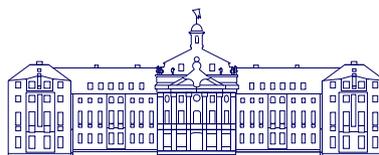


Markus Schröder

**Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie
an Thiol *self assembly* Monolagen auf Gold**



2006

Experimentelle Physik

**Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie
an Thiol *self assembly* Monolagen auf Gold**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Physik
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Markus Schröder

aus Ennigerloh

2006

Dekan:	Prof. Dr. G. Münster
Erster Gutachter:	Prof. Dr. H. F. Arlinghaus
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. A. Benninghoven
Tag der mündlichen Prüfung:	22.04.2006 und 02.05.2006
Tag der Promotion:	02.05.2006

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Methodik	5
1	Grundlagen der Massenspektrometrie	6
1.1	Prinzip der Sekundärionenmassenspektrometrie	6
1.2	Ion-Oberfläche-Wechselwirkungsprozesse	8
1.2.1	Zerstäubung	8
1.2.2	Energieverteilungen	14
1.2.3	Intrinsische Ionisierung	16
1.3	Matrixeffekt	17
1.4	Reaktionen in der Gasphase	20
1.5	Quantitative Beschreibung	21
2	Flugzeit-Massenspektrometer	23
2.1	Prinzip der Flugzeit-Massenspektrometrie	23
2.2	Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers	24
2.2.1	Primärionenquellen	26
2.2.2	Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)	29

3	Methodik der Auswertung	33
3.1	Interpretation von Massenspektren	33
3.2	Sekundärionenbildungseffizienz	37
III	Probensystem	41
4	Oberflächenchemische Grundlagen – <i>self assembly</i> Monolagen	42
4.1	Allgemeine Eigenschaften	42
4.2	Thiol <i>self assembly</i> Monolagen	45
5	Präparation	49
5.1	Substrate	49
5.1.1	Reinigung	49
5.1.2	Beschichtung	50
5.2	Thiol <i>self assembly</i> Monolagen	51
5.2.1	Präparation und Lagerung	51
IV	Ergebnisse und Diskussion	55
6	Massenspektren und Strukturmodell	56
6.1	Massenspektrum	58
6.2	Sekundärionenausbeute Y_{SI} für Gold-Thiolat- <i>cluster</i>	63
6.2.1	Gold-Alkanthiolat- <i>cluster</i> – Hexadecanthiol	63
6.2.2	Gold-Phenylthiolat- <i>cluster</i> – Thiophenol	71
6.3	Strukturmodell	74
6.4	Zusammenfassung – Massenspektren und Strukturmodell	78

7 Einfluss der Wechselwirkungsart auf die Sekundärionenemission	80
7.1 Substrat-Thiolat-Wechselwirkung	81
7.1.1 Verlauf der Sekundärionenausbeute für das Thiolat M^-	82
7.1.2 Verlauf der Sekundärionenausbeute für die $Au_{x+1}M_x^-$	84
7.2 Thiolat-Thiolat-Wechselwirkung	87
7.2.1 Sekundärionenausbeute der Alkanthiolat-Sekundärionen	87
7.2.2 Sekundärionenausbeute der Gold-Alkanthiolat- <i>cluster</i>	88
7.2.3 Andere Thiole	92
7.3 Primärion-Substrat-Wechselwirkung	93
V Zusammenfassung und Ausblick	103
Literaturverzeichnis	109
Abbildungsverzeichnis	127
Tabellenverzeichnis	129
Danksagung	131

Teil I

Einleitung

*“It’s only after you have come to know the surface of things,”
he concludes, “that you can venture to seek what is
underneath. But the surface of things is inexhaustible.”*

aus Mr. Palomar von Italo Calvino

Die technische Bedeutung von Oberflächeneigenschaften ist gerade in den letzten Jahrzehnten immer mehr in das Interesse der Forschung aber auch der industriellen Anwender gerückt. Mit immer weiter sinkenden Strukturgrößen z.B. in der Halbleiterindustrie gewinnt der Einfluss von Prozessen und Effekten auf der Skala weniger Nanometer immer größere Bedeutung. Modifizierungen von Oberflächen mit dünnen organischen Schichten sind ein zukunftsweisendes, dynamisches Entwicklungsgebiet (z.B. organische Halbleitermaterialien oder Biosensoren zur Identifizierung von spezifischen Biomolekülen und Pharmazeutika). Diese Art von Dünnschichten sind besonders viel versprechend für die angewandte Forschung, da durch gezielte Modifizierungen der Oberflächenfunktionalität eine ganze Reihe von physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie die Benetzbarkeit und der Ladungszustand, aber auch katalytische oder biomimetische Eigenschaften, reguliert werden können.

Definierte und hochgeordnete organische Dünnschichten lassen sich unter anderem in der Form von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen oder auch als *self assembly* Monolagen herstellen. Ein besonders einfaches und gut verstandenes, organisches Dünnschichtsystem basiert auf der Bildung von *self assembly* Monolagen von Thiolen auf Goldoberflächen. Diese Substanzklasse bietet neben der einfachen und gut reproduzierbaren Präparation von hochgeordneten und kovalent gebundenen Monolagen von Thiolaten den Vorteil, dass eine große Auswahl an bereits in der Anwendung befindlichen Substanzen zur systematischen Untersuchung zur Verfügung steht.

Die Herausforderung für oberflächenanalytische Verfahren ist unter anderem die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung solcher industriell und medizinisch relevanter Oberflächen mit sowohl hoher lateraler als auch hoher Tiefenauflösung. Die Flugzeit-Sekundärionen-massenspektrometrie¹ ist seit vielen Jahren ein etabliertes Verfahren zur chemischen Analyse entsprechender Probenysteme. Hierbei werden durch den Beschuss einer Festkörperoberfläche mit geladenen Teilchen zerstäubte Ionen massenspektrometrisch analysiert. Gerade in den letzten Jahren hat sich durch die rasante Entwicklung neuer Primärionenquellen eine Fülle neuer zur Zerstäubung von Oberflächen geeigneter Teilchen erschlossen. Besonders *cluster*-Primärionen wie Au_n^+ oder in letzter Zeit verstärkt Bi_n^+ und C_{60}^+ zeigen einen immer noch kontrovers diskutierten Einfluss auf die Ausbeute an spezifischen Sekundärionen aber auch auf die Struktur des gesamten Flugzeitmassenspektrums. Trotz der weitreichenden analytischen Einsatzbereiche und intensiver Forschung auf dem Gebiet der angewandten

¹TOF-SIMS = *time of flight secondary ion mass spectrometry*

Massenspektrometrie und der Ion-Oberflächen-Wechselwirkung allgemein, fehlt immer noch ein universelles Verständnis für die Prozesse, die unter Beschuss mit geladenen Teilchen zur Emission von Teilchen von Oberflächen führen.

Mit den dieser Dissertationsschrift zugrundeliegenden Untersuchungen werden zwei primäre Ziele verfolgt. Das erste Ziel ist eine weitgehend vollständige Beschreibung der charakteristischen Massenlinien, die auf Thiole und Gold-Thiolat-*cluster* zurückzuführen sind. Neben dieser reinen Beschreibung ist das Verständnis für die beobachteten Intensitätsverteilungen der entsprechenden Sekundärionen von zentraler Bedeutung. Auf der Basis der entsprechenden Daten soll ein tieferes Verständnis für die Struktur der individuell identifizierten molekularen und *cluster*-Sekundärionen einerseits aber auch des gesamten Flugzeitmassenspektrums andererseits gewonnen werden. Neben der Identifizierung der Sekundärionen und der Interpretation der Gesamtstruktur des Flugzeitmassenspektrums wird ein Strukturmodell für Gold-Thiolat-*cluster* vorgestellt, anhand dessen eine weitgehende Vorhersage der Struktur von Flugzeitmassenspektren unabhängig vom Thiol-Typ möglich wird. Neben dieser interpretativen Fragestellung, besteht die zweite zentrale Aufgabe in der Klärung der Frage, welche Wechselwirkungsmechanismen Einfluss auf die Bildung bestimmter für die Thiole charakteristischer Sekundärionen zeigen. Besondere Bedeutung kommen hier der Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den adsorbierten Thiolen, den Thiolen untereinander und der zur Zerstäubung führenden Wechselwirkung zwischen dem hochenergetischen Primärion und der Oberfläche zu.

Neben der für den klassischen Matrixeffekt verantwortlichen Wechselwirkung zwischen heterogenen Oberflächenspezies, was im Falle der untersuchten Thiol-*self assembly*-Monolagen die Wechselwirkung zwischen der Goldoberfläche und dem Thiolat betrifft, ist der Einfluss der Wechselwirkung zwischen den homologen Thiolen auf der Oberfläche nicht zu vernachlässigen. Gerade diese Wechselwirkung kann insbesondere bei den Alkanthiolen sehr gut systematisch variiert werden. Neben dieser der Oberfläche und den auf ihr adsorbierten Spezies inherenten Wechselwirkungsprozessen spielen gerade die durch den Primärionenbeschuss induzierten Prozesse eine zentrale Rolle bei der Zerstäubung von Oberflächenspezies. Verschiedene Primärionenparameter, wie Masse, kinetische Energie und Art des Primärions (mono- oder polyatomar), werden variiert und ihr Einfluss auf die Zerstäubung bestimmter, individueller Sekundärionenspezies und auf die Gestalt des gesamten Flugzeitmassenspektrums untersucht. Auf der Basis dieser Untersuchungen ist weiterhin eine Beurteilung verschiedener Formationsmodelle für die entsprechenden Sekundärionen möglich, wobei hier insbesondere das *precursor*-, das Rekombinations- und das *decay*-Modell im Zentrum der Diskussion stehen.

Teil II

Methodik

Kapitel 1

Grundlagen der Massenspektrometrie

In den folgenden Kapiteln werden die für die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wichtigen physikalischen Prozesse der Ionen-Oberflächen-Wechselwirkung mit den Aspekten Zerstäubung und Ionisierung, sowie Reaktionen in der Gasphase vorgestellt. Im Anschluss daran werden die wichtigsten Definitionen und Größen zur quantitativen Beschreibung des Zerstäubungsprozesses zusammenfassend erläutert.

1.1 Prinzip der Sekundärionenmassenspektrometrie

Das Prinzip der SIMS beruht darauf, dass sowohl atomare und molekulare Teilchen sowie größere zusammenhängende Teilchenverbände¹ beim Beschuss einer Festkörperoberfläche mit hochenergetischen Primärteilchen ins Vakuum emittiert werden.² Diese aus den obersten Monolagen des Festkörpers zerstäubten Sekundärteilchen (Falcone und Sigmund 1981, Sigmund 1984), von denen jedoch in der Regel nur wenige Prozent als intrinsisch geladenen Teilchen vorliegen (Benninghoven *et al.* 1987), können dann mit einem geeigneten Massenanalysator hinsichtlich ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung untersucht werden. Nicht nur alle Elemente und ihre Isotope sondern auch thermisch labile, organische Substanzen im Massenbereich bis zu 10.000 u können somit der massenspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht werden (van Leyen *et al.* 1989). Um neutral zerstäubte Sekundärteilchen massenspektrometrisch analysieren zu können, ist eine Nachionisierung durch Laserstrahlung (siehe zum Beispiel Becker und Gillen 1984, Becker 1991, Arlinghaus 2002) oder durch Elektronenstoß-Prozesse (siehe zum Beispiel Honig 1958, Smith *et al.* 1963, Woodyard und

¹engl. *cluster*

²In diesem Zusammenhang spricht man von Zerstäubung oder *sputtering*.

Cooper 1964, Coburn und Kay 1971, Oechsner und Gerhard 1972, Lipinsky *et al.* 1985, Märk und Dunn 1985, Briggs und Seah 1992) nötig.

Die Anregung der Oberfläche wird in der SIMS üblicherweise mit Ionenstrahlen³ einer kinetischen Energie E_{kin} im Bereich von 0,5 bis 30 keV bewerkstelligt. Die erzeugten Sekundärteilchen stammen, wie auch die theoretischen Überlegungen nahe legen, aus den obersten Monolagen des Festkörpers (vergl. 1.2.1) und sind somit charakteristisch für die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche. Mit Nachweisgrenzen bis in den fmol-Bereich gehört die TOF-SIMS-Methode zu den leistungsfähigsten oberflächensensitiven Verfahren (Hagenhoff *et al.* 1990). Eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der Probenoberfläche ist jedoch in der Regel nicht möglich, da die Sekundärionenausbeute stark von der chemischen Umgebung der zu untersuchenden Oberflächenspezies abhängt („chemischer Matrixeffekt“, siehe Kapitel 1.3). Sollte die Matrix jedoch konstant sein oder interne Standards zur Verfügung stehen, ist es in speziellen Fällen möglich, quantitative Aussagen zu treffen (Nickolas *et al.* 1997, Hagenhoff 1997).

Die SIMS ist, wie alle massenspektrometrischen Verfahren, eine materialverbrauchende Methode. Durch den fortwährenden Beschuss der Probenoberfläche kommt es zum Abtrag von Material durch teilcheninduzierte Desorption und gleichzeitig zur nachhaltigen Schädigung der oberen Schichten des Festkörpers (z.B. Fehlstellenbildung, Implantation von Primärteilchen, Amorphisierung und Durchmischung (Sigmund 1981, *atomic mixing*)). Diese Wirkung des Primärionenbeschusses führt zur Unterscheidung zweier SIMS-Betriebsarten: die statische und die dynamische SIMS.

In der statischen SIMS (Benninghoven 1969, 1970, 1985) liegt das Ziel in der chemischen Charakterisierung der möglichst unveränderten Oberfläche. Zu diesem Zweck muss die Wahrscheinlichkeit, dass ein Primärion einen bereits durch den Primärionenbeschuss veränderten Bereich der Probenoberfläche trifft, vernachlässigbar sein. Diese Bedingung ist näherungsweise erfüllt, wenn die Primärionendosisdichte F_{PI} unterhalb des statischen Limits liegt (Benninghoven 1971, und 1.2.1). Die detektierten Sekundärionen sind dann mit hoher Wahrscheinlichkeit charakteristisch für den ursprünglichen Zustand der obersten Monolage. Die statische SIMS, oft auch mit SSIMS bezeichnet, findet häufig in der Untersuchung von organischen („organische SIMS“) und allgemeiner molekularen Oberflächen („molekulare SIMS“) breite Anwendung.

Neben der chemischen Charakterisierung der Probenoberfläche anhand von Sekundärionenmassenspektren ist auch eine orts aufgelöste Abbildung der elementaren und molekularen Zusammensetzung der Oberfläche möglich. Zu diesem Zweck wird der fokussierte Primärionenstrahl über die Probenoberfläche gerastert und die Intensität einzelner

³Möglich wäre auch der Beschuss der Oberfläche mit neutralen Primärteilchen, was jedoch einen deutlich höheren experimentellen Aufwand gerade im Hinblick auf Fokussierung und laterale Positionierung bedeuten würde.

Sekundärionenmassen in Abhängigkeit vom Ort (x, y) verfolgt. Die aus diesen Messungen evaluierbaren Bilder ergeben eine Art „chemische Landkarte“ und spiegeln die laterale Verteilung der Sekundärionenemission wieder (Schwieters *et al.* 1991, Niehuis 1992, Zehnpfenning 1994). Im Gegensatz zur statischen SIMS wird in der dynamischen SIMS die Zerstörung der Oberfläche nutzbringend instrumentalisiert, um die oberen Schichten eines Festkörpers definiert abzutragen. Aufgrund der Ionenbeschussinduzierten Oberflächenerosion kann bei gleichzeitiger massenspektrometrischer Analyse der emittierten Sekundärionen die elementare Zusammensetzung des Festkörpers als Funktion der Tiefe aufgezeichnet werden (Benninghoven *et al.* 1987). Diese sogenannten Tiefenprofile finden breite Anwendung bei der Analyse anorganischer Schichtsysteme z.B. verschiedener Metalle und/oder Halbleitermaterialien (Niehuis und Grehl 2001). Eine Tiefenprofilierung organischer Schichtsysteme ist hingegen nur in Ausnahmefällen möglich, da der zum Abtrag der Oberfläche eingesetzte Primärionenbeschuss molekulare Strukturen in der Regel massiv schädigt. Die Abfolge von Molekülschichten als Funktion der Tiefe kann dennoch untersucht werden, falls die untersuchten Substanzen Heteroatome, wie z.B. Fluor oder metallische *marker*-Atome enthalten, die eine eindeutige Identifizierung möglich machen. Neuere Untersuchungen zeigen zudem, dass für ausgewählte Polymersysteme Beschussbedingungen gefunden werden können, die eine Aufzeichnung der Tiefenverteilung auch anhand größerer charakteristischer Fragmentationen ermöglichen (Gillen und Roberson 1998, Brox *et al.* 2000). Gerade die Verwendung von C_{60}^+ als Primärteilchen zum Abtrag des organischen Festkörpers scheint neue Möglichkeiten auf dem Gebiet der organischen Tiefenprofilierung zu erschließen (Sostarecz *et al.* 2004, Szakal *et al.* 2004).

Kombiniert man die dynamische SIMS mit der Erstellung orts aufgelöster Bilder, so kann aus den Daten eine bildliche Darstellung der Volumenverteilung der analysierten Komponenten erstellt werden (Niehuis und Grehl 2001). Dieses Verfahren wird auch als „3D-Analyse“ bezeichnet.

1.2 Ion-Oberfläche-Wechselwirkungsprozesse

1.2.1 Zerstäubung

Die Zerstäubung von Teilchen von einer Festkörperoberfläche setzt eine Anregung der Oberfläche voraus. Im Falle der TOF-SIMS finden hochenergetische Primärionen Verwendung. Der Zerstäubungsprozess wird durch einen Energietransfer vom Primärteilchen an die Teilchen des Festkörpers ausgelöst. Die Zerstäubung kann bereits durch den direkten Impulsübertrag vom Primärion auf Teilchen des Substrats, die an der Oberfläche lokalisiert sind, erfolgen. Dieser Prozess wird als *direct-knock-on* bezeichnet.

In der Regel dringt das Primärion jedoch in den Festkörper ein und überträgt seine Energie

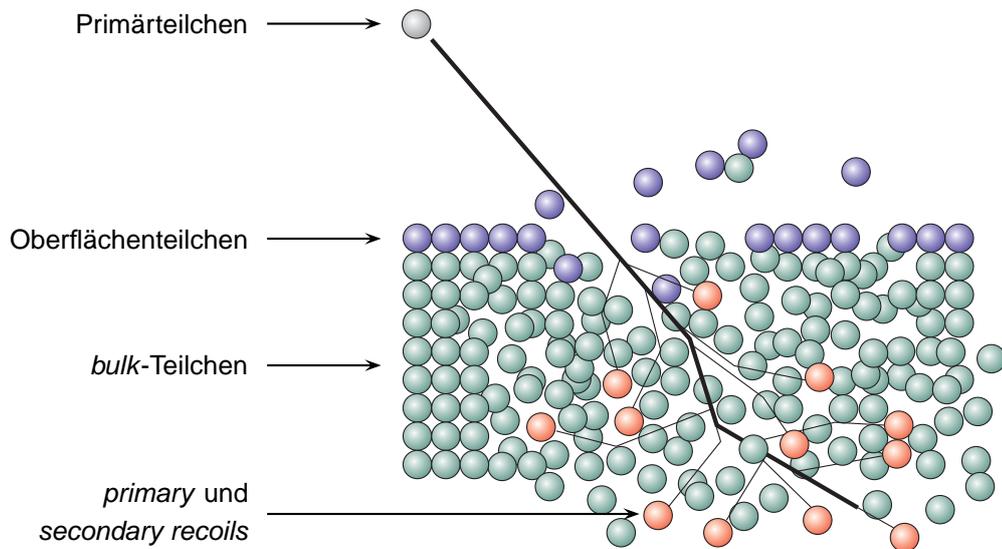


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer linearen Stoßkaskade: dickere Linie: Trajektorie des Primärteilchens; dünnere Linien: Trajektorien der recoils;

durch viele Stöße auf die *target*-Teilchen. Die Größe des Energieverlustes dE eines Primärions pro im Festkörper zurück gelegten Weges dx bezeichnet man als *stopping power* $P_S = -\frac{dE}{dx}$. In Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Primärions existieren zwei fundamentale Abbremsmechanismen.

- **Inelastische Wechselwirkung**

Das eindringende Primärion wechselwirkt mit dem Elektronensystem der im Festkörper gebundenen Teilchen. Den zugehörigen Energieverlust pro Wegstrecke bezeichnet man als *electronic stopping power* P_{S_e} . Dieser Wechselwirkungsmechanismus dominiert für Primärionen mit hoher kinetischer Energie ($\frac{E_{kin}}{M} \approx 1 \frac{MeV}{u}$).

- **Elastische COULOMB-Wechselwirkung**

Bei niedrigeren kinetischen Energien des Primärions ($E_{kin} \leq 100 \text{ keV}$) dominiert der als *nuclear stopping* bezeichnete Wechselwirkungsprozess (*nuclear stopping power* P_{S_n}). Hierbei wechselwirken die abgeschirmten Kernladungen des Primärions und der Substratatome miteinander.

Bei der SIMS werden Primärionenstrahlen mit kinetischen Energien von bis zu $E_{kin} \leq 25 \text{ keV}$ eingesetzt und damit wird der Abbremsprozess durch die *nuclear stopping power* P_{S_n} bestimmt. Eine Beschreibung der bei dem Beschuss einer amorphen monoatomaren Festkörperoberfläche stattfindenden Wechselwirkungsprozesse wird durch das Modell der linearen Stoßkaskade von Sigmund (1969a,b, 1981) gegeben. In der Abbildung 1.1 ist der Einschlag eines Primärteilchens in eine Festkörperoberfläche, der eine lineare Stoßkaskade auslöst, schematisch dargestellt. Bei

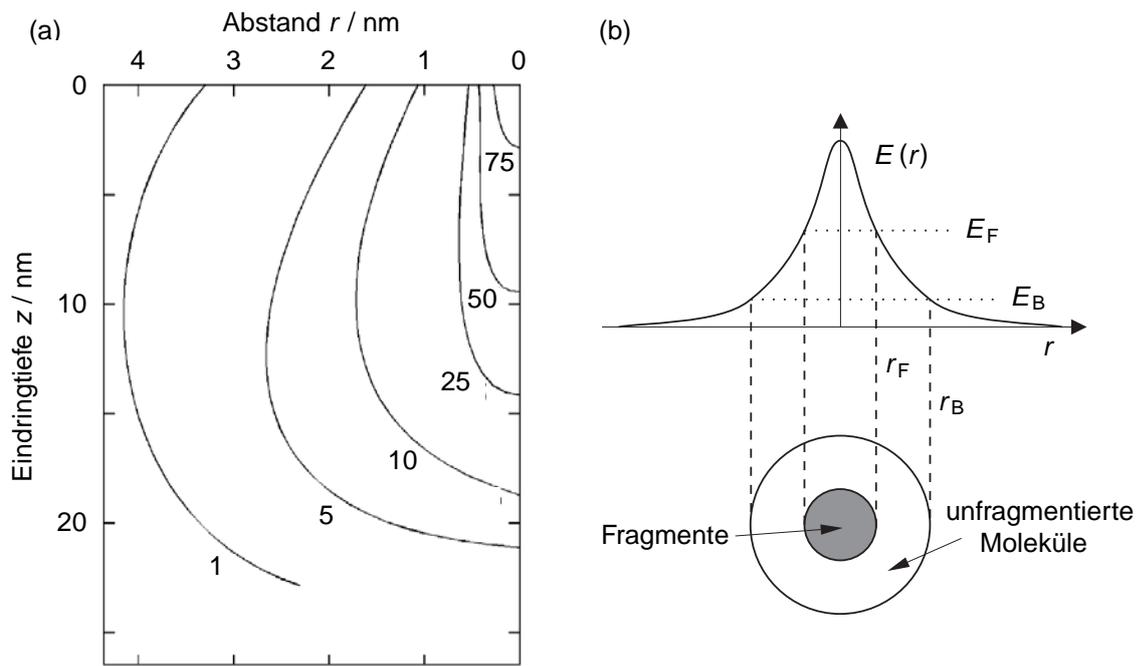


Abbildung 1.2: (a) Energiedeposition durch senkrechten Beschuss einer organischen Oberfläche mit 10 keV $^{129}\text{Xe}^+$ im Abstand r vom Einschlagort als Funktion der Tiefe z . Die Zahlenangaben bezeichnen die deponierte Energiedichte in $\frac{\text{eV}}{\text{nm}^3}$; (b) statistisch gemittelte Energieverteilung an der Oberfläche eines Festkörpers als Funktion des Abstandes zum Einschlagort r ;

dem Modell der linearen Stoßkaskade geht man davon aus, dass das Primärion seine Energie und seinen Impuls an ruhende Teilchen des Festkörpers durch binäre, elastische Stöße überträgt (*primary recoils*). Diese geben nun ihrerseits die aufgenommene Energie an weitere, ebenfalls ruhende, direkt benachbarte Teilchen ab (*secondary recoils*). Der Prozess setzt sich lawinenartig vom Einschlagort des Primärions in den Festkörper fort. Die Ausbreitung der Stoßkaskade erfolgt zunächst bevorzugt in Richtung der projizierten Trajektorie des Primärions, doch durch die *secondary* und *higher order recoils* wird die Ausbreitung jedoch schnell isotrop. Durch diese *recoils* wird ein Teil der Energie zurück an die Oberfläche transportiert und kann zur Zerstäubung von Teilchen führen.

Sigmunds Modell der linearen Stoßkaskade ermöglicht es, die räumliche Verteilung der durch das *impact*-Ereignis im Festkörper deponierten Energie E_{kin} zu berechnen (Sigmund 1972, 1973). Modellrechnungen dieser Art wurden von Whitlow und Hautula (1987) für den senkrechten Beschuss einer organischen Matrix ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) mit 10 keV $^{129}\text{Xe}^+$ durchgeführt. Demnach wird bei dem Beschuss der Matrix in einem Radius $r \approx 0,5 \text{ nm}$ um den *impact*-Ort eine Energie von $E_{\text{dep}} \approx 25 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^3}$ im oberflächennahen Festkörperbereich deponiert. Bei einem Abstand von $r \approx 1,5 \text{ nm}$ reduziert sich dieser Wert auf $E_{\text{dep}} \approx 5 \frac{\text{eV}}{\text{nm}^3}$ (siehe Abb. 1.2 (a)). Die mittlere Eindringtiefe Δx der $^{129}\text{Xe}^+$ -Ionen in eine solche Matrix beträgt etwa 20 nm.

Die kurzzeitige Anregung einer großen Zahl von Teilchen in der direkten Umgebung des

Einschlagortes des Primärions führt Ausläufer der Stoßkaskade zurück an die Oberfläche der Festkörpers. Sollten die auf die oberflächennahen Teilchen übertragene Energie und der Impuls parallel zur Oberflächennormalen ausreichen, um die Oberflächenbindungsenergie E_B , die in der Größenordnung einiger eV liegt, zu überwinden, kommt es zur Desorption dieser Teilchen. Da die *higher order recoils* nur einen geringen Teil der Energie des Primärions tragen, erfolgt die Emission von Teilchen nur aus den oberflächennahen Schichten mit $x_{\text{Emission}} \leq 0,5 \text{ nm} \approx 3 \text{ Monolagen}$ (Sigmund 1984). Durch die Isotropie der Kaskadenausbreitung erhalten die zerstäubten Teilchen eine Winkelverteilung der Form

$$\frac{dN}{d\Omega} = \frac{1}{\pi} \cdot \cos \varphi \quad (1.1)$$

wobei φ der Winkel zur Oberflächennormalen ist. Die Cosinus-Verteilung ist symmetrisch zur Probennormalen.

Ausgehend von Whitlows Modellrechnungen (Whitlow und Hautula 1987) konnten für chemisorbierte Teilchen mit einer Bindungsenergie E_B von einigen eV eine desorptionsaktive Fläche von $A_{\text{des}} \leq 10^{-14} \text{ cm}^2$ bestimmt werden. Betrachtet man jedoch physisorbierte Moleküle mit einer deutlich geringeren Oberflächenbindungsenergie von nur einigen Zehntel eV, so ergeben sich desorptionsaktive Flächen $A_{\text{des}} \leq 10^{-13} \text{ cm}^2$.

Mit der in Abbildung 1.2 (b) skizzierten Energieverteilung hat Benninghoven (1979) im Rahmen des *precursor*-Modells⁴ einen Erklärungsansatz geliefert, mit dem nicht nur die Zerstäubung von elementaren Sekundärteilchen erklärt, sondern auch die Desorption von molekularen Oberflächenspezies und die Fragmentierung dieser Moleküle verstanden werden kann (siehe auch Magee 1983). Dargestellt ist die durch ein Primärion in der Oberfläche deponierte Energie E als Funktion des Abstandes r vom *impact*-Ort. Bei bekannter Oberflächenbindungsenergie E_B eines Teilchens kann nun eine Kreisfläche mit dem Radius r_B definiert werden, für die die deponierte Energie E ausreicht, um zur Desorption des Teilchens zu führen. Innerhalb eines Bereiches mit $r \leq r_F$ ist die übertragene Energie so groß ($E \geq E_F$), dass es zu einer Fragmentierung von Molekülen kommen kann. Für Radien mit $r \geq r_B$ reicht die Energie weder zur Fragmentierung noch zur Desorption aus. Elementare Sekundärteilchen und Fragmente werden im statistischen Mittel also eher aus dem Bereich mit $r \leq r_F$ und intakte molekulare Spezies im statistischen Mittel aus dem Bereich mit $r_F \leq r \leq r_B$ zerstäubt.

Sigmund konnte für das Modell der linearen Stoßkaskade die Zerstäubungsausbeute Y_Z , also die Anzahl der pro Primärteilchen zerstäubten Sekundärteilchen, für monoatomare, amorphe Festkörper rechnerisch bestimmen:

$$Y_Z = c_1 \cdot \alpha \left(\theta, \frac{m_T}{m_{PI}} \right) \cdot \frac{P_{S_n}(E_{\text{kin}})}{N \cdot E_B} \quad (1.2)$$

⁴Das *precursor*-Modell trifft im Kern Aussagen über den Ladungszustand der Sekundärteilchen und wird in Kapitel 1.2.3 näher erläutert.

mit:	c_1	Konstante
	α	dimensionslose Größe, abhängig von θ und dem Verhältnis $\frac{m_T}{m_{PI}}$
	θ	Einfallswinkel zur Oberflächennormalen
	$m_{PI,T}$	Masse der Primärionen bzw. Targetatome
	P_{S_n}	<i>nuclear stopping power</i>
	E_{kin}	Primärionenenergie
	N	Teilchendichte im Festkörper in Atomen pro cm^3
	E_B	Bindungsenergie der Oberflächenteilchen

Die Zerstäubungsausbeute Y_Z hängt von den Primärteilchenparametern (Masse der Primärteilchen m_{PI} , Einfallswinkel θ , kinetische Energie der Primärteilchen E_{kin}), den Substratparametern (Masse der Targetatome m_T , Teilchendichte N , Oberflächenbindungsenergie E_B) und der *nuclear stopping power* P_{S_n} ab. Die Größe α ist ein Mass für die Effektivität des Impulsübertrags von Primär- auf Substratteilchen und ist vom Einfallswinkel des Primärteilchens und dem Verhältnis der Massen von Primär- und Substratteilchen abhängig. Die Werte für die Konstante c_1 und die *nuclear stopping power* hängen vom Wechselwirkungspotential⁵ ab. Um P_{S_n} berechnen zu können, ist es nötig, Wechselwirkungspotentiale zu modellieren, die nicht nur die COULOMB-Potentiale der Atomkerne berücksichtigt, sondern auch dem Effekt der Abschirmung der Kernladungen durch Hüllenelektronen Rechnung tragen. Die nötigen Näherungen sind nur in engen Energiebereichen gültig. Mittels eines modifizierten MOLIÈRE-Potentials gelang es Wilson *et al.* (1977) die *nuclear stopping power* zu berechnen:

$$P_{S_n}(E_{kin}) = 0,5 \cdot \frac{\ln(1 + \varepsilon)}{\varepsilon + 0,14 \cdot \varepsilon^{0,42}} \quad (1.3)$$

mit:	ε :	reduzierte Energie $\left(\varepsilon = \frac{a \cdot m_T \cdot E_{kin}}{Z_{PI} \cdot Z_T \cdot e_0^2 \cdot (m_{PI} + m_T)} \right)$
	a	LINDHARDScher Abschirmradius $\left(a = \frac{0,885 \cdot a_0}{\sqrt[3]{(\sqrt{Z_{PI}} + \sqrt{Z_T})^2}} \right)$
	$Z_{PI,T}$	Kernladungszahlen der Primärionen bzw. Targetatome
	e_0	Elementarladung

Die Theorie der linearen Stoßkaskade wurde durch *molecular dynamics* Simulationen (MD-Simulationen), unter anderem von Garrison (1980, 1982, 1983), für kleinere organische Moleküle untermauert und experimentell bestätigt. In MD-Simulationen wird die Ausbreitung der Stoßkaskade im Festkörper als Funktion der Zeit nach dem Auftreffen des Primärions berechnet. Es werden die HAMILTONSchen Bewegungsgleichungen für jedes beteiligte Teilchen gelöst, wobei auch hierbei geeignete Wechselwirkungspotentiale angenommen werden müssen. Durch

⁵Häufig für die funktionelle Beschreibung angenommen Potentiale gehen auf die Ansätze von THOMAS-FERMI, BORN-MAYER, LENZ-JENSEN, MOLIÈRE oder auf gemäß der HARTREE-FOCK-Methode iterativ bestimmte Potentiale zurück.

die Aufsummierung über viele so simulierte *impact*-Ereignisse und den daraus resultierenden Emissionseignissen können Schlussfolgerungen auf die Art des Zerstäubungsprozesses gezogen werden, wobei mögliche Ionisierungsprozesse keine Berücksichtigung finden. Solche Simulationsrechnungen sind wegen des immensen Rechenaufwandes auf geringe Primärionenenergien⁶ und kleine Substratvolumina⁷ beschränkt. Zudem ist die Wahl des Wechselwirkungspotentials von entscheidender Bedeutung. Dennoch liefern die Kalkulationen gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten hinsichtlich der Zerstäubungsprozesse (Energie- und Winkelverteilungen) atomarer und molekularer Sekundärteilchen.

Für polyatomare, hochenergetische oder sehr schwere Primärionen ist das Modell der linearen Stoßkaskade nicht mehr anwendbar. Polyatomare Primärionen fragmentieren beispielsweise beim Auftreffen auf die Oberfläche und die Energie E_{PI} des Primärions der Masse m_{PI} verteilt sich nach Gillen und Roberson (1998) auf die entstehenden Fragmente:

$$E_K = E_{PI} \cdot \frac{m_K}{m_{PI}} \quad (1.4)$$

E_K ist die kinetische Energie des Konstituenten und m_K seine Masse. Durch dieses Aufbrechen des polyatomaren Primärions werden so viele Stoßkaskaden ausgelöst, wie Konstituenten entstanden sind. Diese Kaskaden sind zeitlich und räumlich stark korreliert und überlagern sich. Da jedes Fragment des Primärions nur einen Bruchteil der Gesamtenergie trägt, pflanzt sich die Kaskade nicht bis in die gleiche Tiefe fort wie bei einem monoatomaren Primärteilchen gleicher kinetischer Energie E_{kin} . Es kommt daher zu einer Akkumulation der Energie in den oberflächennahen Schichten. Durch die zeitliche und räumliche Überlagerung der Kaskaden werden die Oberfläche und die ihr nahen Schichten so stark gestört, dass die lineare Näherung der BOLTZMANNschen Transporttheorie⁸ nicht mehr angewendet werden kann. Die hohe Energiedichte kann eruptive Teilchenemissionen zur Folge haben.⁹ Sigmund ist der Meinung, dass eine deutliche Erhöhung der Zerstäubungsausbeute im *spike*-Szenario zu beobachten sein müsse (Sigmund 1981). Für den Fall der *spike*-Anregung, die auch durch Primärionen hoher Energie oder sehr hoher Masse möglich ist, betrachtet man die *impact*-Region als ideales Gas der Temperatur T . Unter dieser Annahme wird die Zerstäubungsausbeute Y_Z wie folgt bestimmt:

$$Y_Z = \tau \cdot \pi \rho^2 \cdot N \cdot \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m_T}} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.5)$$

mit: τ mittlere Lebensdauer des *spike*-Zustands
 $\pi \rho^2$ „heißer“ Oberflächenbereich

⁶Typische Primärionenenergien liegen im Bereich von $E_{kin} \leq 1$ keV.

⁷Der Festkörper wird in der Regel durch wenige 100 Atome verteilt auf 10 bis 20 Monolagen angenähert.

⁸Die lineare Näherung der BOLTZMANNschen Transporttheorie ist die Grundlage der linearen Stoßkaskadentheorie von Sigmund.

⁹Man spricht hier von thermischen *spikes*.

k_B	BOLTZMANN-Konstante
T	Temperatur des idealen Gases

Ein anderes Modell, das ebenfalls von thermisch-vibratorischen *spikes* ausgeht, ist z.B. die LTE-Theorie. Andersen und Hinthorne (1972) gehen hierbei von einem in der direkten Umgebung des *impact*-Ortes lokalisierten Plasma aus, das sich im thermischen Gleichgewicht (*local thermal equilibrium* = LTE) befindet und durch die Plasmatemperatur T und die Elektronendichte ν_e charakterisiert ist. Die Korrektur der gemessenen Signalintensitäten auf der Basis dieses Modells erfolgt mit Hilfe der sogenannten SAHA-EGGERT-Gleichung (Andersen und Hinthorne 1973). Weitere Veröffentlichungen zur LTE-Theorie finden sich unter anderem bei Simons *et al.* (1976), Cooks und Busch (1983) und Michl (1983).

Neuere Berechnungen mit Hilfe von MD-Simulationen liefern zudem Diskussionsansätze für die derzeit unverstandenen Vorgänge beim Beschuss von dicken organischen Substraten mit polyatomaren Primärionen (Zaric *et al.* 1998, Townes *et al.* 1999, Krantzmann *et al.* 2001).

In einem Übersichtsartikel von Pachuta und Cooks (1987) werden, neben den hier vorgestellten, weitere Modelle im Detail diskutiert.

1.2.2 Energieverteilungen

Durch die Stoßkaskade wird Energie auf an der Oberfläche gebundene Teilchen übertragen. Um diese Teilchen von der Oberfläche zu entfernen, muss die übertragene Energie E mindestens so groß sein, wie die entsprechende Oberflächenbindungsenergie E_B . Die Energiebilanz des Zerstäubungsprozesses lässt sich näherungsweise wie folgt beschreiben:

$$E = E_B + E_{\text{inertial}} + E_{\text{innere}} \quad (1.6)$$

mit:	E_B	Oberflächenbindungsenergie
	E_{inertial}	inertiale kinetische Energie der Sekundärteilchen
	E_{innere}	innere Energie der Sekundärteilchen

Die inertielle kinetische Energie E_{inertial} der zerstäubten Sekundärteilchen lässt sich für atomare Teilchen unter Vernachlässigung der inneren Energie E_{innere} durch eine THOMPSON-Verteilung beschreiben (Thompson 1968):

$$\frac{dY_Z}{dE_{\text{inertial}}} = Y_Z \cdot \frac{2 \cdot E_{\text{inertial}} \cdot E_B}{(E_{\text{inertial}} + E_B)^3} \quad (1.7)$$

Die Verteilung hat bei $E_{\text{inertial}} = \frac{1}{2} \cdot E_B$ ihr Maximum, wobei die Oberflächenbindungsenergie Werte der Größenordnung einiger eV erreicht.

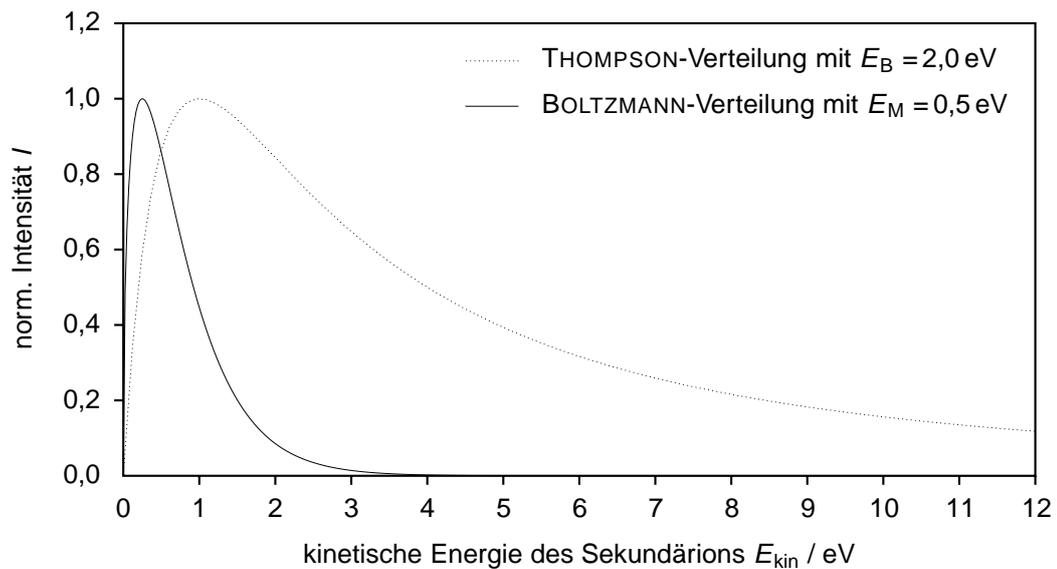


Abbildung 1.3: Schematischer Verlauf der Verteilungen der inertialen kinetischen Energie E_{kin} von Sekundärionen; punktierte Linie: THOMPSON-Verteilung elementarer Sekundärionen mit $E_B = 2,0 \text{ eV}$; durchgehende Linie: BOLTZMANN-Verteilung molekularer und *cluster*-Sekundärionen mit $E_M = 0,5 \text{ eV}$;

Für molekulare Sekundärteilchen hat sich die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung als geeignet erwiesen, um die Verteilung der inertialen kinetischen Energie E_{inertial} zu beschreiben:

$$\frac{dY_Z}{dE_{\text{inertial}}} = Y_Z \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{E_{\text{inertial}}}{E_M^3}} \cdot e^{-\frac{E_{\text{inertial}}}{E_M}} \quad (1.8)$$

Die Variable E_M ist ein Parameter mit der Dimension einer Energie und nimmt in der Regel Werte an, die kleiner als 1 eV sind (Möllers *et al.* 1997). Die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung erreicht bei $E_{\text{inertial}} = \frac{1}{2} \cdot E_M$ ihr Maximum.

Der generelle Verlauf der Kurven ist für beide Verteilungstypen prinzipiell ähnlich, wobei die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung deutlich schneller zu höheren Energien abfällt (siehe Abb. 1.3). Physikalisch lässt sich das Fehlen der hochenergetischen molekularen Sekundärionen erklären, wenn man die innere Energie E_{innere} betrachtet. Die innere Energie E_{innere} der Sekundärteilchen, die mit der kinetischen Energie E_{inertial} skaliert, setzt sich sowohl bei atomaren als auch bei molekularen Spezies additiv aus den Anteilen für die Anregung höherer elektronischer Zustände E_{el} und rotatorischen Anregungen E_{rot} zusammen. Bei desorbierten Molekülen können weiterhin Vibrationszustände E_{vib} angeregt werden.

$$E_{\text{innere}} = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad (1.9)$$

mit: E_{el} elektronische Anregung der Sekundärteilchen
 E_{rot} rotatorische Anregung der Sekundärteilchen
 E_{vib} vibronische Anregung der Sekundärteilchen

Die teilweise großen mittleren Lebensdauern der angeregten Moleküle können zur Desorption von Molekülen in metastabilen Zuständen führen, die erst mit deutlicher Zeitverzögerung fragmentieren können (siehe auch 1.4). Je größer die innere Energie ist, desto wahrscheinlicher wird eine Fragmentierung des Moleküls. Eine Übersicht der entsprechenden Effekte findet sich bei Brenton *et al.* (1979).

1.2.3 Intrinsische Ionisierung

In der Regel wird ein großer Teil der zerstäubten Teilchen als Neutralteilchen von der Oberfläche emittiert. Lediglich die verbleibenden < 1% sind positiv oder negativ geladene Ionen (Benninghoven *et al.* 1987). Der Prozess der Ionisierung kann in einer von drei Phasen der Zerstäubung erfolgen:

- Ionenbildung als direkte Folge der Oberflächenanregung durch das Primärion mit anschließender Emission der Teilchen
- Ionisierung eines desorbierten, neutralen Teilchens in der *selvedge phase*¹⁰
- Fragmentierung von freien neutralen oder geladenen Sekundärteilchen (siehe Kapitel 1.4)

Im folgenden werden Modelle erläutert, die die Ionisierung von zerstäubten Teilchen beschreiben, wobei einige der Modelle sowohl die Zerstäubung als auch die Ionisierung beschreiben.

1.2.3.1 *precursor model*

Nach dem von Benninghoven (1979, 1983) entwickelten *precursor model* liegen die intrinsisch geladenen Teilchen schon als präformierte Ionen an der Oberfläche des Festkörpers vor. Der Ladungszustand dieser *precursor* verändert sich während des schnell ablaufenden Desorptionsprozesses ($\tau_D < 10^{-12}$ s) nicht. Wie schon in Kapitel 1.1 angedeutet, ist die Ausprägung des Ladungscharakters stark von der chemischen Umgebung an der Oberfläche beeinflusst (Krohn Jr. 1962, Benninghoven und Müller 1972, Deline *et al.* 1978). Dieser als chemischer Matrixeffekt bezeichnete Einfluss zeigt sich z.B. sehr deutlich an sauerstoffreichen Oberflächen. Da Sauerstoff stark elektronegativer ist, werden Metalle von diesen Oberflächen bevorzugt als Kation emittiert, und die Sekundärionenausbeute¹¹ Y_{SI} ist gegenüber der sauerstofffreien Oberfläche erhöht.

¹⁰Der Begriff *selvedge phase* umschreibt den Übergangsbereich über der Oberfläche eines Festkörpers, in dem einerseits keine kovalente, ionische oder metallische Bindung mehr besteht, aber immer noch eine Wechselwirkung zwischen den zerstäubten Teilchen und der Oberfläche stattfinden kann.

¹¹siehe Kapitel 1.5

1.2.3.2 *electron tunneling model*

Eine Beschreibung der Prozesse, auf die die Ionisierung von zerstäubten Metallatomen von metallischen Oberflächen zurückgeführt werden kann, erfolgt im Rahmen des *electron tunneling models* (Yu 1978, Yu und Lang 1983). Hierbei wird die Ionisierung eines Teilchens auf eine Wechselwirkung zwischen dem Teilchen in der *selvedge phase* und dem Valenzband des metallischen Festkörpers zurückgeführt. Während des Zerstäubungsprozesses, aber noch innerhalb der *selvedge phase*, kommt es zu einer Überlagerung der elektronischen Zustände des Teilchens mit den elektronischen Zuständen des Valenzbandes des Metalls. Wenn sich das Teilchen innerhalb eines maximalen Abstandes R_{\max} von der Oberfläche befindet, liegt die FERMI-Kante E_F des Metalls höher als ein elektronischer Zustand des zerstäubten Teilchens und ein Austausch von Elektronen ist energetisch möglich. Ob es zu einer Rückneutralisierung eines bereits negativ geladenen Sekundärions, einer Rückneutralisierung eines zerstäubten Kations oder zu einem Transfer eines Elektrons auf ein neutral zerstäubtes Sekundärteilchen kommt, hängt von der Austrittsarbeit Φ des Metalls und dem Ionisierungspotential I , bzw. der Elektronenaffinität A , des Teilchens ab.

Eine Potentialbarriere verhindert den direkten Transfer des Elektrons aber ein Tunneln des Elektrons ist möglich, wobei die Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Distanz zwischen Oberfläche und Teilchen exponentiell abnimmt.

1.2.3.3 *bond breaking model*

Im Rahmen des *bond breaking models* konnten Beobachtungen bei der Emission von metallischen Kationen Me^+ von oxidierten Metalloberflächen, die im Gegensatz zu Erwartungen aus der LTE-Theorie oder dem *electron tunneling model* stehen, gedeutet werden (Benninghoven und Müller 1972, Yu und Mann 1986). Man geht hierbei von einer Ladungstrennung während des Bruchs einer hochpolaren Bindung aus. Diese Modellüberlegungen können auch die Ionisierung von chemisorbierten Molekülen erklären. Eine detaillierte Übersicht gibt Adriaens *et al.* (2001).

1.3 Matrixeffekt

Wie schon weiter oben erwähnt ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein zerstäubtes Teilchen die Oberfläche in ionisiertem Zustand verlässt, stark von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche abhängig. Diese Abhängigkeit wird allgemein als Matrixeffekt bezeichnet. Man unterscheidet traditionell zwischen chemischem und *sputter* Matrixeffekt.

Beim chemischen Matrixeffekt kommt es durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen Oberflächenspezies zur Polarisation von Molekülen oder auch Präformierung ionischer Spezies unabhängig vom Beschuss der Oberfläche mit Primärteilchen.

Eine Möglichkeit, diesen Effekt analytisch nutzbar zu machen, besteht darin, massenspektrometrische Analysen an Mischungen von Analytsubstanzen mit Halogensalzen, Halogensäuren und auch Salzen organischer Säuren der Metalle der Ib-Gruppe, wie Silber, Gold und Kupfer, durchzuführen. Die entsprechenden Lösungen können als *dried droplet* oder durch *spin coating* präpariert werden und zeigen, je nach Polarität der Analytsubstanz, eine entsprechende Erhöhung der Sekundärionenausbeute Y_{SI} für das Molekül und ein dominantes Signal für das kationisierte Molekül MeM^+ (Delcorte und Bertrand 2005).

