

# Herstellung und Charakterisierung von gemischten Monolagen mit Dipol-, Quadrupol- und Charge-Transfer Wechselwirkungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

Vorgelegt beim Fachbereich 14 Biochemie, Chemie und Pharmazie  
der Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von

Adrian Wiesner

aus Bad Homburg v.d.H.

Frankfurt am Main 2023

(D30)

Vom FB 14

der Johann Wolfgang Goethe – Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Terfort

2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Huth

Datum der Disputation: 22.01.2024

## **Danksagung**

Zunächst möchte ich mich bei meinen Eltern, Susanne und Matthias, meinen Geschwistern Miriam und Raphael sowie meiner Frau Janina bedanken, die mich schon so lange unterstützt und inspiriert haben.

Ausdrücklicher Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Terfort für die Betreuung, die Ideen und die Diskussionen nicht nur in dieser, sondern auch vorherigen Arbeiten.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinem Zweitgutachter, Prof. Dr. Huth, bedanken.

Weiterer Dank gebührt Kooperationspartnern in den Arbeitsgruppen um Prof. Dr. Michael Zharnikov (Uni Heidelberg) und Prof. Dr. Paul S. Weiss (UCLA). Besonders danken möchte ich Dr. Logan Stewart.

Auch danke ich den Mitgliedern des Doppelarbeitskreises Terfort&Auner, die ich kennen und schätzen gelernt habe: Thaleia Vavaleskou, Dr. Martin Kind, Dr. Larissa Zherlitsyna, Ulrich Koch, Claudia Rittmeyer, Franco Di Gregorio, Joshua Gies, Philipp Werner, Max Wacha, Marc Zeplichal, Sebastian Balsler, Ise Uecker, Sonja Katzbach, Mathias Rössling, André Herbert, Christian Fischer, Michael Rudolph, Johannes Bernd, Dr. Alexander Sturm, Torsten Hanf, Dr. Tarek Abu-Husein, Dr. Michael Gärtner, Dr. Sebastian Schneider, Dr. Christoph Partes, Dr. Zibin Zhang, Dr. Julian Scherr, Dr. Felix Klockmann und Dr. Tobias Geißler.

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation .....	9
2. Grundlagen .....	10
2.1. Organische Elektronik .....	10
2.2. Selbst-anordnende Monolagen .....	10
2.3. Wechselwirkungen in Monolagen .....	11
2.3.1. Dipole .....	12
2.3.2. Quadrupole .....	14
2.3.3. Charge-Transfer Wechselwirkungen.....	15
2.4. Goldoberflächen .....	16
2.5. Methoden zur Oberflächencharakterisierung .....	18
2.5.1. Rastertunnelmikroskopie.....	18
2.5.2. Infrarotspektroskopie .....	23
2.5.3. Ellipsometrie .....	26
2.5.4. Kontaktwinkelgoniometrie.....	29
2.5.5. Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie.....	29
2.5.6. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie.....	30
2.5.7. Resonante Auger-Elektronenspektroskopie .....	31
2.5.8. Kelvin-Sonde.....	33
2.5.9. Messung elektrischer Leitfähigkeit mittels EGaIn.....	34
3. Monolagen mit eingebetteten Dipolmomenten für optimierten Ladungstransfer .....	35
3.1. Projektmotivation .....	35
3.2. Oberflächenstruktur und Packungsdichte .....	36
3.2.1. Rastertunnelmikroskopie.....	36
3.2.2. Ellipsometrie .....	42
3.2.3. Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie.....	43
3.3. Orientierung auf der Oberfläche.....	46



3.3.1.	Infrarotspektroskopie .....	46
3.3.2.	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie.....	51
3.3.3.	Quantenchemische Berechnungen .....	54
3.4.	Oberflächenchemie .....	54
3.5.	Elektronische Eigenschaften.....	55
3.5.1.	Kelvin Sonde .....	55
3.5.2.	Elektrische Leitfähigkeit .....	57
3.6.	Material und Methoden .....	59
3.6.1.	Chemikalien .....	59
3.6.2.	Synthese .....	59
3.6.3.	Präparation der Monolagen .....	60
3.7.	Zusammenfassung .....	61
3.8.	Eigenanteil .....	62
4.	Gemischte Monolagen mit eingebetteten Dipolmomenten.....	63
4.1.	Projektmotivation .....	63
4.2.	Projekthalt.....	64
4.3.	Material und Methoden .....	73
4.4.	Zusammenfassung .....	73
4.5.	Eigenanteil .....	74
4.6.	Anhang.....	74
5.	Polare Kopfgruppen beeinflussen die <i>in situ</i> Abspaltung von Schutzgruppen an Terphenylthiol-Derivaten .....	77
5.1.	Projektmotivation .....	77
5.2.	Optische Charakterisierung .....	78
5.3.	Rastertunnelmikroskopie .....	84
5.4.	Zusammenfassung .....	91
5.5.	Material und Methoden .....	91
5.5.1.	Chemikalien .....	91

5.5.2.	Präparation der Monolagen .....	91
5.6.	Eigenanteil .....	92
6.	Dipolmoment-Variation durch unterschiedliche Substitutionsmuster .....	93
6.1.	Projektmotivation .....	93
6.2.	Struktur und Packung der Monolagen .....	94
6.2.1.	Rastertunnelmikroskopie.....	94
6.2.2.	Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie .....	96
6.3.	Orientierung der Moleküle in den Monolagen .....	98
6.3.1.	Infrarotspektroskopie .....	98
6.3.2.	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie.....	100
6.4.	Elektronentransfereigenschaften .....	101
6.5.	Material und Methoden .....	102
6.5.1.	Chemikalien .....	102
6.5.2.	Präparation der Monolagen .....	102
6.6.	Zusammenfassung .....	102
6.7.	Eigenanteil .....	102
7.	Einfluss von Trifluormethyl- und Methyl-Kopfgruppen auf den Ladungstransport gemischter Monolagen .....	104
7.1.	Projektmotivation .....	104
7.2.	Oberflächenstruktur .....	105
1.1.1.	Rastertunnelmikroskopie.....	105
7.2.1.	Ellipsometrie .....	107
7.2.2.	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	108
7.3.	Orientierung der Moleküle .....	109
7.3.1.	Infrarotspektroskopie .....	109
7.3.2.	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie.....	112
7.4.	Elektronische Eigenschaften.....	113
7.4.1.	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie und Kelvin Sonde.....	113

7.4.2.	Leitfähigkeitsmessungen .....	115
7.5.	Zusammenfassung .....	116
7.6.	Material und Methoden .....	117
7.6.1.	Präparation der Monolagen .....	118
7.6.2.	XPS und NEXAFS .....	118
7.6.3.	UPS.....	118
7.6.4.	Kelvin Sonde .....	118
7.6.5.	Elektrische Leitfähigkeit .....	118
7.7.	Eigenanteil .....	119
8.	Quadrupolwechselwirkungen kleiner Aromaten in Monolagen .....	120
8.1.	Projektmotivation .....	120
8.2.	Projekthinhalte.....	121
8.3.	Zusammenfassung .....	137
8.4.	Material und Methoden .....	138
8.5.	Eigenanteil .....	138
9.	Quadrupolwechselwirkungen von fluorierten mit unfluorierten Anthracenderivaten in Monolagen.....	139
9.1.	Projektmotivation .....	139
9.2.	Projekthinhalte.....	140
9.3.	Material und Methoden .....	145
9.3.1.	Chemikalien .....	145
9.3.2.	Präparation der Monolagen .....	146
9.4.	Zusammenfassung .....	146
9.5.	Eigenanteil .....	146
10.	Potentialinduzierte Phasenübergänge in aromatischen Monolagen .....	147
10.1.	Projektmotivation.....	147
10.2.	Projekthinhalte.....	148
10.3.	Zusammenfassung.....	152

10.4.	Material und Methoden.....	153
10.5.	Eigenanteil .....	154
11.	Experimentelles.....	155
11.1.	Substrate.....	155
11.2.	Monolagen .....	155
11.3.	Rastertunnelmikroskopie .....	156
11.4.	Ellipsometrie .....	156
11.5.	Infrarotspektroskopie .....	156
11.6.	Quantenchemische Rechnungen .....	157
12.	Abkürzungsverzeichnis .....	158
13.	Literatur .....	160
14.	Urheberrechte .....	193

# 1. Einleitung und Motivation

Eine selbst-anordnende Monolage (SAM) ist eine ein Molekül dicke Schicht geordneter Moleküle auf einer Oberfläche. SAMs werden aufgrund ihrer einfachen Präparation und ihres wirkungsvollen Einflusses auf Oberflächeneigenschaften industriell eingesetzt. Für die Bildung von SAMs geeignete Moleküle besitzen eine Ankergruppe mit einer hohen Affinität zu dem jeweiligen Substrat, so dass sich die Moleküle chemisch an die Oberfläche binden. Durch die Struktur der Moleküle erhalten SAMs ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften. Als Modellsystem zur Erforschung fundamentaler Themen wie Adhäsion und Bindung, Tribologie, Biokompatibilität, Katalyse und elektronische Eigenschaften eignen sich z.B. Schichten aus Thiolen oder Selenolen auf Gold.<sup>[1-7]</sup> Einige in der Anwendung von SAMs wichtige elektronische Eigenschaften sind die Austrittsarbeit<sup>[7-9]</sup> und die vertikale Leitfähigkeit<sup>[10-12]</sup>. Moleküle mit Dipolmomenten beeinflussen zum Beispiel die Austrittsarbeit,<sup>[13-18]</sup> so dass durch gezielte SAM-Präparationen bei Verwendung von nur einer Molekülsorte verschiedene Oberflächeneigenschaften eingestellt werden können.<sup>[19-22]</sup> Weiterhin können komplementäre Moleküle mit unterschiedlich ausgerichteten Dipolmomenten auf der Oberfläche gemischt werden.<sup>[23-25]</sup> In diesem Fall kann es verstärkte dipolare Wechselwirkungen der Moleküle untereinander geben. Durch das Mischungsverhältnis in der Schicht wird die Austrittsarbeit bei gleichbleibender Packungsdichte kontinuierlich einstellbar.<sup>[25,26]</sup> Die in Nachbarschaft befindlichen Dipole wechselwirken miteinander, so dass es bevorzugte Zusammensetzungen in gemischten Monolagen gibt.<sup>[23,27-29]</sup> In dieser Arbeit werden die Zusammensetzungen und Anordnungen der Moleküle zueinander mittels komplementärer Methoden wie Rastertunnelmikroskopie und Infrarotspektroskopie untersucht, um Erkenntnisse über den Grad und die Auswirkungen der intermolekularen, polaren Wechselwirkungen zu erhalten.<sup>[30-33]</sup> In diesem Zuge werden auch gemischte SAMs aromatischer Moleküle, welche über ausgeprägte Quadrupolwechselwirkungen verfügen, untersucht.<sup>[34-37]</sup> Quadrupolwechselwirkungen bestimmen die Anordnung von Molekülen in Festkörpern maßgeblich und ähnliche Effekte sind in Monolagen zu erwarten.<sup>[38,39]</sup> In Fällen stark unterschiedlicher Elektronendichten der Aromaten, z.B. durch Fluorierung, können Charge-Transfer- (CT) Wechselwirkungen entstehen.<sup>[40,41]</sup> CT Wechselwirkungen sind in der organischen Elektronik, wie z.B. in organischen Solarzellen,<sup>[42]</sup> von großer Bedeutung und werden daher im Rahmen der Untersuchungen polarer Moleküle ebenfalls berücksichtigt.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Organische Elektronik

Organoelektronische Schaltungen können vollständig aus organischen Materialien bestehen, meistens sind jedoch organische Materialien mit Metallen, Metalloxiden oder anorganischen Halbleitern verbunden.<sup>[43]</sup> Im Fokus der organischen Elektronik steht der organische Halbleiter, der den Strom moderiert, indem er die Geschwindigkeit des Ladungstransfers bestimmt.<sup>[44]</sup> Es können negative Ladungsträger wie Elektronen oder positive Ladungsträger wie Löcher transportiert werden. Entsprechend unterscheidet man n- und p-Halbleiter. Das Ziel bisheriger und aktueller Forschung ist die Optimierung des Ladungstransports durch den Halbleiter.<sup>[43,45]</sup> Angriffspunkte sind die (molekulare) Struktur, die Anordnung der Moleküle zueinander sowie Dotierungen, Verunreinigungen und Defektstellen.<sup>[46]</sup> Molekülstruktur und die Anordnung der Moleküle beeinflussen das Ladungstransfer-Integral und die Reorganisationsenergie. Das Ladungstransferintegral resultiert aus den intermolekularen, elektronischen Wechselwirkungen, welche von Abstand und Orientierung der Moleküle abhängen.<sup>[43]</sup> Die Reorganisationsenergie ist die Energiedifferenz zwischen den zwei Geometrien bei Aufnahme (geladen) und Abgabe der Ladung (ungeladen). Die Reorganisationsenergie ist abhängig von der Anordnung der Moleküle sowie der Struktur und Größe des konjugierten Systems. Ein effizienter organischer Halbleiter mit einem ausgeprägten Ladungstransport weist ein großes Ladungstransferintegral und eine kleine Reorganisationsenergie auf.<sup>[43]</sup> Zur Beschreibung des Ladungstransports existieren verschiedene Modelle. Im klassischen Modell findet der Ladungstransport über Energiebänder statt. Eine Alternative ist das Tunneln der Ladungsträger zwischen lokalisierten Zuständen, zwischen denen eine Energiebarriere liegt. Das Tunneln zwischen zwei Zuständen im organischen Halbleiter ist dem in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Tunneleffekt, der bei rastertunnelmikroskopischen Messungen Verwendung findet, nicht unähnlich. Zur Optimierung des Ladungstransports bzw. der Tunnelbarriere zwischen Halbleiter und Elektrode kann die Elektrode mit selbst-anordnenden Monolagen beschichtet werden.

### 2.2. Selbst-anordnende Monolagen

Selbst-anordnende Monolagen (SAMs) entstehen durch Adsorption von Molekülen aus der Lösung oder Gasphase an eine Oberfläche.<sup>[47-50]</sup> Bei der Adsorption an Oberflächen ist die kovalente Anbindung der Ankergruppe an das Substrat, die sogenannte Chemisorption, entscheidend.<sup>[44,51,52]</sup> Aus struktureller Sicht können SAM-bildende Moleküle in drei funktionelle Einheiten aufgeteilt werden.<sup>[48]</sup>

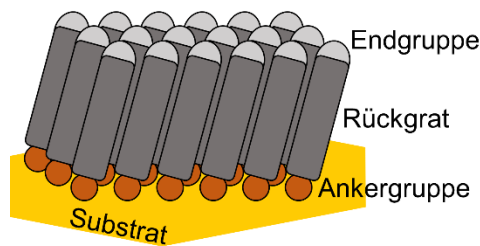


Abbildung 1: Grundlegender Aufbau einer Monolage, in der Moleküle, bestehend aus Kopfgruppe (hellgrau), Rückgrat (grau) und Ankergruppe (rot) geordnet an ein Substrat (gelb) binden.

Die Ankergruppe bindet das Molekül durch einen exothermen Prozess an die Oberfläche.<sup>[53–56]</sup> Für die resultierenden Strukturen der SAM spielt hier die Korrugation der Ankergruppe auf dem Substrat eine wichtige Rolle.<sup>[57,58]</sup> Bei geringer Korrugation ist die Oberflächenstruktur der SAM eher durch die Rückgrate bestimmt, ansonsten durch die Anordnung der Oberflächenatome.<sup>[58]</sup>

Durch Wechselwirkungen der Rückgrate benachbarter Moleküle entsteht die hohe Ordnung der SAMs.<sup>[59,60]</sup> So bilden Alkanthiole auf Gold(111) nach hinreichend langer Zeit<sup>[61,62]</sup> eine dicht gepackte Monolage, bei der alle CH<sub>2</sub>-Gruppen *trans* zueinander stehen. In einer solchen Monolage wird die für Alkanthiole höchst-mögliche Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>2</sup> erreicht.<sup>[63]</sup> Die Anzahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen beeinflusst durch den odd-even-Effekt auch die Ausrichtung der Kopfgruppe.<sup>[30,64–67]</sup> Moleküle mit raumgreifenden Rückgraten bilden weniger dicht gepackte Monolagen.<sup>[57,64,68–76]</sup> Ebenso ist es möglich, bestimmte Moleküleigenschaften wie Dipolmomente im Rückgrat "einzubetten".<sup>[77]</sup> Polare Wechselwirkungen werden im nächsten Kapitel (2.3) genauer beschrieben.

Die Kopfgruppe definiert die chemischen und physikalischen Eigenschaften der neu entstandenen Oberfläche.<sup>[63,78–81]</sup> Durch die Wahl der Kopfgruppe können z.B. Eigenschaften und Prozesse an der Oberfläche wie Hydrophilie<sup>[78,82,83]</sup>, Tribologie<sup>[3,84]</sup>, Austrittsarbeit<sup>[85]</sup> und Ladungsinjektionsbarriere<sup>[86]</sup> verändert werden.

### 2.3. Wechselwirkungen in Monolagen

Die Wechselwirkungen der Rückgrate definieren die spätere Ordnung und Packung der Monolage. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit Wechselwirkungen ungeladener Moleküle. Diese Wechselwirkungen sind klassischerweise nach IUPAC in London Dispersions-Kräfte, Wasserstoff-Brücken und permanente Dipol-Dipol Kräfte eingeteilt.<sup>[87,88]</sup> London Dispersions-Kräfte beruhen auf der Bildung von spontanen Dipolen oder in einem elektrischen Feld induzierten, nicht-permanenten Dipolen. London Kräfte sind isotrop und

nehmen in Bezug auf SAMs mit zunehmender intermolekularer Kontaktfläche und daher mit der Länge des Rückgrates zu.<sup>[89-91]</sup> Der Einfluss von Alkylketten auf die Bildung hochgeordneter SAMs ist weitgehend erforscht.<sup>[47,65,81,89,91,92]</sup> In Wasserstoff-Brückenbindungen bildet ein zentrales, kovalent gebundenes Wasserstoffatom eine 12-65 kJ·mol<sup>-1</sup> starke Bindung zu einem elektronegativen Atom mit einem lone-pair.<sup>[87]</sup> Wasserstoff-Brückenbindungen können zwischen Rückgraten von Molekülen in SAMs vorkommen.<sup>[93-95]</sup>

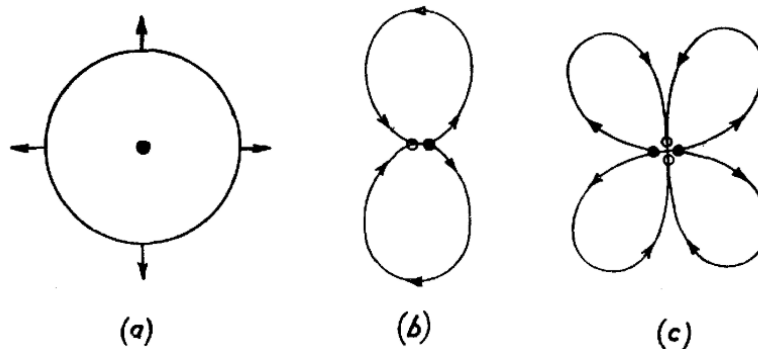


Abbildung 2: Schema eines molekularen Monopols (a), Dipols (b) und eines Quadrupols (c). Links: Dipol, rechts: Quadrupol. Elektrische Feldlinien gleicher Stärke sind als Linien mit Pfeilen dargestellt. Abbildung verändert entnommen.<sup>[96]</sup>

Wechselwirkungen von Molekülen mit permanenten Dipolen werden als Dipol-Dipol Kräfte bezeichnet. Zu diesen polaren Wechselwirkungen gehören auch Wechselwirkungen von Quadrupolen, die als Dipole zweiter Ordnung aufgefasst werden können (vergleiche Abbildung 2). Aufgrund der Relevanz der Wechselwirkungen befassen sich die folgenden zwei Unterkapitel mit Dipolen und Quadrupolen. Eine Sonderstellung nehmen Charge-Transfer Wechselwirkungen ein, da hier ein Ladungsübertrag zwischen zwei aromatischen Molekülen aufgrund einer hohen Elektronegativitätsdifferenz stattfindet.<sup>[97]</sup> Funktionalisierte und aromatische Moleküle können intermolekulare Wechselwirkungen wie Dipol-, Quadrupol- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen ausbilden.<sup>[14,60,98]</sup> Im Folgenden werden grundlegende Überlegungen und der aktuelle Stand der Forschung hierzu erläutert.

### 2.3.1. Dipole

Ein elektrisches Dipolmoment entsteht durch Ladungsseparation in einem Molekül.<sup>[99]</sup> Die Stärke des Dipolmoments  $\mu$  hängt von den Abständen  $r_n$  und der Anzahl  $N$  der Ladungen  $q_n$  ab.

$$\mu = \sum_{n=1}^N q_n r_n \quad (1)$$



Die Wechselwirkungen zweier Dipole mit dem Abstand  $d$  der Dipolzentren hängen von ihrer Stärke  $\mu$  und Orientierung  $\varphi_{1,2}$  und  $\omega$  ab.

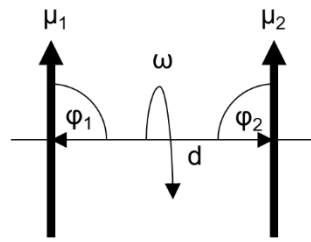


Abbildung 3: Zur Abschätzung der Energie der Wechselwirkung zweier Dipole  $\mu_1$  und  $\mu_2$  im Abstand  $d$  (der Dipolzentren) nötige Kippwinkel  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  sowie der Drehwinkel  $\omega$ . Im Beispiel sind  $\varphi_1 = \varphi_2 = 90^\circ$ ,  $\omega = 0^\circ$ .

Die Formel für die Wechselwirkungsenergie  $U_{Dipol}$  lautet<sup>[100]</sup>

$$U_{Dipol}(d, \varphi_1, \varphi_2, \omega) = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_0 d^3} (2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \omega) \quad (2)$$

$\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Es ist ersichtlich, dass für  $\omega = \pm 180^\circ$  der Wert des letzten Terms minimal ist. Nun lässt sich ein optimaler Winkel für  $\varphi_2$  in Abhängigkeit von einem beliebig gewählten  $\varphi_1$  finden, der  $U_{Dipol}$  minimiert:

$$\varphi_{2,opt}(\varphi_1) = \arctan(0.5 \tan(\varphi_1)) \quad (3)$$

Einige lehrreiche Fälle hinsichtlich der Orientierung der Moleküle seien hier zum Verständnis der nachfolgenden Projekte aufgelistet.

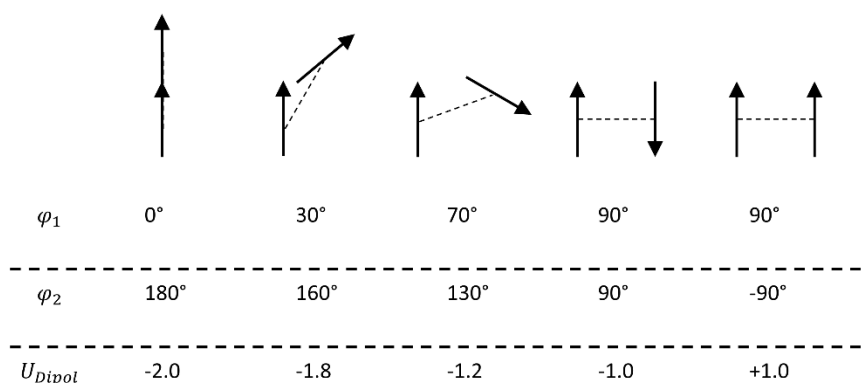


Abbildung 4: Beispiele für orientierungsabhängige Wechselwirkungen zweier gleich starker Dipole zueinander.

Dipolwechselwirkungen in Festkörpern beeinflussen besonders die Orientierung zum nächsten Nachbarn, nicht aber die Abstände, welche eher von Sterik, London Kräften, Coulomb Kräften

und weiteren intermolekularen Kräften beeinflusst werden.<sup>[100,101]</sup> Der Einfluss von Dipolwechselwirkungen auf die Anordnung von Molekülen in Monolagen wurde von *Ulman et al.* erforscht.<sup>[26,102–105]</sup> Es wurde gezeigt, dass auch Moleküle mit senkrecht zur Oberfläche und damit energetisch eher ungünstig gerichteten Dipolmomenten dichte Packungen ausbilden können.<sup>[14,106]</sup> Können die Moleküle auf der Oberfläche frei rotieren und sind ihre Dipolmomente annähernd parallel zur Oberfläche orientiert, bilden sie gerichtete Domänen, die die Orientierung von benachbarten Domänen beeinflussen.<sup>[107]</sup> Starke, parallel gerichtete Dipolmomente depolarisieren dagegen in dichten Packungen.<sup>[108–110]</sup>

### 2.3.2. Quadrupole

Ähnlich wie das molekulare Dipolmoment entsteht das molekulare Quadrupolmoment durch eine ungleiche Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls. Es kann jedoch nicht mit einem Modell mit zwei Punktladungen beschrieben werden. Molekulare Quadrupole  $\theta_{ij}$  wurden von Buckingham zunächst anhand von  $\text{CO}_2$  und später für aromatische Systeme wie Benzol beschrieben.<sup>[96,111,112]</sup> Genau wie molekulare Dipolmomente definieren sich Quadrupolmomente durch die Abstände  $r_n$  und Anzahl  $N$  der Ladungen  $q_n$

$$\theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N q_n [3(r_n)_\alpha(r_n)_\beta - r_n^2 \delta_{\alpha\beta}] \quad (4)$$

Die tiefgestellten Buchstaben  $\alpha, \beta$  sind Suffixe der kartesischen Tensoren.<sup>[111]</sup> Der Substitutionstensor  $\delta_{\alpha\beta}$  ist gleich 1 für  $\alpha = \beta$ .<sup>[113]</sup>  $\delta_{\alpha\beta}$  ist gleich null für  $\alpha \neq \beta$ .<sup>[113]</sup> Mit anderen Worten können im kartesischen Koordinatensystem immer drei zueinander senkrechte Achsen gefunden werden, so dass drei hauptsächliche Quadrupolmomente  $\theta_{xx}$ ,  $\theta_{yy}$  und  $\theta_{zz}$  existieren.

$$\theta = \begin{pmatrix} \theta_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \theta_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \theta_{zz} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Die Matrix ist spurlos ( $\theta_{xx} + \theta_{yy} + \theta_{zz} = 0$ ). Ist die Ladungsverteilung annähernd rotations-symmetrisch um die  $z$ -Achse, kann angenommen werden:

$$\theta_{xx} = \theta_{yy} = -\frac{1}{2} \theta_{zz} \quad (6)$$

Nach der Wahl der Molekülhauptachse reicht  $\theta_{zz}$  zur Beschreibung linearer, elektrischer Quadrupole aus.  $\text{CO}_2$  ist ein lineares Molekül und ein linearer Quadrupol.<sup>[114–116]</sup> Auch Benzol kann aufgrund der zwei Elektronenwolken im  $\pi$ -System, zwischen denen sich die positiv geladenen Atomkerne befinden, als linearer Quadrupol beschrieben werden.

Molekulare Quadrupolwechselwirkungen spielen vor allem eine bestimmende Rolle bei der molekularen Anordnung von aromatischen Molekülen, die ansonsten nur geringfügige Wechselwirkungen anderer Arten (Dipol-Dipol, Wasserstoff-Brückenbindungen) ausbilden können. Z.B. können Benzolmoleküle im Festkörper parallel versetzt und senkrecht zueinander angeordnet sein (siehe Abbildung 5).<sup>[117]</sup> Perfluorbenzol ist ebenso ein linearer, molekularer Quadrupol.<sup>[38]</sup> Im Gegensatz zu Benzol ist die Ladungsverteilung jedoch invertiert, so dass in einem Mischkristall aus Benzol und Perfluorbenzol die Moleküle parallel gestapelt sind.

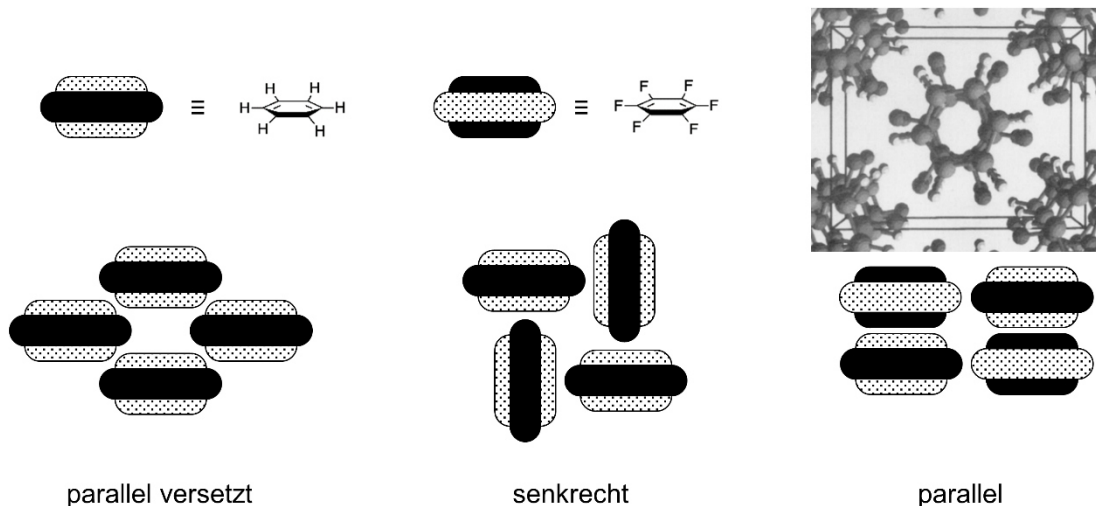


Abbildung 5: Anordnungen von Benzol und Benzol:Perfluorbenzol im Festkörper. Die Abbildung wurde verändert und ergänzt.<sup>[117]</sup> Das Bild oben rechts verdeutlicht die alternierende Stapelung im Benzol:Perfluorbenzol Mischkristall.

Der Benzol:Perfluorbenzol Mischkristall schmilzt bei  $24\text{ }^\circ\text{C}$ , während reines Benzol und Perfluorbenzol bei jeweils ca.  $5\text{ }^\circ\text{C}$  schmelzen.<sup>[118]</sup> Der Grund für den erhöhten Schmelzpunkt ist die Bildung einer Charge-Transfer Verbindung. Charge-Transfer Wechselwirkungen werden im nächsten Kapitel behandelt.

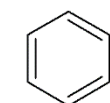
### 2.3.3. Charge-Transfer Wechselwirkungen

Eine CT-Wechselwirkung liegt dann vor, wenn es nicht zu einer permanenten, vollständigen Ladungsübertragung vom Donor auf den Akzeptor kommt.<sup>[97]</sup> Eine nicht-permanente, aber vollständige Ladungsübertragung in der CT-Verbindung wird erst erreicht durch den Übergang in einen elektronisch angeregten Zustand durch Absorption von Licht. Dabei tritt eine sehr

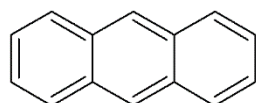
breite und intensive Absorptionsbande im sichtbaren oder UV Bereich auf, da der Übergang quantenmechanisch erlaubt ist.

CT-Komplexe werden entsprechend ihrer Eigenschaften in Solarzellen, Halbleitern und Chemosensoren eingesetzt.<sup>[42,97,119,120]</sup> So weist der TTF:TCNQ Komplex (vergleiche Abbildung 6) bei 66 K eine Leitfähigkeit von  $1.47 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf, was der Leitfähigkeit von Metallen entspricht.<sup>[121]</sup> Auf SAMs aus CT-Verbindungen übertragen bedeutet dies, dass sie auch lateral elektrisch leitfähig wären.

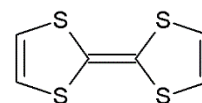
Donatoren



Benzol

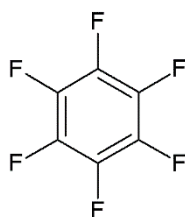


Anthracen

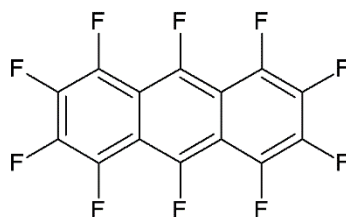


TTF

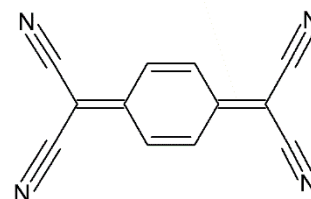
Akzeptoren



Hexafluorbenzol



Perfluoranthracen



TCNQ

Abbildung 6: Beispiele organischer Donor- und Akzeptormoleküle für CT-Systeme. Tetrathiafulvalen (TTF) und 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) bilden einen häufig verwendeten CT-Komplex.<sup>[120,122]</sup>

Im vorherigen Kapitel wurde die alternierend parallel gestaffelte Anordnung der Moleküle im Benzol:Hexafluorbenzol Kristall erwähnt. Dieses Motiv findet sich in allen organischen CT-Kristallen, die auf planaren, hochsymmetrischen Molekülen beruhen. Es ist daher anzunehmen, dass sich solche Anordnungen auch in SAMs finden, welche aus ähnlichen Molekülen wie in Abbildung 6 bestehen sind.

## 2.4. Goldoberflächen

Chalkogenolat-SAMs auf Goldoberflächen dienen als Modellsystem für die Untersuchung von Monolagen auf Metalloberflächen.<sup>[23,123–126]</sup> Gold kristallisiert in der kubisch dichtesten Packung. Miller-Indizes beschreiben die von einem Kristall ausgeprägten Netzebenen. Die Au(111) Oberfläche ist thermodynamisch bevorzugt, da hier die Oberflächenatome die größte Anzahl nächster Nachbarn haben.<sup>[127]</sup> Dennoch erfährt auch die (111) Oberfläche eine Frustration, da die Atome aufgrund fehlender Partner zusammenrücken.<sup>[128–130]</sup> So rekonstruiert

die Au(111) Oberfläche im UHV zunächst zu einem  $(23 \times \sqrt{3})$  Fischgrätenmuster,<sup>[131,132]</sup> welches nach Exposition zu Luft oder Flüssigkeiten teilweise relaxiert.<sup>[133,134]</sup>

Die Oberflächengeometrie des Substrats beeinflusst die Überstruktur, die durch die adsorbierten Moleküle gebildet wird. Diese Überstruktur wird als zweidimensionale Elementarzelle beschrieben. Die Vektoren  $b_1$  und  $b_2$  der Elementarzelle stehen in einem definierten Verhältnis zu den Vektoren  $a_1$  und  $a_2$  der Substratoberfläche. Mathematisch intuitiv ist die Bildung einer Matrix  $\underline{M}$ , die  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  in ein Verhältnis setzt.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}}_{\vec{b}} = \underbrace{\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}}_{\underline{M}} \underbrace{\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}}_{\vec{a}} \quad (7)$$

Ist die Determinante von  $\underline{M}$  ganzzahlig, handelt es sich um eine kommensurable Überstruktur. Überstrukturen können auch mit Woods' Notation beschrieben werden.<sup>[135]</sup>

$$E(hkl)C\left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2}\right)R\theta - X$$

Hier beschreiben  $E$  die chemische Identität des Substrats und  $(hkl)$  die durch die Miller'schen Indizes definierte Ebene der Oberfläche.  $C$  steht für die Zentrierung der Elementarzelle (im Zweidimensionalen nur primitiv oder flächenzentriert),  $\theta$  für den von  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  eingeschlossenen Winkel und  $X$  für das chemische Symbol des Adsorbats. Entsprechend des Kontexts wird die Notation weiter abgekürzt. Die primitive Zentrierung wird meist nicht ausgeschrieben,  $E(hkl)$  und  $X$  können bei vordefinierten Systemen ausgelassen werden und für  $\theta = 0^\circ$  kann auf die Angabe des Winkels verzichtet werden.

Ist die Determinante von  $\underline{M}$  ein rationaler Bruch, nennt man die Überstruktur koinzident. Ist die Determinante nicht ganzzahlig und kein rationaler Bruch, ist die Überstruktur inkommensurabel. Dies erkennt man z.B. beim Auftreten eines Moiré-Effektes bei rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen.<sup>[50,136]</sup>

Durch die Bindung der Chalkogenolate an Goldatome werden die metallischen Au-Au Bindungen geschwächt,<sup>[137]</sup> sodass sich Adatome aus der ersten Schicht lösen können.<sup>[138,139]</sup> Häufig wird ein Adatom zwischen zwei Adsorbatmolekülen aufgeteilt.<sup>[89,137,138,140–143]</sup> Theoretisch können sich Adsorbate auf verschiedenen Adsorptionsstellen befinden (siehe Abbildung 7).<sup>[144–146]</sup>

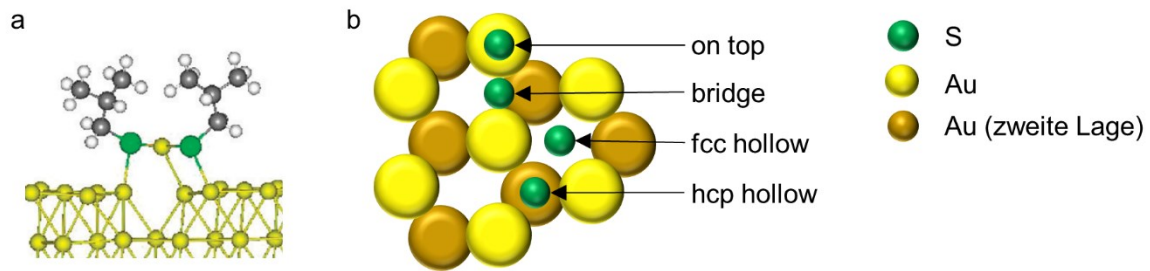


Abbildung 7: In (a) ist beispielhaft zwischen zwei S-Atomen (grün) ein Au-Atom der ersten Lage aufgeteilt. (b) zeigt mögliche Adsorptionsstellen für S auf Au(111). Das S-Atom kann sich direkt auf einem Au-Atom (on top), verbrückend zwischen zwei Au-Atomen (bridge) oder zwischen drei Au-Atomen (hollow sites) befinden. Bei der hcp hollow site befindet sich in der zweiten Au-Lage ein Au-Atom direkt unter dem S-Atom. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[141,147]</sup>

Bei Alkanthiolen ist die Balance zwischen der Stärke der Au-S Bindung und der Stärke der Wechselwirkungen der Rückgrate für die Überstruktur entscheidend.<sup>[89]</sup> Es wurde beobachtet, dass die Au-S Bindung von Benzenthioilat schwächer ist als die von Methanthioilat.<sup>[140]</sup> Dies lässt vermuten, dass Überstrukturen von Präkursoren, deren Ankergruppen direkt mit dem aromatischen System verknüpft sind, stärker von Wechselwirkungen der Rückgrate beeinflusst werden als bei Präkursoren, deren Ankergruppe direkt mit einem aliphatischen Rest verknüpft ist.

## 2.5. Methoden zur Oberflächencharakterisierung

### 2.5.1. Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy; STM) nutzt den Tunnel-effekt, um mittels einer Sonde die elektronische Topographie einer leitenden Oberfläche mit bis zu sub-atomarer Auflösung abzubilden

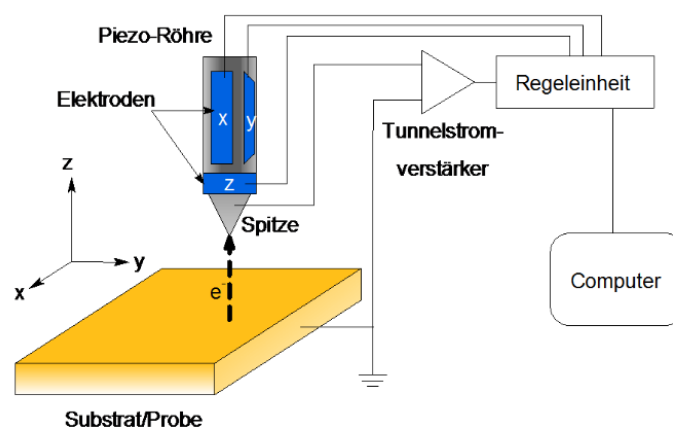


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines STMs. Elektronen tunneln zwischen Sonde und Substrat. Durch Anlegen einer Spannung entsteht ein Tunnelstrom, der von einem Tunnelstromverstärker verstärkt wird. Eine Regeleinheit bedient Elektroden, welche auf den Piezo-Kristall wirken.

Die mit STM erreichbare Auflösung ist mit anderen Methoden nicht möglich, vergleiche Abbildung 9.

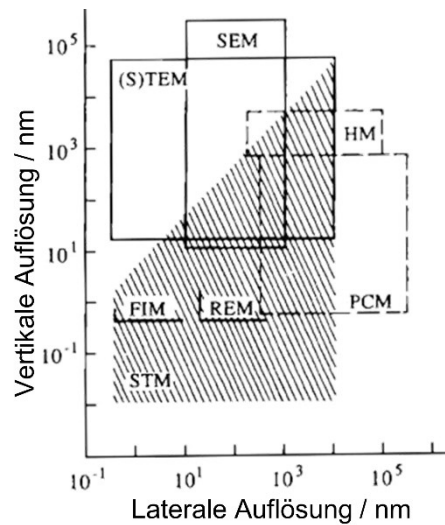


Abbildung 9: Vergleich der erreichbaren Auflösung von STM (schraffierter Bereich) mit anderen mikroskopischen Methoden (HM: Hochauflösende optische Mikroskopie; PCM: Phasenkontrastmikroskopie; SEM: Rasterelektronenmikroskopie, (S)TEM: (Scanning) Transmissionselektronenmikroskopie; FIM Feldionenmikroskopie; REM: Reflektionselektronenmikroskopie). Die Abbildung wurde übersetzt.<sup>[148]</sup>

STM ist insbesondere dafür geeignet, Moleküle auf metallischen Oberflächen abzubilden.<sup>[149]</sup> In Bezug auf SAMs lassen sich Informationen zur Packungsdichte<sup>[64,150]</sup> und Phasen,<sup>[151,152]</sup> die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche sowie relativ zu ihren Nachbarmolekülen,<sup>[153,154]</sup> und zu ihren elektronischen Eigenschaften wie Austrittsarbeit,<sup>[155,156]</sup> Leitfähigkeit<sup>[157]</sup> und Tunnelprozesse<sup>[158,159]</sup> (z.B. direktes Tunneln vs. "Hopping") erhalten. Eine Herausforderung bei der Interpretation von STM-Messungen ist dabei, dass stets eine Überfaltung von räumlichen Positionen von Atomkernen und ihren individuellen elektronischen Eigenschaften, wie in Abbildung 10, erhalten wird.

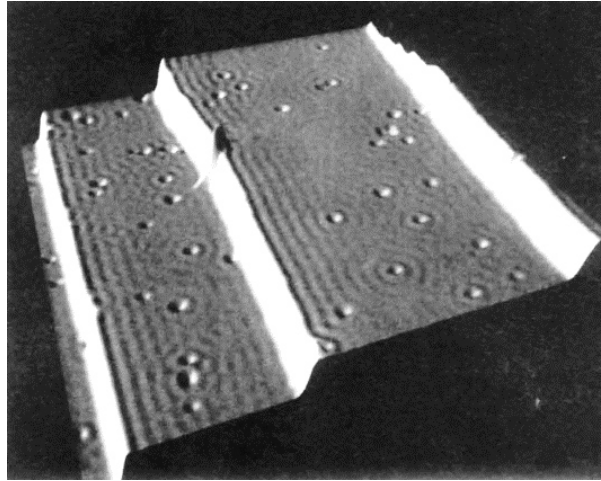


Abbildung 10: Constant-Current STM Messung einer Cu(111) Oberfläche. Zu sehen sind drei monoatomare Stufen und ungefähr 50 Punktdefekte, die zu räumlichen Oszillationen führen. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[160]</sup>

Nach der ersten erfolgreichen Durchführung von rastertunnelmikroskopischen Experimenten 1981 durch Binnig und Rohrer entwickelte sich die STM zu einer wirkungsvollen Oberflächenanalytik in vielen Bereichen.<sup>[126,161,162]</sup> STM wird im UHV, an Luft und in Lösungen bei Temperaturen von 4 K bis 1000 K eingesetzt, um reine und rekonstruierte Metalloberflächen, Oberflächendefekte und Adsorbate auf Oberflächen sowie deren Reaktionen mit und auf der Oberfläche zu untersuchen.<sup>[12,163–167]</sup> Die Sonde eines STMs ist eine elektrisch leitfähige Spitze, welche mit der Probenoberfläche wechselwirkt. Die Relativbewegung von Spitze und Substrat und das resultierende Rasterbild entstehen durch Aktuatoren. Als Aktuatoren werden Piezokristalle aus zum Beispiel Bleizirkontitanat verwendet. Platin/Iridium-Legierungen eignen sich als Spitzen für Messungen an der Luft, da sie spröde und hart sind und durch Schneiden mit einer Drahtschneidezange leicht herzustellen sind. Alternativ kann Wolframdraht elektrochemisch geätzt werden.<sup>[168,169]</sup> Spitzen aus Wolfram sind schärfer, aber oxidationsanfälliger als Spitzen aus Platin/Iridium-Legierungen und werden deswegen nur für Hochvakuummessungen eingesetzt. Es existieren diverse Aufbauten, um die Sonde relativ zum Substrat zu bewegen. Der Drei-Achsen-Aufbau erzeugt die Relativbewegung durch eine piezoelektrische Achse je Raumrichtung. Die z-Achse steht senkrecht zur Oberfläche. Der piezoelektrische Kristall, welcher sich in den Anfängen der Entwicklung der STM an der Sonde befand, verändert seine räumliche Ausdehnung mit der angelegten Spannung. Gegen Krafteinwirkung bzw. akustische Vibrationen von außen stabilere Aufbauten verwenden Röhren aus Piezokristallen mit aufgedampften Elektroden an der Substrathalterung, so dass alle Achsen gleichzeitig gesteuert werden können. Durch Spannungsänderungen am Piezo-Kristall kann eine topographische Karte erstellt werden. Da das Substrat stabiler zu führen ist, wird meist



dieses bewegt. Die Messmethode ist grundsätzlich sehr empfindlich und erfordert, dass der Aufbau entsprechend gegen Vibrationen und elektrische Felder geschützt ist. Zur Minderung von auf die Messung wirkenden Vibrationen können STMs auf einem separaten Fundament oder auf einer zusätzlichen Dämpfungseinheit stehen und werden vor Messungen mit einer zusätzlichen Abdeckung aus Metall und gegebenenfalls einer Abdeckung aus Textil gegen störende Schwingungen isoliert.

In der Rastertunnelmikroskopie wird durch den quantenmechanischen Tunneleffekt ein Strom in Abhängigkeit vom Abstand und der Energiebarriere zwischen Sonde und Substrat gemessen. Der Tunneleffekt wird im folgenden Abschnitt erläutert. Aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron mit der Wellenfunktion  $\psi_n(z)$  und der Masse  $m_e$  im Potential  $U(z)$

$$-\frac{\hbar}{4\pi m_e} \frac{d^2}{dz^2} \psi_n(z) + U(z)\psi_n(z) = E_n \psi_n(z) \quad (8)$$

wobei  $\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $E_n$  der Erwartungswert ist, erhält man im klassisch-verbotenen Bereich für ein Tunneln durch eine Tunnelbarriere  $U$  in +z-Richtung (vgl. Abbildung 11) die elektronische Wellenfunktion der Form

$$\psi_n(z) = \psi_n(0)e^{-\kappa z} \quad (9)$$

mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(U - E_n)}}{\hbar} \quad (10)$$

In (10) ist  $\hbar = h/2\pi$  und  $E_n$  der Erwartungswert, bzw. die kinetische Energie des Elektrons. Ein grundlegendes Schaubild zum Verständnis des Tunneleffektes ist durch das Modell des Teilchens im endlichen Potentialkasten in Abbildung 11 gegeben. Die Energie der Tunnelbarriere  $U$  ist in Abbildung 11 durch die Austrittsarbeit  $\Phi$  gegeben. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  ist der energetische Abstand vom Fermi-niveau  $E_F$  zum Vakuumniveau  $E_{vak}$ , in welchem die Elektronen nicht mehr am Metall gebunden sind.

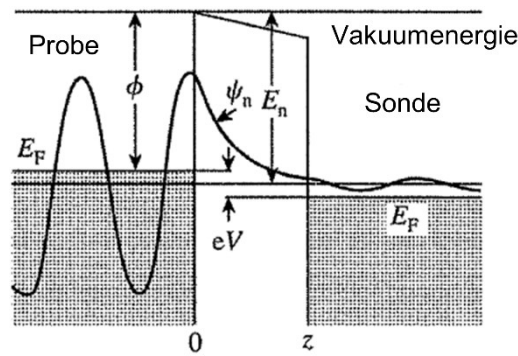


Abbildung 11: Energieschema des Tunnelprozesses. Ein Elektron tunnelt von der Probe links durch das Vakuum der Länge  $z$  in ein unbesetztes Energieniveau der Spitze.  $\psi_n$  ist die Wellenfunktion,  $E_F$  das Fermienergie,  $\Phi$  die Austrittsarbeit,  $E_n$  der Erwartungswert und  $eV$  die angelegte Spannung, wenn es sich bei Probe und Spitze um das gleiche Metall handelt. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[170]</sup>

Mit  $E_{Vak}$  als Referenz gilt  $E_F = -\Phi$ . Bei Anlegen einer kleinen Spannung  $V$  ( $eV \ll \Phi$ ) tunneln Elektronen aus Energieniveaus  $E_n$  sehr nahe an  $E_F$ , so dass  $E_n \approx -\Phi$  angenommen werden kann. Der Tunnelstrom ist proportional zur Wahrscheinlichkeit  $I$ , ein Elektron im Abstand  $z$  zur Probenoberfläche zu finden

$$I \propto |\psi_n(z)|^2 = |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa z} \quad (11)$$

Es gibt viele Formen für Potentialbarrieren und die Schrödinger-Gleichung hat nur für wenige eine analytische Lösung. Für die Behandlung allgemeiner Potentialbarrieren ist die Wentzel-Kramers-Brillouin Näherung<sup>[171]</sup> nützlich, in der die Potentialbarriere verschiedene Formen  $U(z)$  (z.B. Kastenpotential) annehmen darf. Diese Ansätze haben den Nachteil, dass sie den Tunnelstrom nur relativ beschreiben.

Ein weiterer Ansatz, dessen Gültigkeit experimentell belegt wurde, stammt von Bardeen.<sup>[172,173]</sup> Er geht davon aus, dass zwei weit voneinander entfernte Elektroden Wellenfunktionen besitzen, die sich in der Barriere asymptotisch null nähern. Befinden sich die Elektroden nahe genug aneinander, besteht die Möglichkeit, Zustände von Elektrode A auf Elektrode B zu übertragen.

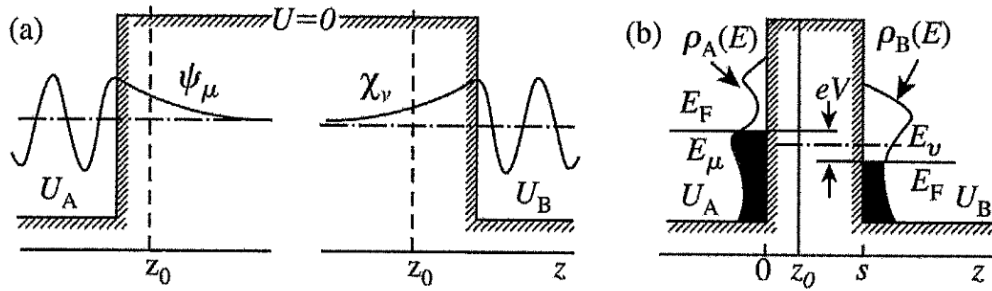


Abbildung 12: (a) Zwei Elektroden in großem Abstand, deren Wellenfunktionen sich nicht überlappen. (b) Die Elektroden A und B im Abstand  $s$ . Abbildung wurde übernommen.<sup>[148]</sup>

Eine wichtige Näherung ist, dass die Wellenfunktionen getrennte Hamilton-Operatoren haben und keine Eigenfunktionen des kombinierten Systems sind. Weiterhin seien die Wellenfunktionen orthogonal zueinander. Nach Aufstellen eines Tunnelmatrixelementes  $M_{\mu\nu}$  kann ein Ausdruck für die Tunnelwahrscheinlichkeit formuliert werden. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt davon ab, wie viele Zustände von B nahe einem Zustand von A sind, so dass effektiv in sie getunnelt werden kann. Die Auftragung der Anzahl der Zustände gegen deren Energie nennt man Zustandsdichte. Über die Zustandsdichte  $\rho$  kann für die Bedingung des elastischen Tunnelprozesses ( $E_\mu = E_\nu$ ) bei niedriger Spannung  $V$ , so dass die Zustandsdichten  $\rho_A(E_F) = \rho_B(E_F)$  ähnlich sind, eine Formel für den absoluten Tunnelstrom aufgeschrieben werden.

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \rho_A(E_F) \rho_B(E_F) V \quad (12)$$

Das Bardeen-Tunnelmatrixelement kann experimentell bestimmt werden. Die Besonderheiten dieser Vorgehensweise sind, dass keine explizite Tunnelbarriere benötigt wird und nur die einzelnen Austrittsarbeiten nötig sind. Aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit der Wellenfunktionen ist der gemessene Strom durch das der Oberfläche am nächsten stehende Atom dominiert.

### 2.5.2. Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (im Folgenden: IRRAS) ist eine spezielle Art der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (im Folgenden: FTIR), die sich zur Analyse von Adsorbaten auf Oberflächen eignet.<sup>[174]</sup>

Bei der FTIR-Spektroskopie werden Anregungen von Rotations- und Schwingungszuständen von Molekülen beobachtet.<sup>[175]</sup> Da Rotationsübergänge im Festkörper meistens nicht aufgelöst werden, befasst sich dieses Kapitel ausschließlich mit Molekülschwingungen. Beispielhaft sind hier einige Schwingungsarten aufgelistet. Bei Valenzschwingungen ändern sich die Abstände

zwischen zwei verbundenen Atomkernen. Diese Schwingungen werden mit "ν" gekennzeichnet. Bei Deformationsschwingungen ändern sich Bindungswinkel mit mindestens drei beteiligten Atomen. Diese Schwingungen werden allgemein mit "δ" gekennzeichnet. Daneben gibt es Nomenklaturen für Schwingungen bestimmter Molekülmotive wie z.B. Kohlenwasserstoffketten und Ringen.<sup>[176,177]</sup>

Im Spektrometer wird mit Hilfe eines Siliciumcarbid-Stabes, der als schwarzer Strahler beschreibbar ist, IR-Strahlung erzeugt, die durch einen Strahlenteiler in zwei Teilstrahlen gespalten wird.

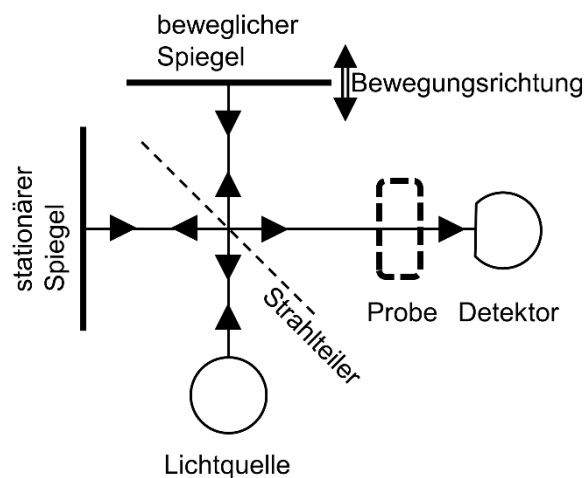


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines FT-IR Spektrometers.

Ein Teil der Strahlung wird von einem stationären Spiegel zurück auf den Strahlenteiler reflektiert, der andere Teil wird von einem beweglichen Spiegel phasenverschoben dorthin reflektiert. Die Teilstrahlen werden am Strahlenteiler wieder zusammengeführt und gemeinsam durch den Probenraum geleitet.

Die Probe absorbiert Strahlung, indem Schwingungszustände angeregt werden. Die Absorptionswahrscheinlichkeit, aus der die Intensität  $I$  des Signals resultiert, ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments (engl.: Transition Dipole Moment; TDM) zwischen Anfangs- ( $i$ ) und Endzustand ( $f$ ) der Schwingungen (siehe Gleichung (13)). Hierbei ist  $\hat{\mu}$  der Dipolmoment-Operator und  $\vec{E}$  der elektrische Feldvektor der IR-Strahlung.

$$I = \left( \vec{E} \cdot \underbrace{\langle i | \hat{\mu} | f \rangle}_{TDM} \right)^2 \quad (13)$$

Die resultierende Intensität der Strahlung wird detektiert. Die Messung der Spektren erfolgt bei der FTIR Spektroskopie in Form eines Interferogramms. Da ein Teil der Strahlung während der Messung phasenverschoben wurde, wird ein Interferogramm beider Strahlen erhalten, welches durch eine Fourier-Transformation nach der Phasenverschiebung  $x$  das Spektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl ergibt. Da in der Regel nicht nur die Probe, sondern auch die Umgebung zum detektierten Spektrum beiträgt, muss vor jeder Messung der Hintergrund aufgenommen werden. Der Hintergrund umfasst das detektierte Spektrum aller Bestandteile außer der Probe.

Bei der IRRAS wird jedoch nicht in Transmission, sondern in Reflektion gemessen. Eine wichtige, bei Goldoberflächen erfüllte, Voraussetzung für IRRAS ist, dass die Probenoberfläche eine hohe Reflektivität im Infrarotbereich besitzt. Zur Messung wird p-polarisierte Strahlung benutzt, bei der der elektrische Feldvektor  $E_p$  in der vom Einfallsvektor  $\vec{E}^{ein}$  und der Oberflächennormalen  $z$  aufgespannten Einfallsebene liegt. Bei streifendem Einfall kann dieser elektrische Feldvektor  $E_p$  in die Anteile  $E_x$  und  $E_z$  aufgeteilt werden.  $E_x$  bewirkt ebenso wie s-polarisierte Strahlung eine laterale Ladungsverschiebung im Metall, infolge dessen ein zu  $E_x$  entgegen gerichtetes elektrisches Feld entsteht. Die Felder löschen sich aus.  $E_z$  bewirkt dagegen eine zur Oberflächennormalen parallele, vertikale Ladungsverschiebung, welche den Dipol senkrecht zur Oberfläche verstärkt.

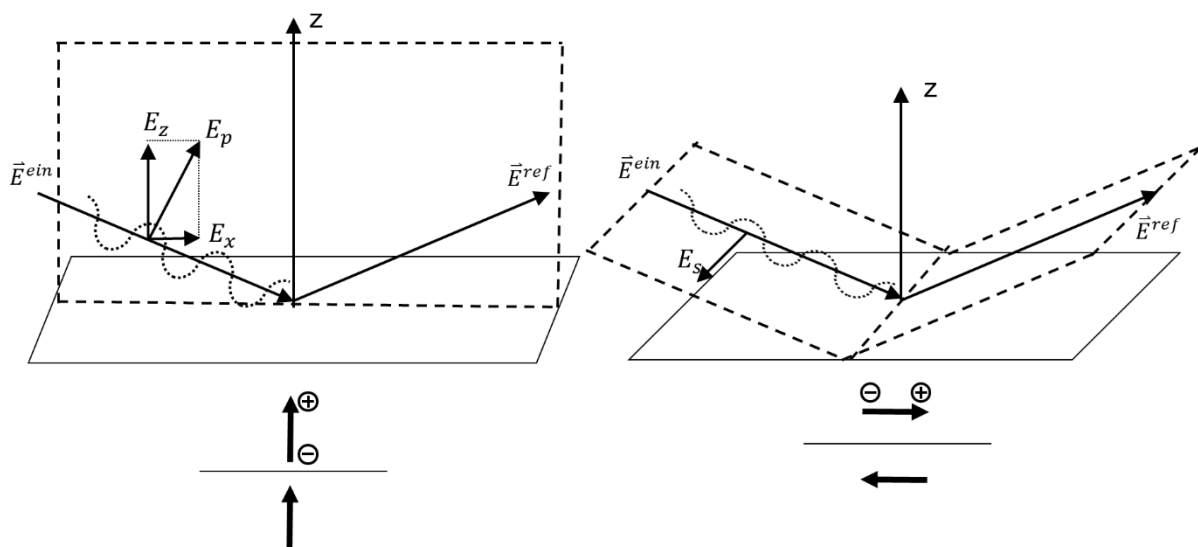


Abbildung 14: Reflexion eines IR-Strahls an einem Metall bei p-Polarisation (links) und s-Polarisation (rechts). Der Strahl ist in Komponenten entsprechend den Raumrichtungen und der Oberflächennormalen  $z$  aufgeteilt. Darunter sind die elektrischen Vektoren verdeutlicht.

Aufgrund dieser Oberflächenauswahlregel auf Metallen werden nur die zur Oberflächennormalen parallel orientierten Beiträge der Übergangsdipolmomente gemessen.<sup>[174]</sup> Als Folge dessen können Banden der Monolagen-Spektren im Vergleich zu den Reinsubstanzspektren abgeschwächt oder ausgelöscht werden. Dies ermöglicht die Bestimmung der Orientierung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche.<sup>[178]</sup> Ein generelles Problem der IRRAS ist die geringe Absorbanz aufgrund geringer Schichtdicken. Das so entstehende Problem von geringem Signal-zu-Rauschen Verhältnis wird mit optimierten Einfallswinkeln, sehr empfindlichen Halbleiterdetektoren und dem Spülen des gesamten Strahlengangs mit Wasser- und CO<sub>2</sub>-freier Druckluft verringert. Streifende Einfallswinkel bedingen, dass ein großer Anteil des elektrischen Feldvektors in Richtung der Oberflächennormalen zeigt (vgl. Abbildung 14).

### 2.5.3. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie nutzt die Änderung des Polarisationszustandes von Licht bei der Reflektion an Schichtsystemen zur Bestimmung der Schichtdicken.<sup>[179,180]</sup> Durch die Analyse des reflektierten Lichts erhält man die ellipsometrischen Parameter der Phasenverschiebung  $\Delta$  und der Intensitätsänderung  $\Psi$ , anhand deren man die Schichtdicke  $d$  ermitteln kann. Mit weiteren Annahmen sind auch die Bestimmung von Kristallinität, Rauigkeit und Bedeckungsgrad von Substraten möglich.

Licht kann als Transversalwelle  $\vec{E}$ , deren elektrischer Feldvektor  $\vec{E}_0$  senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Wellenvektors  $\vec{k}$  steht, beschrieben werden.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r} + \delta) \quad (14)$$

In (14) ist  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $t$  die Zeit,  $\vec{r}$  der Ort und  $\delta$  die Phase. Der Feldvektor  $\vec{E}$  kann in die Amplituden  $E_{0,p}$ , welche parallel, und  $E_{0,s}$ , welche senkrecht zur Einfallsebene stehen, unterteilt werden.

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0,p} \cos(\omega t - kr + \delta_p) \\ E_{0,s} \cos(\omega t - kr + \delta_s) \end{pmatrix} \quad (15)$$

Bei polarisiertem Licht weisen diese beiden Vektoren eine definierte Phasenbeziehung auf. Für die optische Messung ausschlaggebend sind die Amplitudenverhältnisse, so dass auf die Angabe der expliziten Zeitabhängigkeit in der Kurzschreibweise verzichtet werden kann.

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0,p} \exp(i\delta_p) \\ E_{0,s} \exp(i\delta_s) \end{pmatrix} \quad (16)$$

Man unterscheidet zwischen linear, zirkular und elliptisch polarisiertem Licht. Beträgt die Phasenbeziehung  $n\pi$ , wird von linear polarisiertem Licht gesprochen (Fall 1). Sind  $E_s$  und  $E_p$  um  $(n + 1/2)\pi$  gegeneinander phasenverschoben und haben die gleiche Amplitude, ist das Licht zirkular polarisiert (Fall 2). Trifft keiner der beiden Fälle zu, spricht man von elliptisch polarisiertem Licht.

Der Polarisationszustand von einfallendem (ein), beziehungsweise reflektiertem (ref) Licht lässt sich beschreiben mit

$$\vec{E}^{ein} = \begin{pmatrix} \vec{E}_{0,p}^{ein} \exp(i\delta_p^{ein}) \\ \vec{E}_{0,s}^{ein} \exp(i\delta_s^{ein}) \end{pmatrix} \text{ bzw. } \vec{E}^{ref} = \begin{pmatrix} \vec{E}_{0,p}^{ref} \exp(i\delta_p^{ref}) \\ \vec{E}_{0,s}^{ref} \exp(i\delta_s^{ref}) \end{pmatrix} \quad (17)$$

Trifft ein Strahl polarisierten, monochromatischen und parallelen Lichtes auf ein System mit mehreren Schichten, so wird er an jeder Grenzfläche sowohl reflektiert als auch in die angrenzende Schicht hinein gebrochen (siehe Abbildung 15).

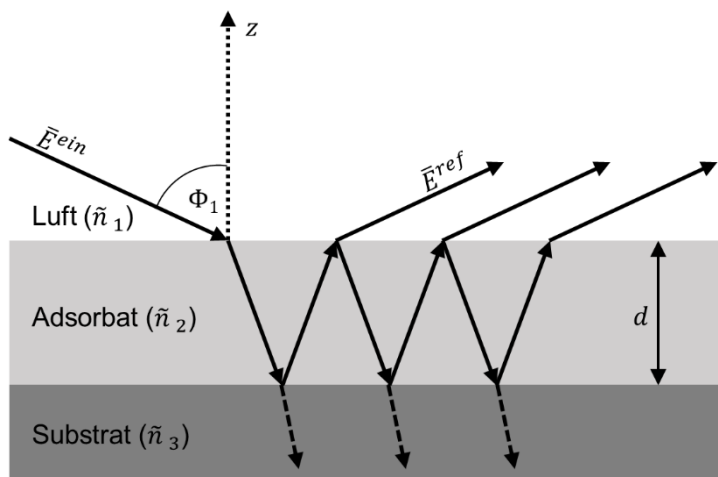


Abbildung 15: Weg des Lichts bei der Schichtdickenbestimmung bei dem System Luft/Adsorbat/Substrat.

Bei dem System Luft/Film/Substrat geschieht dies an zwei Grenzflächen, wobei der Strahl wiederholt in den Film reflektiert werden kann. Dies führt zur Änderung der Intensität  $\Psi$  und Änderung der Phasenverschiebung  $\Delta$

$$\tan \Psi = \frac{\vec{E}_{0,p}^{ref} / \vec{E}_{0,p}^{ein}}{\vec{E}_{0,s}^{ref} / \vec{E}_{0,s}^{ein}} \text{ und } \Delta = (\delta_p^{ref} - \delta_s^{ref}) - (\delta_p^{ein} - \delta_s^{ein}) \quad (18)$$

Durch Phasenverschiebungen von  $E_p$  und  $E_s$  an den Grenzflächen resultiert ein Strahl gesamtreflektierten Lichts. Dieser ist abhängig von den komplexen Brechungsindizes

$$\tilde{n} = n + ik \quad (19)$$

wobei  $n$  die Brechung des Lichtes und  $k$  die Absorption des Lichtes beschreibt. Bei transparenten Medien wie Monolagen kann die Absorption vernachlässigt werden ( $k \approx 0$ ).<sup>[180-182]</sup> Bei  $E_p$  und  $E_s$  ändern sich Amplitude und Phase bei Reflektion unterschiedlich. Folglich ergibt sich ein elliptisch polarisierter Strahl, dessen Änderung der Polarisation mit der Phasenverschiebung  $\Delta$  und der Änderung der Amplitude mit dem Reflexionskoeffizienten  $\Psi$  beschrieben wird. Für die Änderung der Polarisationsänderung aus den absoluten von unbeschichtetem und beschichtetem Substrat gilt

$$\Delta_{\text{beschichtet}} - \Delta_{\text{unbeschichtet}} = C_{\Delta} \cdot d \quad (20)$$

Für die Proportionalitätskonstante  $C_{\Delta}$  beim Einstrahlwinkel  $\phi_1$  gegenüber der Oberflächennormalen und der Wellenlänge  $\lambda$  gilt:

$$C_{\Delta} = \left(\frac{180}{\pi}\right) \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \left(\frac{\cos \phi_1 \sin^2 \phi_1 (\cos^2 \phi_1 - \alpha) \left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right)}{(\cos^2 \phi_1 - \alpha)^2 + \beta^2}\right)$$

mit (21)

$$\alpha = \frac{n_3^2 - k_3^2}{(n_3^2 + k_3^2)^2} \text{ und } \beta = \frac{2n_3 k_3}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

wobei  $n_1$  und  $n_3, k_3$  die Parameter des durchschrittenen Mediums (Luft) und des Substrates sind.

Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, müssen für eine ellipsometrische Schichtdickenbestimmung sieben Variablen ( $n_1, k_1, n_2, k_2, n_3, k_3$  und  $d$ ) bestimmt werden, obwohl nur  $\Delta$  und  $\Psi$  aus dem Experiment erhalten werden. Die Anzahl der unbekannt Variablen reduziert sich bei genauerer Betrachtung, da für Luft  $n_1 = 1$  und  $k_1 = 0$  angenommen werden können. Mit einem Vorexperiment mit dem System Luft/Substrat können die Substratparameter  $n_3$  und  $k_3$  ermittelt werden. Befindet sich ein sehr dünnes ( $k_2 = 0$ ) Adsorbat mit dem bekannten Brechungsindex  $n_2$  auf dem Substrat, kann die Schichtdicke  $d$  des Adsorbats bestimmt werden.



#### 2.5.4. Kontaktwinkelsoniometrie

In der Kontaktwinkelsoniometrie wird der Winkel zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer Oberfläche gemessen.<sup>[183]</sup> Dieser Winkel zwischen Flüssigkeitstropfen und Oberfläche kann als Maß für die Benetzbarkeit der Oberfläche verwendet werden und ist abhängig von der Oberflächenenergie der Flüssigkeit (fl), der Oberfläche (OF) und der Atmosphäre (A). Der Zusammenhang kann durch die Young Gleichung beschrieben werden.<sup>[184]</sup>

$$\gamma_{OF,A} = \gamma_{OF,fl} + \gamma_{fl,A} \cos(\theta) \quad (22)$$

Wobei  $\gamma$  für die Oberflächenspannung zwischen den zwei jeweiligen Phasen steht.  $\theta$  ist der Winkel, den der Tropfen im Gleichgewicht mit der Oberfläche einschließt.

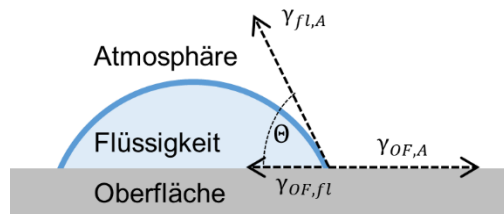


Abbildung 16: Schema eines Kontaktwinkelsystems bei auf der Oberfläche ruhendem Tropfen. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[184]</sup>

Der Tropfen kann auf der Oberfläche ruhen ("sessile drop"), er kann aber auch durch Flüssigkeitszufuhr durch eine Kapillare in der Ausdehnung ("advancing") begriffen sein oder zurückgesogen ("receding") werden.<sup>[185]</sup> Hierbei werden für "advancing" und "receding" zwei unterschiedliche Winkel erhalten, deren Differenz als Hysterese bezeichnet wird. Die Hysterese hängt von vielen Faktoren ab. Hierzu zählen die Rauigkeit und die chemischen Eigenschaften des Substrats.<sup>[186]</sup> Auf SAMs bezogen können unter Zuhilfenahme weiterer Methoden Rückschlüsse auf die Oberflächenchemie, molekulare Freiheitsgrade und Orientierung der Moleküle in der SAM getroffen werden.

#### 2.5.5. Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) eignet sich zur qualitativen und quantitativen Analyse der oberen Lagen (ca. 3-10 nm) von Oberflächen.<sup>[187,188]</sup> Durch Einstrahlen von Photonen mit Energien von  $\sim 100$  eV bis  $\sim 1500$  eV werden aufgrund des äußeren photoelektrischen Effektes Rumpfelektronen aus ihren Schalen geschlagen, die als Photoelektronen detektierbar sind. Die Energien und Häufigkeiten (Intensitäten) der Photoelektronen lassen auf die vorhandenen Elemente und deren Verhältnis in den oberen Schichten des Festkörpers schließen. Die Ausnahmen bilden Wasserstoff und Helium, welche einen zu kleinen Wirkungsquerschnitt aufweisen. Wenn die untersuchte Probe

elektrisch leitfähig und mit dem Analysator kontaktiert ist, gleichen sich die Fermi-Niveaus energetisch an und die kinetische Energie der Photoelektronen  $E_{kin}$  ist über die eingestrahlte Energie  $h\nu$  und die (bekannte) Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi_A$  mit der Bindungsenergie der (Rumpf)elektronen  $E_B$  verknüpft.<sup>[189]</sup>

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_A \quad (23)$$

Die Positionen der so entstehenden Banden in einem XP Spektrum sind abhängig von der chemischen Umgebung der jeweiligen Atome. Oxidationszustand, Substituenten und Hybridisierung dieser Atome tragen zu deren chemischen Verschiebung bei.

### 2.5.6. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: Near-edge X-ray Absorption Fine Structure; NEXAFS) misst die elektronische Struktur unbesetzter Molekülorbitale von Adsorbaten auf Metallen.<sup>[190]</sup> NEXAFS kann auf SAMs angewendet werden, um die Struktur und Orientierung der darin befindlichen Moleküle zu ermitteln.

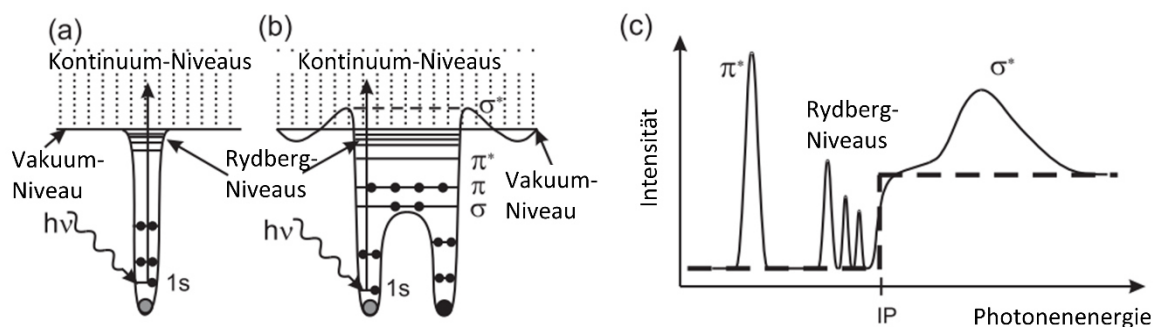


Abbildung 17: (a) Potentialschema für ein isoliertes Atom; (b) Potentialschema eines zweiatomigen Moleküls. Es existieren unbesetzte Molekülorbitale, Rydberg-Niveaus und nach dem Vakuum ein Kontinuum von Energieniveaus. Diese sind in dem (c) Absorptionsspektrum sichtbar. Die dick gestrichelte Linie entspricht dem Anregungsquerschnitt eines Rumpfelektrons. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[191]</sup>

Die Methode ist insbesondere geeignet, um Moleküle mit leichten Elementen (C, N, O) zu messen. Für diese Elemente wird Röntgenstrahlung von 100 eV bis 700 eV verwendet, um gerade die Energie aufzubringen, die nötig ist, um ein Elektron aus einer spezifischen Schale in ein unbesetztes Molekülorbital anzuregen. Wenn das Ionisationspotential erreicht ist, kann das Elektron aus z.B. der K-Schale in ein Niveau angeregt werden, das sich knapp unterhalb des Vakuum-Niveaus befindet. Bei Zurückfallen des Elektrons in der kernnahen Schale wird ein Auger-Elektron emittiert, das detektierbar wird. Molekülorbitale besitzen eine spezifische Energie und Bandenbreite.  $\sigma^*$  Orbitale besitzen breite Resonanzen, da sie sich energetisch im Kontinuum befinden und die Lebenszeit des angeregten Zustands entsprechend kurz ist.

