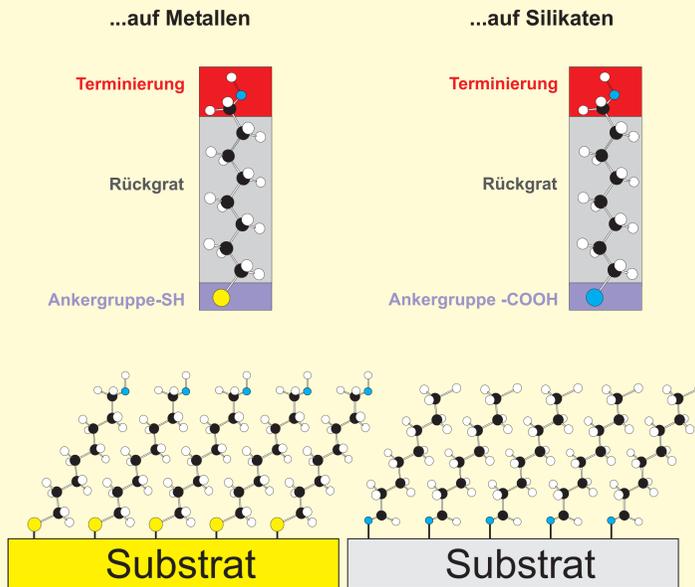


Einleitung

Auf Oberflächen von Gläsern und einigen Metallen lassen sich monomolekular dünne Filme mit einer Dicke von ein bis drei Nanometern einfach und geordnet aufbringen. Eine geeignete chemische Komposition der Filme gestattet es dabei, die Oberflächeneigenschaften gezielt zu optimieren. Ein Einsatz dieser Filme als Haftvermittler zwischen Substrat und optischem Schichtsystem (z. B. bei reflexunterdrückenden Transmissionsbeschichtungen von Linsen) ist möglich. Auch als hydrophober Schutz gegen Verunreinigungen sind diese Filme einsetzbar. So lässt sich die Verschmutzungsresistenz von Spiegel- oder Glasoberflächen erheblich steigern. Durch die geringe Dicke der Filme von nur ein bis drei Nanometern ist gleichzeitig eine Beeinträchtigung der funktionalen optischen Eigenschaften der Oberflächen zu vernachlässigen.

Dieses Poster beschreibt die Herstellung, die Struktur und die Charakterisierung solcher Filme am Beispiel eines Alkanthiolatfilmes auf einer Goldoberfläche.