Desweiteren macht man sich den Einfluss der chemischen Matrix in der direkten Umgebung der Oberflächenspezies auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit zum Beispiel in der Tiefenprofilierung zunutze, indem zur Erosion der Oberfläche Primärionen verwendet werden, von denen entsprechende Effekte bekannt sind. Zur Erhöhung der Sekundärionenausbeute Y_{SI} für Metallkationen M^+ wird O_2^+ , oft in Verbindung mit Sauerstoff-*flooding*, genutzt (siehe zum Beispiel bei Yu und Mann 1986, Jiang und Alkemade 1998). Zur Erhöhung der Sekundärionenausbeute Y_{SI} von Teilchen mit einer hohen Elektronegativität findet Cs^+ als Primärteilchen Verwendung. Wegen der hohen Primärionendosisdichten F_{PI} bei der Tiefenprofilierung reichert sich das Primärion im *bulk*-Material an und hat so deutlichen Einfluss auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit (siehe zum Beispiel bei Benninghoven *et al.* 1987, Wittmaack 1996, Grehl 1998). Bei Oberflächenanalysen bleibt die Primärionendosisdichte F_{PI} in der Regel unterhalb des statischen Limits und der chemische Einfluss der Primärionenspezies bleibt in der Regel vernachlässigbar.

Neben diesen Wechselwirkungen zwischen homogen gemischten Oberflächenspezies ist oft eine Wechselwirkung zweier Substanzen, die nicht gemischt sind, zur Beobachtung eines chemischen Matrixeffektes ausreichend. Indem organische Substanzen in Dünnschichtpräparation, sei es durch *spin coating*, durch *electro spraying* (Wilm und Mann 1996, Crone 1999) oder durch Aufdampf-Präparation mit Hilfe einer KNUDSEN-Zelle im Vakuum (Anwendungsbeispiele finden sich unter anderem bei Kortenbruck 1996, Möllers 1996, Schröder 2000) auf metallische Substrate wie Silber-, Gold- oder Kupfer-Oberflächen aufgebracht werden, können erhebliche Steigerungen der Sekundärionenausbeuten Y_{SI} für Moleküle M^q gegenüber einer Dickschichtpräparation oder einer Präparation auf organischen oder Silizium-Substraten beobachtet werden (Zimmerman *et al.* 1993, van Vaeck *et al.* 1999, Lenaerts *et al.* 2000, Keller und Hug 2000). Neben dem molekularen ist auch das Signal des kationisierten Moleküls MeM^+ im Massenspektrum zu finden und kann zur Identifizierung der Analytsubstanz beitragen. Eine weitere Steigerung des Effektes kann durch eine Modifizierung von z.B. Silber-Oberflächen durch Halogensalze wie NaBr oder den entsprechenden Säuren wie HBr (Gusev *et al.* 1998, Choi *et al.* 2000) erzielt werden.

Im Gegensatz zu der Nutzung metallischer Substrate zur Erhöhung der Sekundärionenausbeute

Y_{SI} in Submonolagenbedeckung aufgebracht organischer Analytsubstanzen ist es umgekehrt auch möglich, dünne Schichten oder geometrische Strukturen, wie Gitter (Linton *et al.* 1993), aus Edelmetallen wie Gold, Silber oder Kupfer auf ein organisches Substrat aufzubringen (Delcorte *et al.* 2002, 2003, Adriaensen *et al.* 2004, Delcorte und Bertrand 2004). Bei den beobachteten Erhöhungen der Sekundärionenausbeute Y_{SI} muss man jedoch davon ausgehen, dass der zur Polarisierung des Moleküls nötige direkte Kontakt von Analytsubstanz zu Metall zu großem Teil auf Oberflächendiffusion der Analytmoleküle zurückzuführen ist, da ein Großteil der Oberfläche durch das adsorbierte Metall abgedeckt ist.

Neben dem chemischen Matrixeffekt, der auf einer von Primärionenbeschuss und Zerstäubungsprozess weitgehend unabhängigen Veränderung der Ionisierungswahrscheinlichkeit zurückzuführen ist, trägt auch der *sputter* Matrixeffekt dazu bei, dass quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche nur selten getroffen werden können. Der bereits in Kapitel 1.2.1, Formel 1.2, vorgestellte funktionelle Zusammenhang zwischen der Zerstäubungsausbeute Y_Z und dem Quotienten aus der Masse des Primärions m_{PI} und der Masse der Targetatome m_T des Substrats impliziert bereits diesen Effekt, da Targetatome unterschiedlicher Masse unterschiedlich stark zerstäubt werden. Gerade bei dünnen organischen Schichten kommt es zu einer Überlagerung der beiden Effekte, wobei der Anteil des *sputter* Matrixeffektes anhand von Untersuchungen an neutral zerstäubten Teilchen mit Hilfe der Laser-SNMS (Laser-*sputtered neutral mass spectrometry*) quantifiziert werden konnte (Möllers *et al.* 1997, Schröder 2000, Schnieders *et al.* 2001a,b).

Neben dem auf Polarisation des organischen Analyten beruhenden chemischen Matrixeffektes der Metalle der Ib-Gruppe kann auch ein Matrixeffekt von nicht-metallischen, zumeist organischen Matrices beobachtet werden, in die Analytsubstanzen eingebracht sind, der eher auf den Zerstäubungsprozess zurückgeführt werden kann (siehe z.B. bei Gillen und Hues 1993, Jonkman *et al.* 1978). Dieser Effekt wird in der ME-SIMS (*matrix enhanced SIMS*) analytisch genutzt (siehe z.B. bei Wu und Odom 1996, Hanton *et al.* 1999, Luxembourg *et al.* 2003). Hierbei wird, wie in der MALDI (*matrix assisted laser desorption ionization*), eine Analytsubstanz, zumeist ein großes, labiles Biomolekül, in eine Lösung eines kleineren Matrixmoleküls eingebracht. Die Lösung wird auf eine glatte Substratoberfläche aufgebracht und trocknet dort ein (*dried droplet*). Eine Modellvorstellung geht davon aus, dass es zu einer kollektiven Zerstäubung von locker gebundenen Matrixmolekül-Analyt-Konglomeraten kommt (Cooks und Busch 1983, Michl 1983). Bei diesem direkten *sputter* Matrixeffekt wird nur eine geringe Menge innere Energie E_{innere} auf das Analytmolekül übertragen und somit eine Fragmentierung verhindert (*soft desorption*) (Delcorte und Garrison 2003, Adriaensen *et al.* 2005).

Ein anderer Erklärungsansatz geht von einem eher indirekten *sputter* Matrixeffekt aus, bei dem durch Stöße zwischen dem zerstäubten Analytmolekül und Matrixmolekülen in der *selvedge phase* ein Transfer innerer Energie E_{innere} auf die Matrixmoleküle stattfindet (*cooling effect*).

Eine systematische Untersuchung zu einem kombinierten Matrixeffekt an Probensystemen, die sowohl unter dem Einfluss der Metallsubstrat-Molekül-Wechselwirkung stehen als auch eine ausgeprägte intermolekulare Wechselwirkung ausweisen, wie es bei Thiol-SAMs auf Edelmetallsubstraten der Fall ist, steht noch aus.

1.4 Reaktionen in der Gasphase

Im Rahmen des *lift-off*-Prozesses der Sekundärteilchen kann es in der oberflächennahen *selvedge phase* aber auch in der Gasphase zu unimolekularen Zerfällen und Wechselwirkungsprozessen zerstäubter Teilchen untereinander kommen. Gerade der Entstehungsort bzw. -prozess von *cluster*-Sekundärionen ist noch Gegenstand aktueller Forschung.

Ein Modell geht davon aus, dass kleinere Konstituenten des späteren *clusters* unabhängig voneinander zerstäubt werden und dann in der *selvedge phase* rekombinieren. Die entsprechenden Atome, Moleküle und kleineren *cluster*, die als Konstituenten Teil des rekombinierten *cluster*-Sekundärions werden, müssen innerhalb eines *sputter*-Ereignisses von der Oberfläche zerstäubt werden und annähernd parallele, einander zugeneigte Trajektorien aufweisen. Zudem darf die übertragene Energie nicht zu groß sein, um eine Fragmentierung des neu gebildeten *clusters* oder der Konstituenten zu verhindern. In einer Reihe von MD-Simulationen konnten entsprechende Szenarien beobachtet werden (siehe z.B. Liu *et al.* 1999). Aber schon bei Yu (1982) wurde das Konzept des Rekombinationsmodells für Metalloxide vorgestellt. Experimentelle Hinweise auf einen Rekombinationsmechanismus für Metall-*self-assembly*-Molekül-*cluster* finden sich bei Wong *et al.* (2005).

Andererseits finden sich in der Literatur auch Ergebnisse von MD-Simulationen, die einen Zerfall großer, zerstäubter *cluster* beschreiben (siehe z.B. Henriksson *et al.* 2005). Bei diesem als *decay*-Modell bezeichneten Ansatz wird angenommen, dass große *cluster* intakt von der Oberfläche desorbiert werden. Durch den Desorptionsprozess wird jedoch ein hohes Mass an innerer Energie E_{innere} auf den *cluster* übertragen, so dass es zum Zerfall kommt. Dieser Zerfall findet schnell statt, so dass im Massenspektrum keine *parent cluster* nachgewiesen werden.

Die endgültige Klärung, ob die Bildung von *cluster*-Sekundärionen am besten durch das *precursor*-Modell (Kapitel 1.2.1), das Rekombinationsmodell oder durch das *decay*-Modell beschrieben wird, steht noch aus und ist Gegenstand aktueller Forschung und Diskussion.

Neben den schnell zerfallenden, hochangeregten, instabilen *clustern* werden auch *cluster* und molekulare Sekundärionen in metastabilen Zuständen zerstäubt, die erst später auf dem Weg durch das Massenspektrometer zerfallen und so, je nach dem Zerfallsort und -potential, zum homogenen oder strukturierten Untergrund im Bereich des Massenspektrums beitragen, der dem Signal des *parent*-Sekundärions vorgelagert ist. Detaillierte Untersuchungen zu den Zerfallsprozessen angeregter molekularer Sekundärionen und ihres Einflusses auf die

Gestalt des Massenspektrums finden sich bei Feld (1991). Ein allgemeiner Überblick über Zerfallsprozesse zerstäubter Sekundärteilchen findet sich bei Brenton *et al.* (1979).

1.5 Quantitative Beschreibung

Neben den bisherigen qualitativen Beschreibungen ist es erforderlich, einige Größen einzuführen, mit deren Hilfe die grundlegenden Prozesse quantitativ erfasst werden können.

Ausgangspunkt der Beschreibung ist eine monomolekulare Oberflächenbedeckung mit der Oberflächendichte $\vartheta(M)$ eines Festkörpers mit Molekülen der Spezies M. $\vartheta(M)$ wird üblicherweise in Teilchen pro Quadratzentimeter angegeben. Für eine vollständig bedeckte Oberfläche ($\Theta = 1$) eines atomaren Festkörpers ergeben sich Oberflächendichten ϑ_0 von etwa 10^{15} cm^{-2} . Bei organischen Monolagen liegt ϑ_0 eher bei kleineren Werten ($\vartheta_0 \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) und hängt von der jeweiligen molekularen Zusammensetzung ab. Die Angabe der Bedeckung Θ eines Festkörpers erfolgt in Einheiten von ϑ_0 :

$$\Theta = \frac{\vartheta(M)}{\vartheta_0} \quad (1.10)$$

Zur Verallgemeinerung wird die Gesamtbedeckung Θ_{tot} (*total surface coverage*) eingeführt, die nicht nur die oberste Monolage, sondern die aufsummierten Beiträge der oberflächennahen Schichten betrachtet und in Monolagenäquivalenten angegeben wird.

Wie in Kapitel 1.2.1 schon ausgeführt, verringert sich die Oberflächenbedeckung Θ durch den Beschuss mit Ionen. Die Abbauausbeute (*disappearance yield*) $Y_D(M)$ beschreibt die Zahl der Teilchen M, die pro einfallendem Primärion (PI) von der Oberfläche entfernt werden. Ein Teilchen M gilt als entfernt, wenn es von einem weiteren Primärion nicht mehr von der Oberfläche entfernt werden kann, wobei das Teilchen M nicht desorbiert sein muss. Auch eine Fragmentierung auf der Oberfläche zählt als Entfernung des Teilchens M. Für die Abbauausbeute gilt dann:

$$Y_D(M) = \frac{\text{Anzahl der entfernten M}}{\text{Anzahl der Primärionen}} \quad (1.11)$$

Direkt verknüpft mit $Y_D(M)$ ist der Abbauwirkungsquerschnitt (*disappearance cross section*) $\sigma_D(M)$, der die mit $Y_D(M)$ korrespondierende mittlere Fläche angibt, die durch ein Primärion geschädigt wird.

$$\sigma_D(M) = \frac{Y_D(M)}{\vartheta(M)} \quad (1.12)$$

Während der Desorption von M aus der Monolage wird eine Änderung der Oberflächendichte $\vartheta(M, F_{PI})$ als Funktion der Primärionendosisdichte F_{PI} beobachtet. Es ergibt sich folgende Funktion für die Oberflächendichte:

$$\vartheta(M, F_{PI}) = \vartheta(M, F_{PI} = 0) \cdot e^{-\sigma_D(M) \cdot F_{PI}} \quad (1.13)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass M als Fragment X_j mit der Ladung q in den Emissionskanal X_j^q desorbiert wird, lässt sich mit Hilfe der Transformationswahrscheinlichkeit P beschreiben.

$$P(M \rightarrow X_j^q) = \frac{\text{Anzahl der desorbierten Teilchen } X_j^q}{\text{Anzahl der entfernten } M} \quad (1.14)$$

Die geladenen Spezies X_j^q können direkt durch die SIMS untersucht werden. Die Neutralteilchen X_j^0 müssen erst nachionisiert werden (vgl. Kapitel 1.1).

Eine wichtige und leicht zu erfassende Messgröße ist die massenspektrometrische Ausbeute (*yield*) $Y_{\text{SI}}(X_j^q)$ eines Ions. Diese Größe beschreibt das Verhältnis der Anzahl der nachgewiesenen Ionen zur Anzahl der eingesetzten Primärteilchen. Sie lässt sich für Sekundärionen als Produkt der oben definierten Größen ausdrücken:

$$Y_{\text{SI}}(X_j^q) = Y_{\text{D}}(M) \cdot P(M \rightarrow X_j^q) \cdot T(X_j^q) \cdot D_{\text{SI}}(X_j^q) \quad (1.15)$$

T ist die Transmissionswahrscheinlichkeit und D_{SI} beschreibt die Nachweiswahrscheinlichkeit. Aus Gleichung 1.12 folgt die für eine Quantifizierung erforderliche Proportionalität der Ausbeute Y_{SI} zur Oberflächendichte $\vartheta(M)$ ¹²

Mit Hilfe des Abbauwirkungsquerschnittes $\sigma_{\text{D}}(M)$ (Gl. 1.12) findet sich somit für die massenspektrometrische Sekundärionenausbeute:

$$Y_{\text{SI}}(X_i^q) = \vartheta(M) \cdot \sigma_{\text{D}}(M) \cdot P(M \rightarrow X_i^q) \cdot T(X_i^q) \cdot D_{\text{SI}}(X_i^q) \quad (1.16)$$

Um verschiedene Primärionenspezies miteinander vergleichen zu können, ist es sinnvoll, die aus der massenspektrometrischen Sekundärionenausbeute Y_{SI} hergeleitete Größe Sekundärionenbildungseffizienz (*efficiency*) E_{SI} zu betrachten.

$$E_{\text{SI}}(X_i^q) = \frac{Y_{\text{SI}}(X_i^q)}{\sigma_{\text{D}}(M)} = \vartheta(M) \cdot P(M \rightarrow X_i^q) \cdot T(X_i^q) \cdot D_{\text{SI}}(X_i^q) \quad (1.17)$$

Die konkrete Bestimmung der einzelnen Faktoren wird in Kapitel 3 näher beleuchtet.

¹²Proportionalität kann nur angenommen werden, solange sich die Größen σ_{D} , P sowie T und D_{SI} nicht mit der Oberflächendichte $\vartheta(M)$ verändern.

Kapitel 2

Flugzeit-Massenspektrometer

Im folgenden Kapitel werden die physikalischen (Kapitel 2.1) und technischen (Kapitel 2.2) Grundlagen der Flugzeit-Massenspektrometrie zusammenfassend dargestellt.

2.1 Prinzip der Flugzeit-Massenspektrometrie

In der Sekundärionenmassenspektrometrie können durch Teilchenbeschuss zerstäubte Sekundärionen mit Hilfe verschiedener Massenspektrometertypen auf ihr Verhältnis von Masse zu Ladung $\frac{m_{SI}}{q}$ untersucht werden. Da alle Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, an einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-SIMS)¹ durchgeführt wurden, wird im folgenden nur das Prinzip dieses Spektrometertyps vorgestellt, das schon von Niehuis *et al.* (1987) präsentiert wurde. Einen Überblick über andere Massenspektrometer-Typen und Anwendungen derselben findet sich bei Benninghoven *et al.* (1987) und Brunnée (1987).

Der TOF-SIMS liegt das Prinzip zugrunde, dass geladene Teilchen gleicher kinetischer Energie E_{kin} und unterschiedlicher Masse unterschiedliche Flugzeiten benötigen, um vom Entstehungs- bzw. Extraktionsort bis zum Detektionssystem zu gelangen. Die Teilchen werden in der Regel durch eine statische Spannung U_{Ex} in eine feldfreie Driftstrecke extrahiert und erhalten eine entsprechende kinetische Energie:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E_{Ex} \\ \frac{1}{2} \cdot m_{SI} \cdot v^2 &= q \cdot U_{Ex} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Die benötigte Flugzeit t der Sekundärionen auf einer Driftstrecke der Länge l ist damit:

$$t = l \cdot \sqrt{\frac{m_{SI}}{2 \cdot q \cdot U_{Ex}}} \quad (2.2)$$

¹TOF-SIMS = *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*

Eine Größe, die den Grad der Trennbarkeit ähnlicher Massen durch das Massenspektrometer charakterisiert, ist die Massenauflösung R . Die Massenauflösung ist allgemein definiert als das Verhältnis der Masse m_{SI} zur Massendifferenz Δm_{SI} :

$$R = \frac{m_{\text{SI}}}{\Delta m_{\text{SI}}} \quad (2.3)$$

Dabei kann Δm_{SI} von dem Maximum einer zum Maximum der darauf folgenden Masselinie², durch die *peak*-Breite bei 10% der maximalen Signalintensität³ oder bei 50% der maximalen Signalintensität⁴ bestimmt werden. Für Masselinien, die durch eine GAUSS-Kurve beschrieben werden können, gilt $1,8 \cdot R_{10\%} = R_{\text{FWHM}}$. In der TOF-SIMS wird üblicherweise die Massenauflösung nach dem FWHM-Kriterium R_{FWHM} , im folgenden als R bezeichnet, verwendet. Die Massenauflösung R ist mit einer Zeitungenauigkeit Δt verknüpft:

$$R = \frac{m_{\text{SI}}}{\Delta m_{\text{SI}}} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t} \quad (2.4)$$

Die Zeitungenauigkeit Δt setzt sich dabei zusammen aus der Flugzeitdispersion Δt_{Flug} , der Ungenauigkeit des Startzeitpunktes Δt_{Start} , der Ungenauigkeit der Stoppzeitmessung Δt_{Stopp} , der Länge des Primärionenpulses Δt_{Prim} und der Zeitauflösung der Registrierung Δt_{Reg} . Die Flugzeitdispersion Δt_{Flug} ist auf die Winkelverteilung, Formel 1.1, und auf die intrinsische Energieverteilung der zerstäubten Teilchen, Formeln 1.7 und 1.8, zurück zu führen. Diese Effekte können teilweise durch elektrostatische Spiegel (Reflektoren) kompensiert werden⁵. Die Primärionenquellen sind so konstruiert, dass sie extrem kurze Primärionenpulse im Bereich einiger Nanosekunden erzeugen können⁵ und Δt_{Prim} entsprechend klein wird. Eine weitere apparatspezifische Größe ist die Zeitauflösung der Registrierung⁵ Δt_{Reg} .

Unter Annahme einer Normalverteilung der Einzelbeiträge lässt sich die Zeitungenauigkeit folgendermaßen bestimmen:

$$\Delta t = \sqrt{\Delta t_{\text{Flug}}^2 + \Delta t_{\text{Start}}^2 + \Delta t_{\text{Stopp}}^2 + \Delta t_{\text{Prim}}^2 + \Delta t_{\text{Reg}}^2} \quad (2.5)$$

2.2 Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind aus Daten ermittelt worden, die an einem im Physikalischen Institut der Universität Münster weiter entwickelten Flugzeit-Massenspektrometer, ähnlich dem kommerziellen TOF-SIMS IV der Firma ION-TOF GmbH, Münster, Deutschland, gewonnen wurden. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau der verwendeten Apparatur schematisch dargestellt. Die einzelnen Komponenten sind in der Abbildung nummeriert, bezeichnet und werden im folgenden detailliert betrachtet.

²Eine üblichere Bezeichnung für Masselinie ist *peak*.

³„10% Tal“-Definition

⁴50% der maximalen Signalhöhe = FWHM, *full width at half maximum*

⁵Die technischen Details werden in Kapitel 2.2 vorgestellt.

Manipulator

- 1 *target*

EI-Quelle

- 2 Erzeugungssystem
- 3 90°-Umlenker
- 4 *buncher*
- 5 *target-Optik*

LMIG

- 6 Erzeugungssystem
- 7 *target-Optik*

Massenspektrometer

- 8 Extraktion
- 9 Reflektor
- 10 Detektor

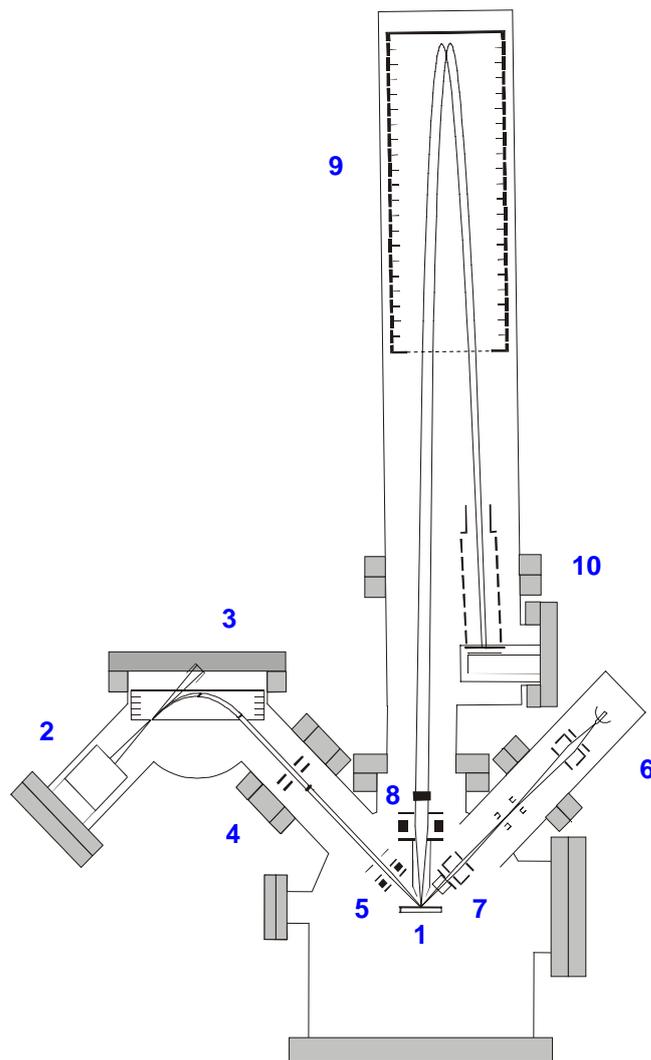


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des verwendeten Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometers

Bei einer TOF-SIMS-Apparatur handelt es sich um eine UHV-Apparatur⁶, die durch ein differentielles Pumpensystem, bestehend aus einer Kombination einer Membran- und einer Turbo-Drag-Pumpe zur Erzeugung des Vorvakuums und einer Reihe von Turbomolekularpumpen zur weiteren Verringerung des Druckes, Druckbereiche von $p_{main} < 5 \times 10^{-9}$ mbar in der Hauptkammer der Apparatur erzeugen kann. Diese geringen Drücke sind nötig, da zum einen die mittlere freien Weglängen sowohl der Primär- als auch der Sekundärionen bei höherem Druck zu gering wären und zum anderen Sicherheit gegen elektrische Überschlüge bei den einzelnen ionenoptischen Elementen der Primärionenquellen als auch des Massenspektrometers nicht mehr gewährleistet werden könnte. Die Proben werden über eine separat evakuierbare Schleuse in die Hauptkammer des Massenspektrometers eingebracht.

⁶UHV = Ultra-Hoch-Vakuum

Desweiteren ist die Apparatur mit einem Manipulator zur Ausrichtung und mikrometergenauen Positionierung der Proben (Abbildung 2.1 – 1) ausgestattet. Der Manipulator kann neben den Richtungen x und y parallel zur Tischebene auch in der Höhe z verfahren, gedreht und gekippt werden. Eine Beobachtung der Probe ist über zwei Kamerasysteme⁷ möglich.

Zur Kompensation von Ionenbeschussinduzierten Aufladungseffekten, die bei Isolatoren auftreten können, steht eine Elektronenquelle zur Verfügung⁸. Die Funktionsweise und die Anwendungsmöglichkeiten der Ladungskompensation mittels niederenergetischer Elektronen wird z.B. von Hagenhoff *et al.* (1989) beschrieben. Bei den hier präsentierten Messungen wurden ausschließlich elektrisch leitende Substrate vermessen, so dass auf den Einsatz der *flood-gun* verzichtet werden konnte.

2.2.1 Primärionenquellen

Die verwendete Spektrometer-Apparatur ist mit vier Primärionenquellen ausgerüstet, wobei zwei Quellen ausschließlich als Analysequellen Verwendung finden. Die übrigen Quellen werden verwendet, um durch möglichst hohe Primärionenströme eine massive Erosion der Oberfläche zu ermöglichen. Diese Quellen finden in der Tiefenprofilierung Anwendung. Neben dem Einsatz als so genannter Hochstromquellen für die Erstellung von Tiefenprofilen ist eine Verwendung als Analysequelle prinzipiell möglich. Diese Betriebsart wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht eingesetzt.

Als Analysequellen stehen eine Elektronenstoß-Ionisierungsquelle⁹ (Abbildung 2.1 – 2–5) und eine Flüssigmetall-Ionenquelle¹⁰ (Abbildung 2.1 – 6–7) zur Verfügung.

Elektronenstoß-Ionenquelle (EI-Quelle)

In der EI-Quelle werden Edelgase (z.B. Ar, Xe) und Schwefelhexafluorid (SF_6) durch Stöße mit beschleunigten Elektronen, welche von einem Glühfaden emittiert werden, ionisiert. Die Gase werden über ein Feindosier-Gaseinlassventil mit thermisch stabilisierter Flussregulierung in den Formationsraum, der Teil des Erzeugungssystems (Abbildung 2.1 – 2) ist, eingebracht. Die Ionen entstehen in der EI-Quelle auf einem Potential von $U_{p1} = 10 \text{ kV}$ und werden über diverse ionenoptische Elemente, wie Linsen, Ablenker (Abbildung 2.1 – 3) und Blenden, auf die Probenoberfläche fokussiert (Abbildung 2.1 – 5).

Um hohe Massenaufösungen in der TOF-SIMS erzielen zu können, ist es nötig, möglichst kurze Primärionenpulse (siehe Kapitel 2.1) zu erzeugen. Desweiteren werden neben den gewünschten Primärionen aber auch immer Ionen aller Isotope der Primärsubstanz und Verunreinigungen

⁷Makrokamera zur Gesamtübersicht und Mikrokamera zur Detailansicht.

⁸Die Elektronenquelle wird häufig als *flood-gun* bezeichnet.

⁹EI-IG = *electron impact ion gun*

¹⁰LMIG = *liquid metal ion gun*

erzeugt. Diese führen im Massenspektrum zu weiteren Signalen, die eine Interpretation des Massenspektrums erschweren oder ganz unmöglich machen können. Eine Separation der unerwünschten Primärionenspezies ist nötig.

Beide Probleme werden bei der EI-Quelle durch die Verwendung eines sog. 90°-Umlenkers (Abbildung 2.1 – 3) gelöst. Der kontinuierliche Primärionenstrahl tritt unter einem Winkel von $\alpha_1 = 45^\circ$ in einen Plattenkondensator ein. An den Platten des Kondensators liegt für eine Zeitspanne Δt , die kleiner ist als die maximal nötige Durchflugzeit t_{\max} eines Referenzteilchens der Masse m_{PI} , eine Spannung an, deren Größe so dimensioniert ist, dass nur Teilchen des gewünschten Verhältnisses von Masse zu Ladung unter $\alpha_2 = 45^\circ$ aus dem Umlenker durch die folgende *target*-Optik (Abbildung 2.1 – 5) auf die Probenoberfläche geführt werden. Teilchen abweichender Verhältnisse von Masse zu Ladung werden auf Flugbahnen durch den 90°-Umlenker (Abbildung 2.1 – 3) gelenkt, die gegenüber der optischen Achse der *target*-Optik geneigt sind und so durch Blenden abgeschirmt werden können. Das so erzeugte Ionenpaket ist, je nach Wahl der Zeitspanne Δt , etwa 20 ns lang. Eine weitere Kompression des Pulses wird durch einen axialen *buncher* (Abbildung 2.1 – 4) erreicht. Hierbei tritt das Ionenpaket senkrecht in einen weiteren Plattenkondensator ein, dessen Plattenabstand so dimensioniert ist, dass das gesamte Paket innerhalb des Kondensators lokalisiert sein kann. Ist das Paket vollständig innerhalb des Kondensators, wird eine Spannung von $U_{\text{bunch}} \leq 1 \text{ kV}$ angelegt, so dass die Teilchen an der Austrittsseite des *bunchers* (Abbildung 2.1 – 4) keine, die Teilchen in der Nähe der Eintrittsöffnung jedoch eine maximale Beschleunigung erfahren. Durch entsprechende Wahl der Spannung U_{bunch} erfolgt so eine zeitliche Fokussierung des Primärionenpulses am *impact*-Ort (Abbildung 2.1 – 1) auf eine Pulslänge von $\tau_{PI} \approx 1 \text{ ns}$.

Wegen des diffusen Entstehungsortes der Primärionen ist der minimal erreichbare Fokusedurchmesser auf der Probenoberfläche (Abbildung 2.1 – 1) auf $\varnothing_{PI} \leq 80 \mu\text{m}$ begrenzt.

Flüssigmetall-Ionenquelle (LMIG)

Bei der Flüssigmetall-Ionenquelle werden die Ionen durch Feldemission erzeugt. Das Metall ist auf eine Spitze aufgebracht, die in der Regel geheizt werden muss, um das Material zu verflüssigen (Abbildung 2.1 – 6). Wird nun eine Spannung $U_{\text{Etr}} = 25 \text{ kV}$ zwischen der Spitze und einer ihr gegenüber positionierten Elektrode angelegt, so wirkt eine Kraft auf den Flüssigkeitsspiegel in Richtung der hohen Feldstärken an der Spitze. Es bildet sich über der Metallspitze, die häufig aus Wolfram besteht, einen sog. TAYLOR-Konus (Taylor 1964) mit einem sehr geringen Spitzenradius von $R_{\text{Taylor}} < 10 \text{ nm}$ (Melngailis 1987). Das hat zur Folge, dass die lokale elektrische Feldstärke wächst, bis Feldemission von Metallionen einsetzt (Beckey 1977). Dem Prozess der Verkleinerung der Spitze durch die wachsende Feldstärke wirken Raumladungseffekte durch die emittierten Metallionen, die begrenzte Fließgeschwindigkeit des flüssigen Metalls und die Rauigkeit der Wolfram-Spitze entgegen.

Genau wie bei der EI-Quelle hat man bei der LMIG die Probleme, kurze Pulse erzeugen zu müssen und durch Massenseparation unerwünschte Primärionenspezies, wie Metall-*cluster* und

Bestandteile der Legierung¹¹, die als geladene Teilchen emittiert werden, aus dem Strahl zu entfernen.

Die Pulsung des Primärionenstrahls erfolgt durch einen Ablenkkondensator, an dem eine Rechteck-Spannung anliegt, die den kontinuierlichen Strahl durch eine Blende lenkt und so nur für ein kurzes Zeitfenster eine Transmission des Strahls ermöglicht. Das erzeugte Ionen-Paket ist hier ca. $\Delta t \approx 20$ ns lang. Wie schon bei der EI-Quelle erfolgt auch hier die weitere Kompression des Pulses mit Hilfe eines axialen *bunchers*.

Die Massenseparation erfolgt über Flugzeitunterschiede der Primärionen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Masse zu Ladung und gleicher Energie E_{kin} . Ähnlich wie der erste Pulser¹² befinden sich ein weiterer *chopper* im Strahlengang, der durch entsprechende Wahl der zeitlichen Abfolge der Transmissions-„Fenster“ eine Ausblendung der Teilchen mit einer von der des erwünschten Primärions abweichenden Masse ermöglicht. Die Massenauflösung dieses Massensfilters ist begrenzt und reicht in der Regel nicht aus, um Isotope oder zwei Massen mit einer Massendifferenz Δm von einigen u zu trennen. Es ist also von Vorteil, einisotopige oder isotopenreine Metalle zu verwenden. Auch die Additive zur Bildung der eutektischen Legierung sollten eine deutlich andere Masse haben als das Primärmetall.

Durch den stark begrenzten Entstehungsort der Primärionen bei den Flüssigmetall-Ionenquellen ist eine Fokussierung des Ionenstrahls (Abbildung 2.1 – 7) auf Durchmesser von unter $\varnothing_{\text{PI}} \leq 2 \mu\text{m}$ möglich. Neben diesem HCB-Modus (*high-current-bunched-Modus*) der Ionenquelle ist der Betrieb in einem hoch kollimierten Modus möglich um höhere laterale Auflösungen von $\Delta l \sim \varnothing_{\text{PI}} \leq 100$ nm zu erreichen. In diesem Betriebsmodus sinkt die Massenauflösung R wegen des längeren Primärionenpulses $\Delta t_{\text{Prim}} \approx 100$ ns jedoch deutlich nach Gleichung 2.5. Die

¹¹Häufig ist es notwendig dem Primärmetall andere Substanzen beizumischen, um einen technisch handhabbaren Schmelzpunkt zu generieren. Bei Au-LMIGs wird das Gold z.B. oft mit Silizium oder Beryllium legiert.

¹²Die Kombination aus gepulstem Ablenkkondensator und Blende wird als *chopper* bezeichnet.

Tabelle 2.1: Typische Primärionenströme I_{PI} , gemessen bei der Frequenz f_1 , und Primärionenendosisdichten F_{PI} für eine Messzeit von 100 s

E_{PI}/keV	PI-Spezies	I_{PI}/pA (Messfrequenz f_1/kHz)	$F_{\text{PI}}(100 \text{ s})/\text{cm}^{-2}$
10	Ar ⁺	0,20 (4)	$1,39 \times 10^{11}$
	Xe ⁺	0,30 (5)	$1,66 \times 10^{11}$
	SF ₅ ⁺	0,20 (4)	$1,39 \times 10^{11}$
25	Bi ₁ ⁺	0,28 (10)	$6,99 \times 10^{11}$
	Bi ₃ ⁺	0,55 (50)	$2,75 \times 10^{11}$
50	Bi ₃ ⁺⁺	0,42 (50)	$1,05 \times 10^{11}$
	Bi ₅ ⁺⁺	0,17 (50)	$1,70 \times 10^{11}$
	Bi ₇ ⁺⁺	0,03 (50)	$6,94 \times 10^{10}$

verschiedenen Betriebsmodi der verwendeten LMIG sind in der Betriebsanleitung der ION-TOF GmbH (1999) aufgelistet. Da für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit jedoch eine hohe Massenauflösung ohne bemerkenswerte laterale Auflösung wichtig war, fand ausschließlich der weiter oben beschriebene HCB-Modus Anwendung.

Eine Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten von LMIGs gibt Melngailis (1987), andere Anwendungsbeispiele finden sich u.a. bei Krohn (1975), Clampitt und Jefferies (1978) sowie Sawaragi *et al.* (1988).

In der Tabelle 2.1 findet sich eine Zusammenstellung der üblichen Primärionenströme I_{PI} und der zugehörigen Primärionendosisdichten F_{PI} , wie sie im Rahmen der Experimente auf die Oberflächen aufgebracht wurden.

2.2.2 Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS)

Die durch die Primärionen zerstäubten Sekundärionen werden mit Hilfe eines Flugzeit-Massenspektrometers (Abbildung 2.1 – 8–10) bezüglich ihres Verhältnisses von Masse zu Ladung untersucht. Das Prinzip wurde bereits in Kapitel 2.1 detailliert erläutert. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Systems beschrieben und ihre Funktion erläutert.

Die geladenen Sekundärteilchen erhalten durch ein zwischen Probe und dem sogenannten Extraktor (Abbildung 2.1 – 8) anliegendes Potential von $U_{Ex} = 2 \text{ kV}$ eine entsprechende kinetische Energie. Die so beschleunigten Teilchen treten durch den Extraktor (Abbildung 2.1 – 8) in das eigentliche Massenspektrometer ein, das neben einigen ionenoptischen Elementen zur Lenkung und Führung der Sekundärionen als funktionelles Kernstück die potentialfreie Driftstrecke enthält. In diesem Bereich erfolgt die Trennung der Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung. Um besonders lange Flugwege und damit eine gute Massenauflösung zu erzielen, ohne dabei auf eine liegende Bauform ausweichen zu müssen, ist ein Ionenspiegel¹³ (Abbildung 2.1 – 9) so in den Flugweg der Ionen eingebaut worden, dass die potentialfreie Driftstrecke in zwei Teile geteilt ist. Neben dieser Faltung des Flugweges und der damit gewonnenen kompakteren Bauform ermöglicht der Reflektor (Abbildung 2.1 – 9) auch eine Energiefokussierung erster Ordnung (Alikhanov 1957) und somit eine weitere Verbesserung der Massenauflösung. Teilchen gleicher Masse aber unterschiedlicher Energie (siehe Kapitel 1.2.2) treten unterschiedlich tief in das Gegenfeld des Reflektors (Abbildung 2.1 – 9) ein und so haben Teilchen höherer Energie einen Umkehrpunkt, der tiefer im Gegenfeld liegt als der von Teilchen geringerer Energie. So legen Teilchen mit höherer Energie einen weiteren Weg vom *target* (Abbildung 2.1 – 1) bis zum Detektor (Abbildung 2.1 – 10) zurück als

¹³Der Ionenspiegel wird auch als Reflektor bezeichnet. TOF-SIMS-Geräte mit einem solchen Reflektor werden generell als Reflektron-Typ-Massenspektrometer bezeichnet.

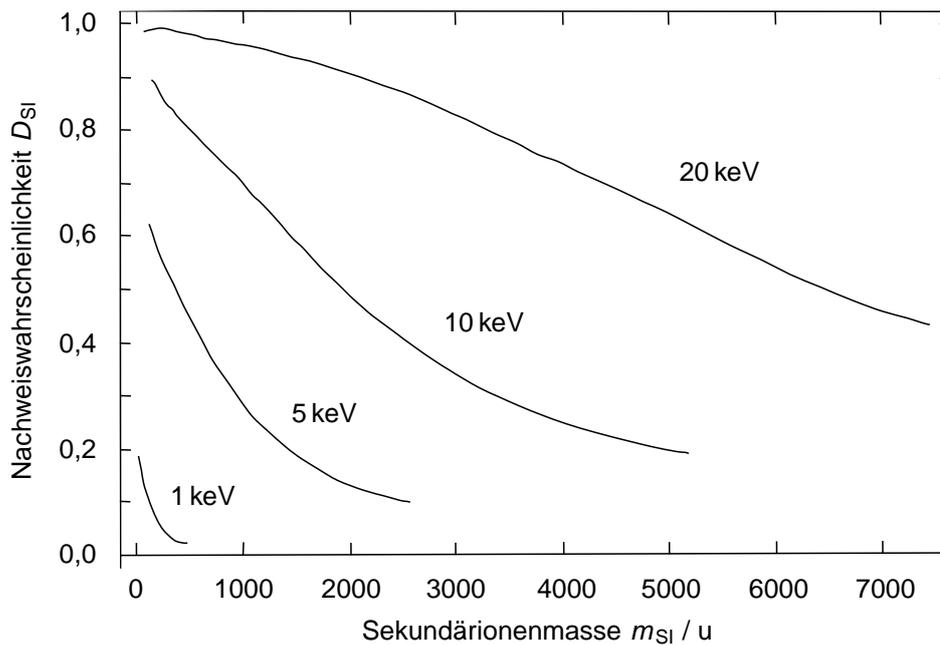


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit D_{SI} von Chrom-clustern Cr_n^+ unterschiedlicher kinetischer Energie E_{kin} von der Sekundärionenmasse m_{SI} (Diagramm entnommen aus Niehuis 1988)

niederenergetische. Ein Reflektor (Abbildung 2.1 – 9) wirkt also zeitlich fokussierend, was mit einer höheren Massenauflösung R einher geht. Um eine Verzerrung des Gegenfeldes im Eintrittsbereich des Reflektors (Abbildung 2.1 – 9) zu unterdrücken, ist an dieser Stelle ein Gitter zur Feldhomogenisierung eingesetzt. Dieses Gitter reduziert jedoch die Transmission nach zwei Durchgängen der Sekundärionen um etwa 19% und erhöht den Untergrund durch Tertiäreffekte, da Sekundärionen mit dem Gitter stoßen und so eine Reihe weiterer Teilchen zerstäuben, die im Spektrum als undefiniertes Rauschen sichtbar werden können.

Im Anschluss an die zweite potentialfreie Driftstrecke treten die Sekundärionen mit einer Energie von $E_{kin} = 2 \text{ keV} + E_{inertial}$ in die Nachbeschleunigungsstrecke ein. Da die Elektronenausbeute der *microchannel plate*, die das erste Element des Detektionssystems (Abbildung 2.1 – 10) darstellt, neben der Energie E_{kin} der Teilchen insbesondere von ihrer Geschwindigkeit v_{SI} abhängt und eine möglichst gleiche Detektorantwort für Sekundärteilchen aller Massen erwünscht ist, wird es nötig, die Sekundärionen auf eine Energie von $E_{kin} = 10 \text{ keV}$ zu beschleunigen, bei der für Sekundärionen mit einer Masse von $m < 200 \text{ u}$ annähernd gleich bleibende Elektronenkonversionseffizienz der *microchannel plate* angenommen werden können. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Nachweiswahrscheinlichkeit und Masse des Sekundärions ist für verschiedene Sekundärionenenergien E_{kin} in Abb. 2.2 dargestellt (Niehuis 1988). Es fällt auf, dass die Nachweiswahrscheinlichkeit für eine kinetische Energie von $E_{kin} = 10 \text{ keV}$ für Massen mit $m_{SI} > 500 \text{ u}$ deutlich sinkt. Neben den in der Abbildung 2.2

dargestellten Ergebnisse zu den Zusammenhängen zwischen der Nachweiswahrscheinlichkeit D_{SI} und der Masse der Sekundärionen, in diesem Fall *Chrom-clustern*, Cr_n^+ , wurden von Gilmore und Seah (2000) weitreichende Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung von ebenfalls positiv geladenen Sekundärionen ähnlicher Masse m_{SI} auf die Nachweiswahrscheinlichkeit D_{SI} durchgeführt. Diese Untersuchungen konnten von Rietmann (2005) und Rietmann *et al.* auf negativ geladenen *cluster*-Sekundärionen von Hexadekanthiol-SAMs erweitert werden. Die dort gewonnen Erkenntnisse flossen in die Korrektur der gemessenen Signalintensitäten ein (siehe Kapitel 3.2).

Die Nachbeschleunigung erfolgt durch eine Abfolge von sukzessiv höher angespannter konzentrischen Ringen, wobei der letzte Ring gleichzeitig das Eingangspotential der *microchannel plate* definiert. Über die *microchannel plate* fällt eine Spannung von $\Delta U_{channel} = 1$ kV ab, bei der davon ausgegangen werden kann, dass die Elektronenvervielfachung in jedem angeregten Kanal gesättigt ist. Die austretenden Elektronen werden auf einen Szintillator beschleunigt ($\Delta U_{Szi} = 8$ kV), an dem eine Konversion der Elektronen in Photonen erfolgt. Diese werden über einen Spiegel auf einen für die Szintillationswellenlänge transparenten Glas-Metall-Übergang reflektiert. An dieser Stelle erfolgt die potentialfreie Auskopplung des Signals

Tabelle 2.2: Technische Daten des eingesetzten Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometers

EI-Quelle (2) – (5)	Primärionenspezies	Ar^+, Xe^+, SF_5^+
	Energie E_{kin}	10 keV
	Pulsdauer τ_{PI} (<i>bunched</i>)	≈ 1 ns
	Fokusbereich \varnothing_{PI}	≤ 80 μ m
	Einfallswinkel θ_{PI}	45°
LMIG (6) – (7)	Primärionenspezies	Bi_1^+, Bi_3^+
	Energie E_{kin}	25 keV
	Primärionenspezies	$Bi_3^{++}, Bi_5^{++}, Bi_7^{++}$
	Energie E_{kin}	50 keV
	Pulsdauer τ_{PI} (<i>bunched</i>)	≈ 600 ps
	Fokusbereich \varnothing_{PI} (HCB)	≤ 2 μ m
	Einfallswinkel θ_{PI}	45°
Analysator (8) – (10)	effektive Flugstrecke L_{eff}	2 m
	Massenauflösung $R = \frac{m_{SI}}{\Delta m_{SI}}$	> 10.000
	Transmission $T(X_i^q)$	$> 0,1$
Registrierung	Wiederholrate f_{rep}	bis 10 kHz
	Zeitauflösung des TDC Δt_{res}	50 ps $\times 2^n$ mit $n \in \mathbb{N}_0$
	Totzeit des Detektors Δt_{tot}	≈ 25 ns
Vakuumsystem	Hauptrezipient	$p_{main} < 5 \times 10^{-9}$ mbar
	Vorvakuum	$p_{vor} < 1 \times 10^{-3}$ mbar

aus dem Vakuum. Die Lichtpulse werden von einem *photomultiplier* wieder in ein elektrisches Signal transformiert, welches über einen *constant-fraction*-Diskriminator in einen in einem Computer lokalisierten TDC (*time-to-digital converter*) registriert wird. Ein TDC registriert nur einzelne Zählereignisse (siehe z.B. bei Niehuis (1988)), wobei bei den in der statischen SIMS verwendeten Primärionenströmen in der Regel innerhalb der Totzeit des Detektionssystems nur einzelne Ionen nachzuweisen sind. Mit Hilfe der POISSON-Statistik (Stephan *et al.* 1994) können Aussagen über mögliche Doppelereignisse getroffen werden. Sollte die Anzahl der Sekundärionen die zeitnah den Detektor treffen jedoch zu groß werden, ist es nötig, eine Abtastung des Signals mit AD-Wandlern (**A**nalog-**D**igital-Wandler) vorzunehmen. Die Einzelionenzähltechnik mit dem TDC hat den Vorteil, dass Repititionsraten von bis zu $f_{\text{rep}} = 50 \text{ kHz}$ möglich sind. An der hier verwendeten Apparatur ist die Repititionsrate durch die Pulser der Primärionenquelle auf $f_{\text{rep}} = 10 \text{ kHz}$ begrenzt. Handelsübliche AD-Wandler sind auf Wiederholraten von $f_{\text{rep}} \leq 500 \text{ Hz}$ bei entsprechender Auflösung und Transientenlänge beschränkt.

Die technischen Daten des verwendeten Flugzeit-Massenspektrometers sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Kapitel 3

Methodik der Auswertung

Die quantitative Auswertung und Interpretation der Flugzeitmassenspektren macht eine intensive Analyse der Signale nötig. Zunächst erfolgt die Überführung der Zeitachse mittels eindeutig identifizierbarer Signale, wie zum Beispiel C^- , CH_2^- und im Falle von Gold-Oberflächen AuH^- für die Massenspektren negativ geladener Sekundärionen, in eine Massenskala. Der funktionelle Zusammenhang folgt aus der Gleichung 2.2, Kapitel 2.1. Desweiteren sind Überlegungen in Bezug auf Untergrundsignale und isobare Überlagerungen von Signalen aufgrund von verschiedener chemischer Zusammensetzung bei gleicher Nominalmasse einerseits und Aufteilung des Signals auf verschiedene Nominalmassen durch unterschiedliche Isotopenzusammensetzung andererseits nötig. Diesen Aspekten wird im folgenden Kapitel Rechnung getragen. Im Anschluss an die Betrachtungen zum einfachen Massenspektrum wird kurz der Evaluationsprozess zur Bestimmung des Abbauwirkungsquerschnitts σ_{SI} , der Sekundärionenbildungseffizienz E_{SI} und der Korrektur der Sekundärionenbildungseffizienz E_{SI} durch die Nachweiswahrscheinlichkeit D_{SI} skizziert.