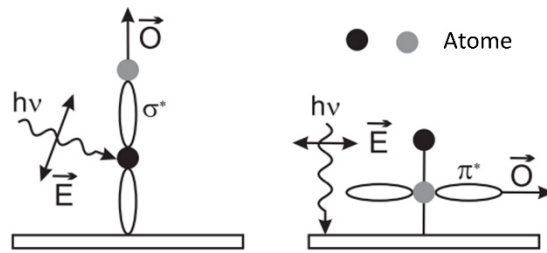


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Grundes für den winkelabhängigen Absorptions-Wirkungsquerschnitt. Beispielhaft sind ein  $\sigma^*$  (links) und ein  $\pi^*$  Orbital (rechts) eingezeichnet, deren Richtungen der Endzustände  $O$  bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln maximal mit dem elektrischen Feldvektor überlappen. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[191]</sup>

Aus NEXAFS Experimenten kann auch auf die Orientierung der oberflächennahen Moleküle geschlossen werden, da elektronische Anregungen in Molekülen abhängig von ihrem jeweiligen TDM sind. Der Winkel der einfallenden, linear polarisierten Strahlung bestimmt somit die Anregung in die MOs. Um die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche zu messen, werden Messungen bei verschiedenen Einstrahlwinkeln mit p-polarisierter Strahlung vorgenommen. Die Überlappung von Anfangs- und Endzustand ist am größten, wenn der elektrische Feldvektor der Röntgenstrahlung parallel zum TDM ausgerichtet ist. Entsprechend ist dann die Absorption der Strahlung am größten.

### 2.5.7. Resonante Auger-Elektronenspektroskopie

Die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) untersucht die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche beruhend auf dem Auger-Effekt.<sup>[192,193]</sup> Der Auger-Effekt ist zu beobachten, wenn bei einem Rumpfniveau eines Atoms ein Loch vorliegt. Das im Atomrumpf befindliche Loch lässt ein Elektron aus einem besetzten Niveau in das Loch fallen. Die Energiedifferenz von Rumpf- und zunächst besetztem Niveau wird auf ein Auger-Elektron übertragen, welches dann vom Atom emittiert wird. Dieses Elektron hat eine spezifische Energie für jedes Element. Es gibt mehrere Möglichkeiten für den Ursprung des Auger-Elektrons (siehe Abbildung 19).

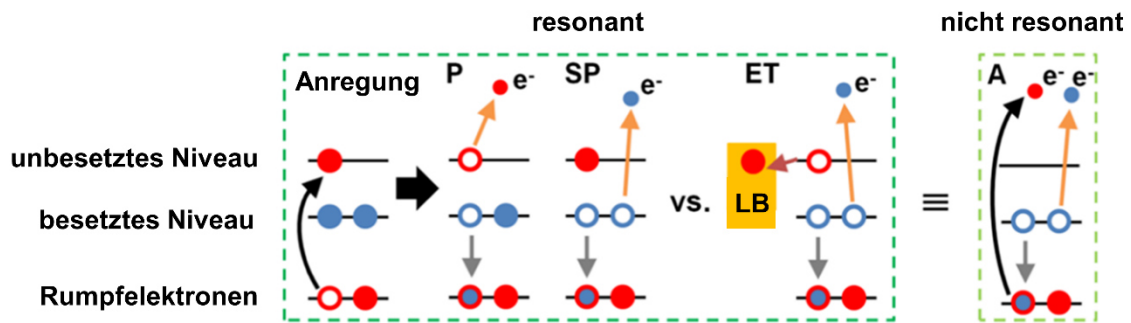


Abbildung 19: Schema ablaufender Prozesse nach resonanter Anregung der Rumpfelektronen. Gefüllte Kreise stellen Elektronen und leere Kreise stellen Löcher dar. Die Standardprozesse P ("participant") und SP ("spectator") resultieren in einem, bzw. zwei Löchern in einem besetzten Energieniveau. Ein Elektronentransfer ET in ein Leitungsband LB resultiert in einem ähnlichen Zustand wie eine nicht-resonante Anregung. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[194,195]</sup>

Es ist möglich, dass das ehemalige Rumpfelektron als Auger-Elektron aus einem zuvor unbesetzten Energieniveau emittiert wird (siehe Abbildung 19, "P"). Es kann auch passieren, dass ein Elektron aus einem besetzten Niveau emittiert und detektiert wird ("SP").

Da sich SAMs auf Metallen befinden können, kann das aus dem Rumpfniveau geschlagene Elektron von einem zuvor unbesetzten Niveau in das Leitungsband des Metalls übergehen.<sup>[193,196,197]</sup> Dies hat ein ähnliches Spektrum zur Folge wie der nicht-resonante Prozess, in dem das Rumpfelektron vollständig aus der SAM entfernt wird.

Die resonante AES eröffnet die Möglichkeit, die Dynamik von Ladungstransferprozessen mit einer Zeitauflösung im fs Bereich zu ermitteln.<sup>[197-199]</sup> Hierfür kommt die "core hole clock" (CHC) Methode zum Einsatz.<sup>[198,199]</sup> Die CHC Methode nutzt aus, dass bei einem ET-Prozess das partizipierende (in Abbildung 19 rot dargestellte) Elektron im Leitungsband aufgenommen wird und bei einem weiteren P oder SP Prozess nicht vorhanden ist. Die durch ET beeinflussten Spektren können dann mit den nicht-resonanten Spektren, welche das Verhältnis von P- und SP-Zerfall bei Abwesenheit von ET-Prozessen darstellen, verglichen werden.

### 2.5.8. Kelvin-Sonde

Die Austrittsarbeit ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Fermi- in das Vakuumniveau zu entfernen. Zur Ermittlung der Austrittsarbeit existieren verschiedene Methoden, welche photoelektrische und thermionische Effekte oder das Kontaktpotential nutzen.<sup>[200–202]</sup> Im Gegensatz zu anderen Methoden zur Austrittsarbeitbestimmung ist die Kontaktpotential-Differenz-Messung mittels einer Kelvin-Sonde hoch sensitiv und zerstörungsfrei. Hierbei bilden das Substrat und eine Scheibe, welche als Sonde dient, einen Plattenkondensator, der sich in einem Stromkreis befindet (siehe Abbildung 20 a). Der Durchmesser der Platten ist viel größer als ihr Abstand  $d$ . Durch den Unterschied der Austrittsarbeiten  $\Phi_S$  und  $\Phi_P$  von Substrat und Sonde fließt bei Annäherung elektrische Ladung, die die Fermi-Energien angleicht und eine Spannung entlang des Kondensators verursacht. Diese Spannung wird als Kontaktpotential  $V_K$  bezeichnet.<sup>[203]</sup> Werden die Platten in Schwingung mit der Frequenz  $\omega$  versetzt, so dass sich ihr Abstand ändert, entsteht ein Verschiebestrom  $i(t)$ , da sich die Kapazität des Kondensators um  $\Delta C$  ändert, aber das Kontaktpotential  $V_K$  konstant bleibt.

$$i(t) = V_K \cdot \Delta C \cos(\omega t) \quad (24)$$

Der Elektronenfluss hängt linear von der Austrittsarbeit und invers vom Abstand der Kondensatorplatten ab. Das Anlegen einer Ausgleichsspannung  $V_{VS} \approx -V_K$  gleicht den Verschiebestrom aus.

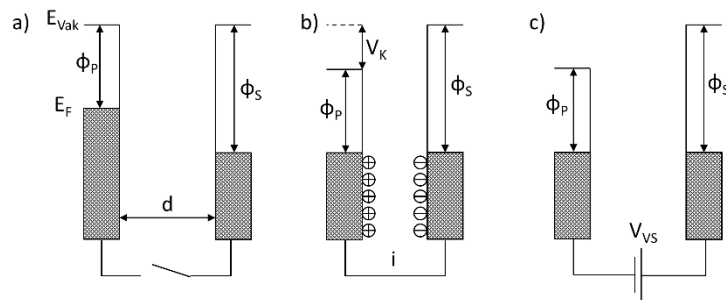


Abbildung 20: Kelvin-Sonde a) vor elektrischem Kontakt im Abstand  $d$  mit den unbeeinflussten Austrittsarbeiten von Probe und Sonde,  $\Phi_P$  und  $\Phi_S$ , b) bei Schluss des Stromkreises mit dem Stromfluss  $i$  und Kontaktpotential  $V_K$ , c) nach Anlegen der Ausgleichsspannung  $V_{VS}$ . Da die Elektroden schwingen, ist der Abstand  $d$  der Elektroden in b) bei geschlossenem Stromkreis kleiner angedeutet als in a) und c). Die Abbildung wurde verändert.<sup>[204]</sup>

Da nur Potentialdifferenzen gemessen werden können, müssen die Messungen mit einem Referenzsystem mit bekannter Austrittsarbeit  $\Phi_P$  verglichen werden. Dann kann die Austrittsarbeit des Substrates  $\Phi_S$  über

$$\Phi_S = \Phi_P - qV_K \quad (25)$$

bestimmt werden, wobei  $q$  die Elementarladung ist.<sup>[204]</sup>

### 2.5.9. Messung elektrischer Leitfähigkeit mittels EGaIn

Die spannungsabhängige Messung der Leitfähigkeit von SAMs gibt Aufschluss über die Ladungstransfer-Eigenschaften und die Leitfähigkeit.<sup>[205,206]</sup> Hierfür muss die auf einem leitfähigen Substrat befindliche SAM mit einer weiteren Elektrode kontaktiert werden.

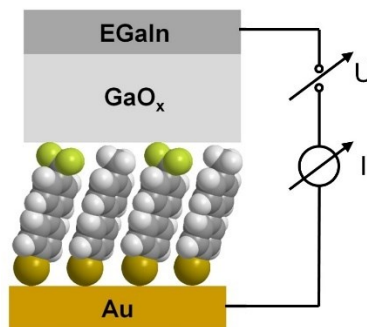


Abbildung 21: Schematischer Aufbau der Schichten bei einer EGaIn Messung. Das Goldsubstrat (Au) ist mit einer Monolage beschichtet und eine EGaIn Spitze mit äußerer Oxidschicht befindet sich im Kontakt mit der Monolage. Ein Strom  $I$  zwischen Substrat und Spitze wird in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$  gemessen. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

Das System SAM/Substrat wird in der Regel geerdet und mit einer scharfen Spitze aus eutektischem Gemisch aus Gallium (75%) und Indium (25%) kontaktiert. Eine solche Spitze ist formbar, so dass sie sich der Oberfläche anpasst und weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf, so dass sich EGaIn gut für die Untersuchung von Ladungsträgertransport in SAMs eignet.<sup>[37,206,208]</sup>

Es gibt unterschiedliche Leitungsmechanismen: direktes Tunneln<sup>[209]</sup>, Fowler-Nordheim-Tunneln,<sup>[210]</sup> thermionische Emission<sup>[211]</sup> und "Hopping"<sup>[205]</sup>. Für nicht-leitfähige SAMs wie 1-Hexadecanthiolat-SAMs ist direktes Tunneln der überwiegende Mechanismus.<sup>[212]</sup> Für aromatische, leitfähige SAMs überwiegen bei niedrigen Spannungen "hopping" oder resonantes Tunneln.<sup>[213]</sup> Bei hohen Spannungen weisen beide Arten von SAMs thermionische Effekte auf.<sup>[209,210]</sup> Die Spannung, bei der der Übergang zur thermionischen Emission stattfindet, ist molekulspezifisch und könnte vor allem von den Grenzorbitalen abhängen. Alkylische SAMs mit einer großen HOMO-LUMO-Differenz haben den Übergang bei höheren Spannungen als aromatische SAMs, deren HOMO-LUMO Differenz kleiner ist.

### 3. Monolagen mit eingebetteten Dipolmomenten für optimierten Ladungstransfer

#### 3.1. Projektmotivation

Die Modifizierung von Oberflächen mit dipoltragenden Molekülen erlaubt die Kontrolle über die Einstellung der Austrittsarbeit und Optimierung der Injektionsbarrieren von Ladungsträgern in organische Halbleiter (engl.: organic semiconductors; OSC).<sup>[80,214,215]</sup>

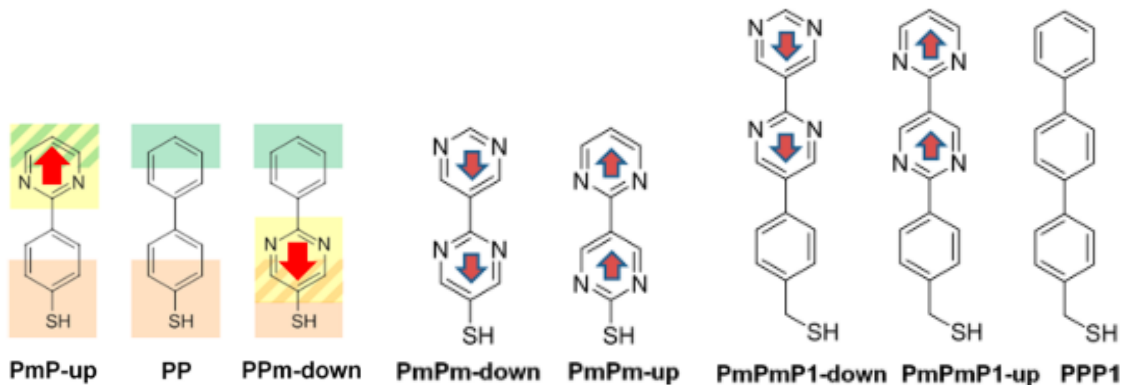


Abbildung 22: Im Projekt verwendete Präkursormoleküle mit Dipolmomenten (rote Pfeile) und beispielhafte Gliederung in endständige Gruppe (grün), Pyrimidineinheit (gelb) und Ankergruppe (orange). Die Abbildung wurde verändert.<sup>[106,108]</sup>

Soll die Austrittsarbeit durch synthetische Modifizierung verändert werden, kann dies an der endständigen Gruppe und dem Rückgrat erfolgen. Beide Ansätze haben entscheidende Nachteile für den Einsatz in Grenzflächen von OSCs. Das Anbringen einer endständigen Gruppe ändert auch die chemischen Eigenschaften der Oberfläche, so dass Reaktionen mit dem Halbleitermaterial auftreten können.<sup>[216,217]</sup> Die Modifizierung des Rückgrates durch z.B. Perfluorierung hat Auswirkungen auf Packung und Ordnung der SAM und damit auf das Wachstum des OSC.<sup>[218–221]</sup> Ein Lösungsansatz stellt der Einbau einer polaren Einheit in aromatische Thiole dar, indem man Phenylen- durch Pyrimidinylen-Einheiten ersetzt, die durch die Ausrichtung der Stickstoffatome das Dipolmoment des Moleküls bestimmen und nur minimale Auswirkungen auf die Molekülgeometrie haben.<sup>[8,14,18]</sup> Dieser Ansatz zeigte bereits für ein erstes Modellsystem vielversprechende Ergebnisse.<sup>[14,222]</sup> Zeigt das Dipolmoment in die Richtung der Oberfläche (down) erhöht sich die Austrittsarbeit relativ zur unpolaren SAM. Zeigt es weg von der Oberfläche ("up"), wird die Austrittsarbeit verringert. So werden die elektrostatischen Eigenschaften der SAM von der chemischen Identität der Oberfläche entkoppelt. Selbst wenn sich nur eine Methyleneinheit zwischen aromatischem Rückgrat und Ankergruppe befindet, wird das konjugierte Rückgrat elektronisch vom Substrat

getrennt.<sup>[223,224]</sup> Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die elektrische Leitfähigkeit durch die Monolage. Aliphatische Monolagen haben eine niedrigere Leitfähigkeit als ähnlich lange, aromatische SAMs.<sup>[225–227]</sup> Mit der Länge des Rückgrats nimmt auch der Widerstand exponentiell zu.<sup>[224,228,229]</sup> Weiterhin wurden 2,5'-Bipyrimidingruppen mit Thiol- oder Phenylen-Methylthiol-Einheiten verbunden, um unterschiedlich gerichtete, stärkere Dipole in SAMs zu erzeugen. Die Phenylen-Methylthiol-Einheit wurde trotz des genannten Nachteils ausgewählt, um die Ordnung der Monolage zu erhöhen und die Ergebnisse mit vorangegangenen Arbeiten vergleichbarer zu gestalten.<sup>[14]</sup> Die Dipolstärke eines Moleküls kann inkrementell abgeschätzt werden, so dass diese Dipole im Vergleich zu PmP-up und Ppm-down doppelt so stark sein sollten und die Austrittsarbeit entsprechend beeinflussen.<sup>[230]</sup> Die Dipole dienen außerdem als Modellsystem zum Verständnis elektrostatischer Effekte auf Oberflächen und Ladungsträgerinjektionsbarrieren. Im Folgenden werden die aus den Präkursoren in Abbildung 22 erhaltenen Monolagen auf ihre Eigenschaften wie Packungsdichte, Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche, Oberflächenchemie und elektronische Eigenschaften hin vorgestellt, um Informationen über Dipolinteraktionen in den Monolagen zu erhalten.

## **3.2. Oberflächenstruktur und Packungsdichte**

### **3.2.1. Rastertunnelmikroskopie**

Nach Optimierung der Abscheidungsbedingungen von PmP-up und Ppm-down wurden die Präkursoren auf Au(111)-Oberflächen abgeschieden und mit STM molekular aufgelöste Strukturen erhalten. Ziel der Optimierung der Abscheidungsparameter war es, eine geschlossene Schicht aufrecht stehender, hochgeordneter Moleküle zu erhalten. Dabei sollten die Abscheidungen von PmP-up und Ppm-down aus Ethanol und THF bei Raumtemperatur stattfinden, um den Lösungsmiteleinfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit (vergleiche Kapitel 3.4, Seite 54) aufzuklären. Die zu optimierenden Parameter beschränkten sich daher auf die Konzentration der Präkursormoleküle und die Verweilzeit in Lösung. Zunächst wurden übliche Parameter getestet (1 mmol·L<sup>-1</sup> Präkursorkonzentration für ~20 h). Die Messungen in Abbildung 23 zeigen für PmP-up und Ppm-down unabhängig vom Lösungsmittel ca. 4-9 nm große Inseln, wie sie für aromatische Thiolatschichten auf Au(111) bekannt sind.<sup>[76,231]</sup> Diese Inseln entstehen durch das Herauslösen von Adatomen aus der oberen Goldschicht durch die starke Wechselwirkung mit den S-Atomen und lassen auf "surface strain" und die Mobilität des Adsorbates schießen.<sup>[140,232,233]</sup> Die Größe der Inseln kann daher mit den Mobilitäten von Adatomen und Adsorbat auf der Grenzschicht assoziiert werden, welche für Abscheidungen aus Ethanol und THF ähnlich sind. Einen bedeutenden Unterschied stellt jedoch die Anzahl, bzw. der Anteil der Inseln an der untersuchten Gesamtoberfläche dar. Im Fall von PmP-up und



PPm-down Abscheidungen aus Ethanol für ~20 h finden sich nur wenige Inseln (15-30 Inseln auf  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ) mit <20% an der Gesamtoberfläche. Im Fall von Abscheidungen von PmP-up und PPm-down aus THF für ~20 h stellen die Inseln ca. 50% der Gesamtoberfläche dar, was die Oberfläche im Nanometerbereich sehr rau gestaltet und Messungen sowie die Bildung großer Domänen für PmP-up erschwert und für PPm-down verhindert (siehe Abbildung 23). Domänen waren bei Abscheidungen aus Ethanol ca. 10-20 nm groß und machten einen Anteil von 50-80% an der Gesamtoberfläche aus. Domänen von aus THF abgeschiedenen PmP-up SAMs waren ca. 6-12 nm groß und nahmen 50% der Gesamtoberfläche ein. Der Rest der Oberfläche wird ungeordneten Phasen zugeschrieben. Die aus Messungen mit molekularer Auflösung extrahierten Linienscans sind teilweise durch thermische Drift verzerrt, sprechen aber insgesamt für  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzellen.

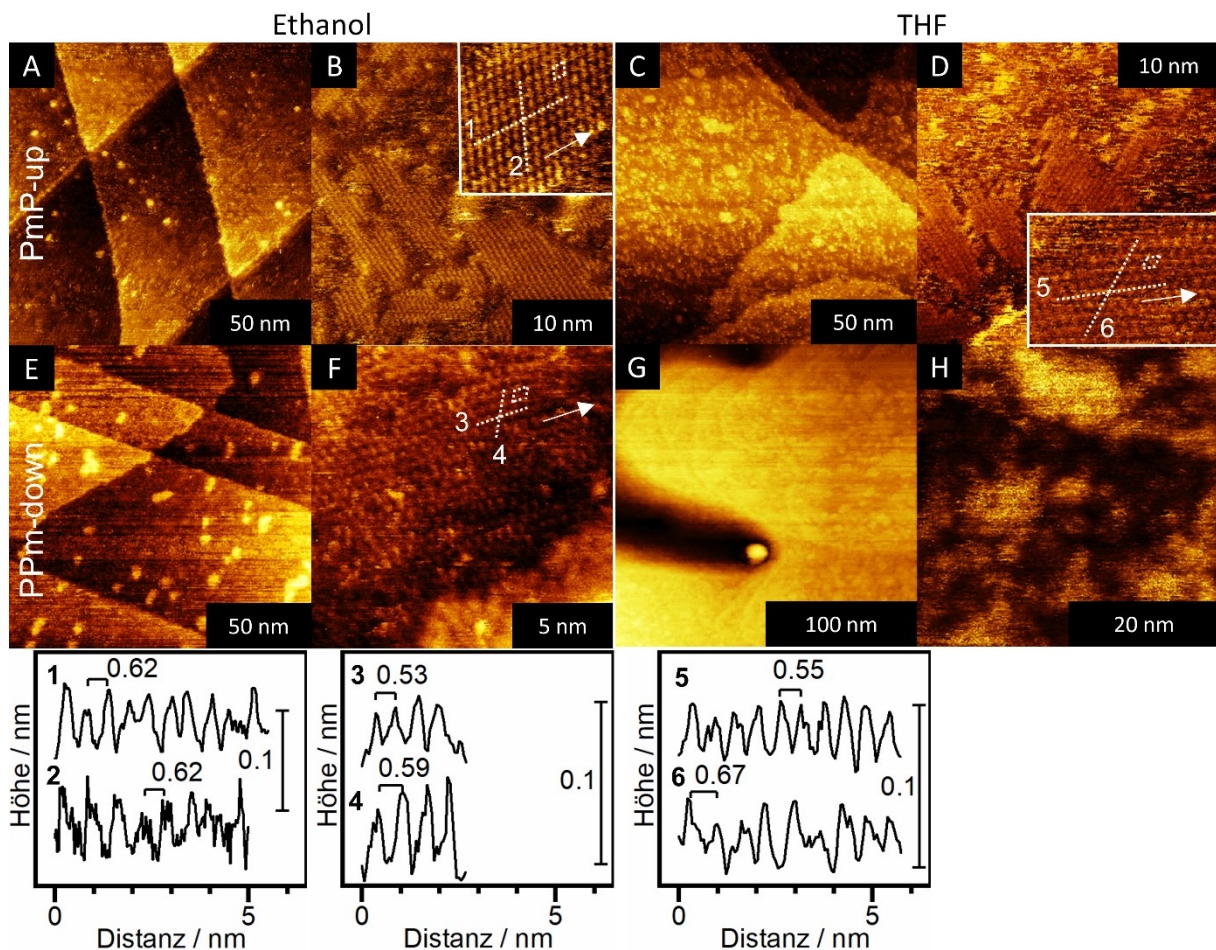


Abbildung 23: STM Messungen von PmP-up (A-D) und PPm-down (E-H) SAMs, welche aus Ethanol (A,B,E,F) und THF (C,D,G,H) bei RT für 24 h abgeschieden wurden. Die Inlays in B und D zeigen je eine Domäne mit molekularer Auflösung. Linienscans und Elementarzellen sind gestrichelt eingezeichnet und die Höhenprofile 1-6 mit gemittelten Abständen dargestellt. Die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung ist als Pfeil eingezeichnet. Messbedingungen waren A: 20 pA, 210 mV; B: 23 pA, 210 mV; C,D: 12 pA, 200 mV; E,F: 30 pA, 230 mV; G,H: 5 pA, 200 mV.

Da Abscheidungen aus THF bei RT für ~20 h, wie sie für Kontaktwinkelmessungen eingesetzt wurden, für PPM-down SAMs nicht zu hochgeordneten Strukturen führten, kann vermutet werden, dass die SAMs bei diesen Bedingungen eine geringere Kristallinität bzw. kaum geordnete Domänen aufweisen. Durch diese geringere Ordnung besitzen die Moleküle in der SAM mehr Freiheitsgrade und verhalten sich mehr wie eine amorphe Flüssigkeit, was die Hysterese reduziert (siehe Kapitel 3.4, Seite 54).<sup>[186,234]</sup>

Da IR- (S.46, Abbildung 29) und Ellipsometriedaten (S.43, Tabelle 1) zwar auf die Bildung von vollständigen Monolagen mit aufrecht stehenden Molekülen hindeuten, STM Messungen aber keine hohe Ordnung bei aus THF abgeschiedenen PPM-down-Monolagen fanden, wurden die Abscheidungsauern von PmP-up und PPM-down SAMs über 24 h hinaus verlängert.

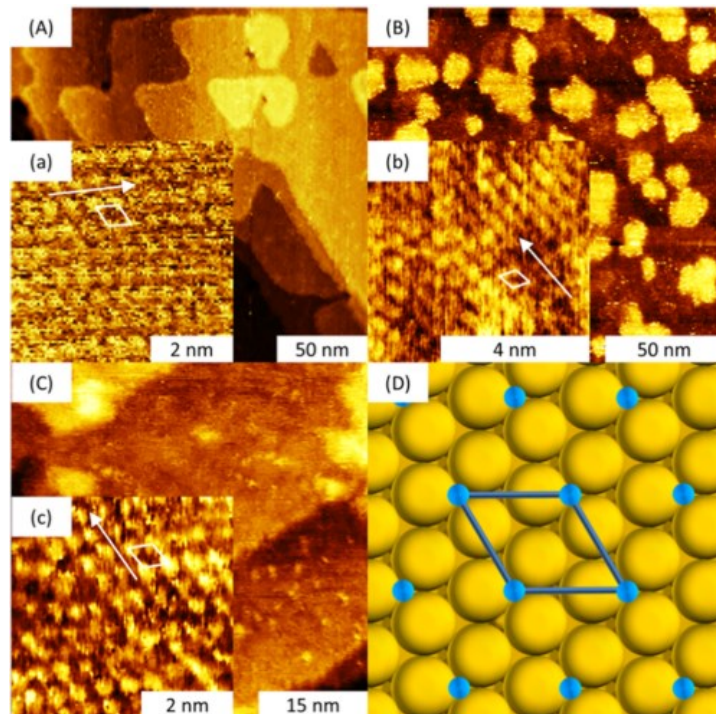


Abbildung 24: STM-Messungen von PmP-up (A, a; 40 pA, 200 mV; RT, 8 d), PP (B, b; 37 pA, 160 mV; RT, 3 d) und PPM-down (C, c; 80 pA, 200 mV; RT, 12 d). Ein Modell der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle aller SAMs ist in (D) gezeigt. In Bildern mit molekularer Auflösung (a, b, c) sind die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung als Pfeil und die Elementarzelle in weiß eingezeichnet. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[106]</sup>

Eine Verlängerung der Abscheidungsauer von PmP-up und PPM-down SAMs aus THF auf 8 bzw. 12 Tage ergab die gewünschten, hoch geordneten Strukturen, wie sie in Abbildung 24 zu sehen sind. Die gefundenen Domänengrößen variierten zwischen 5-8 nm und waren daher relativ klein. Adatom-Inseln waren bei PmP-up und PPM-down SAMs nach Abscheidungsauern von 8-12 Tagen kaum zu finden. Einige Inseln hatten Durchmesser von 2-4 nm. Sie

nahmen <5% der Gesamtoberfläche ein. Dies ist im Vergleich zu SAMs nach Abscheidungs-dauern von 17-24 h, welche 4-9 nm große Inseln, die 15-50% der Gesamtoberfläche einnahmen, deutlich weniger. Dies kann so interpretiert werden, dass die Adatome genug Zeit hatten, um entweder zwischen S Atomen verbrückend eingebaut zu werden oder Terrassen zu vergrößern, was vermutlich dem thermodynamisch bevorzugten Zustand entspricht. In molekular auflösbaren, geordneten Domänen, die ca. 50% der Gesamtoberfläche bedecken, konnte die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle ermittelt werden.

Obwohl die Dipolmomente in PmP-up und Ppm-down SAMs gleichgerichtet sind und sich folglich abstoßen, ist es möglich, dicht gepackte, zu Au(111) kommensurable Phasen zu erhalten. Dies bedeutet, dass a) die S-Au Bindung die Überstruktur bestimmt und b) die übrigen intermolekularen Wechselwirkungen die Dipol-Dipol Wechselwirkungen überwiegen. Dennoch ist der Einfluss der Dipol-Dipol Wechselwirkungen auf die Bildung einer hochgeordneten Monolage deutlich, da im Vergleich zu PP, welches kein permanentes Dipolmoment im aromatischen Rückgrat besitzt, erst nach langer Abscheidungs-dauer bei RT hochgeordnete Domänen entstehen. PP bildet schon nach Abscheidung für 17 h bei RT aus  $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung eine hochgeordnete, dicht gepackte Monolage.<sup>[60]</sup>

PP wurde zum Vergleich ebenfalls aus THF für längere Einlegedauer abgeschieden. Für PP SAMs wurde ein deutlich größerer Anteil (10-25 nm große, ca. 40% der Gesamtoberfläche bedeckende) an Adatom-Inseln gefunden als für PmP-up und Ppm-down SAMs nach >8 d langer Abscheidungszeit. Hier zeigt sich, dass die Pyrimidinyl-Gruppen einen leicht anderen Einfluss auf die Oberflächenchemie haben als (unpolare) Phenylgruppen. Mögliche Gründe können in dem koordinierenden Charakter der lone-pairs und dem veränderten Dipolmoment liegen. Für Abscheidungen von PP für längere Zeit wurde zusätzlich zu der bekannten  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle und weiteren Phasen<sup>[235]</sup> eine annähernd rechtwinklige Struktur gefunden.



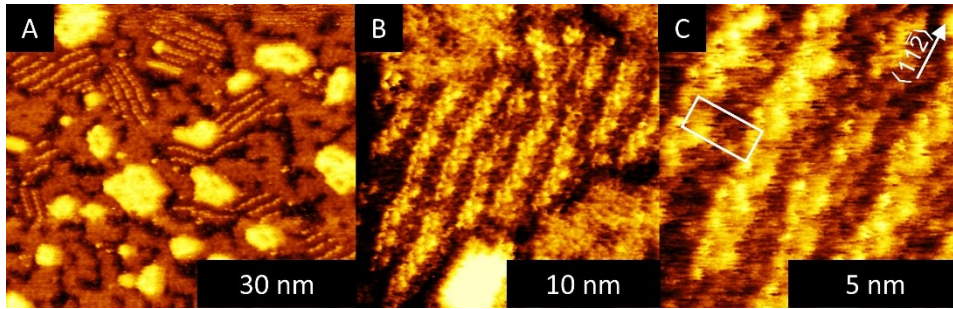


Abbildung 25: STM Messungen (10 pA, 500 mV) von PP SAMs nach Abscheidungen aus THF bei RT für 63 h aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung. Der Anteil der rechteckigen Phase an der gesamten Oberfläche kann in A abgeschätzt werden ( $\sim 15\%$ ). Die gemittelte  $(2\sqrt{3} \times 7)\text{rect}$  Elementarzelle ist in C eingezeichnet.

Die rechteckige Phase von PP folgt lose der  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung. Die Überstruktur kann mit einer  $(2\sqrt{3} \times 7)\text{rect}$  Elementarzelle beschrieben werden. Die molekularen Abstände entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$  betragen  $1000 \pm 50 \text{ pm}$ . Entlang  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  wurden  $2110 \pm 150 \text{ pm}$  gemessen. Es befinden sich mindestens 4 Moleküle in der Elementarzelle, so dass eine Packungsdichte von  $\geq 1.98 \cdot 10^{14}$  Molekülen/ $\text{cm}^2$  resultiert. Es gibt Defekte, bei denen Reihen um ein Goldatom versetzt werden, was Einfluss auf die Packungsdichte hat. In einigen Domänen kommen die Versetzungen häufig vor, so dass hier eine exakte Bestimmung der Packungsdichte nicht möglich ist. In Abbildung 25 A ist zu erkennen, dass diese Phase ca. 20% der Oberfläche bedeckt. Die restliche Oberfläche der PP SAM ist durch die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Phase mit einer Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen/ $\text{cm}^2$  bestimmt.

Aus den Präkursoren PmPmP1-down und PmPmP1-up wurden Monolagen bei Raumtemperatur aus  $\sim 0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ethanolischen Lösungen unter Ausschluss von Luftsauerstoff abgeschieden. Die Messungen in Abbildung 26 A und C zeigen 3-8 nm weite Ätzlöcher, wie sie für aliphatische Thiolate auf Au(111) zu erwarten sind.<sup>[59]</sup> Geordnete Domänen sind ca. 5 nm groß, wobei Domänen von PmPmP1-down schwerer zu messen waren. Die schwierigere Messbarkeit ist möglicherweise auf die an die Oberfläche exponierten, Wasser koordinierenden lone-pairs von N zurückzuführen. Ein Tempern der Monolagen PmPmP1-down und PmPmP1-up führte zu ca. 20 nm großen, geordneten Domänen, welche in F und H abgebildet sind. Interessanterweise wachsen die Ätzlöcher beim Tempern nicht zusammen, sondern werden kleiner.

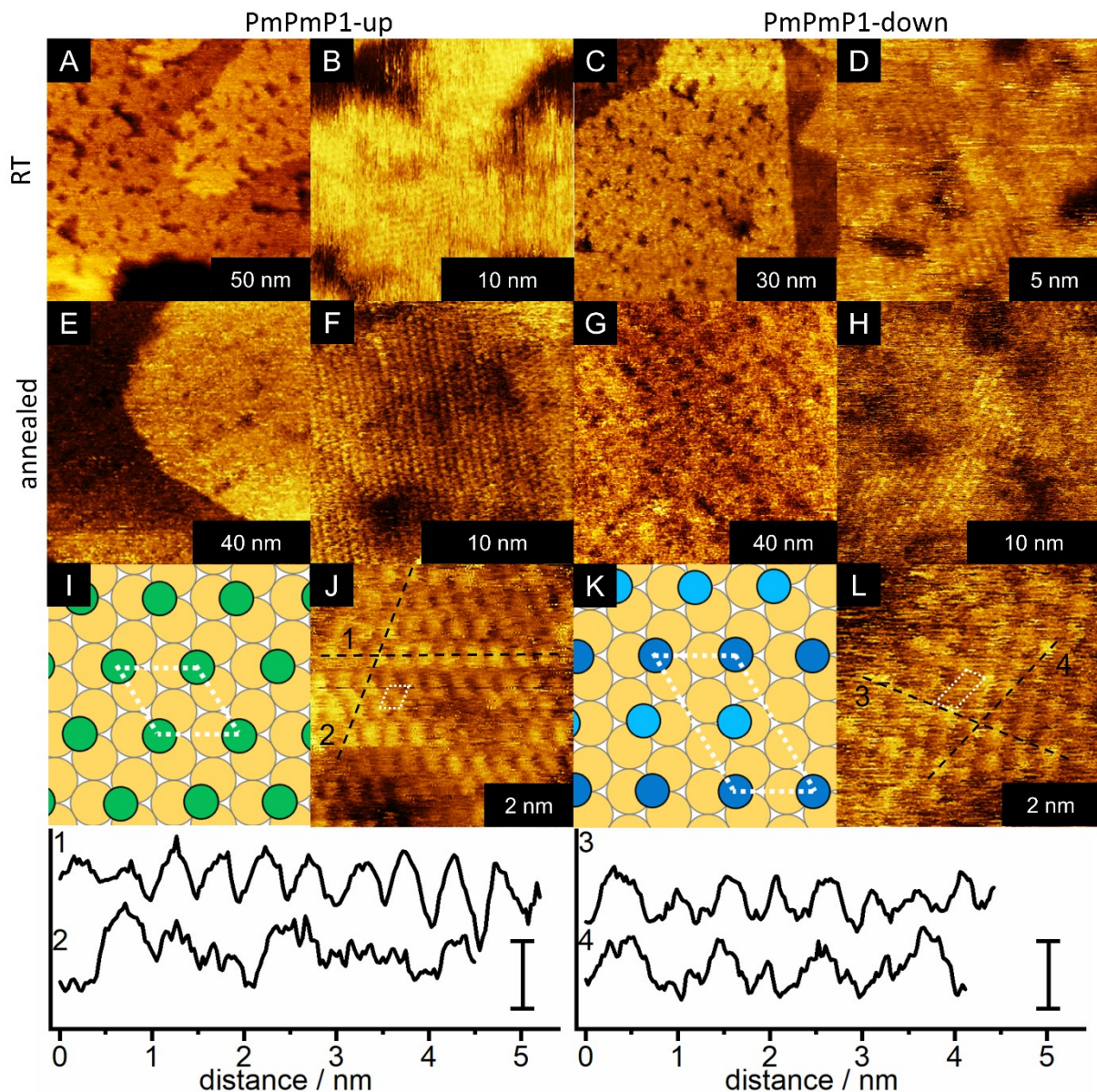


Abbildung 26: Großflächige und molekular auflösende Scans von PmPmP1-up und PmPmP1-down SAMs. Die SAMs wurden bei RT für 18-24 h aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung abgeschieden (A-D) und anschließend unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre bei  $70^\circ\text{C}$  für 1 h getempert ("annealed", E-L). Die Linienscans in J und L sind in  $\langle 11\bar{2} \rangle$  und äquivalenten Richtungen gezogen. Die Höhenprofile 1-4 der Linienscans sind unten gezeigt. Die vertikalen Balken zeigen eine Höhe von  $0.1 \text{ nm}$  an. Die aus den Linienscans abgeleiteten Elementarzellen von PmPmP1-up und PmPmP1-down sind weiß gestrichelt in den Messungen eingezeichnet und in I und K modelliert. Die Messbedingungen sind  $8 \text{ pA}$ ,  $500 \text{ mV}$  (A-D);  $5 \text{ pA}$ ,  $500 \text{ mV}$  (E,F);  $3 \text{ pA}$ ,  $300 \text{ mV}$  (G,H);  $17 \text{ pA}$ ,  $370 \text{ mV}$  (J);  $26 \text{ pA}$ ,  $170 \text{ mV}$  (L). Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[108]</sup>

Möglicherweise werden Goldatome von Kanten zu Ätzlöchern transportiert. Dies würde auch erklären, warum nach dem Tempern weniger definierte Kanten in  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  und äquivalenten Richtungen zu finden waren. Für gepumpte PmPmP1-up und PmPmP1-down SAMs wurden dicht gepackte Domänen gefunden. PmPmP1-up bildet eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle aus,

während PmPmP1-down eine  $c(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ-2$  Elementarzelle mit einer Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup> bildet. Bei den bei Raumtemperatur abgeschiedenen Monolagen konnte keine Auflösung erreicht werden, die die Bestimmung molekularer Anordnungen zulässt (vergleiche Abbildung 26 B und D). Dennoch sind auch hier periodische Strukturen mit Abständen von 0.55 nm erkennbar, so dass eine dichte Packung nicht auszuschließen ist.

PmPmP1-up/down besitzen doppelt so viele Pyrimidineinheiten wie PmP-up bzw. Ppm-down und bilden bei RT vermutlich dicht gepackte Monolagen, die aber erst nach Tempern unter Stickstoff in hoch geordnete Domänen übergehen. Die größeren Dipolmomente verhindern bei der Monolagenbildung bei RT vermutlich die hohe Ordnung, da die Dipolmomente Einfluss auf die Orientierung nehmen. Dennoch überwiegen bei dem Tempern die restlichen Wechselwirkungen der Rückgrate, so dass hoch geordnete Domänen entstehen. Die Entstehung hoch geordneter Domänen könnte zusätzlich durch die Depolarisierung<sup>[109,110,236]</sup> von benachbarten Molekülen in der Monolage, wie sie nach der Chemisorption vorliegen, begünstigt werden.

Von PmPm-up/down Monolagen konnte bereits in einer früheren Arbeit<sup>[237]</sup> keine molekulare Auflösung erreicht werden, was vermutlich einerseits auf a) die Tautomerie von PmPm-up zum Thion und b) auf die relativ starken, repulsiven Dipol-Dipol Wechselwirkungen zurückzuführen ist, welche der Bildung einer hochgeordneten Monolage entgegenwirken. Im Vergleich zu PmP-up, Ppm-down und PmPmP1-up/down ist bei den PmPm-Derivaten keine Phenyleneinheit vorhanden, die zusätzliche, stabilisierende van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Rückgraten ermöglicht,.

### 3.2.2. Ellipsometrie

Die ellipsometrischen Schichtdicken wurden für  $n = 1.55$  bestimmt. Die ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken von PP, PmP-up und Ppm-down nach Abscheidungen aus  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  THF Lösung bei RT entsprachen den Moleküllängen von ca. 1.2 nm. Die Moleküllängen wurden aus der Summe des Abstands zwischen S- und endständigem H-Atom, des van der Waals Radius von H und der Hälfte der S-Au Bindungslänge (ca. 0.24 nm) abgeschätzt.<sup>[144,238]</sup> Es kann angenommen werden, dass alle Moleküle eine geschlossene Monolage bilden.

Tabelle 1: Schichtdicken von Monolagen PP, PmP-up und Ppm-down nach Abscheidung aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> Lösungen und Schichtdicken von Monolagen PmPm-up/down und PmPmP1-up/down nach Abscheidungen aus 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> Lösungen in nm. Als Brechungsindex wurde 1.55 angenommen. In einer früheren Arbeit wurden Schichtdicken von PmPm-up/down nach Abscheidungen aus 50 μmol·L<sup>-1</sup> ethanolischer Lösung für 20 h bestimmt.<sup>[237]</sup>

	PP	PmP-up	PPm-down	PmPm-up	PmPm-down	PmPmP1-up	PmPmP1-down
RT, Ethanol	1.0 ± 0.1	1.08 ± 0.03	0.86 ± 0.01	0.62 ± 0.04	1.30 ± 0.04	-	-
RT, THF	1.1 ± 0.1	1.15 ± 0.05	1.22 ± 0.09	0.59 ± 0.04	1.1 ± 0.2	1.49 ± 0.05	1.38 ± 0.03
60 °C, Ethanol	1.1 ± 0.2	0.88 ± 0.02	0.80 ± 0.11	1.11 ± 0.04	1.59 ± 0.04	-	-

Die nach Molekülgeometrien und dem S-Au Bindungsabstand von 0.24 nm berechneten Moleküllängen betragen für PmPmP1-up und PmPmP1-down 1.71 nm und für PmPm-up und PmPm-down 1.23 nm. Die Schichtdicken von aus THF abgeschiedenen SAMs der Moleküle PmPmP1-up, PmPmP1-down, PmPm-down sprechen für aufrecht stehende Moleküle während für PmPm-up SAMs eine niedrige Packungsdichte zu erwarten ist. Abscheidungen aus ethanolischen Lösungen von PP ergeben die gleichen Schichtdicken wie Abscheidungen aus THF, entsprechend ist von ähnlichen Packungsdichten auszugehen. Bei RT aus Ethanol abgeschiedene PmP-up SAM weisen ebenfalls die erwarteten Schichtdicken auf, während Abscheidungen bei erhöhter Temperatur zu niedrigeren Schichtdicken führen. Bei Abscheidungen bei RT und bei 60 °C aus Ethanol wurden für Ppm-down niedrigere Schichtdicken als für PP und PmP-up erhalten, so dass davon auszugehen ist, dass die Monolagen nicht dicht gepackt sind und die Moleküle stärker gegen die Oberflächennormale gekippt sind. Aus Ethanol bei RT abgeschiedene PmPm-down SAMs sind dünner und bei erhöhten Temperaturen dicker als erwartet. Erhöhte Schichtdicken weisen auf zusätzliche Adsorbate auf der Monolage hin.

### 3.2.3. Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie

Die SAMs wurden von *E. Sauter* im Arbeitskreis *Prof. Dr. Zharnikov* mittels XPS und NEXAFS charakterisiert. Die XP Spektren der drei SAMs zeigen je ein einzelnes S 2p<sub>3/2,1/2</sub> Dublett bei 162.0 eV, was eine typische Bindungsenergie für Thiolate auf Au ist.<sup>[239]</sup> Aus der Intensität des Dubletts von PP wurde eine Packungsdichte von  $4.6 \times 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup> errechnet, was einer ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° Struktur entspricht. Die Intensitäten der Dubletts von PmP-up und Ppm-down sind ähnlich, was auf vergleichbare Packungsdichten von

$4.5 \times 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup> schließen ließ. Die verringerten Packungsdichten gegenüber PP sind ein Hinweis auf ungeordnetere Schichten bzw. die Präsenz einer weniger dicht gepackten (2 × 2) Phase, auf welche in der STM-Diskussion in Kapitel 3.2.1 genauer eingegangen wurde.

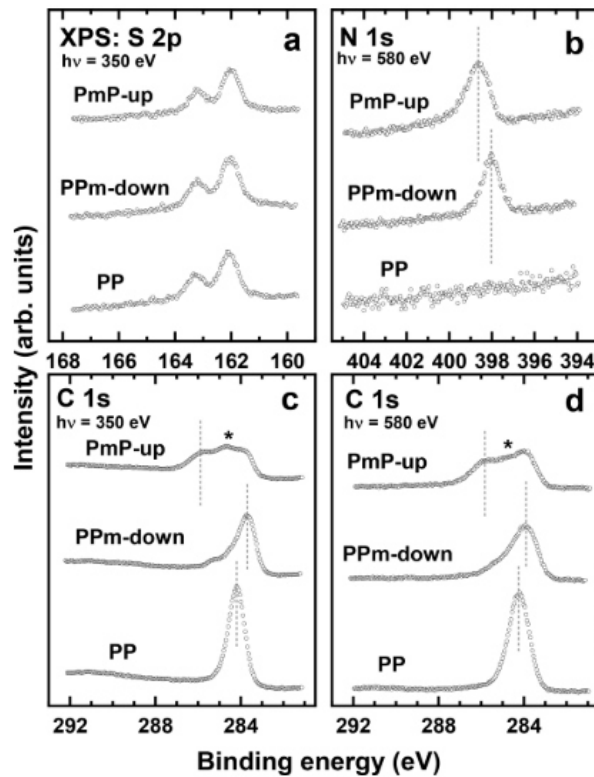


Abbildung 27: S 2p (a), N 1s (b) und C 1s (c,d) Spektren von PmP-up, PPM-down und PP-SAMs. Die Energien der Photonen sind in den Spektren angegeben. Eine unerwartete Bande in den C 1s Spektren von PmP-up mit einer starken von der Photonenenergie abhängigen Intensität ist mit einem Stern (\*) markiert. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[106]</sup>

Die N 1s Bindungsenergien von PmP-up und PPM-down sind bei 398.65 eV und 398.05 eV, was auf elektrostatisch induzierte XPS Verschiebungen durch Austrittsarbeitsänderungen schließen lässt.<sup>[240–242]</sup> Dieselben Effekte sind auch für die unterschiedlichen C 1s Spektren verantwortlich. Insbesondere in den C 1s Spektren von PmP-up tritt eine unerwartete Bande (mit \* gekennzeichnet) auf, welche durch "kollektive elektrostatische Verschiebungen" aufgrund der parallel gerichteten Dipole resultieren, sodass eine scharfe Stufe an der Stelle der Dipole in der elektrostatischen Energie auftritt.<sup>[106]</sup> Durch diese scharfe Stufe in der elektrostatischen Energie sind die Rumpfelektronen-Bindungsenergien der C-Atome besonders beeinflusst.<sup>[106]</sup>

Für PmPmP1s-up/down und PPP1 SAMs repräsentative XPS sind in Abbildung 28 gezeigt. Alle SAMs zeigen ein S 2p Dublett bei 162.0 eV Diese Bindungsenergie ist typisch für auf Au gebundene Thiolate.<sup>[191]</sup> Die S 2p Dubletts und Au 4f Peaks sind gleich intensiv für alle Schichten, was auf vergleichbare Packungsdichten schließen lässt.



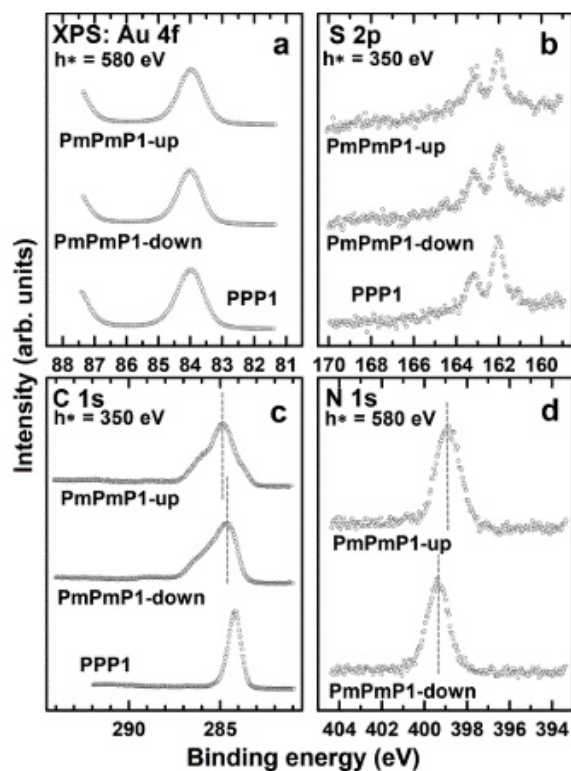


Abbildung 28: Au 4f (a), S 2p (b), C 1s (c) und N 1s (d) XPS von PmPmP1s-up/down und PPP1 SAMs. Die Spektren wurden bei 350 und 580 eV gemessen. Die vertikalen Linien dienen zur besseren Vergleichbarkeit der Peakpositionen. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[108]</sup>

Die C 1s Spektren der PmPmP1-up/down SAMs enthalten eine Überlagerung der Signale von Phenyl- und Pyrimidylringen. Die Energien der erwartbaren chemischen Verschiebung sind durch elektrostatische Effekte verschoben, was typisch für diese Art der Moleküle und konsistent mit früheren Arbeiten ist.<sup>[14,106,243]</sup> Hier wurde beobachtet, dass Pyrimidineinheiten mit "up" gerichtetem Dipolmoment die Bindungsenergien der C 1s Peaks von über der Pyrimidineinheit liegenden C-Atomen erhöhen. Die Erhöhung fällt mit 0.3 eV jedoch nicht so stark aus wie zuvor (1.1 eV für PmPmP1-up) und impliziert eine schwächere Ausprägung der elektrostatischen Effekte im Molekül.

Die N 1s Spektren der PmPmP1-up/down SAMs zeigen einen einzelnen, den N-Atomen in den Pyrimidin-Ringen zugehörigen Peak. Dieser Peak ist breiter (1.4 eV und 1.2 eV) als bei den PmPmP1-up/down SAMs (0.9 eV), was bedeutet, dass die N-Atome der aufeinanderfolgenden Pyrimidineinheiten leicht unterschiedliche, apparente Bindungsenergien besitzen.

Die O 1s Spektren der PmPmP1-up SAMs zeigen eine schwache Bande bei 533 eV.<sup>[244]</sup> Diese Bande ist bei PmPmP1-down SAMs deutlich stärker und wird mit Wasserstoffbrücken gebundenem Wasser zugeschrieben.<sup>[244]</sup> Es ist ein Hinweis darauf, dass die PmPmP1-down

SAMs, deren N-Atome zur Oberfläche exponiert sind, verstärkt Wasserstoffbrücken zu adsorbierten Wassermolekülen ausbilden.

Aus den Spektren kann auch eine Packungsdichte und effektive Schichtdicke errechnet werden. Für PmPm1-up/down SAMs wurden Packungsdichten von  $4.6 \cdot 10^{14}$  Moleküle $\cdot$ cm $^{-2}$  berechnet. Für PmPm-up/down SAMs wurden niedrigere Packungsdichten errechnet. Insbesondere die Packungsdichte von PmPm-up spricht für eine niedrige Qualität der SAM.

### 3.3. Orientierung auf der Oberfläche

#### 3.3.1. Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren aus DFT-Rechnungen, sowie von Festkörpern und Monolagen sind in Abbildung 29 dargestellt und die Bandenzuordnungen befinden sich in Tabelle 3. Es ist ersichtlich, dass Banden mit einem TDM parallel zur Molekülhauptachse, welche durch die S-C Bindung definiert ist, relativ verstärkt zu allen anderen Banden mit senkrechten TDMs sind.<sup>[245]</sup>

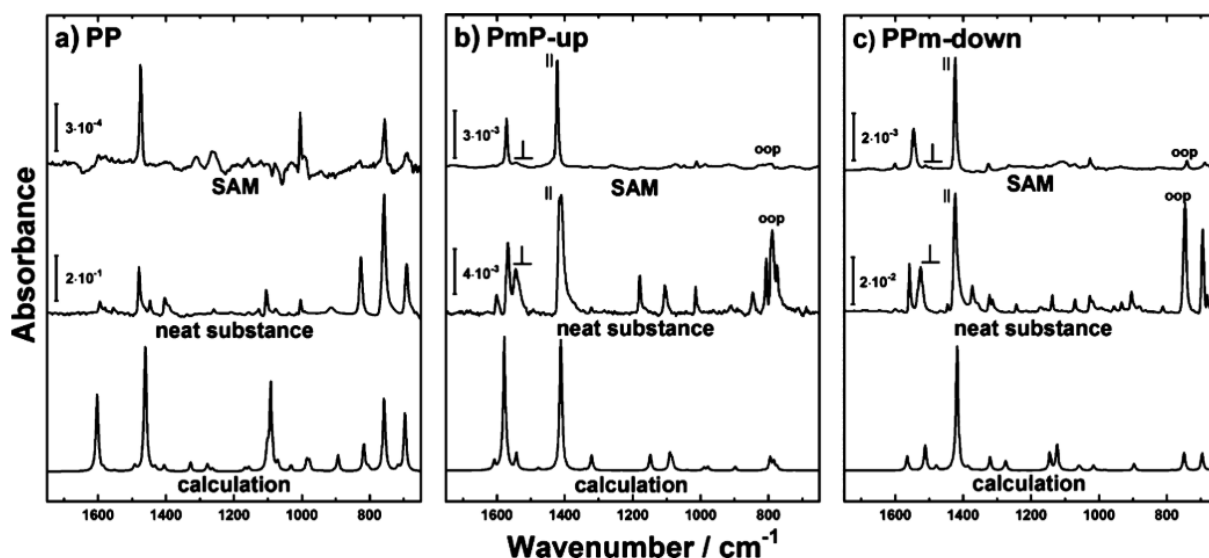


Abbildung 29: IRRA-Spektren von PP, PmP-up und PmP-down in Monolagen (oben), als Festkörper (Mitte) und mit DFT berechnet (unten). Die Monolagen wurden bei RT für 20-24 h aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung abgeschieden. Die Absorbanzen sind durch Skalierbalken angegeben. Banden, die für die Berechnung der Orientierungen der Moleküle in der SAM verwendet wurden, sind als  $\parallel$  (parallel zur Molekülhauptachse),  $\perp$  (senkrecht zur Molekülhauptachse in der aromatischen Ebene) und oop (senkrecht auf der aromatischen Ebene) angegeben. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[106]</sup>

Aus den Oberflächenauswahlregeln ist zu schlussfolgern, dass die Moleküle annähernd senkrecht auf der Oberfläche stehen. Mit Annahme einer ungefähren Brechzahl für die Moleküle und ihrer gleichmäßigen Verteilung auf der Goldoberfläche kann der Kippwinkel  $\beta$  gegen die Oberflächennormale bestimmt werden, indem man Absorbanzen von Schwingungen mit annähernd orthogonalen TDMs in Festkörper- und SAM-Spektren vergleicht.<sup>[245,246]</sup> Hier

bieten sich die Banden  $741/790\text{ cm}^{-1}$  (oop),  $1424/1422\text{ cm}^{-1}$  ( $\parallel$ ) und  $1526/1544\text{ cm}^{-1}$  ( $\perp$ ) an, wodurch Kippwinkel gegen die Oberflächennormale von  $24^\circ \pm 11^\circ$  und  $14^\circ \pm 10^\circ$  für PmP-up und PPm-down ermittelt wurden. Der Drehwinkel  $\gamma$  kann nicht bestimmt werden, da die niedrigen Intensitäten der  $\perp$  und oop Banden große Fehler bedingen.

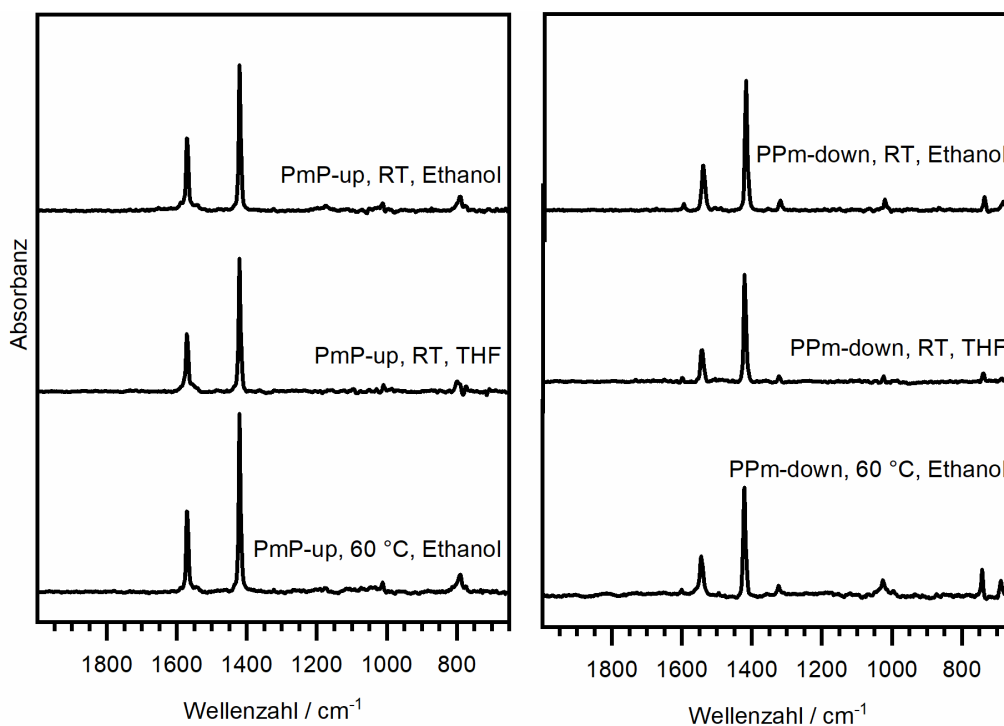


Abbildung 30: IRRA Spektren von PmP-up und PPm-down SAMs nach 17-20 h Abscheidungs-dauer aus  $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösungen bei unterschiedlichen Lösungsmitteln und Temperaturen.

Für STM-Messungen mussten die Abscheidungen von PmP-up und PPm-down optimiert werden. Nach IRRAS und Schichtdicken sind die Monolagen bei Abscheidungen aus Ethanol oder THF gleich und auch eine Erhöhung der Temperatur verändert die Anzahl und relativen Intensitäten der Banden außer bei Abscheidungen von PmP-up bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  nicht maßgeblich. Bei der Abscheidung von PPm-down bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  sind die oop-Banden etwas größer im Vergleich zu den Banden mit parallelem TDM, was für einen größeren Kippwinkel der Moleküle gegen die Oberflächennormale spricht. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schichtdickenbestimmung in Tabelle 1

Die Bipyrimidinderivate von PmPm-up, PmPm-down, PmPmP1-up und PmPmP1-down haben größere Dipolmomente als die Monopyrimidine PmP-up und PPm-down und sind daher für die Untersuchung von Dipol-Dipol Wechselwirkungen in SAMs besonders nützlich. In Abbildung 31 sind die IRRA-, Reinsubstanz- und berechneten IR Spektren von PmPm-up, PmPm-down, PmPmP1-up und PmPmP1-down zusammengefasst. Da PmPm-up eine Tautomerie zum Thion aufweist, sind berechnete IR Spektren vom Thiol und Thion gezeigt. Die wichtigsten Banden

sind farblich markiert und in Tabelle 4 zugeordnet. Die IRRAS von PmPmP1-up und PmPmP1-down folgen der Oberflächenauswahlregel für aufrecht stehende Moleküle auf einer metallischen Oberfläche.<sup>[245]</sup>

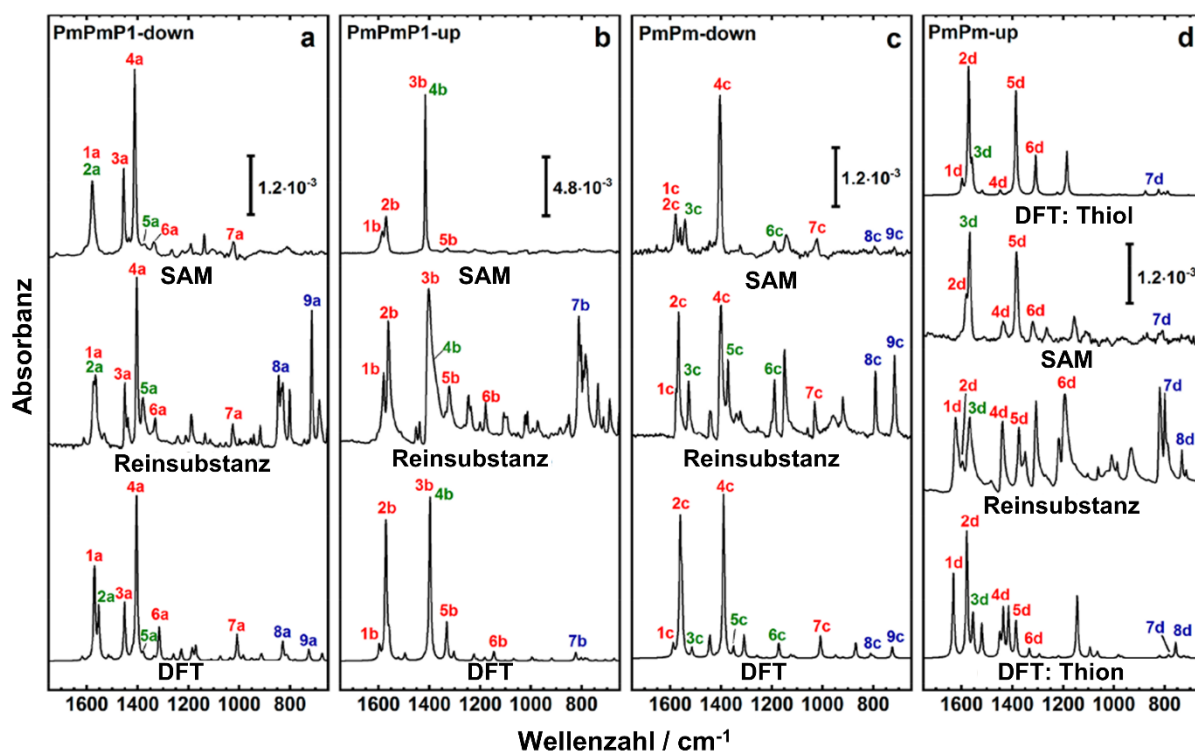


Abbildung 31: IR Spektren der SAMs, Reinsubstanzen und Berechnungen von PmPmP1-down, PmPmP1-up, PmPm-down und PmPm-up. Vertikale Balken zeigen die Absorbanz an. Die wichtigsten Banden sind markiert und in Tabelle 4 zugeordnet. Rote Markierungen zeigen ein zur Molekülhauptachse paralleles TDM, grüne Markierungen ein zur Hauptachse senkrecht und in der aromatischen Ebene gerichtetes TDM und blaue Markierungen ein "out of plane" gerichtetes TDM an. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[108]</sup>

Das bedeutet, dass für diese Moleküle Banden mit einem zur längsten Molekülachse parallel gerichtetem TDM ( $\parallel$ ) gegenüber denen mit einem TDM, welches in der aromatischen Ebene senkrecht zur Molekülhauptachse ( $\perp$ ) gerichtet ist, in IRRAS relativ verstärkt sind. Banden mit TDMs, welche senkrecht auf der aromatischen Ebene (oop) stehen, sind vollständig ausgelöscht. Banden mit einem senkrechten TDM überlappen mit Banden mit anderen TDMs, so dass die mittleren Kipp- und Drehwinkel nicht berechenbar sind. In SAM-Spektren von PmPm-down sind die oop-Banden gegenüber der Reinsubstanz deutlich abgeschwächt. Jedoch sind auch Banden mit parallelem und senkrechtem TDM verschieden abgeschwächt. Dies kann zum einen an einem größeren Kippwinkel und zum anderen an der komplizierten Zuordnung der Banden und TDMs liegen. Während IRRAS von PmPm-up eher dem berechneten Thiol-Spektrum entsprechen, ist das ATR-IR dem berechneten Thion-Tautomer ähnlich. Insbesondere die C-N Streckschwingung 1d ist in der Thion-Form besonders groß. Dagegen ist

die  $\omega$  NH (8d), welche ausschließlich in der Thion-Form ermöglicht ist, nur im ATR-IR zu sehen. Weiterhin sticht die zur Molekülebene senkrechte Schwingung 3d heraus. Diese sollte abgeschwächt sein, ist aber deutlich verstärkt. Es ist davon auszugehen, dass die Moleküle stärker als PmPm-down gekippt und weiter verdreht sind.

Tabelle 2: Aus IRRAS bestimmte Kippwinkel der der SAMs PP, PmP-up und PPM-down nach Abscheidung aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> Lösungen bei RT für 20-24 h.

SAM	Kippwinkel $\beta$		
	PP	PmP-up	PPm-down
RT, Ethanol	19° ± 5°	24° ± 11°	32° ± 12°
RT, THF	19° ± 9°	23° ± 12°	33° ± 12°
60 °C, Ethanol	23° ± 12°	24° ± 12°	37° ± 13°

Tabelle 3: Positionen (in cm<sup>-1</sup>) der wichtigsten IR-aktiven Molekülvibrationen von PPM-down und PmP-up SAMs, der Reinsubstanzen sowie ihrer berechneten Spektren. Fett gedruckte Banden wurden für die Kippwinkelberechnung herangezogen. Bei ausgeklammerten Schwingungsmoden ist für PP N durch C zu ersetzen.

Nr.	Mode	TDM	PPm-down			PmP-up			PP		
			DFT	Rein	SAM	DFT	Rein	SAM	DFT	Rein	SAM
1	$\gamma$ CH	oop	696	695	688						
2	$\gamma$ CH	oop	<b>749</b>	<b>747</b>	<b>741</b>	<b>794</b>	<b>789</b>	<b>790</b>			
	Ring breathing	oop							<b>756</b>	<b>756</b>	<b>756</b>
	$\delta$ CH	oop							817	823	-
3	$\nu$ CC, ( $\delta$ NCN)					979	1014	1012	979	1004	1005
4	$\delta$ CH					1148	1179	1175	<b>1462</b>	<b>1480</b>	<b>1475</b>
5	$\nu$ CC, $\delta$ NCN					1321	1322	1324			
6	$\nu$ CC, $\delta$ CH, ( $\nu$ CN)	$\perp$	1386	1373	-				<b>1405</b>	<b>1397</b>	-
7	$\nu$ CN <sub>s</sub>		<b>1418</b>	<b>1424</b>	<b>1424</b>	<b>1412</b>	<b>1410</b>	<b>1422</b>			
8	$\nu$ CN <sub>a</sub>	$\perp$	<b>1512</b>	<b>1526</b>	<b>1511</b>	<b>1542</b>	<b>1544</b>	<b>1544</b>			
9	$\delta$ CH, $\nu$ CN		1565	1558	1546	1578	1567	1572			
	$\nu$ CV								1604	1593	-
10	$\nu$ SH		2604	2535		2617	2578		2611	2559	

Die Monolagen PmP-up und PPM-down wurden bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden, um Einflüsse auf Ordnung und Orientierung zu untersuchen. Eine deutliche Zunahme der Absorbanzen wurde bei Abscheidungen von PmP-up bei 60 °C beobachtet. Da die Absorbanzen aller Banden zunahm, änderte sich der berechnete Kippwinkel in Tabelle 2

nicht. Auch die Schichtdicken lassen nicht auf eine dichtere SAM schließen. Bei STM Messungen wurden für erhöhte Abscheidungstemperaturen größere Domänen mit weniger Defektstellen beobachtet, so dass die erhöhten Absorbanzen auf eine dichtere Bedeckung der Goldoberfläche mit Molekülen zurückzuführen sind.

Tabelle 4: Zuordnung der wichtigsten IR Bandenpositionen in  $\text{cm}^{-1}$  von SAMs, Reinsubstanzen und mit DFT berechneten Spektren. Banden des Thions sind in Klammern angegeben.

	Nr.	Mode	TDM	DFT	Reinsubstanz	SAM
PmPmP1-down	1a	$\nu$ CN, $\delta$ CH		1570	1566	1578
	2a	$\nu$ CN, $\delta$ CH	$\perp$	1553	1566	1578
	3a	$\nu$ CN, $\nu$ CH		1451	1451	1455
	4a	$\nu$ CN, $\delta$ CH		1404	1404	1411
	5a	$\nu$ CN, $\delta$ CH	$\perp$	1378	1380	1374
	6a	$\nu$ CC, $\delta$ CH		1315	1331	1336
	7a	$\delta$ CN		1009	1026	1024
	8a	$\omega$ CH <sub>Ph</sub>	oop	829	846	-
	9a	Ringtorsion <sub>Pm</sub>	oop	727	715	-
PmPmP1-up	1b	$\nu$ CN, $\delta$ CH		1596	1579	1585
	2b	$\nu$ CN, $\delta$ CH	+ $\perp$	1571	1561	1570
	3b	$\nu$ CN, $\nu$ CC		1397	1403	1415
	4b	$\nu$ CN, $\delta$ CH	$\perp$	1386	1386	1415
	5b	$\nu$ CC, $\delta$ CN		1331	1322	1329
	6b	$\delta$ CH <sub>Ph</sub>		1146	1178	-
	7b	$\omega$ CH <sub>Ph</sub> + Ringtorsion <sub>Pm</sub>	oop	824	812	-
PmPm-down	1c	$\nu$ CN, $\delta$ CH		1588	1575	1578
	2c	$\nu$ CN, $\delta$ CH		1561	1567	1578
	3c	$\nu$ CN, $\delta$ CH	$\perp$	1514	1527	1542
	4c	$\nu$ CN, $\nu$ CC		1390	1401	1404
	5c	$\nu$ CN, $\delta$ CH	$\perp$	1351	1373	-
	6c	$\delta$ CH	$\perp$	1172	1190	1191
	7c	$\delta$ CN		1009	1031	1023
	8c	Ringtorsion <sub>Pm</sub>	oop	811	792	795
	9c	Ringtorsion <sub>Pm</sub>	oop	725	717	718
PmPm-up	1d	$\nu$ CN, $\delta$ CH		1597 (1623)	1623	
	2d	$\nu$ CN, $\delta$ CH		1572 (1579)	1596	1582
	3d	$\nu$ CN, $\delta$ CH	$\perp$	1559 (1555)	1568	1568
	4d	$\nu$ CN, $\nu$ CC		1448 (1436)	1439	1436
	5d	$\delta$ CH		1386 (1386)	1374	1383
	6d	$\delta$ CH		1308 (1333)	1307	1319
	7d	Ringtorsion <sub>Pm</sub>	oop	824 (821)	820	-
	8d	$\omega$ NH	oop	(757)	733	-

### 3.3.2. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

NEXAFS-Experimente wurden von der Gruppe um *Prof. Dr. Zharnikov* in Heidelberg durchgeführt. C und N K-egde NEXAFS der PPm-down, PmP-up, PmPmP1-up/down und PPP1 SAMs wurden bei  $55^\circ$  (magic angle),  $20^\circ$  (grazing incidence) und  $90^\circ$  (normal incidence) aufgenommen.

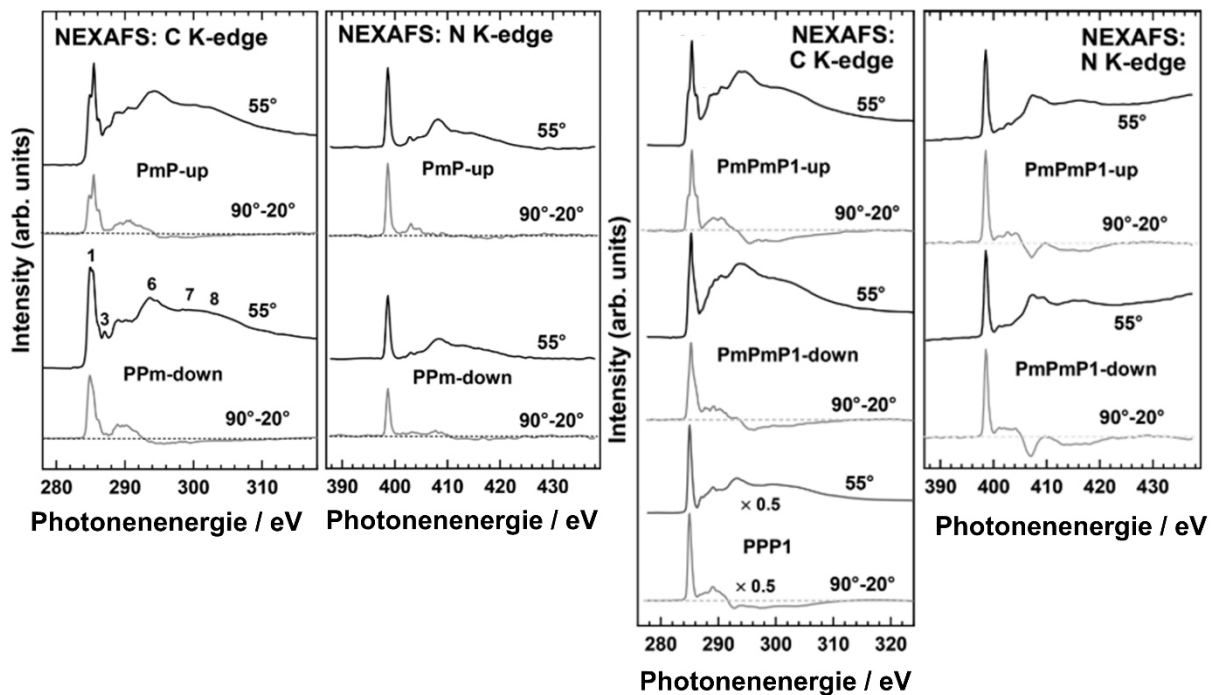


Abbildung 32: C und N K-Kanten NEXAFS Spektren von PmP-up, PmPmP1-up/down und PPP1 SAMs. Die Spektren bei einem Einstrahlwinkel von  $55^\circ$  und die Differenzspektren  $90^\circ-20^\circ$  sind gezeigt. Die Abbildung wurde übernommen. Die Spektren bei einem Einstrahlwinkel von  $55^\circ$  (schwarz) und das Differenzspektrum der Einstrahlwinkel  $90^\circ-20^\circ$  (grau) sind dargestellt. Die gestrichelten Linien sind null. Die Abbildungen wurden übernommen. <sup>[106,108]</sup>

Bei PmP-up SAM befindet sich die Pyrimidinyl-Einheit an der Oberfläche, bei PmPmP1-up/down die Phenyl-Einheit. Die näher an der Oberfläche befindlichen Einheiten zeigen eine höhere Intensität. Aus der Intensitätsdifferenz der  $90^\circ-20^\circ$  Spektren kann auf die Orientierung der Moleküle in den SAMs geschlossen werden.  $\pi^*$  Resonanzen mit senkrecht zu den Ringebenen gerichteten TDMs sind positiv und  $\sigma^*$  Resonanzen mit parallelen TDMs negativ. Hieraus ist auf nahezu aufrecht auf der Oberfläche stehende Moleküle zu schließen. Die quantitative Auswertung der C und N-Absorptionskanten ergab Kippwinkel von  $66^\circ-69^\circ$  für die  $\pi^*$  Orbitale. Das C K-Kanten Spektrum von PmPmP1-up/down SAMs unter  $55^\circ$  wird von den Pyrimidinanteilen dominiert, da diese 2:1 zu Phenylengruppen im Molekül vorhanden sind und der Phenylring tiefer in der Monolage liegt.



