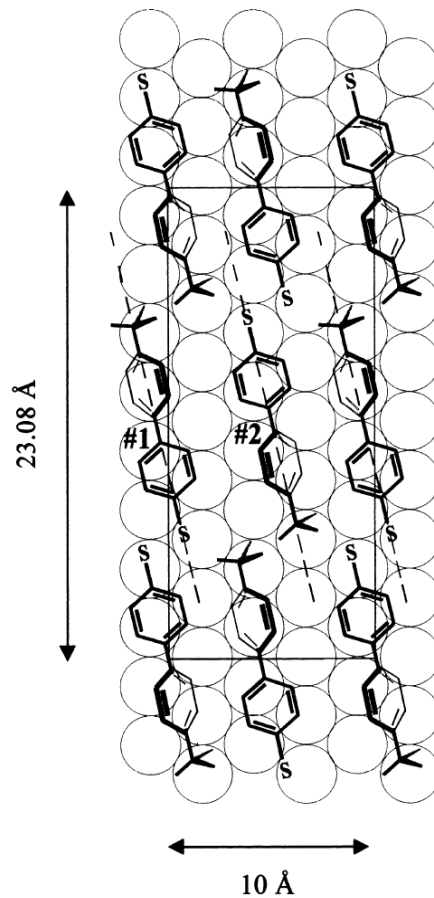


Abbildung 21: Strukturmodell der mittels GIXD beobachteten $(8 \times 2\sqrt{3})$ -Streifenphase. Aus fehlenden Punkten im Beugungsbild wurde auf eine wechselnde Ausrichtung der Kopfgruppe entlang der Molekülreihen geschlossen, was zu einer Kopf-an-Kopf-Anordnung führt. Bemerkenswerterweise ist die Einheitszelle jedoch unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien der Moleküle etwas zu klein für flach liegende Moleküle, weshalb der Kippwinkel maximal 75° zur Oberflächennormalen betragen kann [77].

Neben dem Auftreten von kommensurablen, also der Periodizität des Substrats angepassten, Strukturen wurden für Arylthiol-SAMs auch inkommensurable Strukturen beobachtet. Damit ist im Zusammenhang mit selbstordnenden Monolagen in aller Regel nicht gemeint, dass sich die Verhältnisse der Vektoren der Einheitszellen von Substrat und Molekülstruktur nicht durch rationale Zahlen darstellen lassen, sondern vielmehr, dass in einer meist etwas größeren Einheitszelle die Moleküle oberhalb unterschiedlicher Bindungsplätze des

Substrats positioniert sind und so erst an den Eckpunkten wieder äquivalente Bindungsplätze erreicht werden. Dadurch lassen sich beobachtbare Überstrukturen durch unterschiedlich zum Substrat angebundene Moleküle erklären. Zusätzlich können solche inkommensurablen Einheitszellen in Richtungen orientiert sein, die keinen Symmetrieachsen des Substrats entsprechen, was sich z. B. darin bemerkbar macht, dass im STM Domänen nicht nur in drei, sondern in sechs verschiedene Richtungen verlaufen. Für Thiophenol auf Au(111) konnten *L. J. Wan, M. Osawa et al.* mit einer STM-Messung in verdünnter Perchlorsäure, dargestellt in Abbildung 22 a), solch eine inkommensurable Struktur beobachten [79]. Die [110]-Orientierung des Gold-(111)-Substrats konnten die Autoren dabei durch Desorption der SAM-Moleküle innerhalb der elektrochemischen Zelle mit dem STM bestimmen. Wie man an den Linienprofilen in Abbildung 22 b) erkennen kann, unterscheiden sich die mit 0,52 nm gemessenen Molekülabstände nur unwesentlich von den 0,50 nm, die man für eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei einem Goldatomabstand von 0,288 nm erwarten würde. Ohne die zusätzliche Information der Substratorientierung wäre eine Unterscheidung von der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, aufgrund der typischen lateralen Messungenauigkeiten von Rastertunnelmikroskopen im Bereich von ~10-20%, nicht trivial. Wegen der hexagonalen Anordnung der Moleküle und des gemessenen Winkels von 14° zwischen den Vektoren der Einheitszellen von Substrat und Molekülschicht interpretierten *L. J. Wan, M. Osawa et al.* die gemessene Struktur, wie in Abbildung 23 a) gezeigt, als $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13,9^\circ$ -Struktur. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass sich die in Abbildung 23 b) erkennbaren Überstrukturen in Form von Linienstrukturen vor allem im linken und einer Art Moiré-Pattern im rechten Bildbereich, durch die so gewählte Einheitszelle nicht erklären lassen, was vermuten lässt, dass die Einheitszelle tatsächlich noch deutlich größer ausfallen müsste.

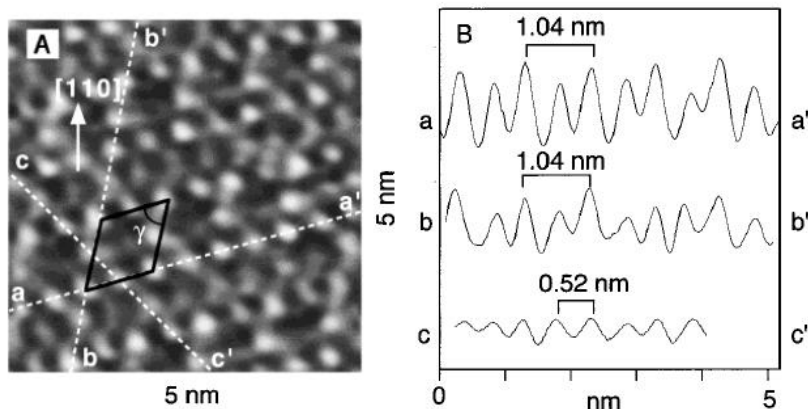


Abbildung 22: a) STM-Abbildung eines dichtgepackten Thiophenol-SAMs auf Au(111) in verdünnter Perchlorsäure. Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ ähnliche Molekülstruktur ist um $\sim 14^\circ$ zur [110]-Richtung des Goldsubstrats gedreht, was somit deutlich zeigt, dass es sich nicht um eine kommensurable $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur handeln kann. b) Auch die Molekülabstände sind mit 0,52 nm gegenüber den typischen 0,50 nm leicht erhöht [79].

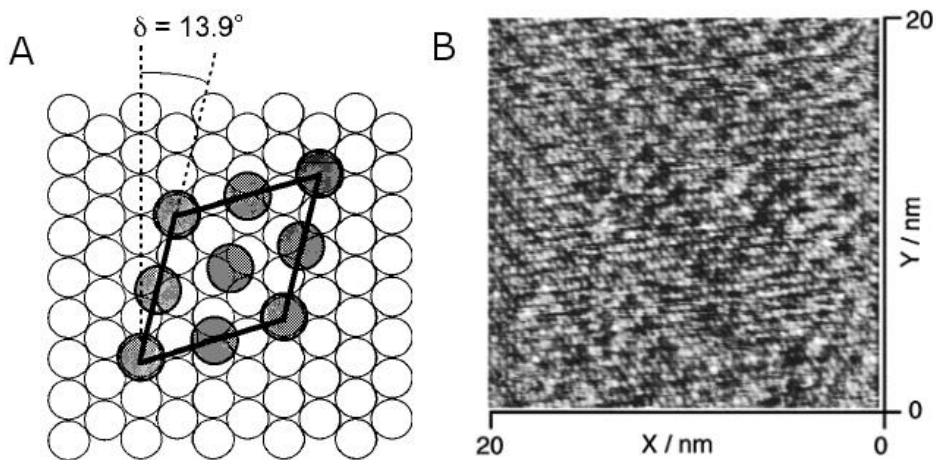


Abbildung 23: a) Modell einer $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13,9^\circ$ -Überstruktur eines Thiophenol-SAMs auf Au(111). Das Modell erklärt die in Abbildung 22 vermessene Anordnung der Moleküle. b) Es berücksichtigt jedoch nicht die auftretenden Überstrukturen, die sich im linken Teil des Übersichtsscans als Linienstruktur und im rechten Teil als eine Art Moiré-Pattern darstellen [79].

In einer 2001 von *J. F. Kang, A. Ulman, G. Y. Liu et al.* veröffentlichten Studie konnte die Struktur von chlorterminierten Biphenylthiolen auf Au(111) mit dem

STM abgebildet werden und zeigte dabei ebenfalls eine von dem einfachen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Muster abweichende Molekülanordnung [80]. In Abbildung 24 a) sind 5-10 nm große Domänen zu erkennen, die durch eine linienförmige Anordnung von Punkten gekennzeichnet sind. Dabei handelt es sich nicht um einzelne Moleküle, sondern um eine Überstruktur, wie in der höher aufgelösten Aufnahme in Abbildung 24 b) deutlich wird. Auffällig ist dabei vor allem, dass die Linien dabei nicht der hexagonalen Symmetrie des Gold-(111)-Substrats folgen, so dass die molekulare Struktur nicht als inkommensurabel angenommen werden muss. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, dass ähnlich wie bei *L. J. Wan, M. Osawa et al.* für Thiophenol auf Au(111), ein gegenüber der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vergrößerter Abstand der Moleküle von $\sim 0,55$ nm statt 0,50 nm beobachtet wurde, wie im Linienprofil in Abbildung 24 c) zu erkennen ist. Ein von *J. F. Kang, A. Ulman, G. Y. Liu et al.* vorgeschlagenes Strukturmodell ist in Abbildung 25 dargestellt. Es lässt sich durch leichte Abwandlungen der von *A. A. Dhirani, R. W. Zehner et al.* beschriebenen $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur für Thiole mit drei über Acetyleneinheiten verbundenen Phenylringen erzeugen. Dabei sind die Moleküle in einer Zickzack-Anordnung entlang der $\langle 121 \rangle$ -Richtung des Gold-(111)-Substrats kommensurabel in 0,50 nm Abständen positioniert. Die Positionen des oberen, mittleren und unteren Moleküls in der $p(3\times 2\sqrt{3})$ -artigen eingezeichneten Einheitszelle sind somit äquivalent. Das linke und rechte Molekül sind dabei so verschoben, dass die Einheitszelle rechtwinklig und seine Diagonale unverändert bleibt. Dadurch kommt es zu Ausrichtungen der Molekülreihen mit jeweils um 5° von den $\langle 121 \rangle$ -Richtungen des Substrats abweichenden Orientierungen. Außerdem misst die Einheitszelle 0,55 nm x 0,80 nm statt der 5,0 nm x 8,6 nm für eine reguläre $p(3\times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur. Somit kann man erwarten, dass sich im STM mindestens sechs unterschiedlich ausgerichtete Domänen beobachten lassen. Desweiteren lässt sich durch das Modell eine mögliche Erklärung der linienartigen Überstruktur finden. So nehmen die Moleküle nach einer Entfernung von $18,7 \text{ \AA}$ senkrecht zur in Abbildung 25 eingezeichneten $\langle 121 \rangle$ -Orientierung wieder äquivalente Plätze oberhalb des

Gold-(111)-Substrats ein. Dieser Abstand entspricht der Periodizität der Überstruktur. Das Modell hat allerdings zwei Schwächen. Erstens lassen sich die in Abbildung 24 a) erkennbaren Abweichungen der linienförmigen Überstruktur von der hexagonalen Symmetrie des Substrats trotz der inkommensurablen Molekülstruktur nicht erklären, da diese dem Modell nach entlang der $\langle 121 \rangle$ Orientierung verlaufen müssten und somit eben gerade doch der hexagonalen Struktur des Substrats folgen sollten. Zweitens gibt es in Abbildung 24 b) keinerlei wirklich erkennbaren Hinweise für ein zentrales Molekül innerhalb der angegebenen Einheitszelle, so dass die Annahme einer solchen Packungsdichte recht spekulativ erscheint.

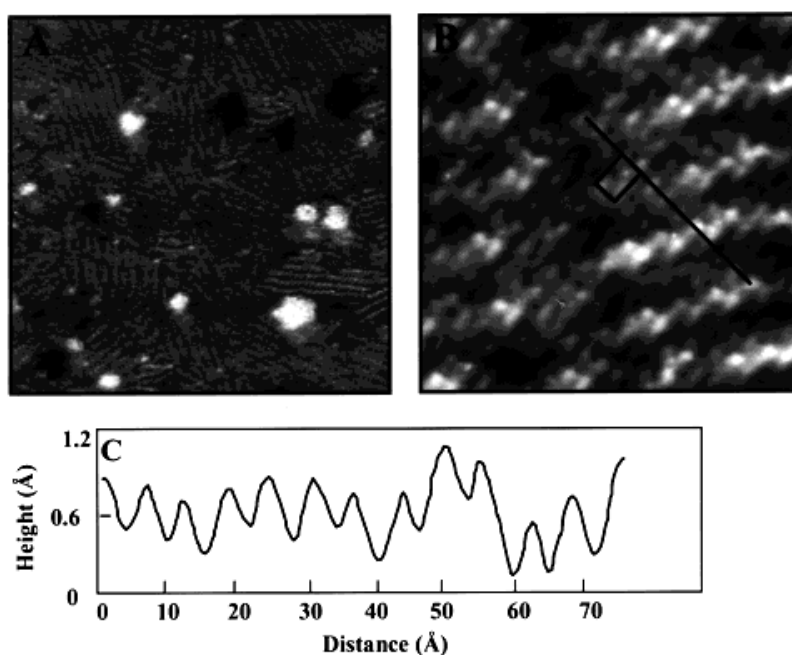


Abbildung 24: a) STM-Aufnahme (80 nm x 80 nm) von Chlorobiphenylthiol auf Au(111). Die Moleküle bilden 5-10 nm große Domänen, die sich durch eine Überstruktur aus in Linien angeordneten Punkten auszeichnen. Dabei folgen diese Linien nicht der Symmetrie des Goldsubstrats, so dass die Molekülstruktur als inkommensurabel angenommen werden muss. b) In einer hochauflösten Aufnahme (10 nm x 10 nm) zeigen *J. F. Kang, A. Ulman, G. Y. Liu et al.* eine molekulare Substruktur zwischen der in (a) sichtbaren Überstruktur. Das Linienprofil in c) zeigt, dass der Molekülabstand mit $\sim 0,55$ nm gegenüber der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Muster vergrößert ist [80].

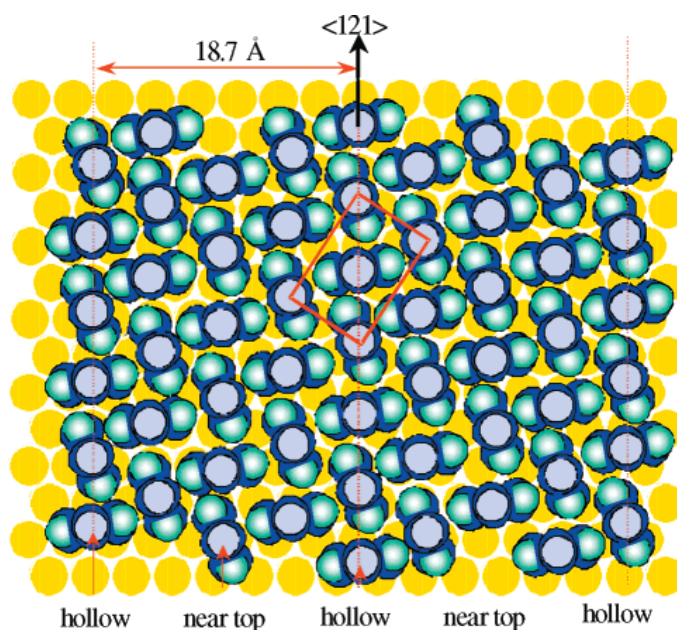


Abbildung 25: Strukturmodell von Chlorobiphenylthiolen auf Au(111). Die eingezeichnete Einheitszelle ähnelt einer einfachen $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur. Das linke und rechte Molekül der Einheitszelle ist jedoch leicht verschoben, so dass die Moleküle erst nach 18,7 Å senkrecht zur eingezeichneten $\langle 121 \rangle$ -Richtung des Substrats wieder auf äquivalenten Bindungsplätzen positioniert sind, wodurch sich die linienförmige Überstruktur in Abbildung 24 erklären lässt.

Zusammenfassend lässt sich über die Struktur von Arylthiolen auf Au(111) festhalten, dass die Rigidität des molekularen Rückgrats bei aromatischen Systemen für ein komplexeres Adsorptionsverhalten zu sorgen scheint, was sich sowohl in einer langreichweitig schwächer ausgeprägten molekularen Ordnung als auch in kleineren Domänengrößen niederschlägt. Dies hat zum einen zur Folge, dass die STM-Aufnahmen qualitativ weniger hochwertig sind als vergleichbare Studien an Alkanthiolen, zum anderen fehlen häufig die ergänzenden Informationen aus Beugungsexperimenten, da hierfür erfahrungsgemäß eine langreichweitige Ordnung von Nöten ist.

2.2.4 Wachstumsprozess von Arylthiolen auf Au(111)

Im Gegensatz zu Alkanthiolen ist der Wachstumsprozess von aromatischen Thiolen auf Au(111) mit dem STM systematisch kaum untersucht. Dies mag vor

allem daran liegen, dass SAMs aus aromatischen Thiolen wegen ihres rigiden molekularen Rückgrats dazu neigen defektreiche und hochkorrugative Strukturen auszubilden, die nur eine kurzreichweitige Ordnung besitzen. Solche Strukturen lassen sich mit dem Tunnelmikroskop deutlich schlechter abbilden, als glatte und hochperiodische Muster.

In einer 2003 von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* veröffentlichten STM-Studie wurde der Wachstumsprozess von methylterminiertem Biphenylthiol auf Au(111) untersucht [81]. Dabei wurde durch unterschiedlich lange Eintauchphasen, zwischen vier Minuten und siebzehn Stunden, des Goldsubstrats in einer 0,1 μM Lösung aus Methylbiphenylthiol in Ethanol versucht, den Entstehungsprozess möglichst vollständig nachzuvollziehen. Aufgrund der Tatsache, dass das von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* verwendete Molekül sich von dem im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Nitrobiphenylthiol nur anhand der funktionellen Endgruppe unterscheidet, stellt die nun im kurzen zusammengefasste Wachstumsstudie eine direkte Referenz zur hier vorgelegten Arbeit dar.

Für die mit vier Minuten kürzeste Eintauchphase konnten die Autoren die Ausbildung eines SAMs im STM an Luft beobachteten, dessen Morphologie der in Abbildung 24 a) gezeigten Monolage aus Chlorobiphenylthiolen sehr ähnelt (s. Abbildung 26). Im Gegensatz zu *J. F. Kang, A. Ulman, G. Y. Liu et al.* interpretieren *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* diese Morphologie nicht als dichtgepackte Monolage, in der die aus Punkten zusammengesetzte linienförmige Überstruktur durch eine Verschiebung der Bindungsplätze auf dem Goldsubstrat zustande kommt, sondern als eine liegende Molekülanordnung, in der die gebundenen Schwefelatome gegenüber dem aromatischen Rückgrat sowie der Kopfgruppe des Moleküls eine erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit aufweisen und somit durch ihre Anordnung in Reihen die Überstrukturen erzeugen. Die von den Autoren identifizierte Einheitszelle entspricht dabei der von *T. Y. B. Leung, G.*

Scoles, F. Schreiber, A. Ulman *et al.* für dasselbe Molekül mittels GIXD beobachteten $(8 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur. Allerdings ist in dem in Abbildung 26 c) vorgeschlagenen Modell mit zwei Molekülen pro Einheitszelle die Moleküldichte gegenüber dem Modell aus Abbildung 21 mit vier Molekülen pro Einheitszelle halbiert.

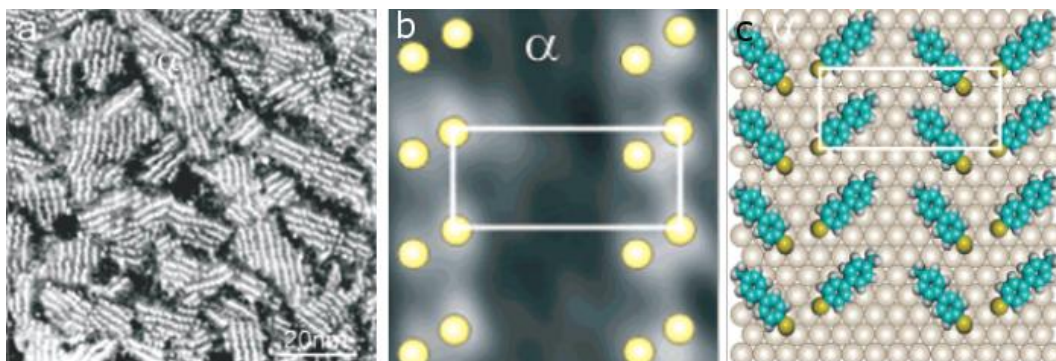


Abbildung 26: a) STM-Aufnahme eines für vier Minuten in Lösung präparierten Methylbiphenylthiol-SAMs auf Au(111). b) Die aus Punkten zusammengesetzte Linienstruktur wird von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* durch die Bindungsplätze der Schwefelatome auf der Goldoberfläche erzeugt, so dass sich eine Anordnung liegender Moleküle, hier als α -Phase bezeichnet, ergibt. c) Die eingezeichnete Einheitszelle entspricht einer $(8 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle [81].

Durch das Einlegen des Substrats für drei Stunden bildeten sich neben der von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* als liegende Phase identifizierten sogenannten α -Phase zusätzliche Phasen aus, die als β -, δ -, χ - und ε -Phase bezeichnet werden. Wie in Abbildung 27 a) zu sehen ist, handelt es sich bei der β -Phase ebenfalls um eine Molekülanordnung mit einer linienartigen Überstruktur, die sich auf den ersten Blick von der Periodizität und den Korrugationen nicht von der α -Phase unterscheiden lässt, allerdings um einen Winkel von 20° zu dieser verdreht ist. Bei der δ - und χ -Phase ist keine Überstruktur erkennbar und beide Phasen erscheinen gegenüber der α - und der β -Phase leicht erhöht, was durch das Linienprofil in Abbildung 27 b) gezeigt wird. Deutlich erhöht erscheinen dahingegen die in Abbildung 27 c) dargestellten Bereiche, die kleinen Goldterrassen ähneln. Die

dort vorliegende molekulare Struktur wird von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* als ε -Phase betitelt.

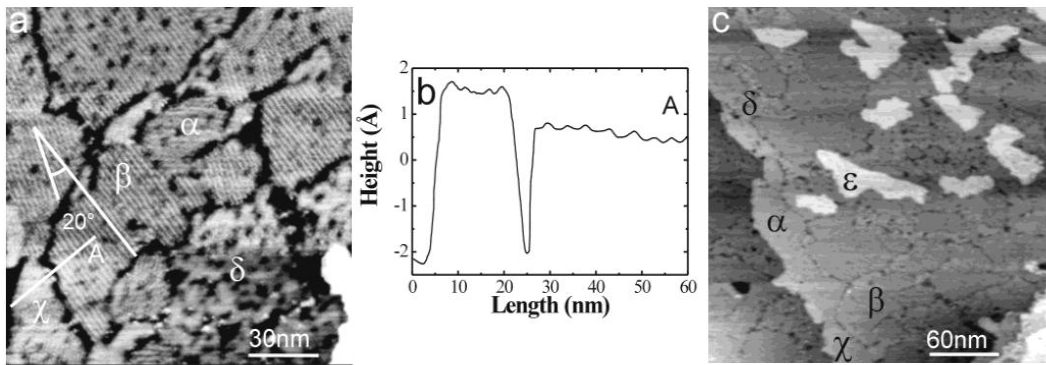


Abbildung 27: a) STM-Übersichtsaufnahme eines für drei Stunden in Lösung präparierten Methylbiphenylthiol-SAMs auf Au(111). Neben der bereits bekannten α -Phase kommt es zur Ausbildung einer ähnlich aussehenden β -Phase, die jedoch gegenüber der α -Phase um 20° gedreht verläuft. Desweiteren bilden sich zwei Phasen, die mit δ und χ bezeichnet sind und keine erkennbare Überstruktur besitzen. b) Insgesamt erscheinen sie gegenüber der α - und der β -Phase leicht erhöht. c) Zusätzlich kommt es zur Ausbildung von Goldterrassen ähnelnden Inseln, die als ε -Phase gekennzeichnet sind [81].

Analog zur α -Phase wird die β -Phase als ebenfalls liegende Molekülanordnung interpretiert, in der jetzt allerdings ähnlich wie bei *T. Y. B. Leung, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman et al.* die Kopfgruppen abwechselnd paarweise zueinander ausgerichtet sind. Die Einheitszelle wird von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* allerdings nicht als $(8 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur, sondern als $(5\sqrt{3} \times 4)$ -Überstruktur angegeben (s. Abbildung 28). Es sei an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen, dass das Linienmuster der so modellierten β -Phase in einem $90^\circ \pm n \cdot 60^\circ$ Winkel zum Linienmuster der α -Phase verlaufen müsste. Der mit 20° bei einer angegebenen Messunsicherheit von $\pm 2^\circ$ gemessene Winkel steht hierzu jedoch im Widerspruch. Eine weitere Schwierigkeit ist die beim Fourierfiltern auftretende Verzerrung von Bildobjekten. So ist gerade das Auswaschen der hier erkennbaren Features senkrecht zum Linienmuster ein typischer Effekt, so dass die Interpretation mit jeweils zwei Schwefelbindungsplätzen aufgrund der

länglichen Form der vom Linienmuster auslaufenden Struktur skeptisch zu betrachten ist.

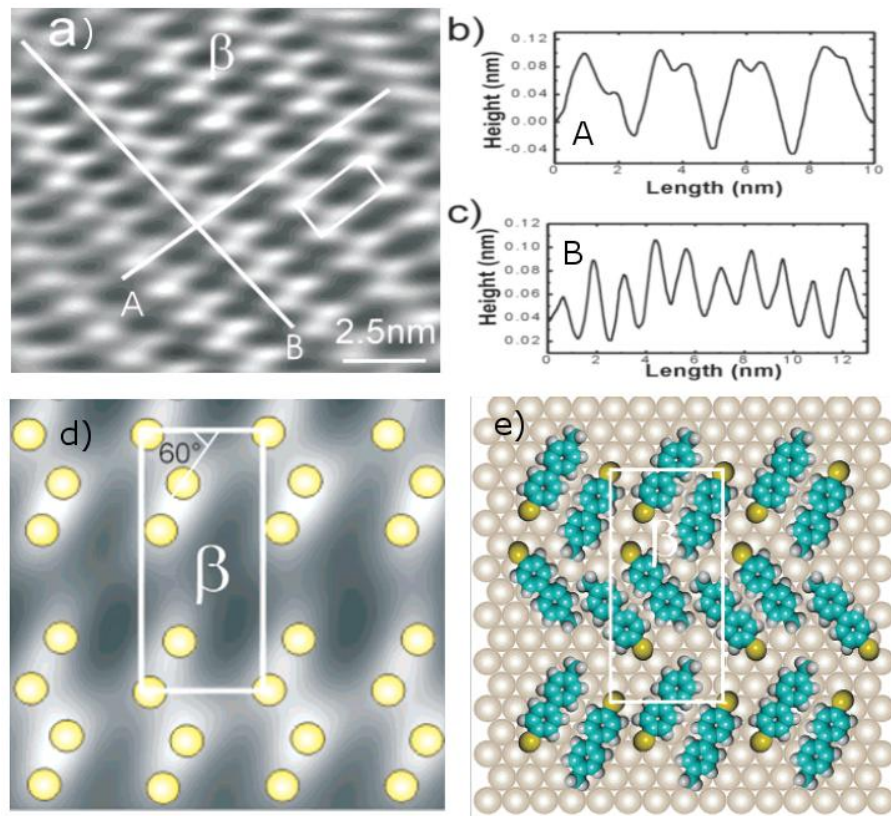


Abbildung 28: a) - c) Fourierfilterte Detailaufnahme der β -Phase mit den zugehörigen Linienprofilen. d) Den Punkten der linienförmigen Überstruktur werden jeweils vier Schwefelatome zugeordnet. e) Modell der β -Phase, in dem die Moleküle mit den Kopfgruppen in abwechselnder Reihenfolge paarweise zueinander ausgerichtet sind. Die Einheitszelle wird als $(5\sqrt{3}\times 4)$ -Überstruktur angegeben [81].

Die in Abbildung 27 als χ -Phase deklarierte Molekülstruktur zeigt, anders als die α - und die β -Phase, keine erkennbare Überstruktur. In Abbildung 29 a) ist eine stark fourierfilterte STM-Aufnahme dieser Struktur gezeigt. Es lassen sich zu einem hexagonalen Gitter angeordnete Punkte erkennen, die sich anhand der in der Abbildung 29 a) und Abbildung 29 b) gezeigten Linienprofile einer $(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})$ - bzw. $c(6\times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur zuordnen lassen. Anders als bei den in

Abschnitt 2.2.1 diskutierten Strukturen beinhaltet die Einheitszelle hier nach *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* nur ein Molekül pro $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ -Zelle. Die Packungsdichte der Moleküle beträgt so nur ein Viertel der für dichtgepackte SAMs typischen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur. Aufgrund dieser Tatsache und dem leicht erhöhten Grundniveau gegenüber der α - und der β -Phase interpretieren die Autoren die χ -Phase, analog zu *J. Noh* und *M. Hara* für Alkanthiole (vgl. Abbildung 16), als Zwischenphase, in der die Moleküle nicht mehr liegen, aber auch ihre finale Orientierung zur Ausbildung einer dichtgepackten Monolage noch nicht erreicht haben.

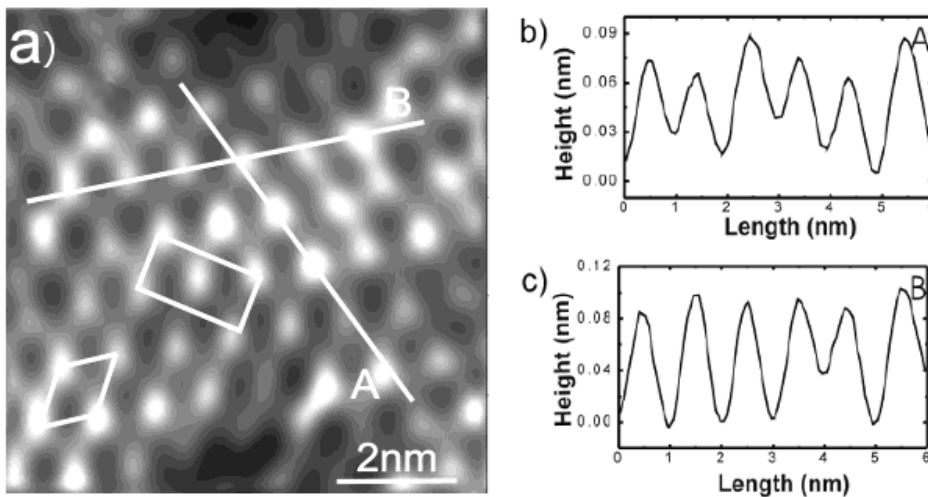


Abbildung 29: a) Fouriergefilterte STM-Aufnahme der χ -Phase. Aus den Linienprofilen b) und c) lässt sich die Einheitszelle als $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ - bzw. $c(6 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur identifizieren. Dadurch entsteht eine Moleküldichte, die nur einem Viertel der Dichte einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur entspricht. *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* interpretieren diese Phase als Zwischenphase, in der die Moleküle nicht liegen, aber auch ihre finale Orientierung noch nicht erreicht haben [81].

Die in Abbildung 27 mit einem δ markierte Phase zeichnet sich durch eine sehr zerklüftete Oberflächenmorphologie aus und zeigt keine mit dem STM auflösbare Ordnung. *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* beschreiben allerdings, dass sich vor allem an den Domänengrenzen häufig kleine Erhebungen befinden, deren Höhe

der einer Goldstufe entspricht. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wird allerdings nicht gegeben.

Als letzte identifizierbare Molekülstruktur aus Abbildung 27 c) wird die sogenannte ϵ -Phase beschrieben, die sich dadurch auszeichnet, dass sie gegenüber den anderen Phasen deutlich erhöht erscheint, wie in Abbildung 30 zu sehen ist. Dabei setzt sie sich von den umliegenden Phasen um $\sim 0,25$ nm ab, was der Höhe einer Goldterrasse entspricht. Die Autoren geben allerdings an, dass sie nicht ausschließen können, dass dieselbe molekulare Struktur, die auf den Inseln zu sehen ist, auch in anderen nicht auflösbaren Bereichen vorhanden sein könnte. Der Grund für das Beobachten der ϵ -Phase in den erhöhten Bereichen könnte somit entweder darin begründet sein, dass sich die Struktur auf den Erhöhungen besser auflösen lässt, oder darin dass die Inselbildung intrinsisch mit der ϵ -Phase verknüpft ist. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass es bei der SAM-Ausbildung zur Entstehung von diesen Goldterrassen kommt. Eine Erklärung hierfür bleibt jedoch aus.

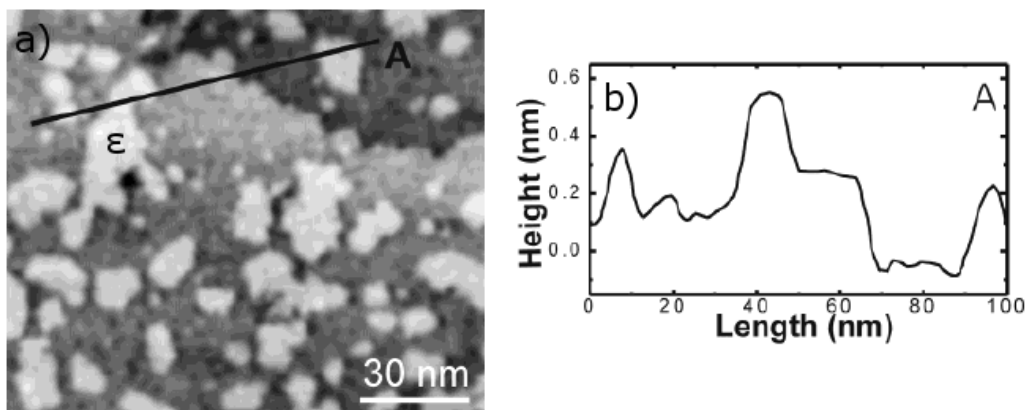


Abbildung 30: a) Linienprofil über eine Gold-(111)-Stufenkante und erhöhte Bereiche der ϵ -Phase nach einer Immersionszeit von siebzehn Stunden. b) Die Korrugationen sind vergleichbar und entsprechen $\sim 0,25$ nm [81].

Die molekulare Struktur der ϵ -Phase wird in Abbildung 31 a) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Moleküle eine linienförmige Überstruktur besitzen.

Durch das Fourierfiltern der ε -Phase lässt sich ein klares Muster erzeugen (s. Abbildung 31 b), das *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* mit Hilfe der gezeigten Linienprofile in der Abbildung 31 c) und der Abbildung 31 d) einer $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle zuordnen. Die Autoren sehen die Überstruktur in einer möglichen Zickzackanordnung der Moleküle zueinander begründet, in Analogie zu *A. A. Dhirani, R. W. Zehner et al.* (vgl. Abbildung 19) [75]. Das aus dieser Interpretation entstehende Strukturmodell ist in Abbildung 31 e) gezeigt. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die von *A. A. Dhirani, R. W. Zehner et al.* in Abbildung 18 c) gezeigten Molekülstrukturen den hier in Abbildung 31 a) gezeigten von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* äußerst ähnlich erscheinen. Die von *A. A. Dhirani, R. W. Zehner et al.* verwendete Dimerisation von zwei Molekülen zur Erklärung der Überstruktur steht allerdings im Widerspruch zu der von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* aus dem fouriergefilterten Bild hergeleiteten Erklärung. Es sei hier zudem darauf hingewiesen, dass beim Fourierfiltern von Bildern immer die Gefahr besteht wichtige strukturgebende Frequenzen aus dem Bild zu entfernen.

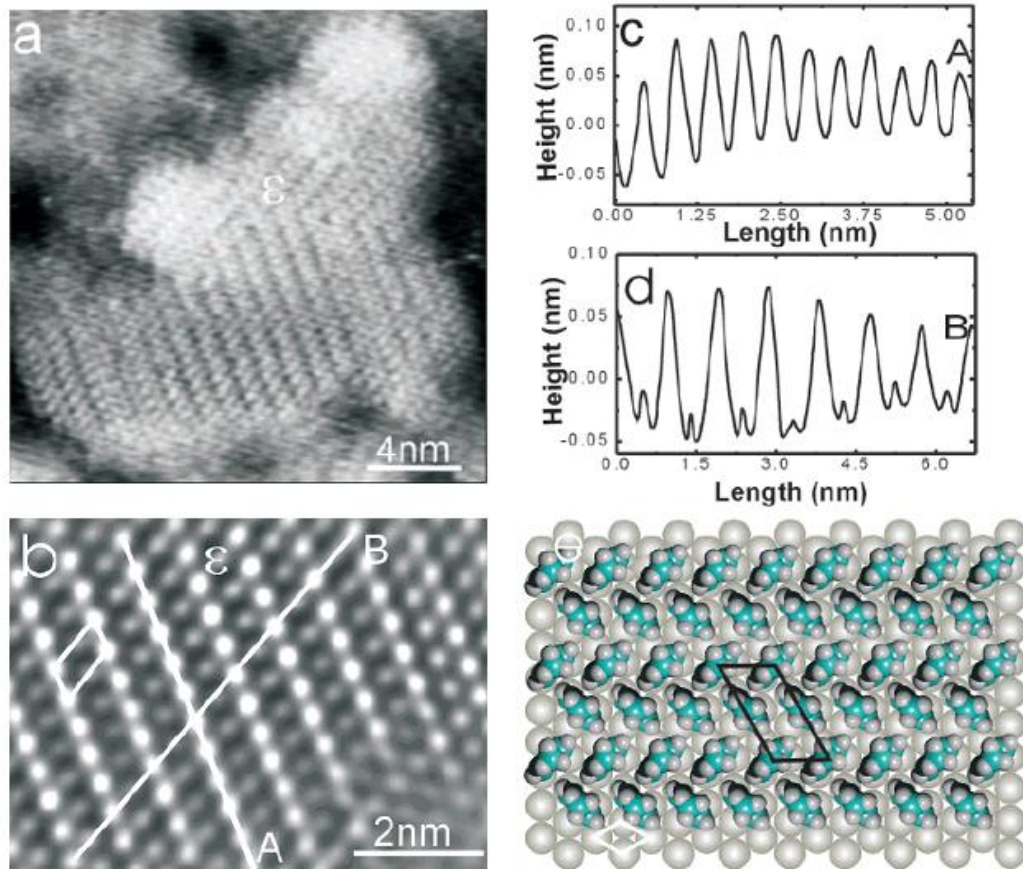


Abbildung 31: a) Molekular aufgelöste STM-Aufnahme der ϵ -Phase, die eine linienförmige Überstruktur zeigt. b) Fouriergefilterte Vergrößerung, aus der mit Hilfe der Linienprofile in c) und d) das in e) gezeigte Strukturmodell erzeugt werden kann [81].

Die streifenförmige Überstruktur ist jedoch auf sehr lang präparierte Proben nicht in allen Bereichen der ϵ -Phase erkennbar, wie in Abbildung 32 a) zu sehen ist. Eine fouriergefilterte Aufnahme eines solchen überstrukturfreien Bereichs ist in Abbildung 32 b) gezeigt. Auch wenn das Bild arg verzerrt erscheint, lässt sich zumindest die Packungsdichte der Moleküle einordnen. Die weiß eingezeichnete Einheitszelle entspricht in der Größe einer einfachen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, was sich mit den GIXD- und LEAD-Messungen von *T. Y. B. Leung, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman et al.* ebenfalls an Methylbiphenylthiolen deckt [77].

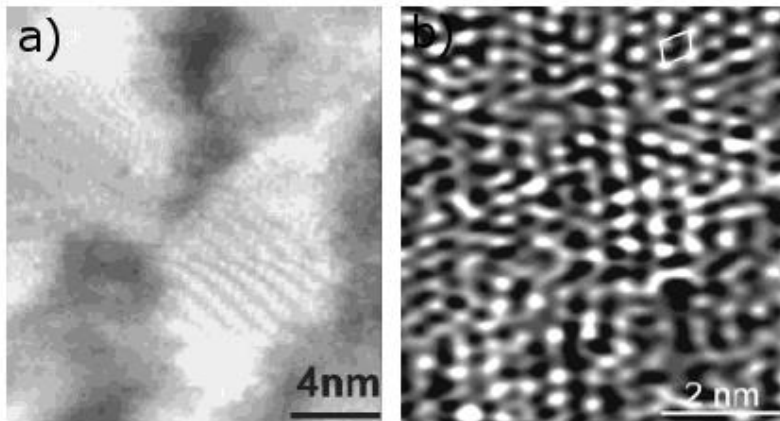


Abbildung 32: a) Nicht in allen Bereichen der ϵ -Phase ist die linienförmige Überstruktur erkennbar. b) Eine fouriergefilterte STM-Aufnahme zeigt, dass auch in diesen überstrukturfreien Bereichen die Moleküle dicht gepackt in einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorliegen [81].

Der gesamte Methylbiphenylthiol-Wachstumsprozess ist in Abbildung 33 schematisch zusammengefasst. Es wird gezeigt, wie die Moleküle sich zunächst in zwei unterschiedlich dicht gepackten liegenden Phasen agglomerieren, anschließend Domänen mit Zwischenphasen ausbilden, in denen die Moleküle noch nicht die maximale Packungsdichte erreicht haben, aber nicht mehr parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind und letztlich eine dichtgepackte Monolage ausbilden, in der die Moleküle im $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Arrangement zueinander positioniert sind, wobei es zunächst zur Ausbildung einer linienförmigen Überstruktur kommt. Diese lässt sich mit Hilfe einer $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Überstruktur beschreiben, die bei längeren Immersionszeiten dann aber teilweise verschwindet. Dabei nimmt die molekulare Packungsdichte kontinuierlich zu. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Studien an Alkanthiolen von *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* [61] sowie *J. Noh* und *M. Hara* [63], die in der Abbildung 14 und der Abbildung 16 schematisiert sind, fällt auf, dass erstmals ein Einfluss des Goldsubstrats mit in Betracht gezogen wird, wohingegen die Höhenunterschiede in den Alkanthiol-Wachstumsstudien direkt mit einer Veränderung im molekularen Kippwinkel verknüpft werden.

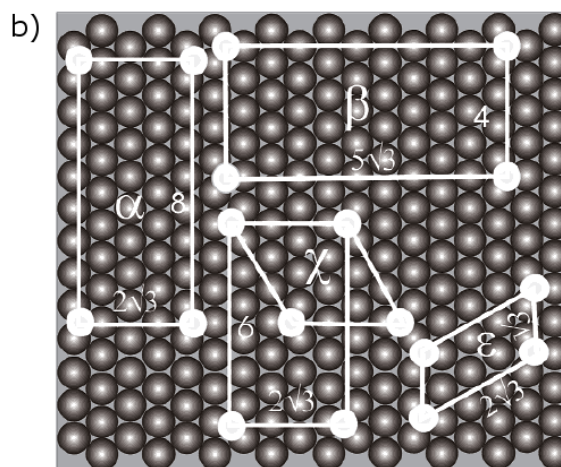
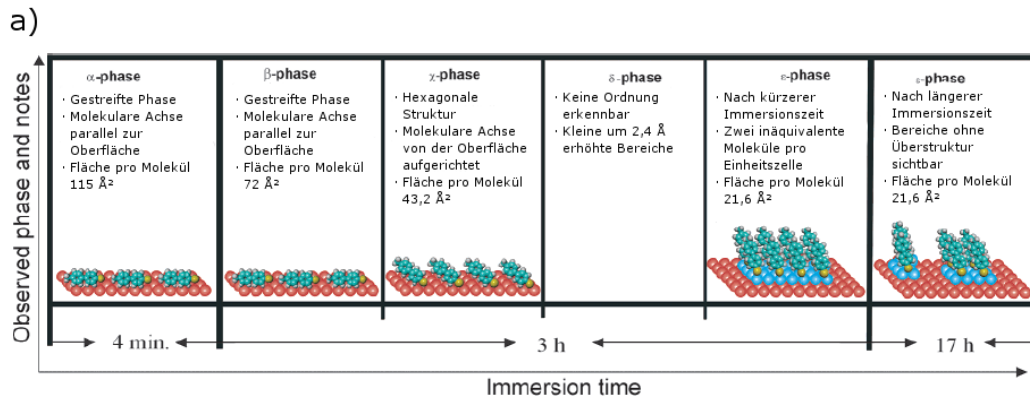


Abbildung 33: a) Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von Methylbiphenylthiol auf Au(111). Die Moleküle ordnen sich bei niedrigen Bedeckungen zunächst in liegenden Anordnungen, bevor sie sich in Zwischenphasen organisieren, die noch nicht die finale Packungsdichte aufweisen, aber in der die Moleküle bereits eine eher aufrechte Orientierung einnehmen. Letztlich kommt es zur Ausbildung dichtgepackter $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Strukturen, wobei für kürzere Immersionszeiten eine linienförmige $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur erkennbar ist. Die dichtgepackten Molekülphasen lassen sich allerdings nur in Bereichen auflösen, die um eine Goldterrasse erhöht sind b) Darstellung der Einheitszellen in Relation zum Gold-(111)-Substrat [81].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Wachstum von Arylthiol-SAMs einige Parallelen zu den Beobachtungen für Alkanthiol-SAMs aufweist. So lassen sich sowohl Strukturen mit einer ausgeprägten Streifenstruktur ausmachen, die liegenden Molekülen und somit niedrigen Bedeckungsgraden zuzuordnen sind, als

auch dichtgepackte Molekülstrukturen in einer ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Anordnung. Für beide Systeme gibt es außerdem beobachtete Zwischenphasen, die sich allerdings dadurch auszeichnen scheinen, dass sie mit dem Tunnelmikroskop deutlich schwieriger aufzulösen sind. Vor allem werfen die Studien aber auch wichtige und interessante Fragestellungen auf. So ist die Frage nach einer möglichen Verknüpfung der immer wieder auftretenden Ätzgruben bei Alkanthiolen und der Goldinselbildung bei Arylthiolen mit dem Wachstumsprozess der Monolagen noch weitgehend unbeantwortet. Daher sollen im folgenden Kapitel die Erkenntnisse über die Entstehung solcher Oberflächendefekte in SAMs kurz dargestellt werden.

2.2.5 Defekte in Selbstorganisierenden Monolagen

Eine besondere Stärke von rastersondenmikroskopischen Untersuchungen an SAMs gegenüber Beugungsmethoden wie GIXD, LEAD oder LEED ist die Auflösbarkeit von SAM-induzierten Oberflächendefekten. Diese beobachteten Defekte können wichtige zusätzliche Informationen über den Assemblierungsprozess einer Selbstorganisierenden Monolage enthalten und sollten bei der Modellierung des Wachstumsprozesses Berücksichtigung finden.

Ein bei der Ausbildung von Alkanthiolen auf Gold-(111)-Oberflächen häufig beobachteter Defektyp sind die sogenannter Ätzgruben, wie sie auch in der Abbildung 15 und der Abbildung 17 zu erkennen sind. Es handelt sich dabei um Vertiefungen innerhalb der SAM-Oberfläche, deren Existenz sowohl mit dem Rastertunnelmikroskop als auch mit dem Rasterkraftmikroskop nachweisbar ist [82]. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um eine Variation der elektronischen Eigenschaften des SAMs und nicht um einen echten topologischen Effekt handelt. Der Entstehungsprozess dieser Vertiefungen wird dabei kontrovers diskutiert. Neben den Möglichkeiten, dass die Kontrastunterschiede auf einer unterschiedlichen Ausrichtung oder einer nicht vollständigen Bedeckung der SAM-Moleküle beruhen [83, 84], basiert ein

Erklärungsansatz von *K. Edinger, A. Götzhäuser, M. Grunze et al.* auf der Desorption eines chemisorbierten SAM-Moleküls zurück in das für die Immersion verwendete Lösungsmittel unter der Mitnahme des bindenden Goldatoms, was durch die Nachweisbarkeit von gelöstem Gold in dem verwendeten Lösungsmittel unterstützt wird [85, 86]. Dieser Mechanismus ist für die Bezeichnung dieser Vertiefungen als Ätzgruben ursächlich. Durch die Arbeiten von *G. E. Poirier et al.* an aus der Gasphase abgeschiedenen Alkanthiolmonolagen wird allerdings ersichtlich, dass die Ursache für die Formierung der Ätzgruben nicht auf einem Mechanismus beruhen kann, der eine Desorption von SAM-Molekülen samt Goldatomen beinhaltet, da eine solche Desorption im Vakuum aus energetischen Gesichtspunkten wenig plausibel erscheint [42, 60, 81]. Die Tatsache, dass der flächenmäßige Anteil der Ätzgruben von der Präparationsmethode nicht abhängig zu sein scheint, lässt somit auf einen intrinsischen Mechanismus schließen. Die Idee, dass die Ätzgruben durch fehlende Goldatome verursacht werden, wird aber in jedem Fall dadurch unterstützt, dass die molekulare Struktur innerhalb der Vertiefungen identisch mit der umliegenden Molekülstruktur sein kann und die Tiefe der Ätzgruben unabhängig von der Alkankettenlänge $2,4 \text{ \AA}$ misst [82, 86]. Zwei unterschiedliche Erklärungsansätze werden dazu in Arbeiten von *C. A. McDermott, M. T. McDermott, M. D. Porter et al.* sowie von *G. E. Poirier* präsentiert [82, 87]. In der erstgenannten Arbeit vermuten die Autoren eine durch die Schwefelgoldbindungen verursachte Verstärkung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Oberflächengoldatomen, wodurch es zu einem Zusammenschrumpfen der obersten Schicht der Goldatome kommen soll. Die durch die Kontraktion zur Ausbildung einer geschlossenen Lage fehlenden Goldatome sollen dann als Ätzgruben an der Oberfläche erkennbar sein. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass sowohl STM-Untersuchungen, als auch GIXD-Untersuchungen an Alkanthiolen auf Au(111) weder Hinweise dafür liefern, dass es sich bei der typischen $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Anordnung um eine inkommensurable, noch um eine komprimierte Anordnung handelt [42-44, 88]. Im Gegensatz dazu Verknüpft *G. E. Poirier* die Ausbildung

der Ätzgruben mit der Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion der sauberen Gold-(111)-Oberfläche durch die Adsorption der SAM-Moleküle. Diese Annahme erscheint zunächst widersprüchlich, da es sich bei der Fischgrätenrekonstruktion bereits um eine um 4 % uniaxial komprimierte Anordnung der äußeren Goldatomlage handelt, die durch die Verschiebung über verschiedene Positionen der zweiten Goldatomlage das charakteristische Doppellinienmuster in Zickzack-Anordnung verursacht wird [52], wie in Abbildung 34 zu sehen ist.

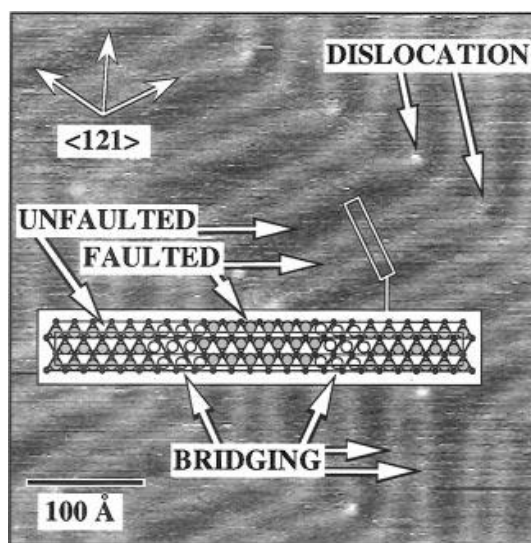


Abbildung 34: STM-Aufnahme einer im Fischgrätenmuster rekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche. Das eingefügte Schema zeigt, wie die oberste Goldatomlage durch eine uniaxiale Kontraktion um 4 % entlang der $\langle 121 \rangle$ -Richtungen zwischen der für einen fcc-Kristall typischen ABC-Packung und einer ABA-Packung wechselt. Die Übergangsbereiche erscheinen dabei im STM um $0,15 \text{ \AA}$ erhöht und bilden das typische Doppellinienmuster aus. Die $(23 \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle enthält dadurch zwei zusätzliche Goldatome gegenüber einer unrekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche [87].

Die Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion durch die Ankopplung der SAM-Moleküle sollte somit zu einer Entkomprimierung der obersten Goldatomlage führen. Die dadurch freiwerdenden zusätzlichen Goldatome auf der Gold-(111)-Oberfläche sollten so gesehen eigentlich Goldinseln mit einem Flächenanteil von ca. 4 % ausbilden. Die Tatsache, dass sich aber Vertiefungen mit einem

Flächenanteil von ca. 6 % beobachten lassen, erklärt *G. E. Poirier* dadurch, dass die Goldrekonstruktion bereits früh im SAM-Entstehungsprozess aufgehoben wird, so dass frei werdende Goldatome die Möglichkeit haben, über die Goldoberfläche zu diffundieren und sich einer Stufenkante anzuschließen. Dabei sollen allerdings nicht nur die zwei zusätzlichen Goldatome, sondern noch zwei weitere Goldatome pro $(23 \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle der Fischgrätenrekonstruktion die äußere Atomlage verlassen, wodurch der Flächenanteil der Ätzgruben dem Anteil der Goldatome entspricht, die sich zusätzlich in der komprimierten äußeren Goldatomlage der Fischgrätenrekonstruktion befinden. Die so entstandenen Löcher in der Goldoberfläche sollen sich durch Diffusion zusammenschließen und so die Ätzgruben entstehen lassen. Die Annahme, dass jedes herausgelöste Goldatom ein weiteres nach sich zieht, kann der Autor allerdings nicht weiter begründen. Außerdem ist zu beachten, dass die Ätzgruben auch auftreten, wenn der SAM in Lösung präpariert worden ist. Es ist davon auszugehen, dass das Goldsubstrat dabei keine definierte Fischgrätenrekonstruktion aufweist, da solch eine Überstruktur sich nur durch eine aufwendige Reinigung unter Vakuumbedingungen präparieren lässt.

Neben den Ätzgruben kommt es bei der Formierung von durch Aryleinheiten mit dem Schwefel verbundenen Thiol-SAMs auf Gold-(111)-Oberflächen zur Ausbildung von Inseln mit einer Höhe von $\sim 0,24$ nm (s. Abbildung 35), wie man sie auch in der Abbildung 18, der Abbildung 24 und der Abbildung 30 erkennen kann. Dabei handelt es sich nach einer Arbeit von *G. Yang* und *G. Y. Liu* aus dem Jahr 2003 sozusagen um das invertierte Pendant zur Ätzgrube, also einem Zusammenschluss zusätzlicher Goldatome auf der äußeren Goldatomlage, der ebenfalls mit SAM-Molekülen bedeckt ist [89]. Diese sogenannten Goldinseln lassen sich von einer normalen Goldterrasse dadurch unterscheiden, dass sie in ihrer Größe von 1-15 nm deutlich kleiner ausfallen und sich, anders als Goldterrassen, nicht der Gesamtopographie des Substrats in einer Stufenanordnung anpassen, sondern immer als Inseln auftreten.

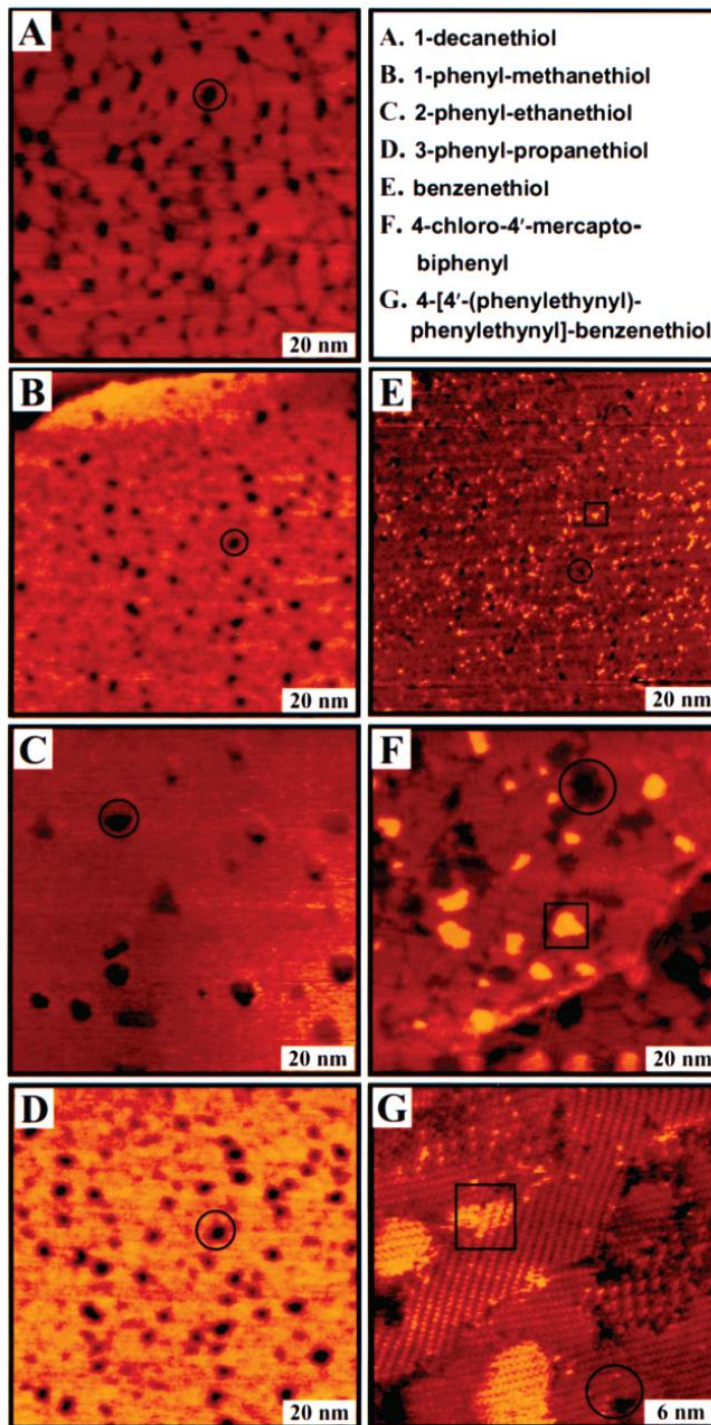


Abbildung 35: STM-Aufnahmen von Thiol-SAMs deren jeweiliges Schwefelatom über eine Alkyleinheit (linke Spalte) bzw. eine Aryleinheit (rechte Spalte) an das Molekül gekoppelt ist. Nur in der rechten Spalte lässt sich die Ausbildung sogenannter Goldinseln beobachten (s. Quadrate), wohingegen Ätzgruben immer auftreten (s. Kreise) [89].