3.1 Interpretation von Massenspektren

Um die Signalintensität, die nach der Überführung der Zeitskala in eine Massenskala einer Masse zugeordnet ist, zu bestimmen, ist es zunächst nötig, eine Korrektur bezüglich Mehr-Ionen-Ereignissen im Detektor vorzunehmen. Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert wurde, ist es mit dem als Teil der Registrierung verwendeten TDC nur möglich, einzelne Ionen innerhalb der für den Detektor charakteristischen Totzeit zu registrieren. Bei großen Sekundärionenströmen besteht jedoch die Möglichkeit, dass zwei oder mehr Sekundärionen gleichzeitig auf den Detektor treffen aber nur als einzelnes Zählereignis registriert werden. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen seltenen Ereignisses ist vom Sekundärionenstrom abhängig und kann durch eine POISSON-

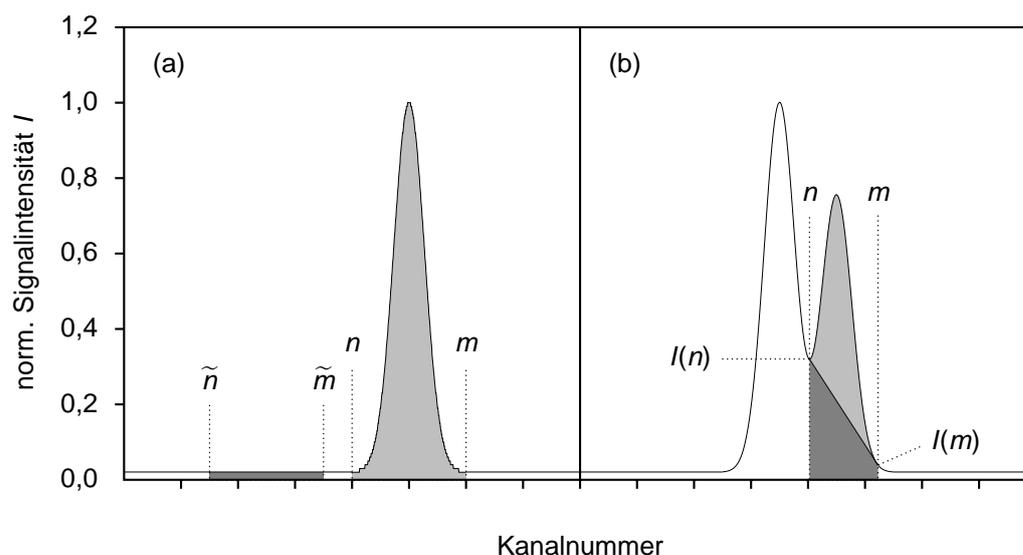


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zweier Methoden der Untergrundkorrektur: (a) isolierte Massenlinien und näherungsweise isotroper Untergrund; (b) Interferenz von Massenlinien ähnlicher Masse bei zur Trennung ausreichender Massenauflösung; hellgrau: Integral des Signals; dunkelgrau: Integral des Untergrundsignals

Verteilung beschrieben werden. Eine entsprechende Korrektur erfolgt automatisch durch die verwendete Software *IonSpec*, Version 4.1, der Firma ION-TOF GmbH, Münster.

Teil des Massenspektrums ist immer auch ein teilweise strukturiertes Untergrundsignal, welches die Signalintensität der Massenlinien der Sekundärionen verfälscht und Korrekturen nötig macht. Neben dem elektronischen bzw. Detektorrauschen, das dem gesamten Massenspektrum gleichmäßig überlagert ist, tragen auch Ionen aus Zerfällen metastabiler Sekundärteilchen und Tertiärionen sowie bei Massenspektren negativ geladener Sekundärionen auch zerstäubte Elektronen zum Untergrund bei. Je nach dem Entstehungsort und Entstehungspotentials innerhalb des Massenspektrometers sowohl der Elektronen als auch der geladenen Zerfallsprodukte tragen diese zu einem näherungsweise gleichförmigen Untergrund oder zu charakteristischen Strukturen bei, die dem Massenspektrum der Sekundärionen als Linien überlagert sind, die sich durch eine deutlich geringere Massenauflösung oder durch auffallende Asymmetrie von den übrigen Signalen unterscheiden.

Kann in der direkten Umgebung einer isolierten Massenlinie der Untergrund als konstant angenommen werden, wird zur Korrektur des entsprechenden Signals in einem ersten Schritt das Integral der Signalintensitäten in allen Zeitkanälen, die zu der Massenlinie beitragen, gebildet. In der Abbildung 3.1 (a) ist schematisch das entsprechende Integral von Kanal n bis Kanal m in hellgrau dargestellt. In einem zweiten Schritt wird die Signalintensität in einer gleichen Anzahl von aufeinander folgenden Kanälen direkt vor dem ersten Kanal, der der Massenlinie zugeordnet ist, aufsummiert. Diese Intensität des Untergrundsignals, in der Abbildung 3.1 (a)

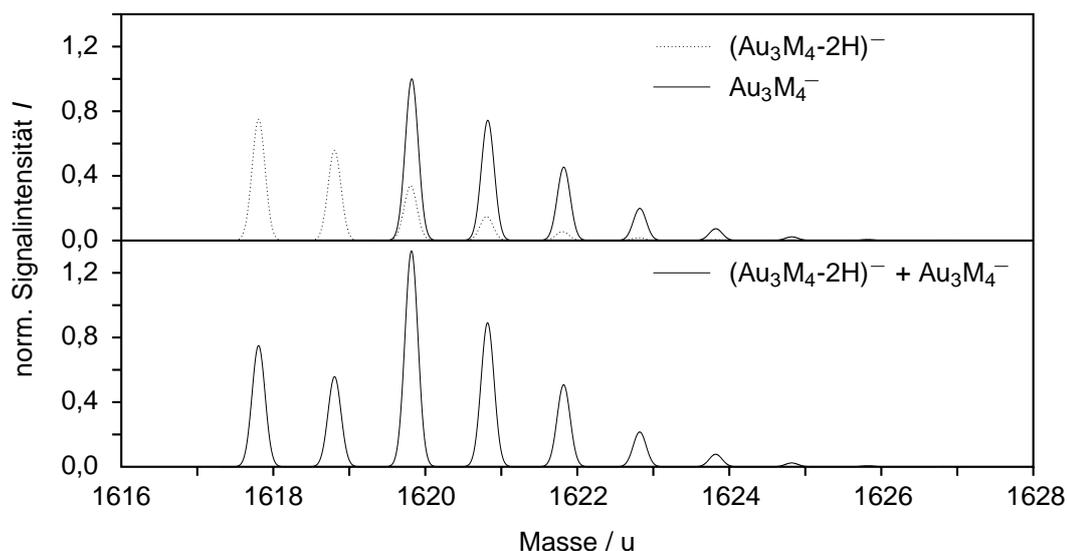


Abbildung 3.2: Signalverläufe der Gold-Alkanthiolat-*cluster* $(\text{Au}_3\text{M}_4-2\text{H})^-$ und Au_3M_4^- mit ihren berechneten Isotopenverteilungen; (a) berechnete Signalverläufe für die Isotopenverteilungen der beiden *cluster*; (b) Summe der berechneten Signalverläufe;

als dunkelgraue Fläche angedeutet, wird von der vorher bestimmten Intensität des Signals der Masselinie abgezogen.

Neben dieser Korrektur der Signale bezüglich eines isotropen Untergrundes sind wegen der endlichen Massenauflösung oft auch Korrekturen auf Grund von Überlagerungen von Masselinien von Sekundärionen nötig. Sollte die Massenauflösung ausreichen, die überlagerten Masselinien eindeutig zu trennen, ist es möglich, eine Korrektur des Signals vorzunehmen. Hierbei wird von der integralen Intensität einer Masselinie über die Kanäle n bis m , in der Abbildung 3.1 (b) als hellgraue Fläche angedeutet, die Signalintensität subtrahiert, die durch das Integral der linearen Funktion von n bis m , die durch die Punkte $(n, I(n))$ und $(m, I(m))$ definiert wird, bestimmt ist (schematisch in Abbildung 3.1 (b), dunkelgraue Fläche). Diese Methode kann nur angewandt werden, wenn ein stetiger Verlauf der Signalintensität vorliegt, da sonst eine eindeutige Bestimmung des Integrals für das Untergrundsignal nicht möglich ist. Diese Bedingung ist üblicherweise bei hohen Signalintensitäten erfüllt. Bei dieser Form der Korrektur mit Hilfe einer linearen Funktion wird der tatsächliche Signalverlauf nur in erster Näherung approximiert, obwohl oft eine funktionelle Beschreibung mit Hilfe von Polynomen höherer Ordnung oder einer GAUSS-Funktion prinzipiell möglich ist und den tatsächlichen Verhältnissen näher kommt. Im Rahmen der hier vorgenommenen Messungen war der höhere Aufwand der Korrekturen für eine höhere Genauigkeit der Bestimmung der integralen Intensität nicht nötig.

Beide Möglichkeiten der Untergrundkorrektur der Signalintensitäten sind, wie schon die POISSON-Korrektur, integrale Bestandteile der genutzten Software *IonSpec*.

Bei geringer Massenauflösung sind isobare Masseninterferenzen oft nicht mehr erkennbar und dementsprechend *a priori* nicht zu korrigieren. Eine Ausnahme bilden jedoch Masseninterferenzen von Sekundärionen auf Grund unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung. Alle Elemente zeigen eine natürliche Isotopenverteilung, die sich im Massenspektrum in einer entsprechenden Signalverteilung für das jeweilige Element wieder findet. Bei Molekülen und *clusters* überlagern sich die Isotopenverteilungen der entsprechenden Elemente, aus denen das Molekül bzw. der *cluster* zusammengesetzt ist. Je mehr Konstituenten mit einer Isotopenverteilung das molekulare bzw. *cluster*-Sekundärion bilden, desto komplexer wird das *peak pattern* des entsprechenden Moleküls bzw. *clusters*. In Abbildung 3.2, oben, sind die berechneten Isotopenverteilungen der Gold-Hexadekanthiolat-*cluster* $(Au_3M_4 - 2H)^-$ mit der Masse des leichtesten *clusters* $m = 1617,81$ u und $Au_3M_4^-$ mit der Masse des leichtesten *clusters* $m = 1619,82$ u schematisch dargestellt. In Abbildung 3.2, unten, ist die additive Überlagerung der beiden oben gezeigten *peak pattern* dargestellt, wie sie im Massenspektrum prinzipiell beobachtet werden kann.

Umgekehrt kann man die Zusammensetzung einer entsprechenden Gruppe von Massenlinien rechnerisch aufklären, wenn die chemische und damit auch Isotopenzusammensetzung des leichtesten noch zu der Gruppe gehörenden interferenzfreien Sekundärions eindeutig bestimmt ist. Ausgehend von der Summenformel dieses Sekundärions kann nun der Signalverlauf für die Sekundärionen gleicher chemischer Struktur jedoch mit anderer Isotopenzusammensetzung berechnet werden. Dieser berechnete Verlauf wird nun mit dem gemessenen Signalverlauf verglichen. Für den Fall, dass die beobachteten Signale niedriger sind als die berechneten muss angenommen werden, dass bereits das der Berechnung zugrunde liegende gemessene Signal nicht frei von Masseninterferenzen ist. Sollten die berechneten Signalhöhen mit den gemessenen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, ist die Herkunft des Signals eindeutig erklärt. Im dritten Fall liegt das gemessene Signal über dem berechneten, was bedeutet, dass die Differenz der beiden Signalintensitäten auf ein Sekundärion anderer chemischer Zusammensetzung hindeutet. Wenn die Struktur dieses Sekundärions plausibel gemacht werden kann, wird die Prozedur wiederholt, bis die Verteilung der Signalintensitäten aller Massenlinien des *peak patterns* eindeutig molekularen Strukturen zugeordnet ist.

Für einen quantitativen Vergleich ist es nötig, die Gesamtzahl an Sekundärionen aller Isotopenzusammensetzungen einer bestimmten chemischen Struktur I_{kor} zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist es einerseits möglich, die nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmten Anteile der jeweiligen Sekundärionen verschiedener Isotopenzusammensetzung aber gleicher chemischer Struktur I_i an den gemessenen Signalintensitäten zu summieren:

$$I_{\text{kor}} = \sum_i I_i \quad (3.1)$$

Wenn jedoch die Signalintensität eines Sekundärions mit eindeutig bestimmter chemischer Struktur und Isotopenzusammensetzung I_0 bestimmt werden kann, ist es möglich, aus der

Isotopenverteilung den relativen Anteil c des identifizierten Sekundärions an der gesamten Isotopenverteilung zu berechnen. So kann das Gesamtsignal aller Sekundärionen gleicher chemischer Struktur I_{korr} aus der Signalintensität eines Vertreters dieser Sekundärionenspezies mit bekannter Isotopenzusammensetzung I_0 bestimmt werden:

$$I_{\text{korr}} = \frac{I_0}{c} \quad (3.2)$$

Die Isotopenzusammensetzungen und die daraus resultierenden Korrekturfaktoren c wurden mit Hilfe des Programms *Molecular Weight Calculator*, Version 6.35, berechnet.

3.2 Sekundärionenbildungseffizienz

Neben der Bestimmung der Anzahl der detektierten Sekundärionen $N_{\text{SI}}(X_i^q)$, die im vorigen Kapitel 3.1 ausführlich vorgestellt wurde, ist es zum Verständnis der physikalischen Prozesse nötig, die Transformationswahrscheinlichkeit P zu evaluieren. Der empirische Zusammenhang

$$Y_{\text{SI}}(X_i^q) = \vartheta(M) \cdot \sigma_{\text{D}}(M) \cdot P(M \rightarrow X_i^q) \cdot T(X_i^q) \cdot D_{\text{SI}}(X_i^q) \quad (3.3)$$

zeigt die nötigen Messgrößen auf, die zu diesem Zweck ermittelt werden müssen. Neben diesem bereits in Kapitel 1.5, Formel 1.16, vorgestellten funktionellen Zusammenhang gilt für die Sekundärionenausbeute weiterhin:

$$Y_{\text{SI}}(X_i^q) = \frac{N_{\text{SI}}(X_i^q) \cdot e}{I_{\text{PI}} \cdot t} \cdot \frac{f_{\text{I}}}{f_{\text{rep}}} \quad (3.4)$$

mit:	N_{SI}	Anzahl der detektierten Sekundärionen X_i^q mit Korrekturen: POISSON-Statistik, Isotopie, Untergrund
	e	Elementarladung
	I_{PI}	Primärionenstrom, gemessen bei der Wiederholrate f_{I}
	t	Messzeit
	f_{I}	Wiederholrate, bei der die Strommessung erfolgt
	f_{rep}	Wiederholrate, bei der die Datenakquisition erfolgt

Die Messung des Primärionenstroms I erfolgt, um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, in der Regel bei höheren Wiederholraten f_{I} (I_{PI}) als die tatsächliche Akquisition der Messdaten (f_{rep}). In der Tabelle 2.1 sind die für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen ermittelten Werte für I_{PI} und f_{I} für die unterschiedlichen Primärionenspezies zusammengestellt. Die Akquisition der Daten erfolgte in der Regel bei einer Wiederholrate f_{rep} von 4 kHz. Die Messzeiten t für die jeweiligen Messungen sind bekannt. Aus diesen Daten wurde die Sekundärionenausbeute Y_{SI} für die jeweiligen Sekundärionenspezies X_i^q bestimmt.

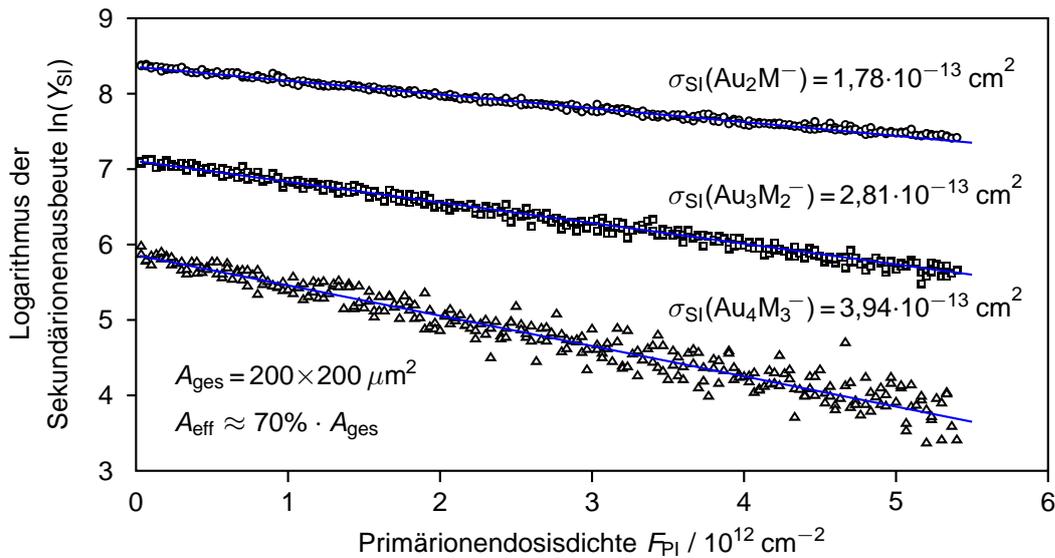


Abbildung 3.3: Verlauf des Logarithmus der Sekundärionenausbeute $\ln(Y_{Si})$ für die Gold-Hexadecanthiolat-cluster Au_2M^- (oben), $Au_3M_2^-$ (mittig) und $Au_4M_3^-$ (unten) als Funktion der Primärionendosisdichte F_{Pi} zur Bestimmung der entsprechenden Abbauwirkungsquerschnitte σ_{Si}

Die Oberflächenbedeckung $\vartheta(M)$ kann bei den voll ausgebildeten SA-Schichten bei Thiolen als 1 angenommen werden. Bei den Untersuchungen zur Reaktionskinetik, bei denen bewusst eine Sättigung der Oberfläche mit Thiolaten unterbunden wurde, ist diese Annahme nicht mehr zulässig und muss bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden.

Der Abbauwirkungsquerschnitt σ_D der Sekundärionenspezies X_i^q wird bestimmt, indem Primärionendosisdichten F_{Pi} auf eine Fläche A_{ges} aufgebracht werden, die das statische Limit überschreiten. Es kommt zu einer nachhaltigen Schädigung der organischen Schicht. Da die Schädigung in den Randbereichen der abgerasterten Fläche wegen des inhomogenen Strahlprofils der verwendeten Primärionenquellen nicht gleichmäßig erfolgt, werden nur die Signale aus dem Bereich A_{eff} , der homogen abgetragen wird und somit nicht von solchen Kraterandeffekten betroffen ist, zur weiteren Analyse verwendet. Die so als Funktion der aufgetragenen Primärionendosisdichte F_{Pi} bestimmte Sekundärionenausbeute $Y_{Si}(X_i^q)$ wird durch eine Funktion der folgenden Form angenähert und so der Abbauwirkungsquerschnitt σ_{Si} bestimmt (siehe Abbildung 3.3):

$$Y_{Si}(X_i^q, F_{Pi}) = Y_{Si}(X_i^q, F_{Pi} = 0) \cdot e^{-\sigma_D(X_i^q) \cdot F_{Pi}} \quad (3.5)$$

Dieser Zusammenhang setzt voraus, dass der Quotient aus $P(F_{Pi} = 0) \cdot \sigma_{Si}(F_{Pi} = 0)$ und $P(F_{Pi} \neq 0) \cdot \sigma_{Si}(F_{Pi} \neq 0)$ für alle F_{Pi} konstant bleibt (Vergleiche mit Gleichung 1.13). Aus diesen bestimmten Größen wird die Sekundärionenbildungseffizienz $E_{Si}(X_i^q)$, Gleichung 1.17, berechnet, wobei eine Oberflächenbedeckung $\vartheta(M)$ von 1 angenommen wird.

Die beiden apparaturspezifischen Größen Transmission $T(X_i^q)$ und Detektionswahrscheinlichkeit $D_{\text{SI}}(X_i^q)$ sind nicht direkt zugänglich. Ein Verfahren zur Bestimmung der Detektionswahrscheinlichkeit D_{SI} wurde bereits in Kapitel 2.2.2, Abbildung 2.2 aus der Dissertationsschrift von Niehuis (1988), angedeutet. Für positiv geladene Sekundärionen wurde ein numerisches Verfahren zur Bestimmung der entsprechenden Korrekturfaktoren in Abhängigkeit von der Masse m_{SI} und der kinetischen Energie E_{kin} des Sekundärions von Gilmore und Seah (2000) vorgestellt. Auf der Basis dieses Verfahrens konnten die Detektionswahrscheinlichkeiten D_{SI} von Rietmann (2005) oder auch Rietmann *et al.* für negativ geladene Sekundärionen und dabei insbesondere für Gold-Alkanthiolat-*cluster* bestimmt werden. Die experimentellen Möglichkeiten zur Bestimmung der Transmission $T(X_i^q)$ waren nicht gegeben, so dass die zu diskutierende Größe die durch die Detektionswahrscheinlichkeit D_{SI} korrigierte Sekundärionenbildungseffizienz E_{SI} bzw. das Produkt aus der Transformationswahrscheinlichkeit P und der Transmission T ist:

$$\frac{E_{\text{SI}}(X_i^q)}{D_{\text{SI}}(X_i^q)} = \frac{Y_{\text{SI}}(X_i^q)}{\sigma_{\text{D}}(M) \cdot D_{\text{SI}}(X_i^q)} = P(M \rightarrow X_i^q) \cdot T(X_i^q) \quad (3.6)$$

mit: $\vartheta(M) = 1$ vollständig bedeckte Oberfläche

Im weiteren wird auch bei der Betrachtung von Sekundärionenausbeuten Y_{SI} grundsätzlich eine Korrektur mit der Detektionswahrscheinlichkeit D_{SI} vorgenommen.

Teil III

Probensystem

Kapitel 4

Oberflächenchemische Grundlagen – *self assembly* Monolagen

Im folgenden Kapitel werden zunächst allgemeine Eigenschaften von selbstordnenden molekularen Schichten zusammenfassend dargestellt (Kapitel 4.1) und im Anschluss daran die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Thiole und ihre speziellen Eigenschaften näher beleuchtet (Kapitel 4.2).

4.1 Allgemeine Eigenschaften

Unter selbstordnenden molekularen Schichten versteht man organische Monolagen, die in vielen Fällen auf metallischen oder halbmolekularen Substraten aufgebracht werden. Zwei typische Methoden zur Bildung solcher Schichten sind unter anderem die LANGMUIR-BLODGETT-Methode (LB-Methode) und die Bildung von hochgeordneten Schichten durch *self-assembly*-Prozesse (SA-Schichten).

Bei der Bildung von LB-Filmen wird eine durch äußeren Zwang (Druck) bereits hochgeordnete molekulare Monolage von einer flüssigen Trägerphase auf ein festes Substrat übertragen. Die übertragenen Moleküle sind amphiphil mit einem in der Regel linearen organischen Rest R und werden auf Wasser aufgebracht, wobei die hydrophilen Endgruppen in die flüssige Phase eintauchen und die hydrophoben Gruppen in die Gasphase ragen. Die so erzeugten Schichten sind lediglich physisorbiert und deshalb nur bedingt über längere Zeit lagerbar.

Beim *self assembly* Prozess hingegen wird eine häufig stabilere Schicht durch Chemisorption erzeugt. Zur Präparation reicht es aus, ein geeignetes Substrat für eine angemessene Zeit, die von wenigen Minuten bis zu einigen Tagen reichen kann, in eine gering konzentrierte Lösung des entsprechenden Moleküls zu geben. SA-fähige Moleküle bestehen aus drei Bausteinen:

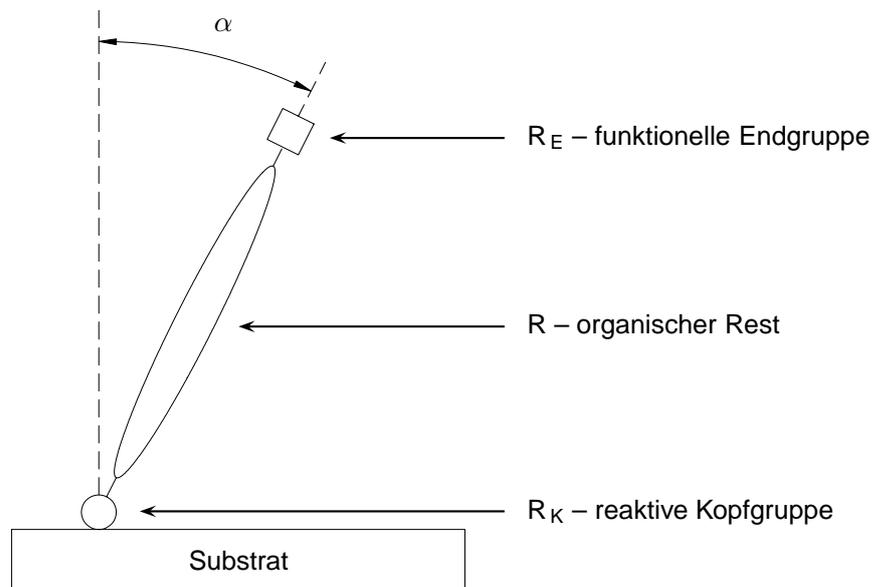


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines SA-fähigen Moleküls

Einer reaktiven Kopfgruppe R_K , die die kovalente Bindung zum Substrat bildet, einem organischen Rest R , der je nach Struktur durch gegenseitige VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung oder langreichweitigere, elektrostatische Wechselwirkung die treibende Kraft für den *self assembly* Prozess liefert, und der funktionellen Endgruppe R_E , die die chemischen und physikalischen Eigenschaften der neu gebildeten Oberfläche bestimmt (siehe Abbildung 4.1). Typische Kombinationen von SA-fähigen Molekülen und Substraten sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet.

In einem ersten exothermen Schritt chemisorbieren die SA-fähigen Moleküle über die reaktive Kopfgruppe R_K auf der Substratoberfläche (siehe Abbildung 4.1). Die starken Molekül-Substrat-Wechselwirkungen reichen von kovalenten Bindungen bei den Organo-Silanen auf hydroxylierten Oberflächen über polare Bindungen bei Thiolen auf Gold-Oberflächen bis hin zu ionischen Bindungen im Fall von Carboxylsäuren auf Silber-Oberflächen. Aufgrund der hohen Reaktivität

Tabelle 4.1: Kombinationen von SA-fähigen Molekülen und Substraten

SA-fähige Molekülklasse	R_K	Substrate
Silane	Si-O-CH ₃ bzw. Si-O-CH ₂ -CH ₃	Hydroxylierte Oberflächen
Thiole	-SH	Gold, Silber, Kupfer, Palladium
Disulfide	-S-S-	Gold, Silber, Kupfer, Palladium
Alkohole und Amine	-OH bzw. -NH ₂	Platin
Carboxylsäuren	-COOH	Al ₂ O ₃ und Silber

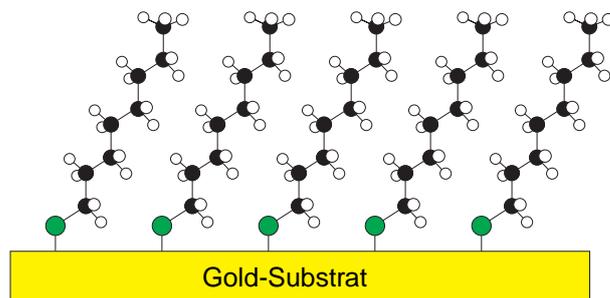


Abbildung 4.2: Schematische Struktur von Oktanthiol auf Gold

und der exothermen Reaktion ist das Reaktionsgleichgewicht deutlich auf die Seite der Produkte, also der adsorbierten Moleküle, verschoben, so dass die ungesättigten Bindungsstellen der Substrat-Oberfläche belegt werden.

In einem zweiten Schritt kommt es bei ausreichender Bedeckung des Substrates durch das SA-fähige Molekül zur Selbstorganisation der Moleküle und damit zur Ausbildung einer hochorientierten, molekularen Schicht durch die gegenseitige Wechselwirkung der organischen Reste R benachbarter Moleküle, schematisch für Alkanthiole auf Gold in Abbildung 4.2 dargestellt. Bestehen die organischen Reste aus aliphatischen Kohlenwasserstoffketten, sind VAN-DER-WAALS-Kräfte in der Größenordnung $< 0,4\text{ eV}$ für die Selbstorganisation verantwortlich (Ulman 1991). Bei großen, starren, polaren Resten, wie Phenyl-Gruppen, hat eine langreichweitige, elektrostatische Wechselwirkung die Orientierung der Moleküle zur Folge, was eine höhere Stabilität dieser Schichten zur Folge hat (Fuxen *et al.* 2001). Bei Organo-Silanen sind die Moleküle zusätzlich in der Lage, untereinander kovalente Bindungen einzugehen. Dies hat eine weitere Stabilisierung durch Vernetzung zur Folge.

Der Selbstordnungsprozess dieser *self assembly* Monolagen erfolgt aufgrund thermodynamischer Gesetze und endet idealerweise in einem Zustand minimaler Energie des Films (Ulman 1991). Nach Abschluss der Phasen Adsorption (I) und Selbstorganisation (II), die je nach verwendeten Substanzen und Reaktionsbedingungen einige Minuten bis zu mehreren Stunden dauern können, lassen sich physisorbierte Moleküle, die nicht an der Selbstorganisation beteiligt sind, durch Spülen mit dem reinen Lösungsmittel entfernen.

Die SA-fähigen Moleküle sind innerhalb der SA-Schicht in der Regel um einen Winkel α gegen die Oberflächennormale geneigt (siehe schematisch in Abbildung 4.1). Die Neigungswinkel sind von der Kombination aus Molekül und Substrat abhängig und sind beispielsweise für Alkanthiole auf Silber mit $\alpha = 7^\circ$ und auf Gold mit $\alpha \approx 30^\circ$ (siehe Kapitel 4.2) bestimmt worden. Für Oktadecan-Trichlor-Silan auf Silizium wurde ein Wert von $\alpha = 8^\circ$ ermittelt (Ulman 1991).

Durch die Wahl der funktionellen Endgruppe R_E lassen sich direkt und indirekt die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oberfläche beeinflussen. Mit Hilfe SA-fähiger Moleküle

mit einer entsprechenden Endgruppe R_E kann zum Beispiel die Benetzbarkeit der Oberfläche durch Wasser vermindert oder ganz unterbunden werden. Weiterhin ist es möglich, durch Kopplungsreaktionen weitere Moleküle an das auf der Oberfläche physisorbierte SA-fähige Molekül zu binden, um zum Beispiel komplexe Multischichtsysteme großer, biochemisch relevanter Moleküle, wie zum Beispiel DNA oder Proteine, aufzubauen (Feldner *et al.* 2003, Arlinghaus *et al.* 2004).

4.2 Thiol *self assembly* Monolagen

Im folgenden werden die besonderen Eigenschaften von Thiol-SA-Schichten zusammenfassend dargestellt.

Die große Klasse der Thiole stellt eine seit mehr als 20 Jahren intensiv untersuchte Gruppe von SA-fähigen Molekülen dar (Nuzzo und Allara 1983). Allen Thiolen gemein ist die Summenformel $HS-R-R_E$, wobei die SH-Gruppe, auch Thio- oder Mercapto-Gruppe genannt, namensgebend ist. Besteht der organische Rest R aus einer Alkylkette und die funktionelle Endgruppe R_E aus einer Methylgruppe, so spricht man von Alkanthiolen, die durch die Summenformel $HS-(CH_2)_n-CH_3$ beschrieben werden können. Der Index n gibt die Anzahl der Alkylgruppen CH_2 an und bestimmt so die Länge der Alkylkette. Besteht der organische Rest R jedoch aus einem Benzol-Ring bzw. einer Phenyl-Gruppe spricht man von Phenolthiolen mit der allgemeinen Summenformel $HS-C_6H_4-R_E$ bzw. $HS-Phy-R_E$. Verschiedene Derivate der Phenolthiole werden ähnlich wie bei den Alkanthiolen durch verschiedene funktionelle Endgruppen R_E gebildet. Typische Beispiele für Derivate der beiden Thiolklassen sind die enolischen Derivate, bei denen es sich bei der funktionellen Endgruppe R_E um einen Enolrest (OH) handelt. Andere Beispiele sind Derivate mit funktionellen Carboxy- ($R_E = COOH$) oder Amino-Gruppen ($R_E = NH_2$).

Alkanthiole werden häufig als Modellsysteme für organische Dünnschichten eingesetzt, da sie ausgesprochen hochgeordnete SA-Schichten ausbilden und bei ihnen die Länge der Alkylkette ohne Änderung der chemischen Eigenschaften variiert werden kann. Andererseits ist die bewusste Variation der funktionellen Endgruppe R_E oft von technischem Interesse und ebenfalls leicht zu realisieren. Einen guten Überblick über die Eigenschaften verschiedener Thiole findet sich in einem Übersichtsartikel von Schreiber (2000).

Wie schon erwähnt, setzt der SA-Prozess eine stabile Bindung zwischen Substrat und SA-fähigem Molekül voraus. Thiole sind in der Lage mit allen Edelmetallen eine kovalente Bindung einzugehen so dass häufig eine Au(111)-Oberfläche als einfach zu präparierendes Substrat gewählt wird. Die Thiole bilden auf Gold-Oberflächen unter Abspaltung von Wasserstoff eine leicht polare Gold-Thiolat-Bindung¹ ($Au-S-R-R_E$) (Lavrich *et al.* 1998). Ein großer Vorteil von

¹Das durch die Abspaltung des Wasserstoffatoms der Thio-Gruppe neu gebildete Molekül wird als Thiolat bezeichnet.

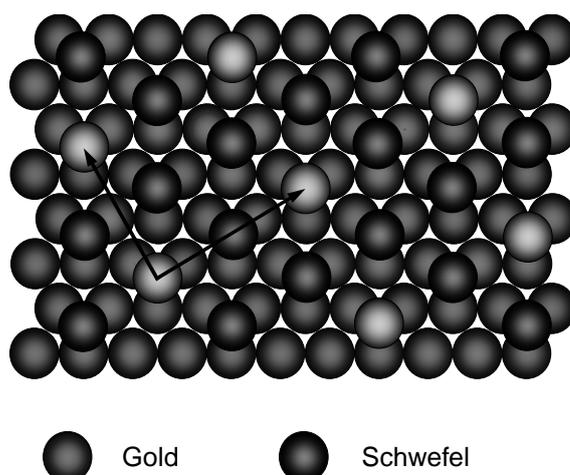


Abbildung 4.3: Hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur mit einer $c(4 \times 2)$ Überstruktur von Alkanthiolen auf Gold; gelb: Gold-Atome des Substrats; grün: die Projektionen der Schwefel-Atome der Thiolate; dunkelgrün: Elementarzellen der Überstruktur;

Gold-Substraten besteht darin, dass sich unter Laborbedingungen keine stabilen Oxide bilden können (Somorjai 1981), die eine Anbindung der Thiol-Gruppe beeinträchtigen würden.

Der Prozess der SA-Schicht-Bildung läuft, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, in zwei Schritten ab. Im ersten Schritt binden die Thiol-Moleküle aus ethanolischer Lösung einer Konzentration von einigen mM an die Goldoberfläche an und bedecken die Oberfläche innerhalb weniger Minuten zu 80% bis 90%. Zu diesem Zeitpunkt hat sich noch keine hochgeordnete Schicht gebildet, und die Alkylketten sind frei drehbar oder liegen auf der Oberfläche auf. An diesen ersten Adsorptionsschritt schließt sich der Selbstorganisationsschritt an, da durch die ausreichend geringen Abstände zwischen den adsorbierten Thiolen die VAN-DER-WAALS-Kräfte ausreichen, um eine gegenseitige Auf- und Ausrichtung der organischen Reste R zu ermöglichen. Die zweidimensionale, kristalline Struktur wird durch Verdichtung durch sukzessive Adsorption weiterer Thiol-Moleküle aus der Lösung und durch Oberflächendiffusion vorangetrieben, bis sich die SA-Schicht in der Regel nach mehreren Stunden ausgebildet hat.

Der SA-Prozess wird deutlich verlangsamt durch Fehlstellen des Gold-Substrates und Kontaminationen auf der Oberfläche. Da die Thiole eine hohe Reaktivität dem Gold gegenüber haben, werden die meisten Kontaminationen jedoch verdrängt (Schreiber 2000).

Im Rahmen zahlreicher Untersuchungen an verschiedenen Alkanthiol-SA-Schichten konnte eine zweidimensionale, kristalline, hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur mit einer $c(4 \times 2)$ Überstruktur, die in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt ist (Nuzzo *et al.* 1990, Camillone *et al.* 1993, Fenter *et al.* 1993, Poirier und Tarlov 1994, Delamarche *et al.* 1994, Bucher *et al.* 1994), für alle Alkanthiol-SA-Schichten bestätigt werden. Nicht jedes Goldatom innerhalb der Oberfläche wird bei dieser Kristallstruktur von einem Thiolat-Molekül besetzt. Die möglichen Bindungsstellen sind über tiefer gelegenen Atomen lokalisiert, die von jeweils drei anderen Goldatomen der

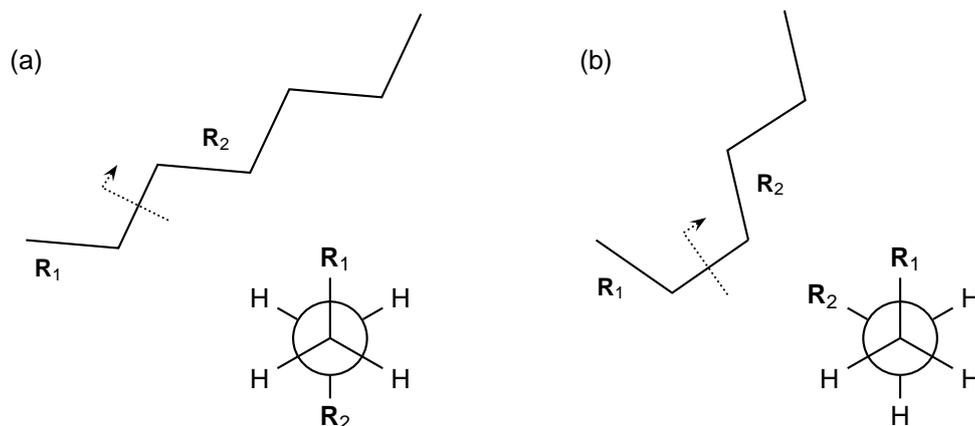


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung einiger Rotamere von Alkanen: (a) *all-trans* Konformation; (b) *gauche*-Defekt. Unten sind die jeweiligen FISCHER-Projektionen dargestellt.

obersten Schicht umgeben sind (*threefold hollow sites*), wobei nur solche Bindungsstellen besetzt werden, die mit dem oben genannten Gitter konform sind.

Neben den Untersuchungen zur Struktur der Thiol-SA-Schichten wurden weitreichende Experimente zur Bestimmung der Orientierung der Alkylketten in solchen hochgeordneten Dünnschichten durchgeführt. Man konnte beobachten, dass die Alkanthiolate in einer *all-trans* Konformation vorliegen und um einen Winkel von $\alpha = 30^\circ$ für Alkylkettenlängen von $n \geq 15$ und $\alpha = 33^\circ$ für $n \leq 13$ gegen die Probennormale geneigt sind (Gatin und Anderson 1993, Grunze 1993, Fenter *et al.* 1997). Befinden sich die Alkylketten in einer *all-trans* Konformation, folgen die einzelnen Alkyl-Gruppen einer Zick-Zack-Linie. Da jedoch Drehungen um die C–C-Bindung mit Einschränkungen möglich sind, kann es zu einer Konformationsänderung durch die Drehung einer Alkyl-Gruppe um einen Winkel von 120° kommen. Diese Drehungen können prinzipiell an jeder Stelle der Alkylkette auftreten, führen jedoch bei Alkanthiolen nur im Bereich von $n = 1..(n - 2)$ zu einer strukturellen Änderung, da eine Drehung der endständigen Methylgruppe keine Konformationsänderung bedeutet. Solche von der *all-trans*-zick-zack Konformation abweichenden Konformationen werden als *gauche*-Defekte bzw. *gauche* Konformationen bezeichnet. Alkylketten mit *gauche*-Defekten sind kürzer als gestreckte *all-trans*-Ketten (siehe Abbildung 4.4). Um eine Drehung einer Alkyl-Gruppe um 120° um eine C–C-Bindung bei isolierten Alkylketten auszuführen, ist eine Energie von $E = 0,022$ eV nötig (Nagle und Scott 1978). Bei Raumtemperatur ist die Ausbildung solcher *gauche*-Defekte prinzipiell möglich ($E(T = 300 \text{ K}) = k_B T = 0,0258$ eV). Da bei Alkanthiol-SA-Schichten aber die für die Formierung der SA-Schicht verantwortliche Wechselwirkung zwischen benachbarten Alkylketten die *all-trans*-zick-zack Konformation stabilisiert, indem sie die Möglichkeit der freien Drehung um beliebige C–C-Bindungen einschränkt, ist in der Regel eine höhere Energie nötig, um als Teil einer kollektiven Anregung einen *gauche*-Defekt einzufügen. Dies gilt besonders für Alkanthiol-

SA-Schichten langkettiger Alkanthiole. Für kürzer werdende Alkylkettenlängen beobachtet man ein Sinken des Ordnungsgrades der SA-Schicht, da für Alkylkettenlängen von $n = 12..8$ eine Zunahme von *gauche*-Defekten bis hin zu einer deutlichen Störung der *all-trans*-Konformation zu beobachten ist (Liedberg und Cooper 1998). Diese *gauche*-Defekte bei SA-Schichten kurzkettiger Alkanthiole an den Enden der Alkylketten sind mit Hilfe von Infrarot-Spektroskopie untersucht worden (Nuzzo *et al.* 1990, Dubois und Nuzzo 1992). Anhand ellipsometrischer Schichtdickenbestimmungen von Porter *et al.* (1987) konnte bei der Verkürzung der Alkylketten ebenfalls ein Übergang von einem vollständig gestreckten und damit kristallinen in einen von *gauche*-Defekten dominierten, flüssigkeitsähnlichen Zustand für $n \leq 7$ festgestellt werden.

Thiole finden trotz ihrer vergleichsweise einfachen Präparation keine weite technische Anwendung, da eine starke Degeneration der Schichten zu beobachten ist, wenn sie längere Zeit Umgebungsluft ausgesetzt waren. Li *et al.* (1992) beobachteten, dass sich nach einwöchigem Luftkontakt in Alkanthiol-SA-Schichten auf Gold-Substraten durch die Oxidation des Schwefelatoms an der Gold-Oberfläche aus den Alkanthiolaten Alkansulfonate der Form $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3^-$ bildeten.

Unabhängig von der Ursache der Oxidation ist die Folge des Degenerationsprozesses immer die Umwandlung der Alkanthiole in Alkansulfonate, die im Gegensatz zu den Thiolaten eine deutlich schwächere Bindung zum Substrat haben. Dies hat eine sukzessive Auflösung der SA-Schicht zur Folge.

Einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Degeneration hat die Alkylkettenlänge der Alkanthiole. Besteht die SA-Schicht aus kurzkettigen Alkanthiolaten, so können reaktive Substanzen den an der Oberfläche befindlichen Schwefel vergleichsweise schnell erreichen (Schoenfisch und Pemberton 1998). Zudem beschleunigt der geringere Ordnungsgrad den Degenerationsprozess (Hutt und Leggett 1996).

Neben dieser über der gesamten Fläche isotropen Oxidation spielen Domänengrenzen und Defektstrukturen eine große Rolle für den Degenerationsprozess. Poirier *et al.* (1999) zeigten mittels STM-Messungen² an einer Dekanthiol-SA-Schicht, adsorbiert auf einer Gold-Oberfläche, dass der Oxidationsprozess an den immer vorhandenen Domänengrenzen beginnt und sich in die Domänen hinein fortsetzt. Da die Oxidation an Domänengrenzen und Defektstrukturen, wie z.B. an Korngrenzen zwischen benachbarten Gold-Kristalliten, beginnt, nimmt mit zunehmender mittlerer Korngröße und damit abnehmender Anzahl von Korngrenzen die Geschwindigkeit des Degenerationsprozesses ab (Lee *et al.* 1998).

²STM = *scanning tunneling microscopy* = Rastertunnelmikroskopie

Kapitel 5

Präparation

Im Rahmen dieser Arbeit werden Thiol-SA-Schichten auf polykristallinen Gold-Oberflächen untersucht. Die Präparation der SA-Schichten erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird eine polykristalline Goldschicht auf ein geeignetes Substrat aufgebracht (Kapitel 5.1). In einem zweiten Schritt erfolgt die Anbindung der Thiole an die Gold-Oberfläche und die Ausbildung der SA-Schicht. Dieser Präparationsschritt, in Kapitel 4.2 allgemein erläutert, wird nun in detaillierter Form in Kapitel 5.2 beschrieben. Mit dieser Methode ist es möglich, reproduzierbare, hochwertige Thiol-SA-Schichten herzustellen.

5.1 Substrate

Die Präparation einheitlicher Gold-Oberflächen wird in einer Vielzahl von Veröffentlichungen beschrieben, so z.B. bei Nuzzo *et al.* (1987) oder bei Bain *et al.* (1989). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gold-Schichten wurden auf polierten, einkristallinen Silizium-Wafern der Abmessung $10 \times 10 \text{ mm}^2$ präpariert.

5.1.1 Reinigung

Die Silizium-Wafer wurden vor dem Aufdampfen der metallischen Schichten einer intensiven Reinigungsprozedur unterzogen. Alle Reinigungsschritte mit Lösungsmitteln erfolgten unter Einwirkung von Ultraschall für mindestens 10 Minuten. Das etablierte Reinigungsprotokoll ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die so gereinigten Silizium-Wafer wurden in einer gründlich gereinigten Weithals-Flasche aus Polyethylen in Ethanol (p.A.) bis zur weiteren Verwendung verwahrt.

5.1.2 Beschichtung

Die Gold-Oberflächen werden durch thermisches Verdampfen von Gold mit einem Reinheitsgrad von 99,99% in einem modifizierten, kommerziellen Bedampfer des Typs *Auto 306* der Firma BOC EDWARDS, Crawley, UK, hergestellt. Um eine optimale Haftung der 200 nm dicken Gold-Schicht auf den Silizium-Substraten zu gewährleisten, ist es nötig, eine 5 nm dicke Chrom-Schicht (Reinheitsgrad 99,99%) als Haftvermittler vor der Beschichtung mit Gold auf die Substrate aufzubringen.

Mittels einer Kombination aus einer Drehschieberpumpe zur Vorvakuumherzeugung, einer Turbomolekularpumpe und einer Kryofalle, befüllt mit flüssigem Stickstoff, zur Erzeugung des Hauptvakuums, ist es möglich, Arbeitsdrücke von $< 1 \times 10^{-7}$ mbar zu erreichen.

Die beiden Metalle werden aus jeweils einer, mit vorgeschobenen Blenden (*shuttern*) abschirmbaren und OHMSch geheizten Verdampferquelle verdampft. Durch diese Anordnung ist es möglich, beide Schichten sukzessive, ohne zwischenzeitliche Exposition der Substrate an Luft und der damit verbundenen Gefahr einer Kontamination durch unerwünschte Fremdstoffe, aufzudampfen. Die Schichtdickenmessung erfolgt über eine Schwingquarzwage, die in unmittelbarer Nähe zu den Substraten fixiert ist. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass keine Verfälschungen der Schichtdickenmessung durch falsche räumliche Orientierung und unterschiedliche Abstände zwischen Verdampferquelle und Substrat bzw. Schwingquarzwage erfolgen kann. Die Heizung der Proben zur Entfernung von verbliebenen organischen

Tabelle 5.1: Etabliertes Reinigungsprotokoll für Silizium-Wafer

Nr.	Schritt	Kommentar
1	2%ige TICKOPUR [®] -Lösung*	Entfernen von Fetten und Ölen
2	Tridest**	Entfernen von TICKOPUR [®] -Resten
3	Aceton (p.A.)	Entfernen von Wasser
4	Stickstoffstrom 4.8	Trocknung
5	UV/Ozon-Behandlung***	Erzeugung einer definierten, homogenen Oxidschicht und oxidative Spaltung von verbliebenen organischen Verunreinigungen (McIntyre <i>et al.</i> 1991)
6	Tridest	Entfernen von organischen Oxiden
7	Ethanol (p.A.)	Entfernen von organischen Oxiden
8		Dreimalige Wiederholung der Schritte 6 und 7

* Bei TICKOPUR[®] handelt es sich um einen wasserlöslichen, ammoniakhaltigen Spezial-Reiniger der Firma DR. H. STAMM GmbH, Berlin Lichterfelde, Deutschland.

** Mit Tridest wird im folgenden dreifach destilliertes, deionisiertes Wasser, $\rho > 15 \text{ M}\Omega$, bezeichnet.

*** Die UV/Ozon-Behandlung erfolgte für 20 min in einem Ozonisator des Typs „UV & Ozone Dry Stripper - Model UV1“ der Firma SAMCO, Inc., Sunnyvale, CA, USA.

Kontaminationen aus der Umgebungsluft und Wasser erfolgt mit Hilfe einer Halogenlampe (500 W). Die Temperatur wird dabei durch ein in direkter Nähe der Substrate fixiertes Thermoelement kontrolliert.

Unmittelbar vor dem Bedampfen werden die gereinigten Silizium-Wafer der Weithals-Flasche entnommen und in einem Stickstoffstrom, Reinheitsgrad 4.8, getrocknet (vergleiche Punkt 4 des Reinigungsprotokolls, Tabelle 5.1) und in die Probenaufnahme des Bedampfers gelegt, der ohne Verzögerung evakuiert wurde. Ab einem Druck von 5×10^{-6} mbar wurden die Substrate mindestens 15 min vor dem eigentlichen Bedampfen auf eine Temperatur von $T \approx 200^\circ\text{C}$ erwärmt, um letzte verbliebene organische Verunreinigungen und Wasser zu entfernen. Aus dem gleichen Grund wurden die beiden Verdampferquellen bei vorgeschobenem *shutter* für einige Minuten ausgeglüht.