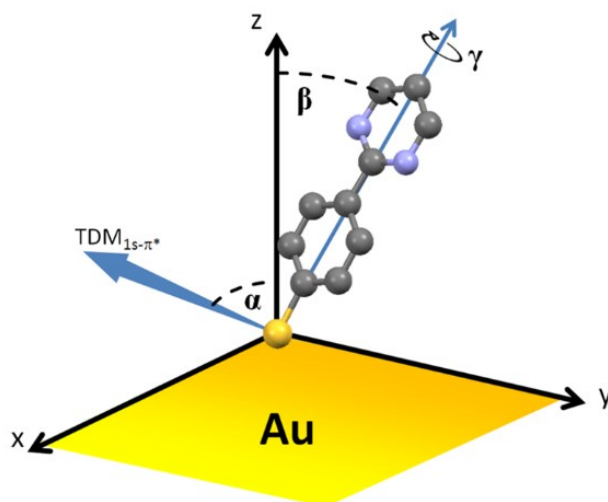


Abbildung 33: Exemplarische Veranschaulichung des Kippwinkels  $\beta$  am Beispiel von PmP-up. Die Ringe sind koplanar. Das TDM der  $1s-\pi^*$  Resonanz ist senkrecht zu dem aromatischen System orientiert. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[106]</sup>

Die Spektren von PmPmP1-up/down werden von überlappenden  $\pi^*$  Resonanzen bei 285 eV dominiert. Die überlappenden  $\pi^*$  Resonanzen fallen in Abhängigkeit von der Dipolrichtung verschieden aus, da die PEY (Photon Energy Yield) von unterschiedlichen C-Atomen von ihren jeweiligen  $\pi^*$ -Anteilen abhängt. Die  $55^\circ$  N K-Kanten Spektren werden von einer  $\pi^*$  Resonanz bei 398.5 eV dominiert. Die Intensitäten sind für PmPmP1-up/down ähnlich, was für ähnliche Packungsdichten spricht. Die  $90^\circ$ - $20^\circ$  Differenzspektren zeigen deutliche Peaks, welche auf einen hohen Grad molekularer Orientierung in der SAM schließen lassen.  $\pi^*$  Resonanzen sind positiv und  $\sigma^*$  Resonanzen sind negativ, was bedeutet, dass die Moleküle annähernd aufrecht auf der Oberfläche stehen. Das Ergebnis der quantitativen Auswertung ist in Tabelle 5 präsentiert. Als Grundlage für die Berechnungen der Kippwinkel wurden vektorartige Orbitale verwendet.

Tabelle 5: Aus C K-Kanten und N K-Kanten gemittelte Kippwinkel  $\alpha$  der  $\pi^*$  Orbitale im Bezug zur Oberflächennormalen.

SAM	PmP-up	PPm-down	PmPm-up	PmPm-down	PmPmP1-up	PmPmP1-down
Kippwinkel	$67.5^\circ$	$66.0^\circ$	$69.5^\circ$	$76.0^\circ$	$73.5^\circ$	$75.5^\circ$

### 3.3.3. Quantenchemische Berechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen der XP-Spektren wurden von der Gruppe um *Prof. Dr. Zojer* durchgeführt. Die SAM-Struktur wurde mit einer  $(3 \times \sqrt{3})rect-2$  Elementarzelle modelliert, um die Moleküle in einem Fischgrätenmuster anordnen zu können. Die Anordnung im Fischgrätenmuster stellte sich bei der Berechnung als stabiler heraus als eine kofaciale Anordnung. Die berechnete Torsion der Ringe war in Übereinstimmung mit Einkristall-XRD kleiner als  $3^\circ$ , so dass die Ringe als koplanar ausgerichtet angenommen werden können.<sup>[247]</sup>

Die PmP-up SAM ist nach Ellipsometrie und NEXAFS Daten etwas dicker als die Pm-down SAM (vergleiche Tabelle 2 und Tabelle 5). Die Berechnungen kommen zum gleichen Ergebnis und zeigen, dass dies an einem unterschiedlichen Drehwinkel  $\gamma$  bei gleichem Kippwinkel  $\beta$  liegt, was auf die Anordnung der Moleküle im Fischgrätenmuster zurückzuführen ist.

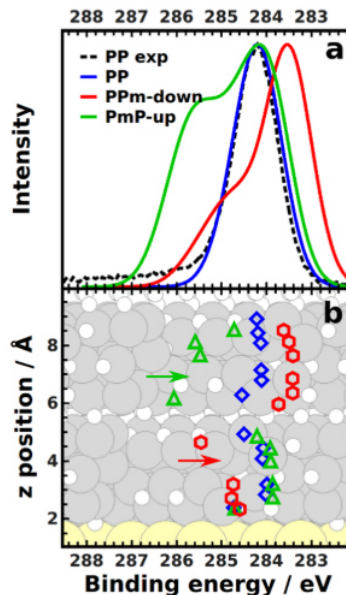


Abbildung 34: Nach der geometrischen Optimierung der SAMs wurde die elektronische Struktur analysiert. Hierzu wurden zuerst das XPS berechnet und die Bindungsenergien der Rumpfelektronen auf PP angepasst. Die Form der berechneten Spektren stimmte mit dem Experiment überein. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[106]</sup>

Auf eine detaillierte Diskussion wird an dieser Stelle verzichtet, da Experiment und Berechnung die gleichen Schlüsse zulassen, welche im XPS-Teil diskutiert wurden.

### 3.4. Oberflächenchemie

Die Benetzbarkeit einer SAM-beschichteten Elektrode ist ein praktischer Maßstab und Gütekriterium für das anschließende Aufwachsen von organischen Halbleitern.<sup>[243]</sup> Werte für zunehmende und abnehmende Kontaktwinkel von PmP-up, PP und Pm-down sind in Abbildung 35 zu finden. Die Experimente wurden von *M. Gärtner* durchgeführt.

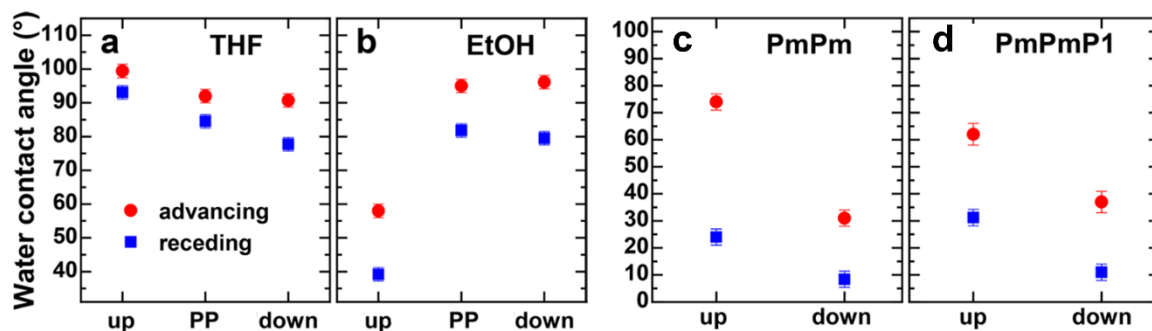


Abbildung 35: Kontaktwinkel von zunehmenden (rot, advancing) und abnehmenden (blau, receding) Wassertropfen auf PmP-up, PP und PPM-down SAMs aus Abscheidungen mit den Lösungsmitteln (a) THF und (b) Ethanol. In (c) und (d) sind Kontaktwinkel von Wassertropfen auf PmPm-up/down und PmPmP1-up/down SAMs, welche aus THF abgeschieden wurden. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[106,108]</sup>

Für Abscheidungen aus THF-Lösungen befinden sich die Kontaktwinkel zwischen  $100^{\circ}$ - $77^{\circ}$ . Es gibt eine schwache Abhängigkeit der absoluten Werte von der Richtung des Dipolmomentes. PP und PPM-down zeigen sehr ähnliche Kontaktwinkel bei Abscheidungen aus Ethanol und THF. Die Kontaktwinkel von PmP-up bei Abscheidungen aus Ethanol sind deutlich verringert und insbesondere PPM-down weisen die größten Hysteresen auf. Das Verhalten kann so interpretiert werden, dass SAMs mit größerer Hysterese eine höhere Ordnung bilden.<sup>[186,234]</sup> Dies deckt sich mit STM Messungen, die in Kapitel 3.2.1 vorgestellt wurden.

Die Werte für PmPmP1-up stimmen gut mit denen der zuvor veröffentlichten PmP-up SAMs überein. Beide Präkursoren exponieren C-H Gruppen zur Oberfläche. Im Gegensatz dazu zeigen die PmPm-up SAMs eine größere Hysterese, was für eine niedrigere Qualität (geringere Packungsdichte, größere Kippung) spricht. Die Kontaktwinkel von PmPmP1-down und PmPm-down sind um  $20^{\circ}$ - $40^{\circ}$  kleiner als die von PmPmP1-up und PmPm-up. Als Grund ist die Position der Stickstoffatome in den Pyrimidin-Einheiten zu nennen, so dass sich neben C-H Gruppen auch Stickstoff-Atome an der SAM-Oberfläche befinden.

### 3.5. Elektronische Eigenschaften

#### 3.5.1. Kelvin Sonde

Austrittsenergieänderungen der SAMs wurden von *M. Gärtner* in der Gruppe von *Prof. Dr. A. Terfort* mit einer Kelvin-Sonde im UHV gemessen und sind in Abbildung 36 dargestellt. Pyrimidingruppen mit einem Dipolmoment, welches nach oben ("up") gerichtet ist, erniedrigen die Austrittsenergie relativ zu PP und PPP1, welche kein eingebettetes Dipolmoment tragen, während Dipolmomente, welche "down" gerichtet sind, die Austrittsenergie erhöhen.

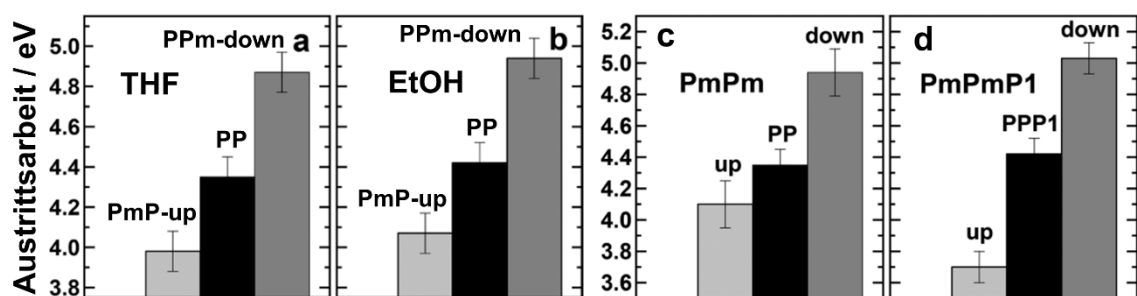


Abbildung 36: Mit Kelvin-Sonde gemessene Austrittsarbeiten von PmP-up, PP, PPM-down, PmPm-up/down, PmPmP1-up/down und PPP1 SAMs. Die SAMs in (b) wurden aus Ethanol abgeschieden, der Rest aus THF. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[106,108]</sup>

Die Austrittsarbeiten von PmP-up, PP und PPM-down sind bei Abscheidungen aus THF etwas geringer als bei Abscheidungen aus Ethanol. Der Einfluss des Lösungsmittels ist nicht signifikant. Die Dipolmomente von PmP-up und PPM-down verändern die Austrittsarbeit des Substrats abhängig von ihrer Orientierung (-0.37 eV und +0.52 eV). Als Referenz wurde die Austrittsarbeit von PP verwendet. Die Änderungen sind vergleichbar mit denen der zuvor publizierten Terphenylmethanthiolat-SAMs, welche ebenfalls eine Pyrimidineinheit mit nach oben (-0.42 eV) oder unten (+0.56 eV) gerichtetem Dipolmoment tragen.<sup>[14]</sup> Die leicht niedrigeren Austrittsarbeitsänderungen von PmP-up und PPM-down entstehen durch den etwas größeren Kippwinkel der Moleküle (siehe Tabelle 2 und Tabelle 5) in der SAM. Simulationen überschätzen die Austrittsarbeitsänderungen, da sie eine perfekt geordnete, dichtest gepackte Schicht annehmen. Experimentell wurden auch ungeordnete Bereiche sowie die zuvor erwähnte (2 × 2) Phase gefunden. PmPm-up hat einen deutlich geringeren Einfluss auf die Austrittsarbeit als PmPmP1-up, was mit der geringen Qualität der SAM zu begründen ist. Als Referenzen dienten PP und PPP1. Die PmPmP1-up ändert die Austrittsarbeit um -0.72 eV relativ zu PPP1. PmPmP1-down erhöht die Austrittsarbeit um +0.61 eV, so dass eine Spanne von 1.35 eV zugänglich ist. Zum Vergleich ist die Spanne von PPM-up/down 1.0 eV. Die Verdopplung der Anzahl der Pyrimidgruppen vergrößert die Spanne um den Faktor 1.4. Betrachtet man Abbildung 37, ist ersichtlich, dass die Austrittsarbeit von PmPmP1-down nicht in der Nähe der schwarzen Linie, welche eine Interpolation der übrigen Messwerte ist, liegt. Vermutlich ist die Adsorption von Wasser an die N-Atome von PmPmP1-down, welche an der Oberfläche exponiert sind, für die Abweichung von der Erwartung verantwortlich.

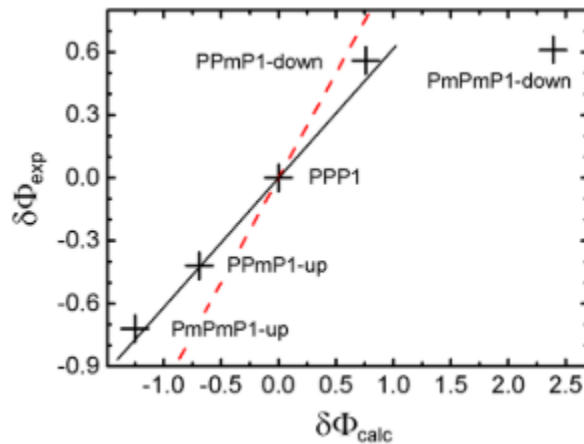


Abbildung 37: Zusammenfassung und Vergleich der experimentellen und berechneten Austrittsänderungen von Terphenylmethanethiol-Derivaten auf Au(111). Die rot gestrichelte Linie hat eine Steigung von 1 und stellt die Erwartung der Austrittsänderung bei einer reinen Abhängigkeit vom berechneten Dipolmoment dar. Die schwarze Linie ist ein Fit durch die ersten vier Messpunkte. Die Extrapolation des Fits lässt eine deutlich höhere Austrittsarbeit für PmPmP1-down erwarten als experimentell beobachtet. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[108]</sup>

### 3.5.2. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Monolagen ist eine entscheidende Eigenschaft für den Einsatz in Elektroden. Die Leitfähigkeiten wurden von der Gruppe um *Prof. Dr. Zharnikov* mittels des Systems Au|SAM||EGaIn gemessen und die Stromdichte semilogarithmisch gegen die angelegte Spannung aufgetragen.

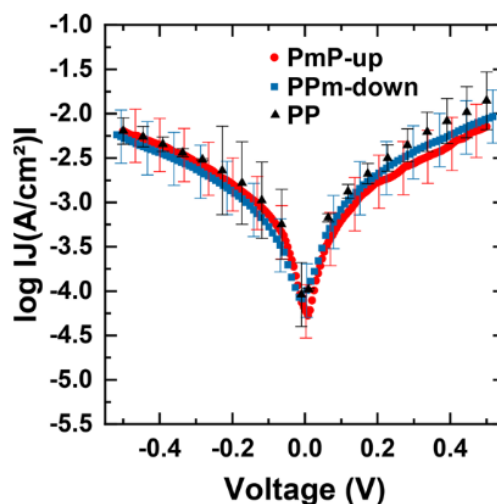


Abbildung 38: Semilogarithmische Auftragung der Stromdichte gegen die Spannung für Au|SAM||EGaIn Schnittstellen mit PmP-up (rot), PmP-down (blau) und PP (schwarz). Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[106]</sup>

Im Vergleich zu den Terphenylmethanethiol-SAMs<sup>[248]</sup> sind die Stromdichten eine Größenordnung größer, was durch die Abwesenheit der Methylengruppe zu erklären ist.<sup>[249–252]</sup> PmP-

up und Ppm-down zeigen analog zu den Terphenylmethylthiolat-SAMs<sup>[222]</sup> trotz verschieden gerichteten Dipolmomenten ähnliche Stromdichten bei Umkehren der Stromrichtung.

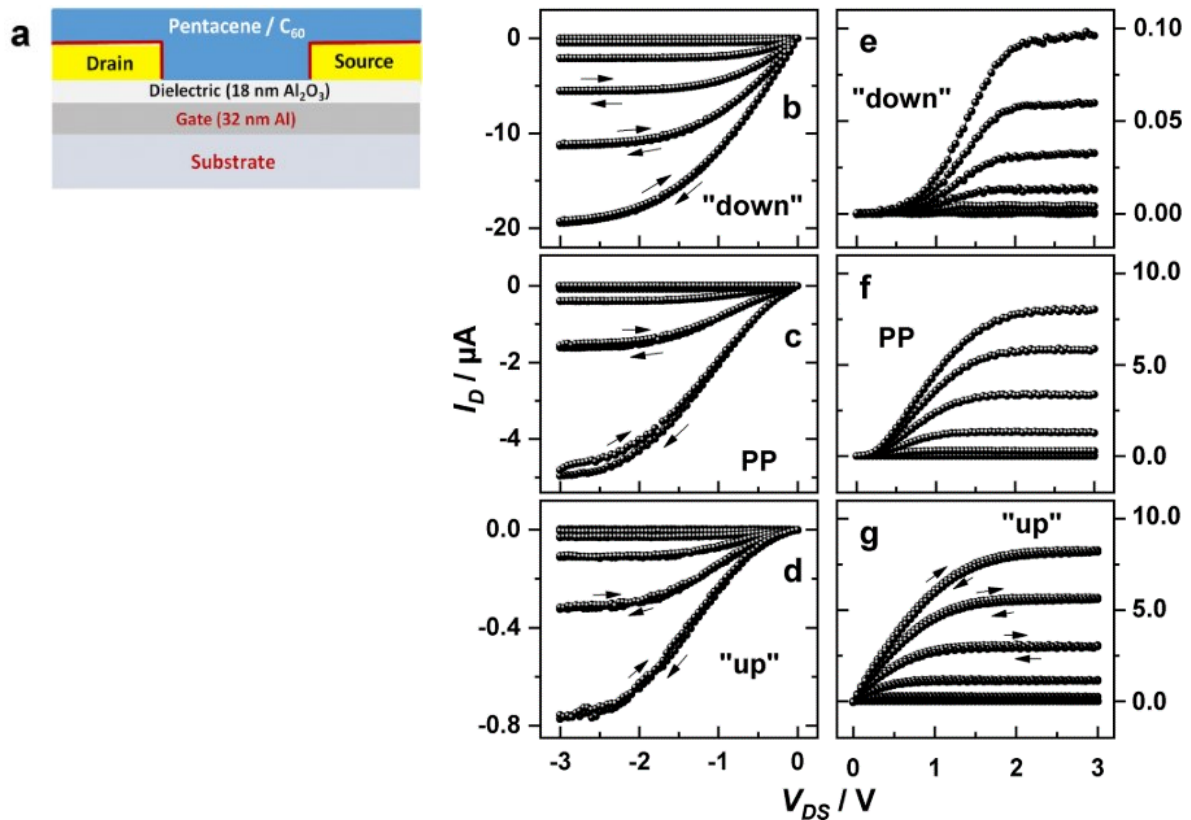


Abbildung 39: a) Schema eines "bottom gate, bottom contact OTFTs" mit SAM-beschichteten (rot) *source*- und *drain*-Elektroden (gelb) sowie einem OSC (blau). Die OTFTs wurden entweder auf Glas für p-Typ (Pentacene) oder Polycarbonat für n-Typ ( $C_{60}$ ) Halbleiter angefertigt. Die Grafiken b-d zeigen typische p-Typ Leistungskurven von mit Ppm-down (b), PP (c) und PmP-up (d) modifizierten Elektroden. Die Grafiken e-g zeigen charakteristische n-Typ Leistungskurven von mit Ppm-down (e), PP (f) und PmP-up (g) modifizierten Elektroden. Die Kurven wurden mit unterschiedlichen gate-source Spannungen  $V_{GS}$  in 0.5 V Schritten von (b) 0.5 V bis -2.5 V, (c) 1.0 V bis -2.0 V, (d) 1.2 V bis -1.8 V, (e) 3.4 V bis 6.4 V und (f,g) 2.1 V bis 5.1 V aufgenommen. Die unterschiedlichen  $V_{GS}$  Spannungsfenster resultieren aus unterschiedlichen, geräteabhängigen Schwellspannungen (engl.: onset voltages)  $V_{on}$ . Auf diese Weise werden die Werte  $V_{GS}-V_{on}$  gleichartig variiert und die Leistungskurven sind direkt miteinander vergleichbar. Die Grafik wurde übernommen.<sup>[106,243]</sup>

Aufgrund der herausragenden elektrischen Leitfähigkeit können die Moleküle PmP-up und Ppm-down in der organischen Elektronik und Photovoltaik Anwendung finden.<sup>[106]</sup> In Folge der angepassten Energieniveaus der mit SAMs beschichteten Elektrode und dem organischen Halbleiter ist der Injektionswiderstand minimiert. Es wurde experimentell gezeigt, dass Ppm-down die Stromdichte zu einem Transistor mit dem p-Typ Halbleiter Pentacene um den Faktor 25 und PmP-up die Stromdichte in einem Aufbau mit dem n-Typ Halbleiter  $C_{60}$  um das 60-fache erhöht. Der Kontaktwiderstand reduzierte sich entsprechend um zwei Größenordnungen. Allgemein senkt Ppm-down die Loch- und PmP-up die Elektron-Injektionsbarriere.

## 3.6. Material und Methoden

### 3.6.1. Chemikalien

Lösungsmittel und Chemikalien wurden von verschiedenen Anbietern gekauft.<sup>[106]</sup> PP und PPP1 wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[103]</sup> Die Lösungsmittel Ethanol (p.a., Fisher Scientific) und THF (HPLC Qualität, ohne Stabilisator, Sigma Aldrich) wurden kommerziell bezogen und vor Verwendung in mindestens 3 Zyklen mittels der Freeze-Pump-Thaw Methode entgast und unter Stickstoff gelagert. Die Präkursoren PmP-up, Ppm-down und PP wurden von *M. Gärtner* hergestellt und aufgereinigt.<sup>[253]</sup>

### 3.6.2. Synthese

Die Präkursoren dieses Projekts wurden von *M. Gärtner* in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. A. Terfort* an der Goethe-Universität Frankfurt synthetisiert und die SAMs in Kooperation mit den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. M. Zharnikov* und *Prof. Dr. E. Zojer* charakterisiert.<sup>[106,253]</sup>

Die Synthese von 4,4'-Biphenylthiol ist literaturbekannt.<sup>[254]</sup> Die Verbindungen Ppm-down und Ppm-up wurden mit einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung (siehe Abbildung 40) erhalten.<sup>[255,256]</sup> Entscheidend für die erfolgreiche Synthese war die Verwendung der Triisopropylsilyl (TIPS) -Schutzgruppe für die S-Atome, da sie die Deaktivierung des Pd-Katalysators verhindert. Die Intermediate wurden nach der Kreuzkupplung sofort entschützt, um dann mittels Säulenchromatographie oder Gradientensublimation in moderaten Ausbeuten isoliert zu werden.

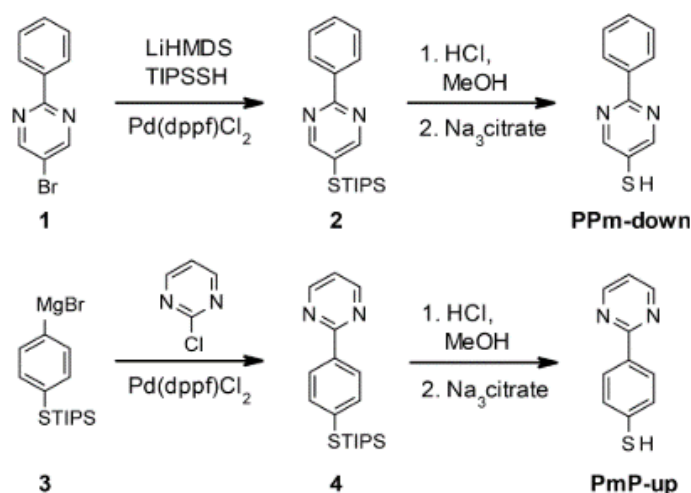


Abbildung 40: Vereinfachte Syntheseroute der Präkursoren. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[106]</sup>

Die wichtigsten Syntheseschritte der Bipyrimidinderivate sind in Abbildung 41 dargestellt. 2,5'-Bipyrimidin-5-thiol (PmPm-down) wurde in einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung von 2,5'-



Bipyrimidin-5-bromid mit Triisopropylsilanthiol erhalten. Nach Abspaltung der TIPS Schutzgruppe mit HCl wurde PmPm-down erhalten.

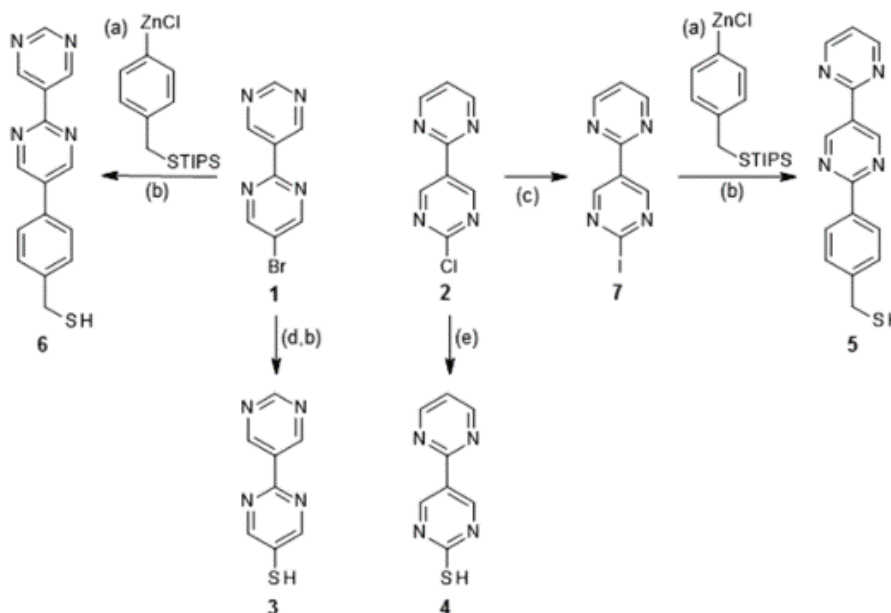


Abbildung 41: Überblick der Synthesen. (a) PEPPSI-IPr, THF; (b) HCl, MeOH; (c) HI, H<sub>2</sub>O; (d) TIPSSH, LiHMDS, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, PhMe; (e) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O/EtOH. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[108]</sup> Für Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis auf Seite 158.

2,5'-Bipyrimidin-2'-thiol (PmPm-up) wurde analog zur Literaturvorschrift von Pyrimidin-2-thiol synthetisiert.<sup>[257]</sup> Die Produkte PmPmP1-down und PmPmP1-up wurden über eine Negishi-Kreuzkupplung der entsprechenden Bipyrimidine mit dem Zinkorganyl von 4-Brombenzyl(triisopropylsilyl)sulfid synthetisiert.<sup>[258]</sup> Während 5-Brom-2,5'-bipyrimidin direkt genutzt werden konnte, musste 2'-Chlor-2,5'-bipyrimidin zuerst zum 2'-Iod-2,5'-bipyrimidin umgesetzt werden, um die Kreuzkupplung zu ermöglichen.

### 3.6.3. Präparation der Monolagen

Gold-Substrate für STM Messungen (200 nm Gold auf Glimmer, 16 Quadrate, je 5 × 5 mm<sup>2</sup>) wurden kommerziell von Phasis (Schweiz) und Georg Albert PVD Beschichtungen (KIT) bezogen und vor dem Eintauchen in Präkursorlösungen in einer Butan-Luft Flamme für 1 min bei 1 Hz in einem Abstand von 2 cm vom hellblauen Flammenkegel getempert. Es musste stabilisatorfreies THF verwendet werden, um Verunreinigungen der Monolagen durch Butylhydroxytoluol (BHT) zu vermeiden.

Für optische Charakterisierung wurden Si(100) Substrate mit 5 nm Ti als Haftvermittler und anschließend 200 nm Au im UHV mittels eines Elektronenstrahls bedampft. Die so erhaltenen Substrate wurden in Petrischalen gelagert und vor Eintauchen in Präkursorlösungen in



1 × 2 cm<sup>2</sup> große Stücke gebrochen, mit tech. dest. Ethanol ab gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und für 2 min in einem H<sub>2</sub> Plasma bei 0.5 mbar belassen.

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Monolagen aus 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> THF Lösung bei RT für 24 h auf die wie oben beschrieben gereinigten Goldsubstrate abgeschieden, anschließend mit reinem Lösungsmittel ab gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und zeitnah gemessen. Abscheidungen aus Ethanol erfolgten ebenfalls aus 1.0 und 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> Lösung.

### 3.7. Zusammenfassung

Mit den Molekülen PmP-up, Ppm-down, PmPm-up, PmPm-down, PmPmP1-up und PmPmP1-down können die Energieniveaus von Goldelektroden und OSCs fließend angepasst werden, da ihre "eingebetteten" Dipolmomente unterschiedlich ausgeprägt sind. Die Thiol-Ankergruppe ist bei PmP-up, Ppm-down, PmPm-up und PmPm-down direkt mit dem aromatischen System verbunden. PmP-up, Ppm-down und PmPm-up zeigen eine ähnliche Oberflächenchemie, da sie eine C-H terminierte Oberfläche bilden. Die spektroskopischen Methoden deuten außer für PmPm-down auf dicht gepackte, aufrecht stehende Moleküle hin. Aus Ethanol abgeschiedene PmP-up Monolagen sind im Mittel weniger dicht gepackt und ungeordneter, woraus eine höhere Benetzbarkeit mit Wasser resultiert.

Die Optimierung der Abscheidungen für STM führte zu deutlich längeren Abscheidungsauern als für andere Messmethoden verwendet wurden. Aus THF abgeschiedene PmP-up und Ppm-down Monolagen bildeten erst nach 8- bzw. 12-tägiger Verweilzeit in Lösung hochgeordnete Domänen, während alle Abscheidungen aus ethanolischen Lösungen bereits nach 18 h dicht gepackte Domänen ergaben. Eine weitere Besonderheit besteht bei PP SAMs, welche nach verlängerter Abscheidungszeit eine bisher unbekannte Phase formten. Trotz sehr ähnlicher Molekülstrukturen und dem Auftreten erwarteter Trends bei den makroskopischen Eigenschaften, wie die Austrittsarbeit und elektrische Leitfähigkeit, scheinen eingebettete Dipolmomente auch einen Einfluss auf die Bindungschemie zum Au(111) Substrat zu haben, welche in mikroskopischen Messungen unterschiedliche Überstrukturen und Inselgrößen bewirkt. Eine Erklärung ist die Repulsion, die nebeneinanderstehende, parallel gerichtete Dipole auf der Oberfläche erfahren. Diesen Repulsionen wirken attraktive Wechselwirkungen wie energetisch günstigere Van der Waals Wechselwirkungen in den geschlossenen, dicht gepackten Monolagen entgegen. In Kombination mit einem Lösungsmittel wie THF, in dem die Präkursoren eine hohe Löslichkeit aufweisen, kann vermehrt Desorption der Moleküle auftreten, so dass es länger dauert, bis sich eine hoch geordnete, geschlossene Monolage bildet.

PmPm-up/down und PmPmP1-up/down haben doppelt so viele Pyrimidin-Einheiten wie die anderen, zuvor untersuchten und diskutierten Systeme.<sup>[14]</sup> Der Einfluss der Verstärkung der Dipolmomente auf die Oberflächeneigenschaften wurde untersucht. Die kürzeren PmPm-up/down Präkursoren bildeten weniger vielversprechende Monolagen. Besonders PmPm-up SAMs zeigten eine niedrige Packungsdichte und Ordnung sowie hohe Kippwinkel. Der hauptsächliche Grund hierfür ist die Tautomerie des Thiols zum Thion durch die unten stehenden Stickstoffatome. Die PmPmP1-up/down SAMs zeigten dagegen eine hohe Ordnung und Packungsdichte. Durch die unterschiedlich gerichteten Dipolmomente der Bipyrimidine lassen sich Austrittsarbeiten in einer Spanne von 1.35 V ändern. Dies ist im Vergleich zu den Monopyrimidinderivaten der zuvor erwähnten Projekte, welche einen Bereich von 1.0 eV aufspannten, erstaunlich gering. Die "up" gerichteten Dipole und die unpolaren Referenzen zeigen einen ungefähr linearen Zusammenhang der Stärke des Dipolmoments und der Austrittsarbeit. Die zweite "down" gerichtete Pyrimidineinheit hat jedoch einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Austrittsarbeit. Erklärungsansätze beinhalten eine erhöhte Unordnung, Depolarisierung,<sup>[13]</sup> Fermi-Level-Pinning<sup>[249]</sup> sowie Adsorption von Verunreinigungen aus der Luft. Letzteres ist die wahrscheinlichste These, da die SAMs im Herstellungsprozess zwangsweise der Luft ausgesetzt sind und die an der Oberfläche exponierten Stickstoffatome z.B. Wasser koordinieren können. Dies erklärt auch die Schwierigkeiten, molekulare Auflösung bei STM Messungen trotz hervorragender Spitzen und sauberen Monolagen zu erreichen.

### 3.8. Eigenanteil

STM

Optimierungen der Abscheidungen für STM; Ellipsometrie und IRRAS

STM in Veröffentlichungen:

M. Gärtner, E. Sauter, G. Nascimbeni, A. Petritz, A. Wiesner, M. Kind, T. Abu-Husein, M. Bolte, B. Stadlober, E. Zojer et al., Understanding the Properties of Tailor-Made Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments for Interface Engineering, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28757–28774.

M. Gärtner, E. Sauter, G. Nascimbeni, A. Wiesner, M. Kind, P. Werner, C. Schuch, T. Abu-Husein, A. Asyuda, J. W. Bats et al., Self-Assembled Monolayers with Distributed Dipole Moments Originating from Bipyrimidine Units, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 504–519.

## 4. Gemischte Monolagen mit eingebetteten Dipolmomenten

### 4.1. Projektmotivation

Dipolare Wechselwirkungen haben einen starken Einfluss auf die Nahordnung von Molekülen im Festkörper.<sup>[100,101,259]</sup> Es existiert jedoch keine Methode, um Dipolwechselwirkungen innerhalb von Monolagen zu messen. Dennoch können indirekt Aussagen getroffen werden, indem Mischungen von Präkursoren mit unterschiedlichen Dipolmomenten auf Oberflächen abgeschieden und dann Anordnung und Zusammensetzung bestimmt werden.<sup>[6,23,26,33,260]</sup> Die Darstellung von Molekülen mit unterschiedlichen Dipolmomenten ist auf mehrere Weisen möglich. Das Anbringen funktionaler Gruppen oder die vollständige Änderung des Rückgrates haben den Nachteil, dass die Oberflächenchemie und die räumlichen Dimensionen und somit die SAM Struktur maßgeblich beeinflusst werden, was die Vergleichbarkeit beeinträchtigt.<sup>[9,102,261–264]</sup> Eingebettete Dipolmomente im aromatischen Rückgrat verändern die Molekülgeometrie und Adsorptionseigenschaften nur minimal, bei denen diese ideale Testsysteme für die dipolgesteuerte Bildung gemischter Monolagen darstellen.<sup>[14,106,265]</sup> Erste Studien legten einen Einfluss des Lösungsmittels bei der SAM-Bildung nahe, so dass neben Lösungsmitteln wie Ethanol, die eine geringe Löslichkeit der Präkursoren aufweisen, auch THF, in welchem die Präkursoren eine hohe Löslichkeit aufweisen, verwendet wurde.<sup>[266]</sup>

Häufig wird auf Grundlage von z.B. IR- und XPS-Daten argumentiert, dass gemischte Monolagen homogen sind, aber selten wird dies mikroskopisch belegt.<sup>[23,77,267,268]</sup> Tatsächlich werden in Veröffentlichungen, die Sondenmikroskopie einsetzen, vorwiegend separate und ungeordnete Domänen beobachtet.<sup>[1,24,269,270]</sup> Die Separierung der Domänen deutet auf einen kinetisch gesteuerten Mechanismus während der SAM-Bildung hin.<sup>[271]</sup> Auf der anderen Seite wird für untereinander ähnliche Moleküle die Bildung molekular disperser Mischungen bei Raumtemperatur berichtet, was auf eine thermodynamische Bevorzugung schließen lässt.<sup>[77,267]</sup> Der Grad der Mischung hängt vermutlich von den energetischen Beiträgen bei der SAM-Bildung ab. Die Wechselwirkungsenergie der Rückgrate übersteigt den Energiegewinn der S-Au Bindungsbildung jedoch nicht. Da Dipolinteraktionen gemischte Monolagen zu bestimmten Zusammensetzungen drängen, ist zumindest teilweise von einem thermodynamischen Prozess auszugehen.<sup>[23]</sup> In diesem Teil der Arbeit wird untersucht, wie unterschiedliche Depositionsmethoden gemischte Monolagen mit unterschiedlich gerichteten, eingebetteten Dipolmomenten bilden. Hierfür werden die kürzlich etablierten Moleküle 4-(Pyrimidin-2-yl)benzothiol (PmP-up) und 2-Phenylpyrimidin-5-thiol (PPm-down) als Modellsysteme verwendet.<sup>[106]</sup> Für diese Moleküle wurden Studien für gemischte Filme bereits vorgeschlagen.<sup>[23]</sup> Da die

beiden Moleküle aufgrund unterschiedlich gerichteter Dipolmomente unterschiedliche lokale Tunnelbarrieren aufweisen, können sie mit STM anhand ihrer apparenten Höhe auf Au(111) unterschieden werden. Ein dritter, neuer Präkursor 2-(4-Methylphenyl)pyrimidin-5-thiol (MePPm-down) moduliert in STM Messungen die apparente Höhe noch deutlicher, ohne nennenswerten Einfluss auf das Gesamtdipolmoment zu nehmen. Es gibt zwei Methoden zur Herstellung gemischter Monolagen: Austausch und Kodeposition ergeben unterschiedlich konstituierte Monolagen.<sup>[39,272,273]</sup> So kann gezeigt werden, wie der kinetische und der thermodynamische Pfad jeweils anzusteuern sind und welche Schlüsse auf die dipolaren Wechselwirkungen innerhalb der Monolagen getroffen werden können.

## 4.2. Projektinhalt

Die Präkursoren dieses Projekts wurden von M. Gärtner in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. A. Terfort* an der Goethe-Universität Frankfurt synthetisiert.<sup>[106]</sup> Die Präkursoren und daraus gebildeten, reinen Monolagen auf Gold sind in Kapitel 3 vorgestellt. Die SAMs wurden in Kooperation mit den Arbeitskreisen von *Prof. Dr. M. Zharnikov* und *P. S. Weiss* charakterisiert.

Austauschexperimente von PmP-up/PPm-down zeigen ähnliche Resultate wie Experimente mit anderen Biphenylthiolderivaten von *Kang et al.*, welcher nach 40 h Austausch eine 1:1 gemischte Monolage erhielt.<sup>[26]</sup> Für die Bestimmung der Mischungsverhältnisse wurden relevante Banden mit der Signalstärke der jeweiligen reinen SAMs normiert (vergleiche Abbildung 45). Die bei Raumtemperatur abgeschiedenen, reinen Monolagen sind an anderer Stelle umfassend charakterisiert.<sup>[106]</sup> Die 1:1 gemischten, durch Austauschexperimente erhaltenen, PmP-up:PPm-down SAMs bilden ~10 nm große, separate Domänen von PmP-up und PPm-down, wie in Abbildung 42 zu sehen ist. Aufgrund der separierten Domänen ist diese Methode unbrauchbar, um molekular gemischte SAMs zu erhalten, und wird in der weiteren Diskussion nicht verfolgt. Dennoch implizieren die Ergebnisse überraschenderweise, dass Dipolwechselwirkungen nicht nur den nächsten Nachbarn in der Monolage beeinflussen, da trotz separierter Domänen eine 1:1 Mischung der Moleküle in der Monolage bevorzugt ausgebildet wird.

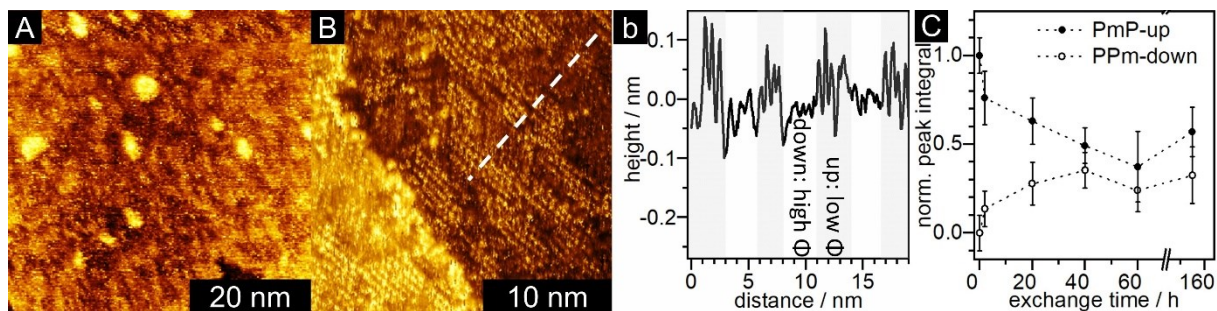


Abbildung 42: STM Daten von gemischten PmP-up:PPm-down SAMs, welche durch Austausch erhalten wurden. (A) Austausch einer bei RT für 21 h abgeschiedenen PPm-down-SAM gegen PmP-up bei RT für 40 h und (B) Austausch einer bei 60 °C für 18 h abgeschiedenen PmP-up SAM, welche für 18 h bei 60 °C in PPm-down-Lösung eingelegt wurde. Der Linienscan in (b) zeigt durch verschiedene Austrittsarbeiten apparente Höhenunterschiede. In (C) sind zeitabhängige Messungen des Austauschs von PmP-up gegen PPm-down bei RT aus IRRAS-Daten aufgetragen und zur besseren Erkennbarkeit mit gestrichelten Linien verbunden. Die dabei relevanten Bandenintegrale wurden auf entsprechende IR-Banden in den reinen SAMs des jeweiligen Präkursors normiert. Messparameter waren 3 pA, 200 mV (A) und 5 pA, 200 mV (B).

Bei Koabscheidungen wurden ebenfalls mit IRRAS die Monolagenzusammensetzungen bestimmt und gegen die Lösungszusammensetzung aufgetragen (siehe Abbildung 43 D und H). Hier wurden anders als in anderen Studien mit ähnlichen Molekülmotiven nicht S-förmige Kurven mit Sattelpunkten bei einer ca. 1:1 gemischten Monolage gefunden,<sup>[23]</sup> sondern ein eher exponentieller Zusammenhang. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Sauter et al.* für das selbe Molekülpaar.<sup>[266]</sup> Sowohl für Abscheidungen aus Ethanol als auch aus THF wurden 1:1 gemischte SAMs bei einer 4:1 Lösungszusammensetzung von PmP-up:(Me)PPm-down erreicht. Der wichtigste Unterschied der Koabscheidungen aus Ethanol und THF ist der Verlauf der Summe  $\sum X_{\text{SAM},u,d}$  aus den auf die reinen SAMs normierten Anteilen  $X_{\text{SAM},u}$  und  $X_{\text{SAM},d}$  in der jeweiligen gemischten SAM (Abbildung 43 D). Bei der Auftragung von  $\sum X_{\text{SAM},u,d}$  gegen den Anteil von PmP-up in den Lösungen bei Koabscheidung aus gemischten ethanolischen Lösungen findet sich ein Minimum bei Anteilen von 0.8 PmP-up und 0.2 PPm-down mit  $\sum X_{\text{SAM},u,d} \approx 0.7$  (vergleiche graue Dreiecke in Abbildung 43 D). Damit ist  $\sum X_{\text{SAM},u,d}$  signifikant kleiner als eins, was auf eine Abnahme der Gesamt-Packungsdichte der gemischten SAM schließen lässt. Die Abnahme der Packungsdichte im Vergleich mit den reinen SAMs lässt auf eine Zunahme der Defektdichte schließen. Bei Abscheidungen aus THF zeigen die IR-Daten keine Abnahme der Gesamt-Packungsdichte (Abbildung 43 H) in den gemischten SAMs. Die weitere Diskussion befasst sich mit 1:1 gemischten SAMs.

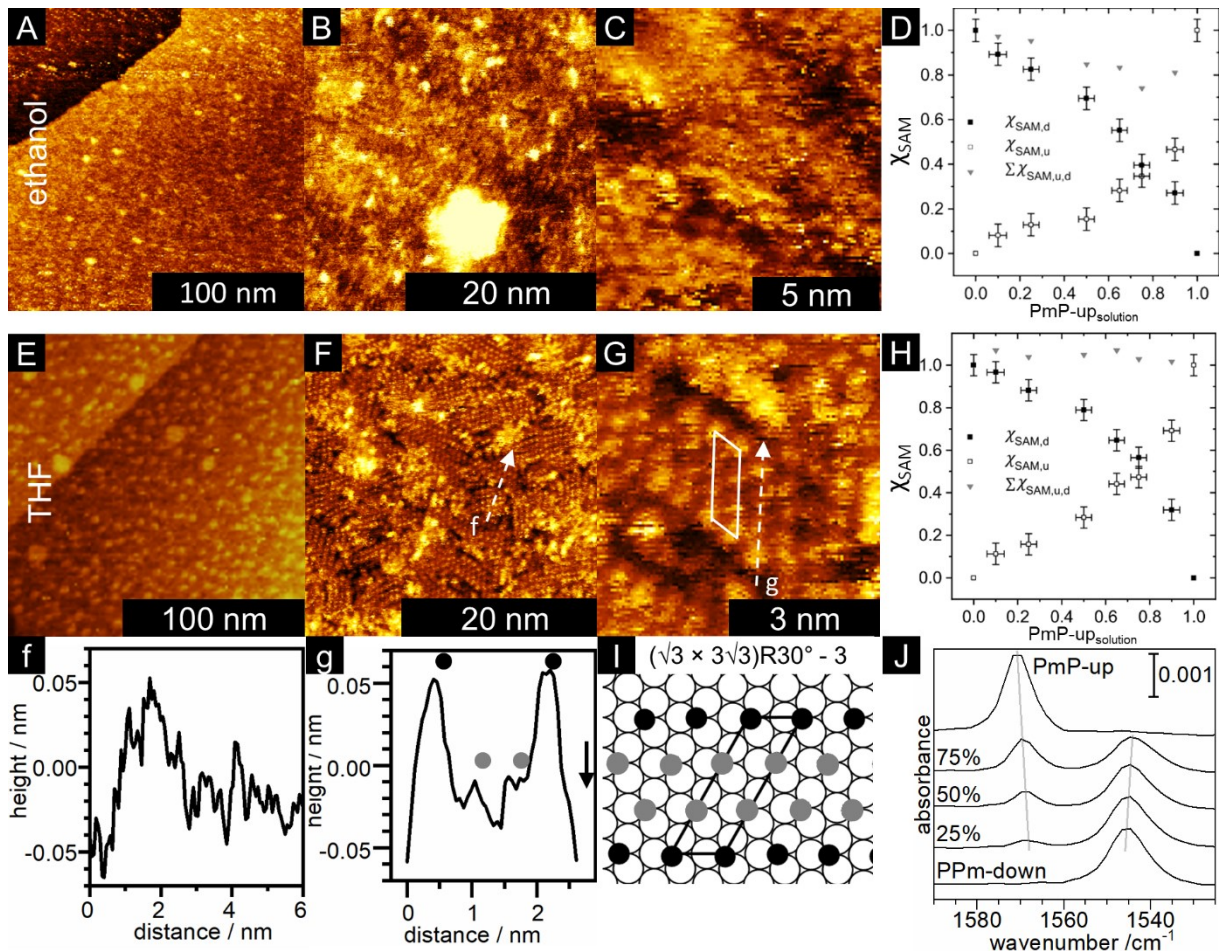


Abbildung 43: IRRAS (D,H,J) und STM (5 pA, 200 mV) Daten von PmP-up:PPm-down Koabscheidungen aus Ethanol (A-C) und THF (E-G) Lösungen. Intensitäten relevanter  $\nu(\text{CN})_{\text{sym}}$  IR Schwingungen in D und H von PmP-up (weisse Punkte) und PPm-down (schwarze Punkte) in gemischten SAMs sind auf die jeweiligen Signalstärken in reinen SAMs normiert. Die Summen der normierten Anteile sind als graue Dreiecke eingezeichnet. Beispiele für zur Auswertung verwendete IRRAS (mit Anteil an PmP-up in der Lösung) sind in J gezeigt. Die Elementarzelle der gemischten Phase ist in G eingezeichnet und als Modell in I gezeigt, wobei schwarze Punkte PmP-up und graue Punkte PPm-down-Moleküle darstellen. Die Höhenprofile der in F und G eingezeichneten Linienscans sind in f und g dargestellt. Ein Pfeil in g weist auf die tiefe Lücke an der Domänengrenze hin.

Mit STM konnten lösungsmittelabhängige Unterschiede in der Qualität der Monolage gefunden werden. Aus Ethanol abgeschiedene Monolagen zeigten mehr statistisch gemischte und kleinere ( $\sim 5$  nm) Domänen. Dies passt zu dem höheren Anteil ( $\sim 40\%$ ) an ungeordneten Domänen, der zuvor in den entsprechenden reinen Monolagen gefunden wurde. Aus THF abgeschiedene SAMs bilden ca. 80% geordnete, dicht gepackte und 4-8 nm große Domänen von PmP-up und PPm-down, von denen ca. 10% eine gemischte  $(\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$  Struktur bilden. Hier können die apparenten Höhenunterschiede (0.05 nm bei 200 mV und 5 pA) der reinen Domänen direkt mit den Höhenunterschieden der Moleküle innerhalb der gemischten Struktur korreliert werden (vergleiche Abbildung 43 f und g).<sup>[274]</sup> In der gemischten Phase

betragen die Abstände äquivalenter Moleküle  $0.54 \pm 0.04$  nm und  $1.7 \pm 0.3$  nm entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$  und  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ . Da je zwei Ppm-down Moleküle von zwei PmP-up Molekülen umschlossen sind, liegt eine 1:1 Mischung vor. Es ist möglich, dass sich die gemischte Domäne durch die Anlagerung von PmP-up an eine gerade entstandene Ppm-down Domäne bildet. Die Ppm-down Moleküle könnten hier aufgrund des bekannten 2:1 Verhältnis von Thiolat zu Adatom bei Raumtemperatur nebeneinander stehen bleiben.<sup>[137]</sup> Da ausschließlich von PmP-up umschlossene Ppm-down Paare gefunden wurden, könnte es sein, dass PmP-up aufgrund seiner benachteiligten Chemisorption (es ist ein 4:1 Verhältnis in der Lösung nötig) eine Ppm-down Domäne als Nukleationskeim braucht. Es scheint, dass sich PmP-up an Ppm-down anlehnt, da direkt neben der Domänengrenze Furchen zu sehen sind (Abbildung 43 g). Dieses Anlehnen erklärt auch die Eindimensionalität der Struktur, da weitere Moleküle sich noch weiter verkippen müssten, um effektiv mit PmP-up zu wechselwirken. Andere Pyrimidinphenylderivate zeigten dieses 1:2:1 Motiv auch im Festkörper.<sup>[275]</sup> Auf diese Weise können die Abstände der dipoltragenden Gruppen verringert und die Dipolmomente ausgeglichen werden. Polare Wechselwirkungen haben Einfluss auf die Nahordnung.<sup>[100,101,259]</sup> Nach Abscheidung bei RT können die Moleküle aufgrund der hohen Korrugation der Schwefelatome auf der Goldoberflächen kinetisch gefangen sein, so dass die Durchmischung der Moleküle auf der Oberfläche nicht von den Wechselwirkungen der Rückgrate bestimmt wird. Dies äußert sich in zufälligen Anordnungen und in sehr kleinen Domänen. Werden solche gemischten Monolagen mit segregierten Domänen unter Stickstoff getempert, werden die Adsorbate auf der Oberfläche mobiler und können sich zu thermodynamisch stabilen Strukturen rearrangieren. Die Packungsdichte bleibt erhalten. Die strukturellen Änderungen erlauben Rückschlüsse auf z.B. konstruktive Interaktionen der verschiedenen Moleküle in der Monolage. Jedoch kann Tempern auch Monolagen thermisch zerstören. Um die Temperaturstabilität zu verifizieren, müssen zunächst die reinen Monolagen getempert werden. Erst dann können im Vergleich die Ergebnisse des Temperns gemischter Monolagen interpretiert werden. Ein Problem bei der Bestimmung der gemischten Monolagen sind die apparenten Höhen, die bei den Schichten mit Domänen von Ppm-down kleiner sind als für Schichten mit Domänen von PmP-up (vergleiche Abbildung 43 f). Solche Höhenunterschiede könnten durch unterschiedliche Adsorptionsstellen oder Leitfähigkeiten der aromatischen Systeme entstehen. Daher wird in einem zweiten Schritt der Präkursor MePpm-down anstelle von Ppm-down verwendet, der ein sehr ähnliches Dipolmoment hat, sich aber in seiner apparenten Höhe unterscheidet, da die Methylgruppe das Ppm-down Molekül verlängert. Die Methylgruppe wirkt sich nicht auf die Packungsdichte aus (siehe Abbildung 44). Die von MePpm-down bei RT nach 20 h aus  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  THF Lösung gebildete



$(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  Überstruktur auf Au(111), welche in Abbildung 44 dargestellt ist, entspricht den Ergebnissen für PPM-down aus einer früheren Studie.<sup>[106]</sup> In beiden Mischungsreihen PmP-up/PPm-down und PmP-up/MePPm-down sind die Ergebnisse daher gut vergleichbar.

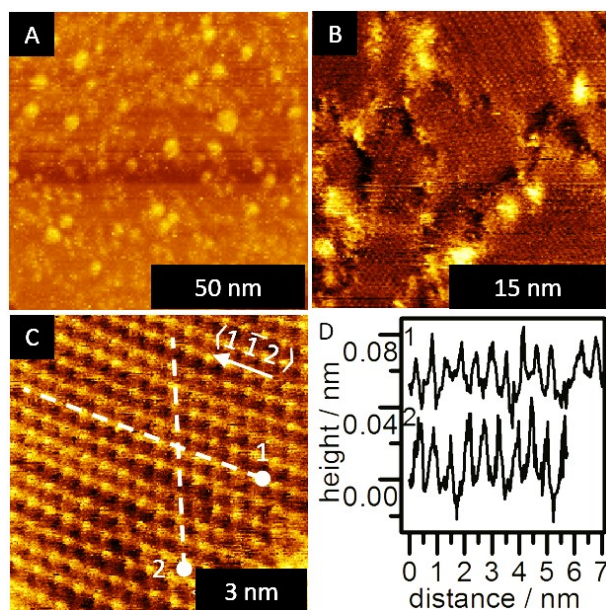


Abbildung 44: STM Messung einer MePPm-down SAM, welche aus  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  THF Lösung bei RT für 20 h abgeschieden wurde. Messbedingungen waren 6 pA, 210 mV.

IRRA Spektren (Abbildung 45) zeigen keine nennenswerten Unterschiede für MePPm-down und PPM-down.



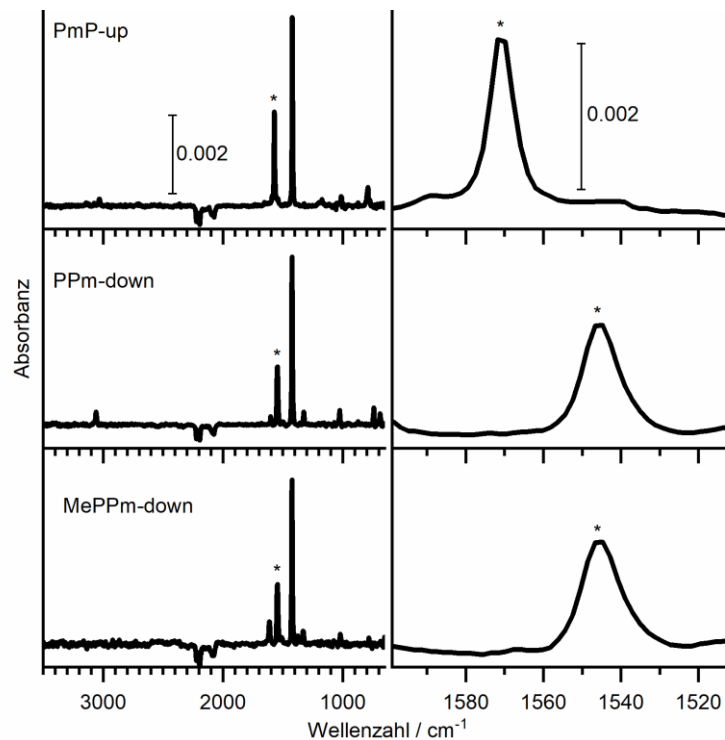


Abbildung 45: IRRAS von PmP-up, PPM-down und MePPm-down SAMs, welche aus  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  THF Lösung bei RT für 20 h abgeschieden wurden. Die zur Auswertung der Mischungsverhältnisse herangezogenen Banden sind mit einem Stern markiert.

Nach dem Tempern bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoff vergrößern sich die Domänen aller SAMs von  $6 \rightarrow 20 \text{ nm}$  (PmP-up),  $8 \rightarrow 15 \text{ nm}$  (PPm-down) und  $15 \rightarrow 40 \text{ nm}$  (MePPm-down). Bei RT bildet PmP-up eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  und eine  $(2 \times 2)$  Phase sowie  $\sim 40\%$  ungeordnete Domänen aus. Für die getemperte SAM ist nur noch eine  $(\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ-2$  Struktur mit  $b_1 = 0.53 \pm 0.05 \text{ nm}$  und  $b_2 = 0.76 \pm 0.02 \text{ nm}$  zu finden, was zunächst eine niedrigere Packungsdichte als bei den bei RT gefundenen Strukturen bedeutet. IR- und Ellipsometrie-Daten deuten nicht auf eine reduzierte Packungsdichte hin. Beim Tempern ändert sich nur die Anordnung der Moleküle in der SAM und ihre Domänengrößen, nicht aber ihre Packungsdichte. Die  $(\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ-2$  Phase wird vermutlich aus den ungeordneten Domänen gebildet, welche eine niedrige Packungsdichte besitzen. Ein Grund für die gegenüber (Me)PPm-down reduzierte Packungsdichte könnte die verringerte Chemisorptionsbereitschaft von PmP-up sein, welche sich bereits in einer früheren Studie zeigte.<sup>[266]</sup> Abscheidungen von PmP-up bei leicht erhöhten Temperaturen erhöhten die Schichtdicke und die Intensitäten der IR-Banden, während keine Anzeichen für eine veränderte Orientierung auf der Oberfläche zu erkennen waren. Es ist wahrscheinlich, dass die niedrigere Packungsdichte auf eine kinetische Hinderung des Bildungsprozesses von Monolagen aus gemischten Lösungen zurückzuführen ist. Da der elektronische Einfluss des Rückgrates auf den Thiolatanker ausgeschlossen wurde, könnte die

Repulsion der gleichgerichteten Dipolmomente, welche sich am Kopfende des Rückgrates befinden, angeführt werden.

Die Vektoren der PPM-down bzw. MePPm-down Überstrukturen nach Tempern betragen  $b_1 = 0.53 \pm 0.04$  nm und  $b_2 = 0.55 \pm 0.08$  nm bzw.  $b_1 = 0.52 \pm 0.03$  nm und  $b_2 = 0.58 \pm 0.07$  nm. Linienscans zeigen nicht nur Abstände, sondern auch Höhenunterschiede. Diese sind für die reinen SAMs  $< 0.02$  nm, was auf gleiche Adsorptionsstellen hindeutet, da der Höhenunterschied von "on top" zu einer "hollow" Stelle ca. 0.04 nm beträgt. In Abbildung 46 K ist zu sehen, wie eine Terrasse mit einer annähernd perfekten Schicht MePPm-down bedeckt ist. Eine ähnliche Qualität besteht vermutlich auch für PPM-down, das aufgrund seiner zur Oberfläche exponierten Phenylgruppe im Vergleich zu Methyl-terminierten Molekülen schwieriger abzubilden ist. Beide Moleküle bilden bei RT die dicht gepackte  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Phase, die beim Tempern erhalten bleibt.

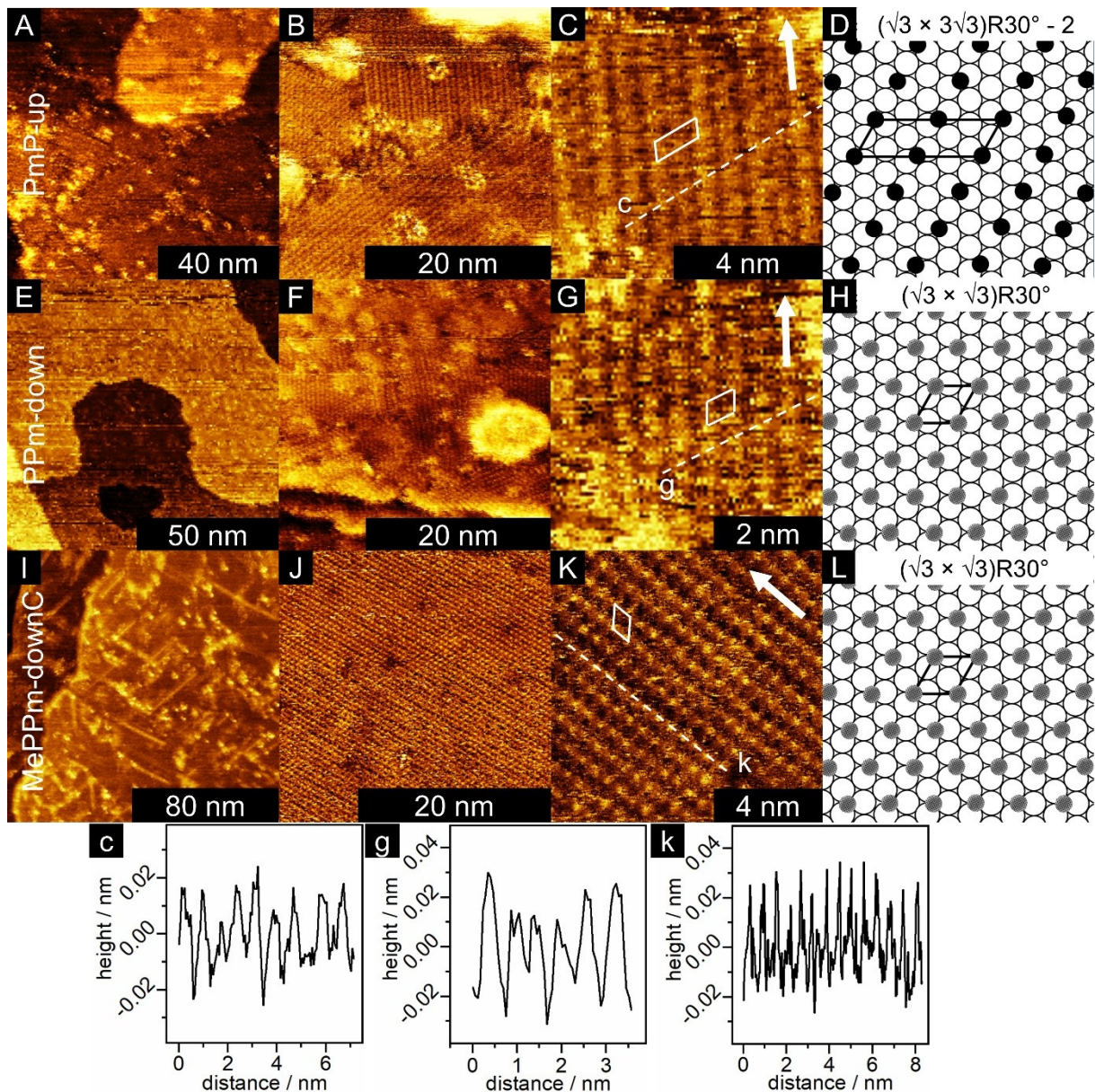


Abbildung 46: STM Messungen (5 pA, 200 mV) von PmP-up (A-D), Ppm-down (E-H) und MePPm-down (I-L) SAMs (abgeschieden bei RT aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> THF Lösung für 18-22 h) nach Tempern bei 90 °C für 18 h unter Stickstoff. Die Messungen zeigen Terrassen (A,E,I), Domänen (B,F,J) und molekulare Anordnungen (C,G,K) sowie die daraus abgeleiteten Überstrukturen (D,H,L). Die Elementarzellen sind als weiße Parallelogramme und Linienscans (c,g,k) sind entlang der längsten Achse der Überstruktur als gestrichelte Linien eingezeichnet.

STM kann Adsorbate gleicher Größe oft anhand ihrer Tunnelbarriere unterscheiden,<sup>[155,157,274]</sup> so dass in Abbildung 47 C PmP-up und Ppm-down unterschieden werden können.<sup>[85,148,157]</sup> Die Moleküle variieren entlang des Linienscans in Paaren, wobei zwischen zwei PmP-up Molekülen eine Lücke zu sehen ist. Die Vektoren der gefundenen Überstruktur betragen  $b_1 = 0.51 \pm 0.03$  nm und  $b_2 = 2.7 \pm 0.2$  nm, was auf eine  $(\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$  Überstruktur mit einer Packungsdichte von  $3.70 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup> hindeutet.



Die gemischte PmP-up:MePPm-down Domäne in Abbildung 47 F hat die gleiche Überstruktur wie PmP-up:PPm-down in C. Durch die Methylgruppen ist das MePPm-down Molekül deutlich höher als PmP-up. Aufgrund unterschiedlicher Adsorptionsstellen sind die Höhenunterschiede weiter moduliert.

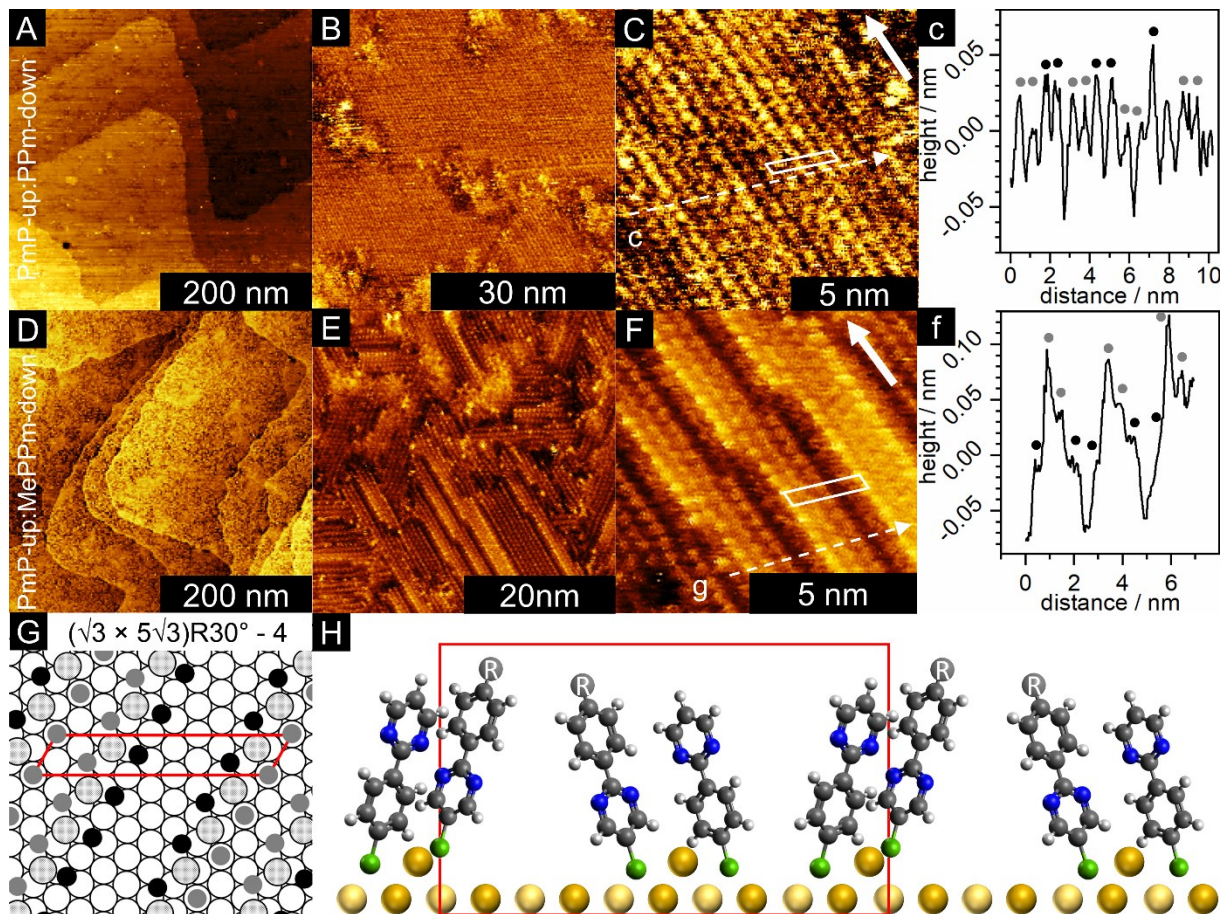


Abbildung 47: STM Messungen (5-6 pA, 200-210 mV) von 1:1 gemischten PmP-up:PPm-down (A-C) und PmP-up:MePPm-down (D-F) SAMs, welche nach Abscheidung (PmP-up:MePPm-down=8:2,  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Gesamtthiolkonzentration, THF, RT, 20 h) bei  $90^\circ \text{C}$  für 18 h unter Stickstoff getempert wurden. Bilder von Terrassen (A,D), Domänen (B,E) und molekular gemischten Phasen (C,F) sind gezeigt. Die aus entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$  (breiter Pfeil) gestrichelt eingezeichneten Linienscans (c,f) resultierende Elementarzelle (G) beinhaltet PmP-up (schwarze Punkte), (Me)PPm-down (graue Punkte) und Adatome (hellgraue Kreise) auf der Au(111) Oberfläche (weisse Kreise). Zur Verdeutlichung ist eine Seitenansicht (H) der Struktur gegeben. Vorne befindliche Au Atome sind hellgold, S grün und N blau. Me oder H Kopfgruppen sind als R eingezeichnet.

In beiden gemischten SAMs sind die Reihen hin und wieder um  $1.3\sqrt{3}$  verschoben, so dass es an den Verschiebungen auch nur ein, bzw. drei gleiche Moleküle nebeneinander gibt. Diese Verschiebungen sind ein Zeichen dafür, dass die Struktur beinahe inkommensurabel wird. Nach der oben erwähnten Berechnung ergibt sich ein Kippwinkel von  $\Theta = \arccos(0.211 \text{ nm}^2 / 0.270 \text{ nm}^2) = 39^\circ$  für alle Moleküle. Durch diese moderaten Verkipp-

ungen können gleichgerichtete, dipolinduzierende Gruppen voneinander entfernt und ungleichgerichtete Gruppen angenähert werden (vergleiche Abbildung 47 H). Nach dem Tempern sind die Domänen 20-30 nm groß, die grundlegende Struktur ähnelt aber den bei Raumtemperatur geformten Domänen, bei denen zu den Ppm-down-Nachbarn hin verkippte PmP-up Moleküle vorliegen.

### 4.3. Material und Methoden

Als Lösungsmittel dienten Ethanol (p.a., Fisher Scientific) und THF (HPLC rein, ohne Stabilisator, Sigma Aldrich). Wenn nicht anders angegeben, wurden Lösungen mit  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Gesamtthiolkonzentration verwendet. Die Lösungsmittel wurden in 3-4 Zyklen mit "freeze-pump-thaw" entgast. Substrate wurden 18-22 h in Lösungen eingelegt und nach Entnahme mit reinem Lösungsmittel abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

IR Spektren wurden mit der OMNIC software (Thermo Fisher Scientific), Version 9.2.86 analysiert. Die Monolagenzusammensetzungen wurden ermittelt, indem die selektierten Signale mit Lorentz-Kurven mit linearer Basislinie im Bereich von  $1520\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$  angepasst und Flächen und Bandenpositionen extrahiert wurden. In diesem spektralen Bereich befinden sich die C-N Streckschwingungen der Moleküle PmP-up ( $1572 \text{ cm}^{-1}$ ) und Ppm-down sowie MePpm-down ( $1545 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[106]</sup> Der breitere Peak von Ppm-down und MePpm-down enthält zwei Banden.

Die Präkursoren wurden von *M. Gärtner* im Arbeitskreis um *Prof. Dr. A. Terfort* synthetisiert und aufgereinigt.

### 4.4. Zusammenfassung

Gemischte Monolagen von Molekülen mit entgegen gerichteten Dipolmomenten wurden in Austauschexperimenten und Koabscheidungen aus Ethanol und THF präpariert. Der Austausch von Molekülen in Monolagen findet an Domänengrenzen statt,<sup>[95,276]</sup> so dass separierte Domänen entstehen. Nach Anpassung der Präkursorverhältnisse in Lösung können bei der Koabsorption molekular disperse SAMs erhalten werden.<sup>[23,28]</sup> Werden gemischte SAMs aus Lösungsmitteln mit niedrigem Lösungsvermögen, wie z.B. Ethanol, abgeschieden, sind die Moleküle eher statistisch gemischt.<sup>[267,273,277-279]</sup> Abscheidungen aus Lösungsmitteln mit hoher Lösungsvermögen wie THF führen zu weniger ungeordneten Domänen. Neben 80% nur aus einer Molekülsorte bestehenden Domänen mit ca. 5 nm Durchmesser finden sich bei Abscheidung bei RT auch 1:1 gemischte, eindimensionale Domänen von PmP-up und Ppm-down. Die Eindimensionalität kann durch kinetische Effekte erklärt werden. Je nach Orientierung stoßen sich dipolare Gruppen ab oder ziehen sich an, so dass an einer sich gerade

gebildeten PPM-down Reihe PmP-up anlagert, indem es sich zu PPM-down hin verkippt. Durch Tempern der gemischten SAMs bei 90 °C unter Stickstoff bleibt der Bedeckungsgrad der Monolagen erhalten, Domänen wachsen auf die 2-3-fache Größe und es bilden sich 1:1 gemischte Phasen. Die gemischte ( $\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ )R30° Phase geht beim Tempern in eine ( $\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$ )R30° Phase über, welche immer noch Paare gleicher Moleküle und Furchen zwischen PmP-up Molekülen enthält. Dies ist ein Hinweis, dass diese Anordnung thermodynamisch begünstigt ist. Tatsächlich befinden sich in dieser Anordnung die in die gleiche Richtung gerichteten Pyrimidyleinheiten in einem größeren Abstand und die ungleich gerichteten Pyrimidyleinheiten in einem kleineren Abstand zueinander. Hinsichtlich der räumlichen Nähe sind die Dipolwechselwirkungen maximiert. Gleichzeitig reduziert die Verkipfung die Dipolwechselwirkungen.

, so Ein Grund könnte sein, dass dicht gepackte Moleküle depolarisieren.<sup>[236]</sup> Die Reduzierung der Packungsdichte erlaubt eine Reduzierung der Depolarisation und ein Anlehnen ungleich gerichteter, dipolarer Einheiten aneinander, was ihre Dipolwechselwirkungen maximiert.<sup>[110]</sup>

#### 4.5. Eigenanteil

Präparation der Monolagen, STM, IR, Ellipsometrie

#### 4.6. Anhang

Austauschexperimente geben Aufschluss über die Stabilitäten, die Defektdichten, Domänengrößen und Mechanismen des Austauschs der SAMs. Zeitabhängige Austauschexperimente von PmP-up und PPM-down wurden mit Ellipsometrie und IRRAS verfolgt. Schichtdicken ließen nach Abscheidungen aus THF und Ethanol auf vollständige Monolagen schließen, während sich bei Abscheidungen aus Hexan etwas dünnere Schichten und bei Abscheidungen aus Acetonitril deutlich dünnere Filme bildeten.

Tabelle 6: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken ( $n=1.55$ ) der reinen Monolagen in nm nach Abscheidung aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung bei Raumtemperatur für 18-24 h.

	Hexan (HPLC)	THF (HPLC)	Ethanol (p.a.)	MeCN (HPLC)
PmP-up / nm	$1.03 \pm 0.06$	$1.14 \pm 0.02$	$1.15 \pm 0.02$	$0.84 \pm 0.05$
PPM-down / nm	$0.95 \pm 0.01$	$1.00 \pm 0.03$	$0.99 \pm 0.04$	$0.76 \pm 0.07$

Im Vergleich zu dem Trend der Schichtdicken wurden bei Integration der  $\nu(\text{CN})_{\text{sym}}$  Banden in den IR-Spektren beider Moleküle für aus Acetonitril gebildete Schichten große und einheitliche Signalstärken erhalten, die auf besonders reproduzierbare und dicht gepackte Monolagen

schließen lassen. Ähnlich hohe Werte wurden für aus Hexan abgeschiedene PmP-up Monolagen und aus THF abgeschiedene Ppm-down Monolagen erhalten. Da aufgrund der ähnlichen Strukturen und Dipolmomente von PmP-up und Ppm-down auch ähnliche Löslichkeiten und Oberflächenchemien zu erwarten sind, ist das eine überraschende Beobachtung. Das hohe Dipolmoment von Acetonitril kann die Dipolmomente der Dipolrepulsion der parallelen Dipole in der Monolage kompensieren und so zu aufrecht und dicht stehenden Molekülen führen. Ähnlich können THF und Ethanol wirken. Hexan dagegen ist unpolar und die Beobachtungen reihen sich nicht in eine logische Folge ein.