Als Erklärung für den Mechanismus, der zur Formierung dieser Goldinseln führt, verwenden *G. Yang* und *G. Y. Liu* ein Modell, das auf der weiter oben vorgestellten Arbeit von *G. E. Poirier* aufbaut. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 36 dargestellt. Dabei gehen die Autoren ebenfalls von der Auslösung einzelner Goldatome durch die Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion der Gold-(111)-Oberfläche unter der Adsorption der Thiol-SAMs aus. Anders als bei *G. E. Poirier* wird hier allerdings vermutet, dass chemisorbierte Moleküle, die bereits zur Emission von Goldatomen beigetragen haben, über die Oberfläche diffundieren können und auf diese Weise in noch rekonstruierten Bereichen erneut zu einer Auslösung weiterer Goldatome führen können. Nimmt man an, dass die zusätzlichen Goldatome über die Oberfläche diffundieren und sich Goldstufenkanten anschließen können, so führt der Diffusionsprozess der Moleküle dazu, dass sich in den Bereichen, die vorher mit Molekülen besetzt waren, die Oberfläche wieder rekonstruieren kann und durch die erneute Komprimierung Lücken entstehen, die sich letztlich zu Ätzgruben formieren. Die Mobilität der emittierten Goldatome innerhalb von Thiol-SAMs, die durch Aryleinheiten mit dem Schwefel verbundenen sind, ist nach *G. Yang* und *G. Y. Liu* dabei geringer, als die Mobilität von Goldatomen innerhalb durch Alkyleinheiten mit dem Schwefel verbundenen Thiol-SAMs. Als Ursache wird die unterschiedliche Bindungsenergie von 74 bzw. 46 kJ/mol für Alkan- bzw. Arylthiolen genannt. So soll eine höhere Bindungsenergie bei der Schwefel-Gold-Bindung zu einer Abschwächung der benachbarten Gold-Gold-Bindungen führen und somit für eine höhere Mobilität der emittierten Goldatome verantwortlich sein. Demnach lässt sich die Ausbildung der Goldinseln bei Arylthiol-SAMs als Zusammenschluss der zusätzlichen, nicht bis zu den Stufenkanten diffundierten, Goldatome auf der Gold-(111)-Oberfläche interpretieren. Die Annahme unterschiedlicher Bindungsenergien wird auch durch Austauschexperimente unterstützt, in denen die Geschwindigkeit bestimmt wird, mit der sich ein bereits formierter SAM in Lösung durch einen anderen SAM austauschen lässt, wobei

sich zeigt, dass sich Arylthiole deutlich schneller durch Alkanthiole ersetzen lassen als umgekehrt [90, 91].

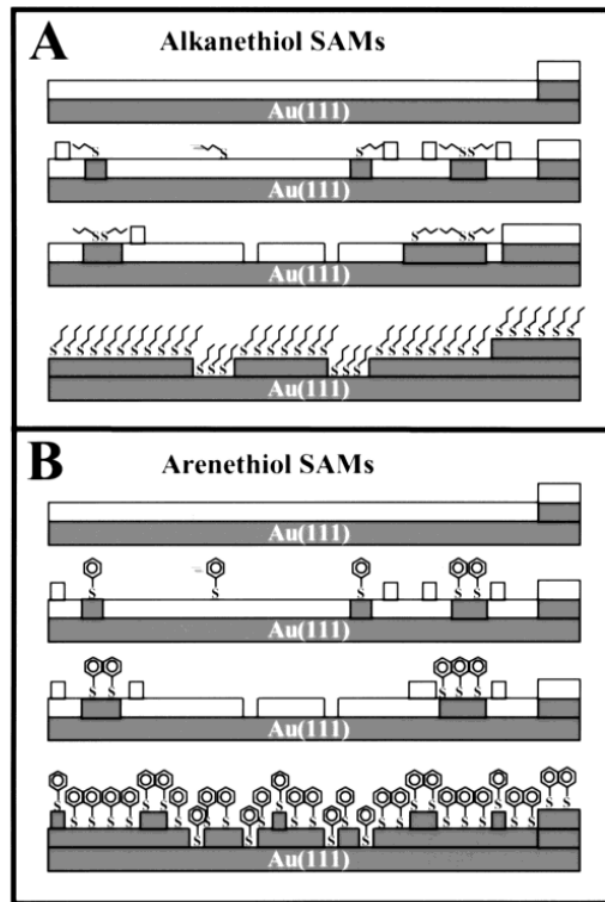


Abbildung 36: Schematische Darstellung des Formierungsprozesses von Ätzgruben und Goldinseln für Alkanthiol-SAMs (a) und Arylthiol-SAMs (b) nach *G. Yang* und *G. Y. Liu*. Auf der im Fischgrätenmuster rekonstruierten Goldoberfläche kommt es bei der Adsorption von Alkanthiolen zur Aufhebung der komprimierten Rekonstruktionsordnung, wodurch Goldatome auf die Goldoberfläche emittiert werden und von dort zu den Goldstufenkanten diffundieren. Die ebenfalls über die Oberfläche diffundierenden angebotenen SAM-Moleküle sorgen wiederholt für die Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion an unterschiedlichen Stellen auf der Oberfläche, wodurch es letztlich zur Bildung der Ätzgruben kommt. Die Diffusionsprozesse finden für Arylthiole nur eingeschränkt statt, wodurch emittierte Goldatome als Goldinseln auf der Oberfläche zurückbleiben und nur kleine vereinzelte Ätzgruben zu erkennen sind [89].

3 Methoden und Experimentelles

3.1 UHV-System im Nanostrukturlabor der Universität Bielefeld

Sowohl das verwendete STM als auch die XPS-Anlage sind Teil eines komplett miteinander verbundenen UHV-Systems der Firma Omicron. Die vier Kammern der Anlage verteilen sich auf zwei Labortische, dabei befinden sich auf jedem Tisch jeweils eine Analyse- und eine Präparationskammer. Eine Auflistung der verschiedenen Apparaturen und deren Aufteilung sind in Abbildung 37 schematisch dargestellt.

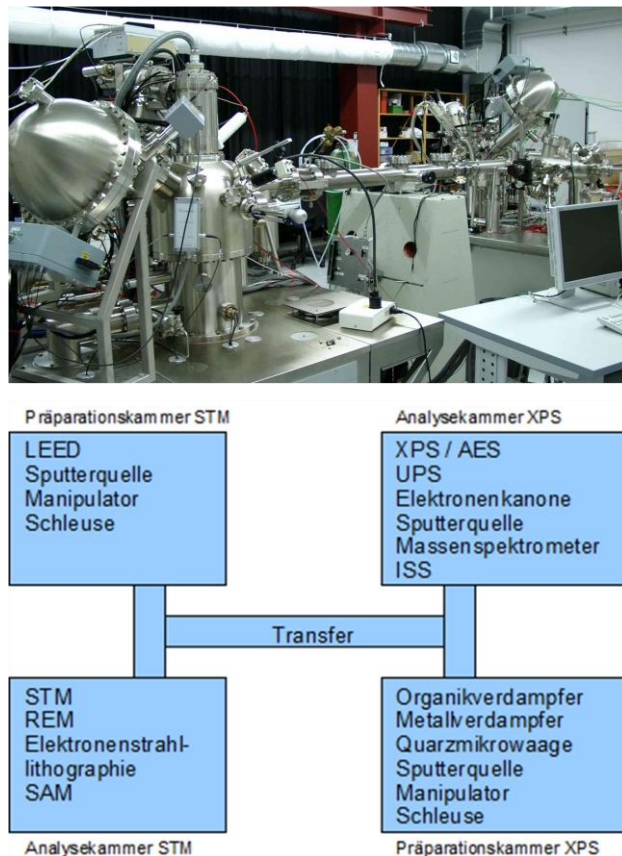


Abbildung 37: Über zwei Tische miteinander verbundenen UHV-Anlage im Nanostrukturlabor der Universität Bielefeld. Der linke Teil der Anlage wird passiv schwingungsgedämpft.

3.2 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Das STM gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope, d.h. eine in ihrer Position bewegliche Sonde rastert über die zu untersuchende Probe und tritt mit ihr in eine Wechselwirkung, deren Größe aufgezeichnet und der aktuellen Position der Sonde zugeordnet wird. Auf diese Weise entsteht ein dreidimensionales Bild der Oberfläche. Der große Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Mikroskopieverfahren ist, dass die Wechselwirkung im Nahfeldbereich der Probe stattfindet. Dadurch wird die beugungsbedingte Proportionalität des Auflösungsvermögens zur Wellenlänge des wechselwirkenden Teilchens umgangen und die Abbe'sche Auflösungsgrenze kann unterschritten werden. Außerdem werden keine Linsen benötigt, wodurch Aberrationen von vornherein vermieden werden. Die bekanntesten Vertreter der Rastersondenmikroskope sind das Rasterkraftmikroskop, das optische Rasternahfeldmikroskop, das Magnetkraftmikroskop und das hier verwendete Rastertunnelmikroskop. Die Geräte unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch die Art ihrer Wechselwirkung. Beim STM beruht diese auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Die Sonde wird so nah an die Probe herangeführt, dass beim Anlegen einer Spannung Elektronen von der Probe in die Spitze tunneln können (s. Abbildung 38).

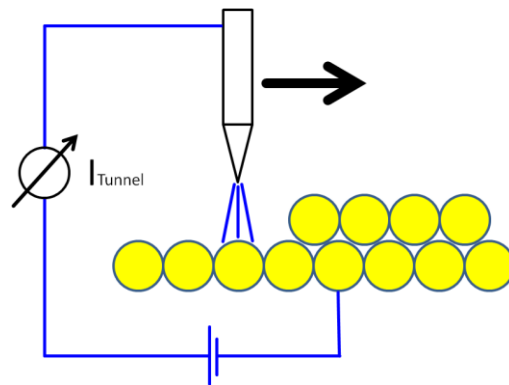


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines STMs. Die Spitze wird so nah an die Probe gebracht, dass Elektronen zwischen der Spitze und der Probe tunneln können. Durch das Anlegen einer definierten Spannung entsteht somit ein Stromfluss, der sogenannte Tunnelstrom.

Man unterscheidet zwischen zwei möglichen Betriebsarten. Einmal kann die Spitze bei konstanter Höhe über die Probe rastern, sodass direkt die Änderungen im Tunnelstrom detektiert werden. Die weitaus häufiger verwendete Methode ist das Regeln der Spitzenhöhe über eine Feedback-Schleife, sodass der Tunnelstrom beim Scannen konstant bleibt. Hierbei wird das STM-Bild aus der Änderung der Spitzenposition erstellt. Der große Vorteil ist dabei die Möglichkeit auch unebene Proben scannen zu können, jedoch unter dem Nachteil der Einbringung einer zusätzlichen Regelelektronik und somit einer Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Binnig und Rohrer konnten 1982 erstmals die atomare Auflösung auf einer Silizium-(111)-Oberfläche zeigen [92]. Für die Entwicklung des STMs erhielten sie vier Jahre später den Nobelpreis.

3.2.1 Der Tunneleffekt

Aus der Sicht der klassischen Physik kann ein Elektron einen Potentialwall nur dann überwinden, wenn seine kinetische Energie die Höhe des Potentialwalls überschreitet. Die Lösung der Schrödingergleichung für den eindimensionalen Fall

$$\Psi(z) = \Psi_0 e^{-kd}, \quad (1.1)$$

wobei

$$k = \frac{\sqrt{2m(\Phi - E)}}{\hbar}, \quad (1.2)$$

zeigt, dass aus quantenmechanischer Sicht eine Wahrscheinlichkeit besteht die Barriere zu überwinden, obwohl die kinetische Energie des Elektrons kleiner als der Potentialwall ist (s. Abbildung 39).

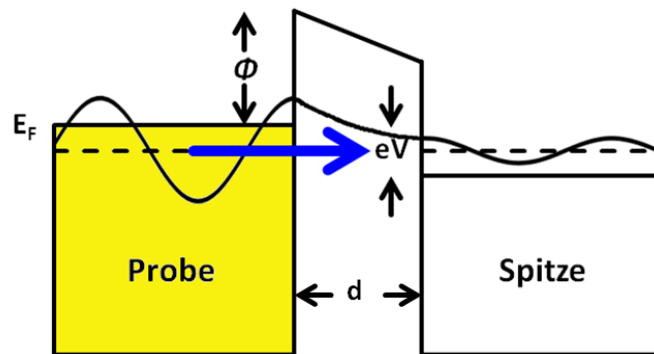


Abbildung 39: Schematische Darstellung des eindimensionalen Potentialwalls der Höhe Φ und der Breite d . Durch die angelegte Spannung V zwischen der Probe und der Spitze verschieben sich die Fermikanten um eV . Die Amplitude der Wellenfunktion eines Elektrons verringert sich nach der Barriere, da die Tunnelwahrscheinlichkeit kleiner als eins ist.

Dabei ist \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum, d die Breite und Φ die Höhe des Potentialwalls, E die kinetische Energie des Elektrons und m seine Masse. Im normalen STM-Betrieb ist die durch das Anlegen der Spannung V zwischen Probe und Spitze entstehende Differenz eV der Fermienergien klein gegenüber der Potentialhöhe, die durch den Mittelwert der Austrittsarbeiten der Elektronen aus der Probe und der Spitze bestimmt wird, wobei e die Ladung eines Elektrons ist. Daher kann näherungsweise angenommen werden, dass alle tunnelnden

Elektronen die gleiche Potentialhöhe überwinden müssen. Somit wird für $E_F=0$ aus (1.2)

$$k \approx \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}. \quad (1.3)$$

Für den Tunnelstrom I_{Tunnel} gilt somit

$$I_{\text{Tunnel}} \propto \sum_{E_F - eV}^{E_F} |\Psi(0)|^2 e^{-2kd}. \quad (1.4)$$

Nimmt man zusätzlich im Bereich zwischen $E_F - eV$ und E_F konstante lokale Zustandsdichten ρ_{Spitze} und ρ_{Probe} , sowie eine Verteilungsfunktion der Elektronen für den Temperaturgrenzfall $T=0$ K an, lässt sich (1.4) näherungsweise durch

$$I_{\text{Tunnel}} \propto V \rho_{\text{Spitze}} \rho_{\text{Probe}} e^{-2kd} \quad (1.5)$$

ausdrücken [93]. Der Tunnelstrom und somit auch die Topographie eines STM-Bildes ist nach (1.5) unter anderem proportional zur lokalen Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante der Probe und variiert exponentiell mit dem Abstand zwischen der Probe und der STM-Spitze. Durch die Betrachtung mittels Störungstheorie erster Ordnung konnten *J. Tersoff* und *D. Hamann* die Proportionalität des Tunnelstroms zu ρ_{Probe} auch für den dreidimensionalen Fall bestätigen [94].

3.2.2 Tunneln durch organische Moleküle

Das Tunneln durch organische Molekülschichten zeigt, dass die Interpretation der Tunnelwahrscheinlichkeitsdichte als lokale Zustandsdichte an der Probenoberfläche auf einem stark vereinfachten Modell basiert. So haben STM-Messungen von Paraffin auf verschiedenen leitenden Substraten gezeigt, dass der

gemessene spezifische Widerstand von ca. $10^3 \Omega\text{cm}$ um viele Größenordnungen kleiner ist, als dies durch Messungen von planaren Metall-Fettsäure-Metall-Schaltungen zu erwarten wäre ($10^9\text{--}10^{15} \Omega\text{cm}$). Durch das Schmelzen der organischen Schicht änderte sich der Widerstand in der Schaltung nur unwesentlich. Unter dem STM wurde der Paraffinfilm jedoch komplett unsichtbar, was darauf schließen lässt, dass geschmolzenes Paraffin die STM-Spitze wie ein gewöhnlicher flüssiger Isolator umgibt [95]. Theoretische Rechnungen ergaben, dass sich die drastische Reduzierung des Widerstandes beim Scannen mit dem STM durch eine über die Spitze druckinduzierte Verschiebung des höchstliegenden Molekülbands in die Nähe der Fermikante erklären lässt, wodurch es zu resonantem Tunneln kommen kann [96].

Bei der Abbildung von Alkanthiolen werden die sichtbaren Features den Schwefelatomen zugeordnet [24], da auf Metall adsorbierter Schwefel zu einer Erhöhung der lokalen Ladungsträgerdichte an der Fermikante führt [97]. Spektroskopische Untersuchungen mit dem STM legen nahe, dass sowohl verschiedene Endgruppen als auch Phenylringe einen Einfluss auf das Tunnelverhalten von Organothiolen haben [98]. Ob sich dies bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Schwefel-Gold-Bindungen tatsächlich in sichtbaren Features in STM-Bildern niederschlägt, ist jedoch unklar.

3.2.3 Multiscan STM VT

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten STM handelt es sich um das Multiscan STM VT, welches speziell für die in-situ Kombination mit einem REM bzw. SAM entwickelt wurde. Üblicherweise erfolgt die Piezosteuerung eines STMs über einen Röhrenpiezo. Da eine Nutzung des REMs zur Elektronenstrahlolithographie eine senkrechte Orientierung des Elektronenstrahls zur Probenoberfläche voraussetzt, ist die STM-Stufe so konzipiert, dass die Piezosteuerung, eine Tripod-Steuerung (s. Abbildung 40), seitlich mit dem Spitzenhalter verbunden ist. Der Kontakt der STM-Spitze mit der Probe erfolgt unter einem Winkel von ca. 45° . So

kann die Positionierung der Spitze auf der Probe mit dem REM überprüft werden. Zum Schutz vor hochfrequenten Vibrationen ist die STM-Stufe auf einem Viton-Doppelblock montiert. Das STM ist mit einer z-Auflösung von 0,01 nm und dem Erreichen der atomaren Auflösung auf Gold-(111)-Oberflächen spezifiziert. Betrieben wird der Scanner mit der Matrix-Software der Firma Omicron.

Typische Scanparameter für die Untersuchung von SAMs sind Spannungen zwischen Spitze und Probe von $U=0,15-0,4$ V bei Tunnelströmen von $I=20-250$ pA. Es wurde ausschließlich im Constant-Current-Mode gearbeitet. Die Scangeschwindigkeit wurde über einen konstanten Zeitraum für einen Linienscan von 400-800 ms gesteuert. Zur Optimierung der Tunnelparameter und zur Kontrolle der Spitzenqualität im STM-Betrieb wurde das Tunnelstromsignal über einen Bypass an einem Verstärker angeschlossen und als Audiosignal ausgegeben. Mit ein wenig Erfahrung lässt sich auf diese Weise das Auflösungsvermögen des aktuellen Setups anhand des Klangs des Tunnelstromsignals gut einschätzen. Durch gezielt eingesetzte Spannungspulse im Bereich von 0,3-5 V kann versucht werden das Auflösungsvermögen der STM-Spitze positiv zu beeinflussen.

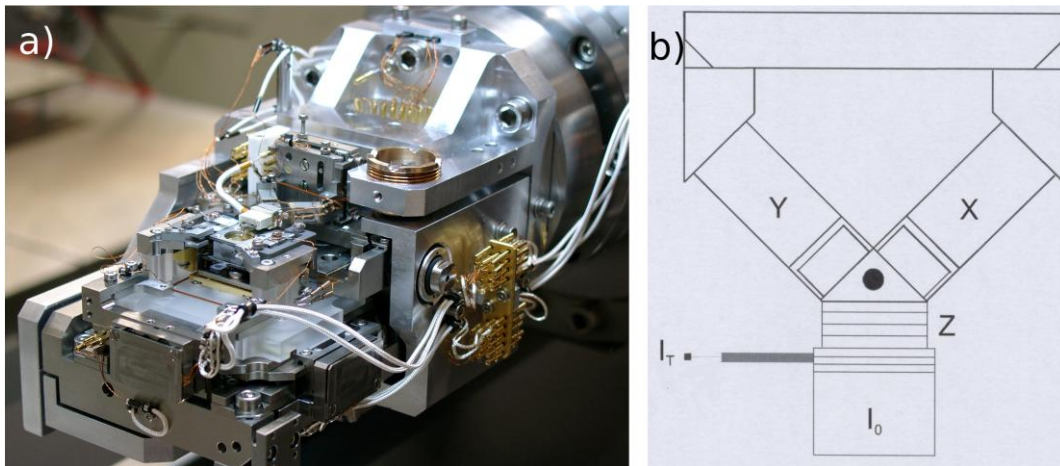


Abbildung 40: a) Omicron Multiscan STM VT außerhalb der UHV-Anlage. b) Die Piezokristalle sind in einer Tripod-Anordnung miteinander verbunden.

3.2.4 Bildkorrekturen

Bevor ein STM-Bild bezüglich der jeweiligen physikalisch relevanten Fragestellungen ausgewertet werden kann, muss überprüft werden, inwieweit die Aufnahme die real auf der Probe vorhandene Topographie überhaupt wiedergibt. Das verwendete System verfügt über keine aktive Fehlerkorrektur der Piezosteuerung. Daher unterliegen alle Aufnahmen Verzerrungen, deren Ursachen und Korrekturmöglichkeiten hier erläutert werden sollen. Die Korrekturen werden mit der Bildauswertungssoftware SPIP V4.3.4 der Firma Image Metrology vorgenommen.

3.2.5 Crosstalk und Scannerkalibrierung

Aufgrund der Tripodanordnung des STM-Steuerung müssen die Piezokristalle für die x-, y- und z-Richtung, anders als bei herkömmlichen Röhrenpiezos, über mechanische Gelenke voneinander entkoppelt werden. Diese Entkopplung funktioniert allerdings nur sehr unzureichend, wie in Abbildung 41 zu sehen ist. Kontrolliert man den Verfahrweg der STM-Spitze bei einer Scangröße des Bildes im Mikrometerbereich, so zeigt sich, dass die x- und die y-Achse des Scanners unter einem Winkel von $\sim 60^\circ$ zueinander verlaufen. Dadurch erscheinen beispielsweise eigentlich hexagonale Oberflächenstrukturen nahezu rechtwinklig (s. Abbildung 41 b)).

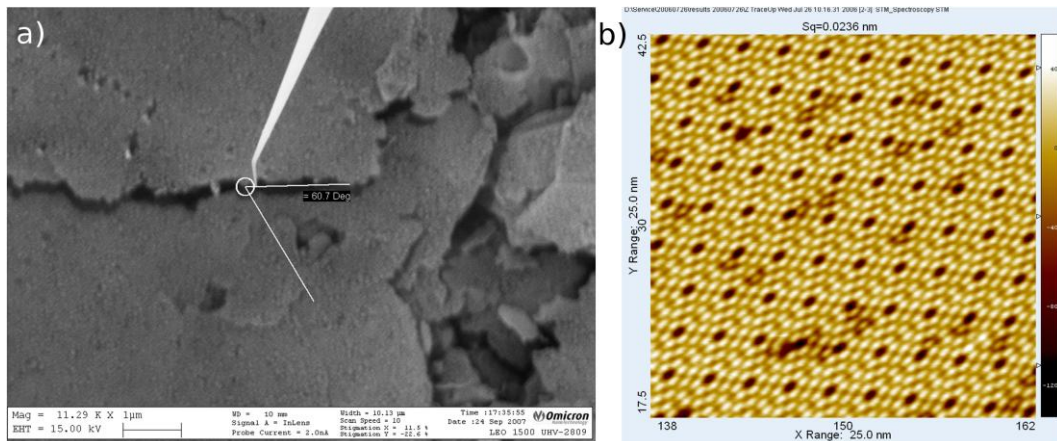


Abbildung 41: a) REM-Aufnahme der STM-Spitze, die sich oberhalb einer Graphitoberfläche bei einem in der Scansoftware eingestellten Scanwinkel von 0° entlang der x- und der y-Achse bewegen soll. Der eigentlich zu erwartende rechte Winkel beträgt in Wirklichkeit ca. 60° . Der Scanner unterliegt somit für große Scans im Mikrometerbereich einem nativen Winkelfehler von etwa 30° b) Eine unkorrigierte STM-Aufnahme einer Silizium-(111)-Oberfläche. Auch bei geringen Scangrößen (hier $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$) erscheint die eigentlich hexagonale Oberflächenstruktur der Probe nahezu rechtwinklig.

Seit 2008 enthalten die aktuellen Versionen der Matrix-Software eine Möglichkeit zur linearen Crosstalk-Kompensation zwischen den x- und y-Achsen der Piezokristalle, so dass sich der Winkelfehler näherungsweise direkt kompensieren lässt. Der sowohl für den X-Crosstalk als auch für den y-Crosstalk verwendete Parameter von „ $-2.2303\text{e}+014$ “ wurde, wie in Abbildung 41 a) gezeigt, mit Hilfe des REMs bestimmt.

Da der Scannercrosstalk jedoch nur in erster Näherung linear auftritt, bedarf jedes aufgenommene STM-Bild einer Nachkorrektur. Die dazu benötigten Korrekturparameter müssen über das Vermessen einer Referenzprobe bei möglichst identischen Scannereinstellungen bestimmt werden. Dabei hängen die Korrekturparameter sowohl vom Scanwinkel, von der Scangröße als auch von der Scangeschwindigkeit ab. Es empfiehlt sich somit standardisierte Scannereinstellungen zu verwenden, damit nicht jedes Mal eine Referenzprobe vermessen werden muss. In aller Regel wurde der Scanner mit eingeschalteter

Crosstalk-Kompensation unter einem Scanwinkel von 317° betrieben. Die Dauer für einen Linienscan variierte je nach Scangröße zwischen 400 ms und 700 ms. Die Bildkorrektur wird in der Bildauswertungssoftware SPIP durch die in Gleichung (1.6) dargestellte Matrix vorgenommen

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_x & C_y \cdot (dx/dy) \\ 0 & C_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Dabei sind x und y die Koordinaten der jeweiligen Bildpunkte eines STM-Bildes, C_x und C_y sind die Streckungsfaktoren entlang der x - bzw. der y -Achse des Bildes und dx/dy beschreibt eine anschließende Scherung der y -Achse um den Winkel $\arctan(dx/dy)$. Bei einer STM-Aufnahme einer bekannten Struktur können die tatsächlichen Größen einer Einheitszelle in SPIP eingegeben werden und die Software bestimmt automatisch die zur Anpassung benötigten Korrekturparameter. Als Referenzproben dienten entweder Silizium-(111)-Oberflächen oder SAM-Strukturen, deren Größen sich mittels einer zugehörigen LEED-Messung exakt bestimmen ließen. Für einen Standardscan bei 317° sind die verwendeten Korrekturparameter $C_x=0,85$, $C_y=1,10$ und $dx/dy=0,05$ (in der SPIP-Version V4.3.4 ist wegen eines Vorzeichenfehlers $dx/dy=-0,05$ zu verwenden). Mit diesen Korrekturfaktoren wird nicht nur der Winkelfehler nachkorrigiert, sondern außerdem Restabweichungen bei den Auslenkungen entlang der Scannerachsen behoben. Nach der Korrektur beträgt die laterale Messgenauigkeit $\sim 10\%$ und Winkel lassen sich mit einer Genauigkeit von $\sim 5^\circ$ angeben. Eine Kalibrierung des Ausdehnungskoeffizienten der Piezosteuerung für die z -Achse des Scanners ist, verglichen mit der lateralen Kalibrierung, verhältnismäßig simpel, da Features, welche von Interesse sind, typischerweise Korruptionen im Angströmbereich aufweisen. Effekte wie Hysterese oder Drift können somit vernachlässigt werden, da die Varianz der Parameter, unter denen der Piezo angesteuert wird, nur gering ist. Als Referenzen dienen standardmäßig atomare Stufen. Da der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand der STM-Spitze

zur Probe abhängt, sind sehr präzise Messungen der Korrugationen möglich. Laut Hersteller ist das Auflösungsvermögen des Multiscan STM VT auf unter 0,01 nm spezifiziert.

3.2.6 Thermische Drift

Obwohl sich thermische Drift, unter der Annahme, dass sich die Driftgeschwindigkeit während der Aufnahme eines Up- und eines Downscans nicht ändert, problemlos aus den Bildern herausrechnen lässt, kann durch einen durchgängigen Betrieb der Regelelektronik bei aktivierter Softwaresteuerung der Einfluss der thermischen Drift auf ein vernachlässigbar geringes Niveau reduziert werden. Bei neu eingeschalteter Elektronik sollte ein Zeitraum von mehreren Stunden abgewartet werden, bis sich die thermische Drift ausreichend abgebaut hat.

3.2.7 Nichtlineare Verzerrungen

In der Realität verläuft die Auslenkung eines Piezoelements nicht linear mit der Änderung der angelegten Spannung und hängt außerdem von der Historie der zuvor angelegten Spannungen ab. Ähnlich wie sich in einem Ferromagneten die Weiss-Bezirke in einem äußeren Magnetfeld ausrichten und nach dem Abschalten des Feldes eine remanente Magnetisierung erhalten bleibt, kommt es in einer polykristallinen Piezokeramik zu einer remanenten Polarisation [99]. Man spricht daher auch von einem Ferroelektrikum. Der Weg zwischen zwei fixen Positionen wird somit auf einer Hystereseschleife zurückgelegt. Dies hat zur Folge, dass die STM-Spitze sich entlang ihrer intendierten Auslenkung zunächst mit einem geringeren Tempo bewegt und sich im Verlauf der Bewegung die Geschwindigkeit einer Endgeschwindigkeit annähert. Dadurch kommt es in den Bildbereichen, die direkt nach einem Richtungswechsel der STM-Spitze aufgenommen werden zu einem Vergrößerungseffekt. Dieser Effekt ist in Abbildung 42 für einen Scan eines periodischen Linienmusters dargestellt. Im Retrace-Scan wird jede Linie von

rechts nach links aufgenommen, im Trace-Scan von links nach rechts. In der Praxis kann man diesem Effekt dadurch vermeiden, dass man Messungen immer in den Bildbereichen vornimmt, die einem Richtungswechsel der STM-Spitze am entferntesten sind.

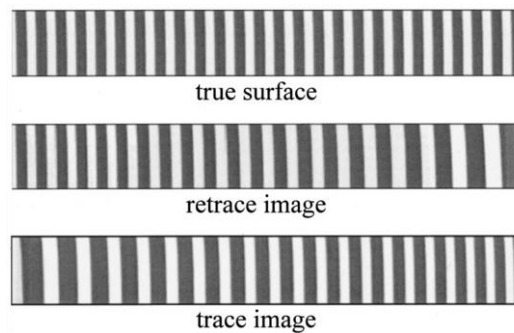


Abbildung 42: Auswirkung der Hysterese von Piezokristallen auf das Abbildungsverhalten eines STMs. Durch die Zunahme der Geschwindigkeit des Scanners erscheint das Muster zu Beginn gestreckt [100].

Durch die Crosstalk-Kompensation macht sich der Hystereseeffekt auch noch dadurch bemerkbar, dass es zu einer Verzerrung zwischen Up- und Downscan in horizontaler Richtung an den oberen Bildrändern kommt, wodurch sich die unterschiedlichen Orientierungen der vertikal verlaufenden Linien erklären lässt (s. Abbildung 43). Dieser Effekt verringert sich mit abnehmender Scangeschwindigkeit, weswegen auf zu hohe Scangeschwindigkeiten bei kleinen Scangrößen verzichtet werden muss.

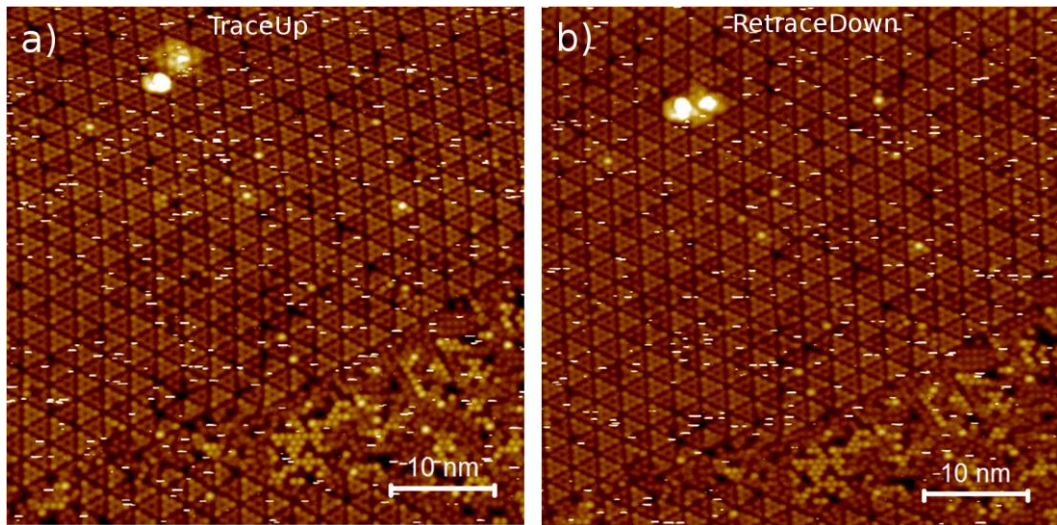


Abbildung 43: Up- und Downscan einer Silizium-(111)-Oberfläche von links nach rechts bzw. von rechts nach links gescannt. Während der in Abbildung 42 dargestellte Effekt mit bloßem Auge nicht zu erkennen ist, zeigt sich ein durch die Crosstalk-Kompensation bedingter Hystereseeffekt dadurch, dass es zu einer Verzerrung zwischen Up- und Downscan in horizontaler Richtung an den oberen Bildrändern kommt, was durch die unterschiedlichen Orientierungen der vertikal verlaufenden Linien erkennbar wird.

Durch eine Neupositionierung der STM-Spitze kommt es zum sogenannten Creep-Effekt, wie in Abbildung 44 gezeigt. Dabei bewegt sich die STM-Spitze noch eine Zeit lang in die Richtung des Versatzes weiter. In aller Regel ist es ausreichend einen kompletten Scanzzyklus an der neuen Position durchlaufen zu lassen und erst im Anschluss daran Aufnahmen für Auswertungen abzuspeichern.

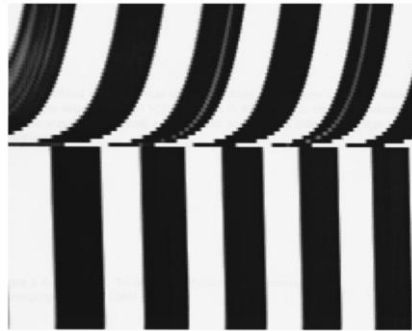


Abbildung 44: Auswirkung des Creep-Effekts beim Abbilden einer periodischen Struktur nach einer horizontalen Verschiebung. Der Scanner bewegt sich noch eine Zeit lang in die Richtung der Verschiebung weiter [100].

3.2.8 STM-Spitzen und ihre Präparation

Die Qualität der Spitze beeinflusst das Auflösungsvermögen des STMs maßgeblich. Sowohl theoretische Rechnungen [94], als auch kombinierte STM- und FIM-Experimente [101] zeigen, dass die Oberflächenkorrugation Δ exponentiell mit zunehmendem Spitzenradius R abfällt. Es gilt

$$\Delta \propto e^{-\beta(R+s)}, \quad (1.7)$$

wobei β eine Materialkonstante ist, die von der Wechselwirkungsreichweite der Elektronen an der Oberfläche, sowie von dem kleinsten reziproken Oberflächengittervektor abhängt. s ist der Abstand zwischen Spitze und Probe. Die Ergebnisse für verschiedene Oberflächen sind in Abbildung 45 zusammengefasst.

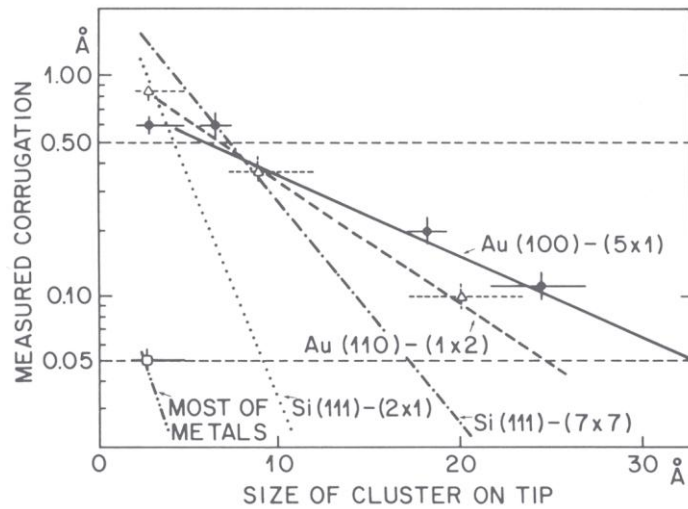


Abbildung 45: Abhängigkeit der Korrugation von der Spitzengröße für verschiedene Oberflächen [101].

Die Punkte zeigen gemessene Daten, die in guter Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Kurven liegen. Die waagerechten Linien zeigen die Auflösungsgrenzen zweier hypothetischer Scanner, die durch mechanische Schwingungen und Rauschen in der Regelelektronik bedingt werden. Es ist ersichtlich, dass eine dichtest gepackte Metalloberfläche mit dem besseren Scanner nur aufgelöst werden kann, wenn der Spitzenradius kleiner als 2 \AA ist. Dies kann nur dann gewährleistet werden, wenn der Apex der Spitze aus nicht mehr als einem einzigen Atom besteht. Des Weiteren gilt es zu berücksichtigen, dass ein STM-Bild immer eine Faltung der Oberflächentopographie mit der Spitzentopographie wiedergibt. Um die Oberfläche unverfälscht abbilden zu können, müsste die Spitze unendlich scharf sein. Die einatomare Spitze kommt diesem Ideal sehr nahe [94]. Andererseits ist es auch gelungen mit einer abgebrochenen Bleistiftmine Graphit atomar aufzulösen [102]. Ein Atom ist immer das letzte.

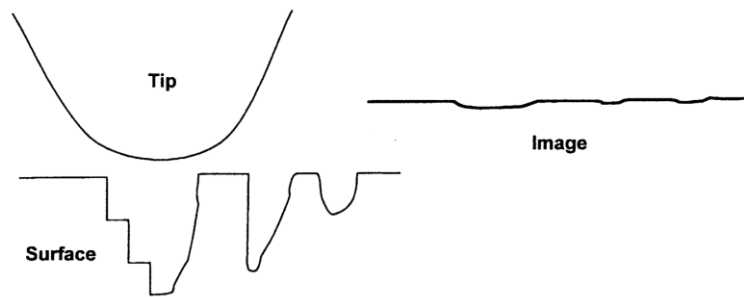


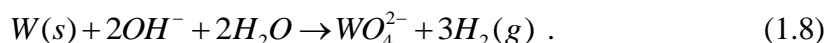
Abbildung 46: Das STM-Bild besteht aus einer Faltung der Spitzen- und der Oberflächentopographie. Mit zunehmendem Spitzenradius nehmen die Oberflächenkorruptionen ab [93].

Eine atomar scharfe Spitze herzustellen ist aufwendig und eine hohe Lebensdauer ist nicht zu erwarten, da jederzeit Fremdatome aus dem Restgas in der Kammer, vom Draht der Spitze selbst oder auch von der Probenoberfläche auf die Spitze adsorbieren können. Besonders beim Scannen auf organischen Schichten ist die Spitze wegen der kleinen Distanz zur Probe häufig Veränderungen unterworfen. Da durch das Anlegen von Spannungspulsen während des Scanprozesses der Apex der Spitze manipuliert werden kann¹, ist eine Verbesserung der Tunneleigenschaften jederzeit möglich. Die vorherigen Präparationsschritte der Spitze dienen somit dazu, den Apex der Spitze möglichst klein und sauber zu halten, um die Erfolgswahrscheinlichkeit zur Ausbildung einer stabilen monoatomaren Spitze zu verbessern.

Als Ausgangsmaterial dient ein polykristalliner Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,38 mm. Dieser wird in einer 3M Natronlauge elektrochemisch

¹ Die Spitze ist beim Scannen so nah an der Probe, dass bereits Spannungspulse von wenigen Volt ausreichen, um eine genügend große Feldstärke zu erzeugen, sodass Atome von der Spitze desorbiert bzw. von der Oberfläche adsorbiert werden können.

geätzt. Abbildung 47 gibt den Ätzprozess schematisch wieder. Der Draht wird mittels einer Mikropositionierung ca. 1 mm tief in die Natronlauge eingetaucht. Durch das Anlegen einer Spannung von 5 V zwischen dem Wolframdraht und der Ringkathode wird der Ätzprozess gestartet. Dieser kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden



Es ist sinnvoll, die Natronlauge frisch anzusetzen, da sich mit der Zeit Schmutzpartikel in der Lösung sammeln, die sich an den Draht setzen können und dadurch entweder den Ätzprozess unterbrechen oder die Form der Spitze beeinflussen können. Die Ätzrate wird von der angelegten Spannung und der Konzentration der Natronlauge bestimmt. Zwei gegenläufige Effekte sorgen dafür, dass die lokale Ätzrate am Wolframdraht variiert und es somit zur Ausbildung eines Minimums im Drahtdurchmesser kommt. An dieser Stelle entsteht der Apex der STM-Spitze. Auf der einen Seite sorgt das durch den Ladungstransport in der Lösung bedingte Abfallen der Spannung über den Draht für eine Abnahme der Ätzrate von der Oberfläche der Lösung in Richtung Drahtende. Auf der anderen Seite engt der sich bildende Meniskus am Wolframdraht den Ätzprozess geometrisch ein, wodurch die Ätzrate an der Oberfläche der Lösung verringert wird. Der Ätzprozess kann durch die Variation der angelegten Spannung beeinflusst werden. Eine Erhöhung der Spannung führt zu einer Verschiebung des resultierenden Spitzenapex zur Oberfläche der Lösung. Umgekehrt verlagert eine Reduktion der Spannung den Apex nach unten. Dadurch bietet sich die Möglichkeit die Größe des Drahtstücks, das nach dem Durchätzen des Drahtes abfällt, zu variieren, da der Ätzprozess mittels eines frei schwenkbaren Mikroskops der Firma Olympus mitverfolgt werden kann. Idealerweise ist dieses Drahtstück so klein zu halten, dass es beim Abfallen die automatische Abschaltung der Spannung durch das in der Regelelektronik enthaltene Differenzierglied gerade noch aktivieren kann. Ist das abfallende Drahtstück zu

groß, kann es zu einem vorzeitigen Abreißen oder Abknicken am Apex kommen. Die Empfindlichkeit der Abschaltung kann variiert werden. Der Ätzprozess muss nach dem Durchtrennen des Drahtes möglichst rasch beendet werden, da sonst der Spitzenapex wieder vergrößert wird. Die gesamte Ätzapparatur steht zur Abschirmung vor Vibrationen auf einer mit Schaumstoff bedeckten Waschbetonplatte, die mit Gummibändern an einem Lastenkran befestigt ist. Zusätzlich befindet sich das Becherglas mit der Ätzlösung und der Halterung für den Wolframdraht unter einer Abdeckung aus Plexiglas, damit die Apparatur vor Luftzug geschützt ist. Die Ringkathode ist möglichst nah am Becherglas positioniert, sodass der aufsteigende Wasserstoff dem Meniskus von der Kathode zur Wand des Becherglases folgt und nicht an den Wolframdraht getrieben wird, wodurch in aller Regel ebenfalls die Abschaltung aktiviert wird. Durch diese Maßnahmen ist es möglich, das Differenzierglied maximal empfindlich zu betreiben. Die benötigte Zeit für den Ätzprozess beträgt unter den genannten Bedingungen ca. 10 Minuten, die Erfolgsquote liegt bei ca. 80%. Anschließend werden die Spitzen in das UHV-System eingeschleust und dort gelagert, da Wolfram an der Luft oxidiert. Bevor eine Spitze in der STM-Stufe zum Einsatz kommt, wird sie über einen Elektronenemitter bei einer Spannung von 500 V und einem emittierten Strom von ca. 2 mA für einige Sekunden geheizt, bis der Draht sichtbar anfängt Licht zu emittieren. Dabei desorbieren Wolframoxid und andere mögliche Adsorbate von der Spitze. Der Prozess wird anschließend mit dem REM kontrolliert, da durch eine zu hohe Heizleistung der Spitzenapex schmilzt, wodurch sich sein Radius deutlich erhöht.

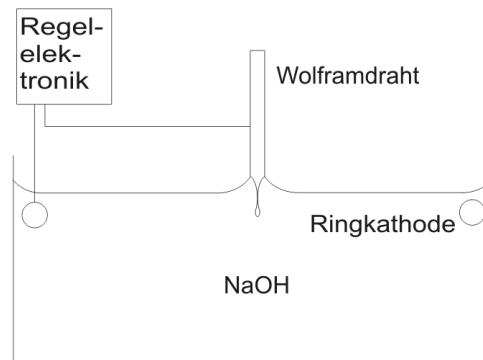


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Apparatur zum Ätzen der Wolframspitzen. Der Draht wird in einer NaOH- Lösung eingetaucht. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen dem Draht und der Ringkathode setzt der Ätzprozess ein. Der Spannungsabfall über den Draht und die Abschirmung des Drahtes durch den Meniskus der Lösung sorgen für ein lokales Maximum der Ätzrate. Ein Differenzierglied sorgt für eine Unterbrechung des Stromkreises, wenn der Draht durchtrennt wird.

3.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie erlaubt eine sowohl qualitative als auch quantitative Oberflächenanalyse der chemischen Komposition und der Bindungsverhältnisse. Für die Entwicklung in den 50er Jahren erhielt Kai Siegbahn 1981 den Nobelpreis. Die zu untersuchende Probe wird weicher Röntgenstrahlung ausgesetzt, wodurch es zur Auslösung von Photoelektronen kommt (s. Abbildung 48). Mit einem Energieanalysator wird die Intensität der emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie E_{kin} detektiert. Die zugehörige Bindungsenergie E_b , bezogen auf das Fermi-niveau, berechnet sich nach

$$h\nu = E_b + E_{kin} + \Phi_{Spektr.}, \quad (1.9)$$

wobei $h\nu$ die Energie des anregenden Röntgenphotons und $\Phi_{Spektr.}$ die Austrittsarbeit des Spektrometers von der Fermikante bis zum Vakuumniveau ist [103]. Elektronen, die aus kernnahen Zuständen stammen, bilden definierte Peaks im Spektrum. Deren Bindungsenergien sind für die verschiedenen chemischen

Elemente charakteristisch. Leichte Verschiebungen in den Bindungsenergien lassen zusätzlich Rückschlüsse auf Bindungstypen schließen. Für die Intensität I eines Photoemissionspeaks gilt näherungsweise

$$I \propto \sigma N \lambda(E) L(\gamma) \cos(\Theta), \quad (1.10)$$

wobei σ der Wirkungsquerschnitt der Photoionisation, N die Dichte der Atome des Elements, $\lambda(E)$ die Abschwächlänge eines Elektrons mit der kinetischen Energie E , $L(\gamma)$ der Asymmetriefaktor, der beschreibt, wie die Photoelektronenemission des Peaks auf eine Änderung des Winkels γ zwischen Röntgenquelle und Analysator reagiert, und Θ der Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe und dem Analysator ist [104].

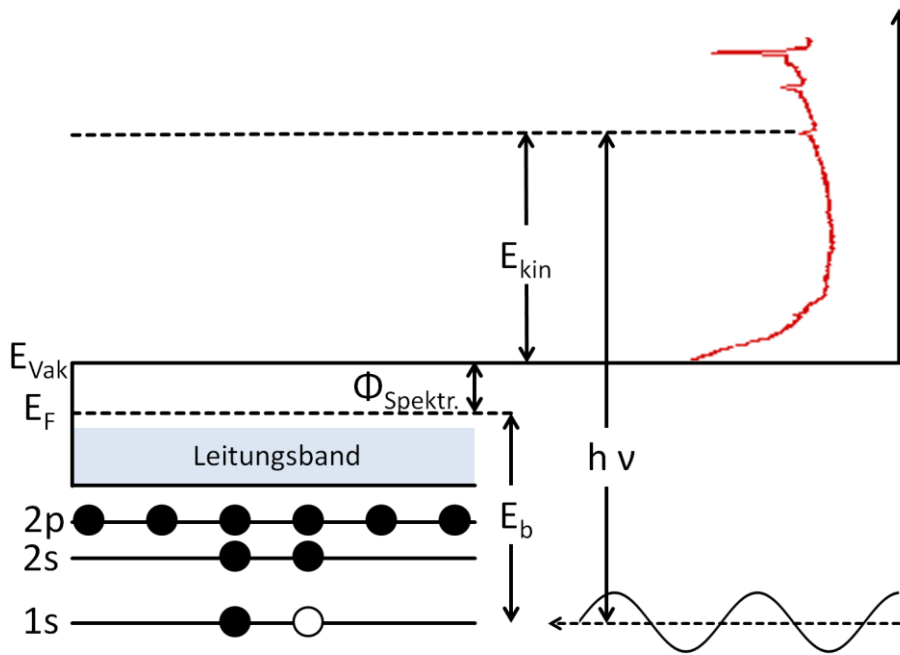


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Funktionsweise des XPS. Mittels Röntgenstrahlung werden Elektronen aus kernnahen Zuständen gelöst. Deren kinetische Energie wird mit einem Energieanalysator bestimmt. Bei bekannter Austrittsarbeit des Spektrometers kann daraus die Bindungsenergie berechnet werden.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda(E)\cos(\Theta)}} \quad (1.11)$$

beschreibt die exponentielle Abschwächung der Elektronenintensität beim Durchdringen einer homogenen Schicht der Schichtdicke d . Bei bekannter Abschwächlänge $\lambda(E)$ lässt sich die Dicke einer Beschichtung aus den Intensitätsverhältnissen eines Substratpeaks im beschichteten (I) sowie im unbeschichteten Zustand (I_0) bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode zur Bestimmung einer möglichst exakten absoluten Schichtdicke der NBPT-SAMs auf der Goldoberfläche anhand der Abschwächung des $\text{Au}4f_{7/2}$ -Peaks verwendet. Als Abschwächlänge bei einer Photonenenergie von 1486,7 eV wurde $\lambda=36 \text{ \AA}$ genutzt [105-107]. Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, dass lediglich der Wert der Abschwächlänge bekannt sein muss, um die Schichtdicke bestimmen zu können. Der Nachteil besteht allerdings darin, dass die Messung der beiden Intensitäten I und I_0 bei absolut identischen Verhältnissen, wie Photonenintensität, Probenposition und Substratqualität, gemessen werden müssen, was in der Praxis nicht immer einfach ist. Eine weitere Fehlerquelle kann der Reinheitsgrad des unbeschichteten Substrats bei der Messung von I_0 sein. Daraus resultiert eine relative Messunsicherheit für die Schichtdickenbestimmung von bis zu einem Angström. Nimmt man allerdings an, dass die Elektronen eines Photoemissionspeaks eines Elements aus der das Substrat bedeckenden Schicht der Dicke d selbst ebenfalls dem Lambert-Beer'schen Gesetz unterliegen, so gilt für die Peakintensität I_s

$$I_s = I_{s0} \left(1 - e^{-\frac{\lambda(E')}{d\cos(\Theta)}}\right), \quad (1.12)$$

wobei I_{s0} die Peakintensität einer unendlich dicken Beschichtung des Substrats ist und $\lambda(E')$ die Abschwächlänge bei der gegenüber den Elektronen aus dem

Substratpeak veränderten kinetischen Energie E' . Die Gl. (1.11) und (1.12) lassen sich nach *P. J. Cumpson* durch folgenden Ausdruck zusammenbringen

$$\ln\left(\frac{I_s}{I} \cdot \frac{I_0}{I_{S0}}\right) - \left[\left(\frac{E'}{E}\right)^{0,75} - \frac{1}{2}\right] \frac{d}{\lambda(E') \cos(\Theta)} - \ln(2) = \ln\left(\sinh\left(\frac{d}{2\lambda(E') \cos(\Theta)}\right)\right). \quad (1.13)$$

Aus (1.13) kann die Schichtdicke d aus dem Verhältnis eines Peaks der Beschichtung und eines Peaks des Substrats I_s/I numerisch bestimmt werden. Die Abschwächlängen der Photoelektronen innerhalb eines NBPT-SAMs wurden dabei im Rahmen dieser Arbeit nach

$$\lambda(E_{kin}) = 0,272E_{kin}^{0,67} \quad (1.14)$$

berechnet [106-108]. Damit die effektive Schichtdicke eines NBPT-SAMs nach (1.13) bestimmt werden kann, wird allerdings der Quotient I_0/I_{S0} benötigt. Da sich kein SAM mit einer größeren Schichtdicke als einer vollständigen Monolage ausbilden lässt, ist I_{S0} experimentell nicht direkt zugänglich. Der Wert für I_0/I_{S0} kann allerdings mit einer einmaligen Referenzmessung so angepasst werden, dass eine NBPT-Probe mit einer nach (1.11) bestimmten effektiven Schichtdicke d auch nach dem numerischen Lösen von (1.13) die gleiche effektive Schichtdicke erhält. Dieses Verfahren bietet den großen Vorteil, dass die relative Messunsicherheit mit $\sim 0,3 \text{ \AA}$ sehr gering ist. Da es im Rahmen dieser Arbeit vor allem von Bedeutung ist unterschiedliche Bedeckungsgrade miteinander in Relation setzen zu können, bietet die Bestimmung der effektiven Schichtdicke aus den Intensitätsverhältnissen nach (1.13) hier deutliche Vorteile. Die dabei verwendeten Peaks sind die C1s- und der Au4f_{7/2}-Peaks. Die Referenzmessung wurde mit einer Photonenenergie von 1486,7 eV und $\lambda=36 \text{ \AA}$ an einer NBPT-Probe mit einem aus der Gasphase maximal erreichbarem Bedeckungsgrad durchgeführt. Für eine Photonenenergie von 1486,7 eV ergeben sich damit eine Abschwächlänge des C1s-Signals von $\lambda=32 \text{ \AA}$ und ein Intensitätsverhältnis I_0/I_{S0}

von 4,16. Für die am BESSY zur Schichtdickenbestimmung verwendete Photonenenergie von 400,0 eV ergibt sich $\lambda=6,5 \text{ \AA}$ und $I_0/I_{S0}=1,38$.

Die stöchiometrischen Verhältnisse einer aus unterschiedlichen Elementen zufällig angeordneten Schicht können bei bekannten Parametern nach

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \sigma_B L_B(\gamma) \lambda_B}{I_B \sigma_A L_A(\gamma) \lambda_A} \quad (1.15)$$

bestimmt werden. Befindet sich hingegen eine geordnete Schicht der Dicke d_A des Elements A auf einer monoatomaren Lage des Elements B, so lässt sich das Verhältnis nach den Gleichungen (1.10), (1.11) und (1.12) aus

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \sigma_B L_B(\gamma) d_A}{I_B \sigma_A L_A(\gamma) \lambda_A \cos(\Theta)} \left[\frac{e^{-\frac{d_A}{\lambda_B \cos(\Theta)}}}{1 - e^{-\frac{d_A}{\lambda_A \cos(\Theta)}}} \right] \quad (1.16)$$

berechnen.

Die XPS-Anlage im Nanostrukturlabor der Universität Bielefeld ist ein Omicron Produkt mit der Bezeichnung Multiprobe P/XP. Es kann zwischen monochromatisierter und ungefilterter Röntgenstrahlung gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist ausschließlich die monochromatisierte Röntgenquelle zum Einsatz gekommen, um das Einbringen von unnötig hohen Strahlendosen und damit einhergehende Strahlenschädigungen bzw. Vernetzungseffekten der NBPT-Proben zu vermeiden. Als Anodenmaterial wurde Aluminium mit einer Energie der $K_{\alpha 1}$ -Linie von 1486,7 eV verwendet. Die Anode wurde bei einer Leistung von 270 W betrieben. Das System ist mit dem hemisphärischen Energieanalysator SPHERA ausgestattet und bietet bei einem Akzeptanzwinkel von 14° eine Energieauflösung von 0,9 eV. Der Analysator wurde im Constant-Analyser-Energy-Mode, also bei einer konstanten Passenergie, betrieben. Die

Photoelektronen wurden unter einem Emissionswinkel von 18° detektiert. Zum Messen von XP-Spektren wurde die Software EIS 2.4 von Omicron verwendet. In Tabelle 1 ist eine Übersicht über die verwendeten Messparameter gegeben.

Scan	Start [eV]	Ende [eV]	Schrittweite [eV]	Verweildauer [s]	Durchgänge	Passenergie [eV]
Übersicht	1386,6	-13,4	-0,5	0,2	1	50
Au4f	92	80	-0,05	0,2	3	25
S2p	175	155	-0,05	0,2	7	25
C1s	300	275	-0,05	0,2	5	25
N1s	414	493	-0,05	0,2	3	25
O1s	545	525	-0,05	0,2	3	25

Tabelle 1: Übersicht über die bei den XPS-Messungen im Nanostrukturlabor verwendeten Messparameter.

Die XPS-Messungen am BESSY II wurden an der Beamline HE-SGM mit einer einstellbaren Photonenenergie im Bereich von 100-700 eV unter senkrechtem Einfall auf die Probenoberfläche durchgeführt. Die Energieauflösung bei 400 eV beträgt ~0,17 eV. Der Photonenfluss wird mit 5×10^{11} Photonen pro 100mAs angegeben. Der Messspot hat die Maße $1,2 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Die Photoelektronen wurden mit dem hemisphärischen Energieanalysator R3000 der Firma VG Scienta, der mit einer Energieauflösung von bis zu 2,5 meV spezifiziert ist, detektiert. Die am BESSY II verwendeten Messparameter sind in Tabelle 2 dargestellt.

Scan	Photonen- energie [eV]	Start [eV]	Ende [eV]	Schritt- weite [eV]	Verweil- dauer [s]	Durch- gänge	Pass- energie [eV]
Übersicht	700	600	-5	-0,5	0,2	1	100
Au4f	400	90	82	-0,05	0,4	2	20
S2p	400	175	155	-0,05	0,4	7	20
C1s	400	288	282	-0,05	0,4	5	20
N1s	400	410	390	-0,05	0,4	7	20
O1s	700	545	525	-0,05	0,4	7	20

Tabelle 2: Übersicht über die bei den XPS-Messungen am BESSY II verwendeten Messparameter.

Die Bindungsenergie des Au4f_{7/2}-Peaks wurde zur Kalibrierung des Systems auf 84,0 eV gesetzt. Die Auswertung wurde mit der Software CasaXPS in der Version 2.3.15 vorgenommen. Für eine quantitative Analyse der Peaks wurde ein Shirley-Hintergrundabzug vorgenommen. Peaks wurden mit Voigt-Funktionen gefittet.

3.4 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Mit Hilfe der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie lassen sich neben elektronischen auch strukturelle Eigenschaften von Oberflächen untersuchen. Die Methode basiert auf dem Effekt, dass die Absorption der einfallenden Röntgenstrahlung schlagartig zunimmt, wenn die Photonenenergie ausreicht, um kernnahe Elektronen in unbesetzte Molekülorbitale, Rydbergzustände oder ins Kontinuum anzuregen. Es entsteht eine sogenannte Absorptionskante. Durch die Diskretisierung der unbesetzten Molekülorbitale kommt es im Bereich von bis zu 30 eV hinter der Adsorptionskante zur Ausbildung einer Feinstruktur im Absorptionsspektrum. Der unter dem Ionisierungspunkt liegende Absorptionspeak eines π^* -Molekülorbitals besitzt dabei aufgrund seiner Lebensdauer von 10^{-14} bis

10^{-15} s eine Linienbreite von unter einem Elektronenvolt, während der Peak eines über dem Ionisierungspunkt liegenden σ^* -Molekülorbitals aufgrund seiner um zwei Größenordnungen geringeren Lebensdauer mit einer Linienbreite von ca. 10 eV deutlich ausgedehnter ist (s. Abbildung 49) [109].