Struktur der Filme

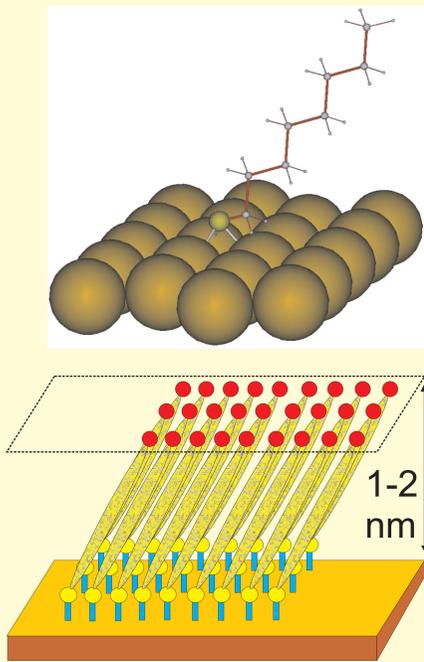


Die molekulare Ordnung der Filme organisiert sich durch thermodynamische Optimierung selbst. Man bezeichnet Sie deshalb auch als **Self Assembled Monolayers (SAM)**. Die genaue Struktur des jeweiligen SAM auf der Oberfläche wird durch den Aufbau der Moleküle und durch die Eigenschaften der Oberfläche bestimmt. Modellhaft lässt sich das adsorbierende Molekül in drei Bereiche einteilen: die Ankergruppe, das Rückgrat und die Kopfgruppe. Die Kette besteht aus aliphatischen (nichtleitenden) A-(CH₂)_n-T (Alkyl-) bzw. aromatischen (leitenden) A-(C₆H₄)_n-T (Oligophenyl-) Molekülgruppen. Die **kovalente** und damit **sehr feste Bindung** der Kette zur Oberfläche wird durch Ankergruppen A realisiert. Im Falle einer metallischen Oberfläche kommt eine Thiolgruppe (A=SH) zum Einsatz, bei Silikat-Oberflächen findet eine Carbonsäure (A=COOH) Verwendung. Beide Gruppen adsorbieren unter Abspaltung des Wasserstoffs und bilden die kovalente Bindung zur Oberfläche aus. Zur Modifikation der Oberflächeneigenschaften kann eine den Erfordernissen entsprechende Terminierung T (Kopfgruppe) als Funktionalität (z. B. T=OH, T=COOH, T=CH₃ u.s.w.) ergänzt werden. Die Eigenschaft dieser Funktionalität bestimmt die Eigenschaft der Oberfläche.

Ausbildung, Charakterisierung und Anwendung

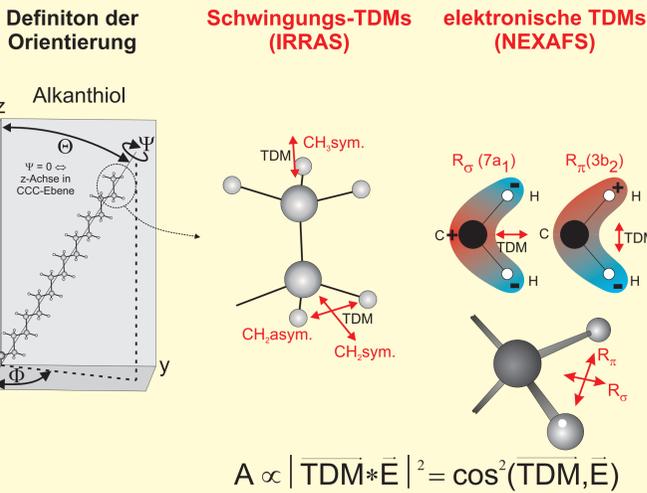
Ausbildung der Struktur

Die Adsorption der Filme folgt im Rahmen einer energetischen Selbstoptimierung. Die Adsorptionsplätze der Moleküle auf der kristallinen Oberfläche sind durch die Struktur und das Oberflächenpotential des unterliegenden Substrats bestimmt. Im Fall der hier beispielhaft dargestellten Adsorption auf Gold ((111)-Textur) binden die Schwefelmoleküle kovalent in einer Vertiefung der (111)-Struktur mit dreifacher Koordination zu den Atomen der Goldoberfläche. Dadurch sind die Abstände der einzelnen Moleküle zueinander vorgegeben. Die Selbstoptimierung der Packungsdichte der Filme auf einen kristallografisch günstigen Wert erfolgt durch Verkipfung der Moleküle meist unter Deformation der Au-S-R-Bindung.



Bestimmung des Kippwinkels - NEXAFS, IRRAS

Definition der Orientierung und Lage der Übergangsdipolmomente (TDM)



Kurzbeschreibung der Methoden

NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) regt elektronische Übergänge an. Bei IRRAS (Infra Red Reflection Absorption Spectroscopy) erfolgt die Anregung von Schwingungsübergängen. Beide Methoden nutzen die Richtungsabhängigkeit des Betrags der Absorption vom Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor E der einfallenden Strahlung und der Richtung des Übergangsdipolmoments des angeregten Übergangs um dessen Richtung und damit die Orientierung der angeregten Gruppe zu bestimmen. Durch Abschirm-Effekte der Metalloberfläche verschwinden im Infraroten alle Feldanteile der anregenden optischen Welle parallel zur Oberfläche. Deshalb sind der IR-Messung nur Anteile des TDM senkrecht zur Oberfläche zugänglich. Die Verwendung von Röntgenstrahlung für NEXAFS-Messungen verhindert diesen Abschirmeffekt und ist deshalb genauer. Allerdings ist dazu linear polarisierte Röntgenstrahlung eines Synchrotrons erforderlich.