Der eigentliche Aufdampfprozess erfolgte mit einer Aufdampftrate von etwa 0,3 nm/s bei einem Basisdruck von $\approx 2 \times 10^{-7}$ mbar. Im Anschluss daran kühlten die bedampften Silizium-Wafer bei abgeschalteter Probenheizung auf Raumtemperatur ab. Die so vorbereiteten Substrate verblieben unter Vakuum bis sie mit möglichst geringem Zeitverlust in die entsprechenden Thiol-Lösungen (siehe Kapitel 5.2.1) überführt wurden.

5.2 Thiol *self assembly* Monolagen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden SA-Schichten verschiedener Thiole untersucht. Die verwendeten Thiole lassen sich anhand der Struktur des organischen Restes (vergleiche Kapitel 4.2) in die beiden Klassen der Alkanthiole und der Phenolthiole, bei denen der organische Rest aus einer Phenyl-Gruppe besteht, mit ihren jeweiligen Derivaten, unterteilen. In der Klasse der Alkanthiole wurden Thiole unterschiedlicher Alkylkettenlängen n sowie Derivate beider Gruppen mit enolischen ($R_E = \text{OH}$) und carboxylischen funktionellen Endgruppen ($R_E = \text{COOH}$) präpariert.

Eine Übersicht der verwendeten Substanzen, ihrer Summenformeln, sowie der Hersteller und der jeweiligen Reinheitsgrade ist in der Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Alle verwendeten Thiole der Hersteller FLUKA, Buchs, Schweiz, und ALDRICH INC., St. Louis, USA, wurden über die Firma SIGMA-ALDRICH, Taufkirchen, Deutschland, die Produkte des Herstellers MERCK-SCHUCHARDT, Hohenbrunn, Deutschland, über die VWR INTERNATIONAL GMBH, Darmstadt, Deutschland, bezogen.

5.2.1 Präparation und Lagerung

Vor jeder Präparation wurden 1 mM Lösungen der Thiole in Ethanol (p.A.) frisch angesetzt, um Beeinträchtigungen des Anbindungs- und SA-Prozesses durch mögliche Alterung der Thiol-

Moleküle in der Lösung zu unterbinden. Jeweils zwei mit Chrom und Gold bedampfte Silizium-Wafer (siehe Kapitel 5.1.2) wurden direkt aus dem Bedampfer in sterile Zellkulturschalen der Marke *Nunclon*TM 150318, 40×12, Fassungsvermögen 5 ml, der NUNC GMBH & Co. KG, Wiesbaden, Deutschland, überführt. Direkt im Anschluss daran wurden die Substrate mit 4 ml Thiol-Lösung überschichtet. Die Zellkulturschalen wurden dann unter ständiger Schüttelbewegung auf einem Schüttler der Marke *Unimax 1010* der HEIDOLPH INSTRUMENTS GMBH & Co. KG, Schwabach, Deutschland, für mindestens 15 h in einem Inkubationsschrank der Marke *KB 115/E2* der BINDER GMBH, Tuttlingen, Deutschland, bei einer konstanten Temperatur von 25 °C gelagert.

Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Proben zweimal mit Ethanol (p.A.) gespült, um physisorbierte Thiol-Moleküle von der Oberfläche zu entfernen. Für die anschließende massenspektrometrische Untersuchung wurden die Proben in einem Stickstoffstrom, Reinheitsgrad 4.8, getrocknet. Um eine Kontamination mit Verunreinigungen aus der Umgebungsluft zu unterbinden und eine

Tabelle 5.2: Verwendete Thiole

Name	Abk.	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Alkanthiole		$\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$		
Ethanthiol	ET	$n = 1$	FLUKA	$\geq 97\%$
Propanthiol	PpT	$n = 2$	FLUKA	$\geq 97\%$
Butanthiol	BT	$n = 3$	FLUKA	$\geq 97\%$
Pentanthiol	PnT	$n = 4$	MERCK	$> 98\%$
Hexanthiol	HxT	$n = 5$	FLUKA	$\approx 97\%$
Heptanthiol	HpT	$n = 6$	MERCK	$\geq 98\%$
Oktanthiol	OT	$n = 7$	FLUKA	$\geq 97\%$
Nonanthiol	NT	$n = 8$	FLUKA	$\geq 95\%$
Dekanthiol	DT	$n = 9$	FLUKA	$\geq 95\%$
Dodekanthiol	DDT	$n = 11$	MERCK	$> 98\%$
Tetradekanthiol	TDT	$n = 13$	FLUKA	$\geq 98\%$
Hexadekanthiol	HDT	$n = 15$	FLUKA	$\approx 95\%$
Oktadekanthiol	ODT	$n = 17$	MERCK	$> 98\%$
Alkanthiole-derivate				
Mercaptohexanol	MHxOH	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	FLUKA	$\geq 97\%$
Mercapto-Ethansäure	MEA	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	MERCK	$\geq 99\%$
Mercapto-Propansäure	MPA	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	MERCK	$> 98\%$
Mercapto-Undekansäure	MUA	$\text{HS}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	ALDRICH	95%
Phenolthiole-derivate		$\text{HS}-\text{Phy}-\text{R}_E$		
Thiophenol	TPh	$\text{R}_E = \text{H}$	MERCK	$\geq 98\%$
Mercaptophenol	MPh	$\text{R}_E = \text{OH}$	ALDRICH	97%
Thiosalicylsäure	TSA	$\text{R}_E = \text{COOH}$	ALDRICH	97%

Oxidation der Thioisichten zu minimieren, wurde der Probenhalter in einem permanent mit Stickstoff, Reinheitsgrad 4.8, durchströmten Exsikkator bestückt. Zum Transport des Probenhalters zur Apparatur wurde dieser luftdicht verschlossen und erst zur Überführung des Probenhalters in die Schleuse geöffnet.

Teil IV

Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 6

Massenspektren und Strukturmodell

Um die Frage klären zu können, ob ein quantifizierbarer Zusammenhang zwischen der Sekundärionenausbeute charakteristischer Thiolat-Sekundärionen und der Stärke der intermolekularen Wechselwirkung zwischen SA-fähigen Molekülen der entsprechenden SA-Schicht besteht, ist es nötig, eine intensive Analyse der Sekundärionen-Massenspektren vorzunehmen. Ziel dieser Untersuchungen ist die Identifizierung von charakteristischen Massenlinien oder Gruppen von Massenlinien, anhand derer direkt oder indirekt über einen Abgleich mit Referenzdaten, die mit anderen Methoden an solchen SA-Schichten erlangt wurden (siehe Kapitel 4.2), auf einen Zusammenhang zwischen den entsprechenden Sekundärionenausbeuten und dem intermolekularen Wechselwirkungsgrad rückgeschlossen werden kann.

Für alle Untersuchungen werden ausschließlich Massenspektren negativ geladener Sekundärionen betrachtet, da die Massenspektren der positiv geladenen Sekundärionen nur wenige ausreichend intensive Signale charakteristischer Moleküle bzw. Fragmente aufweisen (Tarlov und Newman 1992, Rading *et al.* 2000).

Es ist bereits allgemein bekannt, dass für alle Thiol-SAMs auf Gold neben einer Vielzahl von charakteristischen Signalen im Massenbereich $m_{\text{SI}} < m(M^-)$, die als Fragmente des Moleküls identifiziert werden konnten, besonders intensive Signale von Gold-Thiolat-*clustern* im Massenbereich $m_{\text{SI}} \geq m((\text{Au} + M)^-)$ zu beobachten sind (Tarlov und Newman 1992, Schröder *et al.* 2004), die mit der generalisierten Summenformel

$$\text{Au}_x\text{M}_y\text{H}_z\text{S}_u, \quad x, y \in \mathbb{N}^*; z, u \in \mathbb{N} \quad (6.1)$$

beschrieben werden können (Schröder *et al.* 2004). Hierbei gilt $\mathbb{N} = \{0, 1, 2, \dots\}$ und $\mathbb{N}^* = \{1, 2, 3, \dots\}$ ¹. M bezeichnet das durch die Abspaltung des Wasserstoffatoms der Thio-Gruppe gebildete Thiolat, für Alkanthiole beispielsweise $M = \text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Das vollständige Thiol-Molekül wird mit M^* bezeichnet: $M^* = M + \text{H}$.

¹Ältere, nicht mehr gültige Definitionen lauten wie folgt: $\mathbb{N}_0 = \{0, 1, 2, \dots\}$ und $\mathbb{N} = \{1, 2, \dots\}$.

Da die Summenformel 6.1 anhand von Gold-Alkanthiolat-*clustern* etabliert wurde, ist ein allgemeiner Ansatz zur Beschreibung von Gold-Thiolat-*clustern* von nicht-Alkanthiol-SA-Schichten nötig:



Bei dem Liganden $\widehat{\text{M}}$ handelt es sich um ein geladenes Fragment des Thiolmoleküls, wobei das deprotonierte und negativ geladene Thiolat $\widehat{\text{M}} = (\text{M} - \text{H})^-$ der typische Fall ist. Die durch die Summenformeln 6.1 und mehr noch 6.2 beschriebenen Gold-Thiolat-*cluster* sind, neben den Gold-Schwefel-*clustern* der Form



in diesem Bereich des Massenspektrums die dominierenden Massenlinien.

Auf eine detaillierte Analyse der Fragmente mit $m < m(\text{M}^-)$ wurde hier verzichtet, da nicht evaluierbare Masseninterferenzen mit Signalen aus anderen Quellen wie Kontaminationen eine quantitative Analyse der entsprechenden Massenlinien kaum möglich machen.

Jede der von der Summenformel 6.2 beschriebenen Massenlinien ist von einer Reihe von Massenlinien umgeben, die ein charakteristisches *peak-pattern* bilden, welches zum einen auf isobare Überlagerung von Gold-Thiolat-*clustern* unterschiedlicher Struktur und chemischer Zusammensetzung und zum anderen auf eine Überlagerung von Sekundärionen von Gold-Thiolat-*clustern* unterschiedlicher Isotopen-Zusammensetzung zurückzuführen ist.

In den folgenden Kapiteln werden unter Berücksichtigung der Isotopie (siehe Kapitel 3.1) die Auswahlregeln für die Laufindizes x , y , z , u und w , die mit den Summenformeln 6.1 und 6.2 eingeführt wurden, für Alkanthiole, ihre Derivate² sowie für verschiedene Phenylthiol-Derivate evaluiert (Kapitel 6.2).

Anhand dieser Laufindex-Restriktionen und unter der Annahme von elementspezifischen bindungschemischen Verhältnissen wird in Kapitel 6.3 ein allgemeingültiges Strukturmodell für alle beobachteten Gold-Thiolat-*cluster* entworfen.

Auf der Basis dieses allgemeinen Strukturmodells und der ihm zugrunde liegenden massenspektrometrischen Untersuchungen ist es nun möglich, eine objektive Auswahl von Signalen charakteristischer Sekundärionen vorzunehmen, um im Rahmen der weiteren Untersuchungen die Frage klären zu können, ob der Ordnungsgrad von Thiol-SA-Schichten bzw. das Maß der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Thiolat-Molekülen relevanten Einfluss auf eine massenspektrometrische Analyse hat (Kapitel 6.4).

²Die hier verwendeten Derivate der Alkan- als auch der Phenylthiole unterscheiden sich durch den chemischen Aufbau der funktionellen Endgruppen R_E .

6.1 Massenspektrum

Im folgenden wird ein Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen von einer Hexadecanthal-SA-Schicht auf polykristallinem Gold als typisches Beispiel einer Thiol-SA-Schicht vorgestellt. Da die Signalintensitäten für die charakteristischen Massenlinien für steigende Massen sinken, sind Akquisitionszeiten von 1000 s nötig, um auch für die Sekundärionen hoher Masse ($m_{\text{SI}} > 2000 \text{ u}$) ein ausreichend intensives Signal zu erhalten. Die Messungen wurden mit einem Primärionenstrom von $I_{\text{PI}} \approx 0,41 \text{ pA}$ bei einer Wiederholrate von $f = 5 \text{ kHz}$ über einer Fläche von $A = 200 \times 200 \mu\text{m}^2$ gemessen. Als Primärion wurde Ar^+ mit einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 10 \text{ keV}$ verwendet. Mit der aufgebracht Primärionendosisdichte von $F_{\text{PI}} = 6,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ nähert man sich zwar dem statischen Limit von $F_{\text{PI}} \ll 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, wodurch die Struktur des Übersichtsspektrums noch nicht verändert ist. Die weitergehenden Analysen in den folgenden Kapiteln wurden an Messungen vorgenommen, die bei Primärionendosisdichten F_{PI} unterhalb des statischen Limits durchgeführt wurden.

In Abbildung 6.1, fortgesetzt in Abbildung 6.2³, ist der Massenbereich $m_{\text{SI}} = 20..2100 \text{ u}$ für das Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer frisch präparierten HDT-SA-Schicht dargestellt. Im Massenbereich $m_{\text{SI}} < m(\text{Au}^-)$ sind, wie schon erwähnt, die Signale von Elementen und kleiner, nur in geringem Maße charakteristischer, molekularer Fragmente dominant. Zu der letzten Gruppe gehören zum Beispiel C_2H_3^- , SH^- oder auch SC_2H_3^- . Neben diesen uncharakteristischen Signalen ist jedoch die Intensität der Massenlinien, die den molekularen Sekundärionen SO_3^- und HSO_4^- sowie den Sulfonationen MO_3^- und MO_4^- oder auch MSO_3^- und MSO_4^- zugeordnet werden können, ein Indiz für den Oxidationsgrad und damit für den Grad der Degeneration der SA-Schicht (siehe Kapitel 4.2). Die entsprechenden Massenlinien sind auch in diesem Massenspektrum klar identifizierbar, ähnlich intensiv wie das Molekülsignal bei Masse $m(\text{M}^-) = 257,25 \text{ u}$, aber im Vergleich zu den Signalen der Gold-Hexadecanthalat-*cluster* vernachlässigbar.

Der höhere Massenbereich mit $m_{\text{SI}} > m(\text{Au}^-)$ wird von den Signalen der Gold-Hexadecanthalat- und Gold-Schwefel-*cluster* beherrscht. Da jede durch die Summenformel 6.1 identifizierbare Massenlinie in der Regel zu einer ganzen Gruppe von Linien gehört, die ein charakteristisches Muster (*peak pattern*) um eine zentrale Massenlinie mit $\Delta m_{\text{SI}} = \pm 5 \text{ u}$ bilden, sind die jeweiligen Gruppen, anders als bei den durch die Summenformel 6.3 identifizierbaren Gold-Schwefel-*clustern*, im Spektrum nicht als individuelle Massenlinien entsprechender Ladung gekennzeichnet, sondern werden durch den dominanten *cluster* ohne die Benennung einer Ladung mit einer geschweiften Klammer zusammengefasst. Eine detaillierte Analyse der *peak pattern* und die Identifizierung der fundamentalen Gold-Hexadecanthalat-*cluster*, die zu der beobachteten Verteilung der Signale beitragen, erfolgt in Kapitel 6.2.1. Neben dieser Unterscheidung in der Notation sind die Summenformeln der Gold-Hexadecanthalat-*cluster*

³Die Abbildungen 6.1 und 6.2 sind mit freundlicher Genehmigung der Diplomarbeit von Herrn Sohn (2003) entnommen.

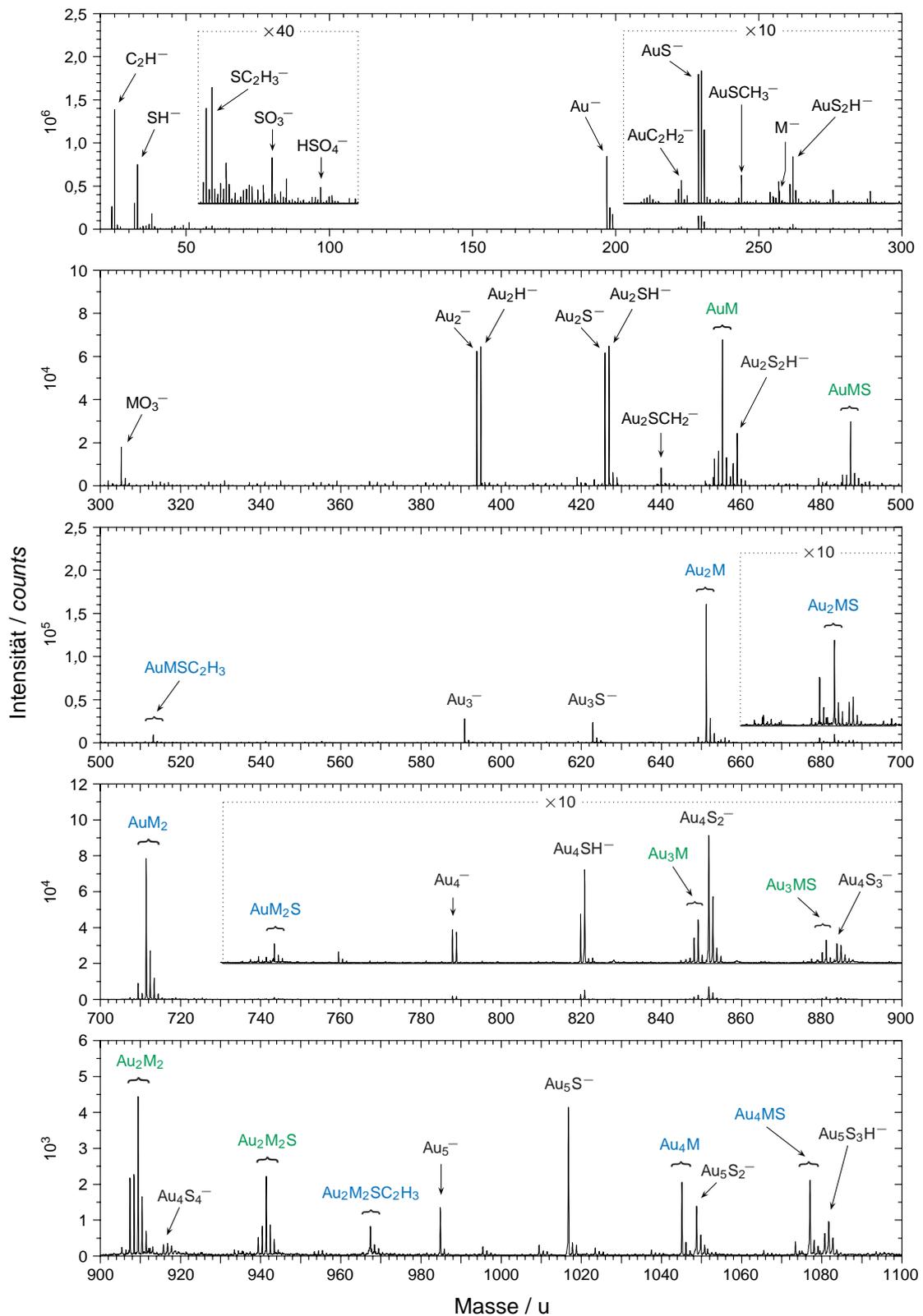


Abbildung 6.1: Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer Hexadecanethiol-SA-Schicht im Massenbereich von 20 u bis 1100 u. Einzelne Sekundärionen sind in schwarz und charakteristische Molekül-Gruppen in Farbe dargestellt. Nähere Erläuterungen siehe Text.

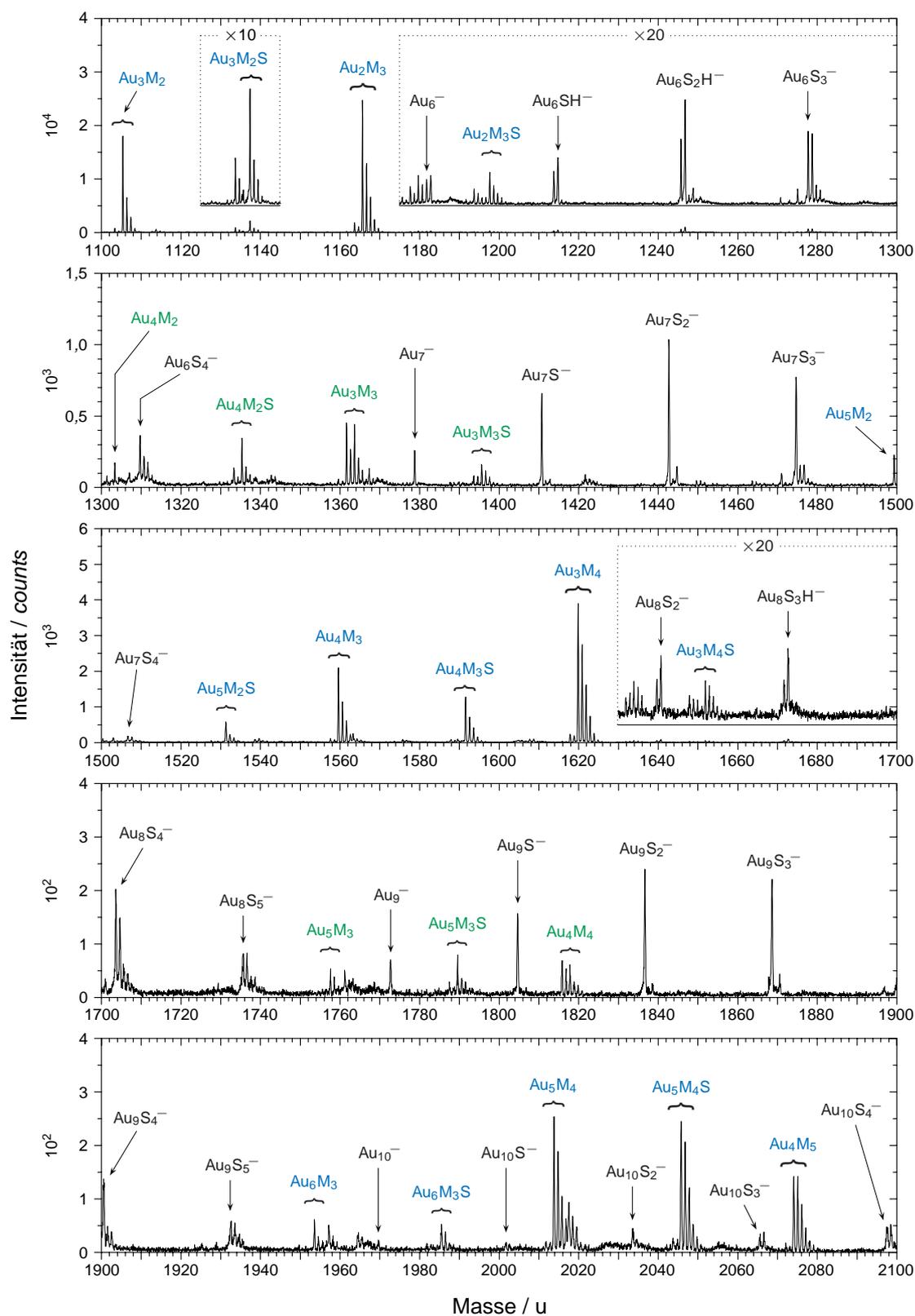


Abbildung 6.2: Fortsetzung von Abbildung 6.1: Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer Hexadecanethiol-SA-Schicht im Massenbereich von 1100 u bis 2100 u. Einzelne Sekundärionen sind in schwarz und charakteristische Molekül-Gruppen in Farbe dargestellt. Nähere Erläuterungen siehe Text.

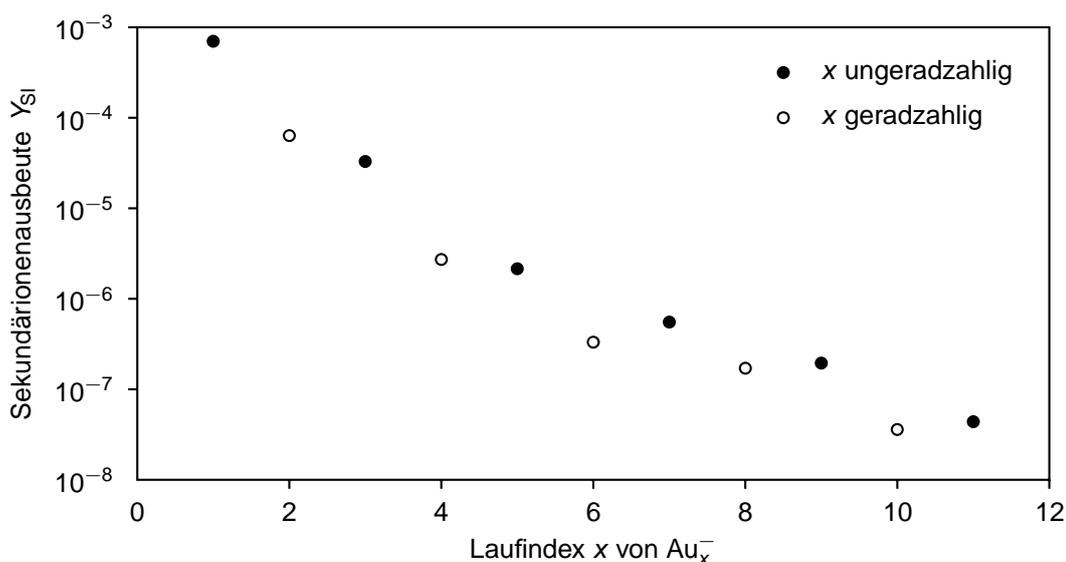


Abbildung 6.3: Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{Si} für Au_x^- als Funktion des Laufindex x

farbig (blau für *cluster* mit ungeradzahliger Konstituentenzahl $x + y$, grün für $x + y$ geradzahlig) hervorgehoben.

Auffällig ist zunächst, dass die Signalintensität für das Molekülion M^- deutlich geringer ist als die Signalintensitäten der kleineren Gold-Hexadecanthiolat-*cluster*, wie z.B. Au_2M oder AuM_2 , wobei die Signalintensitäten mit zunehmender Konstituentenzahl $x + y$ deutlich sinken. Ein ähnliches Verhalten kann auch bei den Gold-Schwefel-*clustern* beobachtet werden. Der Gold-Schwefel-*cluster* mit der größten Masse, der noch im Massenspektrum nachgewiesen wurde, ist $Au_{27}S_9^-$ mit einer Masse von 5605,84 u und ist damit deutlich schwerer, als der größte noch nachweisbare Gold-Hexadecanthiolat-*cluster* Au_8M_7 bei Masse 3376,34 u. Die schwersten noch nachgewiesenen Gold-Thiolat-*cluster* sind von der Art des Thiols abhängig.

Die größte prinzipiell noch nachweisbare Masse für die Gold-Schwefel-*cluster* wurde nicht bestimmt, da bei einer Messfrequenz von $f = 4$ kHz nur Sekundärionen mit einer maximalen Masse von $m_{Si} \approx 5610$ u innerhalb des Analysezyklus detektiert werden können. Eine weitere Reduzierung der Wiederholrate und damit Erweiterung des nachweisbaren Massenbereichs, um auch schwerere Gold-Schwefel-*cluster*-Sekundärionen nachweisen zu können, war für die im Rahmen dieser Arbeit zu behandelnde Fragestellung nicht nötig.

Für die Gold-Schwefel-*cluster* ist weiterhin auffällig, dass die Intensitäten nicht gleichmäßig mit steigendem Goldanteil x sinken (Abbildung 6.3). Gold-*cluster* Au_x^- mit ungeradzahligen x , in der Abbildung 6.3 durch ausgefüllte Symbole gekennzeichnet, sinken weniger stark als solche mit geradzahligen x (offene Symbole). Eine weitere Besonderheit ist zu beobachten, wenn man bei festem Goldanteil x die Intensitäten der Signale von *clustern* mit steigender Anzahl von assoziierten Schwefelatomen u betrachtet. Für kleine x liegt das Maximum der Intensität bei kleinen Werten von u , über einen weiten Bereich von x sogar bei $u = 0$, verschiebt sich

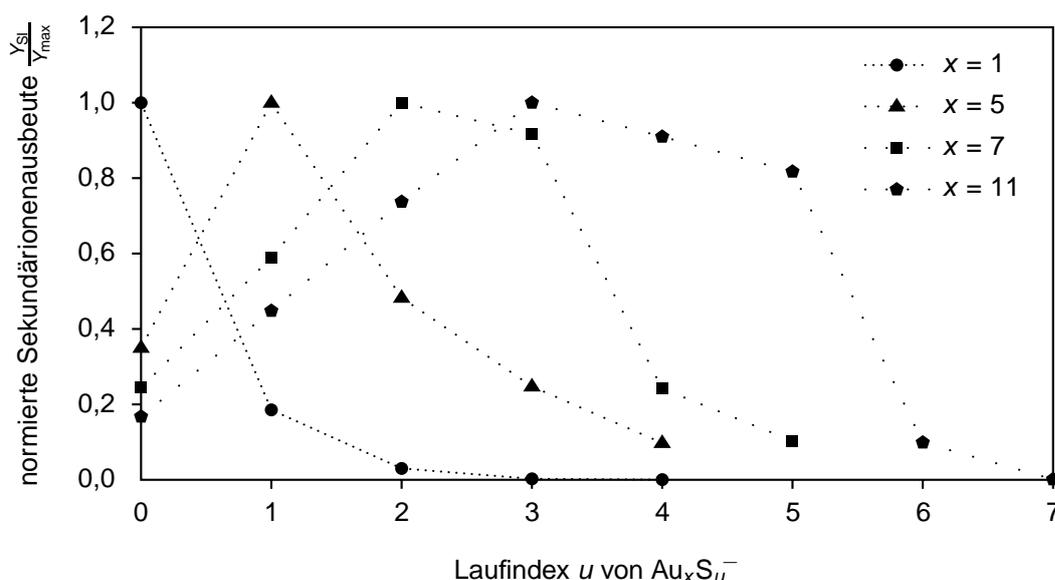


Abbildung 6.4: Verlauf der auf den Maximalwert normierten Sekundärionenausbeute $\frac{Y_{Si}}{Y_{max}}$ für $Au_xS_u^-$ als Funktion des Schwefelanteils u für verschiedene x

jedoch mit wachsendem Goldanteil x zu *clustern* mit höherem Schwefelanteil u , so dass z.B. die Signalintensität für den Gold-Schwefel-*cluster* $Au_{11}S_3^-$ der Masse 2262,55 u um einen Faktor von etwa 6 größer ist als für den zugehörigen reinen Gold-*cluster* Au_{11}^- der Masse 2166,63 u. Die Verläufe der auf den maximalen Wert normierten Sekundärionenausbeuten Y_{Si}/Y_{max} für die Gold-Schwefel-*cluster* $Au_xS_u^-$ als Funktion des Schwefelanteils u sind der Übersichtlichkeit halber für $x = 1$ (Kreis-Symbol), für $x = 5$ (Dreiecks-Symbol), $x = 7$ (Quadrat-Symbol) und $x = 11$ (Pentagon-Symbol) in Abbildung 6.4 dargestellt.

Neben diesen auffälligen Massenlinien der Gold-Schwefel-*cluster* und den *peak pattern* der Gold-Hexadekanthiolat-*cluster*, die im folgenden Abschnitt näher beleuchtet werden, sind noch eine Reihe weiterer Massenlinien deutlich geringerer Intensität zu beobachten. Eine eindeutige Zuordnung zu einer molekularen Struktur ist in vielen Fällen nicht möglich, trotzdem lässt sich für eine ganze Reihe von Signalen eine Summenformel erschließen, indem man die chemische Formel 6.1 für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* in folgender Weise ergänzt:



Bei \tilde{M}_v handelt es sich um ein ungeladenes Fragment eines Alkanthiolat-Moleküls, welches während des Zerstäubungsprozesses gebildet wird, wobei das entsprechende Fragment wie ein weiterer Thiolat-Ligand mit anderer Struktur behandelt werden kann.

Der Abstand einzelner Vertreter dieser Serien, wie zum Beispiel $Au_2S(CH_2)_kCH_3^-$ mit $k \in \mathbb{N}$ und $k < n$ mit der Alkylkettenlänge n , entspricht der Masse einer Methyl-Einheit, $m(CH_2) = 14,02$ u. Im Massenbereich oberhalb von $m \approx 600$ u heben sich die Massenlinien dieser Gold-Thiolatfragment-*cluster* jedoch kaum vom Untergrund ab und werden für die weiteren Untersuchungen außer Acht gelassen.

6.2 Sekundärionenausbeute Y_{SI} für Gold-Thiolat-*cluster*

Für alle Alkanthiole und Alkanthiole-derivate gilt $w = 0$, so dass sich die Summenformel 6.2 zur einfacheren Form 6.1 reduziert. Die Analyse der entsprechenden Laufindizes x , y , z und u wird exemplarisch an Hexadekanthiol vorgenommen (Kapitel 6.2.1), wobei die Erkenntnis uneingeschränkt auf die Phenylthiole übertragen werden kann. Neben den anhand des HDT vorgestellten Bildungsregeln für die Gold-Thiolat-*cluster* zeigen die Phenylthiole weitere *peak pattern*, die auf einen *cluster*-Typ anderer Struktur schließen lassen. Eine eingehende Analyse mit Hilfe der allgemeinen Summenformel 6.2 mit $w = 1$ erfolgt in Kapitel 6.2.2.

6.2.1 Gold-Alkanthiolat-*cluster* – Hexadekanthiol

Die Signale von Gold-Alkanthiolat-*clustern* Au_xM_y sind die wichtigsten charakteristischen Signale einer Alkanthiol-SA-Schicht, wie schon von Tarlov und Newman (1992), Offord *et al.* (1994) und Rading *et al.* (2000), allerdings nur bis zu einer Größe von Au_3M_2 für verschiedene Thiole, und von Wolf *et al.* (2002) bis zu Au_7M_6 für Nonanthiol, experimentell bestätigt wurde.

Eine eingehende Betrachtung der *peak pattern* für die einzelnen *cluster* rechtfertigt eine Differenzierung in zwei Typen. Zum einen können die *cluster* Au_xM_y mit $x + y$ geradzahlig als ein Typus identifiziert werden, bei dem die Signale eines *peak patterns*, beginnend bei kleinen Massen, in zwei Stufen steigend ein Maximum erreichen, dessen Position durch die Summenformel 6.1 beschrieben wird, und danach stetig sinken. Die *cluster*, bei denen $x + y$ ungeradzahlige Werte annimmt und bei denen eine alternierende Reihe von hohen und niedrigeren Signalen zu beobachten ist, wobei auch hier ein nach dem Erreichen eines globalen Maximums für das *peak pattern* ein stetiges Sinken der weiteren Signale beobachtet wird, bilden den zweiten Typus. Die durch eine geradzahlige Summe der Laufindizes x und y beschriebenen Gold-Alkanthiolat-*cluster* sind im Massenspektrum (Abbildungen 6.1 und 6.2) in grüner, solche mit einer ungeradzahlig Summe der Laufindizes x und y in blauer Schrift hervorgehoben. Das Auftreten von *peak pattern* wurde zwar schon von Rading *et al.* (2000) erwähnt, die unterschiedlichen Intensitätsverteilungen für die beiden Typen von Gold-Alkanthiolat-*clustern* jedoch nicht beschrieben. Das Auftreten solcher *peak pattern* wurde ausschließlich durch eine Anlagerung bzw. Abspaltung von bis zu zwei Wasserstoff-Atomen erklärt. Dabei wurde jedoch nicht berücksichtigt, dass die Isotopie der Bestandteile bei großen Molekülen und *clustern*, wie im Fall der Gold-Alkanthiolat-*cluster* Schwefel-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und in einigen Fällen auch Sauerstoff-Atome, nicht vernachlässigt werden darf.

Im Folgenden werden nun mit Hilfe einer differenzierten Analyse der Isotopie-Zusammensetzung, wie sie in Kapitel 3.1 vorgestellt wurde, die fundamentalen Gold-Alkanthiolat-*cluster* bestimmt, deren Signale zu dem *peak pattern* beitragen, und die unterschiedliche Struktur der *peak pattern* für die beiden Typen von *clustern* erklärt. Als charakteristische Vertreter der beiden

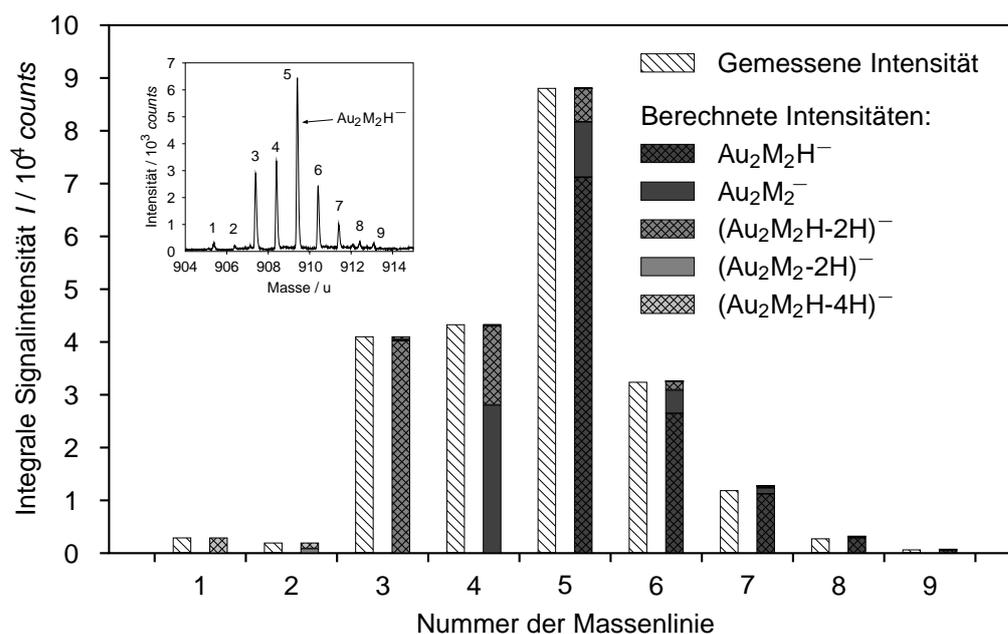


Abbildung 6.5: Gegenüberstellung der gemessenen (schraffiert) und der aus der Isotopen-Verteilung berechneten (Graustufen) Intensitäten des Au₂M₂-clusters. Die Balken der berechneten Intensitäten sind entsprechend der Anteile der einzelnen Sekundärionen zusammengesetzt. Die Nummer des jeweiligen Einzel-peaks ist dem oben links dargestellten Ausschnitt des Massenspektrums zu entnehmen.

cluster-Typen wurden die Gold-Alkanthiolat-*cluster* Au₂M₂ für die geradzahigen und Au₂M₃ für die ungeradzahigen Summen der Laufindizes x und y ausgewählt. Für die beiden Gold-Alkanthiolat-*cluster* sind die entsprechenden Daten in den Abbildungen 6.5 für Au₂M₂ und 6.6 für Au₂M₃ graphisch dargestellt. Das *insert* zeigt jeweils den relevanten Ausschnitt des Massenspektrums, wobei die Signalintensität gegen die Masse in u aufgetragen ist. Die Nummerierung beginnt jeweils mit dem leichtesten noch der Gruppe von Masselinien zugehörigen *cluster* links im Massenspektrum. In dem zugehörigen Diagramm sind die integralen Intensitäten der entsprechend nummerierten Masselinien des Spektrums (schraffiert) den aus der Isotopenanalyse sukzessive berechneten Signalintensitäten als Funktion der Nummer der Masselinien gegenübergestellt. Die berechneten Signalintensitäten sind nach der tatsächlichen Summenformel des *clusters* in verschiedenen Grautönen aufgeschlüsselt.

Für das *peak pattern*, das dem Gold-Hexadecanthalot-*cluster* Au₂M₂ zugeordnet ist, konnte gleich eine Reihe von fundamentalen *clustern* mit ihren entsprechenden Summenformeln bestimmt werden (siehe Abbildung 6.5). Neben dem reinen Gold-Hexadecanthalot-*cluster* Au₂M₂⁻, der nicht der Masselinie mit der höchsten Intensität zugeordnet ist, erscheint als intensivstes Signal die Masselinie des durch Wasserstoff-Anlagerung aus Au₂M₂⁻ gebildeten *clusters* Au₂M₂H⁻. Dies sind die beiden fundamentalen *cluster* dieser Gruppe, alle weiteren Masselinien stammen von *clustern*, die durch Abspaltung einer geradzahigen Anzahl von Wasserstoff-Atomen unter Bildung einer oder mehrerer CC-Doppelbindungen in den Alkylketten

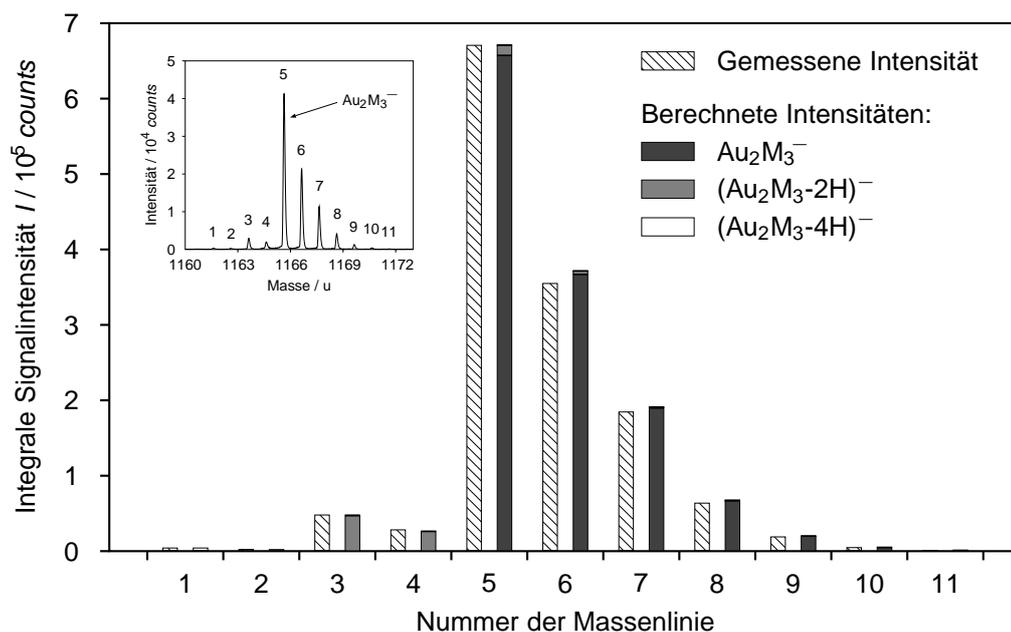
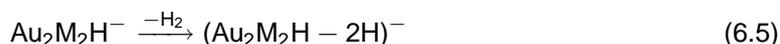


Abbildung 6.6: Gegenüberstellung der gemessenen (schraffiert) und der aus der Isotopen-Verteilung berechneten (Graustufen) Intensitäten des Au_2M_3 -clusters. Die Balken der berechneten Intensitäten sind entsprechend der Anteile der einzelnen Sekundärionen zusammengesetzt. Die Nummer des jeweiligen Einzel-peaks ist dem oben links dargestellten Ausschnitt des Massenspektrums zu entnehmen.

gebildet werden, beispielhaft für $(Au_2M_2H-2H)^-$ dargestellt:



Die so gebildeten Moleküle werden als Alkenthioate bezeichnet. Wie schon im Hinblick auf die geringere Intensität des Signals für $Au_2M_2^-$ zu erwarten war, ist die evaluierte Signalintensität für den Gold-Alkenthioat-*cluster* $(Au_2M_2-2H)^-$ klein im Vergleich zu den Gold-Alkenthioat-*clustern*, die aus $Au_2M_2H^-$ gebildet werden. Alle Massenslinien rechts des Signals der Masse von $Au_2M_2H^-$ sind vollständig auf die isobare Überlagerung der bereits identifizierten *cluster* mit Anteilen schwererer Isotope erklärbar.

Bei der Analyse des Gold-Hexadecanthioat-*clusters* Au_2M_3 findet man eine deutlich andere Zusammensetzung. Die Massenslinie mit der höchsten Intensität ist die des reinen *clusters* $Au_2M_3^-$, der als einziger fundamentaler *cluster* identifiziert werden konnte. Neben diesem Gold-Hexadecanthioat-*cluster* können noch zwei weitere *cluster* identifiziert werden, die, ähnlich wie bei der Au_2M_2 -Gruppe, durch die Abspaltung von zwei bzw. vier Wasserstoff-Atomen und der Bildung von einer, respektive zwei, CC-Doppelbindungen in der Alkylkette gebildet werden. Alle weiteren Linien können auf isobare Überlagerungen der drei identifizierten, strukturell unterschiedlichen *cluster* mit Anteilen schwererer Isotope zurückgeführt werden. Auffällig ist schon an Hand der beiden Diagramme 6.5 und 6.6, dass die Gold-Alkenthioat-*cluster* deutlich geringere Signalintensitäten zeigen als die Gold-Alkenthioat-*cluster*, beispielhaft für die Au_2M_3 -

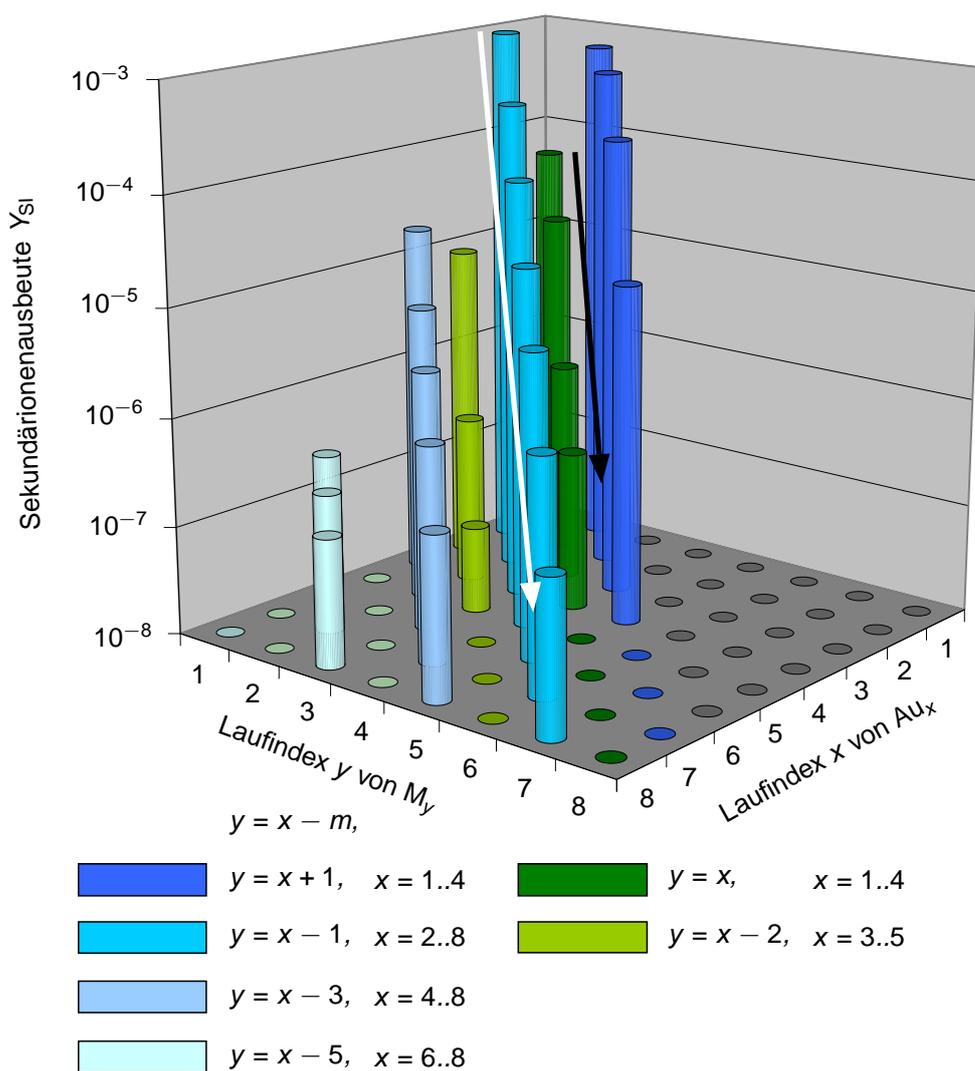


Abbildung 6.7: Sekundärionenausbeuten für die Gold-Hexadecanethiolat-*cluster* des Typs $Au_xM_y^-$; blau: $x + y$ ungerade, grün: $x + y$ gerade;

Gruppe, in der Reihenfolge $I(Au_2M_3^-) > I((Au_2M_3 - 2H)^-) > I((Au_2M_3 - 4H)^-)$.