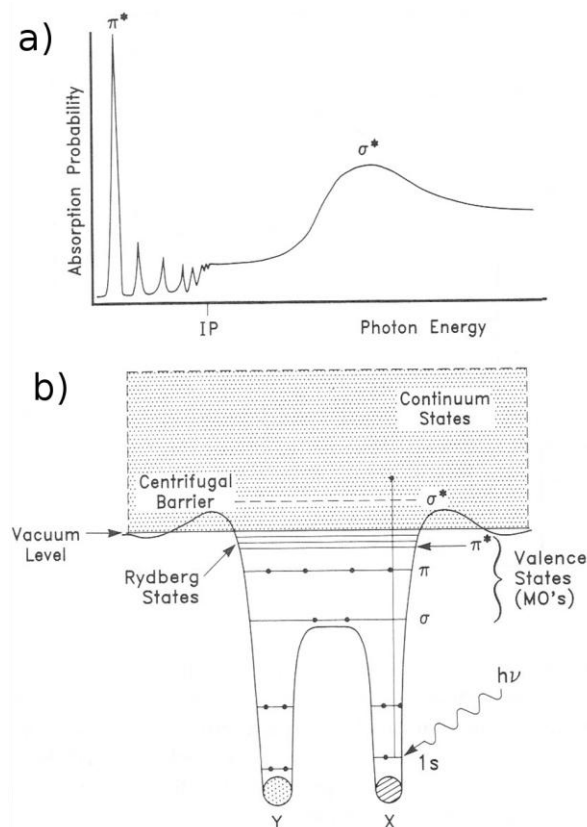


Abbildung 49: a) Absorptionswahrscheinlichkeit eines Röntgenquants in Abhängigkeit von der Photonenenergie an der Absorptionskante. b) Die in a) dargestellten Peaks entstehen durch resonante Übergänge von Rumpfelektronen in unbesetzte Molekülorbitale und Rydbergzustände [109].

Da man darauf angewiesen ist, die Energie der Photonen einstellen zu können, wird die benötigte Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Synchrotrons erzeugt. Synchrotronstrahlung ist innerhalb der Ebene des Speicherrings linear polarisiert. Der Grad der Polarisierung wird mit dem Polarisationsfaktor

$$P = \frac{\vec{E}^{\parallel 2}}{\vec{E}^{\parallel 2} + \vec{E}^{\perp 2}} \quad (1.17)$$

ausgedrückt, wobei \vec{E}^{\parallel} die Komponente des elektrischen Feldes parallel zur Einfallsebenen der Röntgenstrahlung und \vec{E}^{\perp} die Komponente senkrecht dazu ist. Der Wechselwirkungsquerschnitt für die Anregung eines Elektrons aus seinem Ausgangszustand Ψ_i in ein unbesetztes Molekülorbital, beschrieben durch den dazugehörigen Zustand Ψ_f , ist nach Fermis goldener Regel

$$\sigma \propto \left| \langle \Psi_f | \vec{E} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2, \quad (1.18)$$

wobei \vec{E} der elektrische Feldvektor und \vec{p} der Dipolübergangsoperator ist. Mit Hilfe des Einheitsvektors der elektrischen Feldstärke \vec{e} gilt für die rechte Seite in Gleichung (1.18)

$$\left| \langle \Psi_f | \vec{E} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \propto \left| \langle \Psi_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 = \left| \vec{e} \langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2. \quad (1.19)$$

Der Vektor $\langle \Psi_f | \vec{p} | \Psi_i \rangle$ der Übergangsmatrix wird dabei als Übergangsdipolmoment bezeichnet. Im Falle eines Übergangs aus einem symmetrischen 1s-Zustand in ein gerichtetes unbesetztes Molekülorbital kann das Übergangsdipolmoment durch einen Richtungsvektor \vec{O} des Orbitals des Endzustands ausgedrückt werden. Da der Wechselwirkungsquerschnitt proportional zur Intensität eines Absorptionspeaks ist, gilt dann

$$I \propto \left| \vec{e} \cdot \vec{O} \right|^2 \propto \cos^2 \delta, \quad (1.20)$$

wobei δ der Winkel zwischen \vec{O} und \vec{e} ist [109].

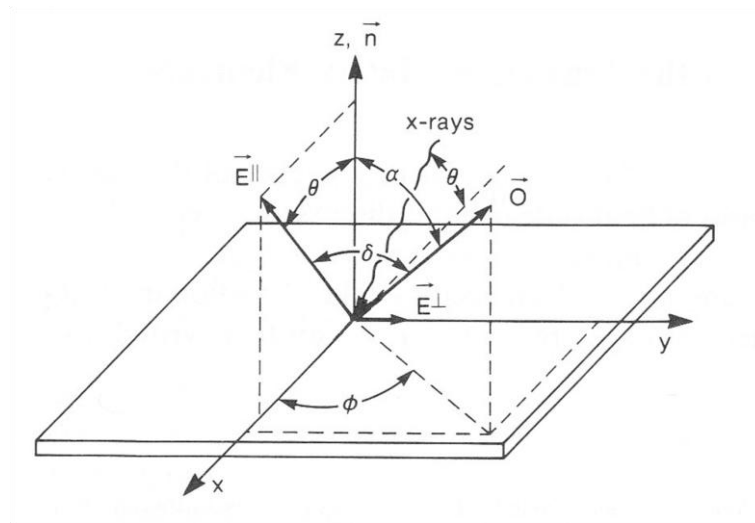


Abbildung 50: Die Position des Richtungsvektor des Orbitals des Endzustands \vec{O} und somit auch des Dipolübergangsmoments wird durch den Polarwinkel zur Oberflächennormalen α und dem Azimutwinkel zur Projektion der Einfallsrichtung des Röntgenlichts auf die Oberfläche ϕ beschrieben. θ beschreibt den Winkel zwischen der Einfallsrichtung des Röntgenlichts und dessen Projektion auf die Oberfläche.

Zerlegt man die Intensität I in zwei Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebenen so wird mit den Winkeln aus Abbildung 50 aus Gleichung (1.20)

$$I^{\parallel} \propto \cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \phi + 2 \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad (1.21)$$

und

$$I^{\perp} \propto \sin^2 \alpha \sin^2 \phi. \quad (1.22)$$

Für Oberflächen mit einer dreifachen Drehsymmetrie, wie der Gold-(111)-Oberfläche, können (1.21) und (1.22) vereinfacht werden zu

$$I^{\parallel} \propto \frac{1}{3} \left[1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] \quad (1.23)$$

und

$$I^{\parallel} \propto \frac{1}{2} \sin^2 \alpha . \quad (1.24)$$

Somit ergibt sich insgesamt

$$I \propto P I^{\parallel} + (1-P) I^{\perp} = \frac{P}{3} \left[1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \alpha - 1) \right] + \frac{1-P}{2} \sin^2 \alpha . \quad (1.25)$$

In Abbildung 51 sind bei einem Polarisationsfaktor von 1 für unterschiedliche Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormalen α die Intensitätsverläufe eines Absorptionspeaks in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ des Röntgenstrahls dargestellt.

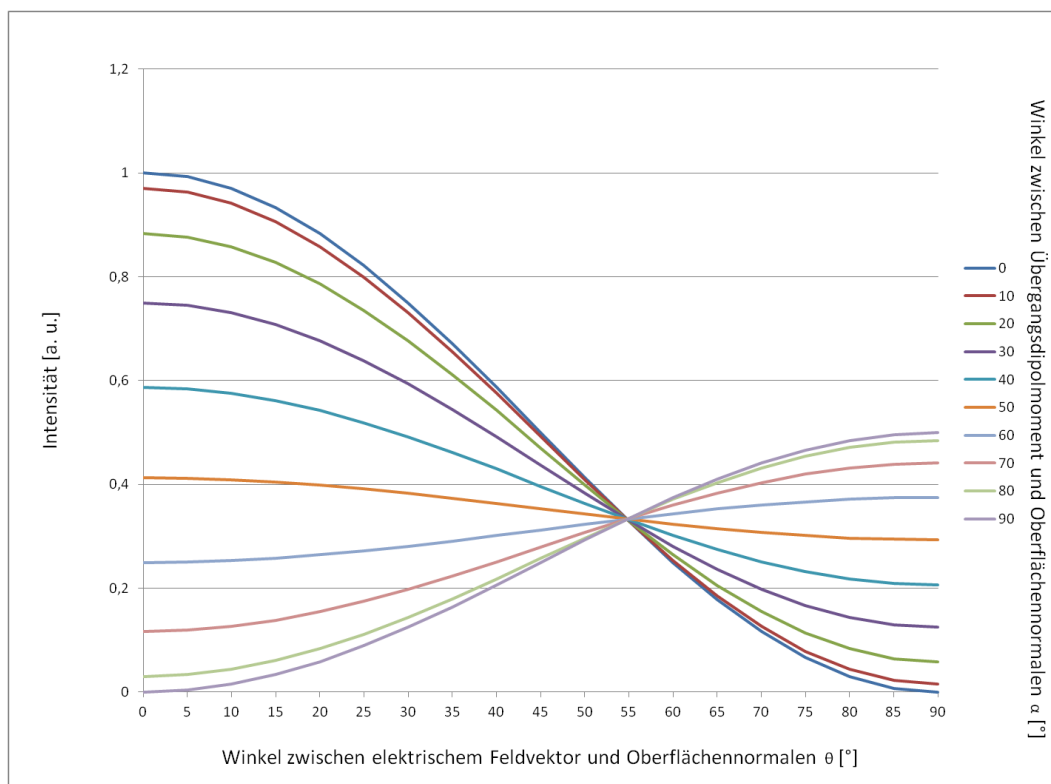


Abbildung 51: Intensitätsverläufe eines Absorptionspeaks in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ des Röntgenstrahls für unterschiedliche Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormalen α bei einem Polarisationsfaktor von 1.

Misst man bei bekanntem Polarisationsfaktor P die Intensität eines Absorptionspeaks bei unterschiedlichen Einfallswinkeln θ des Röntgenstrahls, so kann man den Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormalen α durch das Anpassen einer Funktion nach Gleichung (1.25) bestimmen. Wie man den Graphen in Abbildung 51 entnehmen kann, wird bei einem α von 55° der Intensitätsverlauf konstant. Es ist also nicht unterscheidbar, ob eine Oberfläche mit Übergangsdipolmomenten bei einem Winkel $\alpha = 55^\circ$ oder mit völlig chaotisch verteilten Übergangsdipolmomenten bestückt ist.

Der Richtungsvektor des Orbitals des Endzustands \vec{O} und somit auch das Dipolübergangsmoment des Übergangs vom $C1s$ -Zustand in das π^* -Orbital an der Kohlenstoff K-Kante steht für die Kohlenstoffatome eines Phenylrings, wie in

Abbildung 52 dargestellt, senkrecht zur Ringfläche [109]. Dadurch lässt sich die Orientierung der Molekülachsen eines NBPT-SAMs prinzipiell bestimmen. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Phenylringe um die Molekülachse verdreht werden können, so dass aus dem Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormalen α lediglich eine Obergrenze für den Winkel zwischen der Molekülachse und der Oberfläche bestimmt werden kann. Des Weiteren gilt es zu beachten, dass bei Molekülanordnungen in unterschiedlichen Phasen lediglich ein gemittelter Wert für α bestimmt werden kann.

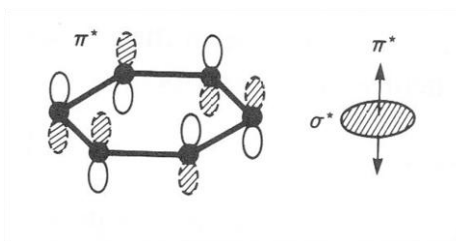


Abbildung 52: Das Übergangsdipolmoment des Übergangs vom C1s-Zustand in das π^* -Orbital an der Kohlenstoff K-Kante steht für die Kohlenstoffatome eines Phenylrings senkrecht zur Ringfläche [109].

Die Intensität der Röntgenabsorption wird für Elemente mit niedrigen Kernzahlen indirekt über den Nachweis von Auger-Elektronen bestimmt. Diese können von den zuvor angeregten Atomen emittiert werden, wenn diese wieder in den Grundzustand relaxieren. Die Anzahl der emittierten Auger-Elektronen ist dabei proportional zur Anzahl der absorbierten Elektronen [109].

Die in dieser Arbeit präsentierten NEXAFS-Messungen wurden ebenfalls am BESSY II an der im vorherigen Kapitel beschriebenen Beamline HE-SGM durchgeführt. Der Polarisationsfaktor beträgt 0,91. Alle NEXAFS-Spektren wurden im sogenannten Partial-Electron-Yield-Mode mit einem selbstgebauten Elektronendetektor auf Micro-Channel-Plate-Basis mit einer Gegenspannung von 150 V aufgenommen. Von den Originalmessdaten der mit NBPT beschichteten

Goldsubstrate wurde ein Hintergrundspektrum, das ohne Röntgenbestrahlung aufgenommen wurde abgezogen. Anschließend wurde ein Referenzspektrum von einer sauberen Gold-(111)-Oberfläche abgezogen. Zur Bereinigung der Energieabhängigkeit der Transmissionsfunktion des Röntgenstrahls wurde das gemessene Spektrum noch durch das Referenzspektrum geteilt. Als Letztes wurden die Spektren auf einen Sprung an der Kohlenstoff-K-Kante von 1 normiert, um die unterschiedlichen Messungen miteinander vergleichbar zu machen.

3.5 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Mit Hilfe der niederenergetischen Elektronenbeugung lassen sich periodische laterale Strukturen und Symmetrien auf Oberflächen anhand des Beugungsmusters eines reflektierten niederenergetischen Elektronenstrahls bestimmen. Dabei wird die Wellennatur der Elektronen ausgenutzt. Die Wellenlänge eines Elektrons lässt sich nach de Broglie aus dem Quotienten aus dem Planck'schen Wirkungsquantum h und dem Impuls p

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} \quad (1.26)$$

bestimmen, wobei m_e die Elektronenmasse, e die Elementarladung und U die Beschleunigungsspannung ist. Die an den Atomen der Oberfläche gestreuten Elektronen lassen sich nach dem Huygen'schen Prinzip als Zentren ausgehender Elementarwellen betrachten. Besitzt die Oberfläche eine periodische Struktur, so kommt es durch die Superposition der Wellen dort zu Beugungsmaxima, wo der Gangunterschied der emittierten Kugelwellen immer ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt [104]. Periodische Strukturen einer Oberfläche können mit der Hilfe von zwei Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 in identische Einheitszellen eingeteilt werden. Somit landet man für alle ganzzahligen Indizes n_1 und n_2 an gleichen Punkten

$$\vec{r}_{n_1, n_2} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (1.27)$$

auf der Oberfläche. Mit Hilfe der reziproken Gittervektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* , die sich nach

$$\vec{a}_i^* = \frac{\vec{a}_j \times \vec{n}}{\vec{a}_i (\vec{a}_j \times \vec{n})} \quad , \quad i, j \in \{1, 2\} \quad , \quad i \neq j \quad (1.28)$$

aus den Gittervektoren des realen Raums berechnen lassen und die Bedingungen

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (1.29)$$

erfüllen, lassen sich die beim LEED entstehenden Beugungsreflexe bestimmen. Dies ist der Falls, da sie die Laue-Gleichungen

$$\vec{a}_i \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = h_i \quad i \in \{1, 2\} \quad (1.30)$$

erfüllen, wobei sich mit den ganzzahligen Indizes h_1 und h_2 die Gitterpunkte \vec{K}_{h_1, h_2} des reziproken Raums nach

$$\vec{K}_{h_1, h_2} = h_1 \vec{a}_1^* + h_2 \vec{a}_2^* \quad (1.31)$$

darstellen lassen und \vec{k} und \vec{k}' die Wellenvektoren der einfallenden und elastisch reflektierten Elektronen sind.

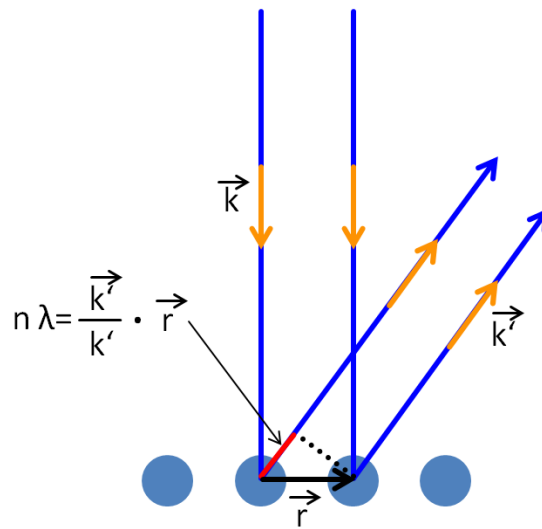


Abbildung 53: Es kommt zur konstruktiven Interferenz, wenn der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge der einfallenden Elektronen entspricht. Dies ist nach Laue immer genau dann der Fall, wenn die Änderung des Wellenvektors $\vec{k} - \vec{k}'$ einem reziproken Gittervektor entspricht.

Die dritte Dimension, die bei der allgemeinen Form der Laue-Bedingung für Beugungsmaxima mitberücksichtigt wird, muss hier nicht betrachtet werden, da eine Oberfläche idealisiert mit einem unendlichen Ortsvektor in der Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche dargestellt werden kann. Dadurch ergibt sich ein unendlich kurzer reziproker Gittervektor, was dazu führt, dass alle Gitterpunkte in der Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche unendlich nah aneinanderrücken. Dadurch ist die Laue-Gleichung für diese Raumrichtung immer erfüllt [110]. Ein Beugungsbild, das auf dem Fluoreszenzschirm der LEED-Apparatur abgebildet wird, ist immer ein Abbild der Gitterpunkte des reziproken Raums. Um die Struktur einer Einheitszelle im realen Raum zu entschlüsseln, ist es somit notwendig eine Einheitszelle zu finden, die das beobachtete Muster auf dem Leuchtschirm als Gitterpunkte im reziproken Raum besitzt. Wegen der geringen Energie der Elektronen von ca. zehn bis einigen hundert Elektronenvolt besitzen die Elektronen eine mittlere freie Weglänge von bis zu zehn Angström. Daher zeigt das Beugungsmuster neben den Beugungsreflexen, die durch die periodischen Molekülstrukturen eines SAMs erzeugt werden, auch

Beugungsreflexe, die durch periodische Substratstrukturen entstehen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit mittels LEED für kommensurable Molekülstrukturen, also solchen Strukturen, die an die Periodizitäten des Substrats angepasst sind, eine sehr exakte Bestimmung der Einheitszelle einer Molekülstruktur vorzunehmen, da die Periodizitäten des Substrats in aller Regel bekannt sind.

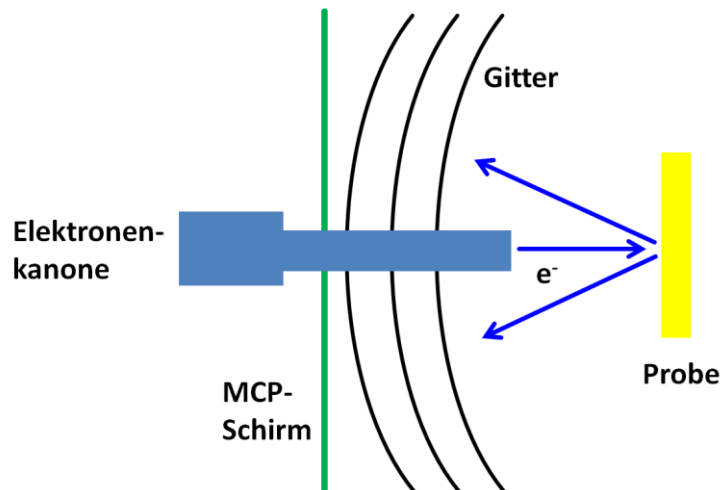


Abbildung 54: Schematische Darstellung des LEED-Aufbaus. Eine mit einem Wolframfilament bestückte Elektronenkanone emittiert die parallel einfallenden Elektronen auf die Probenoberfläche. Die gestreuten Elektronen passieren einen aus mehreren Gittern bestehenden Filter, der inelastisch gestreute Elektronen ausfiltert. Das Beugungsbild wird mit einer Multi-Channel-Plate verstärkt und auf einem Fluoreszenzschirm dargestellt.

Die LEED-Messungen wurden mit dem BDL600IR-MC der Firma OCI durchgeführt. Eine schematische Darstellung des LEED-Aufbaus ist in Abbildung 54 dargestellt. Durch den Einsatz einer Multi-Channel-Plate ist es möglich mit einer Stromstärke des Elektronenstrahls von unter einem Nanoampere zu arbeiten, wodurch sichergestellt wird, dass die untersuchten NBPT-Proben keinen nachweislichen Strahlenschädigungen ausgesetzt werden, was sich in den XPS-Spektren durch eine weitere Umwandlung der funktionellen Gruppen in Aminogruppen zeigen würde. Die Entschlüsselung des Beugungsmusters wurde durch Simulationen mit der Software LEEDpat V3.0 durchgeführt.

3.6 Präparation der Goldsubstrate

Die verwendeten Substrate sind kommerziell erworbene Gold-(111)-Oberflächen in Form von Gold auf Glimmer bzw. einem Goldeinkristall. Letzterer stammt von der Firma TBL-Kelpin und ist mit einer 5N Reinheit und einer maximalen Abweichung von der (111)-Orientierung um $0,1^\circ$ spezifiziert. Die thermisch mit Gold bedampften Glimmerproben stammen von Georg-Albert-PVD-Beschichtungen und sind mit einer Schichtdicke von 300 nm spezifiziert. Vor dem erstmaligen Einbringen in die UHV-Anlage wurde der Goldeinkristall mit einer Butanflamme bis zum Glühpunkt getempert. Die Gold/Glimmer-Substrate wurden nur getempert, wenn eine SAM-Präparation aus der Lösung erfolgte, da die Goldoberfläche dabei durch Ausgasungen aus der Glimmerschicht leicht beschädigt werden kann. Vor der SAM-Präparation aus der Lösung wurden die Goldsubstrate mit einem UV/Ozon-Cleaner für drei Minuten gereinigt, um die Oberfläche nochmals zu reinigen und außerdem zu oxidieren. Die Oxidschicht schützt die Goldoberfläche vor weiteren Verunreinigungen. Kurz vor der Beschichtung mit Molekülen wurde das Substrat mit Ethanol gespült. Dabei oxidiert das Ethanol zu Acetaldehyd und entfernt so die Oxidschicht [111]. Anschließend wurde der Kristall im Stickstoffstrahl getrocknet. Vor dem Aufbringen eines NBPT-SAMs aus der Gasphase auf eine Goldoberfläche wurden die Substrate in der UHV-Anlage durch mehrere Zyklen bestehend aus Argon-Ionen-Beschuss und Tempern aufgereinigt. Die Gold/Glimmer-Substrate wurden dabei zunächst für einen Tag bei $\sim 150^\circ\text{C}$ vorgeheizt, um Schäden durch Ausgasungen aus dem Glimmer zu vermeiden. Der Argon-Ionen-Beschuss wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einem auf einen Durchmesser von $\sim 20\text{mm}$ gebündelten Ionenstrom von $25\ \mu\text{A}$ für zwei Minuten durchgeführt. Im Anschluss wurden die Proben für zehn Minuten bei $550\ ^\circ\text{C}$ getempert. Dabei wurde die Temperatur mit einem Zweifarbenpyromether der Firma Sensortherm bei einer eingestellten Emissivität für Gold von 5% überwacht. Die Reinheit der Gold-(111)-Oberflächen lässt sich an der Ausbildung der Fischgrätenrekonstruktion überprüfen, wie in Abbildung 55 gezeigt wird.

Besonders geeignet ist dabei eine Überprüfung der Oberfläche mittels LEED. Das feine Rekonstruktionsmuster, das die Hauptspots erster Ordnung der Goldatome umgibt, lässt sich nur dann auflösen, wenn sich im XPS keine Verunreinigungen mehr auf der Goldoberfläche nachweisen lassen.

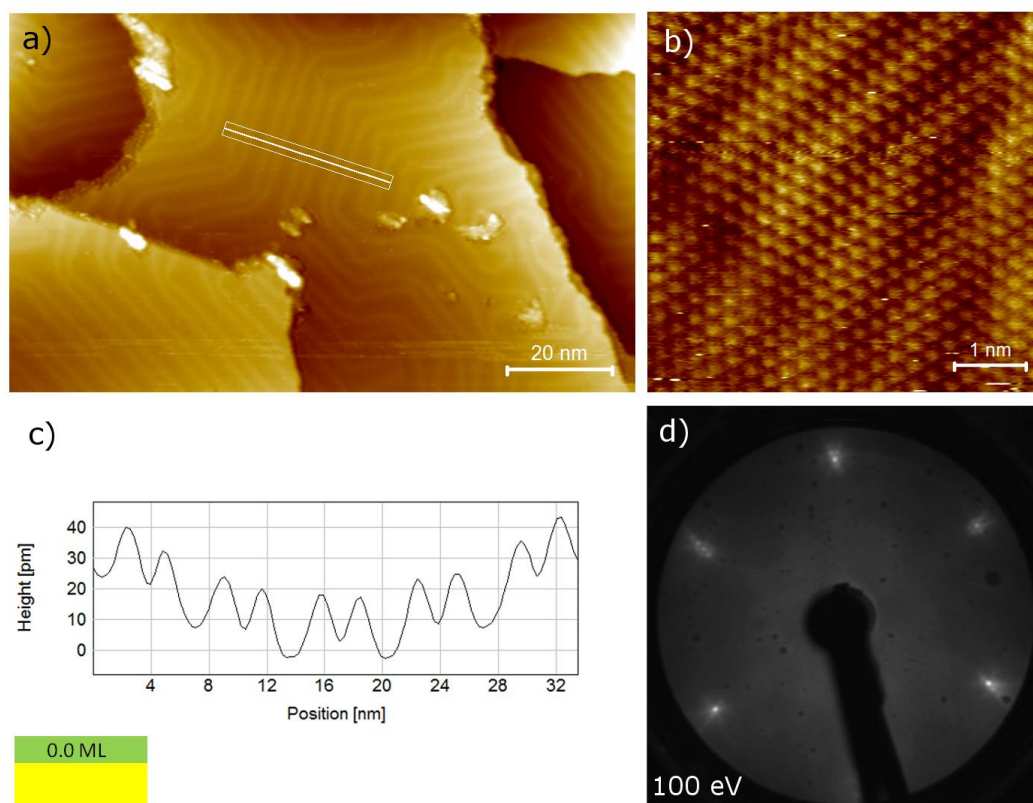


Abbildung 55: a) STM-Übersichtsbild einer nicht bedampften im Fischgrätenmuster rekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche. b) Nahaufnahme mit atomarer Auflösung. Die Goldatome bilden die für eine (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls typische hexagonale dichte Kugelpackung. c) Im Linienprofil ist das charakteristische Doppellinienmuster mit einer Periodizität von ~23 Goldatomabständen, was 6,6 nm entspricht, zu erkennen. Die Korrugationen betragen dabei lediglich ~15 pm. d) LEED-Pattern einer im Fischgrätenmuster rekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche. Die sechs Goldatomspots erster Ordnung sind von einem sehr feinen hexagonalen Pattern eingefasst, der durch das Fischgrätenmuster erzeugt wird. Auf diese Weise lässt sich der Erfolg der Reinigung einer Gold-(111)-Oberfläche schnell überprüfen.

3.7 Präparation von NBPT-SAMs aus der Gasphase

Das verwendete NBPT stammt aus einer Auftragssynthese der Firma TAROS Chemicals und wird mit einer Reinheit von 99% spezifiziert. Das Aufdampfen der NBPT-Moleküle fand innerhalb der zur Analyse verwendeten UHV-Systeme bei einem Basisdruck der Präparationskammern von 10^{-9} mbar statt. Es wurde ein mit Knudsenzellen ausgestattete Organikverdampfer TCE-BSC der Firma Kentax verwendet. Ca. 20 mg des NBPT wurden in einen Quarztiegel mit einem Durchmesser der Öffnung von 3 mm eingefüllt und vor dem erstmaligen Bedampfen einer Probe für 16 h mit einer Turbomolekularpumpe zum Ausgasen abgepumpt. Das NBPT wurde bei Tiegeltemperaturen von 80-100°C in einem Abstand des Goldsubstrats zum Tiegel von ~10 cm aufgedampft. Die Verdampfungszeiten variierten zwischen 1-120 min.

3.8 Präparation von NBPT-SAMs aus der Lösung

Die Präparation der Proben wurde in einem 50 ml Schlenkkolben durchgeführt. Direkt vor der Benutzung wurde der Kolben ebenso wie die Pinzette und der Spatel mit Caroscher Säure für 30 Minuten gereinigt und anschließend bei 120°C im Ofen eine Stunde lang getrocknet. Dann wurde das gereinigte Goldsubstrat mit dem Kolben für eine weitere halbe Stunde im Ofen aufbewahrt, um zu gewährleisten, dass auch das Substrat möglichst wenig Wasser an der Oberfläche adsorbiert hat. Im nächsten Schritt wurde der Schlenkkolben mit 5-10 ml getrocknetem DMF gefüllt und solange abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff geflutet, bis kein Entweichen von Restgas mehr zu beobachten war. Nun wurde mit dem Spatel gerade so viel NBPT in Lösung gebracht, dass diese sich schwach lila färbte. Dies entspricht einer ~ 2 millimolaren Lösung. Nach mehrmaligem Evakuieren und Fluten mit Stickstoff wurde das Kolbenventil geschlossen und der Stopfen zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Abschließend wurde der gesamte Kolben mit Aluminiumfolie umwickelt, um die Lösung vor Lichteinfall zu schützen. Die Proben wurden für 72 h eingelegt. Um nicht chemisorbierte

Moleküle von der Oberfläche zu entfernen, wurden die Proben nach der Entnahme aus der Lösung mit DMF und Ethanol gespült und anschließend im Stickstoffstrahl getrocknet. Abschließend wurden die Proben in das UHV-System eingeschleust.

4 Nitrobiphenylthiol-SAMs auf Au(111)

Selbstorganisierende Monolagen aus 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiolen (NBPT) auf Gold-(111)-Oberflächen zeichnen sich durch ihr besonderes Verhalten unter Bestrahlung aus. Neben der für aromatische Thiole typischen Quervernetzung zwischen den SAM-Molekülen (s. Abbildung 17) [69, 70], macht die in Abbildung 56 schematisch dargestellte Umwandlung der funktionalen Endgruppe der bestrahlten Moleküle von einer Nitro- in eine Aminogruppe NBPT auch als Grundbaustein für lithographische Anwendungen interessant [19, 112]. So lassen sich an den chemisch strukturierten Bereichen beispielsweise Biomoleküle spezifisch immobilisieren [105, 113] oder Polymerbürsten aus Polystyrolen lokalisiert polymerisieren [114, 115]. Desweiteren zeichnen sich aus NBPT hergestellte Nanomembranen durch eine um ca. 30% erhöhtes Elastizitätsmodul (8-10 GPa) gegenüber Biphenylthiolen ohne eine funktionelle Endgruppe (6-8 GPa) aus [116].

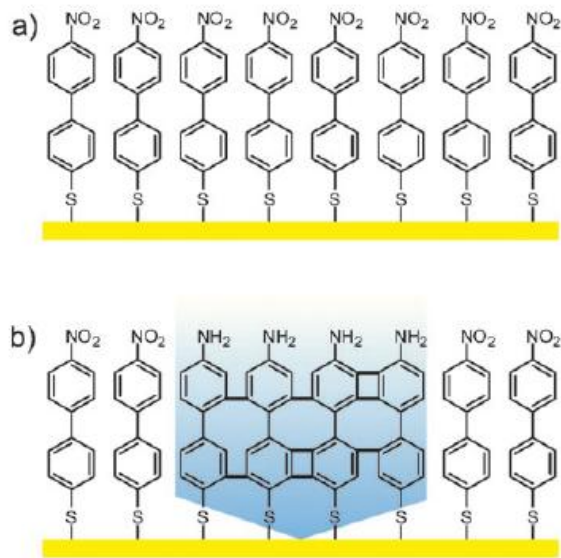


Abbildung 56: Schematische Darstellung des Verhaltens von Nitrobiphenylthiolen auf Au(111) unter Bestrahlung. a) Der NBPT-SAM vor der Bestrahlung. b) Im bestrahlten Bereich (blau gekennzeichnet) kommt es zu einer Quervernetzung zwischen den Molekülen und einer Reduktion der Nitro- zu Aminogruppen.

Über die mikroskopische Struktur von NBPT auf Gold-(111)-Oberfläche existieren bis dato noch keine veröffentlichten Arbeiten. Bei der in Abbildung 57 gezeigten STM-Aufnahme handelt es sich um die erste erfolgreiche Aufnahme eines aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs, wie er auch für die oben genannten Anwendungen verwendet wird. Die Probe wurde also mit der Intention hergestellt, eine möglichst dicht gepackte Monolage zu erzeugen, was durch die Schichtdickenbestimmung mittels XPS mit einer für NBPT typischen effektiven Schichtdicke von $11,6 \pm 0,3 \text{ \AA}$ bestätigt wird [117]. Die NBPT-Probe zeigt eine hochkorrugative Oberfläche, auf der durch die SAM-Adsorption erzeugte Features die Goldstufenkante von 0,24 nm in ihrer Ausprägung überragen, wie in dem Linienprofil in Abbildung 57 b) zu sehen ist. Dabei lassen sich im Wesentlichen drei Strukturmerkmale identifizieren: 5-20 nm große Domänen, die keine feste Ausrichtung zum Substrat erkennen lassen, dunklere Bereiche, die diese Domänen furchenartig durchziehen und dabei im Durchmesser bis zu ~5 nm große

Vertiefungen ausbilden und letztlich punktförmige Adstrukturen, die in ihrer Größe zwischen 1 und 5 nm variieren. Die Vertiefungen erreichen dabei lokalisiert in den durch Kreise markierten Bereichen eine Tiefe von einer Goldstufe, bleiben aber im Allgemeinen mit $\sim 0,12$ nm flacher, wie im Linienprofil zu erkennen ist. Die punktförmigen Adstrukturen erreichen dagegen Höhen, die Goldstufen oder aber auch Vielfachen davon entsprechen, wie anhand der zusätzlichen kleineren Erhöhung auf der durch ein Quadrat markierten Adstruktur zu erkennen ist.

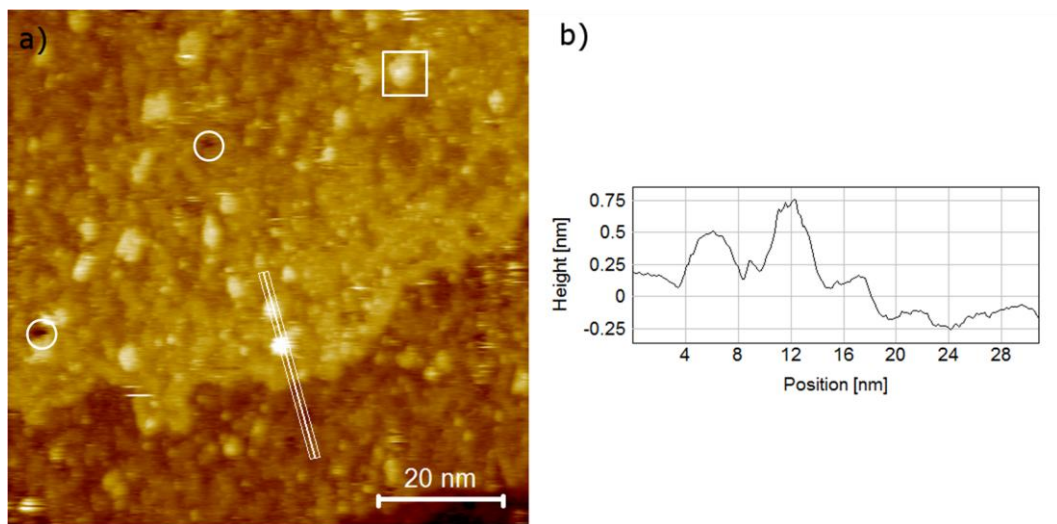


Abbildung 57: a) STM-Aufnahme eines aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs. Es zeigt sich, dass es zur Ausbildung einer hochkorrugativen Oberflächenmorphologie kommt, die sich durch 5-20 nm große Domänen, die keine erkennbare Ausrichtung zum Substrat aufweisen, auszeichnet. Diese sind mit Adstrukturen in einer Größe von 1-5 nm besetzt, die die Höhe von Goldstufen besitzen, oder, wie in dem durch ein Quadrat markierten Bereich sogar noch zusätzliche weitere Erhöhungen beinhalten können. Die Domänen werden von Vertiefungen separiert, die im Allgemeinen nur eine Tiefe von ungefähr einer halben Goldstufe besitzen. Nur die durch Kreise gekennzeichneten Bereiche entsprechen in ihrer Tiefe den typischen Ätzgruben. b) Linienprofil, das die Korrugationen der Adstrukturen und der Vertiefungen in Relation zu einer Goldstufenkante darstellt.

Eine Interpretation der SAM-Struktur basierend auf den durch Abbildung 57 gegebenen Informationen stellt sich als äußerst schwierig dar. So ließen sich

beispielsweise die Adstrukturen, die sich als 1 nm große Punkte innerhalb der 5-20 nm großen Domänen zeigen, nach *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* als die Schwefel-Gold-Bindungen innerhalb einer liegende Molekülanordnung verstehen, deren Domänen von molekülfreien Bereichen getrennt sind (s. Kapitel 2.2.4). Die größeren Adstrukturen könnten dann als Goldinseln verstanden werden, wie sie nach *G. Yang* und *G. Y. Liu* bei der Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion entstehen (s. Kapitel 2.2.5). Eine liegende Molekülkonformation stünde allerdings im Widerspruch mit der mittels XPS bestimmten Schichtdicke, die eher auf eine dichtgepackte SAM-Struktur hindeutet. So ließe sich die in Abbildung 57 dargestellte Monolage auch als Mischung aus in den dunklen Bereichen noch liegenden Molekülen und in den helleren Domänen aufgerichteten Molekülen interpretieren, wie bei *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* in der in Kapitel 2.2.2 dargestellten Wachstumsstudie für Alkanthiole (s. Abbildung 13 f)). Die kleinen Adstrukturen könnten dann wie bei *J. F. Kang, A. Ulman, G. Y. Liu et al.* als eine Überstruktur verstanden werden, die durch unterschiedliche Bindungsplätze der Moleküle zustande kommt (s. Abbildung 24), wohingegen die größeren Adstrukturen ebenfalls als Goldinseln anzusehen wären. Diese Interpretation lässt allerdings die Frage offen, ab welcher Größe die Adstrukturen als Goldinseln und nicht mehr als Überstruktur zu interpretieren wären. Außerdem existieren in den helleren Domänenbereichen auch Regionen, die keine Adstrukturen aufweisen, was die Interpretation als Überstruktur fraglich erscheinen lässt. Desweiteren stellt sich stets die Frage, ob die am Ende von Kapitel 2.2.1 diskutierte Modifizierung der äußeren Goldatomlage, bei in einer $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Struktur angeordneten Alkanthiolen, nicht auch für Arylthiol-SAMs eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Oberflächenmorphologie spielen könnte.

Ein wesentliches Ziel dieser Dissertation soll eine möglichst detaillierte Entschlüsselung der bei der Ausbildung eines NBPT-SAMs entstehenden Oberflächenmerkmale sein. Die vorangegangene Diskussion der in Abbildung 13 dargestellten Oberflächenmorphologie zeigt jedoch, dass für ein tieferes

Verständnis der Strukturmerkmale eine einfache Betrachtung des SAMs in seinem Endzustand völlig unzureichend ist. Daher wird im folgenden Kapitel eine komplette Wachstumsstudie von NBPT auf Au(111) vorgestellt, in der der Entstehungsprozess einer selbstorganisierenden NBPT-Monolage detailliert nachvollzogen wird. Dabei werden die mit dem STM gewonnenen mikroskopischen Informationen durch Schichtdickenbestimmungen mittels XPS und Orientierungsbestimmungen mittels NEXAFS ergänzt, wodurch sich die beobachtbaren Strukturen wesentlich eindeutiger im Bezug auf die Frage der molekularen Orientierungen interpretieren lassen, wie im in Abbildung 58 dargestellten Schema verdeutlicht wird. Im Gegensatz zu der in Abbildung 13 gezeigten NBPT-Aufnahme wurden die für die Wachstumsstudie verwendeten Proben mit einem Organikverdampfer unter UHV-Bedingungen aus der Gasphase abgeschieden. Diese Präparationsmethode bietet gegenüber einer Wachstumsstudie mit aus der Lösung präparierten Proben zwei wesentliche Vorteile: Zum einen lässt sich bei der Gasphasenabscheidung die gewünschte Menge der adsorbierten Moleküle sehr gut ansteuern, so dass sich bestimmte Molekülanordnungen wiederholt auf unterschiedlichen Proben für die sich teilweise über mehrere Wochen erstreckenden Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop präparieren lassen. Zum anderen bietet die in situ Präparation unter UHV-Bedingungen überhaupt erst die Möglichkeit eine saubere im Fischgrätenmuster rekonstruierte Gold-(111)-Oberfläche zu präparieren, um darauf geringste Moleküldosen abzuschneiden, da der bei einer Lösungspräparation unter Laborbedingungen sich zusätzlich adsorbierende Anteil von kohlenstoffhaltigen Kontaminationen die Menge der gewollt abgeschiedenen Moleküle übersteigen würde. Erst eine voll ausgebildete Selbstorganisierende Monolage bietet die nötige Stabilität und chemische Inertheit, um sich atmosphärischen Bedingungen unbeschadet aussetzen zu können. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen der Präparation einer NBPT-Monolage aus der Gasphase und der Präparation aus der Lösung ist eine partielle Reduktion der Nitrogruppen des NBPTs beim Adsorptionsprozess der NBPT-Moleküle während

der Gasphasenabscheidung. Bedingt durch den sich vom Schwefel abspaltenden Wasserstoff, wird ein Anteil von ~30% der Nitrogruppen in Aminogruppen umgewandelt [118], so dass es sich bei den aus der Gasphase abgeschiedenen NBPT-SAMs genaugenommen um ein gemischtes SAM-System handelt. Inwieweit sich die Umwandlung der funktionellen Gruppe auf die Struktur des SAMs auswirkt, soll in der Diskussion der STM-Ergebnisse genauer erörtert werden.

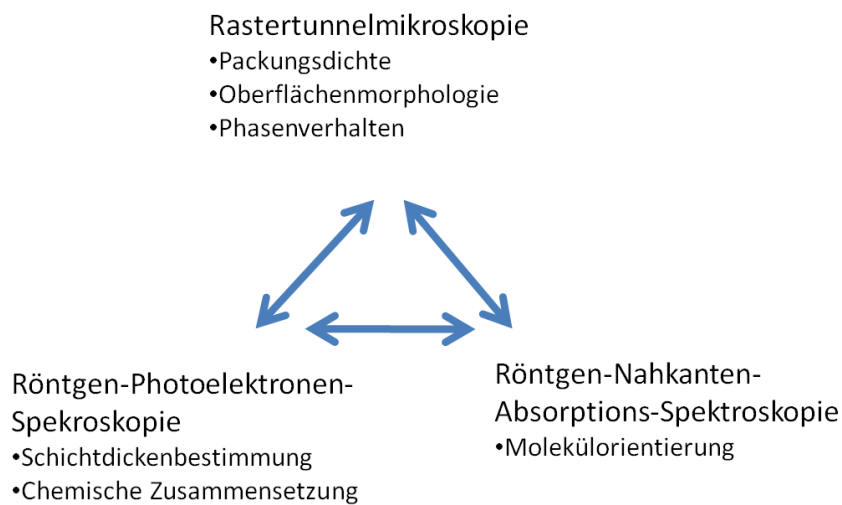


Abbildung 58: Schematische Darstellung der gewonnenen Informationen aus den komplementären Untersuchungsmethoden, die für die hier präsentierte Wachstumsstudie von NBPT auf Au(111) Verwendung finden.

4.1 Wachstumsstudie von Nitrobiphenylthiolen auf Au(111)

Eine Schwierigkeit in Studien, bei denen komplementäre Untersuchungsmethoden mit einander kombiniert werden, ist oft, dass sich aus den einzelnen gewonnenen Informationen erst in ihrer Gesamtheit aussagekräftige Schlüsse ziehen lassen. So trifft es hier vor allem für die präsentierten STM-Aufnahmen zu, dass sie sich durch die zusätzlichen spektroskopisch gewonnenen Informationen deutlich sicherer und detaillierter interpretieren lassen. Daher soll zunächst gezeigt werden, wie sich die am BESSY II mittels NEXAFS bestimmte mittlere

Molekülorientierung in Abhängigkeit von der per XPS gemessenen effektiven Schichtdicke des NBPT-SAMs entwickelt. Ein Teil des am BESSY II verwendeten 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiols wurde zunächst im Nanostrukturlabor der Universität Bielefeld mit dem Organikverdampfer auf ein Goldsubstrat aufgedampft, um die chemische Intaktheit der NBPT-Moleküle über die stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente auf der Oberfläche mittels XPS überprüfen zu können. Es ist sinnvoll, dies zunächst bei bekannten Laborbedingungen mit einer Photonenenergie von 1486,7 eV durchzuführen, sodass auf erprobte Wirkungsquerschnitte und freie Weglängen zurückgegriffen werden kann. Abbildung 59 zeigt die XP-Spektren einer vollständig ausgebildeten NBPT-Monolage auf einem Goldsubstrat, die aus der Gasphase abgeschieden wurde. Die effektive Schichtdicke, berechnet aus der Abschwächung des Au4f_{7/2}-Peaks bei 84,0 eV mit einer Abschwächlänge von 36 Å, beträgt 10,4±0,5 Å. Die stöchiometrischen Verhältnisse von Kohlenstoff- zu Schwefelatomen ergeben sich aus den Flächen des C1s-Peaks und des S2p-Doublets zu (12,3±2):1. Damit wird ersichtlich, dass die auf der Oberfläche adsorbierten Kohlenstoffe eindeutig den NBPT-Molekülen mit einem Kohlenstoff/Schwefel-Verhältnis von 12:1 zuzuordnen sind. Neben dem Stickstoffpeak der Nitrogruppen bei 405,6 eV zeigt sich ein weiterer Peak bei 399,3 eV, der den beim Adsorptionsprozess reduzierten Aminogruppen (vgl. [118]) zuzuordnen ist. Die Ursache für das Auftreten des zweiten Peaks in diesem Spektrum des Singulettzustandes ist hier also eine Verschiebung der Bindungsenergie durch eine veränderte chemische Umgebung.

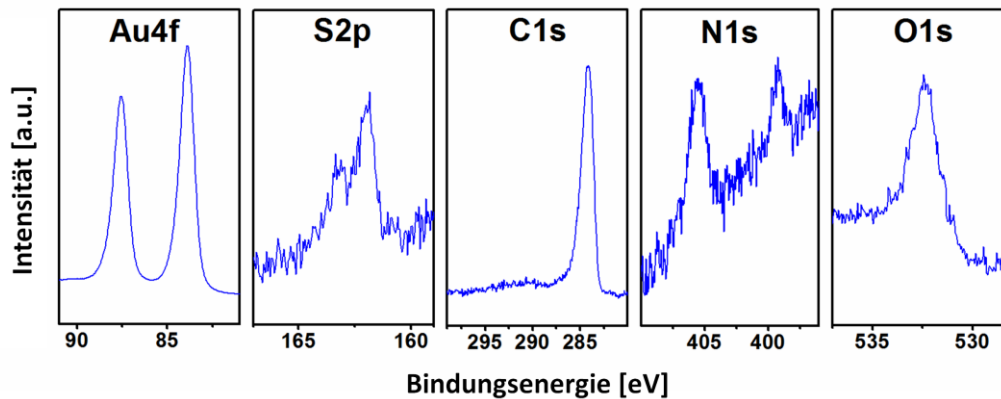


Abbildung 59: XP-Spektren einer vollständig ausgebildeten NBPT-Monolage, die aus der Gasphase abgeschieden wurde. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren unterschiedlich skaliert. Die effektive Schichtdicke, berechnet aus dem Verhältnis der Flächen unter dem C1s- und dem Au4f_{7/2}-Peak, beträgt $9,0 \pm 0,3$ Å. Neben dem Stickstoffpeak der Nitrogruppen bei 405,6 eV zeigt sich ein weiterer Peak bei 399,3 eV, der den beim Adsorptionsprozess reduzierten Aminogruppen zuzuordnen ist.

Aus dem Flächenverhältnis der beiden Stickstoffpeaks ergibt sich ein Anteil der reduzierten Aminogruppen von ~ 25 %. Der Fit des S2p-Schwefeldubletts in Abbildung 60 mit einem Flächenverhältnis von 2:1 zeigt, dass auf der Oberfläche nur eine Schwefelspezies mit den für eine Thiolatbindung typischen Bindungsenergien von 162,0 eV und 163,2 eV vorkommt. Es ist also davon auszugehen, dass NBPT-Moleküle zum Goldsubstrat gebunden sind. Ungebundene Thiole würden sich durch ein weiteres S2p-Dublett bei 163,7 eV und 164,9 eV zeigen [119]. Der C1s-Peak des Kohlenstoffs hat neben dem Hauptpeak bei 284,1 eV, der den aromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zuzuschreiben ist, eine kleinere Schulter bei 285,1 eV, die von den C-S- bzw. C-N-Bindungen herrührt. Die beiden breiteren Peaks bei 286,0 eV und 291,3 eV sind aromatische Shake-Up-Satelliten [105, 120]. Berechnet man das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem Sauerstoff und dem der Nitrogruppe zuzuordnenden Stickstoff, so ergibt sich mit $1,7 \pm 1$ ein Wert, der nur knapp unter dem zu erwartenden Wert von 2 für eine Nitrogruppe liegt. Dieses Ergebnis zeigt

somit, dass der im SAM vorhandene Sauerstoff den Nitrogruppen zugeordnet werden kann, was weitere ungewollte Oxidationen, z.B. des Schwefels, als unwahrscheinlich erscheinen lässt.

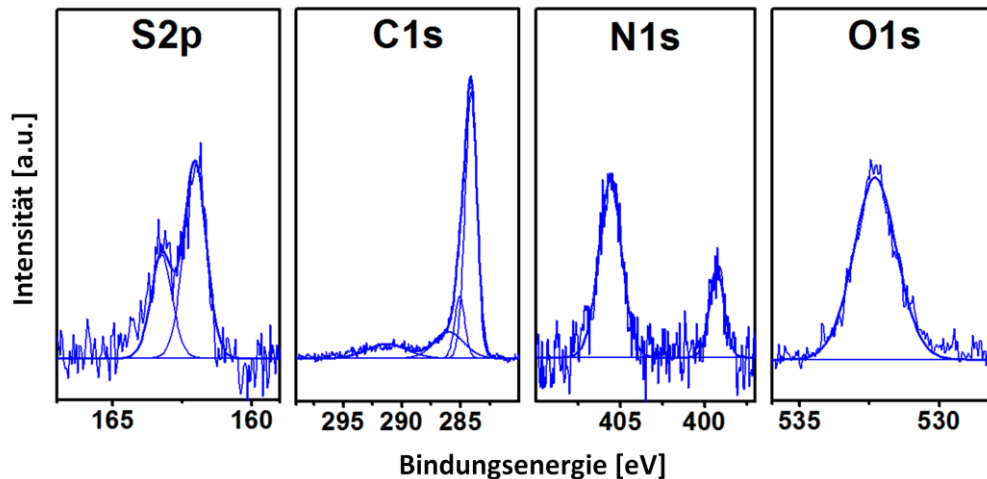


Abbildung 60: Die gefitteten XP-Spektren (außer dem Goldpeak) aus Abbildung 59 mit Hintergrundabzug. Das Schwefeldublett zeigt das zu erwartende Verhältnis der Flächen von 2:1. Der Kohlenstoff hat neben dem Hauptpeak bei 284,1 eV eine kleinere Schulter bei 285,1 eV, die der C-S- bzw. C-N-Bindung zuzuordnen ist. Die beiden breiteren Peaks bei 286,0 eV und 291,3 eV sind aromatische Shake-Up-Satelliten. Das Verhältnis der Nitro- zu den Aminogruppen im SAM beträgt 4:1. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem Sauerstoff und dem der Nitrogruppe zuzuordnenden Stickstoff beträgt $1,7 \pm 1$.

4.1.1 Kombinierte NEXAFS/XPS-Wachstumsstudie von NBPT auf Au(111)

Die im Rahmen dieser Messreihe verwendeten NBPT-Proben wurden für jeden Messpunkt neu direkt am BESSY II mit einem Organikverdampfer aus der Gasphase auf einer frisch gereinigten Gold-(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen präpariert. Anschließend wurde in situ mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie die chemische Zusammensetzung des NBPT-SAMs kontrolliert. In Abbildung 61 sind XP-Spektren bei drei unterschiedlichen Bedeckungsgraden dargestellt. Während die Schwefel-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffsignale mit steigender Molekülbedeckung zunehmen, fällt das

Goldsignal des Substrats auf Grund der zunehmenden Abschwächung durch den SAM kontinuierlich ab. Die gemessenen S2p-Schwefelpeaks zeigen durchgängig ein Thiolatdublett bei 162,0 eV und 163,2 eV im Flächenverhältnis von 2:1. Es sind keine Anzeichen für oxidierte oder ungebundene Schwefelspezies bei höheren Bindungsenergien erkennbar. Die C1s-Kohlenstoffpeaks besitzen, anders als im Nanostrukturlabor, aufgrund der geringeren Photonenenergie von 400 eV keine Shake-Up-Satelliten. Die kleinen Schultern bei 285,1 eV, die den C-S- bzw. C-N-Bindungen zuzuordnen sind, sind jedoch weiterhin vorhanden. Sowohl die Flächenverhältnisse der N1s-Nitro- und N1s-Amino peaks als auch die der N1s-Nitro- und O1s-Sauerstoffpeaks wachsen in einem konstant bleibenden Verhältnis. Insgesamt kann also davon ausgegangen werden, dass sich die SAM-Moleküle auf den Proben mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden in einem gleichbleibend chemisch intakten Zustand befunden haben.

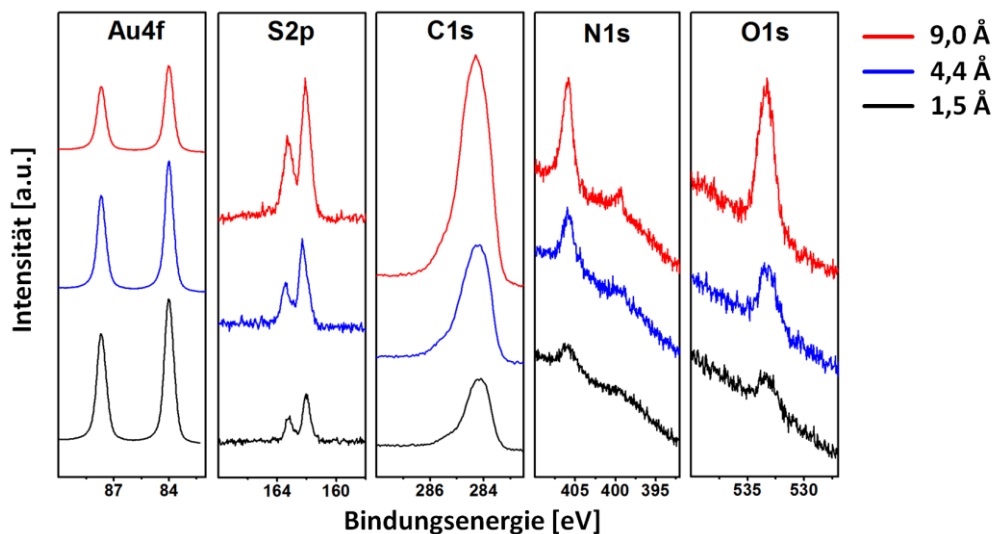


Abbildung 61: XP-Spektren bei drei unterschiedlichen Bedeckungsgraden. Während die Schwefel-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffsignale mit steigender Molekülbedeckung zunehmen, fällt das Goldsignal des Substrats aufgrund der zunehmenden Abschwächung durch den SAM kontinuierlich ab. Die NBPT-Moleküle befinden sich in einem gleichbleibend chemisch intakten Zustand.

Da quantitative XPS-Messungen wegen der sich am Synchrotron durch Elektronenverlust im Speicherring und thermische Bewegungen des Röntgenspiegels ständig ändernden Röntgenintensität schwierig sind, wird die Bestimmung der effektiven Schichtdicken der abgeschiedenen Monolagen aus dem Verhältnis des Kohlenstoff C1s- und des Gold Au4f_{7/2}-Peaks nach *P. J. Cumpson* bestimmt [121]. Dazu wurde zusätzlich direkt hintereinander ein schnelllaufendes C1s- und Au4f-Spektrum aufgenommen. Wenn die jeweilige Probe einen Film mit der intendierten effektiven Schichtdicke ausgebildet hatte, wurde sie daraufhin ebenfalls in situ mittels Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie unter verschiedenen Einfallswinkeln θ der Röntgenstrahlung an der Kohlenstoff C-K-Kante vermessen, um ein Bild über die Orientierung der NBPT-Moleküle zu bekommen. In Abbildung 62 sind exemplarisch drei NEXAFS-Messungen bei verschiedenen Molekülbedeckungsgraden dargestellt. Aus dem Intensitätsverlauf der π^* -Peaks lässt sich mit Hilfe eines Funktionsfits α , der Winkel zwischen den gemittelten π^* -Übergangsdipolmomenten der Phenylringe und der Oberflächennormalen, bestimmen.