Tabelle 7: Absolute Absorbanzen der stärksten Signale in den IRRA Spektren der reinen Monolagen nach Abscheidung aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung für 18-24 h bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Integriert wurden die Banden bei  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (PmP-up) und  $1540 \text{ cm}^{-1}$  (Ppm-down).

	Hexan (HPLC)	THF (HPLC)	Ethanol (p.a.)	MeCN (HPLC)
PmP-up	$0.036 \pm 0.003$	$0.027 \pm 0.002$	$0.027 \pm 0.002$	$0.031 \pm 0.003$
Ppm-down	$0.023 \pm 0.003$	$0.035 \pm 0.003$	$0.021 \pm 0.002$	$0.031 \pm 0.003$

Für die vier Lösungsmittel wurden Austauschexperimente vorgenommen, bei denen die Schichtdicke und Zusammensetzung der Monolage beobachtet wurden. Tendenziell fand in allen Fällen eine leichte Zunahme der Schichtdicken mit fortschreitendem Austausch statt. PmP-up Monolagen tauschen etwas schneller und in größerem Umfang aus als Ppm-down Monolagen. Nach 20-40 h in der komplementären Austauschlösung stagniert die Austauschrate bei einem ungefähren 1:1 Verhältnis in der Monolage, wobei im Fall von PmP-up als Startmonolage die Summe der auf die jeweils reine Monolage normierten Bandenintegrale kleiner ist als bei Ppm-down als Startmonolage.

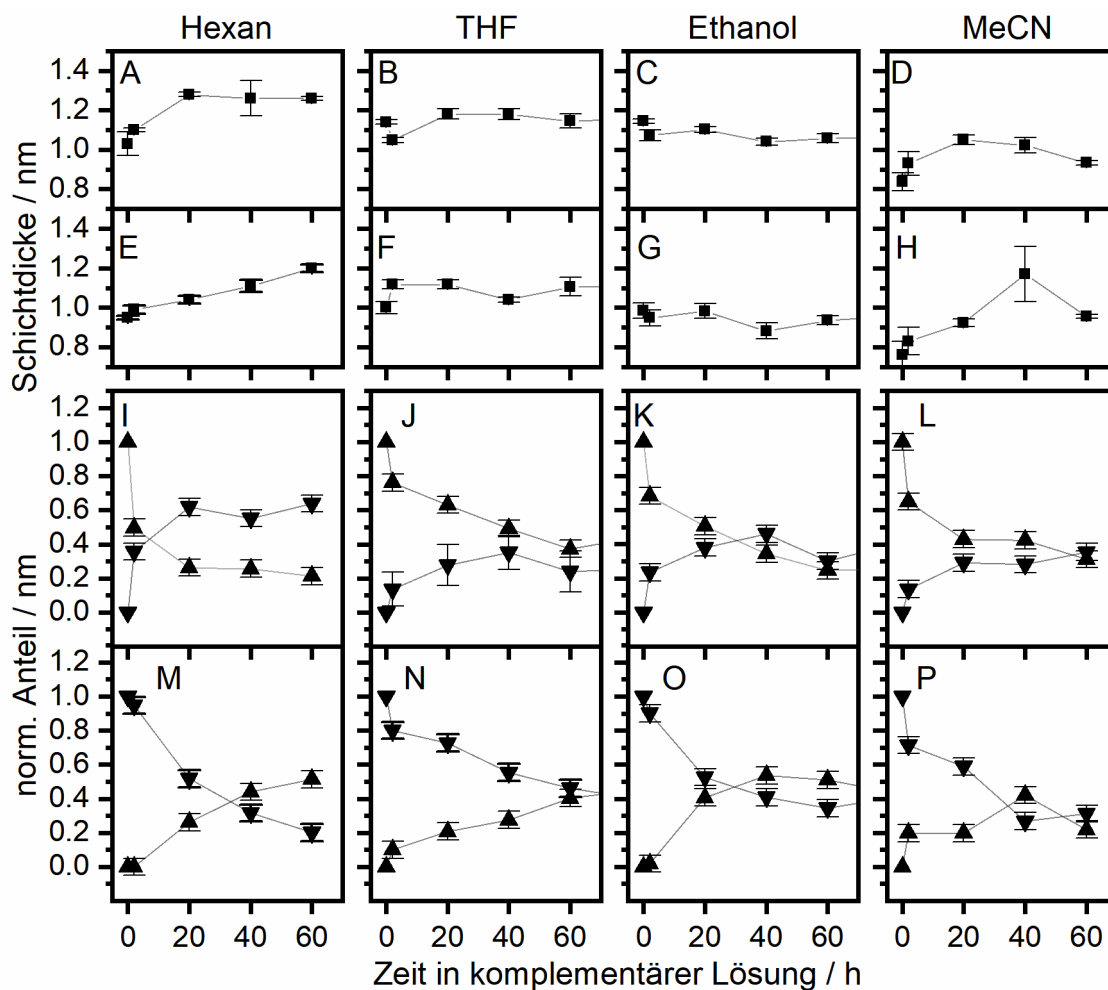


Abbildung 48: Schichtdicken (A-H) und Anteile der Moleküle PmP-up (▲) und Ppm-down (▼) an gemischten Monolagen vor (0 h) und nach (20, 40, 60 h) Austauschexperimenten (I-P). Es wurden reine Monolagen von PmP-up in Ppm-down Lösungen (A-D, I-L) und reine Monolagen Ppm-down in PmP-up Lösungen (E-H, M-P) eingelegt. Als Lösungsmittel wurden Hexan (A,E,I,M), THF (B,F,J,N), Ethanol (C,G,K,O) und Acetonitril (D,H,L,P) verwendet. Die Anteile von PmP-up und Ppm-down sind auf die Intensität der Banden bei  $1570\text{ cm}^{-1}$  (PmP-up) und  $1540\text{ cm}^{-1}$  (Ppm-down) der reinen Monolagen normiert. Zur Schichtdickenbestimmung wurde eine Brechzahl von 1.55 verwendet.



## 5. Polare Kopfgruppen beeinflussen die *in situ* Abspaltung von Schutzgruppen an Terphenylthiol-Derivaten

### 5.1. Projektmotivation

Aus aromatischen Thiolaten aufgebaute SAMs werden häufig in der organischen Elektronik genutzt, da sie im Vergleich zu aliphatischen Thiolaten eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Aromatische Moleküle mit großen  $\pi$ -Systemen haben in der Regel eine geringe Löslichkeit, was die Auswahl von Molekülen für die SAM-Bildung einschränkt. Insbesondere sinkt die Löslichkeit pro zusätzlichem Phenylring ungefähr um zwei Größenordnungen. Zusätzlich wird die Handhabung von Thiolen durch Disulfidbildung in der Gegenwart von Sauerstoff erschwert.<sup>[280,281]</sup> Zur Unterdrückung der Disulfidbildung können Schutzgruppen wie die Acetylgruppe eingesetzt werden.<sup>[19]</sup> Diese Schutzgruppe führt jedoch häufig zu weniger geordneten SAMs. Weitere Gruppen wie die Thiocyanat-Gruppe,<sup>[282]</sup> Thiosulfat-Gruppe,<sup>[283]</sup> Sulfenylchlorid-Gruppe,<sup>[284]</sup> 2-(Trimethylsilyl)ethylmercapto-Gruppe<sup>[285]</sup> und die Thioacetylgruppe<sup>[286,287]</sup> wurden bereits eingesetzt. Diese Gruppen haben jedoch Nachteile. Thiocyanate und Sulfenylchloride greifen die Goldoberfläche an, indem sie Gold-Komplexe bilden und so die Qualität der Monolage mindern.<sup>[288]</sup> Auch Thiosulfate können mit Gold reagieren. Thioacetate sind bei Weitem die am meisten untersuchte Schutzgruppe. Die meisten Thioacetate bilden im Vergleich zu den jeweiligen Thiolen SAMs von geringerer Qualität hinsichtlich ihrer Packungsdichte.<sup>[19,289,290]</sup> Nur die 2-(Trimethylsilyl)ethylmercapto-Gruppe könnte die Löslichkeit deutlich erhöhen, indem sie die Wechselwirkung der aromatischen Rückgrate schwächt. Jedoch zeigen SAMs aus 2-(Trimethylsilyl)ethylmercapto-Derivaten geringere Qualitäten als bei Abscheidung aus entsprechenden Thioacetaten.<sup>[291]</sup>

In dieser Studie wurde die Schichtbildung von Terphenylthiolen mit der Schichtbildung der entsprechenden, durch 3,4-Dimethoxybenzyl (DB) geschützten Derivate verglichen (siehe Abbildung 49). Neben der Unterbindung der Disulfidbildung erhöht die 3,4-Dimethoxybenzylgruppe die Löslichkeit der aromatischen Präkursoren und wurde bereits für die Bildung von Selenolat-SAMs verwendet.<sup>[292]</sup> Hier wurden die Effekte der Phenylgruppe und des mit der Goldoberfläche reagierenden Chalkogenatoms (Se) synergetisch kombiniert, so dass die zu spaltende Bindung besonders schwach war. Das gleiche Konzept wird in diesem Kapitel für S-Atome untersucht.

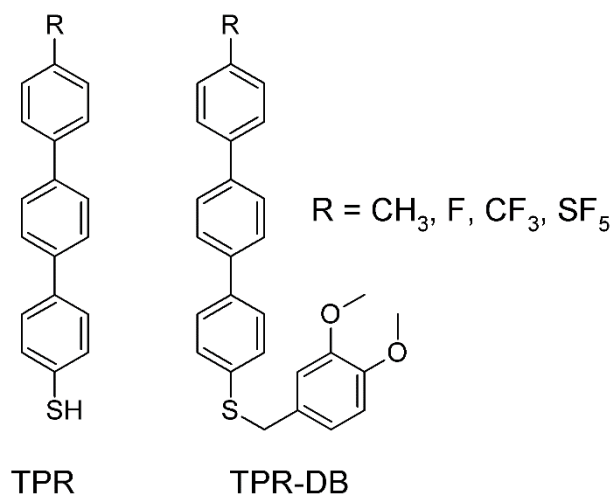


Abbildung 49: Im Projekt verwendete Präkursormoleküle.

Da die Terphenyl-SAMs in der organischen Elektronik eingesetzt werden sollen, wurden die Moleküle mit verschiedenen, dipolmomentinduzierenden Kopfgruppen versehen. Die so erhaltenen Präkursoren wurden auf ihre Fähigkeit, Monolagen zu bilden, untersucht. Hierfür wurden Goldsubstrate bei RT und bei 60 °C zu ethanolischen Präkursorlösungen mit und ohne Säurezusatz zur Entschätzung exponiert. Weiterhin wurde die Fähigkeit der Monolagen untersucht, sich bei erhöhten Temperaturen zu rearrangieren, da polare und raumgreifende Kopfgruppen einen Einfluss auf die Anordnung der Moleküle in der Monolage haben können.<sup>[63,293,294]</sup>

## 5.2. Optische Charakterisierung

Die Charakterisierung der Thiole ergab vollständige Monolagen mit aufrecht auf der Oberfläche stehenden Molekülen. Die aus Molekülgeometrie, halber S-Au Bindungslänge und Van der Waals Radius von Wasserstoff, bzw. Fluor berechneten Schichtdicken betragen bei senkrecht auf der Oberfläche stehenden Thiolaten für TPCH<sub>3</sub> 1.77 nm, für TPF 1.74 nm, für TPCF<sub>3</sub> 1.84 nm und für TPSF<sub>5</sub> 1.86 nm.

Tabelle 8: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken der SAMs nach Abscheidung bei RT und 60 °C. Zum Vergleich sind die aus IRRA-Spektren berechneten Kippwinkel ebenfalls angegeben. Für TPCH<sub>3</sub> wurde eine Brechzahl von 1.55 und für TPF, TPCF<sub>3</sub> und TPSF<sub>5</sub> 1.45 angenommen.

SAM	$\beta / ^\circ$		Schichtdicke / nm	
	RT	60 °C	RT	60 °C
TPCH <sub>3</sub>	28 ± 2	24 ± 2	1.82 ± 0.07	1.60 ± 0.09
TPCH <sub>3</sub> -DB	68 ± 6	57 ± 7	0.71 ± 0.01	0.93 ± 0.08
TPCH <sub>3</sub> -DB + TFA	33 ± 4	24 ± 2	1.68 ± 0.05	1.56 ± 0.09
TPF	9 ± 1	9 ± 3	1.68 ± 0.06	1.70 ± 0.02
TPF-DB	47 ± 5	31 ± 6	0.61 ± 0.03	0.88 ± 0.08
TPF-DB + TFA	16 ± 4	15 ± 2	1.60 ± 0.07	1.60 ± 0.10
TPCF <sub>3</sub>	18 ± 5	17 ± 2	1.56 ± 0.05	1.61 ± 0.01
TPCF <sub>3</sub> -DB	55 ± 6	33 ± 4	0.86 ± 0.05	1.42 ± 0.04
TPCF <sub>3</sub> -DB +TFA	31 ± 7	25 ± 5	1.41 ± 0.05	1.61 ± 0.04
TPSF <sub>5</sub>	28 ± 2	30 ± 8	1.59 ± 0.07	1.60 ± 0.03
TPSF <sub>5</sub> -DB	41 ± 6	44 ± 7	1.26 ± 0.05	1.29 ± 0.03
TPSF <sub>5</sub> -DB +TFA	37 ± 4	42 ± 4	1.52 ± 0.03	1.59 ± 0.08

Die mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken von aus TPCH<sub>3</sub>-, TPF-, und TPCF<sub>3</sub>-Thiollösungen abgeschiedenen Monolagen entsprachen den Erwartungen und lassen auf vollständige Monolagen schließen.<sup>[14,106,150,295]</sup> Die geschützten Präkursoren bilden bei Abscheidungen bei RT im Vergleich nur ca. halb so dicke Schichten, wenn nicht zusätzlich TFA (Trifluoressigsäure) zur Lösung hinzugefügt wird. Mit TFA-Zusatz werden vollständige Schichten erhalten.

IRRAS von aus den ungeschützten Thiolen gebildeten Schichten sind in Abbildung 50 dargestellt. Verunreinigungen waren nicht zu erkennen, daher wird hier nur der Fingerprint-Bereich abgebildet. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 9 zu finden. Die Abwesenheit von  $\delta$  SH Banden deutet auf eine vollständige Chemisorption hin. Wie eingangs beschrieben, sind die Moleküle aufrecht auf der Oberfläche orientiert, was durch das Screening von Banden mit senkrecht zur Molekülhauptachse befindlichem TDM erkenntlich ist. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Da Monolagen bei RT und bei 60 °C abgeschieden wurden, sind zwei SAM-IR-Spektren je Molekül gezeigt. Die Temperatur hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Abscheidungen von TPF, TPCF<sub>3</sub> und TPSF<sub>5</sub>. Es ist ersichtlich, dass die Temperatur nur bei TPCH<sub>3</sub> einen geringen Einfluss auf die Orientierung der Moleküle relativ zur Oberflächennormalen hat, da die oop-Bande bei dem Spektrum "SAM 60 °C" etwas weniger intensiv ist. Da die Verhältnisse der parallel- und senkrecht-Banden in den SAMs annähernd gleich bleiben, sind Moleküle in SAMs, welche bei 60 °C aus TPCH<sub>3</sub> Lösungen abgeschieden wurden, dennoch nur 4° weniger gegen die Oberflächennormale gekippt als bei Abscheidungen bei RT.

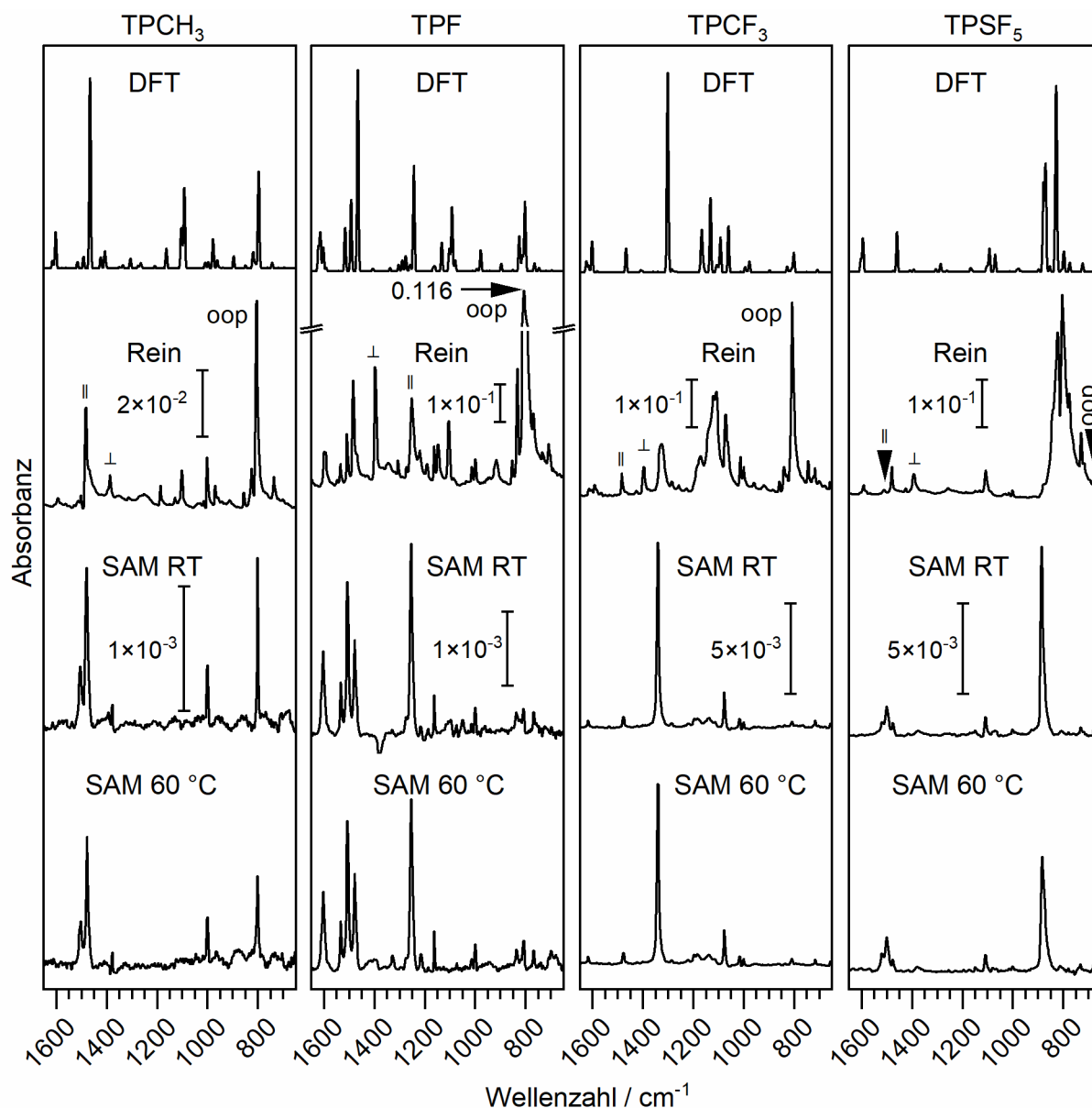


Abbildung 50: IR Spektren von TPCH<sub>3</sub>, TPF, TPCF<sub>3</sub> und TPSF<sub>5</sub> aus DFT-Berechnungen, Reinsubstanz- und SAM-Messungen. Skalenbalken für Absorbanzen sind eingezeichnet. Für die Berechnung von Kippwinkeln relevante Banden sind mit ihrem TDM markiert.

Die Thiole wurden mit 3,4-Dimethoxybenzylgruppen (DB) gegen Oxidation geschützt und die so geschützten Derivate ebenfalls auf ihre Fähigkeit, Monolagen zu bilden, untersucht. Zunächst war auffällig, dass die Schichtdicken der Monolagen nach Abscheidungen aus Lösungen der geschützten Präkursoren bei RT nur halb so groß waren wie die Schichtdicke der aus Thiol-Lösungen abgeschiedenen Monolagen und dass sich die IRRA-Spektren der aus Lösungen mit DB-geschützten Präkursoren abgeschiedenen organischen Filme in Abbildung 51 von Spektren der aus Lösungen mit Thiol-Präkursoren abgeschiedenen Monolagen deutlich unterschieden. Die  $\nu$  CO Bande bei  $1271\text{ cm}^{-1}$  von DB ist in den "DB, RT" Spektren relativ prominent. Daraus ist zu schließen, dass die Schutzgruppe bei der Adsorption nicht abgespalten

wurde. Entsprechend sind die koordinierten Präkursoren stark gegen die Oberflächennormale gekippt. Aus Berechnungen der Kippwinkel wurden für TPCH<sub>3</sub>(-DB), TPF(-DB), TPCF<sub>3</sub>(-DB) und TPSF<sub>5</sub>(-DB) Werte von jeweils 68°, 47°, 55° und 44° nach Abscheidungen bei RT errechnet. Abscheidungen der geschützten Präkursoren TPCH<sub>3</sub>-DB und TPF-DB bei 60 °C ergaben ähnliche Schichtdicken wie Abscheidungen bei RT.

Tabelle 9: Zuordnung relevanter Schwingungsmoden zu Energien [cm<sup>-1</sup>] von berechneten Spektren, Reinsubstanzspektren und IRRAS der SAMs von TPCH<sub>3</sub>, TPF und TPCF<sub>3</sub>. Im IRRAS abgeschwächte oder ausgelöschte Banden sind mit einem Stern (\*) gekennzeichnet.

Nr.	Mode	TDM	TPCH <sub>3</sub>			TPF			TPCF <sub>3</sub>			TPSF <sub>5</sub>		
			DFT	ATR	SAM	DFT	ATR	SAM	DFT	ATR	SAM	DFT	ATR	SAM
1	v CC		1602	1594	-	1619	1604	1605	1625	1614	1618	1604	1604	-
2	δ CH		<b>1465</b>	1483	1481	1466	1485	1479	<b>1466</b>	1484	1479	<b>1511</b>	1511	1502
3	v CC	⊥	<b>1409</b>	1389	1379	<b>1409</b>	1389	-*	<b>1409</b>	1398	-*	<b>1394</b>	1394	1373*
4	v C- CF <sub>3</sub>								1301	1334	1342			
5	v CF, δ CH					<b>1244</b>	1254	1255						
6	δ CH	⊥	1164	1187	-	1160	1165	1162	1164	1172	1184	1168	1147	1149*
7	v CF	oop							1135	1138	1137			
8	δ CC					1133	1147	1199				1093	1087	1072
9	δ CH	⊥	1108	1103	-	1096	1105	-*	1096	1089	-*	1105	1109	1110*
10	δ CC, v CF <sub>3</sub>								1063	1072	1078			
11	δ CC					986	1014	1000	994	1014	1018	984	1003	1002
12	δ CC		978	1003	1001	978	1001	-	977	1000	1001	977	-	-
13	δ SH		900	912	-	900	918	-	901	919	-	898	881	-
14	v SF <sub>4</sub>	oop										871	843	877
15	δ CH	oop	824	825	-	825	833	839	829	840	-*	853		
16	v SF											830	858	887
17	δ CH	oop	<b>796</b>	806	802	<b>807</b>	808	809	<b>800</b>	810	810*	799	806	808*
18	δ CH	oop	743	739	-*									
19	δ CC	oop				766	769	769	750	746	-*	<b>724</b>	730	730*
20	δ CC								706	719	717	719	719	-*
21	δ CC								650	660	658			

Für Abscheidungen aus TPCF<sub>3</sub>-DB Lösungen bei 60 °C wurden jedoch Schichtdicken von ca. 1.4 nm erhalten, was nahe an den Schichtdicken von aus TPCF<sub>3</sub> Lösungen abgeschiedenen Monolagen (1.6 nm) ist. Abscheidungen von TPSF<sub>5</sub>-DB ergaben sogar bereits bei RT ähnliche Schichtdicken wie bei den Abscheidungen des Thiols. Kippwinkelberechnungen von Monolagen, welche bei 60 °C aus TPCH<sub>3</sub>-DB, TPF-DB und TPCF<sub>3</sub>-DB Lösungen (Abbildung 51, "DB, 60 °C") abgeschieden wurden, ergaben im Vergleich zu Monolagen, die bei RT abgeschieden wurden ("DB, RT") im Mittel um 11°, 16° und 22° geringere Kippwinkel, d.h. aufrechter stehenden Moleküle. Für TPSF<sub>5</sub>-DB ist dieser Effekt nicht zu beobachten, da die Kippwinkel bei allen Bedingungen (RT, 60 °C, mit und ohne TFA) annähernd gleich sind.

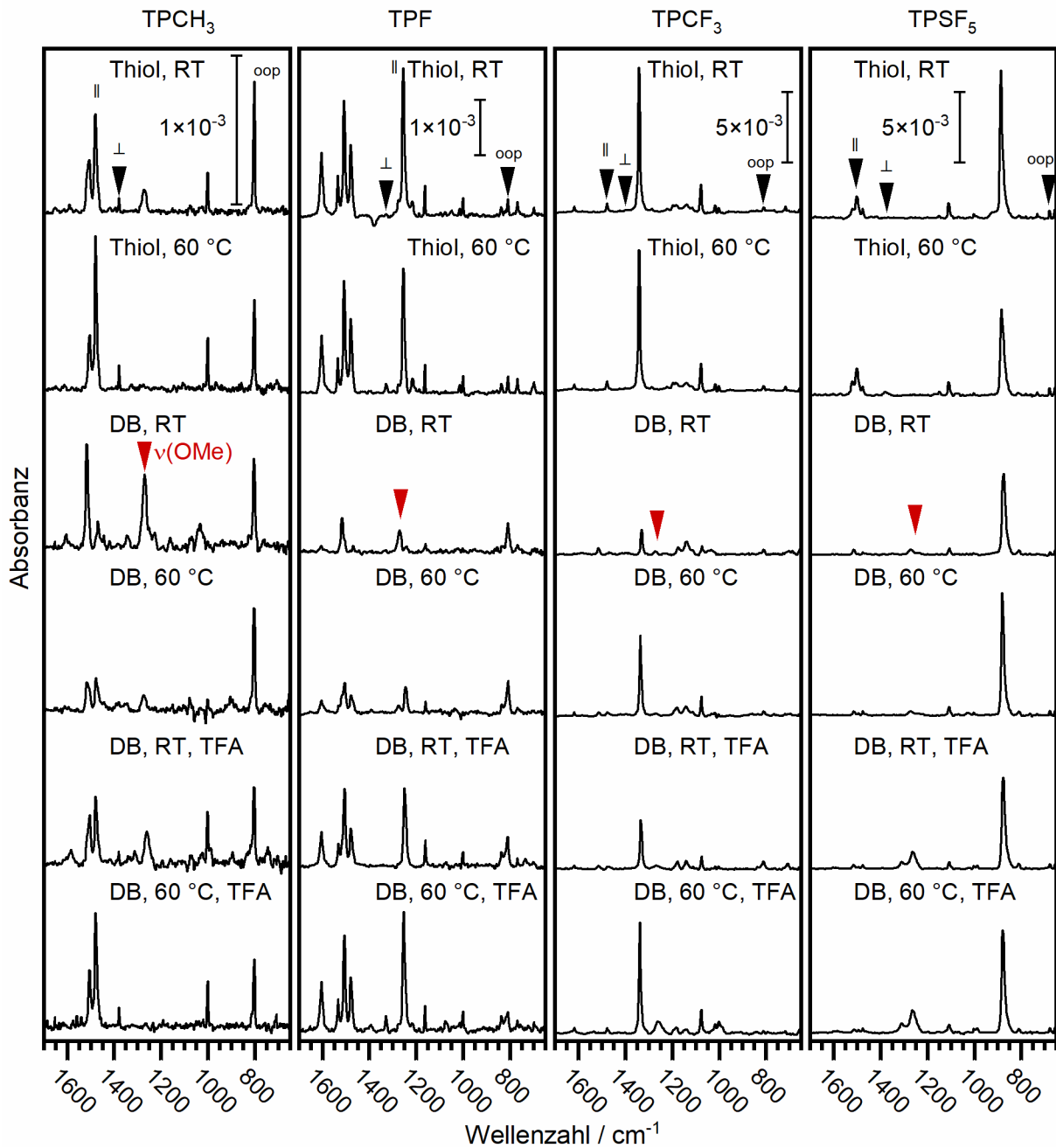


Abbildung 51: IRRAS von SAMs nach Abscheidung der geschützten Präkursoren TPCH<sub>3</sub>-DB, TPF-DB, TPCF<sub>3</sub>-DB beziehungsweise TPSF<sub>5</sub>-DB. Die Abscheidungen wurden bei RT und 60 °C mit und ohne Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) vorgenommen.

Während die geringere Verkippung von TPCH<sub>3</sub> nicht signifikant ist, sind die geringeren Kippwinkel von TPF und insbesondere TPCF<sub>3</sub> Molekülen in den Monolagen signifikant. Unter Berücksichtigung der Schichtdicken und Kippwinkel ist festzustellen, dass Abscheidungen von TPCF<sub>3</sub>-DB bei 60 °C eine Entschüttung und Aufrichtung der Moleküle in der Monolage zur Folge haben. Dies kann an der elektronenziehenden –CF<sub>3</sub> Gruppe liegen, die über das

aromatische System bzw. das Dipolmoment auf die Chemisorption des geschützten Schwefelatoms wirkt. Der Effekt ist für die stärker elektronenziehende  $-SF_5$ -Gruppe verstärkt, so dass diese vermutlich schon bei RT-Abscheidung auf Gold zur Entschützung führt.

Die Zugabe von TFA zur Präkursorlösung führte zur Bildung von Monolagen mit ähnlichen Schichtdicken wie bei Abscheidung der entsprechenden Thiole. Die Kippwinkel von "TPCH<sub>3</sub>-DB+TFA" und "TPF-DB+TFA" entsprechen bei Abscheidungen bei RT und 60 °C jeweils den Werten der aus Thiol-Lösungen abgeschiedenen Monolagen. In Hinsicht auf Schichtdicken und Kippwinkel sind die bei RT abgeschiedenen Monolagen "TPCF<sub>3</sub>-DB+TFA" denen bei 60 °C abgeschiedenen Monolagen "TPCF<sub>3</sub>-DB" gleich, was für eine wie oben diskutierte inhärent höhere Reaktivität des Schwefelatoms durch eine schwächere Bindung zur Schutzgruppe spricht. Erst bei einer Abscheidung von TPCF<sub>3</sub>-DB in Gegenwart von TFA und bei 60 °C werden Monolagen erhalten, deren Schichtdicken und Kippwinkeln den aus Thiol-Lösungen abgeschiedenen Monolagen entsprechen. Für eine Schwächung der Bindung des Schwefelatoms zur Schutzgruppe durch elektronenziehende Effekte spricht auch die Abscheidung von Monolagen aus TPSF<sub>5</sub>-DB Lösung, da die erhaltenen Schichtdicken im Rahmen des Fehlers gleich sind mit den Schichtdicken, die nach Abscheidungen aus entsprechenden Thiol-Lösungen erhalten wurden. Zudem sind die Kippwinkel

### 5.3. Rastertunnelmikroskopie

Die im Folgenden gezeigten STM-Messungen von TPCH<sub>3</sub> Monolagen weisen eine hohe Ordnung und dichte Packung auf. Monolagen, die aus TPCH<sub>3</sub> Lösungen bei RT und 60 °C abgeschieden wurden, bilden ähnlich große Domänen (20-30 nm) aus. Beide SAMs haben die gleiche  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Überstruktur, wie sie für ähnliche Terphenyl-derivate bekannt ist.<sup>[150,152]</sup> Unterschiede der experimentellen Parameter in Abbildung 52 sind auf thermische Drift zurückzuführen. Es resultieren Packungsdichten von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup>. Unter beiden Bedingungen wurde zudem eine weitere Überstruktur auf der TPCH<sub>3</sub>-Molekülschicht gefunden. Diese Überstruktur orientiert sich lose an der <11-2> Richtung und wird in Abbildung 52 B bei 1.5 pA und 300 mV als 0.1 nm hohe Ketten (Linien von hellen Punkten) mit Abständen zwischen den Ketten von ca. 1.8-2.3 nm sichtbar. Die Abstände der Maxima zwischen den Ketten variieren von 0.5-3.0 nm. Hierbei kann es sich um elektronisch verschiedene Moleküle handeln.<sup>[14,139]</sup>

Monolagen aus TPCH<sub>3</sub>-DB Lösungen mit TFA zeigen die gleichen Packungsdichten wie Abscheidungen aus TPCH<sub>3</sub> Lösungen. Die Übersicht G in Abbildung 52 zeigt eine leicht veränderte Domänenstruktur mit räumlich weit voneinander abgegrenzten Domänen auf, da die Lücken zwischen Domänen ähnlich groß sind wie die Domänen selbst (20-30 nm). Vermutlich findet bei RT die Verdrängung der zunächst an die Oberfläche koordinierten Präkursoren nur langsam statt und ist nach 17 h nicht vollständig abgelaufen. Bei 60 °C sind keine großen Lücken mehr feststellbar (J), die Domänen sind jedoch immer noch 20-30 nm groß. Messungen der SAMs "TPCH<sub>3</sub>-DB + TFA" bei RT ergaben keine ausreichende Bildqualität, so dass auf einer kleinen Stelle strenggenommen nur eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle ermittelt werden konnte. Prinzipiell kann die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  zu einer  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle wie in L erweitert werden.

Die Abscheidungen aus TPF-DB Lösungen mit TFA bei RT führten zu Monolagen mit einer  $(2\sqrt{3} \times 4\sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle mit mindestens zwei Molekülen. Die Anzahl der Moleküle konnte nicht genauer aufgelöst werden. Domänen sind ca. 10 nm breit und 20 nm lang. In allen anderen Messungen von TPF und TPF-DB + TFA kann auf eine  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -2 Elementarzelle mit Domänengrößen von 20 nm und Packungsdichten von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup> geschlossen werden. Bei SAMs aus TPF-DB + TFA Abscheidungen ist wie bei Abscheidungen aus TPCH<sub>3</sub>-DB Lösungen auffällig, dass sich bei RT voneinander weit separierte Domänen bilden. Wie bei TPCH<sub>3</sub>-DB Abscheidungen ist hier die Ursache vermutlich die Verdrängung von TPF-DB an der Oberfläche durch in der Lösung gebildetes TPF oder die Abspaltung der DB-Gruppe an der Oberfläche, gefolgt von deren Desorption.



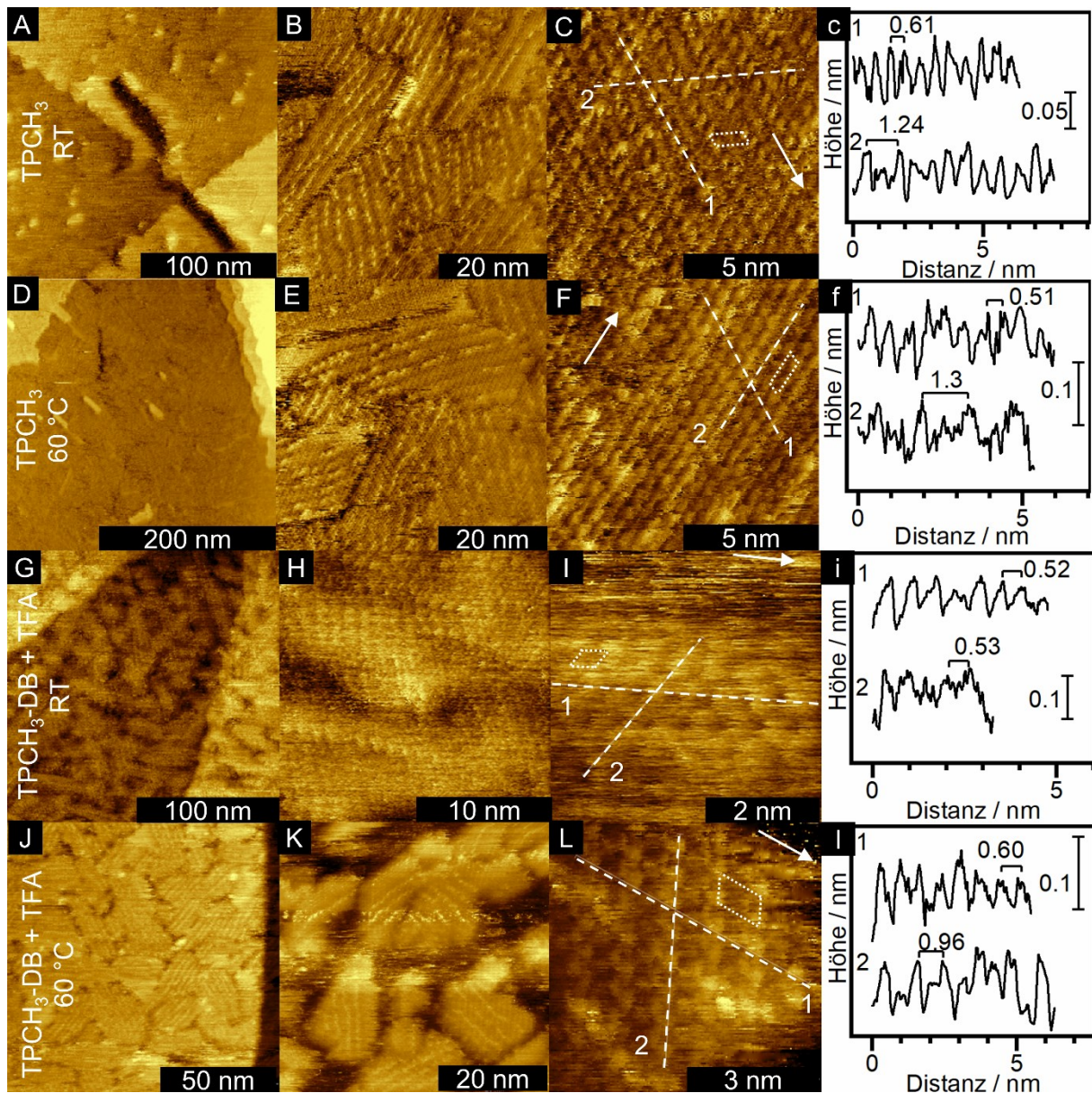


Abbildung 52: STM Messungen von aus TPCH<sub>3</sub> (A-F) und TPCH<sub>3</sub>-DB-Lösungen (G-L) bei RT (A-C, G-I) und 60 °C (D-F, J-L) abgeschiedenen Monolagen. Für Abscheidungen von TPCH<sub>3</sub>-DB wurden je 10 Tropfen TFA zu 10 mL der 10 µM Lösungen hinzugefügt. Linienscans sind gestrichelt eingezeichnet und nummeriert und die jeweiligen Höhenprofile rechts dargestellt. Die Elementarzellen sind als gepunktete Parallelogramme und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung als Pfeil eingezeichnet. Die Messparameter betragen (A-F): 15 pA, 30 mV, (G-L): 1.5 pA, 300 mV.

Abscheidungen bei höheren Temperaturen führten zu einer Überstruktur auf der Monolage mit den Abmessungen 1.2 nm innerhalb der Ketten und 1.6-2.0 nm zwischen den Ketten. Auch hier sind vermutlich elektronische Effekte verantwortlich. Bei RT abgeschiedene TPF SAMs weisen ähnlich runde, 20 nm große Domänen auf wie bei RT abgeschiedene TPCH<sub>3</sub> SAMs. Anders als bei TPCH<sub>3</sub> sind die Domänen von bei erhöhten Temperaturen abgeschiedenen SAMs von TPF



aber eher rechteckig als rund ( $20 \text{ nm} \times 50\text{-}100 \text{ nm}$ ), was auf einen anderen Bildungsmechanismus hindeutet.

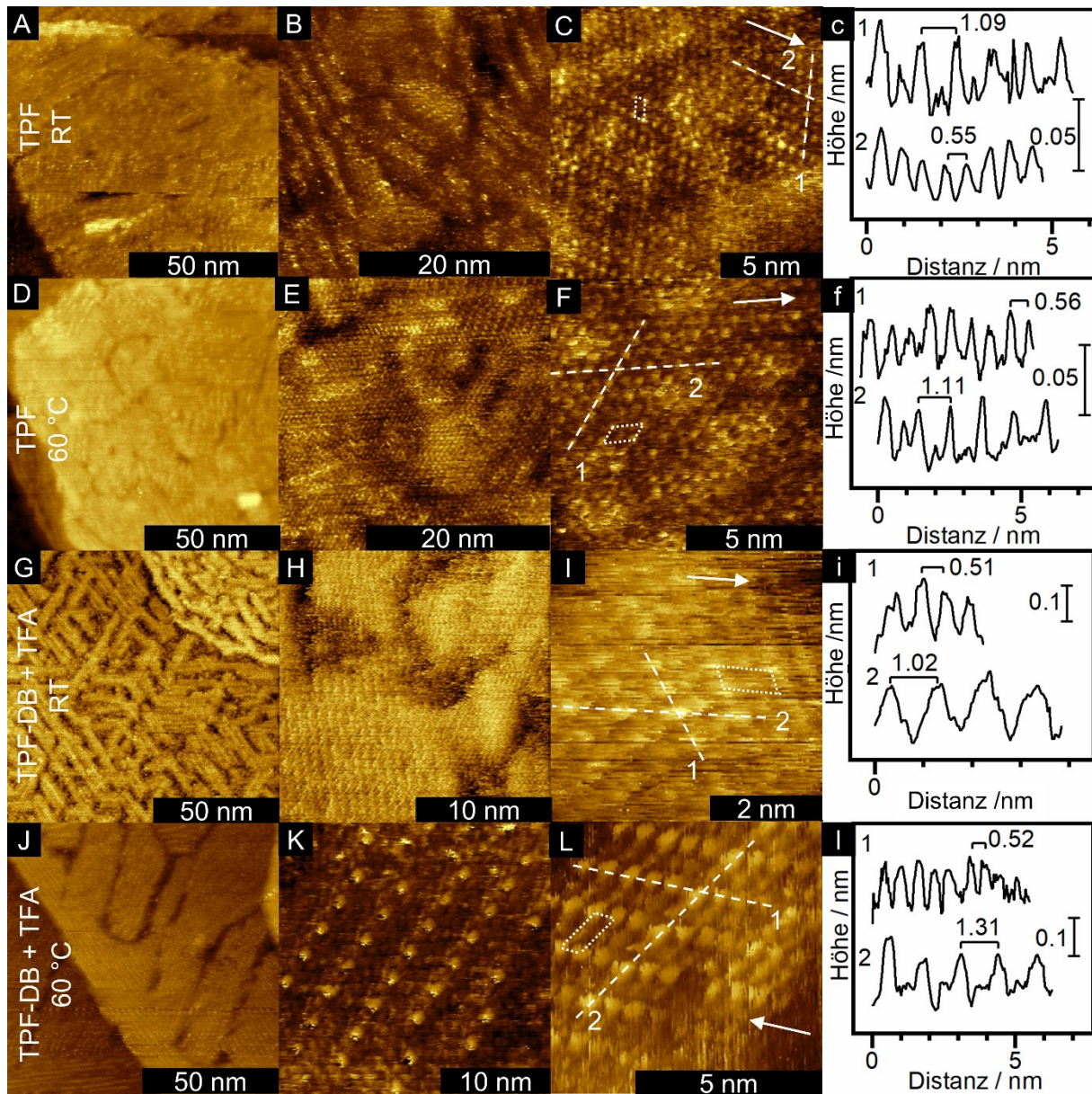


Abbildung 53: STM Messungen von aus TPF- (A-F) und TPF-DB-Lösungen (G-L) bei RT (A-C, G-I) und 60 °C (D-F, J-L) abgeschiedenen Monolagen. Für Abscheidungen von TPF-DB wurden 10 Tropfen TFA zu 10 mL der Lösung hinzugefügt. Linienscans sind gestrichelt eingezeichnet und nummeriert und die jeweiligen Höhenprofile rechts dargestellt. Die Elementarzellen sind als gepunktete Parallelelogramme und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung als Pfeil eingezeichnet. Die Messparameter betragen 12-15 pA, 30 mV.

Wenn TPF-Moleküle in einer Domäne alle in die gleiche Richtung verkippt sind und die F-Atome Protonen koordinieren, wäre es möglich, dass diese koordinierten Protonen auf der Oberfläche katalytisch wirken, indem sie "einfliegende" TPF-DB Moleküle entschützen können. Die Entschützung der Präkursoren und das damit katalysierte Domänenwachstum



findet vermutlich in Abhängigkeit von der Kipprichtung der Moleküle bevorzugt statt, so dass auch im Vergleich zum ungeschützten Thiol besonders lange Domänen entstehen.

Abscheidungen von  $\text{TPCF}_3$  bei RT und bei  $60^\circ\text{C}$  bilden Monolagen mit ca. 20 nm breiten und etwas längeren Domänen (40-100 nm) mit einer  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle. Auch hier finden sich "Ketten" entlang  $\langle 1-10 \rangle$  mit Abständen von ca. 2.0 nm. Innerhalb der Ketten betragen die Abstände 0.9-2.4 nm.

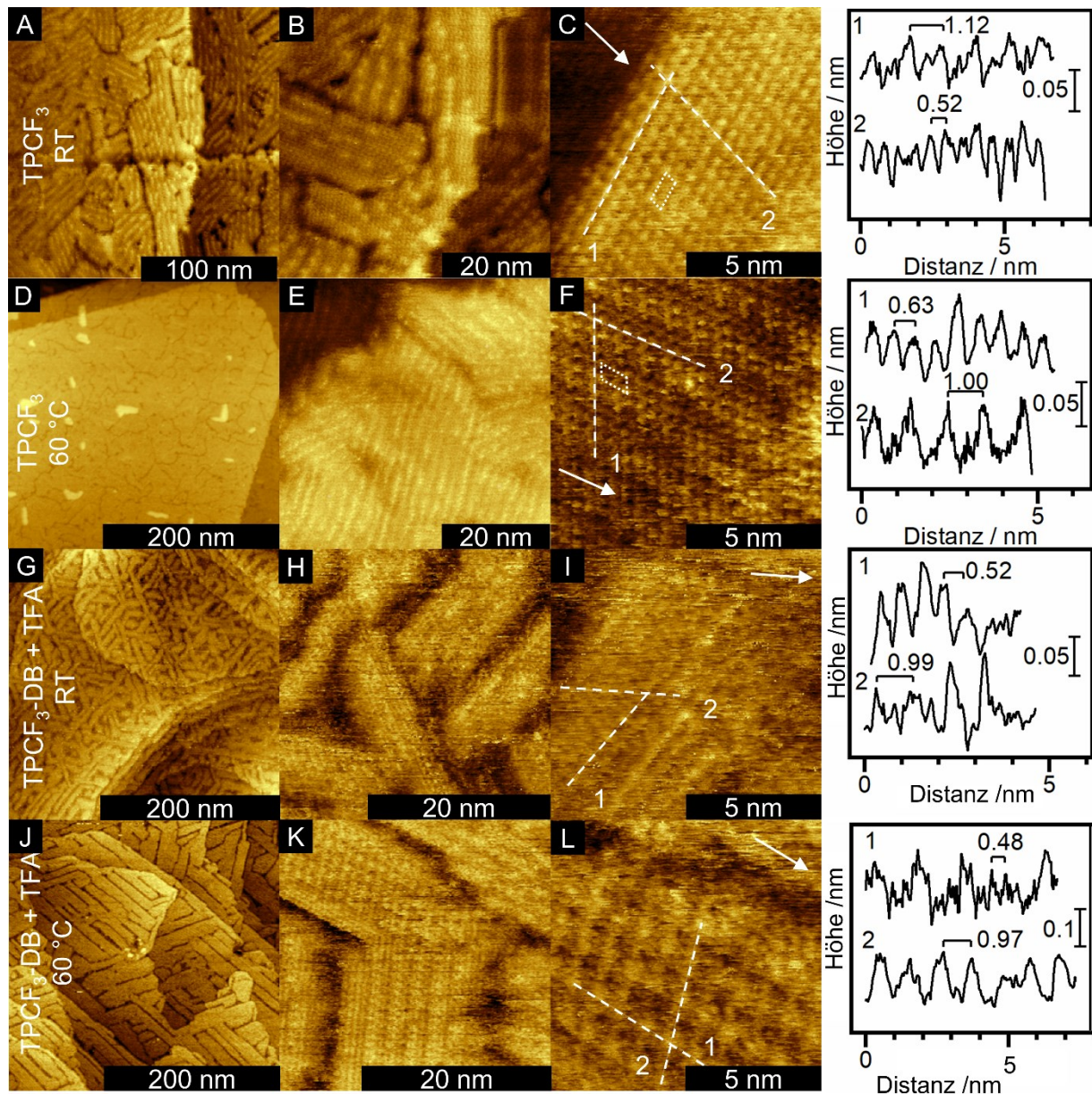


Abbildung 54: STM-Messungen von Monolagen, die aus  $\text{TPCF}_3$  und  $\text{TPCF}_3\text{-DB}$  Lösungen bei RT (A-C,G-I) und bei  $60^\circ\text{C}$  (D-F,J-L) abgeschieden wurden. Bei Abscheidungen aus  $\text{TPCF}_3\text{-DB}$  Lösungen wurden 10 Tropfen TFA zu 10 mL der Präkursorlösung zugefügt. Die Messungen der resultierenden Monolagen sind in G-L gezeigt. Die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung ist als Pfeil eingezeichnet und Linienscans als gestrichelte Linien, deren Höhenprofile auf der rechten Seite abgebildet sind. Die Elementarzellen sind gepunktet eingezeichnet. Die Messparameter betragen 12 pA, 130 mV.



Abscheidungen von TPF-DB und TPCH<sub>3</sub>-DB ohne TFA bei RT führten zu ca. 200 nm langen, nicht oder schwer molekular auflösbaren Strukturen, die sich an der  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung orientieren und auf eine geringe Ordnung der Moleküle in der Monolage hindeuten. Vermutlich sind die Moleküle in der Monolage noch ungeordnet. Die Höhe der Strukturen entspricht der Höhe eines Goldatoms (0.24 nm). In Abbildung 56 ist zu sehen, dass sich viele sehr kleine Inseln bilden, was auf eine unvollständige Adsorption hindeutet. Es befinden sich vermutlich wenige, ungeordnete und damit bewegliche Moleküle auf der Oberfläche, so dass keine weiteren Informationen zur molekularen Anordnung aus STM-Messungen zugänglich sind.

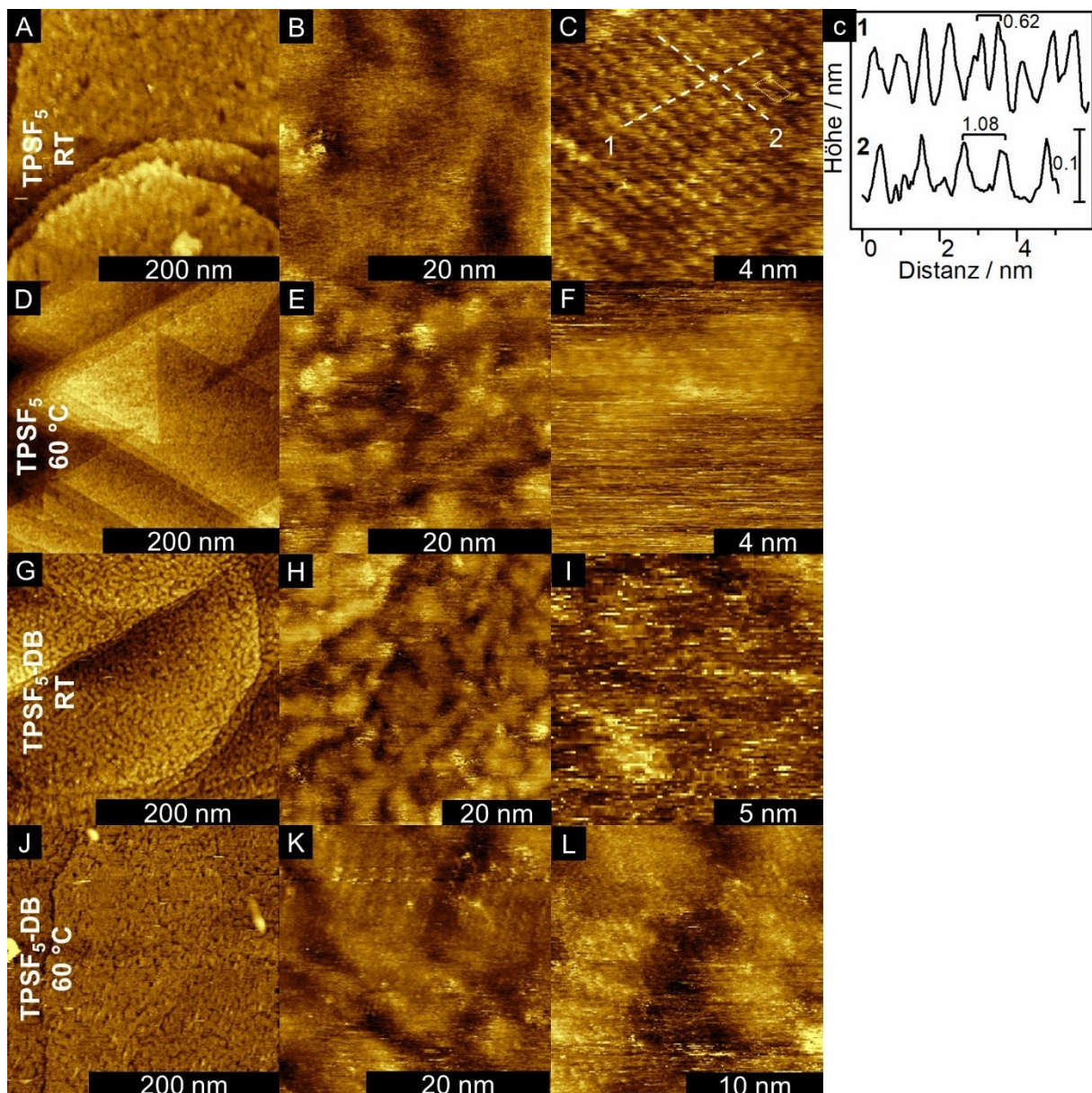


Abbildung 55: STM-Messungen von Monolagen, die aus TPSF<sub>5</sub> und TPSF<sub>5</sub>-DB Lösungen bei RT und bei 60 °C abgeschieden wurden. Bei Abscheidungen aus TPSF<sub>5</sub>-DB Lösungen wurden 10 Tropfen TFA zu 10 mL der Präkursorlösung zugefügt. Linienscans sind als gestrichelte Linien eingezeichnet und orientieren sich an der  $\langle 110 \rangle$  Richtung. Die  $(2 \times 4)$  Elementarzelle ist gepunktet eingezeichnet. Die Messparameter betragen 18-26 pA, 220-300 mV.

Abscheidungen von TPSF<sub>5</sub> führten nur bei RT zu geordneten, ca. 20 nm großen, runden Domänen mit (2 × 4) - 2 Elementarzellen entlang <110> und entarteten Richtungen. Die Packungsdichte beträgt 3.47·10<sup>14</sup> Moleküle·cm<sup>-2</sup> und ist damit kleiner als die Packungsdichten der anderen Terphenylderivate, welche Packungsdichten von 4.63·10<sup>14</sup> Molekülen·cm<sup>-2</sup> aufweisen. Grund für die verringerte Packungsdichte von TPSF<sub>5</sub> ist wahrscheinlich der gegenüber -CH<sub>3</sub>, -F und -CF<sub>3</sub> erhöhte Platzbedarf der SF<sub>5</sub>-Gruppe. Linienscan 2 in Abbildung 55 zeigt, wie jedes zweite Molekül ca. 0.08 nm höher erscheint als das vorhergehende Molekül, so dass nicht nur unterschiedliche Adsorptionsstellen der Moleküle für die Höhendifferenz verantwortlich gemacht werden können, sondern auch unterschiedliche Leitfähigkeiten. Die Höhendifferenz für unterschiedliche Adsorptionsstellen wäre ca. 0.04 nm. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass auch TPSF<sub>5</sub>-DB ohne Zugabe von TFA mit der Goldoberfläche reagiert, so dass Ätzlöcher entstehen. Das ist ein starker Hinweis darauf, dass die SF<sub>5</sub>-Gruppe die Bindung des S-Atoms zur Schutzgruppe stärker schwächt als -F oder -CF<sub>3</sub>, so dass davon ausgegangen werden kann, dass mit Zunahme des elektronenziehenden Charakters der Kopfgruppe die Bindungsstärke des S-Atoms zur Schutzgruppe abnimmt.

Da bei DB-geschützten Präkursoren ohne TFA Zusatz keine molekulare Auflösung erreicht werden konnte, sind die Messungen zwecks Vergleich der Ätzeigenschaften und Domänen in der separaten Abbildung 56 zusammengefasst. Hier ist zu erwähnen, dass bei Abscheidung der geschützten Präkursoren der Anteil an Inseln pro Fläche von TPCH<sub>3</sub> < TPF < TPCF<sub>3</sub> ≈ TPSF<sub>5</sub> zunimmt. Bei erhöhten Temperaturen sind die Moleküle auf der Oberfläche mobiler und werden vermutlich in größerem Maße entschützt als bei RT. TPCH<sub>3</sub> und TPF bilden bei erhöhten Temperaturen eher nadelförmige Inseln, während TPCF<sub>3</sub> und TPSF<sub>5</sub> runde Inseln bilden. Ein Grund für diese Phänomene könnte der räumliche Anspruch der Kopfgruppen sein, welcher TPCF<sub>3</sub> und TPSF<sub>5</sub> SAMs daran hindert, großflächige Domänen zu entwickeln.



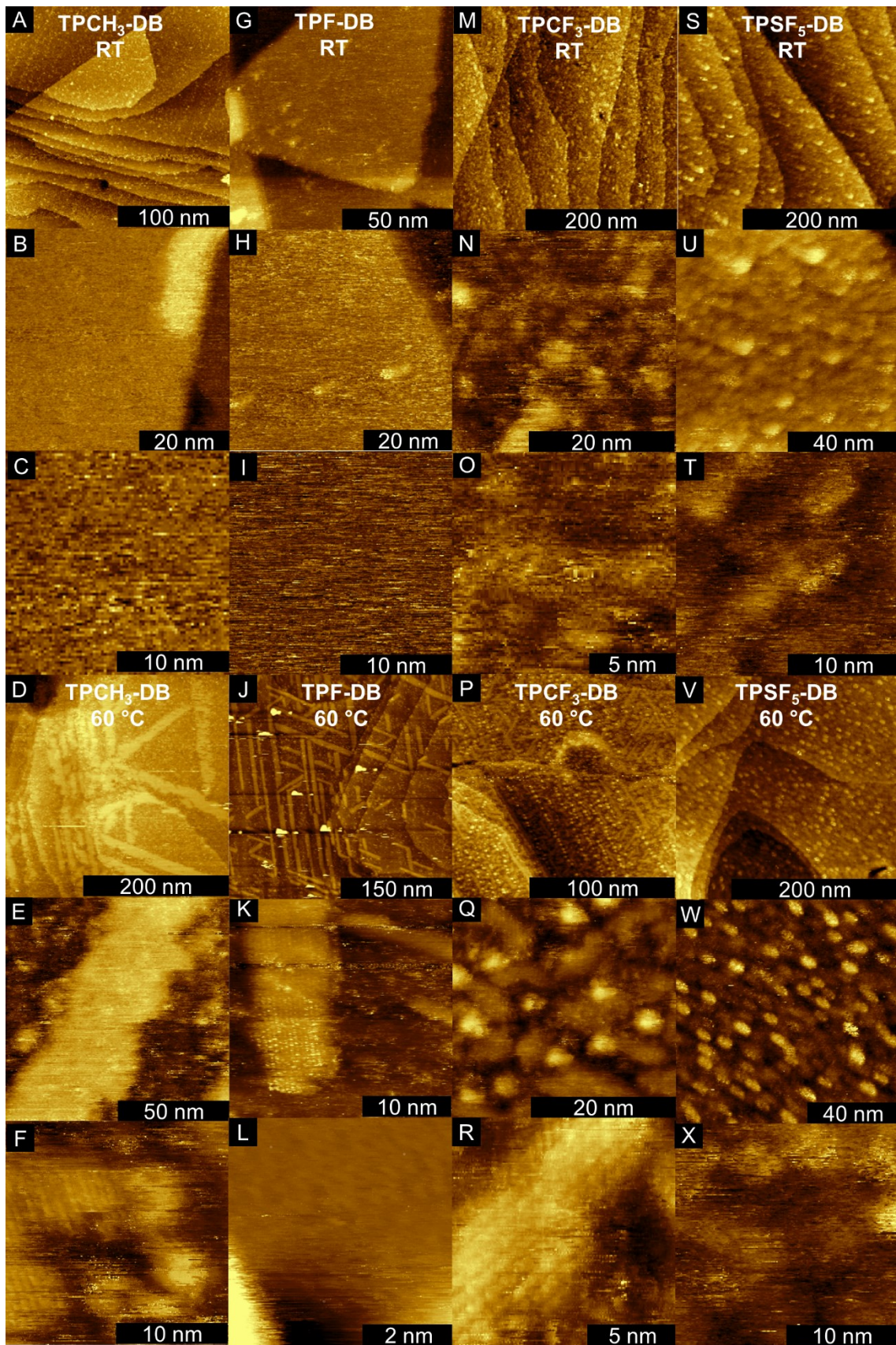


Abbildung 56: STM-Messungen von aus TPCH<sub>3</sub>-DB, TPF-DB, TPCF<sub>3</sub>-DB und TPSF<sub>5</sub>-DB ohne Zusatz von TFA abgeschiedenen Monolagen, bei denen keine molekulare Auflösung erreicht werden konnte. Messparameter waren (A-F): 15 pA, 30-50 mV, (G-L): 1.5 pA, 300 mV, (M-R): 12 pA, 130 mV, (S-X) 2-7 pA, 200-300 mV.

## 5.4. Zusammenfassung

Die Moleküle TPCH<sub>3</sub>, TPF und TPCF<sub>3</sub> bilden bei Abscheidung aus Lösung dicht gepackte Monolagen mit einer  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-2$  Überstruktur. Die DB-geschützten Derivate TPCH<sub>3</sub>-DB, TPF-DB und TPCF<sub>3</sub>-DB verhalten sich bei Zusatz von TFA ähnlich, wobei sich die Domänenformen voneinander unterscheiden. TPCH<sub>3</sub>-DB bildet eher runde Domänen, während TPF-DB und TPCF<sub>3</sub>-DB 3-6 mal so lange wie breite Domänen bilden. Die Bildungsmechanismen der Monolagen aus TPF-DB und TPCF<sub>3</sub>-DB mit TFA-Zusatz könnten sich von dem Mechanismus der aus "TPCH<sub>3</sub>-DB + TFA" gebildeten Monolagen darin unterscheiden, dass die terminalen Fluoratome in der Lage sind, Protonen zu koordinieren, die an der in-situ Entschützung beteiligt sind. Dieser Mechanismus bedingt eine bevorzugte Richtung des Domänenwachstums abhängig von der Richtung, in die die Moleküle in den Monolagen gerichtet sind. Abscheidungen aus TPCF<sub>3</sub>-DB Lösungen bei 60 °C ergaben auch ohne Gegenwart von TFA ähnliche Schichtdicken und Kippwinkel, wie sie bei RT-Abscheidungen unter Zugabe von TFA gefunden wurden.

Aus Ellipsometrie- IR- und STM Experimenten geht hervor, dass die Schutzgruppe DB in Gegenwart von TFA bei erhöhten Temperaturen keinen negativen Einfluss auf die Monolagenbildung hat. Vielmehr werden für Abscheidungen aus TPF-DB und TPCF<sub>3</sub>-DB Lösungen bei erhöhten Temperaturen sogar deutlich größere Domänen (~100 nm) als für Abscheidungen aus entsprechenden Thiol-Lösungen (~20 nm) gefunden.

## 5.5. Material und Methoden

### 5.5.1. Chemikalien

Das Lösungsmittel Ethanol (p.a., Fisher Scientific) wurde kommerziell bezogen und vor Verwendung in mindestens 3 Zyklen mittels der Freeze-Pump-Thaw Methode entgast und unter Stickstoff gelagert. Die Präkursoren wurden von *S. Katzbach* im Arbeitskreis um *Prof. Dr. A. Terfort* synthetisiert und aufgereinigt.<sup>[296]</sup>

### 5.5.2. Präparation der Monolagen

Gold-Substrate für STM-Messungen (200 nm Gold auf Glimmer, 16 Quadrate, je 5 × 5 mm<sup>2</sup>) wurden kommerziell von Georg Albert PVD Beschichtungen bezogen und vor dem Eintauchen in Präkursorlösungen in einer Butan-Luft Flamme für 1 min bei 1 Hz in einem Abstand von 2 cm vom hellblauen Flammenkegel getempert. Gold-Substrate für optische Charakterisierungen wurden an einer Bedampfungsanlage (Pfeiffer Vacuum) unter UHV hergestellt. 200 nm Gold wurden thermisch auf Si(100) Waferstücke mit 5 nm Titan als Haftvermittler aufgebracht, so dass die resultierende RMS Rauigkeit < 1 nm war. Vor dem Eintauchen in

Präkursorlösungen wurden diese in  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  gebrochenen Substrate mit destilliertem techn. Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und für 2 min im  $\text{H}_2$ -Plasma bei 0.5 mbar von Verunreinigungen befreit.

Die gereinigten Goldsubstrate wurden anschließend in  $10 \text{ }\mu\text{M}$  –  $30 \text{ }\mu\text{M}$  ethanolischen Lösungen der Präkursoren für 18 h- 20 h bei RT belassen. Für Abscheidungen mit TFA-Zusatz wurden zu 10 mL Präkursorlösung 10 Tropfen unverdünnter TFA-Lösung zugefügt.

Nach Entnahme aus den Lösungen wurden die Substrate mit reinem Lösungsmittel gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. STM-Substrate wurden mit Silberleitpaste (PLANO GmbH: G3692, Acheson 1415) auf magnetische Probenträger geklebt und elektrisch kontaktiert. Die Silberleitpaste wurde über Nacht an der Luft trocknen gelassen.

## 5.6. Eigenanteil

Präparation der Monolagen

Ellipsometrie-, IR-, STM-Messungen und Auswertungen

Quantenchemische Berechnungen

Veröffentlichungen:

A. Wiesner, S. Katzbach, D. Bebej, M. Dettenhöfer, M. Zharnikov, A. Terfort, The 3,4-Dimethoxybenzyl Group as Solubilizing Protective Group for the in situ Deprotection/Deposition of Extended Aromatic Thiolate Monolayers, *Nano Res.* **2023**, *16*, 1695–1702.

Y. Liu, M. Zeplichal, S. Katzbach, A. Wiesner, S. Das, A. Terfort, M. Zharnikov, Aromatic Self-Assembled Monolayers with Pentafluoro- $\lambda$ 6-Sulfanyl ( $-\text{SF}_5$ ) Termination: Molecular Organization and Charge Transport Properties, *Nano Res.* **2023**, *16*, 1–12.



## 6. Dipolmoment-Variation durch unterschiedliche Substitutionsmuster

### 6.1. Projektmotivation

Der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und dem Ladungstransport durch das Molekül ist ein zentrales Thema in der organischen Elektronik.<sup>[63,297]</sup> So wird z.B. die Tunnelrate durch die Halogenierung der endständigen Gruppe eines Moleküls beeinflusst, wenn dieses in einer Monolage auf Gold oder Silber vorliegt.<sup>[298,299]</sup> In aliphatischen Monolagen nimmt die Tunnelrate bei Variation von F zu I um bis zu drei Größenordnungen zu, unterscheidet sich aber nicht zwischen F und H Derivaten.<sup>[300]</sup> Im Gegensatz dazu nimmt die Tunnelrate bei Halogenierung eines aromatischen Moleküls um ca. 1.5 Größenordnungen ab, wobei die Abnahme der Tunnelrate für F, Cl, Br und I gleich ist.<sup>[299,301]</sup> Da hier nicht das Dipolmoment des Moleküls für die Abnahme der Tunnelrate ursächlich sein konnte, wurde vermutet, dass das durch die Halogenierung am Aromaten entstehende elektrostatische Potential räumlich begrenzt ist (sich nicht über das aromatische System erstreckt) und dass Dipole in Monolagen eine Depolarisierung erfahren. Es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen Dipolmoment im Molekül oder der Orientierung des Dipolmoments in der Monolage und der Tunnelrate gefunden werden, wenngleich es eindeutige Zusammenhänge des Dipolmoments mit der "transition voltage" gibt.<sup>[248,302]</sup>

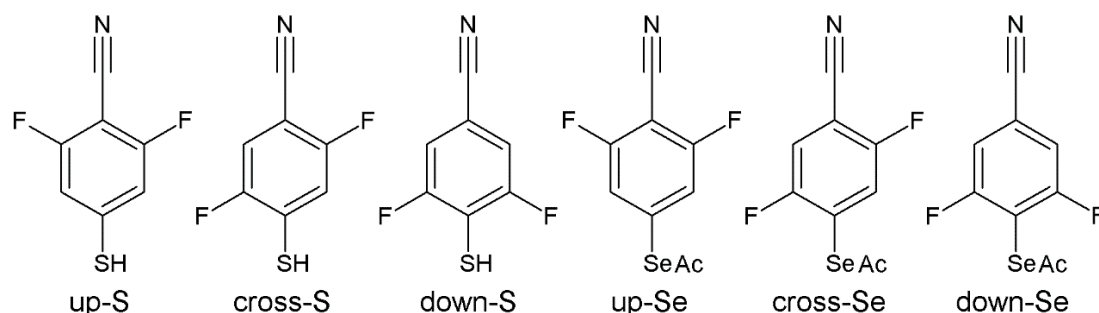


Abbildung 57: Die in dieser Arbeit verwendeten Benzonitrile und die verwendeten Abkürzungen. Die Molekülhauptachse ist durch die C-N Bindung definiert.

In diesem Projekt wurde der Einfluss unterschiedlicher Fluorierungs-Substitutionsmuster an einem aromatischen Molekül auf die Struktur der gebildeten Monolagen und deren Elektronentransfereigenschaften untersucht. Die Präkursoren dieses Projekts - zwei Serien verschieden substituierter Benzonitrilderivate - wurden von *P. Werner* in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. A. Terfort* an der Goethe-Universität Frankfurt synthetisiert und die SAMs in Kooperation mit dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. M. Zharnikov* charakterisiert. Als Substituenten dienten je zwei Fluoratome. Die Derivate sind über Schwefel- oder Selenatome an die Goldoberflächen

gebunden. Die Packung der Monolagen wurde mittels STM, Ellipsometrie und XPS bestimmt. IR und NEXAFS gaben Aufschluss über die Orientierung der Moleküle in den Monolagen. Die Dynamik des Elektronentransfers wurde mit resonanter Auger-Elektronenspektroskopie (AES) durch die core-hole clock (CHC) Methode untersucht.

## 6.2. Struktur und Packung der Monolagen

### 6.2.1. Rastertunnelmikroskopie

Rastertunnelmikroskopische Experimente mit allen Benzonitrilthiolat-SAMs auf Au(111) ergaben hochauflösende Bilder. Häufig konnten die Elementarzellen bestimmt, innerhalb dieser aber nicht alle Moleküle diskriminiert werden. Da die Messungen an Luft stattfanden, ist davon auszugehen, dass die endständigen Nitrilgruppen Adsorbate aus der Umgebung koordinieren, was die Auflösung der Methode verringert.<sup>[78]</sup>

Die in Abbildung 58 A-C dargestellten up-S SAMs bildeten 10-30 nm große Domänen und 20-40 nm große, runde Inseln. Die Domänen waren 10-30 nm groß. Moleküle in diesen Domänen orientierten sich entlang der  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  Richtung. Linienscans entlang den in Abbildung 58 C sichtbaren Reihen zeigten Abstände von  $0.82 \pm 0.03$  nm auf. In einem  $60^\circ$  Winkel dazu wurden Reihenabstände von  $2.7 \pm 0.3$  nm gefunden, so dass eine  $(3 \times 9)$ -6 Elementarzelle mit einer Packungsdichte von  $3.09 \cdot 10^{14}$  Molekülen $\cdot$ cm $^{-2}$  resultiert.

Für cross-S wurden ähnlich große und runde Inseln wie bei up-S, aber kleinere Domänen (10-15 nm) mit Molekülabständen von  $0.57 \pm 0.05$  nm und  $0.76 \pm 0.15$  nm gefunden. Dies kann näherungsweise als  $(2 \times 2)$  Elementarzelle interpretiert werden, wobei der größere Abstand von 0.76 nm auch verdoppelt werden könnte, was zu einer  $(2 \times 5)$ -2 Struktur führt. Diese strukturelle Variabilität, die sich auch in der großen Standardabweichung ausdrückt, ist möglicherweise das Resultat der nahe der Ankergruppe befindlichen Fluoratome. Die jeweiligen Packungsdichten der  $(2 \times 2)$  und der  $(2 \times 5)$ -2 Elementarzellen betragen 3.47 bzw.  $2.77 \cdot 10^{14}$  Moleküle $\cdot$ cm $^{-2}$  und befinden sich damit im Bereich der Packungsdichte von up-S SAMs.

down-S bildet bemerkenswerte, 20-40 nm große, rechtwinklige Inseln. Die rechtwinklige Struktur resultiert möglicherweise aus den nahe der Ankergruppe stehenden Fluoratomen, welche die Bindung zum Substrat beeinflussen. Für die "down" Moleküle wurden schon in Ellipsometrie-, IRRAS-, XPS- und NEXAFS-Experimenten niedrigere Packungsdichten und größere Kippwinkel gegen die Oberflächennormale als für "up" und "cross" Derivate festgestellt. Da die Abstände äquivalenter Moleküle in Abbildung 58 I  $1.07 \pm 0.07$  nm und  $2.3 \pm 0.3$  nm entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$  betragen, ist von einer  $(2\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -6 Elementarzelle mit einer

Packungsdichte von  $2.78 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup> auszugehen. Nach STM-Ergebnissen hat down-S in Übereinstimmung mit anderen experimentellen Methoden die kleinste Packungsdichte.