Um Signalintensitäten für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* quantitativ vergleichen zu können, ist es nötig, das Gesamtsignal für jeden *cluster*-Typ zu ermitteln. Eine vollständige Analyse der tatsächlich zu den *peak pattern* beitragenden Gold-Alkanthiolat-*clustern* wurde für alle *peak pattern* der *cluster* $Au_xM_yH^-$ und $Au_xM_y^-$, wie zuvor beschrieben, durchgeführt. Die jeweils nach der in Kapitel 3.1 vorgestellten Methode rechnerisch korrigierten Signalintensitäten, normiert auf die Anzahl an aufgebrauchten Primärionen, sind für die verschiedenen *cluster*-Typen in den Abbildungen 6.7 und 6.8 dargestellt. Abbildung 6.7 zeigt die Sekundärionenausbeute Y_{SI} für die *cluster* der Form $Au_xM_y^-$, blau für ungeradzahlige Summen von x und y , grün für geradzahlige Summen, logarithmisch als Funktion der Anzahl an Goldatomen x und der Anzahl an molekularen Konstituenten y . In Abbildung 6.8 ist die Sekundärionenausbeute Y_{SI}

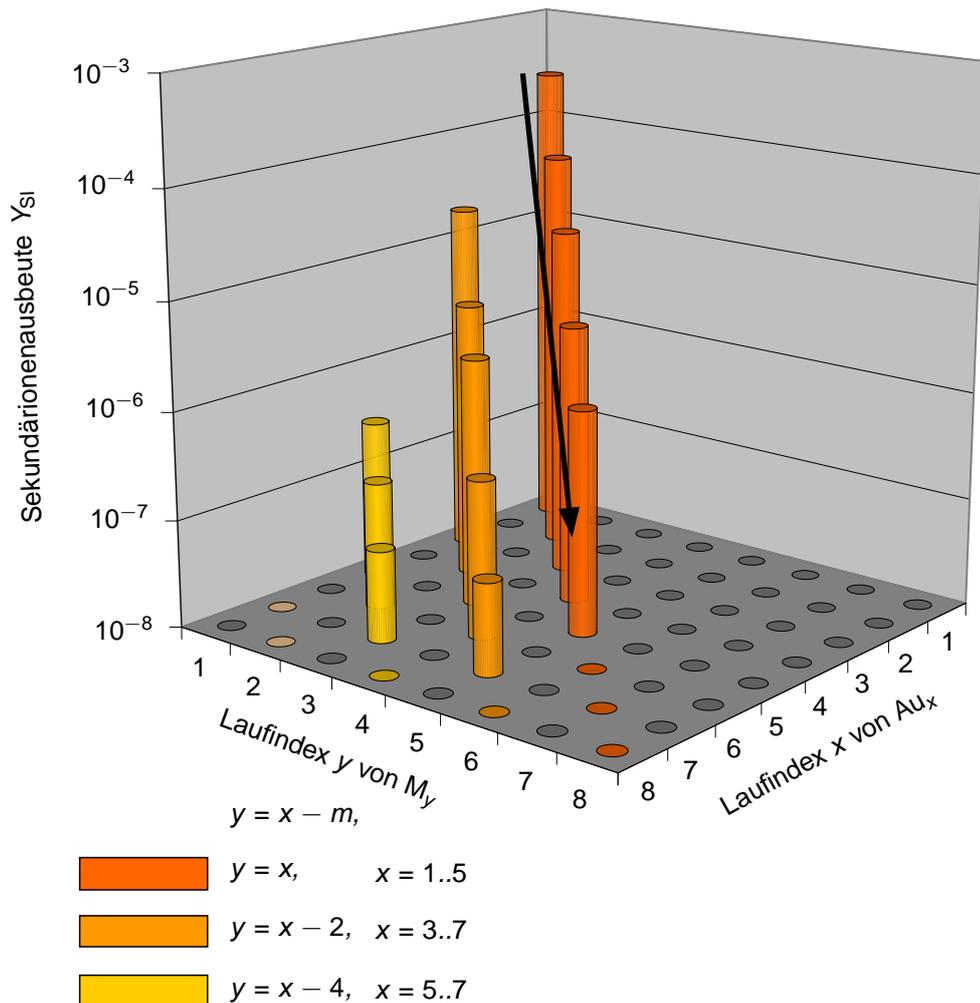


Abbildung 6.8: Sekundärionenausbeuten für die Gold-Hexadekanthiolat-*cluster* des Typs $Au_xM_yH^-$; orange: $x + y$ gerade;

für die *cluster* mit einem zusätzlichen Wasserstoff-Atom der Form $Au_xM_yH^-$ in orange ebenfalls logarithmisch als Funktion des Gold- und Alkanthiolat-Anteils, x respektive y , aufgetragen. In beiden Diagrammen 6.7 und 6.8 lässt sich ein ähnliches Verhalten des Verlaufs der Sekundärionenausbeuten Y_{SI} entlang von Diagonalen, die durch $y = x - m$ oder äquivalent umgeformt durch $x = y + m$ definiert sind, beobachten. Die entsprechenden Gold-Alkanthiolat-*cluster* können also in der Form $Au_xM_{x-m}^-$ mit $m = \{-1, 0, 1, \dots\}$ bzw. $Au_xM_{x-m}H^-$ mit $m = \{0, 2, \dots\}$ beschrieben werden. Die Auswahlregeln für m sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Für alle so klassifizierten *cluster* sinkt die Sekundärionenausbeute Y_{SI} mit steigender Gesamtzahl an Konstituenten $x + y = 2x - m$ näherungsweise exponentiell.

Für die entsprechenden Gold-Alkanthiolat-*cluster* ist die mit wachsendem Laufindex x

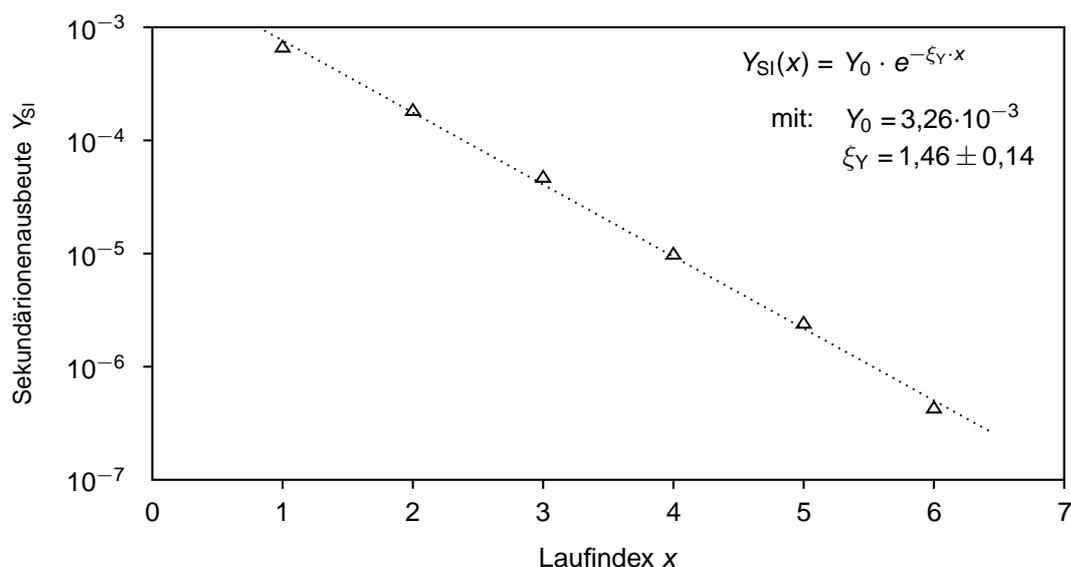


Abbildung 6.9: Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{SI} für die Gold-Hexadecanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ als Funktion des Laufindex x

exponentiell sinkende Sekundärionenausbeute Y_{SI} durch die *decay*-Rate ξ_Y charakterisiert:

$$Y_{SI}(x) = Y_0 \cdot e^{-\xi_Y \cdot x} \quad (6.6)$$

mit: Y_0 approximierte Sekundärionenausbeute bei $x = 0$
 ξ_Y *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute

Am Beispiel der Gold-Hexadecanthiolat-*cluster* des Typs $Au_xM_{x-1}^-$, $x = \{2, 3, \dots\}$, was äquivalent der Bezeichnung $Au_{x+1}M_x^-$, $x = \{1, 2, \dots\}$, entspricht, ist in Abbildung 6.9 die Sekundärionenausbeute Y_{SI} logarithmisch als Funktion des Laufindex x dargestellt. Die aus dem exponentiell sinkenden Verlauf bestimmte *decay*-Rate ξ_Y konnte mit $1,46 \pm 0,14$ bestimmt werden.

Eine Ausnahme zu diesem generellen Verhalten bildet die Diagonale der *cluster* mit $Au_xM_{x+1}^-$, entlang derer die Sekundärionenausbeute Y_{SI} überexponentiell sinkt. Die höchsten Ausbeuten

Tabelle 6.1: Auswahlregeln für die Besetzung der Diagonalen $Au_xM_{x-m}^-$

<i>cluster</i> -Typ	Summe der Indizes $x + y$	m
$Au_xM_y^-$	ungerade	$\in \{-1, 1, 3, 5\}$
	gerade	$\in \{0, 2\}$
$Au_xM_yH^-$	ungerade	nicht besetzt
	gerade	$\in \{0, 2, 4\}$

und größten noch nachweisbaren Massen finden sich für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_xM_y^-$ mit $x + y$ gerade entlang der Diagonalen $m = 0$ und für $x + y$ ungerade entlang der Diagonalen $m = 1$, in Abbildung 6.7 durch einen weißen ($m = 0$) und einen respektive schwarzen ($m = 1$) Pfeil angedeutet, und für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_xM_yH^-$ ebenfalls entlang der Diagonalen $m = 0$, in der Abbildung 6.8 durch einen schwarzen Pfeil angedeutet. Die jeweils größten noch nachweisbaren *cluster* dieser Diagonalen sind $Au_4M_4^-$ und $Au_8M_7^-$ in Abbildung 6.7 bzw. $Au_5M_5H^-$ in Abbildung 6.8. Desweiteren ist zu erkennen, dass die Sekundärionenausbeuten Y_{SI} der Diagonalen des jeweiligen *cluster*-Typs mit steigendem Goldanteil sinken.

Deutliche Unterschiede zwischen den *cluster*-Typen mit und ohne Wasserstoff-Anlagerungen finden sich bei den Regeln für die Besetzung der Diagonalen. Für die *cluster* mit Wasserstoff-Anlagerungen sind die Diagonalen, die durch ungeradzahlige m beschrieben werden, generell nicht besetzt. Gleiches gilt weiterhin für alle Diagonalen mit $m < -1$, die für alle *cluster*-Typen nicht besetzt sind. Einen Überblick gibt die Tabelle 6.1.

Neben den „reinen“ *clustern* des Typs $Au_xM_y^-$ und den *clustern* mit einem zusätzlichen Wasserstoff-Konstituenten finden sich im Spektrum noch Gold-Alkanthiolat-*cluster* mit zusätzlichen Schwefel-Konstituenten der Form $Au_xM_yS_u^-$ bzw. $Au_xM_yHS_u^-$ mit $u \in \{1, 2\}$. Entsprechende Diagramme der Form der Abbildungen 6.7 für $Au_xM_yS^-$ und 6.8 für $Au_xM_yHS^-$ zeigen ähnliche Verläufe wie bei ihren schwefelfreien Gegenstücken, jedoch mit deutlich geringeren Sekundärionenausbeuten Y_{SI} . Dies gilt in noch stärkerem Maße für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* mit zwei zusätzlichen Schwefel-Adatomen. Eine Zusammenstellung der Restriktionen für die entsprechenden Laufindizes findet sich in Tabelle 6.2.

Die am Beispiel des Hexadekanthiols gefundenen Gold-Alkanthiolat-*cluster* finden sich in vergleichbarer Form auch bei allen anderen untersuchten Alkanthiolen. Die detaillierte Analyse der Sekundärionenausbeuten Y_{SI} für Alkanthiole unterschiedlicher Alkylkettenlänge ist Gegenstand des Kapitels 7.

Die Derivate der Alkanthiole, wie das enolische Mercaptohexanol, sowie die carboxylischen Alkanthiole, zeigen ebenfalls ein ähnliches Verhalten wie HDT, wobei die Sekundärionen-

Tabelle 6.2: Restriktionen der Laufindizes der Summenformel 6.1

$Au_xM_yH_zS_u$	
Laufindex	zulässiger Bereich
x	prinzipiell unbegrenzt, maximal nachgewiesen $x = 8$
$y = x - m$	prinzipiell unbegrenzt, maximal nachgewiesen $y = 7$ Bereich von m siehe Tabelle 6.1
z	$\in \{0; 1\}$
u	$\in \{0; 1; 2\}$

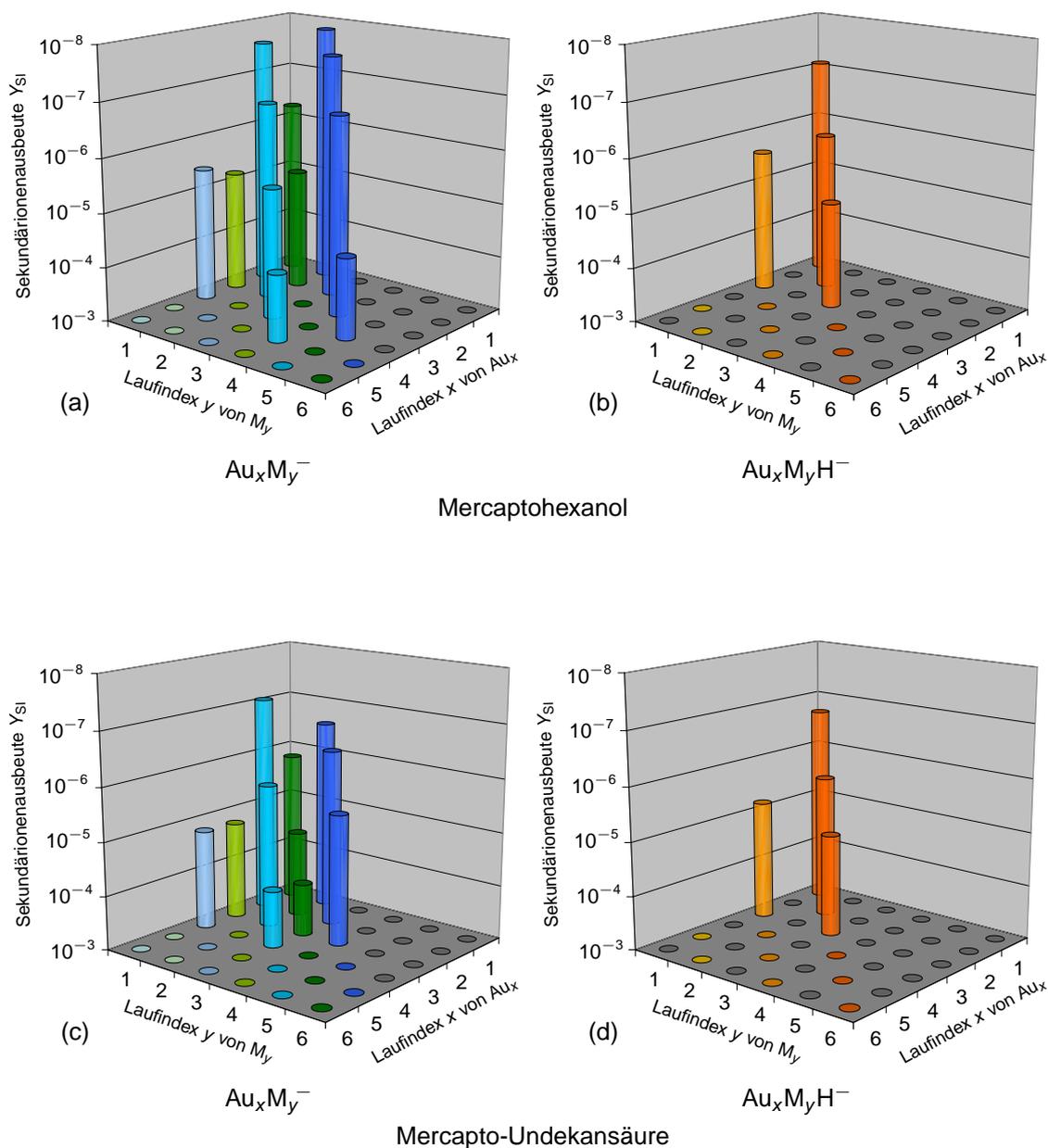


Abbildung 6.10: Sekundärionenausbeuten für die Gold-Thiolat-*cluster* des Mercaptohexanols (oben) und der Mercapto-Undekansäure (unten) des Typs $Au_xM_yH_z^-$; (a) und (c) $z = 0$; blau: $x + y$ ungerade, grün: $x + y$ gerade; (b) und (c) $z = 1$; orange: $x + y$ gerade;

ausbeuten Y_{S1} für die entsprechenden Spezies insgesamt geringer ausfallen als beim Hexadecanthiol. Auch die maximal nachweisbaren *cluster* sind hier deutlich kleiner. Die generelle Form der Signalverläufe bleibt jedoch vergleichbar. Die entsprechenden Diagramme in der Abbildung 6.10 oben für Mercaptohexanol und unten für Mercapto-Undekansäure zeigen keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber den bereits für Hexadecanthiol gezeigten. Die

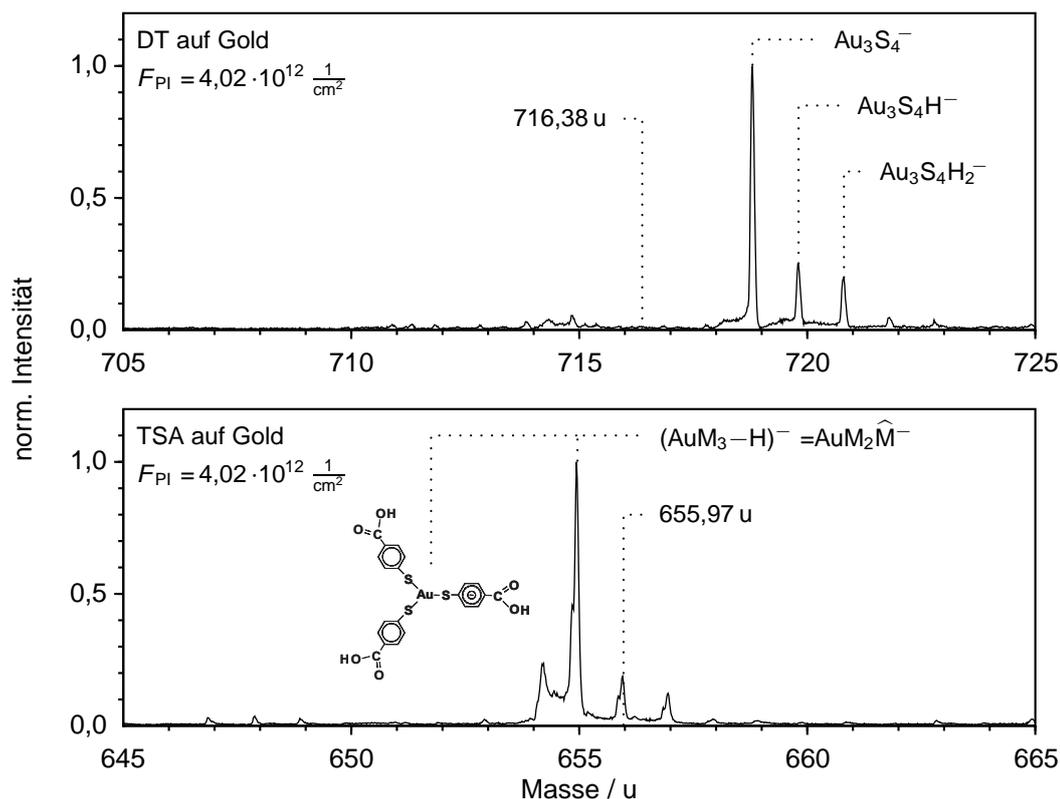


Abbildung 6.11: Vergleich der Massenspektren der negativ geladenen Sekundärionen für Dekanthiol (DT) *oben* und Thiosalicylsäure (TSA) *unten* auf Gold. Dargestellt sind jeweils die Bereich des möglichen Gold-Thiolat-*clusters* AuM_3^- .

verschiedenen Farbschattierungen kennzeichnen auch hier, wie schon in den Abbildungen 6.7 und 6.8 für die Gold-Hexadecanthiolat-*cluster*, die verschiedenen Diagonalen $x = y - m$. Aus diesen vergleichenden Messungen ist direkt ersichtlich, dass der Charakter der funktionellen Endgruppe R_E keinen signifikanten Einfluss auf die Gestalt des Massenspektrums der negativ geladenen Sekundärionen und damit auch nicht auf die Struktur der *cluster*, wie sie durch das Strukturmodell in Kapitel 6.3 vorgeschlagen wird, hat.

6.2.2 Gold-Phenylthiolat-*cluster* – Thiophenol

Wie schon für die Alkanthiole und ihre Derivate wurden eine Reihe von Phenyl-Thiolen mit unterschiedlichen funktionellen Endgruppen R_E , adsorbiert auf Gold, untersucht. Verwendet wurden *para*-Phenyl-Thiole mit den funktionellen Endgruppen $R_E = H$, $R_E = OH$ sowie $R_E = COOH$. Eine Aufstellung dieser Thiole findet sich in Tabelle 5.2, Seite 52. Der Einfluss der funktionellen Endgruppe auf die Struktur der im Massenspektrum nachweisbaren Gold-Phenylthiolat-*cluster* ist, wie auch schon bei den Alkyl-Thiolen, vernachlässigbar.

Für die Klasse der Alkyl-Thiole ist die Summenformel 6.1 zur Beschreibung der beobachteten

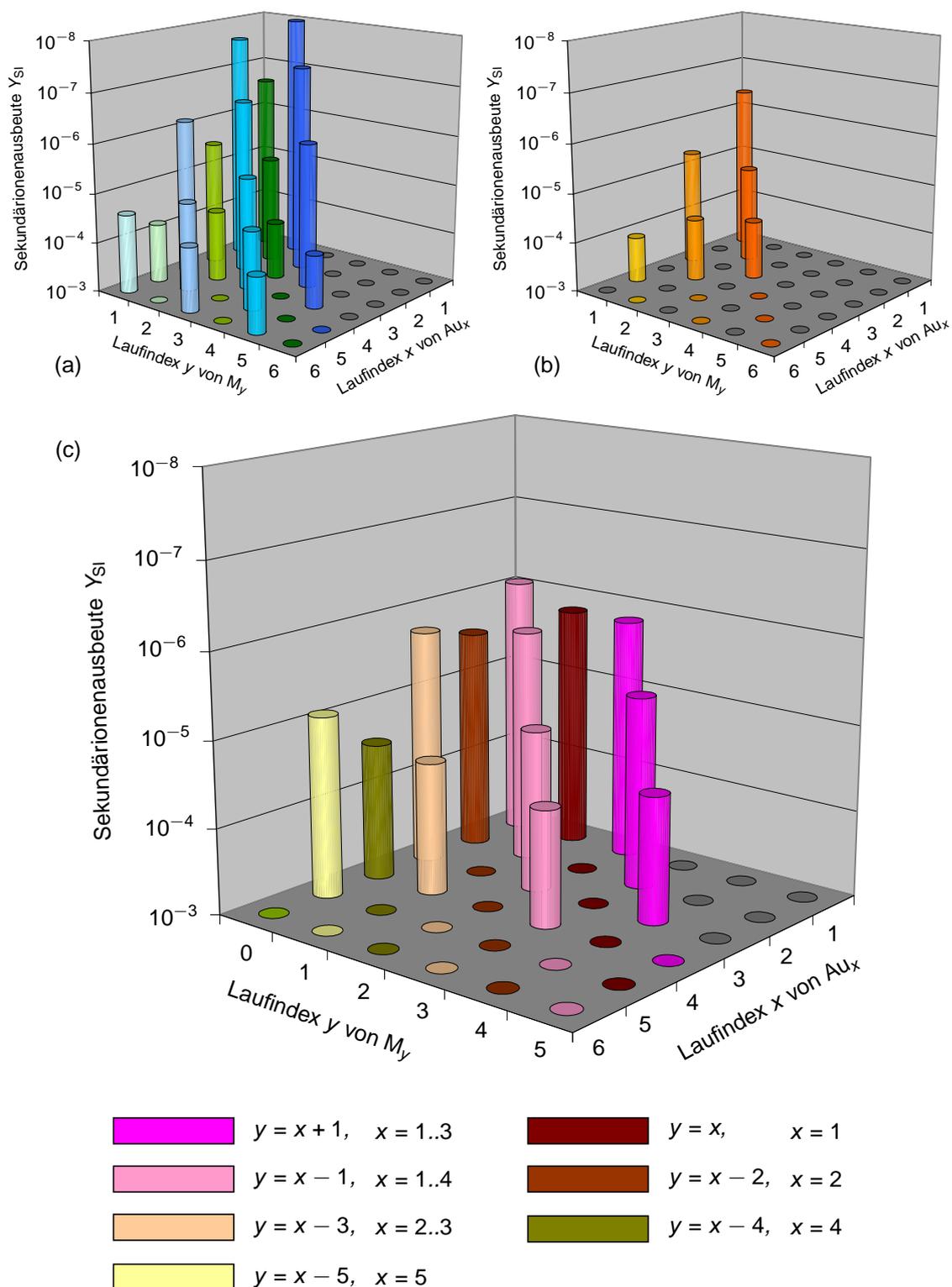


Abbildung 6.12: Sekundärionenausbeuten für die Gold-Thiophenolat-*cluster* des Typs $Au_xM_yH_z\hat{M}_w^-$ (a) $w = 0, z = 0$; blau: $x + y$ ungerade, grün: $x + y$ gerade; (b) $w = 0, z = 1$; orange: $x + y$ gerade; (c) $w = 1, z = 0$; braun bis grün: $x + y + 1$ ungerade; magenta bis gelb: $x + y + 1$ gerade;

Gold-Alkanthiolat-*cluster* ausreichend. Die Phenyl-Thiole zeigen jedoch ein abweichendes Verhalten, was nur unter der Berücksichtigung eines weiteren möglichen Liganden \widehat{M}_w^- erklärt werden kann (vergleiche Summenformel 6.2). Für die phenylischen Thiole zeigen sich nicht nur signifikante Unterschiede in der Form der bereits für die Alkanthiole und ihre Derivate beobachteten *peak pattern*, sondern es werden auch *cluster*-Typen im Massenspektrum identifiziert, die von Alkanthiolaten nicht gebildet wurden.

Ein Beispiel für diese bei den Alkanthiolen nicht zu beobachtenden Gold-Phenylthiolat-*cluster* ist in Abbildung 6.11 aufgezeigt. Dargestellt sind die Bereiche von zwei Massenspektren negativ geladener Sekundärionen für Dekanthiol auf Gold (oben) und Thiosalicylsäure (unten), in denen, ausgehend von der generalisierten Summenformel 6.2, die *peak pattern* des Gold-Thiolat-*clusters* AuM_3 zu finden sein sollten. Die Positionen der entsprechenden Massen des jeweiligen AuM_3^- -*clusters* sind in den jeweiligen Spektren gekennzeichnet. Für das Dekanthiol sind keine entsprechenden Massenlinien zu identifizieren. Die benachbarten Massenlinien konnten als Signale des Gold-Schwefel-*clusters* $Au_3S_4^-$ ($m = 718,79$ u) sowie der durch Anlagerung eines bzw. zweier Wasserstoff-Atome gebildeten *cluster* $Au_3S_4H^-$ ($m = 719,80$ u) und $Au_3S_4H_2^-$ ($m = 720,80$ u) identifiziert werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Thiosalicylsäure eine gegenüber der errechneten Position des *clusters* AuM_3^- um die Masse eines Wasserstoff-Atoms nach links verschobene Gruppe von Massenlinien, die dem *cluster* der Summenformel $(AuM_3-H)^-$ zugeordnet werden kann. Die folgenden Massenlinien sinkender Intensität sind durch die Verteilung der Isotope im *cluster* eindeutig erklärt.

Neben diesen bei den Alkanthiolen generell nicht zu beobachtenden *clustern* kann eine weitere Massenlinie als Bestandteil des *peak pattern* für die Gold-Phenylthiolat-*cluster* des Typs Au_xM_y mit einer ungeraden Summe der Laufindizes x und y beobachtet werden. Auch hier kann die entsprechende Massenlinie einem *cluster* mit der Summenformel $(Au_xM_y-H)^-$ zugeordnet werden. In beiden Fällen kann ein Konstituent der Form $\widehat{M}_w = M-H$, $w = 1$, identifiziert werden, der für Alkanthiole nicht nachweisbar ist.

Die Sekundärionenausbeuten Y_{SI} , die aus der Isotopen-Analyse für alle mit Hilfe der generalisierten Summenformel 6.2 identifizierten Gold-Phenylthiolat-*cluster* für das Thiophenol ($R_E = H$) gewonnen werden konnten, sind in der Abbildung 6.12 logarithmisch als Funktion der Laufindizes x und y der Summenformel $Au_xM_yH_z\widehat{M}_w^-$ dargestellt. Die Abbildungen 6.12 (a) oben links ($z = 0$) und (b) oben rechts ($z = 1$) zeigen den Verlauf der Sekundärionenausbeuten Y_{SI} für den Fall $w = 0$, der denen für das Hexadekanthiol in den Abbildungen 6.7 ($z = 0$) und 6.8 ($z = 1$) vergleichbar ist. In der Abbildung 6.12 (c) unten sind die bestimmten Sekundärionenausbeuten Y_{SI} für das Thiophenol ebenfalls logarithmisch als Funktion der Laufindizes x und y für den Fall $w = 1$ aufgetragen. Prinzipiell findet man auch hier ein fast exponentiell sinkendes Verhalten entlang der durch $x = y - m$ definierten Diagonalen. Für den Wertebereich von x und y für die beobachteten Gold-Phenylthiolat-*cluster* findet man dieselben Beschränkungen wie auch schon für die Gold-Alkylthiolat-*cluster*.

Es lassen sich auch hier schwefelhaltige ($u = 1$) Gold-Phenylthiolat-*cluster* identifizieren, wobei die Signalintensitäten in der Regel sehr gering sind.

Diese Beobachtungen konnten für alle untersuchten phenylischen Thiole, unabhängig von der funktionellen Endgruppe R_E , bestätigt werden.

6.3 Strukturmodell

Aus den im vorherigen Kapitel vorgestellten Auswahlregeln für die Laufindizes x , y , z , u und w der generalisierten Summenformel 6.2, die in der Tabelle 6.3 zusammengefasst sind, sowie einigen Annahmen zur Bindigkeit der Konstituenten der *cluster* ist es möglich, ein Strukturmodell zu erstellen, mit dessen Hilfe die Position der Ladung im *cluster* plausibel gemacht und eine qualitative Erklärung für die beobachteten Intensitätsverläufe gegeben werden kann.

Grundlage des Strukturmodells ist zunächst die auf der Basis der allgemein bekannten bindungschemischen Grundlagen vorgenommene Bestimmung der Bindigkeit der beteiligten Konstituenten. Das Thiolat-Molekül M bildet über das terminale Schwefelatom, das freie Wasserstoff-Atome direkt, eine kovalente Bindung mit dem Gold-Zentralkörper. Gold kann im Gegensatz zu Schwefel, der in der Regel über zwei freie Valenzen verfügt, in einer einbindigen und einer dreibindigen Form vorliegen. Weiter kann davon ausgegangen werden, dass das ladungsgebende Elektron, wie auch der geladene Ligand \widehat{M}_w^- , eine Bindungsstelle belegt. Zusätzlich wird angenommen, dass nicht alle Valenzen abgesättigt sein müssen, wobei das so gebildete Radikal maximal eine ungesättigte Bindungsstelle aufweisen darf. Neben diesen rein bindungschemischen Überlegungen kann davon ausgegangen werden, dass alle beteiligten Gold-Atome untereinander gebunden sind, da sie bereits im Festkörperversand gebunden waren. In der Tabelle 6.3 sind mögliche Bestandteile, ihre Position im *cluster* und ihre Bindigkeit

Tabelle 6.3: Strukturmodell

$Au_x M_y H_z S_u \widehat{M}_w^-$			
Position	Konstituent	Wertebereich des Laufindex	Bindigkeit
Kern	Au_x	$x \in \mathbb{N}^*$ beliebig	1; 3
neutrale Liganden	M_y	$y \leq x + 1 \in \mathbb{N}; x + y \geq 2$	1
	H_z	$z \in \{0; 1\}$	1
	S_u	$u \in \{0; 1; 2\}$	2
	• ungepaartes Elektron	$\in \{0; 1\}$	1
geladene Liganden	\widehat{M}_w	$w = 0$ für Alkylthiole $w \in \{0; 1\}$ für Phenylthiole	1
	○ freies Elektron	0 für $w = 1$, 1 für $w = 0$	1

zusammengefasst. Da nur einfach negativ geladene Sekundärionen untersucht wurden, muss die Gesamtladung der beteiligten Liganden konsequenter Weise ebenfalls einen Wert von $q = -1$ tragen.

Auf der Grundlage dieser Annahmen können die Strukturen aller Gold-Thiolat-*cluster*, die durch die allgemeine Summenformel 6.2 beschrieben werden, evaluiert werden. Dazu werden die Valenzen des zentralen Gold-Körpers sukzessive durch die Konstituenten, einschließlich des ladungsgebenden Elektrons bzw. des geladenen Liganden \widehat{M}_w^- , aufgefüllt, bis alle Bindungsstellen besetzt sind bzw. maximal eine Bindungsstelle frei bleibt und so ein Radikal bildet.

Für den Fall, dass der organische Rest R keine Ladung trägt, was für die Alkanthiole generell der Fall ist, vereinfacht sich die Summenformel 6.2 in die kürzere Form 6.1. Für diesen Fall mit $w = 0$ sind die Strukturen der Gold-Thiolat-*cluster* einfach zu bestimmen. In der Abbildung 6.13 sind einige Beispiele für Gold-Thiolat-*cluster* der Form Au_xM_y und Au_xM_yH dargestellt. Zunächst sind als zwei typische Beispiele für Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $Au_xM_y^-$ mit $x + y$ ungerade $Au_2M_3^-$ (Abbildung 6.13 (a)) und $Au_3M_2^-$ (Abbildung 6.13 (b)) dargestellt. Bei beiden Gold-Thiolat-*cluster* sind alle freien Valenzen des Gold-Zentralkörpers entweder durch Thiolate M oder eine negative Ladung besetzt. Diese stabile Konfiguration ist für die entsprechenden hohen Sekundärionenausbeuten Y_{SI} verantwortlich. Für den Fall einer geraden Summe der Laufindizes x und y sind die Strukturen der beiden fundamentalen Gold-Thiolat-*cluster* für $x = 2$ und $y = 2$ dargestellt: $Au_2M_2^-$ in Abbildung 6.13 (c) und $Au_2M_2H^-$ in Abbildung 6.13 (d). Für den „reinen“ *cluster* $Au_2M_2^-$ sind nur zwei Valenzen des Au_2 -Körpers mit Thiolat-Molekülen und eine weitere Bindungsstelle mit einem freien, ladungsgebenden Elektron belegt. Eine Valenz bleibt unbesetzt, was den *cluster* zu einem Radikal macht. Radikale dieser Art sind im Vakuum stabil, haben aber generell eine hohe Reaktivität, so dass sie in der Regel in der Gegenwart anderer Reaktionspartner sofort eine Bindung eingehen. Dies bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die vergleichsweise geringen Sekundärionenausbeuten für diesen Typ von Gold-Alkanthiolat-*clustern*. Bei $Au_2M_2H^-$ ist die freie Valenz durch ein Wasserstoff-Atom belegt, was bedeutet, dass alle Bindungen gesättigt sind. Durch die damit verbundene hohe Stabilität und fehlende Reaktivität wird die hohe Sekundärionenausbeute Y_{SI} auch für diesen *cluster*-Typ erklärt.

Gold-Alkanthiolat-*cluster* Au_xM_y mit $y > x + 1$ werden im Massenspektrum nicht beobachtet. Für Au_2M_4 muss ein neutraler *cluster* angenommen werden, da die vier Bindungsstellen des Au_2 -Körpers durch vier Thiolat-Moleküle besetzt sind. Auch andere, ähnliche *cluster*, wie AuM_6 , sind ebenfalls neutral und somit nicht in einem Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen nachweisbar. Ähnliche Überlegungen schließen auch alle anderen *cluster* der Diagonalen mit $n < -1$ bzw. Gold-Thiolat-*cluster* mit $y > x + 1$ aus.

Als Beispiel für Gold-Alkanthiolat-*cluster* mit Schwefel-Adatomen sind drei mögliche Strukturen des *clusters* Au_2MS^- dargestellt. Im ersten Fall geht Schwefel eine Doppelbindung mit einem der Goldatome ein (siehe Abbildung 6.13 (e), links). Diese Struktur stellt jedoch nur ein

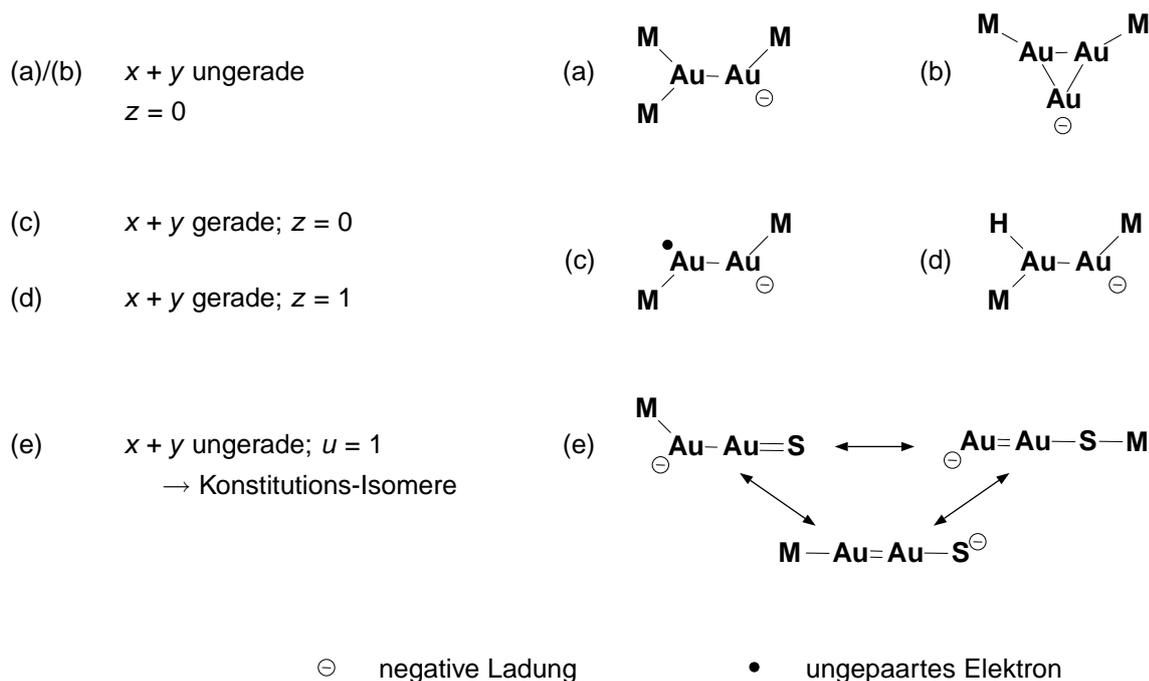


Abbildung 6.13: Mögliche Strukturen von ausgewählten Gold-Alkylthiolat-clustern ($w = 0$), wie sie aus dem Strukturmodell folgen; (a) $Au_2M_3^-$, (b) $Au_3M_2^-$, (c) Au_2M^- , (d) $Au_2M_2H^-$, (e) Au_2MS^- ;

mögliches Konstitutions-Isomer dar. Der andere aufgezeigte Fall (in der Abbildung 6.13 (e), rechts), bei dem das Alkanthiolat-Molekül M über eine Einfachbindung an den Schwefel und dieser seinerseits wieder über sein verbleibendes freies Valenzelektron an den Goldkörper bindet, erscheint aber wenig plausibel, da die Alkanthiolate über eine direkte Gold-Thiolat-Bindung an die Gold-Oberfläche gebunden sind und ein *cluster* einer solchen Form nur durch eine Reihe von Fragmentierungs- und Rekombinationsreaktion gebildet werden könnte. Als weiteres Konstitutions-Isomer ist noch der Fall aufgezeigt, bei dem die Ladung nicht mehr am Gold lokalisiert ist (Abbildung 6.13 (e), unten). Trotz einiger Plausibilitätsüberlegungen kann *a priori* keine der drei möglichen Strukturen ausgeschlossen werden. Konstitutions-Isomere dieser Art sind flugzeitmassenspektrometrisch nicht zu separieren und damit nicht einwandfrei zu identifizieren.

Auch wenn zusätzlich zu den durch die Summenformel 6.1 beschriebenen Gold-Thiolat-*clustern* geladene Liganden des Typs $\widehat{M}_w^- = (M-H)^-$, $w = 1$, Teil des *clusters* sind, wird eine Evaluierung der Struktur der für die entsprechenden Thiole beobachteten Gold-Thiolat-*cluster* möglich. Im Fall der Phenylthiolate wird ein Wasserstoff-Atom aus dem Benzol-Ring abgespalten und bildet so den negativ geladenen, deprotonierten Liganden \widehat{M}^- . Charakteristische Beispiele sind $Au_2M_3\widehat{M}^- = (Au_2M_4-H)^-$ für die *cluster* des Typs $x + y$ ungerade und $AuM\widehat{M}^-$ für die *cluster* des Typs $x + y$ gerade.

Bei dem Gold-Thiolat-*cluster* $Au_2M_3\widehat{M}^-$ sind drei der vier Bindungsstellen des Au_2 -Körpers durch Thiolat-Moleküle besetzt. Die verbleibende Valenz wird vom deprotonierten Liganden \widehat{M}^-

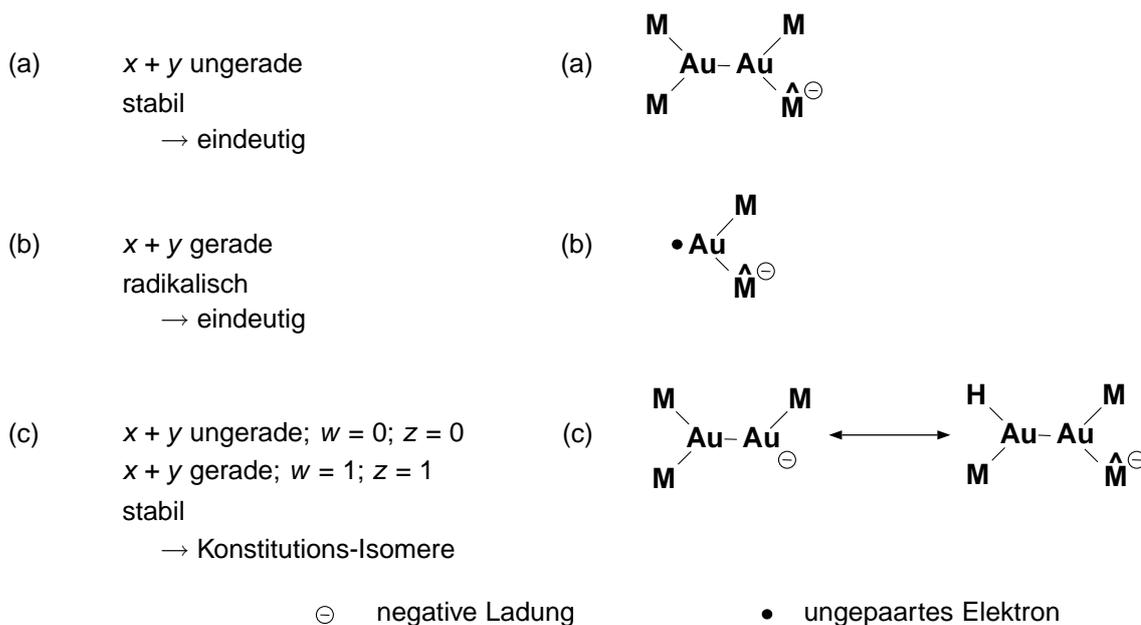


Abbildung 6.14: Mögliche Strukturen von ausgewählten Gold-Phenylthiolat-clustern ($w = 1$), wie sie aus dem Strukturmodell folgen; (a) $\text{Au}_2\text{M}_3\widehat{\text{M}}^-$, (b) $\text{AuMM}\widehat{\text{M}}^-$, (c) $\text{Au}_2\text{M}_3^- \leftrightarrow \text{Au}_2\text{M}_2\widehat{\text{H}}\widehat{\text{M}}^-$;

eingenommen (siehe Abbildung 6.14 (a)). Ein weiteres Beispiel für diesen *cluster*-Typ ist als *inlay* in der Abbildung 6.11, unten, für den Gold-Thiolat-*cluster* der Thiosalicylsäure $\text{AuM}_2\widehat{\text{M}}^-$ dargestellt. Die Struktur dieser *cluster* ist stabil und eindeutig, was die hohen Sekundärionen- ausbeuten Y_{S_1} für die Gold-Thiolat-*cluster* mit einer ungeradzahligen Summe der Laufindizes x und y erklärt.

Auch im Fall von $\text{AuMM}\widehat{\text{M}}^-$ kann die Struktur eindeutig bestimmt werden. Hier sind zwei der drei freien Valenzen des Gold-Atoms durch ein Thiolat-Molekül und durch den deprotonierten Liganden $\widehat{\text{M}}^-$ belegt. Die dritte Bindungsstelle bleibt unbesetzt, was auch diesen *cluster*-Typ zum Radikal macht (siehe Abbildung 6.14 (b)). Wie schon für die Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $x + y$ gerade und $w = 0$ lassen sich auch hier die geringeren Sekundärionenausbeuten Y_{S_1} auf den radikalischen Charakter der *cluster* zurückführen.

Neben diesen Gold-Thiolat-*clustern*, deren Struktur eindeutig identifizierbar ist, sind für eine Reihe von Gold-Thiolat-*clustern* Konstitutions-Isomere möglich. Ein Beispiel für die Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $\text{Au}_x\text{M}_y\widehat{\text{M}}_w^-$ mit $x + y + w$ ungerade ist für den Fall $x = 2$ und $x + y + w = 5$ in Abbildung 6.14 (c) dargestellt. Ein mögliches Konstitutions-Isomer ist der Gold-Thiolat-*cluster* der Struktur Au_2M_3^- , wie er bereits für den Fall $w = 0$ in Abbildung 6.13 (a) und in Abbildung 6.14 (c), links, vorgestellt wurde. Bei dem zweiten Isomer für $w = 1$ sind zwei Bindungsstellen des Au_2 -Körpers mit Thiolat-Molekülen, eine weitere mit einem Wasserstoff-Atom und die letzte der vier freien Valenzen mit dem geladenen, deprotonierten Liganden $\widehat{\text{M}}^-$ belegt, was der Summenformel $\text{Au}_2\text{M}_2\widehat{\text{H}}\widehat{\text{M}}^-$ entspricht (siehe Abbildung 6.14 (c), rechts). Beide möglichen Strukturformeln beschreiben stabile Bindungsverhältnisse und sind somit *a priori* nicht auszuschließen.

Zusammenfassend können aber die folgenden Aussagen für alle möglichen Konstitutions-Isomere der Gold-Alkanthiolat-*cluster* getroffen werden:

- vollständige Sättigung aller freien Valenzen und damit hohe Stabilität für *cluster* des Typs $Au_xM_y\widehat{M}_w^-$ mit $x + y + w$ ungerade und *cluster* des Typs $Au_xM_yH^-$ mit $x + y$ gerade
- Radikale und damit geringe Stabilität für *cluster* des Typs $Au_xM_y\widehat{M}_w^-$ mit $x + y + w$ gerade
- keine mögliche Struktur für *cluster* des Typs $Au_xM_yH^-$ mit $x + y$ ungerade
- Ladung ist für $w = 0$ am Goldkörper lokalisiert, für $w = 1$ am Liganden \widehat{M}^-

Ausnahmen zu der letzten Aussage bilden die Gold-Alkanthiolat-*cluster* mit zusätzlichen Schwefel-Adatomen (siehe Abbildung 6.13 (e)).

6.4 Zusammenfassung – Massenspektren und Strukturmodell

Ausgehend von der generalisierten Summenformel 6.2 und der Anwendung einer Reihe von simplen Bindungsregeln, die die Grundlage der Bindungschemie bilden, ist es möglich, ein Modell zur Struktur der beobachteten Gold-Alkanthiolat-*cluster* und eine Lokalisierung der Ladung innerhalb der *cluster* zu entwerfen. Im Rahmen des so entwickelten Strukturmodells konnten die Auswahlregeln für die Laufindizes der generalisierten Summenformel, die in Tabelle 6.3 aufgeführt sind, erklärt werden. Gleichzeitig war es möglich, ein qualitatives Verständnis für die Verläufe der Sekundärionenausbeuten für die verschiedenen Typen von Gold-Alkanthiolat-*clustern*, sowie den generell geringeren Werten für die radikalischen *cluster* vom Typ $Au_xM_y^-$ und $Au_xM_y\widehat{M}_w^-$ mit $x + y$ gerade, entwickeln zu können.

Die zunächst anhand von Alkanthiol-SA-Schichten ($w = 0$) entwickelten Modellvorstellungen konnten an Phenylthiol-SA-Schichten ($w = 1$) verifiziert werden. Die durch die generalisierte Summenformel 6.2 mit $w = 1$ evaluierbaren Massenlinien und ihre Isotopenverteilungen sind zusätzlich zu denen der *cluster* mit am Gold-Zentralkörper lokalisierten negativen Ladungen ($w = 0$) im Massenspektrum zu finden und diesen teilweise überlagert und tragen so zur Komplexität der *peak pattern* bei.