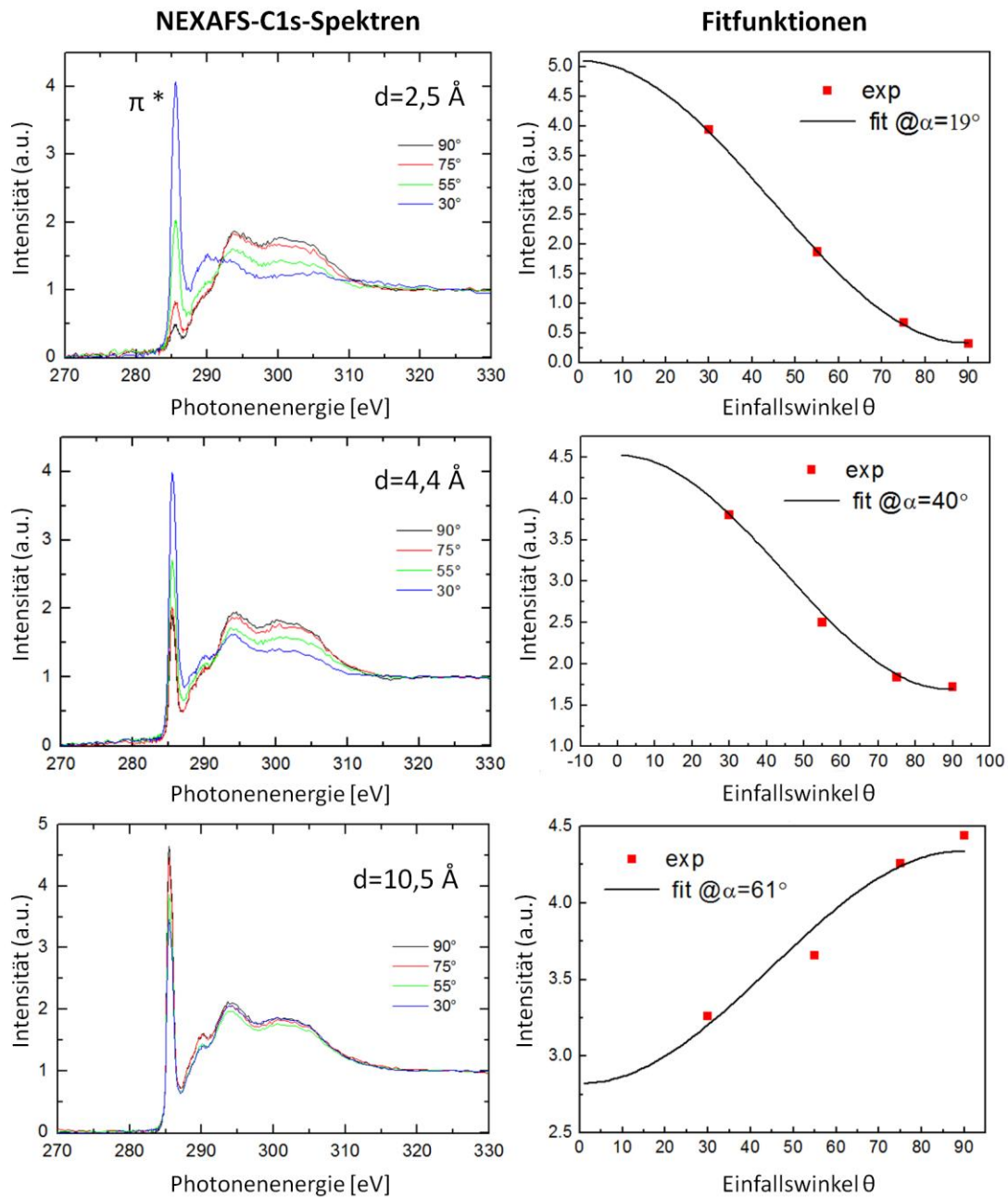


Abbildung 62: Unter verschiedenen Einfallswinkeln θ der Röntgenstrahlung an der Kohlenstoff C-K-Kante vermessene NEXAFS-Spektren für Proben unterschiedlicher effektiver Schichtdicken d (links) und die jeweiligen Fitfunktionen zur Bestimmung des Winkels α zwischen den gemittelten π^* -Übergangsdipolmomenten der Phenylringe und der Oberflächennormalen (rechts).

Der Graph in Abbildung 63 zeigt die Entwicklung von α in Abhängigkeit von der effektiven Schichtdicke. Da die π^* -Übergangsdipolmomente bei Phényleinheiten senkrecht zur Ringebene ausgerichtet sind, bedeutet $\alpha=0^\circ$ eine auf der Oberfläche liegende Phénylringorientierung, wohingegen sich für $\alpha=90^\circ$ die Phénylringe in einer senkrecht zur Oberfläche aufgerichteten Position befinden. Weil die NBPT-Moleküle die Möglichkeit haben, neben einer Verkippung der Molekülachse auch durch eine Drehung der selbigen die Orientierung der Phénylringe zu verändern, darf α nicht direkt mit der Ausrichtung der molekularen Achse verknüpft werden, sondern lässt sich lediglich als Obergrenze des Winkels zwischen Molekülachse und Oberfläche interpretieren. Die effektive Schichtdicke des NBPT-SAMs ist hier in Relation zur, bei der Gasphasenabscheidung, maximal erreichbaren effektiven Schichtdicke von $10,5 \text{ \AA}$ für eine komplette Monolage normiert. Auf mögliche Ursachen für die Abweichung gegenüber der mit $11,6 \text{ \AA}$ angegebenen erreichbaren effektiven Schichtdicke für aus der Lösung präparierte NBPT-SAMs wird in einem späteren Kapitel noch im Detail eingegangen werden. Die Messgenauigkeit, mit der sich die effektive Schichtdicke reproduzierbar bestimmen lässt, wird mit $\pm 0,3 \text{ \AA}$ angegeben. Die Messung von α unterliegt einer Unsicherheit von $\pm 2^\circ$. Betrachtet man den in Abbildung 63 dargestellten Kurvenverlauf, so zeigt sich interessanterweise, dass es bei der Formierung des NBPT-SAMs bezüglich der molekularen Orientierung zur Ausbildung von drei Plateaus kommt, die durch gestrichelte Linien markiert sind und sich dadurch auszeichnen, dass bei einer weiteren Erhöhung der effektiven Schichtdicke keine bzw. nur eine geringe Änderung der mittleren Orientierung der Phényleinheiten erkennbar ist. Die Ausbildung des ersten Plateaus ist dabei wenig überraschend, da man im anfänglichen Stadium der SAM-Formierung davon ausgehen kann, dass intermolekulare Wechselwirkungen wegen der geringen Moleküldichte nur eine untergeordnete Rolle spielen und die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche im wesentlichen durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Goldsubstrat bestimmt werden. So kann aus der Breite des ersten Plateaus gefolgert werden, dass es erst bei einer effektiven Schichtdicke

von $\sim 0,3$ Monolagen zur Ausbildung eines geschlossenen molekularen NBPT-Films auf der Goldoberfläche kommt. Der dann folgende schnelle Anstieg von α kann als Phasenübergang zu einer Molekülanordnung verstanden werden, für die ein Aufrichten der Molekülachse von Nöten ist, um eine dichtere Packung der NBPT-Moleküle zu ermöglichen. Bemerkenswert ist, dass das erste Plateau sich nicht bei $\alpha = 0^\circ$ sondern bei $\alpha \cong 20^\circ$ befindet. Wie in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 dargestellt, wird bei Alkanthiolen im Allgemeinen davon ausgegangen, dass sich die Alkanketten in einer zur Oberfläche parallelen Anordnung befinden [61, 122, 123], einer Annahme, der auch *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* in ihrer Wachstumsstudie über methylterminierte Biphenylthiole folgen. Die hier gemessenen 20° lassen sich zum einen dadurch interpretieren, dass man annimmt, dass die beiden Phenyleinheiten der NBPT Moleküle nicht planar zueinander angeordnet sind, sondern sich beispielsweise in einem um 40° zueinander verdrehten Winkel ausrichten, so dass die mit ihrer Achse parallel auf der Oberfläche liegenden Moleküle die beiden Phenylringe jeweils um 20° zu unterschiedlichen Seiten gekippt anordnen. Eine solche nicht planare Anordnung kann nicht ausgeschlossen werden, da die nötige Energie das Molekül entlang der Achse zwischen den Phenylringen zu rotieren mit ~ 6 kJ/mol sehr gering ausfällt [124-126]. Andererseits deuten *Y. B. Leung, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman et al.* in der in Kapitel 2.2.4 gezeigten Studie ebenfalls an methylterminierte Biphenylthiolen die mittels GIXD bestimmte $(8 \times 2\sqrt{3})$ -Streifenphase unter einem mindestens um 15° aufgerichteten Kippwinkel zwischen Oberfläche und Molekülachse [77], was somit im Einklang mit einer von Anfang an leicht aufgerichteten Orientierung des Moleküls stünde. Das zweite Plateau knapp unter $\alpha = 40^\circ$ beginnt bei einer effektiven Schichtdicke von $\sim 0,3$ Monolagen und zeichnet sich von dort durch einen direkten aber auch deutlich langsameren Anstieg von α aus. Als Ursache für den sofortigen Anstieg kann die Tatsache angesehen werden, dass die Moleküle bereits im Kontakt zu ihren Molekülnachbarn stehen, sodass jede weitere Erhöhung der Schichtdicke zunächst auch mit einer Änderung der Molekülorientierung einhergeht. Der langsamere

Anstieg ab dem zweiten Plateau deutet darauf hin, dass unterschiedliche Mechanismen am Aufrichtungsprozess der NBPT-Monolage beteiligt sein könnten. So wäre es denkbar, dass in dem kurzen aber steilen Anstieg bei $\sim 0,3$ Monolagen eine attraktive Wechselwirkung des molekularen Rückgrats oder der polaren Kopfgruppe des Moleküls mit dem Substrat quasi abreißt, so dass es zu einem sprunghaften Anstieg von α kommt, wenn die zur Aufhebung der Wechselwirkung zum Substrat nötige Energie durch die intermolekularen sterischen Wechselwirkungen durch eine steigende Packungsdichte erreicht wird. Der langsame Anstieg, der sich über einen Bereich von $\sim 0,3$ bis $\sim 0,8$ Monolagen vollzieht, ist eher ein fließenderer Prozess, bei dem die immer weiter zunehmende Packungsdichte einfach zu einer sterisch bedingte Zunahme von α führt. Durch diese Interpretation lässt sich auch gleichzeitig eine Erklärung für die stetige Zunahme der Steigung in diesem Kurvenabschnitt finden, da die Moleküle in einer anfänglich noch sehr flachen Anordnung zueinander zunächst die Möglichkeit hätten, sich durch ein Übereinanderschieben der Rückgrate in ihrer Packungsdichte zu komprimieren, ohne dass dafür eine größere Änderung des Kippwinkels der Molekülachse von Nöten wäre. Besonders bemerkenswert ist jedoch die letztendliche Ausbildung eines dritten flachen Plateaus von $0,85$ Monolagen bis zur maximal erreichbaren Schichtdicke von einer Monolage unter einem α von $\sim 60^\circ$. Da eine weitere Erhöhung der Schichtdicke in diesem Bereich von α unabhängig ist, muss es einen von der Molekülorientierung unabhängigen Organisationsprozess geben, der für die finale Ausbildung einer maximal dichtgepackten Monolage abläuft. Ein denkbarer Mechanismus wäre hier eine durch den SAM erzwungene Reorganisation der Oberflächenstruktur des Goldsubstrats wie sie in Kapitel 2.2.1 für Alkanthiol-SAMs diskutiert wird. So könnte durch eine Reorganisation die Goldoberfläche energetisch günstige Bindungsplätze in einem Muster anbieten, das eine räumlich kompaktere Anordnung des Biphenylrückgrats zulässt, als dies auf einer unrekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche möglich wäre. Des Weiteren ist es bemerkenswert, dass

die obere Grenze von α bei $\sim 60^\circ$ liegt und somit der minimale Kippwinkel β_m der Moleküle im Mittel auch für eine maximal dichte Molekülpackung nach

$$\beta_m = 90^\circ - \alpha \quad (1.32)$$

mindestens $\sim 30^\circ$ beträgt. Eine Ursache hierfür könnte die für eine senkrechte Positionierung ungünstige sp^3 -Hybridisierung des Schwefels sein. So zeigen *K. Heister, M. Grunze et al.* in einer hochaufgelösten XPS-Studie an methylterminierten Biphenylthiolen mit unterschiedlich langen Alkanketten, die als sogenannte Spacer zwischen dem Schwefelatom und dem Biphenylrückgrat fungieren, dass sich ein sogenannter Odd-Even-Effekt bei den Peak-Positionen sämtlicher Elemente beobachten lässt [127]. Als Erklärung geben die Autoren eine alternierende Orientierung des Biphenylrückgrats, je nachdem, ob der Alkan-Spacer eine ungerade oder gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält, an. Dies ist in Abbildung 64 schematisch dargestellt. Da für das NBPT-Molekül das Biphenylrückgrat direkt mit dem Schwefelatom bindet, ist nach dem dargestellten Modell für NBPT eine Bindungsgeometrie zu erwarten, die der Even-Konfiguration entspricht. Somit ist eine Anordnung, in der die NBPT-Moleküle auch in der am dichtesten gepackten Konfiguration noch einen deutlichen Kippwinkel beibehalten, durchaus plausibel. In einer komplementären Studie über den Vernetzungsprozess von Biphenylthiolen geben *A. Turchanin, A. Götzhäuser et al.* α für aus der Lösung präparierte unbestrahlte Biphenylthiole mit 62° an [70], was mit dem hier gemessenen Wert von $\alpha=61^\circ$ für Nitrobiphenylthiol sehr gut übereinstimmt. In einer Arbeit von *N. Ballav, M. Zharnikov et al.* wird ebenfalls mittels NEXAFS die Orientierung von mit einer Cyanogruppe funktionalisierten Biphenylthiolen bestimmt [128]. Die Messung von α mit 61° stimmt auch hier mit der für NBPT vermessenen gemittelten Phenylringorientierung überein, allerdings lässt sich aus Messungen der N-K-Kante aufgrund der besonderen Geometrie des Cyanobiphenylthiols auch der

Drehwinkel γ um die Molekülachse mit 41° bestimmen (s. Abbildung 65). Durch die einfache geometrische Verknüpfung über

$$\cos(\alpha) = \sin(\beta) \cos(\gamma) \quad (1.33)$$

lässt sich der Kippwinkel der Molekülachse mit $\beta=40^\circ$ berechnen. Aufgrund der Tatsache, dass die Phenylingorientierungen für unterschiedlich substituierte Biphenylthiole in guter Übereinstimmung liegen, ist es denkbar, dass auch für NBPT ein ähnlicher Drehwinkel der Phenylringe in Betracht kommt, so dass sich die Molekülachse um 10° gegenüber dem weiter oben mit 30° angegebenen minimalen Kippwinkel β_m auf einen tatsächlichen Kippwinkel β von 40° neigt. Betrachtet man die Entwicklung der Molekülorientierung in ihrer Gesamtheit, so stellt sich im Zusammenhang mit der in Kapitel 2.2.2 dargelegten Interpretation der hellen Inseln bei Alkanthiolen, in denen sich die typische $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase zeigt, die Frage, ob es sich bei dem erkennbaren Kontrast gegenüber den gestreiften Bereichen in Abbildung 13 f), wie von *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* interpretiert, tatsächlich um den Höhenunterschied von liegenden und stehenden Molekülen handelt oder ob die Moleküle nicht bereits frühzeitiger eine aufgerichtete Orientierung einnehmen und der Kontrast eher auf einer Modifikation der Goldoberfläche beruht, wie sie unter anderem von *A. Chaudhuri*, *D. P. Woodruff* et al. angenommen wird (vgl. Abbildung 9). Die Frage, inwieweit sich die für NBPT gewonnenen Informationen auch auf andere Thiol-SAM-Systeme übertragen lassen, soll nach einem Vergleich der im folgenden Kapitel präsentierten STM-Ergebnisse in der abschließenden Diskussion dieser Arbeit erörtert werden.

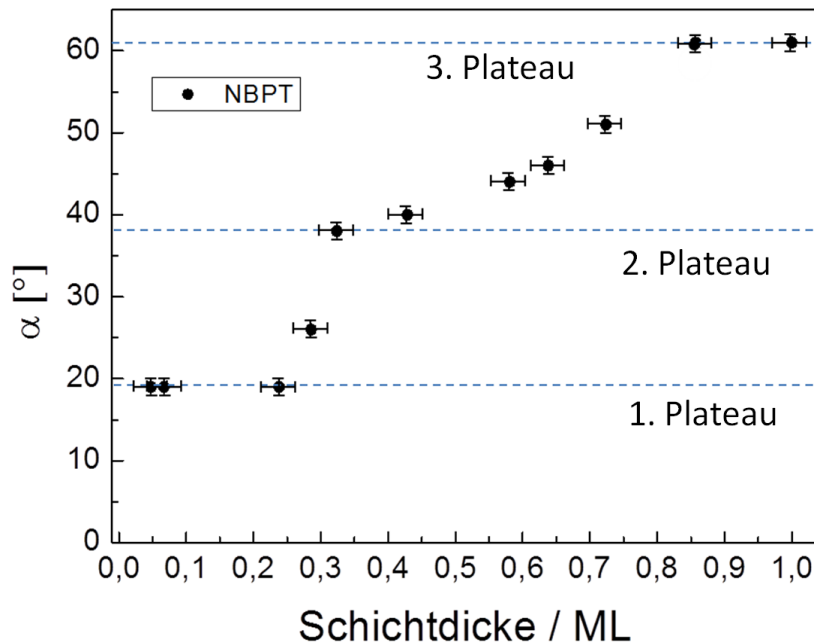


Abbildung 63: Entwicklung von α , dem mittels NEXAFS-Messungen an der C-K-Kante bestimmten Winkel zwischen dem gemittelten π^* -Übergangsdipolmoment der Phenylringe und der Oberflächennormalen, in Abhängigkeit von der effektiven Schichtdicke des NBPT-SAMs, die sich aus dem Verhältnis des mittels XPS bestimmten Kohlenstoff C1s- und des Gold Au4f7/2-Peaks berechnet.

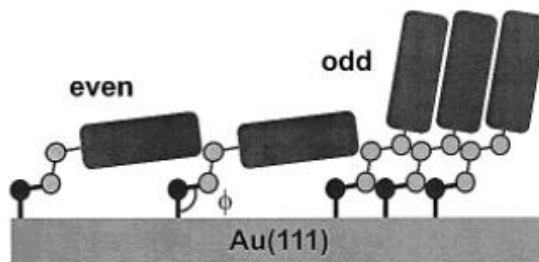


Abbildung 64: Schematische Darstellung des sogenannten Odd-Even-Effekts, bei dem eine als Spacer zwischen das Schwefelatom und das Biphenylrückgrat eingefügte Alkankette, je nach gerader oder ungerader Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette, für eine mehr oder weniger aufrechte Orientierung des molekularen Rückgrats sorgen. Der eingezeichnete Bindungswinkel ϕ entspricht dem für eine sp^3 -Hybridisierung typischen Winkel von $109,5^\circ$ [127]

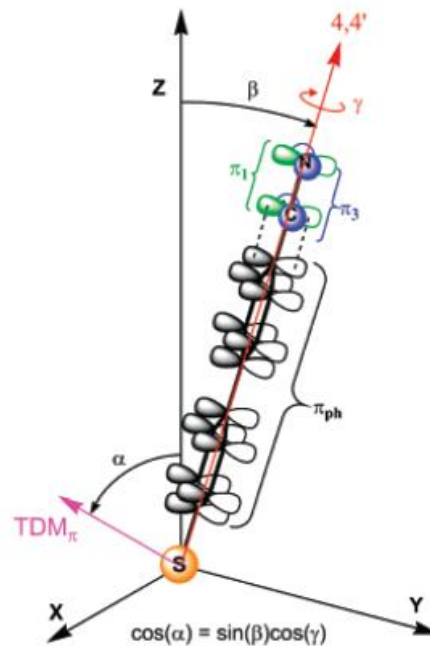


Abbildung 65: Schematische Darstellung des Cyanobiphenylthiols mit eingezeichneten π -Orbitalen, sowie dem Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment (TDM) und der Oberflächennormalen α , dem Kippwinkel β und dem Drehwinkel γ . Durch die fixierte Ausrichtung der π -Orbitale der Cyanogruppe senkrecht bzw. parallel zur Phenylringebene lässt sich auch der Drehwinkel γ direkt mittels NEXAFS bestimmen [128]

4.1.2 Kombinierte STM/XPS-Wachstumsstudie von NBPT auf Au(111)

Nachdem im vorherigen Kapitel die Entwicklung der Molekülorientierung in Abhängigkeit von der Schichtdicke des NBPT-SAMs diskutiert wurde, soll hier auf der Grundlage dieser Informationen der mit dem STM untersuchte Wachstumsprozess, in Analogie zur von *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* veröffentlichten Studie an Mercaptohexanol (vgl. Abbildung 13) [61], möglichst vollständig nachvollzogen werden. Die dafür aus der Gasphase auf frisch gereinigte Gold-(111)-Oberflächen abgeschiedenen NBPT-SAMs wurden dabei zunächst in situ mittels XPS vermessen. Aus den gemessenen Spektren wurden die effektiven Schichtdicken der SAMs aus den Verhältnissen der C1s- und Au4f_{7/2}-Peaks bestimmt. Außerdem wurden alle Proben auf ihre korrekte

chemische Zusammensetzung überprüft. Nur spektroskopisch unauffällige Proben wurden im Anschluss unter UHV-Bedingungen in die STM-Kammer transferiert und dort untersucht.

Abbildung 66 zeigt eine NBPT-Probe, die für eine Minute mit dem Organikverdampfer bei einer Temperatur der Knudsenzelle von $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ bedampft wurde. Die mit dem XPS bestimmte effektive Schichtdicke beträgt $0,4 \text{ \AA} \pm 0,3 \text{ \AA}$ (0,05 ML). Es lassen sich allerdings nur die Photoemissionspeaks für die Elemente Kohlenstoff und Gold nachweisen, da die Photoemissionspeaks der anderen Elemente aufgrund der geringen Schichtdicke unterhalb der Detektionsgrenze liegen. Die STM-Übersichtsaufnahme zeigt eine Musterung, die der in Abbildung 55 a) gezeigten Fischgrätenrekonstruktion ähnelt. Betrachtet man das Linienmuster genauer, so fällt auf, dass es sich um eine invertierte Doppellinienstruktur handelt. Dies ist in dem Linienprofil in Abbildung 66 b) durch Pfeile verdeutlicht, die die invertierten Doppellinien markieren. Diese Invertierung lässt sich dadurch erklären, dass die Moleküle auf der im Fischgrätenmuster rekonstruierten Goldoberfläche nur in den breiteren fcc- sowie schmalen hcp-Bereichen chemisorbieren und die Doppellinien selbst meiden. Die Periodizität erscheint mit $7,0 \pm 0,7 \text{ nm}$ gegenüber der sauberen Gold-(111)-Oberfläche leicht vergrößert. Dieser Effekt lässt sich auch bei der Adsorption des Arylthiols Azur A mit einer Periodizität von $7,3 \pm 0,3 \text{ nm}$ beobachten und deutet darauf hin, dass durch die Bindung der SAM-Moleküle die Kontraktion der äußeren Goldatomlage verringert wird [129]. Im Vergleich zur Studie von *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* an Mercaptohexanol, in der die Moleküle ein Streifenmuster ausbilden, das das Doppellinienmuster der Fischgrätenrekonstruktion verdrängt, bleibt das Fischgrätenmuster bei der Formierung des NBPT-SAMs zunächst noch erhalten. Dafür lässt sich keine Überstruktur innerhalb der mit Molekülen bedeckten fcc- und hcp-Bereiche erkennen. Interessanterweise ist das Adsorptionsverhalten unter Erhaltung der Doppellinien auch für Methanthiol mit dem STM bei tiefen Temperaturen zu

beobachten (s. Abbildung 67) [130]. Eine Erklärung dafür, dass sich nur für den Mercaptohexanol-SAM eine Aufhebung des Fischgrätenmusters in den Adsorptionsbereichen erkennen lässt, könnte das flexible molekulare Rückgrat sein, welches bei diesen niedrigen Bedeckungen eine zusätzliche Interaktion der Hydroxylgruppe ermöglicht und so die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat erhöht. Das NBPT-Molekül kann hier wegen des starren aromatischen Rückgrats diese Wechselwirkung weniger gut ausüben. Diese Interpretation würde außerdem darauf hindeuten, dass die von Beginn an um 20° aufgerichtete mittels NEXAFS bestimmte mittleren Orientierung der Phenylringe sich tatsächlich durch eine bereits leicht aufrechte Position der Molekülachse erklären lässt. Des Weiteren kann man erkennen, dass die Goldstufen eine besondere Rolle bei der Moleküladsorption einnehmen. So wird das Fischgrätenmuster unterhalb der Stufen durch eine fortlaufende Kette aus Molekülen verdrängt, was darauf schließen lässt, dass die Stufenkante besonders attraktive Bindungsplätze für die Adsorption bietet. Dies ist ein bekanntes Phänomen, welches sich für verschiedenste Systeme beobachten lässt [131-134]. Außerdem lassen die oberhalb der Stufenkante erhöhten Flächenanteile der durch Moleküle bedeckten Bereiche darauf schließen, dass die Stufenkanten als Ehrlich-Schwoebel-Diffusionsbarrieren fungieren.

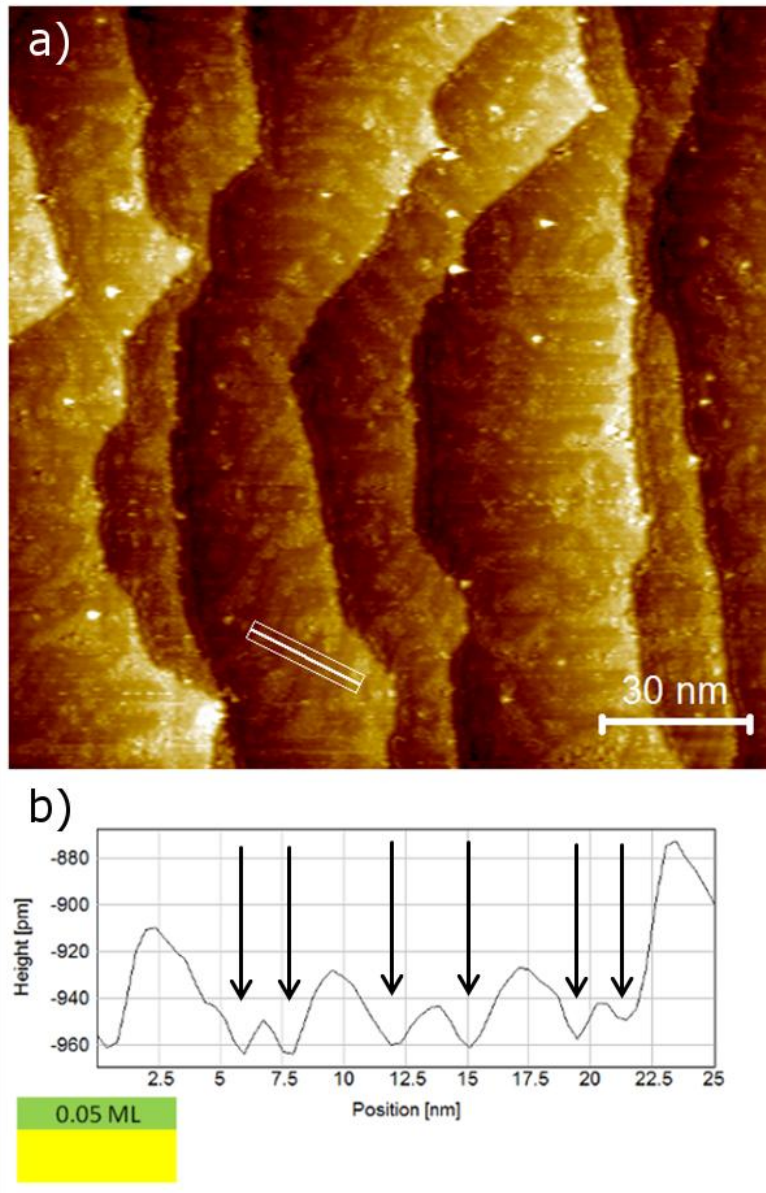


Abbildung 66: a) STM-Aufnahme eines für eine Minuten bedampften NBPT-SAMs. Das invertierte Doppellinienmuster der Fischgrätenrekonstruktion zeigt, dass die Moleküle nur in den fcc- und hcp-Bereichen chemisorbieren. Es kommt also zu einer durch die Substratstruktur geleiteten Adsorption der Moleküle. b) Im Linienprofil lassen sich deutlich die durch Pfeile markierten invertierten Doppellinien erkennen.

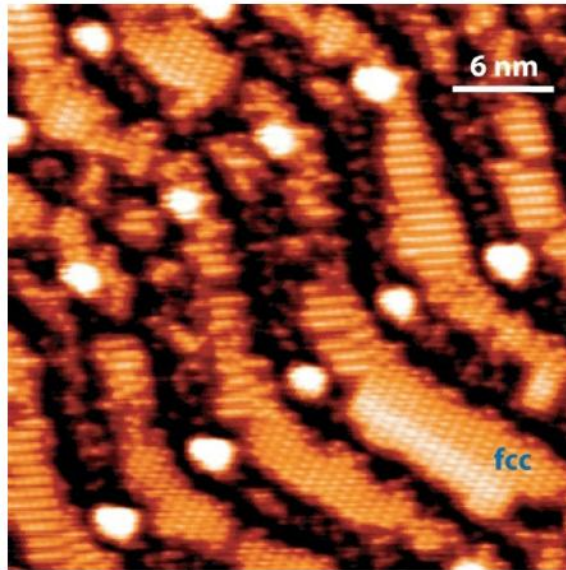


Abbildung 67: STM-Aufnahme bei tiefen Temperaturen von Methanthiolen auf Au(111). Das Adsorptionsverhalten ist mit dem für NBPT vergleichbar. Es lässt sich allerdings deutlich eine molekulare Struktur innerhalb der fcc- und hcp-Bereiche auflösen [130].

Der Versuch den NBPT-SAM bei Raumtemperatur molekular aufzulösen ist in Abbildung 68 dargestellt. Man kann erkennen, dass sich die mit NBPT-Molekülen bedeckten Bereiche nur an Stufenkanten und vereinzelt Defektstrukturen auflösen lassen. So scheint die Mobilität der NBPT-Moleküle bei Raumtemperatur zu hoch zu sein, um sie auf der freien Oberfläche mit dem STM abbilden zu können. Es wurde versucht durch die Wahl eines möglichst geringen Tunnelstroms von 30 pA und einer leicht erhöhten Spitzenspannung von 0,45 V eine möglichst geringe Wechselwirkung der STM-Spitze mit den Molekülen zu erzeugen, um ein eventuelles Mitschleifen mit der Spitze zu unterbinden. Dennoch lässt sich erkennen, dass die Moleküle quasi flüssig erscheinen und die Spitze sehr instabil tunnelt, was sich an den horizontal ausgeschmierten Linienstrukturen festmachen lässt.

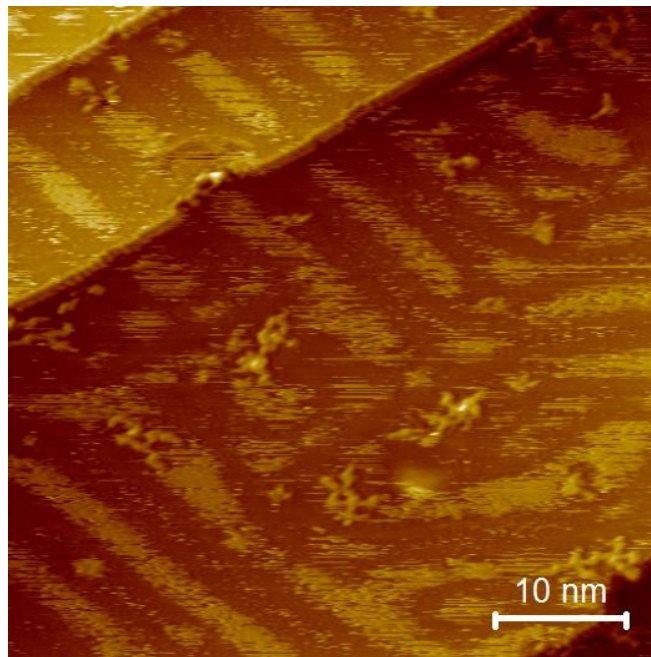


Abbildung 68: Vergrößerte STM-Aufnahme der für eine Minute bedampften NBPT-Probe. Nur an Stufenkanten oder an Defektstellen lassen sich molekulare Features klar auflösen. Auf freien Oberflächenbereichen zeigt sich der SAM als quasi flüssiger Molekülfilm. Die bedeckten und unbedeckten Bereiche der Oberfläche lassen sich dennoch deutlich anhand des Kontrastes unterscheiden.

In Abbildung 69 lässt sich gut erkennen, dass sich die molekularen Features an den Stufenkanten in ihrer Größe von den anderen unterscheiden. Es ist ein Muster erkennbar, dass sich aus zwei unterschiedlich hellen Punkten zusammensetzt und die Stufenkanten entlang verläuft. Dabei ist der Punkt in Richtung der höheren Terrasse immer der hellere. Der Abstand zwischen zwei hellen Punkten beträgt $0,65 \pm 0,07$ nm, der zwischen einem hellen und einem dunklen Punkt $0,70 \pm 0,07$ nm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die Moleküle an den Stufenkanten entweder in einer stehenden Konformation befinden oder dass die beiden unterschiedlich hellen Punkte jeweils einem Molekül zuzuordnen sind, denn für eine nebeneinander liegende Anordnung aus zwei Molekülen, ist der Abstand zwischen den Punkten zu gering. Die in Abbildung 63 anfänglich gleichbleibende Orientierung der Phenylringe bei niedrigen Bedeckungen lässt

vermuten, dass sich auch an den Stufenkanten die Moleküle in einer eher flachen Konformation befinden, da sich, wegen der hohen Attraktivität der Bindungsplätze an den Stufenkanten, zunächst eine vollständige Besetzung dieser Plätze erwarten lässt. Sollten also die Moleküle hier aufrecht adsorbieren, so sollte nach der Saturierung der Stufenkanten eine Abnahme von α erkennbar sein. Dies ist aber nicht der Fall. Betrachtet man die Helligkeit der Punkte, so fällt auf, dass die dunkleren Punkte, die in Richtung der tieferen Terrasse orientiert sind, sogar weniger hell sind als die sich daran anschließenden molekularen Features, die eine eher längliche Form aufweisen. Dies steht ebenfalls im Widerspruch zur Annahme, dass es sich an den Stufenkanten um aufrechte und ansonsten um flach ausgerichtete Moleküle handeln könnte. Eine plausible Erklärung könnte sein, dass die Moleküle durch die veränderte Bindungsgeometrie zur Stufenkante die Möglichkeit haben auch über die stark polaren Kopfgruppen der Moleküle mit der Oberfläche zu wechselwirken, was sich dann zusammen mit der Schwefel-Gold-Bindung in der Ausbildung zwei unterschiedlich heller Features im STM zeigt. Die frei auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle zeigen sich dagegen in einer länglichen Form, die der Geometrie eines flach orientierten NBPT-Moleküls durchaus entspricht.

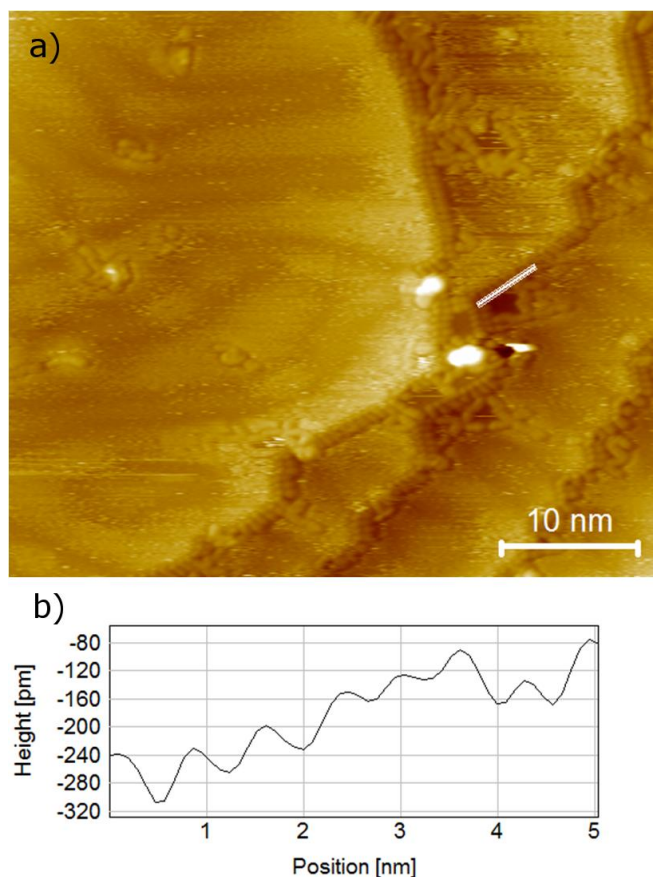


Abbildung 69: a) Entlang der Goldstufenkanten lassen sich die NBPT-Moleküle sehr gut einzeln auflösen. Sie sind mit der Kopfgruppe zur Stufenkante orientiert und liegen auf der tieferen Terrasse nebeneinander in einer Reihe. b) Der mittlere Molekülabstand beträgt dabei $0,65 \pm 0,07$ nm, was auf eine flache Ausrichtung der Phenylringe schließen lässt.

Abbildung 70 zeigt eine vergrößerte STM-Aufnahme einer Stufenkante, entlang der sich die NBPT-Moleküle chemisorbiert haben. Zusätzlich sind vereinzelte Moleküle erkennbar, die sich an den Stufenkantenbereich angelagert haben. Die eingezeichneten NBPT-Moleküle sind so skaliert, dass sie einer über die Bindungslängen abgeschätzten Länge von 12 \AA entsprechen [117]. Man kann erkennen, dass die molekularen Features sich in ihrer Größe gut mit den eingezeichneten Molekülen überlagern lassen.

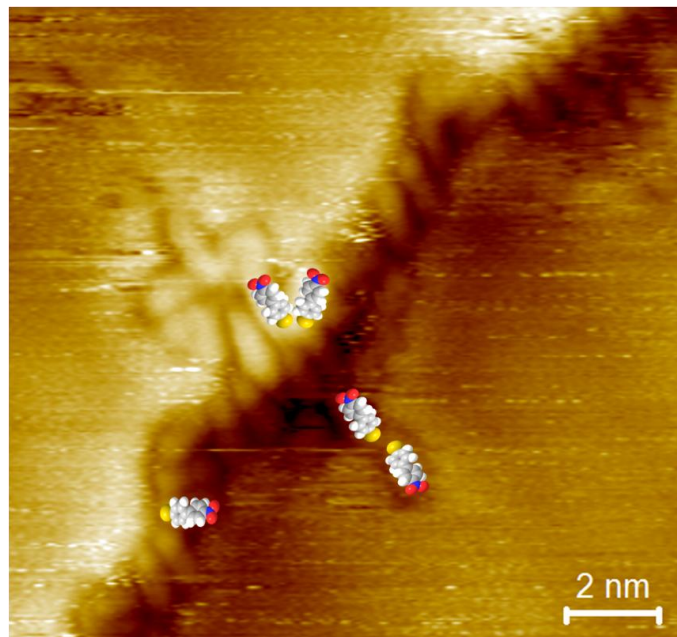


Abbildung 70: NBPT-Moleküle entlang einer Goldstufenkante. Im Gegensatz zu auf der freien Oberfläche erkennbaren Molekülfeatures (oben links im Bild) erscheinen die Moleküle im direkten Kontakt zur Goldstufe als Doppelfeature, bestehend aus einem hellen und dunklen Bereich. Die unterschiedlichen Kontraste lassen sich durch die kovalente Bindung der Kopfgruppe des NBPTs zu den Goldatomen der höheren Goldterrasse erklären. Die NBPT-Modelle zeigen beispielhaft die Orientierung der Moleküle.

Trotz des Versuchs die Proben temperatur mit Flüssigstickstoff auf ~ 170 K herunterzukühlen, ist es nicht gelungen die Moleküle bei diesem Bedeckungsgrad großflächig abzubilden, da die durch den Stickstofffluss in das STM-System eingebrachten Schwingungen sowie die enorme thermische Drift, einen möglichen stabilisierenden Temperatureffekt auf die Moleküle nicht erkennbar werden ließen.

Betrachtet man die Entwicklung des Kohlenstoff C1s-Peaks nach einem Zeitraum von einer Woche mit dem XPS, so lässt sich eine in Abbildung 71 dargestellte Zunahme in der Intensität des C1s-Peaks für Proben mit einem niedrigen Bedeckungsgrad (blaue und blaugrüne Peaks) feststellen. Die effektive Schichtdicke nimmt dabei auf $2,5 \pm 0,3$ Å zu. Für höhere Bedeckungen ist keine

Änderung feststellbar (schwarze und grüne Peaks). Diese Tatsache stellt für die Untersuchung von Proben mit sehr niedrigen Bedeckungen eine generelle zusätzliche Schwierigkeit dar, weil die Proben sich über den benötigten Untersuchungszeitraum von manchmal mehreren Wochen verändern.

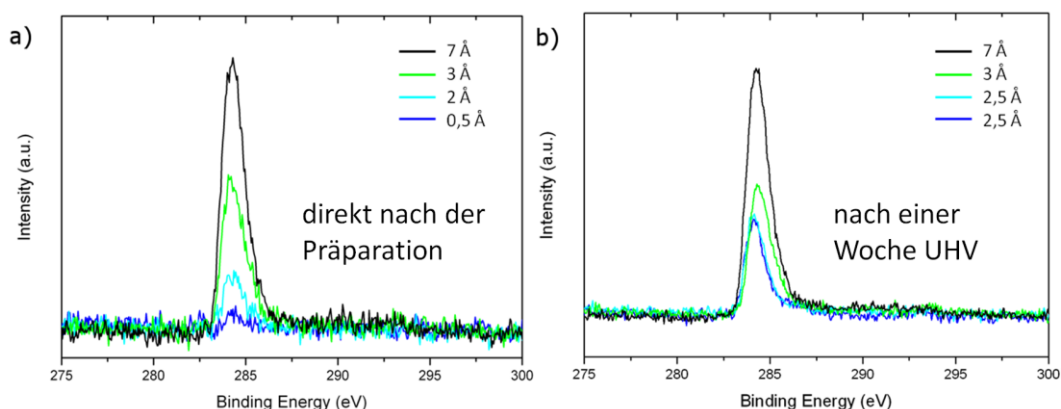


Abbildung 71: Mittels XPS beobachtete Veränderung des C1s-Kohlenstoff- Peaks von NBPT-Proben unterschiedlicher Schichtdicke nach einer Woche im UHV-System. Für Schichtdicken, die bereits einen geschlossenen Molekülfilm im STM erkennen lassen (ab $\sim 2,5 \text{ \AA}$), zeigen sich keine messbaren Veränderungen (vgl. a) mit b). Für Proben mit einem sehr geringen Bedeckungsgrad, die noch keinen geschlossenen Molekülfilm ausgebildet haben, zeigt sich eine Zunahme auf ein Niveau von $2,5 \text{ \AA}$ im Kohlenstoffsignal. Sobald ein geschlossener Molekülfilm ausgebildet ist, ist die Oberfläche also vor physisorbierenden Molekülen passiviert.

Eine solche Veränderung gegenüber einer frisch bedampften Probe ist in Abbildung 72 dargestellt. Deutlich lassen sich die zwischen dem Muster der Fischgrätenrekonstruktion adsorbierten NBPT-Moleküle erkennen. Im Gegensatz zu den Bildern der frisch vorbereiteten NBPT-Proben erscheinen die Moleküle hier deutlich lokalisierter. Der Grund hierfür lässt sich anhand des in Abbildung 72 b) gezeigten Linienprofils erkennen. Es zeigt sich dort ein feines Linienmuster mit einer Periodizität von $0,46 \pm 0,4 \text{ nm}$ und extrem flachen Korrugationen von $\sim 15 \text{ pm}$, die signifikant unter den vorher vermessenen Variationen im Höhenprofil von $\sim 60 \text{ pm}$ liegen (vgl. Abbildung 69 b)).

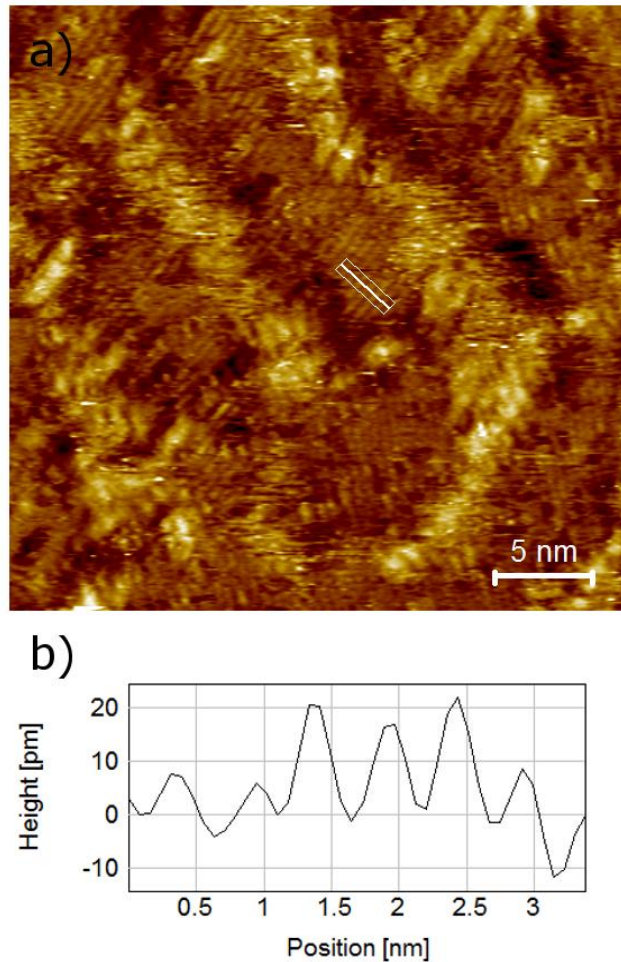


Abbildung 72: a) In den hellen Bereichen lassen sich molekulare Strukturen der adsorbierten NBPT-Moleküle erkennen. In den dunkleren Bereichen dazwischen hat sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen ein sehr feines hochgeordnetes Linienmuster ausgebildet. b) Das Linienprofil über diesem Linienmuster zeigt extrem flache Korrugationen von ~ 15 pm bei einer Periodizität von $0,46 \pm 0,4$ nm, was auf eine Physisorption von Alkanketten aus dem UHV-System auf die vom NBPT unbedeckten Oberflächenbereiche schließen lässt.

Ein Vergleich mit der in Abbildung 73 gezeigten STM-Aufnahme von physisorbierten Alkanketten auf einer Graphitoberfläche legt nahe, dass es sich bei dem feinen Linienmuster in Abbildung 72 ebenfalls um physisorbierte Kohlenwasserstoffe handelt [135]. Diese stammen möglicherweise aus dem Pumpenöl der Turbopumpen des UHV-Systems, lagern sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen an den freien Bereichen der Goldoberfläche an und sorgen

dadurch auch für den beobachtbaren Anstieg im XPS-Spektrum des C1s-Peaks. Die bei einer effektiven Schichtdicke von $2,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ eintretende Sättigung des Kohlenstoffpeaks legt nahe, dass nach der vollständigen Bedeckung der Metalloberfläche ein Gleichgewichtszustand erreicht ist und es zu keiner weiteren Zunahme bei der Adsorption von Kohlenwasserstoffen aus der UHV-Kammer kommt, wenn die Oberfläche durch bereits adsorbierte Spezies ausreichend passiviert ist. Der Wert von $2,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ bzw. $\sim 0,24 \text{ ML}$ entspricht dem Bedeckungsgrad, ab dem der mittels NEXAFS bestimmte maximale Neigungswinkel der Molekülachse zur Oberfläche vom ersten Plateau zum zweiten Plateau ansteigt (vgl. Abbildung 63), was ebenfalls nahelegt, dass eine vollständige Bedeckung mit liegenden Molekülen erstmals in diesem Schichtdickenbereich zu erwarten ist.

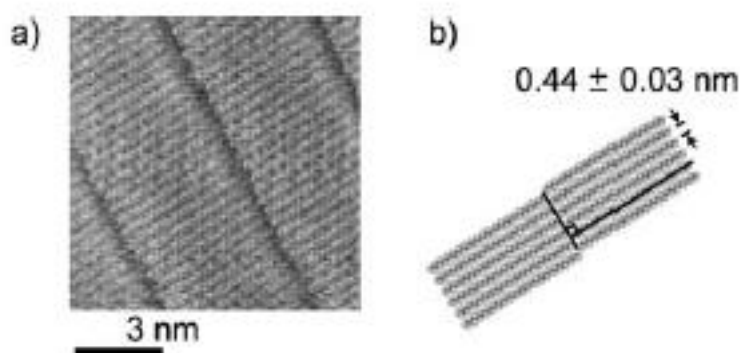


Abbildung 73: a) STM-Aufnahme von physisorbierten Alkanketten auf einer Graphitoberfläche. Es zeigt sich ein sehr feines Linienmuster. b) Die Linienstrukturen besitzen mit $0,44 \pm 0,03 \text{ nm}$ eine Periodizität von weniger als $0,5 \text{ nm}$ und unterschreiten somit typische Molekülabstände in SAM-Systemen. [135]

Durch die Einschränkung der Bewegungsfreiheiten der chemisorbierten NBPT-Moleküle durch die physisorbierten Kohlenwasserstoffe lassen sich die molekularen Strukturen auf der Oberfläche mit dem STM deutlich besser auflösen. Auffällig ist vor allem, dass die NBPT-Dichte, die sich aus den vorherigen Aufnahmen nicht näher spezifizieren lässt, da es so aussieht, als wären

die fcc- und hcp-Bereiche zwischen den Doppellinien des Fischgrätenmusters komplett mit einem unstrukturierten Molekülfilm aufgefüllt, tatsächlich eher gering ausfällt. So lässt sich der Flächenanteil über eine in Abbildung 74 gezeigte Körnigkeitsanalyse mit 15 ± 10 % angeben. Schätzt man den Flächenanteil aus der Sättigungsschichtdicke von $2,5 \text{ \AA}$ und der gemessenen effektiven Schichtdicke von $0,4 \text{ \AA}$ unter Vernachlässigung der exponentiellen Abhängigkeit aufgrund der mit 36 \AA gegenüber den hier betrachteten Schichtdicken deutlich größeren mittleren freien Weglänge der Photoelektronen linear ab, so kommt man auf einen zu erwartenden Flächenanteil von 16 %, was die Interpretation der Linienstrukturen als physisorbierte Kohlenwasserstoffverunreinigungen unterstützt.

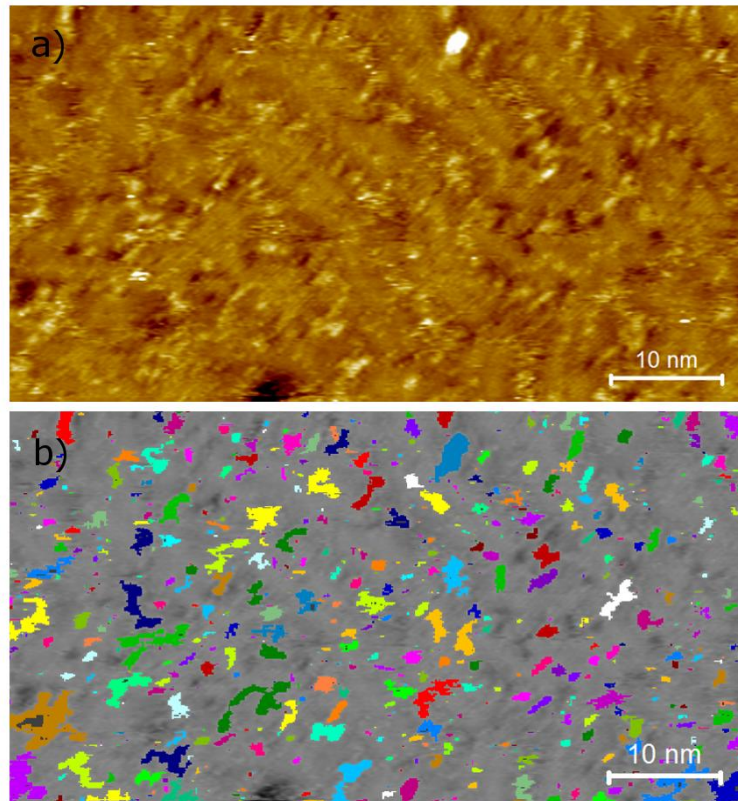


Abbildung 74: a) Übersichtsbild der in Abbildung 72 dargestellten NBPT-Probe mit einer effektiven Schichtdicke direkt nach dem Bedampfen von $0,4 \text{ \AA}$. Unter der Annahme einer vollständigen Molekülbedeckung bei $2,5 \text{ \AA}$ kann man einen mit NBPT bedeckten Oberflächenanteil von 16 % erwarten. b) Die im obigen Originalbild hellen Features (hier in willkürlichen Farben markiert) haben einen Flächenanteil von $\sim 15\%$. Dies bestätigt die Interpretation der feinen Linienstrukturen in Abbildung 72 als kohlenwasserstoffhaltige Verunreinigungen aus dem UHV.

Durch eine Erhöhung der Bedampfungszeit mit NBPT-Molekülen auf drei Minuten lässt sich, bei einer Temperatur der Knudsenzelle von 80°C , eine effektive Schichtdicke von $2,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$ ($0,2 \text{ ML}$) erzielen. Noch immer lässt sich das invertierte Doppellinienmuster der Fischgrätenrekonstruktion erkennen (s. Abbildung 75 a)), allerdings hat sich die Periodizität auf $7,5 \pm 0,7 \text{ nm}$ erhöht, wie im Linienprofil in Abbildung 75 b) gezeigt wird. Damit steht die Entwicklung des Linienabstands im Einklang mit der Annahme einer durch die Ankopplung der Moleküle induzierten Vergrößerung der Periodizität durch die Verringerung der

rekonstruktionsbedingten Kontraktion der äußeren Goldatomlage [129]. Die Richtungswechsel bei den Fischgrätenlinien erscheinen reduziert, so dass die Musterung fast vollständig entlang einer Achse verläuft. Durch die fast vollständige Ausfüllung der Oberfläche mit molekularen Features, zeigt die Oberfläche im Vergleich zur in Abbildung 66 gezeigten Probe ein deutlich stabileres Abbildungsverhalten im Tunnelmikroskop.

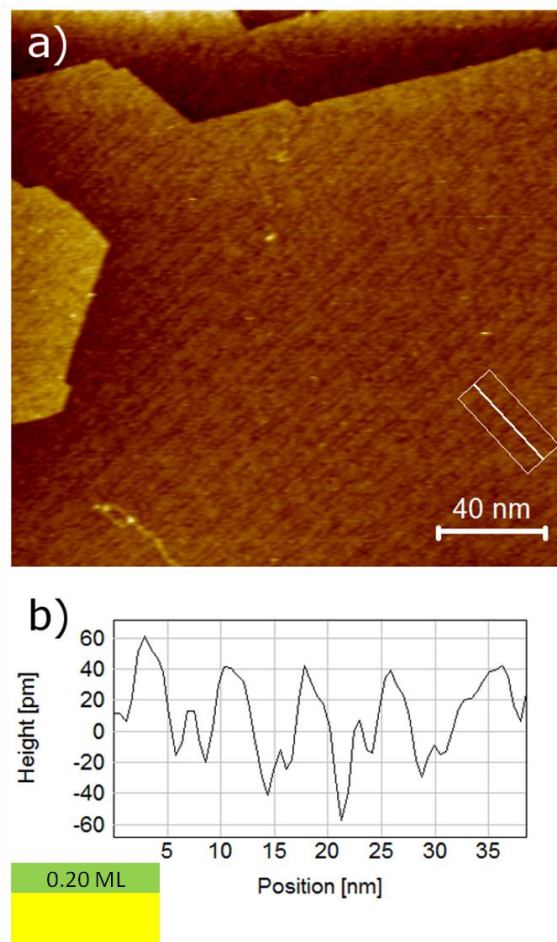


Abbildung 75: Das invertierte Doppellinienmuster der Fischgrätenrekonstruktion ist auch bei einem Bedeckungsgrad von 0,2 ML noch zu erkennen. Allerdings treten kaum noch Richtungswechsel auf. b) Die Periodizität der Doppellinien hat sich unter der Zunahme der adsorbierten NBPT-Moleküle von den ursprünglichen 6,6 nm auf $7,5 \pm 0,7$ nm erhöht, da die rekonstruktionsbedingte Kontraktion der äußeren Goldatomlage durch die Adsorption verringert wird.

Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, auch molekulare Strukturen aufzulösen, die sich frei auf der Oberfläche befinden und nicht durch Stufenkanten oder Defekte zusätzlich stabilisiert werden. Wie in Abbildung 76 besonders gut in der linken unteren Ecke zu sehen ist, bilden sich auf der Oberfläche Bereiche aus, in denen sich wurmartige Objekte reihenförmig nebeneinander organisieren. Dabei misst ein einzelnes dieser Objekte in der Länge im Mittel $2,3 \pm 0,2$ nm und übersteigt damit die Länge eines NBPT-Moleküls grob um den Faktor zwei, was eine paarweise Anordnung der Moleküle in einer tendenziell flachen Ausrichtung der Molekülachse zur Oberfläche nahelegt. In einer Tieftemperatur-STM-Studie an Benzenthiole auf einer Gold-(111)-Oberfläche zeigen *P. Maksymovych und J.T. Yates* [136], dass die Moleküle sich nach der Adsorption zu Gruppen zusammenschließen und dabei als kleinste Untereinheit Molekülpaare auftreten (s. Abbildung 77 a)). Dabei unterscheiden die Autoren zwischen einer *cis*- und einer *trans*-Anordnung der Benzenthiole, wie in der Abbildung 77 b) und der Abbildung 77 c) gezeigt wird. Aus dem deutlich erkennbaren Auftreten von drei Features innerhalb einer solchen Anordnung wird außerdem auf eine Kopplung der beiden Schwefelatome über ein zusätzliches Goldatom geschlossen, wie sie auch in dem in Abbildung 9 b) gezeigten Strukturmodell für Alkanthiole diskutiert wird. Im Gegensatz dazu stünde eine Interpretation dieser drei Features als Aneinanderreihung von drei Benzenthiole. Die Tatsache, dass sich für Thiole mit zwei Phenylringen ein vergleichbares Motiv erkennen lässt, das mit $2,3 \pm 0,2$ nm Länge gegenüber den von *P. Maksymovych und J. T. Yates* beobachteten Strukturen mit einer Länge von ca. 1,5 nm deutlich verlängert erscheint, unterstützt die genannten Autoren in ihrer in Abbildung 77 c) dargestellten Interpretation der Anordnung der Benzenthiole im Anfangsstadium der SAM-Genese. Mit Hilfe der in Abbildung 63 mittels NEXAFS nachvollzogenen Entwicklung der Molekülorientierung lässt sich die Annahme einer tendenziell flachen Ausrichtung ebenfalls untermauern, da sich bei der hier vorhandenen effektiven NBPT-Schichtdicke von $2,2 \pm 0,3$ Å noch keine Zunahme in der Molekülausrichtung beobachten lässt. Inwieweit zusätzliche Goldatome für

die Bindung eine Rolle spielen, kann anhand der in Abbildung 76 gezeigten Probe nicht genauer überprüft werden, da die Substruktur der vermuteten Molekülpaare sich nicht mit hinreichender Genauigkeit auflösen ließ. Die Thematik wird jedoch bei der Diskussion der nächsten Probe mit einer leicht höheren Molekülbedeckung wieder aufgegriffen werden.