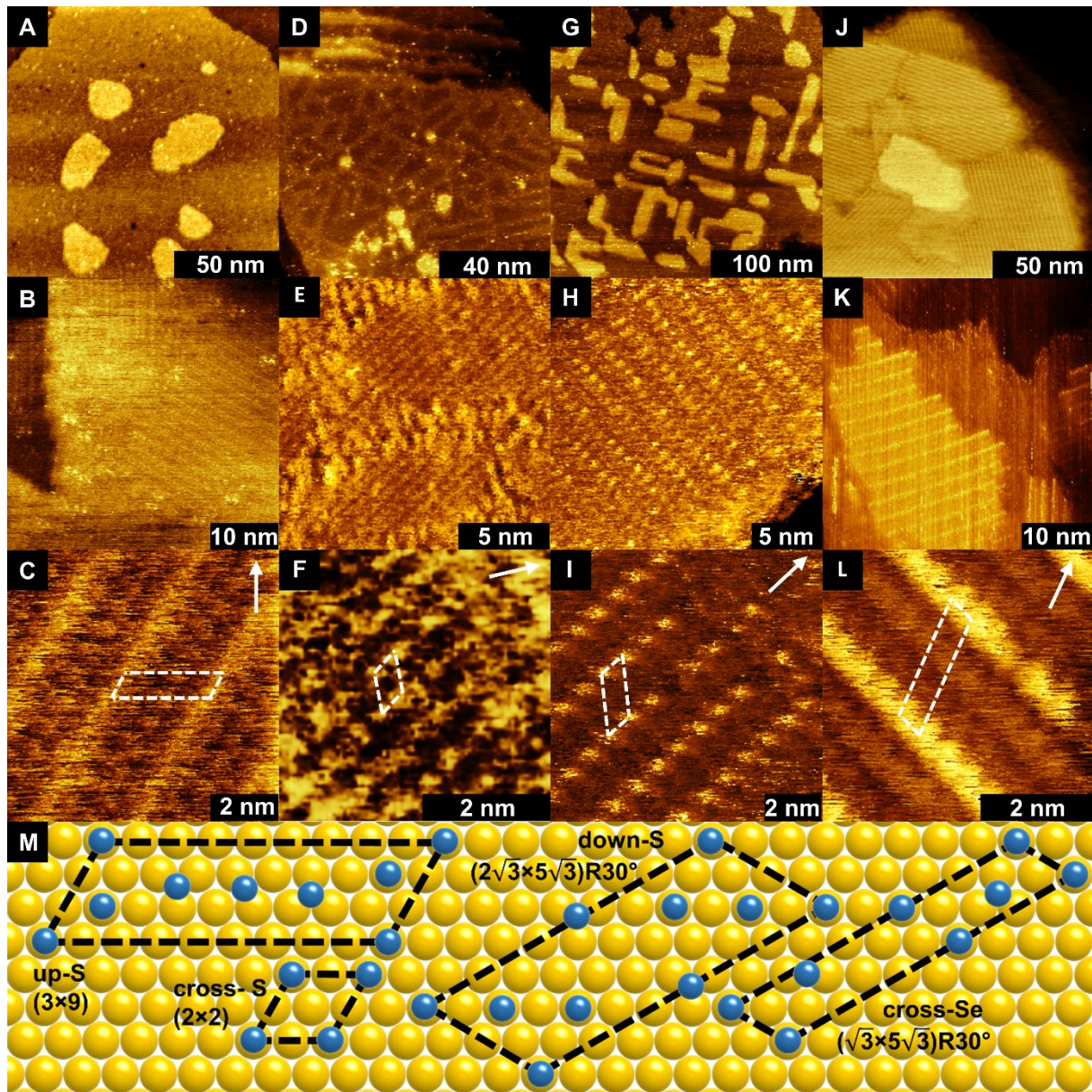


Abbildung 58: STM Messungen von up-S (A-C), cross-S (D-F), down-S (G-I) und cross-Se (J-L). Es sind jeweils repräsentative Bilder für großflächige Scans, Domänen und hochauflösende Messungen gezeigt. Modelle für Elementarzellen der jeweiligen SAMs sind in M gegeben. Messbedingungen waren 4 pA, 350 mV (A), 2 pA, 350 mV (B), 10 pA, 350 mV (C), 2 pA, 300 mV (D), 8 pA, 180 mV (E,F), 7 pA, 195 mV (G), 4 pA, 300 mV (H), 6 pA, 300 mV (I), 1 pA, 350 mV (J), 3 pA, 300 mV (K) und 3 pA, 200 mV (L).<sup>[194]</sup>

Selenolat-SAMs weisen eine geringere Korrugation auf der Au(111) Oberfläche auf als Thiolat-SAMs, so dass sich die entstehenden Überstrukturen eher durch die Wechselwirkung der Rückgrate definieren als durch die Au(111) Oberfläche.<sup>[58,303]</sup> Für cross-Se (siehe Abbildung 58 J.L) wurde keine Inselbildung beobachtet. cross-Se Domänen sind somit deutlich größer (50-80 nm) als cross-S Domänen. Molekülreihen in cross-Se Domänen verlaufen streng entlang



$\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtungen. Abstände äquivalenter Moleküle betragen  $0.54 \pm 0.04$  nm und  $2.38 \pm 0.06$  nm und ergeben eine  $(\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ -4 Struktur mit einer Packungsdichte von  $3.70 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup>. Die gegenüber cross-S SAMs erhöhte Packungsdichte resultiert vermutlich aus der geringeren Korrugation der Se-Atome auf der Au(111)-Oberfläche. Die Packungsdichten sind in Tabelle 10 auf Seite 97 zusammengefasst. Von up-Se und down-Se konnten keine hochaufgelösten Bilder erhalten werden. Großflächige Scans von up-Se in Abbildung 59 A zeigen erhöhte, runde Bereiche mit Durchmessern von 20-40 nm. Im Vergleich dazu zeigen großflächige Scans von down-Se keine erhöhten Bereiche, dafür aber einige unförmige Ätzlöcher, was auf eine unvollständig ausgebildete Monolage hindeutet. Als Grund hierfür ist die räumliche Nähe der Fluoratome zur Ankergruppe zu vermuten, welche die Chemisorption von down-Se an Gold im Vergleich zu up-Se beeinflusst. Weitere Messmethoden in den folgenden Kapiteln bestärken diese Vermutung.

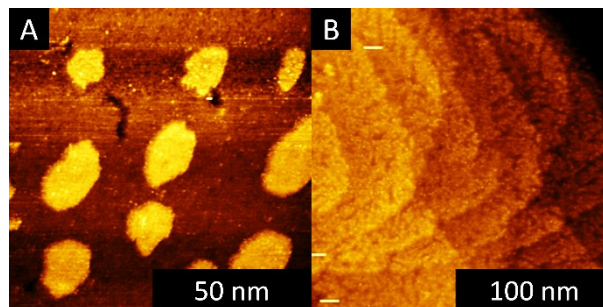


Abbildung 59: STM Messungen von up-Se (A) und down-Se (B), für die keine hohe Auflösung erreicht werden konnte. Messbedingungen waren 5 pA, 350 mV (A) und 3 pA, 200 mV (B).

### 6.2.2. Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie

XPS Experimente wurden im Arbeitskreis um *Prof. Dr. M. Zharnikov* durchgeführt und interpretiert. Die Ergebnisse der XPS Experimente hinsichtlich Reinheit und Packungsdichte der Monolagen sind in Abbildung 60 zusammengefasst. Die Au 4f<sub>7/2</sub> Spektren zeigen gleiche Intensitäten, was auf gleiche Schichtdicken hindeutet. Die Se 3d bzw. S 2p Spektren zeigen je ein Dublett bei 54.4 eV bzw. 162.0 eV, welche charakteristisch für die Se/S-Au Bindung sind, so dass in beiden Fällen von einer annähernd vollständigen Chemisorption auszugehen ist.<sup>[58,239,280,292]</sup> Für down-Se existiert auch eine Schulter bei 53.4 eV, welche auf atomares Se hindeutet.<sup>[239,292]</sup> Auch die Thiolat-SAMs zeigen Hinweise auf geringe Mengen atomaren S bei 161.0 eV. Die Substitution von H durch F in der Nähe der Ankergruppe scheint die Se/S-Au Bindung zu schwächen, da die Chemisorption eine Ladungsumverteilung bewirkt, welche vom Substitutionsmuster abhängt.<sup>[303,304]</sup> Gleichzeitig gibt es keine Hinweise auf physisorbiertes oder oxidiertes Se- oder S-Spezies.<sup>[239]</sup> Die Intensität des S 2p Dubletts kann auf die des Au 4f Signals normiert werden. Durch Referenzierung auf Hexadecanthiolat-SAMs, welche eine

Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup> aufweisen, kann die Packungsdichte bestimmt werden.<sup>[51]</sup> Die niedrige Packungsdichte von down-S in Tabelle 10 stimmt mit den Ellipsometriedaten überein und spricht für eine durch die neben der Ankergruppe stehenden Fluor- atome gehinderte Chemisorption. Die Intensitäten der Peaks in C 1s Spektren variieren entsprechend der Tiefe des jeweiligen C-Atoms in der SAM. Die N 1s Spektren zeigen den Peak der Nitrilgruppe, dessen Intensität kaum variiert und auf ähnliche Packungsdichten hindeutet.

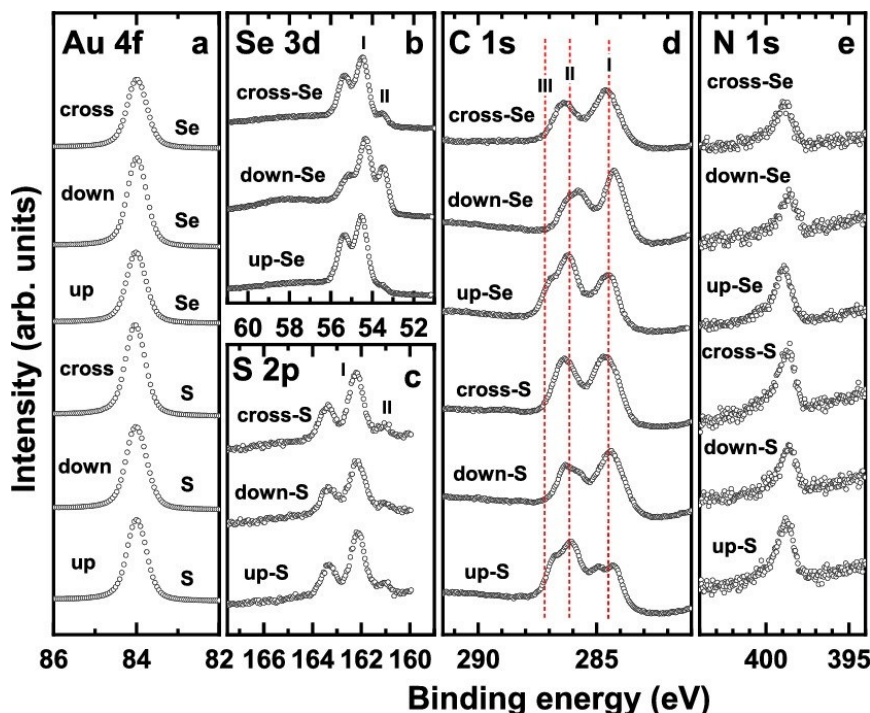


Abbildung 60: Au 4f<sub>7/2</sub>, Se 3d und S 2p, C 1s, N 1s und F 1s XPS der Benzoinitril-SAMs nach Abscheidung bei RT für 24 h aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> ethanolischer Lösung. Die Spektren wurden bei Photonenenergien von (a-d) 350 eV, (e) 580 eV und (f) 750 eV aufgenommen. Charakteristische Dubletts sind mit römischen Zahlen versehen. Positionen von charakteristischen Banden sind mit roten Linien markiert.<sup>[194]</sup> Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[194]</sup>

Tabelle 10: Mittels Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken ( $n = 1.45$ ) sowie mittels XPS und STM erhaltene Packungsdichten der Monolagen. Für Se-SAMs konnte die Packungsdichte nicht per XPS bestimmt werden, da keine Referenz vorhanden war.

SAM	Schichtdicke (Ellipsometrie) /nm	Packungsdichte (XPS) /·10 <sup>14</sup> Moleküle·cm <sup>-2</sup>	Packungsdichte (STM) /·10 <sup>14</sup> Moleküle·cm <sup>-2</sup>
up-S	0.95 ± 0.03	3.1	3.1
cross-S	0.87 ± 0.03	3.1	3.5
down-S	0.76 ± 0.01	2.7	2.8
up-Se	0.93 ± 0.02	-	-
cross-Se	0.97 ± 0.03	-	3.7
down-Se	0.87 ± 0.02	-	-

## 6.3. Orientierung der Moleküle in den Monolagen

### 6.3.1. Infrarotspektroskopie

IR-Spektren der up-S, up-Se, cross-S, cross-Se, down-S und down-Se SAMs zeigten keine Thiol- oder Acetyl-Schwingungen, so dass auf eine vollständige Chemisorption geschlossen werden kann. Der Vergleich der Reinsubstanz-Spektren mit denen der SAMs zeigt, dass Banden mit einem zur Molekülhauptachse parallel gerichteten TDM gegenüber Banden mit anders gerichtetem TDM relativ verstärkt sind. Entsprechend stehen die Moleküle annähernd aufrecht auf der Oberfläche.<sup>[305]</sup>

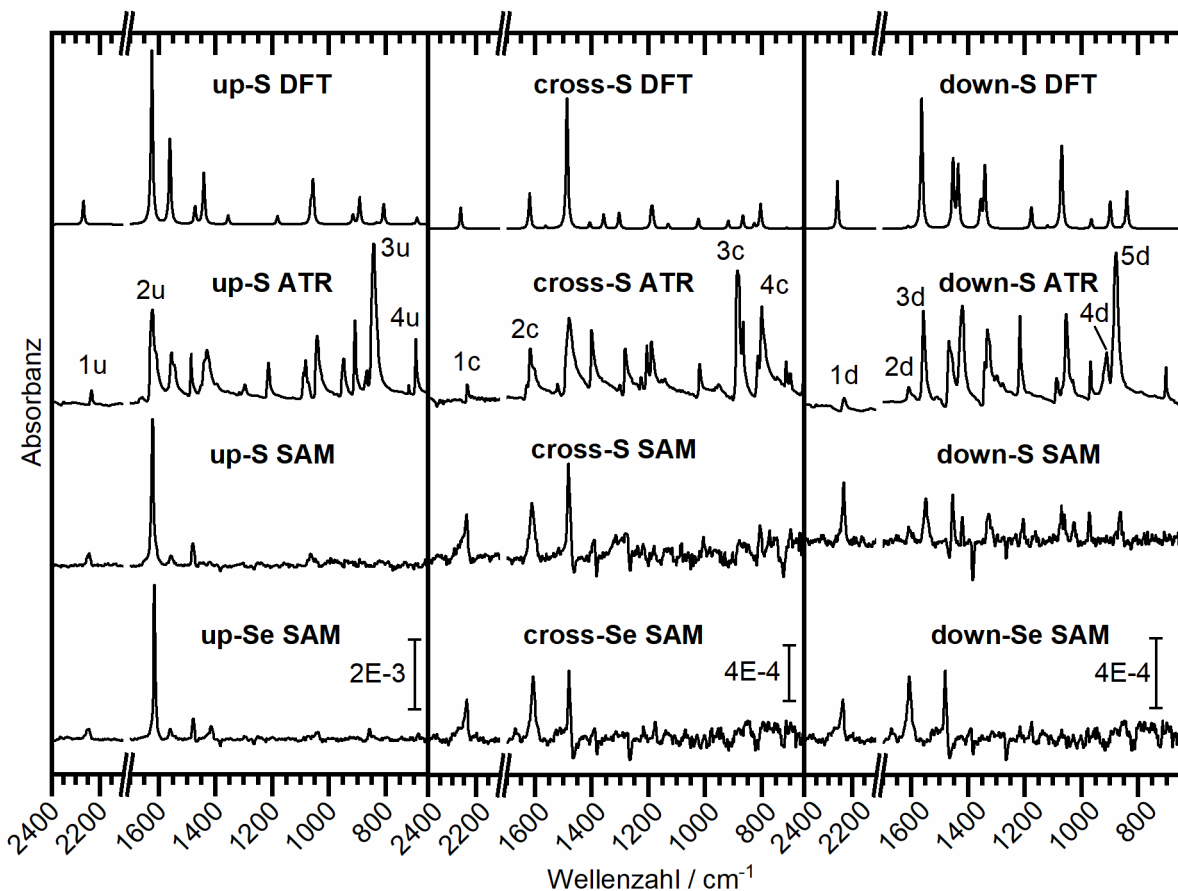


Abbildung 61: IR Spektren von up-S, cross-S und down-S aus DFT-Rechnungen, der Reinsubstanz (ATR) und von SAMs sowie von up-Se, cross-Se und down-Se SAMs. Absorbanzen sind in Skalenbalken angegeben. Einige Banden sind nummeriert und in Tabelle 11 zugeordnet. Auf Reinsubstanz-Spektren der Selenoacetate wurde verzichtet, da sie, von den Acetylbanden abgesehen, den Spektren der Thiole gleichen. Angelehnt an eine Veröffentlichung von P. Werner *et al.*<sup>[194]</sup>

Tabelle 11: Bandenpositionen von berechneten (DFT), Reinsubstanz (Rein) und SAM Spektren in  $\text{cm}^{-1}$  und ihre Zuordnung zu den jeweiligen Schwingungsmoden (Streckschwingungen:  $\nu$ , Deformationsschwingungen in der aromatischen Ebene:  $\delta$ , Deformationsschwingungen in der aromatischen Ebene:  $\gamma$ ) und ihren TDMs (parallel zur Molekülhauptachse:  $\parallel$ , senkrecht zur Molekülhauptachse in der aromatischen Ebene:  $\perp$ , senkrecht zur aromatischen Ebene: oop, annähernd parallel: /). Stark abgeschwächte Banden sind mit einem Stern (\*) gekennzeichnet.

	Mode	TDM <sup>b</sup>	DFT	Rein	SAM <sup>c</sup>
1u	$\nu$ CN	$\parallel$	2267	2233	2247
2u	$\nu$ CC	$\parallel$	1623	1622	1622
3u	$\nu$ CC	$\perp$	1560	1554	1554
4u	$\delta$ SH	$\parallel$	915	949	-
5u	$\gamma$ CH $\gamma$ CC, ring	oop	704	694	698*
1c	$\nu$ CN	$\parallel$	2264	2237	2240
2c	$\nu$ CC	$\parallel$	1618	1616	1610
3c	$\nu$ CC	$\perp$	1562	1520	1516*
4c	$\delta$ SH	$\parallel$	917	952	-
5c	$\gamma$ CH $\gamma$ CC, ring	oop	683	714	698*
1d	$\nu$ CN	$\parallel$	2261	2233	2235
2d	$\nu$ CC	$\parallel$	1611	1606	1606
3d	$\nu$ CC	$\perp$	1562	1556	1554
4d	$\delta$ SH	$\parallel$	897	910	-
5d	$\gamma$ CH	oop	839	877 s	864*

Für die quantitative Analyse der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche in Tabelle 12 wurden die Banden 1u/c/d, 3 u/c/d und 5u/c/d der Thiole und entsprechenden Selenoacetate verwendet. Die quantitative Analyse lässt nur die Bestimmung des Kippwinkels gegen die Oberflächennormale zu, da Banden mit einem entweder senkrechten oder oop TDM in der SAM sehr stark abgeschwächt sind und der Fehler des Drehwinkels entsprechend groß ist. Es ist ersichtlich, dass die Moleküle in SAMs von up-S, up-Se und cross-S mit Kippwinkeln gegen die Oberflächennormale von  $24^\circ$ - $34^\circ$  relativ aufrecht auf der Oberfläche stehen. In cross-Se SAMs beträgt der Kippwinkel  $43^\circ \pm 12^\circ$  und ist damit noch relativ nahe an den Werten der oben genannten Moleküle. Die Moleküle down-S und down-Se sind mit Kippwinkeln von  $48^\circ$ - $57^\circ$  relativ stark gekippt, was vermutlich auf die den Ankergruppen nahe stehenden Fluoratome zurückzuführen ist. NEXAFS Ergebnisse in Kapitel 6.3.2 bestätigen die Erkenntnisse der Auswertung der IR-Spektren. Da die Moleküle eine ähnliche räumliche Ausdehnung besitzen, lässt sich die Packungsdichte mit den Kippwinkeln vergleichen. Da down-S und down-Se die größten Kippwinkel gegen die Oberflächennormale haben, ist auch zu erwarten, dass ihre Packungsdichten am geringsten sind. Der mit IR und NEXAFS bestimmte Trend der Kippwinkel entspricht dem Trend der mit STM ermittelten Packungsdichten.

Tabelle 12: Aus IR und NEXAFS N K-edge Spektren gemittelte Kipp- ( $\beta$ ) und Drehwinkel ( $\gamma$ ) der Benzonitrilderivate in den Monolagen in Bezug auf die Oberflächennormale.<sup>[194]</sup> Der Drehwinkel  $\gamma$  ist die Drehung der aromatischen Ebene weg von der durch Oberflächennormale und Molekülhauptachse aufgespannten Ebene (siehe Abbildung 63). Die aus IR Spektren ermittelten Werte von  $\gamma$  sind kursiv geschrieben, da aufgrund sehr geringer Absorbanzen der  $\perp$  und oop Banden die Fehler größer sind als die numerisch ermittelten Standardabweichungen.

	SAM	up-S	cross-S	down-S	up-Se	cross-Se	down-Se
IR	$\beta$	$34^\circ \pm 3^\circ$	$34^\circ \pm 3^\circ$	$57^\circ \pm 15^\circ$	$24^\circ \pm 4^\circ$	$43^\circ \pm 12^\circ$	$48^\circ \pm 7^\circ$
	$\gamma$	<i><math>63^\circ \pm 3^\circ</math></i>	<i><math>42^\circ \pm 8^\circ</math></i>	<i><math>21^\circ \pm 12^\circ</math></i>	<i><math>50^\circ \pm 9^\circ</math></i>	<i><math>71^\circ \pm 10^\circ</math></i>	<i><math>13^\circ \pm 3^\circ</math></i>
NEXAFS	$\beta$	$30^\circ \pm 3^\circ$	$34^\circ \pm 3^\circ$	$41^\circ \pm 3^\circ$	$21^\circ \pm 3^\circ$	$32^\circ \pm 3^\circ$	$48^\circ \pm 3^\circ$
	$\gamma$	$41^\circ \pm 3^\circ$	$39^\circ \pm 3^\circ$	$30^\circ \pm 3^\circ$	$52^\circ \pm 3^\circ$	$42^\circ \pm 3^\circ$	$21^\circ \pm 3^\circ$

### 6.3.2. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Die im Arbeitskreis um *Prof. Dr. M. Zharnikov* aufgenommenen und ausgewerteten C und N K-edge NEXAFS Spektren in Abbildung 62 vergleichen Thiolat- und Selenolat-SAMs. Es ist zu sehen, dass die Spektren unabhängig von der Ankergruppe ähnliche Intensitäten haben. Resonanzen mit einem  $\pi^*$  Charakter sind über DFT-Rechnungen zugeordnet. Alle Spektren zeigen bei 287 eV eine Resonanz der Nitrilgruppe.

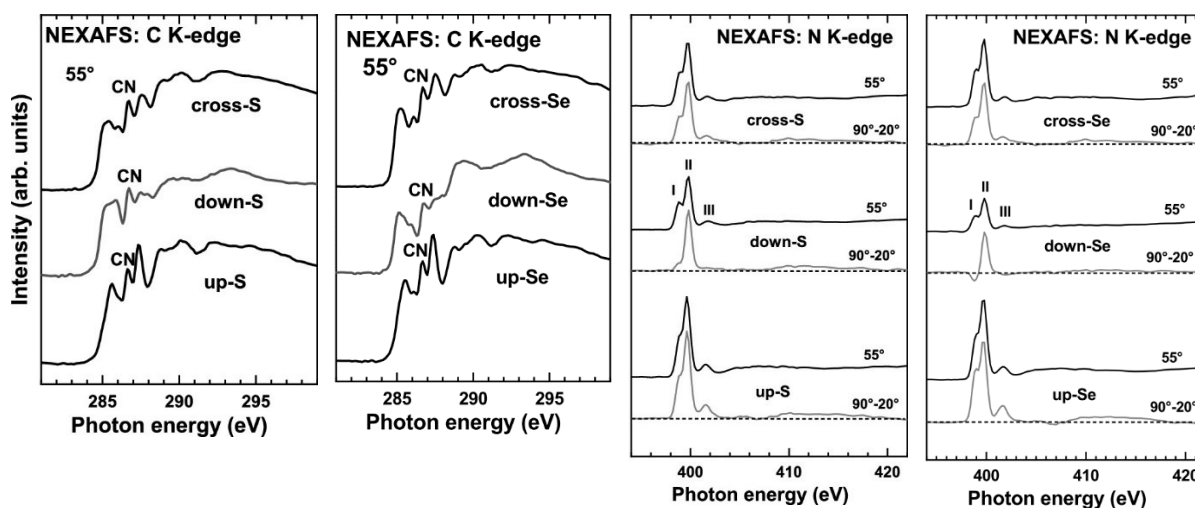


Abbildung 62: C K-edge NEXAFS Spektren von Thiolat- (links) und Selenolat- (Mitte links) SAMs sowie C K-edge NEXAFS Spektren von Thiolat- (Mitte rechts) und Selenolat- (rechts) SAMs. C K-edge Spektren wurden bei einem Einfallswinkel von  $55^\circ$  aufgenommen.<sup>[194]</sup> N K-edge Spektren wurden bei einem Einfallswinkel von  $55^\circ$  (schwarze Linien) aufgenommen. Die Differenzspektren von N K-edge Messungen, welche bei Einfallswinkeln von  $90^\circ$  und  $20^\circ$  durchgeführt wurden, sind grau eingezeichnet. Wichtige Absorptionsresonanzen sind mit römischen Ziffern versehen. Die Nulllinie ist horizontal gestrichelt. Die Abbildung wurde zusammengestellt.<sup>[194]</sup>



Die Nitrilgruppe konnte spezifisch in N K-edge NEXAFS, die in Abbildung 62 gezeigt sind, angesprochen werden. In den 55° Spektren sind die Resonanzen bei 398.8 eV (I) und 399.7 eV (II) den  $\pi_1^*$  und  $\pi_3^*$  Orbitalen der CN-Bindung zugeordnet.<sup>[196,197,306,307]</sup>

Über die  $\pi_1^*$  und  $\pi_3^*$  Resonanzen kann die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche bestimmt werden, da die in Abbildung 63 gezeigten  $\pi_1^*$  und  $\pi_3^*$  Orbitale orthogonal zueinander sind und eine feste Beziehung zu dem aromatischen Ring haben.<sup>[196,197,306,307]</sup>

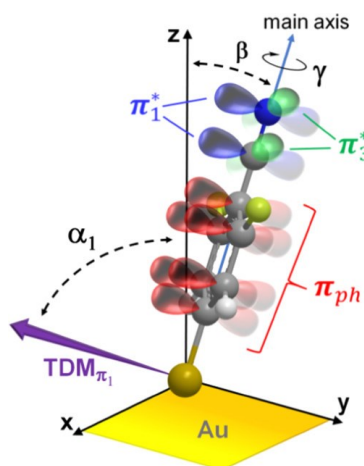


Abbildung 63: Schematische Darstellung von up-S auf Gold. Die zur Auswertung der Orientierung wichtigen  $\pi^*$  Orbitale, Dreh- und Kippwinkel sind eingezeichnet. Zur Verdeutlichung ist weiterhin das TDM von  $\pi_1^*$  und der entsprechende Kippwinkel eingezeichnet. Die Abbildung wurde übernommen<sup>[194]</sup>

Dies ermöglicht eine genaue Auswertung der Orientierung der Moleküle in den SAMs. Die resultierenden Kippwinkel sind in Tabelle 12 dargestellt und stimmen mit den Erwartungen aus Ellipsometrie- und IR-Messungen überein. Die "down" Moleküle sind stärker gekippt als "cross" und "up" Moleküle. up-S/Se und cross-S/Se nehmen ähnliche Kippwinkel von 39°-52° ein wie vergleichbare aromatische, nitrilterminierte SAMs.<sup>[256]</sup>

#### 6.4. Elektronentransfereigenschaften

Die Anregungen der Nitrilorbitale  $\pi_1^*$  und  $\pi_3^*$  kann für die CHC Methode genutzt werden, um den Auger-Zerfall zu beobachten, bei dem der Elektronentransfer vom N zur Goldoberfläche durch das Molekül stattfindet.<sup>[256]</sup> Es wurde von der Gruppe um Prof. Dr. M Zharnikov gezeigt, dass die ET Prozesse unbeeinflusst sind von den durch das Substitutionsmuster vorgegebenen Dipolmomenten.<sup>[194,303]</sup> Durch resonante Anregung der Bindungselektronen der Nitrilgruppe konnten zwei Pfade unterschieden werden. Nach Anregung der Elektronen in das  $\pi_1^*$  Orbital, welches mit dem aromatischen System hybridisiert ist, dauert der Elektronentransfer ca.  $11 \pm 4$  fs, wohingegen der Transfer nach einer Anregung der Elektronen in das  $\pi_3^*$  Orbital  $26 \pm 6$  fs dauert.

## 6.5. Material und Methoden

XPS, NEXAFS und RAES Experimente wurden im UHV an der HE-SGM beamline des Synchrotron BESSY II in Berlin mit einem im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Zharnikov* angefertigten Aufbau durchgeführt.<sup>[191]</sup>

### 6.5.1. Chemikalien

Als Lösungsmittel diente in 3-4 Zyklen mit "freeze-pump-thaw" entgastes Ethanol (p.a., Fisher Scientific). Wenn nicht anders angegeben, wurden Lösungen mit  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Gesamtthiolkonzentration verwendet. Die Präkursoren wurden von *P. Werner* im Arbeitskreis um *Prof. Dr. A. Terfort* synthetisiert und aufgereinigt.

### 6.5.2. Präparation der Monolagen

Substrate wurden 14-24 h in  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ethanolische Lösungen eingelegt und nach Entnahme mit reinem Lösungsmittel abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Für STM-Messungen wurden die Abscheidungsbedingungen teilweise optimiert. Die SAMs wurden bei unterschiedlichen Bedingungen abgeschieden, um hochauflösende Bilder zu erhalten. up-S wurde für drei Tage bei RT abgeschieden, cross-S und down-S bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h und die Selenverbindungen bei RT für 24 h. Für Abscheidungen auf STM-Substrate wurden die Lösungen mit einer Konzentration von  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  in Ethanol (p.a.) angesetzt.

## 6.6. Zusammenfassung

Mittels einer Serie von difluorierten Benzonitrilthiolat- und -selenolat-SAMs auf Gold wurde der Einfluss des Substitutionsmusters und Dipolmomentes auf die Orientierung und Anordnung der Moleküle sowie den Elektronentransfer in den Monolagen untersucht.

Die Orientierungen von "up" und "cross" SAMs sind sich sehr ähnlich und entsprechen bereits bekannten Werten vergleichbarer Monolagen.<sup>[12,256,303,308]</sup> Die "down" SAMs weisen aufgrund der in der Nähe der Ankergruppe befindlichen Fluoratome etwas geringere Packungsdichten und höhere Kippwinkel auf.<sup>[15]</sup> Packungsdichten ( $\sim 3.1 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>) und Kippwinkel ( $21^\circ$ - $34^\circ$ ) von "up" und "cross" SAMs sind sich sehr ähnlich, während "down" SAMs geringere Packungsdichte ( $2.7 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>) und größere Kippwinkel ( $41^\circ$ - $48^\circ$ ) aufweisen. Der Elektronentransfer in den SAMs wurde mit dem core-hole clock Ansatz der RAES untersucht. Die Ankergruppe und das Substitutionsmuster der Fluoratome bzw. das Dipolmoment bewirken keinen signifikanten Unterschied der ET Dauer.

## 6.7. Eigenanteil

STM Messungen in der Veröffentlichung:

P. Werner, T. Wächter, A. Asyuda, A. Wiesner, M. Kind, M. Bolte, L. Weinhardt, A. Terfort, M. Zharnikov, Electron Transfer Dynamics and Structural Effects in Benzonitrile Monolayers with Tuned Dipole Moments by Differently Positioned Fluorine Atoms, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 39859–39869.

Die im Kapitel gezeigten IR- und Ellipsometrie-Messungen.

## 7. Einfluss von Trifluormethyl- und Methyl-Kopfgruppen auf den Ladungstransport gemischter Monolagen

### 7.1. Projektmotivation

Das Verständnis über Ladungstransport durch molekulare Systeme zu erweitern, ist eine aktuelle Herausforderung in der organischen Elektronik.<sup>[297,299,309]</sup> Durch die synthetische Variation von geeigneten, aromatischen Molekülen können die physikalischen Eigenschaften von SAMs, wie die Austrittsarbeit und die Tunnelrate, eingestellt werden.<sup>[218,310]</sup> Eine Größe, die besonderen Einfluss auf viele elektronischen Eigenschaften von Monoschichten nimmt, ist das Dipolmoment.<sup>[206]</sup> Es beeinflusst z.B. Tunnelraten, die energetische Kopplung von Molekülen an Elektroden, "transition voltages" und Austrittsarbeiten.<sup>[14,248,311,312]</sup> Dipolmomente können durch Aufbringung von dipolaren Kopfgruppen auf geeignete Moleküle erzeugt und variiert werden. Bereits die Substitution eines terminalen H-Atoms gegen ein F-Atom an einem aromatischen System hat nennenswerten Einfluss auf Tunnelraten, welche für das nicht-substituierte Molekül 1-2 Größenordnungen größer sind.<sup>[298,299]</sup> Hierfür werden elektrostatische Effekte, welche die energetische Anordnung zwischen SAMs und angrenzenden Elektroden (z.B. EGaIn) beeinflussen, verantwortlich gemacht.<sup>[299]</sup> Diese gesamt-elektrostatischen Effekte können kontinuierlich eingestellt werden, indem gemischte SAMs, welche unterschiedlich polare Moleküle beinhalten, eingesetzt werden.<sup>[301]</sup>

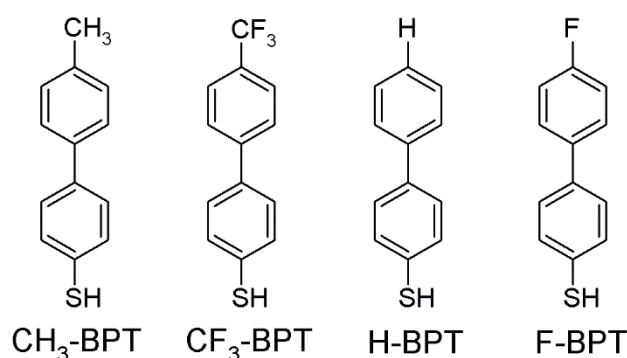


Abbildung 64: In diesem Projekt wurden die Präkursoren CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT eingesetzt um die Einflüsse der Dipolmomente auf elektronische Eigenschaften der Monolagen zu untersuchen. Die SAMs von H-BPT und F-BPT wurden bereits in einer früheren Studie charakterisiert und werden als Referenzsystem verwendet.<sup>[301]</sup>

Das Verständnis der Entstehung der elektrostatischen Effekte, welches die Interaktion der polaren Einheiten einschließt, ist noch nicht vollständig und wird in diesem Projekt näher beleuchtet. Da es einen deutlichen Unterschied in den Tunnelraten von nicht substituierten Aromaten und halogenierten Aromaten gibt, könnte es möglich sein, die Tunnelraten

durchzustimmen, indem die Moleküle auf der Oberfläche gemischt werden.<sup>[301]</sup> Hierfür werden die Moleküle CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT, welche eine Methyl- und eine Trifluormethyl-Kopfgruppe besitzen, eingesetzt, um reine und gemischte Monolagen auf Gold herzustellen, welche mit mikroskopischen, optischen und spektroskopischen sowie Sonden-Methoden charakterisiert werden.

## 7.2. Oberflächenstruktur

### 1.1.1. Rastertunnelmikroskopie

Die Überstruktur von CH<sub>3</sub>-BPT auf Au(111) ist literaturbekannt.<sup>[235]</sup> Es bildet auf Gold vorwiegend eine  $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  Struktur mit einer Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup>. In dieser Arbeit wurde eine weitere Phase bei Abscheidungen aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> Ethanol bei RT für 20 h gefunden. Die  $(4 \times 4\sqrt{3})rect$  Struktur ist in Abbildung 65 dargestellt. Sie kann auch als  $(2 \times 2)$  Struktur mit einer Packungsdichte von  $3.47 \cdot 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup> aufgefasst werden. Die größere Elementarzelle ist nötig, um die Variationen in der apparenten Höhe zu beschreiben. Diese Variationen sind in Abbildung 65 C gut zu erkennen. Die experimentellen Parameter der  $(4 \times 4\sqrt{3})rect$  Phase betragen  $1.1 \pm 0.1$  nm und  $2.2 \pm 0.2$  nm. Weiterhin entstanden bei den Abscheidungen ca. 10 nm große Inseln, wie sie für Arylthiolate und Arenthiolate auf Au(111) typisch sind.<sup>[2,76]</sup>

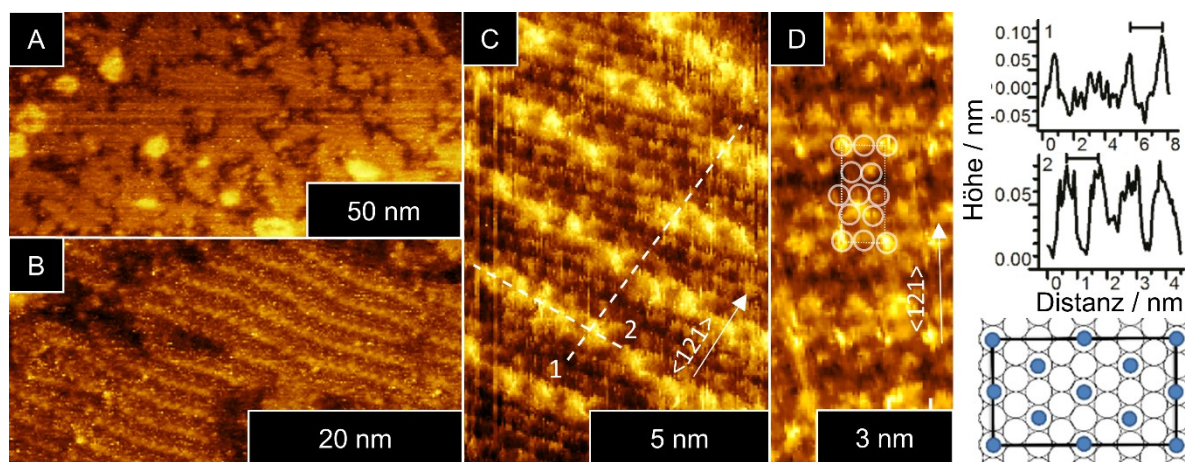


Abbildung 65: STM Messung einer CH<sub>3</sub>-BPT SAM, welche aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> THF Lösung bei RT für 20 h abgeschieden wurde. Linienscans und Elementarzellen sind gestrichelt eingezeichnet und die Höhenprofile 1 und 2 rechts dargestellt. Die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung ist als Pfeil eingezeichnet. Messbedingungen waren 5 pA, 240 mV. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

CF<sub>3</sub>-BPT bildet bei Abscheidungen aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> Lösung für 22 h bei RT ca. 10 nm große, runde Inseln. Die Monolagen bildeten die für CF<sub>3</sub>-BPT SAMs bekannte  $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  Struktur ( $\alpha$  Phase) in ca. 10 nm großen Domänen.<sup>[103]</sup> Wie bei CH<sub>3</sub>-BPT gab es auch hier Variationen in der apparenten Höhe (vergleiche Abbildung 66 A und B). Diese Variationen in

der apparenten Höhe orientierten sich lose an der  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung und lassen auf eine leichte Inkommensurabilität schließen, bei der sich alle 2-3 nm vom Rest der Lage elektronisch verschiedene Moleküle befinden. Weiterhin wurde eine  $\beta$  Phase in ca. 10 nm großen Domänen beobachtet, die als  $(4\sqrt{3} \times 5)rect$  Phase mit einer Packungsdichte von  $2.08 \cdot 10^{14}$  Molekülen  $\cdot$  cm $^{-2}$  beschreibbar ist. Es ist möglich, dass einige Moleküle nicht aufgelöst werden konnten und die tatsächliche Packungsdichte höher ist.

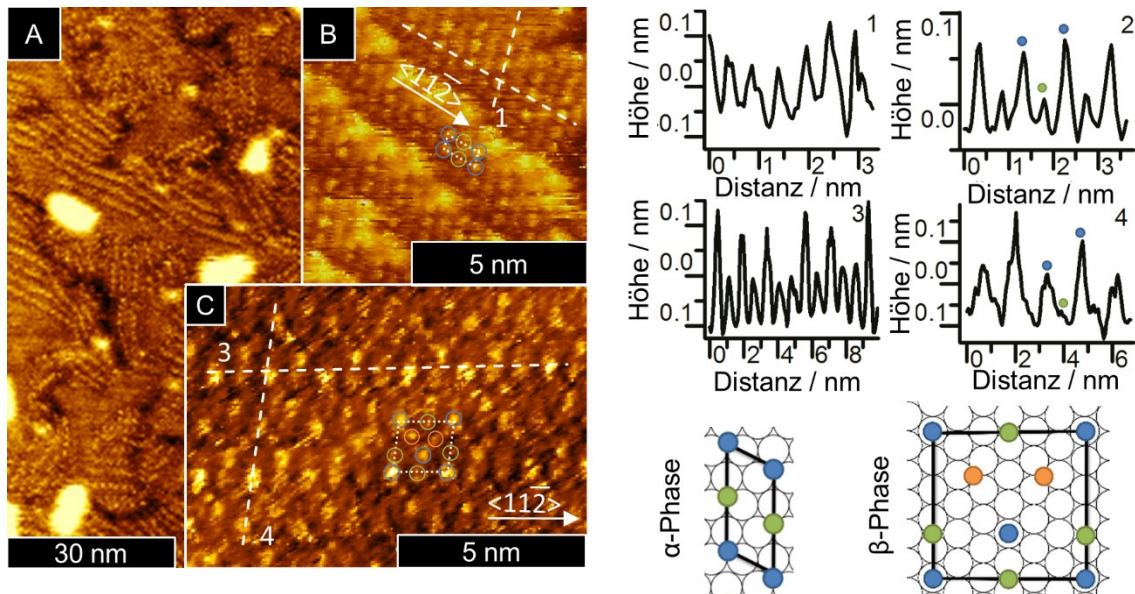


Abbildung 66: STM Messung einer  $\text{CF}_3$ -BPT SAM, welche aus  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  THF Lösung bei RT für 20 h abgeschieden wurde. Linienscans und Elementarzellen sind gestrichelt eingezeichnet und die Höhenprofile 1-4 rechts dargestellt. Die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung ist als Pfeil eingezeichnet. Messbedingungen waren 10 pA, 300 mV. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

STM Messungen von Monolagen, welche aus gemischten Lösungen abgeschieden wurden, sind in Abbildung 67 gezeigt. Es konnte keine molekulare Auflösung erreicht werden, da die Domänen sehr klein sind. Die Messungen zeigten, dass die Größe der Domänen zwischen 2-10 nm schwankte. Da der kleinstmögliche Molekülabstand 0.50 nm beträgt, ist ersichtlich, dass es sich nicht um hochgeordnete Monolagen handelt, die "Durchmischung" von  $\text{CH}_3$ -BPT und  $\text{CF}_3$ -BPT aber dennoch sehr hoch ist, selbst wenn die gefundenen Domänen nur eine Molekülsorte beinhalten. Die Größen der Inseln betragen ca. 5-8 nm, was für einen ähnlichen Chemisorptionsmechanismus in reinen und gemischten Monolagen spricht.



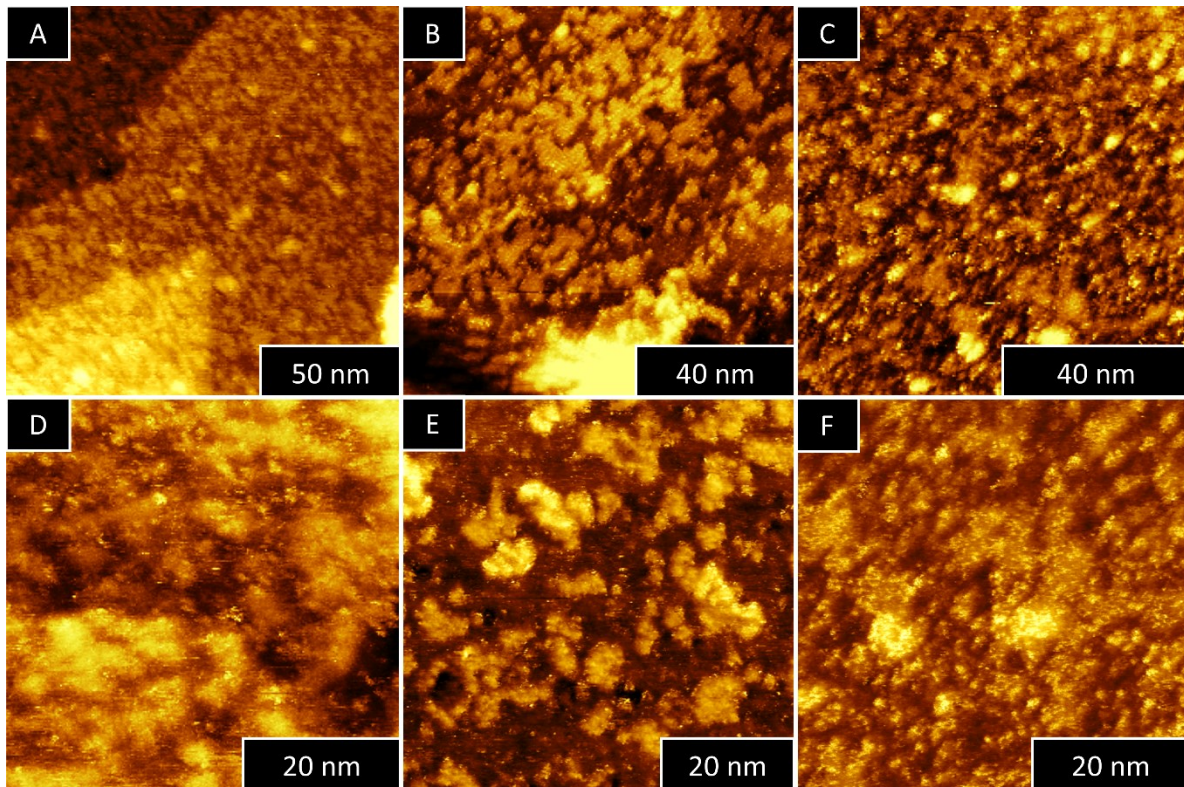


Abbildung 67: STM-Messungen von gemischten CH<sub>3</sub>-BPT:CF<sub>3</sub>-BPT SAMs, welche aus gemischten Lösungen mit den Anteilen (A,D) 0.25 CF<sub>3</sub>-BPT, (B,E) 0.50 CF<sub>3</sub>-BPT und (C,F) 0.75 CF<sub>3</sub>-BPT abgeschieden wurden. Messparameter waren 15 pA, 100 mV. Die Abbildung ist Teil einer Veröffentlichung.<sup>[207]</sup>

### 7.2.1. Ellipsometrie

Die Moleküllängen wurden aus der Summe des Abstands der Zentren des S- und endständigem H bzw. F-Atoms, des van der Waals Radius' von H bzw. F und der Hälfte der S-Au Bindungslänge (ca. 0.24 nm) abgeschätzt.<sup>[144,238]</sup> Für die Moleküllänge von CH<sub>3</sub>-BPT ergibt sich ein Wert von 1.34 nm und für CF<sub>3</sub>-BPT ein Wert von 1.38 nm. Da sich die Brechzahl mit den Mischungsverhältnissen der Moleküle in der Monolage ändert, wurden die Schichtdicken mit unterschiedlichen Brechzahlen ermittelt, um obere und untere Grenzen zu erhalten. Es wurden Schichtdicken von 1.03 nm für CH<sub>3</sub>-BPT (mit  $n = 1.55$ ) und 1.13 nm für CF<sub>3</sub>-BPT (mit  $n = 1.40$ ) erhalten, was den Moleküllängen entspricht, so dass im Rahmen der Fehler (Messfehler, abgeschätzte Brechzahl) auf die Bildung vollständiger Monolagen geschlossen werden kann. Die Brechzahlen wurden entsprechend bekannter ähnlicher Verbindungen gewählt.<sup>[105,106,260]</sup>

Tabelle 13: Schichtdicken in nm von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT SAMs nach Abscheidung bei RT aus 1 mmol·L<sup>-1</sup> Lösungen aus Ethanol und nach Abscheidungen aus gemischten Lösungen von CH<sub>3</sub>-BPT:CF<sub>3</sub>-BPT mit einer Gesamtthiolkonzentration von 1 mmol·L<sup>-1</sup>. Es wurden die Brechzahlen 1.40 und 1.55 zur Schichtdickenbestimmung verwendet. Für gemischte SAMs von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT ist der Anteil von CF<sub>3</sub>-BPT der Abscheidungslösung angegeben.

	CH <sub>3</sub> -BPT	0.25	0.50	0.75	CF <sub>3</sub> -BPT
n = 1.40	1.26 ± 0.06	1.43 ± 0.04	1.42 ± 0.02	1.45 ± 0.05	1.35 ± 0.02
n = 1.55	1.03 ± 0.03	1.16 ± 0.04	1.15 ± 0.03	1.19 ± 0.04	1.13 ± 0.02

Die gemischten Monolagen sind mit 1.53-1.56 nm dicker als die reinen Monolagen. Es kann auch davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche vollständig von aufrecht stehenden Molekülen bedeckt ist. Die erhöhte Schichtdicke ist ein Hinweis für eine höhere Packungsdichte der Moleküle in den gemischten Monolagen. Eine höhere Packungsdichte der gemischten Monolage könnte dadurch entstehen, dass die Moleküle aufgrund der antiparallelen Ausrichtung der Dipolmomente konstruktive Dipol-Dipol Wechselwirkungen erfahren. Die erhöhten Schichtdicken könnten auch Resultat eines sich ändernden, elektrischen Feldes in der Monolage sein, welches die effektive Brechzahl beeinflusst.

### 7.2.2. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die XPS Experimente wurden in der Gruppe um *Prof. Dr. M. Zharnikov* durchgeführt. C 1s XP Spektren sind in Abbildung 68 zu sehen. Das XPS von CH<sub>3</sub>-BPT SAMs in (a) zeigt einen einzelnen Peak bei 284 eV, in dem sich die Signale der Methylgruppe und des aromatischen Rückgrates befinden. Das Spektrum von CF<sub>3</sub>-BPT SAMs zeigt den gleichen Peak, der auf das aromatische Rückgrat zurückzuführen ist, und einen Peak bei 292 eV, der durch die CF<sub>3</sub> Gruppe verursacht wird. In gemischten Monolagen nimmt der Peak der CF<sub>3</sub> Gruppe mit abnehmender Konzentration an CF<sub>3</sub>-BPT in der Abscheidungslösung ab. Das F 1s Spektrum verhält sich analog.



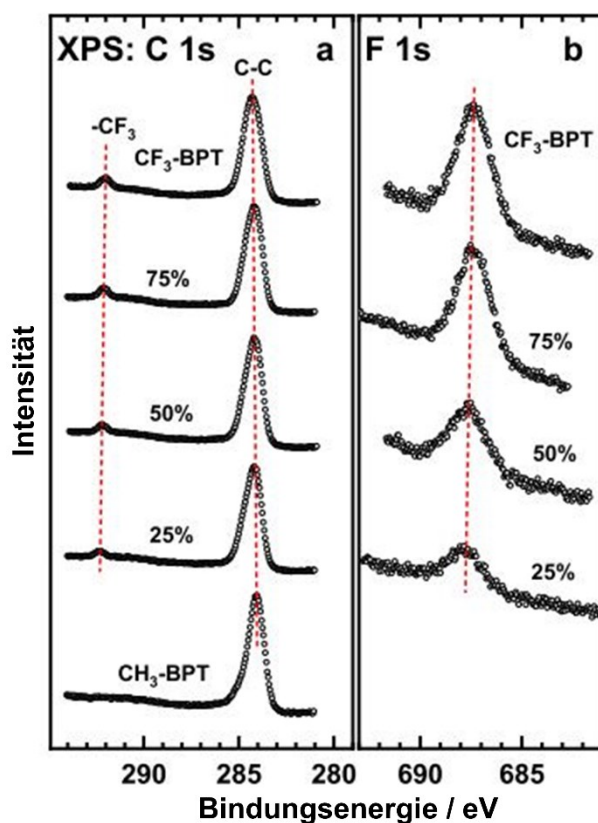


Abbildung 68: (a) C 1s und (b) F 1s XP Spektren von reinen CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT SAMs sowie der gemischten CH<sub>3</sub>-BPT:CF<sub>3</sub>-BPT SAMs. Für Spektren der gemischten SAMs von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT ist der Anteil von CF<sub>3</sub>-BPT der Abscheidungslösung angegeben. Die Spektren wurden am Synchrotron mit Photonenenergien von (a) 350 eV und (b) 750 eV aufgenommen. Individuelle Peaks der Moleküle sind mit einer (nicht senkrechten,) rot gestrichelten Linie markiert, um die kontinuierliche Verschiebung der Peaks zu verdeutlichen. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[207]</sup>

Aus den XPS wurden Mischungsverhältnisse der Moleküle in den Monolagen bestimmt. Es wurde eine annähernd lineare Mischungskurve gefunden. Die Analyse der Verhältnisse der Intensitäten von C 1s/Au 4f und S 2p/Au 4f Banden der jeweiligen Spektren mit 1-Hexadecan-thiolat-SAMs als Referenz ergaben Packungsdichten von  $4.0\text{-}4.2 \cdot 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup>. Die Packungsdichten variieren nur leicht über die verschiedenen gemischten Systeme.

### 7.3. Orientierung der Moleküle

#### 7.3.1. Infrarotspektroskopie

Die IR Spektren von CH<sub>3</sub>-BPT aus DFT-Rechnungen, der Reinsubstanz und von SAMs sind in Abbildung 69 gezeigt. Die  $\delta$  SH Bande ist in der SAM nicht zu sehen, was auf eine vollständige Chemisorption schließen lässt. Einige ausgewählte Banden sind in Tabelle 14 auf Seite 112 zu den Schwingungsmoden und den entsprechenden TDMs zugeordnet. Banden mit einem TDM senkrecht zur Molekülhauptachse, welche die Zentren der Schwefelatome und der Kohlenstoffatome der Kopfgruppe schneidet, sind in den IRRA Spektren ausgelöscht, so dass

von annähernd senkrecht auf der Oberfläche stehenden Molekülen auszugehen ist. Eine quantitative Analyse der Kippwinkel ist nicht möglich. Die SAM-Spektren weisen ein sehr kleines Signal-zu-Rauschen Verhältnis auf.

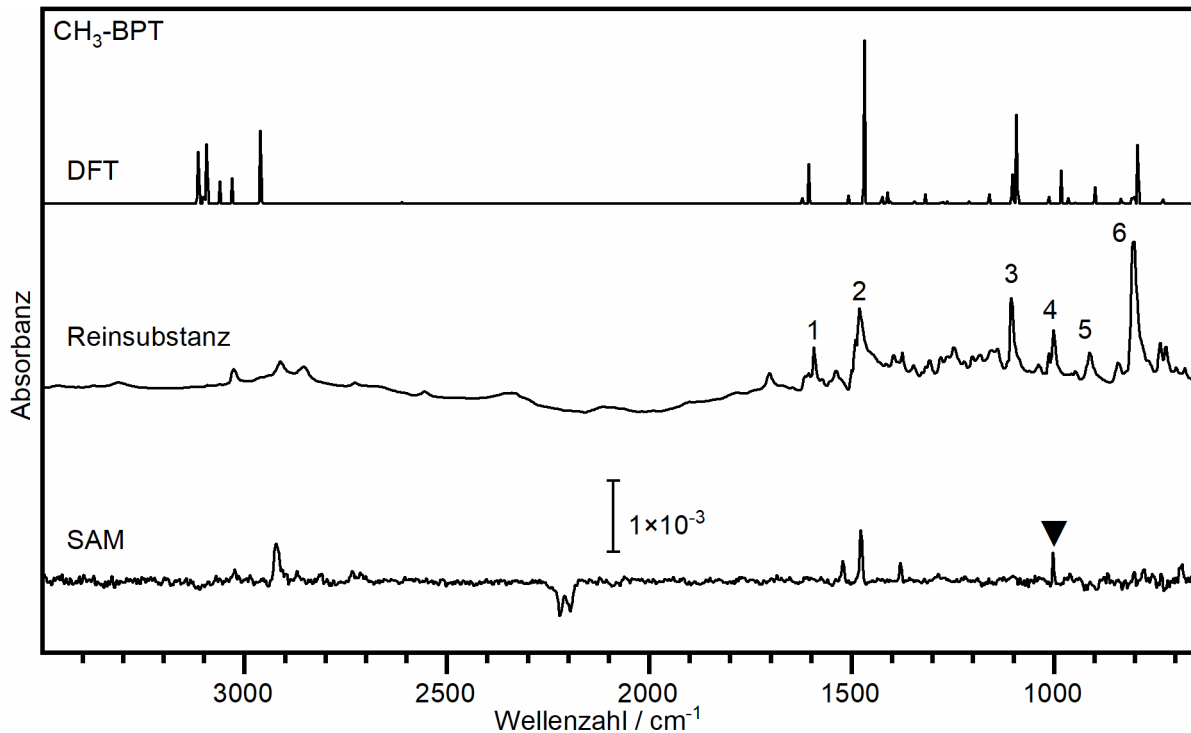


Abbildung 69: IR Spektren von CH<sub>3</sub>-BPT aus DFT-Berechnungen, Reinsubstanz- und SAM-Messungen. Der Skalenbalken für die Absorbanz der SAM ist eingezeichnet. Die für die Berechnung von Zusammensetzungen gemischter Monolagen verwendete Bande ist mit einem Dreieck (▼) markiert. Für das vorliegende SAM-Spektrum wurden 1024 Messungen gemittelt.

Die IR Spektren von CF<sub>3</sub>-BPT aus DFT-Rechnungen, der Reinsubstanz und von SAMs sind in Abbildung 70 gezeigt. Die  $\delta$  SH Bande ist in der SAM nicht zu sehen, was auf eine vollständige Chemisorption schließen lässt. Die  $\nu$ (C-F) Bande weist ein sehr hohes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis auf. Dennoch sind Banden mit einem TDM senkrecht zur Molekülhauptachse in den IR Spektren der SAMs ausgelöscht, so dass eine quantitative Analyse der Kippwinkel nicht möglich ist. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle annähernd senkrecht auf der Oberfläche stehen.

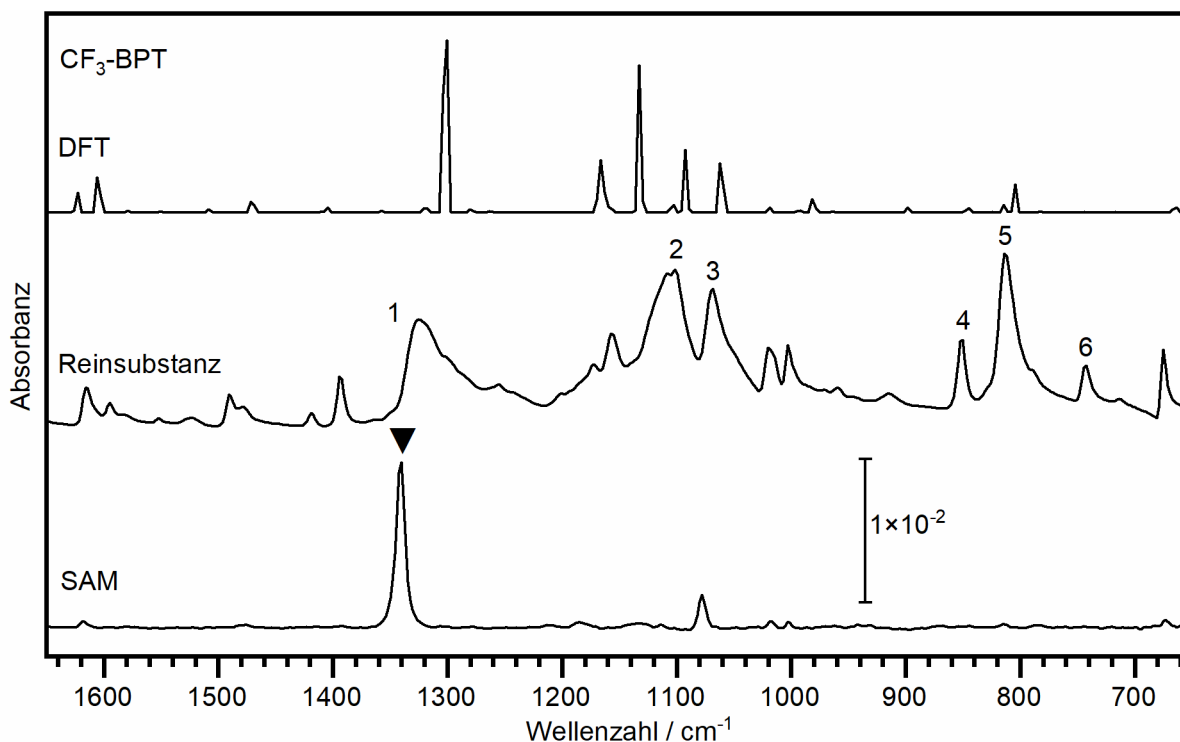


Abbildung 70: IR Spektren von CF<sub>3</sub>-BPT aus DFT-Berechnungen, Reinsubstanz- und SAM-Messungen. Der Skalenbalken für die Absorbanz der SAM ist eingezeichnet. Die für die Berechnung von Zusammensetzungen gemischter Monolagen verwendete Bande ist mit einem Dreieck (▼) markiert. Die Spektren von CF<sub>3</sub>-BPT weisen bei Wellenzahlen über 1650 cm<sup>-1</sup> keine nennenswert ausgeprägten Banden auf.

Aus IRRAS der aus gemischten Lösungen abgeschiedenen Monolagen wurden anhand der Absorbanzen der in Abbildung 69 und Abbildung 70 mit einem Dreieck markierten Banden die Anteile der jeweiligen Moleküle in den gemischten Monolagen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 (b) zu sehen. Da die Signalstärke von CH<sub>3</sub>-BPT sehr gering ist, ist der Fehler entsprechend groß, so dass es sich eher anbietet, zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse lediglich die  $\nu$  CF<sub>3</sub> Bande heranzuziehen. Diese ist in Abbildung 71 (a) für die untersuchten gemischten Monolagen abgebildet. Wie in der Literatur beschrieben, verschiebt sich die Bande mit dem Mischungsverhältnis aufgrund der Änderung des effektiven Brechungsindex.<sup>[260]</sup> Aus der Auswertung der Absorbanzen der  $\nu$  CF<sub>3</sub> Bande in den gemischten Monolagen und der reinen Monolage ist eine S-Kurve für die Konzentrationsabhängigkeit erkennbar. Diese wurde auch in Auswertungen der XP Spektren beobachtet und ist ein Zeichen für eine bevorzugte 1:1 Zusammensetzung der Monolage.<sup>[207]</sup>

Tabelle 14: Zuordnung relevanter Schwingungsmoden [ $\text{cm}^{-1}$ ] von berechneten Spektren (DFT), Reinsubstanzspektren und IRRAS der SAMs von  $\text{CH}_3$ -BPT und  $\text{CF}_3$ -BPT. Abgeschwächte oder ausgelöschte Banden sind mit einem Stern\* gekennzeichnet.

	Nr.	Mode	TDM	DFT	Reinsubstanz	SAM
$\text{CH}_3$ -BPT	1	$\delta$ CH, $\nu$ CC	$\parallel$	1508	1538	1521
	2	$\delta$ CH	$\parallel$	1468	1481	1477
	3	$\delta$ CH	$\perp$	1102	1105	-*
	4▼	$\nu$ $\text{CC}_{\text{ar}}$	$\parallel$	997	1001	1003
	5	$\delta$ SH	$\parallel$	899	912	-
	6	$\delta$ CH	oop	794	804	-*
$\text{CF}_3$ -BPT	1▼	$\nu$ $\text{CF}_3$	$\parallel$	1301	1327	1340
	2	$\delta$ CH	$\perp$	1104	1101	-*
	3	$\nu$ $\text{CC}_{\text{ar}}$	$\parallel$	1062	1068	1078
	4	$\delta$ SH	$\parallel$	897	914	-
	5	$\delta$ CH	oop	844	850	846*
	6	$\delta$ CC	oop	744	743	-*

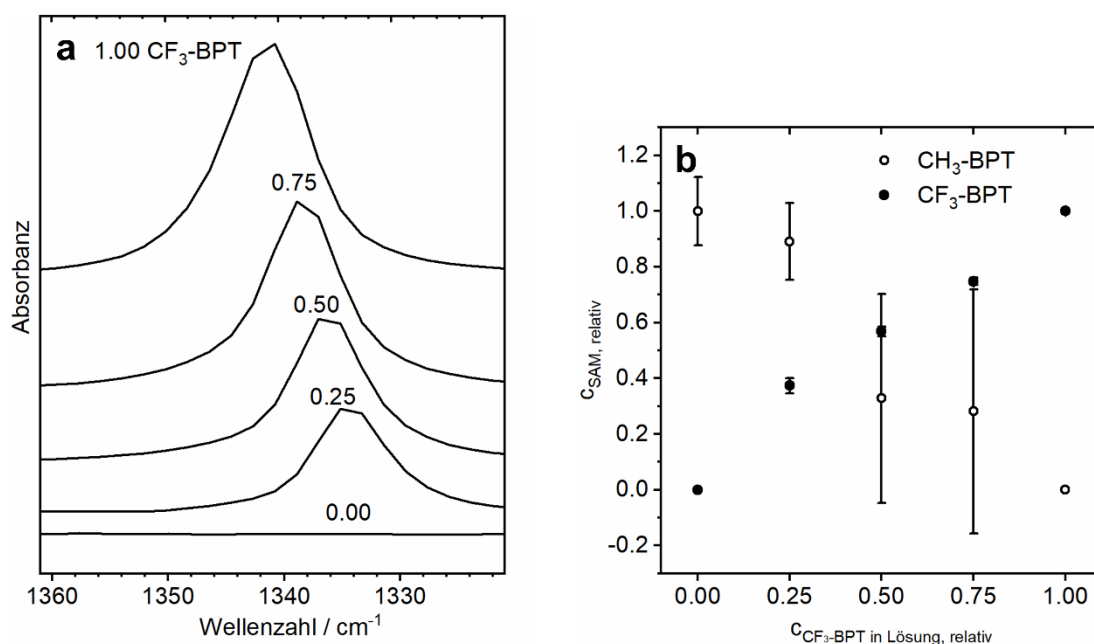


Abbildung 71: a) IRRAS Spektren der  $\nu$   $\text{CF}_3$  Bande von Monolagen, die nach Abscheidungen mit den angegebenen, unterschiedlichen Anteilen von  $\text{CF}_3$ -BPT in gemischten Lösungen von  $\text{CH}_3$ -BPT:CF<sub>3</sub>-BPT entstanden. Es ist sowohl eine Änderung der Absorbanz als auch der Bandenposition zu erkennen. b) Anteile von  $\text{CH}_3$ -BPT und  $\text{CF}_3$ -BPT in den  $\text{CH}_3$ -BPT und  $\text{CF}_3$ -BPT SAMs gegen die Anteile von  $\text{CF}_3$ -BPT in Abscheidungs-lösungen der jeweiligen SAM.

### 7.3.2. Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie

Die NEXAFS Spektren der aus reinen und gemischten Lösungen abgeschiedenen Monolagen sind in Abbildung 72 zusammengefasst. Es finden sich charakteristische Resonanzen für Phenyle und Biphenyle.<sup>[313]</sup> Diese Resonanzen sind die  $\pi^*$  Resonanzen 1 und 3, die  $\text{R}^*/\text{C-S}^*$  Resonanz 2 und weitere  $\sigma^*$  Resonanzen 4-6. Für Monolagen mit  $\text{CF}_3$ -BPT gibt es eine weitere,

charakteristische Resonanzstruktur bei 294-296 eV. Aus den Differenzspektren  $90^\circ$ - $20^\circ$  bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln in Abbildung 72 (b), bei denen die  $\pi^*$  Resonanzen positive und  $\sigma^*$  (-artige) Resonanzen negative Werte annehmen, können Kippwinkel berechnet werden. Der Kippwinkel der Moleküle in allen untersuchten SAMs beträgt demnach  $10^\circ$ - $17^\circ$  gegen die Oberflächennormale. Die Werte variieren innerhalb des Fehlers und nicht systematisch.

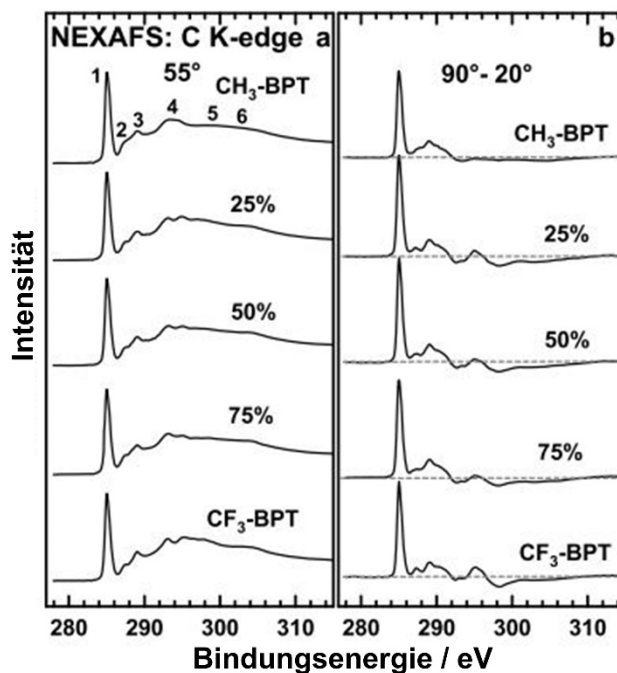


Abbildung 72: C K-Kanten NEXAFS Spektren der CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT SAMs sowie der gemischten Monolagen. (a) Spektren bei einem Einfallswinkel von  $55^\circ$  und (b) Differenzspektren von Einfallswinkeln  $90^\circ$  und  $20^\circ$  sind gezeigt. Für Spektren der gemischten SAMs von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT ist der Anteil von CF<sub>3</sub>-BPT der Abscheidungslösung angegeben. Absorptionsresonanzen in (a) sind nummeriert. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

## 7.4. Elektronische Eigenschaften

### 7.4.1. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie und Kelvin Sonde

Die UPS Experimente und Kelvin-Sonde Messungen wurden in der Gruppe um *Prof. Dr. M. Zharnikov* durchgeführt. Die Valenzstrukturen der aus reinen und gemischten Lösungen von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT abgeschiedenen Monolagen wurden mit UPS untersucht. Die Cut-off-Energien der Valenzbandstruktur in Abbildung 73 (b) zeigte eine kontinuierliche Entwicklung der gemischten Monolagen zwischen denjenigen der reinen Monolagen. Die Energie, bei der der dem HOMO zugeordnete Zustand im Bezug auf das Fermi-Niveau des Goldsubstrats beginnt, zeigte eine geringe Variation in der Mischungsreihe. Wie für andere Biphenylthiole ist das HOMO vermutlich über das gesamte Rückgrat verteilt und die Energiebarriere für das Tunneln der Elektronen von der Goldoberfläche in das Rückgrat ist für CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT gleich.

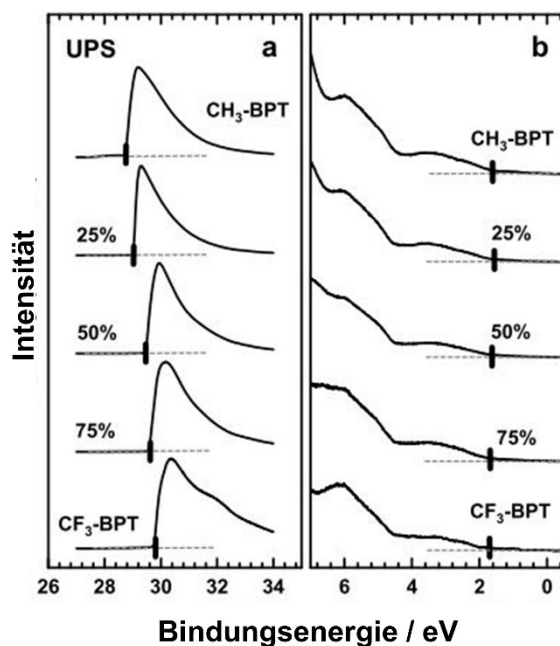


Abbildung 73: 7.4.1. Ultraviolett-Photoelektronen-Spektren der SAMs CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT und der gemischten SAMs aus CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT. Der Anteil an CF<sub>3</sub>-BPT in der Abscheidungslösung der jeweiligen gemischten SAM ist angegeben. Zu sehen ist (a) der Sekundärelektronencutoff (SECO) und (b) die Valenzbandstruktur. Die Positionen des SECO und der onset des HOMO sind mit dicken schwarzen Strichen markiert. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

Die UP Spektren in Abbildung 73 (a) zeigen, wie der SECO kontinuierlich über die Mischungsreihe variiert, was eine kontinuierliche Variation der Austrittsarbeit bedeutet. Aus den Spektren ermittelte Austrittsarbeitswerte sind in Abbildung 74 (a) für die reinen und gemischten Monolagen dargestellt.

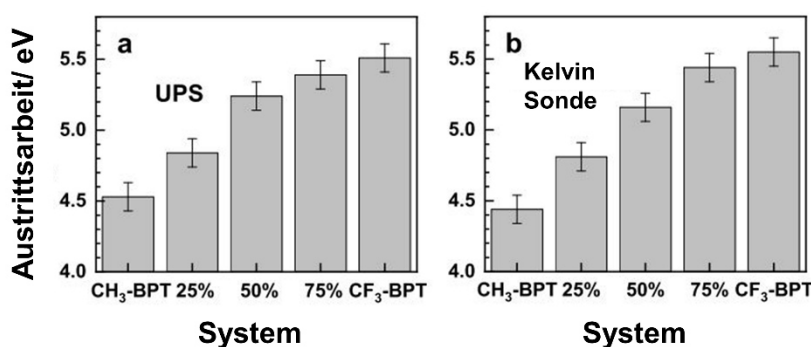


Abbildung 74: Austrittsarbeiten der CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT SAMs sowie der gemischten SAMs aus CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT. Der Anteil an CF<sub>3</sub>-BPT in der Abscheidungslösung der jeweiligen gemischten SAM (System) ist angegeben. Die Austrittsarbeiten wurden aus (a) UPS und (b) Kelvin Sonden Messungen ermittelt. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

Die Austrittsarbeiten wurden außerdem mit Kelvin-Sonde-Messungen, deren Ergebnisse in Abbildung 74 (b) gezeigt sind, ermittelt. Die Austrittsarbeiten aus UPS und Kelvin-Sonde-Experimenten stimmen miteinander überein und zeigen, dass durch Mischungen von CH<sub>3</sub>-BPT

und CF<sub>3</sub>-BPT in Monolagen das elektrostatische Potential an der SAM Oberfläche durchstimmbare ist.

#### 7.4.2. Leitfähigkeitsmessungen

Die EGaIn Experimente wurden in der Gruppe um *Prof. Dr. M. Zharnikov* durchgeführt. Die elektrische Leitfähigkeit der reinen und gemischten Monolagen wurde mit einem Au|SAM||Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|EGaIn Aufbau in einem Intervall von  $\pm 1$  V gemessen. Die Stromdichten bei den ausgewählten Spannungen von  $\pm 0.1$  V und  $\pm 0.5$  V sind in Abbildung 75 abgebildet. Die Tunnelraten von CH<sub>3</sub>-BPT SAMs sind 1.5-2 Größenordnungen höher als von CF<sub>3</sub>-BPT SAMs. Das Verhalten ist ähnlich wie in H-BPT und F-BPT SAMs.<sup>[301]</sup> Die absoluten Werte von CF<sub>3</sub>-BPT und F-BPT sind sehr ähnlich, wohingegen die Werte von CH<sub>3</sub>-BPT SAMs eine Größenordnung größer sind als von H-BPT SAMs.<sup>[301]</sup> Die Stromdichte hängt vermutlich nicht mit dem Dipolmoment der Moleküle zusammen, da die Austrittsarbeiten, die wesentlich durch die Dipolmomente bestimmt werden, von CH<sub>3</sub>-BPT SAMs und H-BPT SAMs ( $\Delta\Phi \sim 0.15$  eV) sehr ähnlich sind, während die Austrittsarbeiten von CF<sub>3</sub>-BPT SAMs und F-BPT SAMs eine größere Differenz aufweisen ( $\Delta\Phi \sim 0.30$  eV).

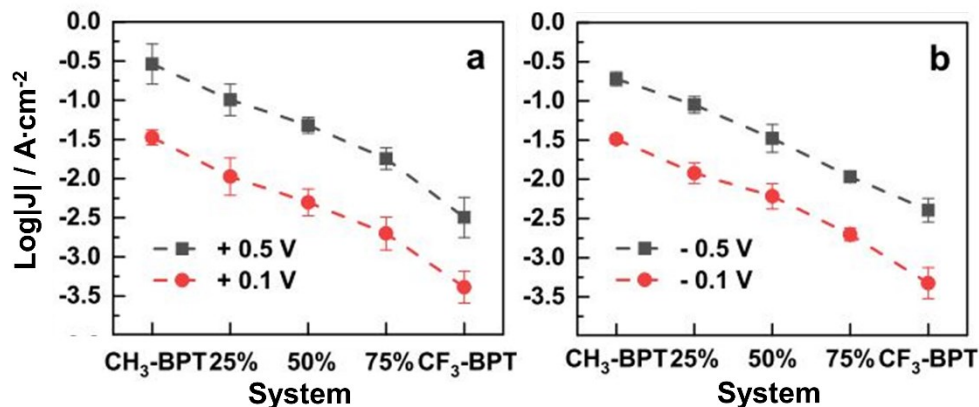


Abbildung 75: Stromdichten  $\log|J|$  bei ausgewählten (a) positiven und (b) negativen Spannungen in Au|SAM||Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|EGaIn Aufbauten von reinen und gemischten SAMs von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT. Als Spannungen wurden  $\pm 0.5$  V (grau) und  $\pm 0.1$  V (rot) ausgewählt. Der Anteil an CF<sub>3</sub>-BPT in der Abscheidungslösung der jeweiligen gemischten SAM ist angegeben. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

In gemischten SAMs variieren die Tunnelraten kontinuierlich zwischen denen der reinen SAMs von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT mit einem annähernd linearen Zusammenhang. Neben den direkten Informationen über Tunnelraten können mittels wie in Abbildung 76 gezeigten I-V Kurven die "transition voltages" in  $\log(J)$  vs.  $\log(V)$  oder Fowler-Nordheim  $\ln(J/V^2)$  Auftragungen als wichtiger Parameter für die Beurteilung von Ladungstransporteigenschaften

bestimmt werden. Die Werte  $V_T^\pm$  sind für alle SAMs sehr ähnlich, variieren aber für gemischte SAMs kontinuierlich in annähernd linearer Weise zwischen den Werten der reinen SAMs.