Es konnte neben dem direkt an einem Goldatom der zentralen Struktur des *clusters* lokalisierten ladungsgebenden Elektron der deprotonierte Phenyl-Rest als möglicher Ladungsträger identifiziert werden. Aufgrund dieses möglichen geladenen Liganden $\widehat{M}^- = (M-H)^-$ ist in vielen Fällen die eindeutige Lokalisierung der Ladung innerhalb des *clusters a priori* unmöglich. Eine eindeutige Bestimmung der Struktur einiger der beobachteten Gold-Thiolat-*cluster* wird durch mögliche Konstitutions-Isomere, die die gleichen Summenformeln teilen, erschwert. Diese Mehrdeutigkeiten in der Struktur nehmen mit zunehmender Konstituentenzahl zu, machen eine

Interpretation der Struktur der entsprechenden *cluster* jedoch nicht unmöglich.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse ist die Auswahl einer Gruppe von Signalen möglich, anhand derer weitere Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen der Sekundärionenausbeute Y_{SI} dieser Teilchen und verschiedener Arten von Wechselwirkungen, die verallgemeinert als Matrixeffekt bezeichnet werden, erfolgen können. Die folgenden Kriterien sollten von der entsprechenden Gruppe von Signalen erfüllt werden:

1. für alle Thiol-Klassen nachweisbar
2. charakteristisch
3. ausreichend Signalintensität
4. nur für Ordnungsgrad relevante Liganden enthalten (Au, M)
5. eindeutige Struktur, d.h. vernachlässigbarer Anteil an Konstitutions-Isomeren
6. stabile *cluster*, d.h. keine radikalischen Strukturen

Die Sekundärionen der Fragmente der Thiolate sind wegen isobarer Masseninterferenzen mit Sekundärionen aus organischen Kontaminationen nicht als Indikator für die weiteren Betrachtungen geeignet.

Die negativ geladenen Thiolat-Sekundärionen M^- und die Gold-Thiolat-*cluster* $Au_xM_y^-$ mit einer ungeraden Summe der Laufindizes x und y erfüllen die Bedingungen in ausreichender Weise, da sie sowohl charakteristisch, für alle Thiole mit ausreichender Signalintensität nachweisbar und eindeutig sind. Aus der Gruppe der Gold-Thiolat-*cluster* $Au_xM_y^-$ mit $x + y$ ungerade sind die $Au_xM_{x-1}^-$ durch die generell höchsten Sekundärionenausbeuten Y_{SI} besonders geeignet und werden, neben dem Thiolat-Sekundärion M^- , zur Charakterisierung der Wechselwirkungsmechanismen herangezogen. Im folgenden wird zur Vereinfachung in der Darstellung anstelle von $Au_xM_{x-1}^-$, $x = \{2, 3, \dots\}$, die äquivalente Bezeichnung $Au_{x+1}M_x^-$, $x = \{1, 2, \dots\}$, verwendet.

Neben diesen direkten Indikatoren kommt auch die *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_r als indirekter Proxy zur weiteren Charakterisierung der organischen Monolagen in Frage.

Kapitel 7

Einfluss der Art der Wechselwirkung auf die Sekundärionenemission von Thiol *self assembly* Monolagen

Der Einfluss verschiedener Arten von Wechselwirkungen auf die Emission charakteristischer Sekundärionen wird quantitativ zunächst anhand eines definierten und gut verstandenen Probensystems systematisch untersucht. Alkanthiole sind für diesen Zweck besonders geeignet, da einerseits die intermolekularen Wechselwirkungsmechanismen gut verstanden sind und durch eine kontinuierliche Variation der Alkylkettenlänge n die Stärke der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung eingestellt werden kann und andererseits die Anbindungsmechanismen der Thio-Gruppe an die Goldoberfläche bekannt sind.

Der Einfluss der Substrat-Thiolat-Wechselwirkung, der als klassischer chemischer Matrixeffekt verstanden werden muss, ist Gegenstand des folgenden Kapitels 7.1 und wird anhand ausgewählter Alkanthiole untersucht.

Im Anschluss daran werden Untersuchungen des Einflusses der mit zunehmender Alkylkettenlänge n wachsenden Thiolat-Thiolat-Wechselwirkung auf die Emission der Alkanthiolat-Ionen M^- und der Gold-Alkanthiolat-*cluster*-Sekundärionen vorgestellt (Kapitel 7.2). In diesem Zusammenhang erfolgt eine Einordnung anderer Thiole, wie verschiedener Alkanthiol-Derivate und Phenyl-Thiole (Kapitel 7.2.3). Neben der VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung erfolgt die Ausrichtung der Thiolate im Falle der Phenyl-Thiole über die Stapel-Wechselwirkung. Die Derivate dieser beiden Thiol-Klassen können zusätzlich auch elektrostatisch und durch Bildung von Wasserstoff-Brücken wechselwirken.

Neben diesen vom Primärionenbeschluss unabhängigen Arten der Wechselwirkung wird in Kapitel 7.3 der Einfluss der Primärion-Substrat-Wechselwirkung, in der Form der Art und Energie des Primärions, auf die Bildung der bereits erwähnten Sekundärionen untersucht.

Wie schon im vorigen Kapitel 6.4 begründet wurde, erfolgen alle weiteren Betrachtungen zunächst an dem Signal des Thiolat-Sekundärions M^- . Aber gerade bei der Emission von Gold-Thiolat-*clustern* wird ebenfalls ein Einfluss der veränderlichen intermolekularen Wechselwirkung beobachtet und am Beispiel von Sekundärionen aufgezeigt, die anhand der bereits aufgeführten Kriterien ausgewählt wurden.

Die *decay*-Rate ξ_Y kann als Maß für die relative Bildungswahrscheinlichkeit von Gold-Alkanthiolat-*cluster* interpretiert werden. Große Werte von ξ_Y korrespondieren mit geringeren, kleine Werte von ξ_Y mit größeren maximal nachweisbaren *cluster*-Sekundärionen. Ein direkter Zusammenhang zwischen der *decay*-Rate ξ_Y und den intermolekularen Wechselwirkungen erscheint aufgrund dieser Interpretation möglich.

7.1 Substrat-Thiolat-Wechselwirkung

Um den Einfluss der Substrat-Thiolat-Wechselwirkung auf die Emission von Sekundärionen des Thiols M^- und der Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ zu untersuchen, wurden Messungen an Proben mit unterschiedlicher Bedeckung Θ des Goldsubstrates mit Thiolen M durchgeführt, da für geringe Bedeckungen der Oberfläche durch die Thiole der Grad der intermolekularen Wechselwirkung unterbunden oder zumindest verringert werden kann.

Neben Hexadecanthiol, das bekanntermaßen *self assembly* Monolagen auf Gold bildet, wurden Oktanthiol und Butanthiol untersucht. Mit Oktanthiol wurde das Alkanthiol mit der geringsten Alkylkettenlänge n identifiziert, dass *self assembly* Monolagen auf Gold ausbildet. Entsprechend orientierte Schichten werden von Butanthiol nicht ausgebildet.

Die Proben verblieben zwischen 10 s und maximal 60000 s in den entsprechenden 1 mM Thiollösungen. Dieser als Immersionszeit t_{im} bezeichnete Zeitraum wurde vom Zeitpunkt der Überschichtung bis zum Eintauchen der Substrate in das Ethanol zur Reinigung gemessen und ist entsprechend fehlerbehaftet. Durch das Eintauchen der Substrate in eine ausreichend große Menge des reinen Lösungsmittels wurde die weitere Anbindung physisorbierten Thiols unterbunden.

Zu erwarten ist, dass die verschiedenen Alkanthiole mit wachsender Alkylkettenlänge n langsamer chemisorbieren, da die Anwesenheit langkettiger Thiole auf der Oberfläche die Anbindung weiterer Thiolmoleküle sterisch hindert.

Zudem findet man bei allen Alkanthiolen im Zustand maximaler Oberflächenbedeckung die gleiche Oberflächendichte von Thiolen $\vartheta(M)$, die durch die Oberflächenstruktur der Alkanthiol-*self-assembly*-Schicht und die Struktur der Goldoberfläche bestimmt ist (siehe Kapitel 4.2). Dies gilt streng jedoch nur für Alkanthiole mit einer Alkylkettenlänge von $n > 7$. Alkanthiole kürzerer Alkylkettenlänge n bilden keine quasikristalline Struktur und erreichen somit keine dichtest mögliche Packung, die bei der Ausbildung der *self assembly* Schicht eingenommen wird. Für

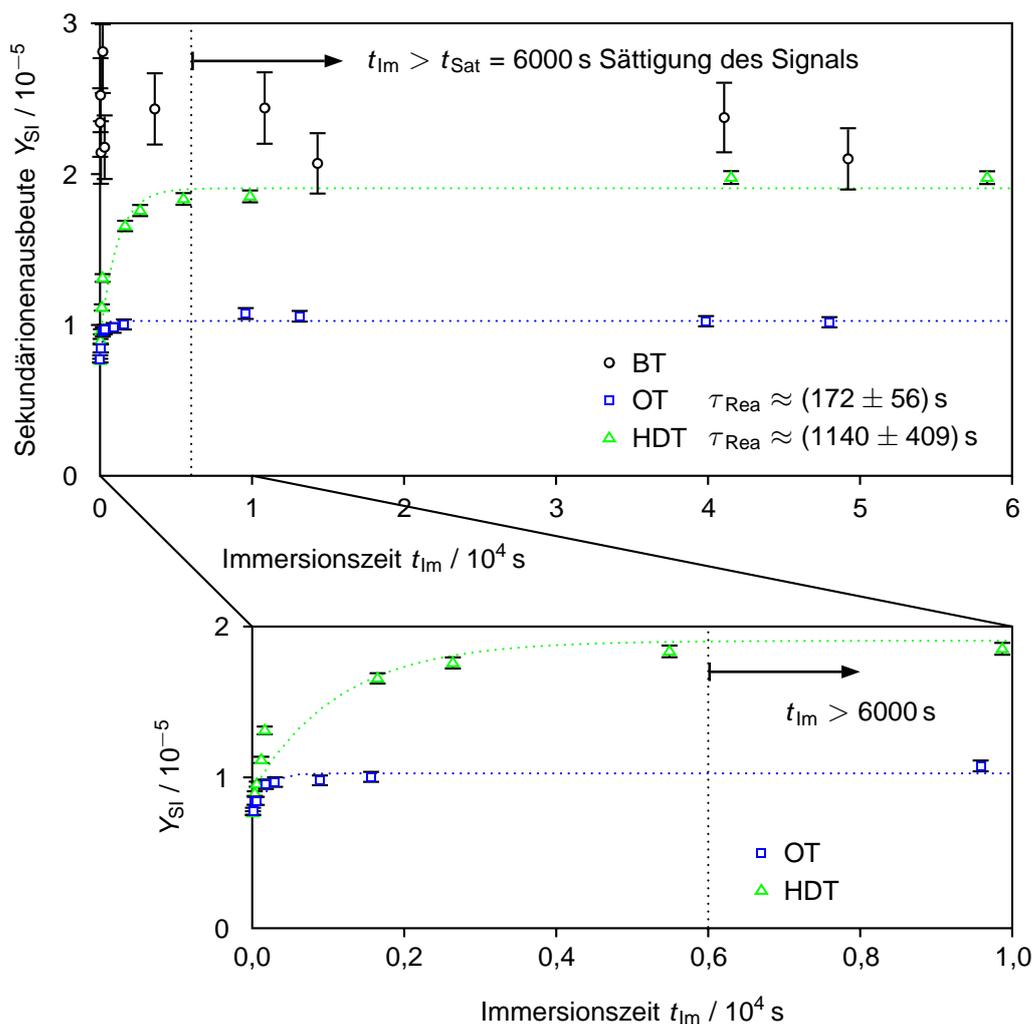


Abbildung 7.1: Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{Sl} für das Thiolation M^- des Butanthiols (BT), Oktanthiols (OT) und des Hexadecanthiols (HDT) als Funktion der Immersionszeit t_{lm} unter dem Beschuss mit Ar^+ -Primärionen ($E_{kin} = 10$ keV).

die kurzkettigen Alkanthiole, wie Ethan- und Propanthiol, kann eine Oberflächendichte von etwa 75% der durch langkettige Alkanthiole errichteten Oberflächendichte angenommen werden. Dieser Wert nähert sich mit steigender Alkylkettenlänge n 100% an.

7.1.1 Verlauf der Sekundärionenausbeute für das Thiolat M^-

In der Abbildung 7.1 ist die Sekundärionenausbeute der Thiolat-Ionen des Hexadecanthiols, des Oktanthiols und des Butanthiols als Funktion der Immersionszeit t_{lm} dargestellt. Für das Hexadecan- und das Oktanthiol zeigt sich ein ausgeprägter Anstieg der Sekundärionenausbeute $Y_{Sl}(M^-)$, wobei nach einer Anbindungszeit von maximal $t_{Sat} = 6000$ s asymptotisch die Sekundärionenausbeute der maximalen Bedeckung erreicht wird. Das Verhältnis der bestimmten

Sekundärionenausbeuten $Y_{\text{SI}}(\text{M}^-)$ für die drei untersuchten Alkanthiole im Bereich der Sättigung der Oberfläche ($Y_{\text{SI}}(\text{BT}) > Y_{\text{SI}}(\text{OT}) > Y_{\text{SI}}(\text{HDT})$) ist Gegenstand der weiteren Untersuchungen in Kapitel 7.2.2. Sättigung wurde durch den Immersionszeitpunkt t_{Sat} abgeschätzt, ab dem keine relevante ($< 5\%$) Änderung der Sekundärionenausbeute Y_{SI} beobachtet werden kann. Die Verläufe der Sekundärionenausbeuten Y_{SI} der Thiolat-Sekundärionen können durch eine Funktion folgender Form angenähert werden:

$$Y_{\text{SI}}(\text{M}^-) = Y_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t_{\text{Im}}}{\tau_{\text{Rea}}}}) + Y_{\text{Off}} \quad (7.1)$$

mit: Y_0 approximierter Sekundärionenausbeute für M^- für $t_{\text{Im}} \rightarrow \infty$
 Y_{Off} approximierter Untergrund für die Sekundärionenausbeute $Y_{\text{SI}}(\text{M}^-)$
 τ_{Rea} Zeitkonstante der Chemisorption des Thiols (Funktion der Art und Konzentration des Thiols als auch der Umgebungstemperatur T)

Die entsprechenden Verläufe der Funktion und die zugehörigen Parameter sind in der Abbildung 7.1 dargestellt. Die so bestimmten Werte für τ_{Rea} zeigen mit $\tau_{\text{Rea}} \approx (172 \pm 56)$ s für Oktanthiol und $\tau_{\text{Rea}} \approx (1140 \pm 409)$ s bei Hexadekanthiol eine mit der Kettenlänge n steigende Tendenz. Der Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{SI} des Butanthiolats zeigt keine solche Abhängigkeit und bleibt schon ab der minimalen Immersionszeit $t_{\text{Im}} = 10$ s im Rahmen der Fehlertoleranzen konstant. Unter der Annahme einer mit den oben diskutierten Alkanthiolen vergleichbaren Reaktionskinetik ist jedoch eine Abschätzung einer Obergrenze der Zeitkonstante der Physisorption für Butanthiol mit $\tau_{\text{Rea,max}} \approx 87$ s möglich und kann als Bestätigung des für die beiden anderen untersuchten Alkanthiole gefundenen Trends gewertet werden. Somit bestätigen die durch die funktionelle Annäherung bestimmten Werte für die Zeitkonstanten der Chemisorption τ_{Rea} für die entsprechenden Alkanthiole die Erwartungen bezüglich der Kettenlängenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Alkanthiole mit der Goldoberfläche.

Für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Sekundärionenausbeute Y_{SI} wie für das Thiolation M^- (siehe Abbildung 7.2). Die Verläufe der Sekundärionenausbeute Y_{SI} für das Thiolatsekundärion und auch für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* in Abhängigkeit von der Immersionszeit t_{Im} (Abbildungen 7.1 und 7.2) und damit von der Oberflächenbedeckung $\vartheta(\text{M})$ kann durch die exponentielle Funktion 7.1 beschrieben werden und unterliegt folglich keinem relevanten chemischen Matrixeffekt, der zu einer Überhöhung des Signals im Bereich der Submonolage führen würde (Möllers *et al.* 1997, Schröder 2000). Die leichten Abweichungen von dem idealen funktionellen Verlauf lassen sich auf die mit zunehmender Oberflächenbedeckung wachsenden intermolekularen Wechselwirkungen zurückführen. Das Fehlen des Einflusses einer polarisierenden oder ionisierenden Wirkung des Substrates ist darauf zurückzuführen, dass die chemisorbierten Thiolate, unabhängig von der Bedeckung der Oberfläche, eine *three-fold-hollow binding site* (siehe Kapitel 4.2) belegen und so die

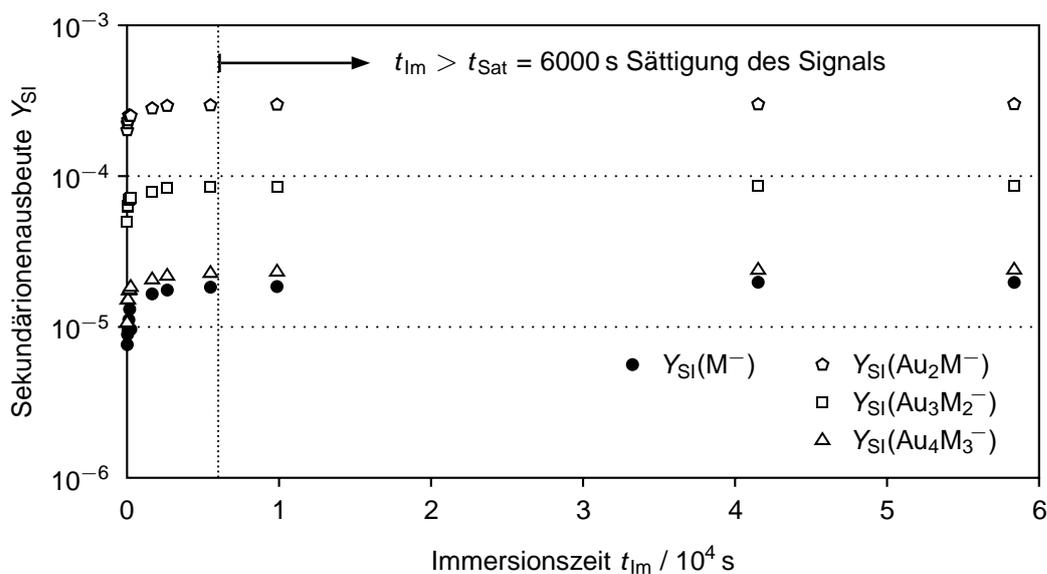


Abbildung 7.2: Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{Si} für das Thiolation M^- und verschiedener Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ für Hexadecanthiol auf Gold unter Ar^+ -Beschuss als Funktion der Immersionszeit t_{Im} .

chemische Umgebung („Matrix“), bis auf die bedeckungsabhängige, schwache VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung durch die Alkylreste, konstant ist. Der Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{Si} in Abhängigkeit von der Immersionszeit t_{Im} , und damit von der Oberflächenbedeckung, gibt also die tatsächlichen chemischen Verhältnisse auf der Oberfläche wieder.

7.1.2 Verlauf der Sekundärionenausbeute für die $Au_{x+1}M_x^-$

Sollte die Formation der Gold-Alkanthiolat-*cluster* primär durch die Ausbildung einer hochorientierten *self assembly* Schicht bestimmt sein, ist zu erwarten, dass bei einer unvollständigen Bedeckung der Goldoberfläche durch das Thiol, was einem ungeordneten Zustand entspricht, ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Sekundärionenausbeuten Y_{Si} der Gold-Alkanthiolat-*cluster* und der *decay*-Rate ξ_Y für Alkanthiole mit kurzen und langen Alkylresten n erwartet werden muss. Dies setzt ein *precursor*-Modell als Zerstäubungsmechanismus voraus.

Sollte der Effekt der tatsächlichen Ordnung der Thiolate auf der Oberfläche nur einen geringen Einfluss auf das Verhalten der Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ haben, wäre dies ein Indiz, dass die Bildung dieser *cluster*-Sekundärionen, wenn man das Rekombinationsmodell, bzw. ihre Stabilität, wenn man ein *decay*-Modell als primäres Bildungsmodell für die *cluster*-Sekundärionen annimmt, nicht von der Beschaffenheit der organischen Oberfläche sondern eine molekulare Eigenschaft der Thiolate, die während bzw. im direkten Anschluss an den Zerstäubungsprozess, die Verteilung der Signale der Gold-Alkanthiolat-*cluster* im

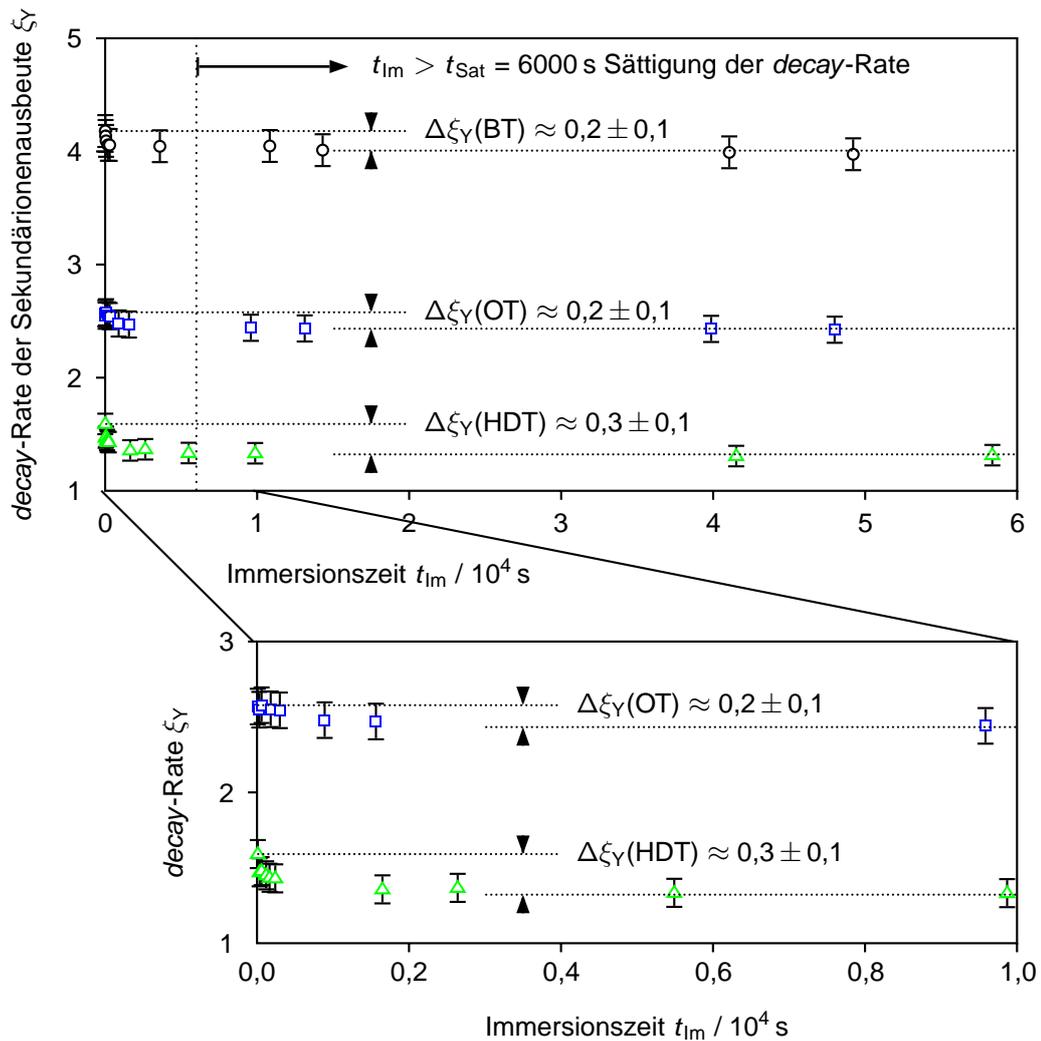


Abbildung 7.3: Verläufe der *decay-Rate* der Sekundärionenausbeute ξ_Y für die Gold-Alkanthiol-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ in Abhängigkeit von der Immersionszeit t_{lm} für Butanthiol (BT) – Kreise, Oktanthiol (OT) – blaue Quadrate und Hexadecanthiol (HDT) – grüne Dreiecke;

Massenspektrum bestimmen.

Der Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{S1} für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ ist exemplarisch für Hexadecanthiol auf Gold für $x = 1, 2, 3$ in Abbildung 7.2 als Funktion der Immersionszeit t_{lm} dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde eine logarithmische Darstellung gewählt. Neben den *cluster*-Sekundärionen ist zum Vergleich auch die Sekundärionenausbeute Y_{S1} für das Thiolation M^- dargestellt. Der Verlauf der Sekundärionenausbeuten für die *cluster*-Sekundärionen und das Thiolation sind nahezu parallel und zeigen bei der Bestimmung des ungefähren Sättigungszeitpunktes $t_{Sat} \approx 6000$ s keine relevanten Unterschiede.

Bei der Betrachtung der *decay-Raten* der Sekundärionenausbeute ξ_Y für die entsprechenden *cluster*-Sekundärionen, die als Funktion der Immersionszeit t_{lm} in Abbildung 7.3 für

Butanthiol, Oktanthiol und Hexadecanthiol dargestellt sind, lässt sich jedoch eine im Vergleich zum moderaten asymptotisch ansteigenden Verhalten für Y_{SI} starke asymptotische Abnahme der entsprechenden Werte innerhalb der ersten 6000 s beobachten, wobei, wie schon bei den Verläufen der Sekundärionenausbeuten Y_{SI} in den Abbildungen 7.1 und 7.2, bei Anbindungszeiten $t_{im} > 6000$ s keine signifikante Änderung der bestimmten Werte für ξ_Y beobachtet werden kann. Die absolute Änderung der *decay*-Raten $\Delta\xi_Y = \xi_Y(t_{im} = 10\text{ s}) - \xi_Y(t_{im} \rightarrow \infty)$ ist bei allen drei untersuchten Alkanthiolen mit $0,2 \leq \Delta\xi_Y \leq 0,3$ gering im Vergleich zu den Unterschieden der *decay*-Raten ξ_Y bei maximaler Oberflächenbedeckung für $t_{im} \rightarrow \infty$.

Bei einem Bildungsmechanismus für die Gold-Thiolat-*cluster*, der von dem Ordnungsgrad der Schicht auf der Oberfläche beeinflusst ist, würde man mit wachsender Anzahl der Thiolat-Liganden x steigende Sättigungszeitpunkte t_{sat} für Sekundärionenausbeuten Y_{SI} von $Au_{x+1}M_x^-$ erwarten, da die Wahrscheinlichkeit einen thiolatreichen Gold-Thiolat-*cluster* bilden zu können bei einer nicht vollständig bedeckten Oberfläche deutlich geringer sein müsste, als für thiolatarme Gold-Thiolat-*cluster*. Dieses Verhalten wird jedoch nicht beobachtet. Die Sekundärionenausbeuten Y_{SI} für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ erreichen unabhängig von der Anzahl der Thiolat-Liganden x bei den gleichen Immersionszeiten t_{im} Sättigung (siehe Abbildung 7.2). Auch der Verlauf der *decay*-Raten der Sekundärionenausbeuten ξ_Y in Abhängigkeit von der Immersionszeit t_{im} zeigt keine starke Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung und damit vom Ordnungsgrad der Schicht. Sowohl kurz- als auch langkettige Alkanthiole zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Bildung der Sekundärionen der Gold-Thiolat-*cluster* eher durch die Eigenschaften der beteiligten Thiolat-Liganden als durch die Eigenschaften der Oberfläche bestimmt wird.

Weiterhin schließt die Betrachtung des fast parallelen Verlaufs der Sekundärionenausbeuten Y_{SI} für die Gold-Hexadecanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ und des Thiolatsekundärions M^- in Abhängigkeit von der Immersionszeit t_{im} die Rekombination von kleinen Konstituenten zu den beobachteten Gold-Alkanthiolat-*clustern* aus, da mit einer geringeren Bedeckung der Goldoberfläche durch das Thiolat die Wahrscheinlichkeit der zeitgleichen Emission für zwei, drei oder mehr Konstituenten mit zunehmender Konstituentenzahl $x + y$ sinken sollte, was sich in einer Verschiebung der Sättigungsgrenze t_{sat} der Sekundärionenausbeute zu größeren Immersionszeiten t_{im} zeigen würde. Dies wird jedoch, wie bereits klargelegt, nicht beobachtet. Das *decay*-Modell erscheint unter diesen Gesichtspunkten als das wahrscheinlichste, auch wenn hierbei angenommen werden muss, dass die beobachteten Verteilungen der Signale auf einen stabilisierenden Einfluss der Thiolat-Konstituenten zurück zu führen ist und die beobachteten Gold-Alkanthiolat-*cluster* die stabilen Zerfallsprodukte instabil zerstäubter Mutter-*cluster* sind.

7.2 Thiolat-Thiolat-Wechselwirkung

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung am Beispiel der Alkanthiole, bei denen durch die Wahl der Alkylkettenlänge n systematisch die Stärke der Wechselwirkung variiert werden kann, auf die Emission charakteristischer Sekundärionen von Gold-Thiol-SA-Schichten untersucht.

Zunächst wird der Einfluss der Kettenlänge n des Alkylrestes auf die Sekundärionenausbeute Y_{SI} der Alkanthiolat-Ionen M^- (Kapitel 7.2.1) und die Bildung der Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ untersucht (Kapitel 7.2.2). Die Einordnung anderer Thiol-Typen und -Klassen erfolgt in Kapitel 7.2.3.

7.2.1 Sekundärionenausbeute der Alkanthiolat-Sekundärionen

In Abbildung 7.4 sind die Sekundärionenausbeuten Y_{SI} für die Alkanthiole M^- als Funktion der Alkylkettenlänge n dargestellt. Der entsprechende Wert Y_{SI} für Heptanthiol ($n = 5$) konnte auf Grund einer nicht quantifizierbaren Masseninterferenz nicht evaluiert werden.

Der Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{SI} lässt sich in drei Bereiche gliedern. Im Bereich von $n = 1$ bis 5 (Bereich I in der Abbildung) sinkt die Sekundärionenausbeute Y_{SI} fast negativ-quadratisch um dann ab $n = 6$ in eine fast linear sinkenden Verlauf überzugehen (Bereich II in der Abbildung). Ab einer Alkylkettenlänge von $n \approx 12$ ist wieder ein deutlicher Anstieg bis fast auf Werte der Sekundärionenausbeute Y_{SI} , wie sie für die kurzkettingen Alkanthiole bestimmt sind, zu beobachten.

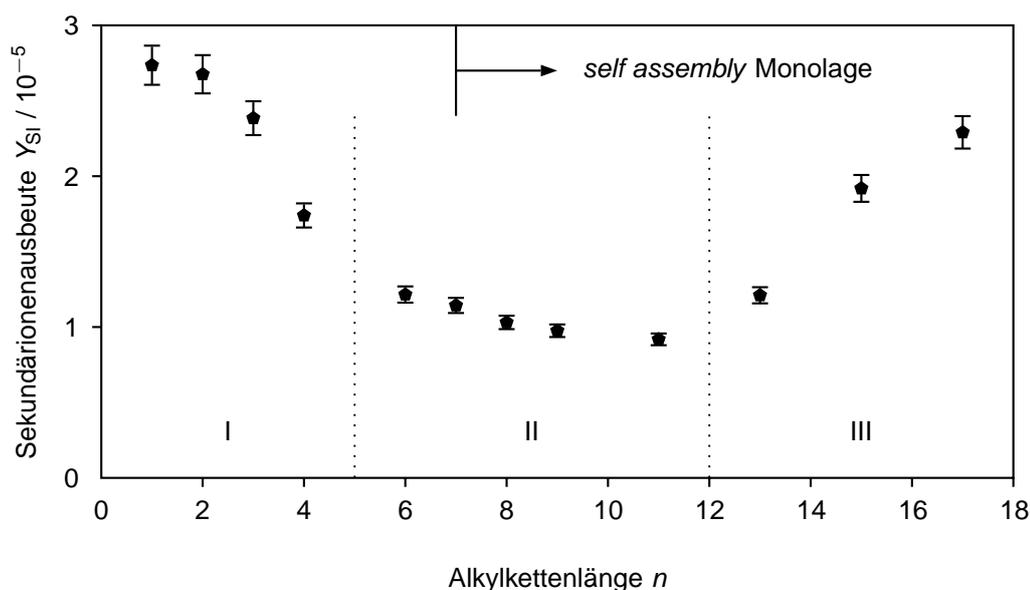


Abbildung 7.4: Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{SI} des Alkanthiolat-Moleküls M^- als Funktion der Alkylkettenlänge n

Es ist allgemein anerkannt, dass ab einer Alkylkettenlänge von $n = 7$ (Oktanthiol) davon ausgegangen werden kann, dass das Thiol eine *self assembly* Monolage auf einer Goldoberfläche bilden kann (siehe Kapitel 4.2). Die entsprechende Grenze ist im Diagramm durch eine senkrechte Linie dargestellt. Im Hinblick auf diesen Referenzwert $n \geq 7$ für die Fähigkeit eines Thiols eine SA-Schicht ausbilden zu können, lässt sich anhand des M^- -Signals keine Messgröße, wie ein minimaler Wert für die Sekundärionenausbeute, als eindeutiger Indikator benennen, da die Sekundärionenausbeute Y_{SI} für die Alkanthiolate M^- für $n > 7$ zunächst sinken um dann wieder auf Werte anzusteigen, die denen der kurzkettigen, und damit nicht SA-fähigen, Alkanthiolen gleich kommen.

Der Verlauf von $Y_{SI}(M^-)$ in Abbildung 7.4 kann für die drei gefundenen Bereiche wie folgt erklärt werden: Im Bereich I muss angenommen werden, dass keine maximale Bedeckung der Goldoberfläche mit Thiolaten erfolgt sein kann, da dies eine Anordnung der Thiolate in einer Oberflächenkristallstruktur wie in Kapitel 4.2 bedingen würde. Dies gilt jedoch erst ab einer Alkylkettenlänge von $n = 7$ als gegeben. Die Bedeckung der Oberfläche durch das Thiolat M ist bei kurzkettigen Alkanthiolen geringer als bei langkettigen. Aufgrund des funktionellen Zusammenhangs 1.16 würde man eine geringere Sekundärionenausbeute Y_{SI} für M^- mit $n \leq 7$ erwarten. Da jedoch der Anteil der Oberflächenbindungsenergie E_B durch die intermolekulare Wechselwirkung der Alkylketten untereinander mit wachsender Anzahl von direkt benachbarten Wechselwirkungspartnern einerseits und wachsender Alkylkettenlänge n andererseits steigt, sinkt die Sekundärionenausbeute Y_{SI} sowohl mit wachsender Bedeckung des Goldes mit Thiolaten bis zur maximal möglichen Bedeckung ab $n = 7$ (Bereich I) als auch mit wachsender Alkylkettenlänge n (Bereiche I und II)¹.

Der erneute Anstieg des Verlaufs der Sekundärionenausbeute Y_{SI} (Bereich III) könnte ein Indiz für einen besseren Impulsübertrag von Substratatomem m_{Sub} auf die adsorbierten Thiolate steigender Masse m_M gewertet werden (vergleiche Formel 1.2²).

7.2.2 Sekundärionenausbeute der Gold-Alkanthiolat-cluster

Wie schon für die Alkanthiolat-Sekundärionen M^- wurde auch für die Gold-Alkanthiolat-cluster des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ der verschiedenen untersuchten Alkanthiole die Sekundärionenausbeute Y_{SI} bestimmt.

Für die Sekundärionenausbeute Y_{SI} als Funktion der Alkylkettenlänge n bei festem x kann eine generell steigende Tendenz mit steigendem n gefunden werden, was exemplarisch in Abbildung 7.5 für die Gold-Alkanthiolat-cluster des Typs Au_2M^- ($x = 1$) dargestellt ist.

¹Die Formel 1.2 gilt streng genommen für die Zerstäubungsausbeute Y_Z , es erscheint jedoch gerechtfertigt in diesem Fall ein gleichartiges Verhalten für Y_Z und Y_{SI} anzunehmen.

²mit $m_{PI} = m_{Sub}$ und $m_T = m_M$

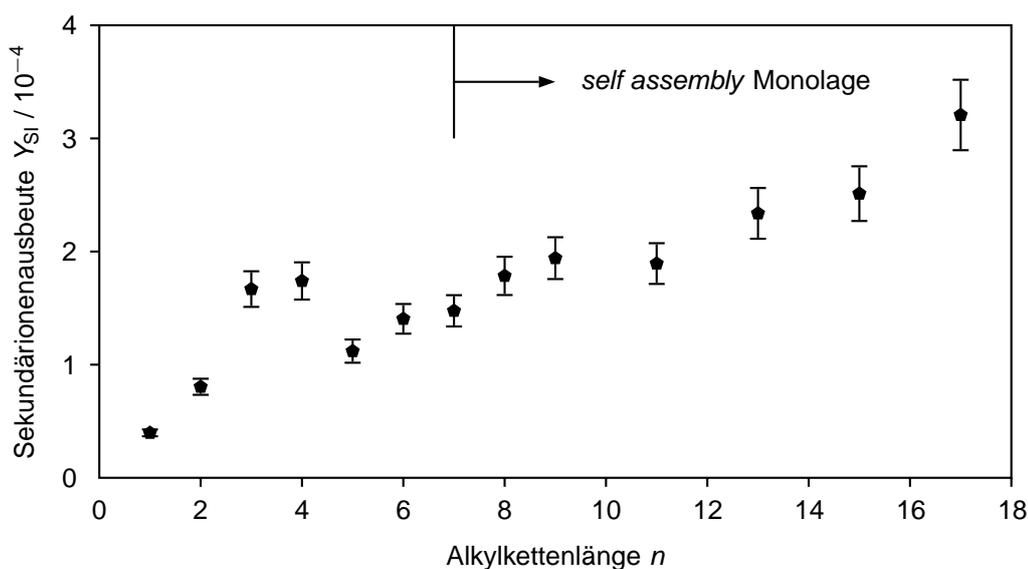


Abbildung 7.5: Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{S1} für Au_2M^- als Funktion der Alkylkettenlänge n

Der stetige Anstieg im Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{S1} für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ bei festem Laufindex x in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n (Abbildung 7.5) deutet auf einen von den tatsächlichen chemischen Verhältnissen auf der Substratoberfläche unabhängigen Effekt hin. Zudem geht der für die Emission von Thiolationen eher hinderliche Einfluss der wachsenden Alkylkettenlänge n (siehe Abbildung 7.4, Bereich II) bei den *cluster*-Sekundärionen mit einer Erhöhung der Sekundärionenausbeute Y_{S1} einher.

In Abbildung 7.6 sind die Sekundärionenausbeuten Y_{S1} der untersuchten Gold-Alkanthiolat-*cluster* logarithmisch sowohl als Funktion des Laufindex x als auch der Alkylkettenlänge n dargestellt. Allgemein ist eine generelle Abnahme der Sekundärionenausbeute Y_{S1} mit wachsendem Laufindex x zu beobachten. Zudem findet man für Alkanthiole mit kurzen Alkylketten n größere *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y als für Alkanthiole mit großen Alkylkettenlängen n , was dazu führt, dass der größte nachweisbare Gold-Alkanthiolat-*cluster* im Gegensatz zu Ethanthiol ($n = 1$) mit $Au_4M_3^-$ für Oktadekanthiol ($n = 17$) mit $Au_7M_8^-$ deutlich größer ist.

Für die in Abbildung 7.6 dargestellten Werte der Sekundärionenausbeute Y_{S1} der entsprechenden Alkanthiole wurden, wie anhand des Hexadekanthiols in Abbildung 6.9 exemplarisch erfolgt, die *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y bestimmt. Die durch diese Approximation ermittelten Werte für Y_0 und die *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Der Verlauf der Werte für Y_0 ist, wie schon bei den Werten für die Sekundärionenausbeuten Y_{S1} , nicht stetig und wegen der relativ großen Fehlerabschätzungen nicht als Proxy für den Grad des Einflusses der intermolekularen Wechselwirkungen auf die Emission von Gold-Thiolat-*clustern* geeignet. Die Werte für die *decay*-Rate ξ_Y zeigen jedoch ein

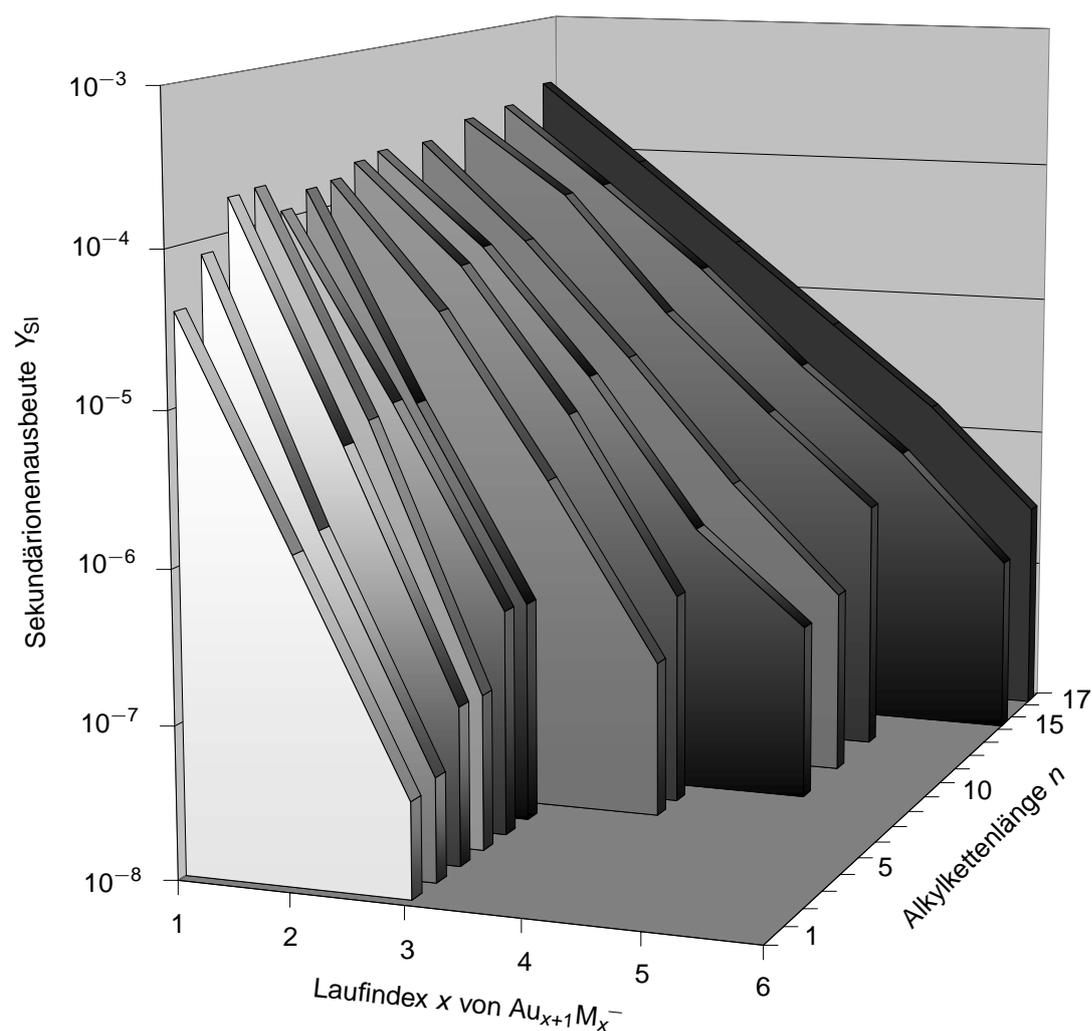


Abbildung 7.6: Sekundärionenausbeuten für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ als Funktion des Laufindex x und der Alkylkettenlänge n

deutlich mit der Alkylkettenlänge n korreliertes Verhalten. Die entsprechenden Werte sind in der Abbildung 7.7 als Funktion der Alkylkettenlänge n dargestellt. Werte für geradzahlige n sind mit einem offenen, für ungeradzahlige n mit einem ausgefüllten Symbol gekennzeichnet.

Der Verlauf der Werte der *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y mit steigender Alkylkettenlänge n ähnelt einer umgekehrt-sigmoidalen Kurve. Die Werte für die Alkanthiole mit geradzahligen Werten für n weichen jedoch leicht von dem sonst stetigen Verlauf ab. Die entsprechenden Werte für ξ_Y sind größer als die durch den Verlauf der Werte für ξ_Y der Alkanthiole mit ungeradzahligen n erwarten ließen. Eine mögliche Erklärung dieses schwachen *odd-even*-Effektes kann in der Orientierung der endständigen Methyl-Gruppe der Alkanthiole in Bezug zur Oberflächennormalen der Gold-Oberfläche gefunden werden. Bei den Alkanthiolen mit geradzahligen n ist diese Gruppe zur Oberflächennormalen geneigt, was eine sterische

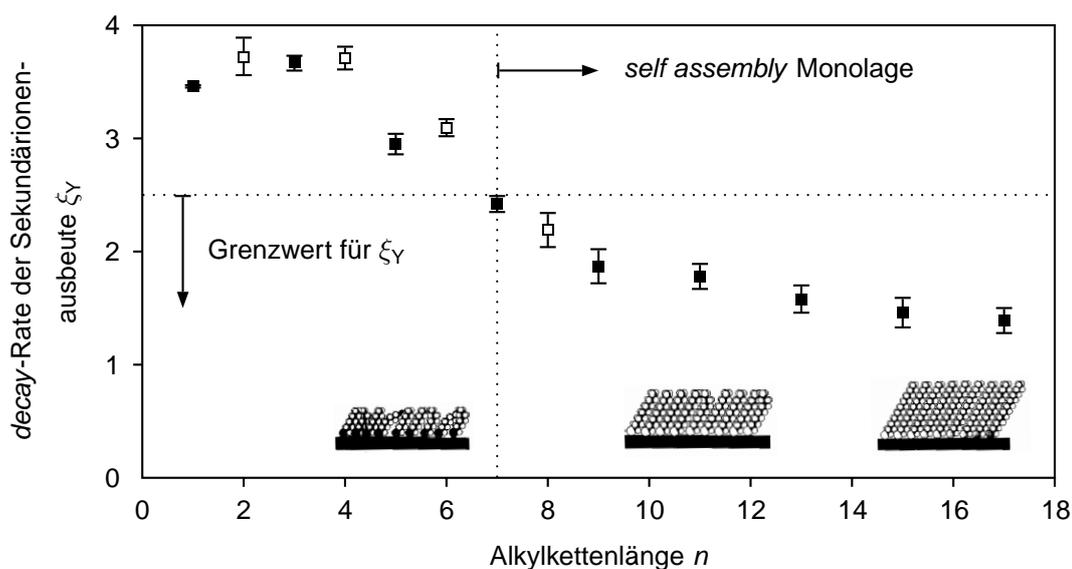


Abbildung 7.7: Verlauf der *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y für $\text{Au}_{x+1}\text{M}_x^-$ als Funktion der Alkylkettenlänge n ; ausgefüllte Symbole: n ungerade; nicht ausgefüllte Symbole: n gerade;

Hinderung benachbarter Alkanthiolate zur Folge haben kann und somit die Bildung größerer Gold-Thiolat-*cluster* behindert, was sich in größeren *decay*-Raten äußert. Im Gegensatz dazu ist bei den Alkanthiolen mit ungeradzahligem n die Methylgruppe jedoch fast parallel zur Oberflächennormalen orientiert (siehe Abbildung 4.2) und wirkt so eher stabilisierend auf die benachbarten Alkanthiolate was entweder die Bildung größerer Gold-Thiolat-*cluster* unterstützt oder bereits gebildete *cluster* stabilisiert, was mit geringeren Werten für ξ_Y korrespondiert.

Tabelle 7.1: Parameter der exponentiellen Approximation für den Verlauf der Sekundärionenausbeuten Y_{SI}

Alkylkettenlänge n	Y_0 in $10^{-3} \pm 20\%$	ξ_Y
1	1,23	$3,42 \pm 0,02$
2	3,07	$3,71 \pm 0,07$
3	6,69	$3,58 \pm 0,10$
4	7,84	$3,70 \pm 0,12$
5	2,20	$2,94 \pm 0,16$
6	2,99	$3,09 \pm 0,12$
7	2,04	$2,35 \pm 0,13$
8	2,16	$2,19 \pm 0,14$
9	1,48	$1,86 \pm 0,12$
11	1,26	$1,78 \pm 0,17$
13	1,20	$1,52 \pm 0,11$
15	1,25	$1,47 \pm 0,14$
17	1,38	$1,38 \pm 0,16$

Wie schon in Kapitel 4.2 angeführt, gilt es als gesichert, dass Alkanthiole ab einer Alkylkettenlänge von $n = 7$ eine *self assembly* Monolage ausbilden können. Dieser Wert für n ist in Diagramm 7.7 für ξ_Y durch eine senkrechte gepunktete Linie angedeutet und korrespondiert im Rahmen der Unsicherheiten mit dem Wendepunkt des Kurven-Verlaufes. Im Umkehrschluss erscheint es nun gesichert, dass die *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y quantitative Aussagen zum Einfluss des intermolekularen Wechselwirkungsgrades auf die beobachtete Emission von *clustern*-Sekundärionen zulassen und eine relative Einordnung anderer Thiol-Klassen möglich macht.

Bei der Betrachtung der *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y sind Werte im Bereich $\leq 2,5$ Indiz für eine intermolekulare Wechselwirkung, die die Bildung einer geschlossenen *self assembly* Monolage erwarten lässt. Als Grenzwert wurde der nach oben gerundete Wert für ξ_Y für $n = 7$ gewählt. Diese Wahl ist *a priori* willkürlich und kann nur als Indiz gelten.

Die entsprechenden Überlegungen zum Zusammenhang zwischen der intermolekularen Wechselwirkung und der Struktur der Thiol-Adsorbatschicht sind in Diagramm 7.7 schematisch dargestellt.