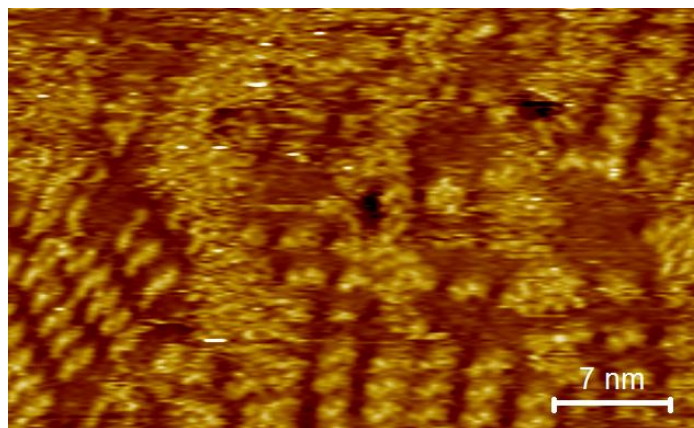


Abbildung 76: Mit zunehmender Molekülbedeckung stabilisiert sich das Tunnelsignal des STMs, sodass auch in Bereichen auf der freien Oberfläche molekulare Features deutlich erkennbar werden. Die wurmartigen, in Reihen zueinander angeordneten Molekülfeatures besitzen die Länge von zwei Molekülen, was auf eine paarweise Anordnung in tendenziell liegender Orientierung schließen lässt.

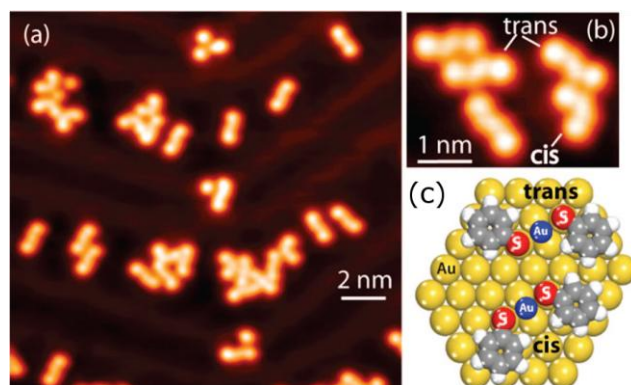


Abbildung 77: a) Tieftemperatur-STM-Studie an Benzenthiole auf einer Gold-(111)-Oberfläche von *P. Maksymovych und J.T. Yates*. Es wird gezeigt, dass die Moleküle sich nach der Adsorption zu Gruppen zusammenschließen und dabei als kleinste Untereinheit Molekülpaare auftreten. b) Es kann zwischen einer *cis*- und einer *trans*-Anordnung der Benzenthiole, wie in c) gezeigt, unterschieden werden. Aus dem deutlich erkennbaren Auftreten von drei Features innerhalb einer solchen Anordnung wird außerdem auf eine Kopplung der beiden Schwefelatome über ein zusätzliches Goldatom geschlossen [136].

Abbildung 78 a) zeigt eine Übersichtsaufnahme einer aufgedampften NBPT-Probe, die eine effektive Schichtdicke von $3,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ ($0,33 \text{ ML}$) besitzt. Erstmals wird dabei eine molekulare Packungsdichte erreicht, bei der keine langreichweitig geordneten Strukturen mehr erkennbar sind, die sich auf das Fischgrätenmuster des Goldsubstrats vor der Molekülabscheidung zurückführen lassen. Aus den NEXAFS-Daten aus Abbildung 63 lässt sich entnehmen, dass mit dem Verschwinden des Fischgrätenmusters auch eine Erhöhung des maximalen Neigungswinkels der Molekülachsen von 20° auf 40° einhergeht. Vermutlich sorgen erste sterische intermolekulare Abstoßungseffekte für dieses Phänomen. Die Oberflächenmorphologie setzt sich aus punktförmigen Molekülansammlungen mit einem Durchmesser von $\sim 3 \text{ nm}$, im Folgenden als Molekülpatches bezeichnet, zusammen, die keine langreichweitige Ordnung untereinander erkennen lassen und sehr unterschiedliche Korugationen aufweisen. Die molekulare Substruktur der Patches lässt sich in Abbildung 78 b) gut erkennen. In manchen Gebieten zeigen sich die Molekülpatches auf der Oberfläche mit einer einheitlichen Höhenverteilung, aus der nur vereinzelt erhöhte

Bereiche herausstechen, in anderen Bereichen ist ein kollektiver Anstieg im Höhenniveau der Molekülstrukturen beobachtbar. Wie man dem Linienprofil in Abbildung 78 d) entnehmen kann, bewegen sich dabei die Korrugationen in den dunkleren Bereichen mit ~60 pm auf einem Niveau, das sich z. B. mit dem Linienprofil in Abbildung 75 b) vergleichen lässt. In den helleren Bereichen erhöhen sich die Korrugationen auf ~100 pm und das Höhenniveau hebt sich dabei um ~150 pm an, was auf eine weitere Veränderung der Molekülorientierung hindeutet. Vereinzelt zeichnen sich Punkte durch eine Erhöhung um ~500 pm aus. Ob es sich dabei einfach um eine weitere Veränderung in der Molekülorientierung oder möglicherweise um die Ausbildung von Goldinseln handelt, wie sie in Kapitel 2.2.5 beschrieben werden, soll zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert werden. Das generelle Auftreten von erhöhten Bereichen innerhalb der Oberflächenmorphologie bestätigt den mittels NEXAFS gemessenen langsam weiterverlaufenden Anstieg bei der mittleren Molekülorientierung ab einem Bedeckungsgrad von mehr als ~2,5 Monolagen (vgl. Abbildung 63). Schätzt man aus den Molekülorientierungen des zweiten und dritten Plateaus die zu erwartende Erhöhung des molekularen Rückgrats ab, so ergibt sich nach

$$(\sin(60^\circ) - \sin(40^\circ)) \cdot l_{\text{NBPT}} \approx 0,22 \cdot 1,2 \text{ nm} \approx 0,26 \text{ nm} \quad (1.34)$$

eine Erhöhung um ~260 pm. Die beobachtete Erhöhung um ~150 pm fällt hier deutlich niedriger aus, jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit neben unterschiedlichen Höhenniveaus auch von der elektronischen Zustandsdichte abhängt, die bei einer Veränderung der Molekülausrichtung nicht konstant bleiben muss. Trotz der Aromatizität des molekularen Rückgrats kann erwartet werden, dass die chemisch an das Substrat gekoppelte Kopfgruppe bei gleicher Höhe in der STM-Aufnahme heller erscheint als das molekulare Rückgrat. Richtet man das Molekül nun auf, so kann man vermuten, dass das Rückgrat teilweise einen abschirmenden Effekt bezüglich der

elektronischen Ladungsdichte am Ankerplatz des Moleküls ausübt und somit verkürzt erscheint. Der Anteil der in Abbildung 78 a) erhöhten Bereiche ist überverhältnismäßig hoch, da dieser Bereich der Oberfläche gerade wegen der ausgeprägten Korrugationen verstärkt untersucht wurde.

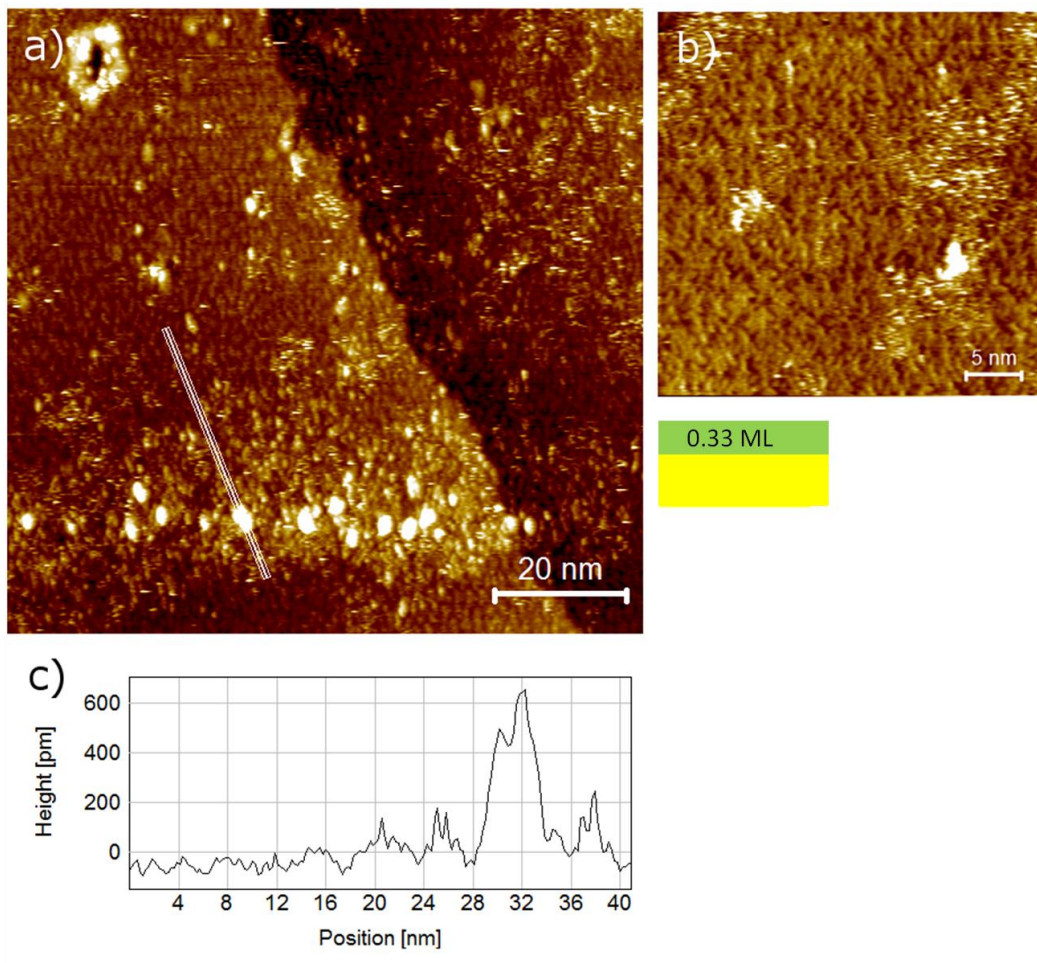


Abbildung 78: a) STM-Aufnahme einer mit NBPT bedampften Probe bei einem Bedeckungsgrad von 0,33 Monolagen. Erstmals lässt sich keine langreichweitige Ordnung durch die Fischgrätenrekonstruktion mehr erkennen. b) Die NBPT-Moleküle bedecken die gesamte Oberfläche und haben sich dort zu Molekülpatches zusammengeschlossen. c) Das Linienprofil zeigt, dass nicht in allen Bereichen eine homogene Höhenverteilung auf der Oberfläche vorliegt. Manche Bereiche besitzen sowohl stärker ausgeprägte Korrugationen (~100 pm) als auch ein um 150 pm erhöhtes Höhenniveau, was auf Bereiche mit bereits weiter aufgerichteten Molekülen schließen lässt.

Ab einer molekularen Bedeckung von mehr als 0,3 Monolagen, lässt sich durch das Heizen bei 100°C unter UHV-Bedingungen eine Verbesserung der langreichweitigen Ordnung der Molekülstrukturen erzielen. Der Temperaturbereich ist dabei so gewählt, dass die NBPT-Moleküle weder desorbieren noch fragmentieren, wie sich durch die Kontrolle der elementspezifischen Zusammensetzung mittels XPS und die Aufnahme von Desorptionsspektren mit dem Massenspektrometer kontrollieren lässt [137].

Abbildung 79 zeigt die NBPT-Probe mit einem Bedeckungsgrad von 0,33 Monolagen aus Abbildung 78 nach dem Heizen. Es lässt sich erkennen, dass sich zwei unterschiedliche Strukturen mit einer langreichweitigen Ordnung ausgebildet haben. In den durch ein ‚A‘ gekennzeichneten Bereichen haben sich die Molekülpatches in Form einer hexagonalen Honigwabenstruktur arrangiert, wobei auffällt, dass die Patches unterschiedliche Formen besitzen und somit eine Art Zick-Zack-Muster entsteht, wie man es in ähnlicher Form bei dichtgepackten Monolagen für verschiedenartig orientierte Einzelmoleküle kennt (vgl. Abbildung 17 oder Abbildung 31 e)). Zusätzlich kommt es in den durch ein ‚B‘ gekennzeichneten Bereichen zur Ausbildung von Linienmustern, die in ihrer Ausrichtung ebenfalls an die hexagonale Symmetrie des Goldsubstrats angepasst sind.

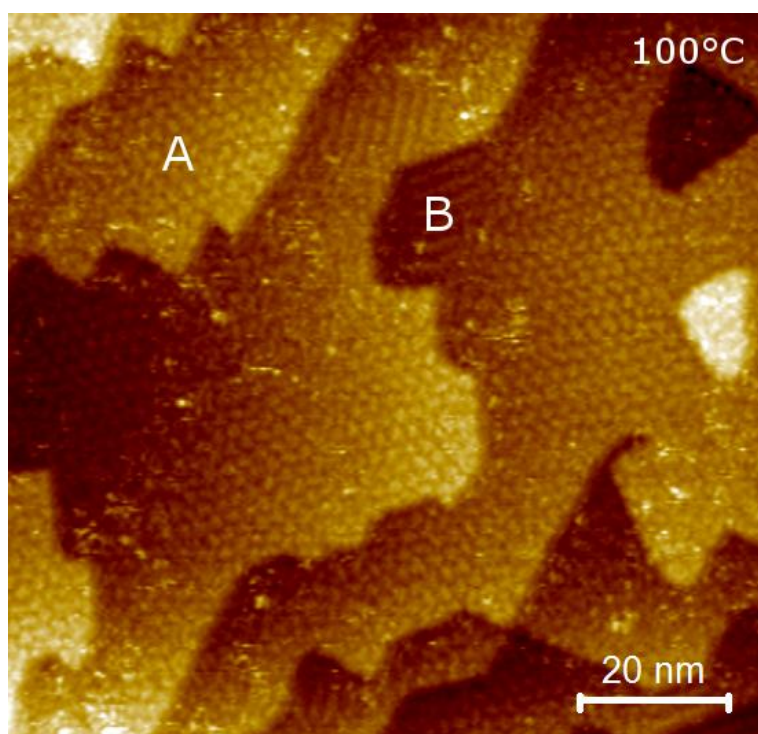


Abbildung 79: Durch das Heizen bei 100°C im UHV-System wird bei einer NBPT-Probe mit einer Bedeckung von 0,33 ML eine Verbesserung der langreichweitigen Ordnung auf der Oberfläche erzielt. In den durch ein ‚A‘ gekennzeichneten Bereichen haben sich die Molekülpatches in Form einer hexagonalen Honigwabenstruktur arrangiert. In den durch ein ‚B‘ gekennzeichneten Bereichen kommt es zur Ausbildung von Linienmustern, die in ihrer Ausrichtung ebenfalls an die hexagonale Symmetrie des Goldsubstrats angepasst sind.

Bemerkenswerterweise kann sich das Erscheinungsbild der Oberfläche mit dem Zustand der STM-Spitze stark verändern. Dies ist gut zu erkennen, wenn man die beiden STM-Aufnahmen a) und b) in Abbildung 80 miteinander vergleicht. Im linken Bild dominieren die hellen Bildbereiche, während diese im rechten Bild räumlich komprimiert erscheinen und eher die dunklen Bildbereiche dominieren. Dabei ist es wichtig anzumerken, dass es sich nicht um eine Invertierung des Kontrastes handelt, wie sie sehr häufig auf Graphitoberflächen beobachtet werden kann. Es scheint vielmehr so zu sein, dass die STM-Spitze jeweils unterschiedlich sensitiv für die NBPT-Moleküle selbst und das unterliegende Substrat bzw. die Bindungsplätze ist. Daraus lässt sich zunächst einmal schließen, dass die

Moleküle sich in ihrer Orientierung nach dem Heizen im UHV entweder mit den Kopfgruppen zueinander gewandt zu den sogenannten Molekülpatches organisieren (Bereich ‚A‘) oder sich gleichgerichtet orientieren (Bereich ‚B‘), so wie es bei niedrigeren Bedeckungen entlang der Stufenkanten zu beobachten ist (vgl. Abbildung 70). Betrachtet man das Linienprofil ‚1‘ in Abbildung 80 c), so ergibt sich eine Linienbreite von $2,05 \pm 0,2$ nm. Bei einer NBPT-Moleküllänge von $\sim 1,2$ nm bestätigt sich damit die Beobachtung von *T. Y. B. Leung, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman et al.* an methylterminierten Biphenylthiolen, dass die Moleküle nicht ganz flach auf der Oberfläche liegen können, da sonst die gemessenen Molekülabstände nicht mit den zu erwartenden Bindungslängen in Einklang zu bringen sind [77]. Mit einem nach Abbildung 63 maximal zulässigem Neigungswinkel α von 40° ergibt sich eine zu erwartende laterale Ausdehnung des Moleküls von

$$\cos(40^\circ) \cdot 1,2 \text{ nm} \approx 0,92 \text{ nm} . \quad (1.35)$$

Unter der Annahme einer Bindungsgeometrie wie sie von *P. Maksymovych und J. T. Yates* postuliert wird (vgl. Abbildung 77) [136], kommt es somit zu einer guten Übereinstimmung der gemessenen Linienbreite mit einer Kopf an Kopf orientierten Doppelmolekülreihe. Diese Annahme wird auch dadurch unterstützt, dass die gegenüberliegenden Moleküle einen deutlichen Versatz zueinander aufweisen. Der Abstand der Moleküle zu ihren Nachbarn entlang der Reihe beträgt $0,66 \pm 0,07$ nm und deckt sich somit mit den Molekülabständen entlang der Stufenkanten (vgl. Abbildung 69).

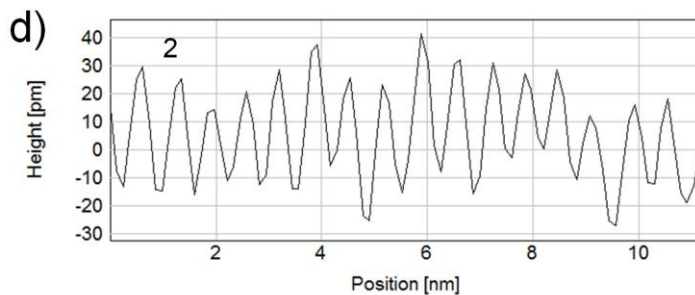
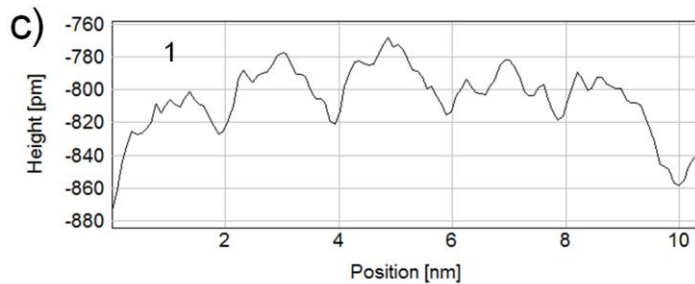
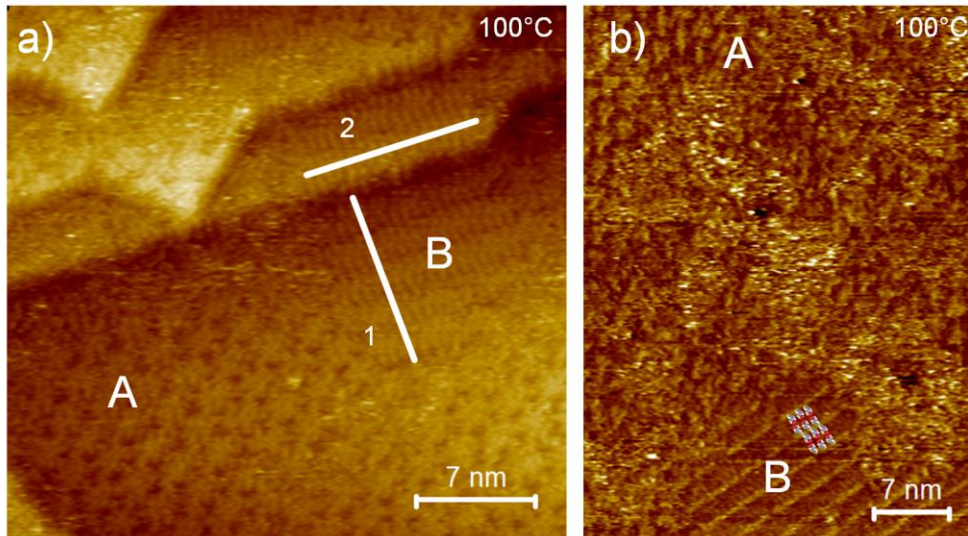


Abbildung 80: a) Molekülpatches (A') und Linienmuster (B') bei Tunnelbedingungen, die verstärkt sensitiv für die NBPT-Moleküle sind. b) Dieselben Strukturen bei Tunnelbedingungen, die besonders sensitiv für die Bindungsplätze der Moleküle auf dem Substrat sind. c) Die Periodizität der Linien beträgt $2,05 \pm 0,2$ nm. Bei einer Molekülanordnung wie in b) vorgeschlagen, müssen die Moleküle um mehr als nur die ursprünglichen 20° aufgerichtet werden, damit zwei Moleküle sich pro Reihe gegenüberliegen können. d) Die Molekülabstände zu den Nachbarmolekülen entlang einer Reihe bleiben mit $0,66 \pm 0,07$ nm unverändert gegenüber der anfänglichen Adsorption der Moleküle entlang der Stufenkanten.

Unter optimalen STM-Spitzen-Bedingungen ist es möglich, die Molekülpatches hochaufgelöst bei unterschiedlichen Tunnelspannungen abzubilden und dabei die Sensitivität für die Bindungsplätze zu variieren. Die Abbildung 81 a) und die Abbildung 81 b) zeigen denselben Bildausschnitt bei 0,25 V und 0,65 V und man kann deutlich erkennen, wie sich das Tunnelverhalten der Elektronen verändert. Während bei 0,25 V zu gleichseitigen Dreiecken angeordnete Punkte aus den Molekülen hervorstechen, erscheinen bei 0,65 V die kompletten Bereiche um die Punkte erhellt, während die Bereiche zwischen den so entstehenden Dreiecken unverändert bleiben. Somit steht fest, dass wir es mit unterschiedlichen Molekülbereichen zu tun haben müssen, die unterschiedlich stark auf eine Veränderung der Tunnelspannung reagieren. Die Tatsache, dass die hellen Punkte in einem Mischungsverhältnis von einem Punkt pro zwei NBPT-Molekülen auftreten, lässt außerdem schlussfolgern, dass es sich dabei nicht direkt um Molekülbestandteile handeln kann, sondern diese Punkte erst durch die Anbindung von zwei Molekülen an die Gold-(111)-Oberfläche entstehen. Mögliche Erklärungen hierfür könnte die Bildung von Disulfiden sein, wie von *P. Fenter, P. Eisenberger et al.* für Alkanthiole vorgeschlagen (vgl. Abbildung 6) [46], oder die Ausbildung der Thiolat-Bindungen über ein zusätzliches Goldatom, wie unter anderem von *P. Maksymovych und J. T. Yates* sowie *A. Chaudhuri, D. P. Woodruff et al.* beschrieben [50, 136]. Die Spannungsabhängigkeit der direkt an die Punkte angrenzenden Dreiecke legt jedoch nahe, dass es sich hierbei um die Kopfgruppen der NBPT-Moleküle handelt, während das molekulare Rückgrat weniger stark auf die Spannungsänderungen reagiert, wodurch das Goldatom-Modell hier als das deutlich zu favorisierende anzusehen ist. Es treten nur zwei Orientierungen für die Dreiecke auf. Zusammen mit den gemessenen Punktabständen von $0,96 \pm 0,1$ nm innerhalb eines Dreiecks und $1,55 \pm 0,2$ nm von Dreieck zu Dreieck (vgl. mit Linienprofil in Abbildung 81 c)) lässt sich eine kommensurable Struktur der Goldatome vorschlagen, wie sie in Abbildung 81 d) zu sehen ist. Das

Arrangement der Moleküle ist dabei nicht perfekt geordnet, jedoch sind immer sechs Moleküle einem Dreieck zuzuordnen.

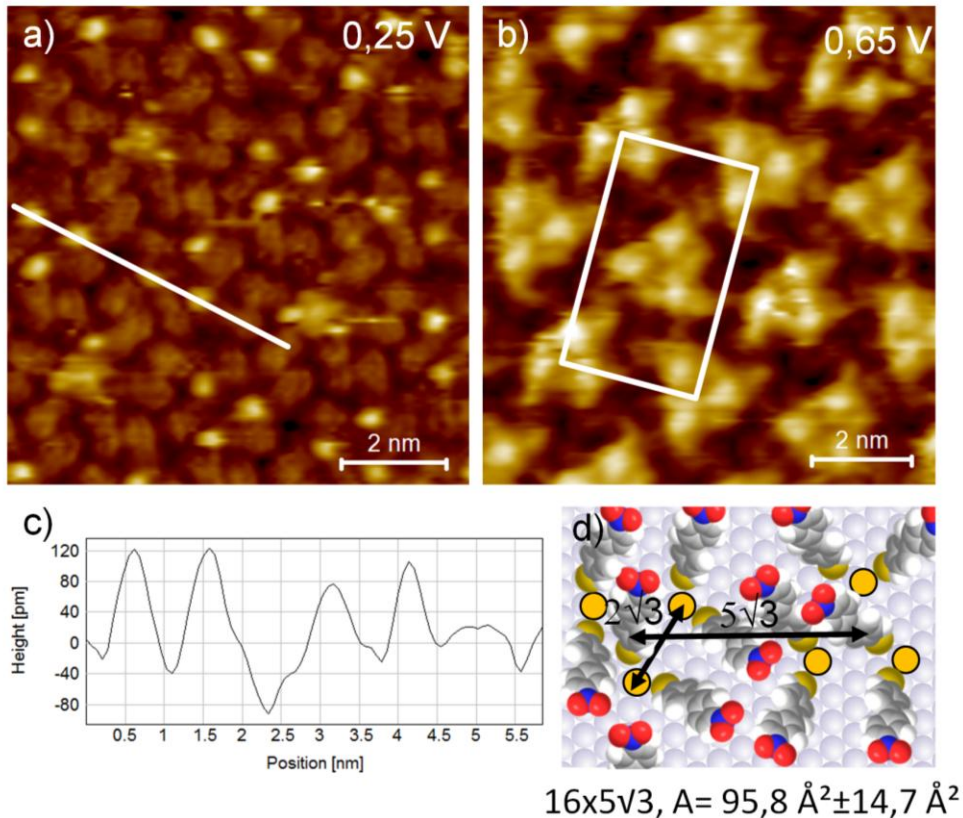


Abbildung 81: Die Molekülpatches reagieren bei optimalen Spitzenbedingungen auf Veränderungen in der Tunnelspannung. Während bei geringen Spannungen nur vereinzelte Punkte erhellt erscheinen (a), zeigen sich bei höheren Spannungen auch die umliegenden Bereiche erhellt, sodass es zur Ausbildung von gleichseitigen Dreiecken kommt. c) Die Abstände der hellen Features innerhalb eines Dreiecks betragen $0,96 \pm 0,1$ nm und von Dreieck zu Dreieck $1,55 \pm 0,2$ nm. d) Vorschlag einer kommensurablen $16 \times 5\sqrt{3}$ -Struktur mit einer Fläche von $95,8 \pm 14,7$ Å².

Eine weitere sehr wichtige Beobachtung ist das Fehlen von Goldinseln oder Ätzgruben, wie sie häufig bei der Ausbildung von aromatischen Thiol-SAMs beobachtet werden können (vgl. Abbildung 35), obwohl es bereits zu einer vollständigen Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion gekommen ist. Somit ist

bewiesen, dass sich die überschüssigen Goldatome, die bei der Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion die äußerste Goldatomlage verlassen, bei NBPT-SAMs nicht zwangsläufig zu Inseln auf der Goldoberfläche zusammenschließen. Vergleicht man die Fläche pro emittiertem Goldatom aus der fischgrätenrekonstruierten Goldoberfläche mit der Fläche pro Goldatom auf der mit Molekülpatches besetzten Substratoberfläche, so ergibt sich bei 2 extra Goldatomen pro $(23 \times \sqrt{3})$ -Einheitszelle der Fischgrätenrekonstruktion und einem Goldatomabstand von 0,288 nm eine Fläche von 1,65 nm² pro emittiertem Goldatom und aus der Größe der Einheitszelle in Abbildung 81 b) mit 4,5 nm x 2,6 nm eine Fläche von 1,95 nm² pro Goldatom. Somit sind die Molekülpatches in der Lage den größten Teil (~85%) der emittierten Goldatome zu inkorporieren. Die restlichen Goldatome könnten durch Diffusionsprozesse zu den Stufenkanten gelangen und sich diesen anschließen. Allerdings gilt es zu berücksichtigen, dass die Stufenkanten bereits im frühen Stadium der SAM-Formierung mit NBPT-Molekülen besetzt werden und die Oberfläche vor der vollständigen Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion bereits keine molekülfreien Pfade zu den Stufenkanten mehr vorweist. Möglicherweise agglomerieren die restlichen Goldatome auch zu kleinen Inseln, die in Abbildung 78 a) zu erkennen sind. Allerdings handelt es sich dabei nicht um die für aromatische Thiole typischen Goldinseln, welche sich mit 0,24 nm um eine Goldstufe hervorheben.

Nach einer Erhöhung der Bedampfungszeit auf 15 Minuten, erreicht der NBPT-SAM eine effektive Schichtdicke von $7,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$ (0,7 ML). Leider ist es nicht gelungen im Bereich zwischen 0,33 und 0,7 Monolagen STM-Bilder von ungeheizten NBPT Proben aufzunehmen, denn wie man bereits in der Abbildung 78 a) und der Abbildung 78 b) erkennen kann, neigt die STM-Spitze in den gegenüber den Molekülpatches erhöhten Bereichen dazu, das stabile Tunnelstromsignal zu verlieren. Aus diesen in Abbildung 82 a) mit einem roten Pfeil markierten ungeordneten Bereichen entwickeln sich mit zunehmender

Molekülbedeckung ~10 nm große Domänen, die eine sehr glatte Oberfläche aufweisen. An den Randbereichen dieser sogenannten γ -Phase finden sich (s. gelber Pfeil), ähnlich wie in Abbildung 78 a), punktförmige Erhöhungen, die sich um bis zu 500 pm von den umliegenden Strukturen abheben. Die durch einen blauen Pfeil gekennzeichneten Vertiefungen zeigen lediglich Risse in der Metallschicht des Gold/Glimmer-Substrats.

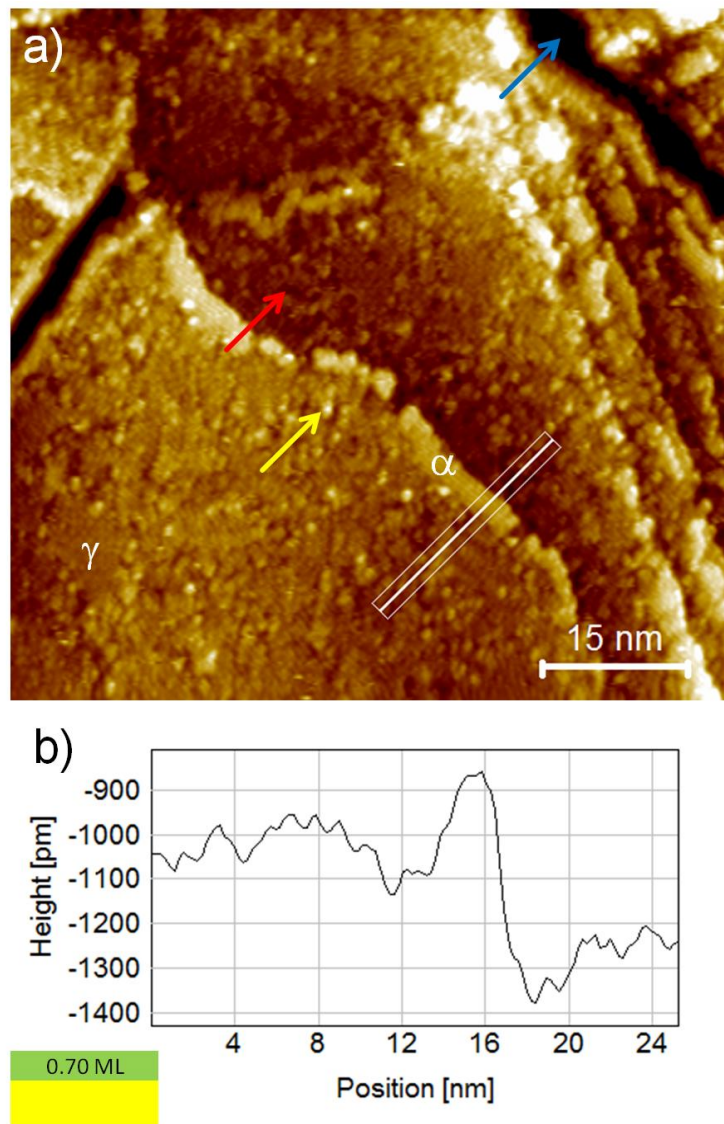


Abbildung 82: a) NBPT-SAM mit einer Bedeckung von 0,7 Monolagen. Aus den ungeordneten Bereichen (roter Pfeil) entwickeln sich 10 nm große Domänen, die die sogenannte γ -Phase, gekennzeichnet durch niedrige Korugationen und ein hohes Maß an Ordnung, ausbilden. An den Rändern der Domänen lassen sich weiterhin vereinzelt Punkte mit Korugationen von bis zu 500 pm (gelber Pfeil) beobachten. Die großen schwarzen Vertiefungen (blauer Pfeil) werden durch Risse im Metall des Gold/Glimmer-Substrats verursacht. An den Rändern der oben liegenden Terrassen an den Goldstufenkanten lassen sich erstmalig erhöhte Domänen mit einer ebenfalls homogen wirkenden Struktur, der sogenannten α -Phase, erkennen. b) Diese Bereiche heben sich grob um die Höhe einer Goldstufenkante (240 pm) von den umliegenden Bereichen auf der Oberfläche ab.

An den Rändern der Goldterrassen kommt es darüber hinaus zur Ausbildung von gleichmäßig erhöhten Bereichen, die sich um ungefähr eine Goldstufenhöhe gegenüber den ungeordneten Bereichen und der γ -Phase hervorheben (s. Linienprofil in Abbildung 82 b)). Bei dieser sogenannten α -Phase könnte es sich somit um die für viele aromatische Thiol-SAMs typischen Goldinseln handeln (vgl. Abbildung 35).

Um ein tieferes Verständnis für die Entstehungsmechanismen dieser Erhöhungen zu gewinnen, ist es unerlässlich sowohl die molekulare Packungsdichte der α -Phase und der γ -Phase zu entschlüsseln, als auch mit Hilfe der in Abbildung 63 gezeigten Entwicklung diese jeweils mit einer Molekülorientierung zu verknüpfen. Dazu ist in Abbildung 83 ein Vergleich zwischen der 0,70 ML NBPT-Probe aus Abbildung 82 nach dem Heizen bei 100°C mit einer geheizten NBPT-Probe mit einer Bedeckung von 0,5 ML dargestellt. Dabei zeigt sich, dass es von den vernachlässigbar kleinen Randbereichen an den Stufenkanten, die auch nach dem Heizen teilweise noch die erhöhte α -Phase vorweisen, im Wesentlichen zu einer Umwandlung der ungeordneten Bereiche aus Abbildung 83 a) in Domänen der γ -Phase kommt. Betrachtet man in Abbildung 63 die Entwicklung der Molekülorientierung α in diesem Bereich der NBPT-Bedeckung, so findet hier ein stetiger Anstieg zwischen dem zweiten Plateau bei $\sim 40^\circ$ und dem letzten Plateau bei $\sim 60^\circ$ statt. Dies ist eine interessante Beobachtung, weil diese Entwicklung nahelegt, dass mit der vollständigen Verdrängung der ungeordneten Bereiche die NBPT-Moleküle mit der γ -Phase ihr maximales α von $\sim 60^\circ$ bereits erreichen, obwohl die größtmögliche Molekülbedeckung, aufgrund des letzten Plateaus zwischen $\sim 0,8$ ML und 1 ML, noch nicht erreicht sein muss.

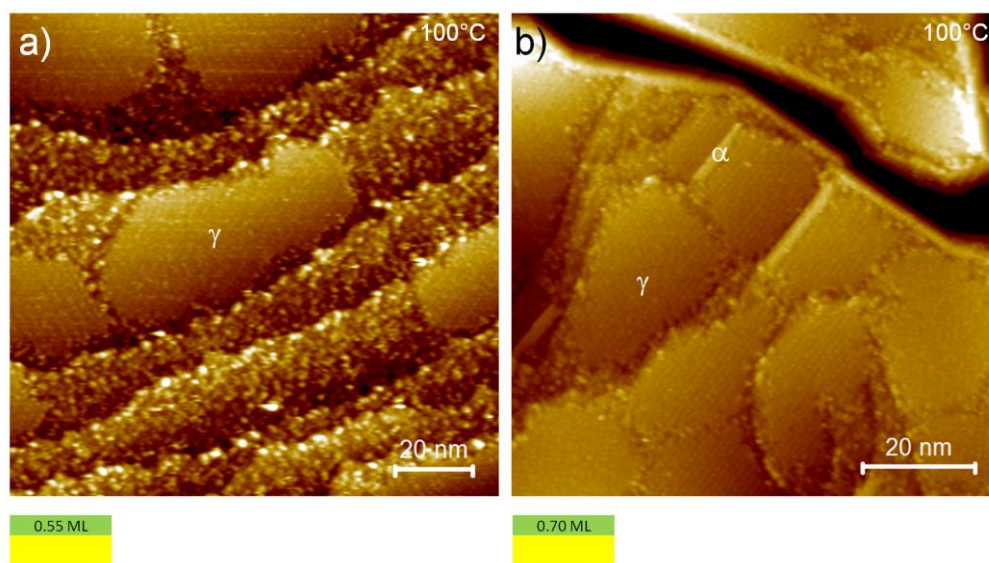


Abbildung 83: Vergleich zweier im UHV-System geheizter NBPT-SAMs mit einer Bedeckung von 0,55 Monolagen (a) und 0,70 Monolagen (b). Die bei 0,55 ML noch großflächig vorhandenen ungeordneten Bereiche sind bei 0,70 ML größtenteils verschwunden und durch die γ -Phase ersetzt worden. An den Rändern der Goldstufenkanten lassen sich bei b) die erhöhten Bereiche mit der α -Phase wiederfinden. Bei a) ist diese Phase nicht erkennbar.

Das Abbilden der γ -Phase mit molekularer Auflösung gestaltet sich insofern als herausfordernd, als dass sich molekulare Features in den STM-Abbildungen nicht zweifelsfrei zuordnen lassen. Zusätzlich zeigt das Erscheinungsbild der γ -Phase, genau wie das der Molekülpatches (vgl. Abbildung 80 a) und Abbildung 80 b)), eine deutliche Abhängigkeit vom Zustand der STM-Spitze, wie im Vergleich des Up- und Downscans in Abbildung 84 a) und Abbildung 84 b) zu erkennen ist. Der Kontakt mit der Verunreinigung am linken Bildrand hat die STM-Spitze so verändert, dass die in Abbildung 84 c) erkennbare Dimerstruktur der γ -Phase, bei der zwei molekulare Features paarweise parallel zum langen Vektor der Einheitszelle verlaufen, erkennbar wird. Vor der Spitzenmodifikation scheinen die sichtbaren Features der Diagonalen der Einheitszelle zu folgen. Aufgrund der langreichweitigen Ordnung der γ -Phase kann die Größe der molekularen Einheitszelle in Relation zur Einheitszelle des Substrats mit Hilfe des LEEDs präzise als $9 \times 3\sqrt{3}$ bestimmt werden. Abbildung 84 e) zeigt eine Aufnahme des

Fluoreszenzschirms bei einer Beschleunigungsspannung von 23,5 eV. Die Abbildung 84 f) und die Abbildung 84 g) zeigen das entsprechende Muster im reziproken bzw. im Ortsraum. Über die mittels XPS beobachtbare effektive Schichtdicke, bei der die γ -Phase auftritt, lässt sich außerdem die molekulare Packungsdichte abschätzen, so dass sich der mit dem STM abgebildeten Oberflächenmorphologie der γ -Phase ein Strukturmodell zuordnen lässt, das allen Informationen aus den komplementären Messmethoden gerecht wird. Interpretiert man die zwei Features der Dimerstruktur jeweils als einzelnes Molekül, wie im Strukturmodell in Abbildung 84 d) dargestellt, so ergibt sich bei acht Molekülen pro Einheitszelle als Fläche pro NBPT-Molekül

$$9 \cdot a \cdot 3\sqrt{3} \cdot a / 8 = 48,5 \text{ \AA}^2, \quad (1.36)$$

wobei $a = 2,88 \text{ \AA}$ der Abstand der Goldatome im (111)-Gitter ist. Somit entsteht eine molekulare Packungsdichte, die sich gegenüber der Patchstruktur in Abbildung 81 mit einer Fläche von $95,8 \text{ \AA}^2$ verdoppelt hat. Dies steht im Einklang mit der Entwicklung der per XPS bestimmten Molekülbedeckung von 0,33 Monolagen für eine von Molekülpatches dominierte NBPT-Probe auf 0,7 Monolagen für eine von der γ -Phase dominierte NBPT-Probe. Des Weiteren berücksichtigt das Strukturmodell in Abbildung 84 d) die unterschiedliche Sensitivität der STM-Spitze für verschiedene Molekülbereiche bei veränderten Spitzenbedingungen. Analog zu der Interpretation der Molekülpatches in den Abbildung 80 und Abbildung 81, bei der die stärker lokalisiert erscheinenden Features den an das Substrat gekoppelten Kopfgruppen zugeordnet werden und die gleichmäßiger verteilten Molekülstrukturen als molekulares Rückgrat identifiziert werden, wird bei der γ -Phase die in Abbildung 84 a) gezeigte Oberflächenmorphologie mit einer diagonal zur Einheitszelle verlaufenden Vorzugsrichtung der Features den molekularen Rückgraten der NBPT-Moleküle zugeschrieben. Die in Abbildung 84 b) und in Abbildung 84 c) gezeigte Oberflächenmorphologie mit den parallel zur langen Achse der Einheitszelle

ausgerichteten Dimerstrukturen wird hingegen mehr der Anordnung der molekularen Kopfgruppen zugeschrieben. Die orangenen Ellipsen sollen diese Bereiche hervorheben. Inwieweit zusätzliche Goldadatome in diesen Bereichen an der Bindung der Schwefelatome zur Gold-(111)-Oberfläche beteiligt sind, kann den STM-Bildern nicht direkt entnommen werden. Betrachtet man jedoch die heller ausgeprägten Features in Abbildung 84 b) (rot eingekreist) und vergleicht diese mit den hellen Dreiecksmustern in Abbildung 81 a), so kann vermutet werden, dass auch bei der γ -Phase keine reine (111)-Anordnung der Goldatome vorliegt. Dies wäre auch insofern zu erwarten, als dass die in der Patchstruktur bereits involvierten Goldadatome ansonsten auf einer mit Molekülen besetzten Oberfläche komplett durch Stufenkanten adsorbiert werden müssten. Wenn sich das in Abbildung 81 d) vorgeschlagene Verhältnis von einem Golddatum pro zwei NBPT-Molekülen fortsetzen soll, müssten dafür pro Einheitszelle der γ -Phase zwei zusätzliche Goldatome aus der (111)-Oberfläche zur Verfügung gestellt werden, da sich die Moleküldichte gegenüber der Molekülpatchstruktur verdoppelt hat und die Einheitszelle acht Moleküle beinhaltet. Die durch blaugrüne Kreise markierten dunklen Bereiche in Abbildung 84 b) würden, wenn man sie auf diese Weise entstandenen Goldfehlstellen zuschreibt, allerdings lediglich ein zusätzliches Goldatom pro Einheitszelle zur Verfügung stellen, was drei Golddatome pro acht NBTP-Molekülen bedeuten und auf eine komplexere Substratstruktur hindeuten würde. Wie diese Struktur genau aussehen könnte, kann auf der Grundlage der vorliegenden Daten nicht final geklärt werden. Jedoch soll darauf hingewiesen werden, dass die im in Abbildung 84 d) gegebenen Strukturmodell gezeigte unmodifizierte Gold-(111)-Oberfläche nicht vorliegen muss. Sie dient hier lediglich als Maßstaborientierung. Dass eine Modifizierung des Substrats durch eine Entnahme von einzelnen Atomen aus der obersten Substratlage und eine Inkorporation dieser Goldatome als Adatome energetisch sinnvoll sein kann, zeigen Simulationen mittels Dichtefunktionaltheorie [58].

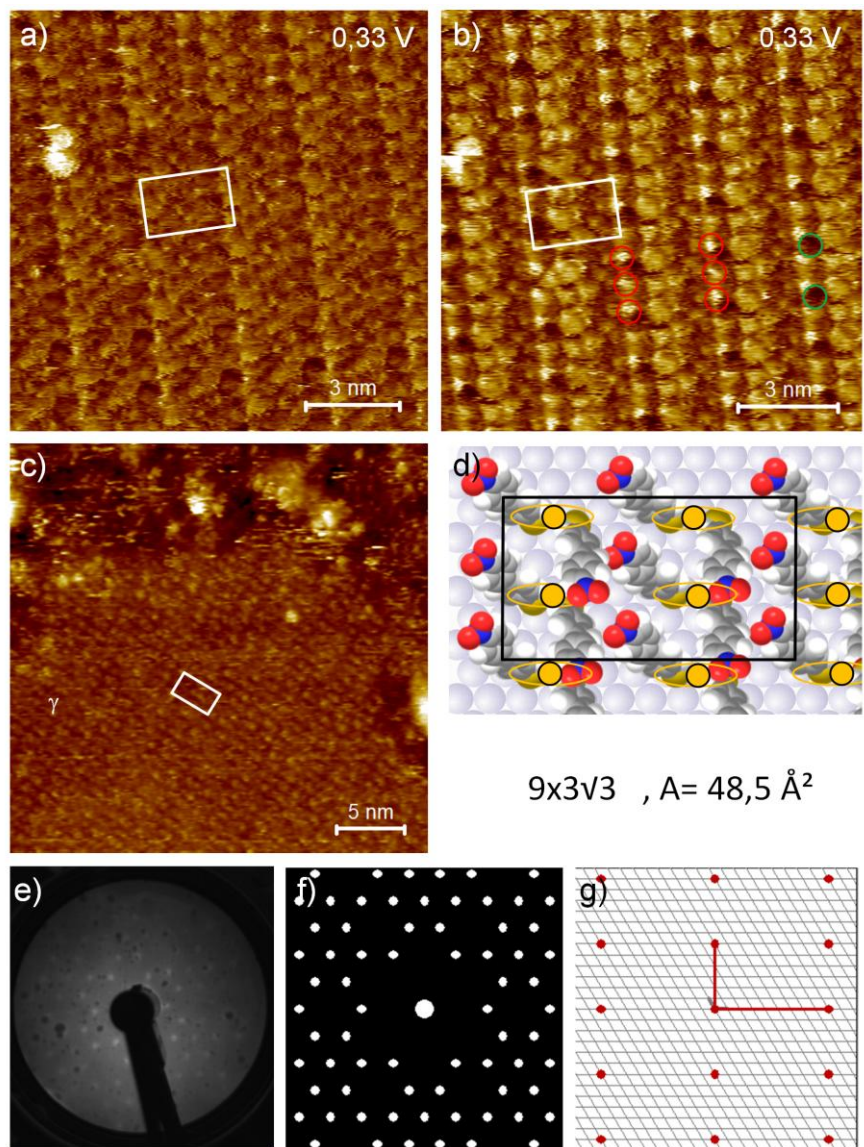


Abbildung 84: Up- (a) und Downscan (b) der molekular aufgelösten γ -Phase mit eingezeichneter Einheitszelle, wobei die STM-Spitze in a) am punktförmigen Feature oben links im Bild leicht modifiziert wird und so die in c) im Übersichtsbild erkennbare Dimerstruktur der γ -Phase mit einer rechteckigen Einheitszelle zum Vorschein kommt. Die roten Kreise in b) markieren besonders helle Features, die möglicherweise Goldatomen zuzuordnen sind, die jeweils zwei NBPT-Moleküle miteinander verbinden. Die grünen Kreise markieren mögliche Lücken in der Gold-(111)-Oberfläche, aus denen die Adatome entnommen worden sein könnten. d) Vorgeschlagenes Modell für die γ -Phase mit einer $9 \times 3\sqrt{3}$ -Einheitszelle und einer Fläche von $48,5 \text{ \AA}^2$. Die Einheitszelle lässt sich aus dem bei 23,5 eV aufgenommenen LEED-Pattern (e) bestimmen. f) zeigt den simulierten Pattern der in g) dargestellten $9 \times 3\sqrt{3}$ -Einheitszelle.

Für die Ausbildung einer vollständigen NBPT-Monolage wurde eine Bedampfungsdauer von 120 Minuten bei einer Tiegeltemperatur von 80 °C verwendet. Eine weitere Erhöhung der Bedampfungsdauer führte zu keiner mittels XPS messbaren Erhöhung der effektiven Schichtdicke der chemisorbierten NBPT-Moleküle. Abbildung 85 a) zeigt eine solche vollständig ausgebildete NBPT-Monolage mit einer gemessenen effektiven Schichtdicke von $10,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ (1,0 ML). Die Oberflächenmorphologie ist durch eine Aufteilung in helle und dunkle Domänen gekennzeichnet, wobei die hellen Bereiche sich um die Höhe einer Goldstufe gegenüber den dunklen Bereichen hervorheben, wie aus dem Linienprofil in Abbildung 85 c) zu entnehmen ist. Die Oberfläche zeigt also die Ausbildung der für aromatische SAMs typischen sogenannten Goldinseln (vgl. Abbildung 30 und Abbildung 35). Der Flächenanteil der hellen Bereiche beträgt dabei $51 \pm 10 \%$ (s. Abbildung 85 e) und Abbildung 85 f)). Die Randbereiche der Goldterrassen werden ausschließlich von den hellen Bereichen eingenommen, was nahelegt, dass es sich dabei um die in Abbildung 82 a) an den Stufenkanten bereits erkennbare α -Phase handelt. Eine Erhöhung der effektiven Schichtdicke zu einer vollständigen Monolage führt somit zu einer Verdrängung der in Abbildung 82 a) erkennbaren glatten γ -Phase durch die erhöhte α -Phase. Innerhalb der hellen Bereiche der α -Phase lässt sich ein feines Punktmuster erkennen, das in Abbildung 85 a) an einer gut ersichtlichen Stelle mit einem roten Pfeil markiert ist. In Abbildung 85 b) ist die α -Phase in der Nähe einer Stufenkante vergrößert dargestellt und ein einzelner dieser Punkte mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Aus dem Linienprofil in Abbildung 85 d) ist zu entnehmen, dass die Punkte $1,5 \pm 0,2 \text{ nm}$ breit und $150 \pm 30 \text{ pm}$ hoch sind. Die Natur dieser Punkte ist dabei nicht leicht zu entschlüsseln. Die Möglichkeit, dass es sich bei den Punkten um molekulare Features auf einer ansonsten molekülfreien Goldoberfläche handelt, kann ausgeschlossen werden, da es sich bei den gemessenen Punkten um vereinzelt liegende Moleküle handeln müsste. Dies lässt sich weder mit der per XPS gemessenen Zunahme der effektiven Schichtdicke, noch mit dem mittels NEXAFS bestimmten Anstieg in der Orientierung der Molekülachse vereinbaren.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass es sich um physisorbierte NBPT-Moleküle handelt, die auf der eigentlichen NBPT-Monolage liegen. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, dass sich im XPS keine chemische Verschiebung der Thiol-Peaks bei hohen Bedeckungen zu höheren Bindungsenergien erkennen lässt, die für ungebundene Schwefelatome jedoch zu erwarten ist.

In einer 2004 veröffentlichten Studie interpretieren *J. D. Monnell, J. M. Tour, D. L. Allara, P. S. Weiss et al.* ein ähnliches Punktmuster bei Dodecanselenolaten auf Au(111) entweder als Moiré-Pattern durch eine Gitterfehlانpassung der Molekülan die Substratgitterstruktur oder als eine durch die adsorbierten Moleküle erzwungene Rekonstruktion der Goldsubstratstruktur (s. Abbildung 86) [138]. Im Folgenden soll nun erläutert werden, warum die Interpretation der Punktmusterstrukturen als Rekonstruktion des Goldsubstrats im Fall der NBPT-Adsorption klar zu bevorzugen ist. Ein Argument für eine Goldrekonstruktion ist das vereinzelte Auftreten von punktförmigen Features, die eine Höhe von mehreren Goldstufen besitzen (s. gelber Pfeil in Abbildung 85a)). Sie treten in verschiedensten Größen auf und scheinen fließend in die kleinen Punkte der α -Phase überzugehen. Dieses Phänomen lässt sich nicht mit Hilfe der Interpretation des Punktmusters als Moiré-Pattern verstehen. Nimmt man allerdings an, dass eine Rekonstruktion des Goldsubstrates für die Entstehung der feinen Punkte innerhalb der α -Phase verantwortlich ist, so kann vermutet werden, dass es sich bei den erhöhten punktförmigen Features um eine Agglomeration von rekonstruierten Goldatomen handelt. Darüber hinaus ist es auffällig, dass das Punktmuster teilweise nur sehr unregelmäßig auftritt und in manchen Teilbereichen überhaupt nicht vorhanden ist (s. Abbildung 85 b)). Sollte es sich um einen Moiré-Pattern handeln, so würde dies darauf hindeuten, dass sich bei unrekonstruiertem (111)-Substrat die Molekülstrukturen in den Bereichen mit Punkten und ohne Punkte unterscheiden müssen.

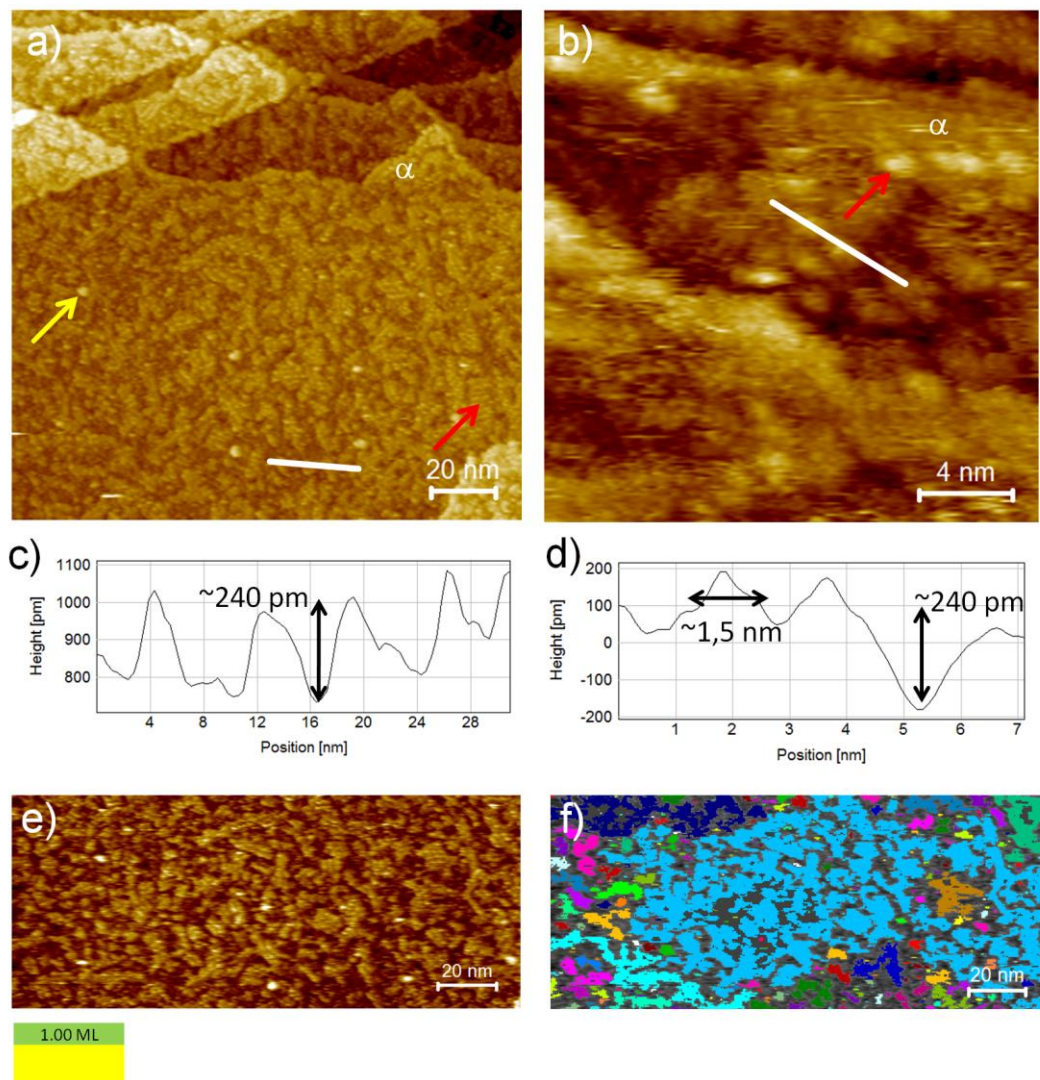


Abbildung 85: a) Übersichtsaufnahme eines voll ausgebildeten NBPT-SAMs. Die bei niedrigeren Bedeckungsgraden nur an den Rändern der Goldstufenkanten erkennbare helle α -Phase nimmt auf der Oberfläche nun einen Anteil von $51 \pm 10\%$ (bestimmt aus e), farbig dargestellt in f) ein. Diese Phase bildet auf der Oberfläche nun viele Inseln mit der Höhe einer Goldstufenkante (vgl. mit Linienprofil in c)). Der rote Pfeil in a) markiert eine Stelle, an der ein feines Punktmuster innerhalb der α -Phase gut erkennbar ist. In b) sind diese Punkte vergrößert dargestellt (ebenfalls roter Pfeil). d) Mit einer Breite von $\sim 1,5$ nm sind die Punkte deutlich zu groß für einzelne Moleküle in einer dichtgepackten Monolage.