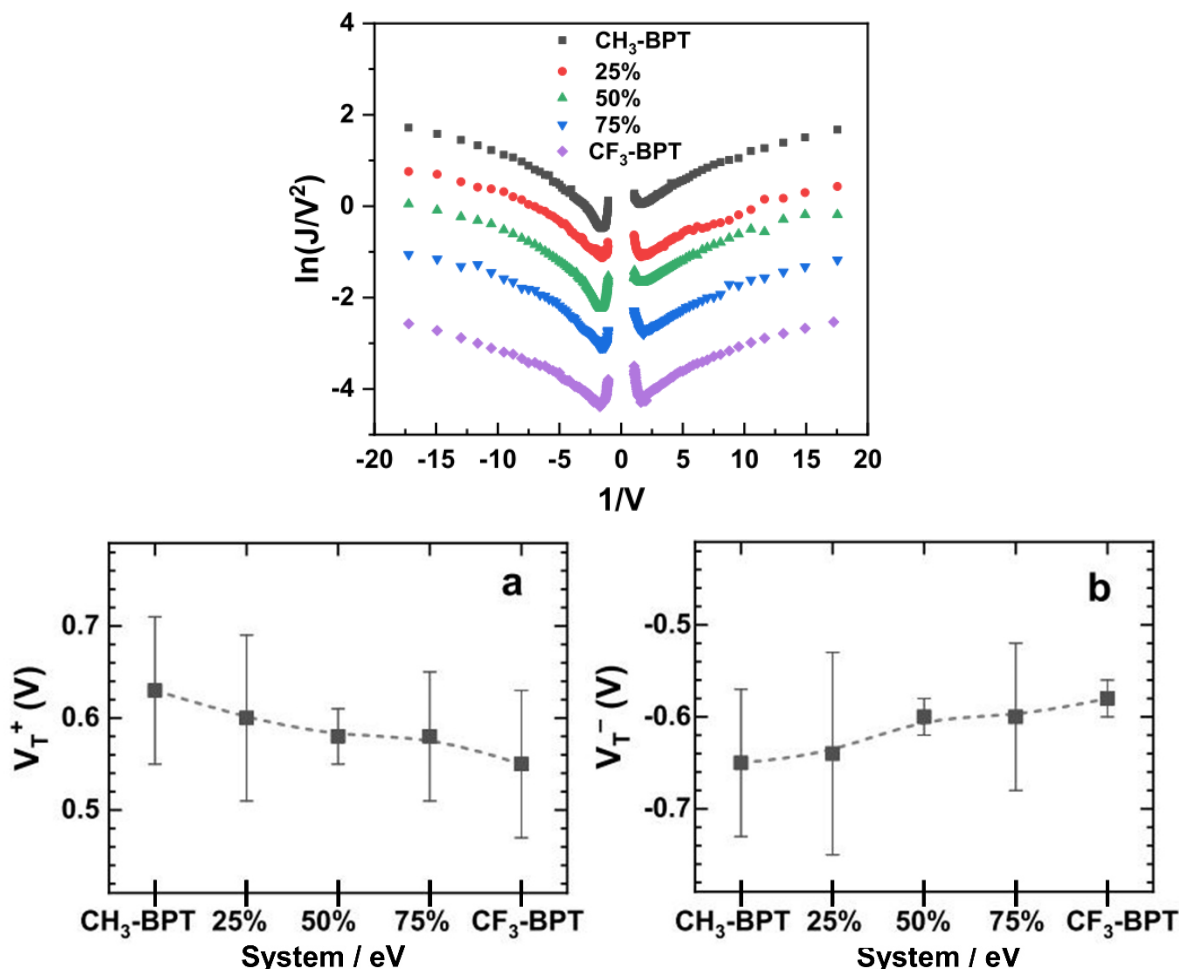


Abbildung 76: Fowler-Nordheim Auftragung (oben) und daraus abgelesene (unten) "transition voltages" bei (a) positiven und (b) negativen Spannungen von reinen und gemischten SAMs, welche sich in dem System Au|SAM||Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|EGaIn befanden. Der Anteil an CF<sub>3</sub>-BPT in der Abscheidungslösung der jeweiligen gemischten SAM ist angegeben. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[207]</sup>

### 7.5. Zusammenfassung

SAMs von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT auf Gold wurden aus reinen und gemischten Lösungen abgeschieden. Diese SAMs wurden oberflächenanalytisch hinsichtlich Oberflächenstruktur, Packungsdichte, Orientierung der Moleküle in den Monolagen sowie ihren Ladungstransporteigenschaften untersucht. Die Zusammensetzungen der gemischten Monolagen wurden mittels XPS und IR bestimmt. Die Messungen zeigten, dass das Verhältnis  $c(\text{CH}_3\text{-BPT}):c(\text{CF}_3\text{-BPT})$  der gemischten SAMs annähernd dem jeweiligen Verhältnis der Moleküle in den Abscheidelösungen entsprachen. In Auftragungen von  $c(\text{SAM})$  gegen  $c(\text{Lösung})$  wurde eine leichte S-Kurve ermittelt, die für eine bevorzugte Bildung von 1:1 gemischten Monolagen spricht.<sup>[207]</sup> Dieses Verhalten der Mischungskurven wird mit einer Wechselwirkung der



unterschiedlich gerichteten Dipole assoziiert.<sup>[23]</sup> Mittels STM- und XPS-Messungen wurden ähnlich hohe Packungsdichten bei den reinen und gemischten Monolagen in gefunden ( $4.0-4.2 \cdot 10^{14}$  Moleküle $\cdot$ cm $^{-2}$ ). Die reinen SAMs von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT bildeten verschiedene Elementarzellen und Domänengrößen. Einige der Elementarzellen sind für Biphenylthiolate bereits bekannt.<sup>[31,231,235]</sup> So wurden eine  $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle, eine  $(2 \times 2)$  Elementarzelle und eine  $(4 \times 4\sqrt{3})rect$  Elementarzelle für CH<sub>3</sub>-BPT gefunden. Für CF<sub>3</sub>-BPT wurde neben der  $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle auch eine  $(4\sqrt{3} \times 5)rect$  Elementarzelle gefunden. IR-Spektren der reinen und gemischten SAMs wiesen auf eine vollständige Chemisorption und in SAMs annähernd aufrecht stehende Moleküle hin. Die mittels NEXAFS bestimmte Orientierung der Moleküle relativ zur Oberflächennormalen ( $10^\circ-17^\circ$  Kippung) war für die reinen SAMs ähnlich und zeigte auch bei gemischten SAMs nur eine leichte Variation und keinen systematischen Verlauf. Die mit Kelvin Sonde und UPS gemessenen Austrittsarbeiten von gemischten SAMs variierten im Rahmen des Fehlers linear mit ihrer Zusammensetzung zwischen den reinen SAMs CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT. Für CH<sub>3</sub>-BPT wurde eine Austrittsarbeit von 4.45 eV und für CF<sub>3</sub>-BPT eine Austrittsarbeit von 5.5 eV ermittelt. Gleichzeitig hatte die dem HOMO zuzuordnende Zustandsdichte die gleiche Energie für alle Monolagen. Diese Zustandsdichte ist relevant bei dem Ladungstransport der Elektronen durch die SAM.<sup>[299]</sup> Dennoch war die Tunnelrate der Elektronen bei CH<sub>3</sub>-BPT SAMs 1.5-2 Größenordnungen höher als bei CF<sub>3</sub>-BPT SAMs. Bei gemischten SAMs variierte die Tunnelrate mit der Zusammensetzung der jeweiligen SAM. Dieses Verhalten kann für die Einstellung von molekularen Leitfähigkeiten in der organischen Elektronik verwendet werden. Dieses scheinbar gegensätzliche Verhalten der Energien der HOMOs und der Tunnelrate kann mit den Unterschieden der PDOS erklärt werden, da die Moleküle unterschiedliche Kopfgruppen besitzen, die unterschiedliche Austrittsarbeiten bedingen. In dem verwendeten Aufbau ist die Austrittsarbeit der EGaIn Legierung (4.3 eV) sehr ähnlich der von CH<sub>3</sub>-BPT SAMs. Bei Kontakt von EGaIn Spitze und SAM entsteht ein elektrisches Feld an der Grenzfläche. Dieses elektrische Feld beeinflusst die Energieniveaus im aromatischen Rückgrat und ändert die Fermi-Niveaus von EGaIn Spitze und SAM. Es gab keine Korrelation der "transition voltages" und der molekularen Dipolmomente.

## 7.6. Material und Methoden

Die Zusammensetzungen der gemischten Monolagen wurden mit XPS und IR bestimmt. IR-, Ellipsometrie- und STM Messungen erfolgten wie im Kapitel "Experimentelles" auf Seite 149 beschrieben.

### **7.6.1. Präparation der Monolagen**

Für Kelvin Sonden-, UPS-, XPS- und NEXAFS-Messungen wurden Goldsubstrate mit UV-Licht gereinigt und anschließend in ein Ultraschallbad mit Ethanol gelegt. Die reinen und gemischten Monolagen von CH<sub>3</sub>-BPT und CF<sub>3</sub>-BPT wurden aus Abscheidungen bei RT für 24 h in Ethanol mit einer Gesamtkonzentration an Präkursoren von 1 mmol·L<sup>-1</sup> erhalten. Nach Abscheidungen wurden die Substrate in einem Ultraschallbad mit Ethanol gesäubert, anschließend mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die H-BPT und F-BPT Substrate wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[301]</sup> Als Referenzsubstrate wurden 1-Hexadecanthiolat- und perdeuterierte 1-Dodecanthiolat-SAMs auf Gold verwendet.

### **7.6.2. XPS und NEXAFS**

XPS Messungen erfolgten an einem MAX200 (Leybold-Heraeus) Spektrometer mit einer 200 W monochromatisierten Mg K $\alpha$  Röntgenquelle und einem hemisphärischen Analysator.

Synchrotron-basierte XPS und NEXAFS Messungen fanden an der HE-SGM beamline von BESSY II in Berlin statt. Es wurde eine dezidierte Messstation verwendet. Die Photonenenergieskala der NEXAFS Spektren wurde auf die  $\pi^*$  Resonanz von HOPG bei 285.38 eV referenziert.

### **7.6.3. UPS**

Als UV-Quelle wurde eine UVS 40A3 Lampe (Prevac, Polen; He I Strahlung; 21.22 eV) verwendet. Die Spektren wurden mit einem EA 15 Analysator (Prevac, Polen) in normaler Emissionsgeometrie aufgenommen. Der Schwellenwert der Energie wurde auf 10 eV gesetzt. Zur Messung des SECO wurde eine Spannung von 27 eV an die Substrate angelegt.

### **7.6.4. Kelvin Sonde**

Die Kelvin Sonden Messungen wurden mit einem UHV Kelvin Probe 2001 System (KP Technology Ltd., U.K.) durchgeführt. Die Austrittsarbeiten wurden mit 1-Hexadecanthiolat SAMs auf Au(111) mit einer Austrittsarbeit von 4.3 eV referenziert. Das 1-Hexadecanthiolat-Substrat wurde mit frisch gesputtertem Gold (5.2 eV) verglichen.

### **7.6.5. Elektrische Leitfähigkeit**

Die Tunnelraten von Ladungsträgern (Elektronen) durch die Monolagen wurden mit einem selbstgebauten, bereits erprobten Aufbau gemessen. Der Aufbau basierte auf einem Keithley 2635A Source Meter. Hierbei dienten ein Goldsubstrat und die EGaIn Spitze als Elektroden. Die Tunnelkontakte Au|SAM||Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|EGaIn wurden hergestellt, indem ein geerdetes, mit SAM bedecktes Goldsubstrat mit einer EGaIn Spitze kontaktiert wurde. Die Spannung wurde

zwischen -1 V bis +1 V in 0.01 V Schritten variiert. Mindestens 20 I-V Kurven auf verschiedenen Stellen und Substraten wurden zur Berechnung der Stromdichten und "transition voltages" herangezogen.

### **7.7. Eigenanteil**

Abscheidungen reiner und gemischter Monolagen mit anschließender Charakterisierung mittels IR, STM und Ellipsometrie.

STM Anteil in der Veröffentlichung:

A. Asyuda, A. Wiesner, X. Wan, A. Terfort, M. Zharnikov, Charge Transport Properties of Single-Component and Binary Aromatic Self-Assembled Monolayers with Methyl and Trifluoromethyl Tail Groups, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 24837–24848.

## 8. Quadrupolwechselwirkungen kleiner Aromaten in Monolagen

### 8.1. Projektmotivation

Ein möglicher Weg, um gemischte Thiolat-Monolagen auf Gold zu erhalten, ist die Abscheidung von asymmetrischen Disulfiden. Im Folgenden wird auszugsweise ein Review von *Lee et al.* hinsichtlich gemischter Monolagen auf Gold aus Abscheidungen von Disulfiden zusammengefasst.<sup>[23]</sup> In den ersten Arbeiten, die sich mit der Abscheidung von Disulfiden auf Goldoberflächen beschäftigten, wurden Disulfide mit n-Alkanresten verwendet und so gezeigt, dass diese die gleiche funktionelle Gruppe an der neuen Oberfläche exponieren wie entsprechende Alkanthiole.<sup>[314]</sup> Es wurde auch festgestellt, dass die Rückgrate von aus Disulfiden abgeschiedenen Thiolaten einen größeren Grad an Unordnung aufweisen als bei Abscheidung aus entsprechenden Thiolen.<sup>[315]</sup> Eine weitere Erkenntnis war, dass sich diese Disulfide langsamer abschieden als Thiole, was mit der sterischen Hinderung durch die Disulfid-Ankergruppe bei Abscheidung auf der Goldoberfläche und allgemein durch das höhere Molekulargewicht begründet wurde.<sup>[315]</sup> Weitere Arbeiten verglichen symmetrische, asymmetrische Disulfide und deren entsprechende Thiole. In diesen Arbeiten wurde festgestellt, dass aus Disulfiden abgeschiedene Monolagen homogen gemischt waren und eine geringere Packungsdichte aufwiesen als gemischte Monolagen, welche aus Thiollösungen abgeschieden wurden.<sup>[316]</sup> Dafür wiesen Monolagen, welche aus gemischten Thiollösungen abgeschieden wurden, eine Separierung der Phasen auf.<sup>[316]</sup> Die Abscheidung von asymmetrischen Disulfiden mit (teilweise fluorierten) n-Alkylresten unterschiedlicher Länge führte zunächst zur Bildung einer 1:1 gemischten Monolage, jedoch wurde der kürzere Rest durch Eintauchen in eine ethanolische Lösung mit  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{16}\text{CN}$  bevorzugt verdrängt.<sup>[317]</sup> Es wurde herausgefunden, dass sich der längere Rest von asymmetrischen Alkandisulfiden bevorzugt abscheidet.<sup>[318]</sup> Studien, welche die Abscheidung asymmetrischer Disulfide mit einem Alkyl- und einem Perfluoralkylende verglichen, kamen zum Schluss, dass die resultierenden Monolagen geordnet und homogen waren und hinsichtlich der Benetzbarkeit Werte zwischen den reinen Monolagen zeigten.<sup>[270]</sup> Weitere Studien mit asymmetrischen Alkan-/Fluoroalkan-Disulfiden zeigten, dass die Spaltung der asymmetrischen Disulfide an der Goldoberfläche stattfindet und Tempern der Monolagen oder die Abscheidung bei zu hohen Temperaturen ( $> 60\text{ °C}$ ) für längere Zeit ( $> 1\text{ h}$ ) zu einer Separierung der Phasen führt.<sup>[319,320]</sup>

In den oben genannten Studien wurden (teilweise fluorierte) aliphatische Disulfide zur Bildung gemischter Monolagen verwendet. Dieses Kapitel widmet sich der Fragestellung, ob Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Resten nach Abscheidung der asymmetrischen

Disulfide in Monolagen verstärkt werden können, indem (teilweise fluorierte) aromatische Einheiten eingesetzt werden. Aromatische Moleküle wie Benzol wechselwirken zu einem Großteil über ihre Quadrupolmomente.<sup>[113,321–323]</sup> Die Stärke der Quadrupolwechselwirkung zweier Aromaten hängt von der Größe des aromatischen Systems, der Ausrichtung zueinander und der elektronischen Struktur ab. Da Benzol ein kleiner Aromat ist, kann die Wechselwirkung mit einer chemisch modifizierten Oberfläche vor allem über die elektronische Struktur des wechselwirkenden Partners optimiert werden. Die elektronische Struktur von Aromaten kann hervorragend durch deren Fluorierung beeinflusst werden. Die Fluorierung von Aromaten wie z.B. Benzol bewirkt eine Inversion der Elektronendichte und damit eine Umkehrung des Vorzeichens des Quadrupolmomentes. In der Folge bilden z.B. die Flüssigkeiten Benzol und Perfluorbenzol bei RT einen 1:1 gemischten Cokristall, in dem die Moleküle abwechselnd ihre aromatischen Systeme stapeln.<sup>[118]</sup> In diesem Projekt soll modellhaft die Wechselwirkung von Benzol- und Perfluorbenzolderivaten durch Abscheidung einer gemischten Monolage, in der beide Moleküle mittels eines Linkers kovalent an die Oberfläche gebunden werden, untersucht werden.

## 8.2. Projektinhalt

Als Modell für die Untersuchung von Quadrupol- bis hin zu Charge-Transfer-Wechselwirkungen dient das System BXB/FXF/BXF, dessen von *P. Werner* synthetisierte Präkursoren in Abbildung 77 gezeigt sind.

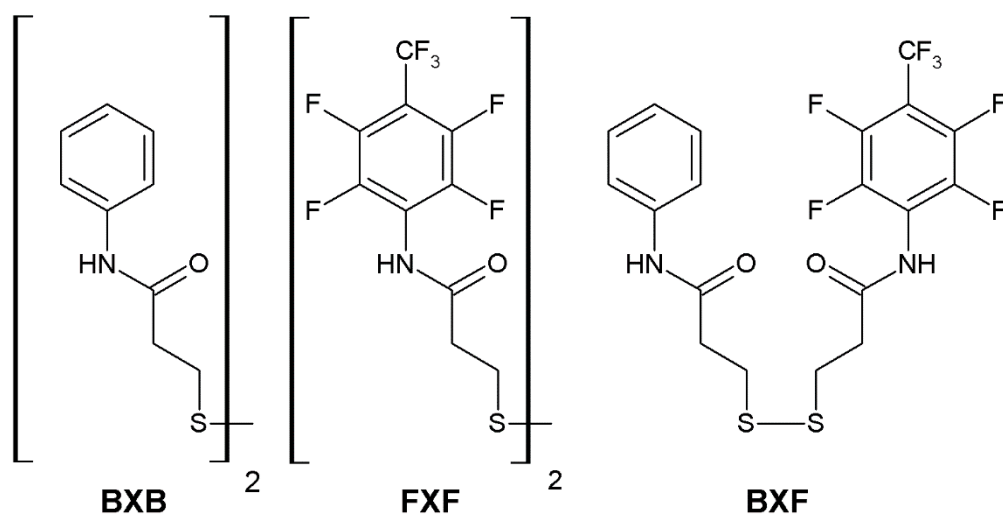


Abbildung 77: Die Präkursoren 3,3'-Disulfandiylbis(N-phenylpropanamid) BXB, 3,3'-Disulfandiylbis{N-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl]propanamid} FXF und 3-{[3-Oxo-3-(phenylamin)propyl]disulfanyl}-N-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl]propanamid BXF zur Untersuchung von Wechselwirkungen von fluorierten und nichtfluorierten Aromaten in Monolagen.

Die Moleküle BXB und FXF erlauben die Abscheidung von reinen und gemischten Monolagen. Das asymmetrische Disulfid BXF kann bei Chemisorption eine 1:1 gemischte Monolage erzeugen, in der sich die komplementären Moleküle in direkter Nachbarschaft befinden.<sup>[316]</sup> Zur Sicherstellung der Vergleichbarkeit der Abscheidungen handelt es sich bei allen Präkursoren um Disulfide. Da das Ziel ist, die Wechselwirkungen in den Monolagen zu optimieren, werden Monolagen bei unterschiedlichen Temperaturen getempert, so dass sie ihre thermodynamisch bevorzugte Anordnung annehmen.

Tabelle 15: Mittels Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken in nm. Abscheidungszeiten und -temperaturen sind in der linken Spalte zusammengefasst. Für alle Monolagen wurde ein Brechungsindex von  $n = 1.45$  angenommen. Abscheidungen bei Temperaturen über dem Siedepunkt von Ethanol sind in Kapitel 8.4 auf Seite 138 beschrieben.

SAM	BXB	FXF	BXF	BXB:FXF 1:1
RT, 20-24 h	$1.07 \pm 0.06$	$1.04 \pm 0.06$	$1.02 \pm 0.03$	$0.99 \pm 0.03$
70-80 °C, 18 h	$0.94 \pm 0.12$	$0.86 \pm 0.18$	$1.1 \pm 0.3$	$1.01 \pm 0.03$
90 °C, 16 h	$1.08 \pm 0.08$	$1.2 \pm 0.2$	$1.24 \pm 0.07$	$1.11 \pm 0.06$

BXB bildet nach Abscheidung für 20 h bei RT in einer  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ethanolischen Lösung  $1.07 \pm 0.06 \text{ nm}$  dicke Monolagen. Die aus der Molekülgeometrie abgeschätzte Länge bei all-trans Konfiguration und unter Berücksichtigung des Van der Waals Radius von H sowie des halben S-Au Bindungsabstandes beträgt  $1.27 \text{ nm}$ .<sup>[238]</sup> Die Oberfläche ist vermutlich vollständig mit leicht gegen die Oberflächennormale gekippten Molekülen bedeckt. Aus IR-Spektren in Abbildung 78 ist ebenso zu schlussfolgern, dass die Moleküle leicht gekippt sind. Banden mit TDMs, welche oop oder annähernd parallel zur N-CO Bindung (" $\backslash$ ") orientiert sind, sind im SAM Spektrum relativ zu Schwingungen mit anders gerichtetem TDM abgeschwächt.<sup>[245]</sup> Die Auswertung der Kippwinkel unter Auswahl der Banden 3, 7 und 11 in Tabelle 16 zur Berechnung ergibt  $\beta = 39^\circ \pm 4^\circ$  und  $\gamma = 48^\circ \pm 4^\circ$ . Hier ist  $\beta$  der Kippwinkel der N-C<sub>arom</sub> Bindung in Bezug auf die Oberflächennormalen und  $\gamma$  der Drehwinkel des aromatischen Rings in Bezug auf die Ebene, die von der Molekülhauptachse und der Oberflächennormalen nach Kippung um  $\beta$  aufgespannt wird.<sup>[324]</sup>

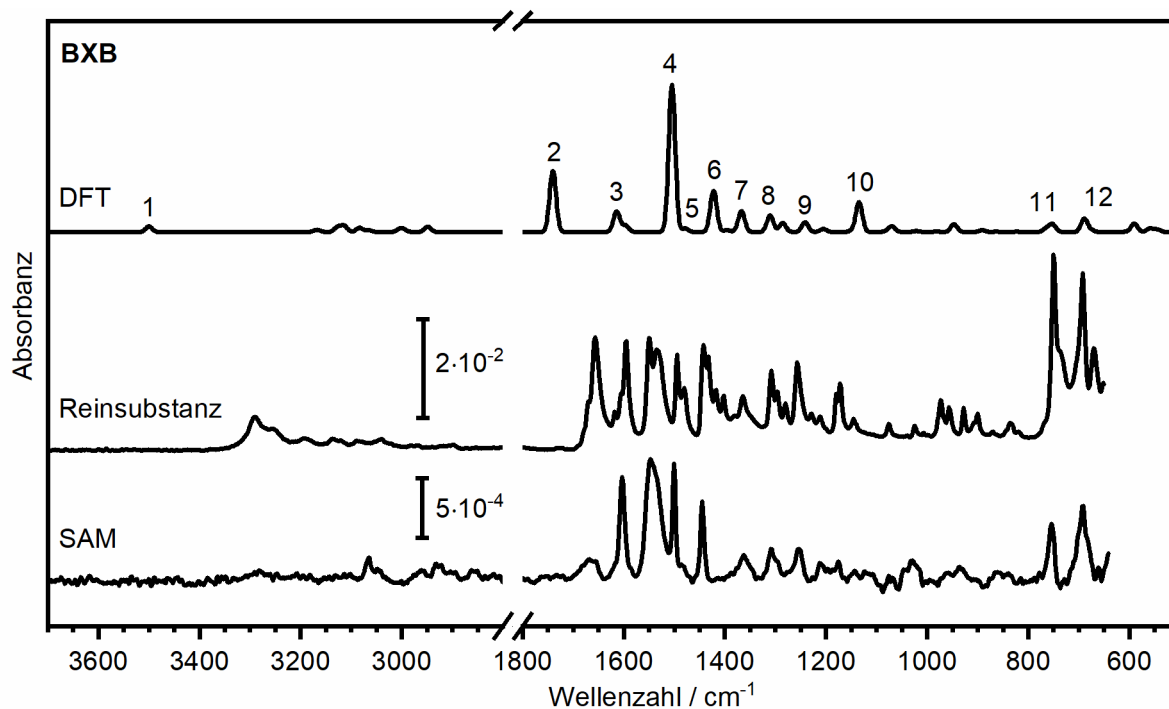


Abbildung 78: IR Spektren von BXB aus DFT Berechnungen, ATR-IR der Reinsubstanz und IRRAS einer bei RT für 20 h aus  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Ethanol abgeschiedenen SAM. Relevante Banden sind nummeriert und in Tabelle 16 zugeordnet.

Tabelle 16: Zuordnung relevanter Bandenpositionen in  $\text{cm}^{-1}$  zu DFT, Reinsubstanz und SAM IR Spektren von BXB. Die Übergangsdipolmomente der Moden sind als  $\parallel$  (parallel zur Molekülhauptachse),  $\perp$  (senkrecht zur Molekülhauptachse in der aromatischen Ebene),  $/$  (zwischen  $\parallel$  und  $\perp$ ) und oop (senkrecht auf der aromatischen Ebene) angegeben. Die Molekülhauptachse ist durch die  $\text{N-C}_{\text{ar}}$  Bindung definiert. Relativ abgeschwächte Banden sind mit einem Stern (\*) markiert.

Bande	Mode	TDM	DFT	Reinsubstanz	SAM
1	$\nu \text{ NH}$	$/$	3499	3291	3281*
2	$\delta \text{ CO}$	$/$	1741	1656	1656*
3	$\nu \text{ CC}_{(\text{ar},\text{s})}$	$\parallel$	1614	1595	1603
4	$\delta \text{ NH}, \delta \text{ CH}_{(\text{ar})}$	$/$	1505	1550	1548
5	$\delta \text{ CH}_{(\text{ar})}, \delta \text{ NH}$	$/$	1479	1494	1500
6	$\delta \text{ CH}_{(\text{ar})}$	$\parallel$	1422	1422	1445
7	$\nu \text{ CC}_{(\text{ar},\text{s})}$	$\perp$	1367	1365	1362
8	$\delta \text{ CH}_2(\text{al})$	$/$	1311	1307	1309
9	$\delta \text{ NH}$	$\parallel$	1240	1257	1253
10	$\delta \text{ CH}_2(\text{al}), \nu \text{ N-CO}$	$/$	1134	1172	1174*
11	$\delta \text{ CH}_{(\text{ar})}, \delta \text{ CH}_2(\text{al})$	oop	753	750	754*
12	$\delta \text{ CH}_{(\text{ar})}$	oop	690	692	691*

FXF bildet unter gleichen Abscheidungsbedingungen (RT, 20 h) wie BXB  $1.04 \pm 0.06 \text{ nm}$  dicke Monolagen. Unter Berücksichtigung des Van der Waals Radius von F, des S-Au Bindungsabstandes und der Molekülgeometrie kann eine Schichtdicke von  $1.42 \text{ nm}$  erwartet

werden.<sup>[238]</sup> Der erhaltene, geringe Wert für die Schichtdicke könnte demnach eine Folge der bei der Berechnung der Schichtdicke verwendeten Brechzahl sein, welche für fluorierte Aromaten häufig kleiner als 1.45 ist.<sup>[325,326]</sup> Für die Brechzahl 1.40 werden z.B. ca. 5% dickere Schichten als für  $n = 1.45$  ermittelt. Im IRRA Spektrum der SAM sind alle Banden, deren TDM nicht  $\parallel$  ist, stark abgeschwächt oder gänzlich ausgelöscht (vergleiche Tabelle 17). Die numerische Auswertung der Kippwinkel ergibt für  $\beta = 24^\circ \pm 4^\circ$  und  $\gamma = 70^\circ \pm 5^\circ$ . Die FXF Moleküle stehen deutlich aufrechter in der SAM als BXB Moleküle. Die Moleküle scheinen in STM Messungen zudem hoch orientiert zu sein, so dass die Näherung eines isotropen Brechungsindex einen zusätzlichen Fehler verursachen kann.

In IRRA-Spektren gemischter Monolagen haben C-F Vibrationen eine deutlich größere Signalstärke als C-H Schwingungen, was an dem größeren Dipolmoment der C-F Bindung liegt. Im Vergleich zu reinen BXB und FXF SAMs sind bei Monolagen, welche aus 1:1 gemischten Lösungen abgeschieden wurden, die jeweiligen Signalstärken halbiert, was für die zu erwartende 1:1 Mischung auf der Oberfläche spricht. Die Spektren ähneln sich ansonsten sehr, so dass auf eine ähnliche Orientierung der Moleküle in den gemischten und reinen Monolagen zu schließen ist. Für STM-Untersuchungen wurden die Monolagen bei erhöhten Temperaturen abgeschieden und bis auf eine Ausnahme (siehe Abbildung 80) unter Stickstoff (siehe Abbildung 81) getempert. Beim Tempern musste penibel auf vollständigen Luft- und Sauerstoffausschluss geachtet werden, da es sonst bei Temperaturen von 90-120 °C zu einer Degradation der SAM kam (vergleiche Abbildung 80), bei der neue, ansonsten nicht beobachtbare Banden gefunden wurden. In Abbildung 81 ist zu sehen, dass die SAM unter Stickstoff auch bei 120 °C intakt bleibt.



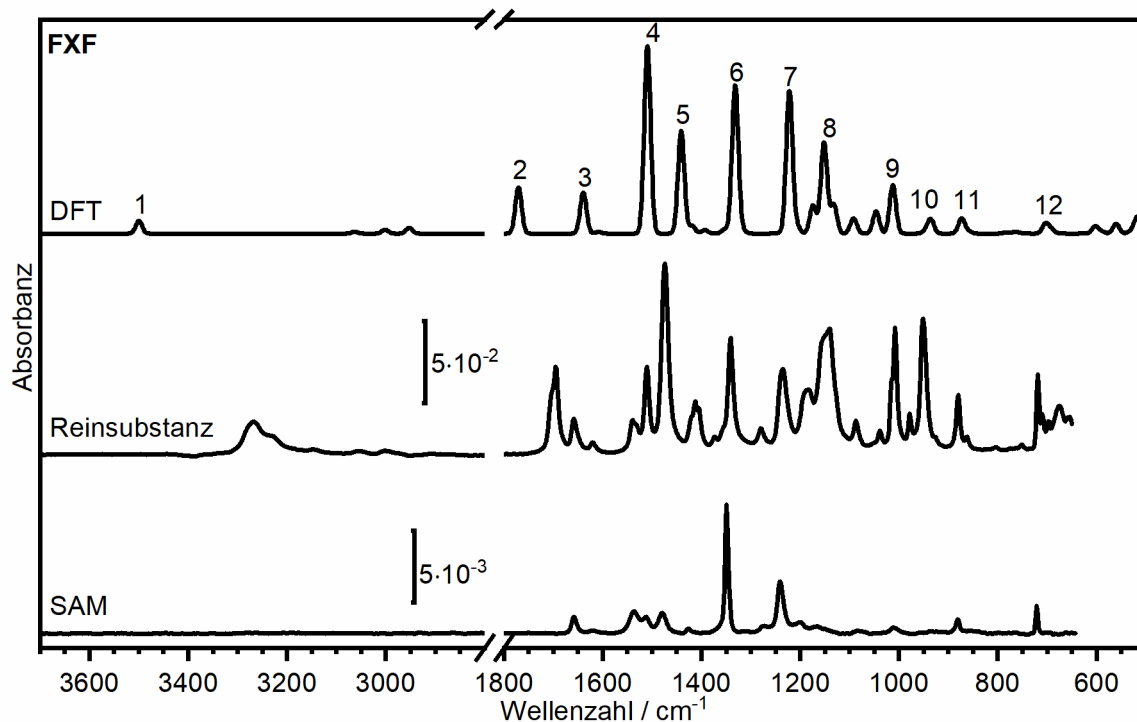


Abbildung 79: IR-Spektren von FXF, welche aus DFT Berechnungen, ATR-IR der Reinsubstanz und IRRAS einer bei RT für 20 h aus  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  Ethanol abgeschiedenen SAM erhalten wurden. Relevante Banden sind nummeriert und in Tabelle 17 zugeordnet.

Tabelle 17. Zuordnung relevanter Bandenpositionen in  $\text{cm}^{-1}$  zu DFT, Reinsubstanz und SAM IR Spektren von FXF. Die Übergangsdipolmomente der Moden sind als  $\parallel$  (parallel zur Molekülhauptachse),  $\perp$  (senkrecht zur Molekülhauptachse in der aromatischen Ebene),  $/$  (zwischen  $\parallel$  und  $\perp$ ) und oop (senkrecht zur aromatischen Ebene) angegeben. Die Molekülhauptachse ist durch die N-C<sub>ar</sub> Bindung definiert. Relativ abgeschwächte Banden sind mit einem Stern (\*) markiert.

Bande	Mode	TDM	DFT	Reinsubstanz	SAM
1	$\nu$ NH	$/$	3499	3267	-
2	$\nu$ CO	$/$	1772	1695	-
3	$\nu$ CC <sub>(ar,s)</sub>	$\parallel$	1639	1658	1658
4	$\nu$ CC <sub>(ar,as)</sub>	$\perp$	1510	1510	1512*
5	$\delta$ NH	$/$	1441	1473	1479*
6	$\nu$ CF <sub>(ar)</sub> , $\delta$ CC	$\parallel$	1331	1342	1350
7	$\nu$ CF <sub>3</sub>	$\parallel$	1222	1236	1240
8	$\nu$ CF <sub>3</sub>	(oop)	1153	1140	-
9	$\nu$ CF <sub>(ar)</sub>	$\perp$	1013	1008	1014*
10	$\nu$ C-CO <sub>(al)</sub>	$/$	936	950	-
11	$\nu$ C-CF <sub>3</sub>	$\parallel$	872	879	881
12	$\delta$ CF <sub>3</sub>	$\parallel$	703	719	721

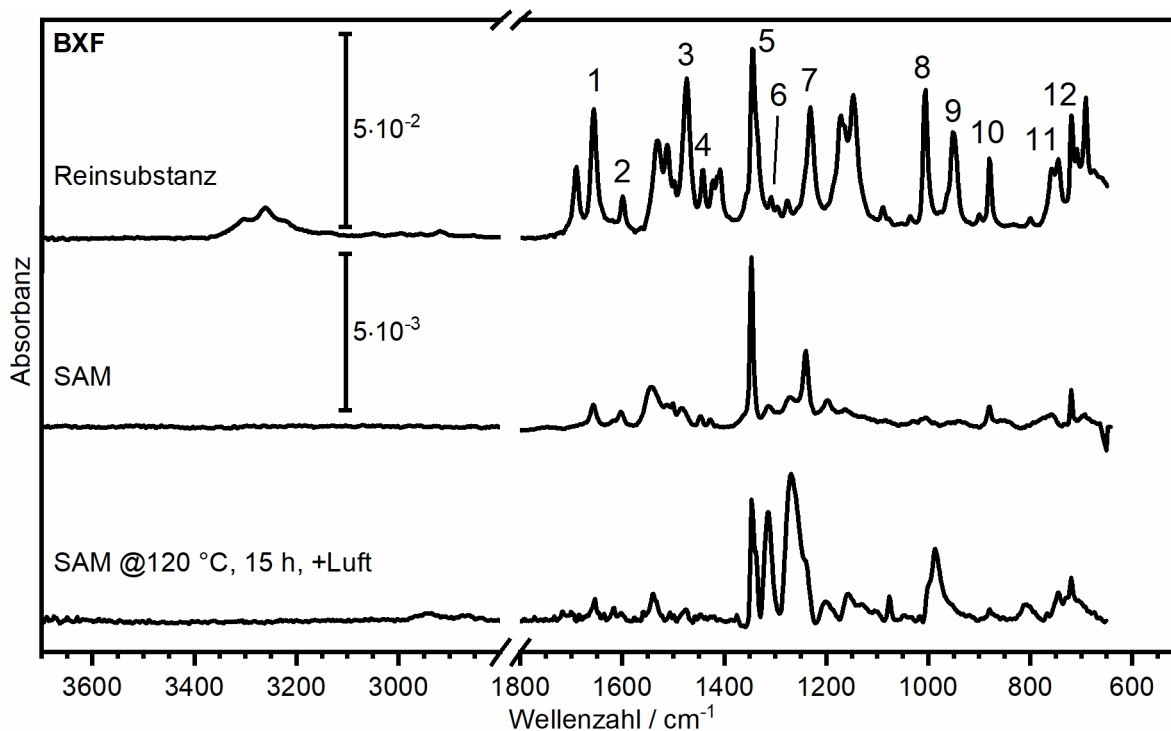


Abbildung 80: IR-Spektren der Reinsubstanz von BXF sowie IRRAS einer SAM nach Abscheidung bei RT für 20 h aus  $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung und nach anschließendem Tempern bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  mit Resten von Luft im Schlenkgefäß. Relevante Banden sind markiert und in Tabelle 18 zugeordnet. Die zwei Skalenbalken dienen zur Verdeutlichung der Absorbanzunterschiede von Reinsubstanz- und beider Monolagen-Spektren.

Tabelle 18: Zuordnung der IR-Banden zu Schwingungsmodi von BXF SAMs. Stark abgeschwächte Banden sind mit einem Stern\* gekennzeichnet.

Bande	Mode	TDM	Reinsubstanz	SAM	SAM (@120 °C, +Luft)
1	$\nu \text{ CO}, \nu \text{ CC}_{(\text{ar})}$ [F]		1656	1656*	1652
2	$\nu \text{ CC}_{(\text{ar},\text{s})}$ [B]		1600	1600	
3	$\delta \text{ NH}$ [F]		1475	1481*	1475*
4	$\delta \text{ NH}, \delta \text{ CC}$ [B]	/	1442		
5	$\nu \text{ CF}_{(\text{ar})}, \delta \text{ CC}$ [F]		1346	1346	1346
6	$\delta \text{ CH}, \delta \text{ NH}$ [B]	$\perp$	1309	1313*	1315
7	$\nu \text{ CF}_3$		1232	1240	1240
8	$\nu \text{ CF}_{(\text{ar})}$	$\perp$	1007	1004*	985
9	$\nu \text{ N-CO}$ [B]	$\perp$	953	945*	952
10	$\nu \text{ C-CF}_3$		881	881*	879*
11	$\delta \text{ CH}_{(\text{ar})}, \delta \text{ CH}_2(\text{al})$ [B]	oop	746	757*	744
12	$\delta \text{ CF}_3$		721	719	719

Abscheidungen aus Lösung zeigten, dass BXB bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  eine qualitativ schlechtere Monolage bildet, da die Banden weniger stark als bei RT-Abscheidungen sind. Die Schichtdicke ändert sich jedoch nicht signifikant. Spektren von bei RT und  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abscheidungs­methode siehe

Kapitel 8.4 auf Seite 138) abgeschiedenen FXF und BXF SAMs sind dagegen gleich. Interessanterweise verstärkt Tempern bei 90-120 °C nur bei BXF SAMs, nicht aber bei BXB:FXF SAMs die ( $\nu$  CF<sub>(ar)</sub>,  $\delta$  CC) Bande (#6 von FXF bei 1350 cm<sup>-1</sup>) und die  $\nu$  CC<sub>(ar,s)</sub> Bande (#3 von BXB bei 1603 cm<sup>-1</sup>) um jeweils ~10%. Die erhöhten Bandenintensitäten sind ein Zeichen für ein Aufrichten der aromatischen Systeme in der SAM und könnten auf vermehrte Wechselwirkungen zwischen fluorierten und nichtfluorierten Aromaten hindeuten. Es ist auch möglich, dass einige, in Defektstellen befindliche und dort liegende, aromatische Ringe sich aufrichten, indem Defektstellen reduziert werden.

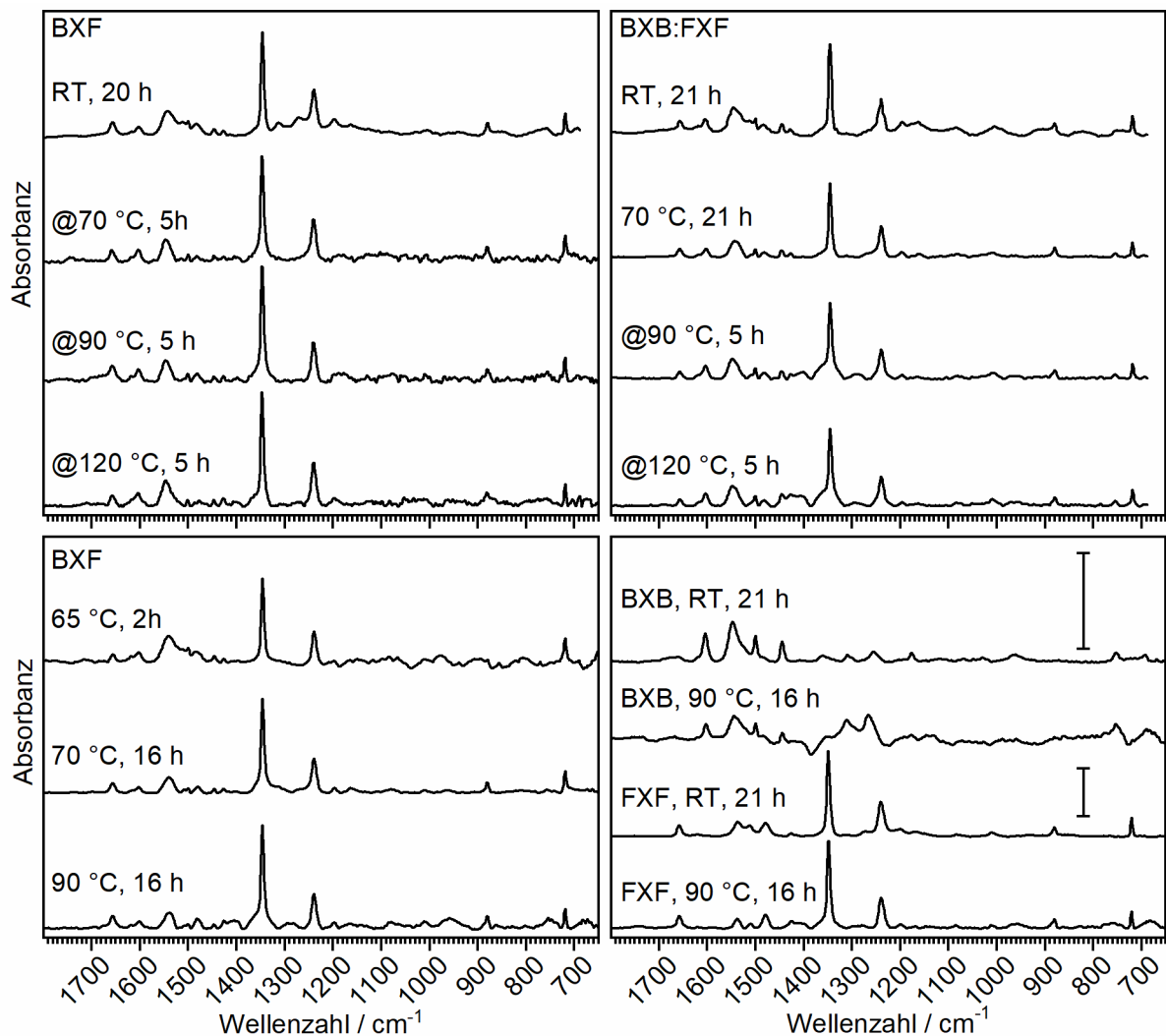


Abbildung 81: IRRAS von BXB, FXF, BXF und aus BXB/FXF Mischungen hergestellten Monolagen. Die Abscheidungsbedingungen sind für jedes Spektrum angegeben. Getemperte (@) Monolagen wurden zuvor bei RT für 21 h aus 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> (thiolatäquivalenter) Lösung abgeschieden. Alle Spektren bis auf FXF sind gleich skaliert. Die Skalenbalken geben eine Absorbanz von 0.005 an. Negative Banden im BXB 90 °C Spektrum deuten auf eine Degradation der Referenz hin.

Abscheidungen aus 1:1 konzentrierten Lösungen von BXB:FXF bei RT (siehe rechts oben in Abbildung 81) führten zu Monolagen mit gleichen Absorbanzen wie Abscheidungen aus BXF

Lösungen. Auch Abscheidungen aus 1:1 gemischten BXB:FXF Lösungen bei erhöhter Temperatur und Tempern der Monolagen haben keinen merklichen Effekt auf Absorbanzen der gebildeten SAMs. Alle Präkursoren bilden von Verunreinigungen freie, hoch orientierte Monolagen. Im Folgenden werden die Oberflächenstrukturen und Packungsdichten bestimmt.

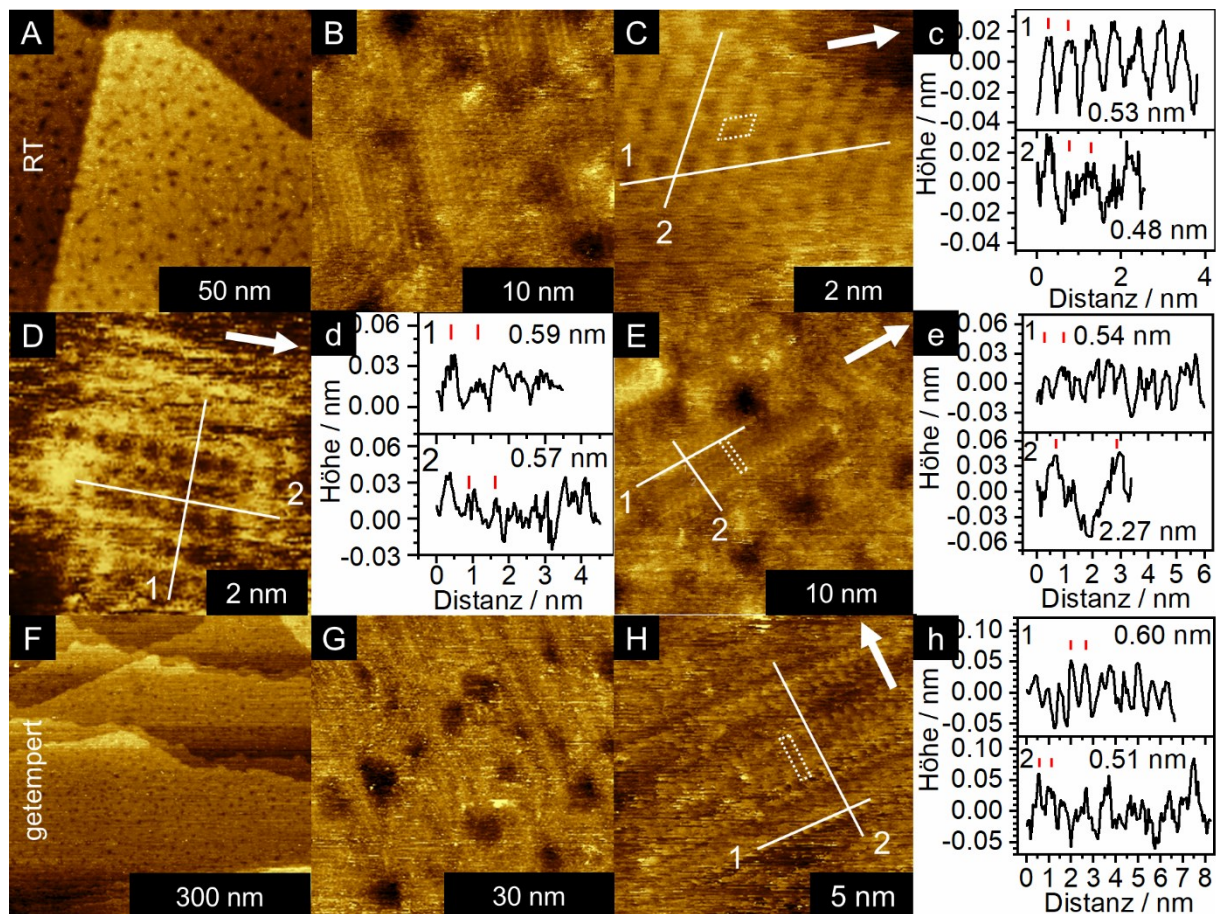


Abbildung 82: STM Bilder von BXB SAMs, welche bei RT für 20 h aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Ethanol abgeschieden (A-E) und anschließend bei  $70^\circ\text{C}$  unter Stickstoff für 5 h getempert (F-H) wurden. Linienscans sind als weiße Linien in Bildern mit molekularer Auflösung eingezeichnet und die repräsentativen Abstände ausgewählter Moleküle in den extrahierten Höhenprofilen (c,d,e,h) mit roten Markern eingezeichnet. Die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung ist als dicker Pfeil eingezeichnet. Die Elementarzellen sind gepunktet eingezeichnet. Die resultierende Elementarzelle ("A") ist zur besseren Vergleichbarkeit mit FXF modellhaft in Abbildung 83 C gezeigt. Messparameter: 4-5 pA, 500 mV (A-E); 7 pA, 300 mV (F-H).

BXB SAMs, welche bei RT für 16-24 h aus  $0.1\text{-}0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ethanolischen Lösungen abgeschieden wurden, bilden ca. 8-10 nm große Domänen (vgl. Abbildung 82 A) und 3-5 nm große Ätzlöcher. Es fanden sich drei verschiedene Phasen. Die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Phase mit den experimentellen Parametern von  $b_1 = 0.53 \pm 0.04 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 0.48 \pm 0.03 \text{ nm}$  und  $\beta = 63^\circ \pm 3^\circ$  wurde nur in einer kleinen Domäne gefunden. Die Packungsdichte dieser dichtesten Packung beträgt  $4.63 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Die meisten Domänen haben eine  $(2 \times \sqrt{3})\text{rect}$  (A) Struktur mit den experimentellen Parametern  $b_1 = 0.59 \pm 0.04 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 0.57 \pm 0.06 \text{ nm}$  und  $\beta = 92^\circ \pm 3^\circ$  (siehe

Abbildung 82 D). Die in Abbildung 83 C modellierte  $(2 \times \sqrt{3})rect$  (A) Struktur hat eine Packungsdichte von  $3.47 \cdot 10^{14}$  Molekülen $\cdot$ cm $^{-2}$ . In wenigen Fällen war bei BXB SAMs eine  $(\sqrt{3} \times 8)rect-4$  Struktur (Abbildung 82 E) mit den experimentellen Parametern  $b_1 = 0.54 \pm 0.04$  nm,  $b_2 = 2.27 \pm 0.16$  nm und  $\beta = 91^\circ \pm 3^\circ$  zu beobachten, welche die gleiche Packungsdichte aufweist. Reihen äquivalenter Moleküle verlaufen entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$  (A"-Struktur; vergleiche Abbildung 83 C; die Elementarzelle dient nur zur Verdeutlichung der Orientierung der Molekülreihen).

Tempern der Monolagen unter Stickstoffatmosphäre bei 70 °C änderte die Größe oder Form von Domänen und Ätzlöchern nicht. Es wurde erneut eine  $(2 \times \sqrt{3})rect$  Überstruktur mit den Parametern  $b_1 = 0.60 \pm 0.04$  nm,  $b_2 = 0.51 \pm 0.03$  nm und  $\beta = 92^\circ \pm 3^\circ$  bestimmt. Obwohl es in dem Höhenprofil 2 in Abbildung 82 h nicht direkt ersichtlich ist, scheint die Überstruktur entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$  nichtäquivalente Moleküle zu besitzen. In Abbildung 82 H wiederholen sich in Linienscan 2 gleiche Molekülhöhen bei jedem dritten Molekül, so dass eine  $(2 \times 3\sqrt{3})rect-3$  Struktur zu vermuten ist. Unter Berücksichtigung der offensichtlichen Varianzen in der Modulation der apparenten Molekülhöhen kann die  $(2 \times 3\sqrt{3})rect$  Struktur auf die A'-Struktur vereinfacht werden, wobei die Packungsdichte unverändert bleibt (vergleiche Abbildung 83 C).



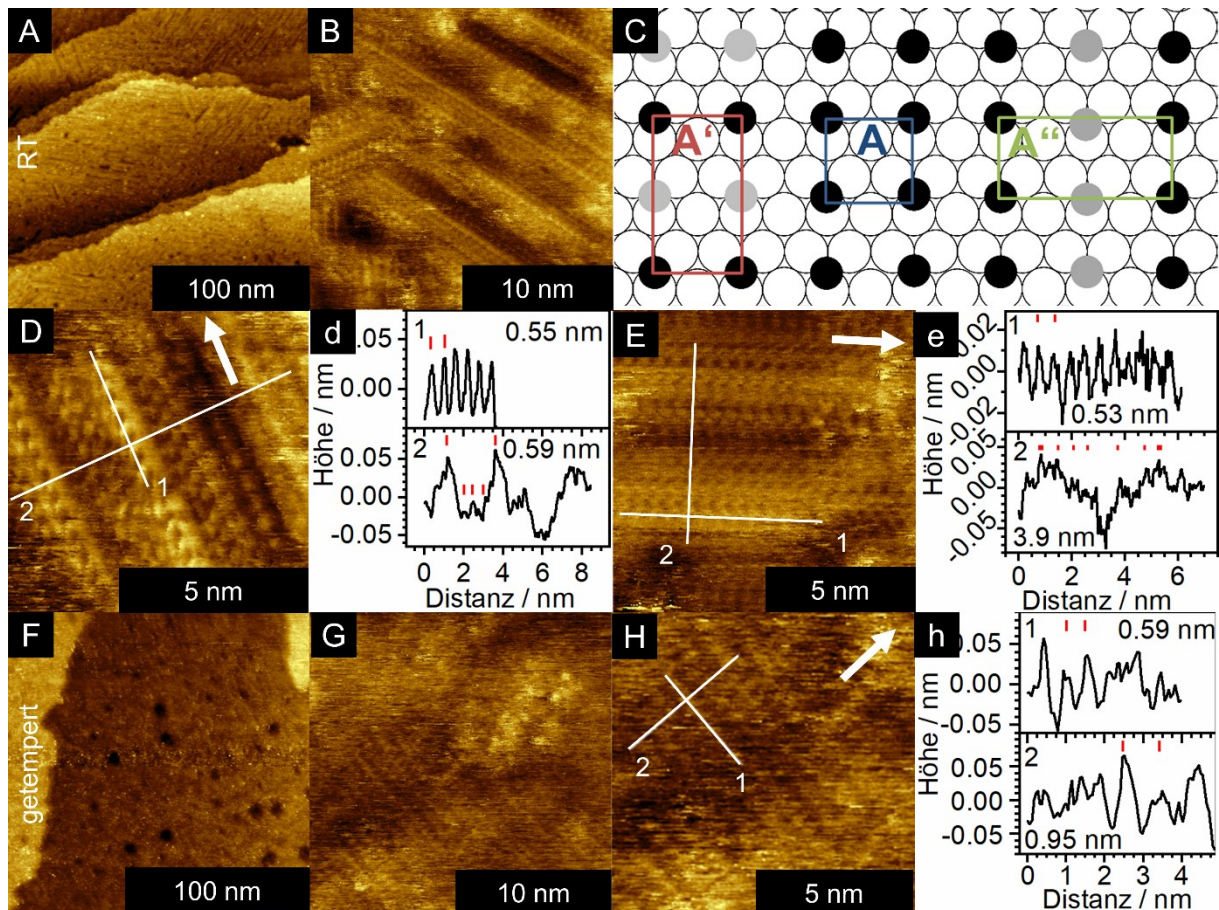


Abbildung 83: STM Bilder von FXF SAMs, welche bei RT RT für 20 h aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Ethanol abgeschieden (A,B,D,E) und anschließend bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoff für 5 h getempert (F-H) wurden. Das Modell in C zeigt mögliche Überstrukturen für Moleküle BXB und FXF mit unterschiedlichen Höhen (schwarze und graue Kreise) auf Au(111) (weiße Kreise), um die Ähnlichkeit der rechtwinkligen Zellen bei unterschiedlichen Orientierungen zu verdeutlichen. Linienscans (weiße Linien) und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung (weißer Pfeil) sind in Bildern mit molekularer Auflösung eingezeichnet. Die Höhenprofile (d,e,h) befinden sich neben den jeweiligen Bildern (D,E,H). Messparameter waren  $10 \text{ pA}$ ,  $300 \text{ mV}$ .

FXF bildet bei gleichen Abscheidungsbedingungen ähnliche Strukturen aus wie BXB. Ätzlöcher sind  $3\text{-}6 \text{ nm}$  und Domänen  $10 \text{ nm}$  groß. Es wurden wieder Molekülabstände von  $b_1 = 0.55 \pm 0.04 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 0.59 \pm 0.04 \text{ nm}$  und  $\beta = 90^\circ \pm 3^\circ$  gefunden, die auf eine  $(2 \times \sqrt{3})\text{rect}$  Elementarzelle als Grundstruktur schließen lassen. Entlang der  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  Richtung sind die Moleküle nicht äquivalent, so dass die  $(2 \times \sqrt{3})\text{rect}$  Überstruktur in Abbildung 83 D auf  $(8 \times \sqrt{3})\text{rect-}4$  und in Abbildung 83 E auf  $(12 \times \sqrt{3})\text{rect}$  erweitert werden muss. Beide erweiterten Elementarzellen können unter Vernachlässigung der modulierten Molekülhöhen als A'-Struktur interpretiert werden. Die  $(8 \times \sqrt{3})\text{rect-}4$  Phase hat Molekülabstände von  $b_1 = 0.55 \pm 0.04 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 0.59 \pm 0.04 \text{ nm}$  und  $\beta = 91^\circ \pm 3^\circ$ .  $b_2$  kann auf  $2.36 \text{ nm}$  erweitert werden, um der erweiterten Elementarzelle zu genügen. Das Bild in Abbildung 83 E ist entlang der "slow-scan-axis" (vertikal) durch thermische Drift gestreckt, da es sehr langsam

aufgenommen wurde, um alle Moleküle aufzulösen. Der Abstand äquivalenter Moleküle entlang  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  beträgt 3.9 nm, was rechnerisch  $13.5 \times \text{Au}$  ergibt. Nach Korrektur für Piezosteuerung mit HOPG für den Offset der Messung (experimentelle Abstände sind 5%-10% größer) und thermische Drift kann auf einen Abstand von  $12 \times \text{Au}$  geschlossen werden. Trotz langsamen Scans wurden nur 5 Moleküle entlang  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  aufgelöst (vergleiche Höhenprofil 2 in Abbildung 83 e). Aus Symmetriegründen und Vergleich mit dem Bild (der Linienscan "verfehlt" ein Molekül) kann hier eine  $(12 \times \sqrt{3})\text{rect}$ -6 Elementarzelle angenommen werden, so dass die Packungsdichte von  $3.47 \cdot 10^{14}$  Molekülen  $\cdot \text{cm}^{-2}$  erhalten bleibt.

Da BXB und FXF sehr ähnliche Überstrukturen bilden, ist von BXF ebenso ein  $(2 \times \sqrt{3})\text{rect}$  Motiv zu erwarten. Die in Abbildung 84 gezeigten STM-Messungen von Monolagen, welche aus  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  ethanolischen Lösungen bei RT für 70 h abgeschieden wurden, bestätigten die Erwartung. Geordnete Domänen waren  $< 5$  nm. Erstaunlicherweise bilden sich statt Ätzlöchern Inseln mit Höhen von ca. 0.2 nm, was ein Hinweis auf eine veränderte Affinität des Präkursors zur Goldoberfläche ist.



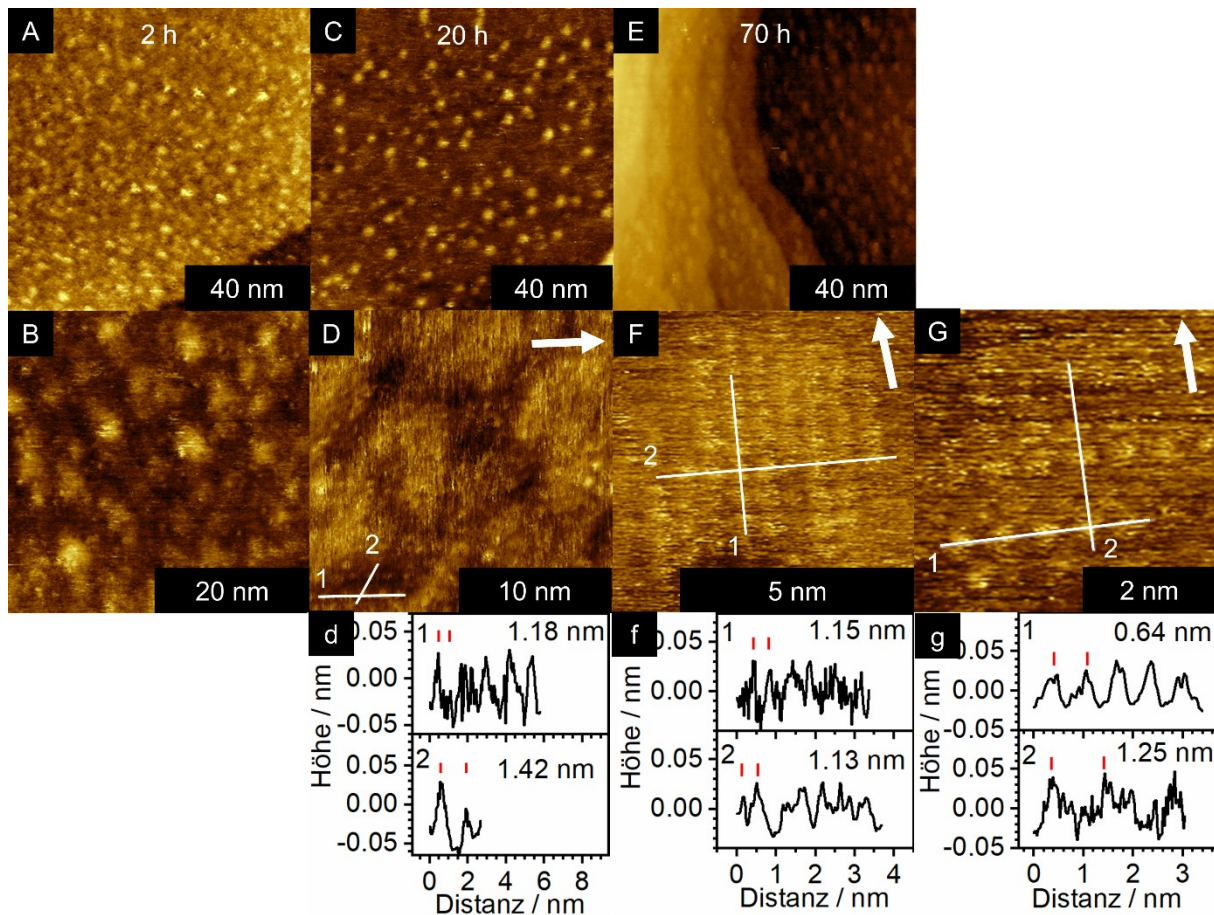


Abbildung 84: STM Messungen von BXB SAMs nach Abscheidung für 2 h (A,B), 20 h (C,D) und 70 h (E-G) bei RT aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Ethanol. Linienscans (weiße Linien) und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung (weiße Pfeile) sind in Bildern mit molekularer Auflösung eingezeichnet. Die Höhenprofile (d,f,g) befinden sich neben den jeweiligen Bildern (D,F,G). Die Messparameter waren 5 pA, 250 mV (A-B); 8 pA, 200 mV (C,D); 3 pA, 500 mV (E); 25 pA, 200 mV (F); 25 pA, 150 mV (G).

In Abbildung 84 G deuten die Linienscans mit Abständen äquivalenter Moleküle von  $b_1 = 0.64 \pm 0.06 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 1.25 \pm 0.17 \text{ nm}$  und dem eingeschlossenen Winkel von  $\beta = 91^\circ \pm 3^\circ$  ( $\beta$ -Struktur; vergleiche Abbildung 83 C) auf eine  $(2 \times \sqrt{3})\text{rect}$  Elementarzelle hin. Linienscan 2 in Abbildung 84 g löst den Bereich zwischen den roten markierten Molekülen nicht wünschenswert auf, aber der Höhenunterschied von 0.05 nm lässt die Existenz eines weiteren, nichtäquivalenten Moleküls vermuten. Es handelt sich bei der vorliegenden SAM vermutlich um eine gemischte Phase von BXB und FXF.

Ebenso wurde eine Phase mit den Parametern  $b_1 = 1.15 \pm 0.06 \text{ nm}$ ,  $b_2 = 1.13 \pm 0.08 \text{ nm}$  und  $\beta = 92^\circ \pm 3^\circ$  beobachtet (Abbildung 84 F), was als eine  $(4 \times 2\sqrt{3})\text{rect}$  Elementarzelle interpretiert werden kann. Die Auflösung ist nicht gut genug, um weitere Moleküle zu bestimmen. Die Überstruktur ist ein Vielfaches der zuvor gefundenen  $(2 \times \sqrt{3})\text{rect}$  Elementarzelle.

Nach 20 h Abscheidungszeit wurde an einer Stelle eine Struktur gefunden, die mit den Parametern  $b_1 = 1.10 \pm 0.06$  nm,  $b_2 = 1.42 \pm 0.08$  nm und  $\beta = 70^\circ \pm 3^\circ$  vermutlich inkommensurabel ist. Reihen orientieren sich entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$ ,  $b_2$  entspricht aber nicht einem ganzzahligen Vielfachen des  $\sqrt{3}$  Abstandes. Eine Verkürzung der Abscheidungszeit auf 2 h führte zu vielen, kleinen Inseln und ungeordneteren Monolagen, so dass keine molekulare Auflösung erreicht werden konnte.

Im Gegensatz zu den reinen BXB und FXF SAMs bildet BXF bei Raumtemperatur keine Ätzlöcher, sondern ca. 8 nm große Inseln aus, was auf eine unvollständige Chemisorption hindeutet.<sup>[327]</sup> Deswegen wurden die bei RT abgeschiedenen Monolagen zunächst getempert.

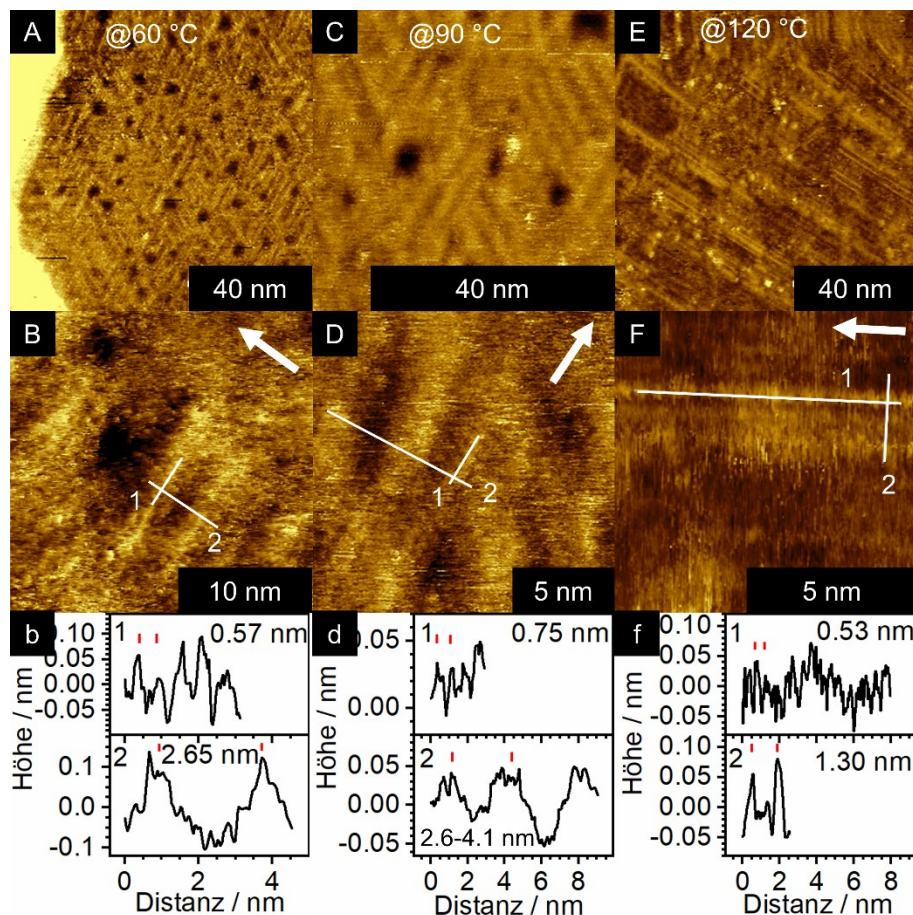


Abbildung 85: STM Messungen von BXF SAMs, welche nach der Abscheidung bei RT für 20 h aus  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Ethanol bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoff für 16 h (A-D) und 15 h (E-F) getempert (@) wurden. Linienscans (weiße Linien) und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung (weiße Pfeile) sind in Bildern mit molekularer Auflösung eingezeichnet. Die Höhenprofile (b,d,f) befinden sich unter den jeweiligen Bildern (B,D,F). Messparameter waren 4-8 pA, 200-300 mV.

Nach Tempern der Monolage bei  $60^\circ\text{C}$  für 20 h oder 40 h bildeten sich 5 nm große Ätzlöcher. Es wurde eine  $(2 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$  Überstruktur mit den Parametern  $b_1 = 0.57 \pm 0.04$  nm,

$b_2 = 2.65 \pm 0.14$  nm und  $\beta = 89^\circ \pm 3^\circ$  gefunden. Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle konnte nicht bestimmt werden.

Tempern der Monolage bei  $90^\circ\text{C}$  führte zu einer Struktur, deren Parameter  $b_1 = 0.75 \pm 0.04$  nm,  $b_2 = (2.6 \text{ nm bis } 4.1 \text{ nm})$  und  $\beta = 94^\circ \pm 4^\circ$  betragen. Es handelt sich vermutlich um eine  $(3\sqrt{3} \times 9-14)rect$  Überstruktur. Auch hier konnte die Anzahl der Moleküle nicht bestimmt werden.

Tempern der Monolage bei  $120^\circ\text{C}$  resultierte in Reihen, die auf teilweise Desorption der Moleküle hindeuteten. Innerhalb einzelner Reihen konnten Abstände von  $b_1 = 0.53 \pm 0.04$  nm und  $b_2 = 1.3 \pm 0.2$  nm ermittelt werden. Es sind auch hier noch dicht gepackte Moleküle vorhanden, aber BXB und FXF können nicht unterschieden werden. Da die Ausgangsmonolage, die bei RT abgeschieden wurde, vermutlich nicht vollständig war (Inselbildung), ist es auch möglich, dass die Domänen nur entmischt sind.

Abscheidungen von BXF in Ethanol bei erhöhten Temperaturen sollten zur Bildung einer vollständigen Monolage führen und die Bildung von thermodynamisch bevorzugten Strukturen begünstigen.



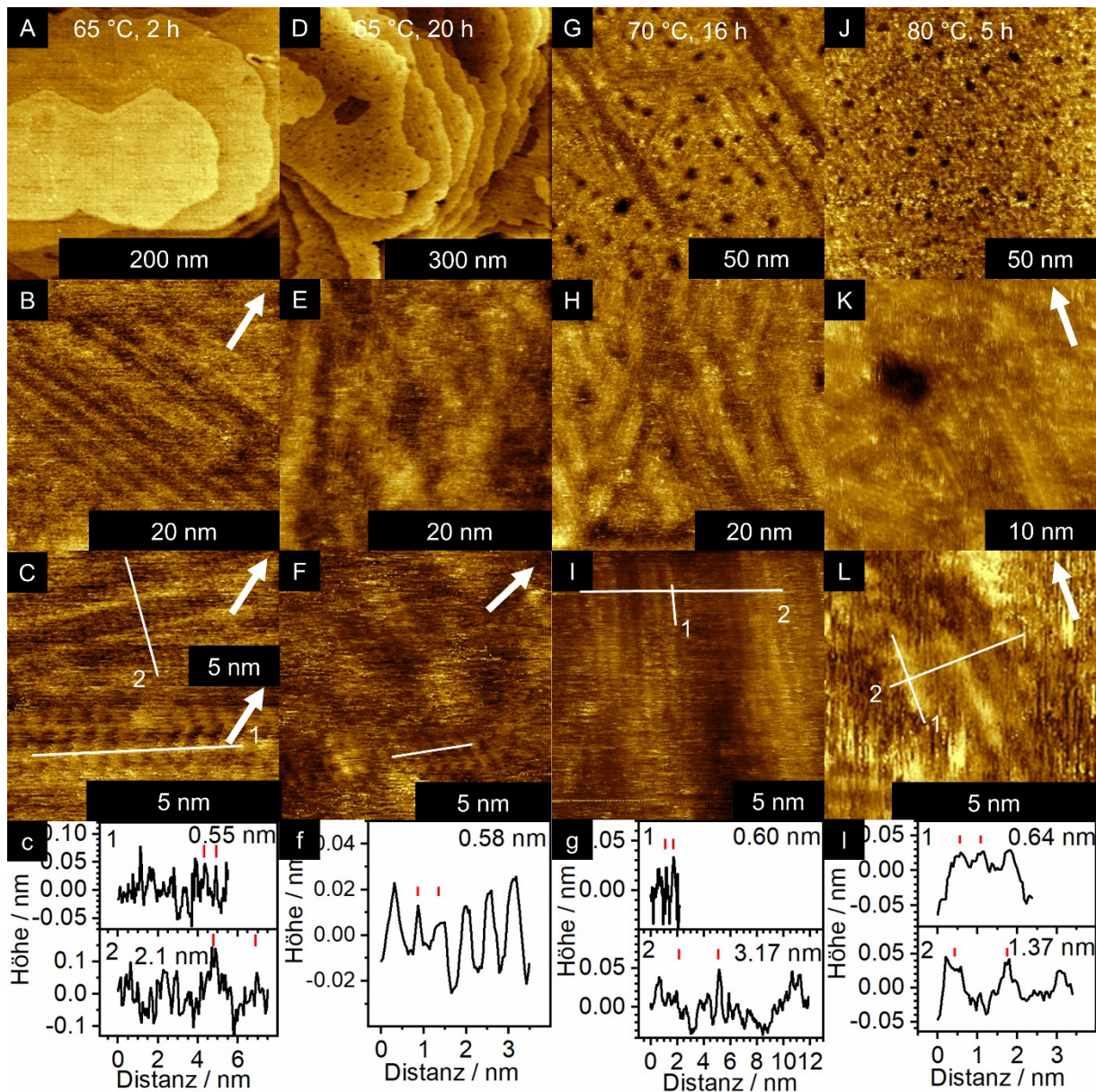


Abbildung 86: STM Messungen von BXF SAMs, welche bei verschiedenen Temperaturen und entsprechend angepassten Einlegezeiten aus  $0.05\text{-}0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ethanolischen Lösungen abgeschieden wurden. Linienscans (weiße Linien) und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung (weiße Pfeile) sind in Bildern mit molekularer Auflösung eingezeichnet. Messparameter waren 4-5 pA, 200-300 mV.

Wurde BXF bei  $65\text{ °C}$  für 2 h aus einer  $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Lösung abgeschieden, bildeten sich weder Inseln noch Ätzlöcher, dafür aber relativ große (10-40 nm) Domänen. Innerhalb dieser konnte nur sehr schwer molekulare Auflösung erreicht werden. An einigen Stellen konnten Reihenabstände von  $2.2 \pm 0.3\text{ nm}$  gefunden werden (siehe Abbildung 86 C). An anderer Stelle konnte innerhalb einer Reihe ein Molekülabstand von  $0.55 \pm 0.05\text{ nm}$  ermittelt werden. Zusammengesetzt könnte eine  $(\sqrt{3} \times 8)\text{rect}$  Struktur postuliert werden, in der mindestens 4 Moleküle enthalten sind. Abscheidungen bei gleicher Temperatur für 20 h führten zur Bildung von 10 nm großen Ätzlöchern und 20 nm großen Domänen. Auch hier erwies es sich als

schwierig, molekulare Auflösung zu erreichen. In Abbildung 86 F konnte ein Molekülabstand von  $0.58 \pm 0.02$  nm entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung ermittelt werden, der auf die Bildung einer inkommensurablen Struktur hindeutet. Abscheidungen bei 70 °C und 80 °C resultierten in 20 nm langen und 4 nm breiten "Streifen", innerhalb derer Abstände von 0.60-0.64 nm in  $\langle 11\bar{2} \rangle$  sowie Reihenabstände von 1.4-3.2 nm ermittelt wurden. Auch hier deuten die Ergebnisse auf die Bildung inkommensurabler Strukturen hin. Die bei hohen Temperaturen entstehende Inkommensurabilität könnte ein Grund sein, warum nur schlecht molekulare Auflösung in ansonsten großen Domänen erzielt wurde.