IRRAS - Absolute Methode

Im IR können nur Anteile jedes TDM senkrecht zur Oberfläche gemessen werden können. Deshalb muß der Betrag des TDM bekannt sein. Er wird im Allgemeinen aus isotropen Proben meist eines Alkylhalogenidpressings (Bulk) bestimmt. Daraus wird der komplexe und anschließend der reale Brechungsindex berechnet. Durch Lösung der Wellengleichung und Variation des Kippwinkels des angenommenen Schichtsystems für auf die Oberfläche einfallende Strahlung kann ein IR-Spektrum berechnet und mit dem gemessenen Spektrum verglichen werden.

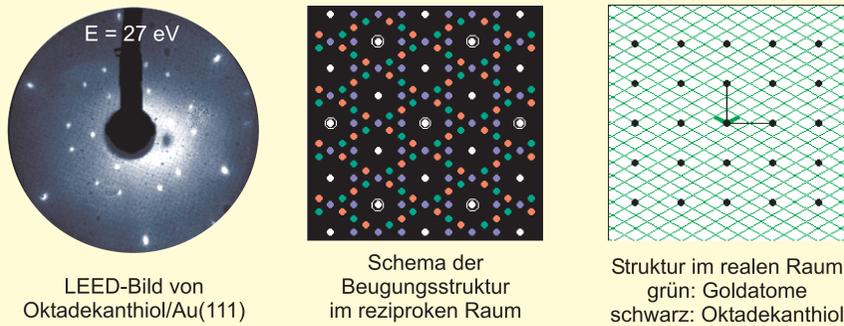
NEXAFS

Der NEXAFS-Messung sind beide Richtungskomponenten (senkrecht und parallel der Metalloberfläche) des TDM zugänglich. Der Winkel des TDM kann daraus einfach berechnet werden.

$$\tan^2 \Theta = \frac{I_{x}^{SAM}}{I_{z}^{SAM}}$$

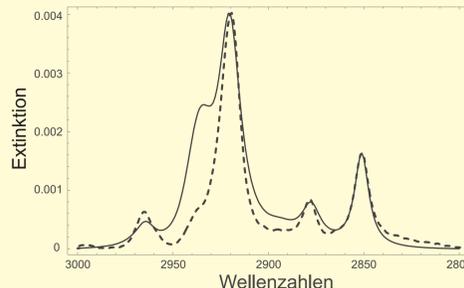
Struktur des Adsorbats - LEED

Die Anordnung der Moleküle des SAMs auf einer Oberfläche wird durch Beugung langsamer Elektronen, LEED (Low Energy Electron Diffraction), an den SAM- und Oberflächenmolekülen ermittelt.



SAMs bilden auf kristallinen Oberflächen geordnete Filme aus. Im Beispiel des obenstehenden LEED-Bilds eines Oktadecanthiols auf Au(111) bildet sich eine c(4√3×2√3) Struktur relativ zur Goldoberfläche aus. Aus der Schärfe der Reflexe lässt sich gleichfalls folgern, daß die Struktur über weite Bereiche hochgeordnet ist.

Beispiel: Oktadecanthiol



Aus einem Presslingsspektrum berechnetes (Linie) und gemessenes (Striche) IR-Spektrum des SAM auf einer Goldoberfläche.