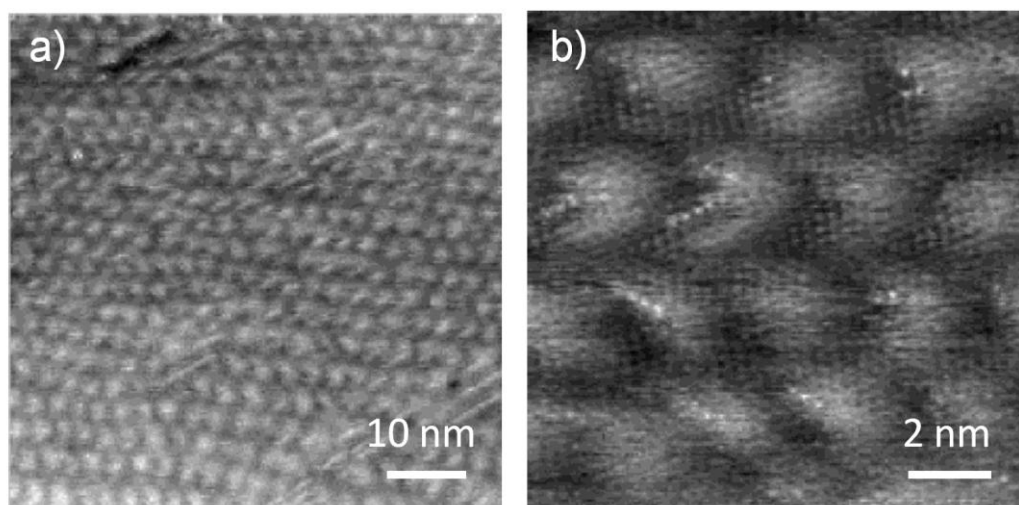


Abbildung 86: a) Übersichtsbild von Dodecanselenolaten auf Au(111). b) Hinter dem Punktmuster lässt sich das feine Muster der Dodecanselenolate erkennen. *J. D. Monnell, J. M. Tour, D. L. Allara, P. S. Weiss et al.* interpretieren das grobe Punktmuster entweder als Moiré-Pattern durch eine Gitterfehlanspassung der Molekül- an die Substratgitterstruktur oder als eine durch die adsorbierten Moleküle erzwungene Rekonstruktion der Goldsubstratstruktur [138]

Die Abbildung 87 a) und die Abbildung 87 b) zeigen die Oberfläche einer voll bedeckten NBTP-Probe bei veränderten Spitzenbedingungen, die, vergleichbar mit der Abbildung 80 a) und der Abbildung 80 b), eine deutlich bessere Sensitivität für molekulare Features gegenüber der Abbildung 85 a) und der Abbildung 85 b) aufweist, in denen das feine Punktmuster dafür viel deutlicher zu erkennen ist. Unterschiedliche Molekülordnungen innerhalb der hellen α -Phasenbereiche lassen sich jedoch nicht erkennen, was ebenfalls gegen die Entstehung des Punktmusters aus einem Moiré-Pattern spricht. Man erkennt deutlich eine annähernd hexagonale Molekülpackung in den hellen geordneten Bereichen der α -Phase. Aus den Linienprofilen 1 und 2 in der Abbildung 87 c) und der Abbildung 87 d) kann man entnehmen, dass der Molekülabstand $0,53 \pm 0,5$ nm bzw. $0,55 \pm 0,6$ nm beträgt. Somit liegen die gemessenen Werte etwas über den für eine dichteste Molekülpackung typischen $0,5$ nm einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung oberhalb der Goldatome der Au-(111)-Oberfläche, sie sind aber in Anbetracht der Messunsicherheit durchaus damit zu vereinbaren. Die

Winkelmessungen ergeben allerdings mit $107^\circ \pm 5^\circ$ eine Abweichung von den typischen 120° einer dichtesten Kugelpackung, die etwas über den Fehlerbereich hinausgeht.

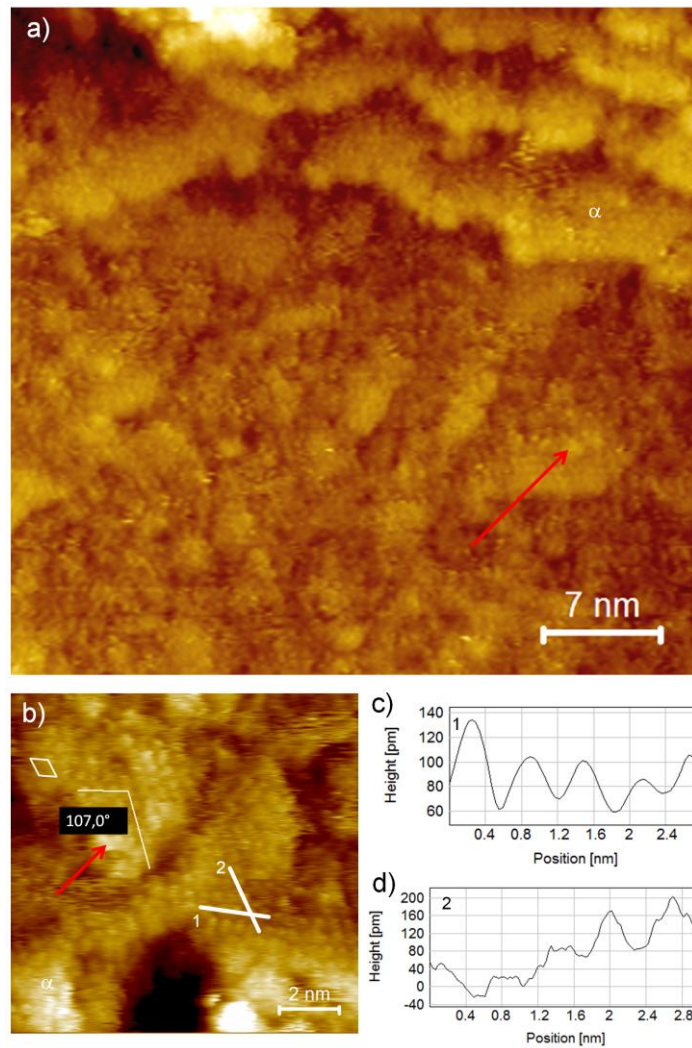


Abbildung 87: a) Übersichtsscan einer vollbedeckten NBPT-Monolage bei Spitzenbedingungen, die weniger sensitiv für das grobe Punktmuster zu sein scheint. Stattdessen kommt ein feines Molekülmuster deutlich zum Vorschein. b) Hochaufgelöste Aufnahme der Molekülstruktur der α -Phase. Die roten Pfeile markieren die schwach erkennbaren groben Punkte. Die Linienprofile in c) und d) ergeben Molekülabstände von $0,53 \pm 0,5$ nm bzw. $0,55 \pm 0,6$ nm. Zusammen mit dem gemessenen Winkel der Einheitszelle von $107^\circ \pm 5^\circ$ ergibt sich eine Einheitszelle, die von der typischen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung leicht abweicht.

Wie man in der Abbildung 88 a) und der Abbildung 88 b) erkennen kann, lässt sich die Homogenität der Oberflächenmorphologie einer voll bedeckten NBPT-Monolage durch das Heizen im UHV bei 100°C deutlich erhöhen, was allerdings auch damit einhergeht, dass sich der Anteil der hellen α -Phasenbereiche auf 33 ± 10 % reduziert (s. Abbildung 88 c) und Abbildung 88 d)). Dies geht mit der Beobachtung einher, dass sich die effektive Schichtdicke nach dem Heizen im UHV auf $8,5 \pm 0,3$ Å (0,8 ML) verringert hat. Betrachtet man die molekulare Packungsdichte der γ -Phase (in Abbildung 89 lässt sich erkennen, dass es sich in den dunklen Bereichen um diese Phase handelt), die bei $48,5$ Å² pro Molekül 56% der Packungsdichte der α -Phase beträgt², so ergibt sich für die zu erwartende Packungsdichte nach dem Heizen

$$\frac{\frac{1}{3} \cdot 1 + \frac{2}{3} \cdot 0,56}{\frac{1}{2} \cdot 1 + \frac{1}{2} \cdot 0,56} \text{ ML} = 0,86 \pm 0,18 \text{ ML} . \quad (1.37)$$

Die Abweichung von dem mit dem XPS bestimmten Wert von 0,8 ML liegt zwar gut in dem aufgrund der 10% Messunsicherheit bei der Flächenbestimmung großen Fehlerbereich, es ist jedoch auch denkbar, dass Kohlenstofffragmente, die bei dem Bedampfen der Probe mit aus dem Verdampfer kommen, teilweise mit in den Molekülfilm inkorporiert werden und durch den Heizprozess von der Oberfläche desorbieren. Anders als auf der ungeheizten Oberfläche kann man nun erkennen, dass die Domänen der α -Phase sich entlang bestimmter Vorzugsrichtungen orientieren. Die in Abbildung 88 a) erkennbaren Goldfacetten, die sich auf Gold/Glimmer-Proben entlang der $\langle 11'0 \rangle$ -Orientierungen, also der

² Die Packungsdichte wurde mit $27,4$ Å² \pm $3,6$ Å² pro Molekül aus der gemessenen Einheitszelle in Abbildung 87 b) bestimmt.

Richtungen der nächsten Goldatome, bilden, sind Goldstufen mit einer langreichweitigen Ausrichtung und können somit als Orientierungshilfen dienen. Es lässt sich gut festmachen, dass die α -Phase eine streifenförmige Überstruktur ausbildet, die sich mit einem Versatz von $\sim 13^\circ \pm 5$ entlang der senkrecht zu den $\langle 11'0 \rangle$ -Orientierungen verlaufenden $\langle 112' \rangle$ -Richtungen auf der Goldoberfläche ausrichtet. Trotz der erhöhten Ordnung der Domänen hat sich die Anzahl der Punktstrukturen innerhalb der α -Phase, die sich nun ebenfalls entlang der $\langle 112' \rangle$ -Richtungen an den Rändern der streifenförmigen Überstruktur aufreihen (s. roter Pfeil), reduziert, was wiederum darauf hindeutet, dass das Punktmuster kein Moiré-Pattern ist, da eine verbesserte langreichweitige Ordnung die einheitliche Ausbildung eines solchen Moiré-Patterns verstärken sollte. Ein sehr bemerkenswerter Aspekt in Abbildung 88 b) ist außerdem die Goldstufenkante, die entlang des eingezeichneten weißen Pfeils der $\langle 11'0 \rangle$ -Orientierungen verläuft. Es lässt sich erkennen, dass es sich dabei um eine ehemals $\langle 11'0 \rangle$ -orientierte Stufenkante handelt, die dann aber während des Heizprozesses bei der Neuausrichtung der Domänen auf der Oberfläche ebenfalls umgestaltet wurde. So lassen sich nun zahlreiche Einkerbungen entlang der $\langle 112' \rangle$ -Richtungen ausmachen, was darauf hindeutet, dass diese Orientierungen der Goldstufenkanten die energetisch günstigsten Ausrichtungen zu sein scheinen. Dies zeigt auf jeden Fall, dass die Ausbildung der α -Phase mit einer Reorganisation der Goldatome der äußersten Goldschicht verknüpft sein muss. Eine solche Umorientierung der Goldstufenkanten scheint nicht nur für NBPT typisch zu sein. So wird von *P. Cyganik, M. Zharnikov et al.* auch für methyliertere Biphenylylselenolate mit einem Alkylspacer von solch einer Umorientierung berichtet [139].

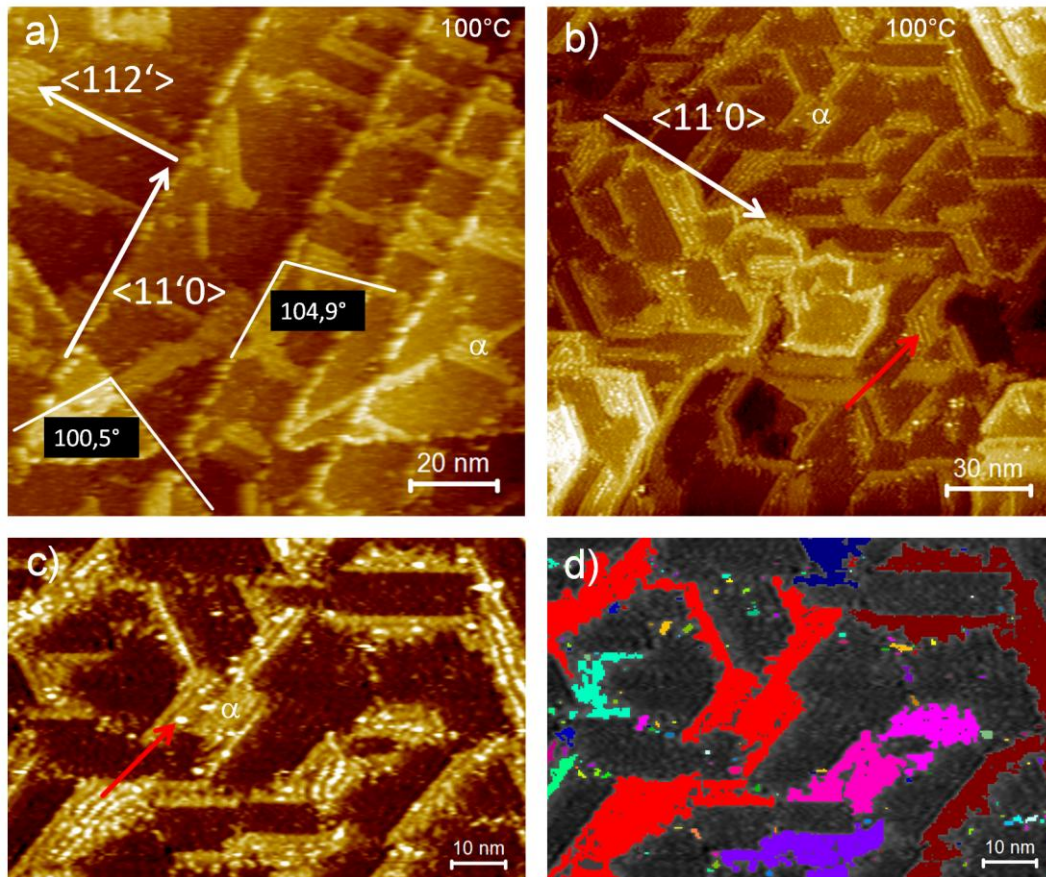


Abbildung 88: a) Übersichtsbild einer geheizten NBPT-Monolage mit ursprünglich maximalem Bedeckungsgrad. Die Facettenbildung entlang der $\langle 1-10 \rangle$ -Richtungen auf einer Gold/Glimmer-Probe erleichtert die Orientierung auf der Oberfläche. Die α -Phase orientiert sich näherungsweise entlang der $\langle 11-2 \rangle$ -Richtungen des Goldsubstrats, weicht davon jedoch um $13^\circ \pm 5^\circ$ ab. b) Entlang der Stufenkanten kann es zu molekülgeleiteten Umorientierungen bedingt durch die Vorzugsrichtung der α -Phase kommen. Die Anzahl der Punkte (roter Pfeil in b) und c)) hat sich durch das Heizen deutlich reduziert. d) Der Flächenanteil der α -Phase hat sich durch das Heizen auf $33 \pm 10 \%$ verringert.

In der Abbildung 89 a) wird ersichtlich, dass die dunklen Domänen zwischen den Bereichen der α -Phase sehr homogen ausgebildet sind. In der vergrößerten Aufnahme in Abbildung 89 b) lässt sich erkennen, dass es sich bei der molekularen Ordnung in diesen Bereichen um die an der Dimerstruktur erkennbare γ -Phase handelt (vgl. Abbildung 84 c)). Die $9 \times 3\sqrt{3}$ Einheitszelle ist ebenfalls eingezeichnet. Die Orientierung der Einheitszelle mit dem $3\sqrt{3}$ -Vektor

parallel zur $\langle 112 \rangle$ -Orientierung, die durch den LEED-Pattern aus Abbildung 84 g) vorgegeben wird, bestätigt die aus der Abbildung 88 a) und der Abbildung 88 b) geschlussfolgerte Umorientierung der Stufenkanten entlang dieser Richtung. Das Linienprofil in Abbildung 89 d) zeigt die Korrugationen nach dem Heizen über eine Stufenkante hinweg. Links beginnt das Profil im Bereich der α -Phase, erhöht sich um eine Goldstufenkantenhöhe über ein Punkt-Feature hinweg, wie er auch an der durch einen roten Pfeil markierten Stelle zu erkennen ist, fällt dann um eine Goldstufenkantenhöhe in dem kurzen Bereich mit der γ -Phase ab, steigt aus der daraufhin wieder folgenden α -Phase um eine echte Goldstufenkante an und fällt dann letztlich am Übergang von der α -Phase in die γ -Phase wieder um eine Goldstufenkantenhöhe ab. Die Tatsache, dass die Höhenveränderungen sowohl auf der NBPT-Oberfläche als auch bei vielen anderen Thiolsystemen fest mit der Goldstufenkantenhöhe von 240 pm verknüpft sind (s. Abbildung 35), unterstützt die Vermutung, dass die Ursache für den Höhenunterschied weniger in unterschiedlichen Molekülorientierungen zu suchen ist, wie von *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* vermutet (s. Abbildung 14), sondern eher mit einem Rekonstruktionsprozess verknüpft ist, der auch für die Entstehung der punktförmigen Features verantwortlich ist und somit auch die vergleichbaren Korrugationen erklären könnte. Abbildung 89 c) zeigt eine molekular aufgelöste Nahaufnahme der α -Phase, wie man an den ebenfalls vorhandenen punktförmigen Features gut erkennen kann. Aus dem Linienprofil in Abbildung 89 f) wird ersichtlich, dass bei einem gemittelten Molekülabstand von $0,53 \pm 0,5$ nm und einem Winkel von $70,7 \pm 5^\circ$ auch nach dem Heizen der Probe und der damit einhergehenden Verbesserung der molekularen Ordnung das Molekülmuster aus Abbildung 87 erhalten bleibt. Somit muss angenommen werden, dass es sich bei der dichtesten NBPT-Packung auch nach dem Heizen nicht um eine perfekte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung handelt.

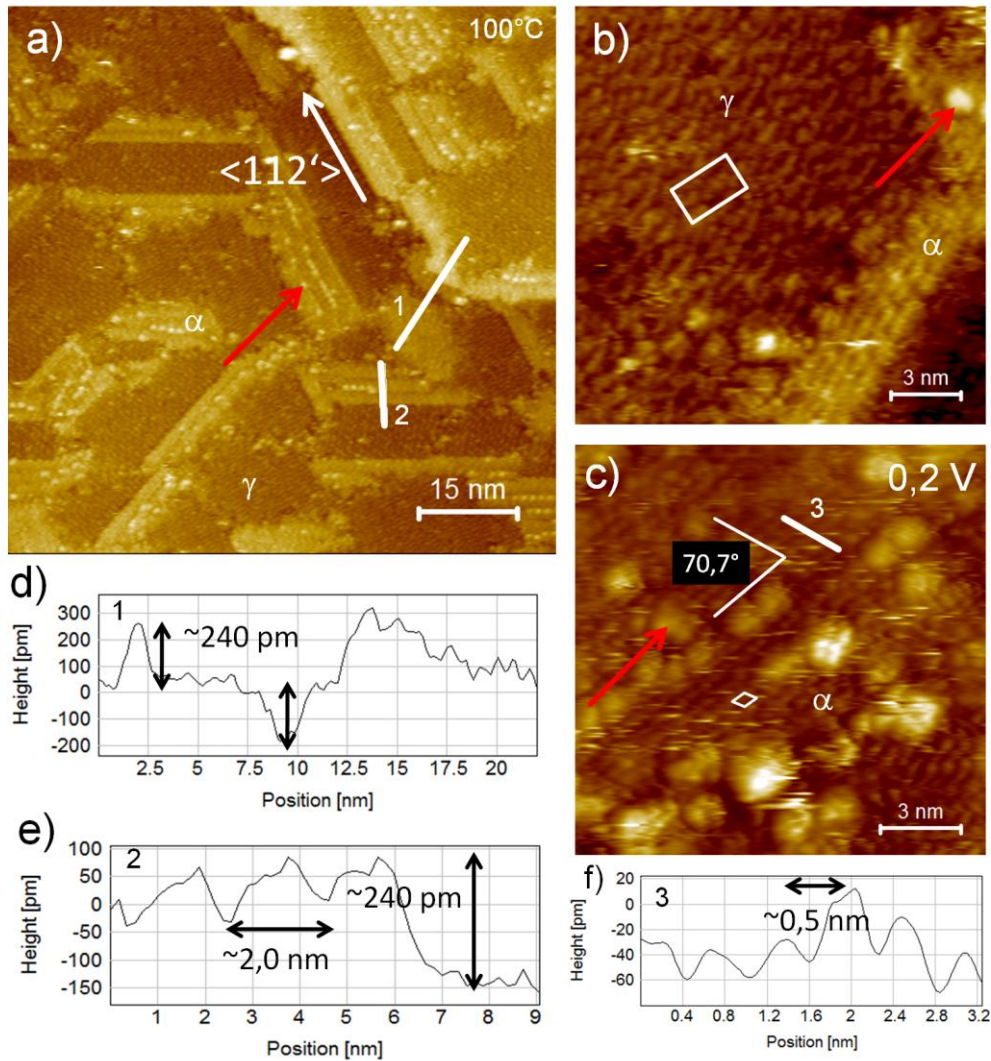


Abbildung 89: a) Detailaufnahme einer geheizten NBPT-Monolage mit ursprünglich maximalem Bedeckungsgrad. Die α -Phase hat den Verlauf der Stufenkante entlang der $\langle 112 \rangle$ -Orientierung ausgerichtet. Innerhalb der α -Phase lässt sich neben den reihenförmig angeordneten Punkten (rote Pfeile) eine linienförmige Überstruktur mit einer Periodizität von $2,0 \pm 0,2$ nm (e) erkennen. Die beiden Linienprofile in d) und e) zeigen die Erhöhung der α -Phase um die Höhe einer Goldstufenkante. b) Die dunklen Bereiche zwischen der α -Phase lassen nach dem Heizen die Dimerstruktur der γ -Phase erkennen. c) Die α -Phase zeigt auch nach dem Heizen eine Molekülanordnung, die nicht exakt mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung korrespondiert. Der gemittelte Molekülabstand beträgt $0,53 \pm 0,5$ nm bei einem Winkel der Einheitszelle von $70,7 \pm 5^\circ$ bzw. $109,3 \pm 5^\circ$.

In Widerspruch zu einer einfachen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung steht ebenfalls die Ausbildung der streifenförmigen Überstruktur innerhalb der α -Phase, die in Abbildung 89 a) in mehreren Bereichen gut zu erkennen ist. Dem Linienprofil in Abbildung 89 e) kann man entnehmen, dass eine Periodizität von $2,0\pm 0,2$ nm vorliegt. Damit entspricht die Linienbreite der Periodizität des Linienmusters aus Abbildung 80 a), dem eine liegende Molekülstruktur zugrunde liegt. Die deutlich erhöhten Korrugationen im Bereich von 100 ± 20 pm gegenüber den 50 ± 15 pm der liegenden Anordnung sowie das insgesamt erhöhte Höhenniveau um eine Goldstufenkante macht die Streifenstrukturen jedoch auch ohne molekulare Auflösung unterscheidbar. Betrachtet man die STM-Daten aus Abbildung 89 a) isoliert, so wäre eine Interpretation naheliegend, in der die streifenförmige Überstruktur durch eine Molekülanordnung zustande kommt, wie sie von *J. Noh* und *M. Hara* für Hexanthiole in Abbildung 16 gezeigt ist. Dort wird die Ausbildung der streifenförmigen Überstruktur mit einer unvollständigen Aufrichtung der Moleküle aus einer liegenden Anordnung in eine aufrechte Orientierung innerhalb der dichtesten Molekülpackung verstanden. Betrachtet man die in dieser Arbeit präsentierten Daten jedoch in ihrer Gesamtheit, so gibt es neben der weiter oben geführten Diskussion über den Mechanismus der Entstehung des feinen Punktmusters innerhalb der α -Phase noch weitere Argumente, die gegen diese Interpretation sprechen. Ein Argument ist, dass die streifenförmige Überstruktur innerhalb der α -Phase direkt nach der Gasphasenabscheidung nicht zu beobachten ist (s. Abbildung 85 und Abbildung 87), sondern erst nach dem mit dem Heizen verbundenen Umstrukturierungsprozess der Molekülanordnung auf der Oberfläche ausgebildet wird. Dies legt nahe, dass es sich bei der Ausbildung der Vertiefungen innerhalb des Streifenmusters nicht um Defektstrukturen, also um Überreste eines nicht vollständig durchgeführten Aufrichtungsprozesses, handelt, wie sie nach *J. Noh* und *M. Hara* zu verstehen wären, sondern als energetisch bevorzugte Konformation des Molekül-Substrat-Systems. Ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Molekülorientierung an der Entstehung des Höhenkontrasts der α -Phase

gegenüber den umliegenden Bereichen nicht maßgeblich beteiligt ist, findet sich in den Ergebnissen der NEXAFS-Messungen in Abbildung 63. Wie in Kapitel 4.1.1 bereits diskutiert wurde, findet die finale Zunahme der effektiven Schichtdicke im Bereich von $\sim 0,80$ ML bis zur maximal erreichbaren Schichtdicke ohne eine weitere Veränderung des maximalen Winkels zwischen Molekülachse und Oberfläche von $\alpha=61\pm 2^\circ$ statt, wie man an der Ausbildung des dritten Plateaus in Abbildung 63 gut erkennen kann. Dieses erstaunliche Ergebnis wird zusätzlich durch die Tatsache unterstützt, dass die Bestimmung der Molekülorientierung einer Probe maximaler Schichtdicke nach dem Heizen im UHV mittels NEXAFS mit $\alpha=60\pm 2^\circ$ bei einer effektiven Schichtdicke von $8,2\pm 0,3 \text{ \AA}$ (0,8 ML) im Rahmen der Messgenauigkeit so gut wie unverändert verbleibt. Das bedeutet also, dass die strukturelle Umwandlung, die nach dem Heizen im UHV auf der NBPT-Oberfläche sichtbar ist (vgl. Abbildung 85 a) und Abbildung 89 a)) und eine Reduzierung der Moleküldichte von 1,0 ML auf 0,8 ML mit sich bringt, ohne eine messbare Veränderung der Molekülorientierung von statten geht. In Anbetracht der um eine Goldstufenkante erhöhten Korruptionen der α -Phase gegenüber der γ -Phase, wie sie in den Linienprofilen in der Abbildung 89 d) und der Abbildung 89 e) zu finden sind, ist dieses Ergebnis um so verblüffender, da es der gängigen Interpretation eines einfachen Aufrichtens der Moleküle bei der Entstehung der dichtesten Molekülpackung auf der Oberfläche nach *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* (s. Abbildung 14) und *J. Noh* und *M. Hara* (s. Abbildung 16) widerspricht. In der im Einleitungsteil vorgestellten STM-Studie von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* über den Wachstumsprozess von methylterminiertem Biphenylthiol auf Au(111) wird bereits eine Verknüpfung der dichtgepackten $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ - bzw. $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Anordnungen mit den in z.B. Abbildung 30 auftretenden Goldinseln hergestellt. So positionieren die Autoren bei den dichtesten Packungen im Wachstumsschema in Abbildung 33 die Moleküle auf kleinen Gold-(111)-Terrassen und vermuten somit eine Beteiligung der Substratstrukturen unter der Monolage an der Ausbildung der Goldinseln. Eine Erklärung für einen dahinterstehenden

Mechanismus wird allerdings nicht gegeben. Greift man die Entstehungstheorie nach *G. Yang* und *G. Y. Liu* auf, bei der die Goldinseln als Nebenprodukte der Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion der sauberen Gold-(111)-Oberfläche während der Formierung des SAMs entstehen (s. Abbildung 36), so ist diese Theorie durchaus in der Lage das von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* dargestellte Szenario zu erklären. Die in dieser Studie präsentierten Ergebnisse zeigen jedoch klar, dass die Goldstufenkorugationen, die mit der dichtesten Molekülpackung, also der α -Phase, verknüpft sind, sich auch erst zusammen mit der Entstehung der α -Phase ausbilden. Es ist also ganz eindeutig nicht so, dass die Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion durch die Ausbildung einer Monolage eine Entstehung von Goldinseln mit einer (111)-Struktur hervorrufen würden, wie man in den Abbildung 79 und Abbildung 83 a) erkennen kann. Dort werden Oberflächenmorphologien bei mittleren Bedeckungen gezeigt, bei denen die Fischgrätenrekonstruktion bereits aufgehoben wurde, ohne dass sich dabei die typischen Goldinseln gebildet hätten. Das heißt, dass die erhöhten Korugationen nicht als defektartige Strukturen zu verstehen sind, die durch verbesserte Präparationsbedingungen oder das Heizen bei erhöhten Temperaturen zu verdrängen wären, sondern gerade unter solchen Bedingungen besonders deutlich ausgebildet werden, wie man beispielsweise an dem hohen Grad der Ordnung und Symmetrie in Abbildung 88 b) erkennen kann. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint die Ausbildung von Goldinseln mit einer (111)-Struktur zweifelhaft. Abgesehen von einer Vergrößerung des Anteils von Goldstufenkanten auf der Oberfläche, brächte dies nämlich keinen energetisch verwertbaren Vorteil mit sich. Gegen einen energetischen Vorteil durch das bloße vorhanden sein von zusätzlichen Stufenkanten spricht jedoch die strikte Aufteilung der unterschiedlichen Phasen auf die erhöhten und nicht erhöhten Bereiche. Viel plausibler erscheint daher eine Interpretation der Entstehung der erhöhten Korugationen als durch den dichtgepackten Molekülfilm induzierten Rekonstruktionsprozess des Goldsubstrats, wie er auch von *D.C. Sheppard, D. P. Woodruff et al.* (s. Abbildung 9) basierend auf experimentellen Ergebnissen oder

von *L. M. Molina* und *B. Hammer* (s. Abbildung 11) basierend auf theoretischen Berechnungen für Alkanthiole gefordert wird. Der entscheidende Unterschied gegenüber den Überlegungen von *G. Yang* und *G. Y. Liu* sowie *W. Azzam*, *M. Buck*, *C. Wöll et al.* besteht darin, dass die sogenannten Goldinseln eben keine einfachen Goldterrassen mit (111)-Anordnung unterhalb des Molekülfilms sind, sondern dass es sich um eine veränderte Konformation der Goldatome in der äußersten Substratschicht handelt. So eine veränderte Konformation muss zwingend eine weniger dichte Anordnung der Goldatome sein, da die Ausbildung der α -Phase nicht mit einer Entstehung von Vertiefungen, wie die sogenannten Ätzgruben, in anderen Oberflächenbereichen verbunden ist, die ansonsten als Goldatomquelle für die Entstehung von dichtgepackten Goldterrassen dienen könnten. Die einfachste Möglichkeit eine solche weniger dichte Substratstruktur zu erzeugen, ist die Entfernung jedes dritten Goldatoms aus der äußersten Substratschicht, wodurch eine Honigwabenstruktur auf der Goldoberfläche sichtbar wird bzw. die Entfernung von zwei Dritteln aller Goldatome, wodurch eine invertierte Honigwabenstruktur entstehen kann. Diese beiden in Abbildung 11 gezeigten Strukturen sind mit der typischen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur kommensurabel und könnten somit, unter der Annahme, dass es sich bei der Molekülstruktur innerhalb der α -Phase tatsächlich um eine einfache $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Anordnung handelt, mögliche Kandidaten für die Modellierung der äußersten Goldatomlage sein. Es gibt allerdings neben den leichten Abweichungen der Messwerte Argumente, die gegen eine solch einfache Komensurabilität des Molekül-Substrat-Interfaces sprechen. Bereits 1996 berichteten *G. E. Poirier*, *E. D. Pylant* und *J. M. White* von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -ähnlichen Molekülanordnung bei Mercaptohexanolen auf Au(111) [140]. Die in Abbildung 90 a) dargestellte Übersichtsaufnahme zeigt dabei unterschiedliche mögliche Orientierungen der in Abbildung 90 b) gezeigten Einheitszelle, die durch die dunkel dargestellten Kreise definiert wird und durch eine Verzerrung der in hellen Kreisen gezeichneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur erzeugt werden kann. Eine ähnliche Abweichung findet sich auch in dem von *J. F. Kang*, *A. Ulman*, *G. Y. Liu et al.* vorgeschlagenen Strukturmodell für chlorterminierte

Biphenylthiole auf Au(111), welches in Abbildung 25 dargestellt ist. Von einer inkommensurablen Überstruktur, die mittels GIXD mit $4,9 \text{ \AA} \times 5,2 \text{ \AA}$ bei einem Winkel von 120° für die in Abbildung 86 gezeigte Molekülstruktur von Dodecanselenolaten auf Au(111) bestimmt wurde, berichten *J. D. Monnell, J. M. Tour, D. L. Allara, P. S. Weiss et al.*. Da es sich bei all diesen von einer einfachen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur abweichenden Strukturen um Molekülphasen handelt, die sich in erhöhten Bereichen auf der Oberfläche ausbilden und sich, abgesehen von den Mercaptohexanolen, sogar durch eine Überstruktur auszeichnen, die dem feinen Punktmuster des NBPT-SAMs z.B. in der Abbildung 85 a) und der Abbildung 89 c) sehr ähnlich ist, liegt die Vermutung nahe, dass die zwischen $0,53 \text{ nm}$ und $0,55 \text{ nm}$ sowie $70,7^\circ$ und $73,0^\circ$ schwankenden Messwerte weniger auf einer Abweichung auf Grund der vorliegenden Messunsicherheit von den für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur zu erwartenden $0,49 \text{ nm}$ sowie 60° beruhen, sondern dass es sich eher um eine leicht modifizierte Molekülstruktur handelt, die keine einfache Kommensurabilität zum Gold-(111)-Substrat besitzt. Diese nicht vorhandene einfache Kommensurabilität würde dann auch eine Erklärung für die Ausbildung der streifenförmigen Überstruktur der α -Phase beim Heizen der NBPT-Proben liefern, die durch einen Versatz der Molekülstruktur entlang der Vertiefungen dieser Streifenstruktur für eine komplexere Anpassung an die Gitterstruktur des (111)-Substrats sorgen könnte.

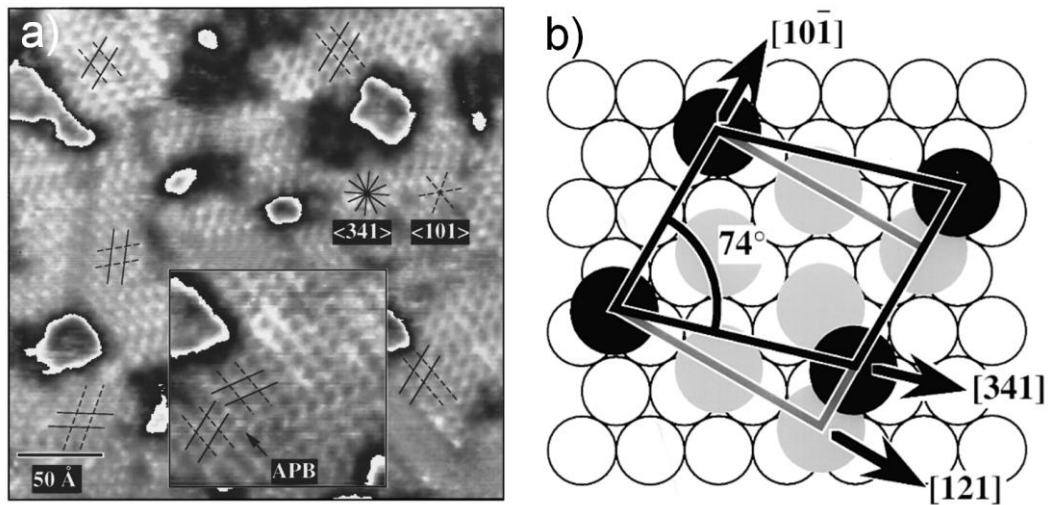


Abbildung 90: a) $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -ähnliche Molekülanordnung bei Mercaptohexanolen auf Au(111). Fünf der sechs auftretenden Orientierungen der Einheitszelle konnten von *G. E. Poirier*, *E. D. Pylant* und *J. M. White* beobachtet werden. b) Die schwarzen Kreise stellen die Molekülpositionen der vorgeschlagenen Einheitszelle dar. Die grauen Kreise die Positionen der Moleküle bei einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung [140].

Dass es sich bei dem Rekonstruktionsprozess der Substratstruktur bei der Ausbildung der Goldinseln um einen hochkomplexen Prozess handelt, der im Detail noch weitgehend unverstanden ist, zeigen bereits STM-Untersuchungen von der Adsorption von atomarem Schwefel auf Au(111) von *M. M. Biener*, *J. Biener* und *C. F. Friend*. Hier zeigt sich bei zunehmender Anzahl der Schwefelatome auf der Oberfläche die Ausbildung einer schwammähnlichen amorphen Gold-Schwefel-Struktur, die den unruhigen Korrugationen in Abbildung 85 a) durchaus nicht ganz unähnlich ist [141]. Versuche von einer dichtgepackten NBPT-Monolage ein LEED-Signal zu messen sind bislang gescheitert. Dabei war es nicht nur unmöglich ein Signal von der Molekülstruktur zu bekommen, sondern auch das Fehlen der Goldspots im Beugungsbild war zu beobachten. Dies kann als ein Hinweis auf ein gewisses Maß an Unordnung, nicht nur im Molekülfilm auf der Oberfläche, sondern auch in der Substratstruktur am Gold-Schwefel-Interface, gewertet werden.

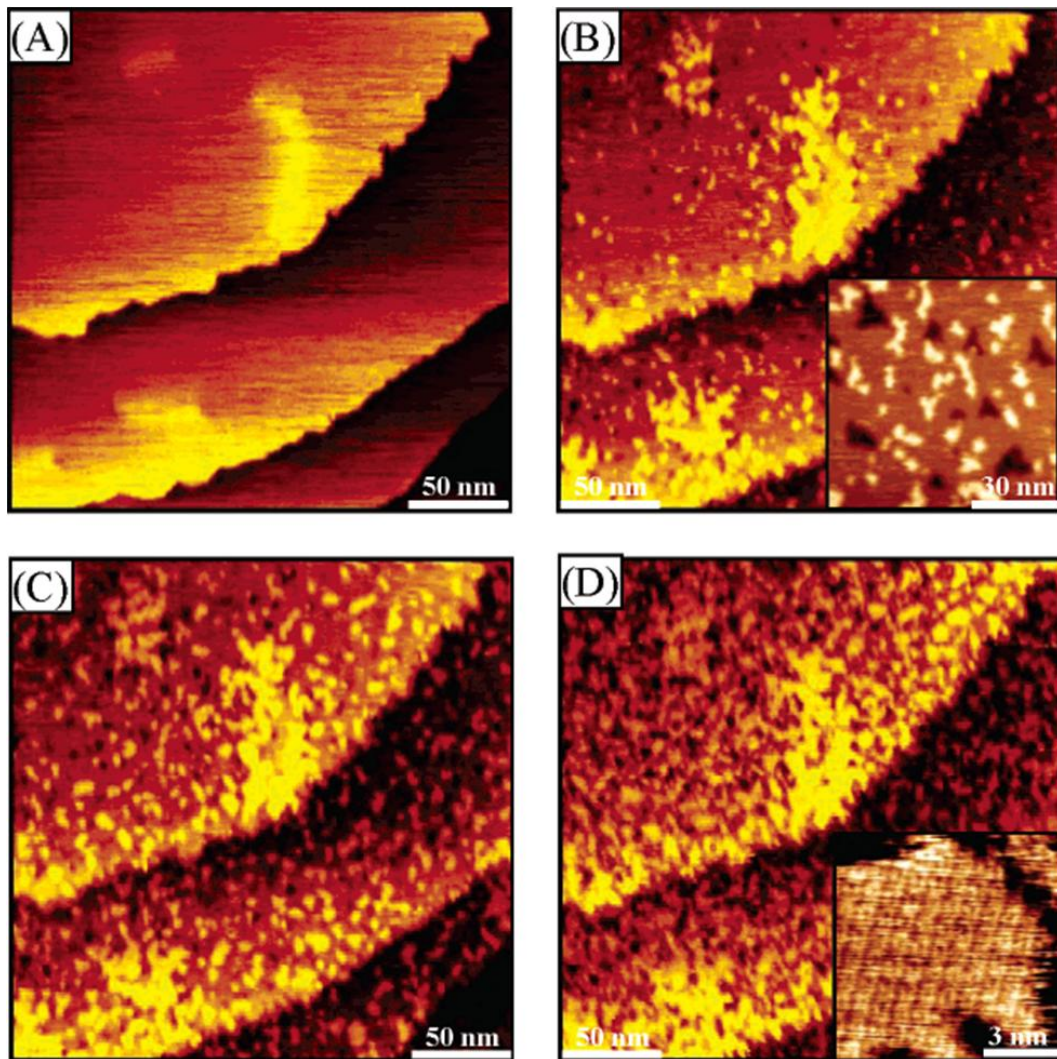


Abbildung 91: Ausbildung einer schwammähnlichen amorphen Gold-Schwefel-Struktur durch die Adsorption von atomarem Schwefel auf Au(111) [141].

Besonders interessant ist hier das Verhalten der Oberfläche im Anschluss an einen Heizprozess bei $\sim 180^\circ\text{C}$, wodurch sich die amorphe Oberfläche neu ordnet. Dies lässt sich mittels LEED überprüfen, wie man in Abbildung 92 a) erkennen kann. Die in Abbildung 92 b) gezeigte STM-Aufnahme gibt Aufschluss darüber, wie groß die Menge der in die Schwefel-Goldstrukturen inkorporierten Goldatome ist und wird von den Autoren mit 0,5 ML angegeben. Dieses Ergebnis ist somit sozusagen die Umkehrung des in Abbildung 10 gezeigten Experiments von *N. A. Kautz* und *S. A. Kandel* die gezeigt haben, dass bei der Desorption von SAM-

Molekülen von der Gold-(111)-Oberfläche inkorporierte Goldatome freigesetzt werden und so für die Ausbildung von tatsächlichen Goldinseln sorgen.

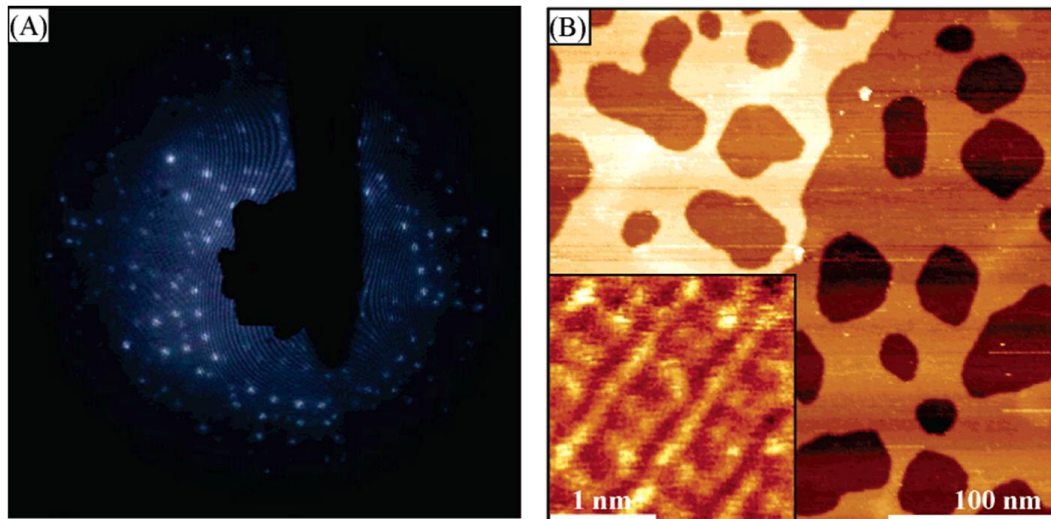


Abbildung 92: a) Durch einen Heizprozess bei $\sim 180^\circ\text{C}$ ordnet sich die amorphe Gold-Schwefel-Oberfläche neu, was sich mittels LEED überprüfen lässt. b) Die STM-Aufnahme gibt Aufschluss darüber, wie groß die Menge der in die Schwefel-Goldstrukturen inkorporierten Goldatome ist und wird von *M. M. Biener, J. Biener und C. F. Friend* mit 0,5 ML angegeben [141].

Einen Hinweis darauf, dass möglicherweise nicht nur die äußerste Lage des Goldsubstrats an einer Rekonstruktion beteiligt sein könnte, geben STM-in-situ-Messungen von *Q. Jin, N. J. Tao et al.* an Hydroxythiophenolen [76]. Dort ist zu erkennen, wie sich im in Abbildung 93 a) eingekreisten Bereich das Höhenniveau über eine Scandauer von drei Minuten steigert und dabei die Molekülstrukturen erhalten bleiben. Die Ursache für die erhöhten Korrugationen muss also in einer Veränderung des Substrats unterhalb des Molekülfilms liegen. Da diese Modifikation des Substrats unter Erhaltung der Molekülstruktur geschieht, stellt sich die Frage, ob nicht auch tiefere Goldlagen an dem Prozess beteiligt sein könnten, was einen Erhalt der Bindungsverhältnisse direkt am Schwefel-Gold-Interface ermöglichen würde.

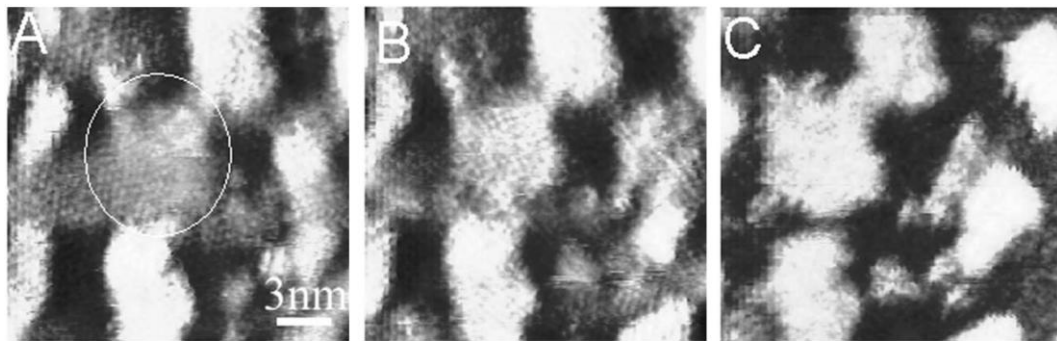


Abbildung 93: Vergrößerung des Höhenniveaus unterhalb einer dichtgepackten Monolage aus Hydroxythiophenolen über einen Zeitraum von drei Minuten. Die Molekülstrukturen bleiben unverändert, daher könnte eine Veränderung der unter der Monolage liegenden Substratstruktur für die Anhebung des Höhenniveaus verantwortlich sein [76].

Die Existenz der punktförmigen Überstruktur innerhalb der α -Phase ist auf der anderen Seite ein Indiz dafür, dass bei dem Rekonstruktionsprozess des Goldsubstrats auch Goldatome aus der rekonstruierten Substratstruktur emporgehoben werden und dort sozusagen für eine Erweiterung der Oberflächenstrukturen in die dritte Dimension sorgen. Es ist leider nicht gelungen die molekulare Struktur innerhalb der punktförmigen Features aufzulösen, wie man in Abbildung 89 c) erkennen kann. Die Vermutung, dass ein derartiger Mechanismus hinter der punktförmigen Überstruktur der α -Phase steht, wird durch die Annahme einer generellen Rekonstruktion des Goldsubstrats in den Bereichen, in denen auch die punktförmigen Features auftreten, zumindest gestützt. Abbildung 94 zeigt ein schematisches Modell der γ - und der α -Phase im direkten Vergleich. In Übereinstimmung mit den NEXAFS-Messungen nehmen die Molekülachsen in beiden gezeigten Phasen die gleiche Orientierung zur Oberfläche ein. Die unterschiedlichen Höhenniveaus beruhen demnach nicht auf verschiedenen Molekülausrichtungen, sondern auf einer, durch die hohe Moleküldichte im Bereich der α -Phase, induzierten Rekonstruktion der Gold-(111)-Oberfläche. Die weißen Kästchen in diesem rekonstruierten Bereich des Substrats sollen die geringere Dichte der Goldatome in diesen Bereichen andeuten. Die zusätzlichen Korrugationen innerhalb der α -Phase beruhen auf

weiteren Erhöhungen der rekonstruierten Goldoberfläche, die den punktförmigen Features zuzuordnen sind. Die unregelmäßigen Positionen der Schwefelatome über dem Muster des rekonstruierten Goldsubstrats sollen auf eine mögliche Inkommensurabilität der α -Phase hinweisen.

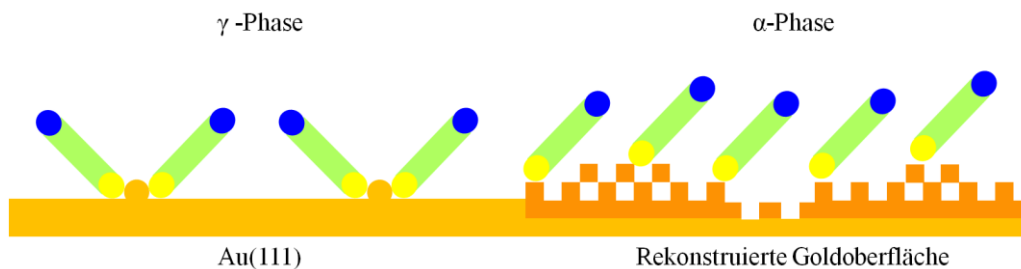


Abbildung 94: Schematische Darstellung der γ - und der α -Phase im direkten Vergleich. In Übereinstimmung mit den NEXAFS-Messungen nehmen die Molekülachsen in beiden gezeigten Phasen die gleiche Orientierung zur Oberfläche ein. Die unterschiedlichen Höhenniveaus beruhen demnach nicht auf verschiedenen Molekülausrichtungen, sondern auf einer, durch die hohe Moleküldichte im Bereich der α -Phase, induzierten Rekonstruktion der Gold-(111)-Oberfläche.

4.2 Aus der Lösung präparierte NBPT-SAMs auf Au(111)

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, bietet die Präparation eines NBPT-SAMs aus der Gasphase unter UHV-Bedingungen eine hohe Kontrolle über die Menge der chemisorbierten Moleküle und somit letztlich auch über die auf der Goldoberfläche vorherrschende Moleküldichte. Kombiniert mit dem zusätzlichen Schutz vor unerwünschten Kontaminationen ist diese Präparationsmethode somit ideal geeignet, um ein Grundlagenverständnis von der Genese einer selbstorganisierenden Monolage zu erlangen. Im Sinne einer anwendungsorientierten Verwendung von NBPT-SAMs bietet die Präparation der Monolagen aus der Lösung natürlich den Vorteil einer technisch deutlich weniger aufwendigen und kostengünstigeren Herstellung von solchen SAM-Systemen. Somit stellt sich natürlich die Frage, inwieweit sich die gewonnen Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel über den Entstehungsprozess eines gasphasenabgeschiedenen NBPT-SAMs auf Au(111) auf die Produktion solcher

Monolagen aus der Lösung übertragen lassen. Die für die NBPT-Moleküle energetisch völlig unterschiedlichen Systeme des Substrat-Vakuum-Interfaces und des Substrat-Lösungsmittel-Interfaces lassen zunächst einmal nicht zwingend eine vergleichbare Molekülstruktur nach der SAM-Präparation für beide Produktionsmethoden erwarten.

Abbildung 95 a) zeigt hierzu die Oberflächenmorphologie eines aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs auf einer Gold-(111)-Oberfläche mit einer per XPS ermittelten effektiven Schichtdicke von $11,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Um die Probe für die Untersuchung mit dem STM aufzureinigen, wurde eine fünfminütige Säuberung des präparierten SAMs im Ultraschallbad im reinen Lösungsmittel durchgeführt. Es fällt sofort auf, dass es, vergleichbar mit der aus der Gasphase vorbereiteten dichtgepackten NBPT-Probe aus Abbildung 85 a), zum Auftreten von hellen und dunklen Domänen auf der Oberfläche kommt, die sich in ihrer Höhe ungefähr um eine Goldstufenkantenhöhe unterscheiden (s. Linienprofil in Abbildung 95 c)). Ebenso lässt sich innerhalb der hellen Domänen eine punktförmige Überstruktur erkennen, was nahelegt, dass es sich bei diesen Domänen wieder um die α -Phase handelt, die sich auch bei der Gasphasenabscheidung ausbildet. In den dunklen Bereichen der Oberfläche lässt sich deutlich ein Linienmuster ausmachen, das für dichtgepackte NBPT-Monolagen, die aus der Gasphase hergestellt wurden, nicht zu beobachten ist. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Domänen der α -Phase durch Bereiche mit der γ -Phase separiert werden, wie es sich bei geheizten gasphasenpräparierten Proben erkennen lässt. Vergleicht man die maximal erreichbaren effektiven Schichtdicken der beiden Präparationsmethoden, so fällt auf, dass die aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs um ca. ein Angström erhöht erscheinen. Dies lässt vermuten, dass die Moleküle innerhalb der gestreiften dunklen Bereiche dichter gepackt sind als die Moleküle innerhalb der dunklen Bereiche von gasphasenpräparierten NBPT-Proben. Daher sollen die Bereiche mit der streifenförmigen Überstruktur im Folgenden auch als β -Phase bezeichnet werden. Betrachtet man die Orientierungen der Punktmuster der α -

Phase und die Orientierungen der Streifenmuster der β -Phase, so fällt auf, dass die Winkel zwischen den Strukturen nicht den 60° oder Vielfachen davon entsprechen, die durch die Substratsymmetrie vorgegeben werden (vgl. Abbildung 95 b)). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Verlaufsrichtungen nicht mit den Symmetrieachsen des Substrats übereinstimmen und es somit zu einer Aufspaltung in sechs äquivalente Orientierungen der Strukturen auf der Oberfläche kommt. In Abbildung 95 b) wird ein Modell für die auftretenden Verlaufsrichtungen des Punktmusters und des Streifenmusters dargestellt. Dabei weichen die Orientierungen des braun dargestellten Linienmusters um $8^\circ \pm 5^\circ$ und die Orientierungen des orange dargestellten Punktmusters um $15^\circ \pm 5^\circ$ von den $\langle 112 \rangle$ -Orientierungen des Goldsubstrats ab und sind somit ebenfalls mit den in Abbildung 88 a) bestimmten Orientierungen des Punktmusters vereinbar.

Abbildung 96 a) zeigt eine Nahaufnahme der α -Phase. Eine molekulare Struktur der NBPT-Moleküle lässt sich zwischen den punktförmigen Features bestenfalls erahnen. Mit Hilfe einer Tiefpassfilterung im Fourierraum lässt sich das Molekülmuster aus den restlichen Bildsignalen hervorheben, wie in Abbildung 96 b) zu sehen ist. Auch wenn die Struktur sehr ungeordnet erscheint, lassen sich die Abstände der molekularen Features mit einem Linienprofil vermessen (s. Abbildung 96 c)). Genau wie bei den aus der Gasphase präparierten NBPT-SAMs befinden sich die Moleküle im Mittel mit $0,58 \pm 0,6$ nm etwas weiter voneinander entfernt als die $0,50$ nm einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur. Die Messungen unterstreichen aber deutlich, dass es sowohl für lösungspräparierte als auch für gasphasenpräparierte SAMs zur Ausbildung der α -Phase als am dichtesten gepackte Molekülstruktur auf der Gold-(111)-Oberfläche kommt. Dieses Ergebnis ist insofern auch wichtig, als dass es zeigt, dass die Ursache für die punktförmigen Features nicht auf mögliche Verunreinigung während des Präparationsprozesses, wie z.B. Lösungsmittelrückstände, zurückzuführen ist.

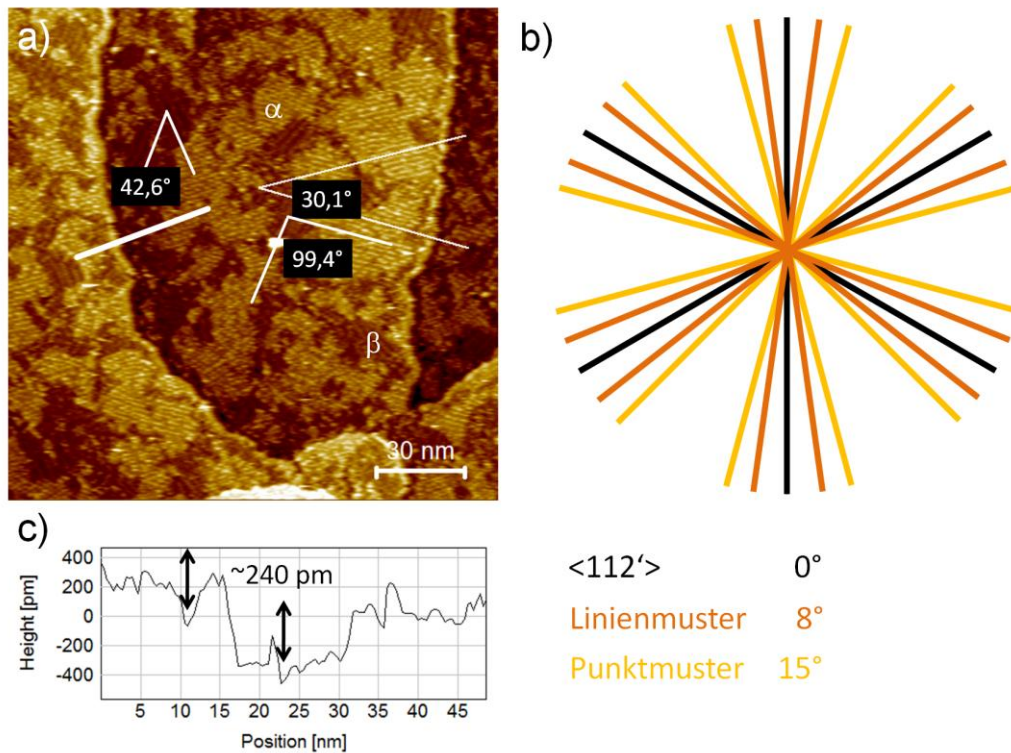


Abbildung 95: a) Übersichtsbild eines aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs auf einer Gold-(111)-Oberfläche mit einer effektiven Schichtdicke von $11,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Wie bei aus der Gasphase präparierten Proben kommt es zur Ausbildung der hellen α -Phase und dunklen Bereichen, die sich in ihrer Höhe ungefähr um eine Goldstufenkantenhöhe unterscheiden (c). Innerhalb der dunklen Bereiche lässt sich allerdings bei aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs eine linienförmige Überstruktur erkennen. b) Die Orientierungen der linienförmigen Überstrukturen und der Punkte innerhalb der α -Phase weichen auch hier von der einfachen hexagonalen Substratsymmetrie ab, nämlich um $8 \pm 5^\circ$ von den $\langle 112' \rangle$ -Orientierungen des Goldsubstrats beim Linienmuster bzw. um $15 \pm 5^\circ$ beim Punktmuster.