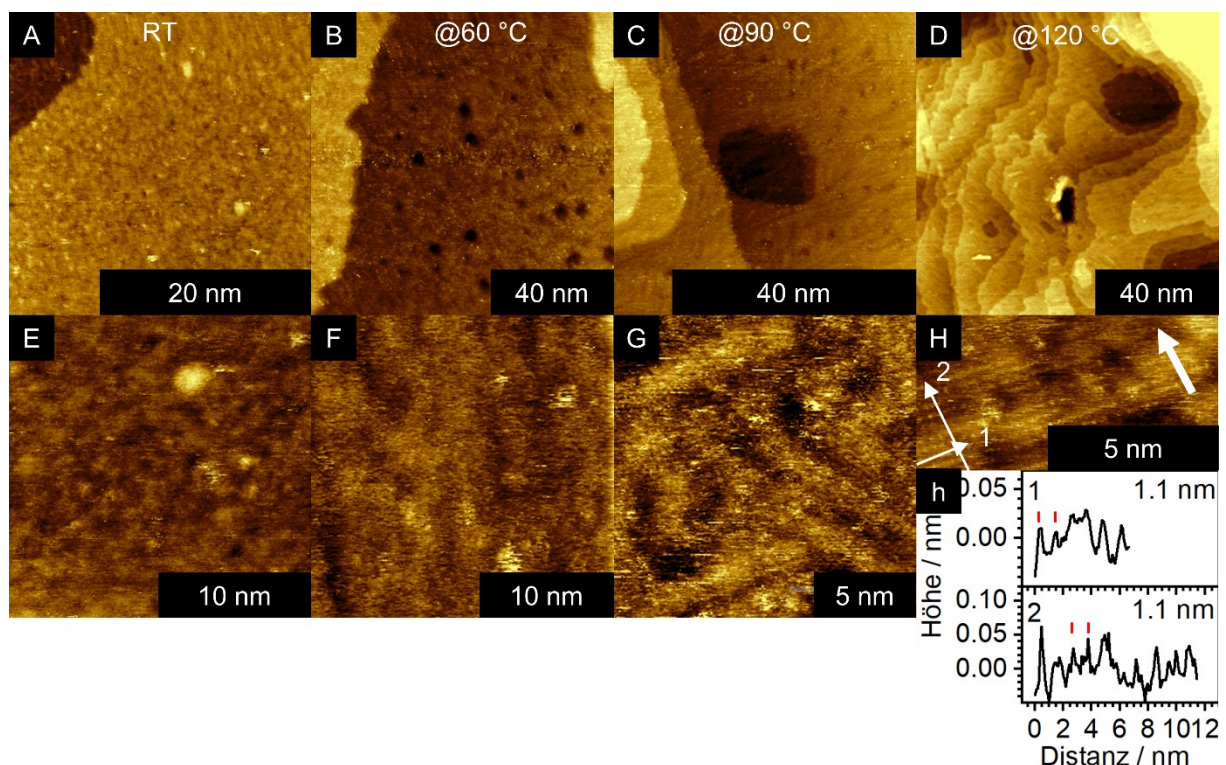


Abbildung 87: STM Messungen von SAMs, welche aus physikalischen, 1:1 gemischten Lösungen von BXB und FXF mit einer Konzentration von  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Thiolatäquivalenten für 20 h abgeschieden und anschließend für 15-16 h unter Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden. Messparameter waren 4-5 pA, 200-300 mV.

Abscheidungen aus 1:1 gemischten Lösungen von BXB und FXF mit einer Gesamt-Disulfidkonzentration von  $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  führten bei RT zur Bildung vereinzelter Inseln, welche durch Tempern bei 60 °C unter Stickstoff in Ätzlöcher übergingen. Es ist möglich, dass die Disulfide bei RT nicht vollständig dissoziieren und erst bei Tempern bei 60 °C eine S-Au Bindung eingehen, bzw. vermehrt Adatome aus der Au(111) Oberfläche herauslösen. Weiteres Tempern bei 90 °C verursachte die oben genannte Streifenbildung (vergleiche Abbildung 87 H), bei der trotz ca. 10 nm großer Domänen keine ausreichende, molekulare Auflösung möglich war. Tempern der Monolage bei 120 °C vergrößerte die Domänen weiter auf ca.



20 nm, führte vermutlich aber auch zu teilweiser Desorption. An einer Stelle wurde eine annähernd quadratische Struktur mit einer Kantenlänge von 1.1 nm gefunden, welche als  $(2\sqrt{3} \times 3)rect$  Überstruktur zu interpretieren ist. Die Packungsdichte beträgt  $2.31 \cdot 10^{14}$  Moleküle $\cdot$ cm $^{-2}$ , es ist aber möglich, dass weitere Moleküle nicht aufgelöst werden konnten. Aus den vorhandenen STM Daten lässt sich nicht eindeutig darauf schließen, ob 1:1 Mischungen von BXB:FXF auf der Oberfläche in separate BXB, bzw. FXF Domänen aufteilen oder ob sie eine gemischte Phase bilden.

### 8.3. Zusammenfassung

In dem Projekt wurden Quadrupolwechselwirkungen in gemischten Monolagen untersucht, indem die Disulfide BXB, FXF und BXF aus ethanolischen Lösungen auf Goldoberflächen abgeschieden wurden. Das asymmetrische Disulfid BXF mit fluorierten und nichtfluorierten, aromatischen Kopfgruppen bietet die Möglichkeit, exakt 1:1 gemischte Monolagen, in welchen sich die komplementären Einheiten nach Adsorption zunächst in direkter Nähe zueinander befinden müssen, herzustellen.<sup>[328,329]</sup> Ellipsometrische Untersuchungen der reinen Monolagen und des asymmetrischen Disulfids BXF sowie Abscheidungen aus 1:1 gemischten Lösungen von BXB und FXF führten zu ähnlichen Schichtdicken bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen, so dass von qualitativ ähnlichen SAMs ausgegangen werden kann. Die Charakterisierung der reinen SAMs BXB und FXF mit IRRAS ergaben Kippwinkel der Molekülhauptachse (entlang der N-C<sub>arom</sub> Bindung) gegen die Oberflächennormale von 39° und 24° (je  $\pm 4^\circ$ ). Der Vergleich der Absorbanzen relevanter Banden in IRRAS-Spektren deutet darauf hin, dass BXF Lösungen und 1:1 gemischte BXB:FXF Lösungen Monolagen mit einem 1:1 Mischverhältnis ergaben.

Die symmetrischen Disulfide bildeten bei Abscheidungen bei RT und bei erhöhten Temperaturen Ätzlöcher, was auf eine ähnliche Chemisorption schließen lässt. Die Bildung einer Struktur, zu der Quadrupolwechselwirkungen maßgeblich beitragen, sollte thermodynamisch begünstigt sein. Entsprechend sollten erhöhte Temperaturen zu merklichen Unterschieden in der SAM-Struktur führen, falls diese noch nicht bei Raumtemperatur ausgebildet wurden. IRRAS von getemperten SAMs asymmetrischer Disulfide zeigten eine Zunahme der Signalstärke von Schwingungen an den fluorierten und nichtfluorierten Aromaten, was für deren gegenseitige Aufrichtung und damit für eine konstruktive Wechselwirkung spricht. Weiterhin bilden BXB und FXF geordnete Monolagen mit ähnlicher Packungsdichte und der gleichen  $(\sqrt{3} \times 2)rect$  Grundstruktur, welche für Amide bereits bekannt ist.<sup>[93]</sup> Es war daher zu erwarten, dass das asymmetrische Disulfid die gleiche Struktur bildet. BXF bildete jedoch bei Abscheidungen bei RT zunächst Inseln, welche auf einen anderen

Mechanismus der Chemisorption als bei den reinen Disulfiden hindeutet. Tempern dieser bei RT abgeschiedenen Monolagen sowie direkte Abscheidungen bei erhöhten Temperaturen ergaben Ätzlöcher, was ein Hinweis darauf ist, dass das unsymmetrische Disulfid erst bei erhöhten Temperaturen auf Au(111) bindet. In annähernd molekular aufgelösten STM-Messungen von gemischten Monolagen (BXF und BXB:FXF) konnten Hinweise für die  $(\sqrt{3}\times 2)rect$  Überstruktur gefunden werden, wobei Reihen unterschiedlicher Höhe mit vielfachen Kantenlängen der  $(\sqrt{3}\times 2)rect$  Struktur zu beobachten waren. Die Auflösung erlaubte es nicht, fluorierte und nichtfluorierte, aromatische Kopfgruppen eindeutig zuzuordnen. Ein weiteres Hindernis war das Entstehen von vermutlich weniger dicht gepackten Phasen bei Monolagen, welche bei  $>90\text{ °C}$  getempert wurden.

Es gibt Hinweise aus IRRAS und STM, dass sich gemischte Monolagen bei erhöhten Temperaturen höher ordnen. Der Effekt kann jedoch nicht alleinig auf die Wechselwirkung der gegensätzlichen Quadrupolmomente der zwei unterschiedlichen Kopfgruppen in der SAM zurückgeführt werden.

#### **8.4. Material und Methoden**

Für Abscheidungen bei RT wurde Ethanol (p.a.) verwendet. Für Abscheidungen bei erhöhten Temperaturen wurde das Lösungsmittel in vier Zyklen mittels Freeze-Pump-Thaw entgast. Abscheidungen fanden in geschlossenen Glasgefäßen statt. Für Abscheidungen bei erhöhten Temperaturen und Tempern unter Stickstoff wurden Schlenkgefäße mit Teflondichtung verwendet. Da die Lösungen in luftdicht mit Kraftklammern geschlossenen Gefäßen gehandhabt wurden, konnten für Abscheidungen auch Temperaturen über dem Siedepunkt von Ethanol bei Normaldruck eingestellt werden, so dass die Siedetemperatur der Lösung sicher erreicht wurde.

Für Tempern bei  $120\text{ °C}$  wurden Schlenkgefäße mit Schliff verwendet. Die Substrate befanden sich unter Stickstoffatmosphäre ohne Ethanol.

Die Präkursoren wurden von *P. Werner* im Arbeitskreis um *Prof. Dr. A. Terfort* synthetisiert und aufgereinigt.

#### **8.5. Eigenanteil**

STM, IRRAS, Ellipsometrie-Messungen und Auswertungen



## 9. Quadrupolwechselwirkungen von fluorierten mit unfluorierten Anthracenderivaten in Monolagen

### 9.1. Projektmotivation

Organische Halbleiter (OSCs) sind ein fester Bestandteil des heutigen Alltags.<sup>[74,330]</sup> Sie finden vielerlei Verwendung, z.B. in OLEDs für Displays.<sup>[331]</sup> Auch Solarzellen können mit OSCs betrieben werden.<sup>[309,332]</sup> Bei diesen Anwendungen stellt die Grenze der Elektroden zum OSC eine Barriere für den Ladungstransport dar.<sup>[43]</sup> Der Ladungstransport ist von der Struktur der Moleküle, ihrer Anordnung und den Defektstellen an der Schnittstelle abhängig und kann durch das Aufbringen von SAMs auf die Elektroden erhöht werden.<sup>[43]</sup> Bei einem gegebenen OSC wie Anthracen, Pentacen oder Rubren kann nur dann ein hohes Ladungstransfer-Integral erreicht werden, wenn die Abstände und Orientierung der Moleküle in der SAM zu der Anordnung der Moleküle im OSC passt.<sup>[333,334]</sup> Daher ist es wichtig, Packungsdichten, Anordnungen und Orientierungen von geeigneten, aromatischen Molekülen wie in Abbildung 88 in SAMs zu untersuchen.<sup>[7,30,335]</sup>

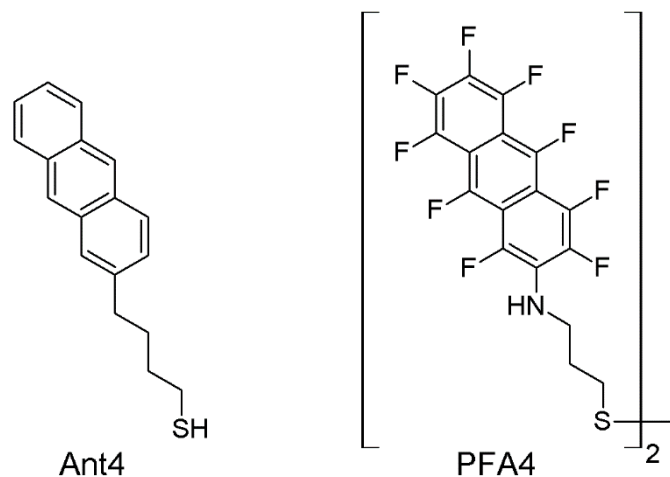


Abbildung 88: Die in diesem Projekt verwendeten Präkursoren Ant4 und PFA4.

Anthracene besitzen aufgrund ihres großen aromatischen Systems hohe molekulare Quadrupolmomente.<sup>[117]</sup> Diese Quadrupolmomente können durch Substitution der Wasserstoffatome durch elektronenziehende Gruppen (-F, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>) invertiert werden, da so die Elektronendichte des aromatischen Systems invertiert wird.<sup>[7,336–338]</sup> Durch die Fluorierung wird aus dem p-Halbleiter Anthracen ein n-Halbleiter.<sup>[339,340]</sup> Die Kombination beider Moleküle kann sich dafür eignen, das Ladungstransfer-Integral zu optimieren.<sup>[80]</sup>

## 9.2. Projektinhalt

Die Monolagen wurden mittels Ellipsometrie, IRRAS und STM untersucht, wobei die optische Charakterisierung für alle untersuchten Abscheidungsbedingungen die Bildung vollständiger Monolagen nahelegt. Für Ant4 und PFA4 wurden unter Berücksichtigung des halben Bindungsabstandes von S-Au und der Van der Waals Radien von H und F Moleküllängen von 1.72 nm bzw. 1.75 nm errechnet. Die Schichtdicken ( $n = 1.45$ ) betragen  $1.83 \pm 0.08$  nm für Ant4 und  $2.25 \pm 0.13$  nm für PFA4. Die höher als erwarteten Schichtdicken sind vermutlich auf die Ungenauigkeit bei der Annahme der Brechzahl zurückzuführen. Auswertung der IRRAS-Spektren bestätigten die aufrechte Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche.

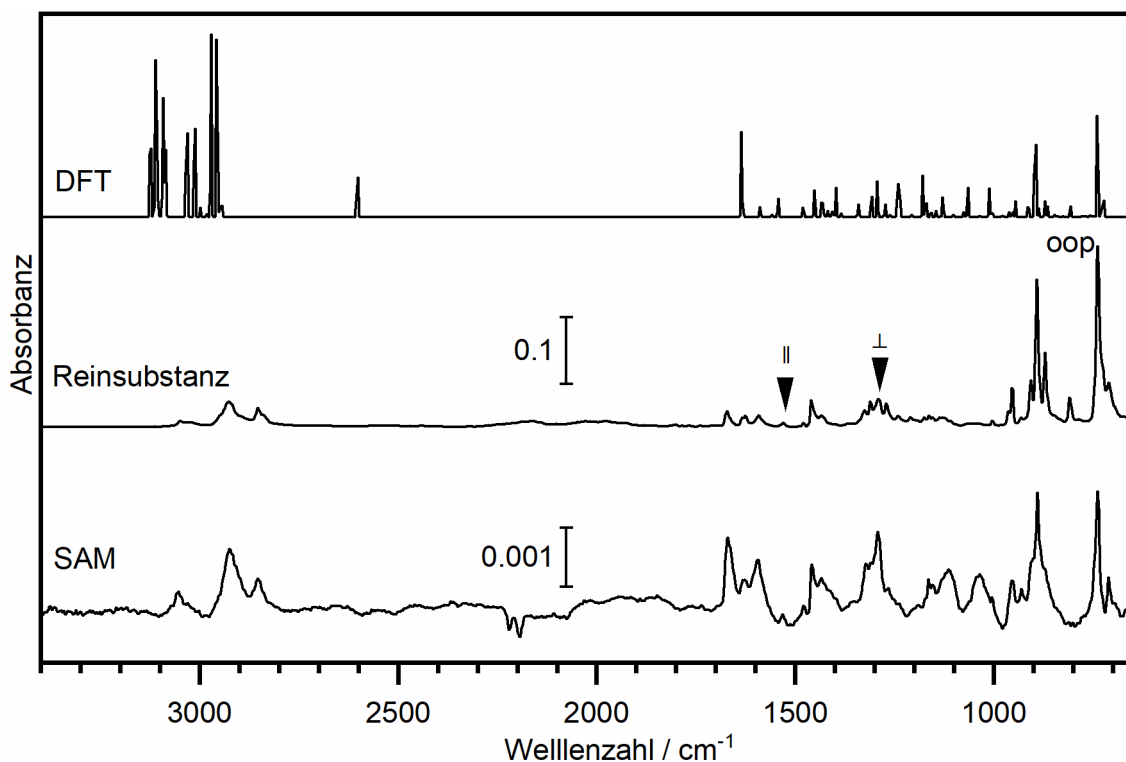


Abbildung 89: IR-Spektren von Ant4 aus DFT-Rechnung, von der Reinsubstanz und von einer SAM, welche bei 60 °C für 3 h aus 0.1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ethanolischer Lösung abgeschieden wurde. Die in Tabelle 19 zugeordneten Banden zur Kippwinkelauswertung sind markiert.

Ausführliche IR-Banden Zuordnungen von Ant4<sup>[30]</sup> und PFA4<sup>[7]</sup> sind in der Literatur zu finden. Die zur Berechnung des Kippwinkels  $\beta$  und der Drehwinkels  $\gamma$  verwendeten IR Banden sind in Tabelle 19 gelistet. Für Ant4 wurde  $\beta = 42^\circ \pm 20^\circ$ ,  $\gamma = 61^\circ \pm 10^\circ$  bestimmt. Der Fehler von  $\beta$  fällt größer aus, da die einzige im SAM Spektrum erkennbare Bande mit zur Molekülhauptachse parallelem TDM eine geringe Signalstärke hat. Im Rahmen des Fehlers stimmt  $\beta$  mit dem mittels NEXAFS in der Literatur bestimmten Kippwinkel von  $22^\circ$  gegen die Oberflächennormale überein.<sup>[30]</sup>

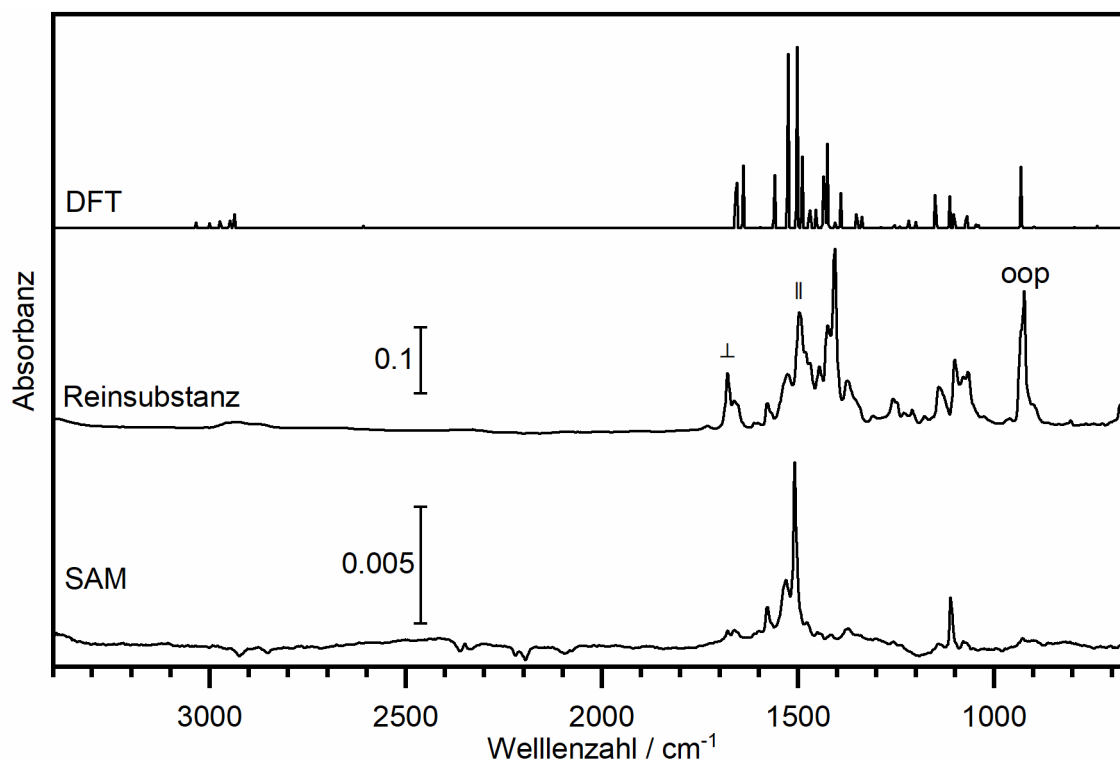


Abbildung 90: IR-Spektren von PFA4 aus DFT-Rechnung, von der Reinsubstanz und von einer SAM, welche bei 70 °C für 5 h aus 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> ethanolischer Lösung abgeschieden wurde. Die in Tabelle 19 zugeordneten Banden zur Kippwinkelanalyse sind markiert.

Für PFA4 wurde  $\beta = 28^\circ \pm 12^\circ$ ,  $\gamma = 20^\circ \pm 18^\circ$  errechnet. Auch hier stimmt der Wert mit NEXAFS Ergebnissen von 16.5° überein.<sup>[7]</sup>

Tabelle 19: Zuordnungen von IR-Banden zu Schwingungsmoden und TDMs aus mittels DFT berechneten Spektren und Vergleich mit Reinsubstanz- und IRRA-Spektren.

	Nr.	Mode	TDM	DFT	ATR	SAM
Ant4	1	$\nu$ CC <sub>arom</sub> $\delta$ CH <sub>arom</sub>	∥	1541	1530	1531
	2	$\nu$ CC <sub>arom</sub> $\delta$ CH	⊥	1291	1293	1294
	3	$\delta$ CH <sub>arom</sub>	oop	735	735	742
PFA4	1	$\nu$ CC <sub>arom</sub>	⊥	1655	1680	1678
	2	$\nu$ C <sup>6</sup> C <sup>7</sup>	∥	1499	1496	1507
	3	$\delta$ CC <sub>arom</sub>	oop	665	663	661

Die Abscheidung von Ant4 bei 60 °C für 18 h bildet 10 nm große Domänen und 6 nm weite Ätzlöcher. Die Überstrukturen lassen auf eine (2 × 4)-2 Elementarzelle mit einer Packungsdichte von 3.47 · 10<sup>14</sup> Molekülen/cm<sup>2</sup> schließen. Andere Anthracene bilden ( $\sqrt{3} \times 4$ )*rect* Strukturen mit der gleichen Packungsdichte aus.<sup>[341]</sup>

Die Abscheidungen von PFA4 mussten für die STM optimiert werden. Zunächst wurden Abscheidungen aus 5  $\mu\text{M}$  Lösungen bei RT für 3 h und 18 h vorgenommen. Da erst nach 18 h Abscheidungsdauer einige wenige, ca. 4-6 nm große Domänen sichtbar wurden und es schwer war, molekulare Auflösung zu erreichen, wurden die Abscheidungen bei 60 °C bei ansonsten gleichen Parametern durchgeführt. Hier waren nach 3 h einige 5 nm große Ätzlöcher zu beobachten, aber keine molekulare Auflösung möglich. Nach 18 h Abscheidungsdauer bei 60 °C konnten jedoch einige 5-10 nm große Domänen mit molekularer Auflösung abgebildet werden. Sowohl bei Abscheidungen bei RT als auch bei 60 °C für 18 h aus 5  $\mu\text{M}$  Lösung ist die gleiche  $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  Überstruktur zu beobachten. Diese Interpretation vernachlässigt jedoch, dass insbesondere bei Abscheidungen bei RT viele Defektstellen existieren, die die ideale Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen $\cdot\text{cm}^{-2}$  reduzieren können (vergleiche IR-Absorbanzen in Abbildung 93).

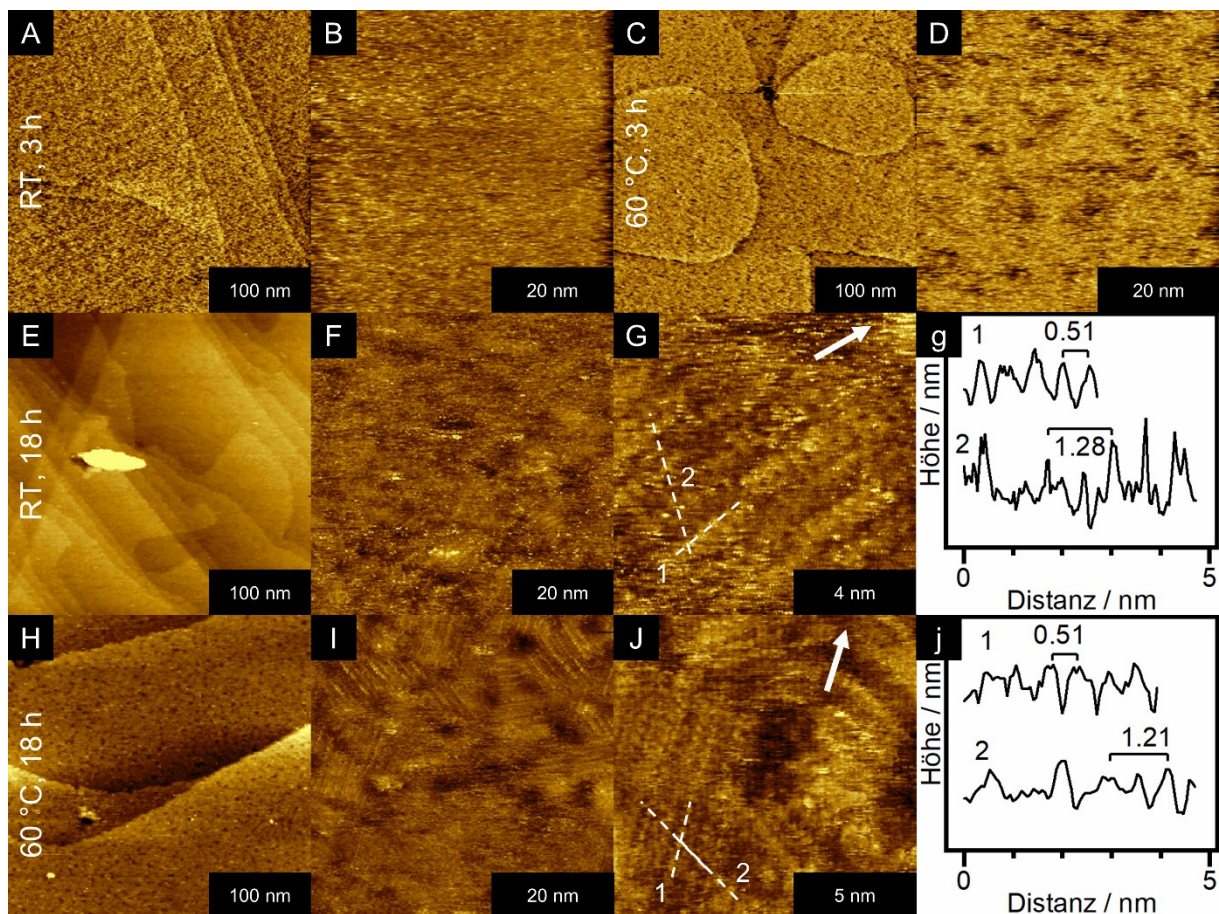


Abbildung 91: STM-Messungen von PFA4 Monolagen nach unterschiedlichen Abscheidungs-temperaturen und -dauern aus 5  $\mu\text{M}$  Lösung (Thiolatäquivalent = 10  $\mu\text{M}$ ). Linienscans sind gestrichelt und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung als Pfeil eingezeichnet. Die entsprechenden Höhenprofile befinden sich rechts von den Bildern mit molekularer Auflösung. Messbedingungen waren 2-4 pA, 200-300 mV.



Weitere Abscheidungen von PFA4 wurden mit leicht verringerter Konzentration ( $3 \mu\text{M}$ ) für längere Einlegezeiten der Substrate (bis zu 66 h) durchgeführt. Diese Bedingungen erwiesen sich als besser für die Bildung von PFA-SAMs, da hier weniger Ätzlöcher und größere Domänen (9-15 nm) mit relativ wenigen Defektstellen entstanden. Unter den verbesserten Abscheidungsbedingungen von PFA4 sind die Domänen 10 nm breit (vergleiche Abbildung 92) und 30 nm lang. Ätzlöcher haben eine ähnliche, längliche Form wie die Domänen und sind 4-8 nm groß. PFA4 bildet eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Überstruktur. In der eingezeichneten Elementarzelle in Abbildung 92 C befinden sich 3 Moleküle in der Elementarzelle, so dass hier eine Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen $\cdot\text{cm}^{-2}$  erreicht wurde.

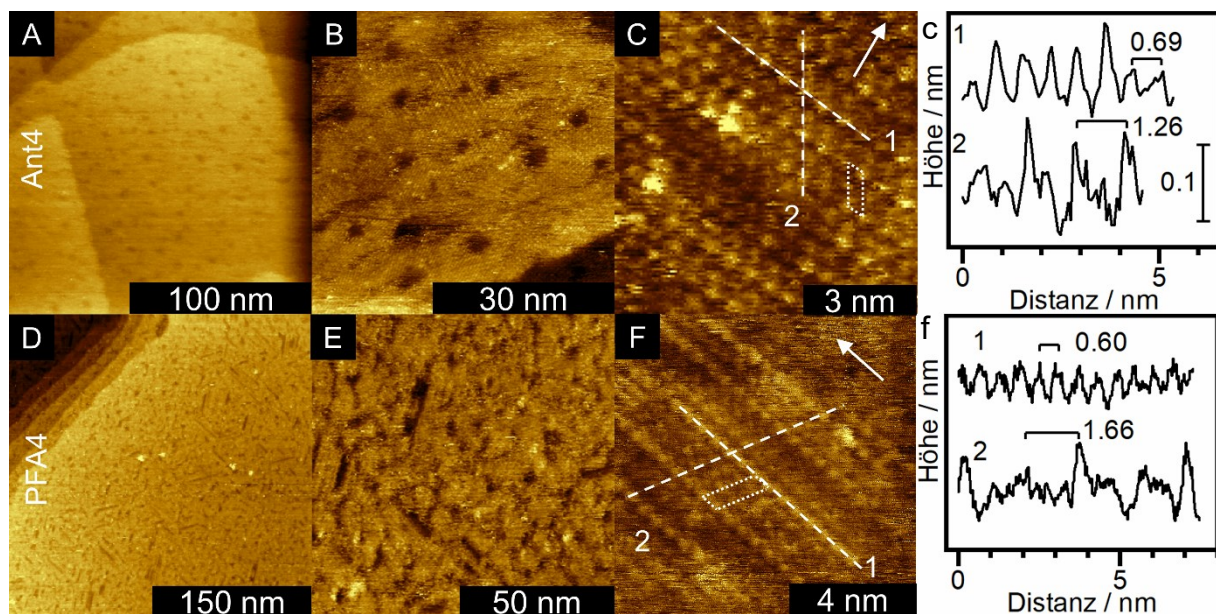


Abbildung 92: STM-Messungen von Ant4 und PFA4 Monolagen, welche bei  $60^\circ\text{C}$  für 18 h aus  $3 \mu\text{M}$  Lösung abgeschieden wurden. Linienscans sind gestrichelt und die  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung als Pfeil eingezeichnet. Die entsprechenden Höhenprofile befinden sich rechts von den Bildern mit molekularer Auflösung. Messparameter (A-C): 6 pA, 200 mV, (D-F): 2 pA, 220 mV.

Die IR-Spektren der Optimierung sind in Abbildung 93 zu finden. Es sind keine qualitativen Unterschiede sichtbar, da sich die relativen Verhältnisse der relevanten Banden nicht verändern. Die leicht unterschiedlichen Absorbanzen können auf unterschiedliche Reflektivitäten der Substrate und unterschiedliche Defektdichten (vergleiche Abbildung 91) zurückzuführen sein. In einigen Fällen sind breite Signale von  $1200\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche auf eine Verunreinigung der Abscheidungslösung hindeuten.

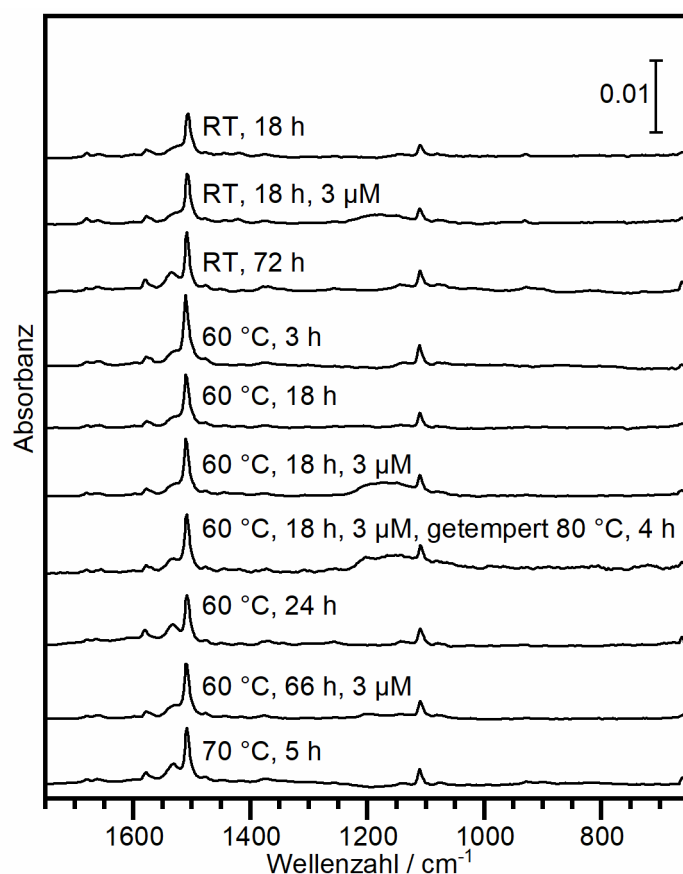


Abbildung 93: IRRA-Spektren von PFA4-Abscheidungen aus Ethanol bei verschiedenen Temperaturen und Einlegedauern. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Präkursorkonzentration  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Lösungen mit einer Konzentration von  $0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Thiolatäquivalenten, die Ant4 und PFA4 zu unterschiedlichen Teilen beinhalteten, wurden zur Bildung gemischter Monolagen verwendet und mit Ellipsometrie und IRRA-Spektren charakterisiert, um die Fähigkeit der beiden Moleküle, gemischte Monolagen zu bilden, einschätzen zu können.

Tabelle 20: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken von Ant4/PFA4 Mischungen. Der Anteil von PFA4 in der Lösung ist angegeben.

Anteil PFA4	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
Schichtdicke / nm	$1.83 \pm 0.05$	$1.43 \pm 0.05$	$1.86 \pm 0.07$	$1.96 \pm 0.4$	$2.3 \pm 0.2$

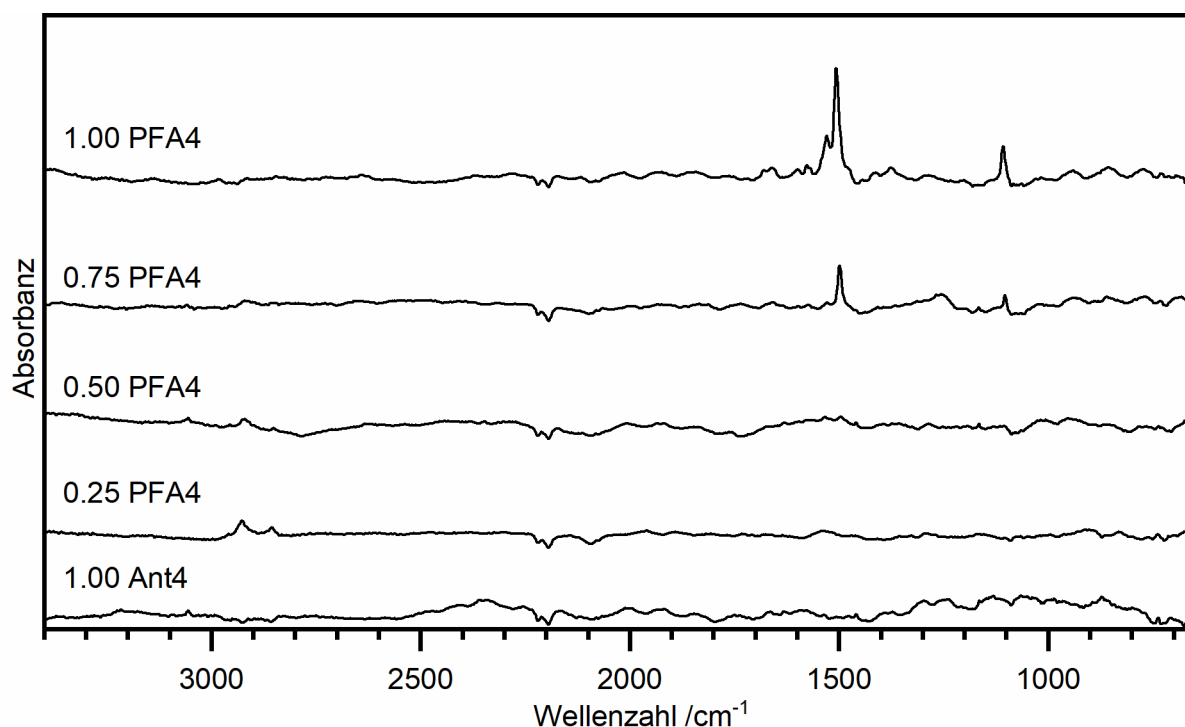


Abbildung 94: IRRAS der Mischungsreihe von Ant4 und PFA4. Die Abscheidungen erfolgten bei RT aus Lösungen mit einer Gesamtschwefelkonzentration von  $0.03 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Der Anteil von PFA4 in Lösung bzw. von Ant4 in Lösung ist an der linken Seite vermerkt. Die Intensität der prägnanten Bande bei  $1500 \text{ cm}^{-1}$  der 0.75 PFA4 Mischung beträgt 38% der reinen Monolage von PFA4. Da die Absorbanz der IR-Banden von Ant4 im Gegensatz zu den Banden von PFA4 sehr gering ist und es zu Interferenzeffekten von Probe und Hintergrund kam, erscheinen die Ant4-IR-Banden verschwindend gering.

Die gemischten Schichten wiesen eine niedrigere Schichtdicke auf als für die jeweilige Mischung bei einer linearen Interpolation zu erwarten wäre. IRRAS ließen keine quantitativ aussagekräftigen Rückschlüsse auf die Mischverhältnisse zu. Es ist jedoch ersichtlich, dass nach Abscheidungen aus einer 1:1 gemischten Lösung kaum PFA4 in der Monolage ist. Dies erklärt sich damit, dass Thiole ca. 50-mal schneller als Disulfide bereits chemisorbierte Thiolatmoleküle in SAMs ersetzen können.<sup>[315]</sup>

### 9.3. Material und Methoden

#### 9.3.1. Chemikalien

Als Lösungsmittel diente in 3-4 Zyklen mit "freeze-pump-thaw" entgastes Ethanol (p.a., Fisher Scientific). Wenn nicht anders angegeben, wurden Lösungen mit  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Gesamtthiolkonzentration verwendet. Die Präkursoren wurden von *J. Dauselt* (Ant4) und *Z. Zhang* (PFA4) im Arbeitskreis um *Prof. Dr. A. Terfort* synthetisiert.



### 9.3.2. Präparation der Monolagen

Substrate wurden in Präkursorlösungen eingelegt und nach Entnahme mit reinem Lösungsmittel abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Für Abscheidungen wurde Ethanol (p.a.) verwendet. Die Präkursorlösungen wurden  $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  angesetzt. Für Abscheidungen von gemischten Lösungen wurde eine Gesamt-Schwefel-Konzentration von  $30 \text{ }\mu\text{M}$  verwendet. Abscheidungen fanden in geschlossenen Glasgefäßen unter Luftausschluss statt. Die SAMs wurden bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  für 24-72 h abgeschieden, um die Ordnung der Monolagen zu erhöhen.<sup>[337,338,342-344]</sup>

### 9.4. Zusammenfassung

Die Überstrukturen von Ant4 und PFA4 orientieren sich an der Au(111) Oberfläche und weisen vergleichbare Packungsdichten sowie mehrere nicht-äquivalente Moleküle auf. Überraschenderweise bildet PFA4 in einigen Domänen dicht gepackte Monolagen. Nähert man den Querschnitt durch das aromatische System, erhält man unter Berücksichtigung des Van der Waals Radius von Fluor eine Fläche von  $0.21 \text{ nm}^2$  für senkrecht auf der Oberfläche stehende Moleküle, was einer Packungsdichte von  $4.63 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm entspricht. Die Packung ist für PFA4 demnach möglich und kann durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH Gruppen in der Kette verstärkt werden.<sup>[94]</sup> Eine so dichte Packung wird, wie in den Messungen zu sehen ist, nicht durchgehend vorgefunden. Es gibt (Rand-)Bereiche, in denen nur zwei Moleküle pro Elementarzelle existieren und wo sich das Molekül in der Mitte auf eine Seite lehnt. Die Bildung von 1:1 Monolagen, in denen Ant4 und PFA4 homogen gemischt sind, war nicht möglich, da die Disulfide bereits chemisorbierte Thiolate in Monolagen viel langsamer ersetzen als Thiole. Mit STM beobachtete Ant4 und PFA4 Domänen folgen der  $\langle 11\bar{2} \rangle$  Richtung auf Au(111) und weisen vergleichbare Packungsdichten auf, was generell für eine mögliche, alternierende Stapelfolge der beiden Moleküle in der SAM spricht, wenn beide Präkursoren als Thiole oder beide Präkursoren als Disulfide vorlägen.

### 9.5. Eigenanteil

STM-Messungen, Infrarotspektroskopie, Ellipsometrie

## 10. Potentialinduzierte Phasenübergänge in aromatischen Monolagen

### 10.1. Projektmotivation

Die Modifizierung von Elektroden mit SAMs erlaubt das Einstellen von chemischen und physikalischen Eigenschaften.<sup>[7,17,228]</sup> Für Elektroden sind besonders elektrisch leitende, konjugierte  $\pi$ -Systeme von Interesse, da sie einen effektiven Ladungstransport an den Schnittstellen ermöglichen.<sup>[8,222,226]</sup> Aromatische Systeme zeichnen sich besonders durch ihre Quadrupolwechselwirkungen aus, welche sich in unterschiedlichen Oberflächenstrukturen aufgrund verschiedener Orientierungen der aromatischen Systeme zueinander äußern.<sup>[76,345]</sup> Ist das aromatische System direkt mit der Thiolatgruppe verknüpft, nimmt es über das  $sp^2$ -gebundene Schwefelatom Einfluss auf die Schwefel-Gold Bindung, so dass diese abhängig von der elektronischen Situation des Aromaten gestärkt oder geschwächt werden kann.<sup>[81]</sup> Befindet sich das Thiolat direkt am aromatischen System, bildet der Präkursor auf der Gold(111)-Oberfläche Gold-Inseln anstelle von Ätzlöchern, welche durch aliphatisch gebundene Thiolate gebildet werden. Die Chemisorption des Thiols schwächt die Bindung der ersten Lage Goldatome zu den Atomen im Festkörper, was zur Erhöhung der Mobilität der Adatome führt. Adatome beeinflussen die Oberflächenmorphologie von Monolagen durch ihre potentialinduzierte Mobilisierung in Adsorptions- und Desorptionsprozessen von chemisorbierten Thiolen wie 4-Methylbenzothiolat, 4-Nitrobenzothiolat und Benzoxazol-2-thiolat.<sup>[34,165,346–348]</sup> Die Potentialabhängigkeit von Phasenübergängen konnte auch mit STM untersucht werden.<sup>[349]</sup>

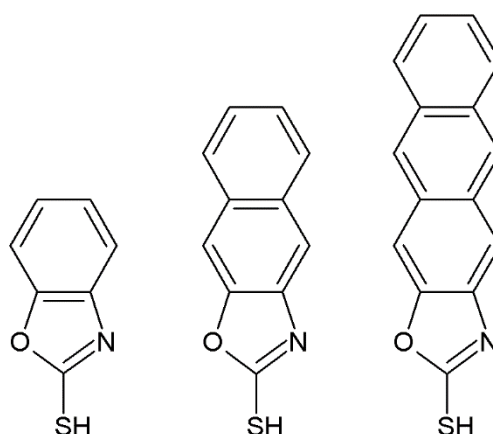


Abbildung 95: Die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle (von links) Benzoxazol-2-thiol (BOx), Naphthalinoxazol-2-thiol (NOx) und Anthracenoxazol-2-thiol (AOx).

Hier werden als Modellsysteme Benzoxazol-2-thiol, Naphthalinoxazol-2-thiol und Anthracenoxazol-2-thiol verwendet. Durch Anbindung der Ankergruppe an die 2'-Position von Aromaten kann der Aromat verschieden zur Oberfläche ausgerichtet sein.<sup>[34]</sup> Durch die Pseudo- $C_{2v}$  Symmetrie werden Probleme mit der unsymmetrischen Anbindung der Ankergruppe umgangen. Die gelösten Moleküle sowie deren SAMs wurden mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS), Cyclovoltammetrie (CV), elektroreduktiver Desorption und STM untersucht, um Informationen über Oberflächendichte und Oberflächenstabilität zu erhalten.<sup>[30]</sup>

## 10.2. Projektinhalt

CVs der isolierten Präkursoren zeigten Oxidationspotentiale von 1.45 V (BOx), 1.02 V (NOx) und 0.64 V (AOx) gegen Ag/AgCl. Die Reduktionspotentiale waren nicht zugänglich, da die Präkursoren in den dafür nötigen Lösungsmitteln nicht löslich waren. Sie wurden daher aus den Oxidationspotentialen und den bekannten Bandlücken berechnet, was Reduktionspotentiale von -2.50 V (BOx), -2.60 V (NOx) und -2.38 V (AOx) ergab.

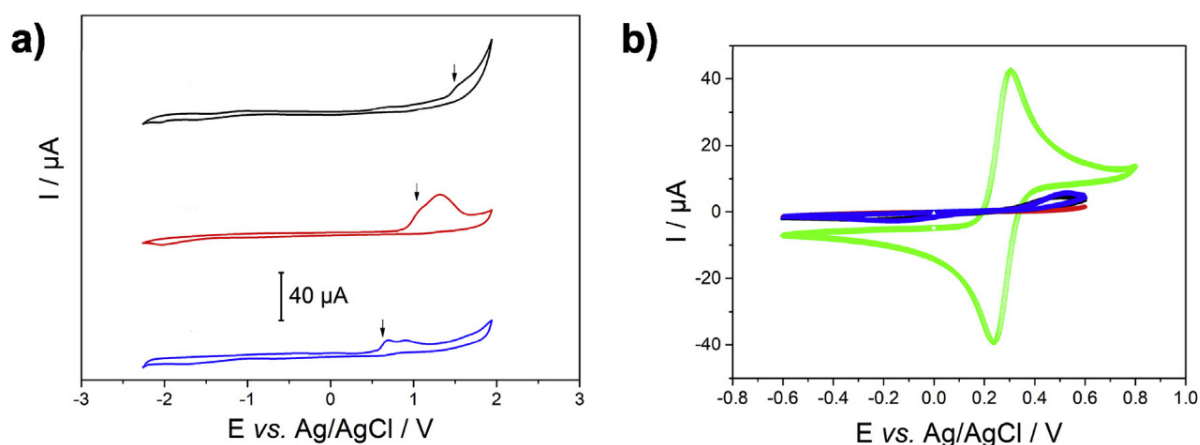


Abbildung 96: a) CVs von BOx (schwarz), NOx (rot) und AOx (blau) in 0.1 M TBAHFP in MeCN; b) CVs von der blanken Goldelektrode (grün) und SAMs von BOx, NOx und AOx auf Gold in 0.1 M KNO<sub>3</sub> mit 1 mmol·L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> und 1 mmol·L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. WE: Au, CE: Pt, RE: Ag/AgCl. Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s. Die Abbildung wurde übernommen.<sup>[350]</sup>

Diese Werte sind außerhalb der zugänglichen Spannungsfenster typischer Lösungsmittel. Um das elektrochemische Verhalten der SAMs zu bestimmen, wurden diese auf polykristallinen Goldelektroden aufgebracht. Für CVs wurde das reversible System [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> und als Referenz eine blanken Goldelektrode verwendet. Die blanken Goldelektrode zeigte klar definierte wellenförmige Signale und Stromspitzen, was bedeutete, dass das Redoxpaar [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> den Redoxprozess ohne Hinderung durchläuft. Beschichtete Goldelektroden zeigen dagegen eine Tendenz, den Elektronenübertrag auf das Redoxpaar zu hemmen.

Mit SAMs beschichtete Elektroden zeigten quasi-reversibles Redoxverhalten in KCl und beinahe irreversibles Verhalten in KNO<sub>3</sub>. Keine SAM unterdrückt die elektrochemische Aktivität vollständig, aber die SAMs zeigen Unterschiede im Ausmaß der Verringerung der elektrochemischen Aktivität. Es wurde beobachtet, dass die elektrochemische Aktivität der SAM mit zunehmender Größe des Aromaten abnimmt. Ein Ladungsübertrag war für alle SAMs zu beobachten. Es gibt zwei Mechanismen, die solche Faraday'schen Ströme erzeugen: Defekte des molekularen Films und leitende Pfade durch das molekulare Rückgrat. Eine vollständige Inhibition des Stroms findet nicht statt, was möglicherweise auf nicht dichtest-gepackte Monolagen zurückzuführen ist.

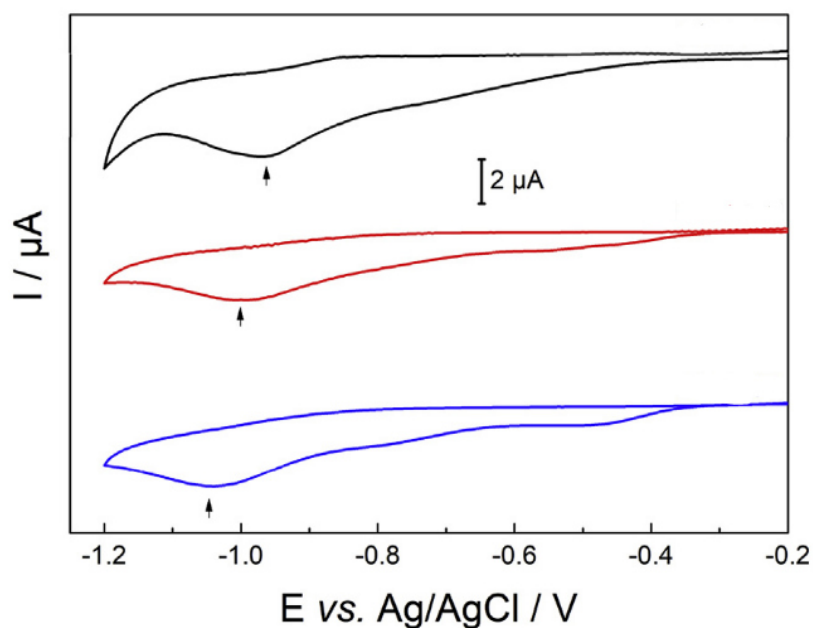


Abbildung 97: Reduktive Desorption der SAMs BOx (schwarz), NOx (rot) und AOx (blau) von Goldelektroden in 0.1 M NaOH. Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s. Die Abbildung wurde verändert.<sup>[350]</sup>

Elektrochemische, reduktive Desorptionsexperimente erlauben, den Bedeckungsgrad der Oberfläche zu bestimmen. In diesen Experimenten werden aus den reduktiven Ladungsdichten  $\sigma$  als Fläche unter dem Reduktionspeak die dazugehörigen Oberflächenbedeckungen  $\Gamma$  der Monolagen erhalten.

$$\Gamma = \frac{\sigma_{Peak}}{nF} \text{ mit } \sigma_{Peak} = \frac{Q_{Peak}}{A_{aktiv}} \quad (26)$$

$\Gamma$  kann aus der oben genannten Formel berechnet werden, wobei  $Q_{Peak}$  die reduktive Ladung,  $n$  die Anzahl der involvierten Elektronen ( $n=1$  für Faraday'schen Desorptionsprozess),  $F$  die Faradaykonstante und  $A_{aktiv}$  die elektrochemisch aktive Fläche der Arbeitselektrode ist. Die

theoretische Packungsdichte für die vorliegenden Goldelektroden ist  $5.0 \cdot 10^{14}$  Moleküle·cm<sup>-2</sup>.<sup>[351]</sup> Obwohl die Ladungsdichten aufgrund der Unsicherheit der Basislinie und der Reproduzierbarkeit der SAMs variieren, sind die elektrochemisch bestimmten Packungsdichten in guter Übereinstimmung mit XPS Messungen.

Tabelle 21: Desorptionspotentiale, reduktive Ladungsdichten und Packungsdichten der SAMs.

SAM	$E_{\text{Peak}}/\text{V}$	$\sigma_{\text{Peak}}/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\Gamma/10^{14}$ Moleküle·cm <sup>-2</sup>	Packungsdichte, XPS /10 <sup>14</sup> Moleküle·cm <sup>-2</sup>
BOx	-0.95 ± 0.02	64 ± 13	3.9 ± 0.8	3.9
NOx	-1.00 ± 0.02	65 ± 11	4.1 ± 0.7	4.0
AOx	-1.05 ± 0.03	65 ± 4	4.1 ± 0.3	4.1

Desorptionspeak-Potentiale zeigen, dass die SAMs in der Reihenfolge AOx>NOx>BOx gegen Desorption resistent sind. Die Resistenz ist mit intermolekularen Kräften zu erklären, welche die Struktur der SAM stabilisieren und stärker sind, je länger das aromatische Rückgrat ist.<sup>[326,352]</sup>

Aus EIS und CV Messungen wurden Erkenntnisse über Ladungstransfer-Widerstände, kapazitive Eigenschaften und Elektronentransfer-Kinetiken erhalten. Der Elektronentransfer-Prozess scheint diffusionskontrolliert zu sein, wobei AOx Monolagen ein stärkeres ladungstransferkontrolliertes Verhalten zeigen als BOx und NOx Monolagen, was auf eine gute Blockade der Redoxreaktion hindeutet. Die Kapazitäten von BOx, NOx und AOx SAMs waren in der gleichen Größenordnung, so dass die Defektdichten wahrscheinlich ähnlich sind.

Die Permeabilität der drei SAMs wurde durch EIS in Abwesenheit eines Redoxpaares getestet. Die SAMs desorbierten zunächst nicht, gingen keine Redoxreaktion ein und zeigten keine strukturellen Veränderungen. Die SAMs BOx und NOx wurden bei Spannungen von <-0.2 V und <-0.3 V für Ionen permeabel und ihre Struktur änderte sich. Dieser Effekt ist für Alkanthiolate bekannt.<sup>[353]</sup> AOx zeigte das Verhalten erst bei <-0.4 V und nur bei mittleren und hohen Konzentrationen von Elektrolyten. Diese Schwelle ist vermutlich ein Resultat von potentialabhängigen Phasenumwandlungen der drei untersuchten SAMs. Diese Phasenumwandlung konnte für die SAM von AOx mit STM visualisiert werden.

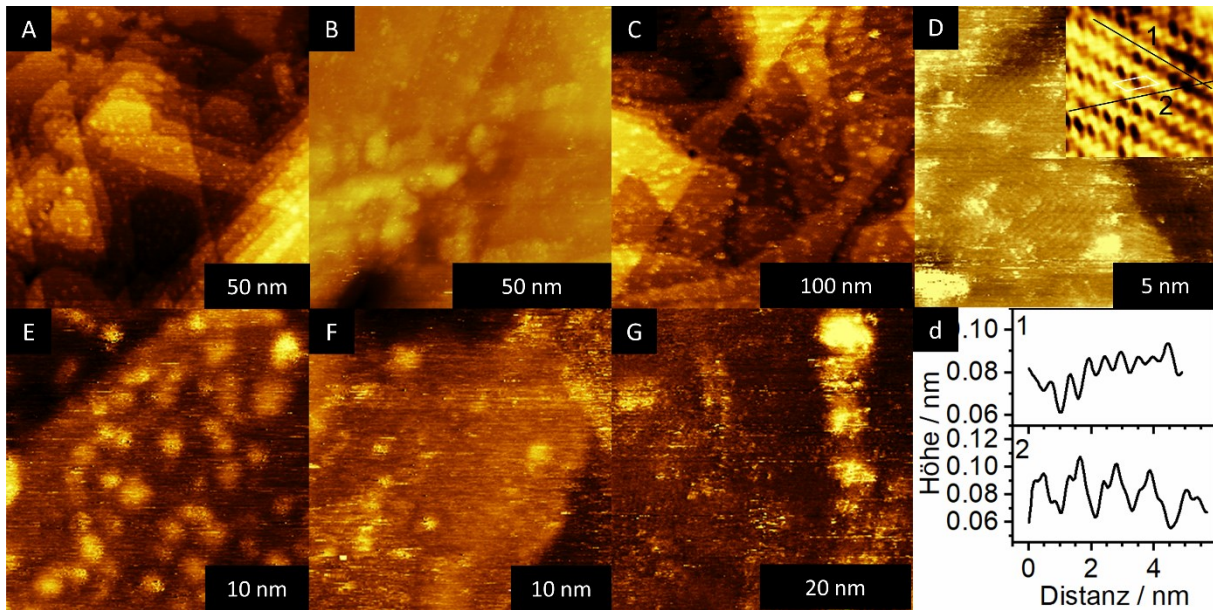


Abbildung 98: STM-Messungen (10 pA) der SAMs BO<sub>x</sub> (A,E), NO<sub>x</sub> (B,F) und AO<sub>x</sub> (C,D) bei einer Spannung von -400 mV und AO<sub>x</sub> bei +200 mV (G). Profillinien entlang  $\langle 11\bar{2} \rangle$  und die  $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle sind in dem Inlay von D eingezeichnet.

Die elektrochemischen Erkenntnisse über die Struktur und Defekte sind im Einklang mit STM-Messungen. Alle SAMs zeigen ca. 5 nm große Inseln, so dass Chemisorption und Adatom-bildung zunächst vergleichbar sind. Für BO<sub>x</sub> und NO<sub>x</sub> konnten keine molekularen Strukturen aufgelöst werden, was eine niedrige Ordnung und entsprechend niedrige Packungsdichte nahelegt. Von AO<sub>x</sub> war es möglich, einen spannungsabhängigen Phasenübergang abzubilden. Bei einer Spannung von +200 mV konnten keine langreichweitigen Strukturen gefunden werden. Bei -400 mV sind jedoch geordnete Domänen neben einigen wenigen ungeordneten Domänen sichtbar. Die Vektoren der Elementarzelle geordneter Domänen betragen  $b_1 = 0.52 \pm 0.05$  nm und  $b_2 = 1.1 \pm 0.1$  nm mit einem Winkel von  $130^\circ \pm 10^\circ$ . Hieraus leitet sich eine  $(\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  Elementarzelle mit einer Packungsdichte von  $4.6 \cdot 10^{14}$  Molekülen·cm<sup>-2</sup> ab, welche vergleichbar mit der von Anthracenthio-lat-SAMs ist.<sup>[354]</sup> Die Packungsdichte der dicht gepackten Domänen ist etwas größer als die in EIS- und XPS-Experimenten ermittelte Packungsdichte. Dieser Unterschied lässt sich aber durch die gleichzeitig beobachteten ungeordneten Domänen erklären.

Die Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit dem elektrochemischen Verhalten. Die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche ändert sich nicht innerhalb des gewählten Spannungsbereiches, jedoch verdichtet sich die Packung bei niedrigen Potentialen. Dies ergibt lokal sehr dichte Domänen, die Bereiche niedriger Packungsdichte zurücklassen, welche den Ladungsübertrag in den Elektrolyten erlauben. Bei höheren Potentialen ist die Monolage



dynamischer und die Moleküle brauchen mehr Platz, was die Elektrode effektiv gegen den Elektrolyten abschirmt. Diese Phasenübergänge (geordnet – ungeordnet) sind reversibel.

### **10.3. Zusammenfassung**

Die Charge-Transfer Eigenschaften von Benzoxazol-2-thiol (BOx), Naphthalinoxazol-2-thiol (NOx) und Anthracenoxazol-2-thiol (AOx) wurden in Lösung und in SAMs auf Gold untersucht. Die Oxidationspotentiale verringerten sich in der Reihenfolge BOx>NOx>AOx. Alle SAMs zeigten beinahe vollständige Unterdrückung der Redoxsignale von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  in 0.1 M  $\text{KNO}_3$ . Die Stabilitäten der SAMs gegen reduktive Desorption verliefen in der Reihenfolge  $E_{\text{des}} = -0.95 \text{ V (BOx)} > -1.00 \text{ V (NOx)} > -1.05 \text{ V (AOx)}$ . EIS Messungen zeigten den gleichen Trend für den Widerstand gegen Ladungsübertrag und die Doppelschichtkapazität. Die durch Desorption und Impedanz ermittelten Packungsdichten waren in guter Übereinstimmung mit XPS Messungen und den STM-Messungen von AOx. Die Ratenkonstanten nahmen in der Reihenfolge BOx>NOx>AOx zu. Diese Beobachtungen zeigen, wie die Abschirmung des Ladungsübertrages mit der Dichte der Monolagen und der zunehmenden Länge des aromatischen Rückgrates zunimmt.

#### 10.4. Material und Methoden

Benzoxazol-2-thiol (Sigma Aldrich) wurde vor Benutzung sublimiert. Ultrareines Wasser war von Millipore-Reinheit mit  $R > 18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ . Acetonitril (LC-MS grade, Merck) wurde über aktiviertes, basisches Aluminiumoxid (Merck) filtriert. Kaliumhexacyanidoferrat (II), Kaliumhexacyanidoferrat(III) (Merck), KCl (VWR BDH ProLabo),  $\text{KNO}_3$  (Carl Roth), Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat (TBAHFP, Sigma Aldrich), NaOH (Guessing) und Schwefelsäure (Fisher Scientific) wurden direkt verwendet.  $\text{NO}_x$  und  $\text{AO}_x$  wurden von C. Partes im Arbeitskreis um Prof. Dr. Terfort synthetisiert und aufgereinigt.<sup>[34]</sup>

CV und EIS Messungen wurden in einer konventionellen SVC-3 Zelle mit Drei-Elektroden-Anordnung und einem Compact Stat Potentiostaten (Ivium Technologies) und IviumSoft (V. 2.411) von S. Schneider im Arbeitskreis um Prof. Dr. Terfort bei RT durchgeführt. Als Gegenelektrode diente ein gewickelter Pt Draht und als Referenzelektrode Ag/AgCl (3 M KCl, double junction, Amel S.r.l., Italien). Polykristalline Goldelektroden (mit und ohne SAMs) wurden als Arbeitselektroden verwendet. Zwischen jeder Messung wurde die Lösung für 1 min gerührt. Alle Lösungen wurden vor Einsatz für 30 min mit Ar entgast. EC Desorptionsexperimente wurden mit 0.1 M NaOH bei einer 50 mV/s Scanrate durchgeführt. Für die CV-Charakterisierung der SAMs wurde 1 M KCl mit jeweils  $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  sowie 0.1 M  $\text{KNO}_3$  mit jeweils  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  genutzt.

EIS Messungen wurden mit sinusförmiger Potentialmodulierung mit  $\pm 10 \text{ mV}$  Amplitude mit einem festen DC Potential (entweder offenes Kreispotential oder Serie von  $-0.6 \text{ V}$  bis  $0.6 \text{ V}$  in  $0.1 \text{ V}$  Schritten) moduliert. Die Impedanzen wurden für 181 Frequenzen logarithmisch zwischen 100 kHz und 100 mHz verteilt. EIS Daten wurden entsprechenden elektronischen Schaltungen und Modellparametern wie z.B. dem Charge-Transfer Widerstand  $R_{CT}$  angenähert. Impedanzspektren wurden gemessen, nachdem sich bei RT ein stabiles Potential bei offenem Stromkreis einstellte. Als Probelösungen wurden 0.1 M  $\text{KNO}_3$  mit und ohne  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  mit und ohne  $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  mit und ohne  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  benutzt.

Polykristalline Goldelektroden mit einer Fläche von  $0.0707 \text{ cm}^2$  (ALS Co. Ltd., Tokio, Japan) und einer elektrochemisch aktiven Fläche von  $(0.087 \pm 0.004) \text{ cm}^2$  (ermittelt mit CV und Messung der Doppelschichtkapazität) wurden vor jeder Messserie entsprechend einem elektrochemischen Protokoll gesäubert.<sup>[355]</sup> Die Substrate wurden anschließend in entgastes Ethanol (p.a.) mit  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Präkursorkonzentration bei RT für 24 h eingelegt. Vor jeder

Messung wurden die SAM-beschichteten Elektroden mit absolutem Ethanol und anschließend ultrareinem Wasser gespült.

STM Messungen wurden mit 10 pA Tunnelstrom bei Spannungen von +200 mV, -200 mV und -400 mV durchgeführt. Au(111) Substrate auf Glimmer wurden für 24 h in entgaste, 1 mmol·L<sup>-1</sup> Ethanollösungen (p.a.) eingelegt und nach Entnahme mit Ethanol (p.a.) gespült.

### **10.5. Eigenanteil**

STM-Messungen und Auswertung für die Publikation<sup>[350]</sup>

S. Schneider, C. Partes, A. Wiesner, A. Terfort, Potential-Induced Phase Transition of Benzoxazole-2-Thiol, Naphthaleneoxazole-2-Thiol and Anthraceneoxazole-2-Thiol Monolayers on Gold Electrodes, *Electrochim. Acta* **2018**, 283, 167–173.

## 11. Experimentelles

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Experimente in dieser Arbeit wie in den folgenden Unterkapiteln beschrieben durchgeführt.

### 11.1. Substrate

Es kamen zwei Arten von Goldsubstraten zum Einsatz. Au(111) auf Glimmer-Substraten für STM-Messungen wurden hauptsächlich kommerziell bezogen (von Georg Albert PVD Beschichtungen, Karlsruhe, und von Phasis, Genf). Diese hatten 300 nm bzw. 200 nm dicke Au(111) Oberflächen mit ähnlich großen Terrassen. Au auf Si(100)-Wafern für alle anderen Methoden wurden an einer Bedampfungsanlage vor Ort hergestellt.

Die Bedampfungsanlage trug eine während der Prozesse rotierende Halterung, in der acht Substrate befestigt werden konnten. In der Anlage konnten mittels eines Elektronenstrahls oder zweier widerstandsbeheizter Wolfram-Schiffe Metalle im UHV verdampft werden. Der Elektronenstrahl wurde mit 10 kV Spannung von der Glühkathode mittels Magnetfelder in einen GlassyCarbon Tiegel mit Gold oder einen Wolfram-Tiegel mit Titan oder Chrom beschleunigt. Die Wolfram-Schiffe wurden mit Potentiostaten gesteuert. Die Bedampfungsraten und Schichtdicken wurden mittels Quarzkristallwaagen gemessen. Shutter über Tiegel und Schiffen ermöglichten eine genaue Einstellung der Schichtdicken. Da Gold keine Verbindung mit oxidierten Si-Oberflächen eingeht, wurde eine 5 nm dicke Ti-Schicht als Haftvermittler vor dem Aufbringen der 200 nm dicken, polykristallinen (mit größtenteils (111) Orientierung) Au-Schicht aufgedampft.

### 11.2. Monolagen

Vor dem Einlegen in Präkursorlösungen wurden für STM bestimmte Glimmer-Au(111) Substrate für 1 min mit 1 Hz durch eine rauschende Butan/Luft Flamme mit 2 cm Abstand zum hellblauen Flammenkegel bewegt. Die Goldseite war dabei von der Flamme abgewandt. Nach kurzem Abkühlen wurden sie in die Lösungen eingelegt. Nach der Entnahme wurden die Substrate mit reinem Lösungsmittel gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und mit leitfähiger Silberkontaktpaste (PLANO GmbH: G3692, Acheson 1415) auf magnetische AFM Metallscheiben (PLANO GmbH) geklebt und kontaktiert. Die präparierten Substrate mussten vor STM Messungen über Nacht an der Luft oder einige Stunden im milden Ölpumpenvakuum trocknen.

Mit polykristallinem Gold beschichtete Si(100) Substrate wurden mit einer Anreißspitze in ca.  $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  große Rechtecke gebrochen, mit tech. dest. Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und in einem H<sub>2</sub>-Plasma (Plasma Cleaner/Sterilizer PDC-32G) für 2 min bei 50 mbar gereinigt. Anschließend wurden die Substrate in Petrischalen mit Deckel verwahrt und zügig in die Präkursorlösungen eingelegt. Als Lösungsmittel wurde in drei Zyklen mittels freeze-pump-thaw entgasetes Ethanol (p.a., Fisher Scientific) verwendet.

### **11.3. Rastertunnelmikroskopie**

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem Bruker NanoScope Multimode 8 mit einer MultiMode V SPM Control Station, J-Typ Messkopf und Tunnelstromverstärker (Low Current STM Converter, Modell MMSTMLCE) durchgeführt. Der Scannerkopf AS-0.5 ("A") hatte eine maximale Auslenkung von  $1.4 \times 1.4 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Als Sonde diente ein mit einem Seitenschneider geschnittener Pt:Ir (80:20) Draht mit 0.25 mm Durchmesser. Die Qualität der Spitzen wurde mit HOPG überprüft. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit Gwyddion 2.4.1.<sup>[356]</sup>

### **11.4. Ellipsometrie**

Ellipsometrische Schichtdickenbestimmungen wurden an der Goethe Universität Frankfurt mit einem Sentech SE400 Ellipsometer bei einem Einfallswinkel von 70° relativ zur Oberflächennormalen durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente ein HeNe Laser. Eine Si-Photodiode detektierte die reflektierte Strahlung. Der Probenstisch wurde vor Messungen mit Ethanol (tech. dest. oder p.a.) gereinigt. Die Ellipsometrieparameter der im H<sub>2</sub>-Plasma gereinigten Au|Ti|Si(100) Substrate wurden zügig nach Entnahme und kurz vor dem Einlegen in Präkursorlösungen an vier Stellen bestimmt und notiert. Diese mindestens 3 mm voneinander entfernten Stellen wurden mit Mikrometerschrauben angesteuert. Die Schichtdicken der Monolagen wurden anschließend an den notierten Stellen bestimmt und gemittelt. Zur Berechnung der Schichtdicken ist die Angabe einer effektiven Brechzahl nötig. Im Laufe dieser Arbeit wurden verschiedene Systeme untersucht, so dass verschiedene Brechzahlen für z.B. Aliphaten ( $n = 1.45$ ), Heteroaromaten ( $n = 1.55$ ) und hochfluorierte aromatische Systeme ( $n = 1.40$ ) verwendet wurden. Bei gemischten Systemen wurde die Brechzahl je nach Studie angepasst, da hier die effektive Brechzahl unbekannt ist und die Schichtdickenbestimmung eine Orientierung zur Vergleichbarkeit von z.B. unterschiedlich gemischten Monolagen darstellt.

### **11.5. Infrarotspektroskopie**

Zur Aufnahme von IR Spektren wurde ein FT-IR Spektrometer (Thermo Scientific Nicolet 6700) mit Michelson-Interferometer mit HeNe Laser, einer SiC Strahlungsquelle (Globar) und

einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten MCT-Halbleiterdetektor verwendet. Der Messbereich betrug  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ . Der Strahlengang wurde vor und während Messungen mit gereinigter Luft gespült und der Probenstisch mit Ethanol (p.a.) gereinigt. Für IRRAS Messungen wurde das zu messende Substrat mit der Goldseite nach unten auf die Öffnung des Probenstisches (Smart SAGA) gelegt. Der Einfallswinkel des Strahls betrug  $80^\circ$  zur Oberflächennormalen. Als Hintergrund dienten Substrate mit perdeuterierten Dodecanthiolat-SAMs. Für eine Aufnahme wurden 256 Einzelscans gemittelt. Eine Probe wurde mehrfach gemessen und gemittelt. Spektren der Reinsubstanzen wurden mit einer "attenuated total reflection (ATR) Einheit (Smart Performer) mit einer Diamantzelle gemessen.

### **11.6. Quantenchemische Rechnungen**

Zur Berechnung von Infrarotspektren wurde ORCA 4 verwendet.<sup>[357]</sup> Als Input diente die mittel "unitary force-field" (UFF) in Avogadro<sup>[358]</sup> optimierte Molekülgeometrie sowie die Methode BP86 von *Becke* und *Perdew* und der Karlsruher Basissatz def2-SVP. Mit der gleichen Kombination wurde auch die Geometrie optimiert, welche zur Abschätzung von Moleküllängen und Schichtdicken herangezogen wurde.