Die Interpretation des Verlaufs der *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n als Effekt des Thiolats und nicht der tatsächlichen Struktur der Oberfläche wurde bereits durch die geringe Abhängigkeit der Werte von ξ_Y von der Oberflächenbedeckung Θ und damit des Ordnungsgrades der organischen Adsorbatschicht (Abbildung 7.3) nahe gelegt. Der Verlauf der *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge n (Abbildung 7.7) bestätigt die Vermutung, dass die Bildung der Gold-Alkanthiolat-*cluster* auf einen inherenten Effekt der am Formationsprozess beteiligten organischen Liganden zurückzuführen ist.

7.2.3 Andere Thiole

Anhand des im vorherigen Kapitel identifizierten Indikators für den Zusammenhang zwischen der intermolekularen Wechselwirkung und der Emission von *cluster*-Sekundärionen ξ_Y werden nun andere Thiol-Typen bezüglich ihrer Fähigkeit *self assembly* Monolagen ausbilden zu können eingeordnet.

Zunächst wurden verschiedene Alkanthiolderivate untersucht, die sich durch die Struktur der funktionellen Endgruppe R_E unterscheiden, enolisch mit $R_E = OH$ und carboxylisch mit $R_E = COOH$. Für die carboxylischen Alkanthiole wurde weiterhin die Länge der Alkylkette variiert. Die entsprechenden Werte für die *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y sind in der Tabelle 7.2 aufgeführt. Nur bei Mercaptohexanol (MHxOH) kann im Rahmen der Fehlergenauigkeit für ξ_Y eine für die Ausbildung einer *self assembly* Monolage ausreichende intermolekulare Wechselwirkung angenommen werden, da nur für dieses untersuchte

Tabelle 7.2: Werte der *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y für verschiedene Thiol-Klassen

R_E	Alkanthiole		Phenylthiole	
		ξ_Y		ξ_Y
-CH ₃			TPh	2,06 ± 0,31
-OH	MHxOH	2,77 ± 0,32	MPh	3,03 ± 0,16
-COOH	MEA	3,84 ± 0,27	TSA	1,78 ± 0,25
	MPA	3,11 ± 0,07		
	MUA	3,49 ± 0,11		

Alkanthiole, die die Forderung $\xi_Y \leq 2,5$ näherungsweise erfüllt ist. Der Wert für ξ_Y bei Mercaptohexanol entspricht dem von Hexanthiol. Daraus kann geschlossen werden, dass enolische Endgruppen $R_E = OH$ einen vernachlässigbaren Einfluss auf die *self assembly* Eigenschaften des Thiols haben.

Die für die carboxylischen Alkanthiole bestimmte *decay*-Rate liegt generell deutlich über dem definierten Grenzwert. Trotz der geringen Zahl an untersuchten Kettenlängen n der carboxylischen Alkanthiole ($n = 1, 2, 10$) scheint, im Gegensatz zur Mercapto-Ethansäure (MEA) und der langkettigen Mercapto-Undekansäure (MUA), die Mercapto-Propansäure (MPA) am ehesten in der Lage zu sein, geordnete Schichten bilden zu können.

Für die Phenyl-Thiole zeigen das Thiophenol (TPh) und in besonderem Maße die Thiosalicylsäure (TSA) ein ausreichend großes Wechselwirkungspotential, um zuverlässig *self assembly* Monolagen bilden zu können, da für diese beiden Thiole die oben definierte Bedingung erfüllt ist (siehe Tabelle 7.2). Mercaptophenol (MPh) scheint, wenn die Werte für ξ_Y auf der Basis der Grenzwerte $\xi_Y \leq 2,5$ beurteilt werden, nur in geringerem Maße hochgeordnete Schichten bilden zu können.

7.3 Primärion-Substrat-Wechselwirkung

Bei den bisherigen Untersuchungen konnte durch die Veränderung des Probensystems, wie der Einsatz verschiedener Thiole oder die Variation der Oberflächenbedeckung, der chemische Matrixeffekt in einen direkten (Substrat-Thiolat) und einen indirekten (Thiolat-Thiolat) chemischen Matrixeffekt differenziert werden. Der für die Massenspektrometrie jedoch zentrale Wechselwirkungsprozess ist der des Primärions mit der Oberfläche, da dieser zur Zerstäubung der analysierbaren Teilchen führt. Der Einfluss der Primärionenparameter³ wie

³Auf Primärionenparameter, die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden konnten, wie z.B. der Einfallswinkel ϕ des Primärionenstrahls, wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

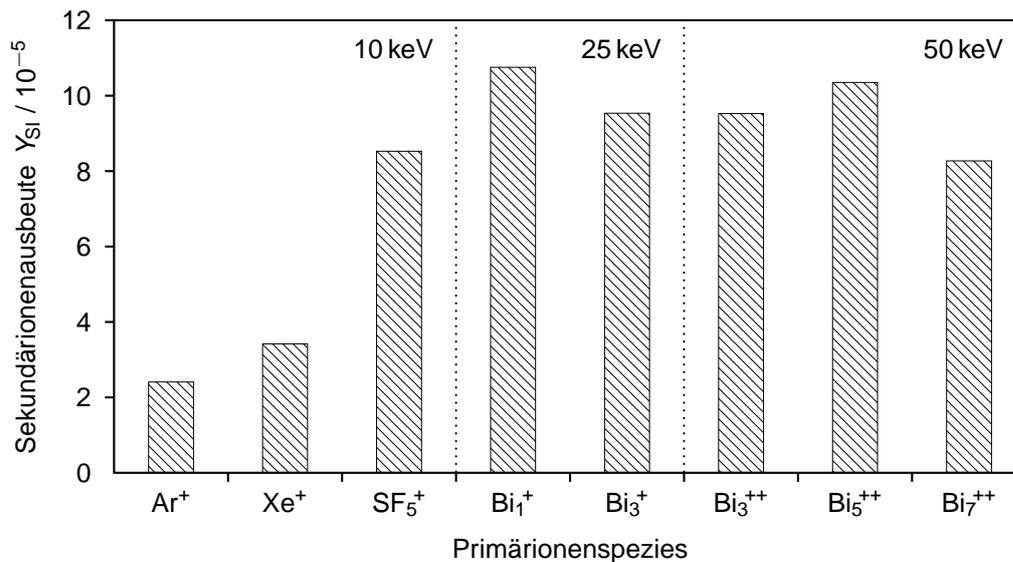


Abbildung 7.8: Sekundärionenausbeute Y_{SI} für das Hexadecanthiolat M^- als Funktion der Primärionenspezies

Masse m_{PI} , kinetische Energie E_{kin} und Struktur (monoatomar oder polyatomar) auf die Zerstäubung wird auch als Zerstäubungsmatrixeffekt⁴ bezeichnet. Im folgenden wird der Einfluss der Primärionenparameter auf die Sekundärionenausbeute Y_{SI} und im Falle des Thiolat-Sekundärions M^- auch auf die Sekundärionenbildungseffizienz E_{SI} untersucht. Zu diesem Zweck wurden neben den bereits in den vorherigen Messungen verwendeten Ar^+ -Primärionen mit einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 10$ keV folgende Primärionen genutzt:

- 10 keV: Ar^+ , Xe^+ , SF_5^+
- 25 keV: Bi_n^+ – mit $n = 1, 3$
- 50 keV: Bi_n^{++} – mit $n = 3, 5, 7$

Die Primärionen mit 10 keV kinetischer Energie sind besonders geeignet, den Effekt steigender Masse bzw. Verringerung des Verhältnisses $\frac{m_T}{m_{PI}}$ (siehe Formel 1.2 in Kapitel 1.2.1) beim Vergleich von Ar^+ - mit Xe^+ -Primärionen, zu untersuchen. Mit SF_5^+ ($m_{PI} = 126,96$ u) steht ein polyatomares Primärion mit einer dem $^{129}Xe^+$ ($m_{PI} = 128,91$ u) vergleichbaren Masse zur Verfügung.

Bei der Verwendung der Bi_n^+ -Primärionen bei 25 keV kinetischer Energie erfolgt eine weitere Erhöhung der Masse m_{PI} und das Verhältnis von Masse der *target*-Atome (Au) zu Masse der Primärionen erreicht für $n = 1$ fast den für den Impulsübertrag idealen Wert von 1 ($m_{PI}(Bi_1^+) = 208,98$ u und $m_T(Au) = 196,97$ u).

Der Einfluss einer Erhöhung der kinetischen Energie E_{kin} bei polyatomaren Primärionen auf das

⁴Zerstäubungsmatrixeffekt = *sputter* Matrixeffekt

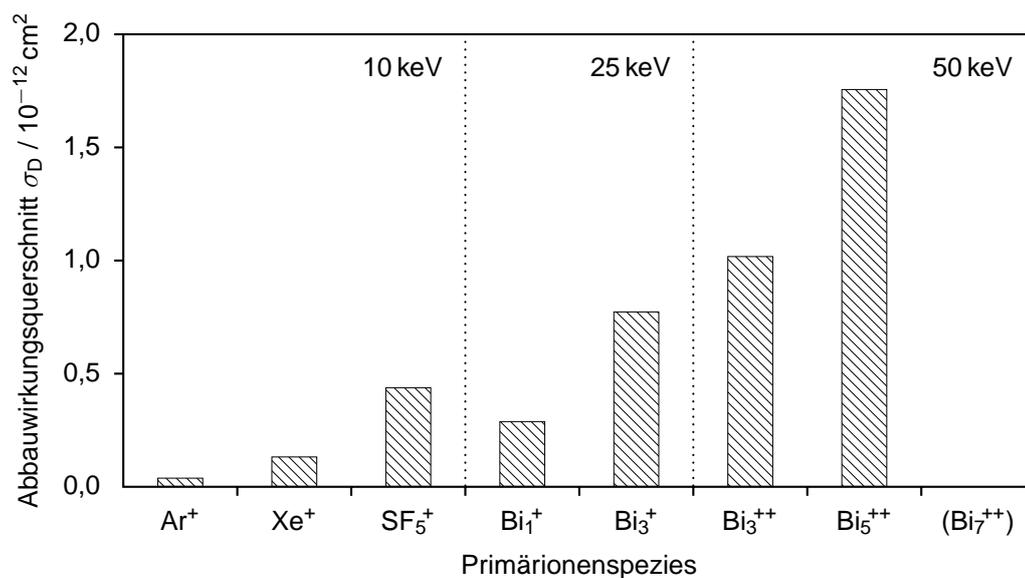


Abbildung 7.9: Abbauwirkungsquerschnitt σ_D für das Hexadecanthiolat M^- als Funktion der Primärionenspezies

Emissionsverhalten der Sekundärionen erfolgt bei sonst konstanten Bedingungen beim Vergleich von Bi_3^+ (25 keV) mit Bi_3^{++} (50 keV). Bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 50 \text{ keV}$ können von der LMIG neben dem Bi_3^{++} die *cluster*-Primärionen Bi_5^{++} und Bi_7^{++} zur Verfügung gestellt werden. So kann der Einfluss der wachsenden Anzahl homologer Liganden systematisch erfasst werden.

In Abbildung 7.8 ist die Sekundärionenausbeute $Y_{\text{S}}(\text{M}^-)$ exemplarisch für Hexadecanthiol in Abhängigkeit von der Primärionenspezies dargestellt. Der Verlauf der Sekundärionenaus-

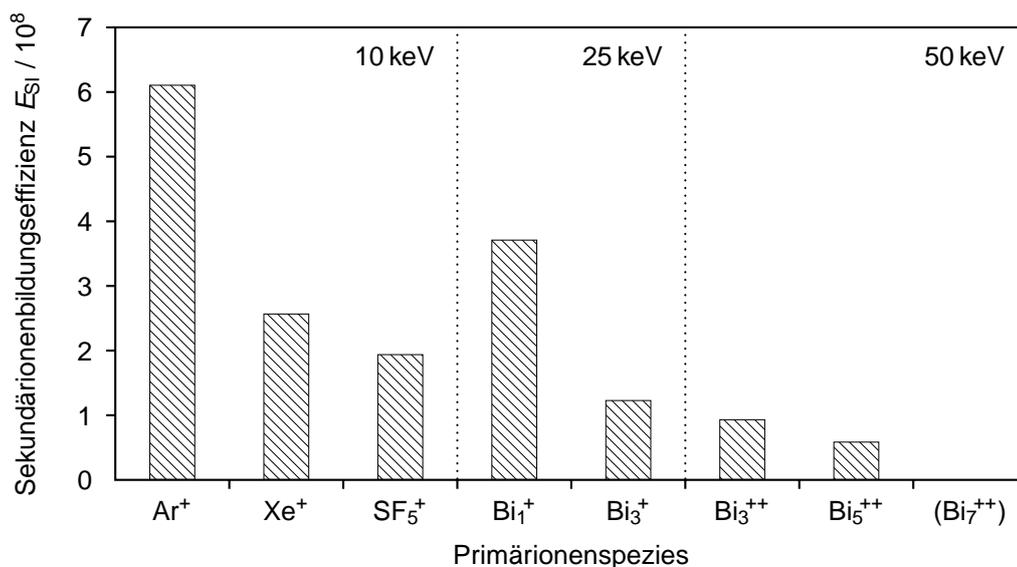


Abbildung 7.10: Sekundärionenbildungseffizienz E_{S1} für das Hexadecanthiolat M^- als Funktion der Primärionenspezies

beuten $Y_{\text{SI}}(\text{M}^-)$ für die verwendeten Primärionen einer kinetischen Energie von 10 keV (links in Abbildung 7.8) zeigt einen zunächst mit der Masse m_{PI} von Ar^+ zu Xe^+ und verstärkt für den Wechsel vom monoatomaren Xe^+ auf das polyatomare SF_5^+ steigenden Verlauf. Die entsprechenden Steigerungen der Sekundärionenausbeute Y_{SI} beim Wechsel von leichten zu schweren und von mono- zu polyatomaren Primärionen liegen im Rahmen der Werte, die bereits von Stapel *et al.* (1999) für LB-Filme auf Gold bestimmt werden konnten. Auch das schwerste monoatomare Primärionen Bi_1^+ (25 keV) zeigt eine weitere Steigerung in der Sekundärionenausbeute Y_{SI} gegenüber den 10 keV-Primärionen (Mitte in Abbildung 7.8). Diese besonders hohe Sekundärionenausbeute Y_{SI} unter dem Beschuss der Thiol-schichten mit Bi_1^+ sind vermutlich auf den optimalen Impulsübertrag vom Primärion auf die Goldatome des Substrats zurück zu führen (vergleiche Formel 1.2). Bei der Verwendung des *cluster*-Primärions Bi_3^+ (25 keV) und auch aller Bi_n^{++} (50 keV) zeigt sich keine weitere Steigerung sondern ein indifferentes Verhalten für den Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{SI} (rechts in der Abbildung 7.8). Diese Beobachtung steht im Einklang mit Untersuchungen von zum Beispiel Stapel *et al.* (1999) und Stapel (2000).

Aufgrund der überproportional steigenden Abbauwirkungsquerschnitte $\sigma_{\text{D}}(\text{M})$ (Abbildung 7.9) findet sich für die Sekundärionenbildungseffizienzen E_{SI} für das Hexadecan-thiolat-Sekundärion M^- unter dem entsprechenden Primärionenbeschuss (Abbildung 7.10) ein umgekehrter Trend. Die monoatomaren Primärionen zeigen generell höhere Werte für E_{SI} , allen voran Ar^+ , gefolgt von Bi_1^+ . Eine zunehmende Masse der Primärionen m_{PI} ist mit einem Sinken der Sekundärionenbildungseffizienz E_{SI} verbunden, steigende kinetische Energie E_{kin} von 10 keV zu 25 keV hingegen mit einer Steigerung von E_{SI} . Letzteres zeigt sich bei der Betrachtung der Sekundärionenbildungseffizienz $E_{\text{SI}}(\text{M}^-)$ unter Bi_1^+ -Beschuss. Trotz der höheren Masse des Bi_1^+ gegenüber Xe^+ , was bei einer Fortsetzung des Trends von Ar^+ zu Xe^+ eine weitere Verringerung von $E_{\text{SI}}(\text{M}^-)$ zur Folge hätte, wird eine gegenüber Xe^+ -Beschuss erhöhte Sekundärionenbildungseffizienz $E_{\text{SI}}(\text{M}^-)$ gefunden. Für die *cluster*-Primärionen werden generell geringere Werte für E_{SI} gefunden, wobei eine schwach sinkende Tendenz sowohl bei steigender Primärionenmasse m_{PI} als auch für steigende kinetische Energie E_{kin} beobachtet werden kann. Bei dem Beschuss der Probe mit Bi_7^{++} (50 keV) waren die Zählraten für das Thiolation M^- zu gering, um den Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{D}}(\text{M}^-)$ zu bestimmen (siehe Kapitel 3.2).

Diese Beobachtungen für die Sekundärionenbildungseffizienz E_{SI} stehen im Widerspruch zu Beobachtungen an LB-Filmen von Stapel *et al.* (1999) und Stapel (2000). Ein deutlicher Unterschied zu den von Stapel *et al.* untersuchten LB-Filmen, die unter anderem ebenfalls als hochgeordnete monomolekulare Schicht auf goldbedampften Substraten aufgebracht waren, liegt in der Art der Oberflächen-Molekül-Wechselwirkung. Thiole bilden kovalente und damit chemisch stabile Bindung mit der Goldoberfläche aus, wohingegen die Moleküle eines LB-Films physisorbiert sind.

Die Sekundärionenausbeute Y_{SI} für die Gold-Hexadecan-thiolat-*cluster* des Typs $\text{Au}_{x+1}\text{M}_x^-$, exemplarisch anhand des *cluster*-Sekundärions Au_3M_2^- in Abbildung 7.11 in Abhängigkeit von

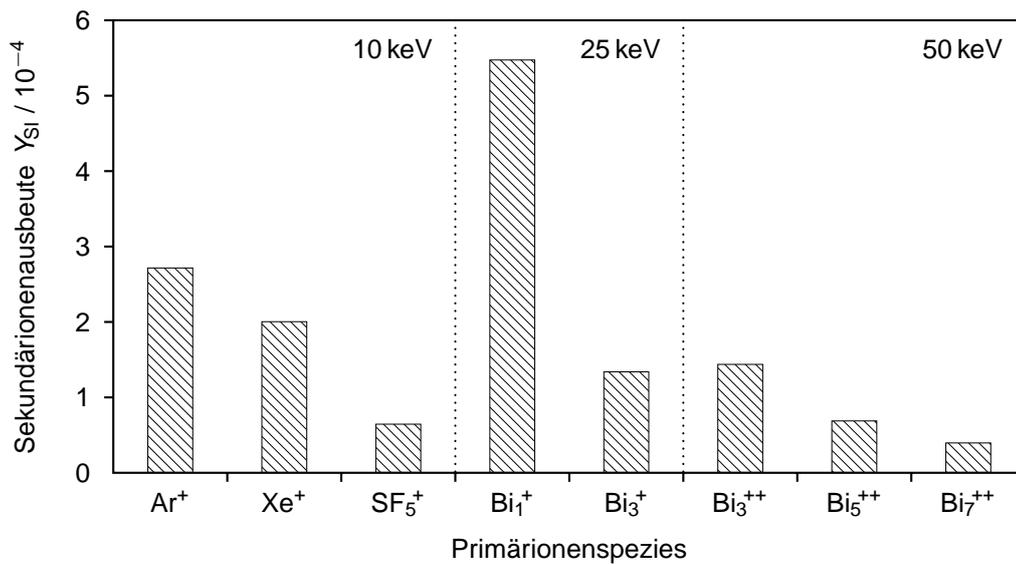


Abbildung 7.11: Sekundärionenausbeute Y_{SI} für den Gold-Hexadecanthiolat-*cluster* $Au_3M_2^-$ als Funktion der Primärionenspezies

der Primärionenspezies dargestellt, zeigt ein völlig anderes Verhalten als die in Abbildung 7.8 gezeigten Werte für $Y_{SI}(M^-)$. Mit steigender Masse des Primärions m_{PI} sinkt Y_{SI} (siehe links in Abbildung 7.11 für Ar^+ und Xe^+). Auch der Wechsel vom monoatomaren Primärion (Xe^+) zu dem ähnlich schweren polyatomaren SF_5^+ liefert noch geringere Werte für die Sekundärionenausbeute Y_{SI} . Eine höhere kinetische Energie E_{kin} des Primärions bei gleichzeitig steigender Masse m_{PI} beim Wechsel von Xe^+ (10 keV) zu Bi_1^+ (25 keV) führt jedoch zu einer Erhöhung der Sekundärionenausbeute Y_{SI} um einen Faktor von etwa 2,7 gegenüber Xe^+ . Die *cluster*-Primärionen zeigen unabhängig von kinetischer Energie E_{kin} , Masse m_{PI} und Konstituentenzahl generell geringe Sekundärionenausbeuten Y_{SI} .

Auf die Bestimmung der Sekundärionenbildungseffizienz E_{SI} für *cluster*-Sekundärionen wurde verzichtet, da die Definition des Abbauwirkungsquerschnitts σ_D und damit auch der Sekundärionenbildungseffizienz $E_{SI}(X_i^q)$ von einer Bedeckung der Oberfläche mit der Spezies M, die in der Form des Sekundärions X_i^q zerstäubt wird, ausgeht. Diese Voraussetzung kann bei den im Massenspektrum identifizierten Gold-Alkanthiolat-*clustern* nicht *a priori* angenommen werden, da nicht nur einzelne Thiolate M, sondern, je nach Formationsmodell, weitere Thiolate M, Goldatome Au und andere zerstäubte Bestandteile der Oberfläche an der Bildung der *cluster*-Sekundärionen beteiligt sein können. So ist der Abbauwirkungsquerschnitt $\sigma_D(Au_xM_y)$ nicht eindeutig definiert.

Die als eine weitere Größe zur Beschreibung der Emission von Gold-Thiolat-*clustern* identifizierte *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y ist für die Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ für Butanethiol, Oktanethiol und Hexadecanethiol auf Gold für die verschiedenen verwendeten Primärionen in Abbildung 7.12 dargestellt. Die Werte für ξ_Y bei Verwendung von Primärionen mit 10 keV kinetischer Energie sind durch blaue Symbole, die für Primär-

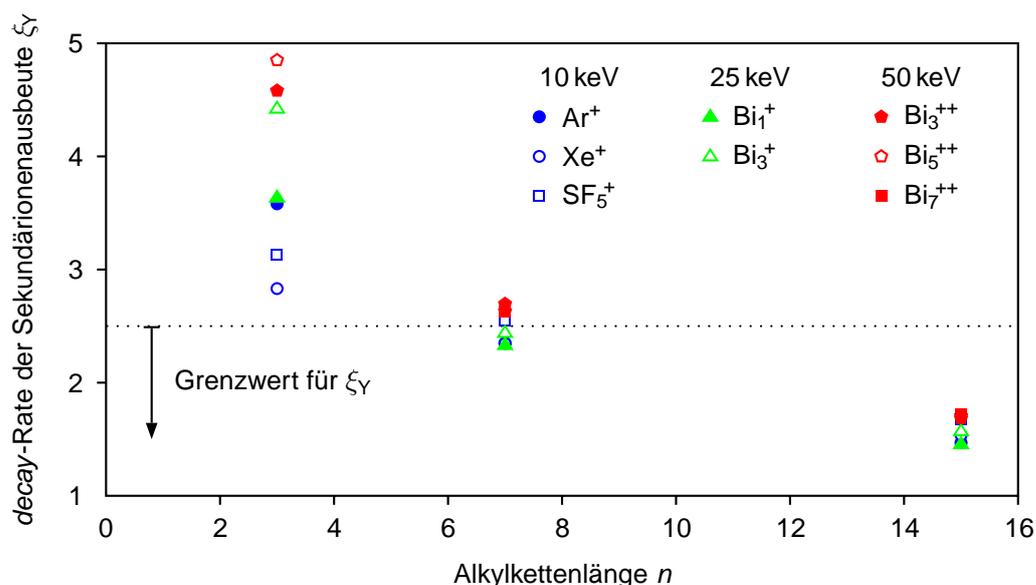


Abbildung 7.12: *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y für die Gold-Alkanthiol-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ in Abhängigkeit von der Primärionenspezies für Butanthiol ($n = 3$), Oktanthiol ($n = 7$) und Hexadecanthiol ($n = 15$);

ionen mit 25 keV kinetischer Energie durch grüne und die für Primärionen mit 50 keV kinetischer Energie mit roten Symbolen dargestellt. Für die Gold-Butanthiolat-*cluster* konnten nur Signale der $Au_{x+1}M_x^-$ mit $x < 4$ mit ausreichender Sekundärionenausbeute Y_{SI} bestimmt werden und so musste bei der Bestimmung der *decay*-Rate ξ_Y hier eine Fehlertoleranz von $\Delta\xi_Y \pm 0,3$ angenommen werden. Für Oktanthiol und Hexadecanthiol stehen größere *cluster* mit ausreichender Sekundärionenausbeute Y_{SI} zur Bestimmung von ξ_Y zur Verfügung und so kann hier für Oktanthiol eine Fehlertoleranz von $\Delta\xi_Y \pm 0,15$ und bei Hexadecanthiol eine Fehlertoleranz von $\Delta\xi_Y \pm 0,1$ angenommen werden. Die Fehlerbalken sind in der Abbildung 7.12

Tabelle 7.3: Größter Laufindex x zur Bestimmung der *decay*-Raten der Sekundärionenausbeuten ξ für Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ für verschiedene Primärionenspezies

Thiol	Primärionenspezies							
	Ar ⁺	Xe ⁺	SF ₅ ⁺	Bi ₁ ⁺	Bi ₃ ⁺	Bi ₃ ⁺⁺	Bi ₅ ⁺⁺	Bi ₇ ⁺⁺
BT	3	3	3	3	3	3	3	–
OT	4	5	5	4	4	4	4	4
HDT	6	7	6	6	6	6	5	4
MUA	3	3	3	3	3	3	3	–
TSA	5	5	5	5	5	4	4	–

der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die größten im Rahmen der jeweiligen Bestimmung von ξ_Y nutzbaren Laufindizes x sind für die verschiedenen untersuchten Thiole und verwendeten Primärionenspezies in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Bei der Betrachtung der ξ_Y für Butanthiol fällt auf, dass ein großer Wertebereich für ξ_Y von $\xi_Y = 2,8$ unter Verwendung von Xe^+ bis hin zu $\xi_Y = 4,9$ unter Verwendung von Bi_5^{++} für die verschiedenen Primärionen eingenommen wird. Tendenziell finden sich für die Primärionen mit steigender kinetischer Energie E_{kin} größere Werte für ξ_Y . Im Gegensatz zu diesem für die verschiedenen verwendeten Primärionen unterschiedlichen Verhalten in der *decay*-Rate ξ_Y für Butanthiol zeigt sich bei der Untersuchung von einer Oktanthiol-Schicht auf Gold mit den verschiedenen Primärionen ein anderes Bild. Die für alle Primärionen bestimmten ξ_Y sind im Rahmen der Fehlertoleranz gleich: $\overline{\xi_Y} = 2,50 (1 \pm 7,3\%)$. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei der Untersuchung von Hexadekanthiol-Schichten auf Gold: $\overline{\xi_Y} = 1,60 (1 \pm 8,3\%)$.

Mit wachsender Kettenlänge des Alkylrestes n zeigen die Art des Primärions und seine kinetische Energie E_{kin} immer geringeren Einfluss auf die *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y und damit auch auf die relativen Formationswahrscheinlichkeiten für große Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$. Ab einer Alkylkettenlänge von $n = 7$, bei der die VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Alkylketten ausreichen eine *self assembly* Monolage auf Goldoberflächen zu bilden, kann der Einfluss der untersuchten Parameter des Primärionenbeschusses auf die *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y vernachlässigt werden. Wie schon für den Beschuss mit Ar^+ -Primärionen kann nun die allgemein gültig Grenze von $\xi_Y > 2,5$ als von den Primärionenparametern weitgehend unabhängiger Richtwert für die prinzipielle Fähigkeit eines Thiols zur Bildung von *self assembly* Monolagen bestätigt werden. Hier ist aber einschränkend zu bemerken, dass die Werte für ξ_Y für die Butanthiol-Schichten unter dem Beschuss mit Xe^+ - oder auch SF_5^+ -Primärionen nur wenig über dem definierten Richtwert von $\xi_Y = 2,5$ liegen. Dieser Wert kann also nur als Richtwert und nicht als absoluter Grenzwert gewertet werden. Wenn

Tabelle 7.4: *decay*-Raten der Sekundärionenausbeuten ξ_Y für Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ für verschiedene Primärionenspezies

Thiol	Primärionenspezies								$\overline{\xi_Y} = \frac{1}{i} \sum_i \xi_Y$
	Ar ⁺	Xe ⁺	SF ₅ ⁺	Bi ₁ ⁺	Bi ₃ ⁺	Bi ₃ ⁺⁺	Bi ₅ ⁺⁺	Bi ₇ ⁺⁺	
BT	3,58	2,83	3,13	3,63	4,42	4,58	4,85	–	3,38±1,01
OT	2,35	2,35	2,55	2,33	2,43	2,70	2,63	2,63	2,50±0,18
HDT	1,47	1,53	1,67	1,46	1,57	1,69	1,71	1,72	1,60±0,13
MUA	3,49	3,16	4,10	3,16	4,14	3,86	4,77	–	3,81±0,81
TSA	1,78	1,95	1,97	1,94	1,94	1,89	2,03	–	1,93±0,12

zusätzlich zu den bestimmten Werten von $\xi_Y \leq 2,5$ eine deutliche Streuung der Werte von ξ_Y beim Beschuss mit verschiedenen Primärionen, wie sie bei den Butanthiolschichten auf Gold gefunden wurde, bestimmt werden kann, kann ausgeschlossen werden, dass das entsprechende Thiol *self assembly* Schichten bilden kann.

Durch die Untersuchung verschiedener Thioltypen unter dem Beschuss mit den verschiedenen Primärionenspezies kann der anhand der Alkanthiole demonstrierte starke Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf die Bildung großer Gold-Thiolat-*cluster* bestätigt werden. Mercapto-Undekansäure (MUA) ist unter den hier verwendeten Präparationsbedingungen trotz einer Alkylkettenlänge von $n = 10$ nicht in der Lage *self assembly* Monolagen auf Gold-Oberflächen zu bilden (Arnold *et al.* 2002). Die Werte für die *decay*-Raten der Sekundärionenausbeute ξ_Y für die entsprechenden Gold-Thiolat-*cluster* sind in Abhängigkeit von der verwendeten Primärionenspezies in der Tabelle 7.4 zusammengestellt und zeigen, wie auch schon für das Butanthiol, starke mittlere Abweichungen $\Delta\xi_Y = 0,8$. Für Thiosalicylsäure(TSA)-Schichten auf Gold konnten im Rahmen der Fehlertoleranzen ($\pm 0,1$) identische Werte für die *decay*-Raten ξ_Y gefunden werden. Thiosalicylsäure bildet, ähnlich wie Hexadekanthiol, hochgeordnete *self assembly* Schichten auf Goldsubstraten.

Durch diese Ergebnisse kann es als erwiesen angesehen werden, dass eine ausgeprägte attraktive intermolekulare Wechselwirkung, die auch für die Bildung der *self assembly* Monolagen bei Thiolen verantwortlich ist, die Bildung von großen, stabilen Gold-Thiolat-*cluster*-Sekundärionen unterstützt.

Die Betrachtung der *decay*-Raten ξ_Y für verschiedene Thiole in Abhängigkeit von den Beschussbedingungen unterstützt die Hypothese, dass die Bildung der Gold-Thiolat-*cluster*-Sekundärionen durch Zerfallsprozesse größerer zerstäubter *parent-cluster* dominiert ist, da der wachsende Wechselwirkungsgrad zwischen den Thiolen mit einer Vergrößerung der maximal nachweisbaren Gold-Thiolat-*cluster* $x + y = 2 \cdot x + 1$ einher geht und für Thiole, die *self assembly* Monolagen bilden können, von den Beschussbedingungen unabhängig wird. Die wachsende Kettenlänge bei den Alkanthiolaten bzw. genereller der wachsende Grad der intermolekularen Wechselwirkung führt durch die Erhöhung der Freiheitsgrade zu einer Stabilisierung der zerstäubten *cluster*. Nicht nur für die langkettigen Alkanthiole konnte ein von den Beschussbedingungen unabhängiger Wert für die *decay*-Rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y bestimmt werden, sondern auch für Thiosalicylsäure-Schichten auf Gold. Im Fall der Thiosalicylsäure wechselwirken die Phenylgruppen und die Carboxylsäuregruppen benachbarter Thiolate attraktiv miteinander. Für Mercapto-Undekansäure-Schichten auf Gold streuen die Werte für ξ_Y wie schon für die kurzkettingen Alkanthiole. Dieses Verhalten erfüllt die Erwartungen, dass für Thiole, die in der Regel nicht in der Lage sind hochgeordnete *self assembly* Monolagen bilden zu können, einerseits große *decay*-Raten ξ_Y vorliegen und diese andererseits deutlich von den Beschussbedingungen beeinflusst sind. Auf der einen Seite besteht

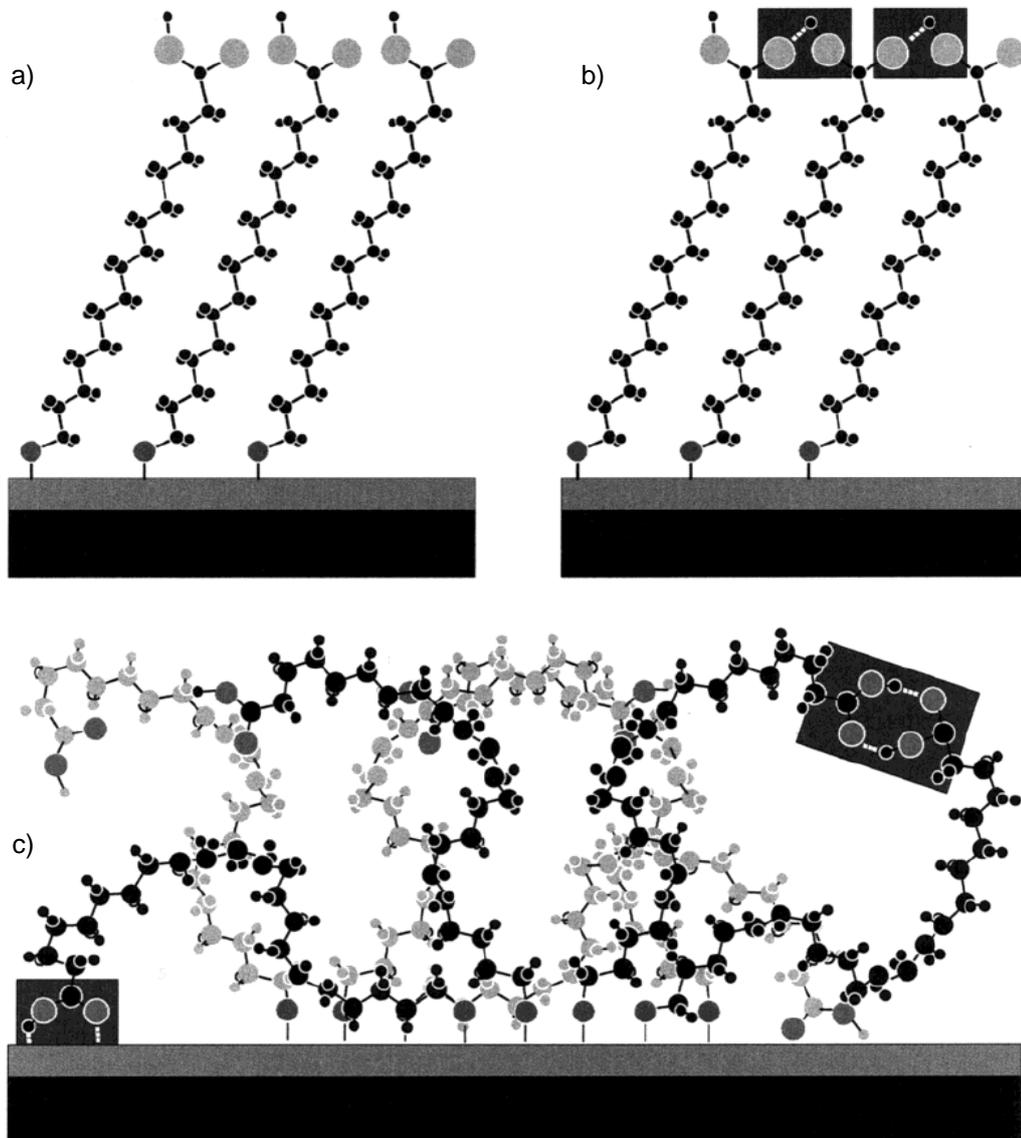


Abbildung 7.13: Mögliche Strukturen von Mercapto-Undekansäure auf Gold: a) Ungestörte *self-assembly*-Monolage ähnlich zu Alkanthiolen; b) lineare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Carboxyl-Gruppen (dunkel unterlegt); c) weitgehend ungeordnete Struktur mit *loop*-Bildung (dunkel unterlegt links) und Bildung von *head-to-head*-Dimeren (dunkel unterlegt rechts) (Abbildung aus Arnold *et al.* 2002).

eine mit der Alkylkettenlänge n steigende attraktive VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung, weiterhin die ebenfalls attraktive Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindung sowie die kovalente Bindung der Thiol-Gruppe mit der Goldoberfläche. Dem entgegen wirkt eine zusätzliche attraktive Wechselwirkung der Carboxyl-Gruppe mit der Goldoberfläche, die ins Besondere bei langkettigen Thiolen zur Bildung von *loops* und *head-to-head*-Dimeren führen kann (siehe Abbildung 7.13 c), dunkel unterlegte Felder) und so die Ausbildung einer hochgeordneten *self assembly* Monolage behindert. In der Abbildung 7.13 sind drei in der Literatur kontrovers diskutierte Strukturen der Mercapto-Undekansäure auf einer Gold-Oberfläche skizziert. Die Abbildung 7.13 a) zeigt das

Bild, das die Verhältnisse bei Alkanthiol-SA-Schichten wiedergibt. Nuzzo *et al.* (1990) gingen auf Grund von IR-Untersuchungen und entsprechenden Schichten von einer zu vernachlässigenden Zahl von Dimer-Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Formierung solcher *head-to-head*-Dimere ist sterisch stark gehindert. Anstelle dieser Dimer-Struktur gingen Nuzzo *et al.* (1990) von einer linearen Verknüpfung vieler Carboxyl-Gruppen über Wasserstoffbrückenbindung aus (Abbildung 7.13 b), dunkel unterlegte Felder). Diese Untersuchungen wurden durch Li *et al.* (1995) durch *grazing incidence X-ray diffraction*-Untersuchungen unterstützt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Nuzzo *et al.* (1990) und Li *et al.* (1995) konnten Dannenberg *et al.* (1997) und Himmel *et al.* (1997) mit Hilfe von *near-edge X-ray absorption fine structure*-Untersuchungen deutliche Hinweise auf eine stark gestörte Struktur der Thiolate auf der Gold-Oberfläche finden. Im Rahmen einer systematischen Studie konnten Arnold *et al.* (2002) eine Reihe von präparativen Parametern finden, die den Ordnungsgrad der Adsorbatschicht entscheidend beeinflussen. Die hier vorgestellten Ergebnisse für die Mercapto-Undekansäure stützen die Aussagen von Himmel *et al.* (1997) und Arnold *et al.* (2002). Ähnliche Überlegungen und Untersuchungen erklären auch das beobachtete Verhalten der kurzkettigen Mercapto-Alkansäuren.

Neben den für die verschiedenen Thioltypen vorgestellten Beobachtungen muss allgemein angemerkt werden, dass im Gegensatz zu den gängigen Vorstellungen bei kovalent gebundenen organischen Dünnschichten nicht generell von einer „sanften“ Desorption bei der Verwendung von polyatomaren Primärionen ausgegangen werden kann. Dagegen spricht, dass die Sekundärionenbildungseffizienz $E_{SI}(M^-)$ unter polyatomare Primärionenbeschuss sinkt, was nichts anderes heißt, als das die Erhöhung der Sekundärionenausbeute Y_{SI} auf Kosten einer überproportional zerstörten Fläche σ_D geht. Weiterhin sinkt die Sekundärionenausbeute Y_{SI} für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* unter dem Beschuss mit polyatomare Primärionen. Nach dem *decay*-Modell spricht dies für eine größere Menge an auf die Mutter-*cluster* übertragener innerer Energie E_{innere} . Und schließlich sind die *decay*-Raten für Butanthiol- und Mercapto-Undekanthiol-Schichten auf Gold für den Beschuss mit polyatomare Primärionen generell größer als die für monoatomarer Primärionen. Das bedeutet, dass größere Gold-Thiolat-*cluster* weniger gut gebildet werden, was wahrscheinlich auf ein hohes Maß an innerer Energie zurückzuführen ist, was wiederum eine geringe Stabilität und damit die geringer Anzahl nachgewiesener Sekundärionen dieser *cluster* zur Folge hat.

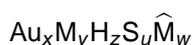
Teil V

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, ein tieferes Verständnis für den Einfluss verschiedener Matrixeffekte auf die Emission von molekularen Sekundärionen zu gewinnen. Matrixeffekte haben ihre Ursache in verschiedenen Arten von Wechselwirkungen, wie der Substrat-Molekül-Wechselwirkung, den intermolekularen Wechselwirkungen von organischen Substanzen und der Primärion-Oberflächen-Wechselwirkung. Um ein tieferes Verständnis für den Einfluss der verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen zu gewinnen wurde eine intensive Analyse der Flugzeitmassenspektren von Modellsubstanzen unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung und der massenabhängigen Detektorantwort vorgenommen, um eine Auswahl von quantifizierbaren, charakteristischen Signalen und Messgrößen zu identifizieren. Als Modellsystem für organische Dünnschichten wurden Alkanthiole auf Goldoberflächen untersucht, da die Wechselwirkungsmechanismen, die zur Adsorption der Thiole und der Bildung der *self assembly*-Schicht führen, sehr gut verstanden sind und der Grad der intermolekularen Wechselwirkung einfach beeinflusst werden kann. Die anhand dieser einfachen Modellsubstanzen gewonnenen Erkenntnisse wurden für andere Thiolklassen, wie Alkanthiole-derivate mit verschiedenen funktionellen Endgruppen und Phenyl-Thiole auf Goldoberflächen verifiziert und verallgemeinert.

Zur Abschätzung des Einflusses der Primärion-Oberflächen-Wechselwirkung wurden eine Reihe verschiedener Primärionenspezies eingesetzt, die sich durch Masse, kinetische Energie und Zusammensetzung (monoatomar oder polyatomar) unterscheiden.

Flugzeit-Massenspektren negativ geladener Sekundärionen von Thiol *self assembly* Monolagen auf Gold werden neben dem Thiolat-Signal in erster Linie durch die Sekundärionen der Gold-Thiolat-*cluster* und Gold-Schwefel-*cluster* dominiert. Die vollständige Beschreibung aller im Flugzeitmassenspektrum identifizierbarer *cluster*-Sekundärionen gelang durch die verallgemeinerte chemische Summenformel:



mit dem Zentralkörperbestandteil Gold (Au), dem Thiolat (M), Wasserstoff (H), Schwefel (S) und einem möglicherweise geladenen Fragmentliganden ($\widehat{\text{M}}$). Auf der Basis einfacher chemischer Bindungsregeln für die einzelnen Bausteine der *cluster*-Sekundärionen konnte ein umfassendes Modell für die räumliche Struktur entworfen werden und daraus resultierend auch die in den Massenspektren beobachteten Restriktionen der Laufindizes x , y , z , u und w der Summenformel erklärt werden. Weiterhin konnten auf der Basis des Strukturmodells und einer Reihe von Plausibilitätsüberlegungen die Intensitätsverläufe und damit der Verlauf der Sekundärionenausbeuten Y_{S_i} der identifizierten Gold-Thiolat-*cluster* in Abhängigkeit von der Zusammensetzung motiviert und die Position der Ladung im *cluster*-Sekundärion lokalisiert werden. Mit Hilfe der Summenformel und des Strukturmodells ist somit prinzipiell eine weitreichende Vorhersage über die charakteristischen Abfolgen von Massenlinien und damit der generellen Struktur der Flugzeitmassenspektren von *self assembly* Monolagen beliebiger Thiole auf Gold möglich.

Im Rahmen der vorgestellten Ergebnisse wurden verschiedene Matrixeffekte untersucht. Hierzu wurde systematisch der Einfluss der Substrat-Thiolat-, der Thiolat-Thiolat- und der Primärion-Substrat-Wechselwirkung auf die Bildung charakteristischer Sekundärionen quantifiziert. Für die entsprechenden Betrachtungen wurden auf Grund der vorgestellten Ergebnisse und Überlegungen neben dem Thiolat-Sekundärion M^- die Gold-Thiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ herangezogen. Die zu diesem Zweck systematisch untersuchten Alkanthiole wurden als Modellsystem gewählt, da für diese Klasse von auf Goldoberflächen chemisorbierenden Molekülen der intermolekulare Wechselwirkungsgrad mit der Alkylkettenlänge n definiert verändert werden kann. Als mögliche Indikatoren konnten neben der Sekundärionenausbeute Y_{SI} der Thiolationen M^- und der Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ die aus dem exponentiell mit dem Laufindex x sinkenden Verlauf der Sekundärionenausbeute $Y(Au_{x+1}M_x^-)$ bestimmte *decay*-Rate ξ_Y identifiziert werden, wobei hier kleine Werte mit größeren nachweisbaren *cluster*-Sekundärionen korreliert sind.

Es konnte gezeigt werden, dass nicht alle Signale in einem Flugzeitmassenspektrum von Thiol *self assembly* Monolagen auf Gold in gleichem Maße von den verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen, die oft undifferenziert als Matrixeffekt zusammengefasst werden, beeinflusst werden. Der chemische Einfluss des Gold-Substrates auf die Emission von Thiolationen und auch Gold-Thiolat-*clustern* konnte als vernachlässigbar eingeschätzt werden. Der Grad der intermolekularen Wechselwirkung andererseits hat einen deutlichen Einfluss auf die Emission von Sekundärionen von den entsprechenden Thiolat-Schichten, was einen entsprechenden Verlauf der Sekundärionenausbeute Y_{SI} sowohl für das Thiolation M^- als auch für die Gold-Alkanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ als Funktion der Alkylkettenlänge n zur Folge hat.

Mit der *decay*-rate der Sekundärionenausbeute ξ_Y konnte ein Parameter zur Beschreibung der relativen Bildungswahrscheinlichkeit von Gold-Alkanthiolat-*clustern* in Abhängigkeit vom Laufindex x und damit der Anzahl der Konstituenten gefunden werden.

Mit $\xi_Y = 2,5$ existiert ein von der Thiolart unabhängiger Grenzwert. Das bedeutet bei Werten von $\xi_Y < 2,5$ muss angenommen werden, dass der intermolekulare Wechselwirkungsgrad zwischen den Thiolen groß genug ist, *self assembly* Monolagen ausbilden zu können. Zudem wird für entsprechend stark wechselwirkende Thiole der experimentell bestimmte Wert für ξ_Y unabhängig von den Beschussbedingungen. Im Gegensatz dazu findet man für Thiole, die keine *self assembly* Monolagen bilden können, deutlich unterschiedliche Werte für ξ_Y beim Beschuss mit verschiedenen Primärionen. Diese Beobachtungen sprechen für die Interpretation der *decay*-Rate ξ_Y als ein Maß für den intermolekularen Wechselwirkungsgrad.

Um sicher beurteilen zu können, dass das untersuchte Thiol nicht in der Lage ist, *self assembly* Monolagen auszubilden, müssen beide Kriterien erfüllt sein, d.h. $\xi_Y > 2,5$ und deutlich unterschiedliche Werte für ξ_Y in Abhängigkeit von den Beschussbedingungen. Es konnte also gezeigt werden, dass im Falle der stark wechselwirkenden und kovalent an

die Oberfläche gebundenen Thiolate nicht die Verhältnisse auf der Oberfläche, sondern die Eigenschaften der zerstäubten Teilchen und damit ihr Wechselwirkungspotential die Gestalt des Flugzeitmassenspektrums dominieren.

Neben dem Verständnis für die Struktur der evaluierbaren Flugzeitmassenspektren konnten auf der Basis der gewonnenen Daten eine Reihe von Indizien gesammelt werden, die eine Beurteilung möglicher Formierungsmechanismen für die beobachteten Gold-Thiolat-*cluster*-Sekundärionen möglich machen. So konnte das *precursor*-Modell oder auch eine *as-such*-Desorption als dominanter Bildungsmechanismus ausgeschlossen werden. Nicht nur die Diskrepanz in der Stöchiometrie $x:y$ zwischen den Gold-Thiolat-*clustern* $Au_xM_y^-$ und der *self assembly* Schicht auf der Goldoberfläche spricht gegen die Existenz präformierter *cluster*-Sekundärionen. Trotz eines Verhältnisses von 3:1 auf der Goldoberfläche lassen sich Gold-Thiolat-*cluster* mit deutlich abweichender Stöchiometrie, wie z.B. $Au_3M_4^-$, nachweisen.

Die beobachtete schwache Abhängigkeit der *decay*-Rate ξ_Y von der Oberflächenbedeckung ist ein noch stärkeres Indiz gegen die Anwendbarkeit des *precursor*-Modells als primäres Zerstäubungsmodell für Gold-Thiolat-*cluster*. Hier würde man bei einer geringen Oberflächenbedeckung durch das Thiol deutlich größere Werte für ξ_Y erwarten, da die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer auf der Oberfläche bereits präformierten *cluster*-Struktur mit einer entsprechend großen Anzahl von Thiolat-Liganden bei geringen Oberflächenbedeckungen extrem gering ist, da Thiole statistisch chemisorbieren.