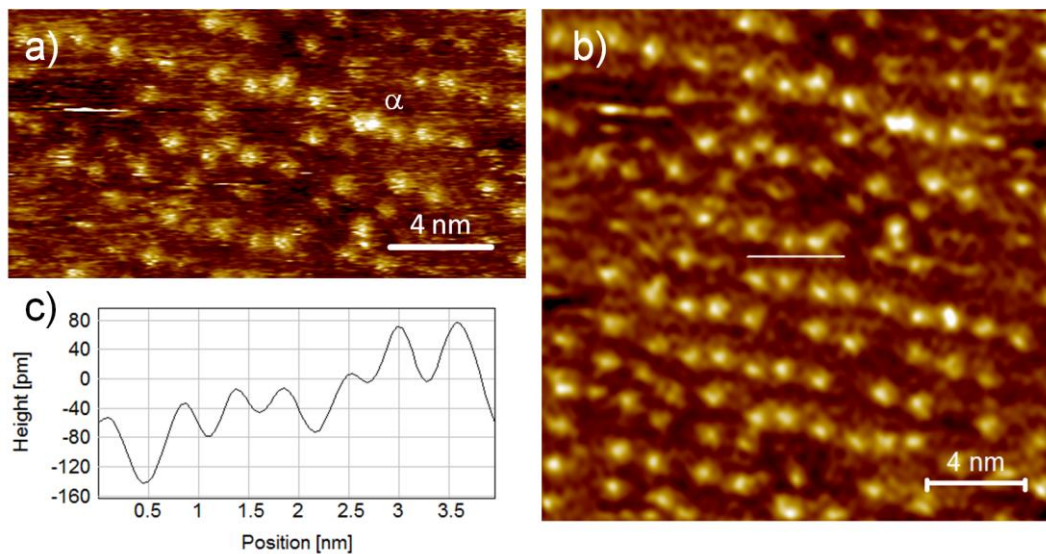


Abbildung 96: a) Zwischen dem groben Punktmuster der α -Phase lässt sich eine feine Molekülstruktur im Originalbild bestenfalls erahnen. b) Durch eine Tiefpassfilterung im Fourierraum kommt die Molekülstruktur zum Vorschein. c) Auch hier zeigt sich im Linienprofil, dass die Moleküle im Mittel mit $0,58 \pm 0,6$ nm etwas weiter voneinander entfernt sind als die 0,50 nm einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur.

Das Auflösen der molekularen Struktur innerhalb der dunklen Bereiche mit der gestreiften β -Phase auf einer ungeheizten Probe ist nicht gelungen, wie man in Abbildung 97 erkennen kann. Es stellt sich allerdings eine feine Linienstruktur in einem Winkel von $81,2^\circ \pm 5^\circ$ zur Richtung des Streifenmusters dar. Vergleicht man diesen Winkel mit den gezeigten Orientierungen aus Abbildung 95 b), so wird ersichtlich, dass das feine Linienmuster mit der $\langle 11'0 \rangle$ -Richtung des Goldsubstrats in Übereinstimmung gebracht werden kann.

Ebenso wie bei den aus der Gasphase präparierten NBPT-Proben kann auch für lösungspräparierte NBPT-SAMs durch das Heizen unter UHV-Bedingungen bei 100°C die langreichweitige Ordnung auf der Oberfläche verbessert werden.

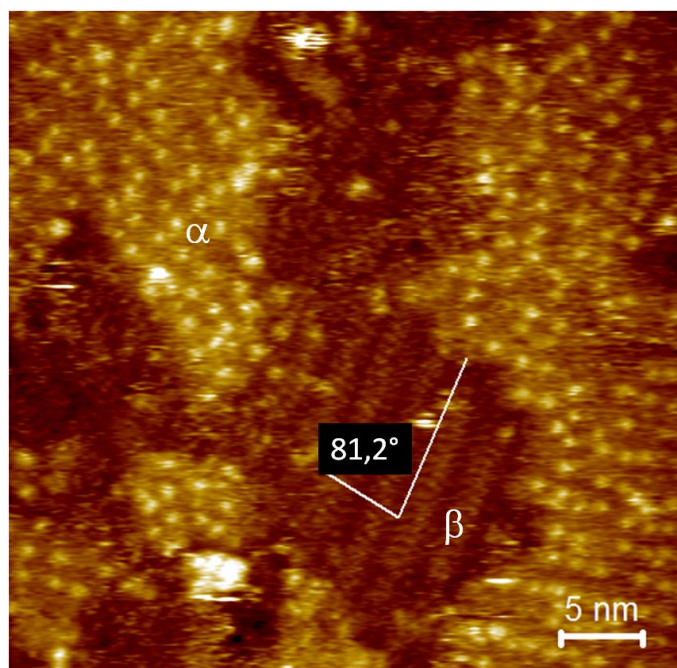


Abbildung 97: Die Molekülstruktur innerhalb der β -Phase lässt im ungeheizten Zustand nicht auflösen. Es lässt sich jedoch eine feine Linienstruktur in einem Winkel von $81,2^\circ \pm 5^\circ$ zur Richtung des Streifenmusters erkennen, welche sich mit der $\langle 11'0 \rangle$ -Richtung des Goldsubstrats in Übereinstimmung bringen lässt.

Allerdings ergibt sich hier ein weniger einheitliches Bild der nach dem Heizen entstandenen Oberflächenmorphologien als im Falle der gasphasenabgeschiedenen NBPT-SAMs. Abbildung 98 zeigt drei aus der Lösung vorbereitete, voll ausgebildete NBPT-SAMs nach dem Heizen. In Abbildung 98 a) lässt sich erkennen, dass große Bereiche mit der α -Phase auf der Oberfläche noch vorhanden sind. Dies steht im Einklang mit der mittels XPS gemessenen effektiven Schichtdicke von $10,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Diese Schichtdicke liegt im Bereich der mit $10,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ aus der Gasphase maximal erreichbaren effektiven Schichtdicke der in Abbildung 85 gezeigten NBPT-Probe. Die leichte Abweichung der effektiven Schichtdicke nach unten lässt sich durch das Auftreten von kompakteren dunkleren Bereichen erklären. Neben den vor dem Heizen bereits beobachtbaren $\sim 10 \text{ nm}$ großen Domänen mit der gestreiften β -Phase (s. Abbildung 97) kommt es während des Heizprozesses auch bei der lösungspräparierten Probe

zur Ausbildung der weniger dichten γ -Phase. Die Auflösung der molekularen Features in Abbildung 98 a) ist zwar nicht optimal gelungen, jedoch lassen sich die beiden Phasen über ihre Orientierungen zueinander gut identifizieren. Da die γ -Phase den $\langle 112 \rangle$ -Richtungen des Substrats folgt, wie man den LEED-Messungen aus Abbildung 84 entnehmen kann, deckt sich die mit $50,1^\circ \pm 5^\circ$ gemessene Orientierung des Streifenmusters der β -Phase mit dem in Abbildung 95 b) gezeigten Schema. Die in Abbildung 98 b) gezeigte und ebenfalls bei 100°C geheizte NBPT-Probe wird hingegen völlig von der gestreiften β -Phase dominiert. Die Ursache für die unterschiedliche Ausbildung der Oberflächenmorphologie bleibt dabei aufgrund der durch die sehr schwierig zu erreichende Auflösbarkeit der lösungspräparierten Proben fehlenden Statistik im Unklaren. Es kann allerdings ausgeschlossen werden, dass chemisch veränderte Moleküleinheiten für die unterschiedlichen Ausbildungen der verschiedenen Phasen verantwortlich sind, da die Abweichungen in den stöchiometrischen Verhältnissen der chemischen Elemente im Rahmen der Messungenauigkeiten nicht signifikant voneinander abweichen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass durch leicht unterschiedliche thermische Kontakte der Goldsubstrate zum Probenträger sowie der Probenträger zum Probenträgerhalter die Heiztemperatur variierte, da das Thermoelement in thermischem Kontakt zum Probeträgerhalter stand. Desweiteren sind bei dem Präparationsprozess aus der Lösung Schwankungen in der effektiven Schichtdicke vor dem Heizen von bis zu $\sim 1 \text{ \AA}$ beobachtbar gewesen. Die Ursache für das unterschiedlich anteilige Auftreten der einzelnen Phasen soll allerdings auch nicht im Zentrum der Diskussion stehen. Viel bemerkenswerter ist die Möglichkeit, wegen der deutlich unterschiedlichen Phasenanteile Informationen über die mittels XPS gemessene effektive Schichtdicke auf die einzelnen Phasen beziehen zu können. Für die in Abbildung 98 b) gezeigte NBPT-Probe, die von der Streifenphase dominiert wird, beträgt die gemessene effektive Schichtdicke $9,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Auch hier bestätigen die gemessenen Winkel im Rahmen der Messungenauigkeiten die in Abbildung 95 b) vorgeschlagenen Orientierungen für die Überstruktur der β -Phase. Die in

Abbildung 98 c) dargestellte geheizte NBPT-Probe mit einer effektiven Schichtdicke von $8,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$ zeichnet sich durch einen gegenüber der in Abbildung 98 b) abgebildeten NBPT-Probe leicht vergrößerten Anteil der helleren Bereiche mit der α -Phase aus. Außerdem lässt sich in den dunklen Bereichen neben der gestreiften β -Phase auch die von den gasphasenpräparierten Proben bekannte γ -Phase identifizieren. Daraus lässt sich folgern, dass die molekulare Packungsdichte der β -Phase zwischen den Packungsdichten der dichtgepackten α -Phase und der ca. halb so dichten γ -Phase anzusiedeln ist. Das gleichzeitige Auftreten der γ -Phase mit verschiedenen Ausrichtungen der β -Phase ermöglicht noch einmal eine zusätzliche Bestätigung der von den Substratsymmetrieachsen abweichenden Verlaufsrichtungen des Streifenmusters der β -Phase. Von besonderer Bedeutung ist allerdings die Tatsache, dass aus der Abbildung 98 a) und der Abbildung 98 c) sowie den zugehörigen Linienprofilen in der Abbildung 98 d) und der Abbildung 98 e) klar ersichtlich wird, dass die γ - und die β -Phase sich auf einem vergleichbaren Höhenniveau befindet, wohingegen sich die α -Phase von den anderen Phasen abhebt. Obwohl also erwartet werden muss, dass die Moleküle innerhalb der Domänen mit der gestreiften Überstruktur dichter gepackt sein sollten als in den Bereichen mit der homogener aussehenden γ -Phase, schlägt sich dies nicht in einer Veränderung der zu messenden Korrugationen nieder. Der weitere Anstieg der Moleküldichte, der zur Ausbildung der α -Phase führt, sorgt hingegen für eine deutlich ausgeprägte Anhebung des Höhenniveaus um eine Goldstufenhöhe. Auch hier deutet die unstetige Entwicklung der Korrugationen mit der Zunahme der Moleküldichte auf einen zusätzlichen Mechanismus hin, der für die Erhöhung des Gesamtniveaus der α -Phase sorgt, was die Vermutung einer Substratrekonstruktion unterstützt. Desweiteren wird das in Abbildung 63 skizzierte plateauartige Verhalten der Molekülorientierung durch die Daten bestätigt, da eine Erhöhung der Moleküldichte über die γ -Phase hinaus offensichtlich nicht für ein weiteres Aufrichten der Molekülachse sorgen muss, wie man an dem gleichen Höhenniveau der β -Phase erkennen kann.

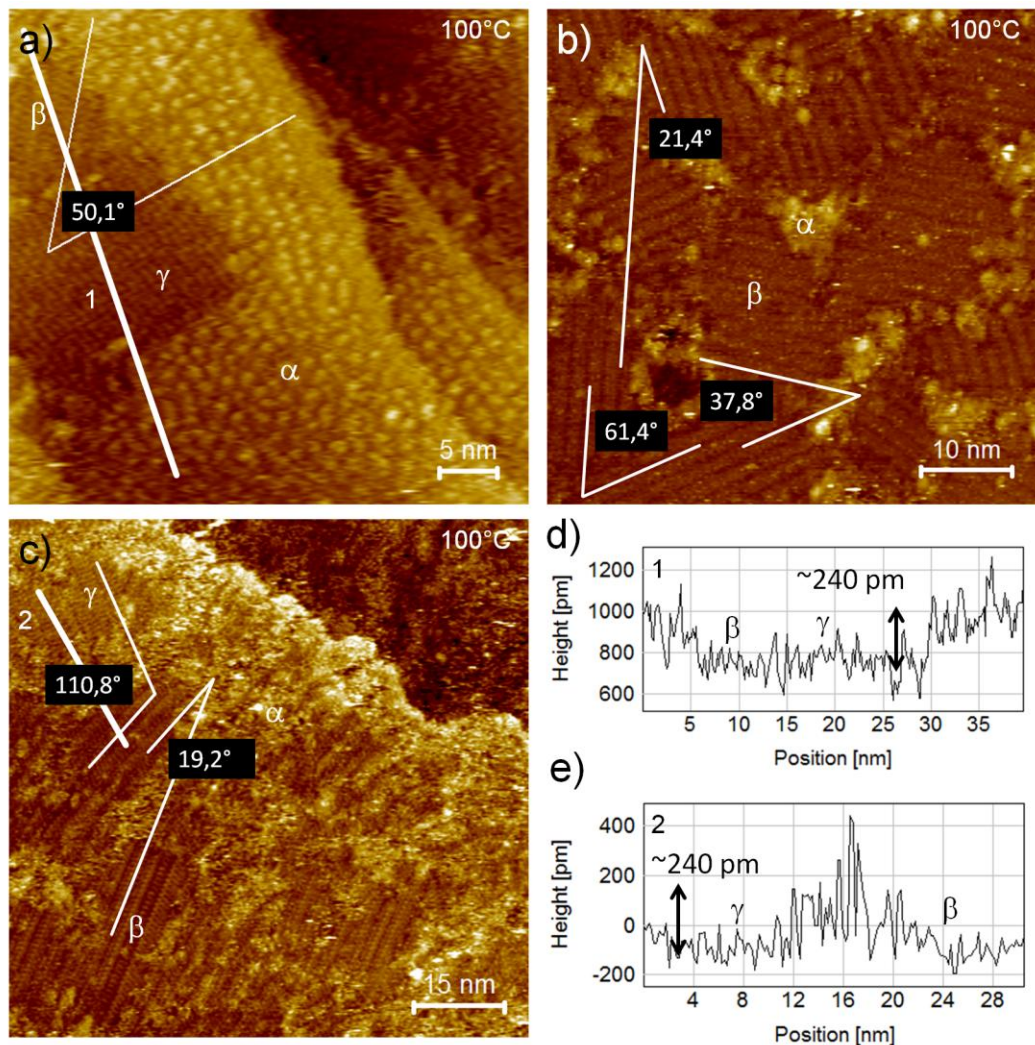


Abbildung 98: a) Aus der Lösung präparierter NBPT-SAM nach dem Heizen bei 100°C. Neben der α -Phase und β -Phase tritt nun auch wieder die γ -Phase auf. Dies geht einher mit einer Abnahme der Schichtdicke auf $10,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$. b) NBPT-Probe mit einer effektiven Schichtdicke nach dem Heizen von $9,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Hier hat sich hauptsächlich die β -Phase Phase gebildet, was eine Zuordnung der Schichtdicke zu eben dieser Phase ermöglicht. c) Geheizte NBPT-Probe mit einem gegenüber a) reduzierten Anteil der α -Phase und einer dementsprechend geringeren effektiven Schichtdicke von $8,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Obwohl die Höhenniveaus der β -Phase und der γ -Phase sich nicht messbar voneinander unterscheiden (vgl. d) und e)), muss die β -Phase eine größere Molekülpackungsdichte (zwischen γ -Phase und α -Phase) besitzen. Die Orientierungen der Streifen der β -Phase verlaufen in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 95 b) gezeigten Schema.

Die Entschlüsselung der molekularen Struktur der β -Phase gestaltet sich nicht ganz einfach. Dies ist zum einen der Tatsache geschuldet, dass die Auflösung des Scanners aufgrund der Modulation durch die streifenförmige Überstruktur vermindert wird, zum anderen ist das Erscheinungsbild der β -Phase auch sehr stark von dem Zustand der STM-Spitze abhängig, wie man in Abbildung 99 a) erkennen kann. Durch den Kontakt mit einer erhöhten Stelle im rechten Bereich des Bildes wird die Helligkeitsmodulation entlang des Streifenmusters stark verändert, so dass sich ein deutlich abweichendes Erscheinungsbild der β -Phase im oberen und unteren Bereich des Bildes ergibt. Auch wenn die verschieden orientierten Domänen der β -Phase in der Abbildung 98 b) und der Abbildung 98 c) optisch etwas unterschiedlich wirken, so lässt sich dieser Unterschied objektiv über die Periodizität der Streifen der Überstruktur mit $1,83 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ nicht nachvollziehen. Es muss hier somit davon ausgegangen werden, dass es sich bei den unterschiedlich orientierten Domänen um sechs äquivalente Molekülstrukturen auf der Gold-(111)-Oberfläche handelt, so wie es auch durch das Schema in Abbildung 95 b) vorgeschlagen wird. Betrachtet man die molekulare Ordnung in Abbildung 99 b), so lässt sich im oberen Bildbereich innerhalb der streifenartigen Überstruktur eine hexagonartige Anordnung von deutlich erkennbaren Features ausmachen, wie sie durch die Einheitszelle A dargestellt ist. Bei einem Winkel von $125^\circ \pm 5^\circ$ sowie mittleren Molekülabständen von $0,83 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ und $0,91 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ (s. Abbildung 99 c) und Abbildung 99 d)) würde sich somit für die β -Phase eine Fläche von $61,9 \text{ \AA}^2 \pm 10,9 \text{ \AA}^2$ pro Molekül ergeben, die demnach deutlich größer wäre als die $48,5 \text{ \AA}^2$ für die γ -Phase. Dies stünde allerdings im Widerspruch zu den per XPS gemessenen effektiven Schichtdicken, die darauf hindeuten, dass es sich bei der β -Phase ($9,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$) um eine deutlich dichtere Molekülpackung als bei der γ -Phase ($7,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$) handeln sollte. Betrachtet man die Features in der rechten oberen Ecke in Abbildung 99 b), so lassen sich dichter gepackte Bereiche ausmachen, was nahelegt, dass sich die Moleküle nicht vollständig vereinzelt auflösen lassen. Die unterschiedlich ausgeprägten Ausdehnungen der Features lassen dies

ebenfalls vermuten. In den rot eingekreisten Bereichen lassen sich schwach ausgeprägte Features ausmachen, die man Molekülen zuordnen kann. Das Einbinden dieser Features führt zu einer Verkleinerung der Einheitszelle wie sie durch die eingezeichnete Zelle B gezeigt ist. Bei einem gemessenen Winkel von $79^\circ \pm 5^\circ$ sowie Molekülabständen von $0,54 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ und $0,60 \text{ nm} \pm 0,06 \text{ nm}$ ergibt sich für die β -Phase eine Fläche von $32,5 \pm 4,8 \text{ \AA}^2$ pro Molekül. Damit liegt die gemessene Fläche über den $27,4 \text{ \AA}^2 \pm 3,6 \text{ \AA}^2$ für die α -Phase und unter den $48,5 \text{ \AA}^2$ für die γ -Phase, was somit im Einklang mit den mittels XPS bestimmten effektiven Schichtdicken der einzelnen Phasen steht. Es handelt sich bei der β -Phase somit um eine Phase, die hinsichtlich der Packungsdichte der NBPT-Moleküle sehr nahe an der α -Phase liegt, aber bezüglich des Höhenniveaus quasi identisch mit der γ -Phase ist (vgl. Abbildung 98 c)). Da bei solch einer Moleküldichte davon ausgegangen werden muss, dass es sich bei der β -Phase bereits um eine tendenziell aufrechte Molekülorientierung handelt, unterstützen die Ergebnisse die im vorherigen Kapitel vorgestellte These, dass die Goldstufenerhöhungen in den Bereichen mit der α -Phase nicht durch ein Aufrichten der NBPT-Moleküle, sondern durch eine Rekonstruktion des Goldsubstrats zustande gekommen ist.

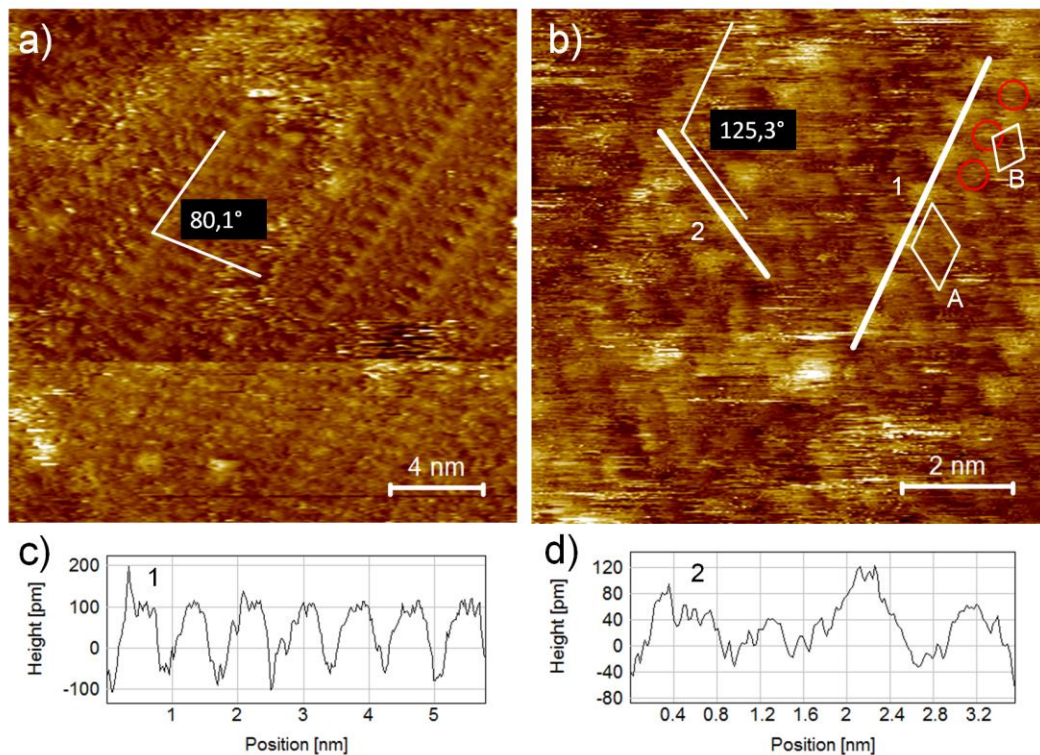


Abbildung 99: a) Aufnahme der β -Phase mit zwischenzeitlicher Veränderung des Erscheinungsbildes durch eine Spitzenmodifikation. Der eingezeichnete Winkel liegt in Übereinstimmung zu dem ungeheizten in Abbildung 97 vermessenen Winkel von einer ungeheizten Probe. b) Einheitszelle A wird durch die deutlich sichtbaren Features (vgl. Linienprofile in c) und d)) definiert, steht aber mit einer Fläche von $61,9 \text{ \AA}^2 \pm 10,9 \text{ \AA}^2$ pro Molekül im Widerspruch zu den per XPS gemessenen Schichtdicken in Abbildung 98. Unter Berücksichtigung der schwach erkennbaren Features (rote Kreise) dazwischen, ergibt sich eine kleinere Einheitszelle (B) mit einer Fläche von $32,5 \pm 4,8 \text{ \AA}^2$.

In der in Kapitel 2.2.4 vorgestellten STM-Studie an methylterminierten Biphenylthiolen auf Au(111) von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* wird nicht von einem Auftreten von gestreiften Phasen berichtet, obwohl die Probenpräparation ebenfalls aus der Lösung erfolgte [81]. In einer Arbeit von *P. Cyganik, M. Buck, J. D. E. T. Wilton-Ely und Christof Wöll* über methylterminierte Biphenylthiole mit unterschiedlichen Alkan-Spacern wird allerdings ebenfalls das Auftreten solch einer gestreiften Phase für geheizte SAMs aus Molekülen mit einem Heptan-Spacer gezeigt (s. Abbildung 100) [142]. Wie man in Abbildung 100 b) erkennen

kann, handelt es sich dabei um eine hexagonale Anordnung mit einem Molekülabstand von $\sim 0,5$ nm (vgl. Linienprofil in Abbildung 100 c)). Interessanterweise sind auch hier nicht alle molekularen Features gleich stark im Kontrast, die Moleküle sind entlang der linienförmigen Überstruktur abwechselnd heller und dunkler ausgeprägt. Auch wenn die molekulare Packungsdichte hier etwas höher ist, was möglicherweise durch die Flexibilität des Alkanspacers bedingt ist, lässt sich hier sehr gut erkennen, dass es sich um kreisrunde Molekülfeatures handelt, wie sie auch für die α -Phase (vgl. Abbildung 87 b)) zu beobachten sind. Dies bestätigt die Interpretation der Daten zur β -Phase als tendenziell aufrechte und dichtgepackte Molekülanordnung.

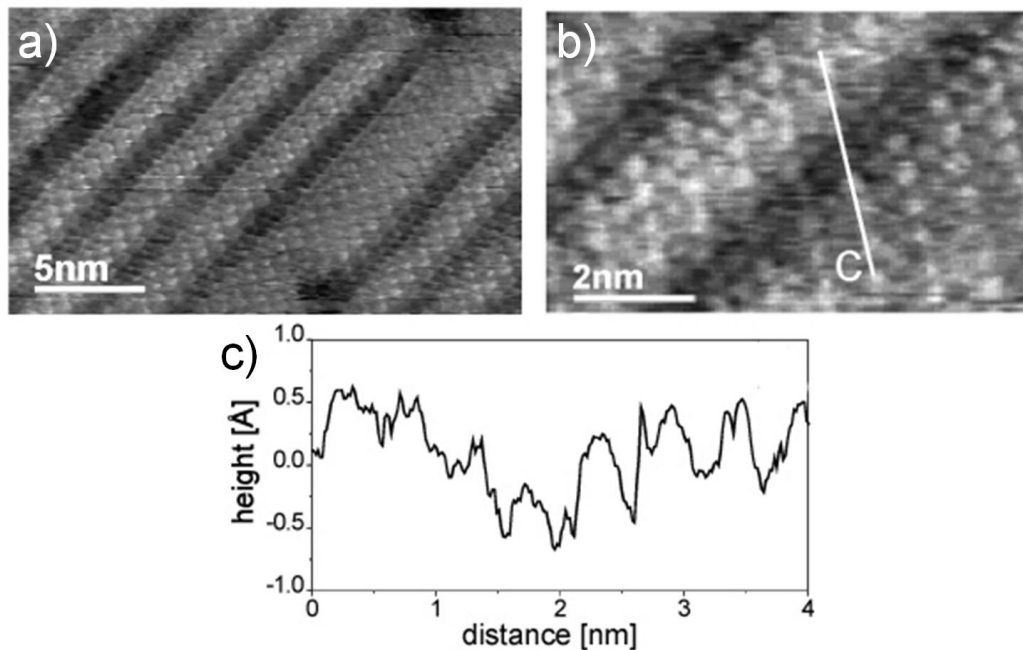


Abbildung 100: a) Gestreifte Phase für geheizte methylterminierte Biphenylthiole mit einem Heptan-Spacer. b) Die Moleküle zeigen eine hexagonale Anordnung. c) Der Molekülabstand wird mit 0,5 nm angegeben [142].

Es stellt sich allerdings die Frage, wie die linienförmige Überstruktur entsteht, wenn Molekül- und Substratgitter wie in Abbildung 100 in Form einer $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur perfekt kommensurabel sind. Nimmt man hingegen eine

leichte Verzerrung der hexagonalen Molekülanordnung an, wie in Abbildung 99 b) gemessen, und legt solch ein Gitter über ein hexagonales $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Gitter, das die präferierten Bindungsplätze symbolisieren soll [138], so lässt sich damit ein streifenförmiger Moiré-Pattern erzeugen (s. Abbildung 101).

Die Ursache dafür, dass sich das Auftreten der β -Phase auf lösungspräparierte NBPT-SAMs beschränkt, ist ungeklärt. Möglicherweise machen die partielle Umwandlung von Nitro- zu Aminogruppen bei der Gasphasenabscheidung und die somit veränderten intermolekularen Wechselwirkungen die β -Phase energetisch weniger attraktiv.

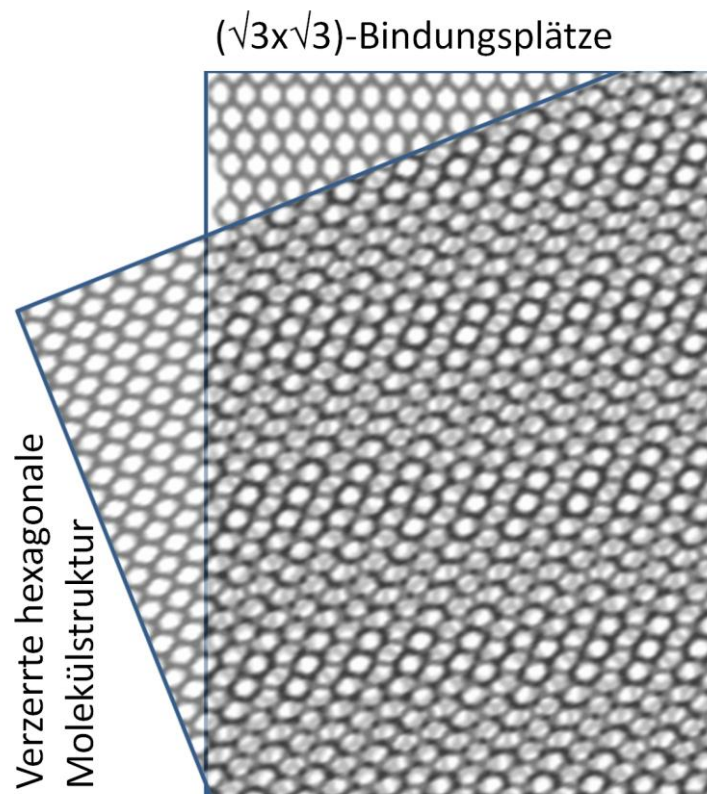


Abbildung 101: Streifenförmiger Moiré-Pattern, der durch die Überlagerung einer verzerrten hexagonalen Struktur, wie in der β -Phase beobachtet, und einer nichtverzerrten hexagonalen Struktur, die die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung potentieller Bindungsplätze widerspiegelt, gebildet wird.

4.3 Zusammenfassung des Wachstumsprozesses von NBPT auf Au(111)

Durch den kombinierten Einsatz komplementärer Methoden zur Oberflächenanalyse (STM, XPS, NEXAFS, LEED) ist es gelungen ein sehr detailreiches Verständnis vom Wachstumsprozess einer Selbstorganisierenden NBPT-Monolage auf Gold-(111)-Oberflächen zu entwickeln. Die dargestellten Strukturphänomene, wie die durch die Fischgrätenrekonstruktion geleitete Adsorption der Moleküle, das Auftreten von gestreiften Phasen, die Entstehung von Goldinseln oder die Beobachtung von punktförmigen Überstrukturen innerhalb einer Molekülpackung, sind dabei einzeln betrachtet bereits für unterschiedliche SAM-Systeme beobachtet und veröffentlicht worden, wie in der Einführung in Kapitel 2.2 dargestellt wird. Die große Vielfalt in den beobachteten Oberflächenmorphologien wurde bis dato allerdings häufig damit begründet, dass es sich um unterschiedliche Thiol-SAMs (z.B. aromatische Thiol-SAMs bzw. aliphatische Thiol-SAMs) oder unterschiedlich präparierte Thiol-SAMs (unterschiedliche Molekülkonzentrationen, verschiedene Lösungsmittel bzw. Lösungsmitteltemperaturen, unterschiedliche Heizprozesse etc.) handele. Durch die kleinschrittige, systematische Untersuchung über den kompletten Entstehungsprozess eines NBPT-SAMs hinweg ist es jedoch gelungen zu zeigen, dass ein SAM während seiner Genese viele unterschiedliche Oberflächenmorphologien ausbildet und sich die obengenannten Strukturphänomene primär unterschiedlichen molekularen Packungsdichten auf der Oberfläche zuschreiben lassen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse über den Entstehungsprozess eines NBPT-SAMs sich zumindest teilweise auch auf andere thiolbasierte SAM-Systeme, an denen vergleichbare Strukturmerkmale beobachtet werden können, übertragen lassen. Der große Vorteil gegenüber früheren systematischen STM-Studien wie z.B. von *G. E. Poirier* und *E. D. Pylant* [61] oder *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* [81] besteht hier in den zusätzlichen spektroskopischen Informationen aus den XPS- und NEXAFS-Messungen, die Aufschluss über die jeweils auf der Oberfläche vorhandene Moleküldichte und

Molekülorientierung geben. Die wichtigsten Ergebnisse und ihre Schlussfolgerungen sollen im Folgenden noch einmal zusammengefasst wiedergegeben werden.

Der vollständige Wachstumsprozess eines aus der Gasphase abgeschiedenen NBPT-SAMs auf einer Gold-(111)-Oberfläche ist in Abbildung 102 schematisch dargestellt und den Daten der STM-, XPS- und NEXAFS-Messungen zugeordnet. Dabei stellt „d (XPS)“ die aus den XPS-Messungen bestimmte effektive Schichtdicke, angegeben in Relation zur maximal erreichbaren Schichtdicke von $10,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$ (1,0 ML), und „ α NEXAFS“ den per NEXAFS bestimmten maximalen Kippwinkel der Molekülachse, gemessen zur Projektion der Achse auf die Oberfläche, dar.

Das Erscheinungsbild eines NBPT-SAMs in seiner Anfangsphase (0,2 ML) ist durch die Oberflächenstruktur des Gold-(111)-Substrats determiniert. Es zeigt sich eindeutig, dass die NBPT-Moleküle bevorzugt entlang der Stufenkanten der Goldterrassen und innerhalb der fcc- und hcp-Regionen auf der fischgrätenrekonstruierten Goldoberfläche adsorbieren. Die stärker komprimierten Übergangsbereiche zwischen den fcc- und hcp-Regionen bleiben zunächst einmal frei von Molekülen. Der maximale Kippwinkel der Molekülachse von $\sim 20^\circ$ zeigt dabei eindeutig, dass die Moleküle eine nahezu liegende Orientierung auf der Oberfläche einnehmen.

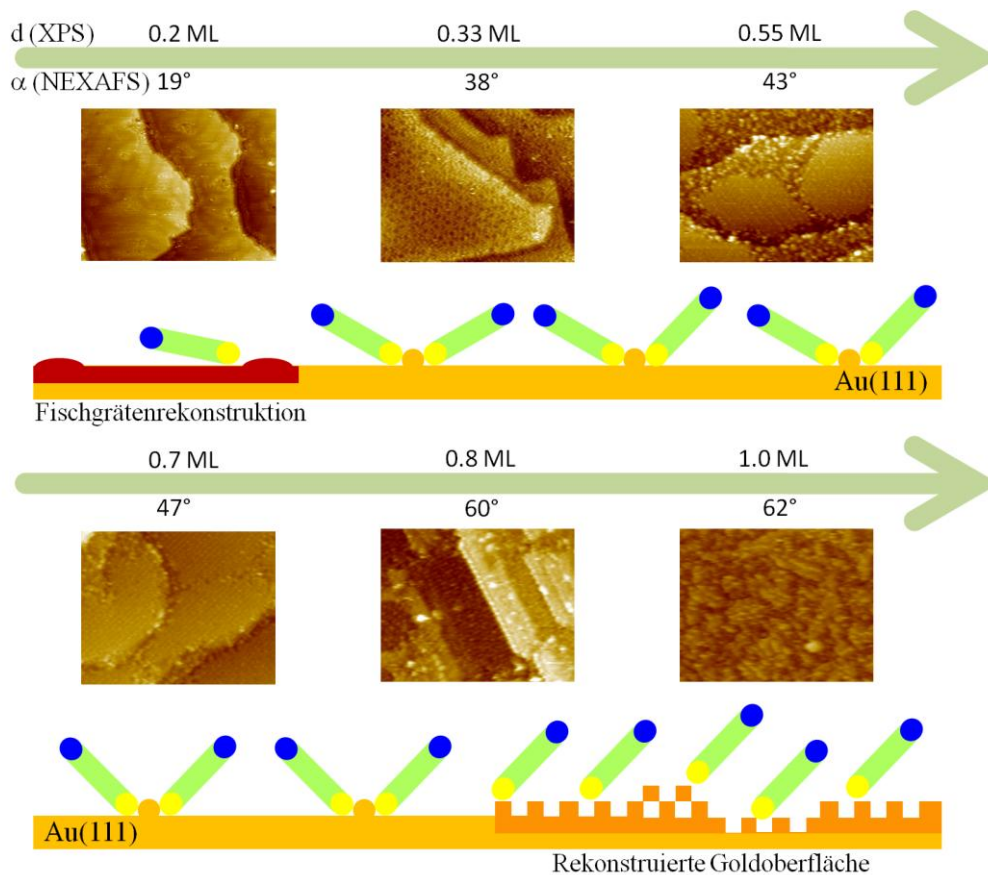


Abbildung 102: Übersicht des gesamten Wachstumsprozesses eines aus der Gasphase abgeschiedenen NBPT-SAMs auf einem Gold-(111)-Substrat. Die einzelnen STM-Bilder zeigen die unterschiedlichen charakteristischen Oberflächenmorphologien der einzelnen Wachstumsphasen samt der per XPS bestimmten, zugehörigen effektiven Schichtdicken d sowie den per NEXAFS gemessenen maximalen Kippwinkeln der Molekülachsen α , gemessen zu den Projektionen der Achsen auf die Substratoberfläche.

Bei einer Zunahme der effektiven Schichtdicke auf 0,33 ML kommt es zu einer vollständigen Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion des Goldsubstrats. Dabei zeigen die STM-Aufnahmen eindeutig, dass dieser Prozess nicht mit der Ausbildung von Defektstrukturen, wie den häufig auftretenden Goldinseln, auf der Oberfläche verknüpft ist. Stattdessen entsteht eine homogene Oberflächenmorphologie, bestehend aus sogenannten Molekülpatches und gestreiften Phasen, die sich in ihren Korrugationen nicht signifikant

unterscheiden. Die für das Abbilden mit dem STM sensitiven Molekülbereiche lassen sich den Thiolatbindungen zuordnen, wobei die Einbindung von Goldatomen wegen des zu beobachtenden Verhältnisses der NBPT-Moleküle pro hellem Thiolatfeature von 2:1 zu vermuten ist. Die Qualität der langreichweitigen Ordnung der Molekülstrukturen lässt sich ab dieser Packungsdichte durch das Heizen bei 100°C erstmals verbessern, was darauf hindeutet, dass sterische Behinderung auf der Oberfläche auftreten und die Oberfläche ohne den Heizprozess nicht ihr Energieminimum erreicht. Die NEXAFS-Messungen zeigen, dass dieser Übergang mit einem raschen Anstieg des maximalen Kippwinkels der Molekülachse α auf $\sim 40^\circ$ verbunden ist. Dieser Anstieg der Orientierung deckt sich mit den in den gestreiften Phasen gemessenen Molekülabständen, die für komplett liegende Moleküle zu klein sind. Wie in Abbildung 103 zu erkennen ist, entwickelt sich α mit steigendem Bedeckungsgrad von hier an kontinuierlich bis zum Maximum von $\sim 60^\circ$ bei 0,85 ML weiter. Dieser Anstieg ist mit einem Übergang der bei 0,55 ML in Abbildung 102 erkennbaren ungeordneten Bereiche in die aufgrund der geringen Korrugationen sehr homogen wirkenden Bereiche, die bei einer Bedeckung von 0,7 ML einen Großteil der Oberfläche eingenommen haben.

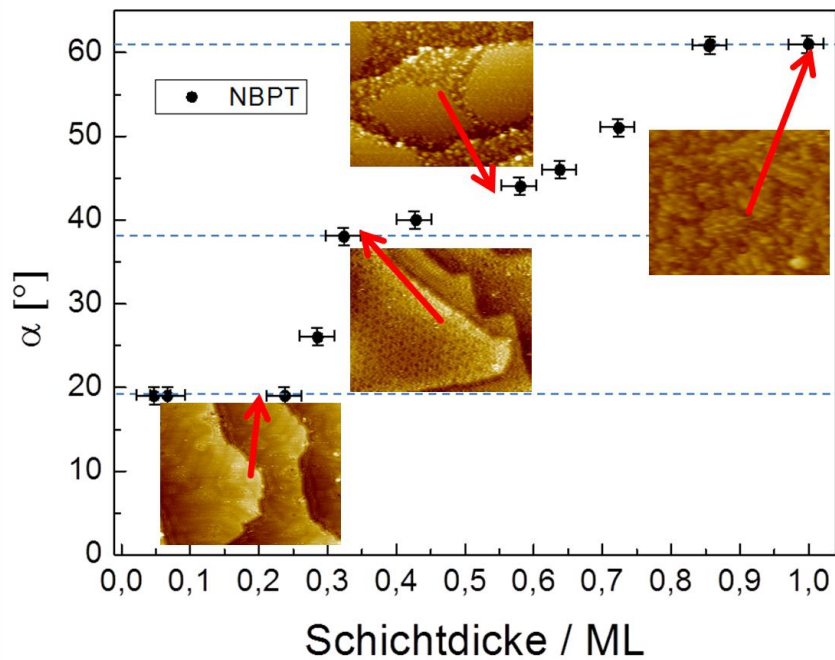


Abbildung 103: Entwicklung des gemittelten maximalen Kippwinkels der Molekülachsen α in Abhängigkeit von der effektiven Schichtdicke des NBPT-SAMs in Kombination mit STM-Aufnahmen mit typischen Strukturmerkmalen. Die roten Pfeile ordnen den STM-Bildern ihre über die effektive Schichtdicke bestimmten Positionen im Diagramm zu.

Bei einer weiteren Zunahme der Molekülbedeckung im Bereich von 0,85 – 1 ML zeigt sich nur noch eine marginale Änderung des maximalen Kippwinkels der Molekülachse α (s. Abbildung 103), obwohl die Entstehung von hochkorrugativen Phänomenen sich vor allem in diesem Bereich ereignet. Zu diesen Phänomenen zählen die Ausbildung von Inseln mit Goldstufenkantenhöhe sowie die Entstehung von Punktfeatures, die eindeutig nicht einzelnen Molekülen zugeordnet werden können. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Korrugationen durch molekülinduzierte Reorganisationsprozesse der Goldatome des Substrats verursacht werden, wie es in Abbildung 102 durch den orangenen Bereich des Substrats dargestellt ist. Die weißen Quadrate deuten an, dass diese Bereiche eine geringere Dichte besitzen müssen als die Bereiche mit der dichtesten Kugelpackung. Diese These der Substratreorganisation wird dadurch

unterstützt, dass eine aus der Lösung präparierte Probe mit einer Bedeckung von 0,9 ML keinerlei erhöhte Bereiche gezeigt hat. Die Moleküle der gestreiften Phase, die diese Probe dominiert, müssen wegen einer nur um ~20% größeren Fläche pro Molekül gegenüber den Molekülen in den erhöhten Bereichen ebenfalls eine vergleichbare Orientierung besitzen.

Damit wurde gezeigt, dass hochkorrugative Phänomene in Selbstorganisierenden NBPT-Monolagen bei hohen Bedeckungsgraden nicht auf unterschiedlich ausgerichtete Molekülachsen in den verschiedenen Molekülphasen oder auf Defektstrukturen, die durch das Aufheben der Fischgrätenrekonstruktion des Goldsubstrats entstanden sind, hindeuten (vgl. Kapitel 2), sondern dass durch die Kombination von Molekül-Molekül-Wechselwirkungen und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen bei hohen Bedeckungsgraden aus Gründen der Energieminimierung Reorganisationsprozesse des Goldsubstrats für die erhöhten Oberflächenkorruptionen verantwortlich sind (s. Abbildung 104).

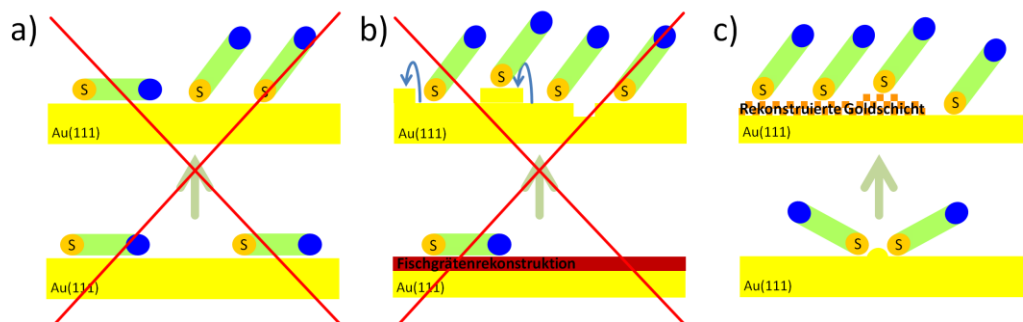


Abbildung 104: a) Nicht ursächlich für die hochkorrugativen Strukturen auf NBPT-SAMs mit hohen Bedeckungsgraden sind Bereiche mit stehenden und liegenden Molekülen. b) Ebenfalls nicht ursächlich sind überschüssige Goldatome, die durch die Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion aus der äußersten Atomlage des Goldsubstrats austreten. c) Stattdessen sorgen die Molekül-Molekül-Wechselwirkungen und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen dafür, dass es zu einer Umstrukturierung der äußeren Goldsubstratschicht kommt.

Wie in Kapitel 4 aus den Vergleichen der Ergebnisse mit anderen Arbeiten ersichtlich wird, sind die während des Entstehungsprozesses eines NBPT-SAMs zu beobachtenden Oberflächenmorphologien mit denen anderer SAM-Systeme in vielen Aspekten vergleichbar. Dies gilt ebenso für viele der in Kapitel 2 einleitend vorgestellten Arbeiten. Daher ist durchaus anzunehmen, dass eine Umstrukturierung der äußeren Goldsubstratschicht bei hohen Molekülbedeckungsgraden auch auf andere thiolbasierte SAM-Systeme, wie z.B. Alkanthiole übertragbar ist.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines dünnen Films einer nematischen Schicht eines Flüssigkristalls auf einem isotropen Substrat [1]. 1

Abbildung 2: Schematische Darstellung einer selbstorganisierenden Monolage (SAM)..... 4

Abbildung 3: Die erkennbare Aufspaltung der Methylenschwingungsmode eines Docosanthiol-SAMs bei der Wellenzahl 1467 cm^{-1} deutet auf zwei Gruppen nicht äquivalent orientierter Alkanketten hin [41]..... 7

Abbildung 4: a) STM-Aufnahme ($6\text{ nm} \times 6\text{ nm}$) eines Octanthiol-SAMs. Die Linienprofile in b), c), d) zeigen deutlich die Variationen im Tunnelstrom und legen das Auftreten zweier nicht äquivalent adsorbierter Molekülgruppen nahe. Die eingezeichneten Einheitszellen zeigen zwei unterschiedliche Möglichkeiten diese zu benennen: einmal als $c(4 \times 2)$ -Überstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Substruktur der Moleküle oder als $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur bezogen auf das Au-(111)-Substrat [43]..... 8

Abbildung 5: a) Modell einer Selbstorganisierenden Monolage aus Decanthiol auf Au(111). Die offenen Kreise sind Goldatome, die dunklen Kreise symbolisieren Schwefelatome. Dabei repräsentieren jeweils die schwarzen sowie die grauen Kreise äquivalente Spezies. Die Einheitszelle wird als $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur bezeichnet. b) Die Unterscheidbarkeit zwischen den beiden Spezies könnte durch unterschiedliche Drehwinkel Ψ verursacht werden. Der Kippwinkel ϑ_t wird mit ca. 30° , die Kipprichtung χ_t mit ca. 15° zum übernächsten Nachbarn angegeben [24]..... 9

Abbildung 6: Das Disulfidmodell nach dem sich die hier schwarz dargestellten Schwefelatome auf der Au-(111)-Oberfläche zu Dimeren mit einem Abstand von 2,2 Å ansiedeln. Die Alkanketten sind mittels eines Gauche-Defekts aufgerichtet und haben einen Kippwinkel von 37°. Die Kipprichtung χ beträgt $\sim 22^\circ$ [46]..... 10

Abbildung 7: Aus Simulationen mittels Dichtefunktionaltheorie bestimmte Adsorptionsgeometrie von Methylthiol auf Au(111). Die Schwefelatome befinden sich dabei zwischen einer Vertiefung mit Dreifachkoordination und einer Brückenposition. Dabei bindet der Schwefel jeweils zu zwei benachbarten Goldatomen. Diese Adsorptionsgeometrie steht jedoch nicht nur im Widerspruch zum Disulfidmodell, sondern beinhaltet außerdem keine Erklärung für die beobachtete $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur [48].11

Abbildung 8: Strukturmodell von adsorbierten Alkanthiolen auf einer nicht rekonstruierten Au-(111)-Oberfläche, das sowohl den Strukturanforderungen der GIXD- als auch der LEED-Messungen gerecht wird [50]. Mit den gewählten Bindungsplätzen steht das Modell allerdings im Widerspruch zu den mittels XSW bestimmten Bindungsplätzen oberhalb der Goldatome [49]..... 13

Abbildung 9: Durch das Hinzufügen sogenannter Goldatome lassen sich Strukturmodelle erzeugen, die sowohl den GIXD-, LEED- und LEAD-Messungen als auch den XSW- und MEIS-Messungen genügen. Dabei können die Moleküle entweder auf den Goldatomen ankoppeln (a) oder auf der (111)-Oberfläche mit jeweils einem zusätzlichen Goldatom zwischen zwei Molekülen (b) [50]..... 14

Abbildung 10: Unter dem Einlass von atomarem Wasserstoff in das UHV-System bilden sich auf einer Octanthiol-Probe kleine Inseln, die die Höhe von Goldterrassen besitzen. Es wird vermutet, dass der Wasserstoff die Schwefel-Gold-Bindung aufbricht und so in die SAM-Substrat-Grenzschicht inkorporierte Goldatome freigesetzt werden. a), b) zeigt den Prozess in der Übersicht (129

nm x 132 nm), c), d), e) als Vergrößerung mit einem Zwischenschritt (31 nm x 32 nm) [54]. 16

Abbildung 11: Goldatome in einer Honigwaben- (a) und einer invertierten Honigwabenstruktur (b). Mittels DFT-Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Energie, die nötig ist um die fehlenden Goldatome zu entfernen, durch den Energiegewinn bei der Adsorption der Methylthiole mehr als kompensiert wird [56]. 17

Abbildung 12: In einer dynamischen Simulation wird ein Goldatom aus der (111)-Oberfläche herausgerissen und dient fortan als Bindeglied zwischen zwei benachbarten Schwefelatome des Alkanthiol-SAMs [58]. 18

Abbildung 13: Reihe von STM-Bildern, die die Entwicklung eines aus der Gasphase präparierten Mercaptohexanol-SAMs auf Au(111) zeigen. a) Die saubere Goldoberfläche zeigt die Fischgrätenrekonstruktion. b) Durch die Adsorption der ersten Moleküle verkürzt sich der Abstand zwischen den Ellbogen (vgl. schwarze Linien in a) und b)). Es bilden sich die ersten Bereiche mit der gestreiften Phase. c) Die Streifenphase breitet sich aus und verdrängt das Fischgrätenmuster. d) Der Prozess setzt sich fort und es entstehen mehr und mehr Ätzgruben. e) Die ersten Bereiche, die die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase zeigen bilden sich in Form von hellen Inseln auf der Oberfläche. f) Letztlich wird die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase zur dominierenden Phase auf der Oberfläche [61]. 20

Abbildung 14: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses eines Mercaptohexanol-SAMs auf Au(111). a) Vereinzelt liegende Moleküle bilden einen quasi flüssigen Film, der sich mittels STM nicht auflösen lässt. b) Es bilden sich zusätzlich Bereiche, die ein Streifenmuster ausbilden und aus auf der Oberfläche liegenden Molekülen bestehen. c) Die Streifenphase bedeckt die Oberfläche vollständig. d) Die Adsorption von zusätzlichen Molekülen führt zum Aufrichten der Moleküle und lässt die Moleküle sich in der $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Struktur

organisieren. e) Letztlich bedeckt die $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase die komplette Oberfläche. Nur noch die Grenzen zwischen den einzelnen Domänen sind als Vertiefungen erkennbar [61]. 21

Abbildung 15: Wachstumsstudie von in Lösung präparierten Hexanthiolen auf Au(111). a) Ein quasiflüssiger Molekülfilm, durchzogen von molekülfreien Bereichen (160 nm x 160 nm). b) Ausbildung einer liegenden Streifenphase ‚A‘ sowie ungeordnete Bereiche ‚B‘ und Ätzgruben (107 nm x 107 nm). c) Zwischenphasen, die noch nicht vollständig aufgerichtet sind ‚I1‘ und die kompakte $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase ‚C‘ bilden sich (120 nm x 120 nm). d) Eine weitere Zwischenphase ‚I2‘ ist neben den schon großflächig ausgebildeten kompakten ‚C‘-Bereichen erkennbar (120 nm x 120 nm). e) 27 nm x 27 nm Aufnahme der ‚I2‘ Phase. Sie wird als Vorstufe der $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase interpretiert, in der entweder einige Molekülreihen noch fehlen oder aber noch nicht vollständig aufgerichtet sind. f) Vollständig ausgebildete $p(3 \times 2\sqrt{3})$ -Phase [63]. 23

Abbildung 16: Schematische Darstellung der SAM-Formierung eines Hexanthiol-SAMs auf Au(111). Im Gegensatz zur Studie von *Poirier* und *Pylant* existieren zwischen den Stadien der liegenden und der stehenden Ausrichtungen auch Zwischenphasen, die aber trotzdem eine geordnete laterale Struktur ausbilden [63]. 23

Abbildung 17: Schematische Darstellung des Verhaltens von (a) Alkan- und (b) Arylthiolen unter Bestrahlung mit z. B. Elektronen oder extremem UV-Licht am Beispiel von Undecan- und Biphenylthiolen. Im Gegensatz zu den empfindlichen Alkanketten, die unter der Strahlung degradieren, bilden aromatische SAMs einen quervernetzten Film. 25

Abbildung 18: Für aromatische Thiole mit einer (a) bzw. zwei über eine Acetylengruppe verbundene Phenyleinheiten (b) bildet sich kein SAM mit einer langreichweitigen Ordnung aus. Verlängert man das molekulare Rückgrat um eine

weitere Phenyleinheit (c), so bildet sich ein geordneter SAM aus, der von der Domänengröße und der Ausrichtung der Domänen entlang der Symmetrieachsen (die drei unterschiedlichen Orientierungen sind mit 1, 2, 3 gekennzeichnet) des Substrats mit einem Alkanthiol-SAM vergleichbar ist. Das eingebettete Bild zeigt die Moleküle innerhalb des Streifenmusters vergrößert [75]. 26

Abbildung 19: Strukturmodell nach *A. A. Dhirani, R. W. Zehner et al.* in dem eine attraktive Wechselwirkung der Wasserstoffatome der Phenylringe mit den π -Orbitalen der Phenylringe der benachbarten Moleküle zu einer Art Dimerisation innerhalb der $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur führt und so die in den STM-Aufnahmen erkennbare Überstruktur in Abbildung 18 c) entstehen lässt [75]. 27

Abbildung 20: Molekular aufgelöste Bilder von hydroxyterminiertem Thiophenol auf Au(111) in wässriger Lösung. In den fouriergefilterten Bildern lässt sich eine hexagonale Struktur erkennen, die von *Q. Jin, N. J. Tao et al.* als $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur identifiziert wurde [76]. 28

Abbildung 21: Strukturmodell der mittels GIXD beobachteten $(8\times 2\sqrt{3})$ -Streifenphase. Aus fehlenden Punkten im Beugungsbild wurde auf eine wechselnde Ausrichtung der Kopfgruppe entlang der Molekülreihen geschlossen, was zu einer Kopf-an-Kopf-Anordnung führt. Bemerkenswerterweise ist die Einheitszelle jedoch unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien der Moleküle etwas zu klein für flach liegende Moleküle, weshalb der Kippwinkel maximal 75° zur Oberflächennormalen betragen kann [77]. 29

Abbildung 22: a) STM-Abbildung eines dichtgepackten Thiophenol-SAMs auf Au(111) in verdünnter Perchlorsäure. Die $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ ähnliche Molekülstruktur ist um $\sim 14^\circ$ zur [110]-Richtung des Goldsubstrats gedreht, was somit deutlich zeigt, dass es sich nicht um eine kommensurable $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur handeln

kann. b) Auch die Molekülabstände sind mit 0,52 nm gegenüber den typischen 0,50 nm leicht erhöht [79]..... 31

Abbildung 23: a) Modell einer $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13,9^\circ$ -Überstruktur eines Thiophenol-SAMs auf Au(111). Das Modell erklärt die in Abbildung 22 vermessene Anordnung der Moleküle. b) Es berücksichtigt jedoch nicht die auftretenden Überstrukturen, die sich im linken Teil des Übersichtsscans als Linienstruktur und im rechten Teil als eine Art Moiré-Pattern darstellen [79]. 31

Abbildung 24: a) STM-Aufnahme (80 nm x 80 nm) von Chlorobiphenylthiol auf Au(111). Die Moleküle bilden 5-10 nm große Domänen, die sich durch eine Überstruktur aus in Linien angeordneten Punkten auszeichnen. Dabei folgen diese Linien nicht der Symmetrie des Goldsubstrats, so dass die Molekülstruktur als inkommensurabel angenommen werden muss. b) In einer hochaufgelösten Aufnahme (10 nm x 10 nm) zeigen *J. F. Kang, A. Ulman, G. Y. Liu et al.* eine molekulare Substruktur zwischen der in (a) sichtbaren Überstruktur. Das Linienprofil in c) zeigt, dass der Molekülabstand mit $\sim 0,55$ nm gegenüber der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Muster vergrößert ist [80]..... 33

Abbildung 25: Strukturmodell von Chlorobiphenylthiolen auf Au(111). Die eingezeichnete Einheitszelle ähnelt einer einfachen $p(3\times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur. Das linke und rechte Molekül der Einheitszelle ist jedoch leicht verschoben, so dass die Moleküle erst nach 18,7 Å senkrecht zur eingezeichneten $\langle 121 \rangle$ -Richtung des Substrats wieder auf äquivalenten Bindungsplätzen positioniert sind, wodurch sich die linienförmige Überstruktur in Abbildung 24 erklären lässt..... 34

Abbildung 26: a) STM-Aufnahme eines für vier Minuten in Lösung präparierten Methylbiphenylthiol-SAMs auf Au(111). b) Die aus Punkten zusammengesetzte Linienstruktur wird von *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* durch die Bindungsplätze der Schwefelatome auf der Goldoberfläche erzeugt, so dass sich eine Anordnung liegender Moleküle, hier als α -Phase bezeichnet, ergibt. c) Die

eingezeichnete Einheitszelle entspricht einer $(8 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle [81]. 36

Abbildung 27: a) STM-Übersichtsaufnahme eines für drei Stunden in Lösung präparierten Methylbiphenylthiol-SAMs auf Au(111). Neben der bereits bekannten α -Phase kommt es zur Ausbildung einer ähnlich aussehenden β -Phase, die jedoch gegenüber der α -Phase um 20° gedreht verläuft. Desweiteren bilden sich zwei Phasen, die mit δ und χ bezeichnet sind und keine erkennbare Überstruktur besitzen. b) Insgesamt erscheinen sie gegenüber der α - und der β -Phase leicht erhöht. c) Zusätzlich kommt es zur Ausbildung von Goldterrassen ähnelnden Inseln, die als ε -Phase gekennzeichnet sind [81]. 37

Abbildung 28: a) - c) Fouriergefilterte Detailaufnahme der β -Phase mit den zugehörigen Linienprofilen. d) Den Punkten der linienförmigen Überstruktur werden jeweils vier Schwefelatome zugeordnet. e) Modell der β -Phase, in dem die Moleküle mit den Kopfgruppen in abwechselnder Reihenfolge paarweise zueinander ausgerichtet sind. Die Einheitszelle wird als $(5\sqrt{3} \times 4)$ -Überstruktur angegeben [81]. 38