## 12. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Ant4	4-(Anthracen-2-yl)butan-1-thiol
AOx	Anthracenoxazol-2-thiol
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BOx	Benzoxazol-2-thiol
BXB	3,3'-Disulfandiylbis(N-phenylpropanamid)
BXF	3- {[3-Oxo-3-(phenylamin)propyl]disulfanyl} -N-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl]propanamid
CF <sub>3</sub> -BPT	4'-(Trifluormethyl)-biphenyl-4-thiol
CH <sub>3</sub> -BPT	4'-Methylbiphenyl-4-thiol
CHC	Core Hole Clock Spektroskopie
cross-S	2,5-Difluor-4-sulfanylbenzonitril
cross-Se	2,5-Difluor-4-(selenoacetat)-benzonitril
CV	Cyclovoltammetrie
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte
down-S	3,5-Difluor-4-sulfanylbenzonitril
down-Se	3,5-Difluor-4-(selenoacetat)-benzonitril
EGaIn	Eutektische Gallium Indium Legierung
ET	Elektronentransfer
et al.	"und andere"
EtOH	Ethanol
F-BPT	4'-Fluor-biphenyl-4-thiol
FT	Fourier-Transform(ierte)
FXF	3,3'-Disulfandiylbis{N-[2,3,5,6-tetrafluor-4-(trifluormethyl)phenyl]propanamid}
H-BPT	Biphenyl-4-thiol
HOPG	Hoch orientierter pyrolytischer Graphit
HRXPS	Hochauflösende Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
MePPm-down	2-(4-Methylphenyl)pyrimidin-5-thiol
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
NOx	Naphthalinoxazol-2-thiol
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
oop	Engl.: "out-of-plane" aus der (aromatischen) Ebene heraus
OSC	Organischer Halbleiter
OTFT	Organischer Dünnschichttransistor
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	[1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen]-dichloro-palladium(II)
PDOS	Projizierte Zustandsdichte
PEPPSI	engl.: pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation
PEPPSI-IPr	(3-Chlorpyridyl)-(1,3-diisopropylimidazol-2-yliden)-palladium(II)-dichlorid
PFA4	Di-[(4-Nonafluoranthracen-2-ylamino)propan]disulfid

PmPm-down	2,5'-Bipyrimidin-5-thiol
PmPmP1-down	5'-(4-(Mercaptomethyl)phenyl)-2,5'-bipyrimidin
PmPmP1-up	2'-(4-(Mercaptomethyl)phenyl)-2,5'-bipyrimidin
PmPm-up	2,5'-Bipyrimidin-2'-thiol
PmP-up	2-(4-Mercaptophenyl)pyrimidin
PP	1,1'-Biphenyl-4-thiol
PPm-down	2-Phenylpyrimidin-5-thiol
PPP1	Terphenyl-4-methanthiol
RAES	Resonante Auger Spektroskopie
RE	Referenzelektrode
rect	rechtwinklig
RT	Raumtemperatur
SAM	Selbst anordnende Monolage
STM	Rastertunnelmikroskopie
Surf. Sci.	Surface Science
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluoridophosphat
TDM	Übergangsdipolmoment
tech.	technisch (Reinheit)
THF	Tetrahydrofuran
TIPSSH	Triisopropylsilanthiol
TNCQ	7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan
TPCF <sub>3</sub>	4''-(Trifluormethyl)-1,1':4',1''-terphenyl-4-thiol
TPCH <sub>3</sub>	4''-Methyl-1,1':4',1''-terphenyl-4-thiol
TPF	4''-Fluor-1,1':4',1''-terphenyl-4-thiol
TPSF <sub>5</sub>	4''-(Pentafluor-λ <sup>6</sup> -sulfanyl)-1,1':4',1''-terphenyl-4-thiol
TTF	Tetrathiafulvalen
UPS	Ultraviolettphotonenspektroskopie
up-S	2,6-Difluor-4-sulfanylbenzonitril
up-Se	2,6-Difluor-4-(selenoacetat)-benzonitril
WE	Arbeitselektrode
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

### 13. Literatur

- [1] N. J. Brewer, G. J. Leggett, Chemical Force Microscopy of Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold: Evidence for Phase Separation, *Langmuir* **2004**, *20*, 4109–4115.
- [2] R. R. Kolega, J. B. Schlenoff, Self-Assembled Monolayers of an Aryl Thiol: Formation, Stability, and Exchange of Adsorbed 2-Naphthalenethiol and Bis(2-naphthyl) Disulfide on Au, *Langmuir* **1998**, *14*, 5469–5478.
- [3] H. Schönherr, G. J. Vancso, Tribological Properties of Self-Assembled Monolayers of Fluorocarbon and Hydrocarbon Thiols and Disulfides on Au(111) Studied by Scanning Force Microscopy, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *8–9*, 243–249.
- [4] C.-H. Shen, J.-C. Lin, Improving the Surface Biocompatibility with the Use of Mixed Zwitterionic Self-Assembled Monolayers Prepared by a Proper Solvent, *Langmuir* **2011**, *27*, 7091–7098.
- [5] C. A. Schoenbaum, D. K. Schwartz, J. W. Medlin, Controlling Surface Crowding on a Pd catalyst with Thiolate Self-Assembled Monolayers, *J. Catal.* **2013**, *303*, 92–99.
- [6] H. J. Lee, A. C. Jamison, T. R. Lee, Surface Dipoles: A Growing Body of Evidence Supports Their Impact and Importance, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3007–3015.
- [7] Z. Zhang, T. Wächter, M. Kind, S. Schuster, J. W. Bats, A. Nefedov, M. Zharnikov, A. Terfort, Self-Assembled Monolayers of Perfluoroanthracenylaminoalkane Thiolates on Gold as Potential Electron Injection Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 7308–7319.
- [8] O. M. Cabarcos, S. Schuster, I. Hehn, P. P. Zhang, M. M. Maitani, N. Sullivan, J.-B. B. Giguère, J.-F. F. Morin, P. S. Weiss, E. Zojer et al., Effects of Embedded Dipole Layers on Electrostatic Properties of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15815–15830.
- [9] G. Ligorio, N. Zorn Morales, E. J. W. List-Kratochvil, Large and Continuous Tuning of the Work Function of Indium Tin Oxide Using Simple Mixing of Self-Assembled Monolayers, *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116*, 3–8.
- [10] A. Busiakiewicz, S. Karthäuser, M. Homberger, P. Kowalzik, R. Waser, U. Simon, Electronic Transport Properties of Individual 4,4'-Bis(mercaptoalkyl)-Biphenyl Derivatives Measured in STM-Based Break Junctions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**,

- 12, 10518.
- [11] M. T. González, E. Leary, R. García, P. Verma, M. Á. Herranz, G. Rubio-Bollinger, N. Martín, N. Agraït, Break-Junction Experiments on Acetyl-Protected Conjugated Dithiols under Different Environmental Conditions, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17973–17978.
- [12] F. Von Wrochem, F. Scholz, A. Yasuda, J. M. Wessels, Probing Structure and Molecular Conductance in Highly Ordered Benzyl Mercaptan Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12395–12401.
- [13] E. Zojer, T. C. Taucher, O. T. Hofmann, The Impact of Dipolar Layers on the Electronic Properties of Organic/Inorganic Hybrid Interfaces, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1900581.
- [14] T. Abu-Husein, S. Schuster, D. A. Egger, M. Kind, T. Santowski, A. Wiesner, R. Chiechi, E. Zojer, A. Terfort, M. Zharnikov, The Effects of Embedded Dipoles in Aromatic Self-Assembled Monolayers, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3943–3957.
- [15] M. Gliboff, H. Li, K. M. Knesting, A. J. Giordano, D. Nordlund, G. T. Seidler, J.-L. Brédas, S. R. Marder, D. S. Ginger, Competing Effects of Fluorination on the Orientation of Aromatic and Aliphatic Phosphonic Acid Monolayers on Indium Tin Oxide, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15139–15147.
- [16] M. Hladík, A. Vetushka, A. Fejfar, H. Vázquez, Tuning of the Gold Work Function by Carborane Films Studied Using Density Functional Theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6178–6185.
- [17] G. Heimel, F. Rissner, E. Zojer, Modeling the Electronic Properties of  $\pi$ -Conjugated Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2494–2513.
- [18] E. Sauter, C. Yildirim, A. Terfort, M. Zharnikov, Adjustment of the Work Function of Pyridine and Pyrimidine Substituted Aromatic Self-Assembled Monolayers by Electron Irradiation, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12834–12841.
- [19] A. Bashir, D. Iqbal, S. M. Jain, K. Barbe, T. Abu-Husein, M. Rohwerder, A. Terfort, M. Zharnikov, Promoting Effect of Protecting Group on the Structure and Morphology of Self-Assembled Monolayers: Terphenylethanethioactate on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25352–25363.
- [20] W. Azzam, A. Bashir, O. Shekhah, Thermal Study and Structural Characterization of Self-Assembled Monolayers Generated from Diadamantane Disulfide on Au(111), *Appl.*

- Surf. Sci.* **2011**, *257*, 3739–3747.
- [21] A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [22] A. Ulman, J. F. Kang, Y. Shnidman, S. Liao, R. Jordan, G.-Y. Choi, J. Zaccaro, A. S. Myerson, M. Rafailovich, J. Sokolov et al., Self-Assembled Monolayers of Rigid Thiols, *Rev. Mol. Biotechnol.* **2000**, *74*, 175–188.
- [23] M. D. Marquez, O. Zenasni, A. C. Jamison, T. R. Lee, Homogeneously Mixed Monolayers: Emergence of Compositionally Conflicted Interfaces, *Langmuir* **2017**, *33*, 8839–8855.
- [24] F. Rissner, D. A. Egger, L. Romaner, G. Heimel, E. Zojer, The Electronic Structure of Mixed Self-Assembled Monolayers, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6735–6746.
- [25] K.-Y. Wu, S.-Y. Yu, Y.-T. Tao, Continuous Modulation of Electrode Work Function with Mixed Self-Assembled Monolayers and Its Effect in Charge Injection, *Langmuir* **2009**, *25*, 6232–6238.
- [26] J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, Mixed Self-Assembled Monolayers of Highly Polar Rigid Biphenyl Thiols, *Langmuir* **1999**, *15*, 2095–2098.
- [27] D. Vuillaume, *Molecular Electronics Based on Self-Assembled Monolayers*, Oxford University Press, **2017**.
- [28] E. Sauter, C.-O. Gilbert, J. Boismenu-Lavoie, J.-F. Morin, M. Zharnikov, Mixed Aliphatic Self-Assembled Monolayers with Embedded Polar Group, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23017–23024.
- [29] N. Ballav, M. Zharnikov, Reorientation-Promoted Exchange Reaction in Aromatic Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15037–15044.
- [30] J. Dauselt, J. Zhao, M. Kind, R. Binder, A. Bashir, A. Terfort, M. Zharnikov, Compensation of the Odd–Even Effects in Aliphatic Self-Assembled Monolayers by Nonsymmetric Attachment of the Aromatic Part, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2841–2854.
- [31] D. M. Fitzgerald, E. K. Krisanda, C. G. Szytko, L. Gaby Avila-Bront, Ambient STM Study of Sequentially Adsorbed Octanethiol and Biphenylthiol Monolayers on Au(111), *Surf. Sci.* **2017**, *662*, 102–112.

- [32] G. Xu, D. P. Woodruff, N. Bennett, M. Elliott, J. E. MacDonald, STM Study of Molecule Double-Rows in Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols, *Langmuir* **2010**, *26*, 8174–8179.
- [33] S. Aravinthan, M. Cummings, J. Gould, H. Haddadi, C. Mangiacotti, K. McCabe, C. Roy, L. G. Avila-Bront, Characterization of Binary Self-Assembled Monolayers Formed from the Sequential Deposition of 2-Naphthalenethiol and Octanethiol, *Surf. Sci.* **2019**, *679*, 117–127.
- [34] C. Partes, C. Yildirim, S. Schuster, M. Kind, J. W. Bats, M. Zharnikov, A. Terfort, Self-Assembled Monolayers of Pseudo-C2V-Symmetric, Low-Band-Gap Areneoxazolethiolates on Gold Surfaces, *Langmuir* **2016**, *32*, 11474–11484.
- [35] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, Thioaromatic Monolayers on Gold: a New Family of Self-Assembling Monolayers, *Langmuir* **1993**, *9*, 2974–2981.
- [36] M. Wróbel, T. Żaba, E. Sauter, M. Krawiec, J. Sobczuk, A. Terfort, M. Zharnikov, P. Cyganik, Thermally Stable and Highly Conductive SAMs on Ag Substrate—The Impact of the Anchoring Group, *Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7*, 2000947.
- [37] D. Fracasso, M. I. Muglali, M. Rohwerder, A. Terfort, R. C. Chiechi, Influence of an Atom in EGaIn/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11367–11376.
- [38] M. R. Battaglia, A. D. Buckingham, J. H. Williams, The Electric Quadrupole Moments of Benzene and Hexafluorobenzene, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *78*, 421–423.
- [39] M. B. Smith, K. Efimenko, D. A. Fischer, S. E. Lappi, P. K. Kilpatrick, J. Genzer, Study of the Packing Density and Molecular Orientation of Bimolecular Self-Assembled Monolayers of Aromatic and Aliphatic Organosilanes on Silica, *Langmuir* **2007**, *23*, 673–683.
- [40] R. Harbers, T. Heepenstrick, D. F. Perepichka, M. Sokolowski, Pure and Mixed Ordered Monolayers of Tetracyano-2,6-naphthoquinodimethane and Hexathiapentacene on the Ag(100) surface, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 1188–1199.
- [41] L. Zhu, Y. Yi, Y. Li, E.-G. Kim, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, Prediction of Remarkable Ambipolar Charge-Transport Characteristics in Organic Mixed-Stack Charge-Transfer Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2340–2347.
- [42] C. Deibel, T. Strobel, V. Dyakonov, C. Deibe, T. Strobe, V. Dyakonov, C. Deibel, T.



- Strobel, V. Dyakonov, C. Deibe et al., Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4097–4111.
- [43] C. Wang, H. Dong, L. Jiang, W. Hu, Organic Semiconductor Crystals, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 422–500.
- [44] S. Braun, W. R. Salaneck, M. Fahlman, Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450–1472.
- [45] L. Ye, M. P. de Jong, T. Kudernac, W. G. van der Wiel, J. Huskens, Doping of Semiconductors by Molecular Monolayers: Monolayer Formation, Dopant Diffusion and Applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, *62*, 128–134.
- [46] V. Coropceanu, A. Demetrio, S. Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. Bre, Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chem. Rev.* **2007**, *4*, 926–952.
- [47] G. Nanchev, B. Diaconescu, F. Hagelberg, K. Pohl, Self-Assembly of Methanethiol on the Reconstructed Au(111) Surface, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 081401.
- [48] F. Mulder, G. van Dijk, C. Huiszoon, Ab Initio Calculations of Multipole Moments, Polarizabilities and Long-Range Interaction Coefficients for the Azabenzene Molecules, *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 577–603.
- [49] J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabinyc, E. P. Kateri, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2597–2609.
- [50] A. Kühnle, S. Vollmer, T. R. Linderoth, G. Witte, F. Besenbacher, Adsorption of Dodecanethiol on Cu(110): Structural Ordering upon Thiolate Formation, *Langmuir* **2002**, *18*, 5558–5565.
- [51] F. Schreiber, Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- [52] M. H. Dishner, J. C. Hemminger, F. J. Feher, Direct Observation of Substrate Influence on Chemisorption of Methanethiol Adsorbed from the Gas Phase onto the Reconstructed Au(111) Surface, *Langmuir* **1997**, *13*, 2318–2322.
- [53] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, Fundamental Studies of the Interactions of Adsorbates on Organic Surfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1987**, *84*, 4739–4742.
- [54] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, Fundamental Studies of Microscopic Wetting

- on Organic Surfaces. 2. Interaction of Secondary Adsorbates with Chemically Textured Organic Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 570–579.
- [55] C. Masens, M. J. Ford, M. B. Cortie, The Effect of Surface Symmetry on the Adsorption Energetics of SCH<sub>3</sub> on Gold Surfaces Studied Using Density Functional Theory, *Surf. Sci.* **2005**, *580*, 19–29.
- [56] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437–463.
- [57] J. Liu, M. Kind, B. Schüpbach, D. Käfer, S. Winkler, W. Zhang, A. Terfort, C. Wöll, Triptycene-Terminated Thiolate and Selenolate Monolayers on Au(111), *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 892–905.
- [58] A. Shaporenko, A. Ulman, A. Terfort, M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers of Alkaneselenolates on (111) Gold and Silver, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3898–3906.
- [59] F. Terán Arce, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, Dynamic Characteristics of Adsorbed Monolayers of 1-Dodecanethiol on Gold (111) Terraces from In-Situ Scanning Tunneling Microscopy Imaging, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1053–1067.
- [60] Y.-T. T. Tao, C.-C. C. Wu, J.-Y. Y. Eu, W.-L. L. Lin, K.-C. C. Wu, C. H. Chen, Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on Evaporated Gold, *Langmuir* **1997**, *13*, 4018–4023.
- [61] T. Matsuura, Y. Shimoyama, Growth Kinetics of Self-Assembled Monolayers of Thiophene and Terthiophene on Au(111): An Infrared Spectroscopic Study, *Eur. Phys. J. E* **2002**, *7*, 233–240.
- [62] C. Vericat, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111): Surface Structures, Defects and Dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3258.
- [63] A. Vilan, D. Aswal, D. Cahen, Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248–4286.
- [64] W. Azzam, A. Bashir, A. Terfort, T. Strunskus, C. Wöll, Combined STM and FTIR Characterization of Terphenylalkanethiol Monolayers on Au(111): Effect of Alkyl Chain Length and Deposition Temperature, *Langmuir* **2006**, *22*, 3647–3655.
- [65] P. Cyganik, K. Szelagowska-Kunstman, A. Terfort, M. Zharnikov, Odd–Even Effect in

- Molecular Packing of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolate Self-Assembled Monolayers on Au(111): Scanning Tunneling Microscopy Study, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15466–15473.
- [66] L. Jiang, C. S. S. Sangeeth, C. A. Nijhuis, The Origin of the Odd–Even Effect in the Tunneling Rates across EGaIn Junctions with Self-Assembled Monolayers (SAMs) of n-Alkanethiolates, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10659–10667.
- [67] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, C. Wöll, Pronounced Odd–Even Changes in the Molecular Arrangement and Packing Density of Biphenyl-Based Thiol SAMs: A Combined STM and LEED Study, *Langmuir* **2003**, *19*, 8262–8270.
- [68] J. M. Gottfried, Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 259–379.
- [69] S. Fujii, U. Akiba, M. Fujihira, Geometry for Self-Assembling of Spherical Hydrocarbon Cages with Methane Thiulates on Au(111), *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13629–13635.
- [70] Y. J. Son, S. Han, K. Yoshizawa, T. Hayashi, M. Hara, J. Noh, Displacement Processes of 1-Adamantanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) by 1-Hexanethiol, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2019**, *19*, 4732–4735.
- [71] F. S. Benneckendorf, V. Rohnacher, E. Sauter, S. Hillebrandt, M. Münch, C. Wang, S. Casalini, K. Ihrig, S. Beck, D. Jänsch et al., Tetrapodal Diazatriptycene Enforces Orthogonal Orientation in Self-Assembled Monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 6565–6572.
- [72] F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer et al., Triptycene Tripods for the Formation of Highly Uniform and Densely Packed Self-Assembled Monolayers with Controlled Molecular Orientation, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995–6005.
- [73] M. Kamaee, M. Sun, H. Luong, J. van Wijngaarden, Investigation of Structural Trends in Mono-, Di-, and Pentafluorobenzonitriles Using Fourier Transform Microwave Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10279–10292.
- [74] B. Schüpbach, M. Bolte, M. Zharnikov, A. Terfort, Grafting Organic n-Semiconductors to Surfaces: (Perfluoro-p-Terphenyl-4-yl) Alkanethiols, *European J. Org. Chem.* **2010**, 3041–3048.
- [75] A. Grabarek, Ł. Walczak, P. Cyganik, Odd–Even Effect in Peptide SAMs—Competition

- of Secondary Structure and Molecule–Substrate Interaction, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 10964–10971.
- [76] W. Azzam, Adlayer Structures of Anthracethiol on Au(111) after Removal of Covering Multilayers with Probe Scan, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *371*, 562–570.
- [77] E. Sauter, C.-O. Gilbert, J.-F. Morin, A. Terfort, M. Zharnikov, Mixed Monomolecular Films with Embedded Dipolar Groups on Ag(111), *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 19514–19523.
- [78] C. Soon Park, O. Zenasni, M. D. Marquez, H. Justin Moore, T. Randall Lee, Hydrophilic Surfaces via the Self-Assembly of Nitrile-Terminated Alkanethiols on Gold, *AIMS Mater. Sci.* **2018**, *5*, 171–189.
- [79] S. M. Flores, A. Shaporenko, C. Vavilala, H.-J. Butt, M. Schmittel, M. Zharnikov, R. Berger, Control of Surface Properties of Self-Assembled Monolayers by Tuning the Degree of Molecular Asymmetry, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2847–2856.
- [80] J. Kim, Y. S. Rim, Y. Liu, A. C. Serino, J. C. Thomas, H. Chen, Y. Yang, P. S. Weiss, Interface Control in Organic Electronics Using Mixed Monolayers of Carboranethiol Isomers, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2946–2951.
- [81] C. Vericat, M. E. Vela, G. Corthey, E. Pensa, E. Cortés, M. H. Fonticelli, F. Ibañez, G. E. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals: A Review Article on Sulfur-Metal Chemistry and Surface Structures, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 27730–27754.
- [82] D. Barriet, C. M. Yam, O. E. Shmakova, A. C. Jamison, T. R. Lee, 4-Mercaptophenylboronic Acid SAMs on Gold: Comparison with SAMs Derived from Thiophenol, 4-Mercaptophenol, and 4-Mercaptobenzoic Acid, *Langmuir* **2007**, *23*, 8866–8875.
- [83] M. Şologan, M. Boccalon, S. Bidoggia, C. Gentilini, L. Pasquato, P. Pengo, Self-sorting in mixed fluorinated/hydrogenated assemblies, *Supramol. Chem.* **2017**, *29*, 808–822.
- [84] S. P. Pujari, L. Scheres, T. Weidner, J. E. Baio, M. A. Cohen Stuart, C. J. M. van Rijn, H. Zuilhof, Covalently Attached Organic Monolayers onto Silicon Carbide from 1-Alkynes: Molecular Structure and Tribological Properties, *Langmuir* **2013**, *29*, 4019–4031.
- [85] Q. Sun, A. Selloni, Interface and Molecular Electronic Structure vs Tunneling

- Characteristics of CH<sub>3</sub>- and CF<sub>3</sub>-Terminated Thiol Monolayers on Au(111), *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11396–11400.
- [86] F. Abraham, W. E. Ford, F. Scholz, G. Nelles, G. Sandford, F. von Wrochem, Surface Energy and Work Function Control of AlO<sub>x</sub>/Al Surfaces by Fluorinated Benzylphosphonic Acids, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11857–11867.
- [87] V. Gold, Ed. , *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [88] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, Theoretical Studies of van der Waals Molecules and Intermolecular Forces, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 963–988.
- [89] P. Carro, E. Pensa, C. Vericat, R. C. Salvarezza, Hydrocarbon Chain Length Induces Surface Structure Transitions in Alkanethiolate-Gold Adatom Self-Assembled Monolayers on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2160–2165.
- [90] J. Gao, F. Li, Q. Guo, Balance of Forces in Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24985–24990.
- [91] A. J. Truyens, J. Vekeman, F. Tielens, A Subtle Balance Between Interchain Interactions and Surface Reconstruction at the Origin of the Alkylthiol/Au(111) Self-Assembled Monolayer Geometry, *Surf. Sci.* **2020**, *696*, 121597.
- [92] J. Ossowski, J. Rysz, M. Krawiec, D. Maciazek, Z. Postawa, A. Terfort, P. Cyganik, Oscillations in the Stability of Consecutive Chemical Bonds Revealed by Ion-Induced Desorption, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 1336–1340.
- [93] J. C. Thomas, D. P. Goronzy, K. Dragomiretskiy, D. Zosso, J. Gilles, S. J. Osher, A. L. Bertozzi, P. S. Weiss, Mapping Buried Hydrogen-Bonding Networks, *ACS Nano* **2016**, *10*, 5446–5451.
- [94] M. Kim, J. N. Hohman, A. C. Serino, P. S. Weiss, Structural Manipulation of Hydrogen-Bonding Networks in Amide-Containing Alkanethiolate Monolayers via Electrochemical Processing, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19744–19751.
- [95] P. A. Lewis, R. K. Smith, K. F. Kelly, L. A. Bumm, S. M. Reed, R. S. Clegg, J. D. Gunderson, J. E. Hutchison, P. S. Weiss, The Role of Buried Hydrogen Bonds in Self-Assembled Mixed Composition Thiols on Au{111}, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10630–10636.

- [96] A. D. Buckingham, Molecular Quadrupole Moments, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1959**, *13*, 183.
- [97] S. Horiuchi, T. Hasegawa, Y. Tokura, Molecular Donor–Acceptor Compounds as Prospective Organic Electronics Materials, *J. Phys. Soc. Japan* **2006**, *75*, 051016.
- [98] P. Bündgen, F. Grein, A. J. Thakkar, Dipole and Quadrupole Moments of Small Molecules. An Ab Initio Study Using Perturbatively Corrected, Multi-Reference, Configuration Interaction Wave Functions, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1995**, *334*, 7–13.
- [99] S. Li, H. Kurtz, P. Korambath, Y.-S. Li, Infrared Spectra, Photochemistry, and ab initio Calculations of Matrix Isolated Methanethiol/Sulfur Dioxide Complex, *J. Mol. Struct.* **2000**, *550–551*, 235–244.
- [100] S. Lee, A. B. Mallik, D. C. Fredrickson, Dipolar–Dipolar Interactions and the Crystal Packing of Nitriles, Ketones, Aldehydes, and C(sp<sup>2</sup>)–F Groups, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 279–290.
- [101] A. Gavezzotti, Packing Analysis of Organic Crystals Containing Carbonyl or Cyano Groups, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4319–4325.
- [102] S. D. Evans, E. Urankar, A. Ulman, N. Ferris, Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols Containing a Polar Aromatic Group: Effects of the Dipole Position on Molecular Packing, Orientation, and Surface Wetting Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4121–4131.
- [103] J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. H. Yang, G. Y. Liu, Self-Assembled Rigid Monolayers of 4'-Substituted-4-Mercaptobiphenyls on Gold and Silver Surfaces, *Langmuir* **2001**, *17*, 95–106.
- [104] A. Ulman, Self-Assembled Monolayers of 4-Mercaptobiphenyls, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 855–863.
- [105] S. Liao, Y. Shnidman, A. Ulman, Adsorption Kinetics of Rigid 4-Mercaptobiphenyls on Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3688–3694.
- [106] M. Gärtner, E. Sauter, G. Nascimbeni, A. Petritz, A. Wiesner, M. Kind, T. Abu-Husein, M. Bolte, B. Stadlober, E. Zojer et al., Understanding the Properties of Tailor-Made Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments for Interface Engineering, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28757–28774.

- [107] J. C. Thomas, J. J. Schwartz, J. N. Hohman, S. A. Claridge, H. S. Auluck, A. C. Serino, A. M. Spokoyny, G. Tran, K. F. Kelly, C. A. Mirkin et al., Defect-Tolerant Aligned Dipoles within Two-Dimensional Plastic Lattices, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4734–4742.
- [108] M. Gärtner, E. Sauter, G. Nascimbeni, A. Wiesner, M. Kind, P. Werner, C. Schuch, T. Abu-Husein, A. Asyuda, J. W. Bats et al., Self-Assembled Monolayers with Distributed Dipole Moments Originating from Bipyrimidine Units, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 504–519.
- [109] D. Cornil, Y. Olivier, V. Geskin, J. Cornil, Depolarization Effects in Self-Assembled Monolayers: A Quantum-Chemical Insight, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1143–1148.
- [110] M. L. Sushko, A. L. Shluger, Intramolecular Dipole Coupling and Depolarization in Self-Assembled Monolayers, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2228–2236.
- [111] A. D. Buckingham, Direct Method of Measuring Molecular Quadrupole Moments, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1580–1585.
- [112] M. R. Battaglia, A. D. Buckingham, D. Neumark, R. K. Pierens, J. H. Williams, The Quadrupole Moments of Carbon Dioxide and Carbon Disulphide, *Mol. Phys.* **1981**, *43*, 1015–1020.
- [113] Krishnaji, V. Prakash, Evaluation of Molecular Quadrupole Moments, *Rev. Mod. Phys.* **1966**, *38*, 690–709.
- [114] C. Graham, D. A. Imrie, R. E. Raab, Measurement of the electric quadrupole moments of CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> and BF<sub>3</sub>, *Mol. Phys.* **2002**, *93*, 49–56.
- [115] N. Chetty, V. W. Couling, Measurement of the Electric Quadrupole Moments of CO<sub>2</sub> and OCS, *Mol. Phys.* **2011**, *109*, 655–666.
- [116] I. Skarmoutsos, J. Samios, Local Density Augmentation and Dynamic Properties of Hydrogen-and non-Hydrogen-Bonded Supercritical Fluids: A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 044503.
- [117] J. H. Williams, The Molecular Electric Quadrupole Moment and Solid-State Architecture, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593–598.
- [118] C. R. Patric, G. S. Prosser, A Molecular Complex of Benzene and Hexafluorobenzene, *Nature* **1960**, *187*, 1021–1021.
- [119] S. Shakya, I. M. Khan, Charge Transfer Complexes: Emerging and Promising



- Colorimetric Real-Time Chemosensors for Hazardous Materials, *J. Hazard. Mater.* **2021**, *403*, 123537.
- [120] G. Saito, J. P. Ferraris, Requirements for an “Organic Metal,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2141–2145.
- [121] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948–949.
- [122] L. Wu, F. Wu, Q. Sun, J. Shi, A. Xie, X. Zhu, W. Dong, A TTF–TCNQ Complex: an Organic Charge-Transfer System with Extraordinary Electromagnetic Response Behavior, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 3316–3323.
- [123] C. D. Bain, G. M. Whitesides, Modeling organic surfaces with self-assembled monolayers, *Adv. Mater.* **1989**, *1*, 110–116.
- [124] Q. Guo, F. Li, Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold Surfaces: Resolving the Complex Structure at the Interface by STM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19074–19090.
- [125] H. Häkkinen, The Gold-Sulfur Interface at the Nanoscale, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455.
- [126] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, C. Gerber, Golden Interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 719–729.
- [127] B. Lüssem, S. Karthäuser, H. Haselier, R. Waser, The Origin of Faceting of Ultraflat Gold Films Epitaxially Grown on Mica, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *249*, 197–202.
- [128] M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Bibérian, L. L. Kesmodel, I. Bartoš, G. A. Somorjai, The Surface Reconstructions of the (100) Crystal Faces of Iridium, Platinum and Gold. II. Structural Determination by LEED Intensity Analysis, *Surf. Sci.* **1981**, *103*, 218–238.
- [129] R. J. Needs, M. Mansfield, Calculations of the Surface Stress Tensor and Surface Energy of the (111) Surfaces of Iridium, Platinum and Gold, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 7555–7563.
- [130] J. C. Heyraud, J. J. Métois, Anomalous  $1/3$  422 Diffraction Spots from  $\{111\}$  Flat Gold Crystallites: (111) Surface Reconstruction and Moiré Fringes between the Surface and the Bulk, *Surf. Sci.* **1980**, *100*, 519–528.
- [131] F. Hanke, J. Björk, Structure and Local Reactivity of the Au(111) Surface

- Reconstruction, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 235422.
- [132] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, Elastic Stress Domains and the Herringbone Reconstruction on Au(111), *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 1564–1567.
- [133] L. Huang, J. Chevrier, P. Zeppenfeld, G. Cosma, Observation by Scanning Tunneling Microscopy of a Hexagonal Au(111) Surface Reconstruction Induced by Oxygen, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 935–937.
- [134] W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, K. H. Besocke, Atomic Resolution Scanning Tunneling Microscopy Images of Au(111) Surfaces in Air and Polar Organic Solvents, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2193–2196.
- [135] E. A. Wood, Vocabulary of Surface Crystallography, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 1306–1312.
- [136] I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radić, V. Svetličić, H. Vančik, Dimerization of Nitrosobenzene Derivatives on an Au(111) Surface, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20267–20273.
- [137] P. Maksymovych, O. Voznyy, D. B. Dougherty, D. C. Sorescu, J. T. Yates, Gold Adatom as a Key Structural Component in Self-Assembled Monolayers of Organosulfur Molecules on Au(111), *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 206–240.
- [138] N. A. Kautz, S. A. Kandel, Alkanethiol Monolayers Contain Gold Adatoms, and Adatom Coverage Is Independent of Chain Length, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19286–19291.
- [139] J. N. Hohman, M. Kim, B. Schüpbach, M. Kind, J. C. Thomas, A. Terfort, P. S. Weiss, Dynamic Double Lattice of 1-Adamantaneselenolate Self-Assembled Monolayers on Au{111}, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19422–19431.
- [140] P. Maksymovych, J. T. Yates, Au Adatoms in Self-Assembly of Benzenethiol on the Au(111) Surface, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7518–7519.
- [141] Y. Wang, Q. Chi, N. S. Hush, J. R. Reimers, J. Zhang, J. Ulstrup, Scanning Tunneling Microscopic Observation of Adatom-Mediated Motifs on Gold-Thiol Self-Assembled Monolayers at High Coverage, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19601–19608.
- [142] Y. Wang, N. S. Hush, J. R. Reimers, Understanding the Chemisorption of 2-Methyl-2-Propanethiol on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10878–10885.
- [143] E. Torres, A. T. Blumenau, P. U. Biedermann, Steric and Chain Length Effects in the  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  Structures of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111),

- ChemPhysChem* **2011**, *12*, 999–1009.
- [144] M. G. Roper, M. P. Skegg, C. J. Fisher, J. J. Lee, V. R. Dhanak, D. P. Woodruff, R. G. Jones, Atop Adsorption Site of Sulphur Head Groups in Gold-Thiolate Self-Assembled Monolayers, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 87–91.
- [145] S. Bhattacharya, G. Speyer, D. K. Ferry, L. A. Bumm, A Comprehensive Study of the Bridge Site and Substrate Relaxation Asymmetry for Methanethiol Adsorption on Au(111) at Low Coverage, *ACS Omega* **2020**, *5*, 20874–20881.
- [146] C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. M. Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, J. A. Martin Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, J. A. M. Gago et al., Surface Characterization of Sulfur and Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111), *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R867–R900.
- [147] W. Azzam, Self-Assembled Monolayers on Gold Made from Organothiols Containing an Oligophenyl-Backbone, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2003**.
- [148] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2000**.
- [149] F. Besenbacher, Scanning Tunnelling Microscopy Studies of Metal Surfaces, *Reports Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1737–1802.
- [150] L. Duan, S. J. Garrett, An Investigation of Rigid p-Methylterphenyl Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Using Reflection–Absorption Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9812–9816.
- [151] W. Azzam, A. Bashir, P. Ulrich Biedermann, M. Rohwerder, P. U. Biedermann, M. Rohwerder, Formation of Highly Ordered and Orientated Gold Islands: Effect of Immersion Time on the Molecular Adlayer Structure of Pentafluorobenzenethiols (PFBT) SAMs on Au(111), *Langmuir* **2012**, *28*, 10192–10208.
- [152] A. Bashir, W. Azzam, M. Rohwerder, A. Terfort, Polymorphism in Self-Assembled Terphenylthiolate Monolayers on Au(111), *Langmuir* **2013**, *29*, 13449–13456.
- [153] T. Kitagawa, H. Matsubara, T. Okazaki, K. Komatsu, Electrochemistry of the Self-Assembled Monolayers of Dyads Consisting of Tripod-Shaped Trithiol and Bithiophene on Gold, *Molecules* **2014**, *19*, 15298–15313.

- [154] L. B. Picraux, C. D. Zangmeister, J. D. Batteas, Preparation and Structure of a Low-Density, Flat-Lying Decanethiol Monolayer from the Densely Packed, Upright Monolayer on Gold, *Langmuir* **2006**, *22*, 174–180.
- [155] H. Lu, Y. Cao, J. Qi, A. Bakker, C. A. Strassert, X. Lin, K. Ernst, S. Du, H. Fuchs, H. Gao, Modification of the Potential Landscape of Molecular Rotors on Au(111) by the Presence of an STM Tip, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 4704–4709.
- [156] K. W. Hipps, in *Handb. Appl. Solid State Spectrosc.* (Ed.: D.R. Vij), Springer Boston, MA, **2006**, pp. 305–350.
- [157] J. Viernow, D. Y. Petrovykh, A. Kirakosian, J.-L. Lin, F. K. Men, M. Henzler, F. J. Himpsel, Chemical Imaging of Insulators by STM, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 10356–10361.
- [158] J. Loos, The Art of SPM: Scanning Probe Microscopy in Materials Science, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1821–1833.
- [159] A. P. Labonté, S. L. Tripp, R. Reifenberger, A. Wei, Scanning Tunneling Spectroscopy of Insulating Self-Assembled Monolayers on Au(111), *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8721–8725.
- [160] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Imaging Standing Waves in a Two-Dimensional Electron Gas, *Nature* **1993**, *363*, 524–527.
- [161] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- [162] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel,  $7 \times 7$  Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120–123.
- [163] R. V. Mom, S. T. A. G. Melissen, P. Sautet, J. W. M. Frenken, S. N. Steinmann, I. M. N. Groot, The Pressure Gap for Thiols: Methanethiol Self-Assembly on Au(111) from Vacuum to 1 bar, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 12382–12389.
- [164] A. H. Kycia, S. Sek, Z. Su, A. R. Merrill, J. Lipkowski, Electrochemical and STM Studies of 1-Thio- $\beta$ -D-glucose Self-Assembled on a Au(111) Electrode Surface, *Langmuir* **2011**, *27*, 13383–13389.
- [165] S. Herrera, F. Tasca, F. J. Williams, E. J. Calvo, P. Carro, R. C. Salvarezza, Surface Structure of 4-Mercaptopyridine on Au(111): A New Dense Phase, *Langmuir* **2017**, *33*, 9565–9572.

- [166] C. Vaz-Domínguez, M. Pita, A. L. de Lacey, S. Shleev, A. Cuesta, Combined ATR-SEIRAS and EC-STM Study of the Immobilization of Laccase on Chemically Modified Au Electrodes, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16532–16540.
- [167] Y. Y. Lopatina, V. I. Vorobyova, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, A. A. Marchenko, T. S. Zhuk, Structures and Dynamics in Thiolated Diamantane Derivative Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 27477–27482.
- [168] I. H. Musselman, P. E. Russell, Platinum/Iridium Tips with Controlled Geometry for Scanning Tunneling Microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2002**, *8*, 3558–3562.
- [169] A. H. Sørensen, U. Hvid, M. W. Mortensen, K. A. Mørch, Preparation of Platinum/Iridium Scanning Probe Microscopy Tips, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 3059–3067.
- [170] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, **2007**.
- [171] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Nanophysics and Applications*, 3. Auflage, Springer International Publishing Switzerland, Leipzig, **2016**.
- [172] J. W. Gadzuk, Band-Structure Effects in the Field-Induced Tunneling of Electrons from Metals, *Phys. Rev.* **1969**, *182*, 416–426.
- [173] J. Bardeen, Tunnelling from a Many-Particle Point of View, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57–59.
- [174] R. G. Greenler, Reflection Method for Obtaining the Infrared Spectrum of a Thin Layer on a Metal Surface, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1963–1968.
- [175] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**.
- [176] E. P. Wigner, in *Collect. Work. Eugene Paul Wigner*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1993**, pp. 195–208.
- [177] E. B. Wilson, The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule, *Phys. Rev.* **1934**, *45*, 706–714.
- [178] M. K. Debe, Extracting Physical Structure Information from Thin Organic Films with

- Reflection Absorption Infrared Spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **1984**, *55*, 3354–3366.
- [179] P. Drude, Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen, *Ann. Phys.* **1894**, *287*, 77–104.
- [180] P. Drude, Ueber Oberflächenschichten. II. Theil, *Ann. Phys.* **1889**, *272*, 865–897.
- [181] P. Drude, Über Oberflächenschichten. I. Theil, *Ann. Phys.* **1889**, *272*, 532–560.
- [182] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- [183] P. G. de Gennes, Wetting: Statics and Dynamics, *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 827–863.
- [184] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *81*, 167–249.
- [185] R. Tadmor, Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles, *Langmuir* **2004**, *20*, 7659–7664.
- [186] L. Gao, T. J. McCarthy, Contact Angle Hysteresis Explained, *Langmuir* **2006**, *22*, 6234–6237.
- [187] G. Greczynski, L. Hultman, X-ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing, *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *107*, 100591.
- [188] J. Moulder F., W. Stickle F., S. Peter E., K. Bomben D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **1992**.
- [189] J. M. Hollander, W. L. Jolly, X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 193–200.
- [190] G. Hähner, Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy as a Tool to Probe Electronic and Structural Properties of Thin Organic Films and Liquids, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1244–1255.
- [191] A. Nefedov, C. Wöll, in *Surf. Sci. Tech.* (Eds.: G. Bracco, B. Holst), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 277–303.
- [192] C. C. Chang, Auger Electron Spectroscopy, *Surf. Sci.* **1971**, *25*, 53–79.
- [193] M. Zharnikov, Probing Charge Transfer Dynamics in Self-Assembled Monolayers by

- Core Hole Clock Approach, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2015**, *200*, 160–173.
- [194] P. Werner, T. Wächter, A. Asyuda, A. Wiesner, M. Kind, M. Bolte, L. Weinhardt, A. Terfort, M. Zharnikov, Electron Transfer Dynamics and Structural Effects in Benzonitrile Monolayers with Tuned Dipole Moments by Differently Positioned Fluorine Atoms, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 39859–39869.
- [195] S. Neppel, U. Bauer, D. Menzel, P. Feulner, A. Shaporenko, M. Zharnikov, P. Kao, D. L. Allara, Charge Transfer Dynamics in Self-Assembled Monomolecular Films, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 227–231.
- [196] T. Wächter, L. Weinhardt, A. Terfort, M. Zharnikov, Pyridine as a Resonantly Addressable Group to Study Electron-Transfer Dynamics in Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12534–12544.
- [197] H. Hamoudi, S. Neppel, P. Kao, B. Schüpbach, P. Feulner, A. Terfort, D. Allara, M. Zharnikov, Orbital-Dependent Charge Transfer Dynamics in Conjugated Self-Assembled Monolayers, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 2–5.
- [198] D. Menzel, Ultrafast Charge Transfer at Surfaces Accessed by Core Electron Spectroscopies, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2212.
- [199] G. Kladnik, D. Cvetko, A. Batra, M. Dell'Angela, A. Cossaro, M. Kamenetska, L. Venkataraman, A. Morgante, Ultrafast Charge Transfer through Noncovalent Au–N Interactions in Molecular Systems, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16477–16482.
- [200] W. A. Zisman, A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals, *Rev. Sci. Instrum.* **1932**, *3*, 367–370.
- [201] K. Besocke, S. Berger, Piezoelectric Driven Kelvin Probe for Contact Potential Difference Studies, *Rev. Sci. Instrum.* **1976**, *47*, 840–842.
- [202] T. H. Treutler, G. Wittstock, Combination of an Electrochemical Tunneling Microscope (ECSTM) and a Scanning Electrochemical Microscope (SECM): Application for Tip-Induced Modification of Self-Assembled Monolayers, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2923–2932.
- [203] P. P. Craig, V. Radeka, Stress Dependence of Contact Potential: The AC Kelvin Method, *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 258–264.



- [204] V. Palermo, M. Palma, P. Samori, Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 145–164.
- [205] C. S. S. Sangeeth, A. T. Demissie, L. Yuan, T. Wang, C. D. Frisbie, C. A. Nijhuis, Comparison of DC and AC Transport in 1.5–7.5 nm Oligophenylene Imine Molecular Wires across Two Junction Platforms: Eutectic Ga–In versus Conducting Probe Atomic Force Microscope Junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7305–7314.
- [206] J. Chen, S. Gathiaka, Z. Wang, M. Thuo, Role of Molecular Dipoles in Charge Transport across Large Area Molecular Junctions Delineated Using Isomorphic Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23931–23938.
- [207] A. Asyuda, A. Wiesner, X. Wan, A. Terfort, M. Zharnikov, Charge Transport Properties of Single-Component and Binary Aromatic Self-Assembled Monolayers with Methyl and Trifluoromethyl Tail Groups, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 24837–24848.
- [208] C. M. Bowers, D. Rappoport, M. Baghbanzadeh, F. C. Simeone, K.-C. C. Liao, S. N. Semenov, T. Žaba, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, G. M. Whitesides et al., Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11331–11337.
- [209] J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. Daniel Frisbie, J. G. Kushmerick, Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801.
- [210] M. Lenzlinger, E. H. Snow, Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 278–283.
- [211] E. L. Murphy, R. H. Good, Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1464–1473.
- [212] T. Lee, W. Wang, M. A. Reed, Mechanism of Electron Conduction in Self-Assembled Alkanethiol Monolayer Devices, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *1006*, 21–35.
- [213] L. Luo, S. H. Choi, C. D. Frisbie, Probing Hopping Conduction in Conjugated Molecular Wires Connected to Metal Electrodes, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 631–645.
- [214] O. Acton, M. Dubey, T. Weidner, K. M. O'Malley, T.-W. Kim, G. G. Ting, D. Hutchins, J. E. Baio, T. C. Lovejoy, A. H. Gage et al., Simultaneous Modification of Bottom-Contact Electrode and Dielectric Surfaces for Organic Thin-Film Transistors Through Single-Component Spin-Cast Monolayers, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1476–1488.

- [215] C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, C. Wöll, Improved Morphology and Charge Carrier Injection in Pentacene Field-Effect Transistors with Thiol-Treated Electrodes, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 114517.
- [216] C. B. Gorman, Y. He, R. L. Carroll, The Influence of Headgroup on the Structure of Self-Assembled Monolayers As Viewed by Scanning Tunneling Microscopy, *Langmuir* **2001**, *17*, 5324–5328.
- [217] V. S. Khire, T. Y. Lee, C. N. Bowman, Surface Modification Using Thiol–Acrylate Conjugate Addition Reactions, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5669–5677.
- [218] S. Osella, D. Cornil, J. Cornil, Work Function Modification of the (111) Gold Surface Covered by Long Alkanethiol-Based Self-Assembled Monolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2866–2873.
- [219] O. Zenasni, A. C. Jamison, M. D. Marquez, T. R. Lee, Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Terminally Perfluorinated Alkanethiols Bearing Propyl vs. Ethyl Hydrocarbon Spacers, *J. Fluor. Chem.* **2014**, *168*, 128–136.
- [220] K. Tamada, T. Ishida, W. Knoll, H. Fukushima, R. Colorado, M. Graupe, O. E. Shmakova, T. R. Lee, Molecular Packing of Semifluorinated Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold: Influence of Alkyl Spacer Length, *Langmuir* **2001**, *17*, 1913–1921.
- [221] M. D. Marquez, O. Zenasni, D. Rodriguez, T. Yu, S. Sakunkaewkasem, F. Toro Figueira, A. Czader, S. Baldelli, T. R. Lee, Burying the Inverted Surface Dipole: Self-Assembled Monolayers Derived from Alkyl-Terminated Partially Fluorinated Alkanethiols, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 953–968.
- [222] A. Kovalchuk, D. A. Egger, T. Abu-Husein, E. Zojer, A. Terfort, R. C. Chiechi, Dipole-Induced Asymmetric Conduction in Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 69479–69483.
- [223] G. Heimel, L. Romaner, J.-L. Brédas, E. Zojer, Odd–Even Effects in Self-Assembled Monolayers of  $\omega$ -(Biphenyl-4-yl)alkanethiols: A First-Principles Study, *Langmuir* **2008**, *24*, 474–482.
- [224] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus et al., Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668–6697.

- [225] J. Scharf, H.-H. Strehblow, B. Zeysing, A. Terfort, Electrochemical and Surface Analytical Studies of Self-Assembled Monolayers of Three Aromatic Thiols on Gold Electrodes, *J. Solid State Electrochem.* **2001**, *5*, 396–401.
- [226] L. Kong, F. Chesneau, Z. Zhang, F. Staier, A. Terfort, P. A. Dowben, M. Zharnikov, Electronic Structure of Aromatic Monomolecular Films: The Effect of Molecular Spacers and Interfacial Dipoles, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22422–22428.
- [227] B. Kim, S. H. Choi, X. Y. Zhu, C. D. Frisbie, Molecular Tunnel Junctions Based on  $\pi$ -Conjugated Oligoacene Thiols and Dithiols Between Ag, Au, and Pt Contacts: Effect of Surface Linking Group and Metal Work Function, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19864–19877.
- [228] E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinyk, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, R. E. Holmlin, R. Haag et al., Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–Insulator–Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075–5085.
- [229] B. Branchi, F. C. Simeone, M. A. Rampi, in *Unimolecular Supramol. Electron. II. Top. Curr. Chem.* (Ed.: R. Metzger), Springer Berlin Heidelberg, **2011**, pp. 85–119.
- [230] L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick, L. E. Sutton, The Calculation of the Electric Dipole Moments of Some Conjugated Heterocyclic Compounds, *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 113–119.
- [231] D. G. Matei, H. Muzik, A. Götzhäuser, A. Turchanin, Structural Investigation of 1,1'-Biphenyl-4-thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy and Low-Energy Electron Diffraction, *Langmuir* **2012**, *28*, 13905–13911.
- [232] D. Käfer, A. Bashir, G. Witte, Interplay of Anchoring and Ordering in Aromatic Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10546–10551.
- [233] W. Azzam, A Novel Method for Elimination of the Gold-Islands Formed in the Self-Assembled Monolayers of Benzeneselenol on Au(111) Surface, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 2299–2303.
- [234] D. Polster, H. Graaf, Advancing and Receding Angles-Dynamic Contact Angle Measurements on Mixed Alkyl Monolayers, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *265*, 88–93.
- [235] W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, H.-T. T. Rong, M. Buck, C. Wöll, Coexistence of Different Structural Phases in Thioaromatic Monolayers on Au (111), *Langmuir* **2003**,

- 19, 4958–4968.
- [236] E. V. Albano, H. O. Martín, Depolarization Effects due to the Interaction Between Adsorbed Dipoles on Stepped Surfaces, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 7932–7939.
- [237] A. Wiesner, *Herstellung und Optimierung der Abscheidung von Biphenyl- und Bipyrimidinthiolat-SAMs auf Goldoberflächen*, Forschungsarbeit, Frankfurt am Main, **2015**.
- [238] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura, S. Kono, Adsorption of Thiolates to Singly Coordinated Sites on Au(111) Evidenced by Photoelectron Diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 066102.
- [239] M. Zharnikov, High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Studies of Self-Assembled Organic Monolayers, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2010**, 178–179, 380–393.
- [240] K. Heister, L. S. O. Johansson, M. Grunze, M. Zharnikov, A Detailed Analysis of the C 1s Photoemission of n-Alkanethiolate Films on Noble Metal Substrates, *Surf. Sci.* **2003**, 529, 36–46.
- [241] T. C. Taucher, I. Hehn, O. T. Hofmann, M. Zharnikov, E. Zojer, Understanding Chemical versus Electrostatic Shifts in X-Ray Photoelectron Spectra of Organic Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 3428–3437.
- [242] A. El-Sayed, P. Borghetti, E. Goiri, C. Rogero, L. Floreano, G. Lovat, D. J. Mowbray, J. L. Cabellos, Y. Wakayama, A. Rubio et al., Understanding Energy-Level Alignment in Donor–Acceptor/Metal Interfaces from Core-Level Shifts, *ACS Nano* **2013**, 7, 6914–6920.
- [243] A. Petritz, M. Krammer, E. Sauter, M. Gärtner, G. Nascimbeni, B. Schrode, A. Fian, H. Gold, A. Cojocaru, E. Karner-Petritz et al., Embedded Dipole Self-Assembled Monolayers for Contact Resistance Tuning in p-Type and n-Type Organic Thin Film Transistors and Flexible Electronic Circuits, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1804462.
- [244] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y. Yang, O. Fuchs, E. Umbach, C. Heske, A. Ulman, M. Grunze, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Study of Water Adsorption on Pyridine-Terminated Thiolate Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **2004**, 20, 11022–11029.
- [245] R. G. Greenler, Infrared Study of Adsorbed Molecules on Metal Surfaces by Reflection

- Techniques, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 310–315.
- [246] J. Umemura, T. Kamata, T. Kawai, T. Takenaka, Quantitative Evaluation of Molecular Orientation in Thin Langmuir-Blodgett Films by FT-IR Transmission and Reflection-Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 62–67.
- [247] E. Verwüster, E. Wruss, E. Zojer, O. T. Hofmann, Exploring the Driving Forces Behind the Structural Assembly of Biphenylthiolates on Au(111), *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 024706.
- [248] A. Kovalchuk, T. Abu-Husein, D. Fracasso, D. A. Egger, E. Zojer, M. Zharnikov, A. Terfort, R. C. Chiechi, Transition Voltages Respond to Synthetic Reorientation of Embedded Dipoles in Self-Assembled Monolayers, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 781–787.
- [249] C. Van Dyck, V. Geskin, J. Cornil, Fermi Level Pinning and Orbital Polarization Effects in Molecular Junctions: The Role of Metal Induced Gap States, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6154–6165.
- [250] Xiao, Xu, N. J. Tao, Measurement of Single Molecule Conductance: Benzenedithiol and Benzenedimethanethiol, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 267–271.
- [251] V. Obersteiner, D. A. Egger, E. Zojer, Impact of Anchoring Groups on Ballistic Transport: Single Molecule vs Monolayer Junctions, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21198–21208.
- [252] A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegård, N. Stuhr-Hansen, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, Electronic Transport in Single Molecule Junctions: Control of the Molecule-Electrode Coupling through Intramolecular Tunneling Barriers, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1–5.
- [253] M. Gärtner, Dipolare Monoschichten zur Minimierung von Injektionsbarrieren in der organischen Elektronik, Goethe University Frankfurt, **2020**.
- [254] L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, Simple Syntheses of Aryl Alkyl Thioethers and of Aromatic Thiols from Unactivated Aryl Halides and Efficient Methods for Selective Dealkylation of Aryl Alkyl Ethers and Thioethers, *Synthesis (Stuttg.)* **1983**, *1983*, 751–755.
- [255] M. Kreis, S. Bräse, A General and Efficient Method for the Synthesis of Silyl-Protected Arenethiols from Aryl Halides or Triflates, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 313–319.

- [256] N. Ballav, B. Schüpbach, O. Dethloff, P. Feulner, A. Terfort, M. Zharnikov, Direct Probing Molecular Twist and Tilt in Aromatic Self-Assembled Monolayers, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15416–15417.
- [257] W. O. Foye, N. Abood, J. M. Kauffman, Y.-H. Kim, B. R. Patel, A Direct Synthesis of Heterocyclic Thiols, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, *8*, 205–207.
- [258] B. Schüpbach, A. Terfort, A Divergent Synthesis of Oligoarylalkanethiols with Lewis-Basic N-Donor Termini, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3552–3562.
- [259] J. K. Whitesell, R. E. Davis, L. L. Saunders, R. J. Wilson, J. P. Feagins, Influence of Molecular Dipole Interactions on Solid-State Organization, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3267–3270.
- [260] J. F. Kang, A. Ulman, R. Jordan, D. G. Kurth, Optically Induced Band Shifts in Infrared Spectra of Mixed Self-assembled Monolayers of Biphenyl Thiols, *Langmuir* **1999**, *15*, 5555–5559.
- [261] S. Watcharinyanon, E. Moons, L. S. O. Johansson, Mixed Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Terminated and Unsubstituted Alkanethiols on Gold: Surface Structure and Work Function, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1972–1979.
- [262] S. Y. Abate, D.-C. Huang, Y.-T. Tao, Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Layer with Phosphonic Acid Monolayer in Perovskite Solar Cells: Effect of Chain Length and Terminal Functional Group, *Org. Electron.* **2020**, *78*, 105583.
- [263] A. Shaporenko, K. Rössler, H. Lang, M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers of Ferrocene-Substituted Biphenyl Ethynyl Thiols on Gold, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24621–24628.
- [264] O. Zenasni, M. D. Marquez, A. C. Jamison, H. J. Lee, A. Czader, T. R. Lee, Inverted Surface Dipoles in Fluorinated Self-Assembled Monolayers, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7433–7446.
- [265] I. Hehn, S. Schuster, T. Wächter, T. Abu-Husein, A. Terfort, M. Zharnikov, E. Zojer, Employing X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Determining Layer Homogeneity in Mixed Polar Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2994–3000.
- [266] E. Sauter, A. Terfort, M. Zharnikov, Pronounced Solvent Effect on the Composition of Binary Self-Assembled Monolayers with Embedded Dipole Moments, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 28596–28604.

- [267] J. F. Kang, S. Liao, R. Jordan, A. Ulman, Mixed Self-assembled Monolayers of Rigid Biphenyl Thiols: Impact of Solvent and Dipole Moment, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9662–9667.
- [268] G. D. Kong, S. E. Byeon, S. Park, H. Song, S. Y. Kim, H. J. Yoon, Mixed Molecular Electronics: Tunneling Behaviors and Applications of Mixed Self-Assembled Monolayers, *Adv. Electron. Mater.* **2020**, *6*, 1901157.
- [269] S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y.-T. Tao, D. L. Allara, P. S. Weiss, Phase Separation of Mixed-Composition Self-Assembled Monolayers into Nanometer Scale Molecular Domains, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7636–7646.
- [270] H. Schönherr, H. Ringsdorf, Self-Assembled Monolayers of Symmetrical and Mixed Alkyl Fluoroalkyl Disulfides on Gold. 1. Synthesis of Disulfides and Investigation of Monolayer Properties, *Langmuir* **1996**, *12*, 3891–3897.
- [271] F. Chesneau, H. Hamoudi, B. Schüpbach, A. Terfort, M. Zharnikov, Modification of Self-Assembled Monolayers of Perfluoroterphenyl-Substituted Alkanethiols by Low-Energy Electrons, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4773–4782.
- [272] P. Pallavicini, C. Bernhard, G. Dacarro, F. Denat, Y. A. Diaz-Fernandez, C. Goze, L. Pasotti, A. Taglietti, Optical Method for Predicting the Composition of Self-Assembled Monolayers of Mixed Thiols on Surfaces Coated with Silver Nanoparticles, *Langmuir* **2012**, *28*, 3558–3568.
- [273] C. D. Bain, J. Evall, G. M. Whitesides, Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7155–7164.
- [274] J. M. Pitarke, P. M. Echenique, F. Flores, Apparent Barrier Height for Tunneling Electrons in STM, *Surf. Sci.* **1989**, *217*, 267–275.
- [275] W. Sammer, R. Gompfer, K. Polborn, YARBUP, *CSD Commun.* **2005**, .
- [276] A. A. Dameron, T. J. Mullen, R. W. Hengstebeck, H. M. Saavedra, P. S. Weiss, Origins of Displacement in 1-Adamantanethiolate Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6747–6752.
- [277] J. Dai, Z. Li, J. Jin, J. Cheng, J. Kong, S. Bi, Study of the Solvent Effect on the Quality of Dodecanethiol Self-Assembled Monolayers on Polycrystalline Gold, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *624*, 315–322.



- [278] X. Huang, J. J. Dubowski, Solvent-Mediated Self-Assembly of Hexadecanethiol on GaAs (001), *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *299*, 66–72.
- [279] F. T. Oyerokun, R. A. Vaia, J. F. Maguire, B. L. Farmer, Role of Solvent Selectivity in the Equilibrium Surface Composition of Monolayers Formed from a Solution Containing Mixtures of Organic Thiols, *Langmuir* **2010**, *26*, 11991–11997.
- [280] A. Shaporenko, P. Cyganik, M. Buck, A. Ulman, M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers of Semifluorinated Alkaneselenolates on Noble Metal Substrates, *Langmuir* **2005**, *21*, 8204–8213.
- [281] Y.-S. Shon, C. Mazzitelli, R. W. Murray, Unsymmetrical Disulfides and Thiol Mixtures Produce Different Mixed Monolayer-Protected Gold Clusters, *Langmuir* **2001**, *17*, 7735–7741.
- [282] R. Frei, T. Courant, M. D. Wodrich, J. Waser, General and Practical Formation of Thiocyanates from Thiols, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 2662–2668.
- [283] J. Lukkari, M. Meretoja, I. Kartio, K. Laajalehto, M. Rajamäki, M. Lindström, J. Kankare, Organic Thiosulfates (Bunte Salts): Novel Surface-Active Sulfur Compounds for the Preparation of Self-Assembled Monolayers on Gold, *Langmuir* **1999**, *15*, 3529–3537.
- [284] A. Houmam, H. Muhammad, M. Chahma, K. Koczur, D. F. Thomas, 4-Nitrophenyl Sulfonyl Chloride as a New Precursor for the Formation of Aromatic SAMs on Gold Surfaces, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7095.
- [285] A. A. Jbarah, K. Döring, H. Lang, R. Holze, Spectroelectrochemical Studies of Self Assembled Monolayers of Biphenyl Ethynyl Thiols on Gold Electrodes, *Vib. Spectrosc.* **2009**, *49*, 162–173.
- [286] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. Atre, Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, .alpha.,.omega.-Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- [287] O. P. H. Vaughan, M. Turner, F. J. Williams, A. Hille, J. K. M. Sanders, R. M. Lambert, Direct Observation of Surface-Mediated Thioacetyl Deprotection: Covalent Tethering of a Thiol-Terminated Porphyrin to the Ag(100) Surface, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*,

9578–9579.

- [288] J. W. Ciszek, J. M. Tour, Mechanistic Implications of the Assembly of Organic Thiocyanates on Precious Metals, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5684–5690.
- [289] T. Park, H. Kang, S. Seong, S. Han, Y. J. Son, E. Ito, T. Hayashi, M. Hara, J. Noh, Formation and Structure of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers by Adsorption of Acetyl-Protected Conjugated Thiols on Au(111) in Tetrabutylammonium Cyanide Solution, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 9096–9104.
- [290] T. Park, H. Kang, E. Ito, J. Noh, Self-Assembled Monolayers of Alkanethioacetates on Au(111) in Ammonium Hydroxide Solution, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2021**, *42*, 252–257.
- [291] C. Niebel, F. Calard, T. Jarrosson, J.-P. Lère-Porte, T. Breton, F. Serein-Spirau, Spontaneous Assembly of Silylthioethane-thiol Derivatives on Au(111): a Chemically Robust Thiol Protecting Group as the Precursor for the Direct Formation of Aromatic Gold Thiolate Monolayers, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7622–7625.
- [292] M. A. Füser, E. Sauter, M. Zharnikov, A. Terfort, Synergism in Bond Strength Modulation Opens an Alternative Concept for Protective Groups in Surface Chemistry, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28839–28845.
- [293] K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe, M. Hara, W. Knoll, T. Ishida, H. Fukushima, S. Miyashita, T. Usui et al., Structure of SAMs Generated from Functionalized Thiols on Gold, *Thin Solid Films* **1998**, *327–329*, 150–155.
- [294] Y. Liu, M. Zeplichal, S. Katzbach, A. Wiesner, S. Das, A. Terfort, M. Zharnikov, Aromatic Self-Assembled Monolayers with Pentafluoro- $\lambda$ 6-Sulfanyl (–SF<sub>5</sub>) Termination: Molecular Organization and Charge Transport Properties, *Nano Res.* **2023**, *16*, 1–12.
- [295] A. Shaporenko, M. Elbing, A. Błaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, M. Zharnikov, Self-Assembled Monolayers from Biphenyldithiol Derivatives: Optimization of the Deprotection Procedure and Effect of the Molecular Conformation, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307–4317.
- [296] A. Wiesner, S. Katzbach, D. Bebej, M. Dettenhöfer, M. Zharnikov, A. Terfort, The 3,4-Dimethoxybenzyl Group as Solubilizing Protective Group for the in situ Deprotection/Deposition of Extended Aromatic Thiolate Monolayers, *Nano Res.* **2023**,

16, 1695–1702.

- [297] R. M. Metzger, Unimolecular Electronics, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5056–5115.
- [298] G. D. Kong, M. Kim, H.-J. Jang, K.-C. Liao, H. J. Yoon, Influence of Halogen Substitutions on Rates of Charge Tunneling Across SAM-based Large-Area Junctions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13804–13807.
- [299] X. Chen, H. V. Annadata, B. Kretz, M. Zharnikov, X. Chi, X. Yu, D. A. Egger, C. A. Nijhuis, Interplay of Collective Electrostatic Effects and Level Alignment Dictates the Tunneling Rates across Halogenated Aromatic Monolayer Junctions, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 4142–4147.
- [300] D. Wang, D. Fracasso, A. Nurbawono, H. V. Annadata, C. S. S. Sangeeth, L. Yuan, C. A. Nijhuis, Tuning the Tunneling Rate and Dielectric Response of SAM-Based Junctions via a Single Polarizable Atom, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6689–6695.
- [301] A. Asyuda, X. Wan, M. Zharnikov, Binary Aromatic Self-Assembled Monolayers: Electrostatic Properties and Charge Tunneling Rates Across the Molecular Framework, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 10957–10967.
- [302] S. Guo, J. Hihath, I. Díez-Pérez, N. Tao, Measurement and Statistical Analysis of Single-Molecule Current–Voltage Characteristics, Transition Voltage Spectroscopy, and Tunneling Barrier Height, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19189–19197.
- [303] J. Ossowski, T. Wächter, L. Silies, M. Kind, A. Noworolska, F. Blobner, D. Gnatek, J. Rysz, M. Bolte, P. Feulner et al., Thiolate versus Selenolate: Structure, Stability, and Charge Transfer Properties, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4508–4526.
- [304] J. Ossowski, G. Nascimbeni, T. Žaba, E. Verwüster, J. Rysz, A. Terfort, M. Zharnikov, E. Zojer, P. Cyganik, Relative Thermal Stability of Thiolate- and Selenolate-Bonded Aromatic Monolayers on the Au(111) Substrate, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 28031–28042.
- [305] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll, Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones, *Langmuir* **2001**, *17*, 3689–3695.
- [306] S. Rangan, J.-J. Gallet, F. Bournel, S. Kubsky, K. Le Guen, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, S. Carniato, V. Ilakovac, Adsorption of Benzonitrile on Si(001)–2×1 at 300 K, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 165318.

- [307] S. Carniato, V. Ilakovac, J.-J. Gallet, E. Kukk, Y. Luo, Hybrid Density-Functional Theory Calculations of Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Spectra: Applications on Benzonitrile in Gas Phase, *Phys. Rev. A* **2005**, *71*, 022511.
- [308] L. Hallmann, A. Bashir, T. Strunskus, R. Adelung, V. Staemmler, C. Wöll, F. Tucek, C. Wöll, F. Tucek, C. Wöll et al., Self-Assembled Monolayers of Benzylmercaptan and p-Cyanobenzylmercaptan on Au(111) Surfaces: Structural and Spectroscopic Characterization, *Langmuir* **2008**, *24*, 5726–5733.
- [309] A. Vilan, D. Cahen, Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4624–4666.
- [310] K. C. Liao, C. M. Bowers, H. J. Yoon, G. M. Whitesides, Fluorination, and Tunneling Across Molecular Junctions, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3852–3858.
- [311] J. Chen, M. Kim, S. Gathiaka, S. J. Cho, S. Kundu, H. J. Yoon, M. M. Thuo, Understanding Keesom Interactions in Monolayer-Based Large-Area Tunneling Junctions, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5078–5085.
- [312] C. Dyck, A. J. Bergren, Large Built-In Fields Control the Electronic Properties of Nanoscale Molecular Devices with Dipolar Structures, *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1700656.
- [313] T. Yokoyama, K. Seki, I. Morisada, K. Edamatsu, T. Ohta, X-Ray Absorption Spectra of Poly-p-Phenylenes and Polyacenes: Localization of  $\pi$  Orbitals, *Phys. Scr.* **1990**, *41*, 189–192.
- [314] C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, Comparison of Self-Assembled Monolayers on Gold: Coadsorption of Thiols and Disulfides, *Langmuir* **1989**, *5*, 723–727.
- [315] H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides, Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825–1831.
- [316] S. Chen, L. Li, C. L. Boozer, S. Jiang, Controlled Chemical and Structural Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers by Coadsorption of Symmetric and Asymmetric Disulfides on Au(111), *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2975–2980.
- [317] H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, Interchange between Monolayers on Gold Formed from Unsymmetrical Disulfides and Solutions of Thiols: Evidence for Sulfur-Sulfur

- Bond Cleavage by Gold Metal, *Langmuir* **1993**, *9*, 1766–1770.
- [318] K. Heister, D. L. Allara, K. Bahnck, S. Frey, M. Zharnikov, M. Grunze, Deviations from 1:1 Compositions in Self-Assembled Monolayers Formed from Adsorption of Asymmetric Dialkyl Disulfides on Gold, *Langmuir* **1999**, *15*, 5440–5443.
- [319] T. Ishida, Low Dimensional Structure Formation in Self-Assembled Monolayers on Au(111), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *154*, 219–225.
- [320] H. Azebara, S. Yoshimoto, H. Hokari, U. Akiba, I. Taniguchi, M. Fujihira, Investigation of the structure of self-assembled monolayers of asymmetrical disulfides on Au(111) electrodes by electrochemical desorption, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 68–74.
- [321] G. R. Dennis, G. L. D. Ritchie, Dilute-Solution Field Gradient-Induced Birefringence and Molecular Quadrupole Moment of Benzene, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 656–660.
- [322] G. R. Dennis, I. R. Gentle, G. L. D. Ritchie, Molecular Quadrupole Moment and Effective-Quadrupole-Centre of Fluorobenzene, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1983**, *79*, 529–538.
- [323] A. D. Buckingham, H. C. Longuet-Higgins, The Quadrupole Moments of Dipolar Molecules, *Mol. Phys.* **1968**, *14*, 63–72.
- [324] R. Arnold, A. Terfort, C. Wöll, Determination of Molecular Orientation in Self-Assembled Monolayers Using IR Absorption Intensities: The Importance of Grinding Effects, *Langmuir* **2001**, *17*, 4980–4989.
- [325] S. P. Pujari, E. Spruijt, M. A. Cohen Stuart, C. J. M. van Rijn, J. M. J. Paulusse, H. Zuilhof, Ultralow Adhesion and Friction of Fluoro-Hydro Alkyne-Derived Self-Assembled Monolayers on H-Terminated Si(111), *Langmuir* **2012**, *28*, 17690–17700.
- [326] J. Vrbancich, G. L. D. Ritchie, Quadrupole Moments of Benzene, Hexafluorobenzene and Other Non-Dipolar Aromatic Molecules, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 648–659.
- [327] C. Schoenenberger, J. Jorritsma, J. A. M. Sondag-Huethorst, L. G. J. Fokkink, Domain Structure of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3259–3271.
- [328] T. Ishida, S. Yamamoto, W. Mizutani, M. Motomatsu, H. Tokumoto, H. Hokari, H. Azebara, M. Fujihira, Evidence for Cleavage of Disulfides in the Self-Assembled

- Monolayer on Au(111), *Langmuir* **1997**, *13*, 3261–3265.
- [329] J. Noh, M. Hara, Nanoscopic Evidence for Dissociative Adsorption of Asymmetric Disulfide Self-Assembled Monolayers on Au(111), *Langmuir* **2000**, *16*, 2045–2048.
- [330] A. F. Paterson, S. Singh, K. J. Fallon, T. Hodsdon, Y. Han, B. C. Schroeder, H. Bronstein, M. Heeney, I. McCulloch, T. D. Anthopoulos, Recent Progress in High-Mobility Organic Transistors: A Reality Check, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1–33.
- [331] S.-Y. Yu, D.-C. Huang, Y.-L. Chen, K.-Y. Wu, Y.-T. Tao, Approaching Charge Balance in Organic Light-Emitting Diodes by Tuning Charge Injection Barriers with Mixed Monolayers, *Langmuir* **2012**, *28*, 424–430.
- [332] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- [333] B. H. Hamadani, D. A. Corley, J. W. Ciszek, J. M. Tour, D. Natelson, Controlling Charge Injection in Organic Field-Effect Transistors using Self-Assembled Monolayers, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1303–1306.
- [334] S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, F. Biscarini, Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 40–71.
- [335] K. Ariga, M. Nishikawa, T. Mori, J. Takeya, L. K. Shrestha, J. P. Hill, Self-Assembly as a Key Player for Materials Nanoarchitectonics, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 51–95.
- [336] J. Bernd, P. Werner, M. Zeplichal, A. Terfort, Electrochemical O-Trifluoromethylation of Electron-Deficient Phenols, *Electrochem. commun.* **2021**, *133*, 107165.
- [337] L. Liu, G. Yang, Y. Duan, Y. Geng, Y. Wu, Z. Su, The Relationship Between Intermolecular Interactions and Charge Transport Properties of Trifluoromethylated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1896–1905.
- [338] I. V. Kuvychko, K. P. Castro, S. H. M. Deng, X.-B. Wang, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, Taming Hot CF<sub>3</sub> Radicals: Incrementally Tuned Families of Polyarene Electron Acceptors for Air-Stable Molecular Optoelectronics, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 4871–4874.
- [339] S. J. Bardeen, W. Shockley, Organic Thin Film Transistors, *Mater. Today* **2004**, *7*, 20–

- [340] H. Klauk, Organic Thin-Film Transistors, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643–2666.
- [341] A. M. Track, F. Rissner, G. Heimel, L. Romaner, D. Käfer, A. Bashir, G. M. Rangger, O. T. Hofmann, T. Bučko, G. Witte et al., Simultaneously Understanding the Geometric and Electronic Structure of Anthraceneselenolate on Au (111): A Combined Theoretical and Experimental Study, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2677–2684.
- [342] A. Wiesner, Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von Monoschichtsystemen, Goethe University Frankfurt, **2016**.
- [343] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, Self-Assembled Monolayers of  $\omega$ -Biphenylalkanethiols on Au(111): Influence of Spacer Chain on Molecular Packing, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4989–4996.
- [344] M. Dendzik, A. Terfort, P. Cyganik, Odd-Even Effect in the Polymorphism of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolates on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19535–19542.
- [345] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408–2415.
- [346] K. Seo, E. Borguet, Potential-Induced Structural Change in a Self-Assembled Monolayer of 4-Methylbenzenethiol on Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6335–6342.
- [347] T. Sawaguchi, F. Mizutani, S. Yoshimoto, I. Taniguchi, Voltammetric and in situ STM Studies on Self-Assembled Monolayers of 4-Mercaptopyridine, 2-Mercaptopyridine and Thiophenol on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2861–2867.
- [348] L. J. Wan, H. Noda, Y. Hara, M. Osawa, Effect of Solution pH on the Structure of a 4-Mercaptopyridine Monolayer Self-Assembled on Au(111), *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *489*, 68–75.
- [349] G. Su, Z. Li, R. Aguilar-Sanchez, Phase Transition of Two-Dimensional Chiral Supramolecular Nanostructure Tuned by Electrochemical Potential, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8741–8748.
- [350] S. Schneider, C. Partes, A. Wiesner, A. Terfort, Potential-Induced Phase Transition of Benzoxazole-2-Thiol, Naphthaleneoxazole-2-Thiol and Anthraceneoxazole-2-Thiol



- Monolayers on Gold Electrodes, *Electrochim. Acta* **2018**, *283*, 167–173.
- [351] S. E. Creager, K. Weber, On the Interplay Between Interfacial Potential Distribution and Electron-Transfer Kinetics in Organized Monolayers on Electrodes, *Langmuir* **1993**, *9*, 844–850.
- [352] A. Chablo, D. W. J. Cruickshank, A. Hinchliffe, R. W. Munn, Quadrupole Moment Calculations for Some Aromatic Hydrocarbons, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *78*, 424–428.
- [353] E. Boubour, R. B. Lennox, Insulating Properties of Self-Assembled Monolayers Monitored by Impedance Spectroscopy, *Langmuir* **2000**, *16*, 4222–4228.
- [354] P. Angelova, H. Vieker, N.-E. Weber, D. Matei, O. Reimer, I. Meier, S. Kurasch, J. Biskupek, D. Lorbach, K. Wunderlich et al., A Universal Scheme to Convert Aromatic Molecular Monolayers into Functional Carbon Nanomembranes, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6489–6497.
- [355] J. Tkac, J. J. Davis, An Optimised Electrode Pre-Treatment for SAM Formation on Polycrystalline Gold, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621*, 117–120.
- [356] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: An Open-Source Software for SPM Data Analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *10*, 181–188.
- [357] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, The ORCA Quantum Chemistry Program Package, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [358] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, Avogadro: an Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform, *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 17.

## 14. Urheberrechte

Sofern nicht anders durch Verweis oder Benennung angegeben, wurde die präsentierte Arbeit von mir selbst unter der Betreuung von Prof. Dr. Andreas Terfort während meiner Promotion erstellt. Alle Beiträge von Kollegen werden in der Arbeit ausdrücklich erwähnt. Das unten aufgeführte Material wurde in Kooperationen erhalten. Die Zustimmung der Co-Autoren zur Verwendung in der vorliegenden Arbeit wurde eingeholt.

Objekt	Co-Autor	Institution	Anteil Kooperationspartner	Anteil Adrian Wiesner
Abbildung 22	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Erstellung der Grafik	Zusammenstellung versch. Projekte
Abbildung 23	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 24	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 26	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 27	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 28	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 29	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Experimente und Erstellung Grafik	bestätigende Experimente
Abbildung 31	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Experimente und Erstellung Grafik	bestätigende Experimente
Abbildung 32	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 33	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 34	Prof. Dr. E. Zojer	Graz University of Technology	Experimente und Grafik	n.A.
Abbildung 35	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Experimente und Grafik	bestätigende Experimente
Abbildung 36	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	bestätigende Experimente
Abbildung 37	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 38	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 39	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 40	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Erstellung der Grafik	n.A.
Abbildung 41	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Erstellung der Grafik	n.A.
Abbildung 50	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 51	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 52	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 53	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 54	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 55	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 56	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 58	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 59	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 60	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 61	<i>P. Werner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Erstellung der Grafiken	bestätigende Experimente
Abbildung 62	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 63	<i>P. Werner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Erstellung der Grafiken	Erstellung der Grafiken
Abbildung 65	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 66	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 67	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Messung, Auswertung und Grafik
Abbildung 68	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 71	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	Erstellung der Grafik
Abbildung 72	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 73	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 74	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 75	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	n.A.
Abbildung 76	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Erstellung der Grafiken	Zusammenstellung der Grafiken
Abbildung 96	<i>Dr. S. Schneider</i>	Universität Frankfurt a.M.	Messung, Auswertung und Grafik	n.A.
Abbildung 97	<i>Dr. S. Schneider</i>	Universität Frankfurt a.M.	Messung, Auswertung und Grafik	n.A.
Abbildung 98	<i>Dr. S. Schneider</i>	Universität Frankfurt a.M.	Inlay in Grafik D	Messung, Auswertung, Rest der Grafik
Tabelle 1	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Messungen	Bestätigende Experimente
Tabelle 3	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Experimente und Auswertung	bestätigende Experimente, Auswertung
Tabelle 4	<i>Dr. M. Gärtner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Experimente und Auswertung	bestätigende Experimente, Auswertung
Tabelle 5	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i>	Universität Heidelberg	Veröffentlichung	n.A.
Tabelle 8	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Experimente, Auswertung
Tabelle 9	<i>Prof. Dr. A. Terfort</i>	Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung	Experimente, Auswertung
Tabelle 11	<i>P. Werner</i>	Universität Frankfurt a.M.	Experimente und Auswertung in Veröffentlichung	Experimente und Auswertung
Tabelle 12	<i>Prof. Dr. M. Zharnikov</i> <i>P. Werner</i>	Universität Heidelberg Universität Frankfurt a.M.	Veröffentlichung Experimente, Auswertung	Experimente und Auswertung
Tabelle 14	<i>Dr. S. Schneider</i>	Universität Frankfurt a.M.	Experimente, Auswertung	n.A.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorgelegte Dissertation

„Herstellung und Charakterisierung von gemischten Monolagen mit Dipol-, Quadrupol- und Charge-Transfer Wechselwirkungen“

selbstständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass alle Entlehnungen aus anderen Schriften mit Angabe der betreffenden Schrift gekennzeichnet sind.

Ich versichere, die Grundsätze der guten wissenschaftlichen Praxis beachtet, und nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben.

Frankfurt am Main, den

22.01.2024, Adrian Wien



Publiziert unter der Creative Commons-Lizenz Namensnennung (CC BY) 4.0 International.  
Published under a Creative Commons Attribution (CC BY) 4.0 International License.  
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>