Das Rekombinationsmodell, bei dem *cluster* durch die Rekombination von kleineren zerstäubten Bestandteilen gebildet werden, erscheint nicht plausibel, da die Sekundärionenausbeuten Y_{S1} der Gold-Hexadecanthiolat-*cluster* des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ für verschiedene x in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung parallel zueinander verlaufen. Auch hier sollte die Wahrscheinlichkeit der Rekombination von großen Gold-Thiolat-*clustern* bei geringen Oberflächenbedeckungen geringer sein, als die für kleine *cluster*. Dies würde zu einem mit der *cluster*-Größe später liegenden Sättigungszeitpunkt t_{Sat} für den Verlauf der entsprechenden Sekundärionenausbeute Y_{S1} führen. Entsprechend gilt die Argumentation für den Verlauf der *decay*-Rate ξ_Y bei verschiedenen Bedeckungen.

Das *decay*-Modell beschreibt somit den wahrscheinlichsten Mechanismus für die Bildung von Gold-Thiolat-*clustern*, wobei für Thiole mit einer starken intermolekularen Wechselwirkung auf Grund kleiner *decay*-Raten ξ_Y tendenziell größere *cluster*-Sekundärionen gefunden werden. Entsprechend stark wechselwirkende Thiolate fördern also die Bildung stabiler Gold-Thiolat-*cluster*. Diese Deutung wird auch durch die Untersuchungen der Sekundärionenausbeuten der Gold-Thiolat-*cluster* $Au_{x+1}M_x^-$ und der *decay*-Raten ξ_Y in Abhängigkeit von den Beschussbedingungen unterstützt. Die Vorstellung eines „weichen“ Übertrags von Energie auf das chemisorbierte Thiolat bei der Verwendung von polyatomaren Primärionen wird durch die Betrachtungen der Sekundärionenbildungseffizienz $E_{S1}(M^-)$ nicht unterstützt. Doch trotz der größeren Menge an übertragener Energie auf die zerstäubten Teilchen ist

die relative Bildungswahrscheinlichkeit, die mit der *decay*-Rate ξ_Y korreliert ist, für die stark wechselwirkenden Thiolate von den Beschussbedingungen unabhängig. Die Signalverhältnisse der Gold-Thiolat-*cluster*-Sekundärionen spiegeln also weitgehend unabhängig von der Art des Primärionenbeschusses die stabilsten Endprodukte von Zerfallsketten angeregter *parent*-Ionen wider. Das spricht ebenfalls für eine stabilisierende Wirkung der Thiolate auf den im Flugzeitmassenspektrum nachgewiesenen Gold-Thiolat-*cluster*.

Das Strukturmodell trifft nicht nur Aussagen über die Form und Zusammensetzung negativ geladener sondern auch neutraler Gold-Thiolat-*cluster*. Zur weiteren Verifizierung des Strukturmodells sind weiter gehende Untersuchungen der neutralen Gold-Thiolat-*cluster* durch eine massenspektrometrische Methode zur Analyse zerstäubter Neutralteilchen sinnvoll. Neben der Elektronenstoß-Nachionisierung dieser im Rahmen des Zerstäubungsprozesses potentiell gebildeten neutralen Gold-Thiolat-*cluster* erscheint der Einsatz von Lasern zur Nachionisierung viel versprechend (Laser-SNMS).

Für die Verifizierung der Beobachtungen zum Einfluss der Substrat-Thiolat-Wechselwirkung wäre die *in situ* Beobachtung des Adsorptionsprozesses der Thiole auf der Goldoberfläche mit massenspektrometrischen Methoden von höchstem Interesse. Zu diesem Zweck ist es sinnvoll, Messung an Goldproben vorzunehmen, auf die während der gesamten Messzeit eine definierte Thiolmenge aus der Gasphase adsorbieren kann. Durch die Präparation im Vakuum ist gewährleistet, dass hochreine, definierte und kontaminationsfreie Goldoberflächen präpariert werden können. Bei zeitgleicher Analyse wird zusätzlich eine Verfälschung der ermittelten Reaktionskonstanten durch eine bei einer Bedeckung im Submonolagenbereich verstärkt einsetzenden Oxidation oder spätere Verschmutzung der Probe unterbunden.

Weiterhin kann der Einfluss des Substrates auf die Emission sowohl der Thiolationen M^- als auch der *cluster*-Sekundärionen $Au_xM_y^-$ der entsprechenden Thiole durch die Variation des Substrates besser verstanden werden. Viel versprechend ist die Anbindung von Thiolen auf Silber- oder Kupferoberflächen. Durch verschiedene Substrate kann der Grad der Polarisierung der kovalenten Substrat-Thiolat-Bindung und damit der Einfluss der Substrat-Thiolat-Wechselwirkung beeinflusst werden. Zudem wird durch die Veränderung der Masse der Substratome die Größe des Impulsübertrags auf das adsorbierte Thiolat verändert. Hier kann also die Frage, ob der Energie- und Impulsübertrag vom Primärion auf das Substrat oder vom Substrat auf das im Massenspektrum nachgewiesene Sekundärion der den Emissionsprozess bestimmende Schritt ist, zum Teil beantwortet werden.

Auch die Erklärungsansätze zum Einfluss der Thiolat-Thiolat-Wechselwirkung können durch weitere Untersuchungen untermauert werden. Zu diesem Zweck sind die hier vorgestellten Messungen durch Alkanthiole mit größeren Alkylkettenlängen n zu ergänzen. Neben diesen an die bereits an einer Reihe von Alkanthiolen durchgeführten Untersuchungen anknüpfenden Ansätzen kann durch die Variation der funktionellen Endgruppe oder auch des organischen Restes ein neues Feld von Wechselwirkungsmechanismen systematisch erschlossen werden.

Neben den homogenen Monolagen versprechen binäre oder ternäre Thiol-Mischsysteme fruchtbare Forschungsobjekte zu sein.

Auch wenn eine Reihe von Indizien aufgezeigt werden konnten, die einen Zerfall größerer, durch den Zerstäubungsprozess angeregter *parent-cluster* (*decay*-Modell) als den wahrscheinlichsten Prozess zur Bildung von geladenen Gold-Thiolat-*clustern* erscheinen lassen, steht der direkte Beweis noch aus. Weitere Untersuchungen, wie der direkte Nachweis der neutralen *cluster*-Fragmente und damit die Entschlüsselung der Zerfalls-Ketten oder auch MD-Simulationen des Zerstäubungsprozesses, zur Untermauerung der bisher vorgetragenen Erkenntnisse sind angebracht.

Trotz der Einschränkungen ist es im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit neben der umfassenden Erklärung der *peak-pattern* in den entsprechen Flugzeitmassenspektren gelungen, eine Reihe von Wechselwirkungsprozessen zu identifizieren, differenziert zu untersuchen und ihren Einfluss auf die Struktur und Gestalt der Flugzeitmassenspektren, teilweise quantitativ, zu erfassen.

Literaturverzeichnis

Adriaens et al. 2001

ADRIAENS, A.; VAN HAM, R.; VAN VAECK, L.: Fundamental Aspects of Inorganic SIMS. In: VICKERMAN, J. C. (Hrsg.); BRIGGS, D. (Hrsg.): *ToF-SIMS : Surface Analysis by Mass Spectrometry*. IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2001, S. 195–222

Adriaensen et al. 2004

ADRIAENSEN, L.; VANGAEVER, F.; GIJBELS, R.: Metal-Assisted Secondary Ion Mass Spectrometry: Influence of Ag and Au Deposition on Molecular Ion Yields. In: *Anal. Chem.* 76 (2004), Nr. 22, S. 6777–6785

Adriaensen et al. 2005

ADRIAENSEN, L.; VANGAEVER, F.; LENAERTS, J.; GIJBELS, R.: Matrix-enhanced secondary ion mass spectrometry: the influence of MALDI matrices on molecular ion yields of thin organic films. In: *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 19 (2005), Nr. 8, S. 1017–1024

Alikhanov 1957

ALIKHANOV, S. G.: A New Impulse Technique for Ion Mass Measurements. In: *Soviet Phys. JETP* 4 (1957), Nr. 3, S. 452–453

Andersen und Hinthorne 1972

ANDERSEN, C. A.; HINTHORNE, J. R.: Ion Microprobe Mass Analyzer. In: *Science* 175 (1972), Nr. 24, S. 853–860

Andersen und Hinthorne 1973

ANDERSEN, C. A.; HINTHORNE, J. R.: Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra. In: *Anal. Chem.* 45 (1973), Nr. 8, S. 1421–1438

Arlinghaus 2002

ARLINGHAUS, H. F.: Laser-SNMS. In: BUBERT, H. (Hrsg.); JENETT, H. (Hrsg.): *Surface and Thin Film Analysis*. Wiley-VCH, 2002, S. 132–141

Arlinghaus et al. 2004

ARLINGHAUS, H. F.; SCHRÖDER, M.; FELDNER, J. C.; BRANDT, O.; HOHEISEL, J. D.; LIPINSKY, D.: Development of PNA microarrays for gene diagnostics with TOF-SIMS. In: *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004), S. 392–396

Arnold et al. 2002

ARNOLD, R.; AZZAM, W.; TERFORT, A.; WÖLL, C.: Preparation, Modification, and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 3980–3992

Bain et al. 1989

BAIN, C. D.; EVALL, J.; WHITESIDES, G. M.: Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold : Variation in the head group, tail group, and solvent. In: *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), Nr. 18, S. 7155–7164

Becker 1991

BECKER, C. H.: Laser resonant and nonresonant photoionization of sputtered neutrals. In: CZANDERNA, A. W. (Hrsg.); HERCULES, D. M. (Hrsg.): *Ion Spectroscopies for Surface Analysis*. New York : Plenum Press, 1991, S. 273–310

Becker und Gillen 1984

BECKER, C. H.; GILLEN, K. T.: Surface analysis by nonresonant multiphoton ionization of desorbed or sputtered species. In: *Anal. Chem.* 56 (1984), Nr. 9, S. 1671–1674

Beckey 1977

BECKEY, H. D. (Hrsg.): *Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry*. Oxford : Pergamon Press, 1977

Benninghoven 1969

BENNINGHOVEN, A.: Zum Mechanismus der Ionenbildung und Ionenemission bei der Festkörperzerstäubung. In: *Z. Phys.* 220 (1969), S. 159–180

Benninghoven 1970

BENNINGHOVEN, A.: Observing surface oxidation of molybdenum with the statical method of secondary ion mass spectroscopy. In: *Chem. Phys. Lett.* 6 (1970), Nr. 6, S. 626–628

Benninghoven 1971

BENNINGHOVEN, A.: Beobachtung von Oberflächenreaktionen mit der statischen Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie : I. Die Methode. In: *Surf. Sci.* 28 (1971), Nr. 2, S. 541–562

Benninghoven 1979

BENNINGHOVEN, A.: Molecular secondary ion emission. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); EVANS JR., C. A. (Hrsg.); POWELL, R. A. (Hrsg.); SHIMIZU, R. (Hrsg.); STORMS, H. A. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS II) : Proceedings of the Second International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS II), Stanford, California, USA, 1979*. Berlin : Springer Verlag, 1979 (Springer Series in Chemical Physics 9). – ISBN 3-540-09843-7, S. 116

Benninghoven 1983

BENNINGHOVEN, A.: Some aspects of secondary ion mass spectrometry of organic compounds. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53 (1983), S. 85-99

Benninghoven 1985

BENNINGHOVEN, A.: Static SIMS applications : From silicon single crystal oxidation to DNA sequencing. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 3 (1985), Nr. 3, S. 451-460

Benninghoven und Müller 1972

BENNINGHOVEN, A.; MÜLLER, A.: Secondary ion yields near 1 for some chemical compounds. In: *Phys. Lett. A* 40 (1972), Nr. 2, S. 169-170

Benninghoven et al. 1987

BENNINGHOVEN, A.; RÜDENAUER, F. G.; WERNER, H. W.: *Chemical Analysis*. Bd. 86: *Secondary Ion Mass Spectrometry : Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends*. New York : John Wiley & Sons, 1987

Brenton et al. 1979

BRENTON, A. G.; MORGAN, R. P.; BEYNON, J. H.: Unimolecular Ion Decomposition. In: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 30 (1979), S. 51-78

Briggs und Seah 1992

BRIGGS, D.; SEAH, M. P.: *Practical Surface Analysis, Vol. 2 : Ion and Neutral Spectroscopy*. Chichester : John Wiley & Sons, 1992

Brox et al. 2000

BROX, O.; HELLWEG, S.; BENNINGHOVEN, A.: Dynamic SIMS of polymer films? In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); BERTRAND, P. (Hrsg.); MIGEON, H. N. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII) : Proceedings of the Twelfth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII), Brussels, Belgium, 1999*. Amsterdam : Elsevier, 2000. – ISBN 0-444-50323-4, S. 777-780

Brunnée 1987

BRUNNÉE, C.: The ideal mass analyzer : Fact or fiction. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 76 (1987), S. 125-237

Bucher et al. 1994

BUCHER, J. P.; SANTESSON, L.; KERN, K.: Selective imaging of self-assembled monolayers by tunneling microscopy. In: *Appl. Phys. A* 59 (1994), Nr. 2, S. 135–138

Camillone et al. 1993

CAMILLONE, N.; CHIDSEY, C. E. D.; LIU, G. Y.; SCOLES, G.: Substrate dependence of the surface structure and chain packing of docosyl mercaptan self-assembled on the {111}, {110}, and {100} faces of single crystal gold. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 4234–4245

Choi et al. 2000

CHOI, B. K.; GUSEV, A. I.; HOUALLA, M.; HERCULES, D. M.: Investigation of static SIMS signal enhancement by halide acid substrate treatment. In: *Surf. Interface Anal.* 29 (2000), S. 284–291

Clampitt und Jefferies 1978

CLAMPITT, R.; JEFFERIES, D. K.: Miniature ion sources for analytical instruments. In: *Nucl. Instr. and Meth.* 149 (1978), S. 739–742

Coburn und Kay 1971

COBURN, J. W.; KAY, E.: A new technique for the elemental analysis of thin surface layers of solids. In: *Appl. Phys. Lett.* 19 (1971), Nr. 9, S. 350–352

Cooks und Busch 1983

COOKS, R. G.; BUSCH, K. L.: Matrix effects, internal energies and MS/MS spectra of molecular ions sputtered from surfaces. In: *Int. J. Mass Spectrom.* 53 (1983), S. 111–124

Crone 1999

CRONE, C.: *Untersuchungen zur Matrix-unterstützten Sekundärionen-Massenspektrometrie (ME-SIMS)*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 1999

Dannenberg et al. 1997

DANNENBERG, O.; WEISS, K.; HIMMEL, H.-J.; JÄGER, B.; BUCK, M.; WÖLL, Ch.: An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates. In: *Thin Solid Films* 307 (1997), S. 183–191

Delamarche et al. 1994

DELAMARCHE, E.; MICHEL, B.; GERBER, C.; ANSELMETTI, D.; GÜNTHERODT, H. J.; WOLF, H.; RINGSDORF, H.: Real-space observation of nanoscale molecular domains in self-assembled monolayers. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 9, S. 2869–2871

Delcorte und Bertrand 2004

DELCORTE, A.; BERTRAND, P.: Interest of silver and gold metallization for molecular SIMS and SIMS imaging. In: *Appl. Surf. Sci.* 213-232 (2004), S. 250–255

Delcorte und Bertrand 2005

DELCORTE, A.; BERTRAND, P.: Metal Salts for Molecular Ion Yield Enhancement in Organic Secondary Ion Mass Spectrometry: A Critical Assessment. In: *Anal. Chem.* 77 (2005), S. 2107–2115

Delcorte et al. 2003

DELCORTE, A.; BOUR, J.; AUBRIET, F.; MULLER, J.-F.; BERTRAND, P.: Sample Metallization for Performance Improvement in Desorption/Ionization of Kilodalton Molecules: Quantitative Evaluation, Imaging Secondary Ion MS, and Laser Ablation. In: *Anal. Chem.* 75 (2003), Nr. 24, S. 6875–6885

Delcorte und Garrison 2003

DELCORTE, A.; GARRISON, B. J.: Particle-Induced Desorption of Kilodalton Molecules Embedded in a Matrix: A Molecular Dynamics Study. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 2297–2310

Delcorte et al. 2002

DELCORTE, A.; MÉDARD, N.; BERTRAND, P.: Organic Secondary Ion Mass Spectrometry: Sensitivity Enhancement by Gold Deposition. In: *Anal. Chem.* 74 (2002), Nr. 19, S. 4955–4968

Deline et al. 1978

DELINE, V. R.; KATZ, W.; EVANS, C. A.; WILLIAMS, JR., P.: Mechanism of SIMS matrix effect. In: *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978), Nr. 9, S. 832–835

Dubois und Nuzzo 1992

DUBOIS, L. H.; NUZZO, R. G.: Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces. In: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992), S. 437–463

Falcone und Sigmund 1981

FALCONE, G.; SIGMUND, P.: Depth of origin of sputtered atoms. In: *Appl. Phys.* 25 (1981), Nr. 3, S. 307–310

Feld 1991

FELD, H.: *Sekundärionenemission makromolekularer Festkörper unter keV- und MeV-Ionenbeschuss*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Dissertation, 1991

Feldner et al. 2003

FELDNER, J. C.; OSTROP, M.; FRIEDRICHS, O.; SOHN, S.; LIPINSKY, D.; GUNST, U.; ARLINGHAUS, H. F.: TOF-SIMS investigation of the immobilization process of peptide nucleic acids. In: *Appl. Surf. Sci.* 203-204 (2003), S. 722–725

Fenter et al. 1997

FENTER, P.; EBERHARDT, A.; LIANG, K. S.; EISENBERGER, P.: Epitaxy and chainlength dependent strain in self-assembled monolayers. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), Nr. 4, S. 1600–1608

Fenter et al. 1993

FENTER, P.; EISENBERGER, P.; LIANG, K. S.: Chain-length dependence of the structures and phases of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ self-assembled on Au{111}. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), Nr. 16, S. 2447–2450

Fuxen et al. 2001

FUXEN, C.; AZZAM, W.; ARNOLD, R.; WITTE, G.; TERFORT, A.; WÖLL, C.: Structural characterization of organothiolate adlayers on gold : The case of rigid, aromatic backbones. In: *Langmuir* 17 (2001), Nr. 12, S. 3689–3695

Garrison 1980

GARRISON, B. J.: Mechanism of ejection of organic molecules from surfaces by keV ion bombardment. In: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), Nr. 21, S. 6553–6555

Garrison 1982

GARRISON, B. J.: Organic molecule ejection from surfaces due to heavy particle bombardment. In: *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982), Nr. 23, S. 6211–6217

Garrison 1983

GARRISON, B. J.: Molecular desorption induced by heavy particle bombardment of solids. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53 (1983), S. 243–254

Gatin und Anderson 1993

GATIN, M.; ANDERSON, M. R.: Application of polarization modulation Fourier transform infrared spectroscopy for the in situ study of spontaneously adsorbed monolayers. In: *Vibrational Spectroscopy* 5 (1993), S. 255–261

Gillen und Hues 1993

GILLEN, G.; HUES, S. M.: Doped Gelatine Films as a Model Matrix for Molecular Secondary Ion Mass Spectrometry Studies of Biological Soft Tissue. In: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 4 (1993), Nr. 5, S. 419–423

Gillen und Roberson 1998

GILLEN, G.; ROBERSON, S.: Preliminary evaluation of an SF_5^+ polyatomic primary ion beam for analysis of organic thin films by secondary ion mass spectrometry. In: *Rap. Comm. in Mass Spectrom.* 12 (1998), S. 1303–1312

Gilmore und Seah 2000

GILMORE, I. S.; SEAH, M. P.: Ion detection efficiency in SIMS : dependencies on energy, mass and composition for microchannel plates used in mass spectrometry. In: *Int. J. Mass. Spectrom.* 202 (2000), S. 217–229

Grehl 1998

GREHL, T.: *Molekularer und niederenergetischer Beschuss in der Flugzeit-Sekundärionen-massenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 1998

Grunze 1993

GRUNZE, M.: Preparation and characterization of self-assembled organic films on solid substrates. In: *Physica Scripta T49* (1993), S. 711–717

Gusev et al. 1998

GUSEV, A. I.; CHOI, B. K.; HERCULES, D. M.: Improvement of Signal Intensities in Static Secondary-Ion Mass Spectrometry Using Halide Additives and Substrate Modification. In: *J. Mass Spectrom.* 33 (1998), S. 480–485

Hagenhoff 1997

HAGENHOFF, B.: Quantification in molecular SIMS. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); HAGENHOFF, B. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X) : Proceedings of the Tenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X), Münster, Germany, 1995*. Chichester : John Wiley & Sons, 1997. – ISBN 0–471–95897–2, S. 81–88

Hagenhoff et al. 1990

HAGENHOFF, B.; KOCK, R.; NIEHUIS, E.; BENNINGHOVEN, A.; WÜNSCHE, C.; MUSCHE, H.: SIMS and FAB of biomolecules and pharmaceuticals, a comparison. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); EVANS, C. A. (Hrsg.); MCKEEGAN, K. D. (Hrsg.); STORMS, H. A. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS VII) : Proceedings of the Seventh International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS VII), Monterey, California, USA, 1989*. Chichester : John Wiley & Sons, 1990. – ISBN 0–471–92738–4, S. 371–374

Hagenhoff et al. 1989

HAGENHOFF, B.; VAN LEYEN, D.; NIEHUIS, E.; BENNINGHOVEN, A.: Time-of-Flight Secondary Ion Mass-Spectrometry of Insulators with Pulsed Charge Compensation by Low-Energy Electrons. In: *J. Vac. Sci. Technol. A 7* (1989), S. 3056–3064

Hanton et al. 1999

HANTON, S. D.; CLARK, P. A. C.; OWENS, K.: Investigations of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Sample Preparation by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. 10 (1999), Nr. 2, S. 104–111

Henriksson et al. 2005

HENRIKSSON, K. O. E.; NORDLUND, K.; KEINONEN, J.: Fragmentation of clusters sputtered from silver and gold : Molecular dynamics simulations. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Nr. 014117

Himmel et al. 1997

HIMMEL, H.-J.; WEISS, K.; JÄGER, B.; DANNENBERGER, O.; GRUNZE, M.; WÖLL, Ch.: Ultrahigh Vacuum Study on the Reactivity of Organic Surfaces Terminated by OH and COOH Groups prepared by Self-Assembly of Functionalized Alkanethiols on Au Substrates. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 4943–4947

Honig 1958

HONIG, R.: Sputtering of surfaces by positive ion beams of low energy. In: *J. Appl. Phys.* 29 (1958), Nr. 3, S. 549–555

Hutt und Leggett 1996

HUTT, D. A.; LEGGETT, G. J.: Influence of adsorbate ordering on rates of UV photooxidation of self-assembled monolayers. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), Nr. 16, S. 6657–6662

ION-TOF GmbH 1999

ION-TOF GMBH: *TOF-SIMS IV - User's Guide*, 1999

Jiang und Alkemade 1998

JIANG, Z. X.; ALKEMADE, P.F. A.: Erosion Rate Change and Surface Roughening in Si During Oblique O₂⁺ Bombardment with Oxygen Flooding. In: GILLEN, G. (Hrsg.); LAREAU, R. (Hrsg.); BENNETT, J. (Hrsg.); STEVIE, F. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XI) : Proceedings of the Eleventh International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Orlando, USA, 1997*. Chichester : John Wiley & Sons, 1998. – ISBN 0–471–97826–4, S. 431–434

Jonkman et al. 1978

JONKMAN, H. T.; MICHL, J.; KING, R. N.; ANDRADE, J. D.: Low-Temperature Positive Secondary Ion Mass Spectrometry of Neat and Argon-Diluted Organic Solids. In: *Anal. Chem.* 50 (1978), Nr. 14, S. 2078–2082

Keller und Hug 2000

KELLER, B. A.; HUG, P.: A New Type of Support Based on Ion-Containing Polymers for Selective Generation of Cationized Species in TOF-SIMS Spectra. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); BERTRAND, P. (Hrsg.); MIGEON, H. N. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII) : Proceedings of the Twelfth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII), Brussels, Belgium, 1999*. Amsterdam : Elsevier, 2000. – ISBN 0-444-50323-4, S. 749–752

Kortenbruck 1996

KORTENBRUCK, G.: *Charakterisierung der Sekundärteilchenemission von organischen Adsorbatschichten mit SIMS und Laser-SNMS*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 1996

Krantzmann et al. 2001

KRANTZMANN, K. D.; POSTAWA, Z.; GARRISON, B. J.; WINOGRAD, N.; STUART, S. J.; HARRISON, J. A.: Understanding collision cascades in molecular solids. In: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 180 (2001), S. 159–163

Krohn 1975

KROHN, V. E.: Ion source of high brightness using liquid metal. In: *Appl. Phys. Lett.* 27 (1975), Nr. 9, S. 479–481

Krohn Jr. 1962

KROHN JR., V. R.: Emission of negative ions from metal surfaces bombarded by positive caesium ions. In: *J. Appl. Phys.* 33 (1962), S. 3523–3525

Lavrich et al. 1998

LAVRICH, D. J.; WETTERER, S. M.; BERNASEK, S. L.; SCOLES, G.: Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au{111}. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), Nr. 18, S. 3456–3465

Lee et al. 1998

LEE, M.-T.; HSUEH, C.-C.; FREUND, M. S.; FERGUSON, G. S.: Air oxidation of self-assembled monolayers on polycrystalline gold : The role of the gold substrate. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 22, S. 6419–6423

Lenaerts et al. 2000

LENAERTS, J.; VERLINDEN, G.; VAN VAECK, L.; GIJBELS, R.; GEUENS, I.: TOF-SIMS Analysis of Carbocyanine Dyes Adsorbed on Silver Substrates. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); BERTRAND, P. (Hrsg.); MIGEON, H. N. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII) : Proceedings of the Twelfth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XII), Brussels, Belgium, 1999*. Amsterdam : Elsevier, 2000. – ISBN 0-444-50323-4, S. 115–118

van Leyen et al. 1989

VAN LEYEN, D.; HAGENHOFF, B.; NIEHUIS, E.; BENNINGHOVEN, A.; BLETSOS, I. V.; HERCULES, D. M.: Time-of-flight secondary ion mass spectrometry of polymer materials. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989), Nr. 3, S. 1790–1794

Li et al. 1995

LI, J.; LIANG, K. S.; SCOLES, G.; ULMAN, A.: Counterion Overlayers at the Interface between an Electrolyte and an ω -Functionalized Monolayer Self-Assembled on Gold. An X-ray Reflectivity Study. In: *Langmuir* 11 (1995), S. 4419–4427

Li et al. 1992

LI, Y.; HUANG, J.; MCIVER, R. T.; HEMMINGER, J. C.: Characterization of thiol self-assembled films by laser desorption Fourier transform mass spectrometry. In: *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), Nr. 7, S. 2428–2432

Liedberg und Cooper 1998

LIEDBERG, B.; COOPER, J. M.: Bioanalytical applications of self-assembled monolayers. In: CASS, T. (Hrsg.); LIEGER, F. S. (Hrsg.): *Immobilized biomolecules in analysis: A practical approach*. Oxford University Press, 1998, S. 55–78

Linton et al. 1993

LINTON, R. W.; MAWN, M. P.; BELU, A. M.; DESIMONE, J. M.; HUNT JR., M. O.; MENCELOGLU, Y. Z.; CRAMER, H. G.; BENNINGHOVEN, A.: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometric Analysis of Polymer Surfaces and Additives. In: *Surf. Interface Anal.* 20 (1993), Nr. 12, S. 991–999

Lipinsky et al. 1985

LIPINSKY, D.; JEDE, R.; TÜMPNER, H.; GANSCHOW, O.; BENNINGHOVEN, A.: Performance of a new ion optics for quasisimultaneous secondary ion, secondary neutral and residual gas mass spectrometry. In: *J. Vac. Sci. Technol.* A3 (1985), S. 2007–2017

Liu et al. 1999

LIU, K. S. S.; YONG, C. W.; GARRISON, B. J.; VICKERMAN, J. C.: Molecular dynamics simulations of particle bombardment induced desorption processes : Alkanethiolates on Au{111}. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 3195–3205

Luxembourg et al. 2003

LUXEMBOURG, S. L.; McDONNELL, L. A.; DUURSMA, M. C.; GUO, X.; HEEREN, R. M. A.: Effect of Local Matrix Crystal Variations in Matrix-Assisted Ionization Techniques for Mass Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 75 (2003), Nr. 10, S. 2333–2341

Magee 1983

MAGEE, C. W.: Sputtering of organic molecules. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 49 (1983), Nr. 2, S. 211–221

McIntyre et al. 1991

MCINTYRE, N. S.; DAVIDSON, R. D.; WALZAK, T. L.; WILLISTON, R.; WESTCOTT, M.; PEKARSKY, A.: Uses of ultraviolet/ozone for hydrocarbon removal : Applications to surfaces of complex composition or geometry. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), Nr. 3, S. 1355–1359

Melngailis 1987

MELNGAILIS, J.: Critical Review : Focused ion beam technology and applications. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 5 (1987), Nr. 2, S. 469–495

Michl 1983

MICHL, J.: Secondary ion mass spectrometry of low-temperature solids. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53 (1983), S. 255–272

Möllers 1996

MÖLLERS, R.: *Flugzeitmassenspektrometrische Untersuchungen zur Zerstäubung und Photoionisierung organischer Moleküle*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Dissertation, 1996

Möllers et al. 1997

MÖLLERS, R.; SCHNIEDERS, A.; KORTENBRUCK, G.; BENNINGHOVEN, A.: Sputtering of organic molecules : Comparison of secondary neutral and ion emission. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); HAGENHOFF, B. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X) : Proceedings of the Tenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X), Münster, Germany, 1995*. Chichester : John Wiley & Sons, 1997. – ISBN 0–471–95897–2, S. 943–946

Märk und Dunn 1985

MÄRK, T. D.; DUNN, G. H.: *Electron Impact Ionization*. New York : Springer Verlag, 1985

Nagle und Scott 1978

NAGLE, J. F.; SCOTT, H. L.: Biomembrane phase transitions. In: *Physics Today* 31 (1978), Nr. 2, S. 38–47

Nickolas et al. 1997

NICKOLAS, M.; FRIEDMAN, R. W.; RADING, D.; BENNINGHOVEN, A.: Applications of classification and calibration methods to time-of-flight secondary ion mass spectra of organic materials. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); HAGENHOFF, B. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X) : Proceedings of the Tenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X), Münster, Germany, 1995*. Chichester : John Wiley & Sons, 1997. – ISBN 0–471–95897–2, S. 317–320

Niehuis 1988

NIEHUIS, E.: *Entwicklung und Anwendung von hochauflösenden Flugzeitspektrometern für die statische Sekundärionen-Massenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Dissertation, 1988

Niehuis 1992

NIEHUIS, E.: Time-of-flight SIMS. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); JANSSEN, K. T. F. (Hrsg.); TÜMPNER, J. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS VIII) : Proceedings of the Eighth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS VIII), Amsterdam, The Netherlands, 1991*. Chichester : John Wiley & Sons, 1992. – ISBN 0–471–93064–4, S. 269–276

Niehuis und Grehl 2001

NIEHUIS, E.; GREHL, T.: Dual beam depth profiling. In: VICKERMAN, J. C. (Hrsg.); BRIGGS, D. (Hrsg.): *ToF-SIMS : Surface Analysis by Mass Spectrometry*. IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2001, S. 753–778

Niehuis et al. 1987

NIEHUIS, E.; HELLER, T.; FELD, H.; BENNINGHOVEN, A.: Design and performance of a reflectron based time-of-flight secondary ion mass spectrometer with electrodynamic primary ion mass separation. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987), Nr. 4, S. 1243–1246

Nuzzo und Allara 1983

NUZZO, R. G.; ALLARA, D. L.: Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983), Nr. 13, S. 4481–4483

Nuzzo et al. 1987

NUZZO, R. G.; FUSCO, F. A.; ALLARA, D. L.: Spontaneously organized molecular assemblies : 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), Nr. 8, S. 2358–2368

Nuzzo et al. 1990

NUZZO, R. G.; KORENIC, E. M.; DUBOIS, L. H.: Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain n-alkyl thiol monolayers on gold. In: *J. Chem. Phys.* 93 (1990), S. 767–773

Oechsner und Gerhard 1972

OECHSNER, H.; GERHARD, W.: A method for surface analysis by sputtered neutrals. In: *Phys. Lett. A* 40 (1972), Nr. 3, S. 211–212

Offord et al. 1994

OFFORD, D. A.; JOHN, C. M.; LINFORD, M. R.; GRIFFIN, J. H.: Contact angle goniometry, ellipsometry, and time-of-flight secondary ion mass spectrometry of gold supported, mixed self-assembled monolayers formed from alkyl mercaptans. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 3, S. 883–889

Pachuta und Cooks 1987

PACHUTA, S. J.; COOKS, R. G.: Mechanisms in molecular SIMS. In: *Chem. Rev.* 87 (1987), S. 647–669

Poirier et al. 1999

POIRIER, G. E.; HERNE, T. M.; MILLER, C. C.; TARLOV, M. J.: Molecular-scale characterization of the reaction of ozone with decanethiol monolayers on Au{111}. In: *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999), Nr. 41, S. 9703–9711

Poirier und Tarlov 1994

POIRIER, G. E.; TARLOV, M. J.: The $c(4 \times 2)$ superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on Au{111}. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 9, S. 2853–2856

Porter et al. 1987

PORTER, M. D.; BRIGHT, T. B.; ALLARA, D. L.; CHIDSEY, C. E. D.: Spontaneously organized molecular assemblies : 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. In: *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), Nr. 12, S. 3559–3568

Rading et al. 2000

RADING, D.; KERSTING, R.; BENNINGHOVEN, A.: Secondary ion emission from molecular overlayers : Thiols on gold. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000), Nr. 2, S. 312–319

Rietmann 2005

RIETMANN, T.: *Aufbau und Charakterisierung eines für die Analyse hochmolekularer Sekundärionen optimierten Flugzeitmassenspektrometers*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2005

Rietmann et al.

RIETMANN, T.; SOHN, S.; SCHRÖDER, M.; LIPINSKY, D.; ARLINGHAUS, H. F.: Comparison of detection efficiencies of negatively charged gold-alkanethiolate-, gold-sulfur- and gold-clusters in ToF-SIMS. *in press*

Sawaragi et al. 1988

SAWARAGI, H.; KASAHARA, H.; AIHARA, R.; HASSEL SHEARER, M.: Development of a focused ion beam system: Current status and future prospects. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988), Nr. 3, S. 962–965

Schnieders et al. 2001a

SCHNIEDERS, A.; MÖLLERS, R.; BENNINGHOVEN, A.: Molecular secondary particle emission from molecular overlayers under 10 keV Ar⁺ primary ion bombardment. In: *Surf. Sci.* (2001), S. 170–184

Schnieders et al. 2001b

SCHNIEDERS, A.; RÜSCHENSCHMIDT, K.; SCHRÖDER, M.; BENNINGHOVEN; ARLINGHAUS, H. F.: Quantitative surface analysis of molecular overlayers by resonantly enhanced multiphoton ionization of sputtered molecules. In: *AIP Conference Proceedings* 584 (2001), S. 297–300

Schoenfisch und Pemberton 1998

SCHOENFISCH, M. H.; PEMBERTON, J. E.: Air stability of alkanethiol self-assembled monolayers on silver and gold surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), Nr. 18, S. 4502–4513

Schröder 2000

SCHRÖDER, M.: *Sekundärteilchen-Emission von UHV-präparierten molekularen Adsorbatschichten bei monoatomarem und polyatomarem Primärteilchen-Beschuss*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2000

Schröder et al. 2004

SCHRÖDER, M.; SOHN, S.; ARLINGHAUS, H. F.: Investigation of secondary cluster ion emission from self-assembled monolayers of alkanethiols on gold with ToF-SIMS. In: *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004), S. 164–168

Schreiber 2000

SCHREIBER, F.: Structure and growth of self-assembling monolayers. In: *Progress in Surface Science* 65 (2000), S. 151–256

Schwieters et al. 1991

SCHWIETERS, J.; CRAMER, H.-G.; HELLER, T.; JÜRGENS, U.; NIEHUIS, E.; ZEHNPFENNING, J. F.; BENNINGHOVEN, A.: High mass resolution surface imaging with a time-of-flight secondary ion mass spectroscopy scanning microprobe. In: *J. Vac. Sci. Technol.* A9 (1991), S. 2864–2871

Sigmund 1969a

SIGMUND, P.: Theory of sputtering : I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. In: *Phys. Rev.* 184 (1969), Nr. 2, S. 383–416

Sigmund 1969b

SIGMUND, P.: Theory of sputtering : I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. Errata. In: *Phys. Rev.* 187 (1969), Nr. 2, S. 768

Sigmund 1972

SIGMUND, P.: Collision theory of displacement damage, ion ranges and sputtering. In: *Rev. Roum. Phys.* 17 (1972), S. 823–870

Sigmund 1973

SIGMUND, P.: A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment. In: *J. Mat. Sci.* 8 (1973), Nr. 11, S. 1545–1553

Sigmund 1981

SIGMUND, P.: Sputtering by ion bombardment : Theoretical aspects. In: BEHRISCH, R. (Hrsg.): *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-element Solids*. Berlin : Springer Verlag, 1981, S. 9–71

Sigmund 1984

SIGMUND, P.: Fundamentals of sputtering. In: BENNINGHOVEN, A. (Hrsg.); OKANO, J. (Hrsg.); SHIMIZU, R. (Hrsg.); WERNER, H. W. (Hrsg.): *Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS IV) : Proceedings of the Fourth International Conference, Osaka, Japan, 1983*. Berlin : Springer-Verlag, 1984 (Springer Series in Chemical Physics 36). – ISBN 3–540–13316–X, S. 2–7

Simons et al. 1976

SIMONS, D. S.; BAKER, J. E.; EVANS JR., C. A.: Evaluation of the Local Thermal Equilibrium Model for Quantitative Secondary Ion Mass Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 48 (1976), Nr. 9, S. 1341–1348

Smith et al. 1963

SMITH, A. J.; CAMBEY, L. A.; MARSHALL, D. J.: Mass analysis of sputtered particles. In: *J. Appl. Phys.* 34 (1963), Nr. 8, S. 2489–2490

Sohn 2003

SOHN, S.: *Untersuchung von auf Gold präparierten Alkanthiol-Self-Assembly-Schichten und ihrer Alterung mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Diplomarbeit, 2003

Somorjai 1981

SOMORJAI, G. A.: *Chemistry in Two Dimensions : Surfaces*. Cornell University Press, 1981

Sostarecz et al. 2004

SOSTARECZ, A. G.; SUN, S.; SZAKAL, C.; WUCHER, A.; WINOGRAD, N.: Depth profiling studies of multilayer films with a C_{60}^+ ion source. In: *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004), S. 179–182

Stapel 2000

STAPEL, D.: *Application of Molecular Primary Ions for Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) of Organic Surfaces*. Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Dissertation, 2000

Stapel et al. 1999

STAPEL, D.; BROX, O.; BENNINGHOVEN, A.: Secondary ion emission from arachidic acid LB-layers under Ar^+ , Xe^+ , Ga^+ and SF_5^+ primary ion bombardment. In: *Appl. Surf. Sci.* 140 (1999), S. 156–167

Stephan et al. 1994

STEPHAN, T.; ZEHNPFENNING, J. F.; BENNINGHOVEN, A.: Correction of dead time effects in time-of-flight mass spectrometry. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994), Nr. 2, S. 405–410

Szakal et al. 2004

SZAKAL, C.; SUN, S.; WUCHER, A.; WINOGRAD, N.: C_{60} molecular depth profiling of a model polymer. In: *Appl. Surf. Sci.* 231-232 (2004), S. 183–185

Tarlov und Newman 1992

TARLOV, M. J.; NEWMAN, J. G.: Static secondary ion mass spectrometry of self-assembled alkanethiol monolayers on gold. In: *Langmuir* 8 (1992), Nr. 5, S. 1398–1405

Taylor 1964

TAYLOR, G. I.: Disintegration of water drops in electric field. In: *Proc. Roy. Society of London A* 280 (1964), Nr. 138, S. 383–397

Thompson 1968

THOMPSON, M. W.: The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold. In: *Phil. Mag.* 18 (1968), S. 377–414

Townes et al. 1999

TOWNES, J. A.; WHITE, A. K.; WIGGINS, E. N.; KRANTZMANN, K. D.; GARRISON, B. J.; WINOGRAD, N.: Mechanism for increased yield with SF₅⁺ projectiles in organic SIMS : The substrate effect. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 4587–4589

Ulman 1991

ULMAN, A.: *An Introduction to Ultrathin Organic Films : From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. San Diego, CA : Academic Press, 1991

van Vaeck et al. 1999

VAN VAECK, L.; ADRIAENS a.; GIJBELS, R.: Static Secondary Ion Mass Spectrometry: (S-SIMS) Part 1. Methodology and Structural Interpretation. In: *Mass Spectrometry Reviews* 18 (1999), S. 1–47

Whitlow und Hautula 1987

WHITLOW, H. J.; HAUTULA, M.: Collision cascade parameters for slow particles impinging on biomolecule targets. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 78 (1987), S. 329–340

Wilm und Mann 1996

WILM, M.; MANN, M.: Analytical Properties of the Nanoelectrospray Ion Source. In: *Anal. Chem.* 68 (1996), Nr. 1, S. 1–8

Wilson et al. 1977

WILSON, W. D.; HAGGMARK, L. G.; BIERSACK, J. P.: Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region. In: *Phys. Rev. B* 15 (1977), Nr. 5, S. 2458–2468

Wittmaack 1996

WITTMACK, K.: Sputtering Yield Changes, Surface Movement and Apparent Profile Shifts in SIMS Depth Analyses of Silicon Using Oxygen Primary Ions. In: *Surf. Interface Anal.* 24 (1996), S. 389–398

Wolf et al. 2002

WOLF, K. V.; COLE, D. A.; BERNASEK, S. L.: High-Resolution TOF-SIMS Study of Varying Chain Length Self-Assembled Monolayer Surfaces. In: *Anal. Chem.* 74 (2002), S. 5009–5016

Wong et al. 2005

WONG, S. C. C.; LOCKYER, N. P.; VICKERMAN, J. C.: Mechanisms of secondary ion emission from self-assembled monolayers and multilayers. In: *Surf. Interface Anal.* 37 (2005), S. 721–730

Woodyard und Cooper 1964

WOODYARD, J. R.; COOPER, B. C.: Mass spectrometric study of neutral particles sputtered from Cu by 0 to 100 eV Ar Ions. In: *J. Appl. Phys.* 35 (1964), Nr. 4, S. 1107–1117

Wu und Odom 1996

WU, K. J.; ODOM, R. W.: Matrix-Enhanced Secondary Ion Mass Spectrometry: A Method for Molecular Analysis of Solid Surfaces. In: *Anal. Chem.* 68 (1996), Nr. 5, S. 873–882

Yu 1978

YU, M. L.: Work-function dependence of negative ion production during sputtering. In: *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978), S. 574–577

Yu 1982

YU, M. L.: The sputtering of molecular ions from surfaces in secondary ion mass spectrometry. In: *Appl. Surf. Sci.* 11-12 (1982), S. 196–201

Yu und Lang 1983

YU, M. L.; LANG, N. D.: Direct evidence of electron tunneling in the ionization of sputtered atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Nr. 2, S. 127–130

Yu und Mann 1986

YU, M. L.; MANN, K.: Bond Breaking and the Ionization of Sputtered Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986), S. 1476–1479

Zaric et al. 1998

ZARIC, R.; PEARSON, B.; KRANTZMANN, K. D.; GARRISON, B. J.: Molecular dynamics simulations to explore the effect of projectile size on the ejection of organic targets from metal surfaces. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 174 (1998), S. 155–166

Zehnpfenning 1994

ZEHNPFENNING, J. F.: *Bildgebende Flugzeitmassenspektrometrie zerstäubter Ionen und Neutralteilchen: Bilderfassung, Bildverarbeitung und Auswertung.* Münster, Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, Dissertation, 1994

Zimmerman et al. 1993

ZIMMERMAN, P. A.; HERCULES, D. M.; BENNINGHOVEN, A.: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry of Poly(alkyl methacrylates). In: *Anal. Chem.* 65 (1993), Nr. 8, S. 983–991

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung lineare Stoßkaskade	9
1.2	(a) Energiedeposition in der Tiefe; (b) Energieverteilung in der Oberfläche	10
1.3	Schematisch – Energieverteilungen	15
2.1	Aufbau TOF-SIMS	25
2.2	Nachweiswahrscheinlichkeit für <i>Cr-cluster</i> bei verschiedenen Ionenenergien	30
3.1	Schematisch – Untergrundkorrektur	34
3.2	Schematisch – Isobare Masseninterferenz aufgrund von Isotopenverteilung	35
3.3	Schematisch – Bestimmung von σ_{SI}	38
4.1	Schematisch – Aufbau SA-fähiger Moleküle	43
4.2	Schematisch – Alkanthiol auf Gold	44
4.3	Überstruktur von Alkanthiolen auf Gold	46
4.4	<i>trans-gauche</i> -Konformere bei Alkylketten	47
6.1	Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer Hexadecanthal-SA-Schicht	59
6.2	Massenspektrum negativ geladener Sekundärionen einer Hexadecanthal-SA-Schicht - Fortsetzung	60
6.3	Y_{SI} für Au_x^- als Funktion des Laufindex x	61
6.4	Normierter Signalverlauf für verschiedene $Au_x S_u^-$ als Funktion von u	62

6.5	Gegenüberstellung der gemessenen und der aus der Isotopen-Verteilung berechneten Intensitäten des Au_2M_2 -clusters	64
6.6	Gegenüberstellung der gemessenen und der aus der Isotopen-Verteilung berechneten Intensitäten des Au_2M_3 -clusters	65
6.7	Sekundärionenausbeuten der Gold-HDT-cluster des Typs $Au_xM_y^-$	66
6.8	Sekundärionenausbeuten der Gold-HDT-cluster des Typs $Au_xM_yH^-$	67
6.9	Y_{SI} für die Gold-Hexadecanthiolat-cluster des Typs $Au_{x+1}M_x^-$ als Funktion von x .	68
6.10	Y_{SI} der Gold-MHxOH- und Gold-MUA-cluster	70
6.11	Vergleich der Spektren von DT mit TSA hinsichtlich der cluster des Typs Au_xM_y mit $y > x + 2$	71
6.12	Y_{SI} der Gold-TPh-cluster	72
6.13	Mögliche Strukturen von Gold-Alkylthiolat-clustern	76
6.14	Mögliche Strukturen von Gold-Phenylthiolat-clustern	77
7.1	$Y_{SI}(M^-)$ für verschiedene Immersionszeiten t_{Im}	82
7.2	Y_{SI} für verschiedene $Au_{x+1}M_x^-$ und M^- als Funktion von t_{Im}	84
7.3	ξ_Y als Funktion von t_{Im} für Butanthiol, Oktanthiol und Hexadecanthiol	85
7.4	Y_{SI} für M^- bei verschiedenen Alkylkettenlängen n	87
7.5	Y_{SI} für Au_2M^- bei verschiedenen Alkylkettenlängen n	89
7.6	Y_{SI} der Gold-Alkanthiolat-cluster $Au_{x+1}M_x^-$	90
7.7	ξ_Y für verschiedene Alkylkettenlängen n	91
7.8	Y_{SI} für das Hexadecanthiolat als Funktion der Primärionenspezies	94
7.9	σ_D für das Hexadecanthiolat als Funktion der Primärionenspezies	95
7.10	E_{SI} für das Hexadecanthiolat als Funktion der Primärionenspezies	95
7.11	Y_{SI} für den Gold-HDT-cluster $Au_3M_2^-$ als Funktion der Primärionenspezies	97
7.12	ξ_Y als Funktion der Primärionenspezies für BT, OT und HDT	98
7.13	Mögliche Strukturen von MUA auf Gold	101

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Werte für I_{PI} und F_{PI}	28
2.2	Technische Daten TOF-SIMS	31
4.1	Kombinationen von SA-fähigen Molekülen und Substraten	43
5.1	Reinigungsprotokoll für Silizium-Wafer	50
5.2	Verwendete Thiole	52
6.1	Auswahlregeln für die Besetzung der Diagonalen $Au_xM_{x-m}^-$	68
6.2	Restriktionen der Laufindizes der Summenformel 6.1	69
6.3	Strukturmodell	74
7.1	Approximations-Parameter	91
7.2	ξ_Y für andere Thiol-Klassen	93
7.3	Größtes x zur Bestimmung von ξ_Y	98
7.4	ξ_Y für verschiedene PI-Spezies	99

Danksagung

Mein Dank gilt...

... Prof. Dr. H. F. Arlinghaus für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit in der Arbeitsgruppe anzufertigen.

... Dr. D. Lipinsky für die hilfreichen Interpretationsansätze und die stete Bereitschaft zu wissenschaftlichen Diskussionen.

... S. Sohn und T. Rietmann für das Teamwork und die permanente Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

... den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die Kollegialität.

... den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt des Physikalischen Instituts, insbesondere W. David und W. Spiekermann, für die Geduld, Zuverlässigkeit und Geschwindigkeit, mit der auch ungewöhnliche Fertigungsaufträge durchgeführt wurden.

... W. Mai für die oft unmöglich erscheinenden Reparaturen an elektronischen Einrichtungen.

... der Firma ION-TOF GmbH, Münster, für die freundliche Genehmigung für die Nutzung einer Bi-LMIG.

... Kathrin Schröer und Dagmar Rathgeber für die unerschütterliche moralische Unterstützung.

... ganz besonders meinen Eltern und Geschwistern, die durch Rat und Tat in jeder Lebenslage an meiner Seite standen und maßgeblich zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

... and thanks for all the fish.