Abbildung 29: a) Fouriergefilterte STM-Aufnahme der χ -Phase. Aus den Linienprofilen b) und c) lässt sich die Einheitszelle als $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ - bzw. $(6 \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur identifizieren. Dadurch entsteht eine Moleküldichte, die nur einem Viertel der Dichte einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur entspricht. *W. Azzam, M. Buck, C. Wöll et al.* interpretieren diese Phase als Zwischenphase, in der die Moleküle nicht liegen, aber auch ihre finale Orientierung noch nicht erreicht haben [81]. 39

Abbildung 30: a) Linienprofil über eine Gold-(111)-Stufenkante und erhöhte Bereiche der ε -Phase nach einer Immersionszeit von siebzehn Stunden. b) Die Korrugationen sind vergleichbar und entsprechen $\sim 0,25$ nm [81]. 40

Abbildung 31: a) Molekular aufgelöste STM-Aufnahme der ϵ -Phase, die eine linienförmige Überstruktur zeigt. b) Fouriergefilterte Vergrößerung, aus der mit Hilfe der Linienprofile in c) und d) das in e) gezeigte Strukturmodell erzeugt werden kann [81]..... 42

Abbildung 32: a) Nicht in allen Bereichen der ϵ -Phase ist die linienförmige Überstruktur erkennbar. b) Eine fouriergefilterte STM-Aufnahme zeigt, dass auch in diesen überstrukturfreien Bereichen die Moleküle dicht gepackt in einer $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vorliegen [81]. 43

Abbildung 33: a) Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von Methylbiphenylthiol auf Au(111). Die Moleküle ordnen sich bei niedrigen Bedeckungen zunächst in liegenden Anordnungen, bevor sie sich in Zwischenphasen organisieren, die noch nicht die finale Packungsdichte aufweisen, aber in der die Moleküle bereits eine eher aufrechte Orientierung einnehmen. Letztlich kommt es zur Ausbildung dichtgepackter $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Strukturen, wobei für kürzere Immersionszeiten eine linienförmige $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Überstruktur erkennbar ist. Die dichtgepackten Molekülphasen lassen sich allerdings nur in Bereichen auflösen, die um eine Goldterrasse erhöht sind b) Darstellung der Einheitszellen in Relation zum Gold-(111)-Substrat [81]. 44

Abbildung 34: STM-Aufnahme einer im Fischgrätenmuster rekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche. Das eingefügte Schema zeigt, wie die oberste Goldatomlage durch eine uniaxiale Kontraktion um 4 % entlang der $\langle 121 \rangle$ -Richtungen zwischen der für einen fcc-Kristall typischen ABC-Packung und einer ABA-Packung wechselt. Die Übergangsbereiche erscheinen dabei im STM um $0,15 \text{ \AA}$ erhöht und bilden das typische Doppellinienmuster aus. Die $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -Einheitszelle enthält dadurch zwei zusätzliches Goldatome gegenüber einer unrekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche [87]..... 47

Abbildung 35: STM-Aufnahmen von Thiol-SAMs deren jeweiliges Schwefelatom über eine Alkyleinheit (linke Spalte) bzw. eine Aryleinheit (rechte Spalte) an das Molekül gekoppelt ist. Nur in der rechten Spalte lässt sich die Ausbildung sogenannter Goldinseln beobachten (s. Quadrate), wohingegen Ätzgruben immer auftreten (s. Kreise) [89]..... 49

Abbildung 36: Schematische Darstellung des Formierungsprozesses von Ätzgruben und Goldinseln für Alkanthiol-SAMs (a) und Arylthiol-SAMs (b) nach *G. Yang* und *G. Y. Liu*. Auf der im Fischgrätenmuster rekonstruierten Goldoberfläche kommt es bei der Adsorption von Alkanthiolen zur Aufhebung der komprimierten Rekonstruktionsordnung, wodurch Goldatome auf die Goldoberfläche emittiert werden und von dort zu den Goldstufenkanten diffundieren. Die ebenfalls über die Oberfläche diffundierenden angebenen SAM-Moleküle sorgen wiederholt für die Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion an unterschiedlichen Stellen auf der Oberfläche, wodurch es letztlich zur Bildung der Ätzgruben kommt. Die Diffusionsprozesse finden für Arylthiole nur eingeschränkt statt, wodurch emittierte Goldatome als Goldinseln auf der Oberfläche zurückbleiben und nur kleine vereinzelte Ätzgruben zu erkennen sind [89]..... 51

Abbildung 37: Über zwei Tische miteinander verbundenen UHV-Anlage im Nanostrukturlabor der Universität Bielefeld. Der linke Teil der Anlage wird passiv schwingungsgedämpft. 52

Abbildung 38: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines STMs. Die Spitze wird so nah an die Probe gebracht, dass Elektronen zwischen der Spitze und der Probe tunneln können. Durch das Anlegen einer definierten Spannung entsteht somit ein Stromfluss, der sogenannte Tunnelstrom. 54

Abbildung 39: Schematische Darstellung des eindimensionalen Potentialwalls der Höhe Φ und der Breite d . Durch die angelegte Spannung V zwischen der Probe

und der Spitze verschieben sich die Fermikanten um eV. Die Amplitude der Wellenfunktion eines Elektrons verringert sich nach der Barriere, da die Tunnelwahrscheinlichkeit kleiner als eins ist..... 55

Abbildung 40: a) Omicron Multiscan STM VT außerhalb der UHV-Anlage. b) Die Piezokristalle sind in einer Tripod-Anordnung miteinander verbunden..... 58

Abbildung 41: a) REM-Aufnahme der STM-Spitze, die sich oberhalb einer Graphitoberfläche bei einem in der Scansoftware eingestellten Scanwinkel von 0° entlang der x- und der y-Achse bewegen soll. Der eigentlich zu erwartende rechte Winkel beträgt in Wirklichkeit ca. 60° . Der Scanner unterliegt somit für große Scans im Mikrometerbereich einem nativen Winkelfehler von etwa 30° b) Eine unkorrigierte STM-Aufnahme einer Silizium-(111)-Oberfläche. Auch bei geringen Scangrößen (hier 25 nm x 25 nm) erscheint die eigentlich hexagonale Oberflächenstruktur der Probe nahezu rechtwinklig..... 60

Abbildung 42: Auswirkung der Hysterese von Piezokristallen auf das Abbildungsverhalten eines STMs. Durch die Zunahme der Geschwindigkeit des Scanners erscheint das Muster zu Beginn gestreckt [100]..... 63

Abbildung 43: Up- und Downscan einer Silizium-(111)-Oberfläche von links nach rechts bzw. von rechts nach links gescannt. Während der in Abbildung 42 dargestellte Effekt mit bloßem Auge nicht zu erkennen ist, zeigt sich ein durch die Crosstalk-Kompensation bedingter Hystereseeffekt dadurch, dass es zu einer Verzerrung zwischen Up- und Downscan in horizontaler Richtung an den oberen Bildrändern kommt, was durch die unterschiedlichen Orientierungen der vertikal verlaufenden Linien erkennbar wird. 64

Abbildung 44: Auswirkung des Creep-Effekts beim Abbilden einer periodischen Struktur nach einer horizontalen Verschiebung. Der Scanner bewegt sich noch eine Zeit lang in die Richtung der Verschiebung weiter [100]..... 65

Abbildung 45: Abhängigkeit der Korrugation von der Spitzengröße für verschiedene Oberflächen [101].....	66
Abbildung 46: Das STM-Bild besteht aus einer Faltung der Spitzen- und der Oberflächentopographie. Mit zunehmendem Spitzenradius nehmen die Oberflächenkorrugationen ab [93].....	67
Abbildung 47: Schematische Darstellung der Apparatur zum Ätzen der Wolframspitzen. Der Draht wird in einer NaOH- Lösung eingetaucht. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen dem Draht und der Ringkathode setzt der Ätzprozess ein. Der Spannungsabfall über den Draht und die Abschirmung des Drahtes durch den Meniskus der Lösung sorgen für ein lokales Maximum der Ätzrate. Ein Differenzierglied sorgt für eine Unterbrechung des Stromkreises, wenn der Draht durchtrennt wird.....	70
Abbildung 48: Schematische Darstellung der Funktionsweise des XPS. Mittels Röntgenstrahlung werden Elektronen aus kernnahen Zuständen gelöst. Deren kinetische Energie wird mit einem Energieanalysator bestimmt. Bei bekannter Austrittsarbeit des Spektrometers kann daraus die Bindungsenergie berechnet werden.	71
Abbildung 49: a) Absorptionswahrscheinlichkeit eines Röntgenquants in Abhängigkeit von der Photonenenergie an der Absorptionskante. b) Die in a) dargestellten Peaks entstehen durch resonante Übergänge von Rumpfelektronen in unbesetzte Molekülorbitale und Rydbergzustände [109].	77
Abbildung 50: Die Position des Richtungsvektor des Orbitals des Endzustands \vec{O} und somit auch des Dipolübergangsmoments wird durch den Polarwinkel zur Oberflächennormalen α und dem Azimutwinkel zur Projektion der Einfallrichtung des Röntgenlichts auf die Oberfläche ϕ beschrieben. θ	

beschreibt den Winkel zwischen der Einfallrichtung des Röntgenlichts und dessen Projektion auf die Oberfläche.	79
Abbildung 51: Intensitätsverläufe eines Absorptionspeaks in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ des Röntgenstrahls für unterschiedliche Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der Oberflächennormalen α bei einem Polarisationsfaktor von 1.....	81
Abbildung 52: Das Übergangsdipolmoment des Übergangs vom C1s-Zustand in das π^* -Orbital an der Kohlenstoff K-Kante steht für die Kohlenstoffatome eines Phenylrings senkrecht zur Ringfläche [109]......	82
Abbildung 53: Es kommt zur konstruktiven Interferenz, wenn der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge der einfallenden Elektronen entspricht. Dies ist nach Laue immer genau dann der Fall, wenn die Änderung des Wellenvektors $\vec{k} - \vec{k}'$ einem reziproken Gittervektor entspricht.	85
Abbildung 54: Schematische Darstellung des LEED-Aufbaus. Eine mit einem Wolframfilament bestückte Elektronenkanone emittiert die parallel einfallenden Elektronen auf die Probenoberfläche. Die gestreuten Elektronen passieren einen aus mehreren Gittern bestehenden Filter, der inelastisch gestreute Elektronen ausfiltert. Das Beugungsbild wird mit einer Multi-Chanel-Plate verstärkt und auf einem Fluoreszenzschirm dargestellt.	86
Abbildung 55: a) STM-Übersichtsbild einer nicht bedampften im Fischgrätenmuster rekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche. b) Nahaufnahme mit atomarer Auflösung. Die Goldatome bilden die für eine (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls typische hexagonale dichte Kugelpackung. c) Im Linienprofil ist das charakteristische Doppellinienmuster mit einer Periodizität von ~ 23 Goldatomabständen, was 6,6 nm entspricht, zu erkennen. Die Korrugationen betragen dabei lediglich ~ 15 pm. d) LEED-Pattern einer im Fischgrätenmuster	

rekonstruierten Gold-(111)-Oberfläche. Die sechs Goldatomspots erster Ordnung sind von einem sehr feinen hexagonalen Pattern eingefasst, der durch das Fischgrätenmuster erzeugt wird. Auf diese Weise lässt sich der Erfolg der Reinigung einer Gold-(111)-Oberfläche schnell überprüfen. 88

Abbildung 56: Schematische Darstellung des Verhaltens von Nitrobiphenylthiolen auf Au(111) unter Bestrahlung. a) Der NBPT-SAM vor der Bestrahlung. b) Im bestrahlten Bereich (blau gekennzeichnet) kommt es zu einer Quervernetzung zwischen den Molekülen und einer Reduktion der Nitro- zu Aminogruppen. 91

Abbildung 57: a) STM-Aufnahme eines aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs. Es zeigt sich, dass es zur Ausbildung einer hochkorrugativen Oberflächenmorphologie kommt, die sich durch 5-20 nm große Domänen, die keine erkennbare Ausrichtung zum Substrat aufweisen, auszeichnet. Diese sind mit Adstrukturen in einer Größe von 1-5 nm besetzt, die die Höhe von Goldstufen besitzen, oder, wie in dem durch ein Quadrat markierten Bereich sogar noch zusätzliche weitere Erhöhungen beinhalten können. Die Domänen werden von Vertiefungen separiert, die im Allgemeinen nur eine Tiefe von ungefähr einer halben Goldstufe besitzen. Nur die durch Kreise gekennzeichneten Bereiche entsprechen in ihrer Tiefe den typischen Ätzgruben. b) Linienprofil, das die Korrugationen der Adstrukturen und der Vertiefungen in Relation zu einer Goldstufenkante darstellt. 92

Abbildung 58: Schematische Darstellung der gewonnenen Informationen aus den komplementären Untersuchungsmethoden, die für die hier präsentierte Wachstumsstudie von NBPT auf Au(111) Verwendung finden. 95

Abbildung 59: XP-Spektren einer vollständig ausgebildeten NBPT-Monolage, die aus der Gasphase abgeschieden wurde. Zur besseren Übersicht wurden die Spektren unterschiedlich skaliert. Die effektive Schichtdicke, berechnet aus dem Verhältnis der Flächen unter dem C1s- und dem Au4f_{7/2}-Peak, beträgt $9,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$.

Neben dem Stickstoffpeak der Nitrogruppen bei 405,6 eV zeigt sich ein weiterer Peak bei 399,3 eV, der den beim Adsorptionsprozess reduzierten Aminogruppen zuzuordnen ist. 97

Abbildung 60: Die gefitteten XP-Spektren (außer dem Goldpeak) aus Abbildung 59 mit Hintergrundabzug. Das Schwefeldublett zeigt das zu erwartende Verhältnis der Flächen von 2:1. Der Kohlenstoff hat neben dem Hauptpeak bei 284,1 eV eine kleinere Schulter bei 285,1 eV, die der C-S- bzw. C-N-Bindung zuzuordnen ist. Die beiden breiteren Peaks bei 286,0 eV und 291,3 eV sind aromatische Shake-Up-Satelliten. Das Verhältnis der Nitro- zu den Aminogruppen im SAM beträgt 4:1. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem Sauerstoff und dem der Nitrogruppe zuzuordnenden Stickstoff beträgt $1,7 \pm 1$ 98

Abbildung 61: XP-Spektren bei drei unterschiedlichen Bedeckungsgraden. Während die Schwefel-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffsignale mit steigender Molekülbedeckung zunehmen, fällt das Goldsignal des Substrats aufgrund der zunehmenden Abschwächung durch den SAM kontinuierlich ab. Die NBPT-Moleküle befinden sich in einem gleichbleibend chemisch intakten Zustand. 99

Abbildung 62: Unter verschiedenen Einfallswinkeln θ der Röntgenstrahlung an der Kohlenstoff C-K-Kante vermessene NEXAFS-Spektren für Proben unterschiedlicher effektiver Schichtdicken d (links) und die jeweiligen Fitfunktionen zur Bestimmung des Winkels α zwischen den gemittelten π^* -Übergangsdipolmomenten der Phenylringe und der Oberflächennormalen (rechts). 101

Abbildung 63: Entwicklung von α , dem mittels NEXAFS-Messungen an der C-K-Kante bestimmten Winkel zwischen dem gemittelten π^* -Übergangsdipolmoment der Phenylringe und der Oberflächennormalen, in Abhängigkeit von der

effektiven Schichtdicke des NBPT-SAMs, die sich aus dem Verhältnis des mittels XPS bestimmten Kohlenstoff C1s- und des Gold Au4f7/2-Peaks berechnet..... 107

Abbildung 64: Schematische Darstellung des sogenannten Odd-Even-Effekts, bei dem eine als Spacer zwischen das Schwefelatom und das Biphenylrückgrat eingefügte Alkankette, je nach gerader oder ungerader Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette, für eine mehr oder weniger aufrechte Orientierung des molekularen Rückgrats sorgen. Der eingezeichnete Bindungswinkel ϕ entspricht dem für eine sp^3 -Hybridisierung typischen Winkel von $109,5^\circ$ [127] 107

Abbildung 65: Schematische Darstellung des Cyanobiphenylthiols mit eingezeichneten π -Orbitalen, sowie dem Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment (TDM) und der Oberflächennormalen α , dem Kippwinkel β und dem Drehwinkel γ . Durch die fixierte Ausrichtung der π -Orbitale der Cyanogruppe senkrecht bzw. parallel zur Phenyrlingebene lässt sich auch der Drehwinkel γ direkt mittels NEXAFS bestimmen [128] 108

Abbildung 66: a) STM-Aufnahme eines für eine Minuten bedampften NBPT-SAMs. Das invertierte Doppellinienmuster der Fischgrätenrekonstruktion zeigt, dass die Moleküle nur in den fcc- und hcp-Bereichen chemisorbieren. Es kommt also zu einer durch die Substratstruktur geleiteten Adsorption der Moleküle. b) Im Linienprofil lassen sich deutlich die durch Pfeile markierten invertierten Doppellinien erkennen..... 111

Abbildung 67: STM-Aufnahme bei tiefen Temperaturen von Methanthiolen auf Au(111). Das Adsorptionsverhalten ist mit dem für NBPT vergleichbar. Es lässt sich allerdings deutlich eine molekulare Struktur innerhalb der fcc- und hcp-Bereiche auflösen [130]..... 112

Abbildung 68: Vergrößerte STM-Aufnahme der für eine Minute bedampften NBPT-Probe. Nur an Stufenkanten oder an Defektstellen lassen sich molekulare Features klar auflösen. Auf freien Oberflächenbereichen zeigt sich der SAM als quasi flüssiger Molekülfilm. Die bedeckten und unbedeckten Bereiche der Oberfläche lassen sich dennoch deutlich anhand des Kontrastes unterscheiden. 113

Abbildung 69: a) Entlang der Goldstufenkanten lassen sich die NBPT-Moleküle sehr gut einzeln auflösen. Sie sind mit der Kopfgruppe zur Stufenkante orientiert und liegen auf der tieferen Terrasse nebeneinander in einer Reihe. b) Der mittlere Molekülabstand beträgt dabei $0,65 \pm 0,07$ nm, was auf eine flache Ausrichtung der Phenylringe schließen lässt.115

Abbildung 70: NBPT-Moleküle entlang einer Goldstufenkante. Im Gegensatz zu auf der freien Oberfläche erkennbaren Molekülfeatures (oben links im Bild) erscheinen die Moleküle im direkten Kontakt zur Goldstufe als Doppelfeature, bestehend aus einem hellen und dunklen Bereich. Die unterschiedlichen Kontraste lassen sich durch die kovalente Bindung der Kopfgruppe des NBPTs zu den Goldatomen der höheren Goldterrasse erklären. Die NBPT-Modelle zeigen beispielhaft die Orientierung der Moleküle.116

Abbildung 71: Mittels XPS beobachtete Veränderung des C1s-Kohlenstoff- Peaks von NBPT-Proben unterschiedlicher Schichtdicke nach einer Woche im UHV-System. Für Schichtdicken, die bereits einen geschlossenen Molekülfilm im STM erkennen lassen (ab $\sim 2,5$ Å), zeigen sich keine messbaren Veränderungen (vgl. a) mit b). Für Proben mit einem sehr geringen Bedeckungsgrad, die noch keinen geschlossenen Molekülfilm ausgebildet haben, zeigt sich eine Zunahme auf ein Niveau von $2,5$ Å im Kohlenstoffsignal. Sobald ein geschlossener Molekülfilm ausgebildet ist, ist die Oberfläche also vor physisorbierenden Molekülen passiviert.117

Abbildung 72: a) In den hellen Bereichen lassen sich molekulare Strukturen der adsorbierten NBPT-Moleküle erkennen. In den dunkleren Bereichen dazwischen hat sich über einen Zeitraum von mehreren Tagen ein sehr feines hochgeordnetes Linienmuster ausgebildet. b) Das Linienprofil über diesem Linienmuster zeigt extrem flache Korruptionen von ~ 15 pm bei einer Periodizität von $0,46 \pm 0,4$ nm, was auf eine Physisorption von Alkanketten aus dem UHV-System auf die vom NBPT unbedeckten Oberflächenbereiche schließen lässt. 118

Abbildung 73: a) STM-Aufnahme von physisorbierten Alkanketten auf einer Graphitoberfläche. Es zeigt sich ein sehr feines Linienmuster. b) Die Linienstrukturen besitzen mit $0,44 \pm 0,3$ nm eine Periodizität von weniger als 0,5 nm und unterschreiten somit typische Molekülabstände in SAM-Systemen. [135]..... 119

Abbildung 74: a) Übersichtsbild der in Abbildung 72 dargestellten NBPT-Probe mit einer effektiven Schichtdicke direkt nach dem Bedampfen von $0,4 \text{ \AA}$. Unter der Annahme einer vollständigen Molekülbedeckung bei $2,5 \text{ \AA}$ kann man einen mit NBPT bedeckten Oberflächenanteil von 16 % erwarten. b) Die im obigen Originalbild hellen Features (hier in willkürlichen Farben markiert) haben einen Flächenanteil von $\sim 15\%$. Dies bestätigt die Interpretation der feinen Linienstrukturen in Abbildung 72 als kohlenwasserstoffhaltige Verunreinigungen aus dem UHV. 121

Abbildung 75: Das invertierte Doppellinienmuster der Fischgrätenrekonstruktion ist auch bei einem Bedeckungsgrad von 0,2 ML noch zu erkennen. Allerdings treten kaum noch Richtungswechsel auf. b) Die Periodizität der Doppellinien hat sich unter der Zunahme der adsorbierten NBPT-Moleküle von den ursprünglichen 6,6 nm auf $7,5 \pm 0,7$ nm erhöht, da die rekonstruktionsbedingte Kontraktion der äußeren Goldatomlage durch die Adsorption verringert wird. 122

Abbildung 76: Mit zunehmender Molekülbedeckung stabilisiert sich das Tunnelsignal des STMs, sodass auch in Bereichen auf der freien Oberfläche molekulare Features deutlich erkennbar werden. Die wurmartigen, in Reihen zueinander angeordneten Molekülfeatures besitzen die Länge von zwei Molekülen, was auf eine paarweise Anordnung in tendenziell liegender Orientierung schließen lässt. 124

Abbildung 77: a) Tieftemperatur-STM-Studie an Benzenthiole auf einer Gold-(111)-Oberfläche von *P. Maksymovych und J.T. Yates*. Es wird gezeigt, dass die Moleküle sich nach der Adsorption zu Gruppen zusammenschließen und dabei als kleinste Untereinheit Molekülpaare auftreten. b) Es kann zwischen einer *cis*- und einer *trans*-Anordnung der Benzenthiole, wie in c) gezeigt, unterschieden werden. Aus dem deutlich erkennbaren Auftreten von drei Features innerhalb einer solchen Anordnung wird außerdem auf eine Kopplung der beiden Schwefelatome über ein zusätzliches Goldatom geschlussfolgert [136]. 125

Abbildung 78: a) STM-Aufnahme einer mit NBPT bedampften Probe bei einem Bedeckungsgrad von 0,33 Monolagen. Erstmals lässt sich keine langreichweitige Ordnung durch die Fischgrätenrekonstruktion mehr erkennen. b) Die NBPT-Moleküle bedecken die gesamte Oberfläche und haben sich dort zu Molekülpatches zusammengeschlossen. c) Das Linienprofil zeigt, dass nicht in allen Bereichen eine homogene Höhenverteilung auf der Oberfläche vorliegt. Manche Bereiche besitzen sowohl stärker ausgeprägte Korngrenzen (~100 pm) als auch ein um 150 pm erhöhtes Höhenniveau, was auf Bereiche mit bereits weiter aufgerichteten Molekülen schließen lässt. 127

Abbildung 79: Durch das Heizen bei 100°C im UHV-System wird bei einer NBPT-Probe mit einer Bedeckung von 0,33 ML eine Verbesserung der langreichweitigen Ordnung auf der Oberfläche erzielt. In den durch ein ‚A‘ gekennzeichneten Bereichen haben sich die Molekülpatches in Form einer hexagonalen Honigwabenstruktur arrangiert. In den durch ein ‚B‘

gekennzeichneten Bereichen kommt es zur Ausbildung von Linienmustern, die in ihrer Ausrichtung ebenfalls an die hexagonale Symmetrie des Goldsubstrats angepasst sind. 129

Abbildung 80: a) Molekülpatches („A“) und Linienmuster („B“) bei Tunnelbedingungen, die verstärkt sensitiv für die NBPT-Moleküle sind. b) Dieselben Strukturen bei Tunnelbedingungen, die besonders sensitiv für die Bindungsplätze der Moleküle auf dem Substrat sind. c) Die Periodizität der Linien beträgt $2,05 \pm 0,2$ nm. Bei einer Molekülanordnung wie in b) vorgeschlagen, müssen die Moleküle um mehr als nur die ursprünglichen 20° aufgerichtet werden, damit zwei Moleküle sich pro Reihe gegenüberliegen können. d) Die Molekülabstände zu den Nachbarmolekülen entlang einer Reihe bleiben mit $0,66 \pm 0,07$ nm unverändert gegenüber der anfänglichen Adsorption der Moleküle entlang der Stufenkanten. 131

Abbildung 81: Die Molekülpatches reagieren bei optimalen Spitzenbedingungen auf Veränderungen in der Tunnelspannung. Während bei geringen Spannungen nur vereinzelte Punkte erhellt erscheinen (a), zeigen sich bei höheren Spannungen auch die umliegenden Bereiche erhellt, sodass es zur Ausbildung von gleichseitigen Dreiecken kommt. c) Die Abstände der hellen Features innerhalb eines Dreiecks betragen $0,96 \pm 0,1$ nm und von Dreieck zu Dreieck $1,55 \pm 0,2$ nm. d) Vorschlag einer kommensurablen $16 \times 5\sqrt{3}$ -Struktur mit einer Fläche von $95,8 \pm 14,7 \text{ \AA}^2$ 133

Abbildung 82: a) NBPT-SAM mit einer Bedeckung von 0,7 Monolagen. Aus den ungeordneten Bereichen (roter Pfeil) entwickeln sich 10 nm große Domänen, die die sogenannte γ -Phase, gekennzeichnet durch niedrige Korrugationen und ein hohes Maß an Ordnung, ausbilden. An den Rändern der Domänen lassen sich weiterhin vereinzelte Punkte mit Korrugationen von bis zu 500 pm (gelber Pfeil) beobachten. Die großen schwarzen Vertiefungen (blauer Pfeil) werden durch

Risse im Metall des Gold/Glimmer-Substrats verursacht. An den Rändern der oben liegenden Terrassen an den Goldstufenkanten lassen sich erstmalig erhöhte Domänen mit einer ebenfalls homogen wirkenden Struktur, der sogenannten α -Phase, erkennen. b) Diese Bereiche heben sich grob um die Höhe einer Goldstufenkante (240 pm) von den umliegenden Bereichen auf der Oberfläche ab. 136

Abbildung 83: Vergleich zweier im UHV-System geheizter NBPT-SAMs mit einer Bedeckung von 0,55 Monolagen (a) und 0,70 Monolagen (b). Die bei 0,55 ML noch großflächig vorhandenen ungeordneten Bereiche sind bei 0,70 ML größtenteils verschwunden und durch die γ -Phase ersetzt worden. An den Rändern der Goldstufenkanten lassen sich bei b) die erhöhten Bereiche mit der α -Phase wiederfinden. Bei a) ist diese Phase nicht erkennbar..... 138

Abbildung 84: Up- (a) und Downscan (b) der molekular aufgelösten γ -Phase mit eingezeichneter Einheitszelle, wobei die STM-Spitze in a) am punktförmigen Feature oben links im Bild leicht modifiziert wird und so die in c) im Übersichtsbild erkennbare Dimerstruktur der γ -Phase mit einer rechteckigen Einheitszelle zum Vorschein kommt. Die roten Kreise in b) markieren besonders helle Features, die möglicherweise Goldatomen zuzuordnen sind, die jeweils zwei NBPT-Moleküle miteinander verbinden. Die grünen Kreise markieren mögliche Lücken in der Gold-(111)-Oberfläche, aus denen die Adatome entnommen worden sein könnten. d) Vorgeschlagenes Modell für die γ -Phase mit einer $9 \times 3\sqrt{3}$ -Einheitszelle und einer Fläche von $48,5 \text{ \AA}^2$. Die Einheitszelle lässt sich aus dem bei 23,5 eV aufgenommenen LEED-Pattern (e) bestimmen. f) zeigt den simulierten Pattern der in g) dargestellten $9 \times 3\sqrt{3}$ -Einheitszelle. 141

Abbildung 85: a) Übersichtsaufnahme eines voll ausgebildeten NBPT-SAMs. Die bei niedrigeren Bedeckungsgraden nur an den Rändern der Goldstufenkanten erkennbare helle α -Phase nimmt auf der Oberfläche nun einen Anteil von

51±10 % (bestimmt aus e), farbig dargestellt in f)) ein. Diese Phase bildet auf der Oberfläche nun viele Inseln mit der Höhe einer Goldstufenkante (vgl. mit Linienprofil in c)). Der rote Pfeil in a) markiert eine Stelle, an der ein feines Punktmuster innerhalb der α -Phase gut erkennbar ist. In b) sind diese Punkte vergrößert dargestellt (ebenfalls roter Pfeil). d) Mit einer Breite von ~1,5 nm sind die Punkte deutlich zu groß für einzelne Moleküle in einer dichtgepackten Monolage..... 144

Abbildung 86: a) Übersichtsbild von Dodecanselenolaten auf Au(111). b) Hinter dem Punktmuster lässt sich das feine Muster der Dodecanselenolate erkennen. *J. D. Monnell, J. M. Tour, D. L. Allara, P. S. Weiss et al.* interpretieren das grobe Punktmuster entweder als Moiré-Pattern durch eine Gitterfehlpassung der Molekül- an die Substratgitterstruktur oder als eine durch die adsorbierten Moleküle erzwungene Rekonstruktion der Goldsubstratstruktur [138] 145

Abbildung 87: a) Übersichtsscan einer vollbedeckten NBPT-Monolage bei Spitzenbedingungen, die weniger sensitiv für das grobe Punktmuster zu sein scheint. Stattdessen kommt ein feines Molekülmuster deutlich zum Vorschein. b) Hochaufgelöste Aufnahme der Molekülstruktur der α -Phase. Die roten Pfeile markieren die schwach erkennbaren groben Punkte. Die Linienprofile in c) und d) ergeben Molekülabstände von $0,53\pm 0,5$ nm bzw. $0,55\pm 0,6$ nm. Zusammen mit dem gemessenen Winkel der Einheitszelle von $107^\circ\pm 5^\circ$ ergibt sich eine Einheitszelle, die von der typischen $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung leicht abweicht. 146

Abbildung 88: a) Übersichtsbild einer geheizten NBPT-Monolage mit ursprünglich maximalem Bedeckungsgrad. Die Facettenbildung entlang der $\langle 1-10 \rangle$ -Richtungen auf einer Gold/Glimmer-Probe erleichtert die Orientierung auf der Oberfläche. Die α -Phase orientiert sich näherungsweise entlang der $\langle 11-2 \rangle$ -Richtungen des Goldsubstrats, weicht davon jedoch um $13^\circ\pm 5^\circ$ ab. b) Entlang der

Stufenkanten kann es zu molekülgeleiteten Umorientierungen bedingt durch die Vorzugsrichtung der α -Phase kommen. Die Anzahl der Punkte (roter Pfeil in b) und c)) hat sich durch das Heizen deutlich reduziert. d) Der Flächenanteil der α -Phase hat sich durch das Heizen auf 33 ± 10 % verringert. 149

Abbildung 89: a) Detailaufnahme einer geheizten NBPT-Monolage mit ursprünglich maximalem Bedeckungsgrad. Die α -Phase hat den Verlauf der Stufenkante entlang der $\langle 11-2 \rangle$ -Orientierung ausgerichtet. Innerhalb der α -Phase lässt sich neben den reihenförmig angeordneten Punkten (rote Pfeile) eine linienförmige Überstruktur mit einer Periodizität von $2,0 \pm 0,2$ nm (e) erkennen. Die beiden Linienprofile in d) und e) zeigen die Erhöhung der α -Phase um die Höhe einer Goldstufenkante. b) Die dunklen Bereiche zwischen der α -Phase lassen nach dem Heizen die Dimerstruktur der γ -Phase erkennen. c) Die α -Phase zeigt auch nach dem Heizen eine Molekülanordnung, die nicht exakt mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung korrespondiert. Der gemittelte Molekülabstand beträgt $0,53 \pm 0,5$ nm bei einem Winkel der Einheitszelle von $70,7 \pm 5^\circ$ bzw. $109,3 \pm 5^\circ$. 151

Abbildung 90: a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -ähnliche Molekülanordnung bei Mercaptohexanolen auf Au(111). Fünf der sechs auftretenden Orientierungen der Einheitszelle konnten von *G. E. Poirier*, *E. D. Pylant* und *J. M. White* beobachtet werden. b) Die schwarzen Kreise stellen die Molekülpositionen der vorgeschlagenen Einheitszelle dar. Die grauen Kreise die Positionen der Moleküle bei einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung [140]. 157

Abbildung 91: Ausbildung einer schwammähnlichen amorphen Gold-Schwefel-Struktur durch die Adsorption von atomarem Schwefel auf Au(111) [141]. 158

Abbildung 92: a) Durch einen Heizprozess bei $\sim 180^\circ\text{C}$ ordnet sich die amorphe Gold-Schwefel-Oberfläche neu, was sich mittels LEED überprüfen lässt. b) Die STM-Aufnahme gibt Aufschluss darüber, wie groß die Menge der in die

Schwefel-Goldstrukturen inkorporierten Goldatome ist und wird von *M. M. Biener, J. Biener und C. F. Friend* mit 0,5 ML angegeben [141]. 159

Abbildung 93: Vergrößerung des Höhenniveaus unterhalb einer dichtgepackten Monolage aus Hydroxythiophenolen über einen Zeitraum von drei Minuten. Die Molekülstrukturen bleiben unverändert, daher könnte eine Veränderung der unter der Monolage liegenden Substratstruktur für die Anhebung des Höhenniveaus verantwortlich sein [76]. 160

Abbildung 94: Schematische Darstellung der γ - und der α -Phase im direkten Vergleich. In Übereinstimmung mit den NEXAFS-Messungen nehmen die Molekülachsen in beiden gezeigten Phasen die gleiche Orientierung zur Oberfläche ein. Die unterschiedlichen Höhenniveaus beruhen demnach nicht auf verschiedenen Molekülausrichtungen, sondern auf einer, durch die hohe Moleküldichte im Bereich der α -Phase, induzierten Rekonstruktion der Gold-(111)-Oberfläche. 161

Abbildung 95: a) Übersichtsbild eines aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs auf einer Gold-(111)-Oberfläche mit einer effektiven Schichtdicke von $11,2 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Wie bei aus der Gasphase präparierten Proben kommt es zur Ausbildung der hellen α -Phase und dunklen Bereichen, die sich in ihrer Höhe ungefähr um eine Goldstufenkantenhöhe unterscheiden (c). Innerhalb der dunklen Bereiche lässt sich allerdings bei aus der Lösung präparierten NBPT-SAMs eine linienförmige Überstruktur erkennen. b) Die Orientierungen der linienförmigen Überstrukturen und der Punkte innerhalb der α -Phase weichen auch hier von der einfachen hexagonalen Substratsymmetrie ab, nämlich um $8 \pm 5^\circ$ von den $\langle 112 \rangle$ -Orientierungen des Goldsubstrats beim Linienmuster bzw. um $15 \pm 5^\circ$ beim Punktmuster. 164

Abbildung 96: a) Zwischen dem groben Punktmuster der α -Phase lässt sich eine feine Molekülstruktur im Originalbild bestenfalls erahnen. b) Durch eine

Tiefpassfilterung im Fourierraum kommt die Molekülstruktur zum Vorschein. c) Auch hier zeigt sich im Linienprofil, dass die Moleküle im Mittel mit $0,58 \pm 0,6$ nm etwas weiter voneinander entfernt sind als die $0,50$ nm einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur. 165

Abbildung 97: Die Molekülstruktur innerhalb der β -Phase lässt im ungeheizten Zustand nicht auflösen. Es lässt sich jedoch eine feine Linienstruktur in einem Winkel von $81,2^\circ \pm 5^\circ$ zur Richtung des Streifenmusters erkennen, welche sich mit der $\langle 11'0 \rangle$ -Richtung des Goldsubstrats in Übereinstimmung bringen lässt. 166

Abbildung 98: a) Aus der Lösung präparierter NBPT-SAM nach dem Heizen bei 100°C . Neben der α -Phase und β -Phase tritt nun auch wieder die γ -Phase auf. Dies geht einher mit einer Abnahme der Schichtdicke auf $10,0 \pm 0,3$ Å. b) NBPT-Probe mit einer effektiven Schichtdicke nach dem Heizen von $9,0 \pm 0,3$ Å. Hier hat sich hauptsächlich die β -Phase gebildet, was eine Zuordnung der Schichtdicke zu eben dieser Phase ermöglicht. c) Geheizte NBPT-Probe mit einem gegenüber a) reduzierten Anteil der α -Phase und einer dementsprechend geringeren effektiven Schichtdicke von $8,4 \pm 0,3$ Å. Obwohl die Höhenniveaus der β -Phase und der γ -Phase sich nicht messbar voneinander unterscheiden (vgl. d) und e)), muss die β -Phase eine größere Molekülpackungsdichte (zwischen γ -Phase und α -Phase) besitzen. Die Orientierungen der Streifen der β -Phase verlaufen in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 95 b) gezeigten Schema. 169

Abbildung 99: a) Aufnahme der β -Phase mit zwischenzeitlicher Veränderung des Erscheinungsbildes durch eine Spitzenmodifikation. Der eingezeichnete Winkel liegt in Übereinstimmung zu dem ungeheizten in Abbildung 97 vermessenen Winkel von einer ungeheizten Probe. b) Einheitszelle A wird durch die deutlich sichtbaren Features (vgl. Linienprofile in c) und d)) definiert, steht aber mit einer Fläche von $61,9 \text{ \AA}^2 \pm 10,9 \text{ \AA}^2$ pro Molekül im Widerspruch zu den per XPS gemessenen Schichtdicken in Abbildung 98. Unter Berücksichtigung der schwach

erkennbaren Features (rote Kreise) dazwischen, ergibt sich eine kleinere Einheitszelle (B) mit einer Fläche von $32,5 \pm 4,8 \text{ \AA}^2$ 172

Abbildung 100: a) Gestreifte Phase für geheizte methylterminierte Biphenylthiole mit einem Heptan-Spacer. b) Die Moleküle zeigen eine hexagonale Anordnung. c) Der Molekülabstand wird mit 0,5 nm angegeben [142]. 173

Abbildung 101: Streifenförmiger Moiré-Pattern, der durch die Überlagerung einer verzerrten hexagonalen Struktur, wie in der β -Phase beobachtet, und einer nichtverzerrten hexagonalen Struktur, die die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung potentieller Bindungsplätze widerspiegelt, gebildet wird. 174

Abbildung 102: Übersicht des gesamten Wachstumsprozesses eines aus der Gasphase abgeschiedenen NBPT-SAMs auf einem Gold-(111)-Substrat. Die einzelnen STM-Bilder zeigen die unterschiedlichen charakteristischen Oberflächenmorphologien der einzelnen Wachstumsphasen samt der per XPS bestimmten, zugehörigen effektiven Schichtdicken d sowie den per NEXAFS gemessenen maximalen Kippwinkeln der Molekülachsen α , gemessen zu den Projektionen der Achsen auf die Substratoberfläche. 177

Abbildung 103: Entwicklung des gemittelten maximalen Kippwinkels der Molekülachsen α in Abhängigkeit von der effektiven Schichtdicke des NBPT-SAMs in Kombination mit STM-Aufnahmen mit typischen Strukturmerkmalen. Die roten Pfeile ordnen den STM-Bildern ihre über die effektive Schichtdicke bestimmten Positionen im Diagramm zu. 179

Abbildung 104: a) Nicht ursächlich für die hochkorrugativen Strukturen auf NBPT-SAMs mit hohen Bedeckungsgraden sind Bereiche mit stehenden und liegenden Molekülen. b) Ebenfalls nicht ursächlich sind überschüssige Goldatome, die durch die Aufhebung der Fischgrätenrekonstruktion aus der äußersten Atomlage des Goldsubstrats austreten. c) Stattdessen sorgen die

Molekül-Molekül-Wechselwirkungen und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen
dafür, dass es zu einer Umstrukturierung der äußeren Goldsubstratschicht kommt.
..... 180

Literaturverzeichnis

- [1] G.M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, 295 (2002) 2418-2421.
- [2] S.G. Zhang, *Nat. Biotechnol.*, 21 (2003) 1171-1178.
- [3] A. Nicholls, K.A. Sharp, B. Honig, *Proteins-Structure Function and Genetics*, 11 (1991) 281-296.
- [4] N.C. Seeman, *Molecular Biotechnology*, 37 (2007) 246-257.
- [5] I. Langmuir, *J Am Chem Soc*, 39 (1917) 1848-1906.
- [6] K.B. Blodgett, *J Am Chem Soc*, 57 (1935) 1007-1022.
- [7] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, *Journal of Colloid Science*, 1 (1946) 513-538.
- [8] A. Ulman, *Chem Rev*, 96 (1996) 1533-1554.
- [9] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J Am Chem Soc*, 105 (1983) 4481-4483.
- [10] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J Am Chem Soc*, 111 (1989) 321-335.
- [11] F. Osterloh, H. Hiramatsu, R. Porter, T. Guo, *Langmuir*, 20 (2004) 5553-5558.
- [12] Y.J. Yang, S.B. Khoo, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 97 (2004) 221-230.
- [13] K. Asadi, F. Gholamrezaie, E.C.P. Smits, P.W.M. Blom, B. de Boer, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 1947-1953.
- [14] E. Mishina, Y. Miyakita, Q.K. Yu, S. Nakabayashi, H. Sakaguchi, *Journal of Chemical Physics*, 117 (2002) 4016-4021.
- [15] J.J. Gooding, F. Mearns, W.R. Yang, J.Q. Liu, *Electroanal*, 15 (2003) 81-96.
- [16] S.J. Kim, G.Y. Choi, A. Ulman, C. Fleischer, *Langmuir*, 13 (1997) 6850-6856.
- [17] A. Turchanin, M. El-Desawy, A. Golzhauser, *Appl Phys Lett*, 90 (2007).
- [18] G.J. Zhang, T. Tanii, Y. Kanari, I. Ohdomari, *J Nanosci Nanotechno*, 7 (2007) 410-417.
- [19] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Golzhauser, M. Grunze, *Adv Mater*, 12 (2000) 805-808.
- [20] Q. He, Y. Tian, A. Kuller, M. Grunze, A. Golzhauser, J.B. Li, *J Nanosci Nanotechno*, 6 (2006) 1838-1841.
- [21] M. Saalmink, C. van der Marel, H.R. Stapert, D. Burdinski, *Langmuir*, 22 (2006) 1016-1026.
- [22] H. Sugimura, *Int J Nanotechnol*, 2 (2005) 314-347.
- [23] D.P. Woodruff, *Phys Chem Chem Phys*, 10 (2008) 7211-7221.

- [24] F. Schreiber, *Prog Surf Sci*, 65 (2000) 151-256.
- [25] S.R. Wasserman, H. Biebuyck, G.M. Whitesides, *J Mater Res*, 4 (1989) 886-891.
- [26] A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, *Langmuir*, 20 (2004) 5599-5604.
- [27] S.Y. Song, S.L. Ren, J.Q. Wang, S.R. Yang, J.Y. Zhang, *Langmuir*, 22 (2006) 6010-6015.
- [28] C. Yee, G. Kataby, A. Ulman, T. Prozorov, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, A. Gedanken, *Langmuir*, 15 (1999) 7111-7115.
- [29] A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman, E.S. Gawalt, *Langmuir*, 22 (2006) 6469-6472.
- [30] J.G. Van Alsten, *Langmuir*, 15 (1999) 7605-7614.
- [31] H.J. Himmel, K. Weiss, B. Jager, O. Dannenberger, M. Grunze, C. Woll, *Langmuir*, 13 (1997) 4943-4947.
- [32] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Woll, *J Phys Chem B*, 108 (2004) 4989-4996.
- [33] D.A. Hutt, G.J. Leggett, *Langmuir*, 13 (1997) 2740-2748.
- [34] L. Kankate, U. Werner, A. Turchanin, A. Golzhauser, H. Grossmann, R. Tampe, *Biointerphases*, 5 (2010) 30-36.
- [35] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem Rev*, 105 (2005) 1103-1169.
- [36] P. Fenter, P. Eisenberger, K.S. Liang, *Phys Rev Lett*, 70 (1993) 2447-2450.
- [37] C.A. Widrig, C.A. Alves, M.D. Porter, *J Am Chem Soc*, 113 (1991) 2805-2810.
- [38] D. Anselmetti, C. Gerber, B. Michel, H. Wolf, H.J. Guntherodt, H. Rohrer, *Europhys Lett*, 23 (1993) 421-426.
- [39] A.I. Kitaigorodskii, *Organic chemical crystallography*, Consultants Bureau, New York., 1961.
- [40] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, *J Am Chem Soc*, 112 (1990) 558-569.
- [41] R.G. Nuzzo, E.M. Korenic, L.H. Dubois, *Journal of Chemical Physics*, 93 (1990) 767-773.
- [42] N. Camillone, C.E.D. Chidsey, G.Y. Liu, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 3503-3511.
- [43] G.E. Poirier, M.J. Tarlov, *Langmuir*, 10 (1994) 2853-2856.
- [44] D. Anselmetti, A. Baratoff, H.J. Guntherodt, E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, H. Kang, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Europhys Lett*, 27 (1994) 365-370.
- [45] J.P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, *Appl Phys a-Mater*, 59 (1994) 135-138.

- [46] P. Fenter, A. Eberhardt, P. Eisenberger, *Science*, 266 (1994) 1216-1218.
- [47] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, A. Ulman, *Langmuir*, 17 (2001) 8-11.
- [48] C. Vericat, M.E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R.C. Salvarezza, *Chem Soc Rev*, 39 (2010) 1805-1834.
- [49] M.G. Roper, M.P. Skegg, C.J. Fisher, J.J. Lee, V.R. Dhanak, D.P. Woodruff, R.G. Jones, *Chem Phys Lett*, 389 (2004) 87-91.
- [50] A. Chaudhuri, T.J. Lerotholi, D.C. Jackson, D.P. Woodruff, R.G. Jones, *Phys Rev B*, 79 (2009).
- [51] P. Maksymovych, D.C. Sorescu, J.T. Yates, *Phys Rev Lett*, 97 (2006).
- [52] C. Woll, S. Chiang, R.J. Wilson, P.H. Lippel, *Phys Rev B*, 39 (1989) 7988-7991.
- [53] D.C. Sheppard, G.S. Parkinson, A. Hentz, A.J. Window, P.D. Quinn, D.P. Woodruff, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, *Surf Sci*, 605 (2011) 138-145.
- [54] N.A. Kautz, S.A. Kandel, *J Am Chem Soc*, 130 (2008) 6908-+.
- [55] F.S. Li, W.C. Zhou, Q.M. Guo, *Phys Rev B*, 79 (2009).
- [56] L.M. Molina, B. Hammer, *Chem Phys Lett*, 360 (2002) 264-271.
- [57] V. Srinivasan, G. Cicero, J.C. Grossman, *Phys Rev Lett*, 101 (2008).
- [58] A. Cossaro, R. Mazzarello, R. Rousseau, L. Casalis, A. Verdini, A. Kohlmeyer, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, M.L. Klein, G. Scoles, *Science*, 321 (2008) 943-946.
- [59] Y. Wang, N.S. Hush, J.R. Reimers, *J Am Chem Soc*, 129 (2007) 14532-+.
- [60] H. Gronbeck, H. Hakkinen, *J Phys Chem B*, 111 (2007) 3325-3327.
- [61] G.E. Poirier, E.D. Pylant, *Science*, 272 (1996) 1145-1148.
- [62] W.D. Harkins, E. Boyd, *J Phys Chem-U.S.*, 45 (1941) 20-43.
- [63] J. Noh, M. Hara, *RIKEN Review*, 38 (2001) 49-51.
- [64] R. Gerlach, G. Polanski, H.G. Rubahn, *Appl Phys a-Mater*, 65 (1997) 375-377.
- [65] B.H. Huisman, J.J.P. Valetton, W. Nijssen, J. Lub, W. ten Hoeve, *Adv Mater*, 15 (2003) 2002-2005.
- [66] S.E. Creager, C.M. Steiger, *Langmuir*, 11 (1995) 1852-1854.
- [67] H.U. Muller, M. Zharnikov, B. Volkel, A. Schertel, P. Harder, M. Grunze, *J Phys Chem B*, 102 (1998) 7949-7959.
- [68] V. Auzelyte, C. Dais, P. Farquet, D. Grutzmacher, L.J. Heyderman, F. Luo, S. Olliges, C. Padeste, P.K. Sahoo, T. Thomson, A. Turchanin, C. David, H.H. Solak, *J Micro-Nanolith Mem*, 8 (2009).

- [69] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Golzhauser, M. Grunze, *Appl Phys Lett*, 75 (1999) 2401-2403.
- [70] A. Turchanin, D. Kafer, M. El-Desawy, C. Woll, G. Witte, A. Golzhauser, *Langmuir*, 25 (2009) 7342-7352.
- [71] A. Turchanin, A. Beyer, C.T. Nottbohm, X.H. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Golzhauser, *Adv Mater*, 21 (2009) 1233-+.
- [72] M. Schnietz, A. Turchanin, C.T. Nottbohm, A. Beyer, H.H. Solak, P. Hinze, T. Weimann, A. Golzhauser, *Small*, 5 (2009) 2651-2655.
- [73] Z. Zheng, C.T. Nottbohm, A. Turchanin, H. Muzik, A. Beyer, M. Heilemann, M. Sauer, A. Golzhauser, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (2010) 8493-8497.
- [74] E. Sabatani, J. Cohenboulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir*, 9 (1993) 2974-2981.
- [75] A.A. Dhirani, R.W. Zehner, R.P. Hsung, P. GuyotSionnest, L.R. Sita, *J Am Chem Soc*, 118 (1996) 3319-3320.
- [76] Q. Jin, J.A. Rodriguez, C.Z. Li, Y. Darici, N.J. Tao, *Surf Sci*, 425 (1999) 101-111.
- [77] T.Y.B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, *Surf Sci*, 458 (2000) 34-52.
- [78] G.E. Poirier, *Chem Rev*, 97 (1997) 1117-1128.
- [79] L.J. Wan, M. Terashima, H. Noda, M. Osawa, *J Phys Chem B*, 104 (2000) 3563-3569.
- [80] J.F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G.H. Yang, G.Y. Liu, *Langmuir*, 17 (2001) 95-106.
- [81] W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, H.T. Rong, M. Buck, C. Woll, *Langmuir*, 19 (2003) 4958-4968.
- [82] C.A. McDermott, M.T. McDermott, J.B. Green, M.D. Porter, *J Phys Chem-Us*, 99 (1995) 13257-13267.
- [83] L. Haussling, B. Michel, H. Ringsdorf, H. Rohrer, *Angew Chem Int Edit*, 30 (1991) 569-572.
- [84] Y.T. Kim, A.J. Bard, *Langmuir*, 8 (1992) 1096-1102.
- [85] K. Edinger, A. Golzhauser, K. Demota, C. Woll, M. Grunze, *Langmuir*, 9 (1993) 4-8.
- [86] G.E. Poirier, W.P. Fitts, J.M. White, *Langmuir*, 17 (2001) 1176-1183.
- [87] G.E. Poirier, *Langmuir*, 13 (1997) 2019-2026.
- [88] N. Camillone, C.E.D. Chidsey, G. Liu, G. Scoles, *Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 4234-4245.

- [89] G.H. Yang, G.Y. Liu, *J Phys Chem B*, 107 (2003) 8746-8759.
- [90] R.W. Zehner, L.R. Sita, *Langmuir*, 13 (1997) 2973-2979.
- [91] P.H. Lin, P. Guyot-Sionnest, *Langmuir*, 15 (1999) 6825-6828.
- [92] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys Rev Lett*, 50 (1983) 120-123.
- [93] D. Bonnell, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2000.
- [94] J. Tersoff, D.R. Hamann, *Phys Rev Lett*, 50 (1983) 1998-2001.
- [95] B. Michel, G. Travaglini, H. Rohrer, C. Joachim, M. Amrein, *Z Phys B Con Mat*, 76 (1989) 99-105.
- [96] G. Doyen, D. Drakova, V. Mujica, M. Scheffler, *Phys Status Solidi A*, 131 (1992) 107-108.
- [97] H. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Springer-Verlag, 1992.
- [98] S. Hong, R. Reifenberger, W. Tian, S. Datta, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, *Superlattice Microst*, 28 (2000) 289-303.
- [99] T.A. Hicks, P, *The NanoPositioning Book*, Queensgate Instruments Ltd., 1997.
- [100] K. Dirscherl, J. Garnaes, L. Nielsen, J.F. Jogensen, M.P. Sorensen, *J Vac Sci Technol B*, 18 (2000) 621-625.
- [101] Y. Kuk, P.J. Silverman, *Rev Sci Instrum*, 60 (1989) 165-180.
- [102] R.J. Colton, S.M. Baker, J.D. Baldeschwieler, W.J. Kaiser, *Appl Phys Lett*, 51 (1987) 305-307.
- [103] D. Briggs, J. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2003.
- [104] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1985.
- [105] A. Turchanin, M. Schnietz, M. El-Desawy, H.H. Solak, C. David, A. Golzhauser, *Small*, 3 (2007) 2114-2119.
- [106] P.E. Laibinis, C.D. Bain, G.M. Whitesides, *J Phys Chem-US*, 95 (1991) 7017-7021.
- [107] P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G.M. Whitesides, P.E. Laibinis, *J Phys Chem B*, 102 (1998) 426-436.
- [108] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y.J. Yang, O. Fuchs, E. Umbach, C. Heske, A. Ulman, M. Grunze, *Langmuir*, 20 (2004) 11022-11029.
- [109] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, 2nd ed., Springer, Berlin, 2003.

- [110] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.-M. Chan, *Low Energy Electron Diffraction*, 1st ed., Springer, Berlin, 1986.
- [111] H. Ron, S. Matlis, I. Rubinstein, *Langmuir*, 14 (1998) 1116-1121.
- [112] R. Klauser, M. Zharnikov, I.H. Hong, S.C. Wang, A. Golzhauser, T.J. Chuang, *J Phys IV*, 104 (2003) 459-462.
- [113] A. Biebricher, A. Paul, P. Tinnefeld, A. Golzhauser, M. Sauer, *Journal of Biotechnology*, 112 (2004) 97-107.
- [114] U. Schmelmer, R. Jordan, A. Paul, W. Eck, A. Golzhauser, M. Grunze, A. Ulman, *Abstr Pap Am Chem S*, 225 (2003) U623-U623.
- [115] U. Schmelmer, A. Paul, A. Kuller, M. Steenackers, A. Ulman, M. Grunze, A. Golzhauser, R. Jordan, *Small*, 3 (2007) 459-465.
- [116] X. Zhang, Mechanical characterization of carbon nanosheets, in: *Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Bielefeld, 2010.*
- [117] V. Stadler, Herstellung und Untersuchung Selbstorganisierender Biphenyl-Monoschichten zur elektronischen Modifizierung von Oberflächen, in: *Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1998.*
- [118] L. Kankate, A. Turchanin, A. Golzhauser, *Langmuir*, 25 (2009) 10435-10438.
- [119] D.G. Castner, K. Hinds, D.W. Grainger, *Langmuir*, 12 (1996) 5083-5086.
- [120] A. Turchanin, A. Tinazli, M. El-Desawy, H. Grossann, M. Schnietz, H.H. Solak, R. Tampe, A. Golzhauser, *Adv Mater*, 20 (2008) 471-+.
- [121] P.J. Cumpson, *Surf Interface Anal*, 29 (2000) 403-406.
- [122] N. Camillone, T.Y.B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. Scoles, *Langmuir*, 12 (1996) 2737-2746.
- [123] H.J. Himmel, C. Woll, R. Gerlach, G. Polanski, H.G. Rubahn, *Langmuir*, 13 (1997) 602-605.
- [124] G. Casalone, C. Mariani, A. Mugnoli, Simonett.M, *Mol Phys*, 15 (1968) 339-&.
- [125] J. Trotter, *Acta Crystallogr*, 14 (1961) 1135-&.
- [126] C.P. Brock, R.P. Minton, *J Am Chem Soc*, 111 (1989) 4586-4593.
- [127] K. Heister, H.T. Rong, M. Buck, M. Zharnikov, M. Grunze, L.S.O. Johansson, *J Phys Chem B*, 105 (2001) 6888-6894.
- [128] N. Ballav, B. Schupbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zhamikov, *J Am Chem Soc*, 129 (2007) 15416-+.
- [129] F. Rossel, P. Brodard, F. Patthey, N.V. Richardson, W.D. Schneider, *Surf Sci*, 602 (2008) L115-L117.
- [130] P. Maksymovych, D.B. Dougherty, *Surf Sci*, 602 (2008) 2017-2024.

- [131] E.R. Frank, X.X. Chen, R.J. Hamers, *Surf Sci*, 334 (1995) L709-L714.
- [132] P.S. Weiss, D.M. Eigler, *Phys Rev Lett*, 71 (1993) 3139-3142.
- [133] S.J. Stranick, M.M. Kamna, P.S. Weiss, *Science*, 266 (1994) 99-102.
- [134] S.J. Stranick, M.M. Kamna, P.S. Weiss, *Surf Sci*, 338 (1995) 41-59.
- [135] H. Fukumura, D. Li, H. Uji-i, S. Nishio, H. Sakai, A. Ohuchi, *Chemphyschem*, 6 (2005) 2383-2388.
- [136] P. Maksymovych, J.T. Yates, *J Am Chem Soc*, 130 (2008) 7518-+.
- [137] M. El-Desawy, Characterization and application of aromatic self-assembled monolayers in: Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Bielefeld, 2007.
- [138] J.D. Monnell, J.J. Stapleton, J.J. Jackiw, T. Dunbar, W.A. Reinert, S.M. Dirk, J.M. Tour, D.L. Allara, P.S. Weiss, *J Phys Chem B*, 108 (2004) 9834-9841.
- [139] P. Cyganik, K. Szelagowska-Kunstman, A. Terfort, M. Zharnikov, *J Phys Chem C*, 112 (2008) 15466-15473.
- [140] G.E. Poirier, E.D. Pylant, J.M. White, *Journal of Chemical Physics*, 104 (1996) 7325-7328.
- [141] M.M. Biener, J. Biener, C.M. Friend, *Langmuir*, 21 (2005) 1668-1671.
- [142] P. Cyganik, M. Buck, J.D.E.T. Wilton-Ely, C. Woll, *J Phys Chem B*, 109 (2005) 10902-10908.