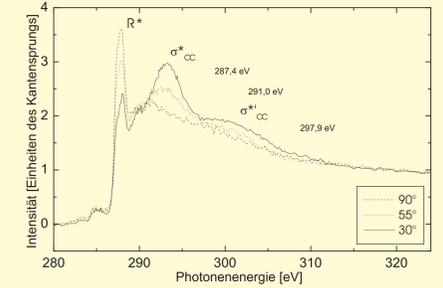
Zuordnung der Banden

Stretching Mode	Peak Position [cm ⁻¹]		
	Pellet	IRRAS	Ref.
CH ₂ sym. (d+)	2851	2851	2850
CH ₃ sym. (r+)	2871	2877	2876
CH ₂ sym. FR (d+ _{FR})	2890	unsichtbar	2889
CH ₂ asym. (d-)	2919	2920	2917
CH ₃ sym. FR2 (r+)	2930	nicht betr.	2932
CH ₃ asym. oop (r-)	2956	2968, nicht	2954
CH ₃ asym. ip (r-)	2967	aufgelöst	2961

IR-Ergebnis:

Θ = 32° ± 2°
Ψ = 51° ± 2°

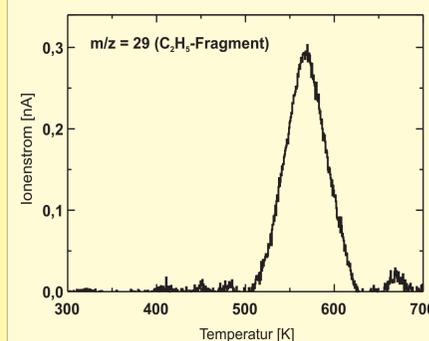
Beispiel: Oktadecanthiol



NEXAFS-Spektren von ODT/Au(111) für drei Einfallswinkel α des elektrischen Feldvektors zur Oberflächennormale der Probe. Die Banden zeigen Anregungen von Elektronen des C1s-Orbitals in antibindende Molekül- und Rydbergorbitale.

NEXAFS-Ergebnis: Θ = 33° ± 2°

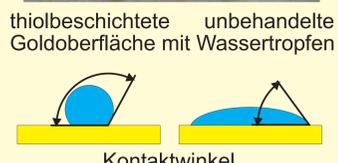
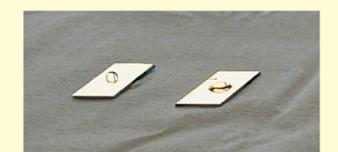
Stabilität des Adsorbats - TDS



Mit Hilfe der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) lässt sich die thermische Stabilität der Bindung der SAMs zur Oberfläche bestimmen. Im hier gezeigten Beispiel desorbiert das Oktadecanthiol von der Goldoberfläche ab einer Temperatur von etwa 220 °C. Unter Berücksichtigung der thermischen Verteilung der Energie auf die schwingungsangeregten Zustände kann bei Anwendungen von einer ausreichenden Stabilität des Films bis etwa 150 °C ausgegangen werden.

Anwendungsbeispiel: Oberflächen mit einstellbaren Benetzungseigenschaften

Durch Anwendung dieser Schichten lassen sich Benetzungseigenschaften von Oberflächen einstellen. Die unbehandelte Goldoberfläche (rechts) wird durch Wasser stark benetzt. Die mit einer unpolaren CH₃-Terminierung beschichtete Oberfläche zeigt wasserabweisende Wirkung. Da die meisten atmosphärischen Verunreinigungen aus polaren Substanzen bestehen, wird dadurch ebenfalls eine schmutzabweisende Wirkung erzielt. Für Einsätze in der Sensorik sind auch lateral strukturierte Beschichtungen möglich und einfach herzustellen. Dabei können sich entsprechend Anwendungswunsch unterschiedlich terminierte Bereiche abwechseln.



Dieses Poster steht unter www.arnolds.de/science als PDF-Datei zum Download bereit. Hier finden Sie auch Informationen zum Autor. Für Rückfragen stehe ich Ihnen unter ralf@arnolds.de gern zur Verfügung.